

令和4(10月期)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

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（I～VII）]  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	2022年 8月23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。

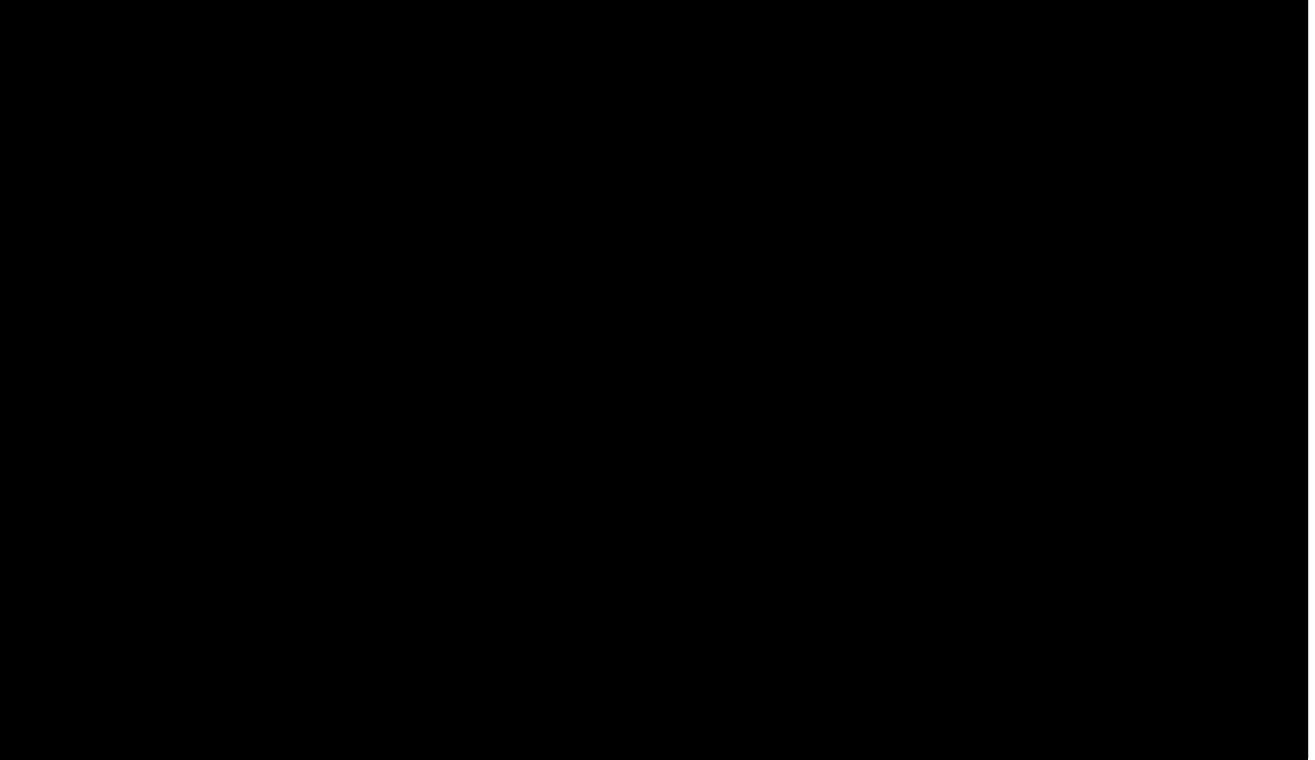
問題用紙

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

問1 次の文章を読み、以下の問 (1), (2) に答えなさい。



(Science Daily, June 9, 2022, Hydrogen peroxide from tea and coffee residue より引用・加筆)

(1) 本文中の下線部 (i)~(iii) を和訳しなさい。

(2) 本文中に關係する次の化学用語について、日本語訳を答えなさい。

- ① oxidation ② catalyst ③ enzyme ④ reagent ⑤ reaction ⑥ sodium

問2 次の化学用語を英語で記しなさい。

- ① 還元 ② 漏斗 ③ 塩素 ④ 昇華 ⑤ 再結晶 ⑥ 密度

問3 次の文章の意味となるように括弧内の語句をすべて使って並べ替えなさい。

(1) 半導体は、導体と絶縁体の中間の電気伝導度を持つ材料である。

(an insulator / a material / a semiconductor / an electrical / a conductor / conductivity / value / between / that / that / of / and / is / has / falling).

