

2022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）

2022年2月19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。計算問題については、計算過程を記し、有効数字を考慮して解答すること。

問題1

食酢中の酸濃度は、水酸化ナトリウム二次標準液による中和滴定により求めることができる。以下の問いに答えよ。ただし、酢酸のモル質量を60.00 g/molとする。

- 1) 水酸化ナトリウムを中和滴定の一次標準物質として使用できない理由を記せ。
- 2) 水酸化ナトリウム二次標準液は、一次標準の炭酸ナトリウム標準液から、酸・塩基の組合せが異なる2つの中和滴定を経て標定される。これら2つの滴定操作を含む標定方法の概略を、使用する酸および塩基の水溶液名と指示薬名を挙げて説明せよ。
- 3) 食酢（原液）を純水で正確に10倍希釈した溶液を20.00 mLとり、0.1 mol/L水酸化ナトリウム二次標準液 ($f_{\text{NaOH}}=1.000$) で滴定したところ、滴定終点までに14.00 mL要した。この滴定結果から、次の2つの濃度を求めよ。
 - ①食酢原液の酸濃度（水素イオン濃度） [mol/L]
 - ②食酢原液に含まれる酸成分がすべて酢酸であると仮定した場合の酢酸の質量－体積パーセント濃度 [w/v%]

問題2

塩化ナトリウム水溶液をコニカルビーカーに入れ、クロム酸カリウム (K_2CrO_4) を指示薬として加えた後、硝酸銀水溶液を滴下する沈殿滴定に関する以下の問いに答えよ。ただし、塩化銀の溶解度積を $K_{\text{sp}}^{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ 、クロム酸銀の溶解度積を $K_{\text{sp}}^{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ とする。

- 1) この滴定の終点に関して、①終点で起こる指示薬 K_2CrO_4 の反応の化学反応式を記し、②指示薬の反応によってどのような現象（滴定溶液の変化）が見られるか説明せよ。
- 2) 滴定の当量点において溶液中に存在する銀イオン濃度 $[\text{Ag}^+]$ [mol/L] を求めよ。
- 3) 2)の当量点に達すると同時に、1)の指示薬の反応が起こるとき、当量点における滴定溶液中のクロム酸イオンの濃度 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ [mol/L] を求めよ。

問題3

自然環境中に含まれる各種成分を分析する「環境分析」には、様々な対象成分に対して様々な分析法がある。このような「環境分析」の方法の例を1つ挙げ、何を対象とした分析法で、どのような原理で分析されるか具体的に説明せよ。

II 無機化学

問題 1

以下の 1)~4)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, $n=4$, $l=3$ 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例にならって記せ。
[例] ${}_5\text{B} : 1s^2 2s^2 2p^1$
(a) ${}_{19}\text{K}$ (b) ${}_{26}\text{Fe}$ (c) ${}_{30}\text{Zn}$
- 3) 周期表で同じ族にある元素では, 原子番号が大きくなると第一イオン化エネルギーが減少する傾向にあるが, その理由を説明せよ。
- 4) 次の(a)~(c)の分子またはイオンについて, 共鳴構造を記せ。
(a) BF_3 (b) CO_3^{2-} (c) NO_3^-

問題 2

以下の(a)~(c)の語句について説明せよ。

- (a) 遮蔽効果と有効核電荷 (b) 酸化数と形式電荷 (c) 混成軌道

問題 3

格子定数が a [nm]の面心立方構造をもつ単体の結晶について, 以下の 1)~4)の問いに答えよ。

- 1) 結晶中での最隣接原子間距離を求めよ。
- 2) 結晶中での原子の配位数を求めよ。
- 3) 結晶を構成する元素の原子量が M であるとき, この結晶の密度 d [g/cm^3]を求めよ。ただし, アボガドロ定数を N_A とする。
- 4) 原子を剛体球としたとき, 結晶中に存在する八面体空隙に入りうる球の最大半径を求めよ。

III 物理化学

問題 1

ある温度 T と圧力 P において平衡にある純物質からなる 2 相間には、次式が成り立つ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}\bar{H}}{T\Delta_{\text{trs}}\bar{V}} \dots \textcircled{1}$$

ここで、 $\Delta_{\text{trs}}\bar{H}$ と $\Delta_{\text{trs}}\bar{V}$ は、それぞれ相転移に伴うモルエンタルピー変化とモル体積変化を表す。式①において、2 相のうち 1 つの相が気相の場合、次式が導かれる。

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta_{\text{trs}}\bar{H}}{RT^2} \dots \textcircled{2}$$

