

2020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）

2020年2月15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用紙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、問題用紙と解答用紙5枚を提出せよ。

I 分析化学

問題 1

酢酸水溶液の中和処理に関する以下の問いに答えよ。ただし、水の電離平衡や空気中の二酸化炭素の影響は無視できるものとし、中和処理において溶液の体積は変化しないものとする。必要があれば次の数値を用いること。

$$\text{酢酸の酸解離定数 } K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

- 1) 1.0 mol/Lの酢酸水溶液に固体の水酸化ナトリウムを加えて酢酸を部分的に中和処理し、溶液中の酢酸濃度 ($[\text{CH}_3\text{COOH}]$) と酢酸イオン濃度 ($[\text{CH}_3\text{COO}^-]$) の比が、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2.0 : 1.0$ となるようにした。この溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ (mol/L)を求めよ。
- 2) 1)で得られた溶液の一部を別の容器に移し、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2.0 : 1.0$ の濃度比を保ちながら、水を加えて正確に10倍希釈した。この希釈溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ (mol/L)を求めよ。
- 3) 1)で得られた水溶液の残りに、pHを測定しながら固体の水酸化ナトリウムをさらに加えて中和処理し、 $\text{pH} = 5.00$ となるようにした。このとき、溶液中の酢酸と酢酸イオンの濃度比 ($[\text{CH}_3\text{COOH}] : [\text{CH}_3\text{COO}^-]$) を求めよ。

問題 2

カルシウムイオン (Ca^{2+}) とマグネシウムイオン (Mg^{2+}) を含む淡水について、0.01 mol/LのEDTA標準液 ($f=1.000$) を用いて次の [I] および [II] のキレート滴定を行った。以下の問いに答えよ。ただし、淡水の密度は $1.00 \text{ g/cm}^3 (=1.00 \text{ g/mL})$ とする。

[I] 淡水100 mLをpH 9に保ち、EDTA標準液で滴定した結果、終点までに8.50 mL要した。

[II] 試水100 mLをpH 13に保ち、EDTA標準液で滴定した結果、終点までに6.20 mL要した。

- 1) 滴定 [II] では、 Ca^{2+} のみの濃度を求めることができる。その理由を説明せよ。
- 2) 淡水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} のモル濃度(mol/L)をそれぞれ求めよ。
- 3) 淡水の硬度(ppm)を求めよ。ただし、炭酸カルシウムの式量を $\text{CaCO}_3 = 100.0$ とする。

問題 3

化学分析法や物理分析法（機器分析法）は、物質の成分分析や定量分析のほか、物性の評価に必要不可欠である。これらの分析法の例を一つ挙げ、①どのような分析・測定原理により、②どのような情報が得られるかについて、具体例を挙げて詳しく説明せよ。

II 無機化学

問題 1

以下の 1) ~ 3)の問いに答えよ。

- 1) 原子スペクトルが不連続な線スペクトルになる理由を説明せよ。
- 2) 次の(a) ~ (d)の分子について，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) CO₂ (b) H₂O (c) ClF₃ (d) NO₂

- 3) アンモニア分子の H-N-H 結合角が，メタン分子の H-C-H 結合角よりも小さい理由を混成軌道の観点から説明せよ。

問題 2

常温常圧において，水素や酸素は二原子分子として安定に存在するが，ヘリウムの二原子分子が安定に存在しない理由を，分子軌道理論に基づいて説明せよ。必要であれば図を用いて説明しても良い。

