

平成28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】

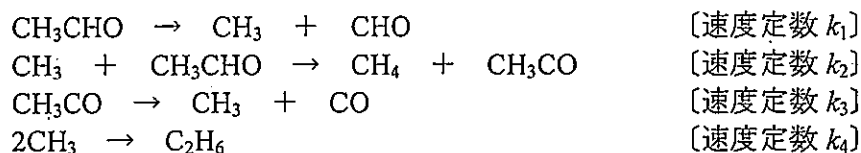
注 意

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~D4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

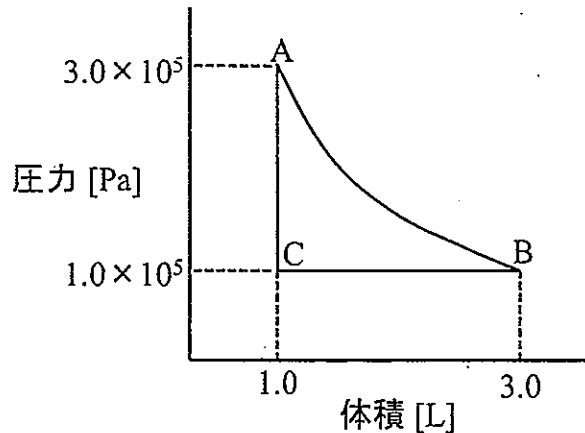
- (1) 水素分子イオン H_2^+ の分子軌道について、次の問いに答えよ。
- (a) 水素分子イオン H_2^+ の二つの水素原子核 1, 2 を中心とする 1s 軌道の原子波動関数を χ_1 , χ_2 とし、それぞれの係数を c_1 , c_2 とすれば、水素分子イオンの分子軌道 ψ はどのように表されるか、答えよ。
- (b) この系のエネルギー E を、クーロン積分 α , 共鳴積分 β , 重なり積分 S を用いて表せ。さらに、重なり積分 S を 0 と近似し、変分法を利用して、この系の結合性軌道のエネルギー E_1 および反結合性軌道のエネルギー E_2 を表す式を誘導せよ。
- (c) この系のクーロン積分 α は、具体的にどのような積分を意味しているか、式を示して説明せよ。また、 α の値は正か負か、 α の値はどのような実験値 (エネルギー) に近似することができるか、それぞれ答えよ。
- (2) アセトアルデヒド CH_3CHO の気相での熱分解反応 ($\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$) は、次の機構に従って進行すると考えられる。 CH_3 および CH_3CO に定常状態近似を適用して、一酸化炭素 CO の生成速度 v を、速度定数 $k_1 \sim k_4$ と $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ を用いて表せ。



A (物理化学)

問2 次の問いに答えよ。ただし、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{ [Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})] = 8.3 \text{ [J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$, $\ln 5 = 1.6$, $\ln 10 = 2.3$ とする。

- (1) 一定量の He を容器の中に封入し、圧力と体積を図のように $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ の順に準静的に変化させた。ただし、 $A \rightarrow B$ の過程は 900 K の等温変化で、He は理想気体とみなせるものとする。



- (a) 容器内に封入されている He の物質量を、有効数字 2 桁で求めよ。
 (b) 状態 C の温度を求めよ。
 (c) $B \rightarrow C$ の過程で気体が外部にする仕事 W およびこの過程で失われた熱量 Q を、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) ある理想気体 5.0 mol を 300 K の温度一定の下、 1.0 L から 10 L に自由膨張させた。膨張前後の内部エネルギー変化 ΔU , W , Q , エンタルピー変化 ΔH , エントロピー変化 ΔS , ギブスの自由エネルギー変化 ΔG , ヘルムホルツの自由エネルギー変化 ΔA を、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。

(3) 次の関係式を導け。

(a)
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

(b)
$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

A (触媒化学)

問3 次の問いに答えよ。

- (1) 気体の固体表面における物理吸着と化学吸着の違いについて説明せよ。
- (2) プロピレン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ の酸素による酸化反応を例に、触媒の違いによる反応経路と生成物の変化について説明せよ。
- (3) 一酸化炭素 CO が固体金属表面に吸着する場合の、直線型、架橋型、ツイン型の吸着形態を、それぞれ模式的に示せ。また、一般に直線型の吸着 CO の赤外吸収スペクトルの吸収バンドは、気体の CO よりも低波数側に現れる。この理由を説明せよ。
- (4) 固体表面における触媒反応速度式の理論モデルである Langmuir-Hinshelwood 機構について説明せよ。

B (無機化学)

