

令和4年度

理 学 部

化学生物環境学科 化学コース

第3年次編入学者選抜学力試験問題

# 化 学

令和3年6月12日(土)

10:00~11:30

## 注 意

1. 出題されている試験問題(I~III)すべてに解答すること。
2. 総ページ数————7ページ  
問題ページ————第2~第7ページ  
(第1ページは白紙)
3. 試験問題ごとに別添の解答用紙に解答を記入すること。  
解答用紙が不足した人は手をあげてその旨を試験監督者に告げ、必要枚数の解答用紙を受け取ること。なお、解答用紙を追加した場合は、解答用紙の上方に問題番号を書くこと。
4. 欄外には何も記入しないこと。
5. 計算機および携帯電話は使用しないこと。
6. 試験終了後、この問題冊子と下書用紙は持ち帰ること。

I 問1～問3の設問に答えよ。

問1 水素原子の線スペクトルにおける様々な系列について、リュードベリは一般に以下の関係式が成り立つことを見出した。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

ここで、 $\lambda$ は波長、 $n_1$ および $n_2$ は正の整数( $n_2 > n_1$ )、 $R$ はリュードベリ定数  $1.1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  である。これについて、以下の設問(1)および(2)に答えよ。ただし、プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速  $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、アボガドロ定数  $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  である。

- (1) 水素原子の線スペクトルにおいて、バルマー系列における最長波長(m)を有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。
- (2) リュードベリ関係式から、水素原子のイオン化エネルギー( $\text{kJ mol}^{-1}$ )を計算し、有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。

問2 図1は窒素分子の分子軌道エネルギー準位の概略図である。これを参考にして以下の設問(1)～(5)に答えよ。

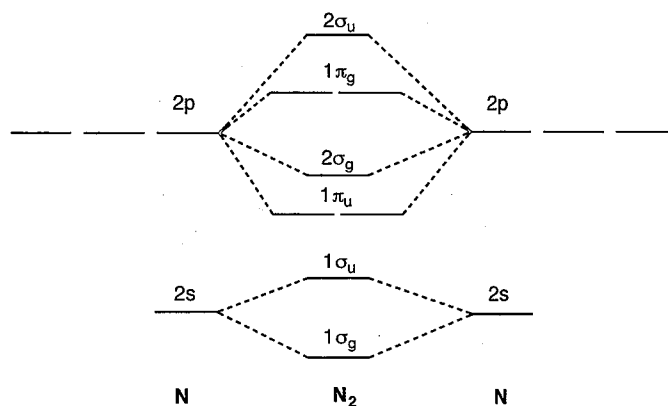


図1 窒素分子の分子軌道エネルギー準位の概略図

- (1) 窒素原子と酸素原子の原子軌道エネルギー準位を比べたとき、酸素原子の原子軌道エネルギー準位は、対応する窒素原子の原子軌道エネルギー準位よりも低い。この理由を説明せよ。

## I のつづき

- (2) 窒素分子と酸素分子の分子軌道エネルギー準位を比べたとき、 $1\pi_u$ と $2\sigma_g$ の分子軌道エネルギー準位の高低は、窒素分子と酸素分子で逆である。この理由を説明せよ。
- (3) 図1にならって酸素分子の分子軌道エネルギー準位の概略図を示せ。また、その概略図の中に基底状態における酸素分子の電子配置を示せ。なお、電子スピンは「↑」と「↓」の矢印を用いよ。
- (4) 基底状態における窒素分子、酸素分子、一酸化窒素分子の結合次数をそれぞれ答えよ。なお、一酸化窒素分子の分子軌道エネルギー準位の概略図は図2のとおりである。

