

## 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 (2次募集)	自然科学 研究科	化学専攻	専門	120分	2024年2月16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

次の（１）および（２）の問いに答えよ。

（１）次の a) ~ e) の分析法のうち1つを選び、その分析原理について説明せよ。

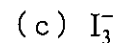
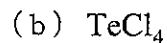
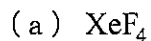
- a) 吸光光度法
- b) キャピラリー電気泳動法
- c) ICP 発光分光分析法
- d) 高速液体クロマトグラフ法
- e) 原子吸光分析法

（２）卒業研究に用いた分析機器または評価に用いる機器の名称とその原理について 300 字以内で述べよ。

## 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) 常温常圧下で、金属ナトリウムと塩素ガスが反応して塩化ナトリウム結晶を生成する際の生成エンタルピーは  $\Delta H_f^\circ = -411.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。ボルン=ハーバーサイクルを用いて、塩化ナトリウムの格子エネルギー  $U$  を求めよ。

ただし、以下の数値を用いてもよい：

金属ナトリウム(固体)の昇華熱： $S = 107.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

塩素分子(気体)の解離エネルギー： $D = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$

ナトリウム原子(気体)の第一イオン化エネルギー： $I_1 = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$

塩素原子(気体)の第一電子親和力： $E_A = 349 \text{ kJ mol}^{-1}$

【注意】 解答にあたっては、必ずボルン=ハーバーサイクルを図示すること。

(ボルン=ハーバーサイクルの図を示していない場合は減点されるので注意すること。)

(3) 次の(a)～(c)の事項を説明せよ。

(a) パウリの排他原理

(b) ボーア半径

(c) ヤーン=テラー効果

### III 物理化学

以下の問(1)-(10)に答えよ。

アンモニア合成反応  $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$  の標準状態 ( $P^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$ ) での圧平衡定数  $K_P$  (無次元量) と温度の逆数  $1/T$  をプロットしたグラフを Figure 1 に示した。(図の上側の横軸は温度そのものを表している。) 気体定数  $R$  は  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とする。

(1) 上の反応式に対する圧平衡定数  $K_P$  を, それぞれのガスの分圧と標準状態の圧力  $P^\ominus$  を用いて式で記せ。[註: 物理化学では, 圧平衡定数を無次元とする。例:  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$ ,  $K_P = (P_B/P^\ominus)^2 / (P_A/P^\ominus)$ ]

(2) アンモニアをより多く生成するには, 反応系の圧力をどのようにしたらいいのか? 理由をつけて述べよ。

(3) この反応の標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^\ominus$  と  $K_P$  の関係を  $R, T$  を用いて式で示せ。

(4) Figure 1 より 300 K, 500 K, 1000 K での標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^\ominus$  を有効数字二桁で求めよ。単位も示すこと。  $\ln K_P$  は 300 K で 6.5, 500 K で -1.0, 1000 K で -7.5 である。

(5) 定容の場合は  $dV = 0$  であるため,  $(dU)_V = (dQ)_V - PdV = (dQ)_V$  となり反応熱は内部エネルギーの変化であらわされる。圧力一定の条件下での反応熱はどのような熱力学量を求めればいいのか, 数式を用いて説明せよ。

(6) 圧力一定の条件下での反応熱は, Figure 1 に示した圧平衡定数  $K_P$  の温度依存性から求めることができ, それはギブズ-ヘルムホルツ式およびファンツ・ホッフ式による。ギブズ-ヘルムホルツ式およびファンツ・ホッフ式を導入せよ。ギブズ-ヘルムホルツ式は  $[\partial(G/T)/\partial T]_P = ?$  で与えられ, ファンツ・ホッフ式は  $\partial \ln K_P / \partial(T^{-1}) = ?$  で示される。

(7) Figure 1 において  $T^{-1} = 0.002 \text{ K}^{-1}$  ( $T = 500 \text{ K}$ ) での実線の勾配は 5983 K となった。標準状態での反応熱を有効数字二桁で求めよ。単位も示すこと。この反応は吸熱反応か発熱反応かも示せ。

