

平成 30 年度 神戸大学 理学部 化学科

## 第 3 年次編入学試験問題

### 化学

試験時間 10:00-12:00 (120 分)

問題[I]～問題[IX]に解答しなさい。

表紙を除いて 11 ページあります。

各ページに氏名（用紙上端）と受験番号（用紙下端）を記入しなさい。

受験番号を誤って記入すると採点の対象とならないことがあります。

必要ならば以下の数値を使いなさい。

$$\begin{aligned} \text{気体定数} \quad R &= 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 8.31 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 8.31 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{ボルツマン定数} \quad k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\text{光速} \quad c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$\text{アボガドロ定数} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24$$

$$\ln 2 = 0.693, \ln 3 = 1.10, \ln 5 = 1.61$$

---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

[ I ] 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

水素と第 2 周期元素の化合物である  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  は、いずれも同様の混成軌道を有する共有結合性分子だが、分子内の結合角は互いに異なる。 $\text{CH}_4$  は正四面体型の対称性を有する分子であり、 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  の結合角は  $109.5^\circ$  だが、 $\text{NH}_3$  や  $\text{H}_2\text{O}$  は (ア) これとは異なる結合角を持つ。リンおよびそれ以下の周期の 15 族元素に対して水素が 3 個結合した 4 原子分子では、結合角が  $90^\circ$  に近い。これは、(イ) 混成していない p 軌道に水素が直接結合しているためと考えられている。(ウ) 16 族元素に水素が 2 個結合した 3 原子分子の場合、16 族元素の周期が下がるほど生成エンタルピーの値が増加する。このように、水素は多くの元素と共有結合性の化合物を作る性質がある。一方、(エ) 水素は他の元素と化合して、イオン結合性物質を作ることもある。近年、水素の運搬手段の一つとして、水素吸蔵合金が使われている。水素の吸脱着能を持つ元素単体もいくつかあり、中でも ( A ) は自身の 900 倍以上もの体積の水素ガスを吸脱着可能である。

問 1. 文中の ( A ) にあてはまる元素を元素記号で答えなさい。

問 2. 下線部 (ア) に関して、 $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  を、結合角が大きなものから順に並べなさい。また、そのようになる理由について、VSEPR 則 (原子価殻電子対反発則) の考え方ではどのように説明されるかを書きなさい。

問 3. 下線部 (イ) のことから考えて、リンおよびそれ以下の周期の 15 族元素と水素の化合物は、 $\text{NH}_3$  に比べて塩基性が大きいか小さいかを答えなさい。そう考えた理由も答えなさい。

---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

問 4. 下線部 (ウ) に該当する分子を 4 種類, 分子量の小さいものから順に, 化学式で書きなさい。

問 5. 下線部 (エ) にあてはまる物質の例を, ひとつ化学式で書きなさい。また, その物質における水素の酸化数を書きなさい。

化学式 :

酸化数 :

[III] 次の文章を読んで, 以下の問いに答えなさい。

硫化亜鉛 (ZnS) は, 閃亜鉛鉱型構造とウルツ鉱型構造の二種類の多形をとる。ともに天然に産出するが, 1020 °C 以下では前者, それ以上では後者が熱力学的には安定である。閃亜鉛鉱型構造では, アニオンが一辺の長さ 541 pm の面心立方格子を形成し, その四面体間隙の半分にカチオンが充填されている。カチオンおよびアニオンは剛体球と考え, 隣接するカチオンとアニオンは接しているものとする。Zn および S の原子量はそれぞれ 65.4 および 32.1 とする。

問 1. 閃亜鉛鉱型構造では, カチオンはどのような格子を形成しているか答えなさい。

問 2. 閃亜鉛鉱型構造の ZnS の密度を有効数字 3 けたで答えなさい。考え方も簡潔に示しなさい。

問 3. 閃亜鉛鉱型構造およびウルツ鉱型構造のマードルンク定数は, それぞれ 1.638 および 1.641 である。このことから考えて, ZnS ではどちらの多形が室温での密度が大きいと推察されるか答えなさい。そう考えた理由も答えなさい。

---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

問 4. 閃亜鉛鉱型構造の  $\text{ZnS}$  では、隣接するカチオン、アニオンの中心間の距離はいくらになるかを有効数字 3 けたで答えなさい。考え方も簡潔に示しなさい。

[III] 以下の問いに答えなさい。

問 1. 以下の用語の意味を簡潔に説明しなさい。

(a) キレート効果

(b) ボルン・ハーバーサイクル

(c) フェリ磁性

問 2. 金属  $M$  を中心金属とする八面体形の単核錯体  $[\text{MBr}_2\text{Cl}_3]$  について、可能な異性体をすべて考え、立体構造が分かるようにそれぞれ図示しなさい。

