

# 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

#### 基礎部門

#### 注意

1. 「基礎物理化学」「基礎有機化学」「基礎無機化学」「基礎分析化学」「数学」の5科目から4科目を選択して解答すること。下の所定欄に、受験番号と選択解答した4科目に○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	

選択した科目（選択解答した4科目に○印を記入すること。）

基礎物理化学	基礎有機化学	基礎無機化学	基礎分析化学	数 学

基礎物理化学	(1/4)	受験番号	平成27年度大学院入試
			答案用紙
問題は4頁にわたり4問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科

### 問1

以下の文章を読んで、空欄に当てはまる最も適切な数値または式を入れよ。内部エネルギーを  $U$ 、エントロピーを  $S$ 、温度を  $T$ 、体積を  $V$ 、圧力を  $p$ 、気体の物質量を  $n$ 、気体定数を  $R$  とする。有効数字は二桁とし、必要であれば以下の数値を利用せよ。

気体定数  $R=8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$\log_e(2.0)=0.693$ 、 $\log_e(3.0)=1.10$ 、 $\log_e(4.0)=1.39$

理想気体の等温可逆膨張を考える。気体が圧力  $p$  に逆らって微小体積  $dV$  だけ膨張させたときに系になされた仕事は、 $dw = -pdV$  である。この気体が体積  $V_1$  から体積  $V_2$  まで膨張した場合、膨張に際して系になされた仕事  $w$  は、 $w = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$  となる。

理想気体が、温度  $T$  で  $V_1$  から  $V_2$  まで等温可逆膨張するとき、内部エネルギー変化  $\Delta U =$   である。一方、等温可逆膨張の仕事  $w_{\text{rev}}$  を上式と理想気体の状態方程式を使って求めると、 $w_{\text{rev}} =$   となる。エントロピーの微小変化を  $dS$ 、この可逆過程で系が吸収した熱量を  $dq_{\text{rev}}$  とすると、 $dS = dq_{\text{rev}}/T$  であるので、等温過程のエントロピー変化  $\Delta S$  は、これを積分して、 $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$  で表せる。したがって、①と②から等温可逆膨張の場合、

$\Delta S =$   となる。

理想気体 1.0 mol を、温度を一定に保ったまま膨張させたところ、体積が  $10 \text{ dm}^3$  から  $30 \text{ dm}^3$  となった ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ )。この過程のエントロピー変化  $\Delta S$  は、

$\Delta S =$   である。

また、理想気体 1.0 mol を温度を一定に保ったまま圧縮したところ、圧力が 1.0bar から 2.0bar となった。この過程のエントロピー変化  $\Delta S$  は、

$\Delta S =$   である。

【解答欄】

①		②	
③		④	
⑤		/	

基礎物理化学	(2/4)	受験番号	平成27年度大学院入試
			答案用紙
問題は4頁にわたり4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、空欄に適する式や数値、または語句を解答欄に記せ。

波動関数 $\Psi$ に対するエネルギー $E$ を見積もる方法に、変分法がある。ここでは簡単のため $\Psi=c_1\phi_1+c_2\phi_2$ とし、係数 $c_1, c_2$ および $\phi_1, \phi_2$ は実数および実関数とする。また $\phi_1, \phi_2$ は規格化されているとする。このとき $\Psi$ に対応する $E$ は、 $\Psi$ とハミルトン演算子 $\hat{H}$ を用いて式1のよう表せる。

$$E = \int \Psi \hat{H} \Psi d\tau / \int \Psi \Psi d\tau \quad (式1)$$

$d\tau$ は体積素片である。 $\Psi$ に $c_1\phi_1+c_2\phi_2$ を代入し、さらに $\int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau = \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 d\tau$ を使うと、式1の分子、分母は次のように計算できる。

$$\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau = c_1^2 \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 d\tau + \boxed{\text{ア}} \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 d\tau + \boxed{\text{イ}} \int \phi_2 \hat{H} \phi_1 d\tau + c_2^2 \int \phi_2 \hat{H} \phi_2 d\tau \quad (式2)$$

$$\int \Psi \Psi d\tau = c_1^2 \int \phi_1 \phi_1 d\tau + \boxed{\text{ア}} \int \phi_1 \phi_2 d\tau + \boxed{\text{イ}} \int \phi_2 \phi_1 d\tau + c_2^2 \int \phi_2 \phi_2 d\tau \quad (式3)$$

