

平成 31 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。

1 分析化学

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 1.01; C 12.01; N 14.00; O 16.00; Na 22.99; Cl 35.45; Ag 107.8

酢酸の酸解離定数 $pK_a = 4.76$,

フェノールフタレインの酸解離定数 $pK_a = 9.20$

水のイオン積 $K_w = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol L}^{-1})^2$

問1 塩化銀の熱力学的溶解度積 K_{sp}° が 1.0×10^{-10} であるとき、以下の a) ~ c) に答えよ。

- a) 塩化銀について、銀イオンの活量係数を f_{Ag^+} および塩化物イオンの活量係数を f_{Cl^-} とするとき、 K_{sp}° と濃度溶解度積 K_{sp} の関係を示せ。
- b) 0.10 mol L^{-1} 硝酸ナトリウム溶液中に沈殿の塩化銀が存在するとき、 f_{Ag^+} と f_{Cl^-} の値を求めよ。計算過程も記せ。ただし、イオン i に対する活量係数 f_i は以下の Debye - Hückel 式で計算されるものとする。

$$-\log f_i = \frac{0.51 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.33 \alpha_i \sqrt{\mu}}$$

ここで、 z_i はイオン i の電荷数および μ は溶液のイオン強度である。また、 α_i はイオン i のイオン半径パラメータを表し、 $\alpha_{\text{Ag}^+} = 2.5 \text{ \AA}$ および $\alpha_{\text{Cl}^-} = 3.0 \text{ \AA}$ とする。

- c) 上記 b) の条件下における塩化銀の溶解度を計算せよ。また、この溶液を無限希釈した場合と比較したとき、塩化銀の溶解度が大きいのはどちらか説明せよ。

問2 食酢中の酢酸を定量するため、容量分析実験を計画した。この実験について以下の a) ~ c) に答えよ。ただし、食酢の密度は 1.00 g mL^{-1} とし、食酢中の酢酸以外の成分は酸塩基平衡反応に影響を与えないものとする。

- a) 以下のキーワードを全て用いて、食酢中の酢酸濃度を定量するための実験計画を立てよ。
キーワード：無水炭酸ナトリウム、塩酸、水酸化ナトリウム、フェノールフタレイン、メチルオレンジ、一次標準物質、標定
- b) 実験の結果、食酢中の酢酸濃度は質量パーセント濃度で 3.00% であった。この食酢を正確に 10.0 倍に希釈した試料 50.0 mL を 0.100 mol L^{-1} の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合、(ア) 滴定前、(イ) 12.5 mL、(ウ) 25.0 mL および (エ) 50.0 mL 滴下したときの pH をそれぞれ求めよ。
- c) 上記 b) の滴定操作について、横軸を水酸化ナトリウム水溶液の滴下量および縦軸を pH としたときの滴定曲線を描け。また、フェノールフタレインを指示薬とした際、当量点と終点はグラフ中のどの部分に相当するか示しながら、それぞれ説明せよ。

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。

プルプレオ塩と呼ばれた歴史的コバルト錯塩の $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ は、炭酸塩あるい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) 次の単塩と錯イオンおよび錯塩の系統名を書きなさい。

(ア) CoCO_3

(イ) $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$

(ウ) $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$

(エ) $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

(オ) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

b) 前問の(エ)の錯体には異性体がある。(エ)とその異性体を図示しなさい。

c) 前出(オ)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。コバルト原子に配位していたアンモニアは濃塩酸を加えても、すぐに脱離して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(オ)の錯体のアンモニアと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、硫酸、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。

