

2021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（1次募集）

専門（180分）

2020年9月5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

 ～

 の5問すべてを解答せよ。
4. 問題

 ～

 ごとに別の解答用紙に記入せよ。
5. 問題番号

 ～

 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

問題 1

試薬会社から購入した塩酸（市販塩酸）の濃度に関する以下の問いに答えよ。

- 1) 市販塩酸を、精製水を用いて正確に100倍希釈した（希釈溶液）。コニカルビーカーに一次標準の0.05 mol/L炭酸ナトリウム水溶液 ($f=1.020$) を20.00 mL入れ、希釈溶液をビュレットから滴下して中和滴定したところ、終点までに17.00 mL要した。希釈溶液のモル濃度を、有効数字を考慮して単位とともに答えよ。
- 2) 市販塩酸の密度は $1.20 \text{ g/cm}^3 (=1.20 \text{ g/mL})$ であった。1)の滴定結果を踏まえ、市販塩酸の質量パーセント濃度を、有効数字を考慮して単位とともに答えよ。ただし、塩化水素の分子量を $\text{HCl} = 36.5$ とする。
- 3) 市販塩酸の濃度をできるだけ正確に半分（2分の1）にするとき、モル濃度を半分にするのか、あるいは、質量パーセント濃度を半分にするのかにより、希釈方法が異なる。どのように異なるか具体的に説明せよ。

問題 2

塩化ナトリウム溶液に硝酸銀溶液を滴下する沈殿滴定の理論式は、これら二つの溶液を混合した溶液中に存在する塩化物イオンと銀イオン、および沈殿する塩化銀との物質の関係を考えることにより導くことができる。いま、滴定溶液（混合溶液）の全体積を V [mL]とし、その中に含まれる塩化ナトリウムおよび硝酸銀について、塩化銀の沈殿生成反応が起こる前の溶質濃度をそれぞれ C_{Cl^-} [mol/L] および C_{Ag^+} [mol/L] とする。塩化銀の溶解度積を K_{sp} として、以下の問いに答えよ。

- 1) 滴定溶液中で沈殿した塩化銀の物質量を x [mol] とし、溶液中に存在する塩化物イオン濃度を $[\text{Cl}^-]$ [mol/L]、銀イオン濃度を $[\text{Ag}^+]$ [mol/L] とする。物質量 x を表す式を、① C_{Cl^-} 、 $[\text{Cl}^-]$ 、 V を用いる式と、② C_{Ag^+} 、 $[\text{Ag}^+]$ 、 V を用いる式の二通りで記せ。
- 2) 1)の①および②の二つの式が等しいことを利用して、沈殿滴定の理論式、すなわち、溶液中の塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ [mol/L] を表す式を、 C_{Cl^-} 、 C_{Ag^+} 、 K_{sp} を用いて記せ。
- 3) 滴定の当量点における塩化物イオンの濃度 $[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}$ [mol/L] を、 K_{sp} を用いて表せ。

問題 3

容量分析（滴定）に用いる指示薬について例を一つ挙げ、どのような種類や条件の滴定に用いられるかを記すとともに、その指示薬を用いた滴定終点における滴定溶液の変化の様子と変化の原理を説明せよ。

II 無機化学

問題 1

以下の 1), 2)の問いに答えよ。

1) 次の(a)~(c)の分子またはイオンについて、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) SO₂ (c) H₃O⁺

2) 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) O₃ (b) CO₃²⁻ (c) NO₃⁻

問題 2

ボルン-ハーバーサイクルを用いて、NaBr の格子エネルギーを求めよ。必要があれば以下の数値を用いること。なお、電子親和力の値の符号は、エネルギーを外部へ放出するときに正、エネルギーを外部から吸収するときに負とする。

NaBr (固体) の生成熱 : -360 kJ mol^{-1}

Na (固体) の昇華熱 : 110 kJ mol^{-1}

Na (気体) のイオン化エネルギー : 500 kJ mol^{-1}

Br₂ (気体) の結合解離エネルギー : 190 kJ mol^{-1}

Br (気体) の電子親和力 : 340 kJ mol^{-1}

問題 3

立方晶系の結晶について、以下の1)~3)の問いに答えよ。

- 1) 立方晶系のブラベー格子には底心格子が挙げられていないが、その理由を説明せよ。
- 2) (110)面と等価であるすべての結晶面を、ミラー指数を用いて記せ。
- 3) 立方晶系における(hkl)面の格子面間隔 d_{hkl} は、格子定数 a を用いて次式で表される。

