

2020 年度

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

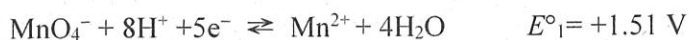
1. 解答用紙には受験番号のみを記入し, 氏名は書かないこと。
2. 解答は指定された解答用紙に記入すること。
3. 貸与した電卓を用いてもよい。電卓に不具合がある場合は, 直ちに監督者に申し出ること。

分析化学

1

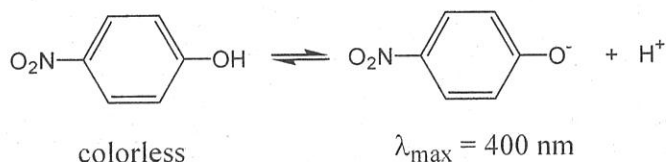
問1 と問2 に答えよ。

問1 0.0200 mol dm⁻³ の過マンガン酸カリウム (KMnO₄) 標準溶液を用いて、鉄 (Fe²⁺) を含む水溶液を滴定した。次の a)~e) に答えよ。ただし、MnO₄⁻/Mn²⁺ および Fe³⁺/Fe²⁺ の半電池反応は次のとおりであり、E° は標準酸化還元電位とする。

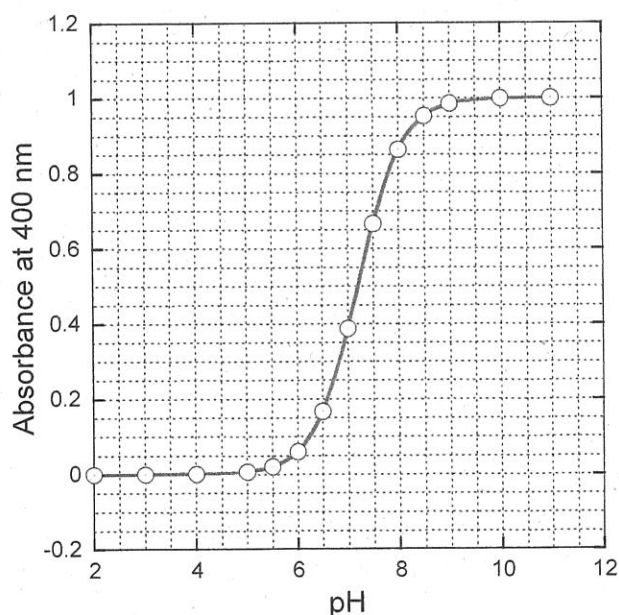


- この酸化還元滴定の反応式を示せ。
- MnO₄⁻/Mn²⁺ および Fe³⁺/Fe²⁺ の半電池反応の電極電位 E₁ と E₂ をネルンスト式でそれぞれ示せ。ただし、温度は 25°C、気体定数 R = 8.31 J mol⁻¹ K⁻¹、ファラデー定数 F = 96500 C mol⁻¹ とする。
- a) の反応の平衡状態において、平衡定数 K と、E°₁ および E°₂ の関係を式で示し、平衡定数 K の値を求めよ。
- 硫酸酸性条件下で滴定したところ、終点までに KMnO₄ 溶液 15.0 cm³ を要した。溶液に含まれる Fe²⁺ の物質質量(mol) を求めよ。
- この滴定が硫酸酸性の条件下で行われる理由を述べよ。

問2 p-ニトロフェノールは弱酸であり、水溶液の中で以下のように電離する。



酸型の p-ニトロフェノール (HL とする) は無色であるが、その共役塩基であるフェノレートイオン (L⁻ とする) は 400 nm 付近に極大吸収を示す。HL の酸解離定数 pK_a を決定するために、異なる pH の条件下において 1.0 × 10⁻⁴ mol dm⁻³ の HL の紫外可視吸収スペクトルを測定した。右図には、L⁻ の極大吸収波長 (400 nm) における吸光度と pH の関係を示す。



問題は次のページに続く

- a) フェノレートイオン L^- はどんな色を呈するか答えよ。
- b) 分析濃度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ である HL 水溶液について、HL と L^- の平衡濃度を物質収支 (Mass balance) の式で示せ。
- c) HL の酸解離定数 K_a を用いて、400 nm における吸光度 A と pH の関係式を誘導せよ。
- d) 実験結果から pK_a の値を求めよ。
- e) 400 nm における *p*-ニトロフェノレート L^- のモル吸光係数 (ϵ_L) 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。

