

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 化学ユニット

2025 年度（4 月入学） 一般選抜（第 II 期）

2024 年度（10 月入学） 一般選抜

試験問題

専門科目

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 難溶塩 AgCl の溶解平衡について、以下の a) ~ c)に答えよ。

- AgCl 飽和溶液に (1) $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ の AgNO_3 と (2) 0.1 mol dm^{-3} の KNO_3 をそれぞれ添加した場合、AgCl のモル溶解度はどのように変化するか。理由とともに述べよ。
- Ag^+ は、 NH_3 とアンミン錯体 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ と $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ を形成する。 NH_3 を AgCl の飽和溶液に加えた場合、AgCl のモル溶解度 S と NH_3 濃度 $[\text{NH}_3]$ の関係式を導け。ただし、AgCl の溶解度積を $K_{\text{sp, AgCl}}$ とし、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ と $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の逐次安定度定数をそれぞれ K_1 と K_2 とする。
- AgCl は過剰の Cl^- の存在下において、銀クロリド錯体 $\text{AgCl}(\text{aq})$, AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-} を生成する。溶液中に Cl^- の濃度が (1) $[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, (2) $[\text{Cl}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ と (3) $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ のときの AgCl のモル溶解度 (mol dm^{-3}) をそれぞれ計算せよ。ただし、 $\text{AgCl}(\text{aq})$, AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} と AgCl_4^{3-} の全安定度定数はそれぞれ $\log \beta_1 = 3.0$, $\log \beta_2 = 4.5$, $\log \beta_3 = 5.0$, $\log \beta_4 = 6.0$ とする。また、AgCl の溶解度積は $K_{\text{sp, AgCl}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$, イオン強度による影響を考慮しなくてよい。

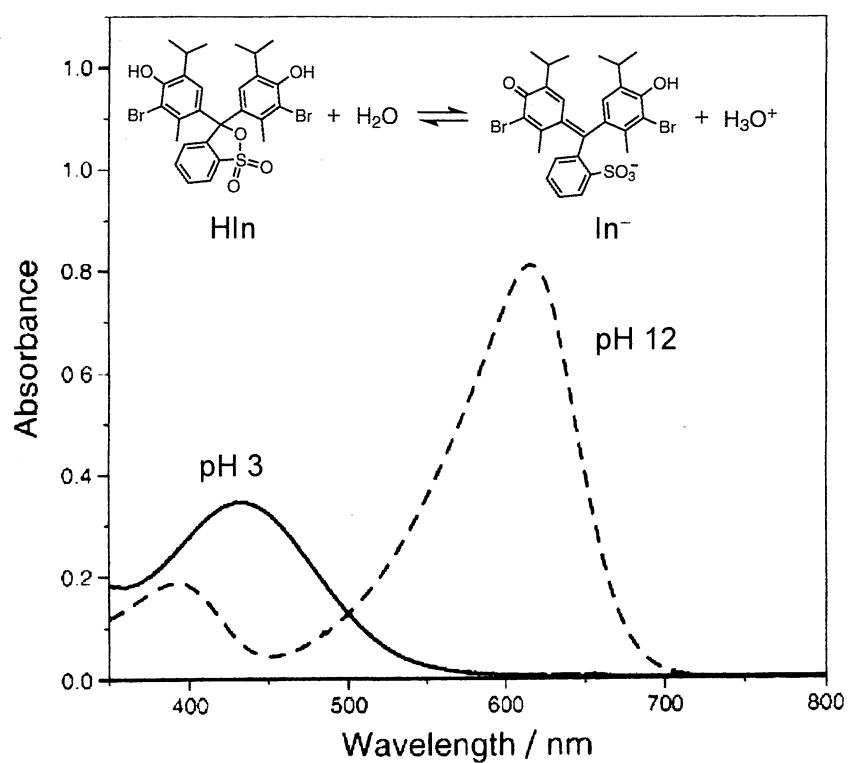
問2 ブロモチモールブルー (BTB) の溶液は、pH に応じて色が変わる。次のページの紫外可視吸収スペクトルに示すように、酸性条件では BTB が酸型 (HIn とする) の構造をとり、420 nm 付近に極大吸収を示す。一方、塩基性の条件下において BTB のプロトンが解離し、その共役塩基 (In^- とする) は 620 nm 付近に極大吸収を示す。これらの吸収スペクトルの違いを利用して、BTB は溶液の pH を視覚的に示すための指示薬として広く利用されている。BTB の酸解離定数 $\text{p}K_a$ を決定するために、種々の pH に調製した $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の BTB 水溶液の 620 nm における吸光度 A を測定したところ、下表のような結果が得られた。

pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A (620 nm)	0	0	0.041	0.10	0.41	0.72	0.76	0.82	0.82	0.82

