

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 (1次募集)	自然科学 研究科	化学専攻	専門	180分	2022年9月3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8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  $1.00 \times 10^{-14}$  [mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>]、また、 $\log 2 = 0.3$  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)  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L HNO<sub>3</sub>
- (b)  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L KOH
- (c)  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L CH<sub>3</sub>COOH (酸解離定数  $K_a = 2.0 \times 10^{-5}$  [mol/L])

### 問題 2

キレート滴定について次の問いに答えよ。ただし、原子量は、H = 1.00, Ca = 40.00, Mg = 24.30, S = 32.00, O = 16.00 とする。

- (1) EDTA 滴定の一次標準物質として硫酸マグネシウム・七水和物を精秤して水に溶解し、メスフラスコで全容を正確に 500 mL とすることにより、0.01 mol/L の一次標準溶液を調製した。この溶液のファクターは、 $f = 1.015$  であった。一次標準物質の精秤値を求めよ。
- (2) 河川水のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの総量を EDTA 滴定で定量したい。どのようにすればよいか。化学的操作を具体的に説明せよ。
- (3) 河川水中のカルシウムイオンのみを EDTA 滴定で定量したい。どのようにすればよいか。化学的操作の概略と 8 mol/L KOH 溶液で pH を調整する理由を説明せよ。
- (4) ある河川水 100 mL を (2) の操作を用い、0.01 mol/L EDTA 溶液 ( $f = 1.000$ ) で滴定したところ、終点までに 7.50 mL を要した。また、同じ河川水 100 mL を (3) の操作を用い、同じ EDTA 溶液で滴定したところ、終点までに 2.50 mL を要した。この河川水に含まれるカルシウムイオン、マグネシウムイオンの濃度を、それぞれ mg/L 単位で求めよ。

### 問題 3

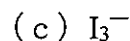
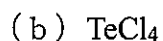
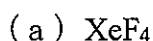
次の語句のうち 2 つ を選びそれぞれ 200 字以内で説明せよ。

- 1) 共通イオン効果
- 2) キレート効果
- 3) ランバート・ベールの法則
- 4) 高速液体クロマトグラフ法
- 5) ICP 発光分析法
- 6) キャピラリー電気泳動法

## II 無機化学

次の (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) 以下のデータとボルンハーバーサイクルを用いて、KCl 結晶の標準生成エンタルピー  $\Delta H_f^0$  を求めよ。ただし、以下のデータは全て標準状態における 1 mol 当たりのエンタルピーである。解答にあたっては、エネルギー図を必ず示すこと。また、格子エンタルピーは、「固体が解離して、気体のイオンになる標準反応エンタルピー」である。

	$\Delta H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
K(solid) の昇華エンタルピー	+ 8 9
K(gas) のイオン化エンタルピー	+ 4 2 5
Cl <sub>2</sub> (gas) の解離エンタルピー	+ 2 4 4
Cl(gas) への電子付加エンタルピー*	- 3 5 5
KCl の格子エンタルピー	+ 7 1 9

\*注：Cl(gas) への電子付加エンタルピーを、電子ボルトの単位で表し、符号を逆にしたものが電子親和力の定義となる。

- (3) 次の (a) ~ (d) の事項を説明せよ。

- (a) 双極子-双極子相互作用
- (b)  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合
- (c) 結晶場理論
- (d) ヤーン=テラー効果

### III 物理化学

#### 問題 1

不揮発性の溶質を溶媒に溶かすと溶媒の沸点が高くなる。この現象は、沸点上昇とよばれ、溶液の束一的性質の一つである。以下の問いに答えよ。

- 1) 束一的性質とは何か。40 字程度で述べよ。
- 2) 沸点上昇以外の束一的性質の例について 2 つ挙げよ。
- 3) 蒸気相は溶媒のみから成る場合、沸点上昇は、次式で表される。

$$\Delta T = Km$$

ここで、 $\Delta T$ は、溶液の沸点 ( $T_b$ , 単位: K) と純粋な溶媒の沸点 ( $T_b^*$ , 単位: K) の差 (すなわち、 $\Delta T = T_b - T_b^*$ ) を表す。また  $K$  は沸点上昇定数を表し、 $m$  は溶質の質量モル濃度 (単位: mol kg<sup>-1</sup>) を表す。以下では、この式の導出について考える。(a)~(f)について答えよ。

