

令和4年度  
大学院工学府修士課程  
応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

「物理化学」

令和3年8月23日(月)

9:00~12:00

(180分)

試験開始の指示があるまで、この冊子の中を見ないこと。

注意事項

1. 問題用紙（兼解答用紙）は回収するので持ち帰らないこと。
2. 問題用紙は問1から問5まであるので確認すること。
3. 各問題用紙に受験番号を記入すること。
4. 不正行為に対しては厳正に対処する。

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の1枚目)

物 理 化 学

受験番号

1. 熱力学に関する以下の問に答えよ。答えは解答欄に記入すること。(40点)

- (1) 熱力学における開放系、閉鎖系、孤立系の違いについて説明せよ。
- (2) エントロピーの熱力学的定義と統計的定義について説明せよ。
- (3) 温度  $T_h$  の高温熱源と温度  $T_c$  の低温熱源を接触させたところ、熱量  $Q$  だけ高温側から低温側に移動した。この場合のエントロピー変化を説明せよ。ただし、エントロピーには熱力学的定義を用いること。
- (4) 箱に閉じ込められた一つの粒子の微視的状态を考える。温度一定で、この箱の体積が増加したとき、エントロピーが増加することを示せ。ただし、エントロピーには統計的定義を用いること。
- (5) 一般的に液体の標準蒸発エントロピーは  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  となる。これはトルートンの規則として知られている。その理由と例外について説明せよ。

解答欄

(1)	
(2)	(熱力学的定義)  (統計的定義)
(3)	
(4)	
(5)	

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の2枚目)

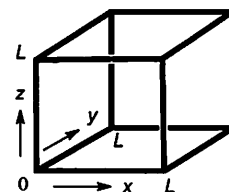
物 理 化 学

受験番号

2. 量子論に関する以下の問に答えよ。答えは解答欄に記入すること。(40点)

一辺の長さが  $L$  の立方体 (右図) の内部に閉じ込められた質量  $m$  の粒子のシュレーディンガー方程式は、次式で表される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$



立方体の内側のポテンシャルエネルギーは0、その外側のポテンシャルエネルギーは無限に高いとする。

- (1) 波動関数  $\psi(x, y, z)$  をそれぞれ、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  のみの関数  $X(x)$ 、 $Y(y)$ 、 $Z(z)$  の積と考え、変数分離の方法により、三つのシュレーディンガー方程式に分割せよ。
- (2) 分割した三つの方程式について、関数  $X(x)$ 、 $Y(y)$ 、 $Z(z)$  の一般形を書け。
- (3) 関数  $X(x)$ 、 $Y(y)$ 、 $Z(z)$  の境界条件を書け。
- (4) この粒子のエネルギー準位と波動関数  $\psi(x, y, z)$  を求めよ。ただし、規格化定数は  $N$  とせよ。
- (5) エネルギー準位 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を一番下から5番目まで計算して、エネルギー準位図を作成せよ。ただし、 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $L = 1.00 \times 10^{-9} \text{ m}$ 、アボガドロ定数を  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。

解答欄

(1)	
(2)	

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の3枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄

(3)	
(4)	
(5)	

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

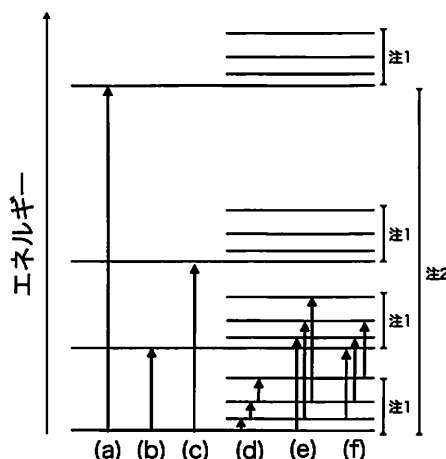
(9枚の4枚目)

物 理 化 学

受験番号

3. 分子スペクトルに関する以下の問に答えよ。答えは解答欄に記入すること。(40点)

- (1) 右図は、ある分子のエネルギー準位を模式的に表したものである。図中の (a) ~ (f) 遷移に対応する分子スペクトルを下表の記号から選べ(重複して選んでも良い)。また、対応する波長領域も答えよ。ただし、図中の注1のエネルギー間隔は実際よりも大きく、注2のエネルギー間隔は実際よりも小さく表記され、遷移(c)のスペクトル強度は(b)と比べて圧倒的に弱い。



ア：回転吸収スペクトル、イ：電子吸収スペクトル、  
ウ：振動吸収スペクトル、エ：レイリー散乱、  
オ：自然放出光、カ：振動回転吸収スペクトル(P枝)、  
キ：振動回転吸収スペクトル(R枝)

- (2) ある異核二原子分子の分子スペクトルを測定する場合、(1)に記載の(b)~(f)遷移に帰属されるスペクトルのうち、直接観測できる遷移を全て答えよ。また、そのように選択した理由を記述すること。

- (3) 量子化された回転運動に対する状態の波動関数は、球面調和関数  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  ( $l$ と $m$ は量子数であり、 $l=0, 1, 2, 3, \dots, m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ) で記述される。回転状態の波動関数

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \mp \left( \frac{15}{32\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \sin^2(\theta) e^{\pm 2i\varphi}$$

の量子数  $m$  を求めよ。ただし、角運動量演算子の定義を用いて計算すること。

- (4) 角運動量演算子を  $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z, \hat{L}^2$  とすると、これらの交換関係は、  
 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y, [\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$   
 である。解答欄(4)中の図は、量子数  $l=1$  の場合の量子化された角運動量ベクトルを模式的に表している。角運動量演算子の交換関係を考慮し、空間的な図になるように補足せよ。また、そのように補足した理由を記述せよ。

- (5) 量子化された振動エネルギーは、振動量子数が0の場合でも、平衡位置に静止している状態のエネルギーより  $1/2 h\nu$  ( $\nu$ は固有振動数) だけ大きい。この理由を、下表から適切な用語を選び説明せよ。

(用語)：波動関数、角運動量、不確定性原理、対称性、反対称性、位置、運動量、パウリの原理、平衡核間距離、ポテンシャルエネルギー、運動エネルギー、調和振動子

(解答欄は次頁)

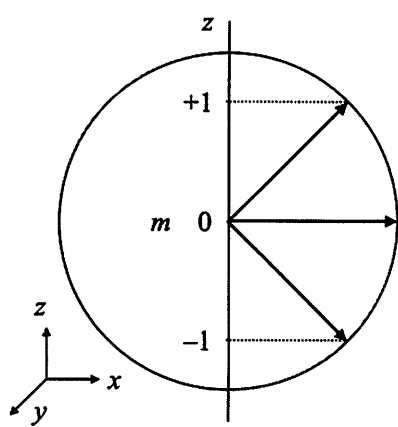
**令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題**

(9枚の5枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄

(1)	(a)  (波長域：            )	(b)  (波長域：            )	(c)  (波長域：            )
	(d)  (波長域：            )	(e)  (波長域：            )	(f)  (波長域：            )
(2)			
(3)			
(4)	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1;">  </div> <div style="flex: 1; padding-left: 20px;"> <p>理由：</p> </div> </div>		
(5)			

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

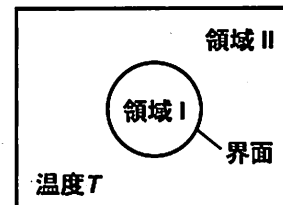
(9枚の6枚目)

物 理 化 学

受験番号

4. 界面化学に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。答えは解答欄に記入すること。(40点)

温度  $T$  において、右図に示すような領域 I および領域 II を考える。これらは互いに接する別の相であり、両領域をあわせた系は平衡にある孤立系とする。また、等温における両領域間の熱移動は可逆的であるとみなしてよい。領域 I および領域 II の圧力をそれぞれ  $p_I$  および  $p_{II}$  とし、界面張力を  $\gamma$  とする。



- (1) 領域 I が体積  $V$  の気体、領域 II が液体の場合を考える。等温等圧下において、領域 I の体積が  $dV$ 、面積が  $dA$  増加するとき、両領域の圧力差  $\Delta p (= p_{II} - p_I)$  は、次式で表せることを熱力学第一法則より導け。また、導出に必要な記号は適宜、定義の上、用いること。

$$\Delta p (= p_{II} - p_I) = \gamma \frac{\partial A}{\partial V}$$

- (2) (1) で導出した式の物理的意味を簡潔に述べよ。また、式の名称を示せ。  
 (3) (1) において、領域 I の気体が半径  $r$  の真球、領域 II が液体である場合、 $\Delta p$  を  $r$  用いた近似式で示せ。導出過程も示すこと。  
 (4) 領域 I および領域 II とも気体の場合、すなわち、境界が内側と外側の両方とも表面である膜の場合、(3) で導出した式は、どのように記述できるか。理由とともに示せ。  
 (5) 領域 I が液体の水 (水滴)、領域 II が空気の場合を考える。水滴が、直径  $2.0 \mu\text{m}$  の真球のとき、 $\Delta p$  を数値で求めよ。ただし、系の温度は  $293 \text{ K}$ 、 $\gamma = 72.75 \text{ mN m}^{-1}$  とする。有効数字を考慮して、単位は SI 単位系で答えよ。

