

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

基礎部門

注意

- 「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。
- 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。
- 解答は問題用紙内に設けた解答欄に直接記入すること。
- 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。
- 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。
- 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。
- 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	(1/3)	受験番号	平成28度大学院入試
			答案用紙
問題は3頁にわたり3問ある。全問解答せよ。		名古屋大学大学院工学研究科	

問1 以下の文章は、「平衡にある系にかく乱が加わると、系はそのかく乱の効果をなるべく小さくするように応答する」というルシャトリエの原理を表している。空欄①～③には式、空欄(i)、(ii)には等号か不等号、空欄ア、イには語句が入る。それぞれの空欄にあてはまる最も適切なものを解答欄に記せ。ただし、 P° は標準圧力とする。

全圧 P および温度 T が一定の平衡状態のもとで、完全気体分子A、B、C、Dに関する気体反応 $aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$ を考える。ここで、 a 、 b 、 c 、 d は量論係数である。各成分の分圧 p_A 、 p_B 、 p_C 、 p_D により定義される平衡定数(圧

平衡定数) $K_p = \frac{(p_C/P^\circ)^c (p_D/P^\circ)^d}{(p_A/P^\circ)^a (p_B/P^\circ)^b}$ と、各成分のモル分率 x_A 、 x_B 、 x_C 、 x_D により定義される $K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$ と

の間には、 $K_x = K_p \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\boxed{\text{①}}}$ という関係がある。この両辺の対数をとり P で微分すると、 K_p は P に依存しない

ので $\frac{d \ln K_x}{dP} = -\frac{\boxed{\text{①}}}{\boxed{\text{②}}}$ 。したがって、 P の増加に伴い成分CやDが増加するためには、 $\boxed{\text{①}}$ $\boxed{\text{i}}$ 0となり、

系の全分子数が $\boxed{\text{ア}}$ する方向に反応が進む必要がある。

この気体反応の標準反応ギブズエネルギーと標準反応エンタルピーをそれぞれ $\Delta_r G^\circ$ 、 $\Delta_r H^\circ$ とすると、ギブズ-ヘル

ムホルツ式 $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$ および $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$ から、 $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\boxed{\text{③}}}$ 。したがって、 T の

上昇に伴い K_p が増加するためには、 $\Delta_r H^\circ \boxed{\text{ii}} 0$ となり、この反応が $\boxed{\text{イ}}$ 熱反応でなければならない。

解答欄

①	②
③	
(i)	(ii)
ア	イ

基礎物理化学	(2/3)	受験番号	平成28度大学院入試
			答案用紙
問題は3頁にわたり3問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科

問2 以下の文章において、空欄に適切な式、語句、数字を入れよ。①には語句、②には式、③、④には数字（有効数字は2桁）で答えよ。③、④の導出過程も記せ。

分子が赤外線を吸収するとき、振動遷移に回転遷移が付随して起こる。例えばHBrのような異核2原子分子の $0 \rightarrow 1$ 振動遷移の振動回転スペクトルは右図のようになる。振動の量子数を v 、回転の量子数を J とするとき、剛体回転子一調和振動子近似の2原子分子における赤外線の吸収に対する選択律は

$$\Delta v = +1, \quad \Delta J = \pm 1 \quad (\text{吸収})$$

である。 $\Delta J = +1$ の場合には

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{obs}(\Delta J = +1) &= \tilde{E}_{v+1,J+1} - \tilde{E}_{v,J} = \left(v + \frac{3}{2}\right)\tilde{\nu} + \tilde{B}(J+1)(J+2) - \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \tilde{B}J(J+1) \\ &= \tilde{\nu} + 2\tilde{B}(J+1) \quad J = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

