

平成30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13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. 解答用紙は、持ち帰ってはならない。
5. 試験終了後、問題紙は持ち帰ること。

A (物理化学)

問 1

- (1) 水素原子の 1s 軌道の動径部分の波動関数は $R(r) = A\exp(-r/a_0)$ と表される (r は核—電子間の距離, A, a_0 は定数)。次の問いに答えよ。
- (a) 横軸を r として, 1s 軌道の動径分布関数 $4\pi r^2 R(r)^2$ の概形を描け。
- (b) $4\pi r^2 R(r)^2$ が極大になるときの r を a_0 を用いて表せ。また, その計算の過程も示せ。
- (c) (b) で求めた r は一般に何とよばれるか, 答えよ。
- (2) 溶液中 (定温, 定容) での不可逆反応 $A \rightarrow 2B$ について, A, B の初濃度をそれぞれ $a, 0$, 時間 t の後の A の濃度を x として, 次の問いに答えよ。
- (a) この反応が A に関して 1 次反応であると仮定して, 1 次反応の微分型速度式を示し, 積分型速度式を誘導せよ。ただし, 1 次反応の速度定数を k_1 とする。
- (b) 種々の反応時間 t_1, t_2, \dots, t_n において A の濃度 a_1, a_2, \dots, a_n を求め, その結果から反応が 1 次反応であることを確かめ, 速度定数 k_1 を決定したい。どのようにして, 1 次反応であることを確かめることができるか, また, k_1 を決定できるか, 説明せよ。
- (c) 1 次反応において, 反応が 75% 進行するのに必要な時間 τ_{75} は, 半減期 τ_{50} の何倍となるか, 計算せよ。

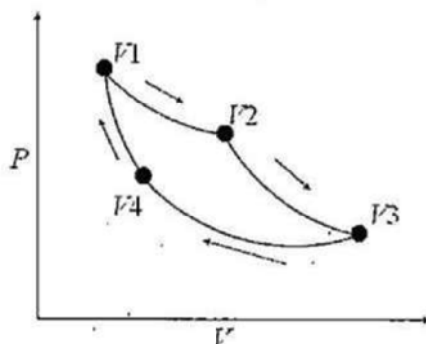
A (物理化学)

問 2

(1) 次の問いに答えよ。

- (a) ある気体分子の実在気体の状態方程式における体積補正項 ($V-nb$) のファンデルワールス定数 b は、 $76.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である。この分子の直径を求めよ。また、その計算の過程を示せ。ただし、分子は球形と仮定し、計算の便宜上、円周率 π は 3、アボガドロ数は 6×10^{23} とする。
- (b) 100°C の二酸化炭素 0.10 mol を、圧力一定下で 0°C まで冷却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、有効数字 2 桁でそれぞれ求めよ。また、その計算の過程を示せ。ただし、気体定数は $R = 8.3 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。

(2) 下に示す 1.0 mol の理想気体を作業物質とする効率 0.5 のカルノーサイクルについて、次の問いに答えよ。ただし、高温熱源の温度は 500K 、等温膨張過程での体積変化は 10 倍、断熱膨張過程での体積変化は 5 倍とする。ただし、気体定数は $R = 8.3 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 、 $\ln 5 = 1.6$ 、 $\ln 10 = 2.3$ とする。



- (a) カルノーサイクルの仕事効率は何で決まるか、答えよ。
- (b) 低温熱源の温度を求めよ。
- (c) V_2 , V_3 , V_4 をそれぞれ V_1 で示せ。
- (d) 1 サイクルの間に外界になされる仕事を、有効数字 2 桁で求めよ。
- (e) 等温圧縮過程でのエントロピー変化 ΔS を、有効数字 2 桁で求めよ。
- (f) 断熱圧縮過程でのエントロピー変化 ΔS を、有効数字 2 桁で求めよ。

A (触媒化学)

