

2019(10月期)及び2020年度 金沢大学大学院自然科学研究科

博士前期課程入学試験

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース)
試験科目名	専門科目 (一般選抜 A 試験)
	①化学英語 [1問出題] ②専門化学 (物理化学, 無機化学, 分析化学, 有機化学, 高分子化学) [7問出題 (A-1 ~ A-7)] ①は必須科目であり, ②から5問を選択してください。
問題用紙等枚数	問題用紙 計 8 枚 答案用紙 計 6 枚 下書き用紙 計 1 枚
試験日程	2019年 8月20日 (火) 実施

〔全般的な解答に際しての注意事項〕

- ・試験開始直後に, 問題用紙等が上記指定の枚数のとおりあるか確認してください。
- ・すべての答案用紙に「志願専攻」及び「受験番号」を記入してください。なお, 氏名はどこにも絶対に書いてはいけません (不正行為となります)。
- ・問題用紙・下書き用紙は, 各自持ち帰っても差し支えありません。

〔専攻別注意事項〕

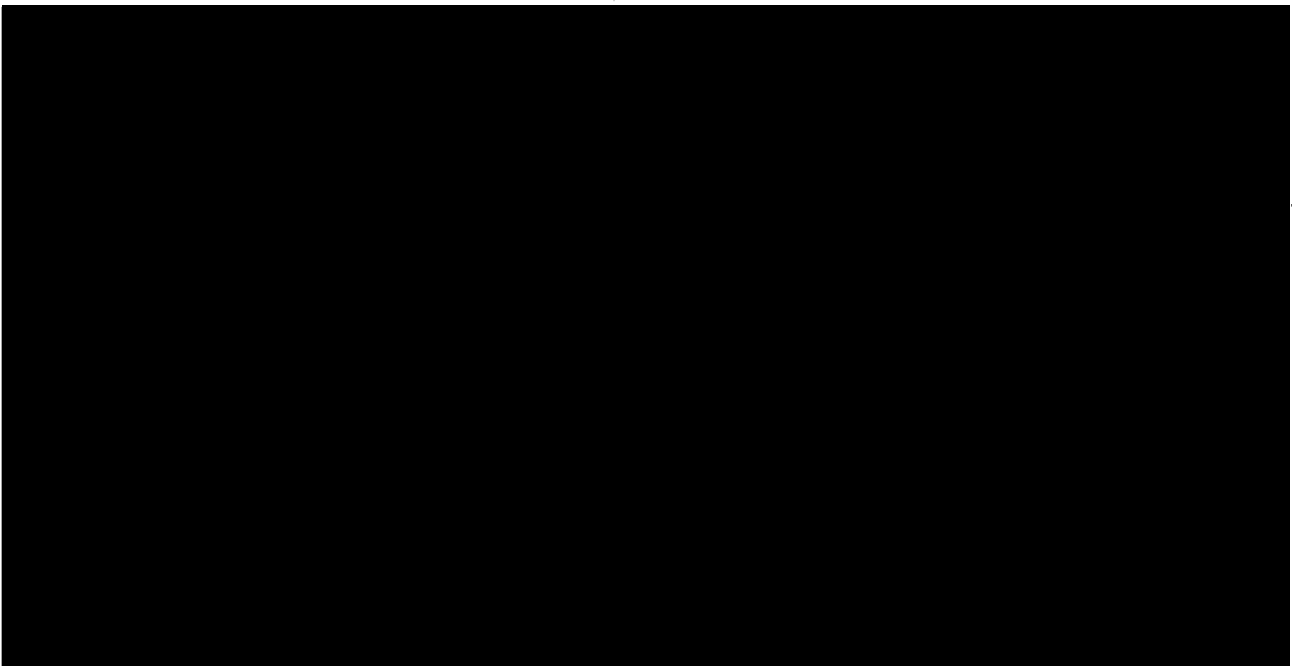
- ・1問につき1枚の答案用紙で解答すること。必要であれば答案用紙の裏面を使ってもよい。ただし, 「裏に続く」と明記し, 裏面においては上部 (表の横線の上に該当する部分) は使用しないこと。