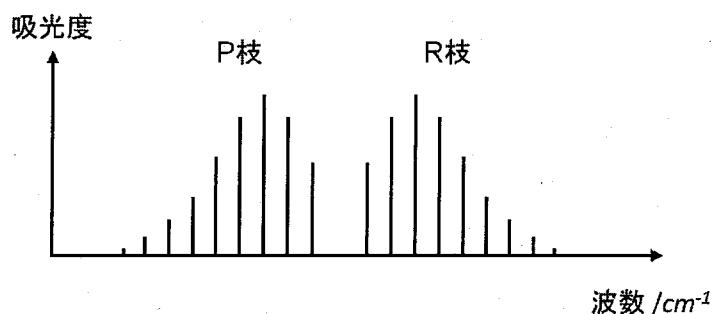
となる。このエネルギー差がちょうど光子のエネルギーと一致した場合にのみ振動・回転状態の励起が起こる。 I を分子の慣性モーメント、 h をプランク定数、 c を光速とすると、

$$\tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

で与えられる。 $\Delta J = +1$ の回転遷移によるスペクトルの系列はR枝と呼ばれ、 \tilde{B} は①と呼ばれる。回転励起に必要なエネルギーを考える時、そのエネルギーは J に比例して増加する。上図の振動回転スペクトルにおいて、観測されるピークの間隔は② cm^{-1} になり、分子の慣性モーメント I 、原子間距離 r を求めることができる。

このような性質を利用して、赤外線スペクトルから分子の振動に関する情報を見積もることができる。例えば、 ${}^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}$ では $v = 0 \rightarrow v = 1$ の遷移で、かつ $J = 2 \rightarrow J = 3$ への遷移に相当する波数が 3030 cm^{-1} 、 $J = 3 \rightarrow J = 4$ への遷移に相当する波数が 3070 cm^{-1} に観測されたとすると、基本波数 $\tilde{\nu} =$ ③ cm^{-1} である。 ${}^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}$ と ${}^3\text{H}{}^{35}\text{Cl}$ では、基準振動

の遷移における波数の比は $\tilde{\nu}({}^1\text{H}{}^{35}\text{Cl}) : \tilde{\nu}({}^3\text{H}{}^{35}\text{Cl}) = 1 : \sqrt{\text{④}}$ である。



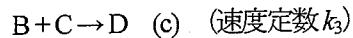
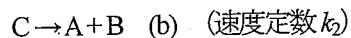
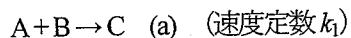
解答欄

①	②
③の導出：	③答え： $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$
④の導出：	④答え

基礎物理化学	(3/3)	受験番号	平成28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3頁にわたり3問ある。全問解答せよ。

問3 下に示す(a)～(c)の素反応からなる化学反応について、以下の問いに答えよ。ただし、Cは反応中間体である。



(1) 全体の反応を表す化学量論式を示せ。

(2) 物質B、Cの反応速度式(濃度の時間微分)を各物質の濃度[A]、[B]、[C]および速度定数 k_1 、 k_2 、 k_3 を用いて示せ。
また、中間体Cについて定常状態近似を適用し、物質Aの反応速度式を、反応物の濃度[A]、[B]および速度定数 k_1 、 k_2 、 k_3 を用いて示せ。導出過程も記せ。

(3) 反応(c)が律速段階の場合の物質Aの反応速度式を示せ。導出過程も記せ。

解答欄

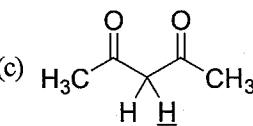
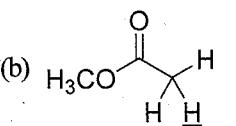
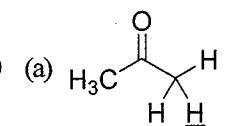
(1)			
(2)	Bの反応速度式： $d[B]/dt =$	Cの反応速度式： $d[C]/dt =$	中間体Cについて定常状態近似を適用した場合のAの反応速度式： (導出) (答) $d[A]/dt =$
(3)	(導出) (答) $d[A]/dt =$		

