

令和4年度（10月期入学）及び令和5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
解 答 例

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（1／8）

問1

(1)

- (i) 現在、過酸化水素はアントラキノン法と呼ばれる持続不可能な方法で製造されており、この方法はエネルギーを大量消費するだけでなく多くの廃棄物を生み出している。
- (ii) さらに、研究チームはこの過酸化水素を使用して産業的に重要な化学物質を合成するという観点から調査を行った。
- (iii) これらの結果は、SCGとTLRを使用して過酸化水素を生成するという研究チームの新しい手法が従来のアントラキノン法と比較してシンプルで費用対効果が高く環境に優しいことを証明している。

(2)

- ① 酸化 ② 触媒 ③ 酵素 ④ 試薬 ⑤ 反応 ⑥ ナトリウム

問2

- ① reduction ② funnel ③ chlorine ④ sublimation ⑤ recrystallization ⑥ density

問3

- (1) A semiconductor is a material that has an electrical conductivity value falling between that of a conductor and an insulator.
- (2) Atomic force microscope (AFM) is a promising equipment for studying the surface structure of both conductors and insulators.

解 答 例

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（2/8）

I

問1

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} \text{ or } K = \frac{p_{\text{CO}_2} a_{\text{CaO}}}{p_0 a_{\text{CaCO}_3}}$$

問2 標準反応ギブズエネルギーを ΔG° とする。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -8.31 \times 1000 \times (-2.30) = 19.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

問3

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} a_{\text{CaO}}}{p_0 a_{\text{CaCO}_3}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_0} = 0.100 \text{ なので}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 0.100 \text{ bar} = 10.1 \text{ kPa}$$

問4

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H^\circ(\text{CaO}) - \Delta H^\circ(\text{CaCO}_3) = -393.5 - 635.1 + 1207 = 178.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CO}_2) + S^\circ(\text{CaO}) - S^\circ(\text{CaCO}_3) = 213.7 + 39.8 - 93.0 = 160.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 178.4 - 298 \times 160.5 \times 10^{-3} = 131 \text{ kJ mol}^{-1}$$

問5 求める温度を T' 、その温度での平衡定数を K' とする。

$$\ln K'/K = \Delta H^\circ/R \times (1/T - 1/T')$$

$$\ln 2 = 178.4 \times 10^3/8.31 \times (1/1000 - 1/T')$$

$$1/T' = 1/1000 - (8.31/178.4 \times 10^3) \times \ln 2 = 0.968 \times 10^{-3}$$

$$T' = 1033 \text{ K} = 1.03 \times 10^3 \text{ K}$$

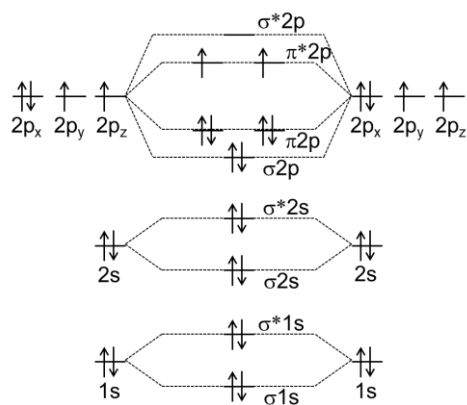
専攻名 物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)

試験科目名 専門科目 ②専門化学(3/8)

II

問1

(1)



O原子(A)

O₂分子

O原子(B)