問1 次の問いに答えよ。

- (1) 原子軌道への電子配置に関して、パウリの排他原理とフントの規則を説明せよ。
- (2) 周期表において、一般に同一周期の元素は原子番号が大きくなるにつれて、第一イオンエネルギーは大きくなる。しかし、ホウ素の第一イオン化エネルギーは、ベリリウムに比べて小さい。その理由に説明せよ。
- (3) 金属錯体における配位結合を、アンモニア分子を例に用い、ルイスの酸・塩基の定義により説明せよ。
- (4) ルイス酸・塩基の「かたい」および「やわらかい」について説明せよ。また、これらの酸・塩基の概念を用いて、HSAB則を説明せよ。

B (無機化学)

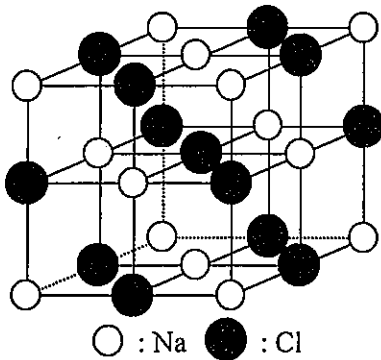
問2 次の問いに答えよ。

- (1) 5つのd軌道は、それぞれどのような形をしているか、名称とともに答えよ。
- (2) 縮重していたd軌道が、正八面体型錯体および正四面体型錯体において、エネルギー的にそれぞれどのように分裂するか、軌道のエネルギー準位図を用いて説明せよ。また、そのように分裂する理由も、それぞれ述べよ。
- (3) 正八面体型コバルト(II)錯体 (d^7 電子構造) は、高スピン型電子配置と低スピン型電子配置が可能である。それぞれの電子配置について、結晶場安定化エネルギーを計算し、 D_q を単位として答えよ。
- (4) 正四面体型コバルト(II)錯体の結晶場安定化エネルギーを計算し、 D_q を単位として答えよ。
- (5) 正八面体型コバルト(II)錯体の有効磁気モーメントの値を、高スピン型および低スピン型電子配置について、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。

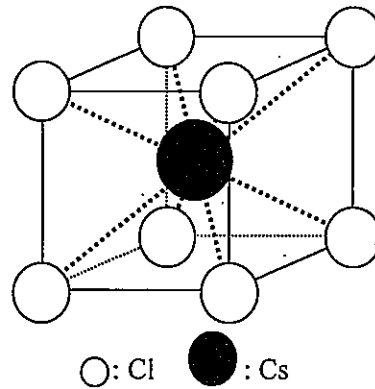
B (無機材料化学)

問3 次の問いに答えよ。

(1) NaCl結晶は、Naに対してClが6配位する岩塩型構造(立方晶、下図(a))をとり、CsCl結晶はCsに対してClが8配位するCsCl型構造(立方晶、下図(b))をとる。それぞれのイオンを剛体球として考えると、陽イオン/陰イオンの半径比で陽イオンに対する陰イオンの配位数が決まる。このような、岩塩型構造とCsCl型構造における、理想的な陽イオン/陰イオン半径比を計算し、これら2つの構造が境界となる陽イオン/陰イオン半径比を有効数字3桁で答えよ。また、計算の過程も示せ。ただし、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ 、 $\sqrt{5} = 2.236$ とする。



(a) 岩塩型構造 (NaCl)



(b) CsCl構造

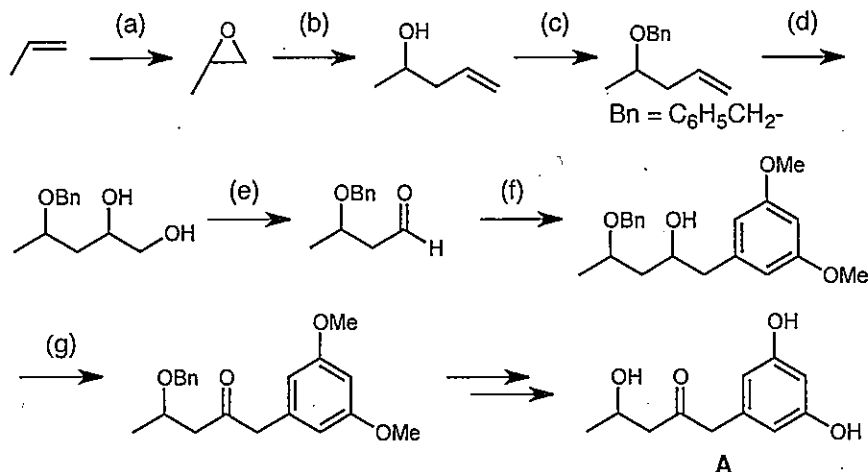
(2) 以下の語句(a)~(c)を説明せよ。

(a) 圧電体, (b) 化学強化ガラス, (c) ソフトフェライト

C (有機化学)