(a) 溶媒 (記号 1 で表す) と溶質 (記号 2 で表す) のモル分率を、それぞれ  $x_1$  および  $x_2$  で表す。溶媒の質量とモル質量をそれぞれ  $w_1$  g と  $M_1$  g mol<sup>-1</sup> とする場合、 $m$  が十分に小さいとき (希薄な溶液の場合)、 $x_2 \approx M_1 m / 1000$  g kg<sup>-1</sup> となることを示せ。

(b) 純粋な溶媒と溶液の場合について、溶媒の化学ポテンシャル  $\mu_1^{\text{sln}}(T)$  の絶対温度 ( $T$ ) に対する依存性を示すグラフを作成し、そのグラフに基づいて化学ポテンシャルの観点から沸点上昇を説明せよ。なお、グラフ中に  $\Delta T$ ,  $T_b^*$ ,  $T_b$  を示せ。

(c) 蒸気相の溶媒の化学ポテンシャルを  $\mu_1^{\text{g}}(T)$ 、溶液中の溶媒の化学ポテンシャルを  $\mu_1^{\text{sln}}(T)$  で表す。これらの 2 相が平衡に存在する温度 (沸点) における  $\mu_1^{\text{g}}(T)$  と  $\mu_1^{\text{sln}}(T)$  の間の関係式を示せ。

(d) 溶液が希薄で理想溶液として振る舞う場合、ある温度  $T$  における  $\mu_1^{\text{sln}}(T)$  は、純粋な液体状態の溶媒の化学ポテンシャル  $\mu_1^{\text{l}}(T)$  と  $x_1$  で表せられる。このことと (c) で示した関係式を用いて、

$$\ln x_1 = \frac{\mu_1^{\text{g}}(T) - \mu_1^{\text{l}}(T)}{RT}$$

が成り立つことを示せ。ただし、 $R$  は気体定数を表す。

(e) (d) で示された式

$$\ln x_1 = \frac{\mu_1^{\text{g}}(T) - \mu_1^{\text{l}}(T)}{RT} = \frac{1}{R} \left( \frac{\mu_1^{\text{g}}(T)}{T} - \frac{\mu_1^{\text{l}}(T)}{T} \right)$$

を、圧力 ( $P$ ) 一定下において  $T$  で偏微分することにより、 $(\partial \ln x_1 / \partial T)_P$  を融解に伴う部分モルエンタルピー変化  $\Delta h_1 (= h_1^{\text{g}}(T) - h_1^{\text{l}}(T))$  を用いて表せ。なお、この際に Gibbs-Helmholtz の式

$$\left( \frac{\partial(\mu_1/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{h_1}{T^2}$$

を考慮せよ。

(f) (e) で示される  $(\partial \ln x_1 / \partial T)_P$  についての式を、 $\Delta h_1$  が温度に依存しないと仮定して、 $T_b^*$  から  $T_b$  の範囲で積分し、 $\Delta T = Km$  を導け。なお、この際に  $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$ ,  $x_2 \approx M_1 m / 1000$  g kg<sup>-1</sup> および  $T_b^* \approx T_b$  を考慮せよ。

## 問題 2

分子Aを溶質とする溶液が固体に接している場合において、固体表面への分子Aの吸着過程および脱着過程を素過程と仮定し、吸着平衡を速度論的に考える。固体表面には吸着サイトがあり、そのサイトには1個の分子だけが吸着できると仮定する。また、吸着分子と固体表面に引力的な分子間相互作用は存在するが、吸着分子間には相互作用はないと仮定する。したがって、分子は固体表面上に1層だけ吸着する。吸着サイトの総数を $S$ 、吸着されたサイトの数を $S_A$ とすると、吸着されたサイトの割合（被覆率） $\theta$ は $\theta = S_A/S$ で表される。以下の問いに答えよ。

