

平成 17 年度 入学試験問題

平成 16 年 8 月 31 日, 9 月 1 日実施

金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学 試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その1)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 10題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

I - 1

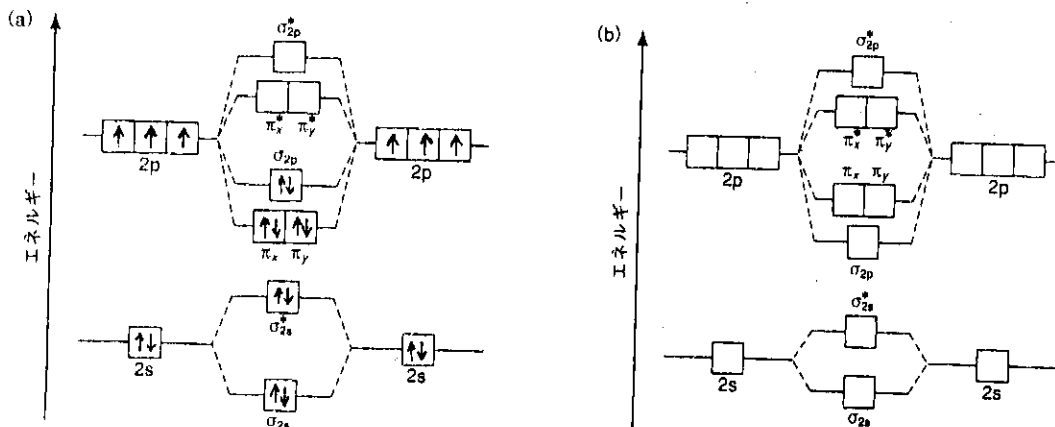
次の3種類の酸塩基について具体例をあげて説明せよ。

- ① Arrhenius の酸塩基
- ② Brønsted-Lowry の酸塩基
- ③ Lewis の酸塩基

I - 2

二原子分子の分子軌道エネルギー準位を下図に示す。図(a)および図(b)は、それぞれ窒素分子および酸素分子に関する図であり、次の間に答えよ。

- 1) 窒素に関する図(a)を参考に、酸素について電子を記入した図(b)を解答用紙に記せ。
- 2) この図から予想される酸素分子の性質を記せ。
- 3) 分子軌道のエネルギー準位図を描いて He_2^+ が存在するか説明せよ。



金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学 試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その2)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 10題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙 (別紙) にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名 (コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

I - 3

次の語句の中から3問選択し、説明せよ。

- (1) 光電効果 (2) Heisenberg の不確定性原理 (3) 電子親和力 (4) 電気陰性度 (5) 結合次数

I - 4

次の4問の中から2問を選び解答せよ。

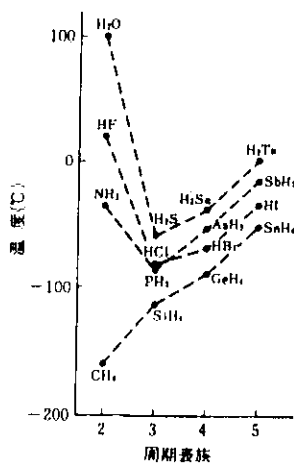
(1) BeCl_2 , BCl_3 , および CCl_4 分子のそれぞれの結合様式および形を簡単に文章で記せ。

(2) ジボラン B_2H_6 分子は、各 B 原子が 4 つの H 原子にほぼ四面体に囲まれている構造である。この分子は、分子中に 8 つの結合があるにもかかわらず、2 原子の B と 6 原子の H の最外殻電子の合計は 12 個しかなく、電子が不足している。ジボランの分子構造を描き、結合様式を論ぜよ。

(3) イオン化エネルギーについて簡単に説明せよ。またケイ素 (Si) の第 5 イオン化エネルギーが、第 1 ~ 4 に比べて急に大きくなる理由を説明せよ。

(4) 図 1 はいろいろな元素の水素化物の沸点を同族元素ごとに並べたものである。ここで 14 族 (炭素, ケイ素, ゲルマニウム, スズ) と 16 族 (酸素, 硫黄, セレン, テルル) の挙動の違いについて簡単に説明せよ。