問1 次の問いに答えよ。

- (1) 以下に化合物 A の合成経路を示した。適当な試薬 (a)~(g) を示せ。ただし、必要な場合には、反応後に希酸で処理をするものとする。

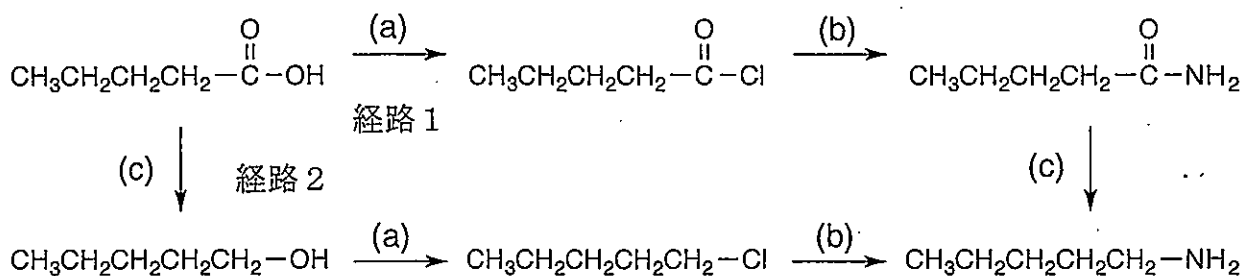


- (2) *trans*-1-ブロモ-2-メチルシクロヘキサンを KOH で処理したところ、脱離生成物である 3-メチルシクロヘキセンを与えた。この理由を、イソ型遷移状態を示して説明せよ。
- (3) (*S*)-2-ペンタノールを希硫酸中で放置するとラセミ化した。この理由を、反応機構を示して説明せよ。
- (4) ベンゼンから次の化合物 (a), (b) を合成する方法を、反応式で示せ。ただし、オルトとパラ置換体は分離できるものと仮定せよ。
- (a) *m*-クロロエチルベンゼン (b) *m*-クロロニトロベンゼン
- (5) 安息香酸、*p*-メトキシ安息香酸、および *p*-ニトロ安息香酸を酸性度が高い順に示せ。また、その理由を説明せよ。

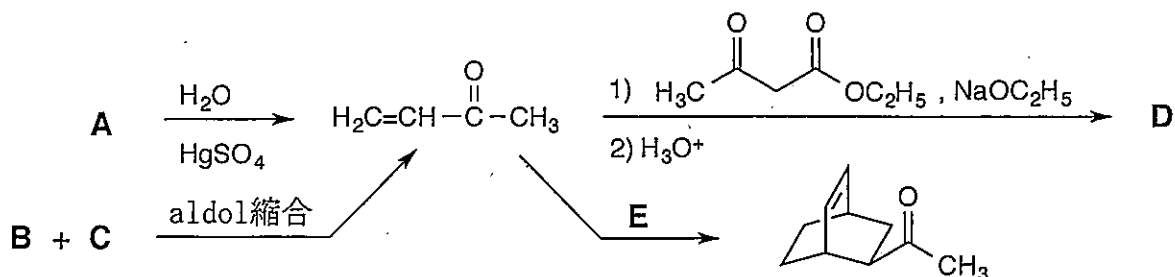
C (有機化学・有機材料化学)

問2 次の問いに答えよ。

- (1) ペンタン酸から 1-ペンタンアミンを合成する経路として、図の2通りの方法、経路1と経路2を考えた。反応(a)~(c)に必要な試薬を化学式で示せ。

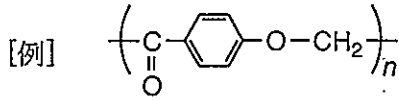


- (2) 純粋な 1-ペンタンアミンを合成する場合、(1)の経路1と経路2のどちらが適していると考えられるか、理由とともに答えよ。
- (3) 窒素原子を含む芳香族化合物であるピロールとピリジンは、それぞれ五員環と六員環の化合物である。これらの塩基としての性質を比較し、その違いについて説明せよ。
- (4) 酢酸中で 3-ペンタノンと臭素とを反応させると、2-ブロモ-3-ペンタノンが生成する。この反応の機構を、電子の動きを表す矢印を用いて説明せよ。
- (5) 下図の反応において、適当な化合物 A~E を構造式で示せ。



C (高分子化学)

問3 次の文I, II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。



I. 重合反応は機構の違いにより, 重合と重合に大別できる。重合では, 反応の時間とともに重合度は大きくなり, 重合では, 反応時間に依らず重合度はほぼ一定である。重合反応の様式には, やなどがある。では, 水分子などの小分子が脱離しながら重合が進行する。では, 2官能性モノマーが, 分子の脱離を伴うことなく重合が進行する。

