

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（二）：物質化学（その1）

I 水の硬度測定のため、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩二水和物( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Y}=\text{EDTA}$ , 分子量:372.2)を用いたキレート滴定を行った。このことについて以下の問いに答えなさい。ただし、水の硬度とは水中に含まれる  $\text{Ca}^{2+}$  および  $\text{Mg}^{2+}$  イオンの体積モル濃度の和を  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの体積モル濃度と見なし、さらに  $\text{CaCO}_3$  の質量濃度( $\text{mg L}^{-1}$ )に換算した値である。また各元素の原子量の値については右表の数値を用いなさい。

H:	1.00
C:	12.0
O:	16.0
Na:	23.0
Mg:	24.3
Ca:	40.1
Zn:	65.4

- (1) 多価金属イオン  $\text{M}^{n+}$  の水溶液に  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  を溶解させると  $\text{M}^{n+} + \text{Y}^{4-} \rightarrow \text{MY}^{(n-4)+}$  の錯体が生じる。M : Y = 1 : 1 となる理由を金属イオンの錯体構造に言及して簡潔に説明しなさい。
- (2) 約  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  の  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  水溶液(以下、EDTA 溶液)に対し、高純度金属 Zn 片 0.654g を塩酸で全量溶解して調製した 250 mL の含  $\text{Zn}^{2+}$  イオン溶液および緩衝液、BT(EBT ともいう)指示薬を用いて EDTA 滴定を行った。その結果、含  $\text{Zn}^{2+}$  イオン溶液 2.50 mL に対し EDTA 溶液の滴下量は 9.60 mL であった。EDTA 水溶液の力価  $f$  を有効数字 3 桁で求めなさい。
- (3) (2) で作製した EDTA 水溶液および緩衝液と BT 指示薬を用いて、測定対象の水 100 mL に対して滴定したところ、EDTA の滴下量は 4.00 mL であった。水の硬度( $\text{mg L}^{-1}$ )を有効数字 3 桁で求めなさい。

(1)			
(2)		(3)	$\text{mg L}^{-1}$

II 分子形状に関する経験的理論として知られている VSEPR(Valence Shell Electron Pair Repulsion) 則をもとに  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  の各分子の形状に関する共通点と相違点について述べなさい。

III イオンの格子エネルギー  $U$  は結晶を昇華させるのに必要なエンタルピーにほぼ等しく、Madelungエネルギー  $E_C$  とイオンが近接した時に働く斥力に基づいて生じる反発のエネルギー  $E_R = N_A B / r^n$  ( $B$ は定数)により、 $U = E_C + E_R$ として示される。これに関する以下の問いに答えなさい。必要に応じて、Madelung定数  $A$ 、円周率  $\pi$ 、真空誘電率  $\epsilon_0$ 、最近接原子間距離  $r$ 、電気素量  $e$ 、アボガドロ定数  $N_A$ を用いなさい。

(1) 下の文章の「ア」・「イ」に当てはまる式を書きなさい。

イオン結晶を安定化させるイオン間相互作用は主にクーロン力により生じる。 $z_+$  の価数を有する陽イオンと $z_-$  (負の数)の価数を有する陰イオン間に生じるクーロン力は $F = \text{ア}$ として表される。片方のイオンを基準の位置に置くともう一つのイオンのポテンシャルエネルギー  $E$  は無限遠から $r$ まで近づけるために必要なエネルギーであるので、 $\text{ア}$ を用いると  $E = \text{イ}$ と表すことができる。ここで、Madelungエネルギー  $E_C$ は多数のイオンからなる結晶におけるクーロン力に基づくエネルギーの総和であり、対称性を有する3次元結晶の場合、1mol当たり $E_C = N_A A \text{イ}$ と示すことができる。

(2) NaCl構造におけるMadelung定数は下記の無限級数の和で示される。

$$A = \text{ウ} - \frac{12}{\text{エ}} + \frac{\text{オ}}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots$$

ここで「ウ」～「オ」に当てはまる数を書き、結晶構造におけるその数の意味を説明しなさい。

(3)  $U$  が最小値となる最近接原子間距離を  $r_0$  とし、最安定化格子エネルギー  $U_0$  を求めなさい。途中の式変形も示すこと。

(1)	ア		イ	
(2)		数	意味	
	ウ			
	エ			
(3)				

