

# 平成 18年度 入学試験問題

平成 17 年 8 月 30 日, 8 月 31 日実施

金沢大学大学院自然科学研究科 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

次の中から4題選び、各事項の相違点を説明せよ。

- 1) 結合次数と結合エネルギー、2) 感鼠の軌道と原子軌道、3) 一重項と三重項、4) HOMOとLUMO、5) イオン化ポテンシャルと電子親和力、6) ギブス自由エネルギーと化学ポテンシャル、7) pHとpKa、8) 永久双極子モーメントと誘起双極子モーメント

I-2

酸、塩基の定義について次の問いに答えよ。

- 1) アレニウスの定義を例を挙げて説明せよ。
- 2) ブレンステッドの定義を例を挙げて説明せよ。
- 3) ルイスの定義を例を挙げて説明せよ。
- 4) 金属錯体生成反応における配位結合についてルイスの定義より説明せよ。

I-3

塩化ナトリウム結晶は、 $\text{Na}^+$ イオンと $\text{Cl}^-$ イオンがそれぞれ $x$ 軸、 $y$ 軸、 $z$ 軸方向に交互に配列している塩化ナトリウム型である。いま仮にイオンが大きさを持たない点電荷であるとして、以下の問に答えよ。

- 1) イオン間距離  $R$  の  $\text{Na}^+-\text{Cl}^-$  イオン対が単独で真空中に存在する時の静電相互作用によるポテンシャルエネルギーを導出せよ。
- 2) 塩化ナトリウムの単位格子を図示せよ。
- 3) 塩化ナトリウム型結晶中の1個の  $\text{Na}^+$ イオンが周りのイオンから受ける静電的相互作用を考慮した時のポテンシャルエネルギーは、イオンが単独に存在する時の  $A$  倍である。この定数  $A$  (Madelung定数) の概算方法を示せ。
- 4)  $\text{NaCl}$  結晶の  $\text{Na}^+$ イオンと  $\text{Cl}^-$ イオンのイオン間距離を  $r$  として、1モルの  $\text{NaCl}$  結晶の格子エネルギーを与える式を導け。

金沢大学大学院自然科学研究科 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-4

重量分析に関する次の問に答えよ。Ni(II)を含む試料 0.465g を水溶液とし、アンモニアアルカリ性とした後、ジメチルグリオキシム( $C_4H_8N_2O_2$ )のエタノール溶液を加えて、 $[Ni(C_4H_7N_2O_2)_2]$  を完全に沈殿させた。乾燥後の沈殿重量は、0.867gであった。各元素の原子量は、 $H=1$ ,  $C=12$ ,  $O=16$ ,  $N=14$ ,  $S=32$ ,  $Ni=59$  とする。

- 1) ジメチルグリオキシム  $C_4H_8N_2O_2$  および  $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$  の分子量(式量)を求めよ。
- 2) 試料中の Ni の重量を求めよ。
- 3) 試料中の Ni の含有率を求めよ。
- 4) 試料は、単一の Ni 化合物であり、Ni、S および O のみから構成されている。Ni 化合物の化学式を類推せよ。

I-5

比色分析で用いる Lambert-Beer の法則について以下の問に答えよ。

- (1) Lambert-Beer 式を導け。
- (2) 分光光度計で水溶液の可視域における光吸収を測定する場合に Lambert-Beer 式が成立する条件を述べよ。

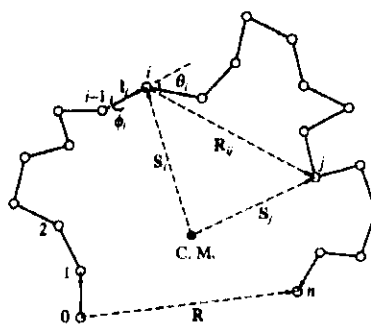
I-6

次に示す高分子のモデル鎖(a~c)についてそれぞれの特徴がわかるように説明せよ。

ただし、必要があれば右の図を参考として、以下の記号を用いても良いとする。

[ $n$ :結合の個数  $l$ :結合の長さ  $\theta$ :結合角の補角]