解答欄

(1)

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の7枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄

(2)	(物理的意味)  (式の名称)
(3)	
(4)	(式)  (理由)
(5)	



**令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験**  
**機能物質化学系科目試験問題**

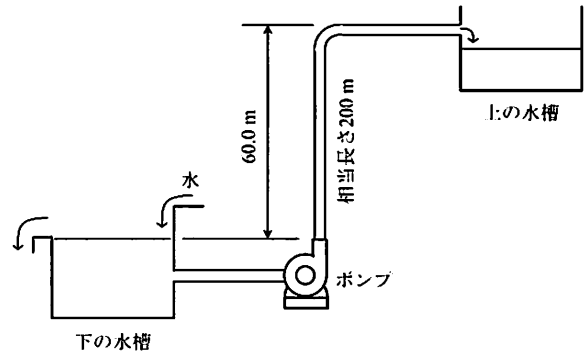
(9枚の8枚目)

物 理 化 学

受験番号

5. 化学工学に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。答えは解答欄に記入し、計算過程も記すこと。(40点)

下の水槽から上の水槽に水を内径0.150 mの円筒管でポンプを使用して輸送する。流量は  $0.300 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$  で、管路の曲がりなどを含めた相当長さは 200 m である。下の水面から上の排出口までの高さは 60.0 m あり、下の水面は常に一定である。水の密度および粘度は  $1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$  とする。また重力加速度は  $9.81 \text{ m s}^{-2}$  とする。



- (1) 円管内での平均流速  $\bar{u}$  [ $\text{m s}^{-1}$ ]を求めよ。
- (2) レイノルズ数  $Re$  を求めよ。
- (3) 円管内での摩擦係数  $f$  を求めよ。ただし、層流であれば  $f=16/Re$ 、乱流であれば  $f=0.0791 Re^{-1/4}$  を用いること。
- (4) 円管内での摩擦損失  $F_f$  [ $\text{J kg}^{-1}$ ]を求めよ。
- (5) 管路入口、出口、円管内を合わせた全体の摩擦損失  $F_{tot}$  [ $\text{J kg}^{-1}$ ]を求めよ。
- (6) 必要な動力  $W_p$  [ $\text{J s}^{-1}$ ]を求めよ。ただし、ポンプの効率を 70.0% とする。

解答欄

(1)		$[\text{m s}^{-1}]$
(2)		
(3)		
(4)		$[\text{J kg}^{-1}]$

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の9枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄

(5)	
(6)	

[J kg<sup>-1</sup>]

[J s<sup>-1</sup>]

令和4年度  
大学院工学府修士課程  
応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

「無機化学・分析化学」  
令和3年8月23日(月)  
13:00～16:00  
(180分)

試験開始の指示があるまで、この冊子の中を見ないこと。

注意事項

1. 問題用紙（兼解答用紙）は回収するので持ち帰らないこと。
2. 問題用紙は、無機化学は問1から問5まで、  
分析化学は問1から問3までであるので確認すること。
3. 各問題用紙に受験番号を記入すること。
4. 不正行為に対しては厳正に対処する。

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の1枚目)

無機化学

受験番号

1. 以下の問に答えよ。解答は次頁の解答欄に記入せよ。(25点)

(1) (ア) ~ (オ) に入る適切な語句・数値を一覧から選択せよ。

電子はエネルギーが低い軌道から埋まる。パウリの排他原理は、1つの軌道に2つの電子が配置される場合、それぞれのスピンの向きが(ア)向きの配置しか存在しないことを表す。つまり、+(イ)と-(イ)のスピン量子数を持つ2つの電子が一つの軌道に配置される。フントの規則は、縮重した軌道に2つ以上の電子が配置される場合、スピンの向き(ウ)向きの電子の数が最大となるように配置されることを表す。言い換えると、スピン多重度が最大となるように電子が配置される。その結果、(エ)が形成される場合がある。(イ)に(エ)の数を乗ずることにより、全スピン角運動量が求められる。原子内の電子の全エネルギーが最小となる状態は(オ)と呼ばれる。

一覧

右、励起状態、自由電子、臨界状態、同じ、0、1/2、1、3/2、2、電子親和力、下、不対電子、基底状態、逆、共有電子、磁気量子数、電子親和力、上、最外殻電子、左、イオン化ポテンシャルエネルギー、平衡状態、主量子数

(2) C原子、F原子、Ne原子の電子軌道のエネルギー準位図を完成させよ。ただし、電子スピンは矢印で表すこと。

(3) C原子、F<sup>-</sup>イオン、Cr<sup>3+</sup>イオンの全スピン角運動量  $S$  とスピン多重度  $2S+1$  を求めよ。

(4) 多電子原子の項記号は  $^{2S+1}[X]_J$  で表される。ここで、 $X$  は全軌道角運動量  $L$  に応じたアルファベットであり、 $L$  が0のときに  $X$  は **S**、 $L$  が1のときに  $X$  は **P**、 $L$  が2のときに  $X$  は **D** となる。 $J$  は全角運動量である。 $(S, L, J)$  の組み合わせによるC原子の項記号は以下の5つが考えられる。

$$(S, L, J) = (0, 2, 2) \rightarrow {}^1D_2$$

$$(S, L, J) = (0, 0, 0) \rightarrow {}^1S_0$$

$$(S, L, J) = (1, 1, 0) \rightarrow {}^3P_0$$

$$(S, L, J) = (1, 1, 1) \rightarrow {}^3P_1$$

$$(S, L, J) = (1, 1, 2) \rightarrow {}^3P_2$$

${}^1D_2$  と  ${}^1S_0$  は一重項状態であり、 ${}^3P_0$ 、 ${}^3P_1$ 、 ${}^3P_2$  は三重項状態である。一重項状態と三重項状態のどちらがエネルギー的に安定であるか、理由とともに答えよ。

(5) フントの規則によると、最外殻軌道が半分以下しか満たされていないならば最も低い値の  $J$  を持つ状態が最低エネルギーを持ち、最外殻軌道の半分以上が満たされているならば最も高い値の  $J$  を持つ状態が最低エネルギーを持つ。前述のC原子の5つの項記号において、基底状態の項記号はどれか答えよ。

(6) 分子軌道にもパウリの排他原理とフントの規則を適用することができる。O<sub>2</sub>分子とB<sub>2</sub>分子が常磁性を示す理由を、分子軌道のエネルギー準位図を描き、そこに電子を配置することにより説明せよ。ただし、電子スピンは矢印で表すこと。

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の2枚目)

無機化学

受験番号

解答欄

(1)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)	
(2)	(C原子)  2p _____ 2s _____ 1s _____		(F原子)  2p _____ 2s _____ 1s _____		(Ne原子)  2p _____ 2s _____ 1s _____	
(3)	C原子		F <sup>-</sup> イオン		Cr <sup>3+</sup> イオン	
	(S)	(2S+1)	(S)	(2S+1)	(S)	(2S+1)
(4)						
(5)						
(6)						

**令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験**  
**機能物質化学系科目試験問題**

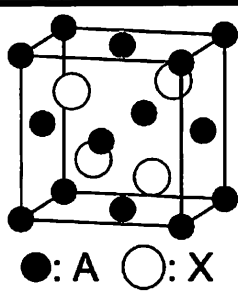
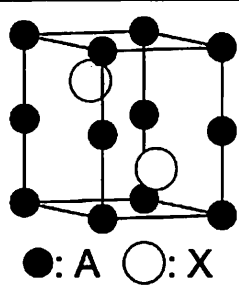
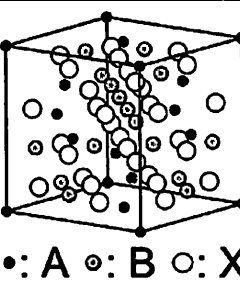
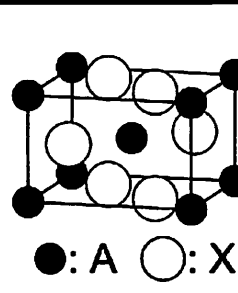
(16枚の3枚目)

