

平成27年度名古屋大学大学院工学研究科

化学・生物工学専攻応用化学分野

博士課程（前期課程）入学試験問題

専門部門

注 意

1. 「物理化学」「有機化学」「無機化学」「分析化学」から出題された7問から4問を選択して解答せよ。下の所定欄に、受験番号並びに選択解答した4問の番号に○印を記入すること。
2. 受験番号は表紙（下の所定欄）も含めてすべての答案用紙に記入すること。
3. 解答は問題用紙に直接記入すること。
4. 各問題に取りかかる前に、それぞれの問題のはじめに記入されている解答上の注意事項をよく読み、それに従って解答すること。
5. 問題・解答冊子は取り外さずに解答を記入し、試験終了後に表紙も含めてすべて提出すること。
6. 使用しなかった答案用紙には大きく斜線を記入すること。
7. 問題冊子とは別に配布する草稿用紙（試験終了後回収する）にも受験番号を記入すること。

課 程	専 攻 ・ 分 野	受 験 番 号
前 期	専攻	
後 期	分野	

選択した問題（選択解答した4問の番号に○印を記入すること。）

1	2	3	4	5	6	7

平成27年度名古屋大学大学院工学研究科

化学・生物工学専攻応用化学分野

博士課程（後期課程）入学試験問題

専門部門

注 意

1. 「物理化学」「有機化学」「無機化学」「分析化学」から出題された7問から2問を選択して解答せよ。下の所定欄に、受験番号並びに選択解答した2問の番号に○印を記入すること。
2. 受験番号は表紙（下の所定欄）のみならず、すべての問題・解答用紙に記入すること。
3. 解答は問題用紙内の解答欄に直接記入すること。
4. 各問題に取りかかる前に、それぞれの問題のはじめに記入されている解答上の注意事項をよく読み、それに従って解答すること。
5. 問題冊子は取り外さずに解答を記入し、試験終了後に表紙も含めてすべて提出すること。
6. 解答しなかった問題用紙には大きく斜線を記入すること。
7. 問題冊子とは別に配布する草稿用紙（試験終了後回収する）にも受験番号を記入すること。

課 程	専 攻 ・ 分 野	受 験 番 号
前 期	専攻	
後 期	分野	

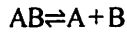
選択した問題（選択解答した2問の番号に○印を記入すること。）

1	2	3	4	5	6	7

専 門	1	(1/2)	受験番号	平成27年度大学院入試
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科

問1

ギブズエネルギーを G 、エンタルピーを H 、温度を T 、気体定数を R として、次の仮想的な気体 AB の解離反応を考える。



解離により生成した A および B も気体である。 AB 、 A 、 B を理想気体として次の問いに答えよ。

- 解離度を α とすると、 AB および A 、 B の割合は、それぞれ $1-\alpha$ および α 、 α となる。 AB 、 A 、 B のモル分率を x_{AB} 、 x_A 、 x_B とし、それぞれ α を用いて示せ。つぎに、熱力学的平衡定数 K を解離度 α および全圧 p で示し、導出過程も記せ。
- 550 K、 $p=2.0$ bar (1 bar = 10^5 Pa) のとき、 AB の20%が解離した ($\alpha=0.20$)。 K の値を求めよ。また、このときの標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を求めよ。必要であれば、 $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\log_e(48.0)=3.87$ 、 $\log_e(0.333)=-1.10$ 、 $\log_e(0.0833)=-2.49$ を使用し、解答は有効数字2桁で答えよ。
- p が増加するにつれて α はどのように変化するか述べよ。また、理由を説明せよ。
- ギブズ-ヘルムホルツの式は、定圧下、

$$\frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad \dots \text{式①}$$

で記述される。これを使用して、熱力学的平衡定数 K の温度依存性が、

$$\frac{d(\log_e K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \dots \text{式②}$$

となることを示せ。ただし、 $\Delta_r H^\circ$ を標準反応エンタルピーとする。

- AB および A 、 B の標準生成エンタルピーは、それぞれ、 -380 kJ mol^{-1} および -290 kJ mol^{-1} 、 0 kJ mol^{-1} であった。 T が増加する場合、 α はどうなるか述べよ。また、(4)の式②を使って理由を説明せよ。

【解答欄】

(1)	$x_{AB} =$, $x_A =$, $x_B =$	(4)	
	(導出過程)		
(2)	$K =$	(5)	α は、
(3)	α は、 説明：		説明：

専門	1	(2/2)	受験番号	平成27年度大学院入試
				答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問2 白金(Pt)固体表面へLangmuirの吸着等温式に従って吸着する気相分子を考える。以下の問いに答えよ。

- (1) 一酸化炭素(CO)の吸着では、表面Pt1原子に1分子のCOが吸着する。COの分圧を P 、Pt表面のCOが吸着可能な全サイト数を N 、被覆率(吸着サイトのうちCOが吸着したサイトの割合)を θ 、吸着と脱離の速度定数をそれぞれ k_a 、 k_d とする。与えられた記号を用いて吸着速度 $d\theta/dt$ 、脱離速度 $-d\theta/dt$ をそれぞれ k_a 、 k_d を用いて記せ。ただし、COどうしの相互作用はないものとする。
- (2) 吸着平衡(吸着速度と脱離速度が等しい状態)において、(1)のときの θ を P および平衡定数 $K(=k_a/k_d)$ で表す式を誘導せよ。
- (3) Pt表面では水素分子(H_2)が2個の水素原子(H)に解離して、表面Pt1原子に1つの水素原子が吸着する。吸着した水素が100%解離するものとして、 θ を P および平衡定数 $K(=k_a/k_d)$ を用いて表せ。式の誘導も書け。
- (4) ある2原子分子AをPt表面に吸着させたところ、表1の結果が得られた。この分子は分子状で吸着しているか、それとも解離吸着しているかを判断し、その根拠を説明せよ。また平衡定数 K を求めよ。

