

令和6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5年8月21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6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6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

(10枚の1枚目)

物 理 化 学

受験番号

1. 熱力学に関する以下の文章を読み、問に答えよ。答えは次頁の解答欄に記入すること。(40点)

二つの相1、2が平衡にあるとき、相1から相2への1モル当たりの転移エンタルピー $\Delta H$ について考える。温度 $T$ を変化させて平衡をずらした場合、エンタルピー $H$ は圧力 $p$ と温度 $T$ の関数であるので、温度に対する $\Delta H$ の変化は

$$\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right) = \left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial\Delta H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right) \quad (1)$$

と表せる。式(1)の右辺の第1項 $\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T}\right)_p$ は相1、2のモル定圧熱容量 $C_{p,1}$ 、 $C_{p,2}$ を用いて(a)と表せる。一方、 $H$ はエントロピー $S$ と体積 $V$ を用いて $dH = TdS + Vdp$ と表せるので、 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = (b)$ である。したがって、式(1)の右辺の第2項の $\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial p}\right)_T$ はそれぞれの相のモル体積 $V_1$ 、 $V_2$ とモルエントロピー $S_1$ 、 $S_2$ を用いて $\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial p}\right)_T = (c)$ と表せる。さらに、①マクスウェルの関係式を用いれば $\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial p}\right)_T = T\left(\left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p\right) + (V_2 - V_1)$ となる。第2項の $\left(\frac{dp}{dT}\right)$ は②クラペイロンの式を応用すると $\Delta H/(T(V_2 - V_1))$ となる。相1、2の③膨張率 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ を導入すれば、 $\left(\frac{\partial\Delta H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{dp}{dT}\right) = (d)$ となる。これらをまとめると $\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right) = (a) + (d)$ となる。ここで、相1を液相、相2を理想気体とすると $V_1 \ll V_2$ であり、相2の膨張率 $\alpha_2 = (e)$ となることから $\left(\frac{d\Delta H}{dT}\right) = (a)$ となることがわかる。この結果は(f)の法則として知られている。

- (1) 下線部①に関連して、ここで用いられるマクスウェルの関係式を1つ示せ。
- (2) 下線部②に関連して、クラペイロンの式 $\left(\frac{dp}{dT}\right) = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1)$ の右辺が $\Delta H/(T(V_2 - V_1))$ となることを示せ。
- (3) 下線部③の膨張率の定義を示せ。
- (4) 空欄(a)～(f)に入る適切な語句、数式を示せ。

令和6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

(10枚の2枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄

(1)		
(2)		
(3)		
(4)	(a)	(b)
	(c)	(d)
	(e)	(f)

令和6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

(10枚の3枚目)

物 理 化 学

受験番号

2. 原子構造に関する以下の文章の空欄(a)~(o)を埋めよ。答えは解答欄に記入すること。(30点)

原子核と1個の電子からなる水素型原子とは異なり、多電子原子では2s軌道と2p軌道のエネルギーは(a)していない。多電子原子中の電子は他の全ての電子からの(b)反発を受ける。電子が原子核からある距離のところに存在すると、それより内側に存在する電子は原子核の正の電荷を部分的に打ち消すように働く。その結果として、外側にある電子が感じる原子核の電荷は、 $Z_e$  から  $Z_{eff}$  に引き下げられることになる。この  $Z_{eff}$  を(c)という。 $Z$  と  $Z_{eff}$  の差  $\sigma = Z - Z_{eff}$  を(d)定数と言う。同一殻内でp電子はs電子より原子核に弱く束縛されており、原子核からより(e)に存在する確率が多い。その結果、p電子の(c)はs電子のそれより(f)。同じ理由から、d電子は同じ殻のp電子より(e)に存在する確率が多いため、d電子の(c)はp電子のそれより(f)。これらのことから、多電子原子における同じ殻のs~f軌道のエネルギーは低い方から(g)の順番になる。この論法を拡張したものを一般に(h)原理と言う。これによると、s軌道には最大2個、p軌道には最大(i)個、d軌道には最大(j)個の電子が収容される。例えば、マンガン原子では  $Z = 25$  であるから、収容すべき電子は25個ある。2個が1s軌道に、2個が2s軌道に、(i)個が2p軌道に、2個が3s軌道に、(i)個が3p軌道に、2個が4s軌道に、残りの5個が(k)軌道に入る。従って、その基底配置は(l)と書ける。(m)の規則により、不対電子の数は(n)個で、スピン多重度は(o)である。

解答欄

(a)	(b)	(c)
(d)	(e)	(f)
(g) < < <	(h)	(i)
(j)	(k)	(l)
(m)	(n)	(o)



令和6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

(10枚の4枚目)

物 理 化 学

受験番号

3. 環状共役ポリエン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。(30点)

環状ポリエンのひとつであるシクロブタジエンについて、ヒュッケル近似を用いた永年行列式を示す。ただし、クーロン積分を $\alpha$ 、共鳴積分を $\beta$ 、分子軌道のエネルギーを $\varepsilon$ として、 $x = (\alpha - \varepsilon)/\beta$ とする。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

(1) この永年行列式を解いて、シクロブタジエンの分子軌道エネルギーを求めよ。

(2) シクロブタジエンの分子軌道を求めよ。

環状共役ポリエンで、 $N$  個の炭素原子のそれぞれが  $2p$  軌道の電子を1個提供する場合、ヒュッケル法によって得られる分子軌道エネルギー $\varepsilon_j$ と分子軌道 $\psi_j$ は、以下のように表される。

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi j}{N}$$

$$\psi_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=0}^{N-1} \exp\left(\frac{2\pi j n}{N} i\right) \phi_n$$

ここで、 $\phi_n$ は  $n$  番目の炭素原子の  $2p$  原子軌道である。また、量子数  $j$  は  $0, \pm 1, \dots, \pm N/2$  をとることができる。 $i$  は虚数単位である。この式を使ってシクロブタジエン ( $N=4$ ) の分子軌道エネルギーと分子軌道を求める。

(3)  $j=0$  のとき、分子軌道エネルギーと分子軌道を求めよ。

(4)  $j=2$  のとき、分子軌道エネルギーと分子軌道を求めよ。

(5)  $j=\pm 1$  のとき、分子軌道は複素関数となるが、実部と虚部に分けて求めよ。

解答欄

(1)

令和6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

(10枚の5枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄 (続き)

(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

令和6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

(10枚の6枚目)

物 理 化 学

受験番号

4. 分子スペクトルおよび電子遷移の選択律に関する以下の問に答えよ。答えは次頁の解答欄に記入すること。(30点)

(1) 分子の運動および分子スペクトルに関する下記の文章の (a) ~ (m) にあてはまる適切な語句や数字、数式を記せ。

$N$  個の原子からなる分子は ( a ) 個の運動の自由度を持つ。これら ( a ) 通りの運動のうち、分子全体の並進運動の自由度は ( b ) 個、分子全体の回転運動の自由度は直線形分子の場合 ( c ) 個、非直線形分子の場合 ( d ) 個ある。よって、分子内の振動運動の自由度は直線形分子および非直線形分子でそれぞれ、( e ) 個、( f ) 個となる。この議論によれば、過酸化水素は ( g ) 個の基準振動モードを有する。純粋な回転スペクトルは通常、電磁波スペクトルの ( h ) 領域に現れ、振動スペクトルは ( i ) 領域に観測される。

次に、これらのスペクトルの選択律について考える。ある二原子分子の内部運動を記述する波動関数を  $\Psi$  とすると、( j ) 近似によって  $\Psi$  を、電子部分  $\Psi_e$ 、振動部分  $\Psi_v$  と、回転部分  $Y_{J,M_J}$  との積で記述することができる。よって、分光学的な始状態  $i$  から終状態  $f$  への遷移に対する遷移双極子モーメント  $\mu_{fi}$  は、電気双極子モーメントの演算子を  $\hat{\mu}$  とすれば、 $\mu_{fi} =$  ( k ) となる。純回転遷移については、電子および振動状態の始状態と終状態は同じであるので、始状態  $i$  にある分子の永久双極子モーメント  $\mu_i$  は  $\mu_i =$  ( l ) とみなせる。これを用いれば、純回転遷移に対する遷移双極子モーメントは、 $\mu_{fi} =$  ( m ) となる。

(2) 一次元の調和振動子を考える。平衡位置からの変位  $x$  とし、始状態 ( $i$ ) の波動関数を  $\Psi_i = N_{vi} H_{vi}(y) e^{-y^2}$ 、終状態 ( $f$ ) の波動関数を  $\Psi_f = N_{vf} H_{vf}(y) e^{-y^2}$  とする。ここで  $N_v$  は規格化定数、 $H_v(y)$  はエルミート多項式であり、 $x = ay$  の関係がある ( $a$  はある定数)。これらの振動準位間の遷移に関する個別選択律が  $\Delta v = \pm 1$  であることを、次の漸化式を利用して導け。ただし、電子状態と回転状態は変化しないとする。

$$\text{漸化式: } yH_v = vH_{v-1} + \frac{1}{2}H_{v+1}$$

令和6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

(10枚の7枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄

(1)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
	(k)				
	(l)		(m)		
(2)					

令和6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

(10枚の8枚目)

物 理 化 学

受験番号

5. 励起状態の減衰に関する下記の文章を読み、以下の問に答えよ。答えは次頁の解答欄に記入すること。(30点)

一重項励起状態にある分子は、そのエネルギーを蛍光として放出できる。一般に蛍光は、  
①入射放射線よりも長い波長で起こる。②電子スピン対形成を解消する何らかの機構がある  
場合、③分子は項間交差して三重項励起状態となる。④三重項励起状態からの放射遷移の強  
度は蛍光と比較して通常は弱く、その発光寿命は蛍光と比較して長寿命である。