- a. 自由連結鎖
- b. 自由回転鎖
- c. ガウス鎖



金沢大学大学院自然科学研究科 入学試験	問題
科目名	対家
専門科目 I (その3)	物質工学(化学コース) 専攻

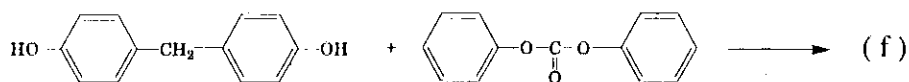
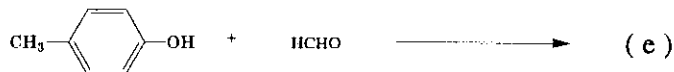
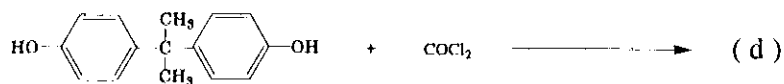
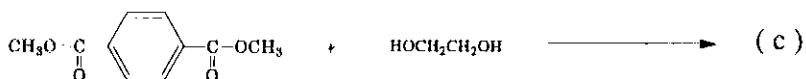
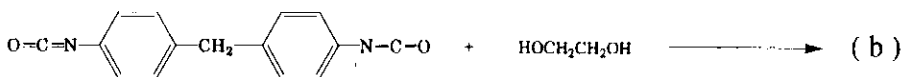
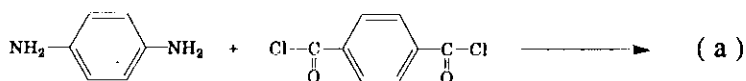
注意

- (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-7

逐次重合に関する次の問に答えよ。

- 1) 以下の逐次重合における生成ポリマー (a) ~ (f) の構造式を示せ。



- 2) 2種類の2官能性モノマーを用いる重縮合において, 高重合度のポリマーを得るには, どのような条件が必要か。その理由とともに示せ。

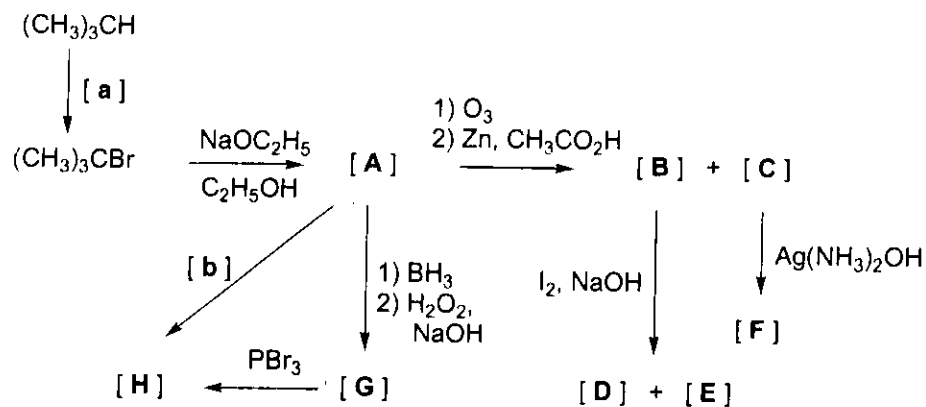
金沢大学大学院自然科学研究科 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 I (その4)	物質工学(化学コース) 専攻

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 - 8

下の反応経路のスキームについて、[A]~[H]に適する生成物の構造式を、また、[a]~[b]に適する反応試薬と条件を示せ。[D]は水に不溶、[E]は水に可溶の物質である。



I - 9

次の4組の化合物を指定された方法で区別する場合、特徴的な相違点を記せ。

<p>IR</p> <p>A B</p>	<p>Chemical reaction</p> <p>C D</p>
<p><sup>1</sup>H NMR</p> <p>E F</p>	<p><sup>13</sup>C NMR</p> <p>G H</p>