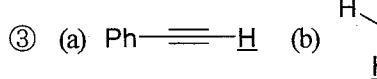
基礎有機化学	(1 / 2)	受験番号	平成 28 年度大学院入試
			答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。			名古屋大学大学院工学研究科

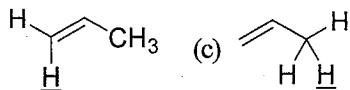
問1 以下の問いに答えよ。

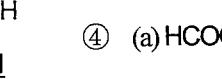
(1) 以下の化合物の下線で示したプロトンについて pK_a の小さい順に記号で並べよ。

- ① (a) HCl (b) HBr (c) HI



- ③ (a) 



- (c) 

- ④ (a) HCOOH (b) CH3COOH (c) CF3COOH

① < <

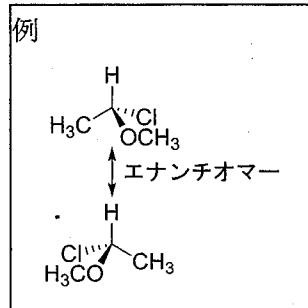
② < <

③ < <

④ < <

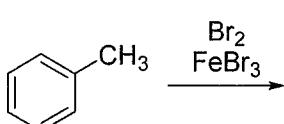
(2) 1,2-ジクロロシクロプロパンの全ての立体異性体を構造式で記し、例にならってジアステレオマーおよびエナンチオマーを関係付けよ。また、メソ化合物がある場合には指摘せよ。

[]

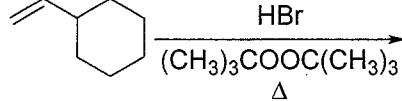


(3) 以下の反応の主生成物の構造式を [] 中に記せ。なお、立体異性体が生じる場合には立体化学がわかるように示すこと。

(a)

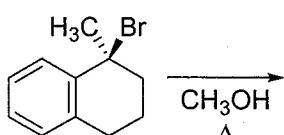


(b)

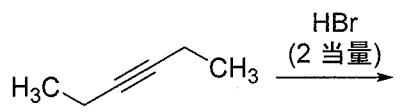


[]

(c)



(d)



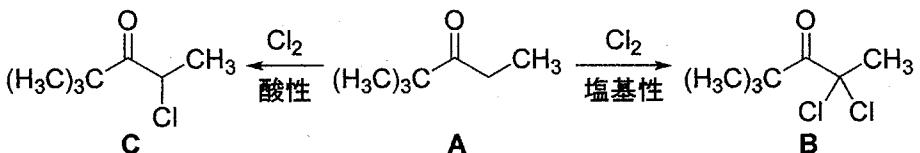
[]

問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。

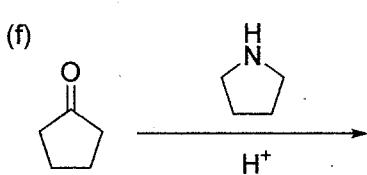
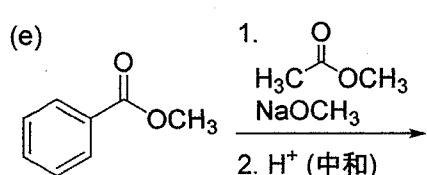
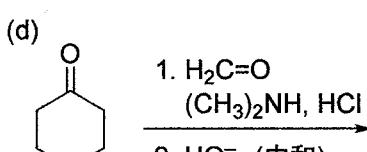
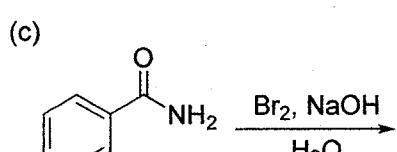
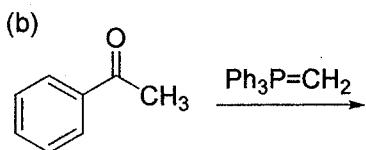
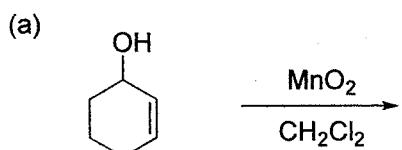
名古屋大学大学院工学研究科