- (1) 下線部①について、その理由を100字程度で記述せよ。
- (2) 下線部②について考える。蛍光を発するある有機分子の溶液に、ヨウ化物イオンを添加した。この場合、この有機分子の発する蛍光強度はどのように変化するか答えよ。また、そのように考えた理由を100字程度で答えよ。
- (3) 下線部③について、スピン量子数  $s=1/2$  をもつ電子2個から構成される系の電子配置を考える。次の文章の (a) ~ (c) にあてはまる適切な式を記せ。

$s$  の  $z$  成分の大きさが  $\hbar/2$  と  $-\hbar/2$  であるスピン固有関数を、それぞれ  $|\uparrow\rangle$  と  $|\downarrow\rangle$  とする。合成されたスピン角運動量を得る演算子は、それぞれの粒子に作用するスピン角運動量演算子を用いて  $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$  である。ここで添字は形式的な粒子番号に対応する。スピン角運動量演算子の二乗を、ある二電子系のスピン波動関数  $|\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$  に作用させると、

$$\hat{s}^2 |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 = (\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2) |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$$

$$= \text{(a)} |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 + 2(\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} + \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} + \hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}) |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2$$

となる。ここで昇降演算子を次のように導入する。

$$\hat{s}_+ = \hat{s}_x + i\hat{s}_y$$

$$\hat{s}_- = \hat{s}_x - i\hat{s}_y$$

これを使えば、

$$2(\hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} + \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} + \hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}) = \text{(b)}$$

となるので、

$$\hat{s}^2 |\uparrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2 = \text{(c)}$$

となり、全スピン角運動量を指定する量子数は1であると分かる。

- (4) 下線部④について、その理由を、遷移双極子モーメントについて考察しながら150字程度で記述せよ。

令和6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

(10枚の9枚目)

物 理 化 学

受験番号

解答欄

(1)	
(2)	蛍光強度： _____ 理由：
(3)	(a)
	(b)
	(c)
(4)	

令和6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

(10枚の10枚目)

物 理 化 学

受験番号

6. 熱移動操作に関して以下の問に答えよ。答えは導出過程を示しながら、解答欄に記入すること。(40点)

2重管型熱交換器の内管(内径60.0 mm、厚さ5.00 mm、伝熱係数 $k = 30.0 \text{ J}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ )に熱油(定圧熱比熱 $C_o = 3.60 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ )を2000 kg/hで流し、350 Kから320 Kまで冷却する。冷却には入口温度が250 Kの水(定圧熱比熱 $C_w = 4.20 \text{ kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ )を用い、出口温度を310 Kとし、向流で流す。ただし、熱油の境膜伝熱係数は $450 \text{ J}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ 、水の境膜伝熱係数を $600 \text{ J}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{K})$ とし、熱損失は無いと仮定する。なお有効数字は3桁とする。

- (1) 移動する熱量と必要な冷却水の量を求めよ。
- (2) 総括伝熱係数を求めよ。
- (3) 熱交換器の対数平均温度差を求めよ。
- (4) 熱交換に必要な伝熱面積と管長を求めよ。
- (5) 冷却水を並流で流す場合の管長を求めよ。向流と並流の違いはなぜ生じるか、説明せよ。

解答欄

(1)	(移動熱量)	(冷却水量)
(2)		
(3)		
(4)	(伝熱面積)	(管長)
(5)	(管長)	(理由)

令和6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5年8月21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3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6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

(13枚の1枚目)

無機化学

受験番号

1. 物質の溶解に関する以下の問に答えよ。解答は次頁の解答欄に記入せよ。(33点)

(1) 図1はNaClの生成に関するエンタルピー変化を示している。この図から格子エネルギーを求めることができる。図1の(ア)から(エ)に入る適切な語句を、語句一覧にある(i)~(viii)を用いて示せ。図1および語句一覧に示されている(s)は固体状態、(g)は気体状態を示す。

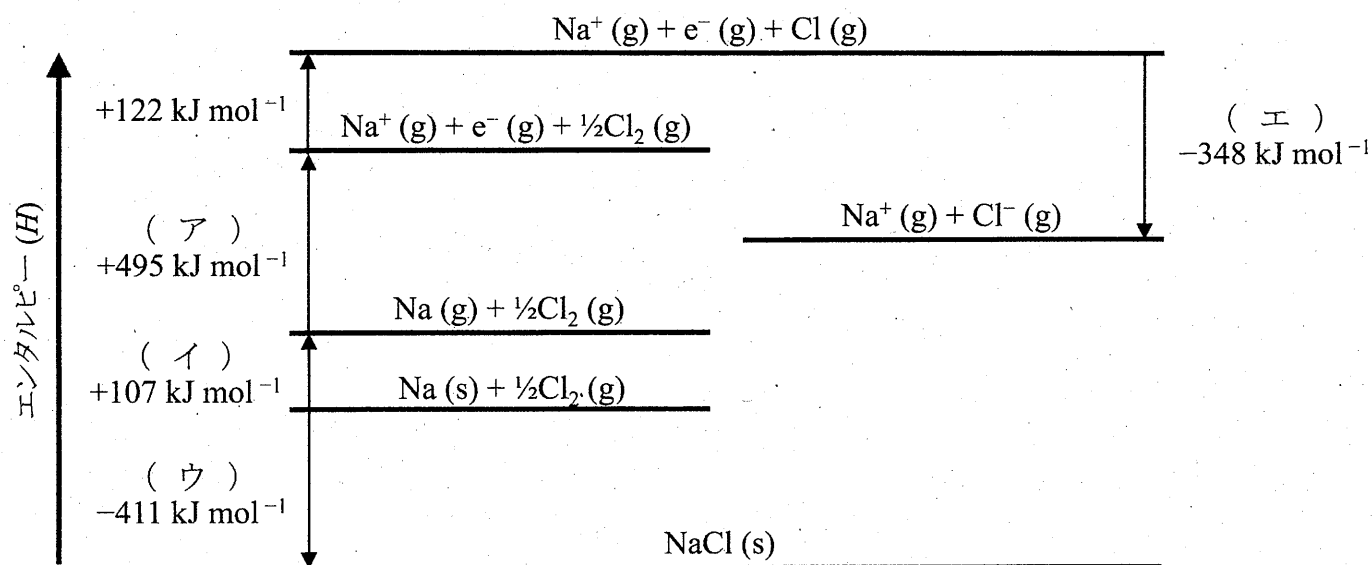


図1 NaClの生成に関するエンタルピー変化の図

語句一覧

- (i) Na(g)の第1電子親和力、(ii) Na(s)の昇華エンタルピー、  
(iii) Cl(g)の第1電子親和力、(iv) Na(s)の溶融エンタルピー、  
(v) Cl<sub>2</sub>(g)の解離エンタルピー、(vi) NaCl(s)の標準生成エンタルピー、  
(vii) Na(g)の第1イオン化エネルギー、(viii) Cl(g)の第1イオン化エネルギー

- (2) 図1を用いてNaClの格子エネルギーと溶解エンタルピーを計算せよ。ただし、Na<sup>+</sup>の水和エンタルピーは-421 kJ mol<sup>-1</sup>、Cl<sup>-</sup>の水和エンタルピーは-363 kJ mol<sup>-1</sup>とする。
- (3) NaClの水に対する溶解度は大きな温度依存性は示さない。一方、AgClの水に対する溶解度は大きな温度依存性を示す。この違いを溶解エンタルピーの観点から説明せよ。
- (4) Fe<sup>3+</sup>、Li<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Cs<sup>+</sup>の水和エンタルピーの絶対値の大小関係を答えよ。また、その理由について簡単に説明せよ。
- (5) 酸と塩基について、アレニウス酸と塩基、ブレンステッド酸と塩基、ルイス酸と塩基の違いについて100字程度で説明せよ。
- (6) HSAB則に基づき、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ag<sup>+</sup>、I<sup>-</sup>を硬い酸、軟らかい酸、硬い塩基、軟らかい塩基に分類せよ。
- (7) BF<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>のルイス構造と立体構造を凡例に従って図示せよ。さらに、BF<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>の間で形成される結合を説明せよ。

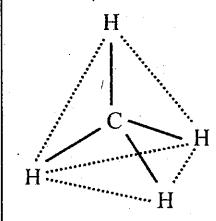
令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(13枚の2枚目)

無機化学

受験番号

解答欄

	ア	イ	ウ	エ		
(1)						
(2)	格子エネルギー：  kJ mol <sup>-1</sup>		溶解エンタルピー：  kJ mol <sup>-1</sup>			
(3)						
(4)	大小関係 <p style="text-align: center;">&lt;                      &lt;                      &lt;</p> 理由					
(5)						
(6)	硬い酸	軟らかい酸	硬い塩基	軟らかい塩基		
(7)	凡例 (CH <sub>4</sub> )		BF <sub>3</sub>		NH <sub>3</sub>	
	ルイス構造	立体構造	ルイス構造	立体構造	ルイス構造	立体構造
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$					
	結合に関する説明：					

**令和6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**

(13枚の3枚目)

無機化学	受験番号
------	------

2. 無機固体化合物に関する以下の問に答えよ。解答は次頁の解答欄に記入せよ。(33点)

(1) 次の表の空欄 (ア) から (ク) に入る適切な語句・数値を答えよ。

構造の名称	代表的な化合物	陽イオン周りの配位数	陰イオン周りの配位数	陰イオンの配列
ヒ化ニッケル	NiAs	(ア)	6	(イ)
蛍石	CaF <sub>2</sub>	8	(ウ)	(エ)
(オ)	ZnO	4	4	六方最密充填
(カ)	ZnS	4	4	立方最密充填
ルチル	(キ)	(ク)	3	六方最密充填