以下の a) ~ e)に答えよ。

- BTB の酸型 (HIn) と塩基型 (In^-) の溶液はそれぞれ何色を呈するか答えよ。
- 620 nm における In^- のモル吸光係数を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、測定用セルの光路長を 1.0 cm とする。
- BTB の解離定数 K_a を用いて、620 nm における吸光度 A と pH の関係式を導け。
- 実験結果から $\text{p}K_a$ の値を示せ。
- pH 8 のときに、水溶液中 HIn と In^- の組成比 $[\text{HIn}] / [\text{In}^-]$ を求めよ。

(分析化学の問題は次ページに続く)



pH 3 と pH 12 におけるプロモチモールブルーの紫外可視吸収スペクトル。
 (データ出典 : E. Klotz, R. Doyle, E. Gross, B. Mattson, *J. Chem. Educ.* 88 (2011), pp. 637-639)

2 無機化学

以下の問 1～問 5 に答えよ。必要ならば、以下の数値を用いよ。

原子量 H:1.0, O:16.0, Na:23.0

問1 以下の語句を簡潔に説明せよ。

- 有効核電荷
- マーデルング定数

問2 フッ素分子 F_2 の分子軌道のエネルギー準位図の概略を書き、電子配置を示せ。さらに結合次数を求めよ。

問3 原子価殻電子対反発 (VSEPR) 則に基づいて、 BrF_3 分子の分子構造を予測し、非共有電子対の場所を含めて図示して簡潔に説明せよ。

問4 中心金属 M に 4 つの配位子 L が結合した正四面体型 (点群 T_d) の ML_4 錯体 (d 電子数: 4) について、以下の問 a)～d) に答えよ。解答には、以下の点群 T_d の指標表を用いよ。

- M-L 間の 4 つの σ 結合について可約表現の指標 Γ を求めよ。
- 上で求めた可約表現 Γ に点群 T_d の各既約表現が何回含まれるか、決定せよ。
- 上記 b) の結果をもとに、混成軌道の可能な組み合わせを 2 つ記せ。

表 点群 T_d の指標表

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)

- 結晶場理論に基づいて、 ML_4 錯体の可能な電子配置を準位図とともに描け。

問5 イオン交換の実験で約 0.02 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液がおよそ 500 mL 必要となった。50 wt% NaOH 水溶液からこの溶液を調製する手順を、使用する器具の名称とともに記せ。ただし、50 wt% NaOH 水溶液の密度は 1.52 g/mL であるとする。