---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

[IV] 理想気体と実在気体に関する以下の問いに答えなさい。

問 1. 400 K で  $0.30 \text{ dm}^3$  の容器に  $1.0 \text{ mol}$  の Ar が入っている。Ar を理想気体としたときの圧力はいくらになるか求めなさい。計算過程も示し、答えの有効数字は2けたとすること。

問 2. 理想気体の圧縮因子 (compressibility factor) は常に 1 になることを説明しなさい。

問 3. ある温度で圧力を変化させると、 $\text{NH}_3$  や  $\text{CO}_2$  の圧縮因子はある圧力で極小値を示す。一方、 $\text{H}_2$  や  $\text{N}_2$  では圧縮因子は極小値を示さず、1 以下にならない。これらの理由を説明しなさい。

$\text{NH}_3$  や  $\text{CO}_2$  の圧縮因子が極小値を示す理由：

$\text{H}_2$  や  $\text{N}_2$  の圧縮因子が極小値を示さず、1 以下にならない理由：

問 4. ジュールの自由膨張の実験で、理想気体が膨張する前と後で気体分子の根平均二乗速さはどうに変化するか、説明しなさい。また、実在気体の場合についても説明しなさい。

理想気体の場合：

実在気体の場合：

---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

[V] 熱力学に関する以下の問いに答えなさい。

問 1. 定圧条件下での熱量  $q$  は状態関数として振舞うことを説明しなさい。

問 2. 温度 300 K で、1.0 mol の二原子分子の圧力を 1.0 bar から 0.50 bar に可逆的に変化させた。ここで、二原子分子は理想気体とみなしてよい。熱量  $q$ 、仕事  $w$ 、エントロピー変化  $\Delta S$ 、内部エネルギー変化  $\Delta U$ 、エンタルピー変化  $\Delta H$ 、ヘルムホルツの自由エネルギー変化  $\Delta A$ 、ギブズの自由エネルギー変化  $\Delta G$  を求めなさい。系が外界からなされた仕事の符号を正とする。計算過程を記述し、答えは解答欄に単位とともに記入すること。

計算過程：

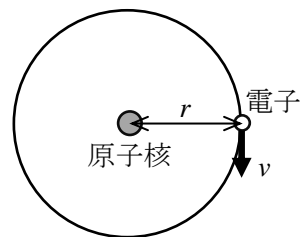
解答欄：

$q$		$w$		$\Delta U$		$\Delta H$	
$\Delta S$		$\Delta A$		$\Delta G$			

この線より下に氏名を書いてはいけません。

[VI] 量子論に関する以下の問いに答えなさい。電気素量は  $e$ 、プランク定数は  $h$  とする。

問 1. 右図のように、ボーアの水素原子モデルでは、静止した原子核のまわりを  $-e$  の電荷をもった電子が等速円運動していると考え。電子の質量を  $m$ 、円運動の半径（原子核と電子の距離）を  $r$ 、円運動の速さを  $v$  とした場合、円運動による遠心力とクーロン力の関係はどのようになるか、式で表しなさい。



問 2. ボーアの水素原子モデルによると、電子のもつ角運動量は連続的に変化することができず、 $mvr = \square \times n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) のように離散的な値を示す。式の空欄に当てはまる記号または数字を解答欄に記入しなさい。

解答欄： $mvr = \square \times n$  ( $n = 1, 2, \dots$ )

問 3. 問 1 および問 2 の条件に基づき、電子の軌道半径  $r$  と電子のエネルギー  $E_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) をそれぞれ式で表しなさい。ただし、 $r$  の式には  $v$  を、 $E_n$  の式には  $r$  と  $v$  を含めないこと。導出過程も記述しなさい。

問 4. シュレーディンガーは、 $\square$  a と  $\square$  b の二重性に基づいた方程式を提案した。この方程式では、電子の状態は  $\square$  c で表され、その絶対値の  $\square$  d が電子の  $\square$  e を与える。この考え方は、ハイゼンベルクの  $\square$  f にも矛盾しない。a~f に入る適切な語句を答えなさい。

a :

b :

c :

d :

e :

f :

