平成27年度

島根大学大学院総合理工学研究科博士前期課程

総合理工学専攻

(物質化学コース)

入試問題（第1次）

【化　　学】

注　意

1. 問題紙は, 指示があるまで開いてはならない。
2. 問題紙は 12 ページ, 解答用紙は 6 枚である。
   指示があってから確認し, 解答用紙の所定の欄に受験番号を記入すること。
3. 問題は次のA～D 4つのグループについて，それぞれ 3 問の合計 12 問あり, この中から 6 問を選択して解答せよ。
   A：物理化学，触媒化学，反応工学
   B：無機化学，無機材料化学
   C：有機化学，高分子化学，有機材料化学
   D：分析化学，機器分析化学
   解答用紙の所定の欄で, 解答した問題をマークせよ。
   解答は, 解答用紙に記入すること。
   問題 1 問につき, 解答用紙 1 枚を使用すること (裏面も使用可)。
4. 問題紙は, 持ち帰ること。

A (物 理 化 学)

問 1

(1) 長さ a の 1 次元の箱の中に質量 m の 1 個の粒子が入っている。次の問いに答えよ。

(a) この粒子に適用される Schrödinger 方程式を波動関数 ψ を用いて書け。

(b) 波動関数 ψ として三角関数を用いた場合，この系の ψ は境界条件よりどのような関数形となる必要があるか，説明せよ。ただし，規格化定数は A とし，具体的に求める必要はない。

(c) (a), (b) を利用して，この粒子の取りうるエネルギー E_n を求めよ。ただし，n は量子数とする。

(d) 量子数 $n = 2$ の状態における箱の中の粒子の存在確率密度 (分布) の概略図を示し，節の数を答えよ。

(2) ある気相反応の速度定数 k を，種々の温度で求めた。次の問いに答えよ。

(a) 微分型の Arrhenius の式を示し，積分型の Arrhenius の式を誘導せよ。

(b) 種々の温度 $t_1, t_2, \cdots, t_n$ K で求めた速度定数 $k_1, k_2, \cdots, k_n$ の値から，反応の活性化エネルギー E_a を求めるには，いわゆる Arrhenius プロットを描けばよい。そのプロットからどのようにして E_a を決定できるか，図等を示し，わかりやすく説明せよ。

(c) Arrhenius プロットは，ほとんどの反応において，ある限られた温度範囲では直線となるが，その温度範囲を超えると直線からずれることが知られている。直線からずれる理由を説明せよ。

(d) 遷移状態理論に基づけば，活性化エネルギー E_a はどのような意味をもっていると考えられるか，説明せよ。

問 2

(1) 次の問いに答えよ。ただし，気体定数は R (J/K・mol) とする。

(a) 1 mol の理想気体について，定積モル熱容量 C_V と定圧モル熱容量 C_P の関係式 $C_P - C_V = R$ を導け。

(b) 0 ℃のメタン 1.0 mol を，1.0×10^5 Pa 下で 100 ℃まで加熱したときの内部エネルギー変化 ΔU とエンタルピー変化 ΔH を求めよ。ただし，メタンは理想気体と見なせるものとする。

(2) 理想気体を作業物質とし，300 K と 900 K の間で動くカルノーサイクルが，サイクル毎に 600 J の仕事をする。次の問いに答えよ。

(a) 等温可逆膨張過程で系が吸収する熱量を求めよ。

(b) 等温可逆圧縮過程で系が放出する熱量を求めよ。

(c) 等温可逆膨張過程でのエントロピー変化 ΔS を求めよ。

(d) 断熱可逆膨張過程でのエントロピー変化 ΔS を求めよ。

(3) 次の関係式を導け。

(a) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\dfrac{\partial P}{\partial S}\right)_V$

(b) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

A (触媒化学・反応工学)

