

令和5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)

以下の注意事項を熟読すること

- ・問題[I]～問題[VII]に解答しなさい。
- ・表紙を除いて問題用紙が6ページ，解答用紙が4ページあります。
- ・解答用紙の各ページには，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。
- ・この表紙と問題用紙を下書き用紙として使いなさい。
- ・計算過程で必要があれば，以下の値を用いなさい ($\ln X$ は X の対数)。

$$\ln 2 = 0.70$$

$$\ln 3 = 1.1$$

$$\ln 5 = 1.6$$

$$\text{気体定数 } R = 8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[I] 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

中心間距離が r_{AB} だけ離れて存在している価数 Z_A と価数 Z_B のイオン A-B 間のクーロンエネルギーは、

$$V_{AB} = \frac{(Z_A e)(Z_B e)}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (1)$$

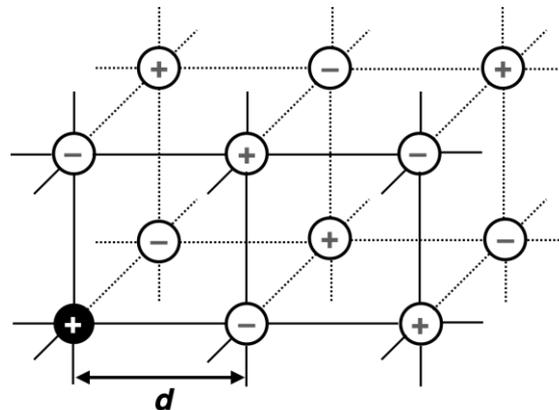
と表される。ここで、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。下図に描かれているような、1 価の陽イオンと 1 価の陰イオンから構成される塩化ナトリウム型構造のイオン結晶を考える。ここで、隣接する陽イオンと陰イオンの中心間距離を d とする。ある陽イオンを中心にして考えると、距離が小さい方から順に、 d の距離に陰イオンが (ア) 個、 d の (イ) 倍の距離に陽イオンが (ウ) 個、 d の (エ) 倍の距離に陰イオンが (オ) 個、 d の (カ) 倍の距離に陽イオンが (キ) 個存在する。式 1 に基づいてクーロンエネルギーを求め、順に足し合わせると、

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left\{ \frac{(ア)}{1} - \frac{(ウ)}{(イ)} + \frac{(オ)}{(エ)} - \frac{(キ)}{(カ)} \dots \right\} \quad (2)$$

となる。式 2 の波括弧内 (中括弧内) を無限遠まで考慮すれば、

$$V = -1.748 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (3)$$

となる。式 3 の 1.748 という値は、塩化ナトリウム型構造の (ク) 定数と呼ばれる。



- 問 1. 空欄 (ア) から (キ) にあてはまる数を答えなさい。整数とならない平方根は、根号を用いなさい。
- 問 2. 空欄 (ク) にあてはまる語句を答えなさい。
- 問 3. Na^+ イオンと Cl^- イオンではどちらのイオン半径が大きいと考えられるか、電子配置を考えて、理由とともに答えなさい。

[II] 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

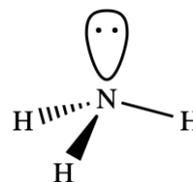
原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) に基づいて、 SF_4 の構造を予測する。S は 4 つの F と共有結合しており、^(ア) S の周りには 4 個の (イ) 電子対と 1 個の (ウ) 電子対が存在する。すなわち、S の周りには 5 個の高電子密度領域があり、これらの高電子密度領域がとる構造は (エ) 形となる。(エ) 形の場合、1 個の (ウ) 電子対が占める位置としてアキシアル位とエクアトリアル位が考えられるが、^(オ) (ウ) 電子対はエネルギーがより低くなるエクアトリアル位を占める。さらに (イ) 電子対と (ウ) 電子対との反発を考慮すると、^(カ) SF_4 は理想的な (エ) 形から若干歪んだ構造になると予測される。