問題用紙

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ①化学英語	P. 1/8

化学英語

1) 次の文章を読み, 以下の問 a), b) に答えよ。



(Science/AAAS Dec. 21, 2015, A faster, cheaper water filter, thanks to sugar, doi:10.1126/science.aae0152
より抜粋・加筆) (cyclodextrin: シクロデキストリン)

a) 下線部 (i)~(iii) を和訳せよ。

b) 本文中の次の化学用語について, 日本語訳を答えよ。

- ① carbon ② byproduct ③ solution ④ potassium ⑤ porous ⑥ adsorption

2) 次の化学用語を英語で記せ。

- ① 酸 ② 沸点 ③ 中和 ④ 塩 ⑤ 再結晶 ⑥ 蒸留

3) 次の文章の意味となるように括弧内の単語をすべて使って並べ替えよ。

a) 複雑な有機混合物の精製には, クロマトグラフィーがよく利用される。

(mixtures / the / complex / is / purification / organic / chromatography / of / often / for / used)

b) ろ過により回収できない細かい固体粒子は, 遠心分離を利用すべきだ。

(filtration / are / centrifugation / too / be / when / used / the / particles / to / should / solid / collected / be / by / fine)

問題用紙

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 2/8

A-1

1) (a)から(c)の分子がそれぞれ何個の振動自由度を持つか答えよ。

(a) O_2 (b) CO (c) CO_2

2) (a)から(c)の分子が持つ基準振動モードをすべて図示し、赤外光を吸収する赤外活性な基準振動モードを丸で囲いなさい。

3) 赤外活性となる分子振動の条件を文章で説明せよ。

4) 二原子分子の振動が古典力学に従うとして、結合の強さを特徴づける力の定数 k と換算質量 μ を用いて振動数 ν を表す式を記せ。

5) HF 分子の赤外吸収バンド 3950 cm^{-1} に対して、 DF 分子の吸収バンドはどこに現れることが予想されるか説明せよ。なお HF と DF が持つ力の定数 k は等しいとする。

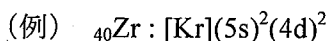
問題用紙

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 3/8

A-2

銀に関する以下の間に答えよ。

- 1) Ag は 1 1 族元素である。第一イオン化エネルギーは $_{47}\text{Ag}$ よりも $_{48}\text{Cd}$ の方が大きい。第二イオン化エネルギーの順序は逆となる。基底状態の $_{47}\text{Ag}$ の電子配置を例にならって記せ。



- 2) $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$, $\text{Ag}^{2+} + e^- = \text{Ag}^+$ の標準電極電位はそれぞれ, $+0.799 \text{ V}$, $+1.98 \text{ V}$ である。 Ag^{2+} の標準生成ギブズエネルギーを, ファラデー定数 (F) を用いて表せ。

- 3) AgBr は共有結合性が高いものの, イオン性結晶であり, NaCl 型構造をとる。結晶内のひとつの Ag^+ イオンに注目して a), b) に答えよ。

a) 最近接イオン, 二番目, 三番目に近いイオンの数はそれぞれいくつあるのか, 答えよ。

b) ひとつの Ag^+ イオンの静電的ポテンシャルエネルギーを式で表せ。ただし, 最近接イオンとの距離は r とし, 静電的な相互作用は三番目に近いイオンまでとする。無理数となる平方根は根号 ($\sqrt{\quad}$) のままでよい。なお, 電荷数がそれぞれ z_1 と z_2 の二つのイオンを真空中 (誘電率 ϵ_0) の無限に離れた場所から距離 r まで近づけたときの静電的ポテンシャルエネルギーは以下の式で表される。

$$E = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

- 4) AgBr は難溶性塩であるが, アンモニア (NH_3) を加えると溶解する。 AgBr の溶解度積を $5.10 \times 10^{-13} (\text{mol dm}^{-3})^2$, 錯体 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の全生成定数を $1.70 \times 10^7 (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$ とすると, $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の AgBr を完全に溶解するためには水 1.00 dm^3 あたり何 mol の NH_3 を添加する必要があるか, 求めよ。必要であれば, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$ を用いよ。

- 5) 半反応式 $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ において, 化学ポテンシャル及び電気化学ポテンシャルを利用すれば, Nernst の式が導出できる。標準電極電位 (E^0) を, 標準化学ポテンシャルを用いて表せ。成分 i の標準化学ポテンシャルは μ_i^0 で表すこととし, 必要であれば気体定数, ファラデー定数, 絶対温度はそれぞれ R , F , T の記号で使用せよ。