問3　次の問いに答えよ。

(1) 化学反応における触媒作用について，反応機構の観点から説明せよ。

(2) Langmuir 型吸着等温式で仮定されていることを 3 つ挙げよ。

(3) 固体触媒表面上に分子 A, B が非解離で競争吸着するときの吸着速度式は次式で与えられる。

分子 A の吸脱着速度式：$r_{\mathrm{A}_{ads}} = k_{\mathrm{A}_{ads}} P_{\mathrm{A}}(1-\theta_{\mathrm{A}}-\theta_{\mathrm{B}})$, $r_{\mathrm{A}_{des}} = k_{\mathrm{A}_{des}}\theta_{\mathrm{A}}$

分子 B の吸脱着速度式：$r_{\mathrm{B}_{ads}} = k_{\mathrm{B}_{ads}} P_{\mathrm{B}}(1-\theta_{\mathrm{A}}-\theta_{\mathrm{B}})$, $r_{\mathrm{B}_{des}} = k_{\mathrm{B}_{des}}\theta_{\mathrm{B}}$

ここで，$\theta_{\mathrm{A}}, \theta_{\mathrm{B}}$ は A, B の被覆率，$P_{\mathrm{A}}, P_{\mathrm{B}}$ は A, B の圧力，$r_{\mathrm{A}_{ads}}, r_{\mathrm{B}_{ads}}$ は A, B の吸着速度，$r_{\mathrm{A}_{des}}, r_{\mathrm{B}_{des}}$ は A, B の脱離速度，$k_{\mathrm{A}_{ads}}, k_{\mathrm{B}_{ads}}$ は A, B の吸着速度定数，$k_{\mathrm{A}_{des}}, k_{\mathrm{B}_{des}}$ は A, B の脱離速度定数である。これらを用い，A, B が競争吸着するときの Langmuir 式を導け。その過程も記すこと。ただし，必要であれば A, B の吸着平衡定数として $K_{\mathrm{A}}, K_{\mathrm{B}}$ を用いよ。

(4) 固体表面への分子の吸着について，化学吸着と物理吸着の違いを説明せよ。

(5) 固体触媒反応における Langmuir-Hinshelwood 機構と Eley-Rideal 機構の違いについて，簡潔に説明せよ。

B (無　機　化　学)

問1　次の問いに答えよ。

(1) F^-，Na^+ および Mg^{2+} は同じ数の電子を持っているが，イオン半径の大きさは異なる。これら3つのイオン半径の大小関係を，不等号を用いて示せ。また，そのように考えた理由も書け。

(2) 同一周期において，イオン化エネルギーは，原子番号が増加するに従って増大する傾向がある。しかし，窒素と酸素の間では，原子番号が増加するのにイオン化エネルギーは減少する。その理由を説明せよ。

(3) イオン結晶について説明せよ。

(4) 酸塩基の定義について，Arrhenius の定義と Brønsted の定義の違いを説明せよ。

(5) 以下の反応が起こる理由を，HSAB 則を用いて説明せよ。

$$ZnCl_2 + CaS \longrightarrow ZnS + CaCl_2$$

B (無　機　化　学)

問2　以下の (a)〜(d) の錯体について，問いに答えよ。

(a) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$　(b) $K_2[CoCl_4]$　(c) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$　(d) $K_2[Ni(CN)_4]$

(1) (a)〜(c) の錯体の結晶場安定化エネルギー (CFSE) をそれぞれ計算し，D_q を単位として答えよ。

(2) (a) と (b) の錯体では，どちらが d 軌道の結晶場による分裂は大きいと考えられるか，理由とともに答えよ。

(3) (b) と (c) の錯体は常磁性である。有効磁気モーメントの値を，スピンオンリーの式からそれぞれ計算し，B.M. を単位として答えよ。ただし，平方根は開かなくてよい。

(4) (a) と (d) の錯体は反磁性である。反磁性である理由を，d 軌道への電子配置に基づき，それぞれ説明せよ。

B (無機材料化学)

問3　次の問いに答えよ。

(1) 遷移金属酸化物である $LaFeO_3$ の La^{3+} イオンの一部を Sr^{2+} イオンで置換したときの固溶体の化学式を書け。ただし, Fe の価数の内容が分かるように表記すること。なお, 酸素欠陥はないものとする。

