

令和2(10月期)及び令和3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	2020年 8月25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は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]

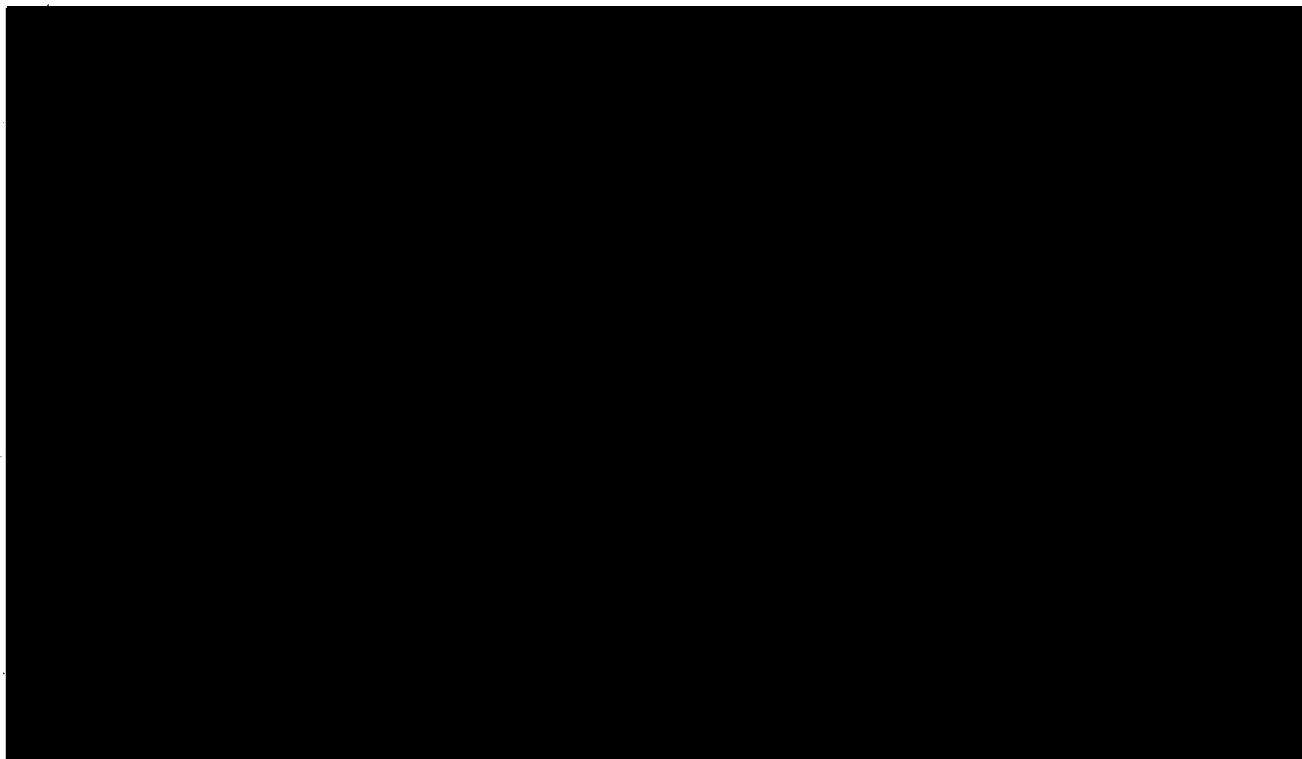
- ・1問につき1枚の答案用紙で解答すること。必要であれば答案用紙の裏面を使ってもよい。ただし, 「裏に続く」と明記し, 裏面においては上部 (表の横線の上に該当する部分) は使用しないこと。

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, 下線部(i)~(iii)を和訳せよ。



(Science Daily, April 4, 2017, Materials may lead to self-healing smartphone より引用・加筆)

