

2023年度 甲南大学大学院 入試問題

区分	研究科	専攻	試験科目	試験時間	試験日
修士一般 (2次募集)	自然科学 研究科	化学専攻	専門	180分	2023年2月17日

注意事項

1. 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。
2. 表紙を含め、この問題冊子は7枚である(片面印刷)。試験開始後、問題冊子の印刷不鮮明、落丁、乱丁及び解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせること。
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入せよ。
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

問題 1

次の水溶液の pH を計算せよ。ただし、水のイオン積は $1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、また、 $\log_{10} 2 = 0.3$ とする。計算に適切な近似を用いるときはその条件について説明せよ。

- (a) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$
- (b) $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L KOH}$
- (c) $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ (酸解離定数 $K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

問題 2

以下の (1) および (2) の問いに答えよ。

(1) 次の各溶液のイオン強度を計算せよ。

- (a) $0.010 \text{ mol/L Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- (b) $0.100 \text{ mol/L KNO}_3$ と $0.050 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$ を含む混合溶液

(2) 次の物質を水に溶かしたときの電荷均衡式およびプロトン均衡式を書け。

- (a) Na_2SO_4
- (b) NaH_2PO_4

問題 3

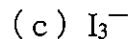
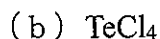
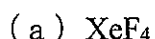
次の語句のうち 2 つを選びそれぞれ 200 字以内で説明せよ。

- 1) イオン液体
- 2) キレート効果
- 3) ランバート・ベールの法則
- 4) 共同沈殿
- 5) 吸光光度分析法
- 6) 溶媒抽出法

II 無機化学

以下の1)～3)の問いに答えよ。

- 1) 混成軌道の概念と VSEPR 理論に基づき、次の化合物の構造を推測し、推定の過程を論述するとともに、図で示せ。 図には孤立電子対も明示すること。



- 2) 格子エネルギー U_0 は、結晶格子を構成する原子、分子あるいはイオンが気体状態から固体結晶になる際の凝集エネルギーとして定義される。

イオン結晶 MX の格子エネルギー U_0 を求める際、考慮すべき相互作用はイオン間のクーロン引力によるクーロンエネルギー項 E_c と、近接イオン間の反発エネルギー項 E_r である。いま、クーロンエネルギー項 E_c および反発エネルギー項 E_r を以下の(1)式ならびに(2)式のように表す。式中、 Z_+ 、 Z_- は陽イオンおよび陰イオンの価数、 r はイオン間距離、 A はマールディング係数、 n はボルン指数、 B は定数である。また、 N_A はアボガドロ定数であり、 e は電気素量である。

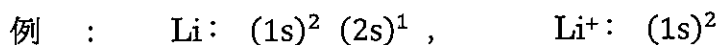
$$E_c = -\frac{N_A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A \quad (1)$$

$$E_r = N_A \frac{B}{r^n} \quad (2)$$

格子エネルギー U_0 が、 $U_0 = E_c + E_r$ と表されることを前提として、 U_0 が最小値をとるところが、安定状態であると仮定することで、 U_0 を求めるボルン＝ランデ式を導け。(ヒント： U_0 が最小値をとることを利用する。)

- 3) 次の (a)～(c) の問いに答えよ。

(a) N 原子と O⁺ イオンの原子軌道の電子配置図を例にならって記せ。



(b) ニトロシルイオン (NO⁺) の分子軌道のエネルギー図 (概念図) を描き、電子配置を示せ。

(c) 結合次数の計算式を示し、ニトロシルイオン (NO⁺) に適用することにより、N-O 結合が三重結合になることを示せ。

III 物理化学

次の文を読み、以下の問いに答えよ。

変数 x と y の関数 z は、

$$z = z(x, y) \quad \dots (1)$$

と表せられる。関数 z の全微分は、

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad \dots (2)$$

で与えられる。なお、関数 z の交差微分導関数に対して、

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y \quad \dots (3)$$

の関係が成り立つとき、微分量 dz が完全微分であるとよぶ。

- 1) 絶対温度を T 、圧力を p 、系の体積を V とする。式(2)に基づいて、関数 $V = V(p, T)$ についての全微分 dV を示せ。
- 2) 体積変化に伴い気体が外部に行う仕事は、次式で与えられる。

