

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

2026年度（4月入学）一般選抜（第Ⅱ期）

2025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 溶存酸素の定量に関して、以下の a) と b) に答えよ。

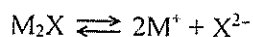
a) 次の文章を読み、空欄 [ア] から [キ] に適切な反応式または語句を記入せよ。

海水や河川水などの溶存酸素 (dissolved oxygen, DO) は、水質評価において重要な指標であり、その含有量はウインクラー (Winkler) 法によって定量されることが多い。この方法では、まず試料水に硫酸マンガン(II) を含む水酸化ナトリウム水溶液を加え、水酸化マンガン(II) の白色沈殿を形成させる。このとき、試料水中に DO が存在すれば、[ア] の酸化反応により水酸化マンガン(II) は酸化されて褐色の [イ] の沈殿へと変化する。これを DO の「固定」という。その後、この溶液にヨウ化カリウム水溶液と [ウ] を加えると、反応式 [エ] のように褐色の沈殿は溶解してヨウ素を遊離する。遊離したヨウ素は、チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定することによって定量され、間接的に DO の含有量を求めることができる。この滴定の反応式は [オ] で示され、デンプン指示薬を用いる場合、終点の前後における溶液の色は [カ] から [キ] へ変化する。

b) ある河川水試料 200 cm³ を酸素ビンに採り、一定量の硫酸マンガン(II) を含む水酸化ナトリウム水溶液をビンの底に静かに加えて DO を固定した後、過剰のヨウ化カリウムを含む硫酸酸性溶液を加えてヨウ素を遊離させた。遊離したヨウ素を 0.0250 mol/dm³ チオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定したところ、終点まで 5.00 cm³ を要した。この試料水中の DO の含有量 (mg/dm³) を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、酸素原子のモル質量は 16.0 g/mol とする。

問 2 難溶塩 M₂X の溶解平衡について、以下の a) ~ c) に答えよ。ただし、M₂X のモル質量は 300 g/mol とする。

a) M₂X は純水中で解離し、次式のような平衡状態にある。



M₂X は水 1.00 dm³ に最大 24.0 mg 溶解した。この難溶性塩の溶解度積 K_{sp} を有効数字 3 桁で求めよ。

b) a) の溶液に 0.0010 mol/dm³ の金属イオン M⁺ を添加した場合、M₂X のモル溶解度 S (mol/dm³) はどのように変化するか。有効数字 3 桁で求めよ。イオン強度の影響は無視してよい。

c) a) の溶液中にアンモニアを加えると、M⁺ は NH₃ とアンミン錯体 M(NH₃)⁺、M(NH₃)₂⁺ を生成し、次のような平衡が成立する。



このとき、M₂X のモル溶解度 S とアンモニア濃度 [NH₃] の関係式を誘導せよ。解答は K_{sp} 、 K_1 、 K_2 、および [NH₃] を用いて表すこと。

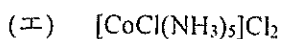
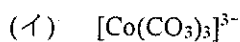
2 無機化学

以下の問 1 に答えよ。

問 1 次の文を読んで, a) ~ f) に答えよ。

プルプレオ塩とよばれた歴史的コバルト錯塩の $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ は, 炭酸イオンが配位した錯体を合成の出発とし, これに試薬を加え, 配位子を順々に変えてゆくと合成できる。

a) 以下に示す単塩と錯イオンおよび錯塩の系統名を書け。



b) 前問の(ウ)の錯体には幾何異性体がある。(ウ)とその異性体の構造をそれぞれ図示せよ。

c) 前出(エ)の錯塩は, この錯イオンの存在する溶液に濃塩酸を加えると直ちに沈殿する。このコバルト原子に配位したアンモニアは濃塩酸を加えても, すぐに脱離せず, アンモニウムイオンにならないことを特徴とする。配位子が直ちに脱離・置換されにくい錯体の仲間を一般に何というか答えよ。

d) 前出(エ)の錯体の塩素を定量分析するにはどうすればよいか。水酸化ナトリウム, 硝酸, 硝酸銀, クロム酸カリウムなどの試薬, 万能 pH 試験紙, およびガラス器具を使って, 化学分析する方法を述べよ。

e) 前出(エ)の化学式によれば, コバルトに直接配位する塩素とコバルト錯体の外圏に結合する塩素がある。H 型陽イオン交換樹脂を使って, 外圏塩素を定量分析する方法を述べよ。

f) 市販の硝酸コバルト(II)には, 通常, ニッケルがわずかに含まれている。この市販試薬から $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ を合成してニッケルを除き, 純粋な硝酸コバルト(II)を得る方法を述べよ。