ここで、 R は気体定数である。 dP/dT は、相図における共存線の傾きを与える。気体と固体の共存線の傾きを dP^S/dT 、気体と液体の共存線の傾きを dP^L/dT で表すと、三重点近傍では式②から次式が導かれる。

$$\frac{dP^S/dT}{dP^L/dT} = 1 + \frac{\Delta_{\text{fus}}\bar{H}}{\Delta_{\text{vap}}\bar{H}} \dots \textcircled{3}$$

ここで、 $\Delta_{\text{fus}}\bar{H}$ と $\Delta_{\text{vap}}\bar{H}$ は、それぞれ融解および蒸発に伴うモルエンタルピー変化を表す。

- 1) 2 つの相を α 相、 β 相と表して、これらの化学ポテンシャルを、それぞれ μ^α 、 μ^β とする。 α 相と β 相が平衡にある場合、化学ポテンシャルに関する平衡の条件を示せ。
- 2) 化学ポテンシャルは、温度 T と圧力 P の関数として表される。 α 相と β 相それぞれについての化学ポテンシャルの全微分を表す式と、1) で示した平衡の条件を用いて、式①を導け。
- 3) 気相は理想気体であるとみなし、式①から式②を導け。
- 4) 式③に基づき、三重点近傍の共存線の傾き (dP^S/dT と dP^L/dT) の関係について説明せよ。

問題 2

x 軸上の区間 $0 < x < L$ でのみ運動できる質量 m の粒子のシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \text{ で表される。} \hbar \text{ はプランク定数 (} 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s), } \psi \text{ は規格化定数 } A \text{ を用い}$$

て $\psi = A \sin kx$ (k は正の実数) で表される波動関数、 E は電子の全エネルギーである。

- 1) 境界条件から、 $k = \frac{n\pi}{L}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) となることを示せ。
- 2) 電子の全エネルギー E が $E = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) で与えられることを示せ。
- 3) 規格化定数 A が $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ となることを示せ。 $\sin^2 x = \frac{1 - \cos 2x}{2}$ を用いよ。
- 4) L の長さが 10 nm である場合、 $0 \text{ nm} < x < 2 \text{ nm}$ の範囲に粒子が見出される確率はいくらになるか、最低エネルギー状態 ($n = 1$) について求めよ。

IV 有機化学

問題 1

1) 次の化合物名は誤っている。それぞれ正しい命名に直せ。

(ア) (*E*)-2,4,5-トリメチル-7-ブロモオクタン

(イ) *cis*-1,3-ジメチルシクロヘキサ-3-エン

(ウ) 3-プロピルペンタン

2) 次の化合物 (ア) ~ (ウ) を酸性の強いものの順に並べ替えよ。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。

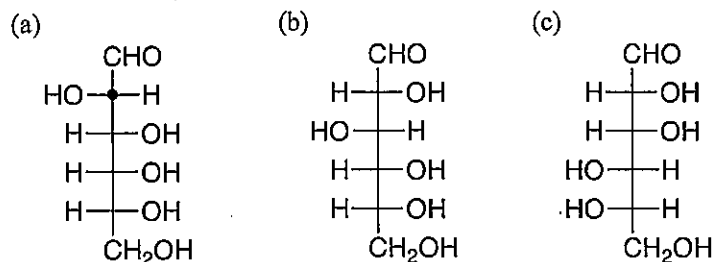
(ア) CF_3COOH (イ) CH_3COOH (ウ) CCl_3COOH

<語群>

オクテット則, 電気陰性度, 共鳴効果, 誘起効果, 共役塩基, 共役酸, 超共役

問題 2

Fischer 投影式で表される次の単糖(a)~(c)について, 1) ~ 3) の問いに答えよ。



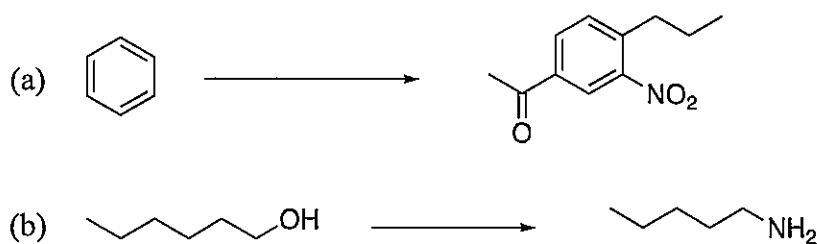
1) 化合物 (a) の \cdot で記した炭素の *R,S* 配置を答えよ。