さらに $\int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau = H_{ij}, \int \phi_i \phi_j d\tau = S_{ij} (i=1,2, j=1,2)$ とおいて、式1を整理すると、以下の式を得る。

$$c_1^2 H_{11} + \boxed{\text{ア}} H_{12} + \boxed{\text{イ}} H_{21} + c_2^2 H_{22} = \left( \boxed{\text{ウ}} \right) E \quad (式4)$$

ここで、係数 $c_1, c_2$ のそれぞれを変分パラメータとして、変分原理に従って $E$ の最小値を与える条件式

$\partial E / \partial c_1 = \partial E / \partial c_2 = \boxed{\text{エ}}$ を用いると、

$$c_1 (H_{11} - ES_{11}) + c_2 \left( \boxed{\text{オ}} \right) = 0 \quad (式5)$$

$$c_1 \left( \boxed{\text{オ}} \right) + c_2 \left( \boxed{\text{カ}} \right) = 0 \quad (式6)$$

の同次連立1次方程式が導かれる。

式5、式6の同次連立1次方程式が、 $c_1=c_2=0$ 以外の意味のある解をもつのは、

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & \boxed{\text{オ}} \\ \boxed{\text{オ}} & \boxed{\text{カ}} \end{vmatrix} = 0 \quad (式7)$$

となる時であり、これより $\Psi$ に対する $E$ が求まる。

解答欄

(ア)	(イ)
(ウ)	(エ)
(オ)	(カ)

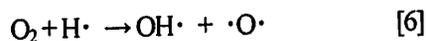
基礎物理化学	(3/4)	受験番号	平成27年度大学院入試
			答案用紙
問題は4頁にわたり4問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科

問3 次の文章を読んで問いに答えよ。

多くの化学反応は一連の反応ステップから成る連鎖反応である。例えば、臭素の水素化による臭化水素の生成( $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ )は、右に示す[1]~[5]の一連の反応のステップから構成される。各ステップを **ア** 反応とよぶ。この反応の速度式は経験的に求められており、成分Xの濃度を[X]、反応速度定数 $k_a$ 、 $k_b$ を用いるとHBrの生成速度は  $\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_a[H_2][Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k_b[HBr]}$  と表される。臭化

$Br_2$	$\rightarrow 2Br\cdot$	[1]
$Br\cdot + H_2$	$\rightarrow HBr + H\cdot$	[2]
$H\cdot + Br_2$	$\rightarrow HBr + Br\cdot$	[3]
$H\cdot + HBr$	$\rightarrow H_2 + Br\cdot$	[4]
$2Br\cdot$	$\rightarrow Br_2$	[5]

水素生成反応とは異なり、連鎖成長段階において複数個のラジカルなどの連鎖伝達体を生成する場合は爆発反応となる場合がある。例えば $H_2$ と $O_2$ の反応は **ア** 反応として、



などのステップを含む。実際の反応は有限の容積を持つ容器の中で行われるため、**イ** との衝突により連鎖伝達体が消滅するステップも存在する。連鎖成長段階に対して連鎖伝達体の消滅が優勢な場合には爆発は起こらないが、 $H_2$ と $O_2$ の濃度が上昇すると連鎖伝達体が消滅する前に[6]のステップが進行することとなり系は爆発に至る。爆発に至る濃度の下限を **ウ** とよぶ。

一方  $A \rightarrow B \rightarrow C$  のように、反応物Aが中間体Bを経由して最終生成物Cを段階的に生成する反応もある。このような反応を **エ** 反応とよぶ。最終生成物の濃度[C]の時間変化は、第1ステップ  $A \rightarrow B$ 、第2ステップ  $B \rightarrow C$  の速度定数をそれぞれ $k_1$ 、 $k_2$ とすると、反応物Aの初濃度 $[A]_0$ に対して  $[C] = \left\{ 1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right\} [A]_0$  である。ただ

し、 $k_1$ 、 $k_2$ の相対的な速度が極端に異なる場合、式はもっと単純になる。例えば、 $k_1$ と $k_2$ の関係が **あ** の場合は

$[C] = \{1 - \exp(-k_1 t)\} [A]_0$  と近似できる。このとき速度が遅いステップを **オ** 段階と呼ぶ。

- (1) **ア** ~ **オ** にあてはまる適切な語を記入せよ。
- (2) [1]~[6]の各段階は連鎖反応において何と呼ばれるか。開始、成長、分枝、併発、阻害、停止から適切な語を選択せよ。ただし、同じ語を複数回使用してもよい。
- (3) **あ** において、 $k_1$ と $k_2$ の関係はどのように表されるか記せ。

