

平成28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）も含めてすべての問題用紙に記入すること。
3. 解答は問題用紙内に設けた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、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（×印）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	

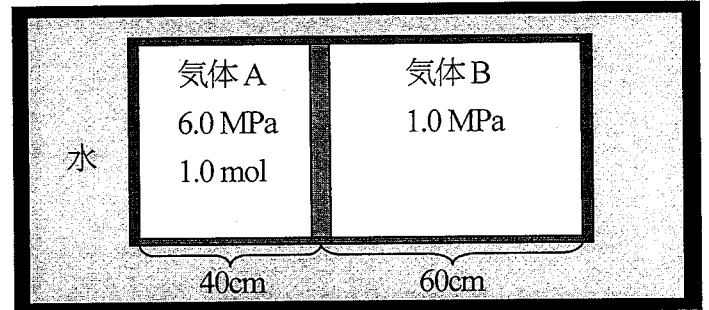
選択した問題（選択解答した4問の番号に○印を記入すること。）

1	2	3	4	5	6	7

専 門	1	(1/2)	受 験 番 号	平成 28 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。

変形しない断熱壁で覆われた水槽に水が満たされており、その中に長さ 100 cm の直方体の密閉容器が図のように浸されている。この容器は熱を通し変形しない。この密閉容器の内部は、左から 40 cm の位置に固定されたピストンによって2つの領域に隔てられている。はじめに左側の領域には圧力 6.0 MPa の完全気体 A が 1.0 mol 封入され、また右側



には圧力 1.0 MPa の完全気体 B が封入されている。この系全体は、はじめ熱平衡状態 (状態1) にある。その後、ピストンの固定をはずし、系全体が新しい熱平衡状態 (状態2) になった。また、水および気体 A、B それぞれの定容熱容量を C_w 、 C_A 、 C_B とする。状態1と状態2の温度をそれぞれ T_1 と T_2 とする。容器およびピストンの熱容量は無視し、ピストンは十分になめらかに動くものとする。必要であれば $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\log_e 2 = 0.69$ 、 $\log_e 3 = 1.1$ を使用し、2桁で解答せよ。

- 新しい平衡状態に至ったのち、ピストンは容器の左端から何 cm のところで停止するか。導出過程も記せ。
- 状態1から状態2になったときの、水の領域および気体 A と気体 B をあわせた領域それぞれの内部エネルギー変化 ΔU_w 、 ΔU_{A+B} を表す式を記せ。
- T_1 と T_2 の関係を記せ。導出過程も記せ。
- この系のピストンの移動前後でのエントロピー変化はいくらか。導出過程も記せ。

解答欄

(1)	解答	
	導出過程	
(2)	水: $\Delta U_w =$	気体 A+B: $\Delta U_{A+B} =$
(3)	関係	
	理由	
(4)	解答	
	導出過程	

専 門	1	(2/2)	受験番号	平成28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 ある2原子分子のポテンシャルエネルギー曲線の模式図を図1に示す。ここでは、電子基底状態をX状態、ある励起状態をA状態とする。 v および v' は、それぞれX、Aの振動の量子数であり、各振動量子数での存在確率を模式的に曲線で示した。次の問いに答えよ。

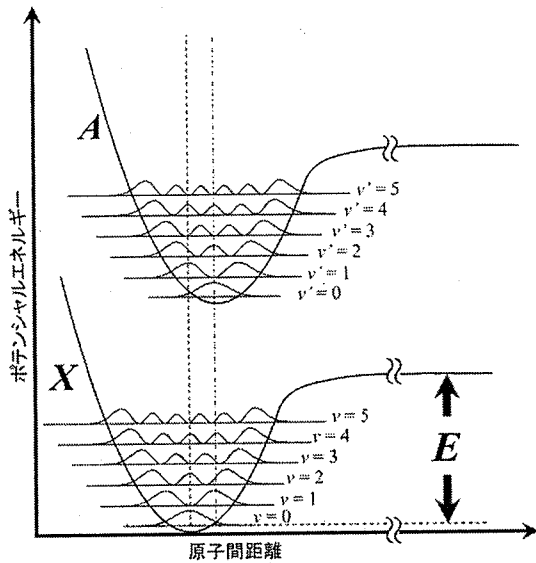


図1. 2原子分子のポテンシャルエネルギーの模式図(その1)

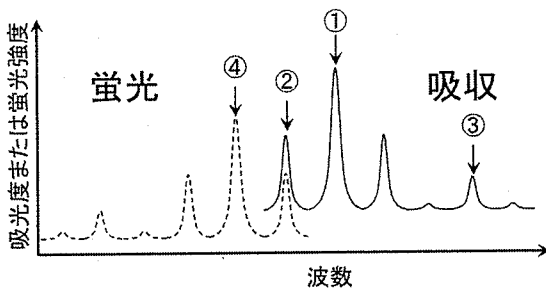


図2. 2原子分子の吸収および蛍光スペクトル

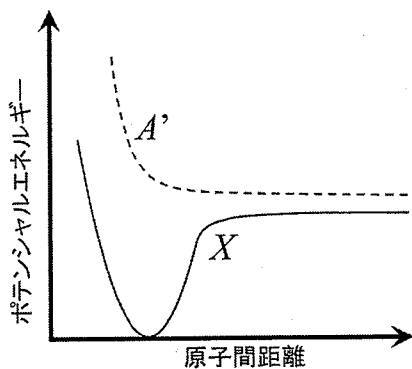


図3. 2原子分子のポテンシャルエネルギーの模式図(その2)

