

令和6年度（10月期入学）及び令和7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・出身学部等限定特別選抜）
試験科目名	専門科目 ①化学英語（1／8）

問1

- (1) (i) 医療用イメージングに使われる蛍光合成色素の一種をがん細胞の膜に埋め込んで急速に振動させると、細胞死が誘導される。
- (ii) この戦術は培養皿においては良く働くが、動物全体となると既存の道具の多くは光を基盤とする活性化が必要となる。
- (iii) シアニン色素は、光熱療法や光線力学療法に使用されており、生物学や薬学研究によく受け入れられている。
- (2) ① 分子 ② 可視光 ③ 組織 ④ 光吸収 ⑤ 浸透 ⑥ たんぱく質

問2

- (1) potential (2) isotope (3) wavelength (4) crystal (5) phosphorescence (6) titration

問3

- (1) Accessing the triplet state requires spin-forbidden intersystem crossing from excited singlet to excited triplet state.
- (2) Carbon-based aromatic rings such as benzene are not usually thought of as easy to break apart.

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・出身学部等限定特別選抜)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(2/8)

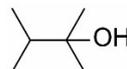
I

問1

(1) 構造A



構造B



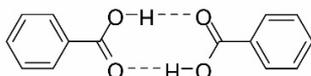
(2)

構造A 沸点が最も高いのは分子間相互作用が最も大きな分子と予想される。ヒドロキシ基間の水素結合形成を阻害しにくい第1級アルコールで、直線的なアルキル構造が大きな分散力を生じるため。

構造B 沸点が最も低いのは分子間相互作用が最も弱い分子と予想される。ヒドロキシ基周りの立体障害が大きく水素結合形成が阻害されるとともに、分岐構造が多いため分散力も小さくなるため。

問2

(1) 会合構造



理由：カルボン酸を介した分子間水素結合による二量体の形成はエネルギー的に安定であることと、疎水性分子(無極性)として振る舞う二量体とトルエンとの間に分散力も生じるため、無極性溶媒のトルエンにも溶解する。

(2) 安息香酸の濃度を変えたトルエン/水相分離系の試料をいくつか準備し、温度を一定に保ちながら十分に平衡に達するまで静置する。その後、水中濃度 c_w およびトルエン中濃度 c_t を吸光光度計や中和滴定などで定量分析する。式①の対数をとって変換すると $\log c_t = n \log c_w - \log K_D$ が得られるので、 $x = \log c_w$ および $y = \log c_t$ のグラフを描く。そのデータの直線近似式から得られる切片から $-\log K_D$ 、傾きから n が得られるため、分配係数 K_D および会合数 n を求めることができる。

問3

- (b) 双極子-誘起双極子相互作用
- (c) 双極子-双極子相互作用
- (e) 分散相互作用

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・出身学部等限定特別選抜)

試験科目名 専門科目 ②専門化学(3/8)

II

問1

(1) NaClのボルン・ハーバーサイクルは右図。与えられた値を利用すれば、

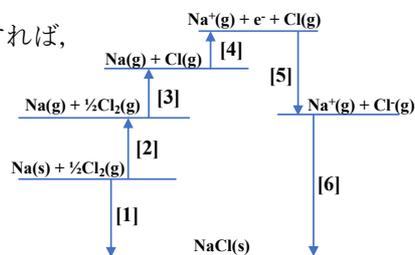
[1] = 411, [2] = 107, [3] = 120 (240/2), [4] = 498, [5] = 349

格子エネルギーは[6]を求めればよい。(単位はkJ)

よって, [6] = [1] + [2] + [3] + [4] - [5]

$$= 411 + 107 + 498 + 120 - 349 = 787$$

この値は1molのNaClの格子エネルギーとなるため, 787 kJ mol⁻¹

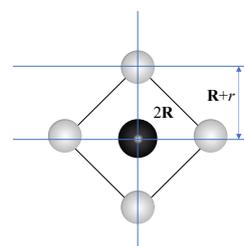


(2) 互いに内接することからCl⁻の半径をRとすると、

正方形の対角線の長さは三平方の定理より、

$2\sqrt{2}R$ となる。この対角線は $2(R + r)$ とも表すことができるので、

$$\sqrt{2}R = R + r \quad \text{より} \quad r = (\sqrt{2} - 1)R$$



(3) 個々のイオンは可能な限り多数の反対符号のイオンと接触し、同符号のイオン間の反発はなるべく小さくすれば安定となる。そのため、より大きい方のイオン半径を基準とし、そのイオンを最密充填した場合のすき間にぴったり収まる小さなイオンとの幾何学的半径比よりも対象二成分の半径比が大きければ反対符号のイオンと接触でき安定に、小さければ同符号イオン間の静電反発で不安定として予想する構造を判別できる。