3 有機化学

以下の問1～問4に答えよ。解答において化学構造を示すときは骨格構造式で示すこと。

問1 有機化合物の名称と物性に関する以下の問いに答えよ。

a) 以下の名称の化合物の化学構造式を書け。

(1) (S)-2-ブタノール (2) 4-メチル-3-ペンテン-2-オン (3) ブタン酸ペンチル

b) 以下に示した化合物の酸性度を高いものから低いものへと左から右に順に並べよ。

解答用紙には化合物名の前に付された丸数字を書くこと。

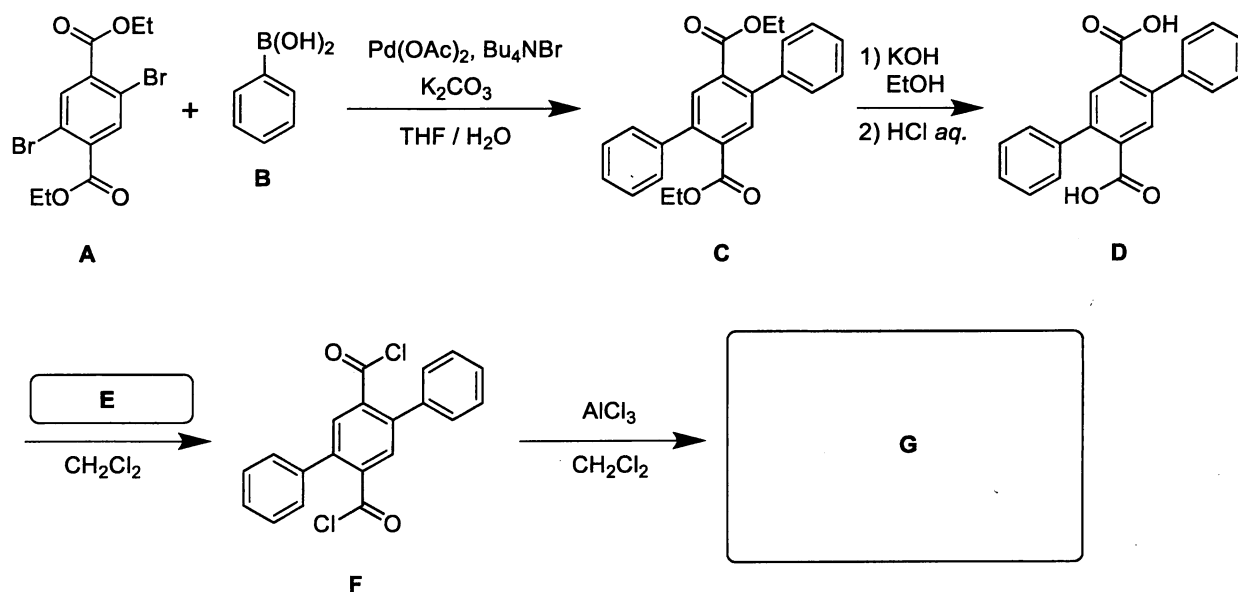
(1) ①シクロヘキサノール, ②フェノール, ③安息香酸

(2) ①エタノール, ②2,2,2-トリフルオロエタノール, ③2-プロパノール

(3) ①アセトン, ②2,4-ペンタンジオン, ③エタノール

c) アルキルアミン(RNH_2 , $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)の沸点は対応するアルカン(RH)よりも高く, 対応するアルコール(ROH)よりも低い。理由を説明せよ。

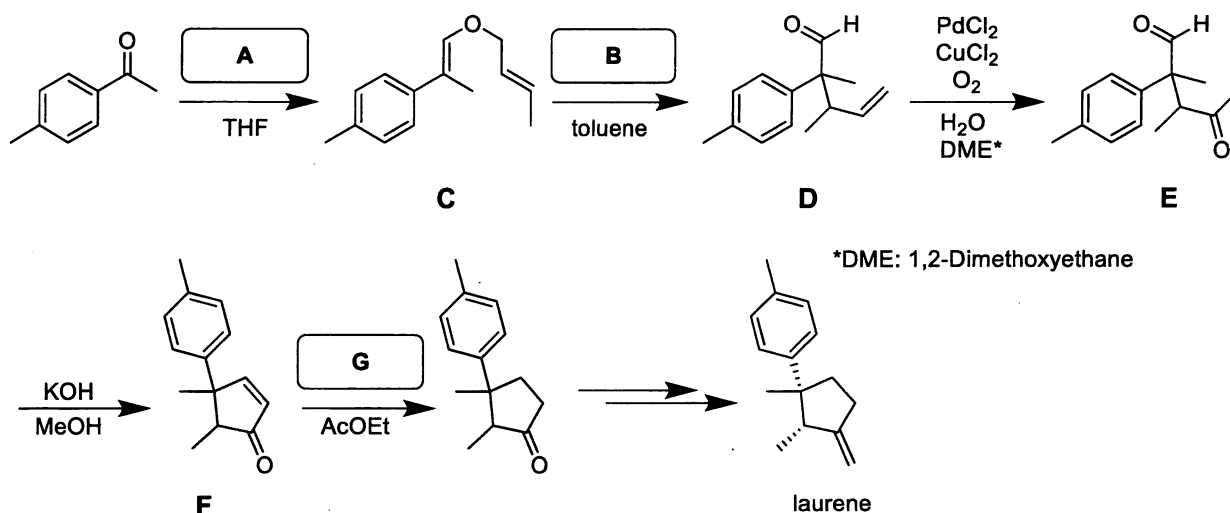
問2 以下に示す合成に関する問いに答えよ。



- 出発物 **A** を *p*-キシレン(1,4-ジメチルベンゼン)から合成する方法を反応式で示せ。
試薬は何を使用してもよい。
- 化合物 **C** から **D** に至る反応機構を示せ。
- 空欄 **E** に適した試薬を書け。
- 空欄 **G** に適した構造を書け。

(有機化学の問題は次ページに続く)