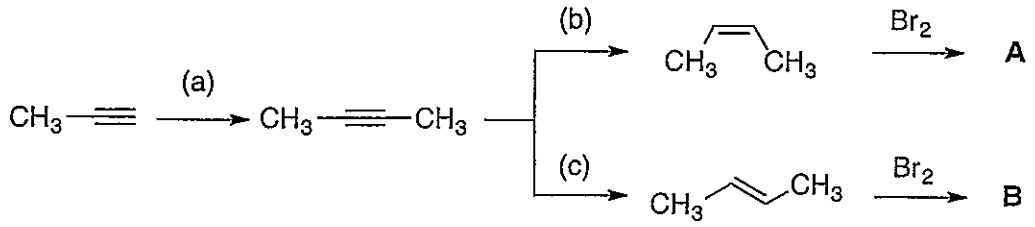
(2) この固溶体の負イオンの価数の合計の値と正イオンの価数の合計の値をそれぞれ求めよ。計算式も書くこと。

(3) この固溶体は何型の半導体となるか答えよ。また, その理由を述べよ。

C (有　機　化　学)

問１　次の問いに答えよ。

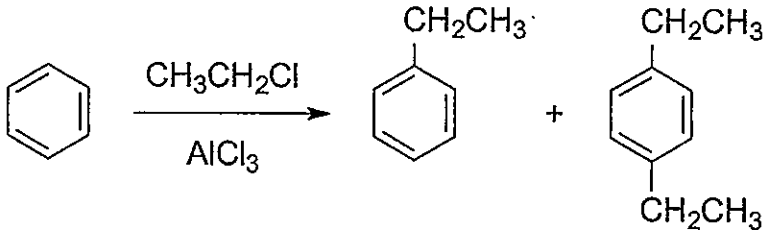
(1) 以下の変換反応について，(a)〜(c) に適当な試薬を示せ。



(2) 上図の A，B を構造式で示し，これらが生成する反応機構を説明せよ。さらに，それぞれが光学活性体，ラセミ体，メソ体のいずれであるかを示せ。

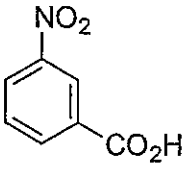
(3) プロピンの水和反応により得られる生成物と，その互変異性体の構造を示せ。

(4) 下式に示すように，ベンゼンからエチルベンゼンを合成する際に，ジアルキル化が起こった。その理由を説明せよ。また，ジアルキル置換体の生成を抑えるためには，どのようにすればよいかを答えよ。

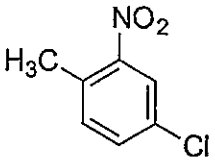


(5) ベンゼンから出発して，次の (a)〜(c) の物質を合成する方法を，化学反応式で示せ。ただし，一段階で合成できるとは限らない。

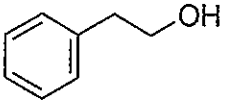
(a)



(b)

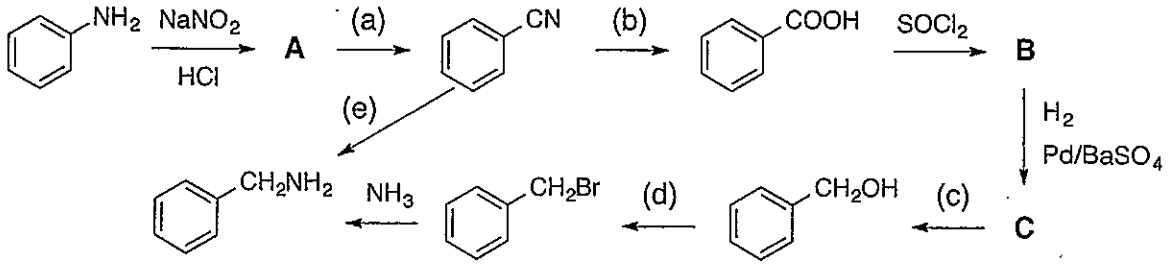


(c)



