

2022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）

2021年9月4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 

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、問題冊子と解答用紙5枚を提出せよ。

## I 分析化学

以下の問題1～3に答えよ。数値を求める問題では計算過程を記すこと。

### 問題1

次の①～③の濃度を有効数字2桁で求めよ。必要があれば次の数値を用いること。

$$\text{水のイオン積 } K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\text{塩化銀の溶解度積 } K_{sp}^{\text{AgCl}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\text{硫酸バリウムの溶解度積 } K_{sp}^{\text{BaSO}_4} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

$$\sqrt{5} = 2.2$$

- ①  $1.0 \times 10^{-7}$  mol/L塩酸中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$  (mol/L)
- ② 飽和塩化銀水溶液中の銀イオン濃度 $[\text{Ag}^+]$  (mol/L)
- ③ 塩酸酸性にした0.01 mol/L硫酸カリウム水溶液に、5 w/v%塩化バリウム水溶液を過剰に加えて沈殿生成平衡に達した後、溶液中のバリウムイオン濃度が $[\text{Ba}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3}$  mol/Lのとき、溶液中に存在する硫酸イオン濃度 $[\text{SO}_4^{2-}]$  (mol/L)

### 問題2

淡水中のカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) とマグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ) を定量するため、0.01 mol/LのEDTA標準液 ( $f=1.000$ ) を用いて、次のキレート滴定 [I] および [II] を行った。以下の問いに答えよ。

[I] 淡水100.0 mLにアンモニア-塩化アンモニウム緩衝液を適量加えてpH 9とし、EDTA標準液で滴定した結果、終点までに6.00 mL要した。

[II] 淡水100.0 mLに8 mol/L水酸化カリウム水溶液を適量加えてpH 13とし、EDTA標準液で滴定した結果、終点までに4.00 mL要した。

- 1) EDTA標準液によるキレート滴定では溶液のpHを一定に保つ必要がある。その理由を滴定中の溶液内平衡の観点から説明せよ。
- 2) 滴定 [II] では、 $\text{Ca}^{2+}$ のみの濃度を求めることができる。その理由を説明せよ。
- 3) 淡水中の $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ のモル濃度(mol/L)を、それぞれ有効数字を考慮して求めよ。
- 4) 淡水の密度が $1.00 \text{ g/cm}^3 (=1.00 \text{ g/mL})$ であるとき、淡水の硬度(ppm)を、有効数字を考慮して求めよ。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

機器分析法の例を1つ挙げ、①分析・測定原理を説明するとともに、②どのような研究の場面で用いられるか説明せよ。

## 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)  $\text{SO}_2$       (b)  $\text{PCl}_3$       (c)  $\text{NO}_3^-$

2)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の各分子における結合角について, それらの大小関係を混成軌道の観点から説明せよ。

### 問題 2

ボルン - ハーバーサイクルを用いて,  $\text{NaCl}$  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。

$\text{NaCl}$  (固体) の生成熱:  $-410 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{Na}$  (固体) の昇華熱:  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{Na}$  (気体) のイオン化エネルギー:  $490 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{Cl}_2$  (気体) の結合解離エネルギー:  $240 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\text{Cl}$  (気体) の電子親和力:  $350 \text{ kJ mol}^{-1}$

### 問題 3

面心立方構造をもつ銅の結晶について, 以下の 1)~3) の問いに答えよ。

1) 結晶中での銅原子の配位数を求めよ。

2) 銅の結晶における最密面をミラー指数で記せ。

3) 銅原子を半径  $r$  の剛体球としたとき, 銅の結晶中に存在する八面体空隙に入りうる球の最大半径を求めよ。

### III 物理化学

#### 問題 1

揮発性であり任意の割合で混合する 2 種類の液体（成分 1 と成分 2）を混合する際の各成分の蒸気圧  $P_j$  ( $j=1,2$ ) について考える。なお、混合液体における各成分のモル分率を  $x_j$  ( $j=1,2$ )、純粋な成分の蒸気圧を  $P_j^*$  ( $j=1,2$ ) とする。

理想溶液では、各成分の蒸気圧は  $P_j = x_j P_j^*$  ( $j=1,2$ ) (Raoult の法則) に従うが、実際の溶液（非理想溶液）では Raoult の法則からずれる場合が多い。例えば、Raoult の法則から正のずれを示す場合、 $P_1$  および  $P_2$  の  $x_1$  に対する依存性は図 1 のように表される。