無機化学

2

以下の問1～問5に答えよ。必要ならば次の数値を用いよ。

原子量 : H 1.008; N 14.007; Br 79.904; Co 58.933

ある錯塩 X を化学分析したところ、次のように質量パーセントの値が得られた。

表 1. 化学分析値

コバルト(Co)	アンモニア(NH ₃)	臭素(Br, 内圏)	臭素(Br, 外圏)
15.36%	22.19%	20.82%	41.63%

- 問1 この錯塩 X を 1000.0 mg はかり取ったとする。含まれているコバルト、アンモニア、臭素(内圏)、臭素(外圏)の各成分の量を mmol の単位で算出し、モル分率を求めよ。
- 問2 この錯塩 X の化学式を示せ。
- 問3 この錯塩 X の名称を示せ。
- 問4 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ イオンには二種類の異性体がある。それぞれの異性体を図示し、それぞれの名称を示せ。
- 問5 八面体型コバルト(II)錯体の多くは高スピンをとる。一方、八面体型コバルト(III)錯体の多くは低スピンをとる。それぞれの錯体について、電子がコバルト原子の d 軌道エネルギー準位を占有する仕方を図示せよ。コバルト原子の電子配置は $[\text{Ar}]4s^23d^7$ である。

有機化学

3

問1～問4に答えよ。

問1 以下の a) と b) に答えよ。

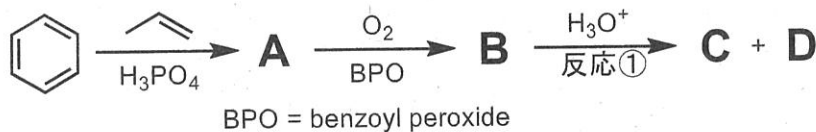
- 分子量 106 の炭化水素 X の分子式を求めよ。また計算過程も示せ。
- 分光学的手法により、炭化水素 X は環構造を有する交差共役系化合物であることが明らかとなった。炭化水素 X として考えられる構造を 2 つ示せ。ただし、位置異性体を解答とすることは不可とする。

問2 次の文を読んで、a) ～ c) に答えよ。

メタノール中、等モルの臭素と 1,3-ブタジエンを反応させると化合物 X と Y の混合物が生成するが、反応温度が低温の場合、化合物 X が主生成物となるのに対し、高温では化合物 Y が主生成物となる。

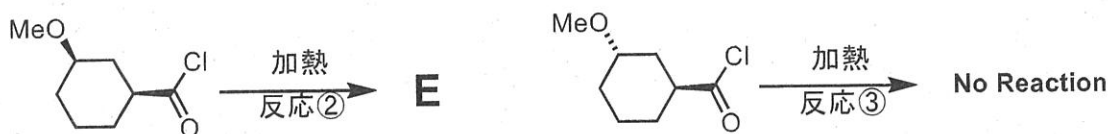
- 化合物 X と Y の構造式を示せ。
- 化合物 X と Y が生成する反応機構を中間体の構造を明確にして示せ。
- なぜ反応温度の違いによって主生成物が異なるのか、理由を示せ。

問3 以下の a) と b) に答えよ。



- 化合物 A～D の構造式を示せ。ただし、化合物 C と D の解答は順不同である。
- 反応①の反応機構を示せ。

問4 以下に示した反応②と③について、a) と b) に答えよ。



- 反応②の反応機構を化合物 E の構造式とともに示せ。
- 反応③はなぜ進行しないのか、理由を示せ。

物理化学

4

以下の問 1~問 4 に答えよ。ただし必要であれば 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, プロトンの電荷 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

問1 クロムの仕事関数が 4.40 eV と与えられているとき, 波長 200 nm の紫外線で照射されたクロム表面から飛び出す電子の運動エネルギーを計算せよ。計算過程も示せ。

問2 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。次の問 a) と b) に答えよ。

a) 量子数 $n = 1, 2, 3$ の時の粒子の存在確率密度について, 図を用いて説明せよ。

b) ハミルトン演算子 $\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2}$ 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。

問3 圧力 1 atm 一定の条件における $200 \sim 400 \text{ K}$ の範囲の, 水のモルエントロピー \bar{S} , モルエンタルピー \bar{H} , モルギブスエネルギー \bar{G} の温度依存性のグラフの概形を示せ。

問4 熱機関の効率 $\eta = \frac{|w|}{q_h}$ ($|w|$: 熱機関がした仕事, q_h : 熱機関が高温熱源から受け取った熱)の最大値は, 高温熱源の温度を T_h , 低温熱源の温度を T_c として,

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

と表される。熱力学第 1 法則, 第 2 法則から, この式を導出せよ。