図 1 水素化物の沸点



金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学 試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その3)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 10題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

I - 5

重量分析に関する次の問に答えよ。

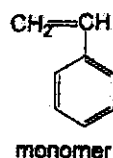
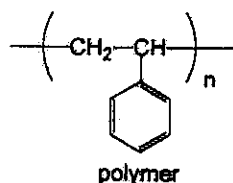
- 1) 沈澱の生成機構を固体の溶解度曲線及び過溶解度曲線を用い説明せよ。
- 2) 純粋でろ過し易い沈澱を得るための沈澱条件を相対過飽和度を用いて説明し、実際の操作を示せ。
- 3) 硫酸亜鉛を含む試料を水に溶かし、 Na_2CO_3 溶液を加え亜鉛を完全に沈澱させた。沈澱をろ過、洗浄後、約 450°C に加熱し ZnO として秤量し、 0.500 g を得た。但し、式量 $\text{ZnO} \doteq 80.0$ 、 $\text{ZnSO}_4 \doteq 160$ 、 $\text{ZnCO}_3 \doteq 125$ 、原子量 $\text{Zn} \doteq 65.0$ とする。
 - a) 試料中に含まれる Zn^{2+} の質量を求めよ。
 - b) 試料 1.500 g 中の硫酸亜鉛の含有率(%)を求めよ。

I - 6

重合反応に関する次の問に答えよ。

- 1) 重合反応はいくつかのタイプに分類できるが、重合機構の上では連鎖重合と逐次重合に大別できる。次の a)~e)の重合反応は連鎖重合と逐次重合のいずれであるかを示せ。
- 2) a)~e)で合成されるポリマーおよびその原料となるモノマーの構造式をカッコ内に指定された数だけ、例にならって示せ。
 - a) 重縮合 (2例) b) 付加重合 (2例) c) 重付加 (1例)
 - d) 開環重合 (2例) e) 付加縮合 (1例)

例
付加重合



金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学 試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その4)	物質工学 (化学コース) 専攻