(2) $O_2^+ = 2.5$, $O_2 = 2$, $O_2^- = 1.5$, $O_2^{2-} = 1$, 原子間距離が短いのは O_2^+

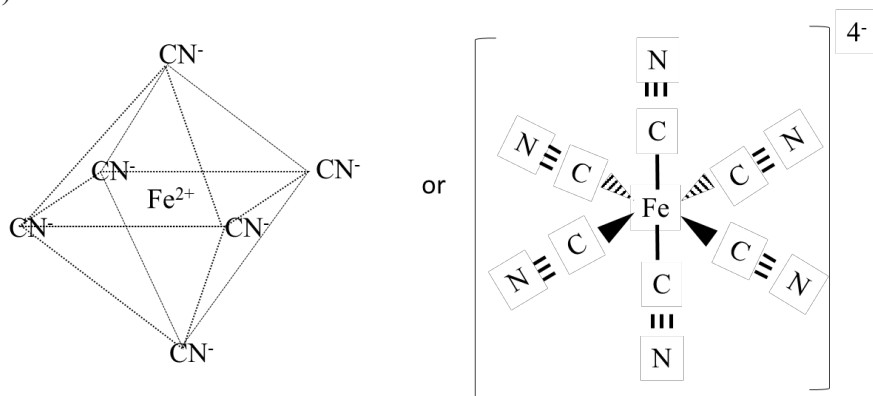
(3) O_2^+ , O_2 , O_2^- , 理由: 不対電子をもつため

(4) 共有結合は, 不対電子を提供し合って、結合電子対を形成する結合であり, 配位結合は金属イオンが電子対受容体となり, 配位子が電子対供与体として結合電子対を供給して結合を形成する。

問2

(1) $[Ar](3d)^6(4s)^2$

(2)

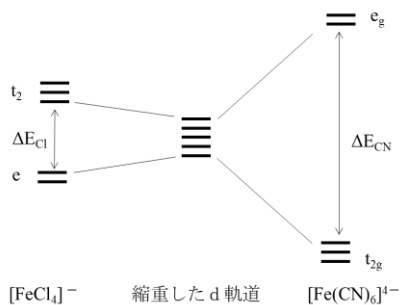


$[Fe(CN)_6]^{4-}$ は正八面体型錯体である。

専攻名 物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)

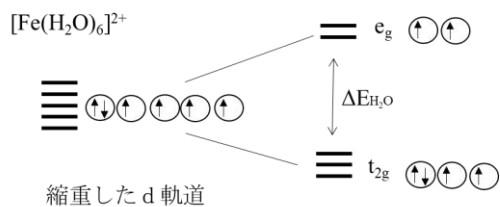
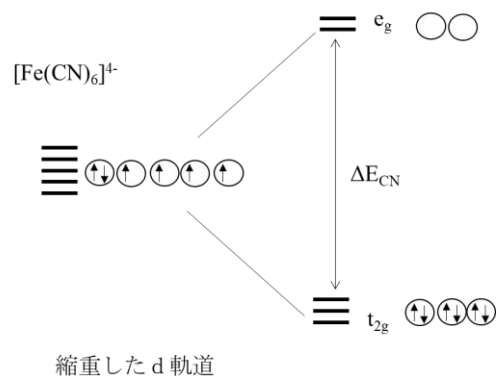
試験科目名 専門科目 ②専門化学(3/8)

(3)



正四面体型錯体の $[FeCl_4]^-$ と正八面体型錯体の $[Fe(CN)_6]^{4-}$ では分裂が逆になる。

(4)



分光化学系列 $CN \gg H_2O$ なので $\Delta E_{CN} \gg \Delta E_{H_2O}$ であり、エネルギー分裂は $[Fe(CN)_6]^{4-}$ が大きく、 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ が小さくなる。d 軌道の電子 6 個は $[Fe(CN)_6]^{4-}$ の場合、分裂が大きいため e_g には入らずすべて t_{2g} に入る。一方、 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ は分裂が小さいため e_g にも電子が入る。そのため不対電子をもつことになり、 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ は磁性をもつ。

解答例

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(4/8)

III

問1



飽和溶液ではイオン積=溶解度積が成立するので、

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) \quad \dots \quad \textcircled{1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}(\text{CaCrO}_4) \quad \dots \quad \textcircled{2}$$

問2

BaCrO_4 のモル溶解度を S (mol/L) とする。

(1) 純水

飽和溶液において、 $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{CrO}_4^{2-}] = S$

$$\textcircled{1} \text{に代入して, } S^2 = K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 10^{-10.0} \quad \therefore \underline{S = 10^{-5.0} \text{ (mol/L)}}$$

(2) 0.010 mol/L Na_2CrO_4 水溶液

飽和溶液において、 $[\text{Ba}^{2+}] = S$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = S + 0.010$

$$\textcircled{1} \text{に代入して, } S(S+0.010) \approx S \times 0.010 = K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4) = 10^{-10.0}$$

$$\therefore S \times 0.010 = 10^{-10.0} \therefore \underline{S = 10^{-8.0} \text{ (mol/L)}}$$

(∵ 難溶性塩なので、 $S \ll 0.010$)

問3

$$\textcircled{1}/\textcircled{2} \text{より, } [\text{Ba}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = K_{\text{sp}}(\text{BaCrO}_4)/K_{\text{sp}}(\text{CaCrO}_4) = 10^{-10.0}/10^{-3.0} = \underline{10^{-7.0}}$$