問2

(1) 可能性があるのは酸素か塩素である。平衡式の両辺の標準生成ギブズエネルギーの和は等しいため、



(2) 二つの気体発生の半反応式より、 a_{Cl^-} が影響するのは塩素発生反応。従って、ネルンスト式より、電極電位は以下の式で表される。

$$E [\text{V}] = +131000/F - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

(3) 電極反応は電子授受だけでなく、反応物から生成物に至るまでの電極上での各反応素過程(電極との接触・吸着, 結合開裂, 吸着中間体の表面拡散, 結合形成, 脱着)に存在するエネルギー障壁を越えなければならない。このためには標準電極電位や反応種の活量によって導かれる電極電位だけでなく、余分な電位(過電圧)を考慮しなければならない。すなわち、その電極系において、実際の過電圧を加味しなければ、電極反応の酸化/還元の上易さの優劣は判断できないことになる。

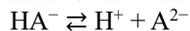
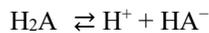
解答例

専攻名	物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験・出身学部等限定特別選抜)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(4/8)

III

問1

(1) H_2A 水溶液では以下の化学反応式が生じる。

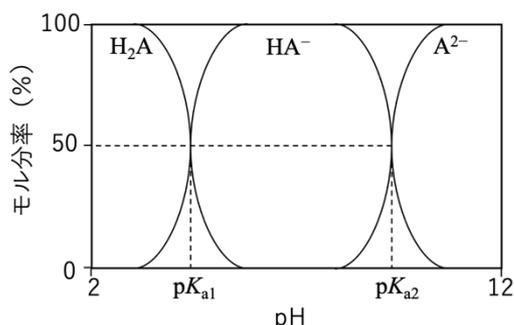


従って、電荷均衡式と物質収支式は以下のようになる。

(a) $[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$

(b) $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = 0.010 \text{ mol/L}$

(2)



(3)

物質収支式より, $[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = 0.010 \text{ mol/L} \dots \textcircled{1}$

酸解離式より, $[\text{HA}^-] = K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]/[\text{H}^+]$, $[\text{A}^{2-}] = K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{A}]/[\text{H}^+]^2$

$\textcircled{1}$ に代入して, $[\text{H}_2\text{A}] + K_{a1}[\text{H}_2\text{A}]/[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{A}]/[\text{H}^+]^2 = 0.010$

$$\therefore [\text{H}_2\text{A}] \{ [\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2} \} / [\text{H}^+]^2 = 0.010$$

$$\therefore [\text{H}_2\text{A}] = 0.010[\text{H}^+]^2 / \{ [\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2} \} = \frac{10^{-2\text{pH}-2}}{\{ 10^{-2\text{pH}} + K_{a1}10^{-\text{pH}} + K_{a1}K_{a2} \}}$$

問2

(1) (a) 十分に希薄な HB 水溶液なので、水の解離のみ考えれば良い。

$$\therefore [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}, [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] \text{より}, [\text{H}^+] = (1.0 \times 10^{-14})^{1/2} = \underline{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}}$$

(b) $K_a = [\text{H}^+][\text{B}^-]/[\text{HB}] = [\text{H}^+]^2/(C - [\text{H}^+])$

$$\therefore [\text{H}^+] = \{ -K_a + (K_a^2 + 4K_aC)^{1/2} \} / 2$$

$$= \{ -10^{-5} + (10^{-10} + 4 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \times 10^{-5})^{1/2} \} / 2$$

$$= \{ -10^{-5} + (9 \times 10^{-10})^{1/2} \} / 2 = \underline{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$$

(2) 水酸化ナトリウム (他に、水酸化カリウム, NaOH, KOH, NaB (ただし、B は弱酸 HB を構成するアニオン種) など)