(1) ～に適切な語句を入れよ。

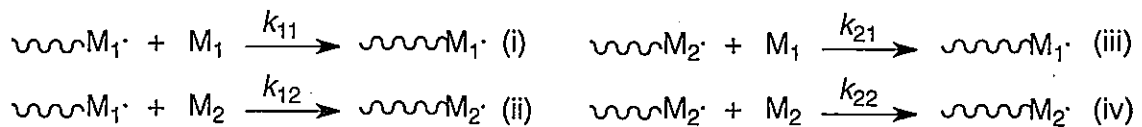
(2) 以下の(a)と(b)の重合反応は, の様式により, (c)の重合反応は, の様式により進行する。(a)～(c)の重合反応から得られる高分子の構造式を書け。

(a) アジピン酸と1,6-ジアミノヘキサン

(b) テレフタル酸とエチレングリコール

(c) ヘキサメチレンジイソシアネートと1,6-ジアミノヘキサン

II. モノマー M_1 と M_2 のラジカル共重合では, 式(i)～(iv)で表される反応が起こる。(i)は, ポリマー成長末端の M_1 ラジカルが M_1 と反応するときの反応速度定数が, k_{11} であることを表している。



(3) モノマー反応性比 r_1 と r_2 を, $k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}$ を使って表せ。

(4) Alfrey-Priceの $Q-e$ 概念におけるアクリル酸メチルの Q 値と e 値は, それぞれ0.45と0.64である。スチレンを M_1 , アクリル酸メチルを M_2 としたときの r_1 および r_2 を求めよ。ただし, スチレンの Q 値を1.00, e 値を-0.80, $\exp(-1.15)=0.32$, $\exp(-0.46)=0.63$ とし, 計算の過程も示すこと。

(5) ラジカル重合に関して, 以下の語句(a)～(c)を説明せよ。

(a) かご効果, (b) フェントン試薬, (c) 天井温度

D (分析化学)

問1 次の問いに答えよ。

- (1) 滴定分析に用いる標準溶液の1次標準と2次標準について説明せよ。
- (2) 塩化銀の重量分析を行う過程で、沈殿した塩化銀を水で洗浄した場合に起こる、ペプチゼーションとはどのような現象か、説明せよ。また、ペプチゼーションを防ぐための洗浄液の選定には何に注意すべきか、塩化銀の沈殿物の洗浄液を例にして説明せよ。
- (3) 水相の弱酸HBをできるだけ有機相に移したい。弱酸の水相と有機相の分配比 D 、分配係数 K_{DHB} および解離定数 K_a の式を用いて適切な分配比の式を導き、どのようにすれば良いか、説明せよ。ただし、水相及び有機相に分配される化学種のモル濃度は、 $[HB]_{aq}$ 、 $[B^-]_{aq}$ 、 $[HB]_{org}$ で表すものとする。

D (分析化学)

問2 次の問いに答えよ。

- (1) $1.00 \times 10^{-8} \text{ M HCl (aq)}$ の pH を小数点以下 2 桁まで求めよ。また、計算過程も示せ。ただし、液温は 25°C とし、必要であれば $\log 1.05 = 0.021$ を用いよ。
- (2) $2.00 \times 10^{-2} \text{ M Ca}^{2+} \text{ (aq)}$ 50.0 mL に $6.00 \times 10^{-3} \text{ M F}^{-} \text{ (aq)}$ 50.0 mL を加えたとき、沈殿が生成するかどうか、答えよ。また、その理由を溶解度積定数を考慮して説明せよ。ただし、 CaF_2 の溶解度積定数 K_{sp} は 4.00×10^{-11} とする。
- (3) 硫酸酸性の水溶液中で 5.00 mmol の Fe^{2+} を $\text{Ce}^{4+} \text{ (aq)}$ で滴定するとき、当量点における Fe^{2+} の濃度を求めよ。また、計算の過程も示せ。ただし、当量点における水溶液の体積は 100.0 mL、酸化還元平衡定数 K は 7.6×10^{12} とし、必要であれば $\sqrt{7.6} = 2.8$ を用いよ。

D (機器分析化学)

問3 次の表には、有機化合物 A~D の種々のスペクトルデータと元素分析値を示している。それぞれを構造式と化合物名で表せ。また、表の各データが化合物の構造とどのように関連しているか、それぞれの化合物について説明せよ。

化合物	A	B	C	D
¹ H NMR	11.42 (1H, br), 2.10 (3H, s)	8.59 (2H), 7.62 (1H), 7.23 (2H)	2.36 (2H, q), 1.30 (3H, t)	2.16 (s)
¹³ C NMR	178, 21	150, 136, 124	121, 10.9, 10.6	207, 31
IR	2400~3500, 1714	—	2248	1715
MS	60 (75), 45 (90), 43 (100)	79 (100), 52 (56)	55 (16), 54 (85), 28 (100)	58 (64), 43 (100), 15 (23)
元素分析	C: 40.00% H: 6.71%	C: 75.92% H: 6.37% N: 17.71%	C: 65.42% H: 9.15% N: 25.43%	C: 62.04% H: 10.41%