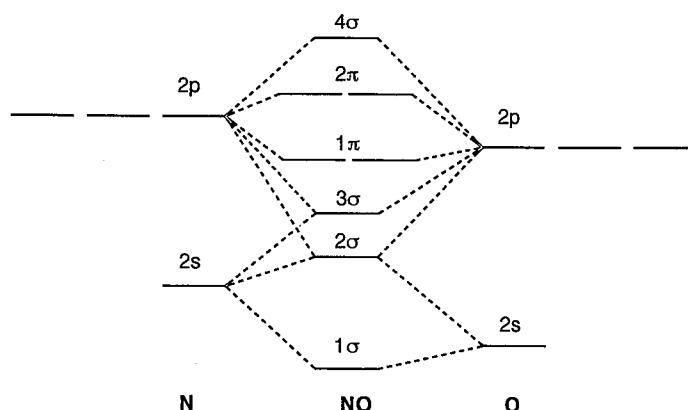


図2 一酸化窒素分子の分子軌道エネルギー準位の概略図

- (5) 基底状態における窒素分子、酸素分子、一酸化窒素分子の未対電子の数をそれぞれ答えよ。また、それらのうち常磁性となるものをすべて答えよ。

問3 分子の立体構造に関する以下の設問 (1) および (2) に答えよ。

- (1) 以下の分子のルイス構造を示せ。また、原子価殻電子対反発モデル(VSEPR モデル)から予測される立体構造について、非共有電子対を含めた立体構造を図示せよ。

(a)  $\text{BCl}_3$     (b)  $\text{CS}_2$     (c)  $\text{IF}_5$

- (2)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$  の立体構造はすべて三角錐形であるが、その結合角はそれぞれ  $106.6^\circ$ ,  $93.6^\circ$ ,  $91.3^\circ$  で異なり、周期表で下に行くほど結合角が減少している。この理由を混成軌道の考え方に基づいて説明せよ。

## II 問1および問2に答えよ。

問1  $n$  mol の理想気体を圧力, 体積, 温度がそれぞれ  $P_1, V_1, T_1$  の状態から断熱可逆膨張させ, それぞれ  $P_2, V_2, T_2$  の状態に変化させた。このとき, 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。なお,  $n$  mol の理想気体に対しては状態方程式,  $PV = nRT$ , が成立する。ここで,  $R$  は気体定数である。また, 断熱可逆変化に対しては, 理想気体の圧力と体積との間に,

$$PV^{\frac{5}{3}} = \text{一定}$$

の関係が成立する。

- (1) 膨張後の圧力  $P_2$  を  $P_1, V_1, V_2$  で表せ。計算過程も示せ。
- (2) 膨張後の温度  $T_2$  が

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{2}{3}} T_1$$

となり, この断熱膨張によって理想気体の温度が下がることを示せ。計算過程も示せ。

- (3) この状態変化に際して,
  - (i) 理想気体の内部エネルギー変化  $\Delta U$ ,
  - (ii) 理想気体になされた仕事  $W$ ,
  - (iii) 理想気体のエンタルピー変化  $\Delta H$ ,
  - (iv) 理想気体のエントロピー変化  $\Delta S$ ,

をそれぞれ計算せよ。答えは,  $n, R, P_1, P_2, V_1, V_2, T_1, T_2$  のうち必要なものを用いて表せ。計算過程も示せ。

- (4) 膨張後の状態からさらに, 圧力を  $P_2$  に保ったまま, 可逆的に体積を  $V_2$  から  $V_1$  まで圧縮した。この変化に伴う,
  - (i) 理想気体の内部エネルギー変化  $\Delta U$ ,
  - (ii) 理想気体になされた仕事  $W$ ,
  - (iii) 理想気体がもらった熱量  $Q$ ,

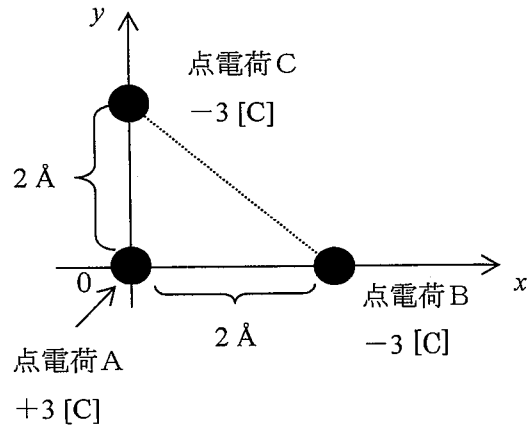
をそれぞれ計算せよ。答えは,  $n, R, P_1, P_2, V_1, V_2, T_1, T_2$  のうち必要なものを用いて表せ。計算過程も示せ。

## II のつづき

問2 右図に示すように、 $xy$  平面上に、電荷がそれぞれ  $+3$  [C],  $-3$  [C],  $-3$  [C] の3個の点電荷 A, B, C が、原点、 $x$  軸上の  $2$  [Å] の地点、 $y$  軸上の  $2$  [Å] の地点に存在している。このとき、以下の設問 (1) および (2) に答えよ。答えは有効数字2桁で示せ。なお、 $\epsilon_0$  を真空の誘電率として、

