

2021年度

甲南大学大学院 自然科学研究科 化学専攻
修士課程（一般）入学試験問題（2次募集）

専門（180分）

2021年2月20日 実施

注意事項

1. 表紙を含め、この問題冊子は7枚である（片面印刷）。
2. 試験開始の合図があるまで問題冊子を開いてはならない。
3. 問題

I

 ～

V

 の5問すべてを解答せよ。
4. 問題

I

 ～

V

 ごとに別の解答用紙に記入せよ。
5. 問題番号

I

 ～

V

 を解答用紙左上の枠内に記載せよ。
6. 試験終了後、問題冊子と解答用紙5枚を提出せよ。

I 分析化学

以下の問題 1～3 に答えよ。数値を求める問題では計算過程を記すこと。

問題 1

容量分析に用いる標準液について以下の問いに答えよ。

- 1) 次の(a)～(c)の二次標準液を標定するとき、一次標準物質として用いられる物質の名称をそれぞれ一つずつ挙げよ。
(a) 水酸化ナトリウム標準液 (b) 硝酸銀標準液 (c) EDTA標準液
- 2) 0.1 mol/Lの一次標準液を調製するために、モル質量 M (g/mol) の一次標準物質 w (g) を水に溶解し、全容を正確に V (mL) に希釈した。このようにして得られる一次標準液のファクター (f) を表す式を、 M , w , V を用いて記せ。

問題 2

0.100 mol/Lの酢酸水溶液を0.100 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する際の滴定溶液のpHと指示薬に関する以下の問いに答えよ。必要があれば次の数値を用いること。

$$\text{酢酸の酸解離定数 } K_a = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{水のイオン積 } K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\log_{10} 2 = 0.30$$

- 1) 滴定前の酢酸水溶液のpHを有効数字3桁で求めよ。
- 2) この滴定の当量点におけるpHを有効数字3桁で求めよ。ただし、滴定溶液の体積は、酢酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の各体積の和で表されるものとする。
- 3) 次の変色域をもつ指示薬(A)～(C)のうち、この滴定に最も適した指示薬の記号を記せ。
指示薬(A) : 変色域pH 3.0～4.6
指示薬(B) : 変色域pH 4.5～8.3
指示薬(C) : 変色域pH 8.2～10.0

問題 3

次の(ア)～(キ)の語句から3つ選び、例を挙げつつ詳しく説明せよ。解答の際は、選んだ語句の記号を記すこと。

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| (ア) キレート効果 | (イ) 共通イオン効果 |
| (ウ) 金属指示薬 | (エ) ファヤン (Fajans) 法 |
| (オ) 活動度 (活量, activity) | |
| (カ) 硬い酸塩基と軟らかい酸塩基 (HSAB) 則 | |
| (キ) 陽イオン系統分離法 (金属イオンの定性分析法) | |

II 無機化学

問題 1

以下の 1)~3)の問いに答えよ。

1) 主量子数を n , 方位量子数を l で表したとき, $n=5$, $l=3$ である原子軌道に入りうる電子の最大数を記せ。

2) 次の(a)~(c)の原子の電子配置を下の例にならって記せ。

[例] ${}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$

(a) ${}_{19}\text{K}$

(b) ${}_{22}\text{Ti}$

(c) ${}_{29}\text{Cu}$

3) 次の(a)~(c)のイオンについて, 原子価殻電子対反発則から予想される立体構造の名称を記し, その立体構造を図示せよ。

(a) H_3O^+

(b) CO_3^{2-}

(c) PF_6^-

問題 2

ボルン-ハーバーサイクルを用いて, LiF の格子エネルギーを求めよ。計算には以下の数値を用いること。なお, 電子親和力の値の符号は, エネルギーを外部へ放出するときに正, エネルギーを外部から吸収するときに負とする。

LiF (固体) の生成熱: -617 kJ mol^{-1}

Li (固体) の昇華熱: 160 kJ mol^{-1}

Li (気体) のイオン化エネルギー: 520 kJ mol^{-1}

F_2 (気体) の結合解離エネルギー: 158 kJ mol^{-1}

F (気体) の電子親和力: 330 kJ mol^{-1}

問題 3

次の語句について説明せよ。

(a) 結合次数 (b) 酸化数と形式電荷 (c) エネルギーバンドと禁制帯

III 物理化学

問題 1

以下の式は、ギブス-ヘルムホルツの式と呼ばれ、 G はギブスエネルギー、 H はエンタルピー、 T は絶対温度、 P は圧力を表す。

$$\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

- 1) G の定義を表す式を示せ。
- 2) G の定義を表す式を T で割り、 P を一定として T で偏微分して得られる式を示せ。
- 3) 2)の結果にエントロピー S と定圧熱容量 C_p を関係づける熱力学関係式 $(\partial S/\partial T)_P = C_p/T$ を用いることにより、ギブス-ヘルムホルツの式を導け。

ギブス-ヘルムホルツの式は任意の過程に直接適用できる。

- 4) 一定の圧力下で生じるある化学反応の標準ギブスエネルギー ΔG° と平衡定数 K の関係式を適用することにより、 K と反応に伴う標準エンタルピー変化 ΔH° を関係づける以下の式を示せ。