問4

物質収支式より、 $[\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] = C \quad \dots \quad \textcircled{3}$

$$\text{酸解離式より, } [\text{HCrO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{K_{\text{a2}}} \quad [\text{H}_2\text{CrO}_4] = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]}{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}}$$

$$\textcircled{3} \text{に代入すると, } [\text{H}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]/K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} + [\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]/K_{\text{a2}} + [\text{CrO}_4^{2-}] = C$$

$$\therefore [\text{CrO}_4^{2-}] \{ [\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} \} / K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} = C$$

$$\therefore [\text{CrO}_4^{2-}] = C K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} / \{ [\text{H}^+]^2 + K_{\text{a1}}[\text{H}^+] + K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} \}$$

$$= \underline{10^{-5.0} C / \{ 10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH}-1.0)} + 10^{-5.0} \}}$$

問5

問4の解答式より、pHが酸性の場合は $(10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH}-1.0)}) > 10^{-5.0}$ になるので、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ はCより小さくなる。一方、中性からアルカリ性においては、 $(10^{-2\text{pH}} + 10^{-(\text{pH}-1.0)}) \ll 10^{-5.0}$ になるので、分母は $10^{-5.0}$ に近似でき、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ はCとほぼ等しくなる。従って、アルカリ性側に調整する方が $[\text{CrO}_4^{2-}]$ が大きくなり、 $\textcircled{1}$ 式より Ba^{2+} の沈殿が多くなる。

解 答 例

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（4／8）

問6

前処理法：溶存態と懸濁態を分けるために、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターを用いてろ過する。

定量分析法：ICP 発光分析法（他に、ジフェニルカルバジド吸光光度法、フレイムレス原子吸光法、イオンクロマトグラフ法、ICP 質量分析法など）

理由：pH 変化にともない共存物質やクロム化学種が変化して、定量値に影響することが想定される。また、クロムの濃度変化の範囲は 10^{-2} から 10^{-8} (mol/L) 程度である。そこで、水溶液試料中の金属に対する定量法の中で、ダイナミックレンジが広く、上記の濃度クラスの Cr に対して感度が十分で、妨害元素の影響が少ない分析機器である ICP 発光分析法を選択する。

（判断基準：下線部のように二つ以上の正当な理由があれば正解）

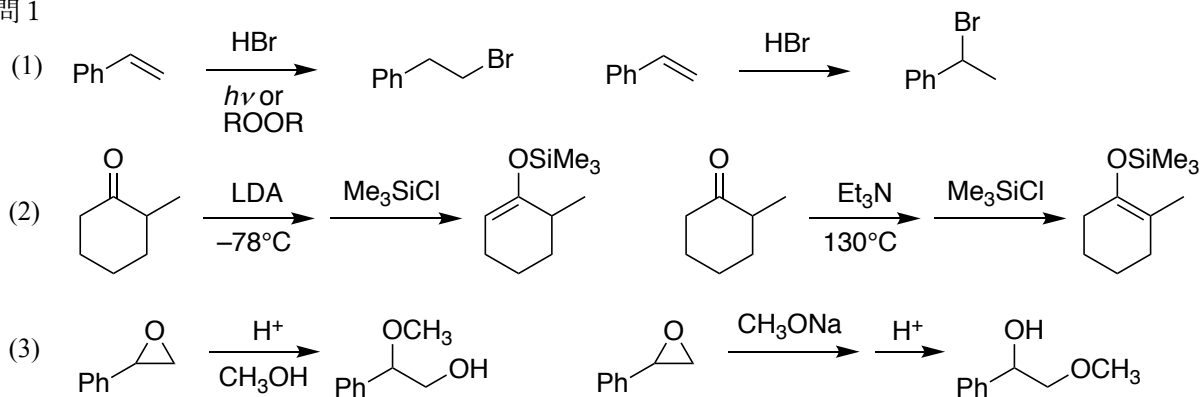
解答例

専攻名 物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)