- (1) X状態のエネルギー E (図中両矢印で示した)は、この2原子分子の何のエネルギーか。
- (2) 分子の電子スペクトルの振動構造に関わる「フランク-コンドンの原理」を説明せよ。
- (3) 常温では、ほとんどの分子が振動基底状態にある。したがって、X状態からA状態への光励起は、すべて振動基底状態から起こると仮定してよい。図2にこの2原子分子のX状態とA状態の電子遷移による吸収スペクトル(実線)と蛍光スペクトル(破線)を示した。図中に示した吸収ピーク①、吸収ピーク②、吸収ピーク③、蛍光ピーク④は、それぞれどの振動状態からどの振動状態への吸収遷移もしくは蛍光遷移か、解答欄の空欄に適した振動量子数を入れよ。
- (4) 図3に示す2原子分子の電子基底状態X状態とある別の励起状態A'状態のポテンシャル曲線がある。いま、光を吸収し、X状態からA'状態に遷移した。その後、分子はどのようになると予想されるか説明せよ。(ただし、A'状態から無放射過程によりX状態へ失活する過程は除く。)

解答欄

(1)	
(2)	
(3)	吸収ピーク①: $v = (\quad) \rightarrow v' = (\quad)$ 吸収ピーク②: $v = (\quad) \rightarrow v' = (\quad)$ 吸収ピーク③: $v = (\quad) \rightarrow v' = (\quad)$ 蛍光ピーク④: $v' = (\quad) \rightarrow v = (\quad)$
(4)	

専 門	2	(1/2)	受 験 番 号	平成 28 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 シクロプロペニルラジカル (図1) の π 結合の分子軌道エネルギー E はヒュッ

ケル近似により求めることができる。このとき、以下の問に答えよ。

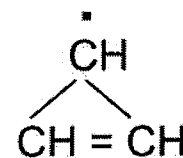


図1 シクロプロペニルラジカル

(1) クーロン積分 α 、共鳴積分 β 、および E を用いて、永年行列式を書け。

(2) (1) の永年行列式を解き、全ての E を求めよ。

(3) シクロプロペニルラジカルの全 π 電子エネルギーを求めよ。

(4) シクロプロペニルラジカルの非局在化エネルギーを求めよ。

(5) アリルラジカル (図2) の全 π 電子エネルギーは $3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ 、非局在化エネルギーは $(2\sqrt{2} - 2)\beta$ と求められる。シクロプロペニルラジカルとアリルラジカルでは、どちらが安定かを理由とともに説明せよ。(ただし、 $2\sqrt{2} - 2 = 0.828$ である。)

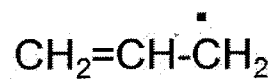


図2 アリルラジカル

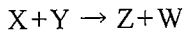
解答欄

(1)	(2)
(3)	
(4)	
(5)	

専 門	2	(2/2)	受 験 番 号	平成 28 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

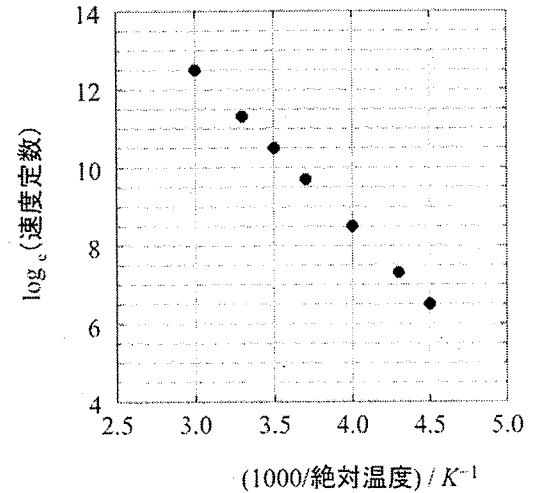
問2 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

次の定圧反応について考える。



反応物 X と Y の様々な初期濃度の条件で、一定温度における反応の初速度 v_0 を測定したところ、右の表のようになった。また、速度定数の温度依存性を測定すると、右図のような結果が得られた。この反応のエンタルピー変化は $-25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

$[X]_0$ (mol dm^{-3})	$[Y]_0$ (mol dm^{-3})	v_0 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
1.5	0.5	6.0×10^3
1.5	1.0	12.0×10^3
2.0	0.5	8.0×10^3



- この反応の全次数を求めよ。導出過程も記せ。
- Y が X に比べて多量に存在する場合、X の半減期を示せ。この場合の速度定数は k を用いよ。導出過程も記せ。
- この反応の活性化エネルギー E_a と頻度因子 A を求めよ。なお、頻度因子は、 $\log_e A$ として算出せよ。導出過程も記し、答えは有効数字2桁で示せ。必要であれば、 $R = 8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。
- この反応の逆反応 ($Z + W \rightarrow X + Y$) の活性化エネルギーを求めよ。導出過程も記し、答えは有効数字2桁で示せ。