問3

前処理: 血液を採取して速やかに遠心分離後、沈殿物に硝酸などの強酸を添加し加熱して酸化分解する。

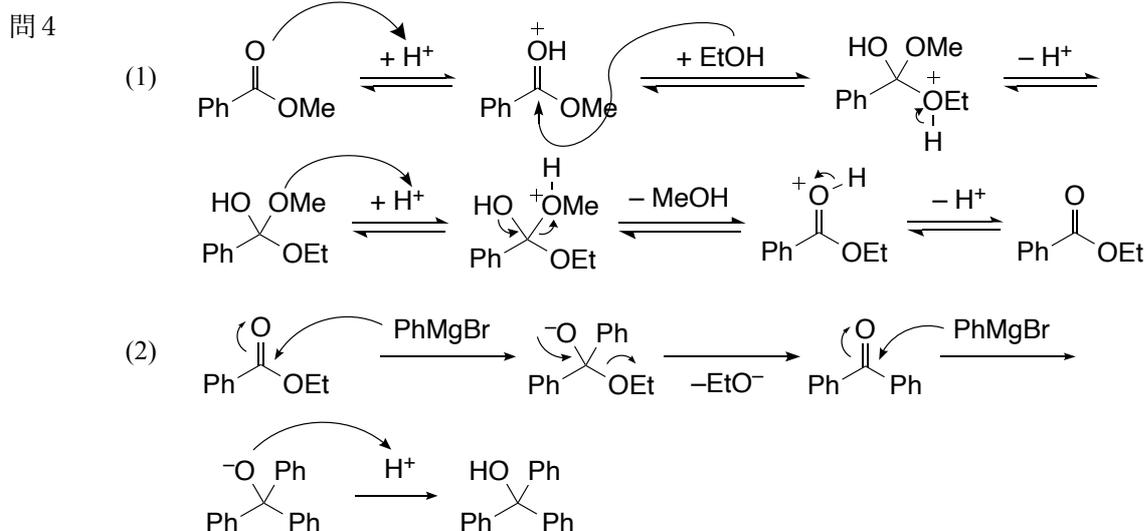
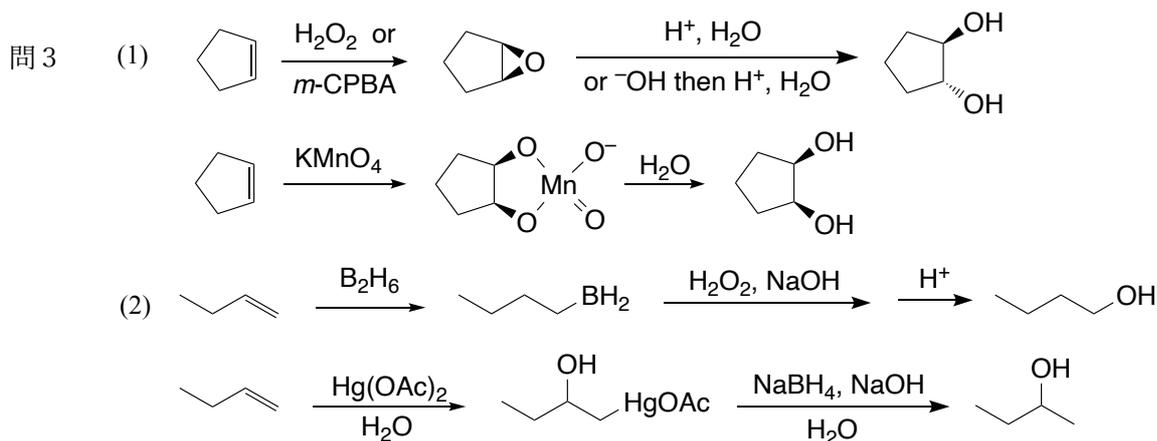
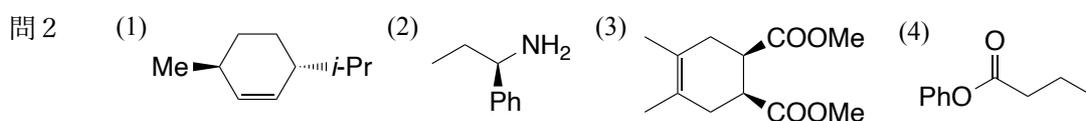
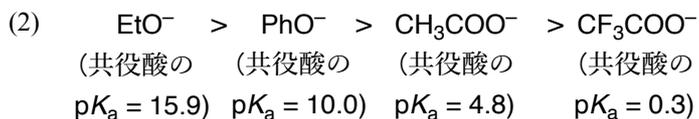
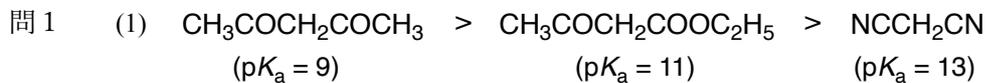
分析法: ICP 発光分析法を用いる (他に、ICP 質量分析法, 原子吸光法, 化学発光法など)。