問 1. 下線部 (ア) に基づいて、 SF_4 のルイス構造を描きなさい。

問 2. 空欄 (イ), (ウ), (エ) にあてはまる語句を答えなさい。

問 3. 下線部 (オ) について、エクアトリアル位を占めた方がエネルギーが低くなる理由を電子対反発の観点から説明しなさい。図を用いても良い。

問 4. 下線部 (カ) について、右の例 (NH_3) を参考にし、S の周り的高電子密度領域がわかるように、予測される SF_4 の構造を描きなさい。さらに、 SF_4 が属する点群を答えなさい。



[III] 二原子分子の分子軌道について、以下の問いに答えなさい。

問 1. 以下の特徴をもつ分子軌道を区別してそれぞれ何軌道と呼ぶか、ギリシャ文字を一文字使って答えなさい。

- (1) 結合軸を含む節面がない。
- (2) 結合軸を含む節面が 1 つある。
- (3) 結合軸を含む節面が 2 つある。

問 2. 結合軸を z 軸とした等核二原子分子を考える。s 軌道、 p_x 軌道、 p_y 軌道、 p_z 軌道は、問 1 の (1), (2), (3) のうち、どの分子軌道を形成することができるか、それぞれ番号で答えなさい。該当するものはすべて選び、該当するものがない場合は「なし」と答えなさい。

問 3. 分子軌道の観点から考えて、第二周期の元素のうち等核二原子分子の結合次数が 1 となる元素をすべて挙げなさい。

問 4. 分子軌道の観点から考えて、第二周期の元素のうち等核二原子分子が常磁性を示すと考えられる元素をすべて挙げ、その理由を説明しなさい。

[IV] 温度 $3.0 \times 10^2 \text{ K}$ において $1.0 \times 10^2 \text{ kPa}$ の窒素 $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ が, (a) 等温可逆膨張, (b) 断熱可逆膨張, (c) 等温自由膨張のそれぞれで体積が 2.0 倍になった。系のエントロピー変化 (ΔS), 外界のエントロピー変化 (ΔS_{sur}), 全体のエントロピー変化 (ΔS_{T}) のそれぞれを, 符号も含め答えなさい。単位も付すこと。求める過程も書きなさい。ここで, 窒素を理想気体として扱いなさい。

[V] 二酸化炭素 5.0 mol を $2.8 \times 10^2 \text{ K}$ で $1.0 \times 10^1 \text{ L}$ に閉じ込めた。次に $8.0 \times 10^1 \text{ kPa}$ の一定の外圧に抗して体積が 4.0 倍に増加するまで断熱的に膨張させた。系が獲得する熱量 q , 系が獲得する仕事 w , 温度変化 ΔT , 内部エネルギー変化 ΔU , およびエンタルピー変化 ΔH を符号も含め答えなさい。単位も付すこと。二酸化炭素は, モル定積熱容量 $C_V = 3.0 \times 10^1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし理想気体として扱いなさい。求める過程も書きなさい。

[VI] 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

電子などのミクロな物質は粒子と波の性質をあわせ持つ。この挙動を扱う力学は量子力学とよばれる。その基本方程式は (ア) 方程式とよばれ、定常状態では $\hat{H}\Psi = E\Psi$ と表される。ここで、 \hat{H} は (イ) とよばれ、 E は固有エネルギー、 Ψ は波動関数である。波動関数の絶対値の二乗は、ある位置にて粒子を見いだす確率に比例する。さらに Ψ の絶対値の二乗を全空間で積分した値は 1 に等しい。(ア) 方程式の解より、水素原子の基底状態の波動関数(1s 軌道)は以下のように表される。

$$\Psi_{1s}(r) = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (4)$$

ここで a_0 はボーア半径、 r は、(ウ) と電子の間の距離である。また、この状態の次にエネルギー E が高い電子励起状態の波動関数(2s 軌道)を以下に表す。

$$\Psi_{2s}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (5)$$

波動関数 $\Psi(r)$ で示される電子について、原点からの距離 r における確率密度 $P(r)$ を考える。原点からの位置 r の球面から $r + dr$ の微小な距離増加で生じる体積素片は、 $\delta V =$ (エ) であり、その体積素片に電子が見いだされる確率は、 $P(r)dr = |\Psi(r)|^2 \delta V$ と表すことができる。この関係より、確率密度 P は図のようになる。これを動径分布関数とよぶ。