表1 2原子分子Aの分圧 P (単位kPa)と被覆率の関係

P	$1/P$	$P^{1/2}$	$1/P^{1/2}$	P^2	$1/P^2$	θ	$1/\theta$
1.0	1.00	1.00	1.00	1.0	1.00	0.02	41.0
2.0	0.50	1.41	0.71	4.0	0.25	0.05	21.0
4.0	0.25	2.00	0.50	16.0	0.06	0.09	11.0
5.0	0.20	2.24	0.45	25.0	0.04	0.11	9.0
10.0	0.10	3.16	0.32	100.0	0.01	0.20	5.0

解答欄

(1)	吸着速度	脱離速度
(2)		
(3)		
(4)		

専 門	2	(1/3)	受験番号	平成 27 年度大学院入試
				答案用紙
問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問1 x 軸上で $x < 0$ のとき $V(x) = \infty$ 、 $0 \leq x \leq a$ のとき $V(x) = 0$ 、 $x > a$ のとき $V(x) = \infty$ である井戸型ポテンシャルに閉じ込められた質量 m の粒子を考える。このとき、系のハミルトン演算子 \hat{H} 、および状態 n にある粒子の規格化された波動関数 $\psi_n(x)$ は、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (n=1,2,3,\dots, a>0) \quad (\text{式1})$$

と書ける。 \hbar はプランク定数である。次の問いに答えよ。(解答欄は次ページにある。)

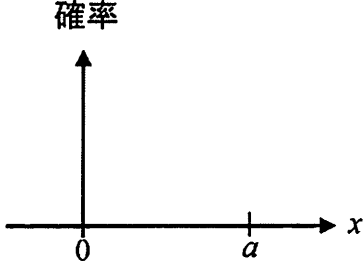
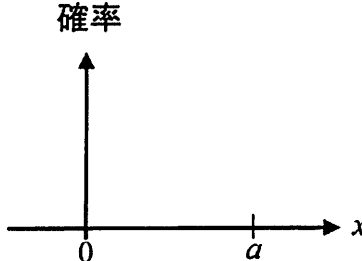
なお、必要であれば次の公式を用いてよい。

$$\int_0^a \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a}{2}, \quad \int_0^a x \sin^2 \frac{n\pi x}{a} dx = \frac{a^2}{4} \quad (\text{式2})$$

- (1) 基底状態における粒子の量子論的な存在確率分布、および古典論的な粒子の存在確率分布を x の関数として模式的に描け。
- (2) 状態 n にある粒子のエネルギー E_n を、 m 、 a 、 \hbar 、 n を用いて表せ。導出過程も示せ。
- (3) 基底状態から第一励起状態への励起エネルギーを m 、 a 、 \hbar を用いて表せ。導出過程も示せ。
また、もし a の長さが半分になると、対応する励起エネルギーは元の何倍になるか。計算過程も示しつつ、答えよ。
- (4) 一次元の井戸型ポテンシャルは、二次元に拡張できる。 y 軸上にも x 軸上と同様のポテンシャル井戸 ($y < 0$ のとき $V(y) = \infty$ 、 $0 \leq y \leq a$ のとき $V(y) = 0$ 、 $y > a$ のとき $V(y) = \infty$) があるとして、二次元井戸型ポテンシャルに閉じ込められた質量 m の粒子の、状態 (n_x, n_y) (ただし、 $n_x = 1, 2, 3, \dots$ 、 $n_y = 1, 2, 3, \dots$) における粒子のエネルギー E_{n_x, n_y} を、 m 、 a 、 \hbar 、 n_x 、 n_y を用いて表せ。
- (5) ポルフィリンは平面型の分子で、窒素原子を含めた環状分子全体で 26 個の π 電子を持つとした時、 π 電子の状態が、一辺 a の正方形の二次元井戸型ポテンシャル中の電子でよく近似できる。このとき、ポルフィリンの最高被占軌道 (HOMO) のエネルギー準位に対応する (n_x, n_y) の組を、その理由とともに、全て示せ。縮退も考慮すること。
- (6) (5) のポルフィリンにおいて、 π 電子の HOMO、最低空軌道 (LUMO) 間のエネルギー差は何 J か。計算過程も示しつつ、有効数字 2 桁で答えよ。 $a = 1.0 \text{ nm}$ とし、必要であれば $\hbar = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ を用いてよい。

専 門	2	(2/3)	受験番号	平成 27 年度大学院入試
				答案用紙
問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問1 解答欄

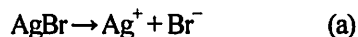
<p>(1)</p> <p>量子論的な 粒子</p> 	<p>古典論的な 粒子</p> 
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	

専 門	2	(3/3)	受験番号	平成27年度大学院入試
				答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

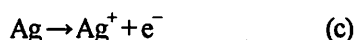
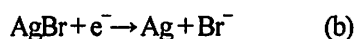
問2

次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

臭化銀の溶解反応は次式で表される。



この反応は、次の2つの電子授受反応から成り立っていると考えられ、両反応をそれぞれカソード反応（還元反応）およびアノード反応（酸化反応）とした電池の標準酸化還元電位を測定することで、臭化銀の飽和濃度を求めることができる。



なお、(b)、(c)の標準酸化還元電位は、それぞれ、 E_1° 、 E_2° ($E_1^\circ < E_2^\circ$) とする。

臭化銀の溶解反応は平衡反応なので、その平衡定数を K とした場合、 Ag^+ 、 Br^- 、 AgBr の活量を、それぞれ、 $a(\text{Ag}^+)$ 、 $a(\text{Br}^-)$ 、 $a(\text{AgBr})$ とすると、 K は次のように表すことができる。

$$K = \boxed{\text{(ア)}} \quad (\text{d})$$

しかし、 AgBr は固体なので、活量は $\boxed{\text{(イ)}}$ として良い。また、 AgBr のような難溶性の塩の場合、平衡定数 K を特に溶解度積と呼び、 K_{sp} と書く。さらに、イオンの濃度は薄いため、その活量係数は1とおける。よって、 Ag^+ 、 Br^- のモル濃度を、それぞれ、 $[\text{Ag}^+]$ 、 $[\text{Br}^-]$ とすると、(d)は次式のようになる。