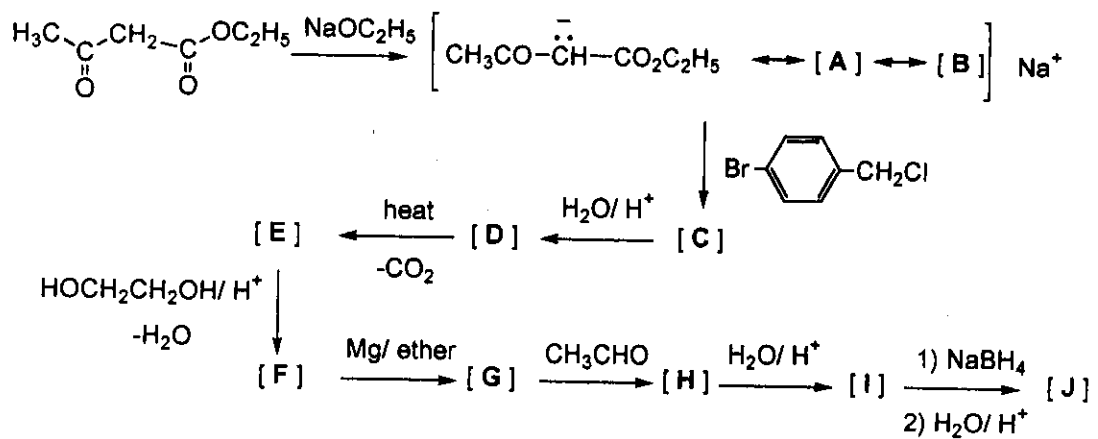
注意

- (1) 10題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

I - 7

アセト酢酸エチルから、2つの第2級アルコール部を持つ最終生成物[J]へ導く下の反応経路のスキームについて、[A]~[J]に適する化合物の構造式を示せ。

なお、[C]も NaOC_2H_5 によりエノラートを形成する。[F]は一般に環状アセタールと呼ばれる。



金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その5)	物質工学 (化学コース) 専攻

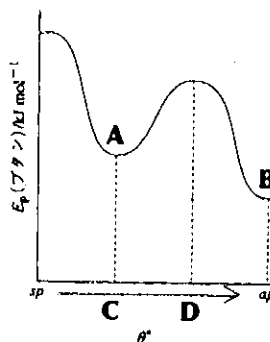
注意


- (1) 10題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

I - 8

Butaneと1,2-dimethylcyclohexaneの配座異性について問1)–2)に答えよ。

- 1) ButaneにはC–C結合の自由回転による多数の配座異性体がある。Synperiplaner配座(sp)から antiperiplaner配座(ap)まで二面角(θ°)を変えたときのポテンシャルエネルギー図を示す。配座AとBのNewman投影図と、二面角CとDの角度(deg.)を記せ。



- 2) 1,2-Dimethylcyclohexaneの cis体とtrans体のうち meso体はどちらか記せ。また、それぞれに考えられる二種類のいす形配座をzig-zagモデル [] で記し、ポテンシャルエネルギー差が生じる理由とその大小関係を示せ。

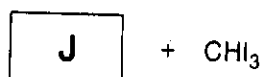
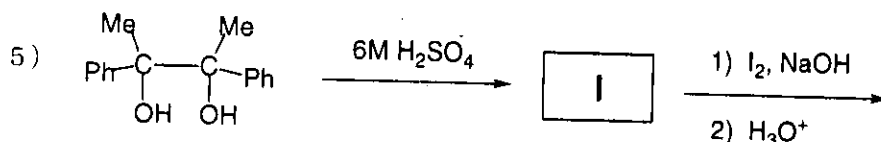
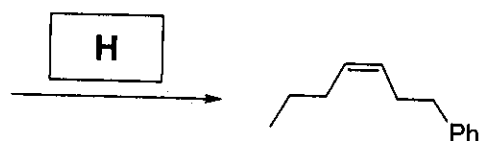
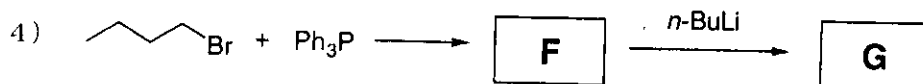
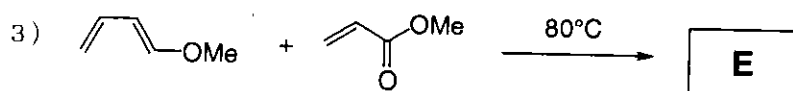
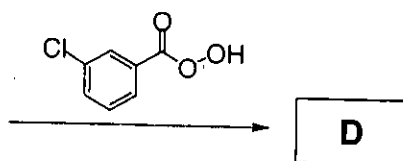
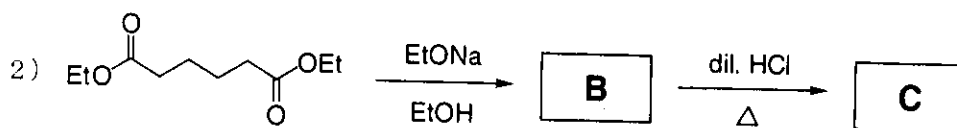
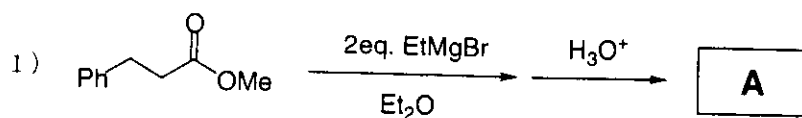
金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学 試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その6)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 10題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

I - 9

以下の各反応の空欄A~Jに該当する化合物を構造式で示せ。なお、立体化学が問題となる場合は、その立体構造がわかるように示せ。



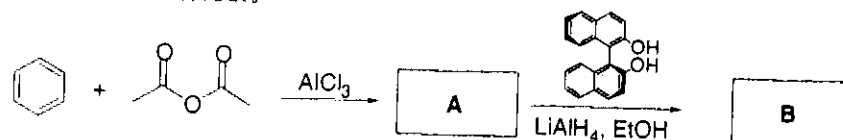
金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その7)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 10題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