(2) 5.00 g の KNbO<sub>3</sub> を固相反応法により合成するとき、出発原料の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をそれぞれ何 g 秤量すればよいか、有効数字3桁で答えよ。ただし、C、O、K、およびNbの原子量をそれぞれ12.0、16.0、39.1、および92.9とする。

(3) 室温において KNbO<sub>3</sub> に応力を印加すると、その応力に比例した誘電分極が生じる。この効果のことを何というかを答えるとともに、この性質を利用した応用例を一つ挙げよ。

(4) ミラー指数  $hkl$  のブラッグ反射の X 線回折強度  $I(h, k, l)$  は次のように表される。

$$I(h, k, l) = |F(h, k, l)|^2$$

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp\{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

ここで、 $F(h, k, l)$  は結晶構造因子、 $(x_j, y_j, z_j)$  は単位胞内の  $j$  番目の原子の内部座標、 $f_j$  は原子散乱因子、総和は単位胞内の原子についてとる。例えば、体心立方構造においては、 $(0, 0, 0)$  および  $(0.5, 0.5, 0.5)$  に原子があるので、その原子散乱因子を  $f$  とすると、結晶構造因子は

$$F(h, k, l) = f[1 + \exp\{-\pi i(h+k+l)\}]$$

となる。以下では、岩塩構造をもつ NaCl の結晶構造因子について考える。

- (a) 岩塩構造をもつ NaCl の単位胞を描画せよ。
- (b) 結晶構造因子  $F(h, k, l)$  を Na と Cl の原子散乱因子  $f_{Na}$  および  $f_{Cl}$  を用いて表せ。
- (c) ブラッグ反射強度が 0 になるミラー指数  $hkl$  の条件を以下 (ア) ~ (エ) よりすべて選んで答えよ。

- (ア)  $h, k, l$  がすべて奇数    (イ)  $h, k, l$  のうち1つが偶数、2つが奇数
- (ウ)  $h, k, l$  のうち2つが偶数、1つが奇数    (エ)  $h, k, l$  がすべて偶数

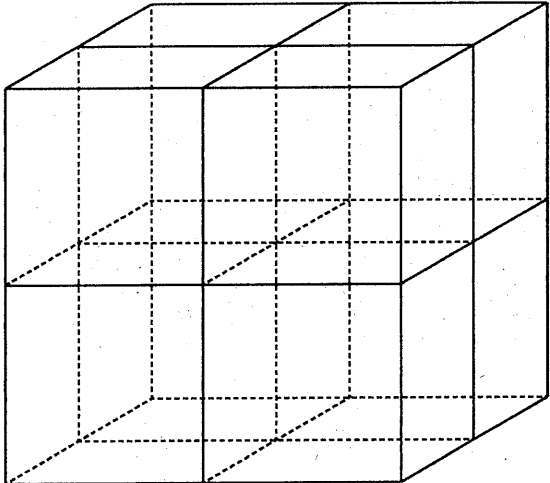
令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(13枚の4枚目)

無機化学

受験番号

解答欄

(1)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
(2)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :  g		Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :  g	
(3)	効果の名前:		応用例:	
(4)	(a)		(b)	
	 <p>● Na ○ Cl</p>			
	(c)			

令和6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

(13枚の5枚目)

無機化学

受験番号

3. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の物質に関して以下の間に答えよ。図1は、酸素分圧  $p(\text{O}_2) = 0.21 \text{ atm}$  の条件での平衡状態図である。(1)、(3)の解答の数値の精度は、図から目視で読み取れる程度で十分とする。解答は次頁の回答欄に記入せよ。(34点)
- 図1中の点Aでの構成相を全てあげて、それらの mol 分率を求めよ。構成相は図1中の  $\alpha \sim \eta$  の記号で指定せよ。ただし、 $\alpha \sim \eta$  の領域は必ずしも単相とは限らない。
  - ZnO に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が固溶して、電子とホールはいずれも生成しない場合の欠陥反応を Kröger-Vink の表記で表せ。
  - 図1を基に、(2)の反応により平衡状態で最大の Fe の濃度を有する固溶体の組成を求めよ。
  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含まない ZnO に酸素欠陥が生じて伝導電子が生成する場合の欠陥反応を Kröger-Vink の表記で表せ。
  - (4)の欠陥反応の平衡定数を  $K$  として、ZnO 中の平衡伝導電子濃度の酸素分圧  $p(\text{O}_2)$  の依存性を導け。解答欄には導出過程が分かるように記入せよ。
  - 図1中の点Bから毎時 600 °C 程度の速度で冷却して多結晶固体を得た。この微構造の様子を、解答欄の例にならって描画せよ。 $\alpha \sim \eta$  の記号を用いて相の境界や相の名称を分かりやすく示せ。さらに Fe の濃度が高い領域ほど、濃い色となるように濃淡を付けよ。
  - 点Bから冷却して得られる固体を原料に、なるべく純粋な ZnO を得たい。このための合理的な物理的もしくは化学的操作の手順を一つ述べよ。
  - 図1中の点Cで示した結晶相もしくは、それと同一の結晶構造を持つ物質を1つあげて、その機能と工業的用途を簡潔に述べよ。

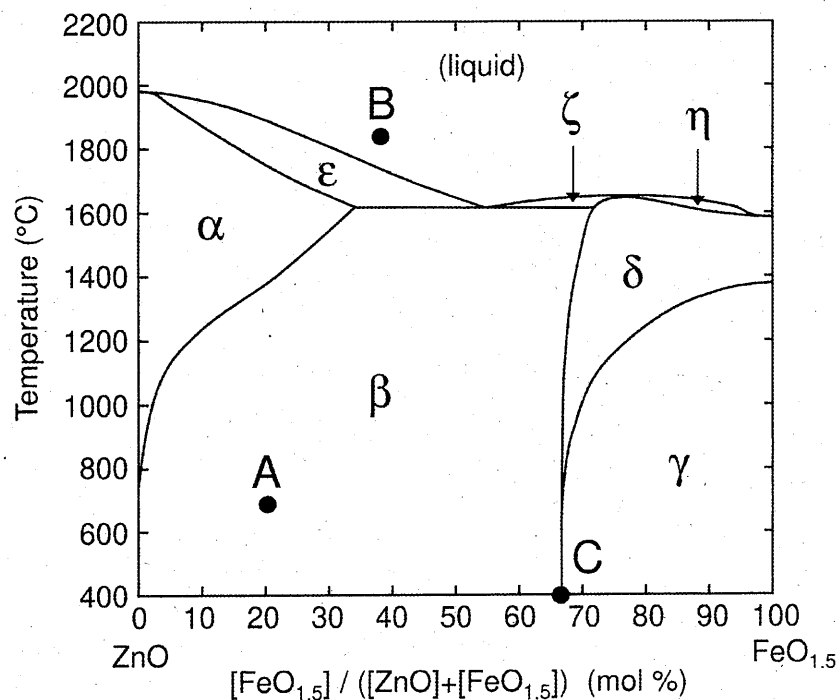


図1 ZnO-FeO<sub>1.5</sub>系状態図

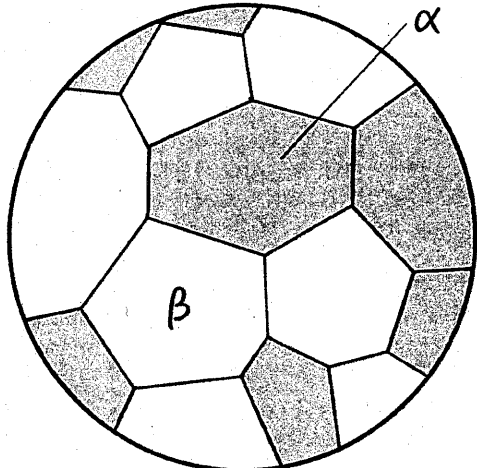
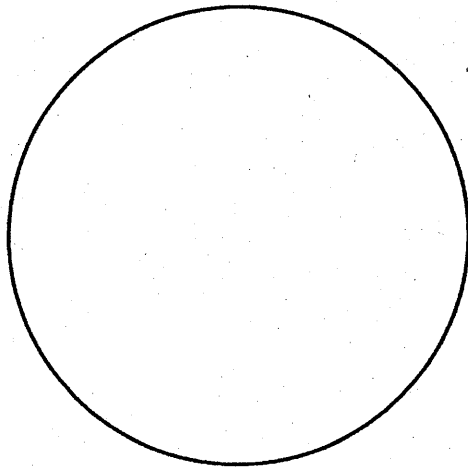
令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(13枚の6枚目)

無機化学

受験番号

解答欄

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	<p>例：</p>  <p>解答：</p> 
(7)	
(8)	<p>物質：</p> <p>機能と工業的用途：</p>

令和6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

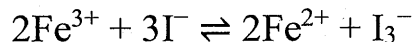
(13枚の7枚目)

分析化学

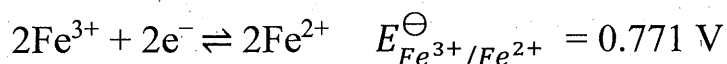
受験番号

1. 以下の問に答えよ。解答は次頁の解答欄に記入せよ。(34点)

- (1) 分析化学において得られる測定値の正確さ (Accuracy) と精度 (Precision) について、相違点分かるように説明せよ。
- (2) 鉄鉱石試料中の全 Fe を定量する操作を考える。鉄鉱石試料 0.8040 g を塩酸で完全に加熱分解したところ、含まれる Fe 化合物は全て  $\text{Fe}^{3+}$  へと分解された。この  $\text{Fe}^{3+}$  をアスコルビン酸を用いて全て  $\text{Fe}^{2+}$  へと還元した。この水溶液を、硫酸酸性条件下において 0.02242 M  $\text{KMnO}_4$  水溶液を用いて酸化還元滴定したところ、終点に達するまでに 47.22 mL を要した。この鉄鉱石試料中に含まれる Fe の物質量を求めよ。また、用いた鉄鉱石試料中の Fe は全て  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  として存在していたと仮定した場合、この鉄鉱石試料中に含まれる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の重量パーセント濃度を求めよ。計算にあたっては、導出過程を示した上で求めよ。ただし、求める値の有効数字は4桁とし、K、Fe、Mn、Oの原子量は、それぞれ 39.10、55.85、54.94、16.00 とする。
- (3) 次の反応の平衡定数を、標準電極電位( $E^\ominus$ )より導出過程を示した上で求めよ。



