

令和6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[VI]に解答しなさい。
- ・表紙を除いて問題用紙が4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。

$$\sqrt{2} = 1.4142$$

$$\sqrt{3} = 1.7321$$

$$\sqrt{5} = 2.2361$$

[I] 次の文章を読み、問いに答えなさい。

17族元素は反応性に富み、多様な化合物を与える。17族元素のイオン化エネルギーの値は、隣接する18族元素の値よりも（ A ）。17族元素は水素と反応してハロゲン化水素を形成するが、それらの結合エンタルピーは、分子量の大きい分子のほうが（ B ）。また、17族元素は種々のオキシ酸を与える。例えば (ア) 過塩素酸は塩素の代表的なオキシ酸であり、(イ) このオキシ酸は塩素酸に比べて酸性が強い。17族元素からなる等核二原子分子では、分子量が大きいものほど酸化力が（ C ）。(ウ) F₂はCl₂より結合エンタルピーが小さく、Cl₂はBr₂より結合エンタルピーが（ D ）。

問1. 文中の（ A ）～（ D ）に、「大きい」または「小さい」のうちあてはまる語句をそれぞれ答えなさい。

問2. HBrとHIの酸としての強さは、水中では同じになる。理由を説明しなさい。

問3. 下線部(ア)の化合物を化学式で表し、この化合物中における塩素の酸化数を示しなさい。

問4. 下線部(イ)のようになる理由を記しなさい。

問5. 下線部(ウ)のようになる理由を記しなさい。

[II] 次の文章を読み、問いに答えなさい。

Niの原子番号は28である。Niを中心金属とする金属錯体は多数知られている。Ni²⁺イオンが持つd電子の数は8個であり、このイオンを中心原子とする六配位錯体は八面体構造をとる。これらの錯体におけるd軌道の電子配置を考えると、t_{2g}軌道およびe_g軌道には、それぞれ（ A ）個および（ B ）個の電子が存在する。一方、Ni²⁺イオンを中心原子とする四配位錯体は、（ C ）構造または（ D ）構造のいずれかの配位構造をとることが多い。

問1. 文中の（ A ）および（ B ）にあてはまる適切な数字を答えなさい。また、（ C ）および（ D ）にあてはまる語句を答えなさい。

問2. Ni原子の基底状態における電子配置を、例にならって示しなさい（例：原子番号5の元素の場合 [He]2s²2p¹）。

[III] 次の文章を読み、問いに答えなさい。

塩化ナトリウム (NaCl) およびセン亜鉛鉱 (ZnS) は代表的なイオン性結晶であり、これらの結晶の単位格子は、一辺がそれぞれ 563 pm および 541 pm の立方体である。以下では、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。

- 問 1. 塩化ナトリウムおよびセン亜鉛鉱の結晶では、アニオンはそれぞれどのような格子を形成しているか、(A) 面心立方格子、(B) 体心立方格子、(C) 単純立方格子、(D) 六方最密充填格子のうちから適切なものを選び、記号で答えなさい。
- 問 2. 塩化ナトリウムおよびセン亜鉛鉱の結晶では、一個のカチオンに隣接するアニオンはそれぞれ何個あるか、数字で答えなさい。
- 問 3. セン亜鉛鉱の結晶では、隣接するカチオンとアニオンの中心間の距離はいくらになるか、有効数字 3 桁で答えなさい。考え方も簡潔に示しなさい。
- 問 4. 塩化ナトリウム型構造を有する結晶において、アニオンどうしが互いに接しており、その間隙にカチオンがちょうど接しているような場合を考える。この場合における半径比の値 (カチオンの半径をアニオンの半径で割った値) を有効数字 3 桁で答えなさい。考え方も簡潔に記しなさい。なおカチオンの半径はアニオンの半径よりも小さいものとする。
- 問 5. 半径比の値が前問の値よりも小さくなるようなカチオンとアニオンの組み合わせからなるイオン結晶は、セン亜鉛鉱型構造をとる場合が多い。そのようになる理由を答えなさい。
-

[IV] 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

x 軸上で $x = 0$ と $x = a$ の間に閉じ込められた一次元の箱の中に存在する質量 m の粒子を考えると、シュレーディンガー方程式は以下の式で表すことができる。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (0 < x < a)$$