I-10

下の文は、二段階の反応を経由して光学活性な化合物を合成する実験を簡略して記したものである。読んで以下の間に答えよ。



〔実験1〕

- ・ベンゼン(30mL[26.2g])に無水塩化アルミニウム(16.5g)を加え、さらに無水酢酸(6g)とベンゼン(8mL[7.0g])の混合溶液を滴下し、加熱還流(0.5h)する。室温まで冷却後、反応液を濃塩酸(30mL)と水(45g)の入った三角フラスコに注ぐ。(i)
- ・反応混合物をベンゼンで抽出し、有機層を乾燥、次いで溶媒留去の後残渣を蒸留すると化合物A (b.p. 201-202°C)が5.8g得られる。

〔実験2〕

- ・アルゴン置換した容器にLiAlH₄のTHF溶液(1.6mol/L, 16.5mL)、エタノールのTHF溶液(2mol/L, 12.6mL)、(S)-ピナフトール(7.2g)を入れ攪拌する。-100°Cに冷却後、化合物A(0.9g)を加え攪拌(3h)し、さらに-78°Cで攪拌(16h)する。
- ・2M塩酸を加え、エーテルで抽出し、有機層を乾燥、次いで溶媒留去の後残渣を減圧蒸留すると化合物B (b.p. 99-101°C/15mmHg)が0.9g(98%)得られる。

- 1) 〔実験1〕について、この反応は芳香族炭化水素に置換基を導入する反応として著名な人名反応である。反応の名称を示せ(例:ベックマン転位)。また、化合物Aの構造を示せ。
- 2) 化合物Aの収率を求めよ。各原子量はC=12, H=1, O=16, Al=27, Cl=35.5とし、計算式も明記せよ。
- 3) 下線部(i)の操作について、反応混合物を塩酸で処理する目的は何か示せ。
- 4) 〔実験2〕は、不斉配位子としてピナフトールを用いた不斉還元であり、生成する化合物Bの比旋光度は-40.5°を示した。純粋なS体の比旋光度を-45°として、化合物Bの鏡像体過剰率を求めよ。また、S体とR体の比を示せ。計算式も明記せよ。
- 5) 化合物Bについて、多く生成したエナンチオマーの構造式と化合物名を示せ。構造式は立体配置がわかるように示せ。化合物名はIUPAC名でも慣用名でもよい。

金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その1)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 14題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

II-1

以下の語句の意味について説明せよ。

- 1) Boltzmann 分布
- 2) van der Waals 状態方程式
- 3) 単純ヒュッケル法
- 4) 反応次数

II-2

化学平衡に対する温度の影響に関して、次の問に答えよ。

- 1) $dG = V dp - S dT$ から、次のギブス・ヘルムホルツの式を導け。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p = - \frac{H}{T^2}$$

- 2) ギブス・ヘルムホルツの式と $\Delta G = -RT \ln K$ の関係を用い、次の平衡定数の温度依存性を表す式を導け。

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- 3) 発熱反応における平衡定数の温度依存性について説明せよ。

II-3

炭素原子の sp^3 混成軌道に対応する2つの波動関数を以下に示す。

$$\phi_1 = \chi_s - \chi_{px} - \chi_{py} + \chi_{pz}$$

$$\phi_2 = \chi_s - \chi_{px} + \chi_{py} - \chi_{pz}$$

但し各原子軌道 (χ_i) は規格化されている。

次の問に答えよ。

- 1) この2つの波動関数が直交していることを証明せよ。
- 2) それぞれの波動関数を規格化せよ。

金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学 試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その2)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 14題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

II-4

次の問に答えよ。

- 1) 2族金属イオンとOH⁻イオンがつくる錯体の生成定数の順序を示せ。また、その順になる理由を述べよ。
- 2) 原子半径に基づいて、ハロゲン(17族元素)分子の結合エネルギーの順序を予想せよ。また、F₂の結合エネルギーの値はその予想から外れている。その原因を述べよ。