無機化学

受験番号

2. 結晶構造に関する以下の間に答えよ。(15点)

(1) 次の表の空欄を適切な語句・数値で埋めよ。ただし、 $A$ 、 $B$ は陽イオン、 $X$ は陰イオンとする。

名称		ヒ化ニッケル	スピネル	
単位胞の 模式図	 ●: A ○: X	 ●: A ○: X	 ●: A ○: B ○: X	 ●: A ○: X
化学式	$AX$	$AX$	$AB_2X_4$	$AX_2$
陽イオン 周りの 配位数			(A) 4	(B) 6
陰イオン の副格子				hcp
単位胞内 の格子点 の数			/	1

(2) 立方晶のスピネル構造をもつ  $MgAl_2O_4$  の粉末について、Cu  $K\alpha$ 線 ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) を用いて X線回折を行ったところ、 $2\theta = 19.0^\circ$  に(111)面からの回折ピークが観察された。 $MgAl_2O_4$  の格子定数  $a$  を  $\lambda$  および  $\theta$  を用いて表せ。また、 $MgAl_2O_4$  の理論密度を有効数字3桁で答えよ。解答は解答欄に記入せよ。ただし、Mg、Al、およびOの原子量をそれぞれ、24.3、27.0 および 16.0 とする。また、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  である。

解答欄

(2)	(格子定数)	(理論密度)
		$\text{g cm}^{-3}$

# 令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験

## 機能物質化学系科目試験問題

(16枚の4枚目)

無機化学

受験番号

3. 以下の文章を読み、各問に答えよ。解答は解答欄に記入せよ。(10点)

ケイ素の単体はダイヤモンド構造をもつ。ダイヤモンド構造では、面心立方格子の格子点の位置および内部座標(1/4, 1/4, 1/4)、(3/4, 1/4, 3/4)、(1/4, 3/4, 3/4)、(3/4, 3/4, 1/4)を原子が占めている。(a)二酸化ケイ素の多形の1つであるβ-クリストバライトの単位胞では、Si原子はダイヤモンド構造の副格子を形成し、O原子はSi原子の中間に位置している。(b)高温で熔融した二酸化ケイ素を急冷すると非晶質固体であるシリカガラスが得られる。シリカガラス中のSi原子は(ア)つのO原子に配位されている。一般に、ガラス転移温度の前後で、ガラスの体積Vは連続的に変化し、体積の温度に対する1次微分dV/dTは不連続に変化する。したがって、ガラス転移は(イ)相転移である。

ケイ素の単体と二酸化ケイ素の電子構造は大きく異なる。ケイ素の単体の価電子帯および伝導帯の主成分はともに(ウ)軌道であり、バンドギャップは(エ)eVである。Asをドーピングすると、伝導帯の底部近傍に(オ)準位を形成し、n型半導体になる。一方、二酸化ケイ素の価電子帯の主成分は(カ)軌道である。バンドギャップは非常に大きく、絶縁性を示す。

- (1) 下線部(a)に関して、β-クリストバライトの単位胞に含まれる全原子数を答えよ。
- (2) 下線部(b)に関して、熔融急冷法以外で、シリカガラスを得る有効な方法を1つ挙げよ。
- (3) 空欄(ア)～(カ)に入る最も適切な語句・数値を次の語句一覧の中から選んで答えよ。

### 語句一覧

2次、2.2、Si-2sと2p、1次、励起、O-2p、4、O-3p、0次、Si-2s、アクセプター、O-2s、Si-2p、8、ドナー、Si-3s、逐次、3.3、イオン化、Si-3sと3p、O-1s、3次、6、Si-3p、1.1、O-3s、トラップ、Si-1s

### 解答欄

(1)		(2)	
(3)	(ア)	(イ)	(ウ)
	(エ)	(オ)	(カ)

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の5枚目)

無機化学

受験番号

4.  $ZrO_2$ -CaO系の物質と、その平衡状態図(図1)に関して以下の問に答えよ。各イオンの価数( $Ca^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $O^{2-}$ )は不変とする。 $T$ (K)を絶対温度、 $R$ ( $=8.31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ )を気体定数、 $F$ ( $=9.65\times 10^4\text{ C mol}^{-1}$ )をファラデー定数とする。解答は次頁の解答欄に記入し、問(1)、(2)では2%単位の確度(例:0%、2%、10%)で解答せよ。(25点)

- (1) 平衡状態で、正方晶ジルコニアに固溶するCaOの最大濃度(mol%)を求めよ。
- (2) 図1中の共晶組成を全組成として持ち、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ で平衡状態とした固体がある。この固体を構成する相の化学式を全て挙げ、それらの相の割合(mol%)を答えよ。
- (3)  $ZrO_2$ にCaOが固溶する際、高温域( $\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)では $Ca^{2+}$ が格子間に侵入し、低温域( $\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下)では $Ca^{2+}$ が $Zr^{4+}$ を置換する反応が主に生ずる。それぞれの温度域の主な点欠陥反応を、Kröger-Vinkの表記法で表せ。
- (4) (3)の低温域での立方晶ジルコニアは良好なイオン伝導体として知られていて、その伝導度 $\sigma$ は、 $\sigma T = A \exp(-E_a/RT)$ と表される。ここで $A$ は定数、 $E_a$ は伝導率の活性化エネルギーを表す。 $E_a$ の値に最も近いものを以下の候補から1つ選び、その理由を簡潔に記せ。  
候補: a)  $Ca^{2+}$ が $Zr^{4+}$ を置換する際の反応エンタルピー  
b)  $O^{2-}$ イオンの拡散エンタルピー  
c)  $Ca^{2+}$ と $O^{2-}$ の解離エンタルピー
- (5) 立方晶ジルコニアを固体電解質として用いて、 $H_2(g)$ を負極に、 $O_2(g)$ を正極に供給することで燃料電池になる。この電池の標準電池電位は、 $1.23\text{ V}$ である。この値から、 $H_2O$ の標準生成ギブズエネルギー( $\text{J mol}^{-1}$ )を算出せよ。計算の過程も記せ。
- (6) (5)の燃料電池の負極での $H_2$ 、正極での $O_2$ 、負極での $H_2O$ の分圧(atm)をそれぞれ、 $p_{H_2}$ 、 $p_{O_2}$ 、 $p_{H_2O}$ とする。これらの記号と、 $T$ 、 $R$ 、 $F$ の記号を用いて、一般化した燃料電池の電池電位 $E$ を表せ。標準電池電位は $1.23\text{ V}$ とせよ。

(問題は次頁に続く)

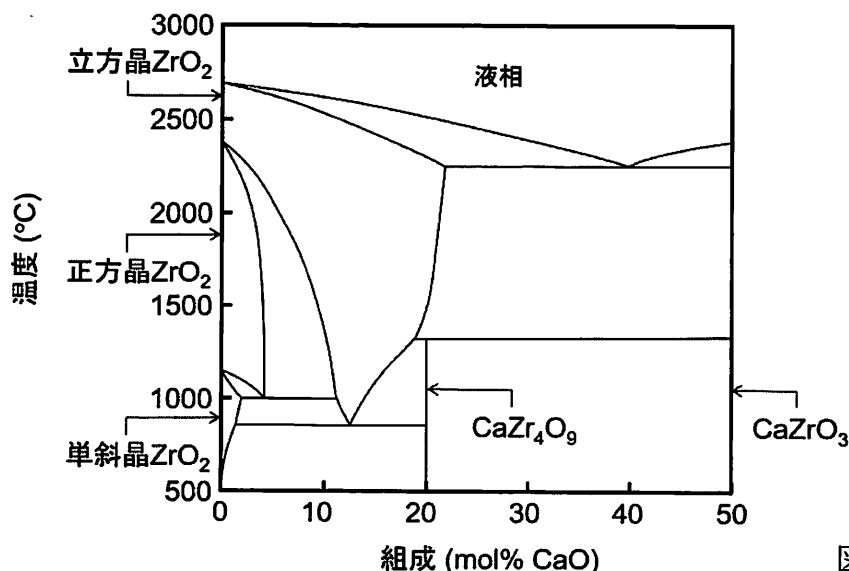


図1  $ZrO_2$ -CaO系状態図



令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の6枚目)

無機化学

受験番号

(7) 図1中に記載の任意の結晶相と同一の結晶構造を持つ物質を1つ挙げ、その機能と工業的用途を簡潔に述べよ。ただし、物質として図1に記載されている結晶相そのものと、機能と工業的用途として燃料電池は解答の対象外とする。