問2 以下の問いに答えよ。

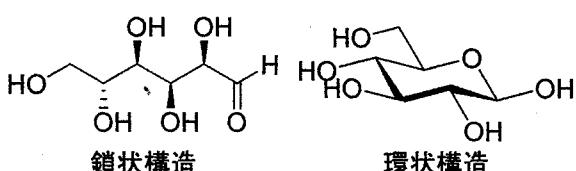
(1) 右図のケトンAに Cl_2 を塩基性または酸性水溶液中で反応させると、化合物BとCが主生成物としてそれぞれ生成した。反応条件によって、生成する化合物が異なる理由を説明せよ。



(2) 以下の反応の□に適切な化合物の構造式を記せ。



(3) 右図にD-グルコースの鎖状構造(くさび型)と環状構造(いす型)を示す。次の試薬(a)～(c)とD-グルコースの反応による生成物の構造式をくさび型、あるいはいす型の立体配座で記せ。なお、(c)では2種類の異性体が生成するので、その両方を記せ。



- (a) $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}, 60^\circ\text{C}$ (b) $\text{NaBH}_4, \text{CH}_3\text{OH}$ (c) $\text{CH}_3\text{OH, H}^+$

(a)	(b)	(c)	

基礎無機化学	(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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。なお、解答は全て次頁の解答欄に解答せよ。

原子を球と見なしたとき、それを規則的に並べたときの最密充填構造には六方最密充填と **ア** 最密充填がある。(A) KCl 結晶中では Cl^- が **ア** 最密充填構造となり、その **イ** 型間隙に K^+ が配置されて NaCl 型の結晶構造となることが知られている。また、結晶性固体の結晶格子を真空中で破壊して個々の陽イオンと陰イオンにするのに必要な熱(エンタルピー)を **ウ** エネルギー (ΔH_{la}) という。この値(正)が大きいほどその結晶は **エ** である。

イオン性結晶である KCl においては、 ΔH_{la} が構成イオン間の静電的相互作用によって生じると考えた場合、その静電的相互作用は K^+-Cl^- 間の静電 **オ**、 K^+-K^+ 間および Cl^--Cl^- 間の静電 **カ** となるが、静電相互作用エネルギーを結晶中にあるすべてのイオン間にについて合計すると ΔH_{la} の値が求められる。

ここで、 KCl 結晶中の $\text{K}-\text{Cl}$ 間の最近接距離を r_0 としたとき、ある K^+ イオンに注目すると、他のイオンには結晶中で次のように取り囲まれている。

- ① 第一近接イオンの Cl^- は **キ** 個あり、そのイオン間距離は r_0 である。
- ② 第二近接イオンの K^+ は **ク** 個あり、そのイオン間距離は **ケ** r_0 である。
- ③ 第三近接イオンの Cl^- は 8 個あり、そのイオン間距離は **コ** r_0 である。
- ④ 第四近接イオンの K^+ は **サ** 個あり、そのイオン間距離は $2r_0$ である。
- ⑤ 第五近接イオンの Cl^- は 24 個あり、そのイオン間距離は **シ** r_0 である。

上記の関係をもとに考えると、イオン間の静電相互作用エネルギー U ($= -\Delta H_{\text{la}}$) は陽イオンおよび陰イオンの電荷 Ze に比例し、イオン間距離 d に反比例するため、以下の式が導き出される。

$$U = -N_A \Sigma (Z^+ Z^-) e^2 / 4\pi \epsilon_0 d = -N_A A Z^2 e^2 / 4\pi \epsilon_0 r_0 \quad (\text{KCl では } Z^+ = Z^- = 1)$$