問題用紙

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 4/8

A-3

酸化還元滴定法およびその他の分析法について、1)～4)の間に答えよ。なお、Nernst 式には、 $E = E^0 - (0.059/n)\log([\text{Red}]/[\text{Ox}])$ を用い、文章中で示した以外の共存物質や、イオン強度の変化、溶液調製に伴う体積変化は無視できるものとする。

- 1) 1 M 硫酸酸性条件下、0.010 M Fe^{2+} 溶液 10 mL に 0.010 M Ce^{4+} 溶液を加えて滴定した。溶液中の酸化還元電位を以下の標準電極電位から計算して、この滴定反応の当量点を判別するのに最も適した酸化還元指示薬を右の表から求めよ。また、当量点前後に生じる溶液の色調変化を示せ。

半反応式	標準電極電位
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$: +0.771 (V)
$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$: +1.44 (V)

酸化還元指示薬	色調		標準電極電位 (V)
	酸化体	還元体	
メチレンブルー	青	無色	0.53
ジフェニルアミン	すみれ	無色	0.76
5,6-ジメチルフェロイン	青	赤	0.97
フェロイン	青	赤	1.11
ニトロフェロイン	青	赤	1.25

- 2) 硫酸酸性下、塩化物イオンを含む水溶液に KMnO_4 溶液を滴下して、塩化物イオン濃度を滴定した。塩化物イオンから塩素分子のみが生成すると仮定して、この滴定の酸化還元反応式を示せ。
- 3) 塩化物イオン濃度の酸化還元滴定は、 KMnO_4 溶液で行うことはできるが、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液では極めて困難である。各酸化還元反応の平衡定数を用いてその理由を説明せよ。計算には、以下の標準電極電位を用いてよい。

半反応式	標準電極電位
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$: +1.51 (V)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$: +1.33 (V)
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$: +1.36 (V)

- 4) 水溶液中における塩化物イオンを定量する公定法において、実際には酸化還元滴定法は採用されていない。 KMnO_4 溶液を用いても塩化物イオン濃度を正確に求めることができないためである。酸化還元滴定において塩化物イオン濃度の定量を妨げる原因を述べよ。また、水溶液中の塩化物イオンを正確に求めることができる定量法の名称を一つ挙げて、その原理を説明せよ。

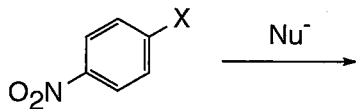
問題用紙

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 5/8

A-4

芳香族化合物の置換反応に関する以下の問に答えよ。(必要であれば、解答用紙の裏面を使用してもよい)

- 1) 1-ブromo-2-フルオロベンゼンのニトロ化反応における主生成物の IUPAC 名を英語で書き、その構造式も示せ。また、それが主として生成する理由を、カチオン中間体の構造の安定性の観点から説明せよ。
- 2) 次の *p*-ニトロハロベンゼンと求核剤 (Nu^-) との芳香族求核置換反応において、ハロゲン原子の種類に応じてその反応性が異なり、反応性の高い順序は $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ となる。この理由をアニオン中間体を含む反応機構を書いて説明せよ。



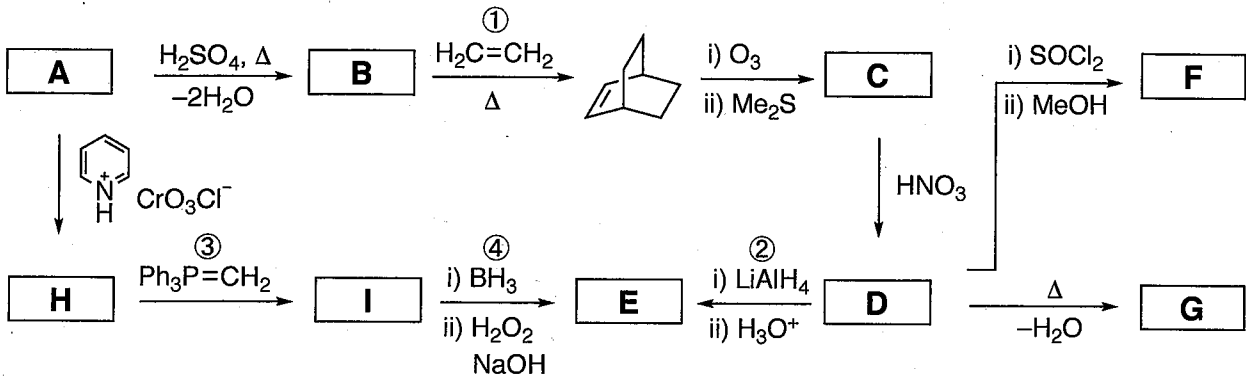
- 3) 1,7-ジニトロナフタレンのニトロ化反応における主生成物の IUPAC 名を英語で書き、その構造式も示せ。また、それが主として生成する理由を、生成可能な2つのカチオン中間体の共鳴構造式 (カチオンの位置が異なる構造のみを示す) を書いて説明せよ。