解答欄

(1)	
(2)	
(3)	高温域： 低温域：
(4)	候補 (a~cから一つを選択)： 理由：
(5)	値： $\text{J mol}^{-1}$ 計算過程：
(6)	
(7)	物質： 機能と工業的用途：

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の7枚目)

無機化学

受験番号

5. 以下の文章について各問に答えよ。解答は次頁の解答欄へ記入せよ。(25点)

アルミニウム (Al) は地殻中では酸素、(ア) に次いで3番目に多い元素で、曹長石などに含まれる。アルミニウムの原鉱石として代表的なものは(イ) ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) や氷晶石である。(a)アルミニウムは、耐食性が高く、軽いので、建材などの構造材料として広く利用されている。また(b)アルミニウムは反応性が高く、酸とも塩基とも反応する(ウ)である。

その酸化物である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  はいくつかの結晶相を有する。 $\alpha$ 型アルミナは不純物によって色が異なり、Crを含む紅色の鉱物は(エ)と呼ばれ、Ti、Fe、Crなどを含むものは青色のサファイヤと呼ばれる。一方、(c)(オ)アルミナは構造中にカチオンの欠陥した鏡映面を有し、優れたイオン伝導を示す。(d) $\text{SiO}_2$  との化合物である  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  は代表的な固体酸であり、広い範囲の反応に触媒として作用する。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  をコロイダルシリカ、アルカリ源、有機物などとともに(e)水熱合成すると、ゼオライトを合成することができる。

語句一覧

水素、鉄、セメント、ボーキサイト、ベーマイト、玄武岩、ミョウバン、ダイヤモンド、酸素、ルビー、窒素、液体、アルミナ、アクアマリン、ケイ素、トルマリン、 $\beta$ 型、 $\delta$ 型、 $\eta$ 型、固体酸、固体塩基、気体、両性元素、ゲル、中性元素、クリストバライト、 $\gamma$ 型、ZSM-5

- (1) (ア) ~ (オ) に入る最も適切な語句一覧より選べ。
- (2) 下線部(a)の理由を説明せよ。
- (3) 下線部(b)の例として HCl 水および  $\text{NH}_3$  水中での反応を記せ。
- (4) Al 片に NaOH 水溶液を徐々に滴下し、最終的に大過剰にした際の溶液の変化を、反応式を示しながら説明せよ。
- (5) 下線部(c)について代表的な伝導イオン種を1つ記せ。
- (6) 下線部(d)について大気中に置かれた  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  が示す固体酸性の発現機構を、図を用いて説明せよ。
- (7) 下線部(e)の合成法を100字程度で説明せよ。

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の8枚目)

無機化学

受験番号

解答欄

(1)	(ア)	(イ)	(ウ)
	(エ)	(オ)	
(2)			
(3)	(HClの時)		
	(NH <sub>3</sub> の時)		
(4)	(溶液の変化の説明)		
	(反応式)		
(5)			
(6)	(発現機構の説明) 図を用いること。		
(7)			

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験

機能物質化学系科目試験問題

(16枚の9枚目)

分析化学

受験番号

1. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。解答は11枚目の解答欄に記入せよ。(34点)

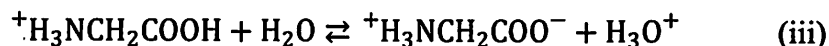
血液は多種多様の分子から構成されている。その pH は (a)炭酸系、(b)リン酸系、(c)タンパク質系の緩衝作用により、7.4 前後の非常に狭い範囲で一定に調節されている。炭酸系においては、下記の (i)、(ii) 式で示される通り、呼吸によって生じた  $\text{CO}_2$  が血液中に溶解して  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  程度の炭酸水素イオンを生じ、pH の調節に大きな役割を果たしている。



また、リン酸は3段階の酸解離平衡を示す。第2段階目の酸解離定数が  $10^{-7.2}$  であることから、炭酸水素イオンよりも血液の pH に近い酸解離定数を有するが、血液中には  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  程度の濃度でしか存在しないことから、実際は炭酸系の緩衝作用を補助する程度である。

一方、タンパク質は溶液の pH によって陽イオンにも陰イオンにも解離する両性電解質である。血液中には様々な等電点を有するタンパク質が存在することから、上述の炭酸系とリン酸系とともに血液の pH を保つのに重要な役割を担っている。

- (1) 下線部(a)に関して、 $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaHCO}_3$  水溶液の pH を求めよ。ただし、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  の第1、2段階目の酸解離定数は、それぞれ  $10^{-6.4}$ 、 $10^{-10.4}$  とし、大気中の  $\text{CO}_2$  との平衡は考えないものとする。
- (2) 下線部(b)に関して、血液の pH が 7.4 のとき、血液中に存在するリン酸塩の主要化学種を2つ答えよ。また、それらの濃度比はいくらになるか求めよ。ただし、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  の第1、2、3段階目の酸解離定数は、それぞれ  $10^{-2.2}$ 、 $10^{-7.2}$ 、 $10^{-12.3}$  とし、他の血液成分は平衡に影響を与えないものとする。
- (3) 下線部(c)に関して、タンパク質を構成するアミノ酸のひとつであるグリシンは、水溶液中において下記の酸解離平衡にある。



水溶液中で両性イオン  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$  の存在比率が最大となるのは、 $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}] = [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-]$  のときである。このときの水溶液の pH を求めよ。ただし、(iii)、(iv)式の酸解離定数を、それぞれ  $10^{-2.4}$ 、 $10^{-9.8}$  とする。

(問題は次頁へ続く)

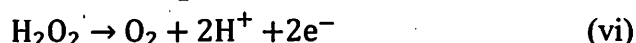
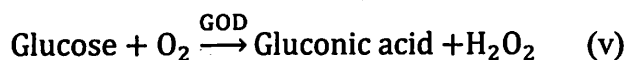
令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の10枚目)

分析化学

受験番号

- (4) 血液中 Glucose 濃度は、グルコースオキシダーゼ (GOD) を用いた電気化学測定により定量できる。下記の GOD による Glucose の酸化反応で、過酸化水素が生成する。この過酸化水素が、電極上で酸化される過程で定量的に電流を生じる。



血液  $0.30 \times 10^{-6} \text{ dm}^3$  を採血し、血中 Glucose 濃度を測定したところ、 $1.0 \text{ g dm}^{-3}$  であった。この測定時に電極に流れた総電気量を求めよ。ただし、Glucose の分子量は 180、ファラデー定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、血液中の Glucose は GOD により全て酸化されて Gluconic acid と過酸化水素を生じるとし、Glucose 以外の血液成分は計測に影響を与えないものとする。

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の11枚目)

分析化学

受験番号

解答欄

(1)	導出過程	
	pH=	
(2)	主要化学種 1	
	主要化学種 2	
	導出過程	
		濃度比 (主要化学種 1 / 主要化学種 2) =
(3)	導出過程	
	pH=	
(4)	導出過程	

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の12枚目)

分析化学

受験番号

2. 次の文章を読み、以下の間に答えよ。解答は14枚目の解答欄に記入せよ。(33点)

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) において、カラム内径が分離性能に与える影響を調べるために以下の条件で分析を行った。

カラム：合成石英キャピラリー、  
ODS 修飾シリカゲル (粒子径 5  $\mu\text{m}$ ) 充填、  
内径 12、17、23、33  $\mu\text{m}$   
移動相：75 mM、pH 3.0、リン酸緩衝液  
試料：3,4-dihydroxybenzylamine (DHBA)、dopamine (DA)、  
norepinephrine (NE)、各  $1 \times 10^{-4}$  M 混合液

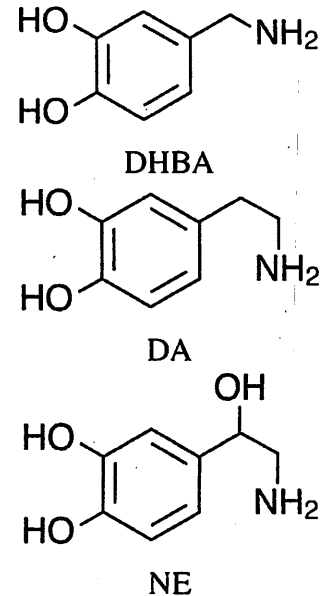


図1 試料の構造式

図1は、分析試料の構造式を、図2は、内径 12  $\mu\text{m}$  のカラムを用いて得られた典型的なクロマトグラムを示している。各カラムを用いて、移動相流速  $u$  を変化させながら分析を繰り返し、得られた結果から、各試料の理論段高さ  $H$  を算出した。この結果を、 $H$  と  $u$  の関係を示す van Deemter 式にフィッティングし、各内径のカラムを用いた場合での A、B、C の3つの係数を決定した。結果を表1に示す。なお、表1の  $k$  は保持係数である。