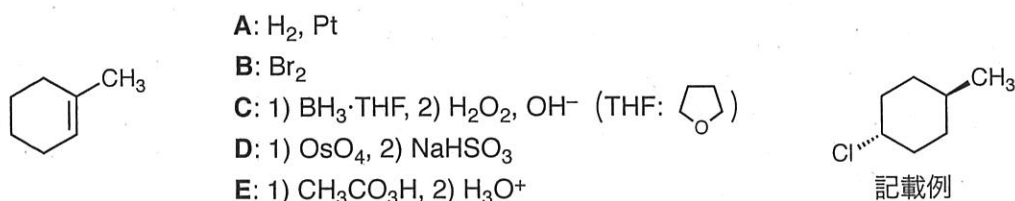
e) 前出(オ)の化学式によれば、コバルトに直接配位する塩素とコバルト錯体の外圏に結合する塩素がある。H 型陽イオン交換樹脂を使って、外圏塩素を定量分析する方法を述べよ。

f) 市販の硝酸コバルト(II)には、通常、0.5%ほどニッケルが含まれている。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、純粋の硝酸コバルト(II)を精製する方法を述べよ。

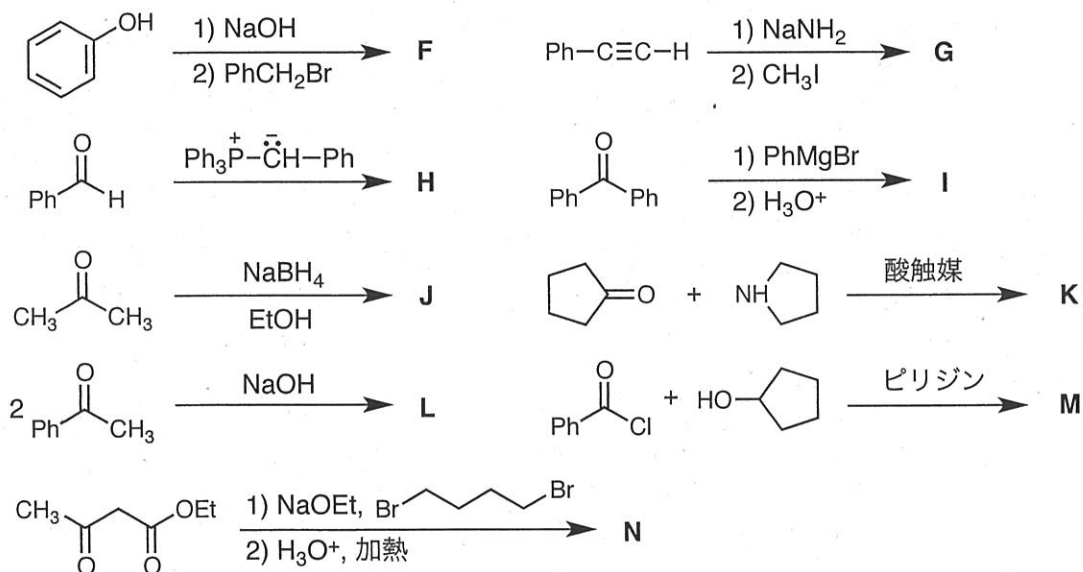
3 有機化学

以下の問 1～問 5 に答えよ。ただし，Et: エチル基，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 1-メチルシクロヘキセンに対して，次の **A～E** の試薬を反応させた際の主生成物を構造式で答えよ。置換基の立体配置は記載例にならって示せ。鏡像異性体が存在する場合はどちらか一方のみを示せばよい。また，各生成物のいす形立体配座を 1 つ書け。



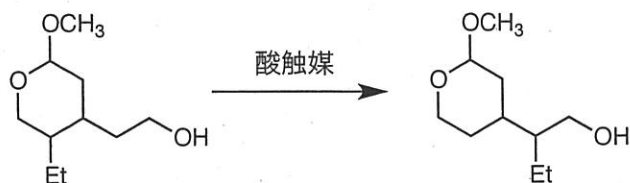
問 2 次の各反応の主生成物 **F～N** の構造式を記せ。



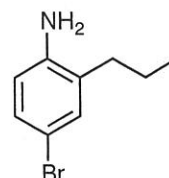
問 3 右の化合物は $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{E}1$, $\text{E}2$ のいずれの反応もほとんど起こさない。反応ごとにその理由を説明せよ。