$$K_{\text{sp}} = \boxed{\text{(ウ)}} \quad (\text{e})$$

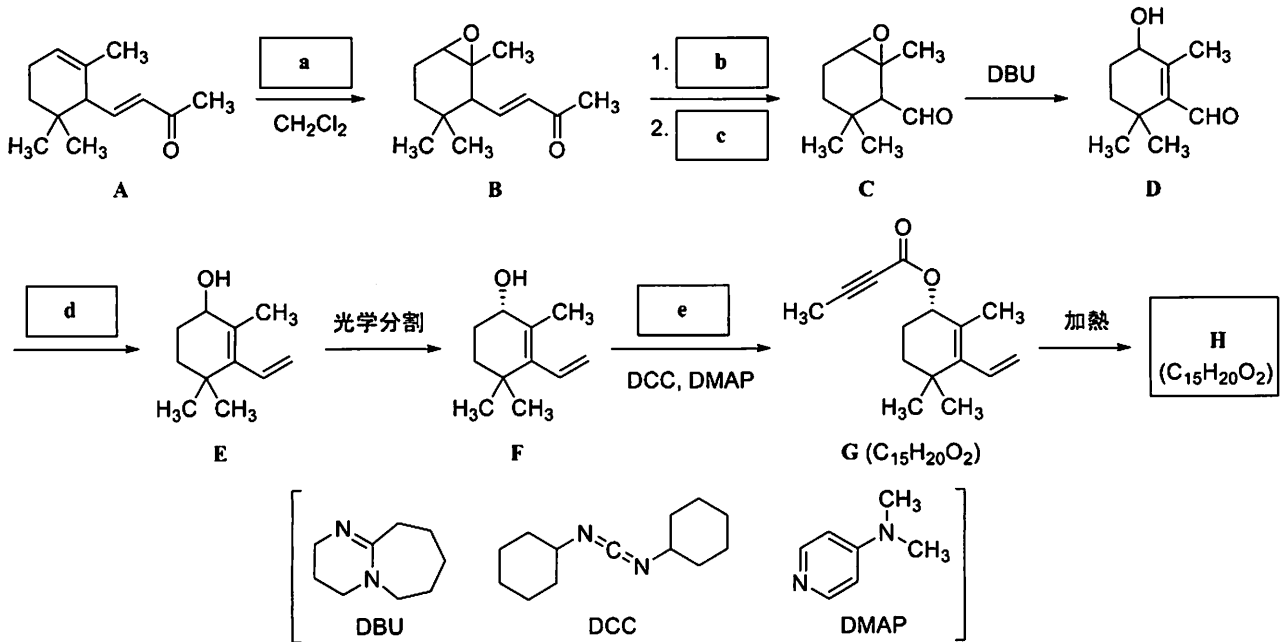
- 空欄 $\boxed{\text{(ア)}}$ ~ $\boxed{\text{(ウ)}}$ に適切な数式や数字を入れよ。
- (a)の反応が進む場合に生じる標準生成ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を(b)、(c)の標準酸化還元電位とファラデー定数 F を用いて表せ。
- 臭化銀の飽和濃度を S (mol dm^{-3}) とした場合、 S を(b)、(c)の標準酸化還元電位、 F 、 R 、 T を用いて表せ。導出過程も記せ。

解答欄

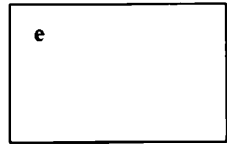
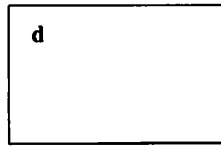
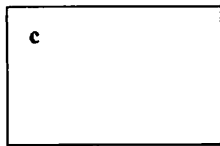
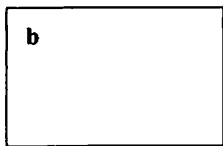
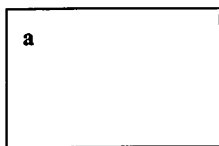
(1)	(ア)	(イ)
	(ウ)	
(2)		
(3)	(導出過程)	(答)

専 門	3	(1/2)	受 験 番 号	平成27年度大学院入試
				答案用紙
			問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問1 以下のスキームについて問い(1)~(4)に答えよ。



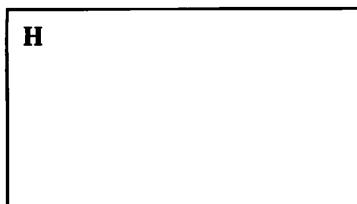
(1) 上のスキームに適切な反応剤 a、b、c、d、e をそれぞれ化学式で記せ。