問2　次の問いに答えよ。

(1) 下図にアニリンからベンジルアミンにいたる反応経路を示した。化合物 A〜C を構造式で，(a)〜(e) の反応に必要な試薬を，触媒も含め化学式で示せ。



(2) 純度の高いベンジルアミンを合成する場合，臭化ベンジルとアンモニアとの反応には問題点がある。どのような点が問題になるか，説明せよ。

(3) アニリンとベンジルアミンを比較し，塩基性度の高いものはどちらか，理由とともに答えよ。

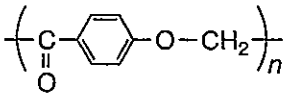
(4) *trans*-1-クロロ-2-メチルシクロヘキサンを KOH で処理すると 3-メチルシクロヘキセンが選択的に生成する。この理由を述べよ。

(5) 次の化合物 (a) 〜 (c) から 2-メチル-3-ペンタノールを合成する方法を，化学反応式で示せ。ただし，一段階で合成できるとは限らない。

(a) 2-メチル-2-ペンテン　　(b) 3-ペンタノン　　(c) 2-メチル-1-プロパノール

C (高分子化学)

問3　次のI, IIの文を読み, 問いに答えよ。ただし, 構造式は下の例にならって書け。

[例]　 

I. 高分子化合物の平均分子量には, [ア]平均分子量や[イ]平均分子量などがある。([イ]平均分子量/[ア]平均分子量) は, 多分散度とよばれる示数で, この値が1に近いほど, 高分子の分子量分布は狭いといえる。[ア]平均分子量は, M_i を i 番目の分子の分子量, N_i を分子量 M_i の分子鎖数とすると, $\sum_i M_i N_i / \sum_i N_i$ で表される。

(1) [ア], [イ]に適当な語句を入れよ。

(2) [イ]平均分子量を, $\sum_i$, M_i, N_i を用いて表せ。

(3) 以下の (a)〜(d) で決定した高分子化合物の分子量は, 絶対分子量 (A) あるいは相対分子量 (B) のどちらか。解答例にならってそれぞれ記号で答えよ。また, 高分子化合物の多分散度を決定するには, (a)〜(d) の分析法の中でどれが最も適当か, 記号で答えよ。

解答例　(e): A　多分散度決定: (e)

(a) ゲル浸透クロマトグラフィー, (b) 静的光散乱法, (c) 膜浸透圧法, (d) 粘度法

(4) 分子量分布の狭い (多分散度が1.1程度の) ポリスチレンを合成するには, どのような重合法を用いればよいか, 開始剤を示して簡潔に説明せよ。

II. N_0 (mol) のブチレングリコールと N_0 (mol) のテレフタル酸の重合により, ポリブチレンテレフタレート (PBT) の合成を行った。t 時間後に残っているブチレングリコールとテレフタル酸の物質量を N (mol) とすると, 反応度 p は[ウ]と表される。ここで, 重合度 (DP) は, (始めに存在した分子の総数)/(反応後の分子の総数) と定義されるので, t 時間後の DP を N_0 と N を用いて表すと, DP = [エ]となる。したがって, DP は p を用いて, DP = [オ]と表すことができる。

(5) 下線部の重合を, 化学反応式で示せ。

(6) [ウ]〜[オ]に適当な文字式を入れよ。

D (分　析　化　学)

問１　溶解平衡に関する次の問いに答えよ。

(1) $BaSO_4$ と $BaCl_2$ の組み合わせを例とし，共通イオン効果について説明せよ。

(2) AgCl と KNO_3 の組み合わせを例とし，異種イオン効果について説明せよ。

(3) $CaCO_3$ と HCl の組み合わせを例とし，pH 効果について説明せよ。

D (分 析 化 学)

問 2　亜鉛イオンを含む水溶液 20.0 mL がある。この水溶液を緩衝溶液により pH 10 に調整し，EBT 指示薬を用いて，0.0100 mol/L EDTA（エチレンジアミン四酢酸）標準溶液でキレート滴定したところ，18.0 mL を要した。次の問いに答えよ。