金沢大学大学院自然科学研究科 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-10

以下に示す A 群には、反応機構の異なる反応例を 5 つ示した。これに関して以下の問に答えよ。

**A 群**

- 1 : アセトンに臭化ブチルマグネシウムを反応させると 2-メチル-2-ヘキサノールが生成した。
- 2 : ベンゼンに発煙硫酸を反応させるとベンゼンスルホン酸が生成した。
- 3 : 1,3-ブタジエンにエチレンを高温下で反応させるとシクロヘキセンが生成した。
- 4 : 1-クロロ-1-フェニルエタンに水を反応させると 1-フェニルエタノールが生成した。
- 5 : 1-メチルシクロヘキセンに臭化水素を反応させると 1-ブromo-1-メチルシクロヘキサンが生成した。

**B 群**

- い : 求核付加反応  
 ろ : 求核置換反応  
 は : ペリ環状反応  
 に : 求電子付加反応  
 ほ : 求電子置換反応  
 へ : ラジカル反応

**C 群**

- ア : ベンゼンに 2-クロロプロパンを無水塩化アルミニウム存在下反応させるとクメンが生成した。  
 イ : 1-ブテンに臭化水素を反応させると 1-ブromoブタンが生成した。  
 ウ : (2E,4Z,6E)-オクタトリエンを加熱すると 5,6-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエンが生成した。  
 エ : 2-メチルプロペンに塩化水素を反応させると 2-クロロ-2-メチルプロパンが生成した。  
 オ : 塩化ブチルにナトリウムブトキシドを反応させると 1-ブトキシブタンが生成した。  
 カ : アセトアルデヒドにシアン化水素を反応させると 2-ヒドロキシプロパンニトリルが生成した。

1) A 群の 1 ~ 5 に対する反応機構名を B 群よりそれぞれ 1 つ選び、さらに選んだ機構を経由して進行する反応例を C 群からそれぞれ 1 つ選択し、例にならって解答せよ。

(解答例 : A 6 - B ち - C キ)

2) A 群 5 の反応機構を反応式を使って示せ。反応中の電子移動を示し、中間体等も詳しく記述せよ。

金沢大学大学院自然科学研究科 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

理想希薄水溶液の浸透圧について、次の問に答えよ。

- (1) 浸透現象について説明せよ。
- (2) 平衡に達する以前の状態で、純溶媒 A の化学ポテンシャル  $\mu_A^*$  と、溶液中の化学ポテンシャル  $\mu_A$  の大小関係について説明せよ。
- (3) 理想希薄水溶液の浸透圧  $\Pi$  は、溶質のモル数  $n_B$  を用いて、ファンツホッフの式  $\Pi V = n_B R T$  で与えられることを示せ。

II-2

液体の蒸発に伴う熱力学量について以下の問に答えよ。

- 1) 一般に一定圧力における蒸発エントロピー  $\Delta_{vap} S$  は転移温度がより高温であるにも関わらず、融解エントロピー  $\Delta_{fus} S$  に比べて大きい。この理由について説明せよ。
- 2) 蒸発エントロピーに関して、トルートンの規則という経験則が存在する。これは「液体の蒸発エントロピーは物質に依らず一定である」というものである。この規則を利用して、大気圧下におけるシクロヘキサンの蒸発エンタルピーを予測せよ。ただし、蒸発エントロピーの値は  $85.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、大気圧下でのシクロヘキサンの沸点を  $81.0^\circ\text{C}$  とする。
- 3) 物質によってはトルートンの規則から外れるものも存在する。そこで蒸発エントロピーがトルートンの規則より大きくなる例と小さくなる例を、それぞれ1つ以上挙げよ。更にそれぞれの例について、その理由を簡単に述べよ。

