

2024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	120分	2023年9月2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** ~ **VI** の6問から4問を選択して解答せよ。
4. 選択した問題ごとに別の解答用紙に記入せよ。
5. 選択した問題番号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4枚を提出せよ。
7. 解答用紙は4枚配布する。問題を5問以上解答してから4問を選択したい場合など、解答用紙が不足した場合は手を挙げて監督者に知らせること。その場合は、選択した4問(4枚)の解答用紙を提出した後、残りの(解答したが選択しなかった)解答用紙を提出せよ。

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 $1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ 、また $\log 2 = 0.3$ とする。解答の際に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) $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L NaOH}$
- (c) $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ ($K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$)

問題 2

次の物質を水に溶かしたときの電荷均衡式及びプロトン均衡式を書け。

- (a) CH_3COONa
- (b) NaH_2PO_4

問題 3

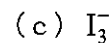
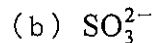
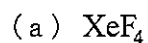
次の語句のうち 2 つを選びそれぞれ 200 字以内で説明せよ。解答の際は選択した語句の番号を記すこと。

- 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) HSAB 則
- 5) 原子吸光分析法
- 6) 質量分析法

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。

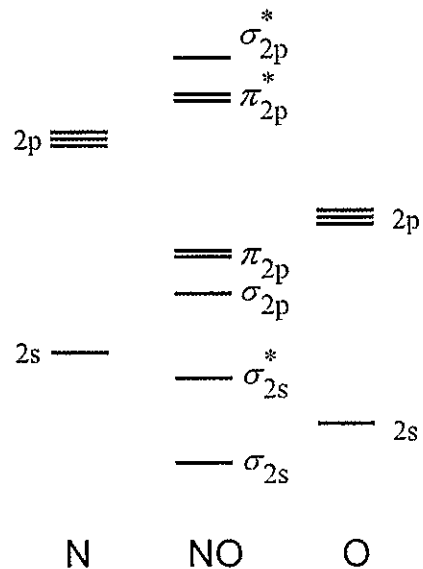


- (2) 次の図は一酸化窒素 NO の分子軌道のエネルギー準位を模式的に表したものである。ただし、1s 軌道からなる分子軌道は省略されている。これに関して、次の(a)～(c)の問いに答えよ。

- (a) 図において、同じ 2s 軌道であっても酸素 O の方が窒素 N よりもエネルギー準位が低い。電気陰性度の観点からこの理由を説明せよ。

- (b) 図を答案用紙に書き写した上で、スピンを考慮して一酸化窒素分子 NO の電子配置を示せ。また、この電子配置から NO 分子の磁性について説明せよ。ただし、答案用紙に書き写す図はエネルギー準位の相対的な位置関係が合うように描くこと。

- (c) NO 分子の結合距離が 115 pm であるのに対して、 NO^+ イオンでは 106 pm である。(b) で描いた分子軌道の電子配置図に基づいてこの事実を説明せよ。



一酸化窒素 NO の分子軌道のエネルギー準位の模式図

- (3) 次の(a)～(c)の事項を説明せよ。

- (a) 双極子-双極子相互作用
- (b) 結晶場理論
- (c) ヤーン-テラー効果

III 物理化学

物質量 n mol の理想気体の可逆・不可逆膨張, 可逆・不可逆圧縮過程に関する以下の問いに答えよ。気体定数を R とする。

(1) 温度 T 一定で可逆的 (準静的に無限の時間をかけて) に体積 V_1 から V_2 まで理想気体を膨張させる [Fig.1 の径路 (I):A→B]。この時の内部エネルギー変化 $\Delta U(\text{rev, I, A} \rightarrow \text{B})$ はどうなるか? 単位をつけて数値で記せ。理想気体の内部エネルギーは分子の運動エネルギーの総和で温度だけの関数であり, 始点と終点の温度だけで決まる状態関数である。

(2) 可逆過程である径路 (I):A→B で理想気体が外界にした仕事 $\Delta W(\text{rev, I, A} \rightarrow \text{B})$ を n, R, T, V_1, V_2 で示せ。微小体積変化 dV をした気体が外界にした仕事 dW は $dW = -PdV$ で定義する。ここで P は圧力である。 $\Delta W(\text{rev, I, A} \rightarrow \text{B})$ は正か負か?

(3) 可逆過程である径路 (I):A→B で理想気体が外界から得た熱 $\Delta Q(\text{rev, I, A} \rightarrow \text{B})$ を n, R, T, V_1, V_2 で示せ。 $\Delta Q(\text{rev, I, A} \rightarrow \text{B})$ は正か負か? 気体が外部から熱をもらうとき ΔQ の符号は正となる。

(4) 径路 (II):A→C と径路 (III)C→B で不可逆的に理想気体を膨張させた。(圧力を瞬間的に下げ, その後膨張させた。この不可逆変化で温度は変化しないとする) この時の内部エネルギー変化 $\Delta U(\text{irrev, II+III, A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B})$ はどうなるか? 単位をつけて数値で記せ。

(5) 径路 (II):A→C と径路 (III)C→B で不可逆的に理想気体を膨張させたときの仕事 $\Delta W(\text{irrev, II+III, A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B})$ を P_2, V_1, V_2 で示せ。 $\Delta W(\text{irrev, II+III, A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B})$ は正か負か?