- 1) 吸着の速度 $v_a$ について考える。 $v_a$ は分子Aの溶液濃度 $c_A$ と空きサイトの割合のそれぞれに比例すると考えられる。比例定数を $k_a$ とし、 $v_a$ を $k_a$ 、 $c_A$ 、 $\theta$ を用いて表せ。
- 2) 脱着の速度 $v_d$ について考える。 $v_d$ は吸着されたサイトの割合に比例すると考えられる。比例定数を $k_d$ とし、 $v_d$ を $k_d$ 、 $\theta$ を用いて表せ。
- 3) 平衡における $v_a$ と $v_d$ の関係に基づき、 $\theta = k_a c_A / (k_d + k_a c_A)$ となることを示せ。
- 4)  $\theta$ と $c_A$ の関係（ $\theta$ の $c_A$ 依存性）を表すグラフを定性的に示せ。なお、この際に、 $c_A$ の極限（ $c_A \rightarrow 0$ と $c_A \rightarrow \infty$ ）における $\theta$ の振る舞いに注目せよ。

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) *trans*-2-ヨード-7-ブロモオクタ-4-エン

(イ) (6*Z*)-1,8-ジブロモオクタ-6-エン-2-イン

(ウ) 2,6-ジメチルシクロヘキセン

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。

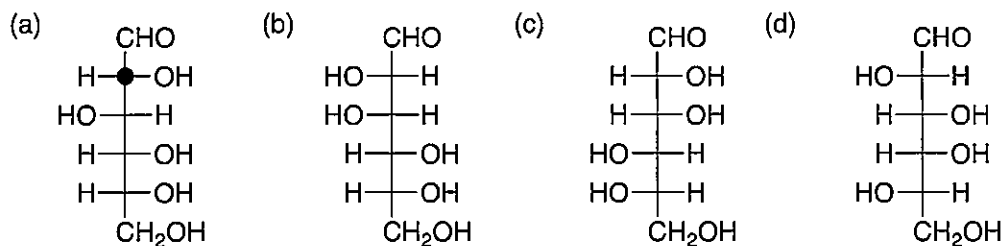
(ア)  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (イ)  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  (ウ)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (エ)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

<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

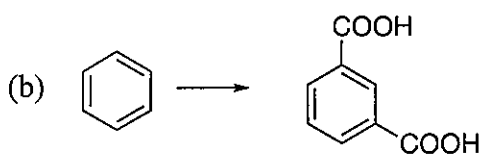
Fischer 投影式で表される次の単糖(a)~(d)について, 1) ~ 3) の問いに答えよ。



- 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。

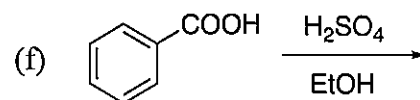
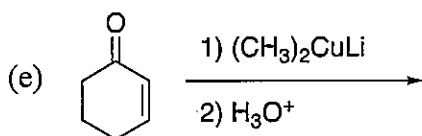
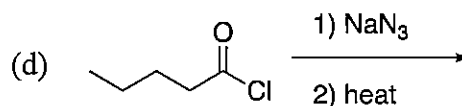
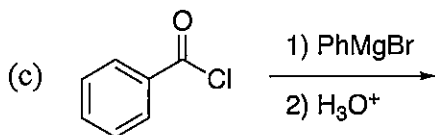
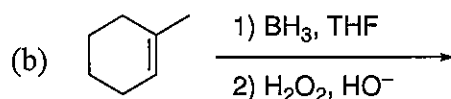
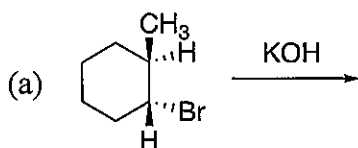