(2) 原子間力顕微鏡 (AFM) は、導体と絶縁体の両方の表面構造を研究するための有望な装置である。

(atomic force microscope (AFM) / structure / insulators / conductors / studying / equipment / the surface / of / for / is / a / and / promising / both).

## 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

I 炭酸カルシウム（固体）は高温で一部が熱分解し、酸化カルシウム（固体）と二酸化炭素（気体）を生成して平衡状態に到達する。この平衡反応について、以下の問に答えなさい。解答に際し、標準圧力 ( $p_0$ ) を 1 bar (1 bar = 101 kPa), 気体定数を  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  として計算しなさい。必要があれば  $\ln 2 = 0.693$ ,  $\ln 3 = 1.10$ ,  $\ln 10 = 2.30$  として計算しなさい。

問1 この平衡反応の平衡定数  $K$  を、各成分の分圧( $p_i$ )と活量( $a_i$ )を用いて表しなさい。分圧ならびに活量の下付き文字  $i$  は成分を表すものとする。

問2 標準圧力のもと 1000 K での平衡定数  $K$  を決定したところ、0.100 となった。この条件での標準反応ギブズエネルギーを答えなさい。

問3 問2と同じ条件での二酸化炭素の分圧を SI 単位系を使って答えなさい。但し固体成分は互いに混ざり合わず、それぞれ純粋な固体として存在しているとする。

問4 以下の標準生成エンタルピー $\Delta H^\circ$ 、ならびに標準エントロピー $S^\circ$ の値を使い、この反応の 298 K における標準反応ギブズエネルギー $\Delta G^\circ$ を求めなさい。

	CaCO <sub>3</sub> (s)	CaO (s)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-1207	-635.1	-393.5
$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	93.0	39.8	213.7

問5 二酸化炭素の平衡分圧が、1000 K での平衡分圧の2倍となる温度を求めなさい。但し標準反応エンタルピーならびに標準反応エントロピーは温度に依存しないものとする。

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）

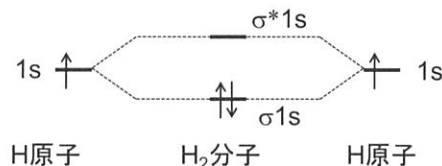
試験科目名 専門科目  
②専門化学

P. 3 / 8

II

問1 等核二原子分子について問(1)~(4)に答えなさい。

- (1) O原子と O<sub>2</sub>分子の電子配置を例にならって図示しなさい。電子のスピンを矢印で表わすこと。



- (2) O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>の結合次数をそれぞれ求めなさい。この中で、最も原子間距離が短いのはどの分子かを記しなさい。
- (3) O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>の中で磁性を持つ分子はどれか、すべて記して、理由も述べなさい。
- (4) O<sub>2</sub>分子を代表とする共有結合と遷移金属錯体を代表とする配位結合の違いを説明しなさい。

問2 遷移金属錯体について問(1)~(4)に答えなさい。

- (1) 基底状態の <sub>26</sub>Fe の電子配置を例にならって記しなさい。

(例) <sub>22</sub>Ti : [Ar] (3d)<sup>2</sup> (4s)<sup>2</sup>

- (2) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>の錯体の分子構造を図示しなさい。
- (3) 結晶場理論により縮重した d 軌道は t<sub>2g</sub> と e<sub>g</sub> 軌道に分裂する。結晶場理論に基づいて [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>と正四面体型錯体の [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の d 軌道のエネルギー準位はどのように分裂するのかを図示しなさい。ただし、ΔE<sub>CN</sub> > ΔE<sub>Cl</sub> とする。電子配置を示す必要はない。
- (4) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>について、分裂した d 軌道の電子配置を図示し、どちらが磁性を持つか説明しなさい。ただし、分光化学系列は CN >> H<sub>2</sub>O である。

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. 4 / 8

III 0.010 mol/L Ba<sup>2+</sup>と 0.010 mol/L Ca<sup>2+</sup>を含む水溶液のクロム酸濃度と pH を調整して、Ba<sup>2+</sup>と Ca<sup>2+</sup>を相互分離した。以下の問1～問6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気相への気体放出は無視できるものとする。また、BaCrO<sub>4</sub>、CaCrO<sub>4</sub>の溶解度積を  $K_{sp}(\text{BaCrO}_4) = 10^{-10.0}$ 、 $K_{sp}(\text{CaCrO}_4) = 10^{-3.0}$  とする。