ここには答案を記入しないこと。

専門科目（二）： 物質化学（その2）

- IV 化学式  $C_7H_7Z$  で示される芳香族化合物 **1** に関する以下の問 (1) ~ (4) を下の解答欄に書きなさい。
- (1) 化合物 **1** を質量分析したところ親イオン[M] と[M+2] が 3 : 1 の比率であった。Z に適切な原子または官能基を示しなさい。
  - (2) 化合物 **1** の  $^1H$  NMR スペクトルを図1に示す。化合物 **1** の構造式を推定しなさい。
  - (3) Z が OH であった場合、何種類の OH 基をもつ異性体が存在しうるか推定しなさい。
  - (4) (3)において酸性を示す異性体のうち最も対称性の高いものの構造式を示し、その推定  $^1H$  NMR スペクトルを化学シフト値、分裂の様子、積分値の比率がわかるように図示しなさい。

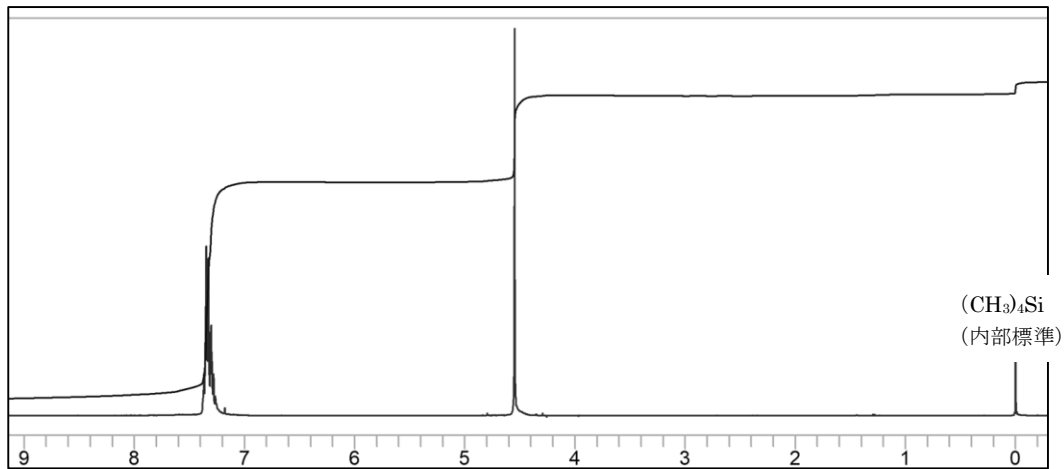


図1 化合物 **1** の  $^1H$  NMR スペクトル (300 MHz, in  $CDCl_3$ )

解答欄

<p>(1)</p> <p>Z : _____</p>	<p>(2) 化合物 <b>1</b> の構造式</p>	<p>(3)</p> <p>異性体の数</p> <p>_____ 種類</p>
<p>(4)</p> <div style="border: 1px solid black; width: 250px; height: 100px; margin-bottom: 10px;"> <p>構造式</p> </div> <div style="border: 1px solid black; width: 900px; height: 30px; margin-bottom: 10px;"> <p>_____</p> </div> <p>化学シフト <math>\delta</math></p>		