問題用紙

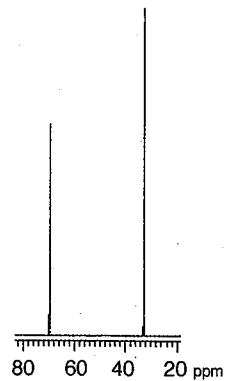
専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 6/8

A-5

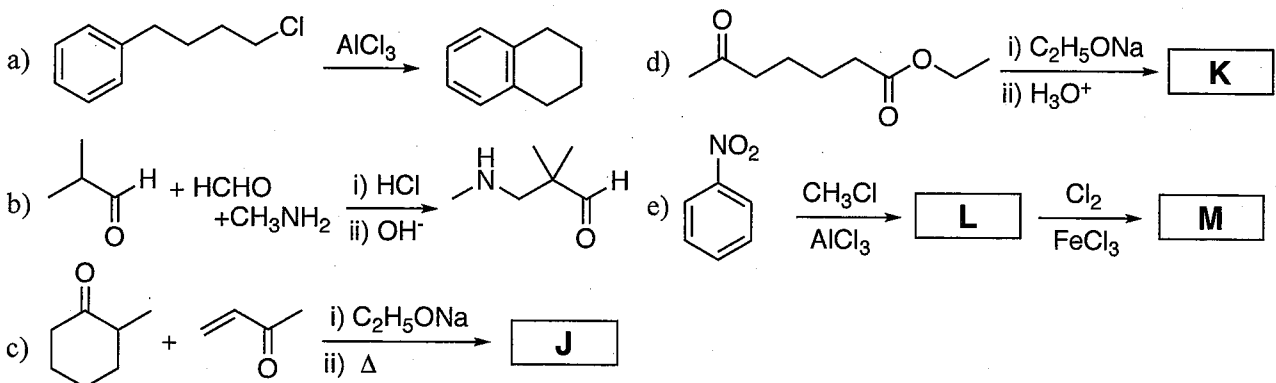
1) 下の図は、化合物 **A** を出発原料とし、塗料用ポリエステル原料に用いられる化合物 **D** やその誘導体 **F, G**, および熱収縮性ポリエステルの原料に用いられる化合物 **E** の合成法を示している。これに関して以下の問 a)~c) に答えよ。



- a) 分子式 $C_6H_{12}O_2$ で示される化合物 **A** の ^{13}C -NMR スペクトルを右に示した。化合物 **A** および各反応の主生成物 **B**~**I** を構造式で答えよ。
- b) 化合物 **B** と $CH_2=CH_2$ との反応①, および化合物 **H** と $Ph_3P=CH_2$ との反応③は、著名な人名反応である。それぞれの名称を答えよ。
- c) 化合物 **D** を用いた反応②では、化合物 **E** が選択的に生成したのに対し、化合物 **I** を用いた反応④では化合物 **E** のジアステレオマー **E'** が副生した。化合物 **E'** の構造式を、その立体構造が分かるように置換基の結合として、くさび形表記法を使用して示せ。



2) 以下に示した反応式 a), b) の反応の名称, および反応式 c)~e) の主生成物 **J**~**M** の構造式を答えよ。



問題用紙

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 7/8 (裏面あり)

A-6

浸透圧に関する以下の問に答えよ。

- 1) 浸透圧は、溶液中の溶質の分子数に依存し、溶質の種類には依存しない。このような性質を示す名称を答えよ。
- 2) 図1は、ポリスチレン (Ps) をシクロヘキサンに溶解させ、各温度における浸透圧を測定した結果を示す。このグラフの傾きは、温度によって変化している。その理由を説明せよ。また、傾きが“0”となる温度の名称を答えよ。図において、 Π は浸透圧、 c は濃度を表す。