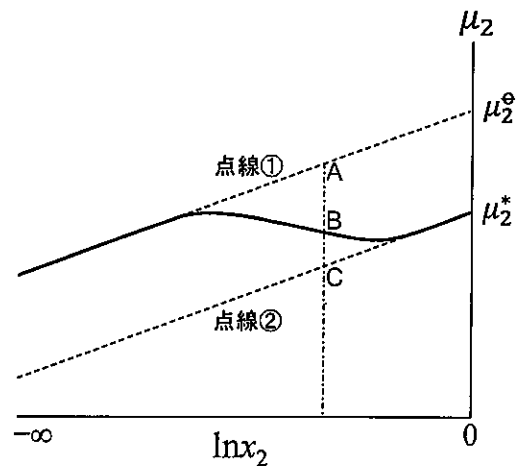
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

この関係から、面心立方構造を持つ銅のX線回折測定を行った際に、(111)面と(200)面からの回折線のどちらが低散乱角側に現れるかを説明せよ。

III 物理化学

問題 1

2つの成分から成る溶液（以下では、下付きの数字2は溶質を意味する）について考える。右図の実線は、溶質のモル分率の自然対数 $\ln x_2$ に対する溶質の化学ポテンシャル μ_2 の依存性を表す。点線①は、全濃度領域でヘンリー則が成り立つ場合（理想希薄溶液）での溶質の化学ポテンシャル $\mu_2^{\text{id(H)}}$ を表す。点線②は、全濃度領域でラウール則が成り立つ場合（理想溶液）での溶質の化学ポテンシャル $\mu_2^{\text{id(R)}}$ を表す。なお、点線①および②の傾きは RT （ R は気体定数、 T は絶対温度）である。



- 1) $\mu_2^{\text{id(H)}}$ を表す式を示せ。
- 2) $\mu_2^{\text{id(R)}}$ を表す式を示せ。

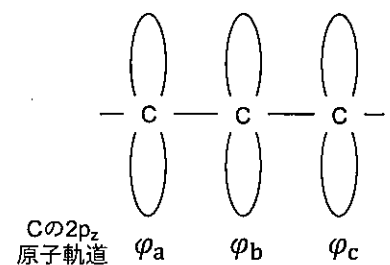
実線が点線①および点線②からずれる濃度（例えば図中のABCを通る濃度）では、 μ_2 は非理想的な振る舞いを示す。理想性からのずれの程度は活量係数により表すことができる。

- 3) ヘンリー則を基準とした場合の活量係数 $\gamma_2^{\text{(H)}}$ を、図中のA~Cを用いた線分で表せ。なお、その導出の過程を示すこと。
- 4) ラウール則を基準とした場合の活量係数 $\gamma_2^{\text{(R)}}$ を、図中のA~Cを用いた線分で表せ。なお、その導出の過程を示すこと。
- 5) $\gamma_2^{\text{(H)}}$ と $\gamma_2^{\text{(R)}}$ の大小関係を不等号を用いて示せ。

問題 2

アリルラジカル（2-プロペニルラジカル）の π 軌道のエネルギー E を3つの π 電子のみを考えたヒュッケル法から求める。各炭素原子の結合軸に垂直な $2p$ 軌道（ $2p_z$ ）の規格化された波動関数を φ_i とすると、永年行列式は、

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} & H_{ac} - ES_{ac} \\ H_{ba} - ES_{ba} & H_{bb} - E & H_{bc} - ES_{bc} \\ H_{ca} - ES_{ca} & H_{cb} - ES_{cb} & H_{cc} - E \end{vmatrix} = 0$$



で与えられる。ここで、 $H_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\tau$ 、 $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$ である。以下の問いに答えよ。