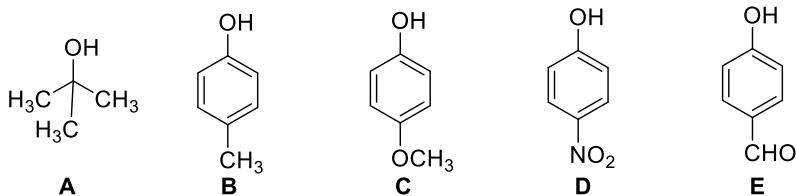
ここには答案を記入しないこと。

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

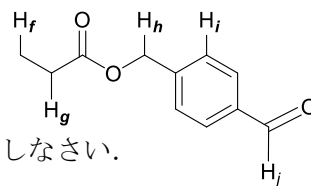
専門科目（二）： 物質化学（その3）

V 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。解答は下の解答欄に書きなさい。

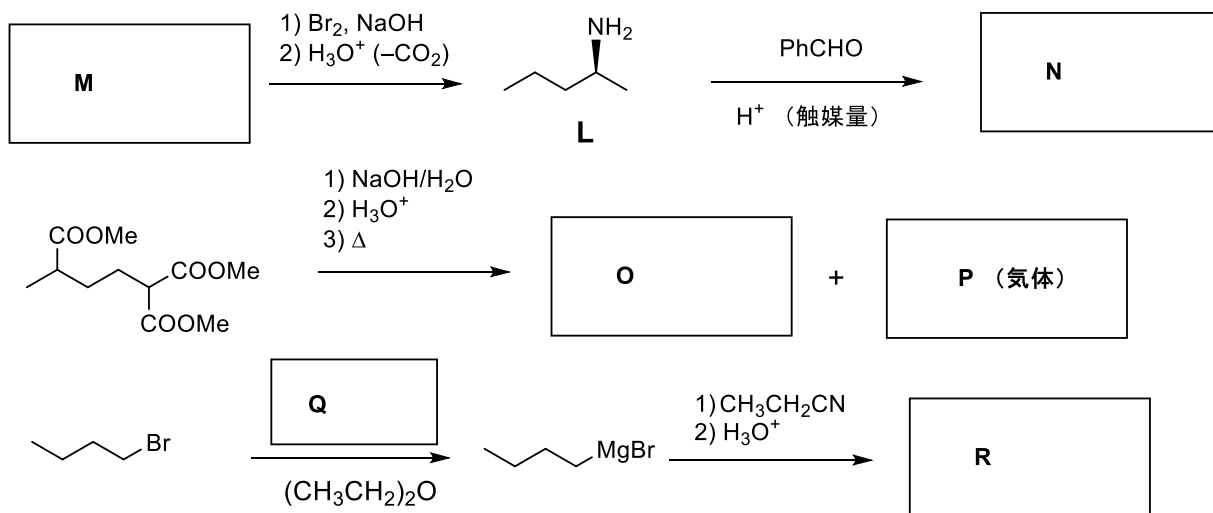
(1) 次の OH 基をもつ化合物 **A** から **E** を酸性度の強い順に並べなさい。



(2) 右の構造式に示した水素原子の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルにおいて水素原子核  $\text{H}_f \sim \text{H}_j$  を化学シフト値  $\delta$  が大きい順に並べなさい。



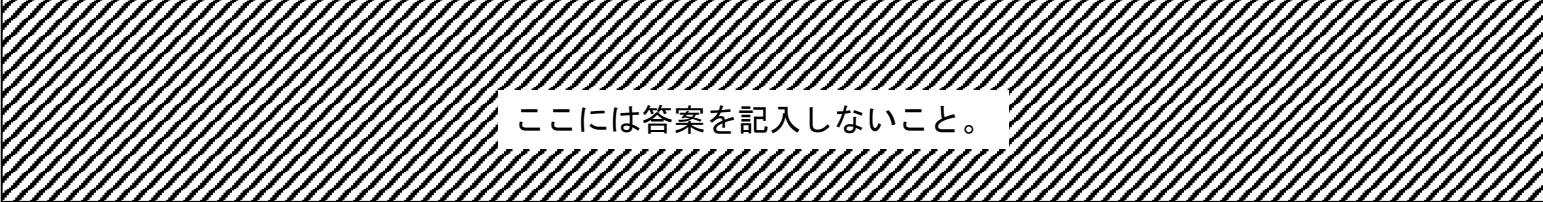
(3) 下の反応式の化合物 **L** の IUPAC 名を英語で記し、その絶対配置を示しなさい。また、空欄 **M** から **R** に適当な化学式を入れなさい。



解答欄

(1) 酸性度 強 $\longrightarrow$ 弱		(2) 化学シフト $\delta$ 大 $\longrightarrow$ 小	
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
(3) 化合物 <b>L</b> IUPAC 名 (英語)		絶対配置	
		_____ 体	
<b>M</b> (構造式, 立体化学を含む)	<b>N</b> (構造式, 立体化学を含む)	<b>O</b> (構造式)	
<b>P</b>	<b>Q</b>	<b>R</b> (構造式)	

---



ここには答案を記入しないこと。

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（二）： 物質化学（その4）	
--------------------	--

VI 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

1) ドデシル硫酸ナトリウムおよび過硫酸カリウムが溶解した水溶液に酢酸ビニルを加え、65°Cで重合を行った。以下の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) この重合方法の名称を記載しなさい。
- (2) 上記の生長反応を化学構造がわかるように示しなさい。
- (3) 重合後、系は白濁していた。どのような事が起こっているか説明しなさい。

(1)	
(2)	
(3)	