問3 以下に示す天然物 laurene の合成に関する問いに答えよ。



- 空欄 **A** に該当するリンイリドの構造を書け。
- 化合物 **C** から **D** に至る反応は、[3,3]シグマトロピー転位の一種である Claisen 転位反応である。この反応に関与する電子対の数を書け。空欄 **B** に該当する適切な反応条件を「光照射」「加熱」から選択し、解答せよ。
- 化合物 **E** から **F** に至る反応機構を示せ。
- 空欄 **G** に該当する必要な物質を全て書け。

問4 以下のスペクトルを与える炭素、水素、酸素からなる有機化合物の構造を示せ。MS で示されているイオンピークは主たる同位体のみから構成され、電荷 z が 1 のイオンを観測したものとする。

^1H NMR: δ 7.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 3.88 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).

^{13}C NMR: δ 167.1, 143.4, 129.5, 129.0, 127.3, 51.8, 21.5.

IR: 3030, 1740, 1620, 1460 cm^{-1} .

MS(EI): $m/z = 150(\text{M}^+)$, 119, 91.

4 物理化学

以下の問 1～問 3 に答えよ。

問 1 次の 3 種のガス、アルゴン(Ar)、窒素(N₂)、メタン(CH₄)について、次の物性値を比べた場合の大小を例にならって大きい順に示せ。ほぼ同じ値になる場合は = で示せ。

物性値		大小
例) モル質量	M	Ar > N ₂ > CH ₄
a) 300 K, 1 atm における平均速度	$\langle u \rangle$	
b) 300 K, 1 atm における平均並進運動エネルギー	$\langle \varepsilon_{\text{trans}} \rangle$	
c) 300 K, 1 atm における定圧モル熱容量	$\bar{C}_P$	

問 2 水の a) モルエンタルピー $\bar{H}$, b) モルエントロピー $\bar{S}$, c) モルギブズエネルギー $\bar{G}$ について、圧力を 1 atm 一定として、温度を 25 °C から 125 °C まで上昇させたときの、①値の変化 (単位付きの数値), ②温度依存性の概形のグラフ, および③グラフからわかること, をそれぞれ示せ。

各相の熱容量, および液体の体積は温度に依らず一定であるとする。①の算出には表の値を用い, 計算過程も示せ。

表 1 atm における水の熱力学パラメータ

モル質量	18.02	g mol ⁻¹
融点	273.15	K (0 °C)
沸点	373.15	K (100 °C)
モル融解エンタルピー	6.01	kJ mol ⁻¹
モル蒸発エンタルピー	40.2	kJ mol ⁻¹
モル体積(固体)	19.6	cm ³ mol ⁻¹
モル体積(液体)	18.8	cm ³ mol ⁻¹
モル体積(気体, 125 °C)	32.7	dm ³ mol ⁻¹
定圧モル熱容量(固体)	37.7	J K ⁻¹ mol ⁻¹
定圧モル熱容量(液体)	75.4	J K ⁻¹ mol ⁻¹
定圧モル熱容量(気体)	33.6	J K ⁻¹ mol ⁻¹
標準モルエントロピー(25 °C)	69.9	J K ⁻¹ mol ⁻¹

(物理化学の問題は次ページに続く)

問3 二原子分子の振動運動を表すために調和振動子近似が使われる。

調和振動子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi \quad (1)$$

と書かれる。 E は粒子の全エネルギー, μ は換算質量, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h はプランク定数, x は

つり合いの位置を 0 とした粒子の位置, k は力の定数(ばね定数)である。

この方程式には, 量子数 n ($n = 0, 1, 2, \dots$) で E の低いものから順に番号付けられる解 $\psi_n(x)$ が存在することが知られており, 最も E が低い解は 次の $\psi_0(x)$ である。

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right) \quad \left(\text{ただし } \alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2)$$

以下の a) ~ c) に答えよ。

- a) 調和振動子において, 次の式で表される ν にはどのような意味があるか, ①古典的な物理モデルの場合 と, ②量子的な物理モデルの場合 に分けて, 説明せよ。

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

- b) 式(1)と式(2)を使って, $\psi_0(x)$ の 全エネルギー E を求めよ。導出過程も示せ。

- c) $\psi_0(x)$ から得られる粒子の存在確率の概形を横軸を x とした図で示せ。波動関数 $\psi_0(x)$ で示される描像は, 古典的なモデルの場合と比較してどのような特徴があるか説明せよ。