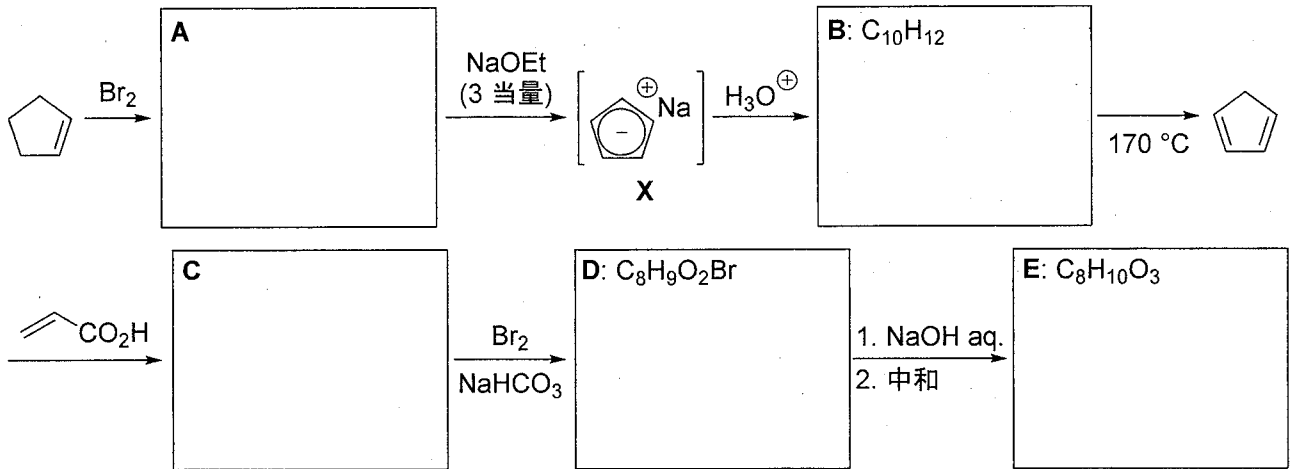
解答欄

(1)	(導出過程)	(答)
(2)	(導出過程)	(答) 半減期:
(3)	(導出過程)	(答) $E_a =$ kJ mol^{-1}
		$\log_e A =$
(4)	(導出過程)	(答) kJ mol^{-1}

専門	3	(1/2)	受験番号	平成28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 以下の文章を読んで問いに答えよ。

シクロペンテンと臭素の反応から得られる化合物 **A** に3当量の NaOEt を作用させると、ナトリウム塩 **X** が合成できる。**X** を酸処理し、単離された炭化水素 **B** (示性式: $C_{10}H_{12}$) を $170^\circ C$ に加熱するとシクロペンタジエンが溜出する。得られたシクロペンタジエンを速やかにアクリル酸と反応させると付加体 **C** が生じ、**C** は塩基性条件下で臭素を作用させてエステル **D** ($C_8H_9O_2Br$) に変換できる。**D** を NaOH 水溶液中でけん化ののち中和すると、カルボン酸 **E** ($C_8H_{10}O_3$) が生成する。



(1) 化合物 **A**~**E** として適切な構造式を に記せ。なお、立体異性体が生じる場合には立体化学がわかるように示すこと。

(2) **X** は非常に安定な塩である。理由を説明せよ。

理由:

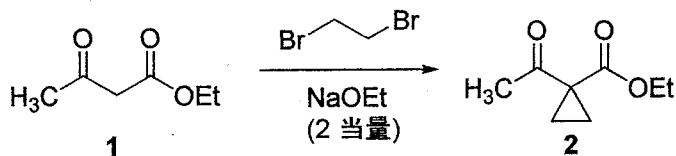
(3) **A** から **X** を合成する反応の機構を電子の動きがわかる曲がった矢印を用いて示せ。