問3 次の問いに答えよ。

- (1) 化学反応において、触媒が果たす役割を反応機構の観点から説明せよ。また、反応物が同じであっても異なる触媒を用いることで違った生成物を与える化学反応の例を挙げよ。
- (2) 水素分子は常温で金属 Ni 表面へ原子状に解離吸着する。水素分子・原子と表面 Ni 原子との距離を横軸に、系のエネルギーを縦軸にとり、水素分子が金属 Ni 表面に近づいて解離吸着するときのポテンシャルエネルギー曲線の概形を描け。また、このときの吸着エンタルピー変化 ΔH_a と、水素分子の水素原子への解離エネルギー E_D を用いて、Ni-H の結合エネルギー E_b を表せ。
- (3) 固体表面で起こる触媒反応の機構について、Langmuir-Hinshelwood 機構の概要を説明せよ。
- (4) 金属微粒子触媒における構造敏感反応と構造鈍感反応の違い、およびその違いが生じる原因について、それぞれ説明せよ。

B (無機化学)

問1 次の問いに答えよ。

- (1) Arrhenius, Brønsted-Lowry および Lewis の酸・塩基の定義を、それぞれ説明せよ。
- (2) Lewis の酸・塩基の定義の長所および短所を、上記の他の二つの酸・塩基の定義と比較して説明せよ。
- (3) プロトン (H^+) に対して、Lewis 塩基としての強さの順は、 $N(CH_3)_3 > NH_3 > NF_3$ である。この理由を説明せよ。
- (4) $B(CH_3)_3$ に対して、Lewis 塩基として強さの順は、4-メチルピリジン $>$ ピリジン \gg 2-メチルピリジンである。この理由を説明せよ。

B (無機化学)

問2 金属錯体について、次の問いに答えよ。

- (1) 遷移金属イオンの五つのd軌道 ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) は、正八面体結晶場および正四面体結晶場におかれたとき、エネルギー的にどのように分裂するか、d軌道エネルギー準位図を示して、それぞれ説明せよ。
- (2) 八面体コバルト(II)錯体 (d^7 電子構造) には、高スピン型および低スピン型の二つ電子配置が可能である。それぞれの場合の結晶場安定化エネルギー (CFSE) の値を計算し、 D_q を単位として答えよ。
- (3) 八面体コバルト(II)錯体について、高スピン型および低スピン型電子配置の有効磁気モーメントの値を、スピン・オンリーの式により、それぞれ計算せよ。ただし、B.M.を単位とし、平方根は開かなくてよい。
- (4) 四面体錯体は、すべて高スピン型電子配置となる。この理由を説明せよ。
- (5) 四面体コバルト(II)錯体の結晶場安定化エネルギー (CFSE) の値を計算し、 D_q を単位として答えよ。

B (無機材料化学)

問3 次の問いに答えよ。

- (1) 固体レーザーの一つに、母相である $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) に Nd をドープした材料がある。この YAG : Nd レーザーについて、YAG 中の Nd のエネルギー準位を図示し、それぞれの準位間における電子遷移 (レーザー発振) について説明せよ。
- (2) コバルト酸化物系・ニッケル酸化物系半導体は、温度によって電気抵抗が変化することから、半導体温度センサーとして用いられている。半導体温度センサーについて、バンド図を示すとともに、温度センサーの原理について説明せよ。
- (3) 以下の語句の中から一つを選択し、説明せよ。
 - ・ゼーベック効果
 - ・エレクトロクロミズム
 - ・修飾酸化物 (Modifier)

C (有機化学)

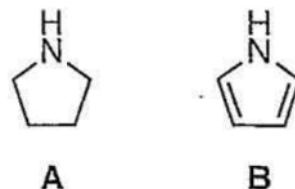
問1 分子式 C_4H_9Br からなる臭化アルキルの四つの構造異性体 A~D について、次の問いに答えよ。