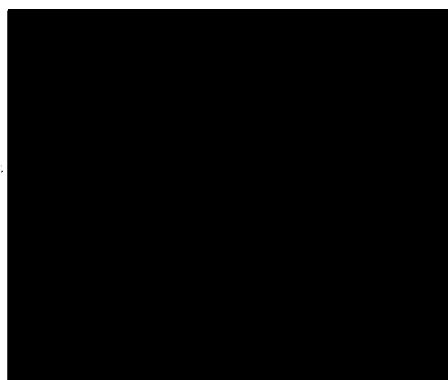


図1 Ps/シクロヘキサン溶液の浸透圧

Psの分子量は 2.03×10^5 。直線のそばの数字は測定温度 ($^{\circ}\text{C}$) を表す。

(W.R.Krigbaum : J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 3758 より転載)

- 3) ポリエチレンを 120°C のテトラリンに溶解させ、浸透圧の時間変化を調べた結果を図2に示す。図のように、時間によって浸透圧が減少する場合 (ポリマーA) と、時間によって変化しない場合 (ポリマーB, C) が観察された。このちがいはどうして起こるのか、理由を説明せよ。図において、 Π は浸透圧、 t は測定時間 (分)、 M_n は数平均分子量を表す。

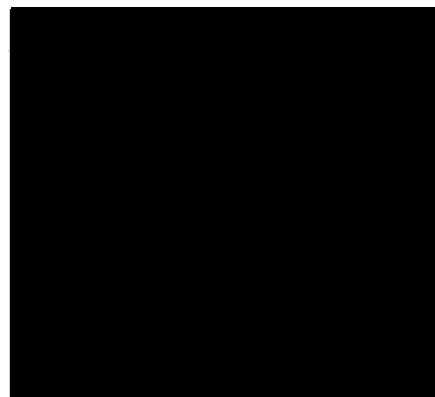


図2 ポリエチレン/テトラリン溶液の浸透圧の時間変化

ポリマーA : 低密度ポリエチレン $M_n=3,600$ 0.5 g/L
 ポリマーB : 低密度ポリエチレン $M_n=6,800$ 0.6 g/L
 ポリマーC : 低密度ポリエチレン $M_n=9,200$ 1.0 g/L

(小川ら, 高分子化学 28 (1971) 8 より転載)

(裏面に続く)

4) 浸透圧測定によって正確な分子量を測定するためには、適切な測定条件を選択しなくてはならない。例えば、分子量分布の広いポリスチレンをシクロヘキサンに溶解させ浸透圧を測定する場合、50°Cで測定する場合と30°Cで測定する場合でどちらが適切か、理由をつけて答えよ。

問題用紙

専攻名	物質化学専攻 (応用化学コース) (一般選抜 A 試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 8/8

A-7

- 1) a)から d)の高分子の構造を記せ。
 - a) ポリメタクリル酸メチル
 - b) ノーメックス (ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド)
 - c) ピロメリット酸無水物($C_{10}H_2O_6$)とパラフェニレンジアミンの重縮合により生成するポリイミド
 - d) トルエン-2,4-ジイソシアネートと 1,4-ブタンジオールの重付加
- 2) スチレンのアニオン重合に関して次の a)から c)に答えなさい。
 - a) *n*-ブチルリチウムを開始剤に用いたスチレンのアニオン重合の開始反応, 生長反応の各素反応の反応式を記せ。
 - b) モノマーの濃度を[M], 速度定数 k_p , 生長活性種を $[M^-]$ とするとき, モノマーの消費速度を式で表しなさい。
 - c) 500 mL の 1,4-ジオキサン中, 6.06 mL の *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.65 mol/L)の存在下, 130 g のスチレンを重合させた。80.1%のモノマーが重合により消費されたとき, 得られるポリマーの分子量を計算せよ。
- 3) 連鎖縮合重合の特徴について実際の例を挙げて説明しなさい。また, 通常縮合重合との違いはなにか, 説明しなさい。
- 4) 次の a)および b)に答えなさい。
 - a) ラジカル重合において, モノマーの Q 値と e 値について説明しなさい。
 - b) Q 値と e 値は, それぞれ重合反応にどのように影響を及ぼすか答えなさい。