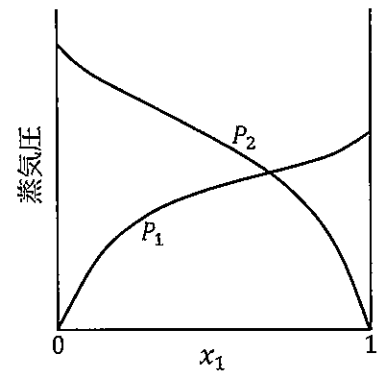


図 1

- 1) 非理想溶液では Raoult の法則からずれる原因について説明せよ。
- 2) 図 1 を参考にして、Raoult の法則が成り立つ場合（理想溶液）の  $P_1$ ,  $P_2$  の  $x_1$  に対する依存性を表す図を示せ。ただし、それぞれを「点線」で表すこと。また、 $P_j^*$  ( $P_2^* > P_1^*$  とする) を同図に示すこと。
- 3) Raoult の法則から負のずれが生じる場合の  $P_1$ ,  $P_2$  の  $x_1$  に対する依存性を、2) で示した図中に「実線」で示せ。なお、 $x_j \rightarrow 0$  および  $x_j \rightarrow 1$  ( $j=1,2$ ) における  $P_j$  ( $j=1,2$ ) の一般的な挙動、すなわち、極限では Henry の法則および Raoult の法則が成り立つことを反映すること。
- 4) 2 成分系における Gibbs-Duhem 式から、絶対温度  $T$  と圧力  $P$  が一定の条件での関係式、

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln P_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

が得られる。これを用いて、もし  $x_1 \rightarrow 1$  で成分 1 が Raoult の法則に従えば、 $x_2 \rightarrow 0$  で成分 2 が Henry の法則に従うことを示せ。

#### 問題 2

半径  $a$  の円周上を動く質量  $m_e$  の自由電子について、図 2 に示す 2 次元極座標  $(r, \theta)$  を用いて考えると、 $r = a$  であり、波動関数が変数  $\theta$

の関数  $\psi(\theta) = A e^{ik\theta}$ 、シュレーディンガー方程式は  $-\frac{\hbar^2}{8\pi m_e a^2} \frac{d^2 \psi}{d\theta^2} = E \psi$

と与えられる。ただし、 $A$  は規格化定数、 $k$  は実数、 $\hbar$  はプランク定数、 $E$  は電子のエネルギーである。

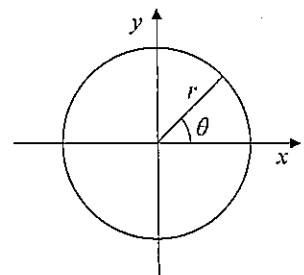


図 2

- 1) このモデルでは、電子が半径  $a$  の円周上を自由運動し、それ以外では存在できないと考えている。この場合のポテンシャルエネルギー（位置エネルギー） $U(r, \theta)$  の境界条件を示せ。
- 2) 波動関数を規格化することの物理的な意味を述べよ。
- 3) 規格化定数  $A$  が  $1/\sqrt{2\pi}$  となることを示せ。
- 4) 周期的境界条件  $\psi(\theta + 2\pi) = \psi(\theta)$  から、 $k = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  となることを示せ。
- 5) 電子のとり得るエネルギーが離散的になることを、 $a, \hbar, k, m_e$  を用いて示せ。

## IV 有機化学

### 問題 1



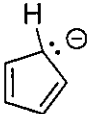
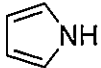

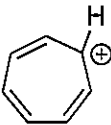
1) 次の化合物名は誤っている。それぞれ正しい命名に直せ。

(ア) *trans*-2-クロロ-9-ブロモデカ-5-エン

(イ) (*Z*)-1,8-ジブロモ-3-メチルオクタ-3-エン-6-イン

(ウ) *trans*-4-ニトリルシクロヘキサン-1-オール

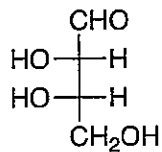
2) 次の化合物のうち、どれが芳香族かを予測し、その理由を説明せよ。

(ア)		(イ)		(ウ)	
(エ)		(オ)		(カ)	

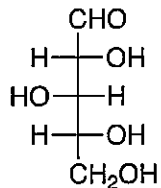
### 問題 2

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

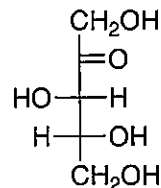
(a)



(b)



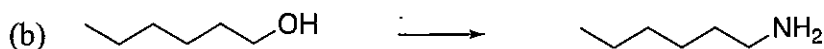
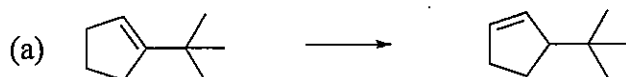
(c)



- 各キラル中心の *R,S* 配置をそれぞれ答えよ。
- 各単糖が D 糖か L 糖か示せ。
- それぞれの単糖について、エナンチオマーの Fischer 投影式を書け。