(1) van Deemter 式を  $H$ 、 $u$ 、A、B、C を用いて答えよ。

(2) 化合物 (ア) は、測定した3種類の試料のうちのどれか、化合物名で答えよ。また、そのように判断した理由も述べよ。

(3) 表1の結果を参照し、内径 33  $\mu\text{m}$  のカラムを用いて得られるクロマトグラムを、図2に準じて解答欄に図示せよ。ただし、ピーク面積と形状は問わない。ホールドアップタイム (固定相に保持されない成分の保持時間) は、0.76 min とする。

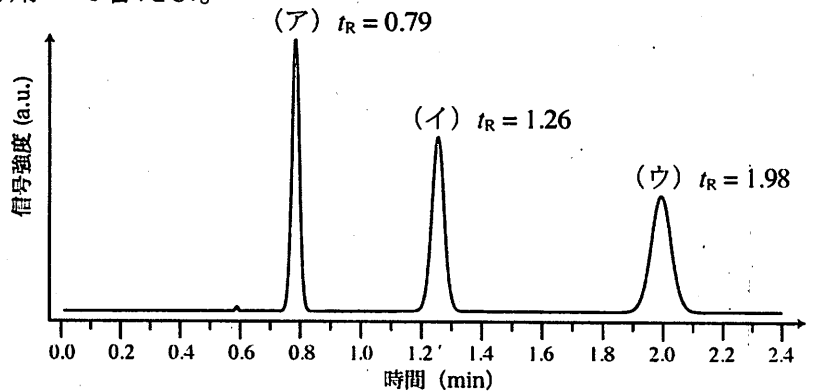


図2 クロマトグラム

表1 保持係数と van Deemter 式の係数

内径 ( $\mu\text{m}$ )	化合物(ア)				化合物(イ)				化合物(ウ)			
	$k$	A (cm)	B ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	C (s)	$k$	A (cm)	B ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	C (s)	$k$	A (cm)	B ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	C (s)
12	0.33	$1.14 \times 10^{-4}$	$8.72 \times 10^{-6}$	$5.70 \times 10^{-3}$	1.13	$1.63 \times 10^{-4}$	$1.26 \times 10^{-5}$	$5.52 \times 10^{-3}$	2.35	$1.58 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-5}$	$6.68 \times 10^{-3}$
17	0.40	$1.96 \times 10^{-4}$	$8.97 \times 10^{-6}$	$5.23 \times 10^{-3}$	1.54	$2.18 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-5}$	$4.67 \times 10^{-3}$	2.64	$2.01 \times 10^{-4}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$5.79 \times 10^{-3}$
23	0.41	$2.67 \times 10^{-4}$	$7.66 \times 10^{-6}$	$4.28 \times 10^{-3}$	1.54	$2.39 \times 10^{-4}$	$1.40 \times 10^{-5}$	$4.24 \times 10^{-3}$	3.24	$2.50 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-5}$	$4.45 \times 10^{-3}$
33	0.43	$3.54 \times 10^{-4}$	$8.16 \times 10^{-6}$	$4.28 \times 10^{-3}$	1.56	$2.94 \times 10^{-4}$	$1.37 \times 10^{-5}$	$4.67 \times 10^{-3}$	3.27	$3.64 \times 10^{-4}$	$1.18 \times 10^{-5}$	$4.01 \times 10^{-3}$

(問題は次頁へ続く)

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の13枚目)

分析化学

受験番号

- (4) 化合物 (イ) に関して、内径  $23 \mu\text{m}$  のカラムを用いた場合、 $H$  が最小となる  $u$  を算出せよ。なお、解答には単位を示し、解答欄には計算の過程も示せ。
- (5) 表1より、全ての化合物で、カラム内径の増加に伴い、 $k$  が増大する傾向が見て取れる。この理由を答えよ。
- (6) 表1より、カラム内径が影響を最も大きく与える係数は、3つの係数の中で  $A$  であることが分かる。この理由を答えよ。また、この係数  $A$  に寄与する現象の名称を答えよ。
- (7) 分析に使用した移動相溶媒中で試料の拡散係数を測定したところ、DHBA:  $6.97 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 、DA:  $6.65 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 、NE:  $6.23 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  であった。これらの値と表1の結果から予想される、化合物 (ウ) の名称を答えよ。また、そのように予想した理由を、拡散係数の値を根拠にして述べよ。



令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の14枚目)

分析化学

受験番号

解答欄

(1)		
(2)	化合物名	理由
(3)		
(4)	計算過程	
	解答 (数値)	解答 (単位)
(5)	理由	
(6)	理由	名称
(7)	化合物名	理由

## 令和 4 年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験

### 機能物質化学系科目試験問題

(16枚の15枚目)

分析化学

受験番号

3. 次の文章を読み、以下の問に答えよ。解答は次頁の解答欄に記入せよ。(33点)

(1) たくさんの無限小の厚さ  $dx$  の薄片からなる、濃度  $[J]$  の試料を考える(図1)。ここで、強度  $I$  の電磁波(光)が、ある特定の薄片を通過したとき、強度が  $I + dI$  に変化したとして、ベール-ランベルトの式を導け。図の最初の薄片に入射するときの強度を  $I_0$  とせよ。

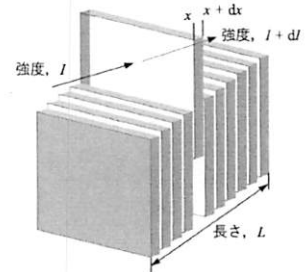


図1 多数の薄片からなる試料の模式図

(2) アンモニアは、フェノールと反応して、極大吸収波長  $625 \text{ nm}$  の青色の生成物を与える(図2)。あるタンパク質試料  $4.37 \text{ mg}$  を

とり、硫酸を加えて分解することで、全ての窒素原子をアンモニアに変えた。溶液を  $100 \text{ cm}^3$  に定容したのち、 $10.0 \text{ cm}^3$  を量りとり、フェノール及び次亜塩素酸塩水溶液を加え、 $50.0 \text{ cm}^3$  に定容して反応させた。反応終了後に、溶液セル ( $L = 1 \text{ cm}$ ) を使って、吸光度を測定した(試料1)。次に、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (化学式量  $53.5$ )  $0.0100 \text{ g}$  を  $1.00 \text{ dm}^3$  の蒸留水に溶かし、この溶液  $10.0 \text{ cm}^3$  を量りとり、フェノール及び次亜塩素酸塩水溶液を加え、 $50.0 \text{ cm}^3$  に定容して反応させたのちに吸光度を測定した(試料2)。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液の代わりに、蒸留水  $10.0 \text{ cm}^3$  を量りとり反応させた試料についても吸光度を測定した(試料3)。

- 1) 表1をもとに、青色生成物のモル吸光係数 ( $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) を求めよ。
- 2) このタンパク質の窒素含量を重量百分率で求めよ。窒素の原子量は  $14.0$  とせよ。

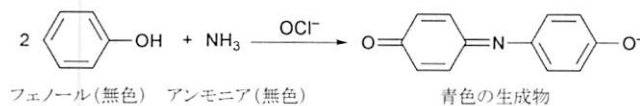


図2 反応スキーム

表1 実験結果

	625 nm における吸光度
試料1	0.522
試料2	0.238
試料3	0.070

(3) カフェイン ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$  分子量  $194.2$ ) を電子衝撃イオン化質量分析法により分析し、図3に示すスペクトルを得た。

1) 下記の文章について、空欄に当てはまる適切な語句、または組成式を答えよ。

$m/z = 194$  のピークは、ア (語句) ピークに帰属できる。イオン化した試料分子は大きい内部エネルギーを持っているので、イ (語句) ピークを生じる。 $m/z = 165$  のピークはウ (組成式) 基がエ (語句) した生成物、これに続いてオ (組成式) 基がエ (語句) した生成物が  $m/z = 137$  のピークである。

2)  $m/z = 94$  のピークについて、予想される生成物を、組成式で示せ。

3) 質量分析法とともに、赤外分光法も未知試料の構造決定に有効である。赤外光の波数が  $1500 \text{ cm}^{-1}$  以上の領域において、カフェインの分子構造から考えられる吸収の名称を1つ、大まかな波数とともに答えよ。