II-5

水の電気分解において、水素および酸素発生の標準電極電位は、それぞれ0 V vs. SHE(標準水素電極基準)および1.23 V vs. SHEである。以下の問に答えよ。

- 1) 酸性、中性およびアルカリ性水溶液に2本の白金板を浸し電圧をかけたところ、一極では水素ガスが発生し、+極では酸素ガスが発生した。それぞれの水溶液における一極および+極での電極反応式を示せ。
- 2) 1気圧 25℃における水素発生および酸素発生のNernstの式を示せ。ただし、25℃のとき、 $(RT/F)\ln(x) = 0.059\log(x)$ (V)である。ここで、Rは気体定数、Tは絶対温度、Fはファラデー定数を示す。
- 3) pH1、pH7、およびpH13における水の電気分解の理論電圧について考察せよ。

II-6

イオン交換樹脂に関する次の問に答えよ。

- 1) カチオン及びアニオン交換樹脂の交換基と特徴、並びに用途について述べよ。
- 2) イオン交換反応に見られる一般的な特徴を示せ。
- 3) 樹脂の交換速度と交換イオンの選択性を支配する因子について各々説明せよ。
- 4) 乾燥したH型イオン交換樹脂0.500gをカラムに充填し、溶出液が中性になるまで5%NaCl溶液を通じた。その後、全溶出液を中和滴定し、中和に 2.00×10^{-2} M NaOH溶液を25.00ml要した。この交換樹脂の比交換容量を求めよ。

金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その3)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 14題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

II-7

試料水中における金属元素の定量では、以下の機器分析が用いられることが多い。

- a) 原子吸光分析 b) ICP発光分析 c) ICP質量分析

- 1) a) ~ c) の分析法における定量の原理をそれぞれ説明せよ。
- 2) a) ~ c) の中で、一般に最も感度が高い測定法を挙げて理由を説明せよ。

II-8

浸透圧に関する以下の問に答えよ。

- 1) 浸透圧の測定では溶媒と溶液の間に置く膜が重要である。この膜をなんというか、また、この膜に求められる性質について説明せよ。
- 2) 高分子溶液の実測例を図に示す。図中、同一の試料を測定しているにも関わらず直線の傾きは温度によって変化している。この直線の傾きは何を表すのか説明せよ。

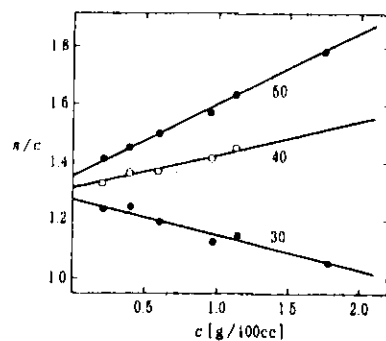


図 ポリスチレン/シクロヘキサンの溶液の浸透圧。ポリスチレンの分子量は203,000。直線のそばの数字は温度[°C]を表す。(W. R. Krigbaum: J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 3758より転載)

- 3) 直線の傾きが0となる温度が存在する。この温度をなんというか、また、この温度のときの高分子鎖の状態を説明せよ。

金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その4)	物質工学 (化学コース) 専攻

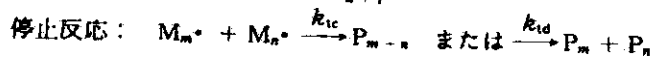
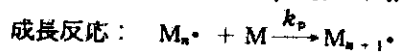
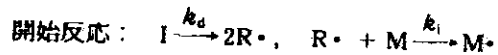
注意

- (1) 14題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

II-9

ラジカル付加重合に関する次の問に答えよ。

- 1) ラジカル付加重合は、次の素反応から成り立っている。

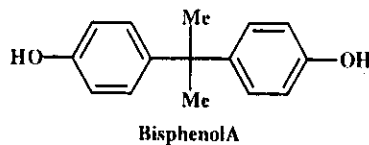


重合速度 (R_p) を素反応の速度定数を用いて表せ。但し、開始剤効率を f とする。

- 2) 開始剤の一例について、分解反応(ラジカル発生反応)を反応式で示せ。
- 3) 成長反応における頭-尾、頭-頭結合について説明せよ。
- 4) 停止反応における再結合反応と不均化反応について説明せよ。