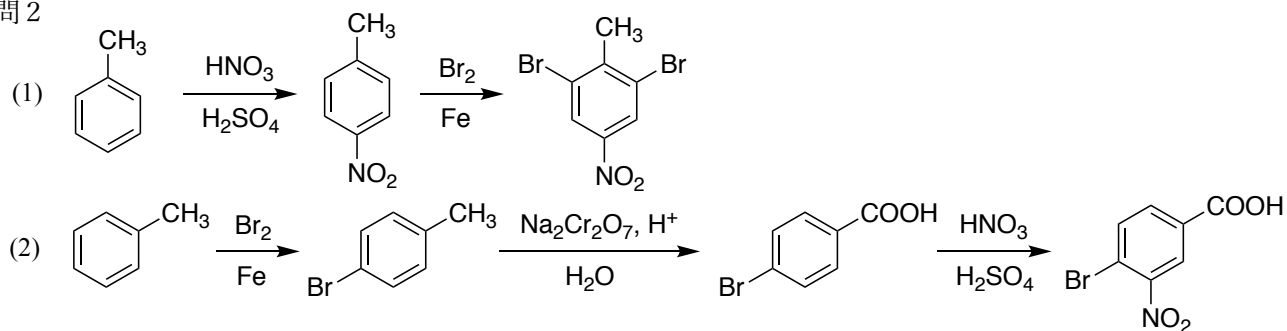
試験科目名 専門科目 ②専門化学(5/8)

