

模範解答

令和2年度大学院博士前期課程(第2回)入試問題(マテリアル工学専攻)
(一般入試・外国人留学生特別入試)

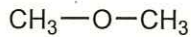
科目名	物質化学	(1 / 4)	受験番号	
-----	------	-----------	------	--

1. 以下の問いに答えなさい。

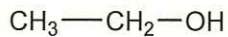
- (1) C_2H_6O で表される有機化合物について、すべての構造式と IUPAC 名を書きなさい。また、沸点が最も高いものを示し、その理由を説明しなさい。

メトキシメタン

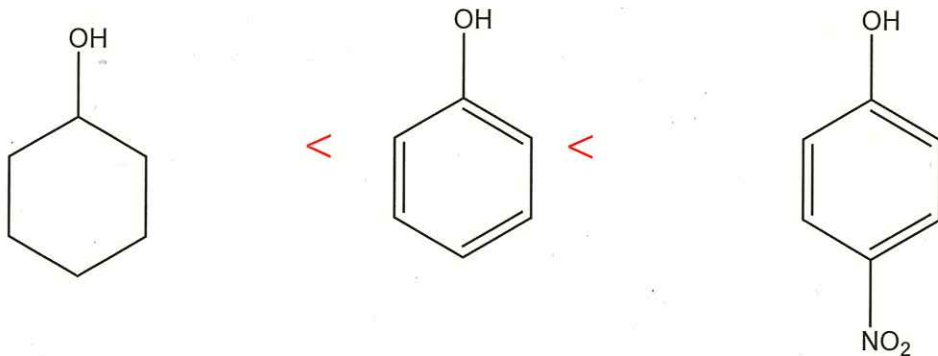
ジメチルエーテル



エタノール 沸点が最も高い ヒドロキシ基による水素結合のため沸点がジメチルエーテルより高くなる。



- (2) シクロヘキサノール、*p*-ニトロフェノール、フェノールの構造式を、酸性度の強い順に左から並べ、その理由を述べなさい。



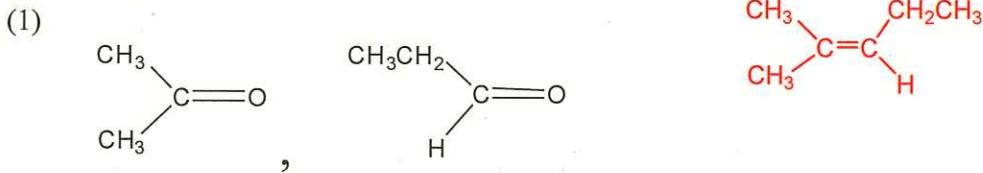
フェノキシドイオンの負電荷はオルト位、パラ位に非局在化して安定化するので、アルコキシドイオンよりも酸性が強くなる。

さらに *p*-ニトロフェノールの場合、ニトロ基は強力な電子求引基であり、誘起効果によって酸性度がフェノールよりも増加する。また、フェノキシドイオンの負電荷がニトロ基の酸素原子上にも非局在化できるためより酸性度が強くなる。

令和2年度大学院博士前期課程（第2回）入試問題（マテリアル工学専攻）
 （一般入試・外国人留学生特別入試）

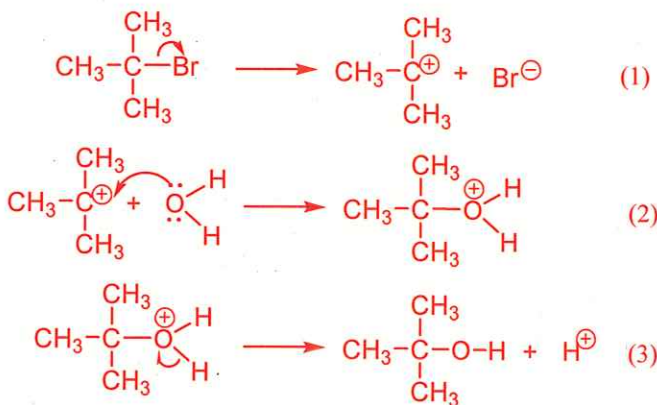
科目名	物質化学	(2 / 4)	受験番号	
-----	------	-----------	------	--

2. アルケンをオゾン分解したところ、以下のようなカルボニル化合物が得られた。それぞれのアルケンの構造式を書きなさい。



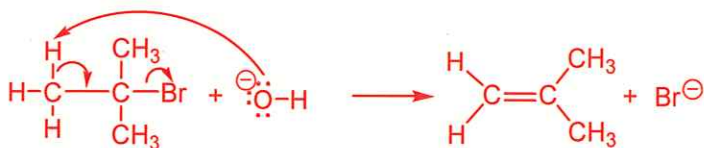
3. 臭化 *t*-ブチル（2-ブロモ-2-メチルプロパン）の反応に関して以下の問いに答えなさい。

(1) 水との反応では *t*-ブチルアルコールが主に得られた。反応速度は、水の濃度には依存せず、臭化 *t*-ブチルの濃度だけに依存した。この反応の機構を段階ごとに書き、反応速度が臭化 *t*-ブチルの濃度だけに依存する理由を説明しなさい。



この反応は上記のような3段階で反応が進行する。この中で最も遅い段階（律速段階）は段階（1）であり、この段階の速度が反応全体の速度を決める。この段階の反応に関与しているのは臭化 *t*-ブチルだけなので、この濃度だけに反応速度は依存する。