(2) 上のスキームでは、化合物Aは2つのアルケン部位をもつにも関わらず、一方のみが選択的にエポキシドに変換される。理由を述べよ。

(3) 化合物CからDが生成する反応の反応機構を、曲がった矢印を用いて示せ。

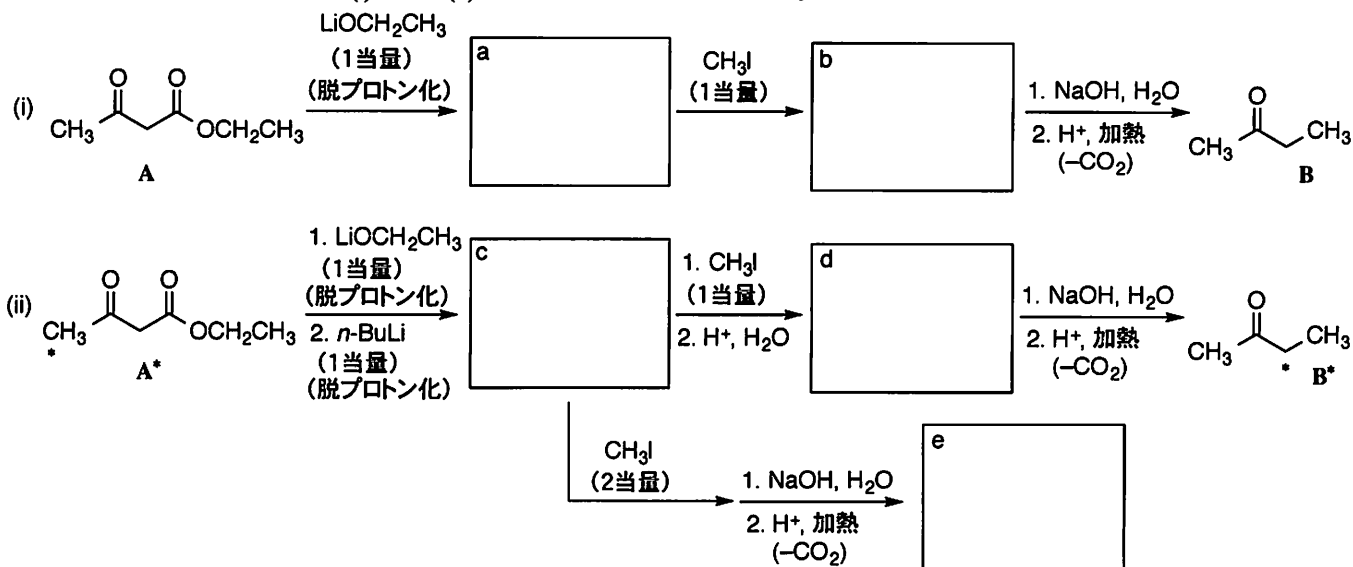
(4) 化合物Hの構造式を立体化学がわかるように記せ。



専 門	3	(2/2)	受 験 番 号	平成 27 年度大学院入試
				答 案 用 紙
問題は 2 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

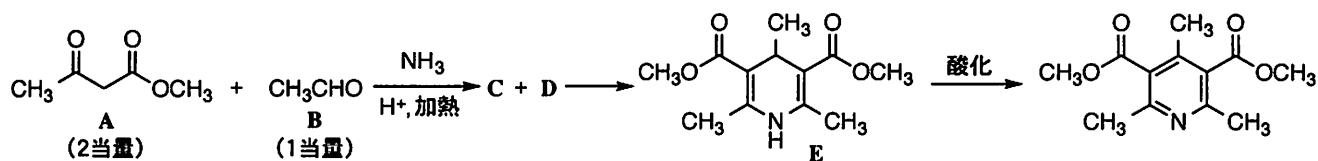
問 2 以下の問いに答えよ。

(1) 下の 2 つの反応スキーム(i)および(ii)について以下の問いに答えよ。



- (a) 反応スキーム(i)の a および b に適切な構造式を記せ。
- (b) 反応スキーム(ii)ではアスタリスク(*)で示した位置に炭素同位体でラベルした出発物 A*を用いると生成物 B*が生じた。これを念頭に c および d に適切な構造式を記し、炭素同位体の位置をアスタリスク(*)で明記せよ。
- (c) 反応スキーム(ii)において、CH₃I を 2 当量加えて反応させた。このとき、脱炭酸後に生成するケトンの構造を e に記し、炭素同位体の位置をアスタリスク(*)で明記せよ。

(2) 下の反応スキームは Hantzsch のピリジン合成と呼ばれるものである。これに関して以下の問いに答えよ。



- (a) NH₃ が塩基としてケトエステル A に作用し、アルデヒド B と反応して縮合生成物 C が生じる。C の構造式を示せ。
- (b) NH₃ がケトエステル A に付加し、脱水によって生じるエナミン D の構造式を示せ。
- (c) エナミン D の互変異性体 F の構造式を示せ。
- (d) C および D からジヒドロピリジン E が生成する反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。

(解答欄)

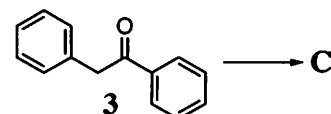
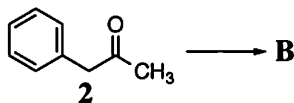
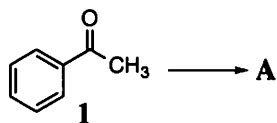
	C の構造	D の構造	F の構造
(a)		(b)	(c)
(d)			

専 門	4	(1/3)	受 験 番 号	平成 27 年度大学院入試
				答 案 用 紙
問題は 3 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問 1 以下の問いに答えよ。

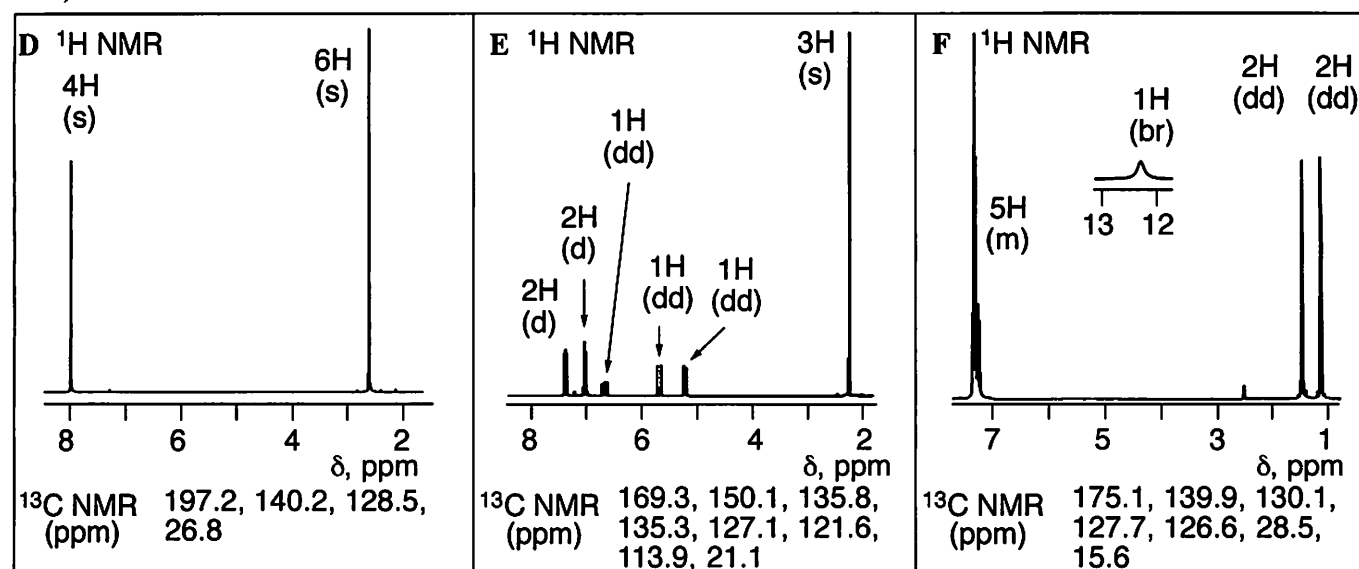
(1) メトキシベンゼン(アニソール)の¹H NMR を測定したところ、メタ位の化学シフトはベンゼンの化学シフトと同程度であったのに対し、オルト位およびパラ位の化学シフトはベンゼンより高磁場側に観測された。共鳴構造式を用いてその理由を説明せよ。