2) 次の化学用語を英語で記せ。

a) 塩素 b) ナトリウム c) 昇華 d) 酸化 e) 蛍光

3) 次の文章の意味になるように括弧内の単語をすべて使って並べ替えよ。

a) 重水素は水素の同位体で, 原子核には陽子1つと中性子1つが含まれています。

(contains / atomic / an isotope / a proton / hydrogen / nucleus / as well as / of / a neutron / its / deuterium / is / and)

b) ルイス酸は空軌道を有しており, ルイス塩基の孤立電子対を受け取ることでルイス付加体を形成する。

(and / a Lewis base / orbital / adduct / an empty / a lone / forms / accepting / by / a Lewis acid-base / a Lewis acid / has / of / pair)

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

標準状態 (298K, 1atm) における種々の気体の1モルあたりのエントロピー (標準モルエントロピー: S°) の数値を, 表1に示している。これらのデータについて, 以下の問に答えなさい。解答に際し, 気体定数を $R=8.31\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ として計算しなさい。必要があれば $\ln 2=0.693$, $\ln 3=1.10$, $\ln 10=2.30$ を用い、有効数字3桁で答えなさい。

表1. 各気体分子の標準モルエントロピー

	CO	N ₂	O ₂	F ₂
$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	197.9	191.6	205.1	202.8

- 1) N₂とF₂を比較した場合, 標準モルエントロピーはF₂が大きい。この理由を簡潔に説明しなさい。
- 2) N₂とCOを比較した場合, 標準モルエントロピーはCOが大きい。この理由を簡潔に説明しなさい。
- 3) O₂とF₂を比較した場合, 標準モルエントロピーはO₂が大きい。この理由を簡潔に説明しなさい。
- 4) 標準状態において, 体積分率として80.0%のN₂と20.0%のO₂から構成される1モルの混合気体が有するエントロピーを計算し, 単位とともに示しなさい。但し気体は理想気体であるとする。
- 5) 純粋なN₂とO₂から, 上記4)と同じ条件の1モルの混合気体を作る際のGibbsエネルギー変化を計算し, 符号と単位を添えて示しなさい。

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

以下の文章を読み、1) ~4) の間に答えよ。なお、計算が必要な場合、以下の数値を利用し、有効数字3桁で解答せよ。ファラデー定数： $F=96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、水の理論電解電圧： 1.23 V 、温度 $T=298.15 \text{ K}$ における $(RT/F) \ln 10=0.0600 \text{ V}$ 。

金属コバルトを希酸に溶かすと、淡紅色の水溶液となる。水中でのコバルトイオンは+2 価のアクア錯体として存在するが、これは Co^{2+} 、 Co^{3+} の水中での標準生成ギブズエネルギーがそれぞれ -54.4 、 $+134 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることから理解できる。この淡紅色溶液に過剰の塩化物イオンを加えると、四面体構造の $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ となり、溶液は青色 (水色) へと変化する。水溶液中でコバルトイオンを酸化することは極めて難しい。しかし、アンモニアと共存させ、酸化すると安定な $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が得られる。このように錯形成剤と共存させ、酸化したコバルト (III) 錯体の多くは反磁性の性質を有するが、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ のように常磁性の性質を示すものもある。

- ^{27}Co が 2 価の陽イオンとなる場合、どの軌道の電子が失われるか。主量子数 n 、角運動量 (方位) 量子数 l 、磁気量子数 m として、その軌道を量子数で示せ。
- $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ の標準電極電位を $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 電極 ($+0.200 \text{ V vs SHE}$) 基準で表せ。
- 5 mM の Co^{2+} イオンを含む硫酸水溶液 (pH 2) に支持電解質を加え、 1 mA cm^{-2} の定電流アノード電解を試みたところ、アノード極から気泡の発生を確認した。
 - アノード極での電極反応を電極反応式で示せ。
 - この電解系において、アクア錯体を電極上で酸化するには、アノード電極材料上での気泡の発生反応の過電圧を大きくする必要がある。必要過電圧は何 V か、答えよ。但し、発生気体の分圧は 1 atm 、水素イオンの活量はモル濃度で代用せよ。
 - 電極上でのアノード電解が可能としても、 Co^{3+} の溶液を得ることは出来ない。この理由について反応式を用いて説明せよ。
- コバルト錯体における d 軌道の分裂を考える。
 - $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ および $[\text{CoF}_6]^{3-}$ それぞれに対し、分裂した d 軌道での電子配置を図示せよ。但し作図に際し、互いの錯体の結晶場分裂の大小を考慮する必要はない。
 - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は同じ三次元構造をとるが、磁性は異なる。この理由を説明せよ。