2) 各単糖がD糖かL糖か示せ。

3) それぞれの単糖について, エナンチオマーのFischer投影式を書け。

問題 3

次の多段階合成について, 左の化合物から出発して右の化合物を合成する経路を, 用いる試薬も含めて記せ。

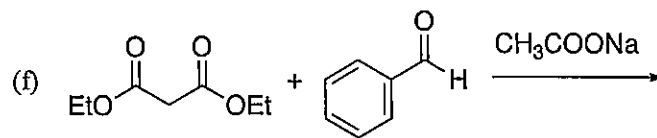
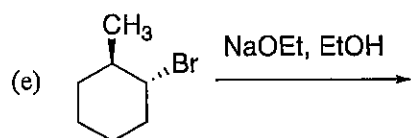
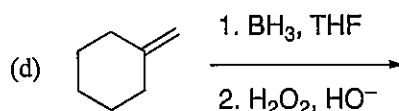
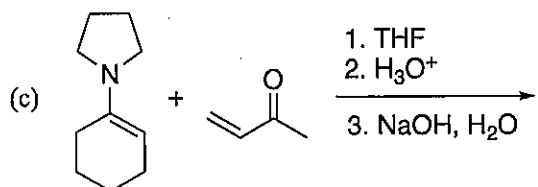
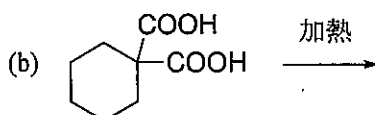
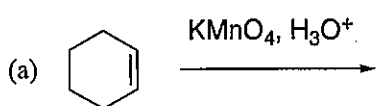


問題 4

化合物 A ($C_6H_{12}O_2$, 分子量 116) を重クロロホルム中で, 1H NMR 装置を用いて測定を行ったところ, δ 3.66 ppm と 1.20 ppm にそれぞれ 3H 分, 9H 分の singlet ピークが観測された。化合物 A は, 酸性水溶液または塩基性水溶液中で容易に化合物 B ($C_5H_{10}O_2$, 分子量 102) と化合物 C (CH_4O , 分子量 32) を与える。化合物 B を重クロロホルム中で, 1H NMR 装置を用いて測定を行ったところ, δ 11.49 ppm と 1.23 ppm にそれぞれ 1H 分, 9H 分の singlet ピークが観測された。また, 化合物 A および化合物 B においては, それぞれ 1736 cm^{-1} と 1703 cm^{-1} 付近に赤外吸収を示す。化合物 A, B, C を構造式で示せ。

問題 5

次の反応の主生成物を予測し, 構造式で示せ。



問題 6

Grignard 試薬は環状エーテルと反応して第一級アルコールを生成する。環状エーテルであるエチレンオキシドとオキサタンで, メチルグリニヤール試薬 (CH_3MgBr) とより速く反応するのはどちらか。理由を示して答えよ。



ethylene oxide



oxetane

V 高分子化学

問題 1

次の文を読み、以下の1)~5)に答えよ。

2つの二官能性のモノマー（AAモノマーとBBモノマー、ただしAとBは異なる官能基を意味する）間の重縮合反応により、高分子量のポリマーを合成したい。実験を行うにあたり特に気をつけるべき点について考える。

重縮合反応は（あ）的に進行するので、得られるポリマーの数平均重合度 X_n と反応度 p の関係は式（A）で表される。

$$X_n = \frac{1}{1-p} \quad (\text{A})$$

すなわち、重合度が高いポリマー（ $X_n > 100$ ）を得るためには、 p はある条件を満たす必要がある。

この重縮合反応において、官能基A, Bの数をそれぞれ N_A , N_B とした場合、 X_n と官能基A, Bの数の比 $r = N_A/N_B$, p のあいだには式（B）が成り立つ。

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (\text{B})$$

- 1) （あ）に当てはまる最も適切な語句を以下の解答群から選び、答えよ。
【解答群】 (a) 連鎖 (b) 逐次 (c) ラジカル (d) 静電
- 2) 下線部に関して、 $X_n > 100$ の高分子量体を得るためには、反応度 p はどのような条件を満たす必要があるか、式で答えよ。
- 3) 2)で答えた条件を満たすためには、どのような観点でAAモノマーとBBモノマーを選べばよいか答えよ。
- 4) 3)で答えた条件を満たすモノマーを用いて重合度が高いポリマーを得るためには、さらに式（B）を考慮して、実験操作を行う必要がある。どのような点に留意して実験操作を行うべきかを理由とともに答えよ。
- 5) 2つの二官能性モノマーを用いた重縮合反応の具体例を1つ挙げ、その化学反応式を答えよ。

問題 2

次のa)からf)の項目のうち3つを選び、それぞれ100字程度で説明せよ。図を用いてもよいが、文字数には含まない。

- | | |
|--------------------------|-----------------|
| a) リビング重合 | b) 高分子の束縛回転鎖モデル |
| c) ブロック共重合体の性質と応用例 | d) 耐熱性高分子の設計指針 |
| e) θ 溶媒, 良溶媒, 貧溶媒 | f) 高分子反応の用途 |