II-10

Bisphenol A は可塑剤やモノマーとして工業的に有用な一方で内分泌攪乱物質(環境ホルモン)であることが疑われている。慣用名は酸触媒(硫酸或いは塩酸)により2当量のフェノール(bisphenol)と acetone (A) から得られる付加体であることに由来している。この反応機構を説明せよ。



金沢大学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その5)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 14題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

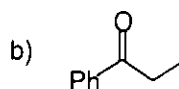
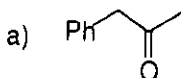
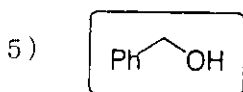
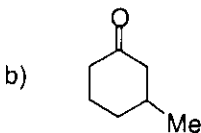
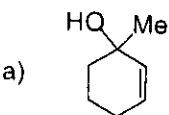
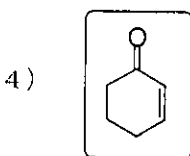
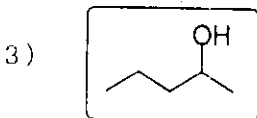
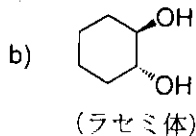
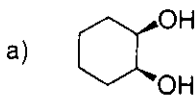
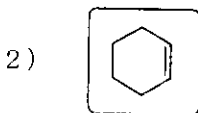
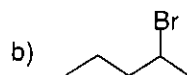
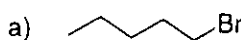
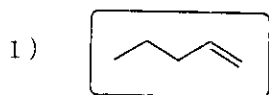
II-11

次の用語について実例を挙げ説明せよ。ただし、説明のために図を書いても良い。

- ① 幾何異性体
- ② 鏡像異性体
- ③ 配座異性体
- ④ 互変異性体

II-12

以下の各組の a), b) 2つの化合物をその左のカッコ内の化合物から出発し、それぞれ主生成物として得る合成ルートを使用する試薬とともに記せ。ただし、合成ルートは1段階でなくてもよいが、各段階での生成物も示すこと。



金沢入学大学院自然科学研究科 平成17年度 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その6)	物質工学 (化学コース) 専攻

注意

- (1) 14題の中から6題を選び解答せよ。
- (2) 解答は、各題ごとに分けて、一題ずつ一枚の答案用紙(別紙)にそれぞれ記すこと。
- (3) 専攻名(コース名)、受験番号、試験科目、問題番号をすべての答案用紙に記入すること。
- (4) 試験終了後、答案用紙のみ提出すること。

II-13

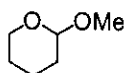
次の各文章の中から3つ選び、適当な反応式や反応スキームも書き加えて理由を簡潔に記述せよ。

- (1) サリチル酸 ($pK_a = 3.0$) は、その *p*-異性体 ($pK_a = 4.6$) より酸性度が高い。
- (2) 第1級脂肪族アミンは亜硝酸と反応するが不安定な中間体を経て分解する。
- (3) 第2級ハロゲン化アルキルの $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$ は、 $(CH_3)_3COK$ を塩基とした脱離反応で、1-ブテン ($CH_3CH_2CH=CH_2$) を主に生成する。
- (4) エチン ($HC\equiv CH$) は $NaNH_2$ などの強塩基には酸として働く。
- (5) 塩化 *tert*-ブチルを $NaOH$ 水溶液中で反応すると S_N1 反応機構で進行する。

II-14

以下の各問1)~3)に答えよ。

- 1) ベンジルカチオン ($PhCH_2^+$) が安定である理由を共鳴構造式を用いて説明せよ。
- 2) 下記の化合物はイス型配座においてメトキシ基がアキシヤル配向を優先することが知られている。その理由を立体電子効果の面から詳細に説明せよ。



- 3) 下記の反応生成物の割合の相違を試薬の求核性と塩基性の面から説明せよ。