解答欄

(1)	ア	イ	ウ
	エ	オ	
(2)	[1]	[2]	[3]
	[4]	[5]	[6]
(3)			

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

### 問4

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。解答は、有効桁数2桁で答えよ。必要であれば以下の数値を用いよ。

$$2^{1/2} = 1.41, 3^{1/2} = 1.73, 5^{1/2} = 2.24$$

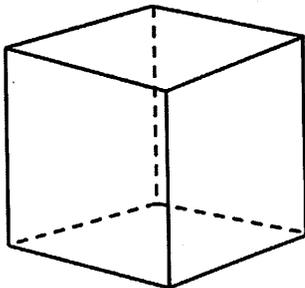
一価のカチオン( $A^+$ : イオン半径  $0.169 \text{ nm}$ )と一価のアニオン( $B^-$ : イオン半径  $a \text{ nm}$ )の比が  $1:1$  である立方晶系の結晶粉末から、表1のような条件において、X線の強い回折が観測された。よって、この結晶の単位格子の長さは  $\boxed{\text{ア}}$   $\text{nm}$  である。このような単純なイオン結晶中において、陽イオン、陰イオン、それぞれに最近接する対イオンの数(配位数)は、ポーリングの法則から予測できる。第1法則からは  $A^+$  に配位する  $B^-$  の数、第2法則からは  $B^-$  に配位する  $A^+$  の数が予測され、どちらも8となった。

表1 結晶粉末からX線が強く回折されたミラー指数と面間隔

ミラー指数 $hkl$	面間隔 (nm)
110	0.290
111	0.237
200	0.205
210	0.183

- 文章中の空欄  $\boxed{\text{ア}}$  にあてはまる数字を入れよ。導出についての説明も記せ。
- 上記のような結果を与えるポーリングの第2法則を説明せよ。
- この結晶の単位格子中に存在する  $A^+$  および  $B^-$  を、それぞれ  $\bigcirc$  および  $\bullet$  で解答欄に記せ。
- $B^-$  のイオン半径  $a$  の値を求めよ。導出についての説明も記せ。