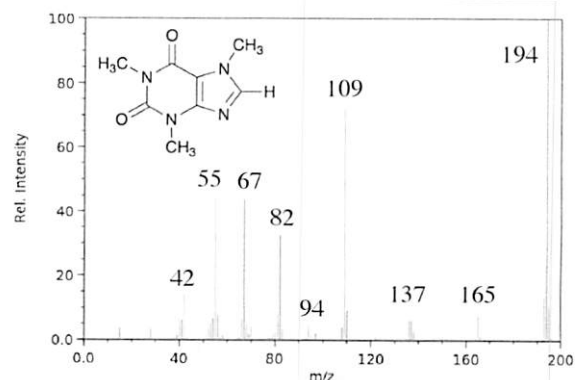


図3 カフェインの質量スペクトル(米国 NIST データベースより引用)

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(16枚の16枚目)

分析化学

受験番号

解答欄

(1)				
(2)	1)			
	2)			
(3)	1)	ア	イ	ウ
		エ	オ	
	2)			
	3)	名称		波数
				cm <sup>-1</sup>

令和4年度  
大学院工学府修士課程  
応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

「有機化学・高分子化学」

令和3年8月24日(火)

9:30～11:45

(135分)

試験開始の指示があるまで、この冊子の中を見ないこと。

注意事項

1. 問題用紙（兼解答用紙）は回収するので持ち帰らないこと。
2. 問題用紙は、有機化学は問1から問4まで、  
高分子化学は問1から問3までであるので確認すること。
3. 各問題用紙に受験番号を記入すること。
4. 不正行為に対しては厳正に対処する。

**令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題**

(9枚の1枚目)

有機化学

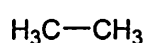
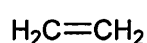
受験番号

1. 以下の各問に答えよ。答えは下の解答欄に記入せよ。(20点)

(1) 次に示す4つの化合物のうち、①最も  $S_N1$  反応の反応性が高いもの、②最も  $S_N2$  反応の反応性が高いもの、③最も沸点が低いもの、をそれぞれ選び、その構造式を記せ。

2-bromobutane · 2-bromo-2-methylpropane · 1-bromobutane · 3-bromo-3-methyl-1-butene

(2) 次の **a-d** の化合物について、炭素-炭素結合距離が長い順に並べよ。解答は記号で示せ。



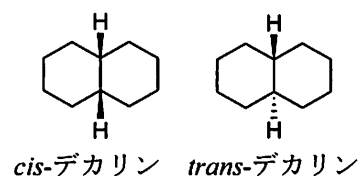
**a**

**b**

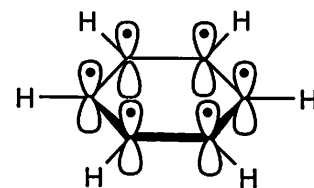
**c**

**d**

(3) デカリン (ビシクロ[4.4.0]デカン) には、右に示す2つの立体異性体が存在する。それぞれ最も安定な立体配座を描き、どちらの異性体がより安定か、理由をつけて答えよ。



(4) ピリジン (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) およびピロール (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) の構造を右に示すベンゼンの例にならって描け。ただし、非共有電子対も図示すること。また、ピリジンとピロールではどちらの塩基性が強いのか、理由をつけて答えよ。



解答欄

(1)	①	②	③
(2)	(長)	>	>
(3)	<i>cis</i> -デカリンの立体配座	<i>trans</i> -デカリンの立体配座	理由
(4)	ピリジンの構造	ピロールの構造	理由

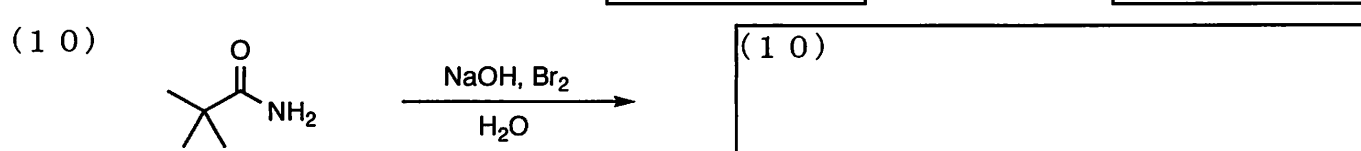
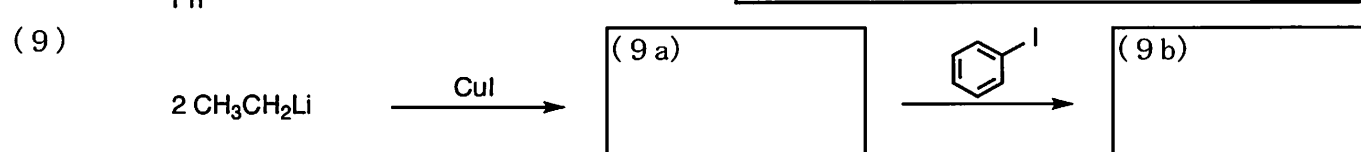
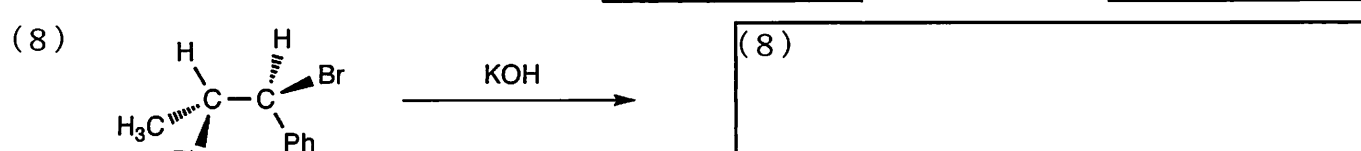
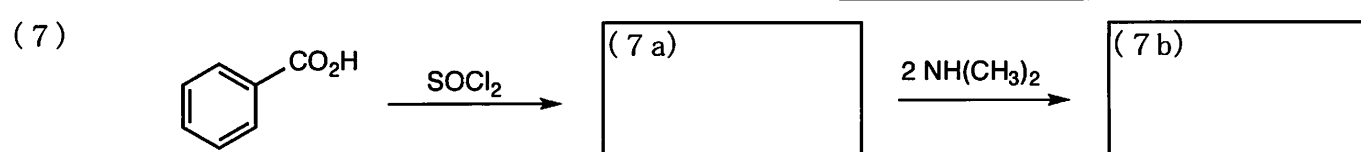
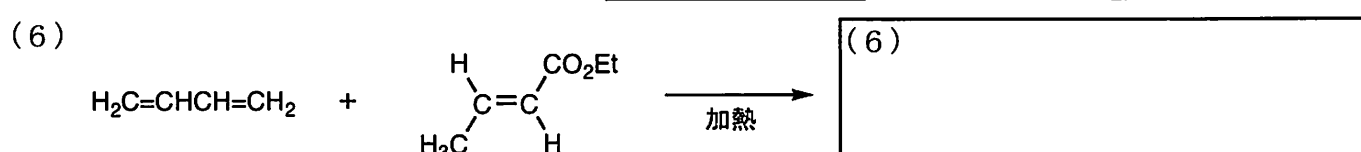
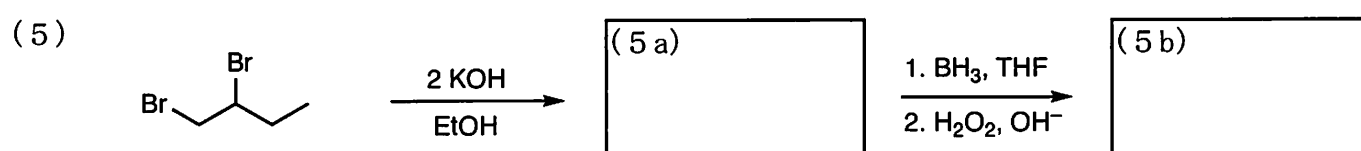
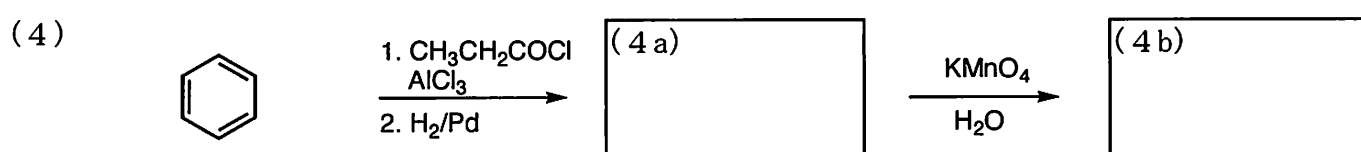
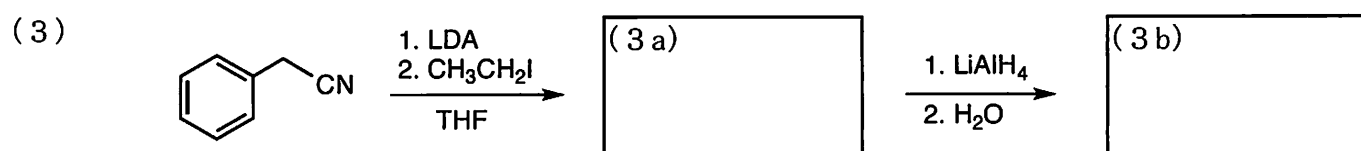
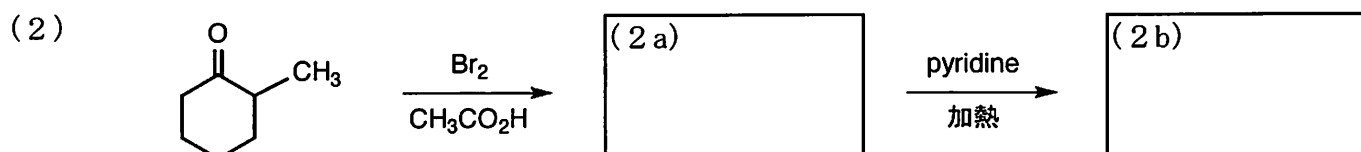
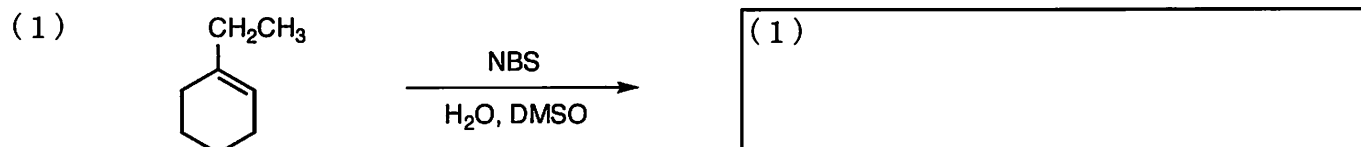
令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の2枚目)

