

平成29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 次の問いに答えよ。

- (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。この粒子の取りうるエネルギーは、Schrödinger 方程式を用いて求めることができる。
- (a) 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。
- (b) (a)より、Schrödinger 方程式を用いて粒子の取りうるエネルギー E_n を求めよ。
- (2) 気相単分子反応 ($A \rightarrow B + C$, 定温, 定容) は、気体の圧力が高ければ A に対して 1 次反応として、気体の圧力が低ければ A に対して 2 次反応として進行することが知られている。この反応の素反応が次のように表されることを用いて、反応次数の圧力依存性を説明せよ。ただし、 A^* は熱的に活性化された種を表している。



A (物理化学)

問2 次の問いに答えよ。ただし、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{ [Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})] = 8.3 \text{ [J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$, $\ln 2 = 0.7$, $\ln 5 = 1.6$ とする。

(1) 2.0 mol の理想気体を, 400 K で準静的に $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ から $5.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ に圧縮させた。ただし, 気体の温度は圧縮の前後で変わらないものとする。

- (a) 気体の内部エネルギー変化 ΔU を, 有効数字 2 桁で求めよ。
- (b) 気体になされる仕事 W を, 有効数字 2 桁で求めよ。
- (c) 気体から外部に放出される熱 Q を, 有効数字 2 桁で求めよ。
- (d) 気体のギブスの自由エネルギー変化 ΔG を, 有効数字 2 桁で求めよ。

(2) 1.0 mol のアンモニアを, 次の(a)および(b)の条件下で 273 K から 373 K に上昇させるときに必要な熱量を, 有効数字 2 桁で求めよ。ただし, アンモニアは理想気体として取り扱うことができるものとする。

- (a) 定容条件下
- (b) 定圧条件下

(3) 次の関係式を導け。

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

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

A (触媒化学)

問3 次の問いに答えよ。

- (1) 化学反応における触媒の定義について簡潔に述べよ。また、触媒が果たす役割を反応機構の観点から説明せよ。
- (2) 金属触媒表面上の吸着サイト σ に、分子Aが非解離で吸着するときのLangmuir型吸着等温式を導き、Aの被覆率 θ_A を、Aの圧力 P_A と吸着平衡定数 K_A で表せ。また、導出の過程も示すこと。さらに、横軸を P_A 、縦軸を θ_A として、Langmuir型吸着等温式のグラフの概形を書け。
- (3) 一酸化炭素の水素化反応において、Cuを触媒として用いるとメタノールが主生成物となるが、FeやCoを触媒として用いると鎖状炭化水素が主生成物となる。この違いを反応分子の吸着状態の観点から説明せよ。
- (4) 固体触媒の活性におけるSabatier則(火山型活性序列)について、反応分子の触媒表面への吸着力と触媒活性の間にどのような関係が現れるか、説明せよ。

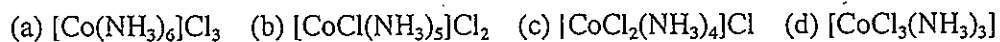
B (無機化学)

問1 次の問いに答えよ。

- (1) 窒素分子 (N_2) および酸素分子 (O_2) を、ルイスの点電子式で表せ。
- (2) 窒素分子の2原子間の結合次数は3である。このことを、分子軌道のエネルギー準位図を用いて説明せよ。
- (3) 基底状態で、窒素分子は反磁性であるが、酸素分子は常磁性である。酸素分子が常磁性である理由を、分子軌道のエネルギー準位図を用いて説明せよ。
- (4) 気体の一酸化窒素 (NO) は、反磁性あるいは常磁性のどちらか。理由とともに答えよ。

B (無機化学)

問2 コバルト(III)錯体(a)~(d)について、次の問いに答えよ。



- (1) 錯体(b)の日本語名および英語名を、IUPAC命名法(2005年勧告)に従って書け。
- (2) 錯体(c)と(d)のそれぞれに存在する幾何異性体を書け。
- (3) 錯体(a)~(d)の水溶液 (1×10^{-3} M) のモル電気伝導度 (Λ_m) について、その値が大きい順に並べて書け。また、理由も説明せよ。
- (4) 錯体(a)について、結晶場安定化エネルギー (CFSE) を、 D_q を単位として答えよ。
- (5) 錯体(a)と(b)を比べて、d-d遷移吸収帯(第I吸収帯)が、より高波数側に現れるのはどちらの錯体か、理由とともに答えよ。

B (無機材料化学)