ただし、各イオンの半反応式と標準電極電位は、以下に示す。また、求める値の有効数字は3桁とする。



- (4) 以下の文章の  から  に当てはまる適切な語句もしくは式を解答欄に記入せよ。

緩衝溶液の pH は、一般にイオン強度に依存して変化する。例えば酢酸緩衝液は、酢酸と酢酸ナトリウムの濃度比率が 1 対 1 になるように混合して調製するが、その実効濃度すなわち活量によって酢酸緩衝液の pH はわずかに変化する。この現象を酢酸の化学平衡式  と酸解離定数  $K_a =$  、酢酸イオンの活量係数  $\gamma_{\text{A}^-}$  を用いて考えると、 $\text{pH} =$   と記述できる。ただし、酢酸緩衝液中の酢酸イオン、酢酸、水素イオン、水酸化物イオンの濃度は、それぞれ  $[\text{A}^-]$ 、 $[\text{HA}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$  とする。酢酸緩衝液のイオン強度が大きくなると酢酸イオンの活量係数  $\gamma_{\text{A}^-}$  は  ため、上式より酢酸緩衝液のイオン強度が大きくなると pH は 。

令和6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

(13枚の8枚目)

分析化学

受験番号

解答欄

(1)		
(2)	<p style="text-align: right;"><u>Fe の物質質量</u> <span style="float: right;">mol</span></p> <p style="text-align: right;"><u>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の重量パーセント濃度</u> <span style="float: right;">%</span></p>	
(3)	<p style="text-align: center;">平衡定数</p>	
(4)	ア	
	イ	
	ウ	
	エ	
	オ	



令和6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

(13枚の9枚目)

分析化学

受験番号

2. 次の文章を読み、問に答えよ。解答は解答欄に記入せよ。導出の過程も示せ。(33点)

インスタントコーヒーに含まれるカフェインの濃度を、紫外吸収分光法(UV)、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、キャピラリーゾーン電気泳動法(CZE)で測定した。HPLCとCZEでは、紫外吸収検出器を用いた。図1に、カフェイン(分子量194.2)の構造と $1.00 \times 10^{-4}$  M溶液の吸収スペクトルを示す。まず、カフェイン標準試料について、得られた結果を、図2(a)~(c)に示す。次に、飲用のインスタントコーヒーを表1に示す希釈倍率で希釈し、標準試料と同じ条件で測定した。測定結果を表1に示す。また、図3(a)、(b)はそれぞれ、HPLCで測定した、50倍希釈インスタントコーヒー実試料、 $6.00 \times 10^{-5}$  Mカフェイン標準試料のクロマトグラムである。

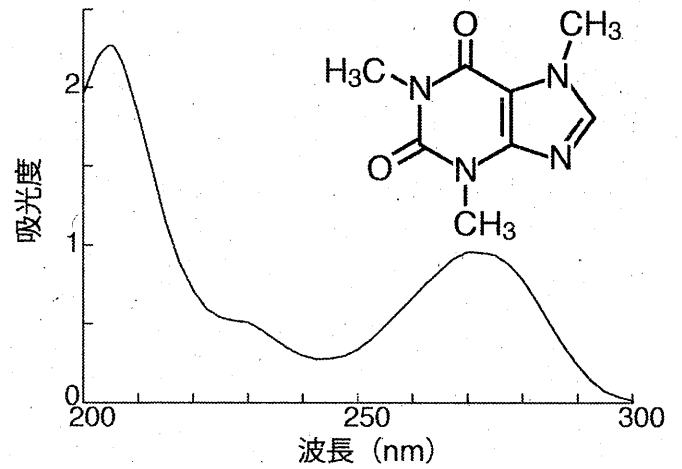


図1 カフェインの構造と $1.00 \times 10^{-4}$  M溶液の吸収スペクトル

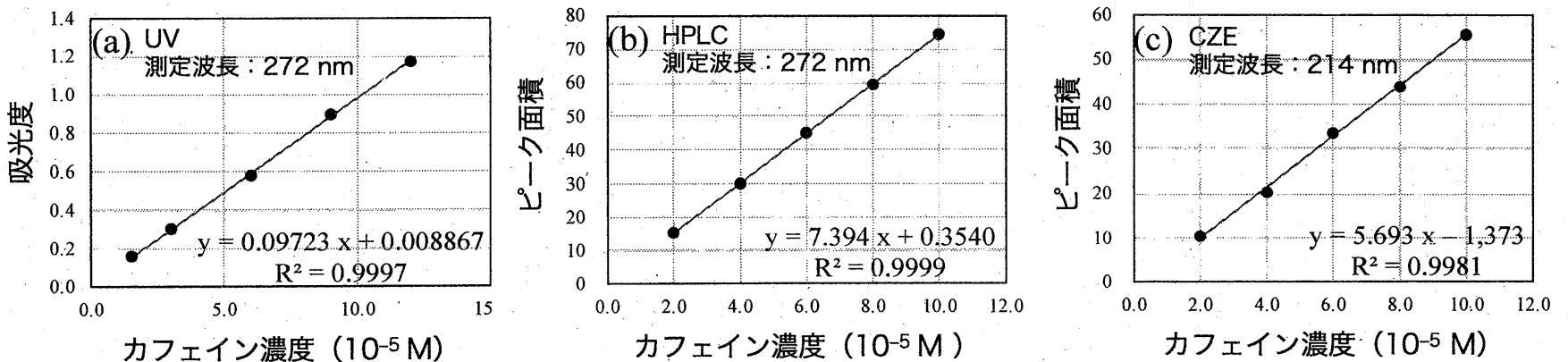


図2 標準試料の測定結果

表1 実試料の測定結果

	希釈倍率	実資料信号 (吸光度またはピーク面積)
UV	100	1.093
HPLC	50	36.72
CZE	4	326.5

(1) 波長272 nmでの $1.00 \times 10^{-4}$  Mカフェイン溶液の吸光度が0.9577の時、波長272 nmにおけるカフェイン分子のモル吸光係数を求めよ。ただし、吸光度は光路長1.00 cmのセルを用いて測定した。解答には単位も記入せよ。

(2) 表1および図2の測定結果を用いて、上記3種の分析方法で測定されたインスタントコーヒー実試料の重量濃度(mg/L)をそれぞれ求めよ。グラフの濃度単位に注意し、計算には、図中の検量線の近似式を用いること。なお、濃度は有効数字3桁で答えよ。

(問題は次頁へ続く)

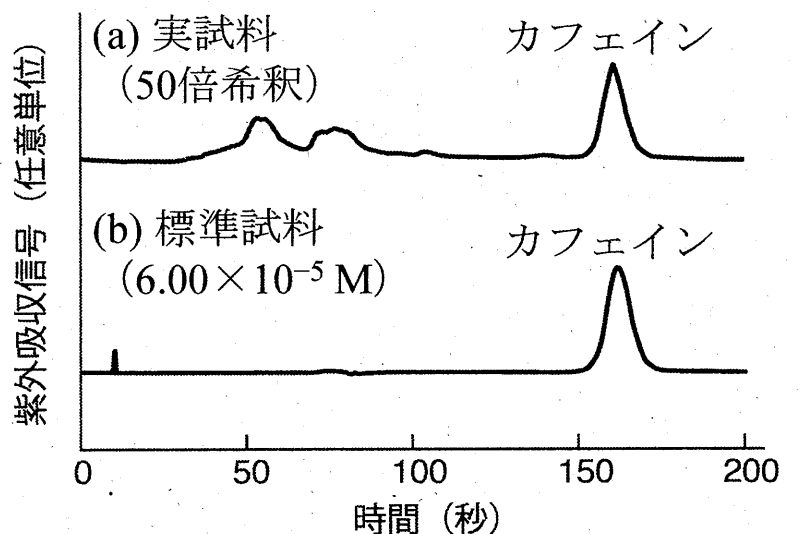


図3 クロマトグラム

**令和6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**

(13枚の10枚目)

分析化学

受験番号

- (3) 本実験で、上記3種の分析方法で測定した結果、ある方法では正確なカフェイン濃度が測定できなかった。その分析方法を答えよ。また、その理由を、本測定で得られた結果の中から読み取れる根拠を用いて答えよ。
- (4) 図3(b)において、カフェインのピークの保持時間は160s、ペースライン幅は13.8sであった。これより、測定に用いたカラムのカフェインピークに対する理論段数を求めよ。
- (5) CZEに関する以下の文章について、(ア)～(エ)に当てはまる語句を答えよ。

CZEにおける理論段数は、試料の電気泳動移動度と **(ア)** に比例して増加する。従って、分離度は **(ア)** の **(イ)** 乗に比例して増加する。また、キャピラリー中では、**(ウ)** が発生し、これにより、試料はすべて **(エ)** 極の方向へ流れる。

- (6) 本実験の実試料測定において、HPLCでは50倍希釈、CZEでは4倍希釈した試料を用いた。このように、同じ紫外吸収検出器を用いた場合でも一般的に、CZEのほうがHPLCよりも、同等の信号強度を得るために高い試料濃度を必要とする。その理由を答えよ。

解答欄

(1)	導出過程		解答 (数値)
			解答 (単位)
(2)	導出過程		
	UV  mg/L	HPLC  mg/L	CZE  mg/L
(3)	測定方法	理由	