問1 BaCrO<sub>4</sub>、CaCrO<sub>4</sub>の飽和溶液において成立する溶解度積とイオン積の関係を答えなさい。ただし、解答では、BaCrO<sub>4</sub>、CaCrO<sub>4</sub>の溶解度積に  $K_{sp}(\text{BaCrO}_4)$ 、 $K_{sp}(\text{CaCrO}_4)$ の記号を用いなさい。

問2 次の水溶液に過飽和になるように BaCrO<sub>4</sub> を添加した。BaCrO<sub>4</sub> のモル溶解度(mol/L)をそれぞれ計算しなさい。ただし、クロム酸は完全解離していると仮定してよい。

- (1) 純水      (2) 0.010 mol/L Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 水溶液

問3 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> を添加してクロム酸濃度を調整する分別沈殿により、Ba<sup>2+</sup>を除いて、純度の高い Ca<sup>2+</sup>水溶液を得たい。Ba<sup>2+</sup>濃度 ([Ba<sup>2+</sup>]) をモル濃度比 ([Ba<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>]) でどこまで低くできるか計算しなさい。

問4 クロム酸塩を添加後に水溶液の pH を調整して、分別沈殿を行った。水溶液中に溶けているクロムの全濃度を C (mol/L)として、クロム酸イオン濃度 ([CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]) を pH の関数として示しなさい。なお、クロム酸の酸解離定数の値は、pK<sub>a1</sub> = -1.0、pK<sub>a2</sub> = 6.0 とする。

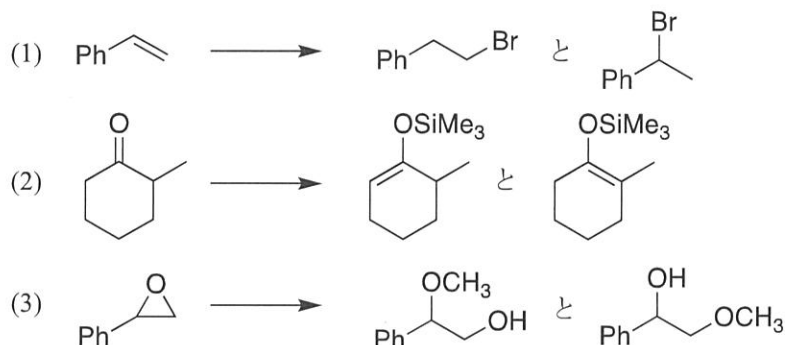
問5 問4において、Ba<sup>2+</sup>を多く沈殿させるには pH を酸性側、アルカリ性側のどちらに調整すればよいか理由を示して答えなさい。

問6 問4の分別沈殿を行う際に、クロムの溶存態濃度を定量して、溶液中に残るクロム酸イオンの濃度の指標としたい。実験の途中では、水溶液は濁った状態である。この水溶液のクロムの溶存態濃度を定量する実験方法を設計し、前処理法、および、クロム濃度の定量分析法をそれぞれ述べなさい。また、定量分析法について、選んだ理由を説明しなさい。

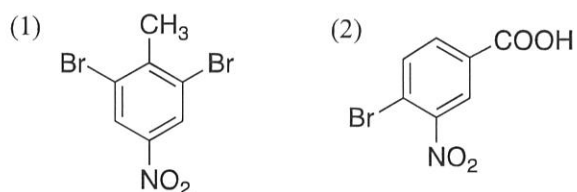
令和4年度(10月期入学)及び令和5年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験 問題用紙		
専攻名	物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)	
試験科目名	専門科目 ②専門化学	P. 5 / 8

IV 以下の問1～問5に答えなさい。

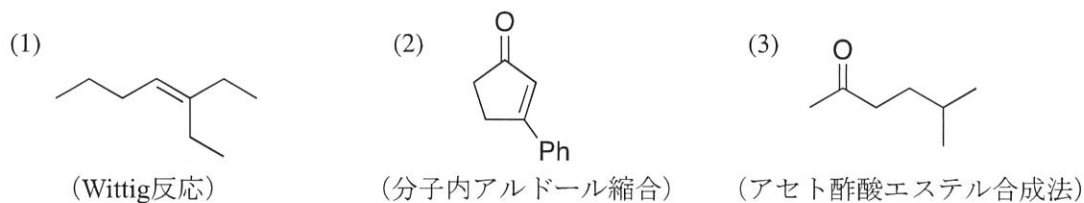
問1 左の化合物を原料とし、右に示してある2つの異性体をそれぞれ合成したい。各々の反応を、反応剤も含めて示しなさい。