(4) **C** から **D** を合成する反応の機構を電子の動きがわかる曲がった矢印を用いて示せ。

専 門	3	(2/2)	受 験 番 号	平成 28 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

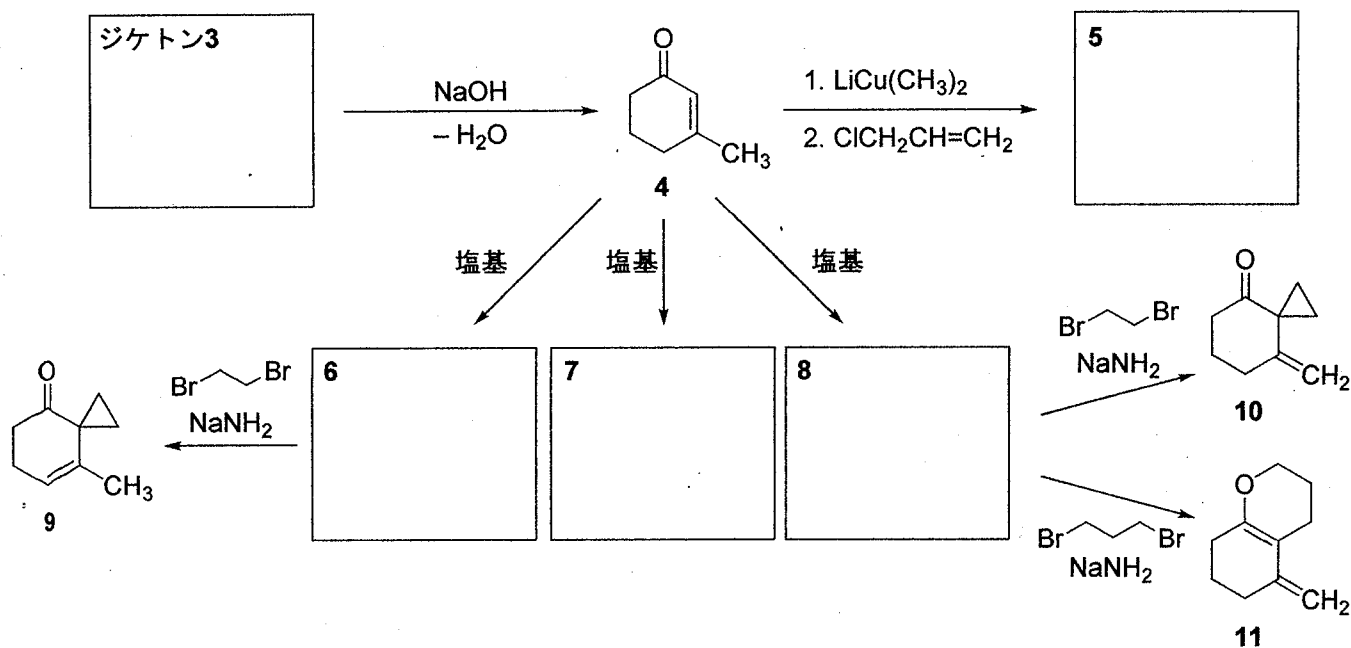
問 2 以下の問いに答えよ。

(1) 化合物 1 から 2 が生成する反応機構を、電子の動きがわかる曲がった矢印を用いて示せ。



反応機構

(2) 以下の反応スキームに関する問い (a)~(c) に答えよ。



(a) 化合物 3 と 5 の構造式を に記せ。なお、化合物 3 はジケトンである。

(b) 化合物 4 は酸性度が高い 3 種類のプロトンをもつため、塩基で処理すると 3 種類のエノラート 6、7、8 が生成しうる。なお、これらのエノラートと 1,2-ジブromoエタンの反応では、エノラート 6 から化合物 9、エノラート 8 から化合物 10 がそれぞれ生成した。エノラートイオン 6~8 の構造式を に記せ。

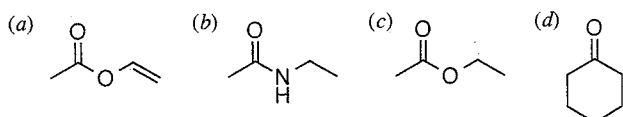
(c) 化合物 4 に 2 当量の NaNH_2 の存在下で 1,3-ジブromoproパンを反応させると、化合物 11 が生成した。化合物 4 からエノラート 8 を経由して 11 が生成する反応機構を、電子の動きがわかる曲がった矢印を用いて示せ。

反応機構

専 門	4	(1/3)	受 験 番 号	平成 28 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) 次の化合物の赤外スペクトルにおいて、C=O 結合の伸縮振動による吸収帯を高波数側から順に記号を用いて並べよ。



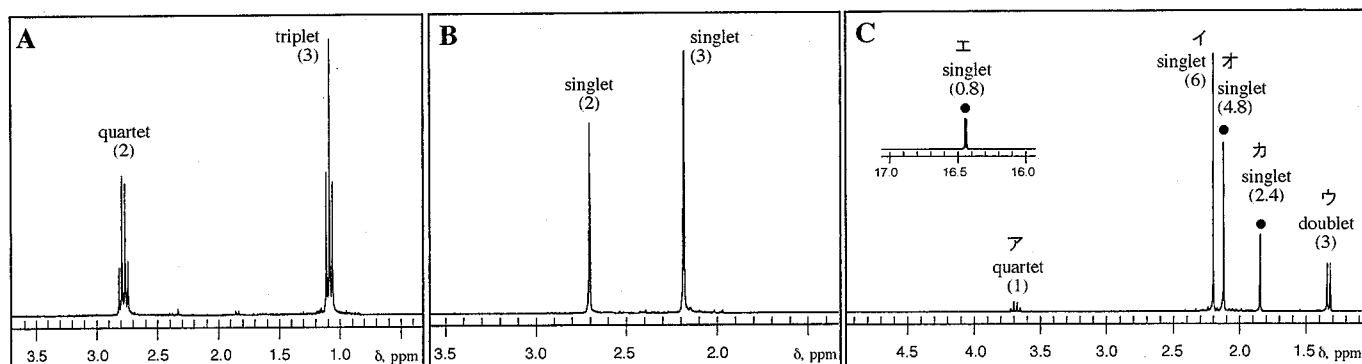
> > >

(2) ジブロモベンゼンの三つの異性体のプロトンデカップリングした ^{13}C NMR スペクトル(CDCl_3 中、室温)において、以下のシグナルが観測された。それぞれの異性体に対応する記号を答えよ。