原理 : 試料水中の鉄を高温のアルゴンプラズマで熱励起する。励起原子あるいは励起イオンの発光スペクトルの相当する波長の発光線の強度から鉄の濃度を定量する。

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・出身学部等限定特別選抜)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(5/8)

IV



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・出身学部等限定特別選抜)

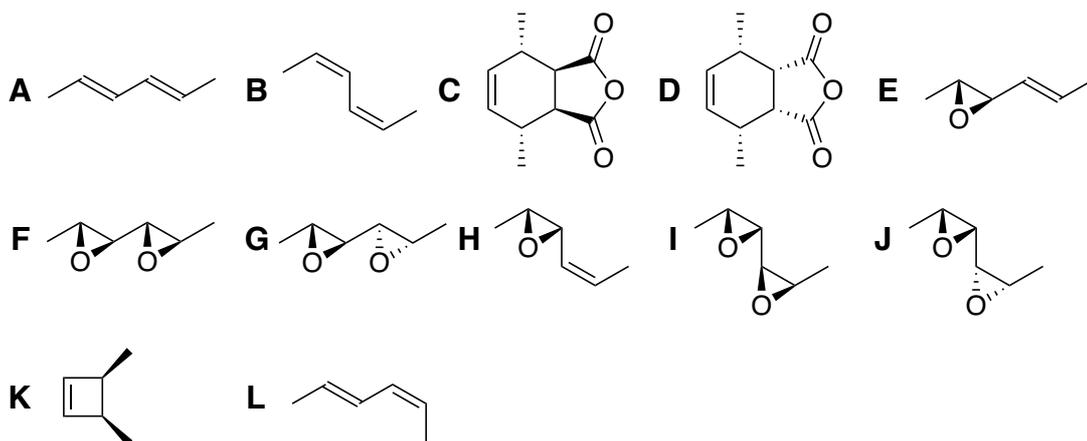
試験科目名 専門科目 ②専門化学(6/8)

V

問1

(1) 3つ

(2)



(3) **C**: 4つ, **E**: 2つ, **F**: 4つ, **K**: 2つ

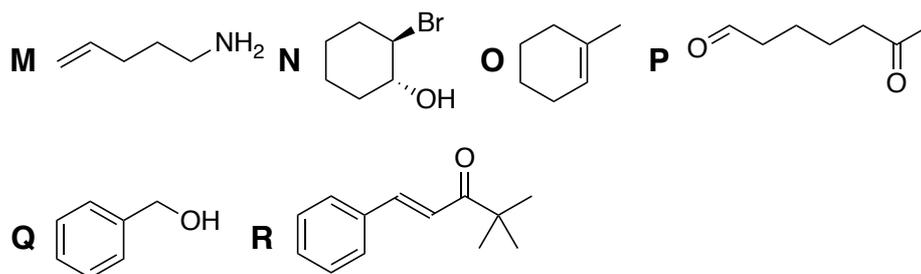
(4) Diels-Alder 反応

(5) エンド則

(6) **B** は両末端のメチル基の立体障害により *s*-シス型の立体配座を取りにくいから。

(7) Woodward-Hoffmann 則

問2



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・出身学部等限定特別選抜)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(7/8)

VI

問1

数平均分子量 \overline{M}_n は下の式で表される。

$$\overline{M}_n = \frac{\sum M_i \times N_i}{\sum N_i} = \frac{1.0 \times 10^3 \times 1 + 1.0 \times 10^4 \times 1 + 1.0 \times 10^5 \times 1}{1 + 1 + 1} = \frac{111,000}{3} = 37,000$$