- (1) 四つの臭化アルキルをすべて構造式で示し、それぞれ命名せよ。ただし、立体異性体は区別しなくてよい。
- (2) 臭化アルキル A は、 S_N2 反応に対する反応性が最も高い。臭化アルキル A と水酸化物イオン (OH^-) との S_N2 反応で得られる生成物を示せ。また、その反応機構を説明せよ。
- (3) 臭化アルキル B には立体異性体が存在する。その R 体と S 体を、それぞれ構造式で示せ。
- (4) 臭化アルキル B の脱離反応で、得られる生成物をすべて示せ。また、そのうち主生成物はどれか答えよ。ただし、二重結合の立体化学は無視する。
- (5) 臭化アルキル C は、 S_N1 反応に対する反応性が最も高い。臭化アルキル C の ^1H-NMR を測定すると、何本のシグナルが観測されるか答えよ。
- (6) 炭素数が 4 のアルケンから臭化アルキル D を合成する方法を、反応式で示せ。ただし、二段階以上が必要である。
- (7) アセチレンをナトリウムアミドと反応させ、次いで臭化アルキル D と反応させて得られる生成物の構造を示せ。

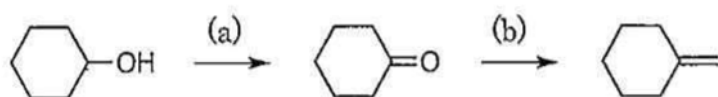
C (有機化学)

問2 次の問いに答えよ。

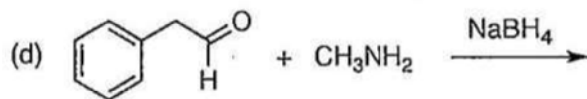
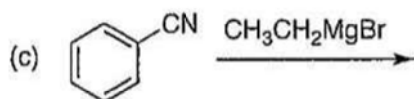
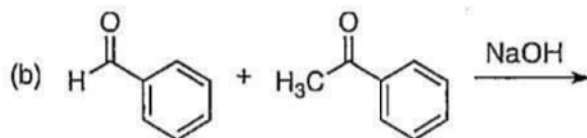
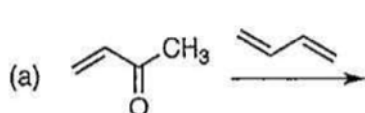
- (1) ピロリジン (A) は水素イオンと結合し塩基として働くが、ピロール (B) は塩基としての性質をほとんどもたない。この違いが生じる理由を説明せよ。



- (2) 次の図に示されている反応 (a), (b) に必要な試薬や触媒をそれぞれ答えよ。ただし、いずれも一段階の反応である必要はない。



- (3) 次の反応 (a) ~ (d) の主生成物を構造式で示せ。ただし、必要な場合には、反応後に希酸で処理するものとする。



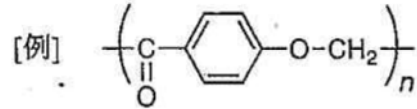
- (4) 硝酸と硫酸の混酸を用いたニトロ化について、アセトアニリド (PhNHC(=O)CH_3) とアセトフェノン (PhC(=O)CH_3) の反応性と選択性の違いを示せ。また、これらの違いの理由を説明せよ。

- (5) 次の反応の機構を、電子の動きを示した反応式を用いて書け。



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, モノマー反応度の増大とともに重合度は大きくなり, 重合では, 反応度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, 二官能性モノマーが, 分子の脱離を伴うことなく重合が進行する。

(1) ~ に適当な語句を入れよ。

(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) コハク酸と 1,6-ジアミノヘキサン

(b) テレフタル酸とブチレンジオール

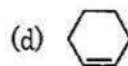
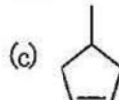
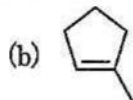
(c) ヘキサメチレンジイソシアネートとエチレンジオール

II. 開環重合により目的のポリマーを合成するためには, 開始剤の選択が重要である。

(3) プロピレンオキシド (PO) のアニオン重合では, β 開裂が起こりやすい。一方, PO のカチオン重合では, α 開裂と β 開裂がほぼ 1:1 の割合で起こる。このように重合法により, PO の開裂の配向が異なる理由を説明せよ。