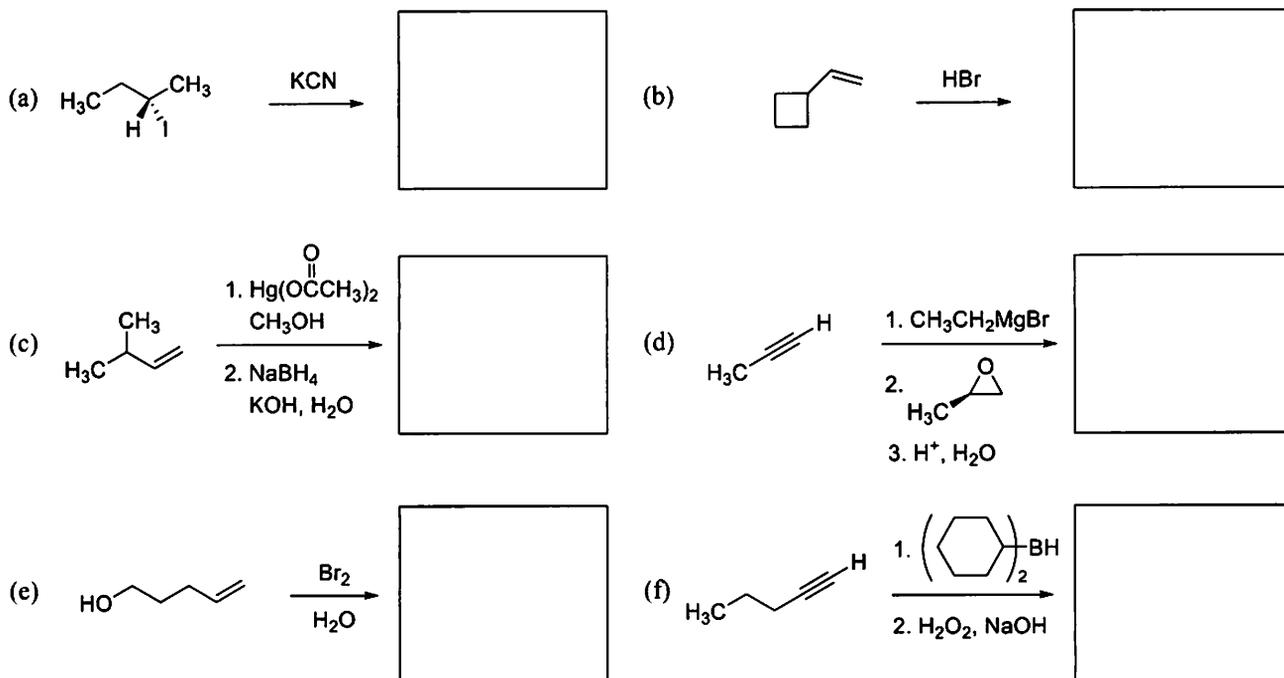
### 解答欄

(1)	(ア) (導出)	(答)	nm
(2)			
(3)			
(4)	(導出)	(答)	nm

基礎有機化学	(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

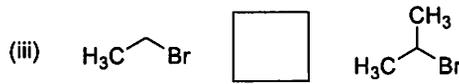
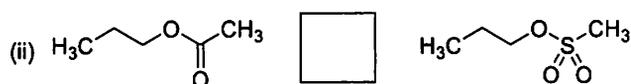
問1 以下の問いに答えよ。

(1) 以下の反応の主生成物の構造式を  内に記せ。ただし、(a)、(d) については生成物の立体化学がわかるように示すこと。

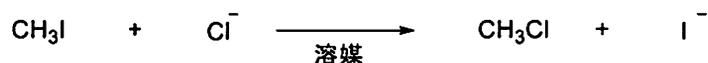


(2) 二分子求核置換反応 ( $\text{S}_{\text{N}}2$  反応) に関して、以下の問い (a)、(b) に答えよ。

(a) 次の (i)~(iii) について、 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応における反応性の大小を比較し、例にならって  内に不等号 (>または<) を記せ。



(b) 塩化物イオンによるヨードメタンへの  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応を速やかに進行させるためには、メタノールと *N,N*-ジメチルホルムアミドのうち、どちらの溶媒を用いるのが良いか。理由とともに答えよ。

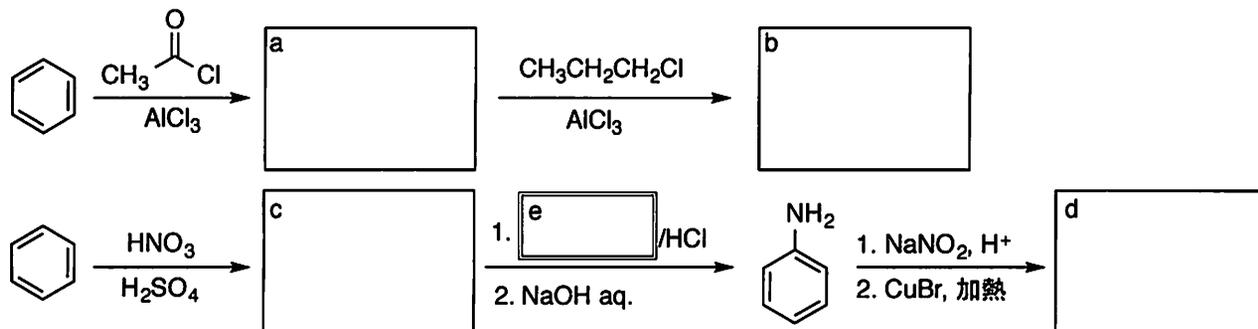


(溶媒)	(理由)

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

**問2** 以下の問いに答えよ。

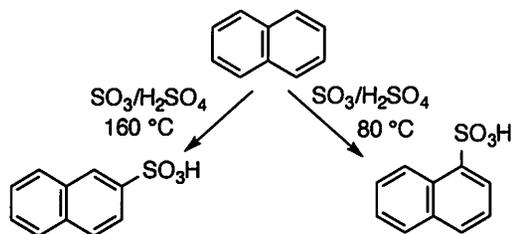
(1) 次のスキームの **a** ~ **d** に適切な構造式を記せ。また、**e** には適切な元素記号を記せ。



(2) 下式のようにナフタレンを 80 °C でスルホン化すると 1-ナフトルスルホン酸が選択的に得られるが、同じ反応を 160 °C で行くと 2-ナフトルスルホン酸が選択的に得られる。