II-3

水素原子の1s軌道関数は  $\Psi = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\right) \exp(-r/a_0)$  である。この軌道の動径分布関数はボーア半径において極大となることを示せ。但し  $r$  は半径方向の距離、 $a_0$  はボーア半径とする。

金沢大学大学院自然科学研究科 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

電気化学測定における分子 X の一電子酸化 ( $X^+ + e^- \leftrightarrow X$ ) および一電子還元 ( $X + e^- \leftrightarrow X^-$ ) の標準電極電位 (それぞれ  $E_{ox}^0$  および  $E_{red}^0$  とする) を調べる方法について、以下の間に答えよ。

- 1)  $E_{ox}^0$  および  $E_{red}^0$  と分子 X の最高被占軌道(HOMO)および最高空軌道(LUMO)のエネルギー準位間の、相対的な位置関係を図示せよ。
- 2) 動作電極の電位 (E) を  $E_{ox}^0$  の前後で変化させた時の動作電極と分子 X との間の電子の出入りを丁寧に説明せよ。
- 3) 分子 X の一電子酸化 ( $X^+ + e^- \leftrightarrow X$ ) および一電子還元 ( $X + e^- \leftrightarrow X^-$ ) の標準電極電位  $E_{ox}^0$  および  $E_{red}^0$  を調べるには、動作電極の電位をそれぞれの場合でどのような範囲で変えればよいか。そのときに観測される電流変化の様子と共に記述せよ。

II-5

結晶場理論をふまえて、金属錯体に関する以下の質問について答えよ。

- 1) 孤立した遷移金属イオンは5重に縮退した d 軌道を持っている。d 軌道の形を xyz 座標を用いて図示せよ。
- 2) 等価な配位子が正八面体及び正四面体に遷移金属イオンに配位した場合について、d 軌道のエネルギー分裂様式をそれぞれ示し、その理由を説明せよ。
- 3)  $d^6$  金属イオンである  $Fe^{2+}$  について考える。  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  は共に正八面体の配位構造を有しているにも関わらず、前者は常磁性イオンであり、後者は反磁性イオンとなる。以下の語句を用いてこの違いを説明し、それぞれの  $Fe^{2+}$  イオンの 3d 電子配置状態を示せ。(Hund の規則, 分光化学系列)



金沢大学大学院自然科学研究科 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-6**

イオンクロマトグラフィー (IC) に関する次の問に 答えよ。

- 1) 他のクロマトグラフィーと比較し、固定相と容量、検出器、分析対象について、その特徴を述べよ。
- 2) サプレッサー型 IC が陰イオンの多成分同時定量に適している理由を溶離液、除去システムを用い説明せよ。
- 3) ノンサプレッサー型 IC の分析感度を上げる方法を述べよ。
- 4) IC により、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  5種の陰陽イオンを同時定量する方法を述べよ。

**II-7**

Diels-Alder 反応は、ジエンに対して親ジエン化合物(dienophile)が 1,4-付加して環状オレフィン生成する反応である。ブタジエンとエチレンの反応についてつぎの問いに答えよ。

- 1) この反応の化学反応式を書け。
- 2) ブタジエンの $\pi$ -分子軌道の最高被占軌道(HOMO)および最低空軌道(LUMO)の形を描け。位相も明示すること。
- 3) フロンティア理論を用いて、反応機構を説明せよ。

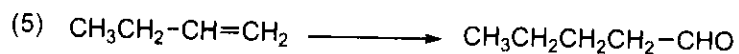
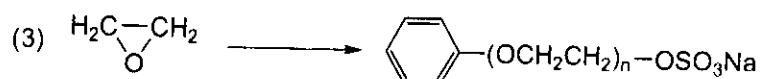
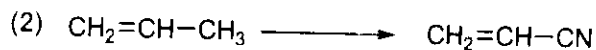
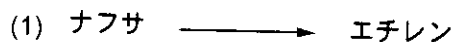
金沢大学大学院自然科学研究科 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その4)	物質工学(化学コース) 専攻