問題 3

体心立方構造をもつ鉄について，以下の1), 2) の問いに答えよ。

- 1) 単位格子あたりの格子点の数を求めよ。
- 2) 立方晶における(hkl)面の格子面間隔 d_{hkl} は，次式で表される。

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

ここで， a は格子定数である。この関係から，鉄のX線回折測定を行った際に，(220)面と(400)面からの回折線のどちらが低角度側に現れるかを説明せよ。

III 物理化学

問題 1

系が平衡状態にあるとき、一義的に決まった値をもつ物理量を状態量という。状態量は、 γ 示強性状態量と示量性状態量に大別される。系の状態を表す変数として選んだ状態量を状態変数とよぶ。系の自由度 f は、自由に定めることができる示強性状態変数の数である。 c 個の成分を含む閉じた系において、定温定圧で p 個の相が共存して平衡状態にある場合、系の自由度は次式で与えられる。

$$f = c - p + 2$$

この式は、Gibbs の相律の式とよばれる。

- 1) 下線部ア) に関して、示強性状態量と示量性状態量の相違点を、具体的な状態量を例として挙げて説明せよ。
- 2) 各相の状態は、温度、圧力および組成（例えばモル分率）によって決まる。組成の間に成り立つ関係式を考慮して、全系の状態変数の数が $p(c + 1)$ で与えられることを示せ。
- 3) 平衡状態では、各相の温度および圧力は互いに等しくなければならない。また、ある成分の化学ポテンシャルは、各相の間で等しくなければならない。これらより、状態変数の間に成り立つ関係式の数が $(p - 1)(c + 2)$ となることを示せ。
- 4) 2) および 3) に基づき、Gibbs の相律の式を導け。
- 5) 成分の間で化学反応が起こる場合を考える。独立な化学平衡の関係式の数が r である場合の Gibbs の相律の式を示せ。

問題 2

以下の 1) ~ 7) の中から 2 問 を選択し、解答せよ。

- 1) Pauli の排他原理について、量子数を用いて表せ。
- 2) de Broglie の物質波について、適当な式を用いて説明せよ。
- 3) 波動関数の規格化および直交条件について、適当な式を用いて説明せよ。
- 4) 無限に深い 1 次元の井戸型ポテンシャルについて、Schrödinger 方程式を解いたときに得られるエネルギー準位と波動関数の形状を図に示せ。
- 5) 球面調和関数 Y_{l,m_l} の方位量子数 l と軌道 (s, p, d, f)、および節の数の関係について述べよ。
- 6) 方位量子数 $l = 1$ の場合の角運動量の空間量子化を図示せよ。
- 7) 多電子原子においては、同じ主量子数であれば s 軌道より p 軌道の方がエネルギー順位が高くなる理由を述べよ。

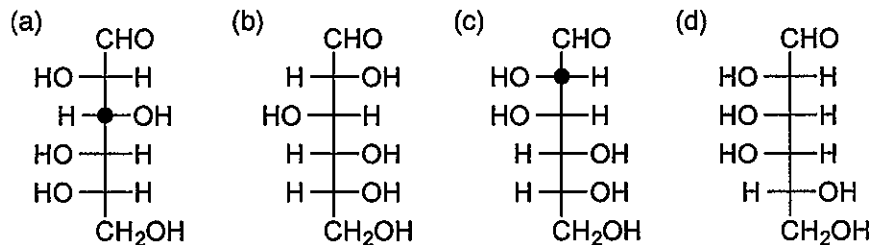
IV 有機化学

問題 1

ピロールとチオフェンの構造式および軌道図をそれぞれ書き、これらがなぜ芳香族性を示すかを答えよ。

問題 2

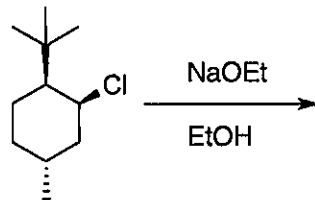
Fischer 投影式で表される次の単糖(a)~(d)について、1) ~ 3) の問いに答えよ。



- 1) • で記した炭素の *R,S* 配置をそれぞれ答えよ。
- 2) 各単糖がD糖かL糖か示せ。
- 3) 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 E2 反応の主生成物は何か。理由とともに述べよ。



