

2023 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。

1 分析化学

以下の問1と問2に答えよ。

問1 50.0 mL の 0.100 M (= mol dm⁻³)酢酸水溶液を 0.100 M 水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

次の a)~c)の pH を小数第二位まで求めよ。ただし、H⁺イオンの活量係数はどの状態でも 1 と見なし、 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ としてよい。酢酸の酸解離反応 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ についての酸解離定数 $K_a (= [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}])$ は 1.75×10^{-5} M とせよ。また水のイオン積 $K_w (= [\text{H}^+][\text{OH}^-])$ は 1.00×10^{-14} M² とせよ。

- a) 滴定前の酢酸水溶液
- b) 酢酸水溶液に 25.0 mL の水酸化ナトリウム水溶液を加えたとき (半当量点)
- c) 酢酸水溶液に 50.0 mL の水酸化ナトリウム水溶液を加えたとき (当量点)

問2 5.00 mM の K₂Cr₂O₇ 標準溶液を用いて、酸化還元滴定により未知量の Fe(II) を定量した。

以下の a)~g)に答えよ。

- a) 酸化還元対 Cr³⁺/Cr₂O₇²⁻および Fe²⁺/Fe³⁺について、それぞれの半反応式を示せ。
- b) この滴定の反応式を示せ。
- c) 終点までに加えた滴定剤 (K₂Cr₂O₇ 溶液) の体積は 15.00 mL であった。溶液中に含まれていた Fe(II)の物質量はいくらか。
- d) a)の2つの半反応それぞれについて Nernst 式を記せ。ただし、それぞれの標準酸化還元電位を E°_{Cr} , E°_{Fe} と記すこと。
- e) 2つの Nernst 式を組み合わせ、b)の反応の平衡定数 K と、 E°_{Cr} , E°_{Fe} との関係を式で表せ。
- f) E°_{Cr} , E°_{Fe} をそれぞれ 1.33 V, 0.77 V とし、25 °C における $\log K$ の値を計算せよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, Faraday 定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とせよ。
- g) 求めた $\log K$ の値に基づいて、b)の反応を進行させるために必要な pH の条件を示せ。

2 無機化学

以下の問1～問3に答えよ。

問1 以下の語句を簡潔に説明せよ。

- a) 電気陰性度
- b) 有効核電荷
- c) 格子エネルギー

問2 SF_4 分子では、硫黄原子の原子価殻に 10 個の電子があり、S-F 間の 4 つの共有電子対と 1 つの非共有電子対に使われる。このため、もっとも単純に考えるとこの分子の 5 つの電子対は三方両錐型構造(点群 D_{3h})をとる。以下の a) ～ c) に答えよ。解答には下に挙げた点群 D_{3h} の指標表を参照せよ。

- a) 非共有電子対はどの場所にあるときにもっとも安定となるか、図示せよ。また、そのときに SF_4 分子はどのように歪むか、説明せよ。
- b) SF_4 分子に歪がないと仮定して(点群 D_{3h})、5 つの電子対に対する可約表現の指標 Γ を求めよ。
- c) 上で求めた可約表現 Γ に点群 D_{3h} の各既約表現が何回含まれるか、決定せよ。

表 点群 D_{3h} の指標表

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1		
E'	2	-1	0	2	-1	0		(x, y) (x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1		
E''	2	-1	0	-2	1	0		(R_x, R_y) (xz, yz)

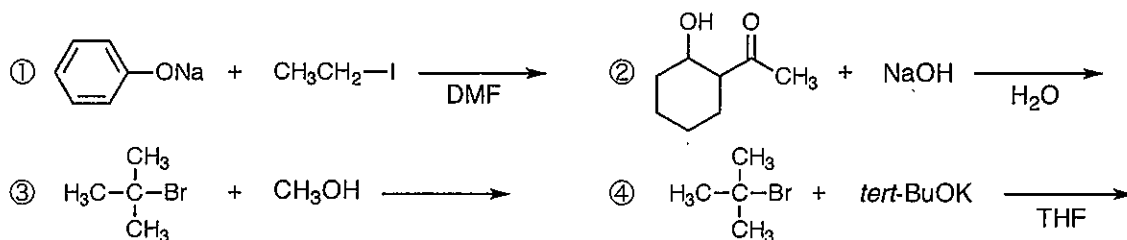
問3 Ni^{2+} イオンを含む水溶液にエチレンジアミン (以下、en と略記) を加えていくと、en の量が増えるにつれて、 Ni^{2+} と en のモル比 (Ni:en) が A) Ni:en = 1:1, B) Ni:en = 1:2, C) Ni:en = 1:3 の 6 配位八面体型の錯イオンが順次生成するものとする。このとき、以下の a) ～ c) に答えよ。

- a) en の構造式を描き、非共有電子対をもつ原子を○で囲め。
- b) 解答用紙の A) の図にならって、B), C) のそれぞれの錯イオンの構造を図示せよ。考えるすべての幾何異性体を示せ。光学異性体があるものはそれも示せ。ただし、en は、のように略記し、水分子は省略してよい。
- c) 上記のような調製方法の場合には、光学異性体は右旋光性のものと左旋光性のものが等量含まれる混合物となる。このような混合物を何と呼ぶか、答えよ。