(a) δ 134.1, 131.0, 130.1, 123.0 ppm (b) δ 133.6, 128.4, 124.7 ppm (c) δ 133.1, 121.1 ppm

o-体		m-体	
-----	--	-----	--

(3) いずれも分子式が $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ のジケトン A、B、C の ^1H NMR スペクトル(CDCl_3 中、室温)を下に示す(かっこ内の数字は相対面積比を示す)。



(a) ジケトン A の構造式を記せ。

(b) ジケトン B を酸性条件下で加熱することで化合物 D (分子式 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$) が得られた。D は、 ^1H NMR (CDCl_3 中、室温) で以下の吸収を示した [δ 5.81 (2H), 2.23 (6H) ppm]。また、赤外スペクトルにおいて、B は 1713 cm^{-1} に特徴的な吸収を示したが、D はこの領域に吸収を示さなかった。B および D の構造式を記せ。

(c) ジケトン C は CDCl_3 に溶解すると異性体との平衡混合物となった。C はスペクトル中のア～ウのシグナルを与え、●で示すエ～カは異性体のシグナルである。C および異性体の構造式を記し、この溶液中での平衡定数 K を記せ。

(d) (c) の溶液に重水を添加した際にスペクトルから消失するシグナルをア～カの記号を用いてすべて答えよ。

(a) ジケトン A の構造式	(b) ジケトン B の構造式	化合物 D の構造式
→		
(c) ジケトン C の構造式	C の異性体の構造式	(d) 消失するピーク
$K =$ 		
↔		

専 門	4	(2/3)	受 験 番 号	平成 28 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 以下の問いに答えよ。ただし、解答は次頁の解答欄に記入せよ。

(1) 以下の 10 種類の高分子は () 内に示す重合様式を用いて合成できる。(A) ~ (J) の高分子の構造式をそれぞれ示せ。また、(ア) ~ (オ) の説明と最も関連の深い高分子を (A) ~ (J) より一つずつ選び、その記号を解答欄に記入せよ。同じ記号を複数回使用してはいけない。

- (A) トランス-1,4ポリブタジエン (配位重合) (B) シス-1,4ポリイソプレン (アニオン重合)
 (C) イソタクチックポリメタクリル酸メチル (アニオン重合) (D) シンジオタクチックポリプロピレン (配位重合)
 (E) ポリイソプテン (カチオン重合) (F) ポリ酢酸ビニル (ラジカル重合)
 (G) ポリアクリロニトリル (ラジカル重合) (H) ポリノルボルネン (開環重合) (I) ナイロン 6 (開環重合)
 (J) ポリエチレンテレフタレート (重縮合)

【説明】

- (ア) 飲料ボトルの他、繊維やフィルムとしても使用されている。
 (イ) 光透過性にすぐれ、 RuCl_3 を用いて合成できる。
 (ウ) 合成繊維ビニロンの原料となる。
 (エ) 天然ゴムと同じ構造を有する。
 (オ) 航空機やロケットに使用する炭素繊維の原料となる。

(2) 塩化メチレン中、低温で $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ を用いると、 α -メチルスチレンを重合できる。この重合の開始反応を化学式で示せ。

(3) ナトリウムナフタレニドを用いたスチレンの重合について、以下の問いに答えよ。

- (a) この重合反応はリビング重合と呼ばれている。リビング重合の特徴を 3 つ述べよ。
 (b) スチレンが完全に消費された後、大過剰の乾燥した炭酸ガスを加え、次に弱酸水を加えた。生成する高分子を構造式で示せ。

専 門	4	(3/3)	受 験 番 号	平成 28 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)

解答欄

(1)

	高分子の構造式		高分子の構造式
A		B	
C		D	
E		F	
G		H	
I		J	

説明	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)
高分子(A-J)					

(2)

--

(3)

(a)	
(b)	

専門	5	(1/2)	受験番号	平成28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。

強誘電性を示す代表的セラミック材料であるチタン酸バリウムは、コンデンサー材料として工業的に広く用いられている。この物質の結晶は、室温において正方晶系の 構造をとる。この構造の一般式は ABO_3 で表され、A、B 2種類の陽イオンと1種類の陰イオンからなり、体心位置 (B位置) にイオンの価数が となる Ti イオンが占める。(a) 単位格子は理想的な場合は立方体であるが、構成イオンのイオン半径の組み合わせによって変形する。これにより、陽イオン、陰イオンの重心にずれが生じ、電界が加わっていない時も自発的に分極が生じる。チタン酸バリウムにおいては、(b) 微細な領域で、同一の方向に分極の向きが揃っているが、(c) 高い電界を加えると分極の向きが変化し、揃えることが可能となる。

チタン酸バリウムのキュリー温度 T_c は 120°C である。この温度以上になると立方晶に転移し、自発分極が し、(d) 温度 T の上昇に伴い、比誘電率 ϵ はある法則に沿って変化する。