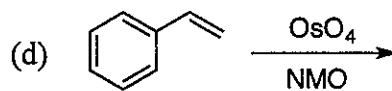
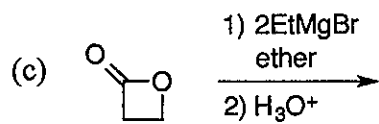
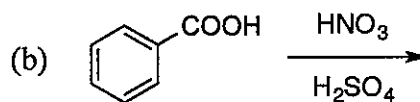
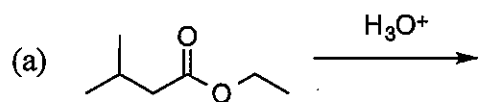
問題 4

化合物 A ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, 分子量 128) は 2 つのカルボニル基をもち、 $^1\text{H NMR}$ スペクトルは、 $\delta 2.77\text{-}2.63$ (m, 4H); 2.49 ppm (q, $J = 7.3$ Hz, 2H); 2.20 ppm (s, 3H); 1.07 ppm (t, $J = 7.3$ Hz, 3H) にピークがある。化合物 A を NaOH 水溶液で処理すると、分子内環化反応が起こり、2 種類のエノン B, C をおよそ 9:1 の比率で与える。エノン B の $^1\text{H NMR}$ スペクトルには、2 つの singlet ピーク (1.65 ppm, 1.90 ppm) がある。また、エノン C を NaOH 水溶液で処理すると、異性化によりエノン B へと変換される。

化合物 A, B および C を構造式で示せ。また、エノン C からエノン B への異性化を説明する反応機構を示せ。

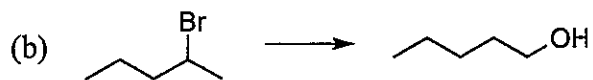
問題 5

次の反応の主生成物を構造式で示せ。



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。

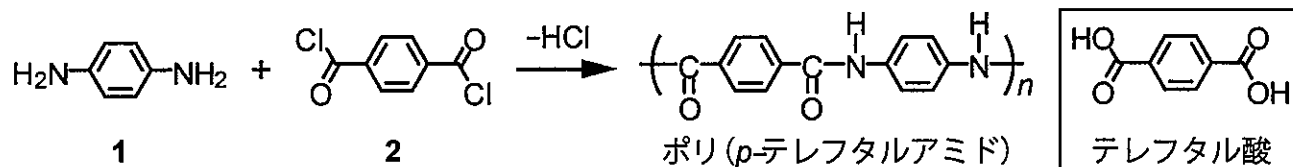


V 高分子化学

問題 1

次の文を読み、以下の1)~5)に答えよ。

耐熱性高分子として知られるポリ (*p*-テレフタルアミド) は1,4-フェニレンジアミン (1) とテレフタロイルクロリド (2) との () によって得られる。



- 1) 耐熱性が高い高分子はそのガラス転移温度も高い。ガラス転移温度とはどのような温度かを説明せよ。
- 2) () 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】

- (1) ラジカル重合 (2) イオン重合 (3) 配位重合
 - (4) 重付加 (5) 重縮合 (6) 開環重合
- 3) 下線部について、ポリ (*p*-テレフタルアミド) を得るためには、1 とテレフタル酸との反応によっても得られるが、テレフタル酸の代わりに 2 を用いる理由を説明せよ。
 - 4) 1 と 2 の反応において、ポリ (*p*-テレフタルアミド) の重合度を上げる方法はいくつがある。どのようにすればよいか説明せよ。
 - 5) ポリ (*p*-テレフタルアミド) 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4つを選び、説明せよ。

- 1) ラジカル重合における素反応
- 2) シンジオタクチックなポリスチレン
- 3) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) の原理
- 4) $^1\text{H NMR}$ による分子量の見積もり
- 5) θ 溶媒, 良溶媒, 貧溶媒
- 6) 高分子の結晶化
- 7) 理想鎖と実在鎖の違い
- 8) 粘弾性における Maxwell モデルと Voigt モデルの違い