

2023 年度 10 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 入学試験問題

2024 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

以下の問1と問2に答えよ。必要ならば次の数値を用いよ。

原子量：H 1.0; C 12.0; O 16.0; Na 23.0; Cl 35.5

問1 以下の文を読み、a) ~ c) に答えよ。

炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合物を含む粉末試料 2.000 g をコニカルビーカーにとり、少量の純水で完全に溶解させた。コニカルビーカー中の溶液を 100 mL メスフラスコに純水で洗い込みながら全て移した後に全量を 100 mL とした。100 mL メスフラスコ中の水溶液を 10 mL ホールピペットで分取した後、三角フラスコに移した。三角フラスコ中の水溶液にフェノールフタレインを添加した後、25 mL ビュレットを用いて 0.100 mol/L と標定された塩酸で滴定したところ、終点までに 6.25 mL を要した。続いて、メチルオレンジを三角フラスコに添加した。ビュレットの目盛りが 0.00 mL まで 0.100 mol/L の塩酸を入れた後、三角フラスコ中の水溶液に対して滴定を続けたところ、ビュレットの目盛りが図1の時点で終点となった。

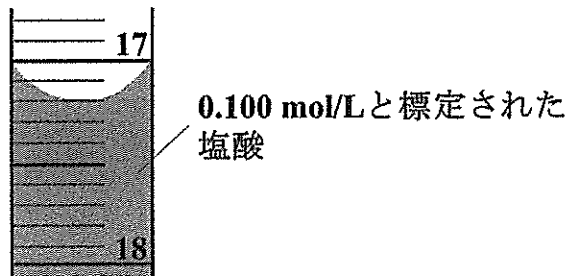


図1 メチルオレンジを指示薬として添加した後、終点となったときのビュレットの拡大図。

- 市販の塩酸の質量パーセント濃度は 37.5%、密度は 1.15 g/mL である。0.10 mol/L の塩酸 500 mL を調製するために必要な市販の塩酸の体積を答えよ。
- 図1のビュレットの目盛りから滴定量を正確に読み取り、答えよ。また、終点と当量点の違いについて答えよ。
- 粉末試料中の炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの質量パーセントをそれぞれ計算せよ。ただし、試料中に含まれる炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウム以外の成分は滴定には関与しないものとする。

問2 以下の文を読み、a) ~ c) に答えよ。

25 mL のメスフラスコに①10% 塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液を 1.0 mL 入れた。ここに、 5.0×10^{-4} mol/L の鉄 (Fe^{3+}) 標準溶液を 3.0 mL 加え、溶液の体積が約 10 mL となるように純水を加えた。この溶液を十分に振り混ぜ、15 分間静置した後、 1.0×10^{-2} mol/L の 1,10-フェナントロリン水溶液 2.0 mL と②0.5 mol/L の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 5.0 mL を加えた。続いて、25 mL メスフラスコの標線まで純水で満たした上で、よく振り混ぜた後に 30 分間静置することで鉄の 1,10-フェナントロリン錯体とし、発色させた。

分析化学の問題は次のページへ続く

- a) 下線部①で、塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液を加える理由を答えよ。
- b) 下線部②について、pHを3から5の範囲に調整する必要がある。理由を答えよ。
- c) 調製した溶液について、光路長1.0 cmの分光セルを用いて510 nmの単色光の透過率を測定したところ、透過率が19.1%であった。510 nmにおける鉄の1,10-フェナントロリン錯体のモル吸光係数を求めよ。

無機化学

2

以下の問1と問2に答えよ。

問1 以下の物質(1)～(5)について、解答用紙の空欄にあてはまる化学式、系統名、または慣用名を書け。

- (1) 苛性ソーダ (2) 硫酸カリウムアルミニウム十二水和物 (3) BaTiO_3
(4) フェロシアン化カリウム (5) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