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. 4/8

A-3

$1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L Zn}^{2+}$ 水溶液に 0.10 mol/L となるように硫化ナトリウムを添加し、pH を強酸性から少しずつ上げると $\alpha\text{-ZnS}$ が沈殿した。この硫化物の沈殿生成における溶解平衡および関連する分析法について、1) ~ 5) の間に答えなさい。なお、活量係数は常に 1 とし、文章中で示した以外の共存物質や、溶液調製に伴う体積変化、気相への気体放出は無視できるものとする。

- 1) 水溶液中に硫化ナトリウムを添加すると、硫化物イオンが生成する。硫化水素の逐次酸解離定数 K_{a1} , K_{a2} を溶液中の化学種でそれぞれ示しなさい。また、それぞれの酸解離を示す化学反応式を示しなさい。
- 2) $\alpha\text{-ZnS}$ が沈殿し始める際と 99.9%沈殿する際の $[\text{S}^{2-}]$ の濃度をそれぞれ求めなさい。計算には、 $\alpha\text{-ZnS}$ の溶解度積 $1.6 \times 10^{-24} (\text{mol/L})^2$ を用いなさい。
- 3) 2) の水溶液中における $[\text{S}^{2-}]$ を pH の関数として示しなさい。なお、硫化水素の酸解離定数の値には $\text{p}K_{a1}=7.0$, $\text{p}K_{a2}=14.0$ を用いなさい。
- 4) $\alpha\text{-ZnS}$ が沈殿し始めてから 99.9%沈殿するまでの pH 範囲を求めなさい。
- 5) $\alpha\text{-ZnS}$ の沈殿物をろ過して乾燥試料を得た。この乾燥試料の Zn 含有量を測定する実験方法を設計して、前処理法、および、Zn 濃度の定量分析法を述べなさい。また、取りあげた定量分析法について、測定の原理と特徴を説明しなさい。

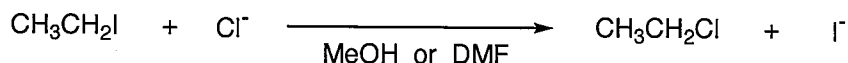
問題用紙

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

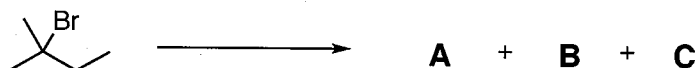
A-4

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) ハロアルカン(RX)と求核剤(Nu⁻)との S_N1 反応および S_N2 反応それぞれについて, 以下の a)~c)に答えよ。
 - a) 反応次数を数字で答えよ。
 - b) キラルなハロアルカンを用いた場合の生成物の立体構造について記述せよ。
 - c) ハロアルカンとして MeBr, EtBr, *i*-PrBr, *t*-BuBr の4つのブロモアルカンを用いた反応の反応性の序列を不等号記号(>)を使って並べよ。また, その序列の理由を説明せよ。
- 2) 次の S_N2 反応をメタノール(MeOH)あるいはジメチルホルムアミド(DMF)中で行った場合の反応座標の図(縦軸はエネルギー, 横軸は反応の進行)を二つ重ねて書け。ただし, メタノール中での反応は点線, DMF 中での反応は実線で示すこと。また, この反応の速度が速いのはどちらの溶媒を用いた方であるかを示し, その理由を反応座標図に基づき説明せよ。



- 3) 置換反応と脱離反応は一般に競合する。下記の第3級臭化物を3つの条件(x), (y), (z)で処理すると, 置換生成物 **A** と脱離生成物 **B**, **C** が異なった割合で得られた。以下の a) と b) に答えよ。



条件 (x) : EtOH 中 加熱	64	:	30	:	6
条件 (y) : EtOH 中 EtONa	1	:	70	:	29
条件 (z) : <i>t</i> -BuOH 中 <i>t</i> -BuOK	0	:	27	:	73