(1) 水溶液の亜鉛イオン濃度を求めよ。また，その計算の過程も記せ。

(2) キレート滴定に用いられる指示薬は，一般にどのような化学的性質をもつ必要があるか，説明せよ。

(3) キレート滴定では，緩衝溶液を用いて水溶液の pH を一定にしておく必要がある。その理由を説明せよ。

D (機器分析化学)

問 3 ラベルのはがれてしまった試薬を同定するために質量分析を行なったところ，$m/z = 60$ の分子イオンピークが得られた。そこで，元素 C, H, N, O で構成される分子の質量が掲載されている一覧表をしらべたところ，式量 (formula mass) 60 の分子として，次の 8 つの式が記載されていた。

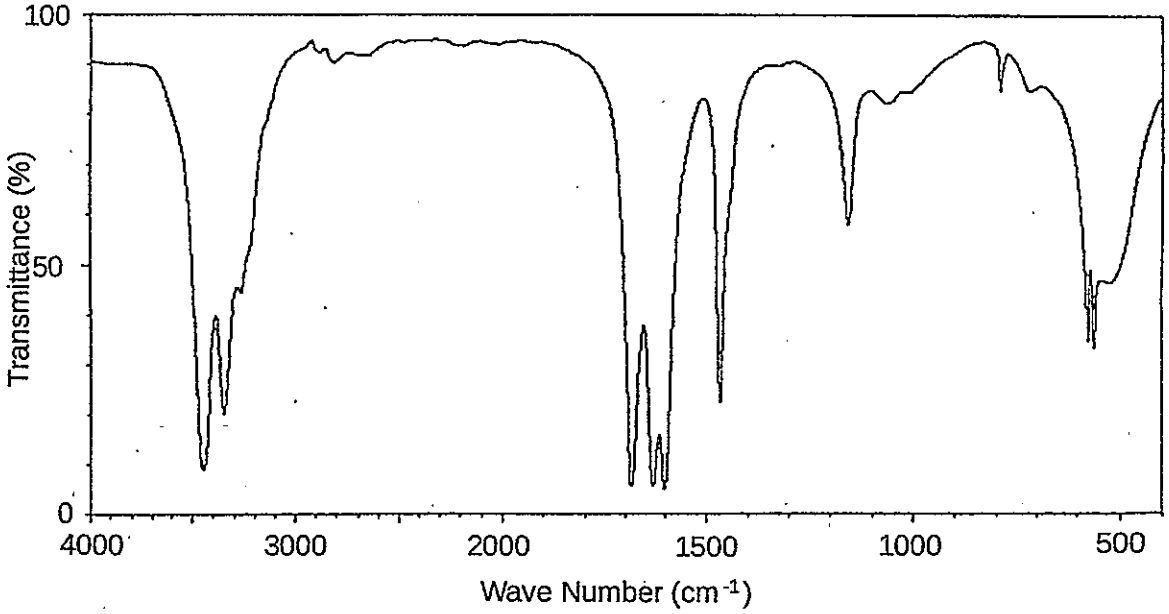
I. CH_2NO_2　II. CH_4N_2O　III. CH_6N_3　IV. $C_2H_4O_2$
V. C_2H_6NO　VI. $C_2H_8N_2$　VII. C_3H_8O　VIII. C_5

この 8 つの式に関連して，以下の問いに答えよ。

(1) 8 つの式のうち窒素ルールにはずれる式を列挙せよ。

(2) (1) で除いた残りの式のうち最も不飽和度の高い分子式を挙げよ。また，その不飽和度はいくつか。

(3) (2) で指摘した分子式を持つ化合物の構造式を一つ書け。

(4) (1), (2) で除いた残りの式に該当する化合物は，(ア) 酢酸，(イ)1,2-エチレンジアミン，(ウ) 尿素，(エ)1-プロパノール，ではないかと推定された。化合物 (ア)〜(エ) のケクレ構造式と分子式をそれぞれ正しく書け。

(5) この試薬の赤外吸収スペクトルを測定したところ下図が得られた。この試薬は (ア)〜(エ) のいずれであるか答えよ。また，その判断理由も示せ。