

2020 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

2021 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

問 1 と問 2 に答えよ。すべての溶液中の化学種の活量係数は 1 とする。

問 1 ①過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) 水溶液の濃度を正確に決定するため、シュウ酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 標準溶液を用いて酸化還元滴定を行った。0.0400 mol/L のシュウ酸水溶液 10.00 mL をコニカルビーカーにはかり取り、そこへ 2.00 mol/L の硫酸を 10.00 mL 加えて酸性とした。この溶液を  $70^\circ\text{C}$  に温め、そこに過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットからゆっくり滴下したところ、②8.00 mL 滴下した時点で終点となった。以下の a) ~ c) に答えよ。

a) 下線部①の操作を行う必要性を記せ。

b) 下線部②について、以下のア~ウに答えよ。

ア この滴定の酸化還元反応式を示せ。また、終点における溶液の色の変化を答えよ。

イ 過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を答えよ。ただし、当量点と終点の滴定誤差は無視できるものとする。

ウ 塩酸酸性の場合では過マンガン酸カリウム水溶液の滴下量は 8.00 mL よりも多くなるか少なくなるか、理由とともに答えよ。

c) 0.100 mol/L の  $\text{Fe}^{2+}$  を含む 10.00 mL の水溶液を硫酸酸性にした後、上記 b) のイで求めた濃度の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて滴定した。この滴定の当量点の電極電位を答えよ。 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  の半電池反応は以下の式で示され、 $E^\circ$  は標準電極電位である。ただし、温度は  $25.0^\circ\text{C}$ 、気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J}/(\text{mol K})$ 、ファラデー定数  $F$  は  $96500 \text{ C}/\text{mol}$  とする。



また、滴定中の水素イオン濃度は 1.00 mol/L で一定であるものとする。

問 2 以下の文を読み、a) と b) に答えよ。

25 mL のメスフラスコに 10% 塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液を 1.00 mL 入れた。ここに、 $5.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  の鉄 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 標準溶液を 2.00 mL 加え、さらに全量が約 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、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  の 1,10-フェナントロリン水溶液 2.00 mL と①0.500 mol/L の酢酸緩衝液 5.00 mL を加えた。続いて、メスフラスコの標線まで純水で満たし、よく振り混ぜた後に 30 分間静置した。②調製した溶液の一部を分光セルに移し、分光光度計で吸収スペクトルを測定した。

a) 下線部①の緩衝液を調製するため、0.500 mol/L の酢酸水溶液 50.0 mL と 0.500 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液 30.0 mL を混合した。この緩衝液の pH を答えよ。ただし、酢酸の酸解離定数  $K_a$  を  $1.75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、水のイオン積  $K_w$  を  $1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  とする。

b) 下線部②の溶液について、光路長 0.500 cm のセルで 510 nm の光の透過率を測定した。ブランク試料を対照としたところ、調製した試料の透過率が 52.5%であった。鉄の 1,10-フェナントロリン錯体のモル吸光係数を単位とともに答えよ。

# 無機化学

2

問 1～問 5 に答えよ。

問 1 塩化水素 HCl の双極子モーメントと結合距離はそれぞれ、 $1.03 \text{ D}$  と  $1.27 \times 10^{-10} \text{ m}$  である。電気素量を  $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$  として、結合のイオン性は何%か、計算過程とともに示せ。ただし、 $1 \text{ D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C m}$  である。

問 2 酸素  $\text{O}_2$  について、以下の a) と b) に答えよ。

- a) 原子価結合法の考え方に基づいて、 $\text{O}_2$  の結合を説明せよ。
- b) 分子軌道法の考え方に基づいて、 $\text{O}_2$  の結合を説明し、分子軌道法が優れている点を挙げよ。

問 3 塩化マグネシウム  $\text{MgCl}_2$  の格子エネルギーを計算するためのボルン・ハーバーサイクルを図示し、必要な物理量の名称をすべて書き入れよ。