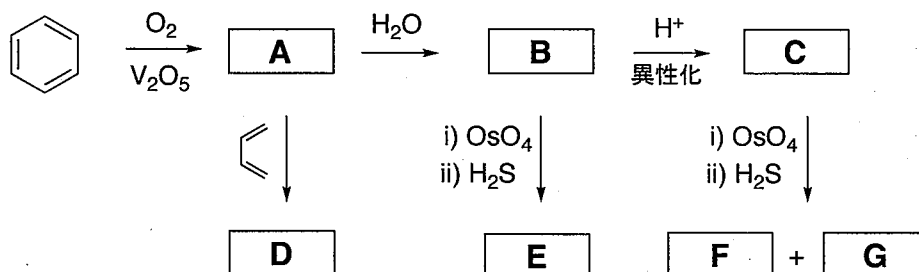
- a) 生成物 **A**, **B**, **C** の構造式を書け。
- b) 条件(y)と(z)で生成する脱離生成物 **B** と **C** の割合が逆になっている。この理由をそれぞれの条件毎に説明せよ。

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

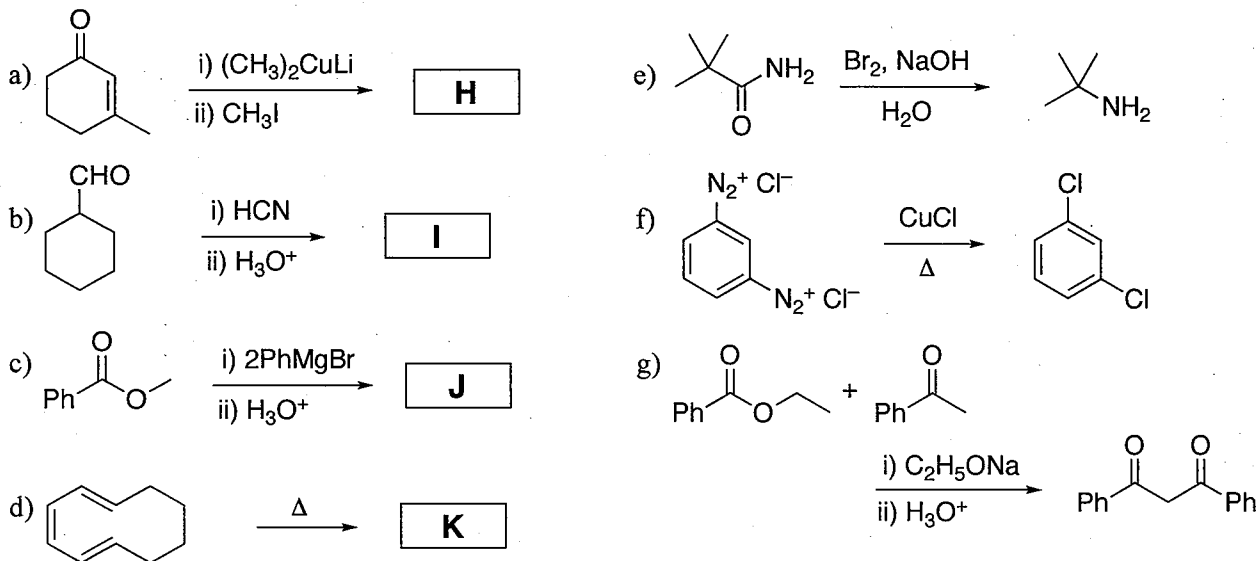
A-5

1) 下の図は、ベンゼンを出発原料として化合物 **A**~**G** を合成する経路を示したものである。これに関して以下の問い a)~d) に答えなさい。



- 化合物 **A** は分子式 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ で示される酸無水物である。化合物 **A**~**G** を構造式で答えなさい。ただし、**E**~**G** はその立体構造がわかるように Fischer の投影式を用いて示しなさい (**F** と **G** の順序は問わない)。
- 化合物 **A** から **D** を合成する反応の名称を答えなさい。
- 化合物 **B** を加熱すると化合物 **A** が得られるが、化合物 **C** を用いて同じ反応を行っても化合物 **A** は得られない。その理由を 25 字以内で述べなさい。
- 化合物 **F** の比旋光度が +12.3 であるとする、化合物 **E** と **G** の比旋光度の値をそれぞれ予想しなさい。