(a) 低温で1-ナフトルスルホン酸が選択的に生成する理由を中間体の共鳴構造式から説明せよ。

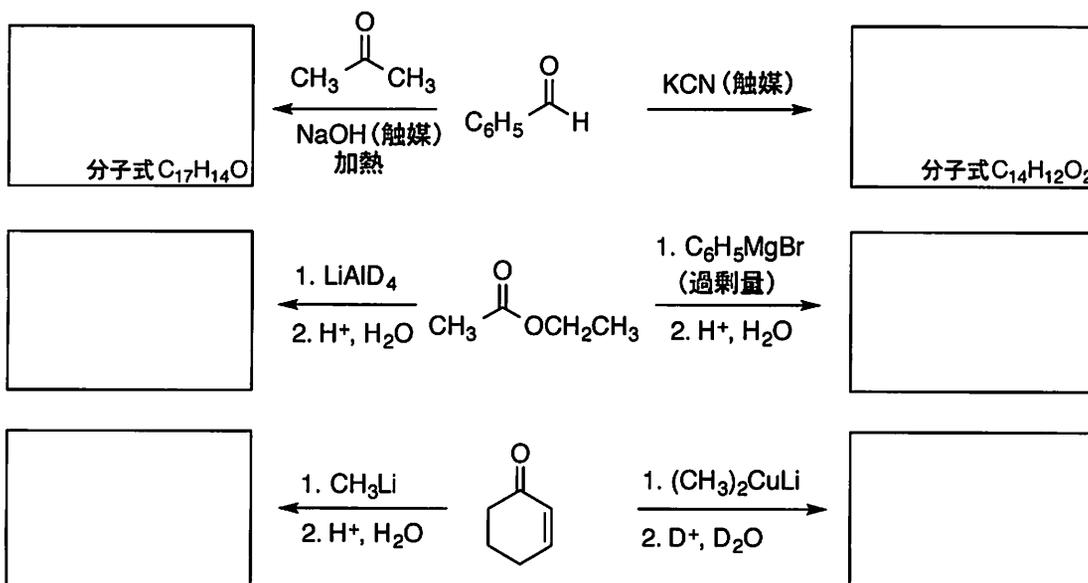
(b) 高温では2-ナフトルスルホン酸が選択的に生成する理由を説明せよ。



(a) 理由 :

(b) 理由 :

(3) 次のスキームの  に適切な構造式を記せ。なお、生成物に立体化学が生じる場合も明記する必要はない。また、Dは重水素を表す。



基礎無機化学	(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 第2周期元素に関する以下の問いに答えよ。

(1) 図1に第2周期元素の第1イオン化エネルギーを示す。以下の問いに答えよ。

- ① 第1イオン化エネルギーとは何か説明せよ。
- ② BとOを除き、第1イオン化エネルギーが増加傾向にある理由を説明せよ。
- ③ BとOにおいて、ひとつ前の元素にくらべて第1イオン化エネルギーが減少している理由をそれぞれについて述べよ。

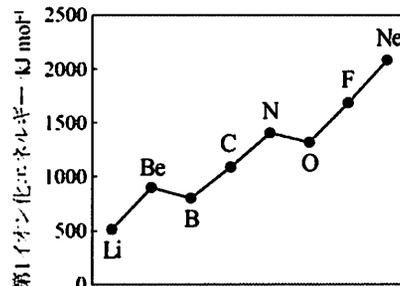


図1

(2) 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

分子軌道法によれば、相互作用する原子軌道どうしが重なると、もとの軌道より安定な(ア)性軌道と、もとの軌道より不安定な(イ)性軌道ができる。Li<sub>2</sub>からF<sub>2</sub>までの等核二原子分子では、(ウ)軌道である2s, 2p軌道から図2のようなエネルギー準位をもつ分子軌道が形成される。π軌道では2つの軌道が等しいエネルギー準位にあり、この状態を(エ)という。周期表を右に行くにつれて2s軌道と2p軌道のエネルギー差が(オ)くなるために、O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>ではπ軌道とσ<sub>3</sub>軌道のエネルギー準位が逆転する。電子はエネルギー準位の低い軌道から、フントの規則、パウリの排他原理を満足するように配置する。結合次数*b*は式(A)のように定義され、結合次数が大きいほど結合エンタルピーは(カ)く、結合長は(キ)くなる。ただし、式(A)において*n*は(ア)性軌道の電子数、*n\**は(イ)性軌道の電子数である。