問 4 五フッ化リン  $\text{PF}_5$  について、以下の a) と b) に答えよ。

- a) 原子価殻電子対反発 (VSEPR) 則に基づいて、分子の形を予測せよ。
- b) 上記 a) で予測した形の点群を記せ。

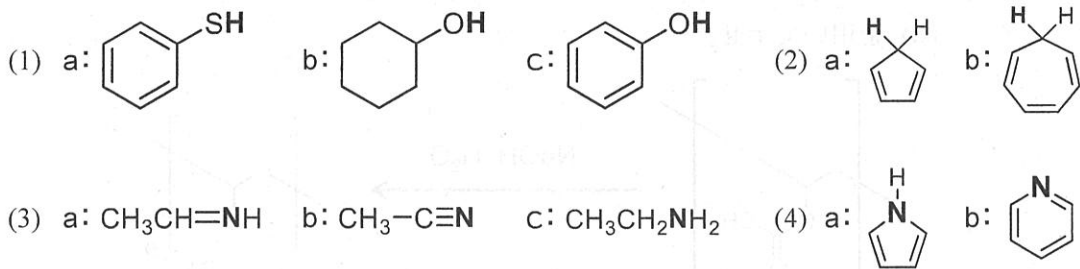
問 5 3 価のコバルトにいくつかのアンモニアと塩化物イオンが結合した錯体のモル比が、 $\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl} = 1 : 4 : 3$  であったとして、以下の a)～c) に答えよ。

- a) この錯体を含む水溶液に  $\text{AgNO}_3$  水溶液を滴下したときに  $\text{AgCl}$  として沈殿するなど、 $\text{Co}$  との結合が弱い  $\text{Cl}$  は 3 つのうち、いくつあるか答えよ。
- b) ウェルナーの配位説をもとに、錯体の構造を描き、簡単に説明せよ。
- c) 幾何異性体を全て描き、その略称を記せ。ただし、上記 a) の外れやすい  $\text{Cl}$  は考慮しなくてよい。

# 有機化学

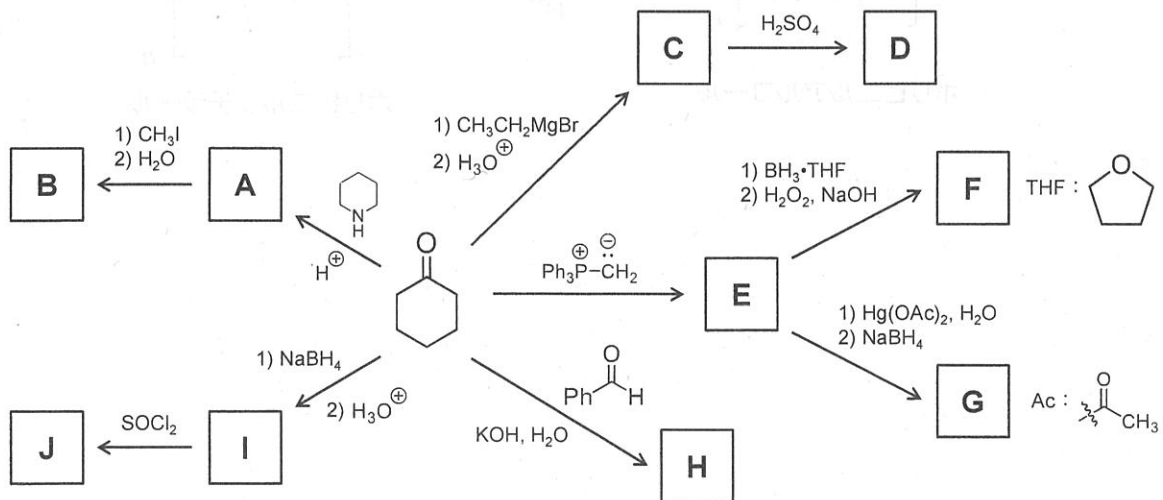
**3** 問1～問4に答えよ。ただし、Ph: フェニル基とする。また、特に明記されていない限り反応は適切な溶媒中で行うものとする。

問1 以下に示した(1)～(4)の化合物の各組において、太字で示した水素原子の酸性度、または太字で示した窒素原子の塩基性度について低いものから高いものへと左から右に順に記号を並べよ。また、そのような順番になる理由を簡潔に説明せよ。



問2 *trans*-1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサンをナトリウムエトキシドのような強塩基で処理するとE2型の脱離反応が位置選択的に進行して3-メチルシクロヘキセンを与える。この実験事実をシクロヘキサン環の立体化学を用いて説明せよ。

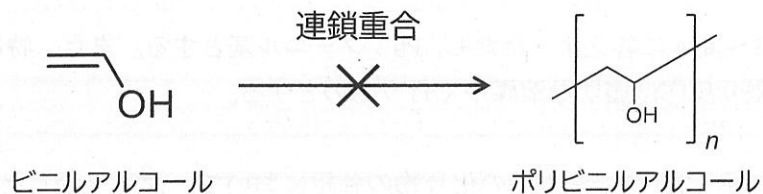
問3 以下に示したシクロヘキサノンの種々の反応で期待される主な生成物A～Jを示せ。生成物は適切な反応処理が行われた後の構造式で示すこと。



