

令和8年度

新潟大学理学部第3年次編入学試験

化学プログラム

筆記試験問題（化学）

注意事項

1. 開始の合図があるまでこの冊子を開いてはいけません。
2. 試験開始後、次のものが配布されているか確認してください。
問題冊子1部、解答用紙3枚、下書き用紙3枚
3. 問題は全部で3題あります。3題すべて解答してください。
各解答用紙に受験番号を記入してください。
4. 解答時間は、120分です。途中で退席することはできません。
5. 試験終了後、問題冊子と下書き用紙は各自持ち帰ってください。

I. 以下の問い1から3に答えよ。

1. 水溶液中で起こる多くの酸化還元反応は、その電極電位がpHに依存する。この電位とpHの関係を示した図が、図1のプールベ図である。以下の問a~cに答えよ。

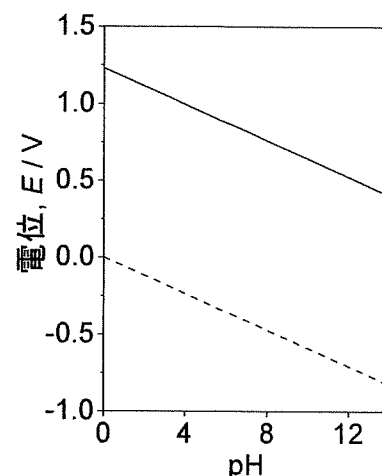


図1. 水のプールベ図

a. 酸化および還元の定義を、次の3つの観点からそれぞれ簡略に答えよ。

(1) 酸素, (2) 水素, (3) 電子

b. 図1は、水のプールベ図であり、図中の実線および破線は、水の酸化または還元反応に対応する。(1) 実線および(2) 破線が水の酸化あるいは還元反応のいずれに対応するかを書け。また、それぞれの反応式も書け。

c. 図1のプールベ図に示される電極電位は、標準水素電極を基準として定められている。この標準水素電極の構成および標準状態での条件を簡潔に説明せよ。

2. 溶質Xの濃度が c である溶液を調製し、この溶液を光路長 l のセルに入れて、波長 λ nm における吸光度を測定したところ、 A であった。ただし、 λ nm におけるXのモル吸光係数は ϵ である。以下の問aおよびbに答えよ。

a. A と c の関係式を書け。

b. Xの濃度を1/2に希釈した溶液の吸光度を、 A を用いて書け。

3. 双極子モーメント間相互作用に応じて分子間の引力は、次の3つが考えられる。以下の問aおよびbに答えよ。

(ア) 配向力：永久双極子モーメントと永久双極子モーメント間に働く力

(イ) 誘起力：誘起双極子モーメントと永久双極子モーメント間に働く力

(ウ) 分散力：誘起双極子モーメントと誘起双極子モーメント間に働く力

a. (1) 永久双極子モーメントおよび(2) 誘起双極子モーメントについて簡略に説明せよ。

b. 以下の(1)~(3)の分子と原子または分子の間に主に働く力として最も相応しいものを、上記の(ア)~(ウ)の中から1つ選んで書け。

(1) HCl と Ar (2) HCl と HCl (3) CH₄ と CH₄

II. 以下の問い1および2に答えよ。

1. 原子や分子の量子状態について、問a~cに答えよ。

- a. 図1は、ある4つの原子軌道の角度成分を実関数で表した立体図である。立体図の中に記した符号（+と-）は、原子軌道の位相を表す。s軌道、p軌道およびd軌道を表す立体図として最も適切なものを、図1の中から一つずつ選び、その記号を書け。
- b. 等核二原子分子の分子軌道は、原子軌道の線形結合（LCAO）によって近似される。図1dの原子軌道のLCAOで近似された結合性分子軌道の特徴を、「位相」および「確率密度」の用語を用いて説明せよ。なお、必要ならば、説明文に加えて図を付けてもよい。
- c. 調和振動子で近似した二原子分子の振動準位エネルギーを図2に示した。振動量子数 ν が1だけ異なる振動準位間のエネルギー差（ ΔE ）は等しい。一方、二原子分子の回転運動は剛体回転子で近似される。図2にならって、回転量子数 J が0から3までの回転準位エネルギーを図示せよ。また、回転準位間のエネルギー差の特徴が分かる説明も加えよ。

