

平成21年度 金沢大学大学院自然科学研究科	
<b>博士前期課程入学試験</b>	
<b>専攻名</b>	物質工学専攻（化学コース）
<b>試験科目名</b>	専門科目
	①化学英語 [1問出題] ②科目群A（物理化学, 無機化学, 分析化学）[5問出題] ③科目群B（有機化学, 高分子化学）[5問出題]  ①, ②, ③から7問を選択してください。ただし, ①は必須科目であり, ②, ③のそれぞれから2問以上を選択してください。
<b>問題用紙等枚数</b>	問題用紙      計 11 枚 答案用紙      計 7 枚 下書用紙      計 1 枚
<b>試験日程</b>	平成20年 8月26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。
- ・答案用紙の「科目名」欄は、2行に分けて、上段に「専門科目」と記入し、下段に解答する科目（例：②科目群A）を記入してください。
- ・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〕**

- ・解答は各問毎に、1題を1枚の答案用紙にそれぞれ解答すること。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ①化学英語	P. 1/11

## 化学英語

次の問に答えよ。

- 1) 以下の水に関する英文を読み、下線部①～③を日本語に訳せ。但し、内容は1970年代当時のものとなっている。

Water was thought by the ancients to be an element. Henry Cavendish in 1781 showed that water is formed when hydrogen is burned in air, and Lavoisier first recognized that water is a compound of the two elements hydrogen and oxygen in 1783. The formula of water is  $H_2O$ . The relative weights of hydrogen and oxygen in the substance have been very carefully determined as 2.0160 : 16.0000. ①This determination has been made both by weighing the amounts of hydrogen and oxygen liberated from water by electrolysis and by determining the weight of hydrogen and oxygen which combine to form water. Ordinary water is impure; it usually contains dissolved salts and dissolved gases, and sometimes organic matter. ②Hard water is water containing cations of calcium, magnesium and iron, which are undesirable because they form a precipitate with ordinary soap and react with other substances.

Purification of water by means of mixed-bed ion-exchange columns has largely supplanted distillation for the preparation of ion-free water. A single pass through the mixed bed yields water with greater resistance than that obtained by three distillations in vitreous silica;  $18\text{ M}\Omega / \text{cm}$  at  $25\text{ }^\circ\text{C}$  is routine in many laboratories (theoretical resistance at  $25\text{ }^\circ\text{C} = 18.3\text{ M}\Omega / \text{cm}$ ). Membrane filters can now be supplemented with hollow fibers to separate additional quantities of particulate matter. ③The employment of ion-exchange resins, distillation, and membrane filtration in sequence represents the state-of-the-art approach for elimination of inorganic, organic, and particulate materials.

(SEPARATION AND PURIFICATION 3rd EDITION (1978) 他)

(注) state-of-the-art: the most modern and recently developed methods, materials, or knowledge

- 2) 次の a)~d)の中から二つを選び、その読み方に該当する数式、記号、化学式等を記せ。

- a) Six point five times ten to the minus three
- b) Potassium hydroxide
- c) Deuterodimethyl sulfoxide
- d) Capital R is equal to small a squared over capital D.

- 3) 次の文を英訳せよ。

- a) 混合物に水を加えると、熱が発生した。
- b) 温度が上昇すると  $510\text{ nm}$  における吸光度は減少する。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 2/11

A-1

レーザーについて、以下の問に答えよ。

レーザーの特徴として、波長、位相、方向などが揃っていることと、高い放射光強度などが挙げられる。では、これらの特徴はどのようにして生まれるのか。ポンピング、誘導放射、逆転分布などの用語を用い、また、必要なら放射光の波長を $\lambda$ 、空洞の長さを $L$ として、説明せよ。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 3/11

A-2 ファンデルワールス状態方程式に関して、以下の問に答えよ。

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1)$$

1)  $n$  モルの気体について、圧力  $p$  と体積  $V$  および温度  $T$  の関係は (1) 式で与えられる。

$a, b$  について、微視的な観点から説明せよ。

2) ファンデルワールス気体の等温可逆膨張によってなされる仕事を計算せよ。

ただし、 $n$  モルの気体が温度  $T$  において、体積が  $V_i$  から  $V_f$  まで膨張するとせよ。

3) 理想気体の等温可逆膨張によってなされる仕事との相違について説明せよ。

ただし、 $\ln(V - nb)$  に対し、 $|x| \ll 1$  のときの近似式  $\ln(1 - x) = -x$  を適用せよ。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 4/11

A-3

16 族元素の水素化物である  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  の結合角は, それぞれ  $104.5^\circ$ ,  $92.2^\circ$ ,  $91.0^\circ$ ,  $89.5^\circ$  である。分子の形に関する以下の問に答えよ。