ここで、 e は電子の電荷(電気素量)、 N_A はアボガドロ数、 ϵ_0 は真空の誘電率、 A はイオンを等距離で取り囲むイオンの正負およびその数と距離により決まる値、つまり結晶構造に特徴的な値であり、 KCl 結晶では近似的に 1.748 である。この値を **ス** という。さらに、Born と Mayer はイオンの電子雲間の反発を考慮して上式に $(1-1/n)$ を補正項として掛ける式を提案している。これより、 KCl 結晶では以下のような式となる。

$$U = -N_A A e^2 (1-1/n) / 4\pi \epsilon_0 r_0 \quad (n : \text{Born の指數}) \text{ となる。}$$

- (1) 空欄 **ア** ~ **カ**、**ス** に適切な語句を答え、**キ** ~ **シ** には数字(平方根も含む)を答えよ。
 - (2) 下線部(A)の文章中の最密充填構造における単位格子中には何個の Cl^- イオンが含まれているかを答え、 K^+ イオンが配置されている間隙はその単位格子中に何個あるかも答えよ。
 - (3) LiF , NaCl , MgO はいずれも同じ結晶構造の化合物である。これらの化合物の ΔH_{la} の値の大きさの順序を予測せよ。なお、解答を導いた理由も解答欄に記せ。必要に応じて、各イオンのイオン半径($\text{Li}^+ = 90 \text{ pm}$, $\text{O}^{2-} = 126 \text{ pm}$, $\text{F}^- = 119 \text{ pm}$, $\text{Na}^+ = 116 \text{ pm}$, $\text{Mg}^{2+} = 86 \text{ pm}$, $\text{Cl}^- = 167 \text{ pm}$)、Born の指數($n : \text{LiF} = 6$, $\text{NaCl} = 8$, $\text{MgO} = 7$)を用いてもよい。
 - (4) 陽イオンに対する陰イオンの配位数が KCl と異なる結晶を次のうちからすべて選べ。
- CsCl, CaF₂, NiAs, α -Al₂O₃, TiO₂, ZnS

基礎無機化学	(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1 (続き)

<解答欄>

(1)	ア		イ		ウ		エ		オ		
	カ		キ		ク		ケ		コ		
	サ		シ		ス						
(2)	単位格子中の Cl^- イオンの数 ... 個						K^+ イオンが配置されている間隙の数 ... 個				
(3)	[解答] ΔH_{la} (正の値) 大きさの順序 — > — > —	[理由]									
(4)											

基礎無機化学	(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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

H_2O は、酸素原子が sp^3 混成軌道を形成し、これらの原子軌道を介して水素原子と結合すると考えることができる。しかし、 H_2O の分子構造における H-O-H 結合角は 104.5 度であり、(a) sp^3 混成軌道から予想される角度よりも小さい。

一方、 H_2O 分子が (b) ルイス塩基としてはたらく場合、金属イオンと錯体を形成しうる。特に、 Cr^{3+} (Cr の原子番号 24) のように電子の少ない遷移金属イオンに H_2O が配位するとき、 H_2O の O 原子は sp^2 混成軌道をとり、その混成軌道と Cr の [ア] 軌道との [イ] 結合、および H_2O の混成に使われなかつた [ウ] 軌道と Cr の [ア] 軌道との [エ] 結合により、大きく安定化される。このため、 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 錯体における水分子交換速度はきわめて遅い。六配位八面体構造をとる $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 錯体の安定性は、(c) 結晶場理論による結晶場安定化エネルギーからも説明される。

- (1) 空欄 [ア] ~ [エ] に入る適切な軌道名あるいは結合名を次から選べ: s, p, d, σ, π
- (2) 下線部 (a) のようになる理由を、原子価殻電子対反発 (VSEPR) 則に基づいて述べよ。
- (3) 下線部 (b) の定義を述べよ。
- (4) 下線部 (c) に関して、 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 錯体の d 軌道のエネルギー準位の分裂を図示し、電子を矢印で表して記入せよ。分裂した軌道群の名称と、そこに属する d 軌道の名称 (d_{xy} など) も示すこと。結晶場分裂エネルギーを Δ_{oct} とした場合の $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 錯体の結晶場安定化エネルギーを求めよ。
- (5) 八面体錯体の $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ を、 Δ_{oct} の大きな順に並べよ。また、正方ひずみが見られるのはどれか。それについて、答えと理由を記入せよ。