有機化学

受験番号

2. 次の反応式の空欄を埋めよ。ただし(1)と(6)については、主生成物の立体化学を記述すること。(20点) NBS: *N*-bromosuccinimide, DMSO: dimethylsulfoxide, LDA: lithium diisopropylamide



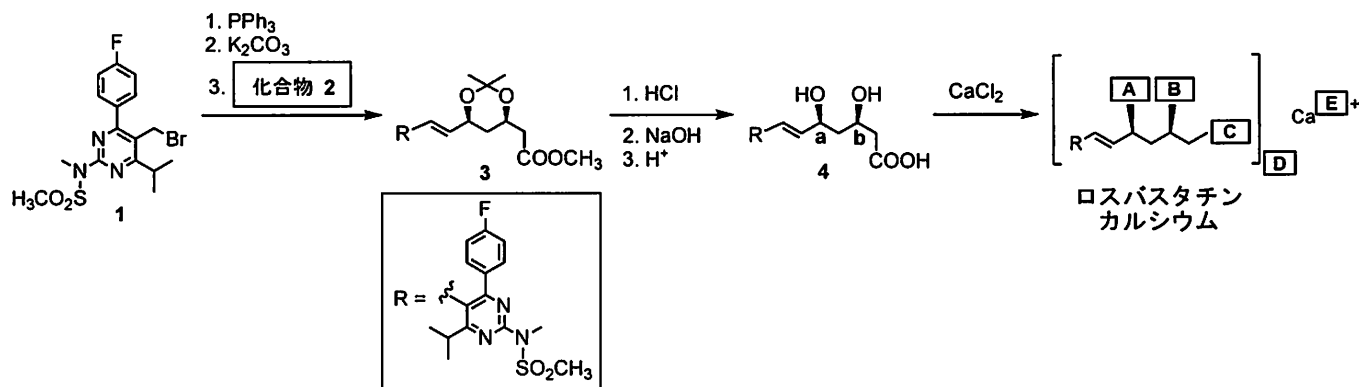
令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の3枚目)

有機化学

受験番号

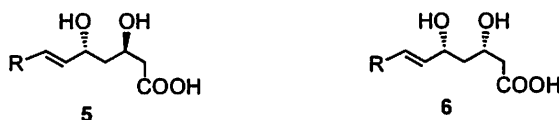
3. ロスバスタチンカルシウム (Rosuvastatin calcium) は、高脂血症の薬 (クレステール) として知られている。この化合物の合成スキームについて以下の各問に答えよ。ただし、化合物 **3** および化合物 **4** の構造式に示すように、置換基部分は記号 R で簡略化してよい。答えは次頁の解答欄に記入せよ。(30点)



- (1) 次の文章は化合物 **1** と化合物 **2** から化合物 **3** を合成する反応について説明したものである。文章中の (ア) ~ (エ) に当てはまる適切な語句を答えよ。また、化合物 **2** の構造式を立体化学がわかるように答えよ。

この反応は (ア) 反応と呼ばれ、塩基性条件下、化合物 **1** とトリフェニルホスフィン (PPh<sub>3</sub>) から得られる (イ) と化合物 **2** が求核 (ウ) 反応する。このとき熱力学的に安定な四員環中間体を形成するため、化合物 **3** のように (エ) 体の立体化学を有するアルケンが優先的に生成する。

- (2) 化合物 **3** から化合物 **4** への反応は、塩酸を用いた脱保護反応である。解答欄の部分構造と電子の動きを示す曲がった矢印を用いて、反応機構を示せ。
- (3) 化合物 **4** の構造式において、a と b で示す炭素原子はキラル中心である。それぞれの立体配置 (R,S 配置) を決定せよ。このとき化合物 **5** と化合物 **6** は化合物 **4** に対して、どのような立体異性体の関係にあるか答えよ。



- (4) 化合物 **4** は脱水反応により容易に環状化合物を生成する。環状化合物の構造式を立体化学がわかるように答えよ。
- (5) 化合物 **4** とカルシウムイオンは容易に錯形成し、ロスバスタチンカルシウムを与える。合成スキームの空欄 A~E に入る適切な官能基または数字を答えよ。また、そのように考えた理由を簡潔に述べよ。


**令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験**  
**機能物質化学系科目試験問題**

(9枚の4枚目)

有 機 化 学

受験番号

解答欄

(1)	(ア)	(イ)	化合物2の構造式		
	(ウ)	(エ)			
(2)	<p>反応機構</p> 				
(3)	a	b	化合物5との関係	化合物6との関係	
(4)	環状化合物の構造			/	
(5)	A	B	C	D	E
	理由				



令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

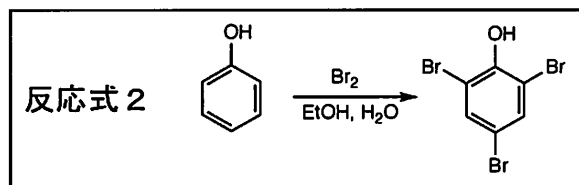
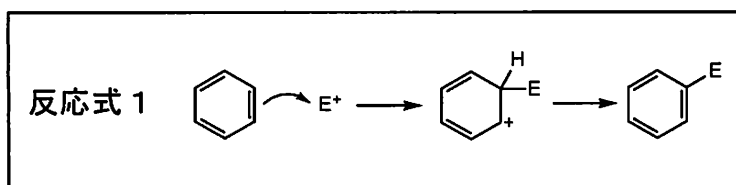
(9枚の5枚目)

有機化学

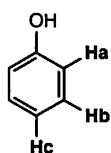
受験番号

4. 芳香族置換反応に関する以下の各問に答えよ。答えは次頁の解答欄に記入せよ。(30点)  
(1) 次の文章中の(ア)～(エ)に当てはまる適切な語句を答えよ。

反応式1に示すように、芳香族求電子置換反応では(ア)(E<sup>+</sup>)が電子豊富なベンゼン環と反応し、カルボカチオン中間体を与える。続いて、この中間体から脱プロトン反応が進行することで置換体が生成する。この不安定な中間体の生成が、反応の(イ)になっている。一置換ベンゼンでは、すでにベンゼン環上にある置換基が芳香族求電子置換反応の(ウ)性と(エ)性に影響を及ぼす。例えば、反応式2に示すように、フェノールでは臭素化がベンゼンよりも起こりやすく、ルイス酸触媒無しに2,4,6-トリブロモフェノールが生成する。

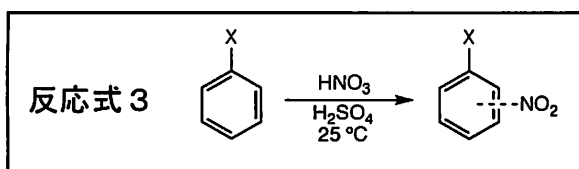


- (2) 反応式2における置換反応の位置は、フェノールのπ電子の偏りから説明することができる。電子の動きを示す曲がった矢印を用いて、フェノールの共鳴構造を示せ。  
(3) フェノールのπ電子の偏りは、<sup>1</sup>H NMRの化学シフト値(ppm)からも見積もることができる。このことを考慮して、①～③のうち、帰属が正しい番号を選び、理由を答えよ。