(6) 径路 (II):A→C と径路 (III)C→B で不可逆的に理想気体を膨張させたときの熱 $\Delta Q(\text{irrev, II+III, A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B})$ を P_2, V_1, V_2 で示せ。 $\Delta Q(\text{irrev, II+III, A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B})$ は正か負か?

(7) $\Delta Q(\text{rev, I, A} \rightarrow \text{B}), \Delta Q(\text{irrev, II+III, A} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{B}), 0$ の大小関係を不等号または等号で関係づけよ。

(8) 可逆過程である径路 (I):B→A で理想気体が外界から得た熱 $\Delta Q(\text{rev, I, B} \rightarrow \text{A})$ を n, R, T, V_1, V_2 で示せ。 $\Delta Q(\text{rev, I, B} \rightarrow \text{A})$ は正か負か?

(9) 径路 (IV):B→D と径路 (V):D→A で不可逆的に理想気体を圧縮させた。(瞬間的に圧力を上げ, その後圧縮させた。この不可逆変化で温度は変化しないとする。) 径路 (IV):B→D と径路 (V):D→A で不可逆的に理想気体を圧縮させたときの熱 $\Delta Q(\text{irrev, IV+V, B} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{A})$ を P_1, V_1, V_2 で示せ。 $\Delta Q(\text{irrev, IV+V, B} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{A})$ は正か負か?

(10) $\Delta Q(\text{rev, I, B} \rightarrow \text{A}), \Delta Q(\text{irrev, IV+V, B} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{A}), 0$ の大小関係を不等号または等号で関係づけよ。

(11) (7) と (10) より, ΔQ_{rev} と ΔQ_{irrev} に等号あるいは不等号の関係をつけよ。 $dS \equiv dQ_{\text{rev}}/T$ でエントロピー変化を定義し, dQ_{irrev} を dQ と書くとする。熱力学の第2法則をあらわす dS と dQ/T の関係式を式で示せ。

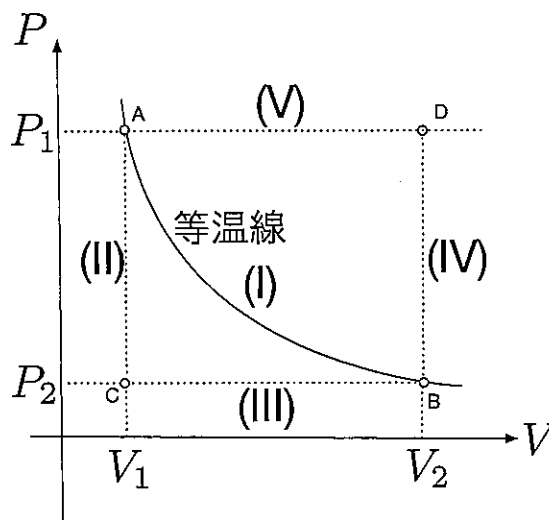


Fig. 1

IV 量子化学

水素原子の電子構造に関する以下の項目(1)～(5)について3つを選んで説明せよ。
解答の字数は制限しないが、解答用紙(表裏1枚)に収まるようにすること。適当な図を使ってもよい。

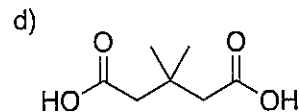
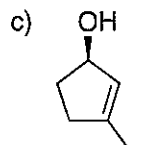
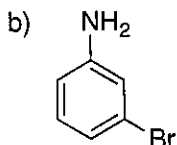
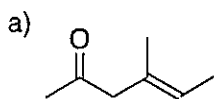
- (1) 水素原子のスペクトル
- (2) ボーアモデル
- (3) ハミルトン演算子とシュレーディンガー方程式
- (4) 球面調和関数と動径関数
- (5) 量子数と軌道エネルギー

V 有機化学

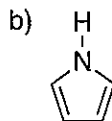
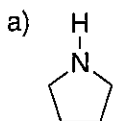
問題 1

次の 1)および 2)の問いに答えよ。

- 1) 次の各化合物を命名せよ。a)については二重結合の、c)については不斉炭素の立体配置を明示すること。



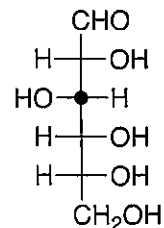
- 2) 次の二つの化合物では、どちらがより塩基性が高いか。理由と共に答えよ。



問題 2

右のアルドヘキソースについて、1)~4)の問いに答えよ。

- このアルドヘキソースの名称を答えよ。D糖かL糖かも明示すること。
- 図中の・で示した炭素の *R,S* 配置を答えよ。
- このアルドヘキソースのエナンチオマーの Fischer 投影式を描け。
- このアルドヘキソースのジアステレオマーの Fischer 投影式を 1つ描け。