問2 トルエンを原料として用い、次の各化合物を合成したい。反応剤および中間生成物の構造も含めて、反応式を書きなさい。



問3 次の各化合物を、それぞれ括弧内に示した反応を用いて合成したい。反応剤および中間生成物の構造も含めて、反応式を書きなさい。



問4 シクロヘキサノンと過剰量の臭素の反応において、酸性条件下と塩基性条件下では生成物が異なる。それぞれの反応条件下での主生成物の構造を示し、生成物が異なる理由について説明しなさい。

問5 アンモニア(NH<sub>3</sub>)と臭化ブチル(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br)の反応でブチルアミン(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)を合成しようとしても、うまくいかない。その理由を説明しなさい。

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

V 以下の問1~3に答えなさい。

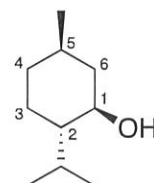
問1 以下に示した化合物(a)~(f)について、問(1)~(5)に答えなさい。

(a)  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  (b)  $\text{HCN}$  (c)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (d)  $\text{CH}_3\text{OH}$  (e)  $\text{C}_2\text{H}_2$  (f)  $\text{HCHO}$

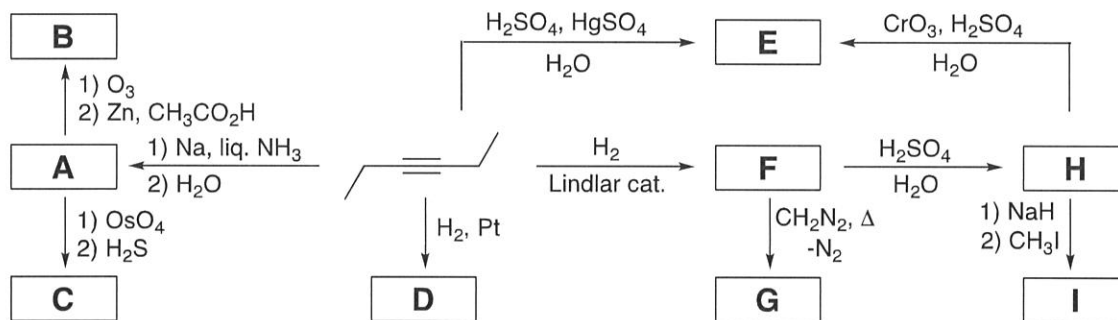
- 化合物(a)~(c)をLewisの表記法で示しなさい。
- 化合物(d)~(f)をKekulé構造式で示しなさい。
- 化合物(a)~(f)に含まれる炭素原子の混成状態は $\text{sp}^3$ ,  $\text{sp}^2$ ,  $\text{sp}$ 混成のいずれであるか答えなさい。
- 化合物(a)~(f)のうち、分子の立体構造が直線形、および平面形のはどれか、それぞれ記号(a)~(f)で答えなさい。
- 化合物(a)~(f)のうち、双極子モーメントをもつ分子はどれか、記号(a)~(f)で答えなさい。

問2 (-)-メントールの構造を右に示した。これに関して以下の問(1)~(3)に答えなさい。

- 不斉炭素はどれか、環構造に付した位置番号を用いて全て答えなさい。
- (-)-メントールには何個の立体異性体が存在するか、答えなさい。
- (-)-メントールのエナンチオマー(鏡像異性体)を図示しなさい。



問3 下の図は、3-ヘキシンを出発原料として化合物A~I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(1)~(4)に答えなさい。



- 化合物A~Iを構造式で答えなさい。ただし、化合物CとGは立体構造がわかるようにくさび形結合を用いて示しなさい。
- 化合物AとFは立体異性体の関係にあるが、融点が低いのはどちらか答え、その理由を30字以内で述べなさい。
- 化合物Hから化合物E、および化合物Iを合成する反応は、よく知られている人名反応である。それぞれの名称を答えなさい。
- 化合物A~Iのなかで、不斉炭素をもつ化合物はどれか、記号A~Iで答えなさい。