- ① Ha: 7.14, Hb: 6.81, Hc: 6.70  
② Ha: 6.70, Hb: 7.14, Hc: 6.81  
③ Ha: 6.81, Hb: 6.70, Hc: 7.14

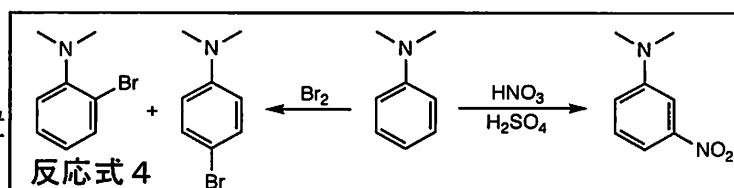
- (4) 反応式3に示すハロベンゼンのニトロ化反応では、以下の表に示すように、オルトおよびパラ置換体の生成割合が高く、ベンゼンと比較すると相対的なニトロ化速度は遅くなる。誘起効果および共鳴効果という語句を使って、これらの実験結果を説明せよ。



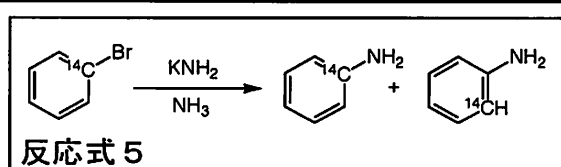
X	生成物 (%)			ベンゼンと比較した ニトロ化の相対速度
	オルト	メタ	パラ	
F	13	1	86	0.18
Cl	35	1	64	0.064
Br	43	1	56	0.060
I	45	1	54	0.12

- (5) 反応式3におけるオルト位置置換体の生成割合はフッ素からヨウ素の順に増加している。この理由について答えよ。

- (6) N,N-ジメチルアニリンの臭素化とニトロ化では、反応式4に示すように置換位置が異なる。理由を答えよ。



- (7) 反応式5に示すようにC1位を放射性<sup>14</sup>Cで標識したプロモベンゼンを反応させたところ、C1とC2が<sup>14</sup>Cで標識されたアニリンが1:1の生成比で得られた。理由を答えよ。



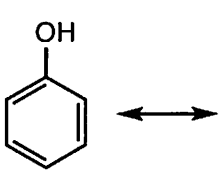
令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の6枚目)

有機化学

受験番号

解答欄

(1)	(ア)	(イ)	(ウ) (エと順不同)	(エ) (ウと順不同)
(2)	 <p>The diagram shows the chemical structure of phenol (a benzene ring with an OH group) followed by a double-headed resonance arrow pointing to the right.</p>			
(3)	番号	理由		
(4)				
(5)				
(6)				
(7)				

**令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験**  
**機能物質化学系科目試験問題**

(9枚の7枚目)

高 分 子 化 学

受験番号

1. 高分子合成に関する以下の各問に答えよ。答えは下の解答欄に記入せよ。(20点)

- (1) 重合反応はその反応様式により、連鎖重合と逐次重合の二つに分類される。テレフタル酸とエチレングリコールの重合反応は、逐次重合のうち、さらに何と分類されるか、その一般名称を答えよ。
- (2) 等モル量のジオールとジカルボン酸からポリエステルが生成する反応を考える。反応の平衡定数が1であるとき、到達可能な数平均重合度の値を答えよ。
- (3) ラジカル重合は、(ア)反応、(イ)反応、(ウ)反応、(エ)反応の素反応からなる。理想的なリビングラジカル重合では、(ア)反応と(イ)反応だけからなり、(ウ)反応や(エ)反応は起こらない。(ア)反応が(イ)反応に比べて十分速い場合、生成高分子の分子量分布は、(オ)分布に従い、多分散度は1に近くなる。(ア)～(オ)に入る適切な語句を答えよ。
- (4) メタクリル酸メチルのリビング重合で、数平均分子量 10,000 の高分子が得られた。分子量分布が(オ)分布に従う場合、得られた高分子の多分散度の値を答えよ。ただし、メタクリル酸メチルの分子量は100と近似してよい。

解答欄

(1)		(2)	
(3)	ア	イ	ウ
	エ	オ	
(4)			

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の8枚目)

高 分 子 化 学

受験番号

2. 高分子構造に関する以下の文を読み、(ア) ~ (シ) に入る語句を下の解答欄に記入せよ。  
(15点)

(1) 結晶性高分子は、原子スケールの0.1 nm から 100  $\mu\text{m}$  スケールまでの (ア) 構造を有する場合がある。この (ア) 構造は、0.1~1 nm オーダーの (イ)、高分子鎖が折りたたまれて形成された (ウ) 晶、その (ウ) 晶が 10 nm オーダーの周期で形成された (エ) 構造、(エ) 構造が中心から分岐しながら成長して、1~10  $\mu\text{m}$  オーダーまで広がった (オ)、および (オ) の集合体構造からなる。

(2) 高分子 A と高分子 B の二成分のホモポリマーにより構成される混合物(A/B)を考える。A/B の混合の自由エネルギーは (カ) 理論により記述される。図1は、高分子混合物の相図であり、 $T$  および  $\phi_A$  はそれぞれ温度および高分子 A の体積分率である。相図中の  $T < T_1$ 、 $\phi_{A,1} < \phi_A < \phi_{A,2}$  の領域では組成に依存して異なる機構で相分離が生じる。スピノーダルラインの内側の組成域は (キ) 領域と呼ばれ、(ク) が最初に生じて相分離が進行する。一方、スピノーダルラインとバイノーダルラインの間の領域は、(ケ) 領域と呼ばれ、(コ) の機構に従い相分離が進行する。また、臨界温度  $T_1$  は、高分子 A および B の分子量が高くなると (サ) い温度側にシフトする。高分子 A の分子量が高分子 B より低くなると、左右対称であった相図は非対称になり、臨界点の分率  $\phi_A$  は、(シ) い方向へシフトする。

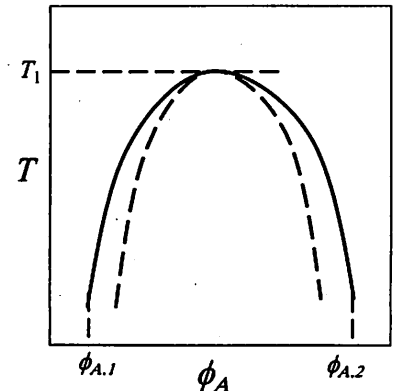


図1 高分子混合物の相図

解答欄

ア	イ	ウ	エ
オ	カ	キ	ク
ケ	コ	サ	シ

令和4年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の9枚目)

高 分 子 化 学

受験番号

3. 高分子物性に関する以下の文を読み、(ア) ~ (サ) に入る語句あるいは数式を下の解答欄に記入せよ。(15点)

- (1) アタクチックポリスチレンのようなガラス状高分子に微小のひずみを加えて変形させたとき、ひずみを除去すると元の形に戻る。この性質は(ア)性とよばれ、その起源は、C-C結合の(イ)や(ウ)などである。
- (2) 初期長 $h_0$ の直方体のガラス状高分子を考える。この試料に力 $F$ を印加して長さ $h$ まで伸長した際のひずみ $\varepsilon$ は、自然対数を用いて $\varepsilon = (\text{エ})$ と表せる。特に $\varepsilon$ が小さい場合は $\varepsilon = (\text{オ})$ と近似できる。また、 $F$ を印加した試料の断面積を $A$ とすると、応力 $\sigma$ は $\sigma = (\text{カ})$ と表せる。フックの法則によると、 $\sigma$ は $\varepsilon$ に比例し、この際の比例定数 $E$ は(キ)とよばれる。
- (3) フックの法則によると、 $\sigma$ は時間 $t$ に依存しない。一方、実際の高分子試料に一定の $\varepsilon$ を印加すると $\sigma$ は時間とともに減衰する。この挙動は $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$ で表現でき、(ク)とよばれる。この際、 $\sigma_0$ は初期応力、 $\tau$ は(ケ)とよばれ、試料の粘度 $\eta$ を用いて $\tau = (\text{コ})$ と書ける。また、実際の高分子試料に一定の $\sigma$ を印加すると $\varepsilon$ は時間とともに大きくなる。この現象は(サ)とよばれる。

解答欄

ア	イ	ウ	エ
オ	カ	キ	ク
ケ	コ	サ	