令和6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

(13枚の11枚目)

分析化学

受験番号

解答欄 (続き)

(4)	導出過程			解答
(5)	(ア)		(イ)	
	(ウ)		(エ)	
(6)				

令和6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

(13枚の12枚目)

分析化学

受験番号

3. 次の問に答えよ。解答は次頁の解答欄に記入せよ。なおH、C、N、Oの原子量は、それぞれ、1、12、14、16とする。(33点)
- (1) 質量分析法に関する以下の記述のうち、正しいものをすべて記号で答えよ。
- (ア) 電子衝撃イオン化法は、固体の生体高分子のイオン化に適している。
  - (イ) エレクトロスプレーイオン化法は、大気圧イオン化法的一种である。
  - (ウ) 二重収束型質量分析計は、強い均一な磁場を有する質量分離室を、直列に2つ組み合わせた装置で、質量が1/1000の単位まで測定できる。
  - (エ) 飛行時間型の質量分離では、飛行時間と  $m/z$  の関係が複雑で一般式が得られないので、質量既知の標準試料を測定して校正しなければならない。
  - (オ) 塩素は、整数で表した質量の値が、35と37のものがほぼ3:1で存在する。塩素を2個含む質量Mの試料では、 $m/z$  がM、M+2、M+4のピークが強度比約9:6:1で現れる。
  - (カ) 試料の重水素標識体を内標準物質に用いることで、正確な定量分析が可能になる。
  - (キ) 機器の分解能が5000のとき、 $m/z$  500.1と500.05の2つのピークを、ピーク高さの10%の点まで分離して検出することができる。

- (2) 電子衝撃イオン化を用いた質量分析法により、図1のマススペクトルを得た。この化合物は、①ペンタナール(バレルアルデヒド)、②2-ペンタノン(メチルプロピルケトン)、③3-ペンタノン(ジエチルケトン)、④1,4-ジエチレンジアミン(ピペラジン)のいずれかである。

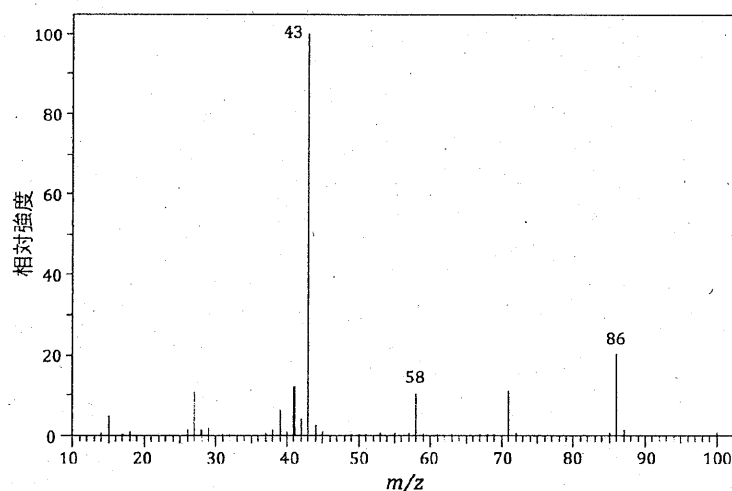


図1 マススペクトル (出典: AIST SDBS No. 2673)

- (ア) 図1では、 $m/z$  86のピークが最高質量であった。このピークの名称を答えよ。
- (イ) 図1は、①から④のうち、どの化合物のマススペクトルか番号で答えよ。
- (ウ) (イ)の根拠として適切なフラグメントイオンを1つ選び、 $m/z$ および構造式で答えよ。
- (エ) (イ)に基づいて、 $m/z$  58のピークに対応するフラグメントイオンの構造式を示せ。
- (3) ある2原子分子Mは、有機溶媒中で芳香族炭化水素Ahと可逆的に反応して、332 nmに極大吸収を持つ分子錯体M·Ahを生成する。一方、MとAhはこの波長に光吸収を示さない。いま、遊離のMとAhの濃度をそれぞれ[M]と[Ah]、それらの全濃度をそれぞれ[M]<sub>T</sub>と[Ah]<sub>T</sub>で表す。M·Ahについては、濃度[M·Ah]、安定度定数K、波長332 nmにおけるモル吸光係数εで表す。なお、濃度はいずれも[mol L<sup>-1</sup>]である。

**令和6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**

(13枚の13枚目)

分析化学	受験番号	
------	------	--

- (ア) 上記の反応の反応式を書き、 $K$ を化学種の濃度を使って表せ。
- (イ) 332 nmにおけるM·Ahの吸光度  $A$ を、光路長1 cmのセルで測定して、ベール-ランベルトの法則が成り立っていることを確認した。次に、 $[M]_T \ll [Ah]_T$ の条件を保ったまま、 $[M]_T$ と $[Ah]_T$ を種々変えて測定した。 $K$ を $[M]_T$ 、 $[Ah]_T$ 、 $A$ 、 $\epsilon$ で表し、一次回帰を利用して $K$ と $\epsilon$ を同時に求める方法を示せ。
- (ウ) M·Ahは蛍光性であった。蛍光強度  $F$ は、蛍光量子収率  $\phi_F$ 、蛍光を観察する溶液の長さ  $l$ 、入射光の強度  $I_0$ 、透過光の強度  $I_t$ として  $F = (I_0 - I_t) \times \phi_F$  で表される。このときの光の吸収も、M·Ah濃度  $c$ として、ベール-ランベルトの法則  $A = -\log(I_t/I_0) = \epsilon lc$  で示される。M·Ahの蛍光は、 $l$ の全領域から均一に発生すると考えて、 $F$ は $c$ に比例することを示せ。なお  $\phi_F$ は一定であり、 $l$ は十分短く、また希薄溶液を仮定して良い。

解答欄

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

令和6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5年8月22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4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6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

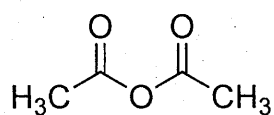
受験番号

1. 以下の各問に答えよ。答えは次頁の解答欄に記入せよ。(30点)

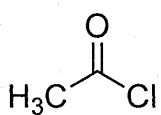
(1) 次に示す4つの化合物について、酸性度の高い順に並べよ。解答は構造式で答えよ。

phenol · ethanol · acetic acid · acetone

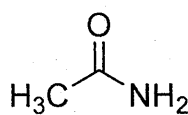
(2) 次のカルボン酸誘導体 **a-d** について、水との反応性が高い順に並べよ。解答は記号で答えよ。



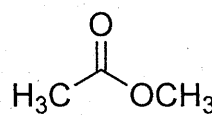
**a**



**b**

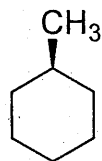


**c**

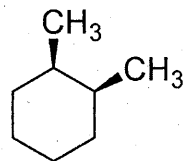


**d**

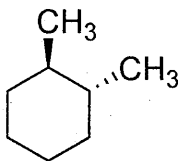
(3) 次の化合物 **a-g** のうち、①鏡像異性体 (エナンチオマー) をもつ化合物、②メソ化合物、③キラル中心をもたない化合物をそれぞれすべて選び、記号で答えよ。



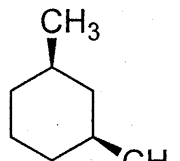
**a**



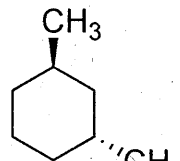
**b**



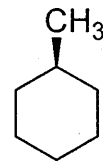
**c**



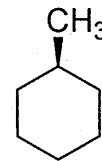
**d**



**e**



**f**

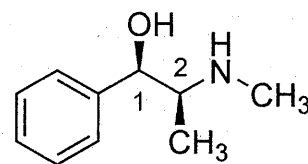


**g**

(4) 次の文章は、有機ハロゲン化物の性質に関する記述である。文章中の空欄 (ア) ~ (オ) に当てはまる適切な語句を答えよ。

ハロメタン ( $\text{CH}_3\text{X}$ ) における炭素-ハロゲン ( $\text{C-X}$ ) 結合の長さは、F, Cl, Br, I の順に (ア) なり、それに伴って結合解離エネルギーは (イ) なる。また沸点は、F, Cl, Br, I の順に (ウ) なる。(エ) 試薬との  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応に対する反応性は、F, Cl, Br, I の順に (オ) なる。

(5) 右に示す化合物は、医薬品として用いられるエフェドリンである。各キラル中心に *R*, *S* 立体配置を帰属せよ。また、C1-C2 結合軸周りに回転させたとき、最も安定と考えられる立体配座を Newman 投影式で答えよ。



エフェドリン

(6) 分子式  $\text{C}_3\text{H}_4$  および  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  で表される2つの化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$  中) を測定したところ、いずれの化合物も化学的に非等価な水素原子を2種類もつことがわかった。この実験結果を満たす化合物をそれぞれ一例ずつ挙げ、構造式を答えよ。

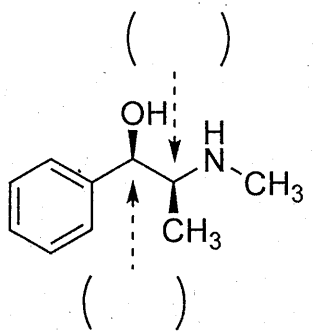
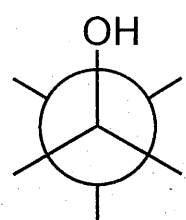
令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の2枚目)

有機化学

受験番号

解答欄

(1)	(高) > > > (低)		
(2)	(高) > > > (低)	水との反応性	
(3)	①鏡像異性体をもつ化合物	②メソ化合物	③キラル中心をもたない化合物
(4)	ア	イ	ウ
	エ		オ
(5)	<p>R, S 配置</p> 	<p>Newman 投影式</p> 	
(6)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> 構造式	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O 構造式	