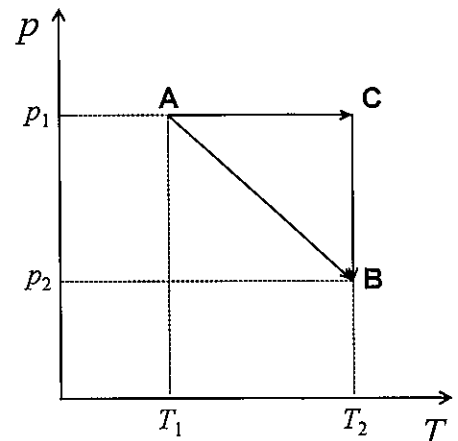
$$dw = -pdV \quad \dots (4)$$

1 mol の理想気体についての $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ と $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ を求め、次の式が成り立つことを示せ。

$$dw = \frac{RT}{p} dp - RdT \quad \dots (5)$$

- 3) 式(5)を満たす dw は完全微分ではない(不完全微分である)ことを示せ。
- 4) 式(5)に基づいて、 $dw/p (= -dV)$ は完全微分であることを示せ。

右図に示すように、系の状態が $A(p_1, T_1, V_1)$ から $B(p_2, T_2, V_2)$ に変化するとき、系が行う仕事について考える。



- 5) 定圧で A から C まで温度を上昇させた後、定温で圧力を下げ C から B まで膨張させる場合、 w は次式で与えられることを示せ。

$$w = -R(T_2 - T_1) + RT_2 \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad \dots (6)$$

- 6) A から B のように直接 p の減少に比例して T が増加する場合、 w は次式で与えられることを示せ。

$$w = -\frac{R(p_1 T_2 - p_2 T_1)}{p_2 - p_1} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad \dots (7)$$

- 7) 5)および6)で述べた2つの変化の経路で w の値が異なることについて説明せよ。

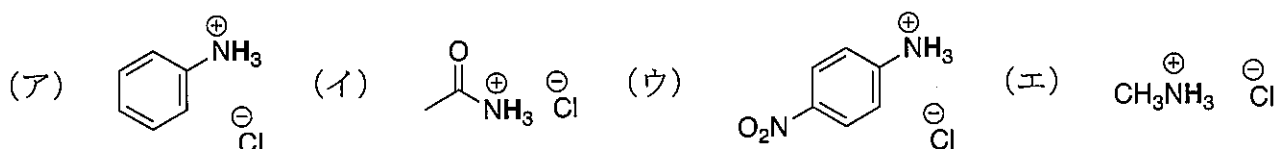
IV 有機化学

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) ヘキサン-3,5-ジオン
 (イ) オクタ-7-エン-2-イン
 (ウ) シクロヘプタ-1,3-ジエン-6-オール