(8) アンモニアをより多く生成するためには, 温度を上げるのがよいか, あるいは温度を下げるべきかを理由とともに示せ。

(9) 実際のアンモニア合成においては, 鉄触媒を用いて, 800 K, 20 MPa の高温高压の条件下で反応させている。(2) と (8) で示した結果をふまえ, 高温高压の条件で反応させているのはなぜか理由とともに示せ。

(10) 500 K における標準反応エントロピー変化を (4) と (7) の結果を用いて有効数字二桁で求めよ。単位も示すこと。また, 標準反応エントロピー変化の符号がなぜそうなるのかを (2) の結果をつかって 20 字程度で説明せよ。

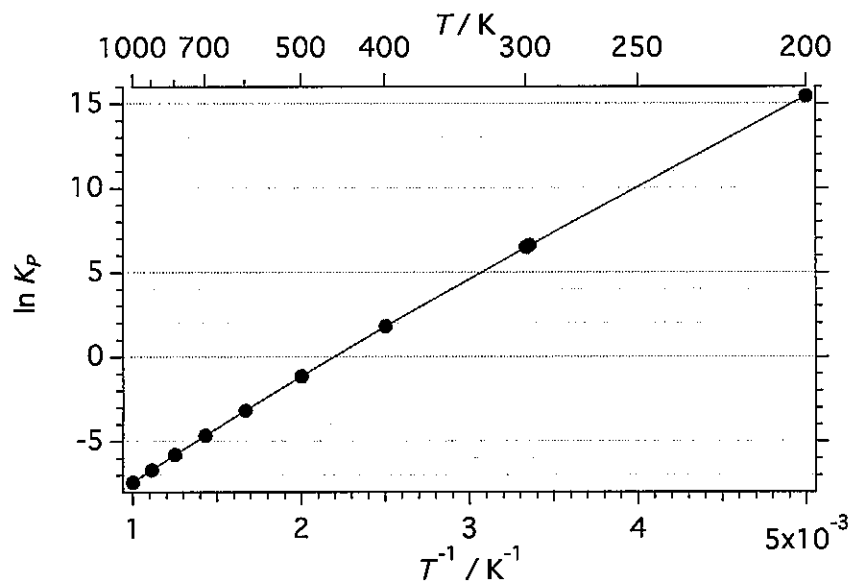


Figure 1

#### IV 量子化学

ポテンシャルエネルギー  $V(x)$  が  $V(x) = 0$  ( $0 \leq x \leq a$ ),  $V(x) = \infty$  ( $x < 0, x > a$ ) で表

される  $x$  軸上の 1 次元空間を運動する質量  $m$  の粒子のシュレーディンガー方程式は、

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \text{ と書ける。ここで、} E \text{ は粒子の全エネルギーである。この微分方程式の一}$$

般解は、定数  $A, B$  を使って、 $\psi(x) = A\cos\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + B\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$  で与えられ、境界条件  $\psi(0) = 0$

を適用すると、 $\psi(x) = B\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$  が導かれる。さらに、もう一つの境界条件  $\psi(a) = 0$  を使うと、

$$\psi(x) = B\sin\frac{n\pi x}{a}, \text{ および、粒子の全エネルギー } E = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \text{ が得られる。ここで、} n \text{ は自然数 (} n =$$

1, 2, 3, ...) であり、粒子の全エネルギーが任意の値を取れない、すなわち  $\boxed{a}$  されていること

がわかる。 $n = 1$  のときに粒子の全エネルギーは最低となるが、この場合でも値はゼロにならない

い  $\boxed{b}$  をもつ。また、規格化条件から、 $\psi(x) = B\sin\frac{n\pi x}{a}$  の定数  $B$  は、 $B = \sqrt{\frac{2}{a}}$  となる。 $n$  の

異なる 2 つの関数  $\psi(x)$  は互いに  $\boxed{c}$  する性質があり、これらの積をとって全空間で積分すると必ずゼロとなる。

(1) 空欄  $\boxed{a}$  ~  $\boxed{c}$  に当てはまる語句を答えよ。

(2) 下線部(あ)について、 $\psi(x) = A\cos\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x + B\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$  をシュレーディンガー方程式に代入して、解の関数となっていることを確かめよ。