令和6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

2. 次の反応式の空欄を埋めよ。ただし、(8 a)、(8 b) は主生成物の立体化学まで答えること。(20点)

(1) CC(C)=C  $\xrightarrow{\text{HCl}}$  (1)

(2) C1=CCCCC1C#N  $\xrightarrow{\text{Pd/H}_2}$  (2)

(3) CCC(=O)C  $\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{HC}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+}$  (3)

(4) c1ccccc1C#N  $\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$  (4 a)  $\xrightarrow[\text{KOH}]{\text{H}_2\text{NNH}_2}$  (4 b)

(5) C1CCCCC1C#C  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{HgSO}_4}$  (5)

(6) CC1CCCC(O)C1  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}]{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  (6 a)  $\xrightarrow[\text{H}^+\text{触媒}]{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$  (6 b)

(7) C1CCCC1=O  $\xrightarrow{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2^-}$  (7)

(8) C[C@H](Cl)CO  $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}}$  (8 a)  $\xrightarrow{\text{HCl}}$  (8 b)

(9) C=CC=C + C=C  $\xrightarrow{200^\circ\text{C}}$  (9)

(10) CC(=O)Oc1ccccc1 + CC(=O)OC  $\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+}$  (10)

令和6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

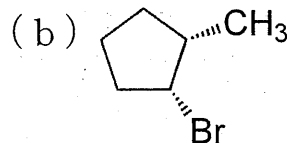
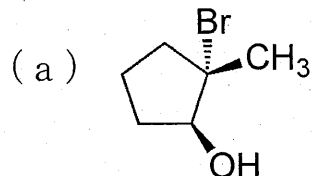
(9枚の4枚目)

有機化学

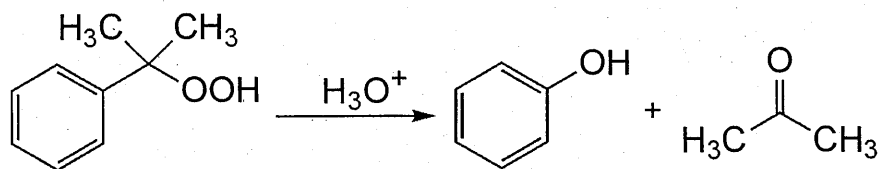
受験番号

3. 以下の各問に答えよ。答えは解答欄に記入せよ。(15点)

(1) 1-メチルシクロペンテンを出発原料として用い、以下の化合物 (a) および (b) を多段階で合成する方法を答えよ。ただし、各段階の反応の生成物と反応に使用する反応剤を示すこと。



(2) フェノールはクメンヒドロペルオキシドを酸処理することによって得られる。この反応は、クメンヒドロペルオキシドの酸素へのプロトン化によってオキシニウムイオンが生じ、炭素から酸素へのフェニル基の転位と脱水が同時に起こることで進行する。次に水分子が付加した後、生成する中間体がフェノールとアセトンに分解する。この反応機構を電子対の動きを示す曲がった矢印を用いて答えよ。



解答欄

(1)	(a)	
	(b)	
(2)		

令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験

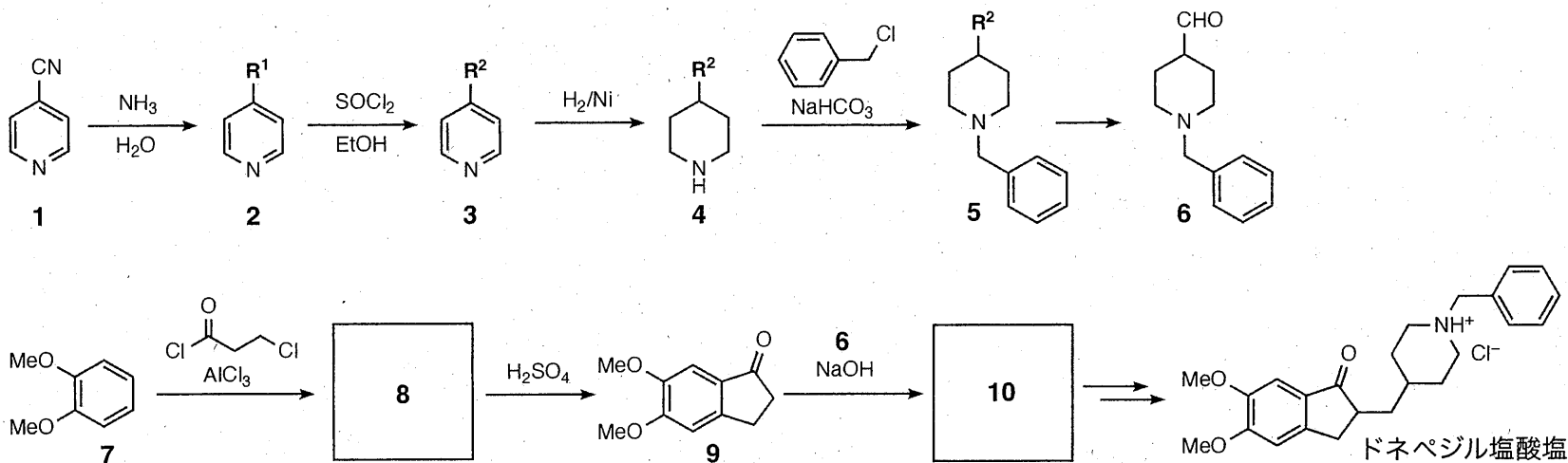
機能物質化学系科目試験問題

(9枚の5枚目)

有機化学

受験番号

4. ドネペジル塩酸塩 (アリセプト) はアルツハイマー型認知症の進行抑制剤であり、次の2つの合成スキームにより合成される。この合成について以下の間に答えよ。答えは次頁の解答欄に記入せよ。(35点)



- 化合物 **6** の合成スキームにおける置換基 **R<sup>1</sup>** および **R<sup>2</sup>** を答えよ。
- 化合物 **4** から化合物 **5** の反応は求核置換反応である。S<sub>N</sub>1、S<sub>N</sub>2 どちらの反応であるか、答えよ。
- 化合物 **4** から化合物 **5** の求核置換反応の様式において、極性のプロトン性溶媒と極性の非プロトン性溶媒では、どちらの反応速度が速いか、反応速度が速い方の溶媒とその理由を答えよ。
- 化合物 **6** は化合物 **5** のヒドリド還元で合成される。水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>)、水素化アルミニウムリチウム (LiAlH<sub>4</sub>)、水素化ジイソブチルアルミニウムリチウム (DIBALH) をヒドリド還元剤として用いた場合、置換基 **R<sup>2</sup>** が変換されて得られる官能基の名称を答えよ。ただし、還元反応が起こらない場合もあるので、その場合は起こらないと答えること。
- 化合物 **7** から化合物 **8** を合成する反応ではカルボン酸塩化物の反応が優先して起こる。この反応の名称を答えよ。また、反応の位置選択性について説明し、化合物 **8** の構造を答えよ。
- 化合物 **6** と化合物 **9** の反応により化合物 **10** が合成される。この反応機構と化合物 **10** の構造を答えよ。反応機構は電子対の動きを示す曲がった矢印を用いて答えること。ただし、化合物 **6** の構造において、ホルミル基 (-CHO) 以外は R を使い、省略して記載してもよい。

令和6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)	R <sup>1</sup> :	R <sup>2</sup> :	
(2)			
(3)	溶媒の種類		
	理由		
(4)	NaBH <sub>4</sub>	LiAlH <sub>4</sub>	DIBAH
(5)	反応の名称		
	反応の位置選択性		
	化合物 8 の構造		
(6)	反応機構		化合物 10 の構造

令和6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・反応に関する以下の問に答えよ。答えは解答欄に記入せよ。(20点)

(1) 図1は、三つの異なる重合反応において得られる生成物の平均分子量と反応率の関係である。図1中のa、b、cに対応する反応の一般名称をそれぞれ答えよ。

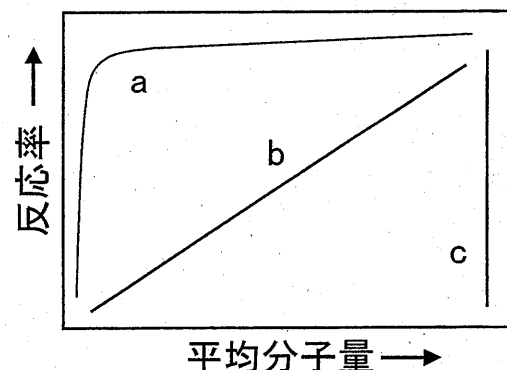


図1 生成物の平均分子量と反応率の関係

(2) ラジカル重合における開始反応速度  $R_i$  は、開始剤濃度  $[I]$ 、開始反応の速度定数  $k_d$ 、開始剤効率  $f$  を用いて、

(ア) と表される。成長反応速度  $R_p$  は、成長ラジカルの濃度  $[P\cdot]$ 、モノマー濃度  $[M]$ 、成長反応の速度定数  $k_p$  を用いて、

(イ) と表される。停止反応速度  $R_t$  は、

$[P\cdot]$ 、停止反応の速度定数  $k_t$  を用いて (ウ) と表される。(エ) 近似では  $R_i = R_t$  が成り立つため、 $R_p$  は  $[I]$  と  $[M]$  を用いて (オ) と表される。(ア) ~ (オ) に入る適切な語句あるいは数式を答えよ。なお、連鎖移動反応は無視してよい。