問2 以下の文を読んで設問(1)から(5)に答えよ。

塩化ナトリウムと塩化銅(II)の混合水溶液がある。この水溶液 10 mL を水素イオン型陽イオン交換樹脂(Dowex 50W-X2)を詰めたガラスカラムに供給すると、カラム上部は青色を呈し、イオン交換吸着帯の形成が進んでいった。供給の最後にカラム上部に残った混合水溶液中のナトリウムイオンと銅イオンのすべてをイオン交換樹脂に固定するためにカラムの上部の溶液溜から水を送った。混合水溶液のすべてをカラムに送り、陽イオンのすべてをカラムに固定した後、カラム上部の液溜めから 0.02 mol/L の塩酸を溶離液として供給した。カラム下部からの流出液を 10 mL ごとに分取した。分取した溶液を水酸化ナトリウム溶液で滴定し水素イオンの濃度変化を測定した。分取し始めの流出液は、ほぼ水であったが、流出が進むと水素イオン濃度は上昇してやがて溶離液と同じ 0.02 mol/L となった。①さらに流出が進むと水素イオン濃度は低下し再び上昇して元の 0.02 mol/L に戻った。②この水素イオンの濃度変化からナトリウムイオンの溶離曲線を算出した。0.02 mol/L 塩酸での溶離の終了後も、イオン交換樹脂は青色を呈したままで、銅(II)イオンはイオン交換樹脂に固定されたままであった。続いて 0.2 mol/L の塩酸をカラムに供給し流出液を 10 mL ずつ分取し、各分取液にヨウ化カリウム溶液を加えた。流出の始めの分取液以外は③褐色を呈し沈殿を生じた。流出が進むと褐色は濃くなり、沈殿も増加した。さらに流出が進むと褐色は薄くなり沈殿も減少した。④褐色物質の濃度をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して銅(II)イオンの溶離曲線を算出した。なお、実際に滴定を行うにあたっては、分取液をあらかじめ pH 4 に調整する前処理を行ってから、ヨウ化カリウム溶液を加えた。

- (1) 下線部①のとき、流出した二つの成分を答えよ。
- (2) 下線部②のナトリウムイオンの溶出濃度の算出方法について説明せよ。
- (3) 下線部③の呈色を示した物質と沈殿の名称を答えよ。また、銅(II)イオンとヨウ化物イオンとの反応式を示せ。
- (4) 下線部④の褐色物質とチオ硫酸ナトリウムの反応の反応式を示せ。
- (5) チオ硫酸イオンの分子構造を図示せよ。二つの硫黄原子について、それぞれの酸化数を割り当てよ。

有機化学

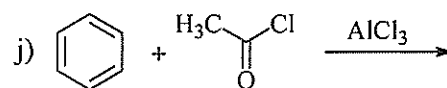
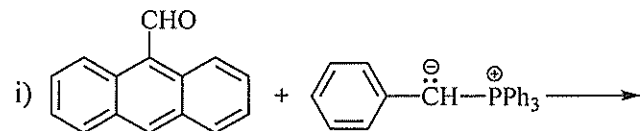
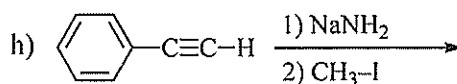
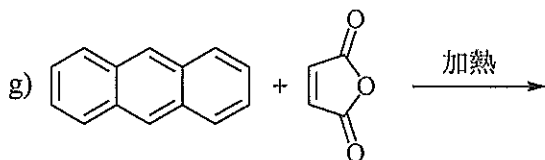
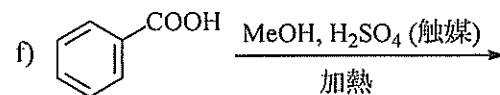
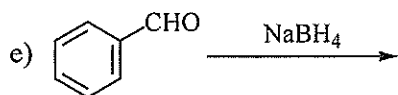
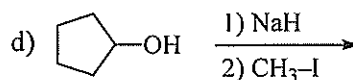
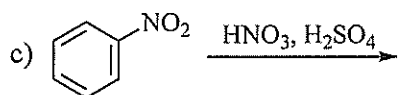
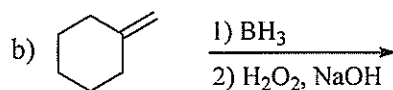
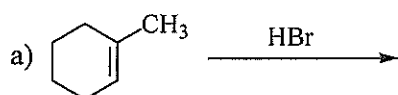
3