(2) 水酸化ナトリウムとの反応では、メチルプロペンが主に得られた。この反応の機構を、電子対の移動を示す曲がった矢印を用いて書きなさい。

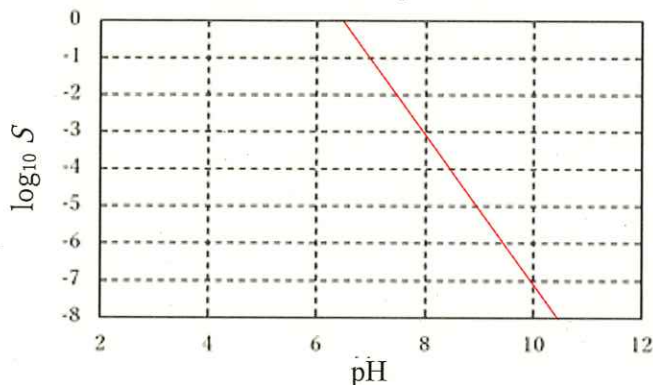


令和2年度大学院博士前期課程(第2回)入試問題(マテリアル工学専攻)
(一般入試・外国人留学生特別入試)

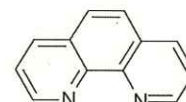
科目名	物質化学	(3 / 4)	受験番号	
-----	------	-----------	------	--

4. 以下の問いに答えなさい。

(1) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の溶解度積 K_{sp} は 1×10^{-15} である。 Fe^{2+} の溶解度 S (単位は mol/L) と pH の関係を図示しなさい。なお、縦軸を S の対数値、横軸を pH としなさい。



(2) 右図に示した 1,10-フェナントロリン (以下、Y と表記する) は、強い酸性の水溶液中では 2 個の水素イオンが付加して H_2Y^{2+} になる。この二塩基酸は pH によって以下のように解離する。 K_{a1} 、 K_{a2} は酸解離定数であり、それぞれの p 関数の値を示す。



化学種のモル濃度を示す記号 $[\text{H}_2\text{Y}^{2+}]$ 、 $[\text{HY}^+]$ 、 $[\text{Y}]$ 、 $[\text{H}^+]$ を用いて K_{a1} 、 K_{a2} を表しなさい。

$$[\text{HY}^+][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{Y}^{2+}] = K_{a1}$$

$$[\text{Y}][\text{H}^+]/[\text{HY}^+] = K_{a2}$$

(3) 1,10-フェナントロリンを 1.0×10^{-4} mol 溶かした pH 4.98 の水溶液 100 mL を準備した。この溶液の $[\text{H}_2\text{Y}^{2+}]$ 、 $[\text{HY}^+]$ 、 $[\text{Y}]$ を求めなさい。

$$\text{pH} = \text{p}K + \log[\text{プロトン受容体}]/[\text{プロトン供与体}] \text{ だから}$$

$$4.98 = 4.98 + \log[\text{Y}]/[\text{HY}^+] \quad \text{したがって、} [\text{Y}] = [\text{HY}^+]$$

$$4.98 = 0.7 + \log[\text{HY}^+]/[\text{H}_2\text{Y}^{2+}] \quad \text{したがって、} [\text{H}_2\text{Y}^{2+}] = 10^{-4.28}[\text{HY}^+]$$

$$\text{上記の関係から、} [\text{Y}] = [\text{HY}^+] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L、} [\text{H}_2\text{Y}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-8.28} \text{ mol/L}$$

(4) Fe^{2+} は酸性水溶液中で 1,10-フェナントロリンとモル比で 1:3 の錯体 (FeY_3^{2+}) を形成する。イオン強度が 0.1 のとき、その安定度定数は $10^{21.1}$ である。イオン強度を 0.1 に調整した(3)の水溶液に Fe^{2+} を 5.0×10^{-5} mol/L となるように加えた。このとき、 Fe^{2+} の 99.99% 以上が 1,10-フェナントロリンと錯体を形成している理由を簡潔に説明しなさい。

$$\text{安定度定数が } 10^{21.1} \text{ だから、} [\text{FeY}_3^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 10^{21.1} [\text{Y}]^3$$

ここで Y がとりうる最低濃度は 3.5×10^{-4} mol/L だから、

$$[\text{FeY}_3^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] \text{ の最低値は } 3.5^3 \times 10^{9.1} \text{ となる。}$$

$$99.99\% \text{ が錯体となっているとき、} [\text{FeY}_3^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 10^4$$

$3.5^3 \times 10^{9.1} > 10^4$ だから、99.99% 以上が錯体を形成しているといえる。

令和2年度大学院博士前期課程（第2回）入試問題（マテリアル工学専攻）
（一般入試・外国人留学生特別入試）

科目名	物質化学	(4 / 4)	受験番号	
-----	------	-----------	------	--

5. 以下の問いに答えなさい。

(1) 多塩基酸とは何かを、例を挙げて説明しなさい。

1分子の酸が電離して n 個の水素イオンを放出するとき、 n を酸の価数という。価数が2以上の酸を多塩基酸と総称。リン酸 (H_3PO_4) など。

(2) 吸光度とは何かを説明しなさい。

平行光線が物体中を通過するとき、入射光強度を I_0 、透過光強度を I とすると、 $\log_{10} (I_0/I)$ で表わされる物体の光吸収の強さ。

(3) 滴定とは何かを説明しなさい。

容量分析を行なうために用いる方法あるいはその操作。

試料物質 A を含む溶液に、A と化学量論的に反応する物質 B の溶液を少量ずつ加えていき、当量点（現実には終点）に達するまでに加えられた B の量を測定して A を定量。B には濃度が既知の溶液（標準液）を用い、ふつうビュレットを使って A 溶液中に滴下するので滴定とよばれる。