(4) プロトン酸を開始剤に用いたエチレンイミンのカチオン開環重合では, 高度に分岐したポリエチレンイミン (PEI) が生成する。直鎖状の PEI をカチオン開環重合により合成するには, どのようなモノマーと開始剤を用いる必要があるか, 重合反応式を示して説明せよ。ただし, 直鎖状の PEI は一段階の反応で得られるとは限らない。

(5) 以下の(a)~(d)の化合物のうち, 開環メタセシス重合活性なモノマーとなるものはどれか, 記号で答えよ。また, その(それらの)モノマーから, この重合反応により生成するポリマーの構造式を書け。ただし, ポリマー末端の構造は示さなくてよい。



D (分析化学)

問1 次の問いに答えよ。

- (1) 分析化学における「正確さ」と「精密さ」の違いを説明せよ。
- (2) 水酸化鉄の沈殿物をつくる手法には、 Fe^{3+} を含む水溶液（酸性）に NaOH 水溶液を加える方法と、尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) を加えて加熱する方法の二種類ある。重量分析の試料としてふさわしい沈殿物は、どちらの手法でつくる沈殿物か、理由とともに答えよ。
- (3) 硝酸銀水溶液と硝酸鉛水溶液の混合溶液 50 mL がビーカーに入っており、それぞれの金属イオンの濃度は 2.0×10^{-4} M である。これに 4.0×10^{-5} M の塩化ナトリウム水溶液を 150 mL 加えると、白色の沈殿が生じた。この沈殿物は何か、理由とともに答えよ。ただし、塩化銀および塩化鉛の溶解度積 (K_{sp}) は、それぞれ 1.8×10^{-10} 、 5.8×10^{-5} とする。
- (4) (3)で生成した沈殿物の洗浄には、蒸留水を用いてはいけない。その理由を説明せよ。

D (分析化学)

問2 次の問いに答えよ。

- (1) 1.0×10^{-3} M の塩酸をメスフラスコに 1.0 mL とり、蒸留水を加えて 1.0 L とし、さらにその溶液を 100 倍に希釈した。このときの塩酸の濃度および pH を、小数点以下 2 桁まで求めよ。また、その計算の過程を示せ。ただし、液温は 25°C とし、 $\sqrt{40001} = 200$, $\log 1.005 = 0.0049$ とする。
- (2) 6 M のアンモニア水 0.3 mL と 3 M の塩化アンモニウム水溶液 0.2 mL を混合したときの pH を、小数点以下 2 桁まで求めよ。また、その計算の過程を示せ。ただし、アンモニアの解離定数は $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$, $\log 1.9 = 0.28$ とする。

D (機器分析化学)

問3 A君がB先生とともに研究室の実験台の引き出しを整理していたところ、白い固体の入った試薬瓶が見つかった。ラベルが剥れてしまっていたが、この化合物をそのまま不明試薬として廃棄はできないので、E先生に依頼してCHN分析を行った。さらに質量スペクトル、赤外吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ も測定して、下記の結果を得た¹⁾。次の問いに答えよ。

CHN分析

白い固体 94.11 mg を正確に量りとり完全燃焼したところ、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 (NO_x を還元して得る)の重量は、それぞれ 264.06 mg, 54.05 mg, 0 mgであった。また、試料には酸素が含まれているとのコメントがあった。

質量分析

(この部分につきましては、著作権の関係により、公開しません。)

赤外吸収スペクトル (KBr)

(この部分につきましては、著作権の関係により、公開しません。)

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, in CDCl_3)

(この部分につきましては、著作権の関係により、公開しません。)

1) SDBS Web, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2017.8

- (1) この化合物の分子式を決定せよ。
- (2) この化合物の不飽和度（水素不足指数）を求めよ。
- (3) この化合物の名称と構造式を答え、構造を決定した理由を説明せよ。