(2) 下に示す三種類のケトン 1-3 の Baeyer-Villiger 酸化を行ったところ、それぞれ対応する¹H NMR (CDCl₃, 室温)を示す化合物 A-C が得られた。A-C の構造式を記し、これらの結果から Baeyer-Villiger 酸化においてメチル基 (CH₃)、フェニル基 (C₆H₅)、ベンジル基(C₆H₅CH₂)を転位のしやすい順に並べよ。A の¹H NMR (δ) 7.42-7.34 (m, 2H), 7.26-7.22 (m, 1H), 7.11-7.06 (m, 2H), 2.29 (s, 3H)。 B の¹H NMR (δ) 7.39-7.31 (m, 5H), 5.10 (s, 2H), 2.11(s, 3H)。 C の¹H NMR (δ) 8.08 (d, 2H), 7.56 (t, 1H), 7.46-7.32 (m, 7H), 5.37 (s, 2H)。 (s: singlet, d: doublet, t: triplet, m: multiplet)。



構造式	A	B	C
転位のしやすい順	>		>

(3) 化合物 D、E および F (分子式 C₁₀H₁₀O₂)は下の¹H NMR および¹³C NMR (D、E は CDCl₃ 中、F は dimethyl sulfoxide (DMSO)-d₆ 中、室温) を示した。また、赤外スペクトルにおいて D は 1675 cm⁻¹、E は 1764 cm⁻¹、F は 3066、1683 cm⁻¹ に特徴的な吸収を示した。これに基づき D、E および F の構造式を記せ。 (s: singlet, d: doublet, dd: double doublet, m: multiplet, br: broad)



構造式	D	E	F
-----	---	---	---

専 門	4	(2/3)	受 験 番 号	平成 27 年度大学院入試
問題は 3 頁にわたり 2 問ある。全問解答せよ。				答 案 用 紙
				名古屋大学大学院工学研究科

問 2 以下の問いに答えよ。

- (1) 付加重合の 4 つの素反応 (開始反応、成長反応、停止反応、移動反応) について、以下の問いに答えよ。
- (a) スチレンの 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) による重合の開始反応を示せ。
- (b) アクリル酸エチルのラジカル重合において生じる 2 種類の停止反応 (再結合と不均化) を示せ。
- (c) 高温高圧下でのエチレンのラジカル重合においては、分子内移動反応により枝分かれ構造を生じる。この分子内移動反応を示せ。

(解答欄)

(a)

(b) (再結合)

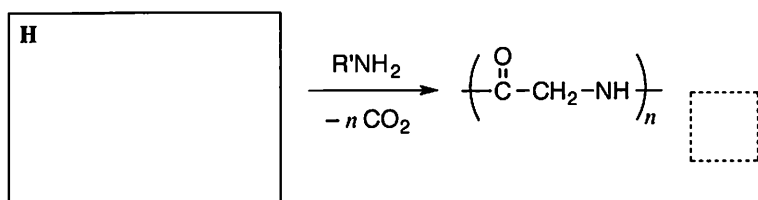
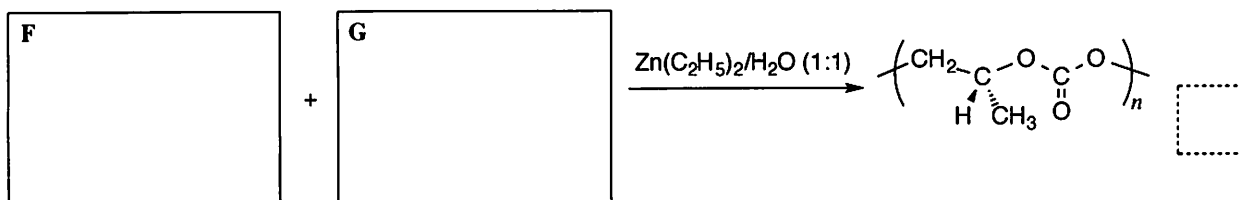
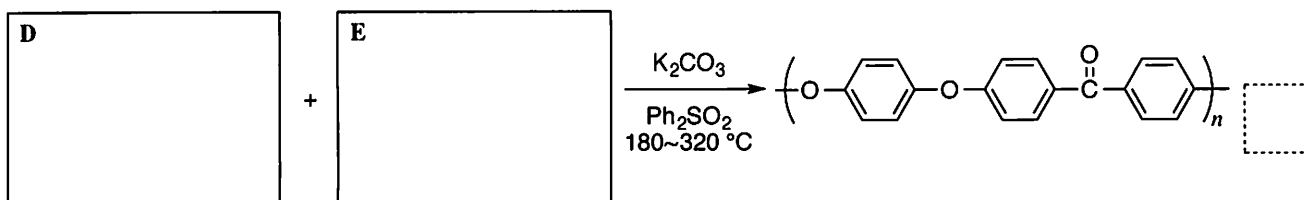
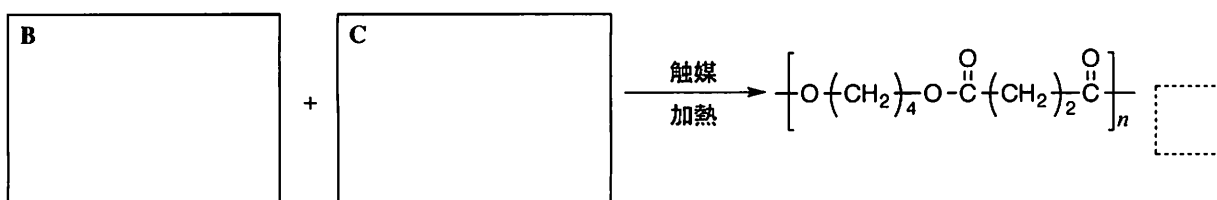
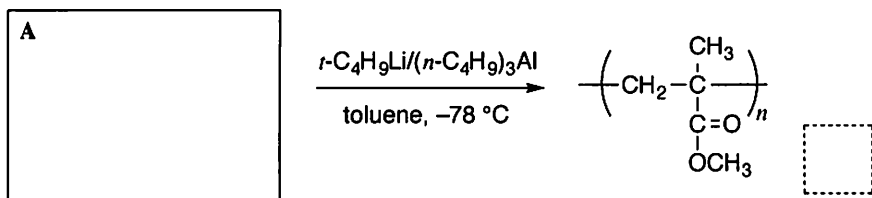
(不均化)