$x \leq 0$, $x \geq a$ でのポテンシャルエネルギーは無限大とする。 $\psi(x)$ は粒子の波動関数であり、一般解が $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$ で与えられるとき、粒子のエネルギー E は k を用いて、 $E = \boxed{\text{ア}}$ と表される。ここで、 A と B は定数である。境界条件より k は自然数 n を用いて、 $k = \boxed{\text{イ}}$ となるから、粒子のエネルギーは n に対して離散的な値 E_n をとることがわかる。

- 問 1. 文章中の空欄ア、イに当てはまる数式を答えなさい。
- 問 2. n は 0 をとらない理由を波動関数の性質をふまえて説明しなさい。
- 問 3. E_n のうち、基底状態のエネルギーを式で表しなさい。また、そのエネルギーが 0 にはならない物理的起源を量子論的に説明しなさい。
- 問 4. エチレンと 1,3-ブタジエンの π 電子を一次元の箱の中の粒子として考える。エチレン ($a = 0.29 \text{ nm}$) の最低励起エネルギーを $2.2 \times 10^{-18} \text{ J}$ とするとき、1,3-ブタジエン ($a = 0.58 \text{ nm}$) の最低励起エネルギーを有効数字 2 桁で求めなさい。ここで、最低励起エネルギーは最高占有準位と最低非占有準位のエネルギー差とする。

[V] 以下の問いに答えなさい。

- 問 1. $n \text{ mol}$ の理想気体が一定の温度 T で体積 V_A から V_B に膨張する際に外界になす最大の仕事を式で表しなさい。気体定数を R とする。解答だけでなく求める過程も記しなさい。
- 問 2. 問 1 の膨張によるエントロピー変化を式で表しなさい。解答だけでなく求める過程も記しなさい。
- 問 3. ファンデルワールス気体の状態方程式は $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$ で表される。ここで、 p は圧力、 n は物質量、 V は体積、 a と b はファンデルワールス定数である。この気体が一定の温度 T で体積 V_A から V_B に膨張する際のエントロピー変化を式で表しなさい。また、このエントロピー変化は、問 2 で求めた理想気体でのエントロピー変化と比べて大きくなるか、それとも小さくなるか、理由とともに答えなさい。
- 問 4. ファンデルワールス気体において、定数 b による補正を無視し、定数 a のみを考慮した場合、この気体が一定の温度 T で体積 V_A から V_B に膨張する際に外界になす最大の仕事を式で表しなさい。また、この仕事は、問 1 で求めた理想気体での仕事と比べて大きくなるか、それとも小さくなるか、理由とともに答えなさい。

[VI] 以下の問いに答えなさい。

問1. 分子式 C_6H_{14} をもつ化合物の構造異性体の構造式をすべて書き、それぞれに IUPAC 名を書きなさい。IUPAC 名は日本語でも英語でもどちらでもよい。

問2. 以下の各組の化合物において S_N1 機構で反応がより速く進行する化合物を選び、その化合物の構造式を書きなさい。

- (1) 1-ブロモプロパンと 2-ブロモプロパン
- (2) 1-ブロモプロパンと 3-ブロモ-1-プロペン
- (3) 2-ヨード-2-メチルブタンと 2-クロロ-2-メチルプロパン
- (4) 2-ブロモ-2-メチルブタンと 2-クロロ-2-メチルブタン

問3. 以下の各組の化合物において S_N2 反応の基質としてより反応性が高い化合物を選び、その化合物の構造式を書きなさい。

- (1) ブロモシクロヘキサンと 1-ブロモ-1-メチルシクロヘキサン
- (2) 2-ブロモブタンと 2-ブロモプロパン
- (3) 1-クロロ-2,2-ジメチルブタンと 2-クロロブタン
- (4) 1-ヨードブタンと 1-クロロブタン

問4. 未知化合物 **A** の分子式は $C_{10}H_{18}O$ である。化合物 **A** を硫酸と反応させると分子式 $C_{10}H_{16}$ をもつ二種類の化合物 **B** と **C** が得られた。化合物 **B** と **C** を Pd/C 存在下で水素添加反応を行うとどちらからもデカリンが生成した。化合物 **B** をオゾン分解すると化合物 **D** が得られた。化合物 **D** は分子式 $C_{10}H_{16}O_2$ をもち、ホルミル基（アルデヒド）を有するケトンである。化合物 **C** のオゾン分解では分子式 $C_{10}H_{16}O_2$ のジケトン **E** が得られた。化合物 **A**, **B**, **C**, **D**, **E** の構造式を書きなさい。