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.0 \times 10^9 \text{ [Nm}^2\text{C}^{-2}\text{]} \text{ であり,}$$

$1$  [Å] =  $10^{-10}$  [m] である。 $\sqrt{2} = 1.4$  とせよ。



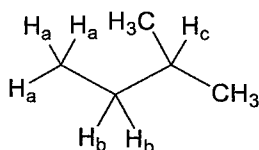
- (1) この3個の点電荷の間に働くクーロン力に由来するクーロンポテンシャルエネルギーは何 J か。
- (2) 原点に存在する点電荷 A にかかるクーロン力の合力の  $x, y$  成分をそれぞれ [N] 単位で示せ。計算式も示せ。

Ⅲ 問1～問5の設問に答えよ。

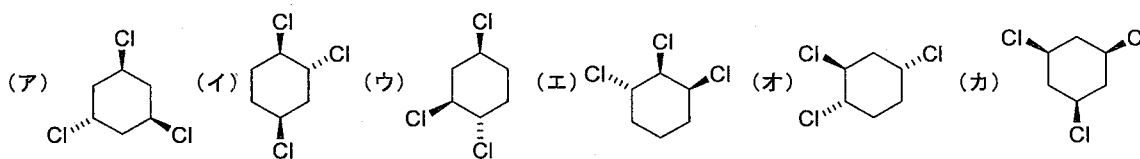
問1 以下の化合物（ア）～（オ）について、 $pK_a$ 値が大きいものから順に並べよ。

（ア） $H_3C-CH_3$    （イ） $CH_3CO_2H$    （ウ） $CH_3CH_2OH$    （エ） $H_2C=CH_2$    （オ） $CF_3CH_2OH$

問2 以下の化合物中のC-H<sub>a</sub>, C-H<sub>b</sub>, C-H<sub>c</sub>の各結合を、結合解離エネルギーの大きいものから順に並べよ。また、そのような順序となる理由について、各結合をホモリシス開裂させた反応式を書いたうえで説明せよ。



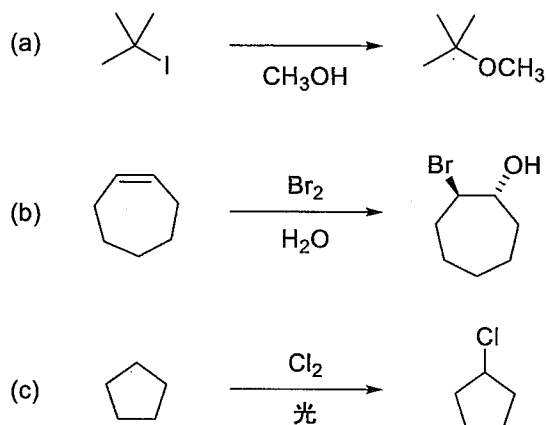
問3 以下に示すトリクロロシクロヘキサンの異性体（ア）～（カ）の立体化学に関する設問（1）～（3）に答えよ。



- （1）異性体（ア）～（カ）の中から、エナンチオマーの関係にある組み合わせをすべて選び記号で答えよ。該当するものがない場合には「なし」と答えよ。
- （2）異性体（ア）～（カ）の中から、ジアステレオマーの関係にある組み合わせをすべて選び記号で答えよ。該当するものがない場合には「なし」と答えよ。
- （3）異性体（ア）～（カ）の中でメソ化合物はどれか。すべて選び記号で答えよ。該当するものがない場合には「なし」と答えよ。

### IIIのつづき

問4 以下の反応 (a) ~ (c) の反応機構を書け。(b) については立体化学も考慮せよ。



問5 以下の2つの異性体 A および B からの E2 脱離反応に関する設問 (1) および (2) に答えよ。



- (1) 各反応において考えられる E2 脱離生成物の構造をそれぞれ書け。複数の生成物が考えられる場合はすべて書け。
- (2) 異性体 A と B のどちらからの E2 脱離反応のほうが速く進行するか答えよ。また、その理由について、A および B それぞれのいす形立体配座といす形-いす形間の相互変換、および反応機構を書いたうえで説明せよ。