#### 問題 4

*trans*-スチルベン ( $C_{14}H_{12}$ , 分子量 180) をオゾン分解の条件に付すると, 化合物 A が主生成物として得られる。一方, 酸性条件下で過マンガン酸カリウムを加えると化合物 B が主生成物として得られる。化合物 A の  $^1H$ NMR スペクトルは,  $\delta$  10.0 ppm (s, 1H); 7.87 ppm (d,  $J=4.0$  Hz, 2H); 7.61 ppm (t,  $J=6.8$  Hz, 1H); 7.51 ppm (t,  $J=9.2$  Hz, 2H) にピークがあり,  $1709\text{ cm}^{-1}$  付近に赤外吸収を示す。化合物 B の  $^1H$ NMR スペクトルは,  $\delta$  12.1 ppm (brs, 1H); 8.12 ppm (d,  $J=6.3$  Hz, 2H); 7.62 ppm (t,  $J=7.8$  Hz, 1H); 7.45 ppm (t,  $J=5.4$  Hz, 2H) にピークがあり,  $1696\text{ cm}^{-1}$  付近に赤外吸収を示す。*trans*-スチルベン, 化合物 A, B の構造をそれぞれ構造式で示せ。

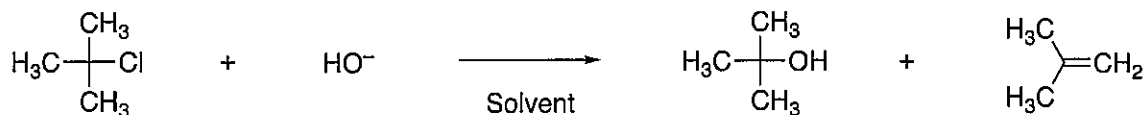
#### 問題 5

次の反応の主生成物を予測し, 構造式で示せ。



#### 問題 6

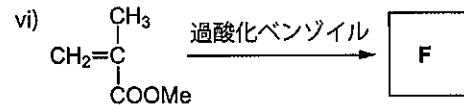
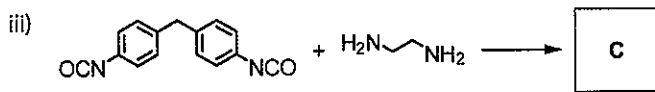
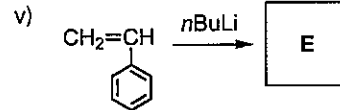
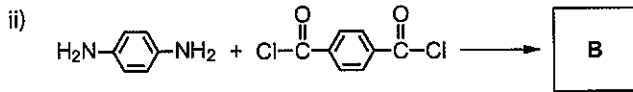
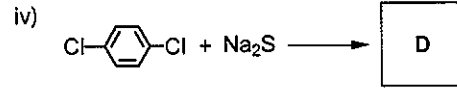
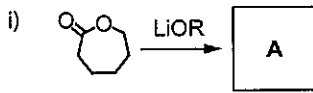
以下の反応では, アルコール体とアルケンが生成する可能性がある。溶媒として, メタノールを用いたときと, *N,N*-ジメチルホルムアミドを用いたときに, それぞれ主生成物として得られるものはどちらか。理由とともに述べよ。



## V 高分子化学

### 問題 1

次に示す i) から vi) 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 **F** 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 **E** と高分子 **F** 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) vi) の重合反応はラジカル重合反応である。この反応は開始反応、成長反応、停止反応からなる。この反応における成長反応、停止反応はそれぞれどのような反応か、開始モノマーを  $M$ 、生成高分子を  $P$ 、成長ラジカルを  $P\cdot$  とし、次の解答例にならって答えよ。

解答例：開始反応の場合（開始剤を  $I$ 、開始剤の分解によって生じたラジカルを  $R\cdot$  とする）



### 問題 2

次の 1) から 4) の項目のうち 2 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) 高分子の立体規則性（シンジオタクチック、アイソタクチック）
- 2) 高分子の排除体積効果（実在鎖、理想鎖）
- 3) ラジカル重合における分子量の制御（停止反応）
- 4) 高分子の分子量を見積もる方法とその概要