問 4 次の反応の機構を示せ。



問 5 ベンゼンから右の化合物を合成する方法を反応式で示せ。必要な試薬および反応条件を明示すること。



4 物理化学

以下の問 1～問 3 に答えよ。

必要に応じ、次の値を使用せよ。1 bar = 1×10^5 Pa, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

問 1 水の相転移に関する次の a) ～ c) に答えよ。

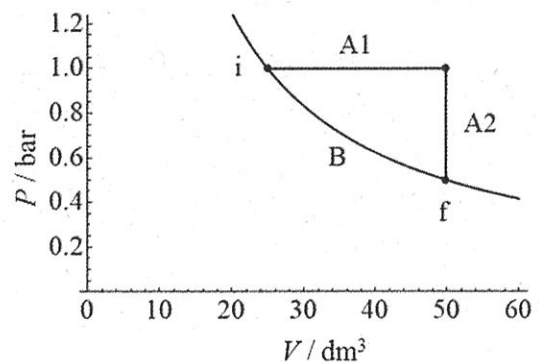
- 水の相図を描け。ただし、1 bar の位置がわかるように作図せよ。
- 水の三重点よりもわずかに低い温度におけるモルギブスエネルギー $\bar{G}$ の圧力依存性のグラフを示し、先の a) で描いた相図との対応について説明せよ。
- 水の相境界線の傾きについて、相転移に伴うモルエンタルピー変化 $\Delta \bar{H}$, モル体積変化 $\Delta \bar{V}$ と関連付けて説明せよ。

問 2 単原子理想気体 1 mol について、状態 i (300 K, 1 bar, 24.93 dm³) から 状態 f (300 K, 0.5 bar, 49.86 dm³) まで変化させる過程について考える。過程 A は定圧膨張 (加熱) 過程 A1 とそれに引き続く定容冷却過程 A2 からなる。また、過程 B は等温膨張過程である。

過程A1 : 圧力 1 bar で体積 49.86 dm³ まで
定圧膨張

過程A2 : 体積 49.86 dm³ で 300 K まで
定容冷却

過程B : 300 K で 49.86 dm³ まで等温膨張



過程 A1, A2, B それぞれの過程での内部エネルギー変化 ΔU , エントロピー変化 ΔS , 熱 q , 仕事 w を算出せよ。

(物理化学の問題は次ページに続く)

問 3 ショ糖の酸加水分解反応について実験を行った。表 1 は 25 °C および 32 °C におけるショ糖水溶液中のショ糖濃度 $[S]$ の時間変化の記録である。これをもとに、以下の a) ~ e) に答えよ。ただし、水はショ糖に対して充分にあり、酸触媒の濃度は実験中に変化しないものとする。

表 1 ショ糖濃度の時間変化

t / min	$[S] / \text{mM}$	
	25 °C	32 °C
0	100	100
10	82	55
20	67	30
30	55	17
60	30	3
120	9	0.1
180	3	0
300	0.3	
480	0	

- この反応が n 次反応であるとき、反応速度式を書け。ただし、 $n \geq 0$ である。
- 25 °C および 32 °C の結果について、時間 t に対する $\log ([S]_0 / [S])$ のプロットを解答用紙のグラフに記せ。ここで、 $[S]_0$ は初濃度とする。ただし、各温度とも 4 点をプロットすればよい。
- 先の b) で描いたプロットをもとに、本反応の反応次数を決定せよ。また、このプロットから反応速度定数を求める方法を記せ。
- 25 °C および 32 °C のときの反応速度定数をそれぞれ k_1, k_2 とおき、値を求めよ。
- アレニウスの式を用いて、この反応系における活性化エネルギーを求めよ。計算過程も記せ。