答え: 3.7×10^4

重量平均分子量 \overline{M}_w は下の式で表される。

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 \times N_i}{\sum M_i \times N_i} = \frac{(1.0 \times 10^3)^2 \times 1 + (1.0 \times 10^4)^2 \times 1 + (1.0 \times 10^5)^2 \times 1}{1.0 \times 10^3 \times 1 + 1.0 \times 10^4 \times 1 + 1.0 \times 10^5} = \frac{10,101,000,000}{111,000} = 91,000$$

答え: 9.1×10^4

分子量分布は $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ であるため、

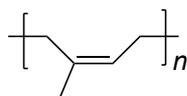
$91000/37000 = 2.5$ である。

問2

環状ポリマーは閉じた構造をしているため体積が小さく、直鎖状ポリマーより見かけの分子量が小さくなる。(49文字)

絶対分子量測定: 静的光散乱, 粘度法, 蒸気圧浸透圧法, 質量分析(MASS)など

問3



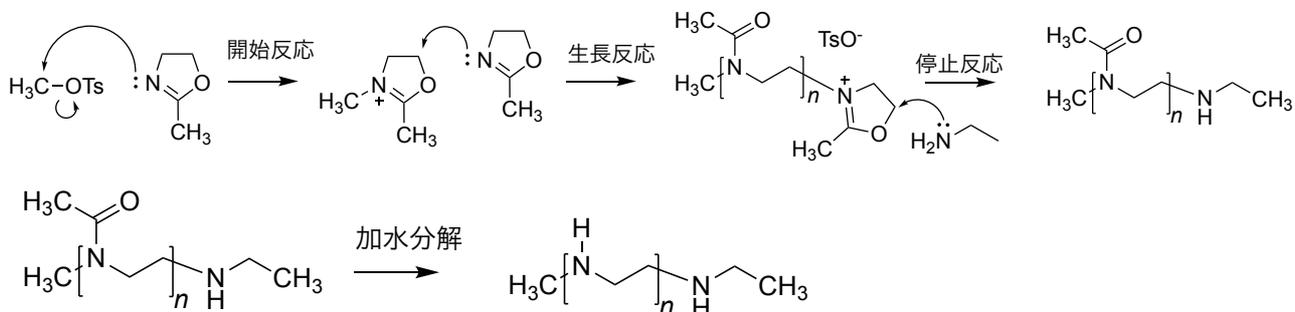
ゴムの木から得られる天然ゴムは、ポリ(シス-1,4-イソプレン)

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・出身学部等限定特別選抜)

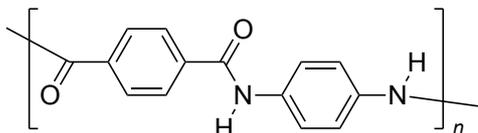
試験科目名 専門科目 ②専門化学(7/8)

問4

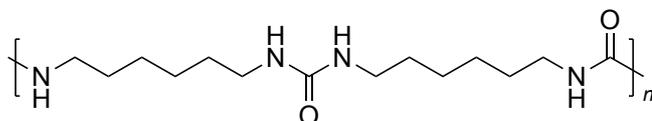


問5

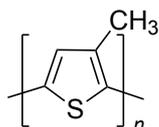
(1) テレフタル酸塩化物とパラフェニレンジアミンの重縮合により生成するポリアミド



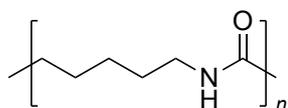
(2) ヘキサメチレンジアミンとヘキサメチレンジイソシアナートの重付加により生成するポリウレア



(3) 3-メチルチオフェンと塩化鉄(III)を用いて生成する共役ポリマー



(4) ε-カプロラクタムの開環重合により生成するポリアミド



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・出身学部等限定特別選抜)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(8/8)

VII

問1

(1)

$$\frac{pq}{(1-p)^2}$$

(2)

$$P_n = \frac{2\left(\frac{K}{q}\right)}{\sqrt{1+4\left(\frac{K}{q}\right)}-1}$$

K/q が1より大きくなるため上記の式は以下のように簡略化できる

$$P_n = \sqrt{\frac{K}{q}}$$

(3)

$$q = \frac{K}{P_n^2} = \frac{6}{100^2} = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

問2

らせん構造： $\frac{100}{4} \times 0.5 = 12.5 \text{ nm}$ ランダムコイル： $\sqrt{P_n l^2} = \sqrt{100 \times 0.4^2} = 4.0 \text{ nm}$