3 有機化学

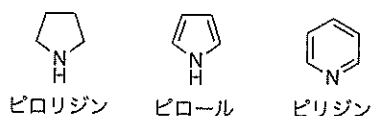
以下の問1～問4に答えよ。解答において化学構造を示すときは骨格構造式で示すこと。

問1 有機化合物の構造と物性について、以下のa)～c)に答えよ。

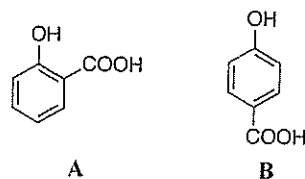
a) 以下の名称の化合物の化学構造式を示せ。

(1) プロピオン酸エチル (2) 1,2-ジクロロエタン (3) 2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオン

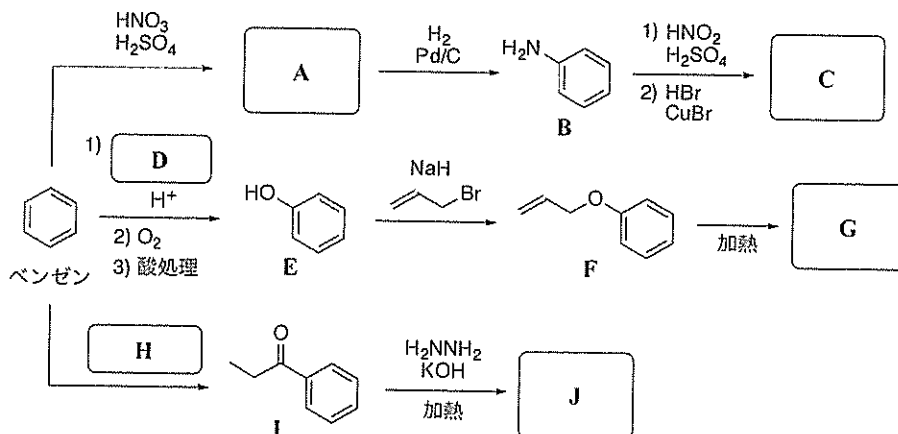
b) 以下に示した化合物を、塩基性度の高いものから低いものへと左から右に順番に並べよ。また、そのようになる理由を簡潔に述べよ。



c) 以下に示した化合物 A および B を比較したとき、どちらが高い融点を示すか。理由とともに答えよ。



問2 以下に示す、ベンゼンを出発物質とする種々の反応について、以下のa)～c)に答えよ。



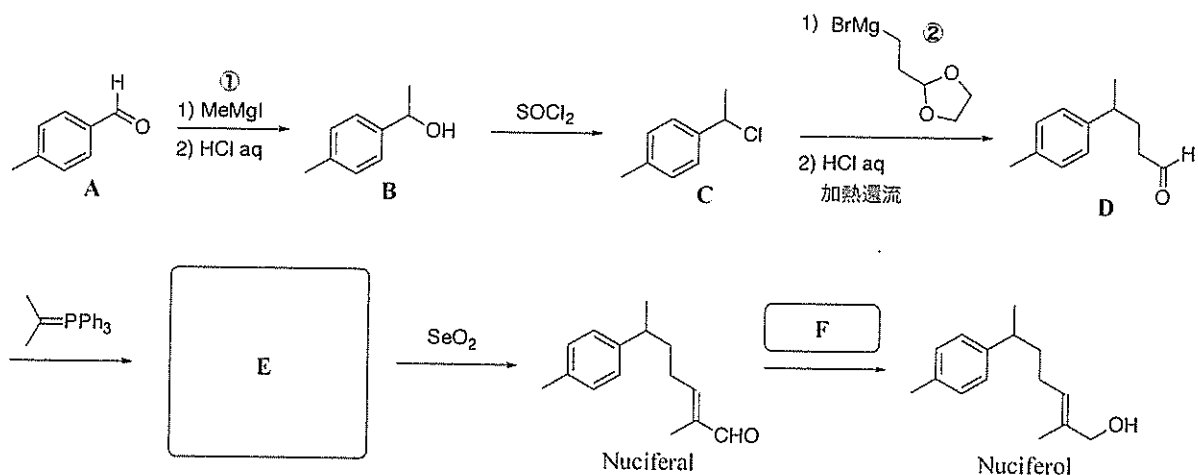
a) A の構造、ならびにその生成機構を示せ。

b) D および H に適切な試薬を答えよ。ただし、試薬は1種類とは限らない。

c) C, G, および J の構造を示せ。

(有機化学の問題は次ページに続く)