問3 次の問いに答えよ

(1) イットリア安定化ジルコニア (YSZ) (ZrO_2 中に Y_2O_3 を固溶させた物質) は、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で高い酸素イオン (O^{2-}) 伝導性を示すため、酸素センサーとして利用されている。

(i) 酸素イオンが YSZ の結晶中をどのように移動するか、YSZ の結晶格子や格子欠陥を考慮して説明せよ。

(ii) YSZ が酸素センサーとして作動するためには、YSZ に塗布されている両電極近傍がどのような状態となっている必要があるか、説明せよ。

(2) セラミックスは、温度が上昇すると、一般に体積が膨張する。この理由を、2、原子間のポテンシャル曲線を用いて説明せよ。

(3) 以下の語句(i)~(iii)を説明せよ。

(i) 化成肥料 (ii) ガラスの清澄 (iii) 光の誘導放出

C (有機化学)

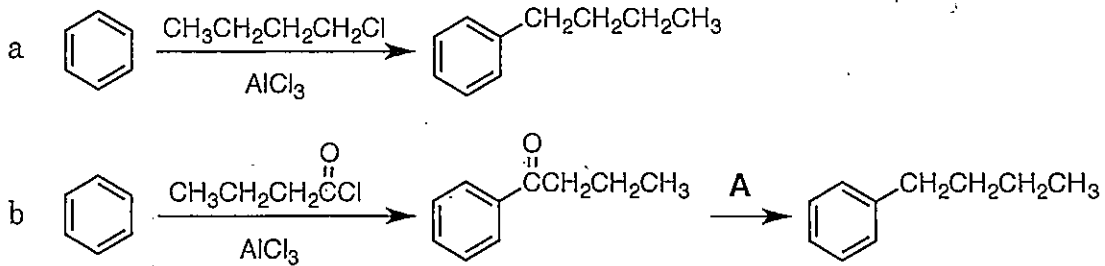
問1 組成式 $C_4H_{10}O$ からなる4つのアルコール A~D について、次の問いに答えよ。

- (1) アルコール A~D を全て構造式で示し、それぞれ命名せよ。
- (2) アルコール A は、A~D の中で最も酸性度が小さい。アルコール A と HBr との反応の機構を示し、生成物を構造式で答えよ。
- (3) アセトンからアルコール A を合成する方法を、反応式で示せ。
- (4) アルコール B には立体異性体が存在する。R 体と S 体の構造を、それぞれ立体構造式で示せ。
- (5) 臭化アルキルと水酸化物イオン (OH^-) との S_N2 反応で、S 体のアルコール B を合成する方法を、反応式で示せ。
- (6) アルコール C は、アセチレンと 1,2-エポキシエタン(エチレンオキシド)から合成できる。この合成法を、反応式で示せ。ただし、2段階以上が必要である。
- (7) 炭素数が4のアルケンからアルコール D を合成する方法を、反応式で示せ。

C (有機化学)

問2 次の問いに答えよ。

- (1) ベンゼンから1-フェニルブタンを合成する2つの経路 a, b を, 下図に示している。経路 a では1段階で合成できるが, 純粋な1-フェニルブタンを合成するには, 経路 b の方が適当である。この理由を, 「置換ベンゼンの反応性」および「カルボカチオンの安定性」の2つの観点から説明せよ。

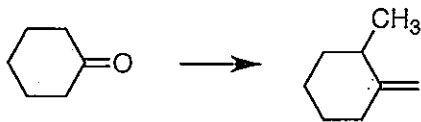


- (2) (1) の図に示されている A として適当な方法を, 試薬や触媒を示して答えよ。1段階の反応でなくてもよい。

- (3) 次の化合物 A ~ C を, 塩基性度の高いものから順に記号で示し, その理由を説明せよ。

A アンモニア B アニリン C *p*-ニトロアニリン

- (4) 次の変換反応を行う方法を, 反応式を用いて示せ。ただし, 1段階で合成できるとは限らない。



- (5) 酢酸, 2-プロパノール, 2-メチルプロパンは同じ程度の分子量をもつが, それらの沸点は次の表の通りである。これらの沸点の違いを説明せよ。

化合物	酢酸	2-プロパノール	2-メチルプロパン
沸点 (°C)	118	82	-12
分子量	60	60	58

C (高分子化学)

問3 次の文I, IIを読み, 問いに答えよ。

I. 高分子化合物の平均分子量には, 平均分子量や平均分子量などがある。平均分子量/平均分子量)は, 多分散度とよばれる。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, $\frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i}$ で表される。