- の内に適切な語句を記入せよ。
- 下線部 (a) において、大きいイオン半径をもった陽イオン、小さなイオン半径の陽イオン、陰イオンの半径をそれぞれ、 r_A 、 r_B 、 r_X とする。許容因子を i とした場合、下線部で示された構造の変形を示す関係式を記せ。
- 下線部 (b) にある領域のことを何と呼ぶか記せ。
- 下線部 (c) に示す操作を何と呼ぶか記せ。また、Ti イオンのずれによる分極の方向の変化は2種類に分類される。それらの名称を記し、それぞれの分極方向の変化について説明せよ。
- 正方晶チタン酸バリウムにおけるイオンの変位の方向を矢印で図中に示せ。
- 下線部 (d) における法則の名称を記し、比誘電率 ϵ と温度 T との関係式を、 T_c およびキュリー定数 K を用いて表せ。
- 強誘電体に交流を加えた時の電気変位 D と電界 E との関係 ($D-E$ 曲線) のグラフにおいて、常誘電成分を差し引いた飽的分極の値 P_S と、残留分極 P_r の値を示す位置をグラフ上に記せ。

解答欄

(1)	<input type="text" value="ア"/>	<input type="text" value="イ"/>	<input type="text" value="ウ"/>
(2)	<input type="text" value="(3)"/>		
(4)	操作の名称： 分極方向の変化の名称および説明： ・ ・		
(5)		(7)	
(6)	名称： 関係式：		

専 門	5	(2/2)	受 験 番 号	平成 28 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。

材料の電気的特性に関与する電子は、原子やイオンの結合状態で決まる [ア] に存在し、個々の電子は固有のエネルギー状態をもつ。電子がどのようなエネルギー状態をとりうるかは、あるエネルギー E において、単位エネルギーあたりの電子が存在できる状態の数を示す [イ]、ならびに、電子の占有確率 $f_e(E)$ で決まる。フェルミ [ア] におけるエネルギーを E_F としたとき、この電子の占有確率はフェルミの分布関数 $f_e(E)$ であたえられる。また、正孔の占有確率を $f_h(E)$ とすると、 $f_h(E)$ は、 $f_e(E)$ と式 [①] で表される関係にある。

また、エネルギー E が E_F と離れている場合、 $(E - E_F) / k_B T \gg 1$ であり、フェルミの分布関数は [ウ] の式での近似が許される。そこで、伝導帯での電子の濃度 n_e と価電子帯の正孔の濃度 n_h はそれぞれ以下のような式 ③、④で表される。

$$n_e = N_C \exp\{-(E_C - E_F) / k_B T\} \quad \dots \quad \text{②}$$

$$n_h = N_V \exp\{-(E_F - E_V) / k_B T\} \quad \dots \quad \text{③}$$

ただし、 k_B はボルツマン定数、 N_C 、 N_V はそれぞれ伝導帯中、価電子帯中の有効状態密度であり、 E_C 、 E_V はそれぞれ伝導帯の下端、価電子帯の上端でのエネルギーである。(a) 真性半導体のフェルミ [ア] は禁制帯のほぼ中央に位置する。

また材料の電気特性の指標である導電率 σ は [エ] の逆数であり、移動度、キャリア濃度、キャリアの電荷の [オ] で表される。移動度 μ は 1 cm の長さに電圧を 1 V 印加したときの電子または正孔の速度をいい、これらが構成原子への衝突を繰り返しながら進むため速度は一定になる。(b) 移動度を決定する要因には、格子振動や不純物原子の存在がある。

- 空欄 [ア] から [オ] に当てはまる適切な語句を記せ。
- 空欄 [①] に該当する関係式を解答欄に記せ。
- 真性半導体において、式②、③から、 N_C 、 N_V 、 k_B 、 T を用いて n_e とバンドギャップ E_g との関係式を求めよ。
- 下線部(a)に示す理由を式②、③を用いて証明せよ。
- Si の真性半導体において、Si 中の伝導帯中の電子の濃度を $2.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、電子の電荷 $-e$ を $-1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、室温における電子と正孔の移動度をそれぞれ 1500、500 cm^2/Vs としたときの導電率 σ を求めよ。
- 下線部(b)において、支配的要因が格子振動の場合、あるいは不純物原子の場合、温度上昇に伴い、移動度はそれぞれどのように変化するか、理由を含めて説明せよ。

解答欄

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

専門	6	(1/2)	受験番号	平成28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 石英（水晶）とその単結晶育成について、以下の設問に答えよ。

石英（水晶）には低温型構造と高温型構造があり、その転移温度は573℃である。低温型石英が有用な材料として利用されているため、低温型石英結晶を育成する必要がある。図1と2に水熱反応容器の模式図と石英の各種圧力における溶解度-温度曲線をそれぞれ示す。圧力容器底部に原料結晶を入れ、上部に種子結晶を吊り、種子結晶上に結晶方位を制御しながら結晶成長を行う。上部と底部は溶液が自由に通過可能な隔壁で隔てられている。結晶成長時には、育成溶媒である水にNaOHやNa₂CO₃を添加する。

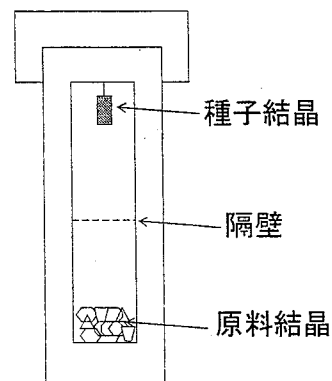


図1 水熱反応容器

- (1) この結晶育成に用いられる水熱法について説明せよ。
- (2) 下線のように、低温型石英の結晶成長時にNaOHやNa₂CO₃を添加する理由を記せ。
- (3) 図2の水への溶解度曲線の中から、結晶成長に最も適した圧力を選び、その理由を述べよ。
- (4) (3)の圧力下で結晶成長を行う時、成長容器の底部と上部の温度設定を記し、溶解したSiO₂がどのような過程で種子結晶に運ばれるかを答えよ。
- (5) 低温型石英の電気的特性と応用例を述べよ。