問題 3

アセトンの α 位ブロモ化は臭素を用いて行うことができるが、酢酸の α 位を臭素によって直接ブロモ化することは困難である。その理由を共鳴構造式などを用いて説明せよ。また酢酸から α -ブロモ酢酸を得るにはどうすればよいか、その方法を明示するとともに、なぜその方法で α 位のブロモ化が進行するか、反応機構を示して説明せよ。

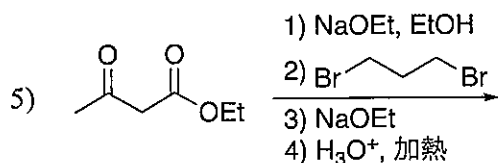
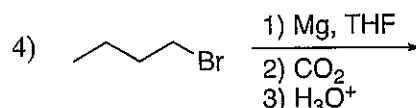
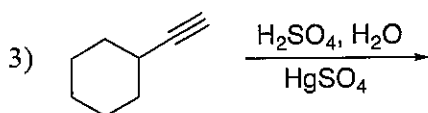
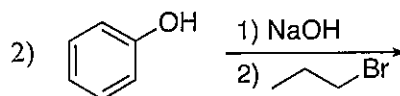
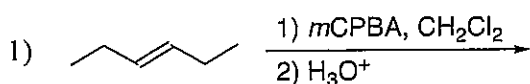
【 V の問題は次に続く 】

問題 4

化合物 A ($C_6H_{14}O_2$) について重クロロホルム中で 1H NMR 測定を行ったところ、 $\delta 2.40$ ppm と 1.23 ppm にそれぞれ一重線ピークが観測され、それらの積分値はそれぞれ 2H および 12H であった。化合物 A を強酸性条件で処理すると、化合物 B ($C_6H_{12}O$) が得られた。化合物 B について重クロロホルム中で 1H NMR 測定を行ったところ、 $\delta 2.12$ ppm と 1.12 ppm にそれぞれ一重線ピークが観測され、それらの積分値はそれぞれ 3H および 9H であった。また赤外吸収スペクトルを測定したところ、化合物 A では 3422 cm^{-1} に幅広いピークが、化合物 B では 1710 cm^{-1} に鋭いピークが、それぞれ確認された。化合物 A および化合物 B の構造を示せ。

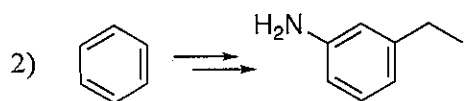
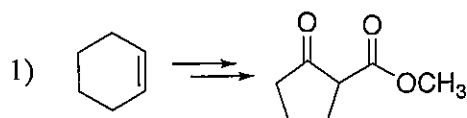
問題 5

次の各反応の主生成物を予測し、構造式で示せ。なお 1) については、生成物の立体化学も明示せよ。



問題 6

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。



VI 高分子化学

問題 1

次の文章を読み、1) ~ 4) を解答せよ。

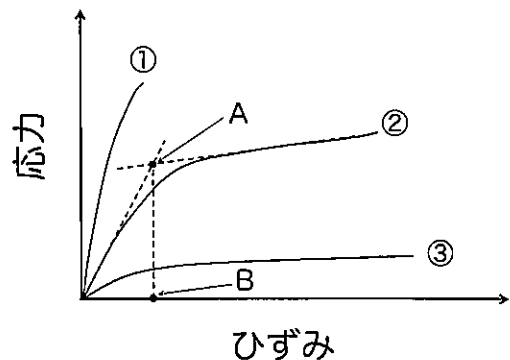
高分子の合成法の1つとしてラジカル重合がよく知られており、①4つの素反応から構成される。得られた高分子の分子量は、②サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、③数平均分子量および重量平均分子量、多分散度の各データが得られる。一般にラジカル重合では、④原理的に分子量の揃った高分子を得ることはできないが、リビングラジカル重合を用いると、比較的分子量が揃った高分子を合成できる。

- 1) 文中の下線部①において、4つの素反応の名称を記し、それぞれ簡潔に説明せよ。
- 2) 文中の下線部②において、分子量が測定できる原理を説明せよ。
- 3) 文中の下線部③において、分子量100のモノマーから重合度3,000および1,000の高分子がそれぞれ100分子ずつ生成した場合、数平均分子量および重量平均分子量、多分散度を求めよ。
- 4) 文中の下線部④において、素反応の1つに着目して理由を説明せよ。

問題 2

次の文章を読み、1) ~ 4) を解答せよ。

高分子材料の力学的性質を評価する方法の一つとして引張試験があり、図の①~③は典型的な応力-ひずみ曲線を示している。



- 1) 図に示す①~③の応力-ひずみ曲線のうち、最も硬い材料の応力-ひずみ曲線はいずれであるか、理由とともに記せ。
- 2) 図中の点 A の名称を記せ。
- 3) ②に示す応力-ひずみ曲線において、ひずみが図中の点 B までの領域での変形と点 B 以降の領域での変形について、名称とその特徴をそれぞれ記せ。
- 4) 応力-ひずみ曲線からヤング率 (弾性率) の求め方を説明せよ。