(3) 下線部(い)について、境界条件  $\psi(0) = 0$  から、 $\psi(x) = B\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$  となることを示せ。

(4) 下線部(う)について、 $\psi(x) = B\sin\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}x$  に境界条件  $\psi(a) = 0$  を適用すると、 $\psi(x) = B\sin\frac{n\pi x}{a}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) となること、ならびに、粒子の全エネルギー  $E$  が  $E = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) となることを示せ。

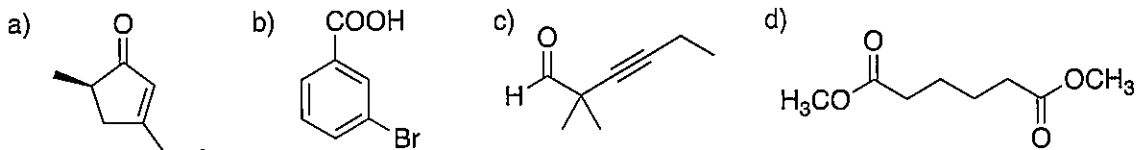
(5) 下線部(え)について、 $\psi(x) = B\sin\frac{n\pi x}{a}$  を規格化して、 $\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$  となることを示せ。

## V 有機化学

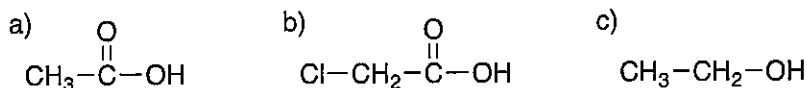
### 問題 1

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)については不斉炭素の立体配置を明示すること。



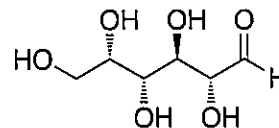
2) 次の三つの化合物を酸性度の高い順番に並べよ。またその理由を説明せよ。



### 問題 2

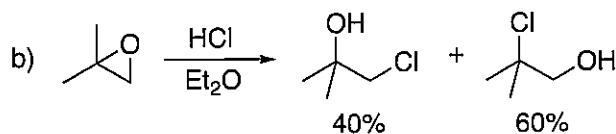
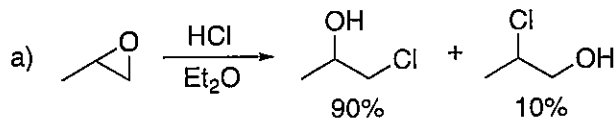
右のアルドヘキソースについて、1)~4)の問いに答えよ。

- 1) このアルドヘキソースの Fischer 投影式を描け。
- 2) 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。
- 3) 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。
- 4) このアルドヘキソースの  $\beta$ -アノマーの構造を描け。



### 問題 3

以下の二つのエポキシドの開環反応について、a)では主に立体障害が小さい側のエポキシド炭素上で置換が起こるのに対し、b)ではむしろ立体障害の大きい側のエポキシド炭素上での置換が優先して起こる。この違いを、反応機構を示して説明せよ。

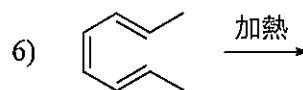
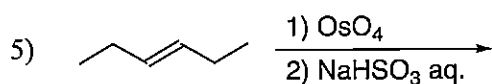
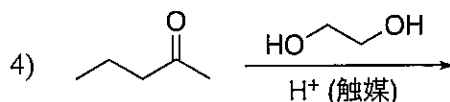
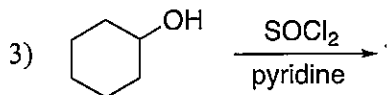
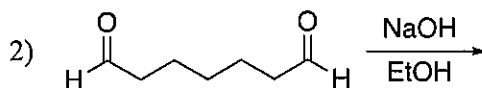
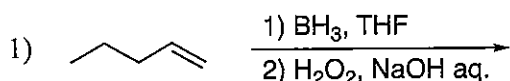


