

平成22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	物質工学専攻（化学コース）
試験科目名	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。
問題用紙等枚数	問題用紙 計 11枚 答案用紙 計 7枚 下書用紙 計 1枚
試験日程	平成21年 8月25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	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 2/11

A-1

二酸化窒素を生じる化学反応式 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ に対し、熱力学と反応速度論に関する以下の間に答えよ。

- 1) この化学反応が平衡状態にある場合、以下の事象について熱力学関係式を用いて説明せよ。ただし、この反応の標準エンタルピー変化は $\Delta H^0 = -114 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、温度に依存しないものとする。

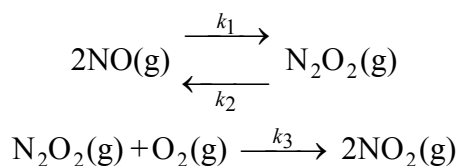
(a) 全圧を増大させると二酸化窒素を生成する方向に平衡が移動する。

(b) 温度を低下させると二酸化窒素を生成する方向に平衡が移動する。

- 2) 同じ化学反応式を反応速度論で検討したい。そこで以下の設問に答えよ。

(a) この反応の反応速度 v を酸素濃度 $[\text{O}_2]$ の減少、ならびに二酸化窒素濃度 $[\text{NO}_2]$ の増加の二つの観点から式で表せ。ただし、時間の記号には t を使用せよ。

(b) この反応の反応機構を調べたところ、以下の通りであった。



反応中間体である二酸化二窒素の濃度 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ に対し、定常状態近似を適用し、(a)で定義された総括反応における反応速度 v を各素反応の反応速度定数を用いて表せ。導出過程も記述せよ。

- 3) 熱力学と反応速度論の本質的な違いについて記せ。

平成22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	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 3/11

A-2

原子の性質に関する以下の間に答えよ。

1) 有効核電荷をキーワードにして, (a)~(c)の原子番号増加に伴う変化について説明せよ。

- (a) 原子の大きさ
- (b) 第一イオン化ポテンシャル
- (c) 電子親和力

2) ${}_{28}\text{Ni}$ (電子配置: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$) の原子半径は 163pm であるが, イオン結晶中の Ni^{2+} イオン (電子配置: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8$) の半径は 83pm である。何故このように大きな差が生ずるのか。3d 電子と 4s 電子の原子核近傍への“しみ込み”の違いに言及し, 有効核電荷をキーワードにして説明せよ。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 4/11

A-3

0.2 mol L⁻¹ Na₂SO₄ 水溶液 (pH 7, 25°C) に二本の炭素電極を挿入し、電気分解を行った。以下の問に答えよ。解答は小数点以下第二位までとする。計算簡略化のため、以下の数値を与えるので、必要ならば利用せよ。

$$\ln x = 2.30 \log_{10} x, \quad 2.30RT / F = 0.06 \text{ V}$$

表 標準生成ギブズエネルギーの値、及びその値をファラデー定数(F)で除した値

物質	Cl ⁻	OH ⁻	H ₂ O(<i>l</i>)	AgCl
$\Delta_f G^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	-131.23	-157.24	-237.13	-109.79
$\Delta_f G^\ominus / F$ (J C ⁻¹)	-1.36	-1.63	-2.46	-1.14

- 1) 陽極、陰極それぞれの主反応式を示せ。また、各反応の標準酸化還元電位は何Vとなるか。
- 2) 1) で求めた電位はpH7においてどの様に変化するか。参照電極として銀塩化銀電極を用いた場合、pH7における酸化還元電位は何Vとなるか示せ。なお、銀塩化銀電極におけるCl⁻イオン濃度は1 mol L⁻¹とする。
- 3) この水溶液に更にNaClを追加して溶かしたところ、陽極から発生したガスは主に塩素ガスであった。この電極では電流密度1 mA cm⁻²のときの過電圧が、酸素発生反応では+0.79 V、塩素発生反応では+0.12 Vとなる。電流密度が1 mA cm⁻²であり、pHはNaClを加えても変化しないものとして、NaClが何モル濃度以上溶けているのか求めよ。
- 4) 3) のように、同じ電極材質でも電解反応の種類によって過電圧が変化する。その理由を説明せよ。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 5/11

A-4

水酸化ナトリウム（濃度 C_b ）で一価の弱酸 HA（初濃度 C_a ）を滴定した。HA の酸解離定数を K_a 、水のイオン積を K_w として、以下の問に答えよ。ただし、イオン強度の変化は無視して良い。