<解答欄>

(1)	ア		イ		ウ		エ	
(2)								
(3)								
(4)	d 軌道のエネルギー準位の分裂 (破線は重心の位置を示す)							結晶場安定化エネルギー
	 分裂前の 縮重した軌道							
(5)	Δ_{oct} の大きな順 $>$ $>$ 理由							正方ひずみが見られる錯体 理由

基礎分析化学	(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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

金属イオンと強く配位結合する原子あるいは原子団を配位子と呼び、金属イオンと配位子の結合で生成する化合物を錯体とよぶ。この錯体を形成する錯形成反応では、金属イオンの空軌道の数や配位子の種類と大きさによって配位結合を行う配位数が変化する。硫酸銅の結晶を水に溶かすと、銅(II)の水和錯イオン $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ が生成し、溶液は青色になる。この溶液にアンモニア水を加えてアルカリ性とすると、(a)白色沈殿が生じる。さらにアンモニア水を加えると沈殿が再び溶けて溶液は藍色になる。これは、ア形の配位結合を有する錯イオンが生成するためである。

多座配位子の錯体はキレート化合物とよばれ、一座配位子の錯体に比べて安定度がイ。このキレート化合物が形成する反応を用いて、金属イオンの定量を行う方法をキレート滴定法とよぶ。ここで、キレート試薬であるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を用いて、水道水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度を測定する。まず、 Ca^{2+} と Mg^{2+} のみを含む水道水 200 cm^3 をはかりとった。このうち半量をとり、アンモニア緩衝液を加えて pH 10 とし、 $1.02 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ の EDTA 標準液を用いて滴定したところ、 15.3 cm^3 を要した。残りの半量に、NaOH を加えて Mg^{2+} を $Mg(OH)_2$ として沈殿除去し、アンモニア緩衝液を加えて pH 10 とした。これを $1.02 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ の EDTA 標準液で滴定したところ、 10.4 cm^3 を要した。この結果から、水道水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度は、それぞれウ mol dm^{-3} 、エ mol dm^{-3} であることがわかった。

- (1) 下線部 (a)、(b) の化合物名と化学式を例にならって解答欄に記入せよ。

解答例1 硫化鉛(II) PbS

解答例2 ヘキサアンミンコバルト(II)イオン $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

- (2) ア、イにあてはまる適切な語句を解答欄に記入せよ。

- (3) ウ、エにあてはまる適切な値を、導出過程を示した上で解答欄に記入せよ。ただし、指示薬補正は必要ないし、求める値の有効数字は2桁とする。

- (4) キレート滴定法における終点の判定には、金属指示薬が一般に用いられる。ただし、金属指示薬を用いた場合に得られる終点は、当量点と厳密には一致しない。終点と当量点の違いについて説明せよ。

解答欄

(1)	a	b	
(2)	ア	イ	
(3)	ウ 導出過程	$[Ca^{2+}]$ mol dm^{-3}	
	エ 導出過程	$[Mg^{2+}]$ mol dm^{-3}	
(4)			

基礎分析化学	(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 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、全ての滴定操作において指示薬補正の必要はなく、純水中には被酸化物や測定に影響を及ぼす物質は含まれていないとしてよい。また、酸素の原子量は16とする。解答は、次頁の解答欄に記入せよ。

工場排水などの排水基準に用いられる代表的な水質の指標のひとつに、COD (Chemical Oxygen Demand、化学的酸素要求量) がある。COD は、過マンガン酸カリウムや二クロム酸カリウムなどの酸化剤によって水中の被酸化物、とくに有機物が酸化分解されるときの酸素消費量を mg dm^{-3} で表したものである。