(c)

専門	4	(3/3)	受験番号	平成27年度大学院入試
				答案用紙
問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問2 (続き)

(2) 次に示すポリマーを下記の重合様式を用いて合成するために必要なモノマーの構造式を下式中 **A**~**H** 内に示せ。また、それぞれのポリマーの説明を (ア) から (オ) より一つずつ選び、その記号を [] 内に記入せよ。ただし、同じ記号を複数回使用してはいけない。



【説明】

- (ア) 立体規則性の高いシンジオタクチックポリマーである
- (イ) 耐熱性や耐薬品性に優れており、ステンレスの代替として用いられている
- (ウ) タンパク質のモデル化合物として研究に広く用いられている
- (エ) 生分解性ポリマーとして実用化されている
- (オ) 温室効果ガスを固定化する技術として近年注目されている

専 門	5	(1/2)	受 験 番 号	平成 27 年度大学院入試
				答 案 用 紙
			問 題 は 2 頁 に わ た り 2 問 あ る 。 全 問 解 答 せ よ 。	名 古 屋 大 学 大 学 院 工 学 研 究 科

問 1 半 導 体 素 子 の 電 子 伝 導 に 関 す る 次 の 文 章 を 読 み 、 以 下 の 設 問 に 解 答 せ よ 。

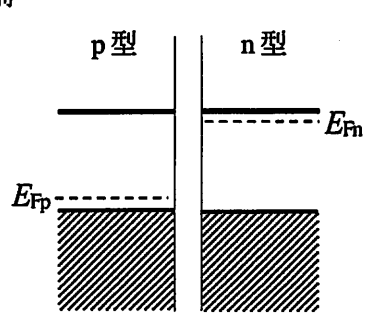
半 導 体 中 、 電 子 は エ ネ ル ギ ー 帯 の 底 か ら 詰 ま っ て ゆ き 、 あ る エ ネ ル ギ ー E ま で の 準 位 を 満 た す 。 こ の 準 位 を フ ェ ル ミ 準 位 (E_F) と い う 。 真 性 半 導 体 の 場 合 、 フ ェ ル ミ 準 位 は バ ン ド ギ ャ ッ プ の 中 心 に 位 置 す る が 、 温 度 を 上 昇 さ せ る と 、 フ ェ ル ミ 準 位 を 中 心 に し て 、 フ ェ ル ミ の 分 布 関 数 で 表 さ れ る 電 子 の エ ネ ル ギ ー の ば ら つ き が 生 ず る 。

一 方 、 不 純 物 を ド ー プ し た n 型 、 p 型 半 導 体 を 接 合 す る と 、 一 方 向 に だ け 電 流 を 流 す 整 流 作 用 が 発 現 す る 。 n 型 の フ ェ ル ミ 準 位 (E_{Fn}) は、ア 準 位 の 近 くに 、 p 型 の フ ェ ル ミ 準 位 (E_{Fp}) は イ 準 位 の 近 くに あ る 。 両 方 の 半 導 体 が 接 合 さ れ る と 伝 導 電 子 は ウ 型 領 域 か ら エ 型 領 域 へ 、 ま た 正 孔 は そ の 逆 方 向 へ の 拡 散 が 起 こ る 。 そ の 結 果 オ と 呼 ば れ る キ ャ リ ア の 存 在 し な い 領 域 が 生 じ 、 エ ネ ル ギ ー 障 壁 が 形 成 さ れ る 。

p-n 接 合 に 対 し 、 p 型 側 が カ 、 n 型 側 が キ に な る よ う に 電 場 V を 印 加 す る と (順 バ イ ア ス) 、 p 型 側 の 電 子 の エ ネ ル ギ ー 準 位 は 押 し 下 げ ら れ 、 相 対 的 に n 型 側 の そ れ は 引 き 上 げ ら れ る こ と に な る 。 そ の 結 果 、 エ ネ ル ギ ー 障 壁 は ク な り 、 そ れ を 飛 び 越 え る こ と の 出 来 る キ ャ リ ア の 数 が 著 し く ケ す る 。 一 方 、 電 場 の 方 向 を 逆 に す る と (逆 バ イ ア ス) 、 p 型 側 の エ ネ ル ギ ー 準 位 は 引 き 上 げ ら れ る た め そ の ぶ ん 障 壁 は コ な る 。

- 空欄 ア から コ に 当 て は ま る 適 切 な 語 句 を 記 せ 。
- 下 線 部 に お い て 、 あ る 温 度 T に お け る フ ェ ル ミ 分 布 関 数 $f(E)$ を 示 し 、 フ ェ ル ミ 準 位 E_F に お け る 占 有 確 率 の 値 を 記 せ 。
- p 型 半 導 体 お よ び n 型 半 導 体 の 接 合 前 の エ ネ ル ギ ー 帯 図 を 解 答 欄 の 図 (a) に 示 す 。 こ の 表 記 を 参 考 に し て 、 接 合 後 の p-n 接 合 に お け る 接 合 部 近 傍 の エ ネ ル ギ ー 帯 図 を (b) 欄 に 描 け 。
- p-n 接 合 に 対 し 電 場 V を 印 可 し た 場 合 、 電 子 の 電 荷 を q と す る と 、 順 バ イ ア ス と 逆 バ イ ア ス に つ い て 、 エ ネ ル ギ ー 障 壁 を V と q を 用 い て 記 せ 。 た だ し 、 電 圧 印 可 前 の p-n 接 合 に よ る エ ネ ル ギ ー 障 壁 を E_D と す る 。