(3) スチレンのアニオン重合を試薬①~③を用いて停止した場合に得られる高分子の末端構造が分かるように、解答欄の□に記入して完成させよ。

- ① メタノール
- ② 二酸化炭素 (次いで弱酸水溶液を添加)
- ③ 臭化ベンジル

解答欄

(1)	a 重合	b 重合	c 重合
(2)	ア $R_i =$	イ $R_p =$	ウ $R_t =$
	エ	オ $R_p =$	
(3)	① 	② 	③ 

**令和6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. ポリメタクリル酸メチル (PMMA) をアニオン重合で合成した。以下の間に答えよ。答えは解答欄に記入せよ。(10点)

- (1) 排除体積クロマトグラフィーで測定した数平均分子量は 1,000,000、重量平均分子量は 1,060,000 であった。分子量分布指標を求めよ。
- (2) 核磁気共鳴分光測定に基づき評価したラセモダイアド分率は 73% であった。この PMMA のタクチシチーを答えよ。
- (3) この PMMA の両端間距離 ( $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ ) と回転半径 ( $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ ) を求めよ。ただし、繰返し単位に対応する間隔は 0.25 nm とし、特性比は 10 とする。
- (4) この PMMA 一本が占める空間の体積 ( $V$ ) を求めよ。また、その質量 ( $w$ ) を求めよ。
- (5) 上述で求めた  $w$  を  $V$  で除すると次元は  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  となり、密度の単位と等しくなる。一方、PMMA の密度は常温・常圧で  $1.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  程度であり、上述で求めた ( $w/V$ ) 値よりも著しく大きい。その理由を 30 字程度で述べよ。

解答欄

(1)	(2)	(3) $\langle R^2 \rangle^{1/2} =$ nm, $\langle S^2 \rangle^{1/2} =$ nm
(4) $V =$		$w =$
(5)		

3. ポリエチレンの結晶構造に関する以下の記述を読み、(ア) ~ (オ) に入る適切な語句、数式、記号を解答欄に記入せよ。(5点)

高温のポリエチレン希薄溶液を冷却すると (ア) が得られる。一方、熔融ポリエチレンを冷却すると、(イ) 晶が得られる。ポリエチレン結晶格子中において分子鎖は (ウ) 軸方向にある。X線回折に基づき一軸配向ポリエチレンの結晶構造が評価できる。面間隔  $d$  は X 線の波長を  $\lambda$ 、試料への視射角を  $\theta$  とすると (エ) で与えられる。この式を (オ) の式という。

解答欄

ア	イ	ウ	エ	オ
---	---	---	---	---

令和6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

4. 高分子物性に関する以下の問に答えよ。答えは解答欄に記入せよ。(15点)

(1) 高分子の粘弾性は、ばね(弾性率  $E$ ) とダッシュポット(粘度  $\eta$ ) を用いた力学モデルで表現される。Voigt 模型に一定応力を長時間印加した際に、ひずみは時間に対してどのように変化するかを図示せよ。また、理想弾性体の挙動に対して、ひずみが遅れて生じる程度を表す  $\eta/E$  を何と呼ぶか名称を答えよ。さらに、 $E$  の値が大きくなった場合、ひずみの最大変化量はどのように変化するか答えよ。

(2) 図1は無定形高分子であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)の動的貯蔵弾性率( $E'$ )の温度依存性である。これについて記述した以下の文章中の(ア)~(オ)に入る適切な語句を答えよ。

温度上昇に伴って、 $E'$ の値はガラス状域、転移域、および流動域で低下する。これらの低下は、ガラス状域では(ア)運動、転移域では(イ)運動、流動域では主鎖の(ウ)と相関がある。また、ゴム状域では、主鎖の(エ)により、一定の値を示す。さらに、流動が開始する温度は、PMMAの(オ)と相関がある。

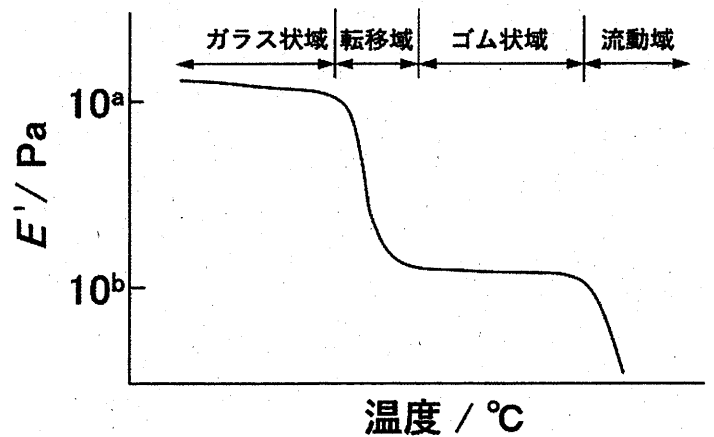


図1 PMMAの $E'$ の温度依存性

(3) 図1の縦軸の指数aおよびbにあてはまる数値を答えよ。

解答欄

	ひずみの時間変化	$\eta/E$ の名称	ひずみの最大変化量
(1)			
(2)	ア	イ	ウ
	エ	オ	
(3)	a	b	

令和6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

「科学英語」

令和5年8月22日(火)

13:00～14:30 (90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3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6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

(6枚の1枚目)

科学英語

受験番号

1. 次の間に答えよ。(30点)

(1) 次の文を英語に直しなさい。

(a) アボガドロの原理は、一般に「同じ温度と圧力、体積の気体は、含まれる分子の数も同じ」と表現される。

--

(b) 高分子は、ポリマー鎖の形状、長さやサイズ決定、理想溶液からの大きなズレなど、特有の現象を引き起こす。

--

(2) 次の日本語を英語に翻訳せよ。

a	連鎖反応	
b	凝縮	
c	液晶	
d	非局在化電子	
e	拡散	
f	蒸留	
g	有機金属化合物	
h	腐食	
i	溶解度	
j	原子価結合法	

令和6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

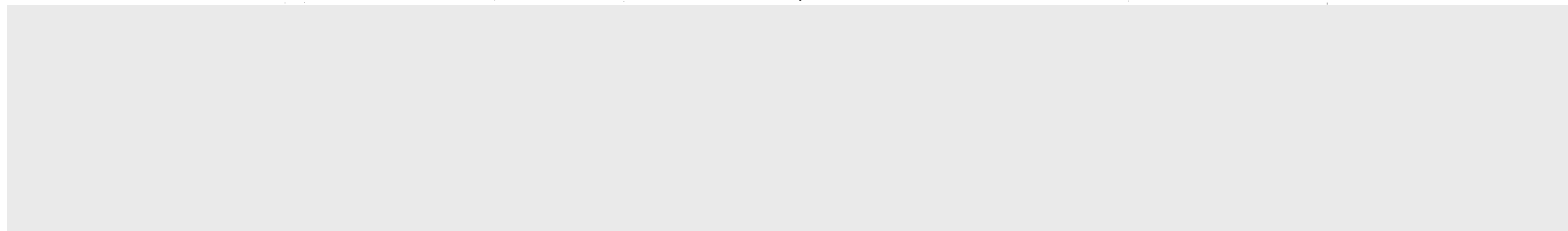
(6枚の2枚目)

科学英語

受験番号

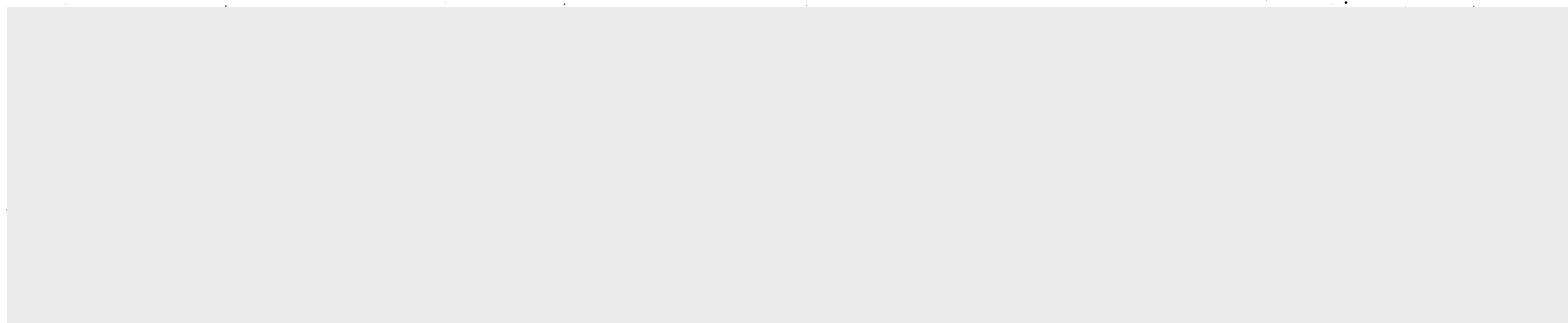
2. 以下の(a) 質量スペクトル、(b) 固体表面、(c) 電子スピン共鳴に関する文章を読み、空欄(1)~(15)にあてはまる語を解答欄に記入せよ。(30点)

(a)



(1)		(2)	
(3)		(4)	

(b)



(5)		(6)	
(7)		(8)	
(9)		(10)	