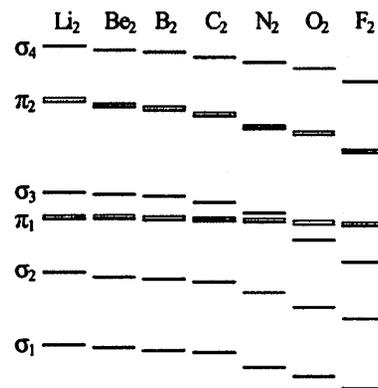


図2

(L殻の軌道のみを示す)

$$b = \frac{1}{2}(n - n^*) \quad \dots (A)$$

- ① 空欄(ア)～(キ)に入る適切な語句を答えよ。
- ② F<sub>2</sub>分子のHOMO、LUMOに相当する軌道はどれか。また、F<sub>2</sub>分子の結合次数を答えよ。
- ③ 安定に存在しない分子はLi<sub>2</sub>～F<sub>2</sub>のうちのどれか。すべて答えよ。
- ④ 常磁性を示す分子はLi<sub>2</sub>～F<sub>2</sub>のうちのどれか。すべて答えよ。

<解答欄>

(1)	①								
	②								
	③	Bの場合			Oの場合				
(2)	①	ア		イ		ウ		エ	
		オ		カ		キ			
	②	HOMO		LUMO		結合次数			
		③					④		

基礎無機化学	(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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

第一遷移金属イオンの6配位八面体型錯体を考えたとき、中心金属イオン中の5つの3d電子軌道は、各配位子と向かい合い不安定化する2つの(ア)軌道と向かい合わず相対的に不安定化の少ない3つの(イ)軌道に分裂する。その分裂幅(エネルギー差)を $\Delta_0$ (ウ)エネルギーといい、 $\Delta_0$ と表される。3d電子数が1個から(エ)個の金属イオンおよび(オ)個から(カ)個の金属イオンの電子配置は一義的に決まるが、(キ)個から(ク)個の金属イオンにおいては、分裂の大きさと3d電子間の反発の大きさとの関係で電子の配置が2種類になる。(ウ)エネルギーが電子間反発エネルギーよりも十分に大きい場合には3d電子は(イ)軌道に対を形成して入る。これを(ケ)スピン錯体という。一方、(ウ)エネルギーが相対的に低い場合には3d電子は(コ)電子が多くなるような配置となり、これを(サ)スピン錯体という。ここで、(ウ)エネルギーは配位子の種類によって大きな影響を受ける。また、3d電子数が9個の場合と(シ)個となる(サ)スピン錯体と(ス)個となる(ケ)スピン錯体においては、配位子が同じであっても八面体型錯体の金属イオンと配位子との間の結合距離に変化が生じ、その構造に正方歪みが生じる場合がある。このような現象を(セ)効果という。

- 空欄(ア)～(セ)に適切な数字または語句を答えよ。
- 八面体型錯体の下線部①で、分裂した3d軌道のうち、エネルギー準位の低い(イ)軌道に電子1個入ると、系全体のエネルギーは(a)  $\times \Delta_0$ だけ低下する。一方、エネルギー準位の高い(ア)軌道に電子が1個入ると、系全体のエネルギーは(b)  $\times \Delta_0$ だけ高くなる。(a)および(b)に入る数字を答えよ。
- 中心金属イオンの酸化数が大きくなりサイズが小さくなると下線部①はどうなるかを理由も含めて答えよ。一方、配位子を(ウ)を起こす大きさ(d-d吸収帯：分裂したd軌道間の電子遷移による)の順序に並べたものを何というかを答えよ。
- 490 nmに吸収極大を示す  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  の可視部の吸収スペクトルから下線部①に相当するエネルギーを  $\text{J mol}^{-1}$  単位で求めよ。ここで、 $h=6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ ,  $c=3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ ,  $N_A=6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とし、有効数字2桁で答えよ。
- $\text{Cu}^{2+}$  錯体におけるスピンのみの有効磁気モーメントの値を求めよ。ここで、ボーア磁子を  $\mu_B$  とする。(ただし、平方根の値についてはそのままよい。)

<解答欄>

(1)	ア		イ		ウ		エ		オ	
	カ		キ		ク		ケ		コ	
	サ		シ		ス		セ			
(2)	a		b							
(3)	下線部①					<理由>				
	配位子の順序									
(4)							(5)			

基礎分析化学	(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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。数値計算の場合には、必要があれば、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{5} = 2.2$ 、 $\log_{10}2 = 0.30$ 、 $\log_{10}3 = 0.48$ 、 $\log_{10}5 = 0.70$ 、 $\log_{10}7 = 0.85$ 、 $\log_{10}11 = 1.04$ として計算し、求める値の有効数字は2桁とする。