- 1) ヒュッケル法の3つの仮定（(1) S_{ij} は、 $i \neq j$ であればゼロ、(2) H_{ij} ($i = j$) はどの炭素でも一定（ α ($\alpha < 0$) と表す。）、(3) H_{ij} ($i \neq j$) は隣接炭素原子間で β ($\beta < 0$)、隣接していない炭素原子間ではゼロ）を用いて、永年方程式を α 、 β 、および E からなる式に変換せよ。
- 2) 1)の永年方程式を $x = (\alpha - E)/\beta$ として計算すると、 $x(x^2 - 2) = 0$ が得られることを示せ。また、この式から、 π 軌道の3つのエネルギー E を、 α 、 β を用いてそれぞれ示せ。
- 3) π 軌道のエネルギー準位図を、基底状態の電子配置がわかるように示せ。

IV 有機化学

問題 1

1) 次の(ア)~(エ)の化合物またはイオンのLewis構造を記せ。非共有電子対および形式電荷を必ず付記せよ。

(ア) 硫酸

(イ) 酢酸イオン

(ウ) 硝酸イオン

(エ) 三フッ化ホウ素

2) 次の(ア)~(エ)の化合物を酸性の強いものの順に並べ替よ。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) CH_3COOH (イ) CH_3OH (ウ) ClCH_2COOH (エ) CF_3COOH

<語群>

律速段階, 共役塩基, 共役酸, 超共役, 誘起効果, 非局在化, オクテット則, 共鳴効果, 異性体, 水素結合

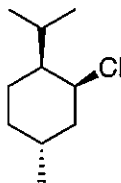
問題 2

単糖に関する次の問いに答えよ。

- 1) D-グルコースの鎖状構造をFischer投影式で書け。
- 2) D-グルコースの最も安定なピラノースアノマーは β -D-グルコピラノースである。 β -D-グルコピラノースをいす型構造で書け。
- 3) D-グルコースのC2エピマーをFischer投影式で書け。
- 4) 3)の β -ピラノースアノマーをいす型構造で書け。

問題 3

塩化ネオメンチルのエタノール中, ナトリウムエトキシドによる脱離反応により, 2種類の脱離生成物が生じる。反応機構を示し, 生成物の構造を書け。またどちらの生成物が主生成物となるか理由とともに答えよ。



(塩化ネオメンチル)

(次ページに続く)