2) 次の化合物 (ア) ~ (エ) 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。

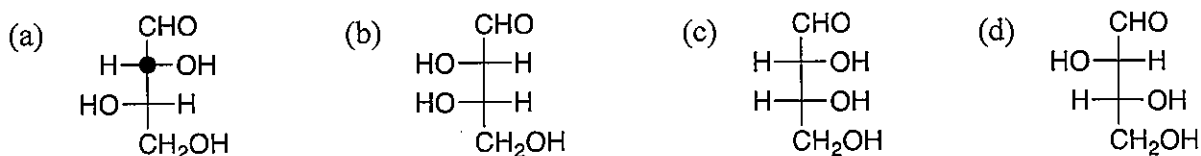


<語群>

電気陰性度, 共鳴効果, 誘起効果, 共役塩基, 共役酸, 超共役, 芳香族性, 塩基性, 電子求引基, 電子供与基

問題 2

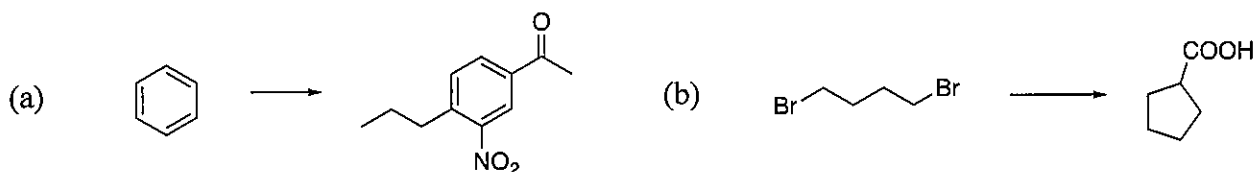
Fischer 投影式で表される次の単糖(a)~(d)について, 1) ~ 3) の問いに答えよ。



- 化合物 (a) の \bullet で記した炭素の R,S 配置を答えよ。
- (a)~(d) のうち, D糖であるものを記号で答えよ。
- (a)~(d) のうち, 互いにエナンチオマーの関係にあるものを全て選び, 記号で答えよ。

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。



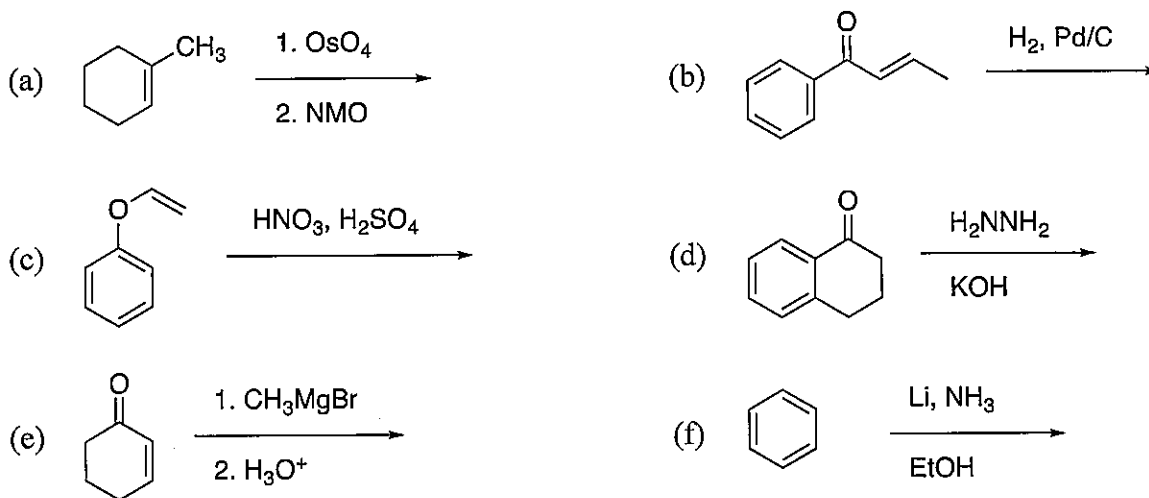
(IV)の問題は次につづく)

問題 4

フェネチルアルコール ($C_8H_{10}O$, 分子量 122) に対して Dess-Martin ペルヨージナンを酸化剤として加えると, 化合物 A が主生成物として得られる。一方, 硫酸水溶液中で三酸化クロムを加えたときは, 化合物 B が主生成物として得られる。化合物 A の重クロロホルム中での 1H NMR スペクトルは, δ 9.76 ppm (s, 1H); 7.38 ppm (m, 2H); 7.31 ppm (m, 1H); 7.23 ppm (m, 2H), 3.69 ppm (s, 2H) にピークがあり, 1724 cm^{-1} 付近に赤外吸収を示す。化合物 B の重クロロホルム中での 1H NMR スペクトルは, δ 11.78 ppm (brs, 1H); 7.32 ppm (m, 5H); 3.66 ppm (s, 2H) にピークがあり, 1691 cm^{-1} 付近に赤外吸収を示す。フェネチルアルコール, 化合物 A, B の構造をそれぞれ構造式で示せ。