- 1) 元素 O, S, Se, Te の原子番号は, それぞれ 8, 16, 34, 52 である。例に倣って, これらの元素の電子配置を記せ。例: H の電子配置  $1s^1$
- 2)  $\text{H}_2\text{O}$  分子の形について, 以下の 2 点から説明せよ。
  - a) 酸素原子の周りの結合電子対間, 結合電子-非共有電子対間, および非共有電子対間の電気反発の観点から,  $\text{H}_2\text{O}$  分子の形を考察せよ。
  - b) 酸素原子の混成軌道の観点から,  $\text{H}_2\text{O}$  分子の形を考察せよ。
- 3)  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  の結合角はそれぞれ  $92.2^\circ$ ,  $91.0^\circ$ ,  $89.5^\circ$  であり,  $\text{H}_2\text{O}$  の結合角  $104.5^\circ$  よりもかなり小さい。このように同族元素でありながらその水素化物の結合角が大きく異なる理由を述べよ。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 5/11

A-4 ある3価の金属イオン ( $M^{3+}$ ) を 0.01M のキレート剤 (HR) を用い溶媒抽出し, pH4.0 では 50% 抽出できた。以下の問に答えよ。

- 1) この抽出系を分配比 ( $D$ ) を含む抽出平衡式で表し, 抽出定数 ( $\log K_{ex}$ ) を求めよ。
- 2) この金属イオンを 99.9 % 以上抽出できる pH 域を計算せよ。また, 2種の3価金属イオンを定量的に分離するのに最小限必要な半抽出 pH ( $\Delta pH_{1/2}$ ) を求めよ。
- 3) 溶媒抽出法における協同効果について, 抽出例を挙げ説明せよ。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 6/11

A-5 河川水中に含まれる Cd(II)の濃度をフレイム原子吸光光度計を用いて定量した。以下の問に答えよ。

- | 試料名   | Cd(II)の濃度 (mol/l)    | 吸光度   |
|-------|----------------------|-------|
| ブランク  | 0                    | 0.005 |
| 標準試料  | $1.0 \times 10^{-5}$ | 0.207 |
| 未知試料1 |                      | 0.017 |
| 未知試料2 |                      | 0.143 |
| ブランク  | 0                    | 0.013 |
| 標準試料  | $1.0 \times 10^{-5}$ | 0.235 |
- 1) 標準溶液と未知試料の吸光度を測定した結果, 表の値が得られた。検量線を作成して, 未知試料 1, 2 に含まれる Cd(II)の濃度を求めよ。
- 2) 1) の測定では, 河川水中に含まれる Cd 以外の成分が Cd 濃度の測定値に影響を及ぼす可能性がある。どのような成分がどのような影響を及ぼすと考えられるか述べよ。
- 3) 同じ未知試料の Cd(II)濃度を他の原子スペクトル法で定量して確認したい。どの方法が適しているかその理由と共に述べよ。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 7/11

B-1

高分子溶液の熱力学について、Flory-Huggins 理論 (1式) がある。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} = RT\{n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(\phi_2) + \chi n_1 \phi_2\} \quad (1式)$$

ここで

$\phi_1 = N_1 / (N_1 + mN_2)$  : 溶媒の体積分率,  $\phi_2 = mN_2 / (N_1 + mN_2)$  : 高分子の体積分率,  
 $n_1$  : 溶媒分子のモル数,  $n_2$  : 高分子のモル数,  $N_1$  : 溶媒分子の数,  $N_2$  : 高分子の数,  
 $m$  : 重合度,  $\chi$  : 高分子と溶媒の熱力学的相互作用パラメータ

上記の式を参考に、高分子溶液に関する以下の問に答えよ。

- 1) 理想溶液とはどのような溶液か説明せよ。
- 2) 理想溶液に屈曲性高分子鎖, あるいは, 剛直な高分子鎖を溶解させる場合, どちらが溶けやすいと考えられるか。エントロピー効果から理由を考察し答えよ。
- 3) 溶媒分子と高分子鎖のセグメントによる接触のエネルギーからエンタルピー項 ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) を誘導せよ。



## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 8/11

B-2

付加重合に関する以下の問に答えよ。

- 次の開始剤を用いたスチレンの重合について、各々の開始機構を示せ。
  - $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}=\text{NC}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$
  - $\text{H}_2\text{O}$  (少量) /  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
  - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$
- 以下のモノマー ( $M_1$ ,  $M_2$ ) の組み合わせで、ラジカル共重合した場合の生成ポリマー中のモノマー単位の連鎖様式について述べよ。 $(\gamma_1, \gamma_2$ はモノマー反応性比)
  - $M_1$ : スチレン ( $\gamma_1=0.52$ ),  $M_2$ : メタクリル酸メチル ( $\gamma_2=0.46$ )
  - $M_1$ : スチレン ( $\gamma_1=0.04$ ),  $M_2$ : 無水マレイン酸 ( $\gamma_2=0$ )
  - $M_1$ : アクリロニトリル ( $\gamma_1=3.6$ ),  $M_2$ : 塩化ビニル ( $\gamma_2=0.044$ )
- ラジカル重合を行う方法は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合と主に分類される。それぞれの重合方法に関する違いに関して、反応のやり方、溶媒や添加剤の有無、開始剤の溶解性、重合速度、得られるポリマーの分子量などの観点から説明せよ。

## 問題用紙

専攻名		
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 9/11

B-3

求核置換反応に関する以下の問に答えよ。

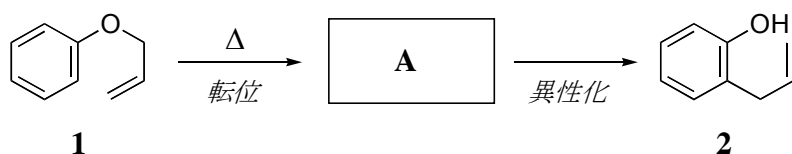
- 1) 第1級ハロアルカン ( $\text{RCH}_2\text{X}$ ) と求核剤 ( $\text{Nu}^-$ ) との  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応において、その遷移状態の構造を描き、全体の反応機構を示せ。
- 2) 1) の反応をメタノール中とジメチルホルムアミド (DMF) 中の両方で行った場合の反応速度の違いを、それぞれのポテンシャルエネルギー図 (反応座標図) を描いて詳細に説明せよ。(ヒント: 原系と遷移状態の各溶媒中での自由エネルギーについて、各溶媒の特性から考察する)
- 3) 光学活性な基質を用いた  $\text{S}_{\text{N}}1$ ,  $\text{S}_{\text{N}}2$  及び  $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$  反応において、各々の生成物の立体化学について記述せよ。さらに、 $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$  反応の具体的な反応例を光学活性な基質を用いて示せ。

## 問題用紙

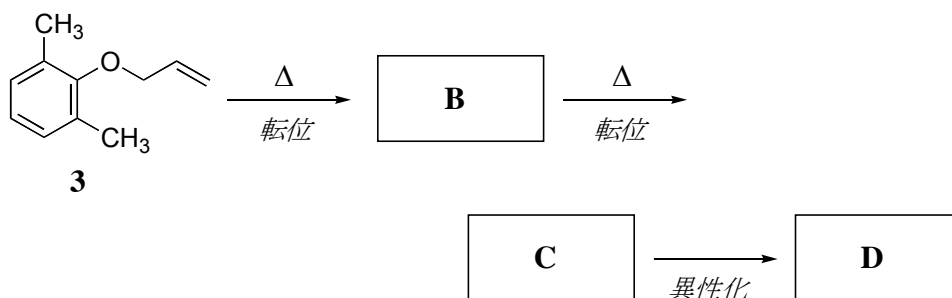
専攻名		
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 10/11

B-4 次の文章を読み、1)～3)に答えよ。

アリルフェニルエーテル **1** を加熱すると転位反応が進行し、化合物 **A** が生成する。**A** は容易に異性化し、より安定な  $\sigma$ -アリルフェノール **2** が生成する。この反応は発見者にちなんで  ア  転位とよばれる。



一方、(a)化合物 **3** のようにフェニル基の両方の  $\sigma$  位に置換基がある場合には、二種類の転位反応が連続的に進行する。一段階目は、**1** の転位反応と同様に  ア  転位が進行して化合物 **B** が生じる。二段階目は、**B** の 1,5-ジエン部分で転位反応が進行し、化合物 **C** が生じる。二段階目の反応は、 ア  転位に類似した反応で  イ  転位とよばれる。**C** は容易に異性化し、最終的にフェノール誘導体である化合物 **D** が生成する。



- 1) 化合物 **A**～**D** の構造式を示せ。
- 2)  ア ,  イ  に最も適切な語句を記せ。
- 3) 下線部(a)について、この転位反応が一段階で止まらず、二段階目まで進行する理由を述べよ。

問題用紙

専攻名

試験科目名

専門科目  
③科目群 B

P. 11/11

B-5

次の反応の主な生成物 (A~G) を構造式で記せ。ただし、立体異性体が生じる場合には、立体化学がわかるように示せ。なお、化合物 E は分子式が  $C_8H_{14}O_4$  であり、図 1 ~ 図 3 の  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, IR スペクトルを示した。これらから構造を判断せよ。