- 1) 滴定前における弱酸 HA の水素イオン濃度を示す式を導出せよ。
- 2) 半当量点 ($[A^-] = [HA]$) において、 $pH = pK_a$ が成り立つことを説明せよ。
- 3) 以下の順で、当量点における水素イオン濃度を求めよ。
 - (a) 弱酸 HA の共役塩基は A^- である。塩基解離定数 (K_b) を示す式を導出せよ。
 - (b) 当量点における A^- の濃度を、 C_a 及び C_b を用いて示せ。
 - (c) 当量点においては、滴定溶液を弱酸 HA の共役塩基の水溶液として扱うことができる。 OH^- の濃度が (b) で求めた A^- の濃度よりも著しく低いと仮定して、当量点における OH^- の濃度を示す式を導出せよ。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ②科目群A	P. 6/11

A-5

紫外-可視分光法(UV-Vis 法)に関する以下の問に答えよ。

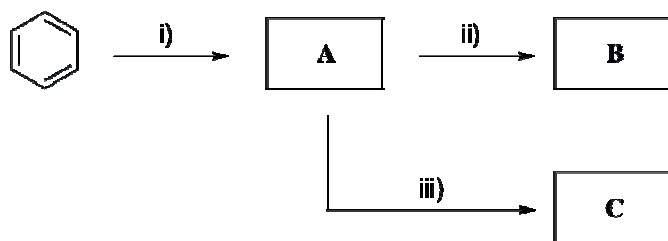
- 1) UV-Vis 法において、物質がこの領域の光を吸収する原理(理由)を説明せよ。
- 2) UV-Vis 法によって得られたスペクトルから何が分かるか。理由と共に2つ以上記述せよ。
- 3) 物質の吸光度 A の定義を記述せよ。ただし、入射光と透過光の強度をそれぞれ I_0 と I とする。
- 4) 濃度 c (単位 mol L^{-1})の金属錯体が溶解した水溶液の UV-Vis 吸収スペクトルを測定したところ、459 nm に吸収極大が観察され、その吸収極大の吸光度は 1.2 であった。測定した水溶液中の金属錯体の濃度 c を求めよ。なお、この金属錯体のモル吸光係数(ϵ)は $1.46 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ とし、測定セルの光路長は 1 cm とする。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 7/11

B-1

下の図は、ベンゼンを出発原料とし、化合物 **A** を経由して化合物 **B** および **C** を合成する方法を示している。以下の問に答えよ。



i) CH_3COCl , AlCl_3 , ii) $\text{Zn}(\text{Hg})$, HCl , iii) SO_3 , H_2SO_4

- 化合物 **A**~**C** を、構造式で示せ。
- i) および ii) の反応は、著名な人名反応である。それぞれの反応名を示せ。
- i) のかわりに $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, AlCl_3 を用いた反応は、化合物 **B** を得るのに適当でない。その理由を説明せよ。
- 反応 i) と反応 iii) の順序を入れ換えると化合物 **C** を得ることはできない。なぜか理由を答えよ。

問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 8/11

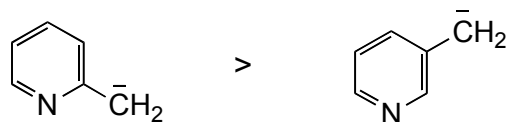
以下の問に答えよ。

B-2

- 1) 次の4つのカルボカチオンを安定な順に不等号記号 (>) を使って並べよ。また、その理由を超共役の概念を用いて説明せよ。その際、超共役とはどのようなことかも記述すること。