解 答 欄

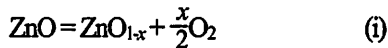
(1)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)
	(カ)	(キ)	(ク)	(ケ)	(コ)
(2)	フェルミ分布関数：			占有確率：	
(3)	(a) 接合前 			(b) 接合後	
(4)	順バイアス			逆バイアス	

専 門	5	(2/2)	受 験 番 号	平成27年度大学院入試
				答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

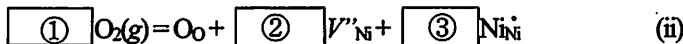
問2 次の酸化物に関する文章を読んで、以下の設問に解答せよ。

ジルコニア(ZrO_2)は低温では単斜晶系、1150°C以上では正方晶系をとるため、昇温、降温を繰り返すと相転移に伴う体積変化が起これり ZrO_2 焼結体が破壊される。そこで、(a) ZrO_2 に約9%の Y_2O_3 などの希土類酸化物や約15%の CaO を添加することにより安定化ジルコニアが形成され、上記の現象が抑制される。また、(b) 約3%程度の Y_2O_3 を添加した場合は、部分安定化ジルコニアが形成され、強度・靱性が向上するため、構造材料として広く用いられている。

酸化亜鉛(ZnO)のような酸化物においては、低酸素分圧下で加熱すると、酸化物中の [ア] に亜鉛が生成する。この反応においては、電気的中性が保たれていることから式 (i) のように書くことができる。



一方、酸化ニッケル(NiO)は一定の酸素圧以上で反応させると陽イオンのサイトに空孔を生じて金属不足型半導体となる。陽イオン空孔1個ごとに正孔が2個生成し、これらの正孔は通常格子の陽イオンと会合している。したがって、反応はクレージャー・ピンクの表記法によると式 (ii) で表わされる。



NiO の [イ] サイトに Li^+ を置換すると電気的中性を満足させるため、置換した Li^+ の数だけ [ウ] が生成する。生成した [ウ] は正孔を放出し、[エ] に戻るため、導電率が高くなる。

- 下線部 (a) で得られる安定化ジルコニアの結晶系とその結晶構造の名称を記せ。
- 下線部 (a) において、安定化が起こる理由を説明せよ。
- 下線部 (b) において、部分安定化ジルコニアにおける強度・靱性が向上する理由を説明せよ。
- 空欄 [ア] から [エ] に当てはまる適切な語句を記せ。
- 式 (ii) の空欄 [1] ~ [3] に入れるべき適切な数字を記せ。

解答欄

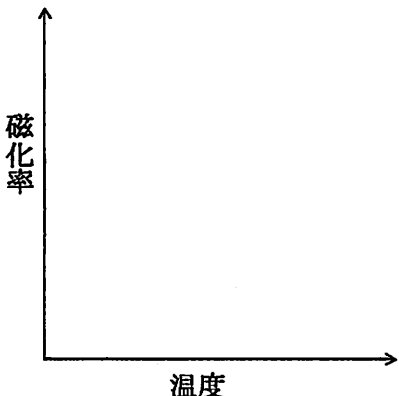
(1)	結晶系：	結晶構造：		
(2)				
(3)				
(4)	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
(5)	①	②	③	

専 門	6	(1/2)	受 験 番 号	平成 27 年度大学院入試
				答 案 用 紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問1 酸化鉄 (FeO) とその関連化合物について、以下の問いに答えよ。

- (1) FeO は岩塩型構造をとる。その単位格子を描け。
- (2) 単位格子中の八面体位置と四面体位置の数を記し、Fe イオンの占有する位置を述べよ。
- (3) 鉄および酸素の原子量をそれぞれ M_{Fe} および M_O 、半径を r_{Fe} および r_O 、アボガドロ数を N_A とする。FeO の密度を求める式を書け。
- (4) FeO における鉄イオンの磁気モーメントの向きについて説明し、磁氣的性質を述べよ。
- (5) FeO の磁化率と温度の関係を図示し、その変化の様子や特徴を説明せよ。
- (6) FeO の関連化合物であるマグネタイトは磁性体である。結晶構造名を述べよ。
- (7) マグネタイトの化学式を示せ。その際、四面体位置を ()、八面体位置を [] を用いてフェリ磁性体となる理由を示せ。

解答欄

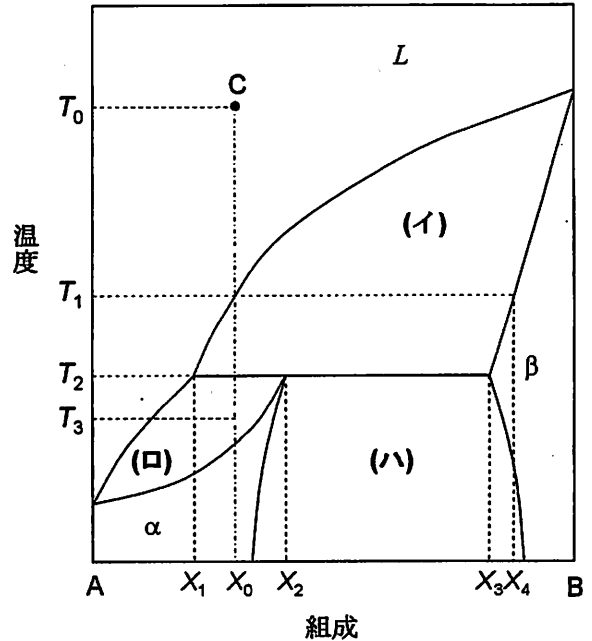
(1)	(2)
(3)	(4)
<p>(5)</p> 	<p>説明</p>
(6)	
(7) 化学式	理由

専 門	6	(2/2)	受 験 番 号	平成27年度大学院入試
				答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問2 右に示した定圧下における物質AおよびBについての2成分系平衡状態図について、以下の設問に答えよ。

図中のL、 α 、 β は相を示す。

- (イ)、(ロ)、(ハ)で示す領域に存在する相を記せ。
- 融液Cを温度 T_0 から冷却し、温度 T_1 に達した。このとき生成する固相とその組成を記せ。
- 融液Cを温度 T_2 直上まで冷却したとき、存在する相とそれぞれの組成、量比を求めよ
- 融液Cを温度 T_2 まで冷却したときに起こる化学反応の名称と反応式を示せ。
- (4)の反応進行中に生成する試料の組織を例にならって模式的に描け。
解答欄の例は、融液中に固相Sが析出している様子を示す。
- 融液Cを温度 T_3 まで冷却したとき生成する試料の組織を(5)と同様に描け。