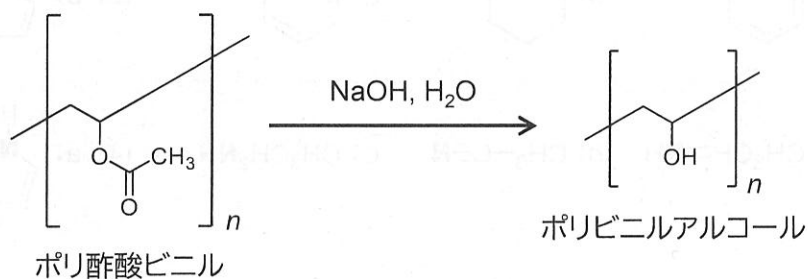
有機化学の問題は裏面に続く

問4 ポリビニルアルコールについて以下の(1)～(3)に答えよ。

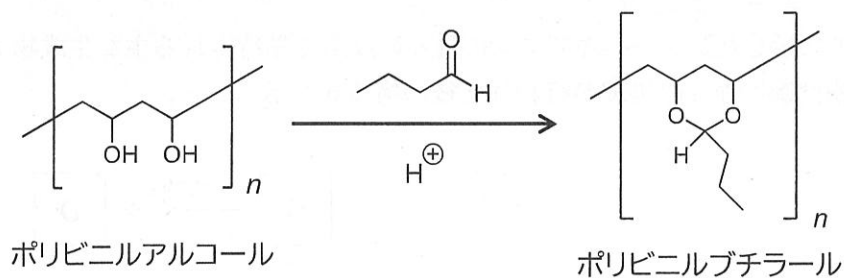
- (1) ポリビニルアルコールは対応する単量体であるビニルアルコールの連鎖重合によって合成することができない。その理由を簡潔に説明せよ。



- (2) ポリビニルアルコールは塩基性条件下におけるポリ酢酸ビニルの加水分解により得ることができる。この反応の反応機構を電子の移動を表す曲がった矢印(巻矢印)を用いて示せ。



- (3) 酸性条件下でポリビニルアルコールと1-ブタナールを反応させるとポリビニルブチラールが得られる。この反応の反応機構を電子の移動を表す曲がった矢印(巻矢印)を用いて示せ。



# 物理化学

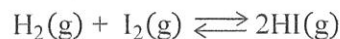
4

問1～問6に答えよ。

問1 熱力学第2法則を説明せよ。

問2 ギブスエネルギー  $G$  の定義式と、温度  $T$  と圧力  $P$  を変数とした微分形式( $dG =$ )を示せ。また、その際に用いた熱力学量の名称も示せ。さらに、ギブスエネルギーはどのような性質を持つ量であるか、簡潔に説明せよ。

問3 次の気相可逆反応



において、各成分の分圧を  $P(\text{H}_2)$ ,  $P(\text{I}_2)$ ,  $P(\text{HI})$ , 標準モルギブスエネルギーを  $G^\circ(\text{H}_2)$ ,  $G^\circ(\text{I}_2)$ ,  $G^\circ(\text{HI})$  として、標準状態(圧力 1 bar, 温度 298.15 K)における平衡状態で成立する各成分の分圧とギブスエネルギーの関係式を導出せよ。反応進行度を  $x$  とせよ。

問4 黒体輻射におけるレイリー・ジーンズの法則の破綻について、黒体輻射スペクトル ( $E(\nu)$ )の振動数( $\nu$ )依存性の図とともに説明せよ。

問5 次の1次反応



において、以下の記述①～⑤のうち正しいものに○, 誤っているものに×を書け。ただし、記述の中で  $[\text{A}]$ ,  $[\text{B}]$  はそれぞれ A と B の濃度,  $t$  は時間,  $v_1$  は反応速度である。また,  $[\text{A}]_0$  は A の初濃度で, 反応が始まる段階で B は存在しない。

- ① 速度定数が小さいほど反応は速い。
- ② 物質 A の濃度が高いほど反応は遅い。
- ③  $v_1 = \frac{d[\text{B}]}{dt}$  である。
- ④ 常に  $[\text{A}] + [\text{B}] = [\text{A}]_0$  である。
- ⑤ 時間が経過しても反応速度は変化しない。

問6 1,3-ブタジエンの非局在  $\pi$  分子オービタルは、4つの炭素原子の  $2p_z$  オービタルの一次結合で表す。以下の a)～c)に答えよ。

- a) ヒュッケル近似を用い、クーロン積分を  $\alpha$ , 共鳴積分を  $\beta$ , オービタルのエネルギーを  $E$  として永年行列式を書け。
- b)  $\pi$  分子オービタルの4つのエネルギー準位を求めよ。解答には計算過程も記せ。
- c) 基底状態の全  $\pi$  電子エネルギーを求めよ。