以下の問1～問4に答えよ。

問1 ブタンのC2-C3結合の回転によって生じる最も安定な立体配座と最も不安定な立体配座を、それぞれC2-C3結合の方向から眺めたNewman投影式を使って示せ。また、これらの立体配座のひずみエネルギー（単位 kJ/mol）をそれぞれ求めよ。ただし、アルカンの立体配座における各相互作用のエネルギー値は次のとおりである。

H···H 重なり形	4.0 kJ/mol	CH ₃ ···CH ₃ 重なり形	11.0 kJ/mol
H···CH ₃ 重なり形	6.0 kJ/mol	CH ₃ ···CH ₃ ゴーシェ形	3.8 kJ/mol

問2 次の a) ~ j) の反応の主生成物を構造式で示せ。必要ならば立体化学がわかるようにせよ。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。また、2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 問2のg)の反応において、Lewis酸触媒として塩化アルミニウム AlCl₃を加えると反応は速く進行する。この理由を説明せよ。

問4 シクロオクタテトラエン(右図)は芳香族性も反芳香族性も示さない。この理由を説明せよ。



物理化学

4

以下の問 1～問 4 に答えよ。

問 1 温度 300 K, 圧力 1 bar, 体積 20 dm³ のヘリウムガス(0.802 mol)を次の 3 つの条件で半分の体積 (10 dm³)まで圧縮することを考える。各過程における, 仕事 w , 熱 q , 系のエントロピー変化 ΔS はいくらになるか, 単位付きで答えよ。各過程は可逆的に進み, ヘリウムガスは単原子理想気体としてふるまうものとする。また, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, モル定容熱容量 $\bar{C}_V = 1.5 R$ であるとする。

- (1) 等温条件 (温度を 300 K に保って圧縮)
- (2) 定圧条件 (圧力を 1 bar に保って圧縮)
- (3) 断熱条件 (周囲と熱のやり取りが無い条件で圧縮)

問 2 一般に物質はある一定の圧力において, 沸点より高い温度では気体に, 沸点より低い温度では液体になる。これをギブズエネルギー G を用いて説明せよ。また, 圧力が高くなると沸点は上昇する。これを数式を用いて説明せよ。

問 3 ポテンシャルエネルギー $V(x) = 0$ の直線上を動く質量 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。 $n = 2$ の場合の波動関数 $\psi_2(x)$ について, 次の位置に対応した演算子 \hat{X} , 運動エネルギーに対応した演算子 \hat{K}_x を用いて, 位置と運動エネルギーの平均値 $\langle x \rangle$, $\langle K_x \rangle$ を算出せよ。導出過程も示せ。

$$\hat{X} = x, \quad \hat{K}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

必要に応じ, 下記の積分公式を用いてよい。

$$\int_0^{\alpha} \sin^2 \frac{n\pi x}{\alpha} dx = \frac{\alpha}{2} \quad \int_0^{\alpha} x \sin^2 \frac{n\pi x}{\alpha} dx = \frac{\alpha^2}{4}$$

問 4 反応 $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g})$ の反応速度式が, $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$ の濃度 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ について次のように 1 次であるとする。

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_2]$$

- (1) $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$, $\text{NO}(\text{g})$ の初期濃度をそれぞれ $[\text{N}_2\text{O}_2]_0$, $[\text{NO}]_0$ として, 時刻 t における $\text{N}_2\text{O}_2(\text{g})$, $\text{NO}(\text{g})$ の濃度 $[\text{N}_2\text{O}_2]$, $[\text{NO}]$ を数式で示せ。
- (2) $[\text{N}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{NO}]_0 = 0 \text{ mmol dm}^{-3}$ として, $[\text{N}_2\text{O}_2]$, $[\text{NO}]$ の時間変化のグラフの概形を示せ。