2) 酢酸ビニルに2,2'-アゾビスイソブチロニトリルのみを溶解して、65°Cで重合を行った。以下の(4)～(7)の問いに答えなさい。

- (4) この重合方法の名称を記載しなさい。
- (5) このとき、重合速度 $R_p$ をラジカル濃度が残らない形で誘導しなさい。なお次の記号で必要なものを使用しなさい。（ラジカル濃度： $[M\cdot]$ ，モノマー濃度： $[M]$ ，開始剤濃度： $[I]$ ，生長速度定数： $k_p$ ，停止速度定数： $k_t$ ，分解速度定数： $k_d$ ，開始剤効率： $f$ ）。また、停止反応は $R_t = k_t [M\cdot]^2$ と表すこととする。
- (6) 上記重合方法において、目盛りの付いた容器の中でおこなった。重合前は10mLであったが、450秒後に9.95 mL，900秒後に9.90 mL，1800秒後に9.80 mLと体積が変化した（蒸発は無視できる）。1800秒後の重合率（%）をもとめなさい。なお、誘導期間はなく、重合温度における酢酸ビニルの密度は $1.0 \text{ g/cm}^3$ ，ポリ酢酸ビニルは $1.25 \text{ g/cm}^3$ とし、モノマーとポリマーが混合したときの体積変化は無視できるとする。
- (7) 上記の初期のモノマー濃度は $11.6 \text{ mol/L}$ である。初期の重合速度 ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) を求めなさい。また、酢酸ビニルの生長速度定数 ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) の値を求めなさい。なお $k_t = 1 \times 10^8 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ ， $k_d = 2 \times 10^{-5} \text{ (s}^{-1})$ ， $f = 0.5$ ，開始剤濃度は $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ とする。

(4)			
(5)			
(6)			
(7)	<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;">重合速度</td> <td style="width: 50%; text-align: center;">生長速度定数</td> </tr> </table>	重合速度	生長速度定数
重合速度	生長速度定数		

(裏に続く)

- 3) 合成されたポリ酢酸ビニルをアセトンに溶解して、オストワルド粘度管を用いて様々な濃度の溶液の落下時間の測定を行った。その結果、以下の測定結果であった。以下の(8)～(10)の問いに答えなさい。

酢酸ビニル濃度	0 (g/100 mL)	0.3 (g/100 mL)	0.5 (g/100 mL)	0.75 (g/100 mL)	1.0 (g/100 mL)
平均落下時間 (秒)	39	67	98	151	218

- (8) 比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) と高分子溶液濃度 (C) と極限粘度数 ( $[\eta]$ ) は次の様な関係がある。

$$\eta_{sp} = [\eta]C + A[\eta]^2C^2$$

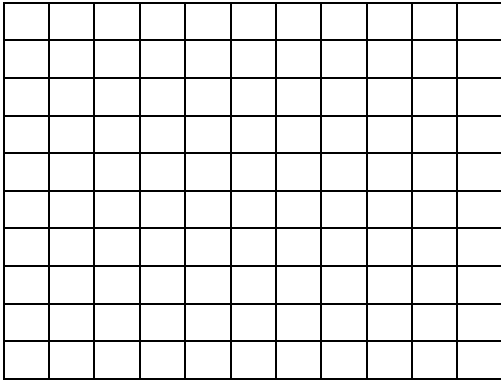
Aは定数である。解答欄中のグラフ、および上の表の値を用いて $[\eta]$ を求めなさい。

- (9) ポリ酢酸ビニルのアセトン溶液の場合、Mark-Houwink-桜田の式は以下の様に表せる。

$$[\eta] = 1.76 \times 10^{-4} M_v^{0.68}$$

$M_v$ は粘度平均分子量である。(8)の値から粘度平均分子量および重合度を整数で答えなさい。

- (10) この得られる高分子の分子量を低くしたい。考えられることを2つ挙げなさい。

(8)		
(9)	粘度平均分子量	重合度
(10)	(方法1)  (方法2)	

ここには答案を記入しないこと。



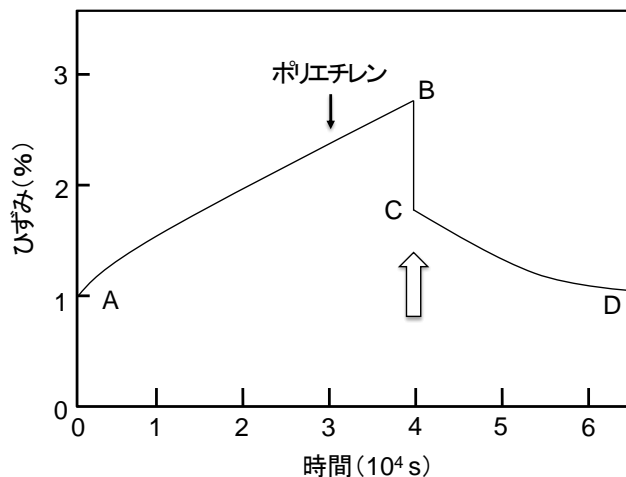
2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（二）： 物質化学（その5）	
--------------------	--