問題 5

次の反応の主生成物を予測し, 構造式で示せ。



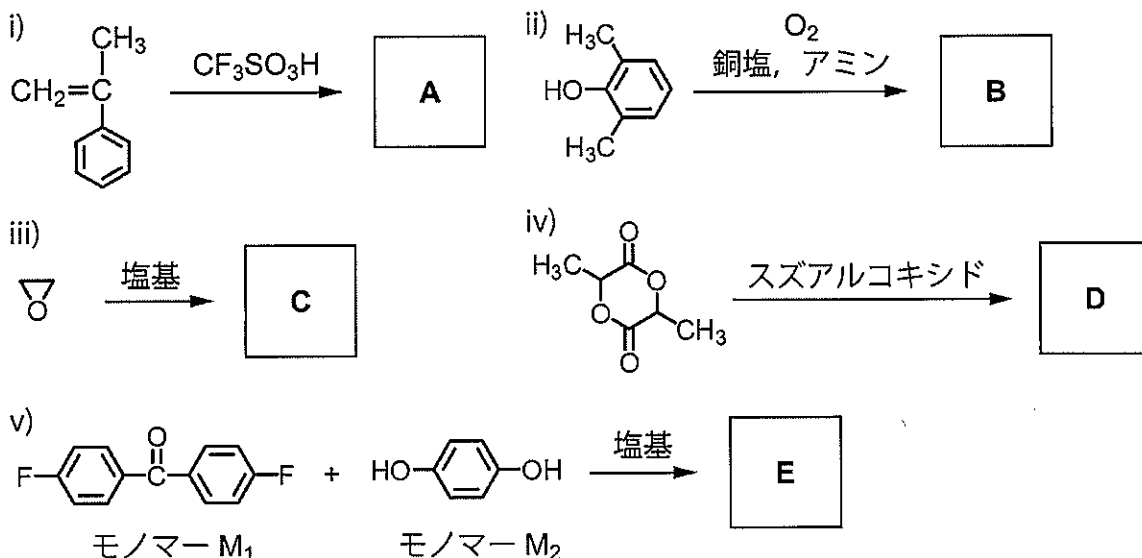
問題 6

trans-1-ブromo-2-エチルシクロヘキサンは, 塩基処理により非 Zaitsev 型脱離生成物の 3-エチルシクロヘキセンを主生成物として与える。この事実を説明せよ。

V 高分子化学

問題 1

次に示す i) から v) の高分子合成反応について以下の問いに答えよ。



- 1) 得られる高分子AからEの化学構造式をそれぞれ記せ。ただし、末端基は無視してよい。
- 2) 高分子Cと高分子Dの名称をそれぞれ答えよ。
- 3) i) からv) の重合反応について、それぞれの反応の名称を次の【解答群】から最も適切なものを選び。ただし、同じものを複数答えてもよい。

【解答群】

アニオン重合 カチオン重合 重縮合 重付加 開環重合 配位重合

- 4) v)の反応において、モノマーM₁とモノマーM₂の仕込み比が等モルのときとそうでないときでは、得られる高分子の性質にはどのような違いがあるか説明せよ。

問題 2

次の 1) から 5) 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。ただし、カッコ内のキーワードがあるものについては、それを解答に含めること。

- 1) ゲルろ過クロマトグラフィー（サイズ排除クロマトグラフィー）により、高分子の分子量が見積もられる原理（高分子鎖のサイズ、較正曲線）
- 2) 高分子の結晶化（高分子鎖、延伸）
- 3) 束縛回転鎖モデル
- 4) ペンタン効果と排除体積効果
- 5) 粘度測定による分子量の決定（相対分子量）