AgClは代表的な難溶性塩として知られる。このAgClの飽和水溶液にKClを添加すると、**ア**イオンの濃度が増加するため、**イ**イオンの濃度は減少し、AgClの溶解度は**ウ**する。これは、25°CにおけるAgClの溶解度積 $K_{sp,AgCl}$ が、 $K_{sp,AgCl} = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol dm}^{-3})^2$ と一定の値をとるためであり、**エ**効果とよばれる。一方、このAgCl飽和水溶液にKNO<sub>3</sub>を添加すると、AgClの溶解度は**オ**する。これは、水溶液中の**カ**の上昇によって起こる現象であり、**キ**効果とよばれる。このようなKClやKNO<sub>3</sub>などを一切添加していないAgCl飽和水溶液におけるAgClの溶解度は、25°Cにおいて**ク** mol dm<sup>-3</sup>である。

このような溶解平衡を利用した沈殿滴定法であるモール法では、K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>を指示薬として用い、ハロゲン化物イオンの濃度を定量する。今、濃度未知のNaCl水溶液10.0 cm<sup>3</sup>に $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ のK<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>を1.0 cm<sup>3</sup>加え、 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のAgNO<sub>3</sub>標準液で滴定したところ、はじめにAgClの**ケ**色沈殿が生じ、さらに滴下を続け3.5 cm<sup>3</sup>滴下したところでAg<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の**コ**色沈殿が生じた。この点を滴定の**サ**点とよぶ。Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の溶解度が比較的大きいことから、Cl<sup>-</sup>が反応し尽くした**シ**点を求めるために、ブランクテストを行ったところ、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の**コ**色沈殿が生じるまでに $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のAgNO<sub>3</sub>標準液を0.10 cm<sup>3</sup>必要とした。ただし、Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>の溶解度積 $K_{sp,Ag_2CrO_4} = 2.2 \times 10^{-12} (\text{mol dm}^{-3})^3$ とし、これらの反応はpH=7.00の条件下で行われ、副反応は生じないものとする。

- (1) **ア**～**シ**に当てはまる適切な語句または数値を解答欄に記入せよ。なお、**ク**の算出では、すべての化学種の活量係数は1とする。
- (2) 滴定に使用したNaCl水溶液のCl<sup>-</sup>の濃度を導出過程を示して求めよ。なお、すべての化学種の活量係数は1とする。

解答欄

(1)	ア	イ	ウ	エ
	オ	カ	キ	ク
	ケ	コ	サ	シ
(2)	導出過程			濃度  mol dm <sup>-3</sup>

基礎分析化学	(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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。数値計算の場合には導出過程を示し、必要があれば、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{5} = 2.2$ 、 $\log_{10}2 = 0.30$ 、 $\log_{10}3 = 0.48$ 、 $\log_{10}5 = 0.70$ 、 $\log_{10}7 = 0.85$ 、 $\log_{10}11 = 1.04$  として計算せよ。

なお、すべての化学種の活量係数は1とし、求める値の有効数字は2桁とする。

有機系イオン交換樹脂の多くはスチレンージビニルベンゼンの共重合体を基本骨格とし、これにイオン交換基を有するが、その種類によって陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に大別できる。対イオンが  $A^{a+}$  である陽イオン交換樹脂  $R^-$  と溶液中の  $B^{b+}$  のイオン交換反応は、次式で示される。



このイオン交換反応の平衡定数  $K$  は、陽イオン交換樹脂相のそれぞれの陽イオン濃度を  $[A^{a+}]_R$ 、 $[B^{b+}]_R$ 、水相のそれぞれの陽イオン濃度を  $[A^{a+}]_w$ 、 $[B^{b+}]_w$  とすると **ア** となる。

イオン交換樹脂のイオン交換能を示す尺度のひとつにイオン交換容量があり、イオン交換樹脂の乾燥質量 1 g あたり、もしくは水中でのイオン交換樹脂の体積  $1 \text{ cm}^3$  あたりのイオン交換可能なイオン量 ( $\text{mol g}^{-1}$ ,  $\text{mol cm}^{-3}$ ) で定義される。乾燥した強酸性陽イオン交換樹脂 0.50 g を三角フラスコにはかりとり、過剰の塩化ナトリウム水溶液を加えてイオン交換平衡に達するまで十分にかき混ぜた後、フェノールフタレインを指示薬として、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、終点までに  $20 \text{ cm}^3$  を要した。この結果より、このイオン交換樹脂の交換容量は、**イ** となる。