---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

[VII] 次の語句を，必要であれば具体例を挙げつつ適切に説明しなさい。図を用いても構わない。  
答えは解答欄に書きなさい。

- ①S<sub>N</sub>2 反応 ②ルイス塩基 ③リンドラー触媒 ④ジアステレオマー

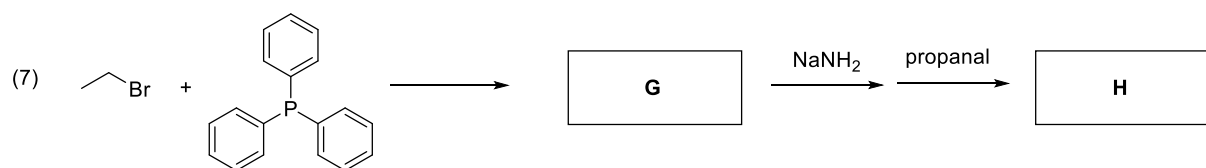
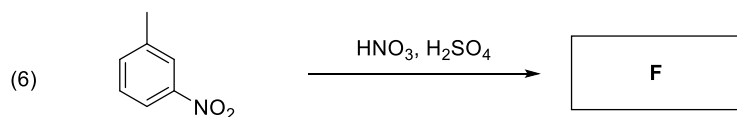
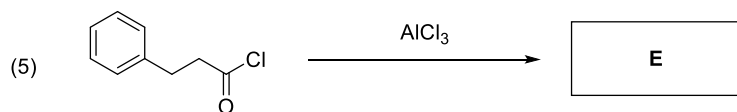
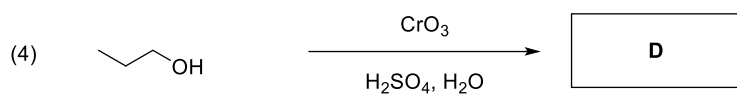
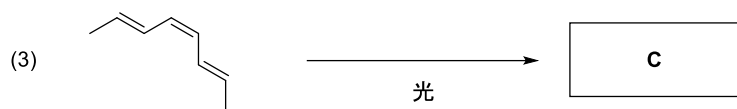
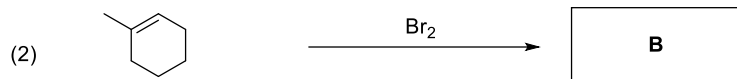
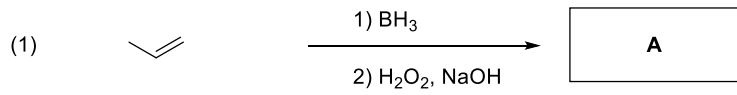
解答欄

①	
②	
③	
④	



この線より下に氏名を書いてはいけません。

[VIII] A~Hの構造を構造式で解答欄に書きなさい。A~Hは全て炭素を含む化合物であり、通常単離できない中間体ではなく各反応で得られる主生成物である。立体化学も考慮すること。



---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

解答欄

A	B	C
D	E	F
G	H	

この線より下に氏名を書いてはいけません。

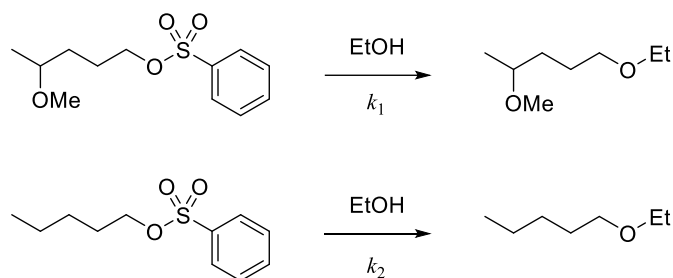
[IX] 以下の問1~5の事象の理由を適切に説明しなさい。図を用いてもよい。答えは解答欄に書きなさい。

問1.  $\text{NH}_3$ の $\text{p}K_a$ は、 $\text{H}_2\text{O}$ の $\text{p}K_a$ よりも大きい。

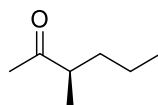
問2.  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ の水中での $\text{p}K_a$ は、この順番に増加する( $\text{NH}_4^+$ の $\text{p}K_a$ が一番小さい)。しかし、 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ の $\text{p}K_a$ は、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ の $\text{p}K_a$ より小さい。

問3. テトラヒドロフラン溶媒中、臭化ベンゼンにマグネシウムを作用させ臭化フェニルマグネシウムを生成させる反応では、よく脱水処理をされたテトラヒドロフランを用いないと反応の収率が大きく低下する。

問4. 下式で、反応速度定数 $k_1$ は $k_2$ よりも100倍以上大きい。



問5. 下記の光学活性な化合物を塩基性溶液中で放置したところ、時間が経つにつれて  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは全く変化が見られないものの、溶液の旋光度の絶対値が減少した。



---

この線より下に氏名を書いてはいけません。

解答欄

問1	
問2	
問3	
問4	
問5	