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-8

次の各(1)から(5)に示した原料から対応する製品を得る工業的方法について、反応式も用いて簡潔に記述せよ。



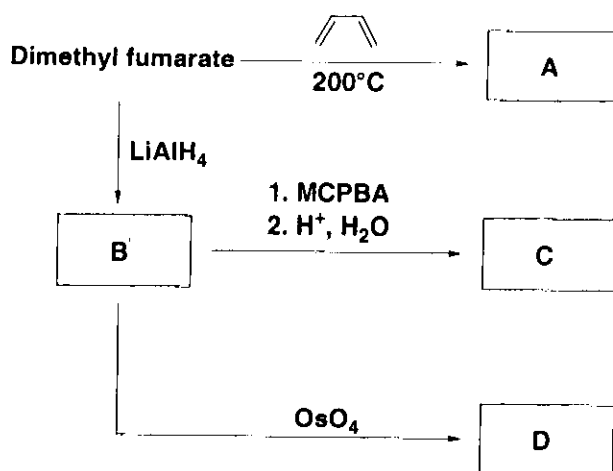
金沢大学大学院自然科学研究科 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その5)	物質工学(化学コース) 専攻

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-9

フマル酸ジメチルを出発原料として化合物A~Dを合成する下記のスキームに関して、以下の問に答えよ。



MCPBAは、*m*-クロロ過安息香酸を示す

- 1) 各反応で得られた主生成物A~Dの構造を記せ。構造中に不斉中心が存在する場合には立体構造を明示せよ。
- 2) 化合物Cと化合物Dはジアステレオマーの関係にあるが、それぞれをマレイン酸ジメチルを出発原料として合成したい。スキームにならって反応式を示せ。中間生成物がある場合にはその構造も示せ。

金沢大学大学院自然科学研究科 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

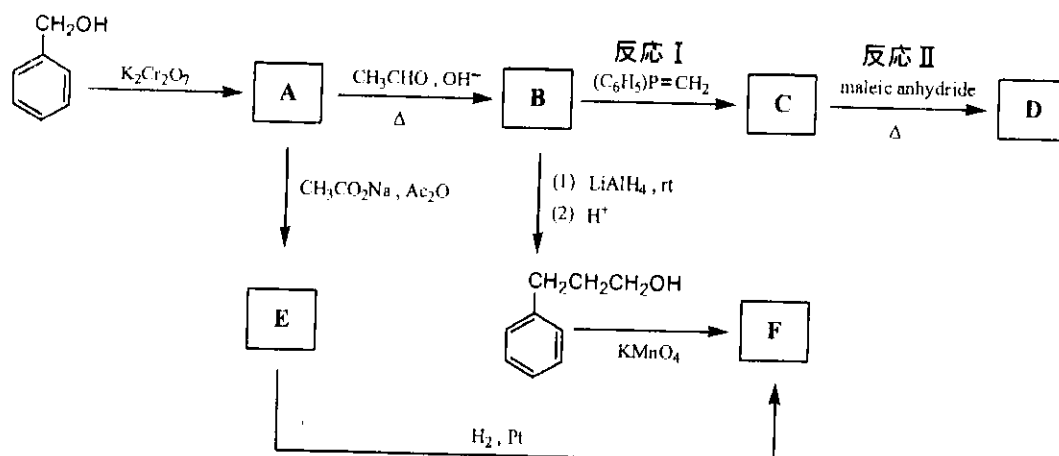
注意

- (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-10

出発物質をベンジルアルコールとする以下の合成経路について、次の問に答えよ。

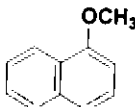
- 1) 主な生成物 A ~ F を構造式で記せ。
- 2) 反応 I 及び反応 II の反応名を記せ。