3 有機化学

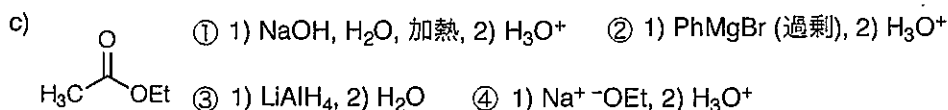
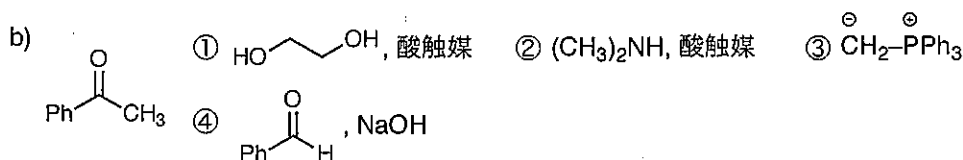
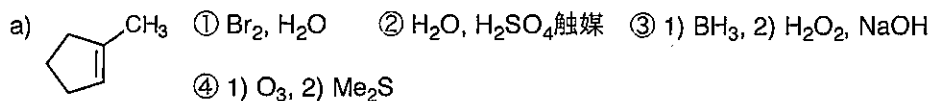
以下の問1～問3に答えよ。生成物は構造式で示せ。特に明記されていない限り反応は適切な溶媒中で行うものとする。

問1 次の反応①～④の生成物を予測し、各反応が S_N1 , S_N2 , E1, E2, E1cB のどの機構で進むか答えよ。

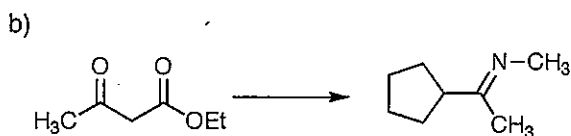
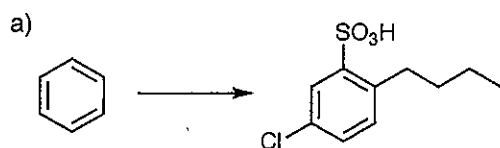


DMF: *N,N*-ジメチルホルムアミド, THF: テトラヒドロフラン

問2 a) 1-メチルシクロペンテン, b) アセトフェノンおよび c) 酢酸エチルにそれぞれ①～④の試薬を反応させた際の主生成物を示せ。必要ならば立体化学がわかるようにせよ。ただし、エナンチオマーが存在する場合はどちらか一方を示せばよい。また, a)～c) のそれぞれについて①～④の中から1つの反応を選び、その反応機構を電子の動きを表す曲がった矢印(巻矢印)を使って示せ。



問3 次の各変換を行うための適切な方法を反応式で示せ。ただし、合成に必要な有機化合物のうち炭素数が4個までのものについてはその合成法を示す必要はない。無機試薬は何を使用してもよい。



4 物理化学

以下の問 1～問 4 に答えよ。

問 1 熱力学第 1 法則 $\Delta U = q + w$ は、熱 q だけでなく仕事 w によっても物質の内部エネルギー U が変化することを示している。理想気体の U が w によって増減する原理を、分子運動と関連付けて説明せよ。

問 2 温度 -10°C (263.15 K)にある質量 1 g の過冷却水(液体)が氷(固体)に変化する過程について考える。圧力は 1 atm で一定とし、固体、液体、気体状態の熱容量はそれぞれ温度に対し不変であるとする。次の a)～c)に答えよ。

- この過程は発熱過程、吸熱過程のどちらかを答えよ。また、下の表にある融点(0°C)における水の比融解エンタルピー $\Delta_{\text{fus}}h$ 、液体状態の比定圧熱容量 $c_p(l)$ 、固体状態の比定圧熱容量 $c_p(s)$ を用い、その熱の大きさも答えよ。
- この過程での系のエントロピー変化 ΔS を求めよ。導出過程も示せ。
- この過程でのギブスエネルギー変化 ΔG を求めよ。また、その物理的意味について説明せよ。

表 1 atm における水の物性値

比定圧熱容量(固体)	$c_p(s)$	$2.10 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
比定圧熱容量(液体)	$c_p(l)$	$4.20 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
比定圧熱容量(気体)	$c_p(g)$	$1.86 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$
比融解エンタルピー	$\Delta_{\text{fus}}h$	0.334 kJ g^{-1}
比蒸発エンタルピー	$\Delta_{\text{vap}}h$	2.23 kJ g^{-1}
比体積(固体, 0°C)	$v(s, 273.15 \text{ K})$	$1.09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
比体積(液体, 0°C)	$v(l, 273.15 \text{ K})$	$1.00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$

問 3 直線上を動く質量 m の粒子について、粒子の動く範囲を $0 \leq x \leq a$ とすると、その波動関数は

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

となる。次の a), b)に答えよ。

- $n = 3$ のときの粒子の存在確率について、図を用いて説明せよ。
- ハミルトン演算子 $\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2}$ を用いて、粒子のエネルギー E_n を導出せよ。導出過程も示せ。

(物理化学の問題は次ページに続く)

問4 エチレンの非局在 π 分子オービタルの波動関数は、2つの炭素原子の $2p_z$ オービタルの一次結合 $\psi_\pi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$ で表される。この波動関数による永年行列式は次のように表される。

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

ここで $S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\tau$, $H_{ij} = \int \chi_i H \chi_j d\tau$ であり、 H はハミルトン演算子を示す。ヒュッケル分子軌道法では次の4つの仮定により、永年行列式を α , β , E で書き直すことができる。

仮定1: π 電子系のみを扱う。

仮定2: 重なり積分 S_{ij} は、 $i \neq j$ のとき 0, $i = j$ のとき 1 とする。

仮定3: どの炭素原子についてもクーロン積分は等しく、 α で表す。

仮定4: 隣接炭素原子間の共鳴積分は等しいと仮定し、 β で表す。

これについて、次のa), b) に答えよ。

a) 永年行列式を α , β , E のみを用いた形で書き表せ。

b) 永年行列式の解となる2つのエネルギー値を求めよ。計算過程も記せ。また、2つの値はそれぞれ結合性軌道と反結合性軌道のどちらに帰属されるかを答えよ。