2) 以下に示した反応式 a)~d) の主生成物 **H**~**K** の構造式、および e)~g) の反応の名称を答えなさい。



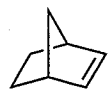
問題用紙

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

A-6

重合反応に関する以下の問に答えよ。

- 1) トルエン中, 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤とするメタクリル酸メチルのラジカル重合について, (a)開始反応, (b)再結合停止反応, (c)不均化停止反応, (d)溶媒への連鎖移動反応をそれぞれ反応式で示せ。
- 2) メタクリル酸メチル, α -シアノアクリル酸メチル, スチレンの3種類のビニルモノマーについて, これらの構造式を記せ。また, これらをアニオン重合性が高いものから順に並べ, その順番になる理由について簡潔に説明せよ。
- 3) 次の(A)-(E)の重合反応により生成する高分子の構造式を示せ。
 - (A) *p*-フェニレンジアミンとテレフタル酸塩化物の重縮合により生成するポリアミド
 - (B) ヘキサメチレンジイソシアナートとヘキサメチレンジアミンの重付加で生成するポリ尿素
 - (C) L-アラニンから合成される α -アミノ酸-N-カルボン酸無水物(NCA)を, トリエチルアミンを開始剤に用いて重合して得られる高分子
 - (D) 3-メチル-1-ブテンのカチオン重合(重合温度: $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$)により生成する高分子
 - (E) ノルボルネンのメタセシス重合により生成する高分子



ノルボルネン

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) 高分子固体の結晶性について、以下の間に答えよ。

結晶性高分子は、結晶領域と非晶領域を形成し、1本の高分子鎖全体が結晶状態になることはほとんどない。そのため、結晶領域の割合である(ア)が重要な指標である。これに対して、どのような条件においても、i) 結晶状態にならない高分子は、(イ)と呼ばれる。結晶領域と非晶領域では、光の(ウ)が異なる。(ウ)は、(エ)領域の方が高く、(ア)の高い方が白濁する。結晶領域では、隣接原子間の(オ)が低い状態のため、原子間を同じ長さだけ離すのに多くのエネルギーを必要とし、硬い材料となる。非晶領域では、高分子鎖の(カ)が低く、衝撃に強い。温度が上昇し、高分子鎖の(キ)が起こると、高分子材料は(ク)状態となる。この状態の時、巨視的には変化しないが、(キ)により高分子鎖は容易に伸び、切断されにくいため、(ケ)を示す。(ケ)を示す温度から徐々に冷却すると、(キ)が停止し、全体が非晶状態になる。ii) この変化時の温度を(コ)と呼ぶ。

- 文章中の(ア)～(コ)に適切な語句を入れ、文章を完成させよ。
- 下線部 i)として、ポリスチレンがある。ポリスチレンが結晶状態を取りにくい理由を説明せよ。
- 下線部 ii)の温度について、上昇させる方法と低下させる方法を説明せよ。

2) 高分子固体の力学物性について、以下の間に答えよ。

- 高分子固体の粘弾性挙動を示す力学的モデルとして Maxwell 型と Voigt 型がある。それぞれの力学モデルを作成し、特徴を説明せよ。
- 粘弾性挙動を示す結晶状態にならない高分子固体へ、図1の(A)もしくは(B)の変化をそれぞれ与えた。(A)の変化に対するひずみの時間変化と、(B)の変化に対する応力の時間変化をグラフとともに説明せよ。
- 定常クリープを示すときの力学的モデルを説明せよ。

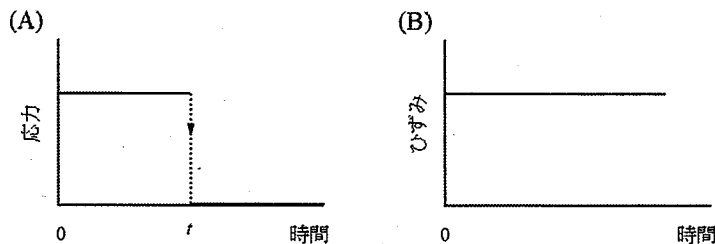


図1