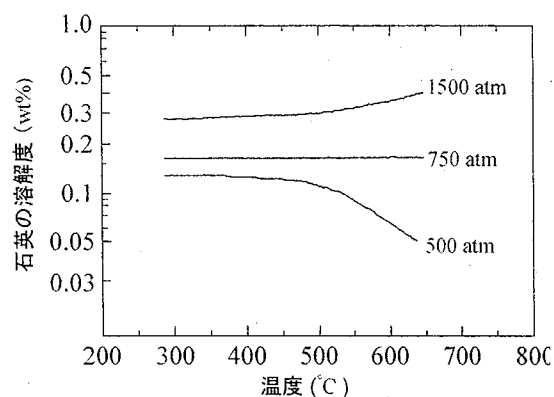


図2 石英の溶解度曲線

解答欄

(1)	
(2)	
(3)	(理由)
(4)	
(5) 特性	応用例

専 門	6	(2/2)	受 験 番 号	平成 28 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 図 1 は、CaO-ZrO₂系状態図の一部、図 2 は、CaO-ZrO₂を用いたガス濃淡装置を示している。以下の設問に答えよ。

- 立方晶の単位格子を $a=b=c$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ で表す場合、正方晶と単斜晶格子について、同様に表せ。
- 0 mol%CaO 組成において、約 1050°C における転移について、その名称と特徴を記せ。
- 図 1 中の破線の組成において融液を冷却するとき、A および B で存在する ZrO₂ の結晶相を述べよ。
- 20 mol%CaO-ZrO₂ 焼結体の結晶構造名とジルコニウムイオンの配位数を記せ。
- Ca イオンを ZrO₂ に固溶させると欠陥が生じる。クレーガー・ビンの表記法で生成する欠陥を式で表し、生じる性質を述べよ。
- 図 2 に示すように、立方晶 CaO-ZrO₂ を隔壁に用いて酸素と空気を I 室と II 室にそれぞれ導入した時、起電力が生じた。隔壁の表面には多孔質電極が作成してある。I 室側と II 室側の電極で起こる反応式を記せ。
- 発生する起電力 E の絶対値を絶対温度 T 、気体定数 R 、ファラデー定数 F 、酸素分圧 $P^I(\text{O}_2)$ 、 $P^{II}(\text{O}_2)$ を用いて表せ。
- 図 2 のガス濃淡装置を利用した応用例を記せ。

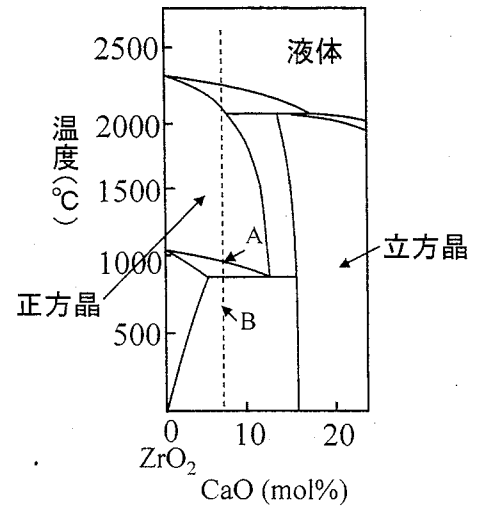


図 1 CaO-ZrO₂ 状態図

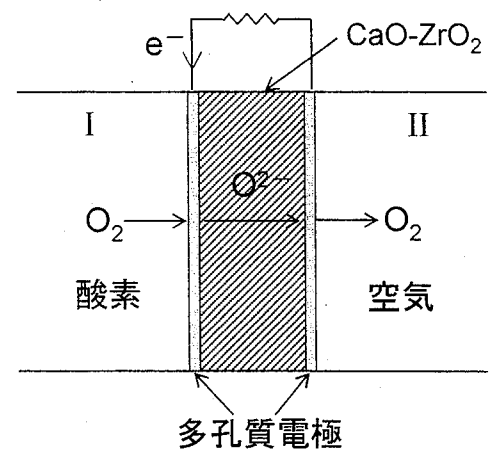


図 2 ガス濃淡装置模式図

解答欄

(1) 正方晶	単斜晶
(2) 名称	特徴
(3) (A)	(B)
(4) 構造名	配位数
(5) 式	性質
(6) I 室側	(7)
II 室側	
(8)	

専 門	7	(1/2)	受 験 番 号	平成 28 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 原子吸光分析法および ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法に関する次の文を読み、(1)~(5)の問いに答えよ。

