

2022 年度 4 月入学
信州大学大学院総合理工学研究科(修士課程)
理学専攻 理科学分野
一般選抜 第Ⅱ期入学試験問題

専門科目(化学)

分析化学, 無機化学, 有機化学, 物理化学の各分野について, 各 1 題ずつ計 4 題の問題があります。下記の注意に従ってすべての問題に解答しなさい。

注意事項

1. 解答用紙には受験番号のみを記入し, 氏名は書かないこと。
2. 解答は指定された解答用紙に記入すること。
3. 貸与した電卓を用いてもよい。電卓に不具合がある場合は, 直ちに監督者に申し出ること。

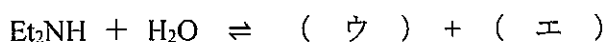
分析化学

1

問 1 と問 2 に答えよ。

問 1 下記の文章 (1) と (2) を読み、空欄 (ア) ～ (ス) に当てはまる語句、化学式、数式または数値を記入せよ。

- (1) 20 世紀の前半に、ブレンステッドとローリー (Brønsted and Lowry) はアレニウス (Arrhenius) の酸塩基概念を拡張し、酸とはプロトンを (ア) 物質で、塩基とはプロトンを (イ) 物質であると定義した。この定義に従えば、溶媒も酸あるいは塩基として反応に関与する。ジエチルアミン (Et_2NH) は水の中で解離され、以下の反応式で表される。



この反応の中で Et_2NH はプロトンを (オ) 物質であるために、(カ) として作用している。一方、 H_2O はプロトンを (キ) 物質であるために、(ク) である。

- (2) 25 °C において、ジエチルアミンの解離定数は $K_b = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ である。全濃度が C_b のジエチルアミンの水溶液について、物質収支の式は (ケ)、電荷収支の式は (コ) とそれぞれ示され、水の自己解離を考慮した場合、この溶液の水酸化物イオンの濃度 $[\text{OH}^-]$ は、方程式 (サ) から厳密解を求めることができる。 $C_b = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、この溶液は塩基性を示す。水の自己解離により生成するプロトンが無視できるほど小さいとき、上記の方程式 (サ) をさらに 2 次方程式 (シ) に近似することができ、水溶液の pH 値は (ス) と求められる。ただし、25 °C における水の自己解離定数 K_w は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。

問 2 エチレンジアミン四酢酸 (EDTA, H_4Y と略記) は四塩基の酸であり、水溶液の中で解離により H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} の化学種を生成する。EDTA の酸解離定数は $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{a2} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{a3} = 6.9 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{a4} = 5.5 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ として、以下の a) ～ d) に答えよ。

- 水溶液の中で Y^{4-} の存在割合 $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ を解離定数と水素イオンの濃度 $[\text{H}^+]$ を用いて示せ。
- Mg^{2+} は EDTA と反応して錯体 MgY^{2-} を形成する。錯体の安定度定数 K_{MgY} と条件付きの安定度定数 K'_{MgY} をそれぞれ定義せよ。
- 錯体の安定性は pH によって異なり、pH 10 と pH 6.0 のときの条件付き安定度定数 K'_{MgY} をそれぞれ求めよ。ただし、錯体 MgY^{2-} の安定度定数は $\log K_{\text{MgY}} = 8.7$ である。
- $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の Mg^{2+} 溶液 10 cm^3 を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の EDTA で滴定した。pH 10 と pH 6.0 のとき、当量点における遊離状態の Mg^{2+} の濃度を有効数字 2 桁でそれぞれ求めよ。

無 機 化 学

2

以下の文を読んで、問1から問5に答えよ。

塩化ナトリウムと塩化銅(II)が溶けている水溶液がある。この水溶液の少量を水素イオン型陽イオン交換樹脂を詰めたガラスカラムに供給し、カラム上部にナトリウムイオンと銅(II)イオンのイオン交換吸着帯をつくった。ここに 0.02 mol/L の塩酸を流すとナトリウムイオンが溶離した。このカラムからの流出液を分取し、分取した溶液を標定した水酸化ナトリウム溶液で滴定してナトリウムイオンの溶離曲線を測定した。ナトリウムイオンの溶離が終了したのち、0.2 mol/L の塩酸を流して銅(II)イオンを溶離した。カラムからの流出液を分取し、分取液中の銅(II)イオンについてよう素滴定を行い銅(II)イオンの溶離曲線を測定した。よう素滴定にあたっては、まず、銅(II)イオンを含む分取液に試薬を加えて pH 4 に調整し、続いてよう化カリウム溶液を加えてよう素を遊離させ、遊離したよう素を標定したチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して溶離曲線を測定した。