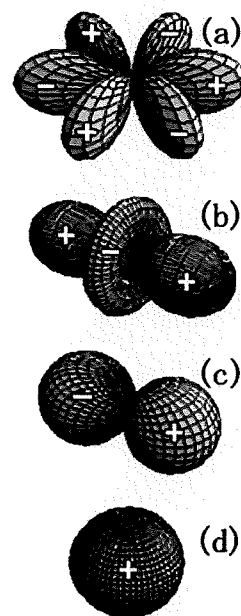


図1

2. 次の文章を読んで、問a~cに答えよ。ただし、気体は理想気体として扱ってよい。

温度 T と圧力 P を一定に保った閉鎖系を実現できる反応容器を用いて、気体の実験を行った。空の反応容器に1 molの単原子分子Aの気体と1 molの単原子分子Bの気体を注入したところ、二原子分子ABの気体を生成する反応が起きた。また同時に、ABがAとBに解離する逆反応も起きた。



ここで、 K は平衡定数を表す。

- a. 反応容器内の混合気体が平衡状態に近づくにつれて、気体全体のギブスエネルギー G は変化する。 G の変化 ΔG を表す式を反応物と生成物の化学ポテンシャル（ μ_A , μ_B , μ_{AB} ）を用いて導け。また導出の過程も示せ。
- b. 分子 j の化学ポテンシャル μ_j は、(2)式で与えられる。

$$\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln(P_j / P^\circ) \quad (2)$$

μ_j° , P° , P_j および R は、それぞれ標準化学ポテンシャル、標準圧力、分圧および気体定数である。(2)式より、平衡状態の K を標準ギブスエネルギー変化 ΔG° を用いて表せ。また、導出の過程も書け。

- c. 可逆反応(1)の ΔG° が正であるとき、平衡状態にある系は、温度が高くなると反応物側と生成物側のどちらに移動するか書け。

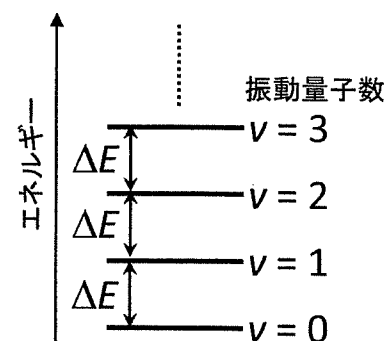


図2

III. 以下の問い 1 から 4 に答えよ。

1. シクロアルカンに関する以下の問 a および b に答えよ。
 - a. 1,4-ジメチルシクロヘキサンの 2 種の異性体のうち、安定な異性体の構造式を書け。この 2 種の異性体の標準生成エンタルピーが異なる理由を書け。
 - b. シクロプロパンの炭素原子間の結合エネルギーは 255 kJ/mol であり、プロパンのその値が 370 kJ/mol であるのに比べて小さい。この理由を書け。

2. 求核置換反応に関する以下の問 a および b に答えよ。
 - a. 2-ブロモ-2-メチルプロパンの加水分解反応を、アセトンと水の混合溶媒中、または純粋な水中で行なった時、どちらが速いか、その理由とともに書け。
 - b. シアン化物イオンと 1-ブロモプロパン、または 1-クロロプロパンの反応ではどちらが速いか、その理由とともに書け。

3. 二重結合を持つ化合物に関する以下の問 a および b に答えよ。
 - a. 1,3-シクロヘキサジエンと 1,4-シクロヘキサジエンの水素化熱は、一方が 231 kJ/mol であるのに対し、他方は 240 kJ/mol である。水素化熱の小さい化合物の構造式を書き、水素化熱が小さい理由を書け。
 - b. 2-シクロヘキセン-1-オンと Gilman 試薬 ($\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{Cu}$) が反応して得られる化合物の構造式を書き、なぜその化合物が得られるのか理由を書け。

4. 芳香族求電子置換反応に関する以下の問 a および b に答えよ。
 - a. ベンゼンとフェノールのニトロ化反応では、反応の相対速度は 1000 倍程度異なる。どちらの反応速度が速いか、理由とともに書け。
 - b. ブロモベンゼンのニトロ化反応では、ブロモニトロベンゼンのオルト置換体およびパラ置換体がメタ置換体より優先して生成する。この位置選択性が生じる理由を書け。