IV

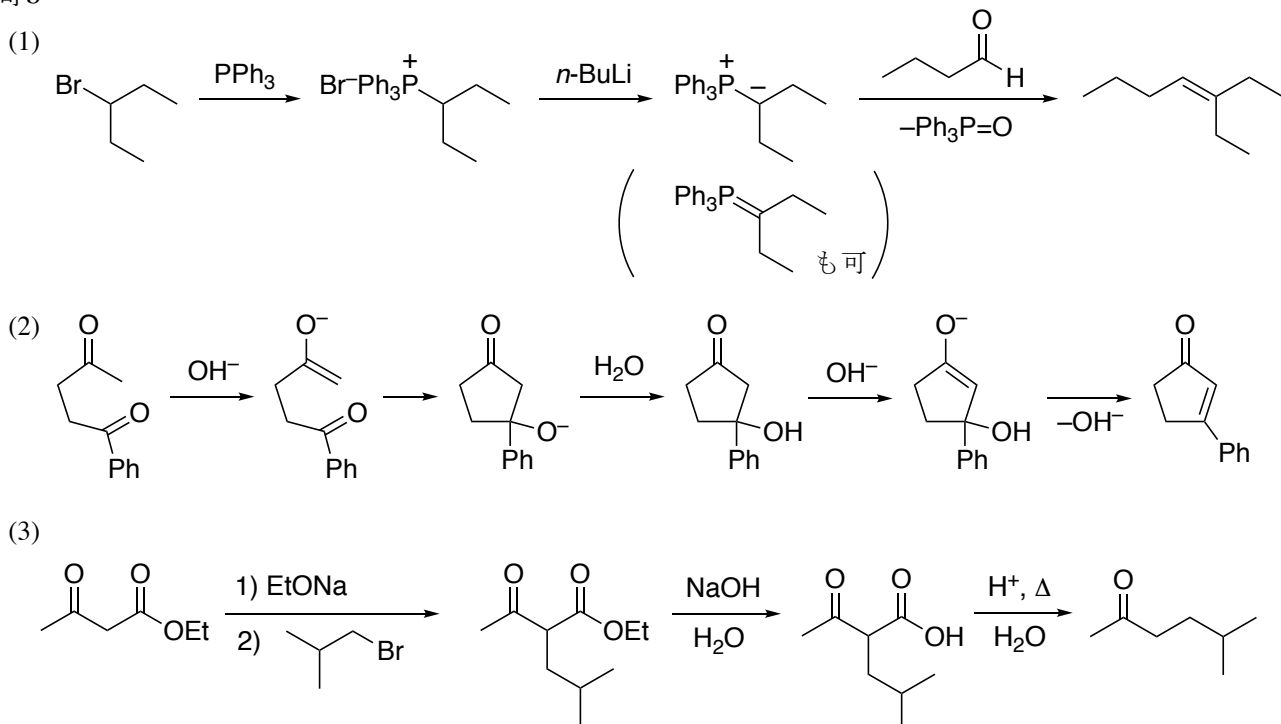
問1



問2

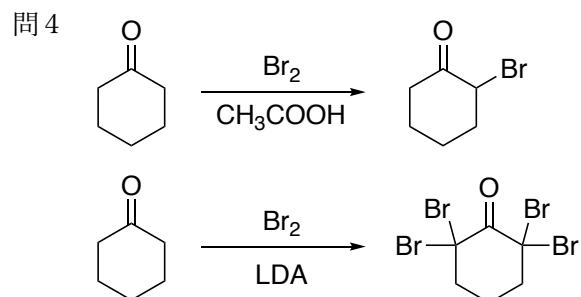


問3



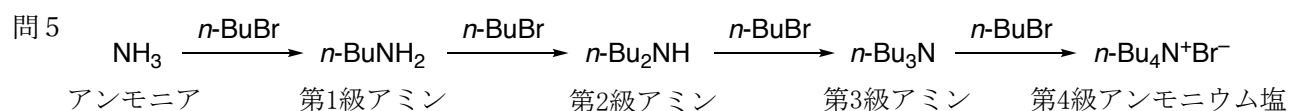
専攻名 物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)

試験科目名 専門科目 ②専門化学(5/8)



酸性条件下ではカルボニル酸素へのプロトン化によりエノールが生成し、エノールが Br_2 に求核攻撃をする。1回目に α 位炭素に導入された臭素原子の電子求引性により、カルボニル酸素の電子密度が減少し、2回目以降のプロトン化が起こりにくくなる(エノールが生成しにくくなる)。

一方、塩基性条件下では、エノラートを經由する。 α 位に臭素が導入されると、 α 炭素上の水素原子の酸性度は大きくなり、エノラートが発生しやすくなる。そのため、 α 位の水素すべてが臭素化されるまで反応が続く。



アンモニアと臭化ブチルの反応でブチルアミンがいったん生成する。ところが、生成したブチルアミンはもう一度臭化ブチルと反応し、ジブチルアミンを与えてしまう。同様に次々と反応が進行し、最終的に第4級アンモニウム塩まで反応が進行してしまう。アンモニアよりも第1級アミンの方が求核性が高いので、当量数を制御しても反応をブチルアミンの段階で止めることは困難である。

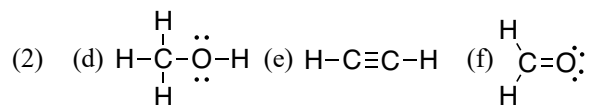
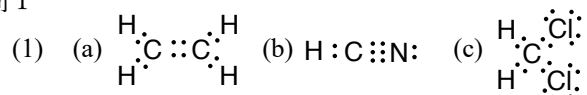
解 答 例

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(6/8)

V

問1



(3) (a) sp^2 (b) sp (c) sp^3 (d) sp^3 (e) sp (f) sp^2

(4) 直線形 : (b), (c), 平面形 : (a), (f)

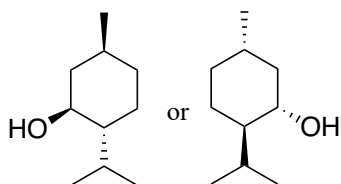
(5) (b), (c), (d), (f)

問2

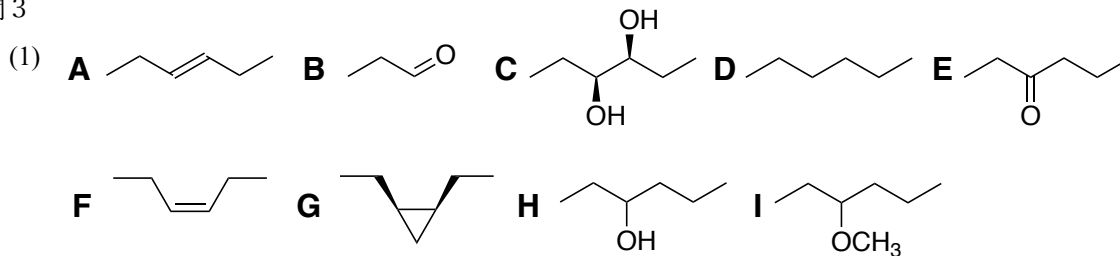
(1) 1, 2, 5

(2) 8個 (2³個)

(3)



問3



(2) **F** 理由 : *cis* 体は分子が湾曲しており密な充填が妨げられるため。(27字)