(1) , に適切な語句を入れよ。

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

(3) 高分子化合物の分子量の多分散度を決定するのに, 最も適した分析機器の名称を1つ答えよ。また, その分析機器で決定した分子量は, 絶対分子量(A)あるいは相対分子量(B)のどちらか。解答例にならって答えよ。

解答例 分析機器: X線回折装置, 分子量: (C)

II. ビニル化合物 ($\text{CH}_2=\text{CR}(\text{R}')$) をイオン重合するには, 置換基(R, R')の電子的性質や反応性に注意しなければならない。

(4) 以下の(a)~(c)のビニル化合物の構造式を書け。また, (a)~(c)は, カチオン重合(C)あるいはアニオン重合(A)のどちらの重合法で重合しやすいか, 解答例にならって答えよ。ただし, 両法で重合が可能な場合は, 重合法: C, Aと解答せよ。

解答例 (d) 構造式: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$, 重合法: C

(a) アクリロニトリル (b) スチレン (c) メトキシエチレン

(5) グリニャール試薬を開始剤とするアニオン重合を利用して, 4-ビニルフェノールから直接的に付加重合体を得ることができない。この理由を説明せよ。4-ビニルフェノールの付加重合体を, グリニャール試薬を開始剤とするアニオン重合を利用して合成するには, 3段階の反応が必要となる。各段階の反応を, 化学反応式を示して説明せよ。

(6) プロピレンのイオン重合が進行している反応溶液に, トリエチルアミンを添加したところ, 重合速度が著しく低下した。このイオン重合で使用した開始剤は, (i) 過塩素酸, (ii) リチウムメトキシドのどちらか, 記号で答えよ。また, そのように考えた理由を説明せよ。

D (分析化学)

問1 次の問いに答えよ。

- (1) 滴定分析を行うにあたり、満たさなければならない滴定反応としての必要条件を3つ挙げて説明せよ。
- (2) EDTA 滴定を用いる Ca^{2+} と Mg^{2+} の分別定量法について説明せよ。
- (3) 共同沈殿および後期沈殿とはどのような現象か。それぞれ例を挙げて説明せよ。

D (分析化学)

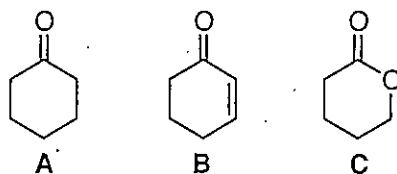
問2 次の問いに答えよ。

- (1) 0.100 M CH_3COOH 50.0 mL と 0.200 M CH_3COONa 50.0 mL を混合したときの水溶液の pH を求めよ。また、その計算の過程も示せ。ただし、酢酸の解離定数 K_a を 1.80×10^{-5} とする。必要であれば、 $\log 3.0 = 0.48$ を用いよ。
- (2) BaSO_4 (式量 233) の溶解度積 K_{sp} (25 °C) を求めよ。また、その計算の過程も示せ。ただし、 BaSO_4 の溶解度 (25 °C) は、水溶液 100.0 mL あたり 2.33×10^{-4} g とする。
- (3) クロム酸イオンを指示薬として使い、塩化物イオンを銀イオンで滴定するモール法では、pH6 ~10 の範囲で滴定する必要がある。その理由を説明せよ。

D (機器分析化学)

問3 次の問いに答えよ。

- (1) 次の化合物 A~C の赤外スペクトルにおいて、C=O 結合の伸縮振動に起因する吸収帯の波数が高いものから順に化合物の記号を並べよ。



- (2) 化合物 A~C のプロトンデカップリングした ^{13}C NMR スペクトルにおいて、それぞれ何本のシグナルが観測されるか答えよ。
- (3) 下表に、元素 C, H, O からなる化合物 D~G の分析データを示した。これらに基づき、D~G の構造式を記せ。

化合物	D	E	F	G
^1H NMR (CDCl_3 中, 室温) (ppm)	2.1 (3H, s) 3.7 (3H, s)	1.1 (3H, t) 2.5 (2H, q) 9.8 (1H, s)	2.3 (3H, s) 3.7 (3H, s) 6.8 (2H, d) 7.1 (2H, d)	2.2 (6H, s) 4.7 (1H, br) 6.7 (1H, t) 6.9 (2H, d)
IR (cm^{-1})	1746	1739	1248	3413
質量分析 m/z [M^+]	74	58	122	122
元素分析 (%)	C: 48.64 H: 8.16	C: 62.04 H: 10.41	C: 78.65 H: 8.25	C: 78.65 H: 8.25