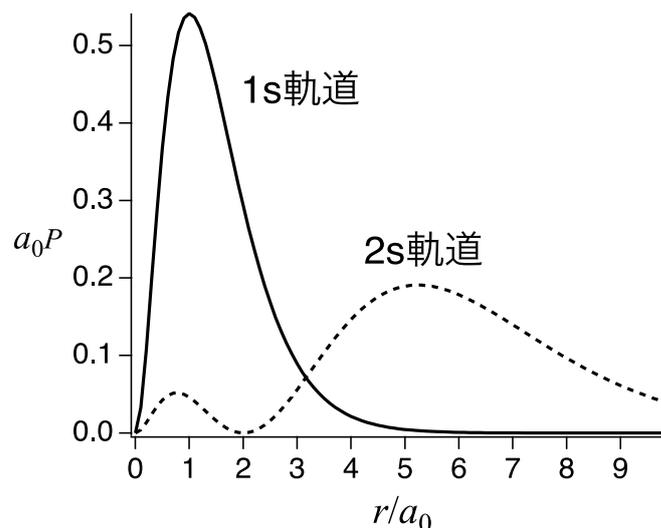


図. 水素原子の基底状態(1s 軌道)と励起状態(2s 軌道)の動径分布関数

問1. (ア) から (ウ) のそれぞれに当てはまる最も適切な名称を以下の選択肢から選び、記号で答えなさい。

- (A) アインシュタイン (B) ハイゼンベルク (C) シュレディンガー (D) ザボイスキー
(E) オイラー (F) ハミルトニアン (G) ラグランジアン (H) ボーア (I) ブロッホ
(J) マクスウェル (K) ボルツマン (L) 電子 (M) 原子核 (N) 電子スピン (O) 量子もつれ
(P) ヒッグス粒子

問2. (エ) に当てはまる数式を答えなさい。

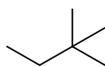
問3. 基底状態にある水素原子の電子が 1s 軌道から 2s 軌道に励起された時、 $r = a_0$ に電子が存在する確率密度は、基底状態で $r = a_0$ に電子が存在する確率密度の何パーセントになるか。式4と式5を使って求め、有効数字2桁で答えなさい。必要なら $e = 2.7$ として計算に用いなさい。

[VII] 以下の問いに答えなさい。

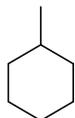
問1. (1)~(4)の構造式, (5)~(8)の化合物名を書きなさい。必要があれば立体化学も明記すること。

(1) 酢酸エチル (2) アニリン (3) (R)-アラニン (4) 安息香酸プロピル

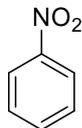
(5)



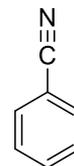
(6)



(7)



(8)



問2. 次の語句を説明しなさい。図を用いてもよい。(3)と(4)は、二つの語句の違いが分かるように書きなさい。

(1) オルト-パラ配向性

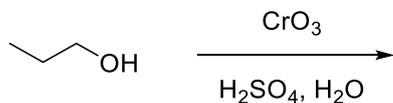
(2) グリニャール反応剤

(3) S_N1 反応と S_N2 反応

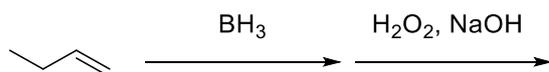
(4) エナンチオマーとジアステレオマー

問3. 次の反応の生成物を書きなさい。必要があれば立体化学も明記すること。

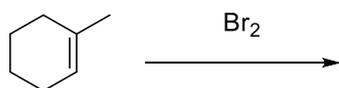
(1)



(2)



(3)



(4)