VII 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

1) ポリエチレンフィルムについて以下の問いに答えなさい。

右図は、室温付近で400 MPaの応力を付加した場合のポリエチレンのひずみ-時間曲線である。白抜きの矢印の時間に応力付加を除いた。以下の(1)～(5)の問いに答えなさい。

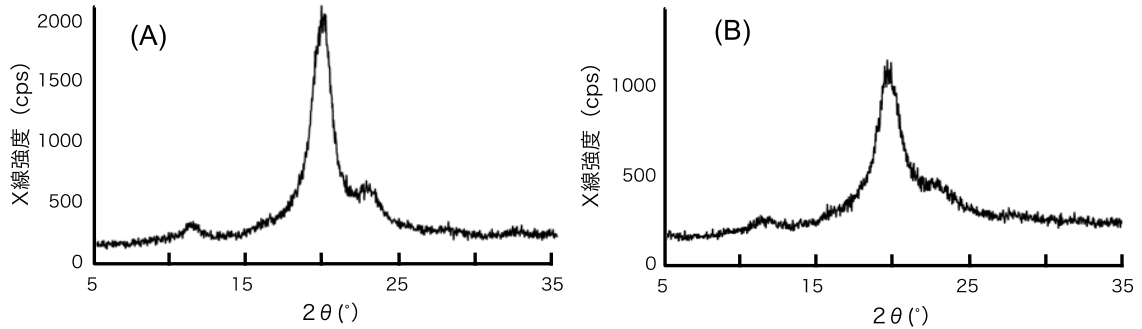


- (1) 図の曲線より、ポリエチレンの弾性率を求めなさい。
- (2) A→B の間にどのような事がフィルム内で起きているか完結に説明し、この現象の名称も記載しなさい。
- (3) A→B の途中、ひずみ2%の時にひずみを一定に保つと時間が経つにつれて応力が減少した。この現象の名称を記載しなさい。
- (4) このポリエチレンフィルムの曲線を説明できるモデルをバネ ( ) 2つとダッシュポット ( ) 2つを用いて図示しなさい。
- (5) ポリエチレンフィルムと半分の初期弾性率をもつポリビニルアルコールフィルムで同じ応力を付加した場合に考えられるひずみ-時間曲線を上記の図に直接記入しなさい。

(1)		
(2)	現象の説明	現象の名称
(3)		
(4)		(5) 上のグラフに直接重ねて実線で記入しなさい。

2) ポリビニルアルコールについて以下の問いに答えなさい。

下図は、ポリビニルアルコールの熱処理前、および熱処理後（どちらかわからない）のX線回折プロファイルである。以下の (6) ~ (8) の問いに答えなさい。



(6) 熱処理後のサンプルはA,B どちらか選び、その理由を答えなさい。

(7) この X 線回折プロファイルから結晶化度を求めたい。どの様にすれば良いか説明しなさい。

(8) 熱処理後の乾燥したサンプルの結晶化度は 50 %であった。また、サンプルの密度は  $1.25 \text{ g/cm}^3$  であった。ポリビニルアルコールの非晶の密度が  $1.20 \text{ g/cm}^3$  とすると結晶部分の密度を求めなさい。

(6)	記号	理由
(7)		
(8)		

3) 各種フィルムの接触角測定について以下の問いに答えなさい。

(C) ポリエチレン, (D) セルロース, (E) ポリエチレンテレフタラートの三種類の平滑なフィルムに水滴を落とした。以下の (9) ~ (10) の問いに答えなさい。

(9) 水滴の接触角が大きいと思われる順番に並べなさい。

(10) 上記のフィルムのうち接触角が  $65^\circ$  のものがある。このフィルム表面に凹凸を付けると接触角はどうかと考えられるか記述しなさい。ただし、水と接触している表面は全て濡れるとする。

(9)	> >
(10)	

ここには答案を記入しないこと。