### 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。

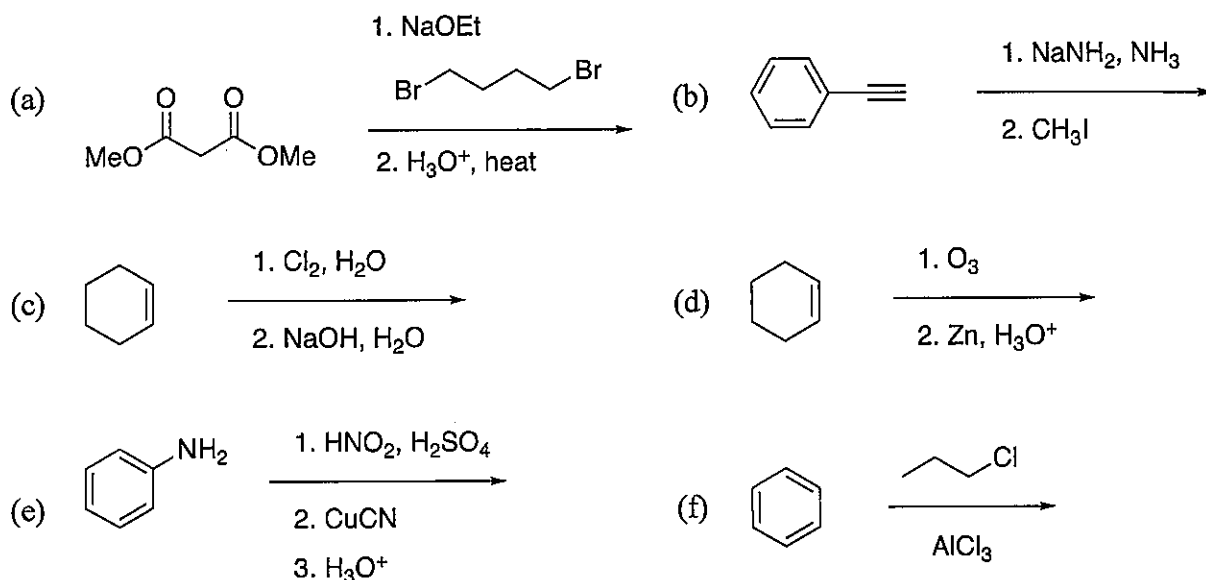


#### 問題 4

化合物 A ( $C_6H_{14}O_2$ , 分子量 118) の  $^1H$  NMR スペクトルは,  $\delta 2.40$  ppm (s, 12H);  $1.23$  ppm (s, 2H) にピークがある。化合物 A は強酸性条件下, 脱水をともなう転位反応により化合物 B ( $C_6H_{12}O$ , 分子量 100) を与える。化合物 B の  $^1H$  NMR スペクトルは,  $\delta 1.88$  ppm (s, 3H);  $1.13$  ppm (s, 9H) にピークがある。また, 化合物 B においては  $1708\text{ cm}^{-1}$  付近に赤外吸収を示す。化合物 A, B を構造式で示せ。

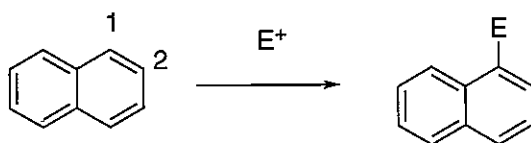
#### 問題 5

次の反応の主生成物を予測し, 構造式を示せ。



#### 問題 6

ナフタレンは C2 位よりも C1 位で求電子置換反応を受けやすいという事実を, 中間体カルボカチオンの共鳴構造を用いて説明せよ。



## V 高分子化学

### 問題 1

次の文を読み、以下の1)~5)に答えよ。

2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として、トルエン中でスチレンの重合を行った。

- 1) この重合過程における素反応 (開始反応, 成長反応, 停止反応) を反応式で記せ。なお, 高分子の成長末端を図 1 のように省略して記載してもよい。
- 2) この重合反応の溶媒としてトルエンの代わりに四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) を用いて行った場合, 連鎖移動反応が起こり, 重合度が極めて低いオリゴマーが得られる。どのような連鎖移動反応が起こっているか記せ。なお, 高分子の成長末端を図 1 のように省略して記載してもよい。

このようにラジカル重合においては, 停止反応や連鎖移動反応が存在するため, 分子量の制御が極めて困難である。そこで, RAFT重合のようなリビングラジカル重合の研究が発展してきた。鍵となるのは, 図 1 に示したドーマント種である。これを加熱することにより, 矢印で示したC-S結合が開裂し, ポリマーラジカルとラジカルAが生成する。

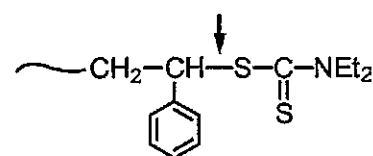


図 1 ドーマント種の末端構造

- 3) ラジカルAの構造を記せ。
- 4) ポリマーラジカルおよびラジカルAがどのような性質を有するときに, リビングラジカル重合となるのか説明せよ。
- 5) リビングラジカル重合では, 反応時間と得られるポリマーの重合度はどのように変化するか, グラフを示して説明せよ。

### 問題 2

次の1)から6)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。

- 1) デンドリマー
- 2) 高分子の立体配置と立体配座
- 3) 理想鎖と実在鎖の違い
- 4) 高分子の結晶化
- 5) 相溶性ポリマーアロイ
- 6) 高分子の粘弾性