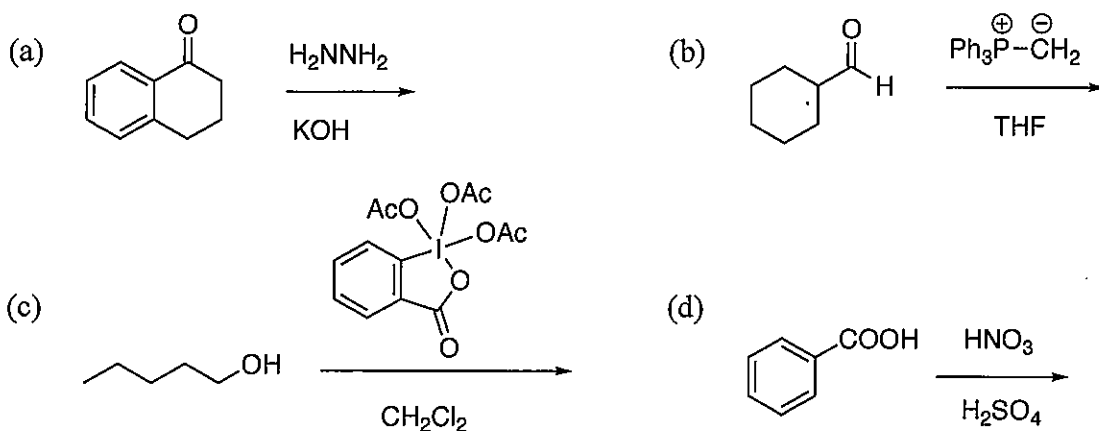
問題 4

化合物 A (C_6H_8O , 分子量 96) は 1796 cm^{-1} に赤外吸収を示す。また化合物 A の $^1\text{H NMR}$ スペクトルは, $\delta 7.03\text{ ppm}$ (dt, $J = 10.3, 4.2\text{ Hz}$, 1H); 6.01 ppm (d, $J = 10.3\text{ Hz}$, 1H); $2.43\text{-}2.37\text{ ppm}$ (m, 4H); 2.03 ppm (m, 2H) にピークがある。化合物 A は Grignard 試薬 CH_3MgBr の反応により, 化合物 B を与える。化合物 B において 1796 cm^{-1} 付近の赤外吸収は消失し, 新たに 3342 cm^{-1} に赤外吸収を示す。一方化合物 A と Gilman 試薬 $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{Cu}$ の反応により, 化合物 C が得られる。化合物 C では 1796 cm^{-1} 付近の赤外吸収は消失し, 新たに 1714 cm^{-1} に赤外吸収を示す。

化合物 A, B および C の構造式を示せ。

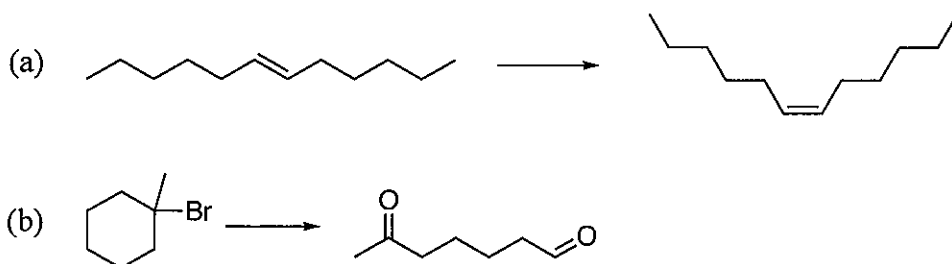
問題 5

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。

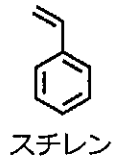


V 高分子化学

問題 1

次の文を読み、以下の1)~6)に答えよ。

イオン重合のうち、開始剤がビニル化合物の二重結合に求核的に付加したものを (あ), 求電子的に付加したものを (い) とよぶ。

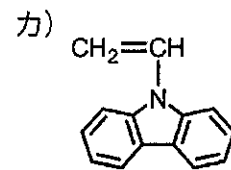
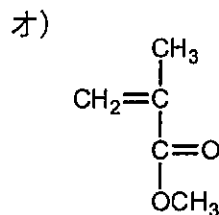
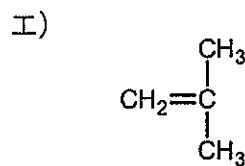
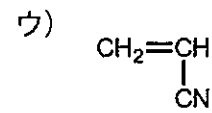
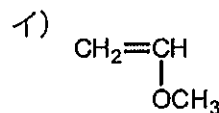
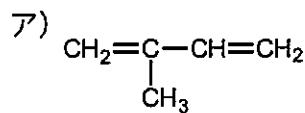


- 1) (あ), (い) に当てはまる最も適切な語句を以下の解答群から選び、答えよ。

【解答群】

(a) カチオン重合 (b) アニオン重合

- 2) スチレンと *n*-ブチルリチウム (*n*-C₄H₉Li) との反応により開始する重合反応は、1)の解答群のうち、どちらに当てはまるか、答えよ。
- 3) 2)で示したスチレンと *n*-ブチルリチウムとの開始反応の反応式を記せ。
- 4) スチレンとトリフルオロメタンスルホン酸 (CF₃SO₃H) との反応により開始する重合反応は、1)の解答群のうち、どちらに当てはまるか、答えよ。
- 5) 4)で示したスチレンとトリフルオロメタンスルホン酸との開始反応の反応式を記せ。
- 6) 以下のア) からカ) のそれぞれのビニル化合物に対して、カチオン重合しやすいものを(a), アニオン重合しやすいものを(b)と答えよ。



問題 2

次の1)から5)の項目のうち2つを選び、説明せよ。

- 1) ラジカル重合の素反応
- 2) 高分子の分子量の制御
- 3) 高分子の立体規則性の制御
- 4) 高分子鎖の形態を解釈するためのモデル化
- 5) 高分子溶液の熱力学的な性質とFlory-Huggins理論