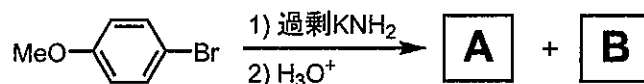
- 問1 ナトリウムイオンと銅(II)イオンの溶離曲線の概形を図示し、二つの違いとその理由を述べよ。
- 問2 ナトリウムイオンの溶離曲線は蛍光分析でも測定できる。ナトリウム原子の発光のしくみを含めて蛍光分析の原理を述べよ。
- 問3 塩化銅(II)の水溶液によう化カリウムを加えたときの反応を説明し、化学反応式で表せ。
- 問4 よう素とチオ硫酸ナトリウムとの反応を説明し、化学反応式で表せ。
- 問5 化学実験では蒸留水やイオン交換水などの精製水を使う。イオン交換水の製造方法と製造のしくみを述べよ。

有機化学

3

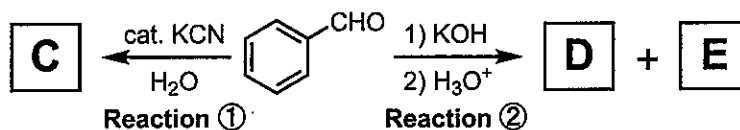
問 1～問 5 に答えよ。

問 1 以下の反応について、設問 a)と b)に答えよ。



- a) 反応式中の A と B に当てはまる化合物の構造式を示せ (順不同)。
b) 上記の反応の反応機構を示せ。

問 2 以下のベンズアルデヒドの反応について、設問 a)～c)に答えよ。



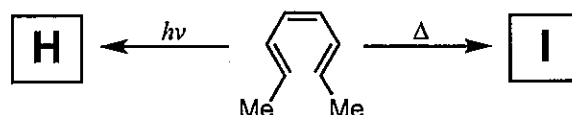
- a) 反応式中の C～E に当てはまる化合物の構造式を示せ (D と E は順不同)。
b) 反応①の反応機構を示せ。
c) 反応②の反応機構を示せ。

問 3 以下の反応について、設問 a)～c)に答えよ。



- a) 反応式中の F と G に当てはまる化合物の構造式を示せ。
b) 化合物 G を重合させることで得られる高分子化合物の名称を示せ。
c) 反応③の反応機構を示せ。

問 4 (2E, 4Z, 6E)-2,4,6-オクタトリエンの光反応では H, 熱反応では I をそれぞれ生成する。H と I に当てはまる化合物の構造式を立体化学を明確にして示せ。



問 5 以下の反応について、J と K に当てはまる化合物の構造式を示せ。



物理化学

4

問 1～問 5 に答えよ。

問1 温度 300 K, 圧力 1.00 bar, 体積 10.0 dm³ の単原子理想気体を温度 150 K まで冷却する, 次の 3 つの可逆過程を考える。

- a) 定容条件 (体積 V を 10.0 dm³ に保って冷却)
- b) 定圧条件 (圧力 P を 1.00 bar に保って冷却)
- c) 断熱条件 (周囲と熱のやり取りが無い条件で膨張させ, 温度を下げる)

それぞれの過程について, 系の内部エネルギー変化 ΔU , 系のエントロピー変化 ΔS , 系になされる仕事 w , 系が吸収する熱 q を算出せよ。ただし, 気体定数 R は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

問2 圧力 1 bar 一定の条件において, 温度 200 ~ 500 K の範囲の水のモルギブスエネルギー $\bar{G}$, モルエントロピー $\bar{S}$ の温度依存性の概形をそれぞれ示せ。

問3 次の用語について簡単に説明せよ。

- a) 閉鎖系
- b) 示強性変数

問4 核スピンに関連した下記の問いに答えよ。

- a) 次の中で核スピンが半整数 ($1/2, 2/3, 2/5, \dots$) のものには○を, 整数 ($1, 2, 3, \dots$) のものには◎を, 解答用紙の [] 内に記せ。核スピンがゼロの場合は何も記さないこと。
 $^1\text{H}, ^2\text{H}, ^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}, ^{15}\text{N}, ^{16}\text{O}, ^{17}\text{O}$

- b) 核磁気共鳴法 (NMR) について, A 群からすべて, B 群から 1 つの語句を用い, 分子 (分子構造) が特定される理由を説明せよ。

A 群 [α スピン, β スピン, 核の磁気回転比, ゼーマン分裂, 磁場, 縮退, 共鳴, 周波数]

B 群 [ラジオ波, マイクロ波, 赤外線]

問5 分子軌道法に関して, 下記の問いに答えよ。

- a) 酸素分子が基底状態で常磁性になる理由を, 分子軌道法の観点から説明せよ。なお, 文章と共に適切な図を描いて説明すること。
- b) フッ化水素 (HF) の共有結合は単結合である。なぜ単結合になるのかを分子軌道法の観点から文章と共に適切な図を描いて説明すること。説明においては結合次数も考慮に入れて論じること。