- 2) 次の2つのカルボアニオンの安定性は、左の方が大きい。その理由を安定化に寄与できる共鳴構造すべてを書いて説明せよ。

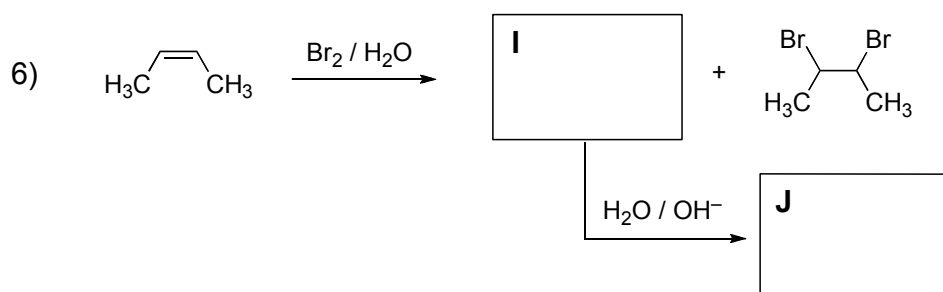
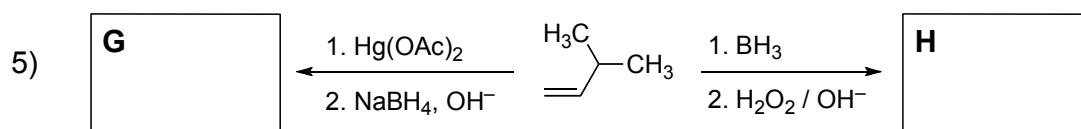
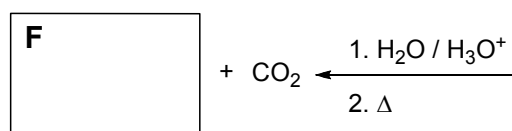
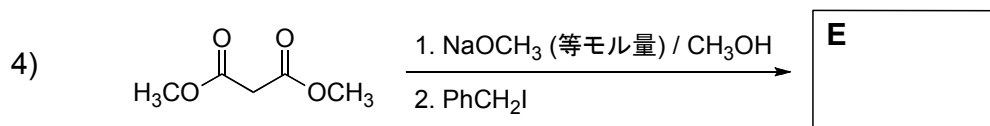
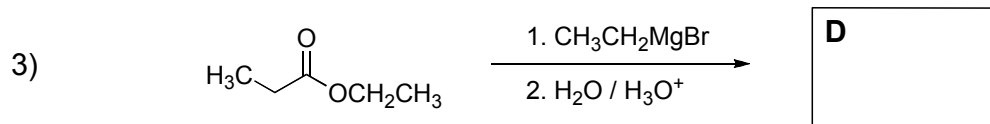
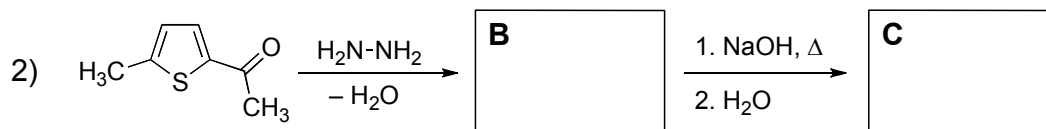
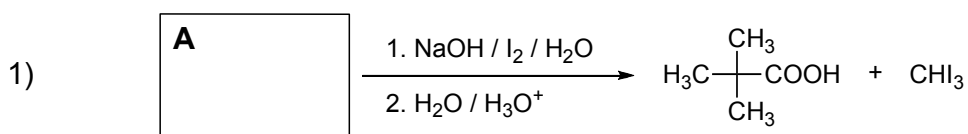


問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群 B	P. 9/11

B-3

次の反応の出発物質 (A) および主な生成物 (B~J) を構造式で記せ。ただし、化合物 J は立体化学が分かるように示せ。



問題用紙

専攻名	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群B	P. 10/11

B-4

重縮合に関する以下の問に答えよ。

- 1) 重縮合によって得られるポリマー三例について、その構造式を記せ。
- 2) 二官能性モノマー同士を等モル用いて重縮合させた場合について、数平均重合度と反応度との関係を示す式を導き、高分子量のポリマーを得るには、反応度を高めることが重要であることを示せ。
- 3) 重縮合において、反応度を高める以外にも高分子量のポリマーを得るための重要なポイントがある。その内の二つを取り上げ説明せよ。
- 4) 重縮合で得られるポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)の融点は500℃以上であり、ポリエチレンの融点140℃に比べて極めて高い。その理由を考察せよ。

平成22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	物質工学専攻・化学コース	
試験科目名	専門科目 ③科目群B	P. 11/11

B-5

次に示す高分子の平均分子量を求める測定法を a~f の中から 1 つ選び, 分子量の測定原理と特徴について説明せよ。

- 1) 数平均分子量: M_n
- 2) 重量平均分子量: M_w
- 3) 粘度平均分子量: M_v

測定方法:

a. 浸透圧法 b. 希薄溶液粘度法 c. 沸点上昇法

d. 重水素化法

e. GPC [SEC] 法 f. 光散乱法