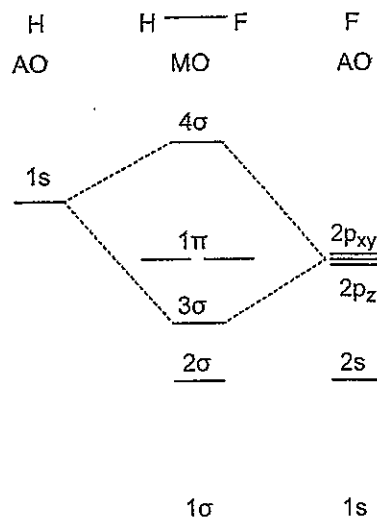
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

- 5) 4)で示した式に基づき、ル・シャトリエの原理を説明せよ。

問題 2

フッ素 (F) 原子と水素 (H) 原子の原子軌道 (AO) およびこれらの原子からなる二原子分子 HFの分子軌道 (MO) についてのエネルギーダイアグラムを右図に示す。以下の問いに答えよ。

- 1) HFのMOの 1π 軌道のエネルギー準位は、F原子AOの $2p$ 軌道のエネルギー準位にほぼ等しくなる。その理由を説明せよ。
- 2) HFの HOMO および LUMO である軌道について、図中の記号を用いてそれぞれ答えよ。
- 3) HFのイオン化エネルギーの実測値が 1550 kJ mol^{-1} であるのに対して、孤立フッ素原子の軌道のイオン化エネルギーの実測値は 1795 kJ mol^{-1} であり、孤立フッ素原子の方が大きい値をとる。その理由を説明せよ。



IV 有機化学

問題 1

1) 次の(ア)～(エ)の化合物またはイオンのLewis構造式を記せ。非共有電子対および形式電荷を必ず付記せよ。

(ア) 硝酸イオン

(イ) アセトン

(ウ) リン酸イオン

(エ) ホウ酸

2) 次の(ア)～(ウ)の化合物を酸性の強いものの順に並べ替よ。またそうなる理由を、以下の語群中の適切な語句を用いて説明せよ。

(ア) CH_3COOH

(イ) CF_3COOH

(ウ) ClCH_2COOH

<語群>

律速段階, 共役塩基, 共役酸, 超共役, 誘起効果, 非局在化, オクテット則, 共鳴効果, 異性体, 水素結合

問題 2

Fischer 投影式で表される次の5つの単糖類について、1) ~ 3) の問いに答えよ。

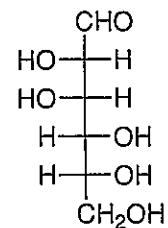
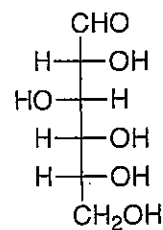
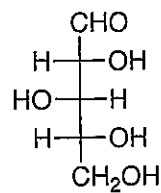
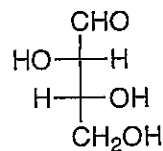
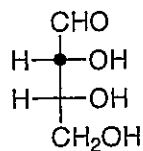
(ア)

(イ)

(ウ)

(エ)

(オ)



- 化合物 (ア) の \bullet で記した炭素の R,S 配置を答えよ。
- (ア) ~ (オ) のうち、互いにジアステレオマーの関係にあるものを記号で答えよ。
- (ウ)と(エ)のエナンチオマーを、それぞれFischer投影式を用いて記せ。

問題 3

以下の反応は溶媒をエタノールから水に変えることにより反応速度が大幅に向上する。その理由を説明せよ。



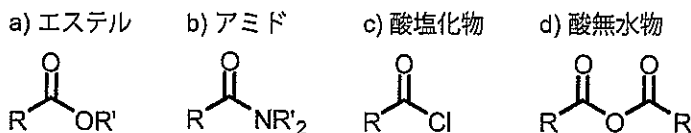
V 高分子化学

問題 1

次の文を読み、以下の1)~4)に答えよ。

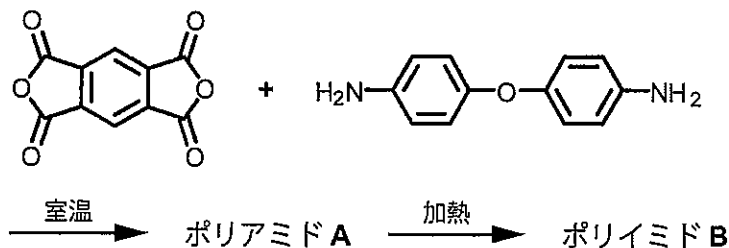
ポリアミドの合成において、通常はカルボキシ基とアミノ基の脱水縮合反応を用いる。しかし、この反応は比較的高い温度が要求される。そこで、モノマーの反応性を高めることで、より速やかに、かつ低温で反応が進行する。

- 1) 次のカルボン酸誘導体のうち、最も反応性が高いものと最も反応性が低いものをそれぞれ選び、答えよ。



- 2) ポリアミド生成反応の素反応のうち、酸塩化物 (RCOCl) とアミン (RNH₂) の反応は、求核アシル置換反応である。この反応機構を記せ。

次に、酸無水物とアミンとの反応による重合の例として、以下の反応について考える。



- 3) ポリアミド A、ポリイミド B の構造式をそれぞれ記せ。
4) ポリイミド B が耐熱性を示す理由を説明せよ。

問題 2

次の1)~8)の項目のうち3つを選び、説明せよ。

- 1) アニオン重合
- 2) 遷移金属触媒による付加重合
- 3) アイソタクチックなポリメタクリル酸メチル
- 4) 高分子における排除体積効果
- 5) 高分子のガラス状態
- 6) ポリアセチレンの電気伝導
- 7) Mark-Houwink-Sakurada の式
- 8) 示差走査熱量測定 (DSC) の原理