原子吸光分析法は、原子蒸気層を電磁波が通過する際に、基底状態の原子が電磁波を吸収して励起状態になる光吸収現象を利用し、定量測定を行う方法である。装置の構成は紫外・可視分光光度計と似ているが、光源と原子化部が異なる。

a) 光源には測定対象と同じ金属を陰極にした中空陰極ランプを用いる。溶液の場合と同様に、原子蒸気層でも吸光度と濃度の関係には ① の法則が成立する。原子蒸気層に入る前の入射光量を I_0 、蒸気層透過後の光量を I とすると、透過度 T は ②、吸光度 A は ③ と書ける。また、蒸気層の密度を D 、その長さを l 、比例定数を k とすると、 $A =$ ④ と書ける。これより蒸気層中の原子濃度を求めることができる。分析対象はほとんどが溶液であり、これらを火炎あるいは黒鉛炉に導入して 2600~3300 K に加熱し、原子蒸気を生成する。加熱の際に測定対象原子の ⑤ は測定感度を損なうため、ア 原子を測定する際、加熱温度は低い方が望ましい。b) バリウム原子を測定する際は、分析溶液に ア を一定量過剰に添加すると感度が高くなる。

ICP 発光分析法は、5000 K 以上のアルゴンプラズマに分析試料を導入することにより、原子化した分析試料が励起して基底状態に戻る際に、各原子固有の波長の発光を測定する分析法である。また、高温 ICP 中ではほとんどの元素が高い効率で ⑤ されるため、⑥ 装置と組み合わせた分析も行われている。

(1) ① ~ ⑥ に当てはまる適切な語句・式を記入せよ。

(2) ア にあてはまる適切な元素を次の中から 1 つ選べ。

カリウム ・ アルミニウム ・ ケイ素 ・ 塩素

(3) 下線部 (a) の理由を 60 字以内で説明せよ。

(4) 下線部 (b) の理由を 60 字以内で説明せよ。

(5) 原子吸光分析法に対する ICP 発光分析法の利点を 60 字以内で説明せよ。

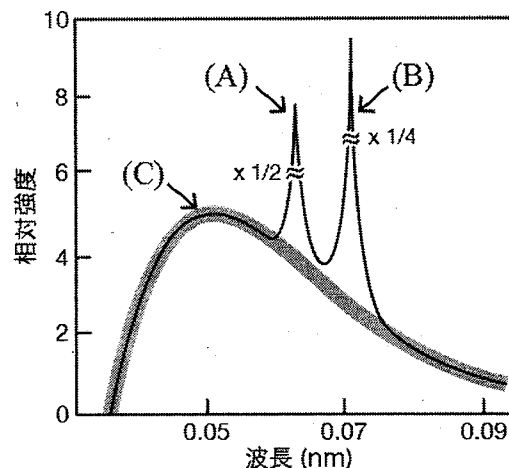
<解答欄>

(1)	①	②	③	④	⑤	⑥
(2)						
(3)						
(4)						
(5)						

専門	7	(2/2)	受験番号	平成28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2 X線分析法に関する次の文を読み、(1)~(4)の問いに答えよ。

X線管球内の陰極側にあるフィラメントに電流を通し、陽極との間に電圧をかけると、フィラメントから発生した熱電子が電場で加速されて陽極のターゲット金属と衝突する。加速された電子がターゲット金属と衝突すると、次の2つの過程が起こる。1つ目の過程では、電子が金属の原子核の周りの電場によって強く曲げられ、その際にX線が放出される。このとき、発生するX線は① X線と呼ばれる。① X線の波長は、管球内で加速された電子の加速電圧にア。2つ目の過程では、入射した電子のエネルギーによってターゲット金属の軌道電子が高励起状態へ遷移したのち、空席となったその軌道へエネルギーの高い電子が遷移する際にX線が放出される。このように発生したX線は② X線と呼ばれ、元素ごとに固有である。



② X線の波長は管球内での電子の加速電圧にイ。② X線のうち、L殻の軌道電子がK殻へ遷移する際に発生するものを③線、M殻のそれがK殻へ遷移する際に発生するものを④線と呼ぶ。

試料に② X線を入射すると二次② X線が観測されることがある。これを利用する分析法は⑤ X線分析法と呼ばれている。⑤ X線が発生する際に、そのエネルギーによって軌道電子が放出されて電離が起こることもある。これはウ効果と呼ばれ、放出された電子をウ電子と言う。② X線放射とウ電子放射は競合過程であり、原子番号のエ元素ではウ電子放射が多い。従って、⑤ X線分析法では原子番号のオ元素が観測対象になる。

- (1) ① ~ ⑤ に当てはまる適切な語句・記号を記入せよ。
- (2) ア ~ オ にあてはまる適切な語句を次のリストから選べ。ただし、同じ語句を複数回用いてもよい。
小さい・大きい・依存する・依存しない・光・コンプトン・オージェ
- (3) 右上図は、あるターゲット金属に加速した電子を衝突させた際に発生したX線のスペクトルである。① X線、③線、④線が(A)~(C)のどれに当てはまるか解答欄に記せ。
- (4) 試料に含まれる元素を特定するには、試料から発生した⑤ X線の波長又は光子エネルギーを測定する方法がある。X線光子のエネルギーを測定するために用いる検出器名を1つ挙げ、その測定原理について説明せよ。

<解答欄>

(1)	①	②	③	④	⑤
(2)	ア	イ	ウ	エ	オ
(3)	①X線	③線	④線		
(4)	(検出器名)				
	(測定原理)				