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）

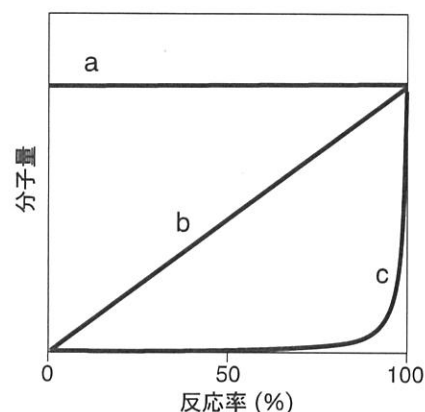
試験科目名 専門科目  
②専門化学

P. 7 / 8

VI

問1 以下の(1)~(4)の重合反応について、生成するポリマーの構造を繰り返しユニットの構造式で示しなさい。また、各重合反応について、生成ポリマーの分子量と反応率の関係を右の図中のa~cよりそれぞれ一つ選び、その記号を記しなさい。

- (1) スチレンの過酸化ベンゾイルによる重合
- (2) メタクリル酸メチルの、対応するケテンシリルアセタールを開始剤、フッ化物を触媒に用いた重合
- (3) ビスフェノールAとホスゲンの重合
- (4) ノルボルネンのRu錯体による重合



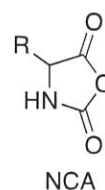
問2 3-メチル-1-ブテンをカチオン重合すると、生成するポリマーの主鎖には、重合温度によって2種類の繰り返しユニットが存在した。以下の温度で重合した際に生成するポリマーの構造について、主に生成する繰り返しユニットの構造式で示しなさい。

- (1)  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- (2)  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$

問3 エチレンおよびプロピレンの重合について、以下の問いに答えなさい。

- (1) 高温・高圧下におけるエチレンのラジカル重合によって生成するポリエチレンの構造の特徴を説明しなさい。
- (2) Ziegler-Natta 触媒によるプロピレンの重合によって生成するポリプロピレンの立体構造に関する特徴を説明しなさい。

問4 右に示した構造の $\alpha$ -アミノ酸-N-カルボン酸無水物(NCA)について、トリエチルアミンを開始剤に用いた場合の重合機構を示しなさい。





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		
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

VII HO-R-COOH をモノマーとする重縮合の反応を考える。以下の間に答えなさい。

問1 文中の空欄  ~  に当てはまる適切な式を、以下の記号（ア~シ）で答えなさい。

さらに、 に当てはまる適切な数字を答えなさい。なお、同じ記号を複数回使用しても良い。

・反応度  $p$  を官能基が反応した確率と考えると、未反応の官能基が末端に残る確率は  で表すことができる。重合度  $n$  の高分子が生成するためには、 $(n-1)$ 回反応が繰り返され、末端に未反応の官能基が残っていないなければならない。したがって、重合度  $n$  の高分子が生成する確率は  となる。

・反応度  $p$  における重合度  $n$  の高分子のモル分率  $x_n$  は、 で表され、さらに、重合度  $n$  の高分子の重量分率  $w_n$  は、 となる。さらに、上述の高分子のモル分率および重量分率より、次のように計算される。

・数平均重合度 =

・重量平均重合度 =

・分子量分布の広がりの程度を示す指数 ( $M_w/M_n$ ) は、反応度  $p$  が1に近づくにつれて  に近づく。

ア： $(1+p)$	イ： $(1-p)$	ウ： $(1-p)^2$	エ： $p^{n-1}(1-p)$	オ： $np^{n-1}(1-p)^2$
カ： $np^{n-1}(1-p)^3$	キ： $np^n(1-p)^2$	ク： $\frac{1}{1-p}$	ケ： $\frac{1}{(1-p)^2}$	コ： $\frac{1+p}{1-p}$
サ： $\frac{(1+p)^2}{1-p}$	シ： $\frac{(1-p)^2}{1+p}$			

問2 この重縮合反応を使って高分子量のポリマーを作製する時、注意すべき点は何か、答えなさい。

問3 HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-COOH ( $\omega$ -ヒドロキシ酸) を重合すると、反応条件により分子形態の異なるポリマーが得られる場合がある。特に、 $x=3\sim5$  において顕著である。その理由を答えなさい。