II-11

次の4つの設問から2問を選択し、構造式を示して簡潔に説明せよ。

- 1) 同程度の分子量であるプロピオン酸 (bp 141°C) と *n*-ブチルアルコール (bp 118°C) の沸点が大きく異なる理由を説明せよ。
- 2) 1-メトキシナフタレンのニトロ化の配向性 (ニトロ化される位置) を共鳴構造の概念から予想せよ。(両方の環で反応は起こりうる。また共鳴構造式はニトロ化されるすべての位置について示す必要はなく、1例でよい。)



- 3) 塩化アルミニウム (AlCl<sub>3</sub>) を触媒とする Friedel-Crafts アルキル化 (たとえばトルエンからキシレンの合成) は非常に有用な反応である。しかしアニリンには利用できない。その理由を説明せよ。
- 4) *p*-ニトロフェノールはフェノールより強い酸であることを水を加えた場合の平衡反応を示して説明せよ。

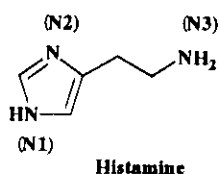
金沢大学大学院自然科学研究科 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その7)	物質工学(化学コース) 専攻

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-12

多くのアレルギー反応の原因物質として知られている histamine すなわち 2-(4-imidazolyl)ethylamine の 3 つの窒素 N1, N2, N3 の塩基性の強弱を示し、その理由を 3 つのキーワードを全て用いて説明せよ。



キーワード	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Hückel則</li> <li>・ 非共有電子対</li> <li>・ 電子供与性</li> </ul>
-------	--

II-13

高分子溶液の熱力学について格子理論に基づく Flory-Huggins 理論式がある。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} = RT\{n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(\phi_2) + \chi n_1 \phi_2\}$$

ここで

- $\phi_1$ : 溶媒の体積分率,  $\phi_2$ : 高分子の体積分率
- $n_1, n_2$ : 溶媒および高分子のモル数
- $\chi$ : 高分子と溶媒の相互作用パラメータ

この式について、以下の問に答えよ。

- 1) 上記の式からエントロピー項とエンタルピー項を示せ。
- 2) 一般に、高分子物質は低分子物質と比較して溶媒に溶けにくいといわれる。その理由を Flory-Huggins 理論から説明せよ。
- 3) 溶媒と高分子鎖の接触による相互作用エネルギーからエンタルピー項を誘導せよ。

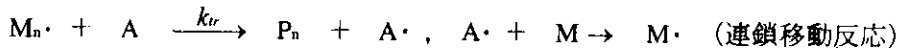
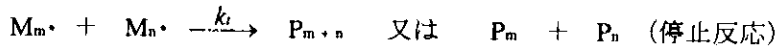
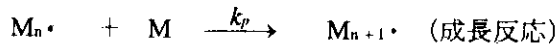
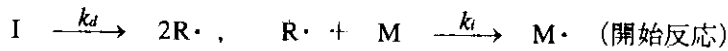
金沢大学大学院自然科学研究科 入学試験	問 題
科 目 名	対 象
専門科目 II (その8)	物質工学(化学コース) 専攻

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-14

ラジカル付加重合は、開始反応、成長反応、停止反応、連鎖移動反応の各素反応から成り、以下のような一般式で表される。



ここで、I は開始剤、R $\cdot$  は開始ラジカル、M はモノマー、M $\cdot$  はモノマーラジカル、M $_m\cdot$ 、M $_n\cdot$ 、M $_{n+1}\cdot$  は成長ラジカル、P $_{m+n}$ 、P $_m$ 、P $_n$  はポリマー、A は連鎖移動剤、A $\cdot$  はそのラジカルを示す。

次の問に答えよ。

- 1) 開始剤に過酸化ベンゾイルを、モノマーにスチレンを用い、連鎖移動剤としてトルエンが作用する場合、各素反応について反応式を示せ。
- 2) 重合反応速度は開始剤濃度の1/2乗に比例することを示せ。