(1) **ア** に当てはまる適切な式を解答欄に記入せよ。

(2) **イ** に当てはまる適切な数値を導出過程を示した上で解答欄に記入せよ。

(3) 乾燥したこのイオン交換樹脂 1.0 g をビーカーにはかりとり、これに  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の塩化カリウム水溶液  $100 \text{ cm}^3$  を入れてイオン交換平衡に達するまで十分にかき混ぜた。ろ過して樹脂を溶液から分離した後、ろ液を  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$  の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、終点までに  $8.1 \text{ cm}^3$  を要した。 $K^+$  の水相に対する強酸性陽イオン交換樹脂相の分配係数  $K_D$  を導出過程を示した上で求めよ。また、このイオン交換樹脂の  $H^+$  に対する  $K^+$  の選択係数  $K_{H^+}^{K^+}$  を導出過程を示した上で求めよ。

(4) 強酸性陽イオン交換樹脂に対する下記の陽イオンの親和性を、親和性の高いものから順に並び替えて  に記入し、その理由を説明せよ。

(i)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$

(ii)  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$

解答欄

(1)		
(2)	導出過程	交換容量 $\text{mol g}^{-1}$
(3)	導出過程	分配係数 $K_D$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
	導出過程	選択係数 $K_{H^+}^{K^+}$
(4)	(i)	序列：親和性 高 <input type="text"/> > <input type="text"/> > <input type="text"/> > <input type="text"/> 低 理由：
	(ii)	序列：親和性 高 <input type="text"/> > <input type="text"/> > <input type="text"/> > <input type="text"/> > <input type="text"/> 低 理由：

<b>数学</b>	(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 微分方程式 [1]の解法に関して、次の各問いに答えよ。なお、 $y$  は  $x$  の関数である。

$$(x - y^2) + 2xyy' = 0 \quad [1]$$

- (1)  $y^2 = v$  ( $v$  は  $x$  の関数) およびこの式の両辺を  $x$  で微分した式を上記の微分方程式 [1] に代入し、 $v$  と  $x$  からなる微分方程式に変形せよ。
- (2)  $v = xu$  ( $u$  は  $x$  の関数) およびこの式の両辺を  $x$  で微分した式を問(1)で得られた微分方程式に代入し、 $u$  と  $x$  からなる微分方程式に変形せよ。
- (3) 問(2)の微分方程式を解いて、関数  $y^2$  を求めよ。積分定数は  $C$  とせよ。
- (4) 問(3)で得られた解の関数が微分方程式 [1] を満足することを確認せよ。途中の式の導出過程を書くこと。

<b>数学</b>	(2/2)	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。		名古屋大学大学院工学研究科	

問2 関数  $y = \tan^{-1}\left(\frac{a}{x}\right)$  の微分に関して(1)、(2)の問いに答えよ。ここで、 $\tan^{-1}$  は  $\tan$  の逆関数を表す記号であり、 $\tan^{-1}(x)$  の1次導関数は  $1/(1+x^2)$  である。また、三角関数の加法定理は  $\sin(\alpha + \beta) = \sin\alpha \cos\beta + \cos\alpha \sin\beta$  および  $\cos(\alpha + \beta) = \cos\alpha \cos\beta - \sin\alpha \sin\beta$  である。

(1) 次の文章中の空欄 **ア** から **キ** に当てはまる数式または数値を答えよ。

$y = \tan^{-1}\left(\frac{a}{x}\right)$  の1次導関数を  $x$  と  $a$  を用いて表すと  $\frac{dy}{dx} = -\frac{a}{\text{ア}}$  ……[1] となる。一般に関数  $y = f(x)$  の逆関数

を  $x = f^{-1}(y)$  とすると、それらの導関数の間に  $\frac{dy}{dx} = \frac{1}{dx/dy}$  の関係がある。いま、 $y = \tan^{-1}\left(\frac{a}{x}\right)$  の逆関数  $x = \frac{a}{\text{イ}}$  の

1次導関数が  $\frac{dx}{dy} = -\frac{a}{\sin^{\text{ウ}} y}$  であるから、 $\frac{dy}{dx} = -\frac{\sin^{\text{ウ}} y}{a}$  ……[2] が得られる。式[2]の両辺を  $x$  について微分する

と、 $\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{2\text{エ}}{a} \frac{dy}{dx}$  となる。これに三角関数の加法定理および式[2]を用いると、2次導関数は

$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{1}{a\text{オ}} \sin(\text{カ} y) \sin^{\text{キ}} y$  となる。

(2) 問(1)の式[1]と式[2]とが等しいことを示せ。

解答欄

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