#### 問題 4

化合物 A ( $C_8H_6O_4$ ) についてジメチルスルホキシド- $d_6$  中で  $^1H$  NMR 測定を行ったところ、 $\delta$  13.27 ppm に幅広い一重線ピーク、および 8.01 ppm に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 4H であった。化合物 A を酸触媒存在下、メタノール中で加熱還流処理すると、化合物 B ( $C_{10}H_{10}O_4$ ) 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、 $\delta$  8.09 ppm と 3.94 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 4H および 6H 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  $1691\text{ cm}^{-1}$  に、また化合物 B では  $1727\text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークが確認された。化合物 A および化合物 B の構造を示せ。

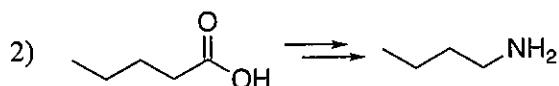
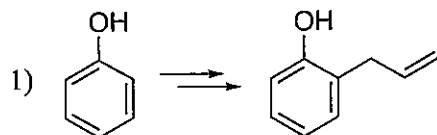
#### 問題 5

次の各反応の主生成物を予測し、構造式で示せ。なお 5) および 6) については、生成物の相対的な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。

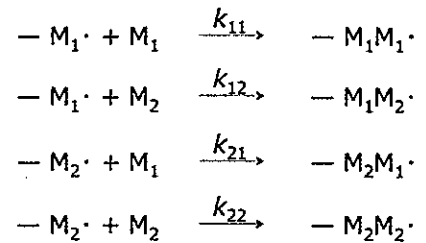


## VI 高分子化学

### 問題 1

次の文章を読み、1), 2) を解答せよ。

モノマー $M_1, M_2$ を用いたラジカル重合について、右に示す4つの成長反応を考える( $k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}$ は速度定数、 $M_1\cdot, M_2\cdot$ は成長末端のラジカル)。



モノマー $M_1$ の消費速度は  と表され、同様にモノマー $M_2$ の消費速度は  であり、これらをまとめた共重合組成式は  となる。

次に、定常状態の近似により  $[M_1\cdot] = [M_2\cdot]$  とすると、 の関係式が成立する。この関係式を  に代入し、さらにモノマー $M_1$ および $M_2$ の反応性比をそれぞれ  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  および  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  として整理すると共重合組成式は  となる。

- 1) 空欄  ~  にあてはまる最も適当な式を必要な文字を定義して記せ。
- 2)  $r_1 \times r_2 = 1$  かつ  $r_1 < r_2$  の時、どのような共重合組成曲線を示すか、理由とともに記せ。

### 問題 2

次の文章を読み、1) ~ 3) を解答せよ。

ポリエチレンには高密度ポリエチレン (HDPE) と低密度ポリエチレン (LDPE) があり、両者の合成方法や物性は異なっている。

- 1) 略称である HDPE および LDPE の正式名称を英語で記せ。
- 2) 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの構造の違いについて、図を用いて説明せよ。
- 3) 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの物性の違いについて、透明性および強度の観点で説明せよ。



問題訂正 (化学専攻 2024年2月16日 修士一般(二次) 専門)

訂正箇所	訂正内容
<p data-bbox="248 517 353 576">VI</p> <p data-bbox="215 616 353 667">問題 1</p> <p data-bbox="237 711 338 762">本文</p> <p data-bbox="192 807 389 858">第 3 段落</p> <p data-bbox="226 903 353 954">1 行目</p>	<p data-bbox="555 456 651 507">【誤】</p> <p data-bbox="506 536 2056 647">次に、定常状態の近似により<math>[M_1 \cdot] = [M_2 \cdot]</math>とすると、<span data-bbox="1682 523 1910 584">D</span>の関係式が成立する。</p> <p data-bbox="613 727 636 775">↓</p> <p data-bbox="555 871 651 922">【正】</p> <p data-bbox="555 967 1910 1015">次に、定常状態の近似により、<span data-bbox="1234 959 1462 1019">D</span>の関係式が成立する。</p>