解答欄

(1) (イ)	(ロ)	(ハ)
(2) 相	組成	
(3) 相	組成	量比
相	組成	量比
(4) 反応名	反応式	
(5) < 例 > L 	(6)	

専 門	7	(1/2)	受 験 番 号	平成 27 年度大学院入試
				答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問 1 磁気共鳴法に関する次の文を読み、(1)~(2)の設問に答えよ。

磁気共鳴法は電子スピンあるいは核スピンをもつ原子あるいは分子を観測対象とした分光法である。電子スピン共鳴法 (ESR)・核磁気共鳴法 (NMR)は、縮退しているスピン状態が静磁場中で ① 効果により分離し、縮退が解けた各状態のエネルギー準位の差に相当する電磁波の吸収を観測する分光法である。どちらもスピン角運動量の残っている原子や分子が観測対象となり、ア の原子核をもつ分子は NMR の観測対象となる。

静磁場 H 中における電子スピンのスピン量子数を m_s とすると、 $m_s = \pm$ ② をとる。各スピン状態のエネルギー E_s は $E_s = g\beta H m_s$ (g : g 因子; β : ボーア磁子)で表されるので、2つの状態間のエネルギー差 ΔE_s は、 $\Delta E_s =$ ③ となる。このエネルギー差に等しい振動数 ν の電磁波が吸収されて ESR 吸収が観測されるため、ESR の共鳴条件式は ④ と表現される。簡単のために $g = 2.0$, $\beta = 9.3 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$, $H = 0.33 \text{ T}$, プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ とすると、 $\Delta E_s =$ ⑤ J, 吸収される電磁波の周波数は ⑥ Hz と求められる。

^1H の NMR の場合、核スピン量子数 m_I は $m_I = \pm$ ⑦ であり、各スピン状態のエネルギー E_I は $E_I = -g_n \beta_n H m_I$ (g_n : 核の g 因子; β_n : 核磁子)であるから、その共鳴条件式は ⑧ と求められる。 ^1H の共鳴周波数が 500 MHz の NMR において用いられる静磁場の大きさは、 $g_n = 5.6$, $\beta_n = 5.0 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ とすると ⑨ T と求められる。このような大きな磁場を発生するには、⑩ コイルを用いた ⑩ 磁石が用いられる。

- (1) ① ~ ⑩ に当てはまる適切な語句・数値・式を記入せよ。ただし、① と ⑩ には語句、③ ・ ④ ・ ⑧ には数式、② ・ ⑤ ・ ⑥ ・ ⑦ ・ ⑨ には数値が入る。求める値の有効数字は2桁とする。
- (2) ア に当てはまる適切な原子核を次のリストから全て選べ。

^{10}B , ^{11}B , ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O , ^{19}F , ^{31}P , ^{28}Si , ^{29}Si , ^{32}S , ^{39}K

<解答欄>

(1)	①	②	③	④	⑤
	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
(2)					

専門	7	(2/2)	受験番号	平成27年度大学院入試
				答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				名古屋大学大学院工学研究科

問2 ガスクロマトグラフィーに関する次の文を読み、(1)~(3)の設問に答えよ。

ガスクロマトグラフィーは移動相に気体(キャリアーガス)を用いるカラムクロマトグラフィーで、キャリアーガスには一般に不活性な①や②が用いられる。分析対象物質は操作温度で安定に③する物質である。

試料注入部より導入された試料は③室に注入されカラムへと運ばれる。③室温度は通常カラム温度より20~30℃④設定するが、試料によっては⑤することがあるので注意が必要である。

分離部には⑥カラム、あるいは⑦カラムが用いられる。⑥カラムは内径ア、長さイのステンレスあるいはガラス管に⑥剤を詰めたものであり、⑦カラムは内径ウ長さエの溶融シリカあるいは金属⑦内壁に⑧を保持させたもので、⑦は中空となっている。⑥カラムと比較して⑦カラムはカラム内での分子の⑨が小さいため、カラムの理論段数Nが増加し、高分解能・高感度分析が可能である。⑧は試料の⑩に応じて相応しいものを選択する。⑩の高い試料の場合は⑩の⑪ものを、⑩が低い試料の場合は⑩の⑫ものを⑧に用いると分離能が上がる。

カラムを通して分離された試料は、キャリアーガスによって検出器へと運ばれる。汎用されている検出器としては熱伝導度検出器(TCD)、水素炎イオン化検出器(FID)が挙げられる。TCDはキャリアーガスが③した試料を含む場合に熱伝導度が増えるため、これを⑬の抵抗値の変化として検出する。キャリアーガスと異なる熱伝導度を有する全ての成分が検出可能であるが、その差が大きいほど検出感度は高くなるため、熱伝導度の大きい①をキャリアーガスとして用いる方が②を用いるより有利である。FIDは水素と⑭の酸化炎中でキャリアーガス中の試料を燃焼させ、生成した⑮性燃焼生成物を電極で捕捉することによって検出する。燃焼しない成分は分析できないため、分析対象は燃焼する⑯化合物にはほぼ限定される。FIDの検出感度はTCDより⑰。近年は、TCDやFID検出器の代わりに電子衝撃イオン化(EI)あるいは化学イオン化(CI)⑱を接続し、分離試料の同定のために使用されている。

(1) ①~⑱に当てはまる語句を記入せよ。同じ語句が繰り返し使われてもよい。

(2) ア~エに当てはまる長さを次のリストから選び、その記号を解答欄に記せ。

- (A) 1~5 m (B) 10~60 m (C) 0.1~0.5 mm (D) 1~4 mm

(3) カラムの長さ $L=1.0$ mで理論段数相当高さ $H=0.050$ mmの場合、このカラムの理論段数Nを求めよ。その導出過程も示せ。求める値の有効数字は2桁とする。

<解答欄>

(1)	①	②	③	④	⑤	⑥	
	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	
	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰	⑱	
(2)	ア		イ		ウ		エ
(3)	導出過程					理論段数	