(3) **H**→**E** : Jones 酸化、**H**→**I** : Williamson 合成

(4) **C, G, H, I**

解答例

専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）

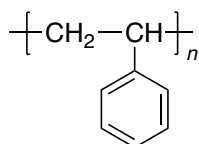
試験科目名 専門科目 ②専門化学（7/8）

VI

問1

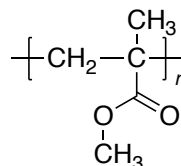
(1) 構造式

記号 a



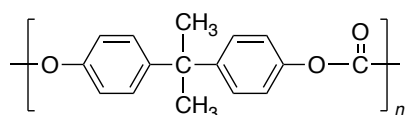
(2) 構造式

記号 b



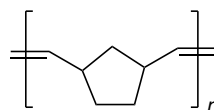
(3) 構造式

記号 c



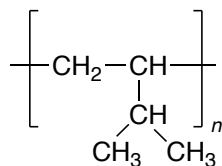
(4) 構造式

記号 b

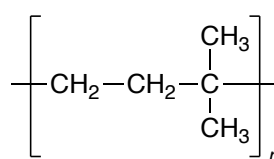


問2

(1)



(2)

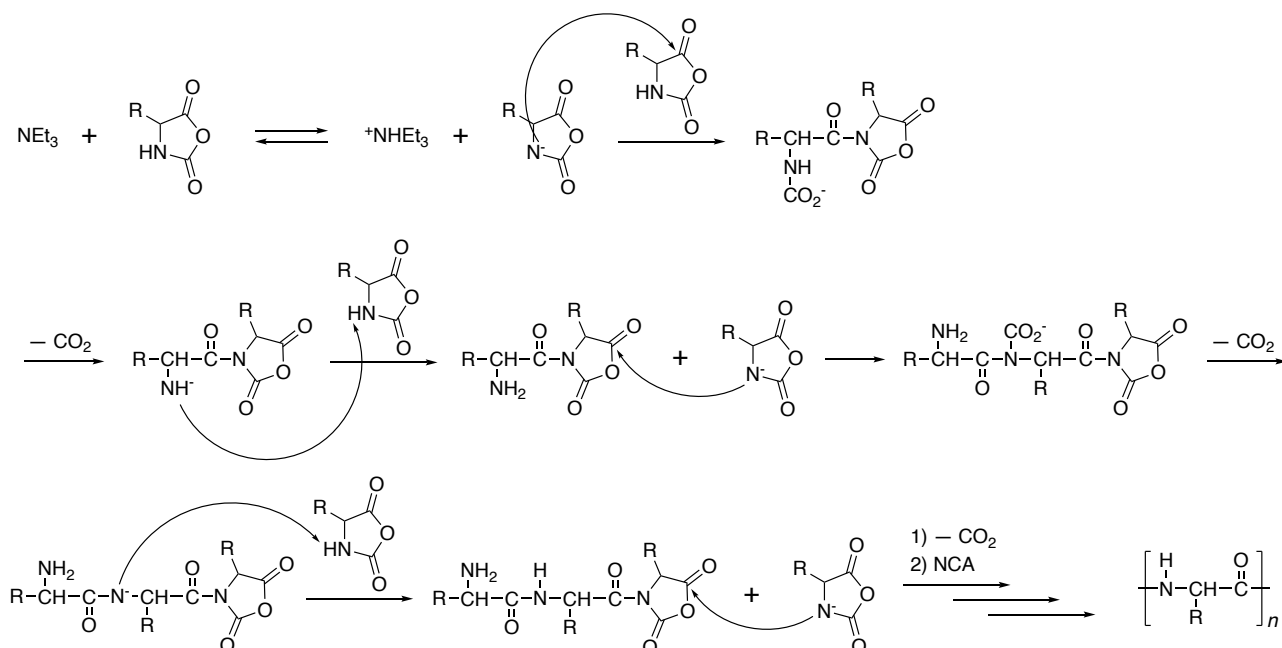


問3

(1) 無秩序な多くの枝分かれ構造を有している。

(2) 主鎖の立体規則性が高度に制御されたイソタクチック構造を有している。

問4



解答例

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(8/8)

VII

問1

A: イ B: エ C: エ D: オ E: クF: コ G: 2

問2

- ・反応を完結させる。(反応度を1とする)
- ・モノマーの純度を上げる。
- ・縮合水を反応系から除去する。(平衡を生成系へ移動させる)
- ・モノマーの濃度を上げる。

問3

・今回のモノマーは、 $x=3\sim 5$ において、5あるいは6員環の環状構造が熱力学的に安定となるため、ポリマーを生成するだけでなく環状化合物および大環状高分子を形成しやすくなる。特に希薄反応条件では分子内環化反応が進行し、高分子が生成するよりも環状化合物が生成しやすくなる。