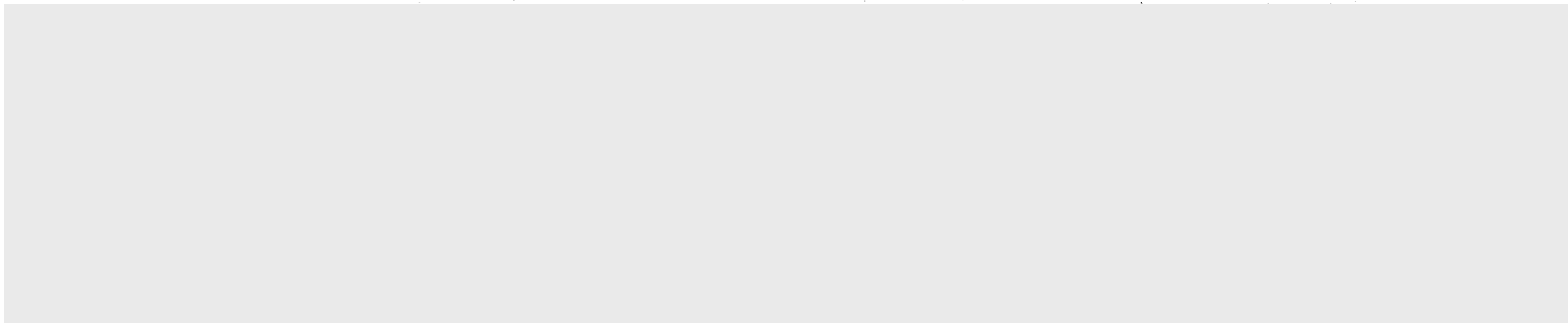
令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(6枚の3枚目)

科学英語

受験番号

(c)



(11)		(12)	
(13)		(14)	
(15)		/	

出典 Peter Atkins and Julio de Paula,  
Physical Chemistry, 8th Edition, Pearson 一部改編

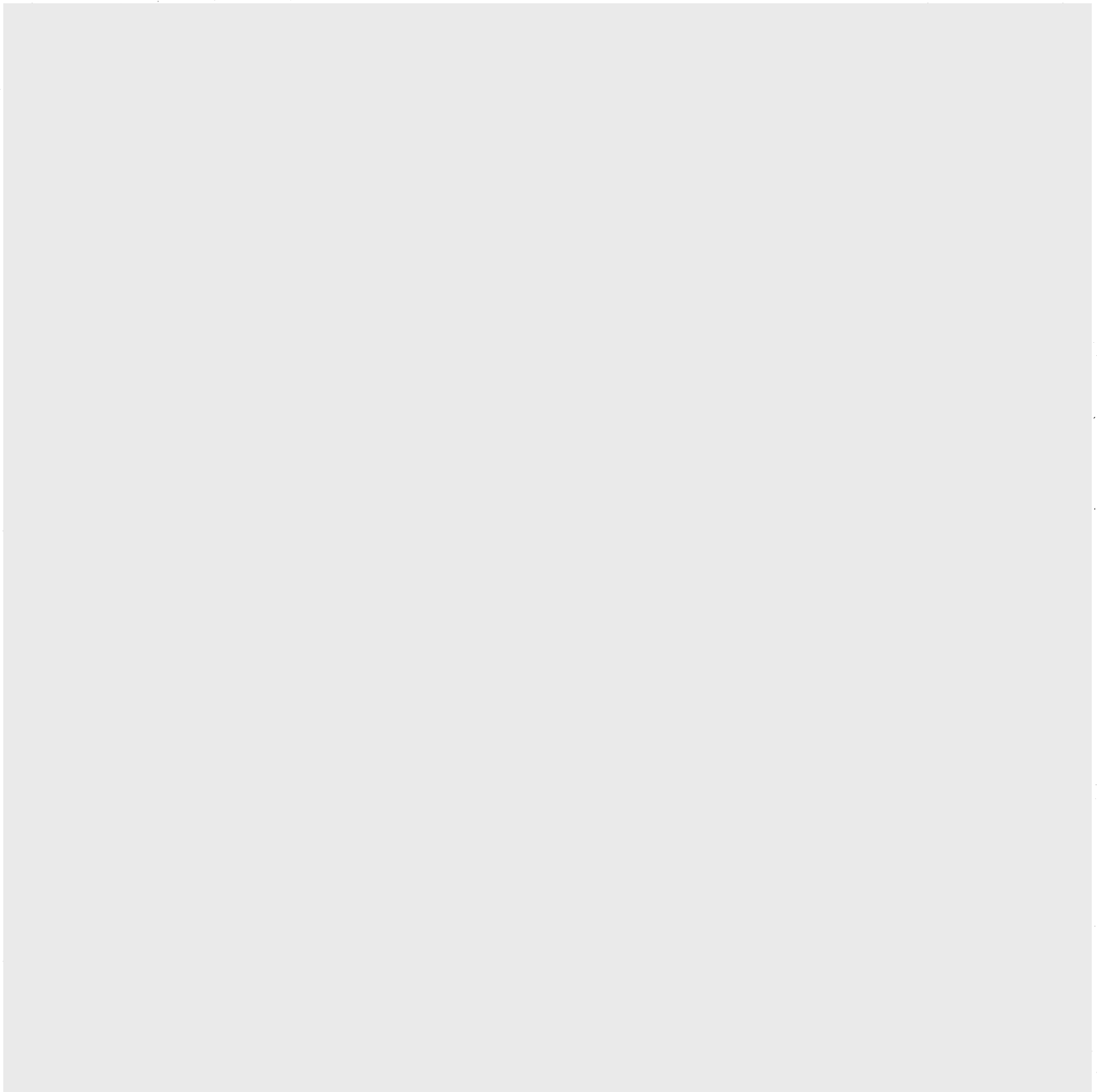
令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(6枚の4枚目)

科学英語

受験番号

3. 以下の文章は ChatGPT に関する解説記事である。文章を読み、以下の設問に答えよ。  
(40点)

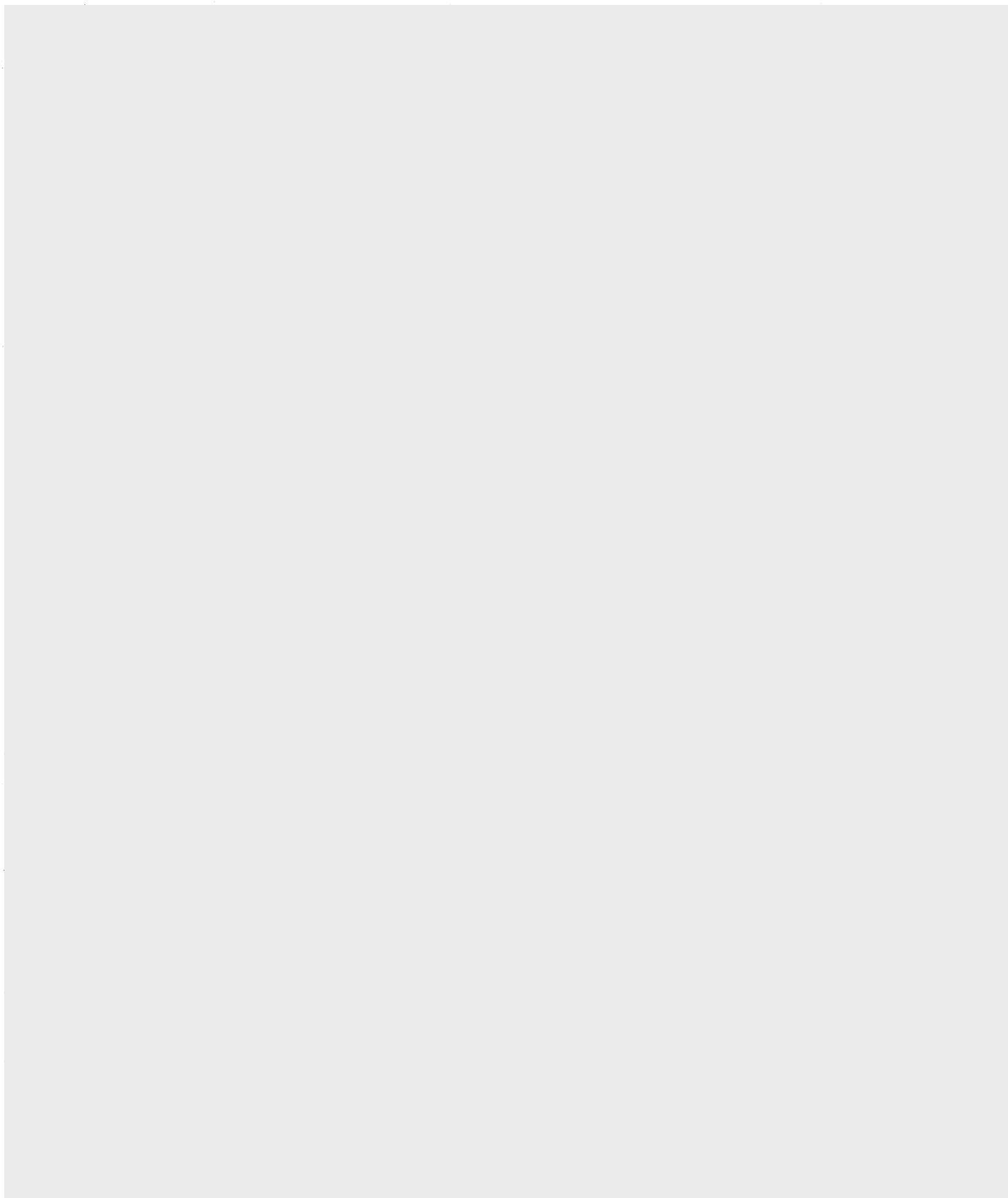


令和6年度大学院工学府修士課程応用化学専攻入学試験  
機能物質化学系科目試験問題

(6枚の5枚目)

科学英語

受験番号



令和6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

(6枚の6枚目)

科学英語

受験番号

(1) 本文中の下線の単語を訳せ。

- ① subscription
- ② responsible
- ③ perquisite
- ④ architecture
- ⑤ reinforcement
- ⑥ index

- ⑦ excessively verbose
- ⑧ mundane
- ⑨ eliminate
- ⑩ designation
- ⑪ polite
- ⑫ metaphor

(2) 本文中の下線部の文章を訳せ。

( )

( )

( )

(3) 人間が書いた文章と ChatGPT が書いた文章を区別するためのポイントについて説明せよ。

(4) 本文中に記載されている ChatGPT の限界について簡潔に説明せよ。