問3 薬用植物であるカヤの葉が含む Nuciferal および Nuciferol の合成経路を、以下に示す。この合成について、以下の a)~e)に答えよ。



- A から B, および C から D の合成において用いる, ①および②のような有機マグネシウム試薬を一般に何というか答えよ。
- C から D の合成の反応機構を示せ。
- E の構造を示せ。また, D から E の合成に用いる反応の名称を答えよ。
- Nuciferal から Nuciferol の合成に適切な試薬 F を1つ答えよ。なお, 試薬 F を加えたのち, 水を加えて適切な反応処理を行うものとする。
- Nuciferol には不斉炭素およびアルケンに由来する複数の構造異性体が存在する。そのうちの1つである (*S,Z*)-Nuciferol の構造を, 立体化学がわかるように示せ。

問4 以下の(1)および(2)に示す分子変換の反応式を示せ。合成の工程数に制限はないものとする。その際, 用いる試薬, 必要な反応条件, 中間体の構造を明記すること。反応機構は示さなくてよい。



4 物理化学

以下の問1と問2に答えよ。

問1 長さ L の直線上を動く質量 m の粒子について考える。 $0 < x < L$ の範囲のポテンシャルエネルギー $V(x)$ は 0 であり, $x \leq 0$ および $x \geq L$ で $V(x)$ は無限大である。ハミルトン演算子を $\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2}$ として, 次の a) ~ d) に答えよ。ここで h はプランク定数である。

- a) $0 < x < L$ の範囲における粒子のシュレディンガー方程式を, 与えられたハミルトン演算子を用いて示せ。ただし, 波動関数を $\psi(x)$, エネルギーを E とせよ。
- b) a) の方程式の一般解は $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$ で与えられる。ただし, A, B は任意の定数である。境界条件と規格化により粒子の波動関数 $\psi_n(x)$ を導出せよ。必要に応じ積分公式

$$\int_0^{\alpha} \sin^2 \frac{n\pi x}{\alpha} dx = \frac{\alpha}{2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

を使用せよ。

- c) 波動関数 $\psi_n(x)$ に対応する, 粒子のエネルギー E_n を物理定数と n, L のみを用いた数式で示せ。導出過程も示せ。
- d) 直線上を動く粒子を $n = 1$ から $n = 2$ の状態に励起するのに要する電磁波のエネルギー ΔE , 振動数 ν および波長 λ を導出するための数式をそれぞれ示せ。さらに $L = 1.0 \text{ nm}$ で粒子を電子とすると, $\Delta E, \nu, \lambda$ の値を単位付きの数値として示せ。ただし, プランク定数, 電子の質量および光の速度 c はそれぞれ $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。

(物理化学の問題は次ページに続く)

問2 純物質で互いに平衡にある二相について、蒸気圧 P と温度 T の関係には以下のクラウジウス・クラペイロン式が成り立つ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T\Delta_{\text{trs}}V}$$

ここで、 $\Delta_{\text{trs}}H$ および $\Delta_{\text{trs}}V$ はそれぞれ相転移に伴う 1 mol 当たりのエンタルピーおよび体積の変化である。次の a) ~ c) に答えよ。なお、液体や固体のモル体積は蒸気のもる体積と比べて非常に小さいとしてよい。

- a) クラウジウス・クラペイロン式を用いて、気 - 液相平衡において以下の式が成り立つことを示せ。

$$P_2 = P_1 \exp\left\{-\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right\}$$

ここで、 P_1 、 P_2 はそれぞれ温度(K)が T_1 、 T_2 のときの蒸気圧(Pa)であり、 $\Delta_{\text{vap}}H$ は 1 mol 当たりの蒸発エンタルピーで、温度によらず一定とする。また、蒸気は理想気体として振る舞うものとする。

- b) 気 - 液相平衡にある n -ブタンの各温度における蒸気圧は、以下の表のとおりである。a) の式を用いて n -ブタンの $\Delta_{\text{vap}}H$ を計算し、単位付きの数値として示せ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

温度/K	195.4	272.7
蒸気圧/kPa	1.333	101.3

- c) 固相 - 気相 - 液相が平衡状態で存在する三重点において、気 - 固曲線の勾配は気 - 液曲線の勾配より大きくなる。この理由をクラウジウス・クラペイロン式と関連付けて説明せよ。