いま、ある工場排水の COD を測定するために、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の KMnO_4 標準液を調製する。約 1.0 g の KMnO_4 をはかりとり、ビーカーに移し入れ、純水約 100 cm^3 を加えて時々かきまぜながら静かに加熱して 10 分間煮沸した。この溶液を冷却後、(a) ガラスフィルターで吸引ろ過してろ液を褐色ビンに回収し、冷暗所に保存した。 (b) この溶液に濃硫酸を適量加えて硫酸酸性条件とした後ビュレットに充填し、すでに調製してあった $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標準液 20 cm^3 に滴下したところ、 8.0 cm^3 滴下した時点で溶液が淡桃色になった。

次に、この $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の KMnO_4 標準液を用いて、ある工場排水の COD を測定した。ある工場排水 50 cm^3 を三角フラスコに正確にはかりとり、純水を加えて約 100 cm^3 とした。濃硫酸を適量加えて硫酸酸性条件とした後、硝酸銀粉末約 1.0 g を加えてスターで 20 分間攪拌し、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の KMnO_4 標準液 10 cm^3 を正確に加え、(c) 30 分間煮沸した。 その後、ただちに $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標準液 10 cm^3 を正確に加えて振り混ぜた。溶液を $60 \sim 80^\circ\text{C}$ に保ちながら、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の KMnO_4 標準液で逆滴定したところ、 8.0 cm^3 を要した。この酸化反応において、(d) 1 mol の KMnO_4 は 5 mol の電子を奪い、(e) 1 mol の O_2 は 4 mol の電子を奪う。 これにより、工場排水の COD は、ア mg dm^{-3} となる。

- (1) 下線 (a) の操作においてろ紙を用いることができない理由を 60 字以内で述べよ。
- (2) 下線 (b) の酸化還元反応を化学反応式で示せ。
- (3) 下線 (c) の操作を行う理由を 60 字以内で述べよ。
- (4) 塩化物イオンが存在すると、COD 測定が正確にできない。そこで、塩化物イオンの影響を防ぐために硝酸銀を加える。どのようにして硝酸銀が塩化物イオンの影響を防いでいるか 60 字以内で述べよ。
- (5) 下線 (d)、(e) に相当する反応を、 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ示せ。
- (6) ア にあてはまる値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 とし、副反応は生じないものとする。また、求める値の有効数字は 2 衔とする。

基礎分析化学	(3/3)	受験番号	平成28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3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。

問2の解答欄

(1)																									
(2)																									
(3)																									
(4)																									
(5)	(d)																								
	(e)																								
(6)	導出過程																							ア	
																								mg dm ⁻³	

数学	(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 次の常微分方程式はオイラーの微分方程式と呼ばれる。

$$x^2 \frac{d^2y}{dx^2} + 5x \frac{dy}{dx} + 3y = 0 \quad \cdots [1]$$

この方程式は、 $x = e^z$ として変数を変換し、定数係数の微分方程式に書き直して、解くことができる。この解法に関して以下の文章のア～クの空欄に式を答えよ。

上記の変数変換を使い、 $\frac{dy}{dx}$ 、 $\frac{d^2y}{dx^2}$ を z 、 $\frac{dy}{dz}$ 、 $\frac{d^2y}{dz^2}$ の関数として表すと

$$\frac{dy}{dx} = \boxed{\text{ア}} \quad \text{ア}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \boxed{\text{イ}} \quad \text{となる。}$$

これらの結果を用いて式[1]から x を消し、 y と z を用いて書き直すと

$$\boxed{\text{ウ}} \quad \cdots [2]$$

が得られ、一般的な定数係数の二階微分方程式となる。

式[2]の一般解は、 ρ を定数として

$$y = e^{\rho z} \quad \cdots [3]$$

とおいて求められる。式[3]を式[2]に代入すると、 ρ に関する二次式を係数とする次式を得る。

$$(\boxed{\text{エ}}) e^{\rho z} = 0 \quad \cdots [4]$$

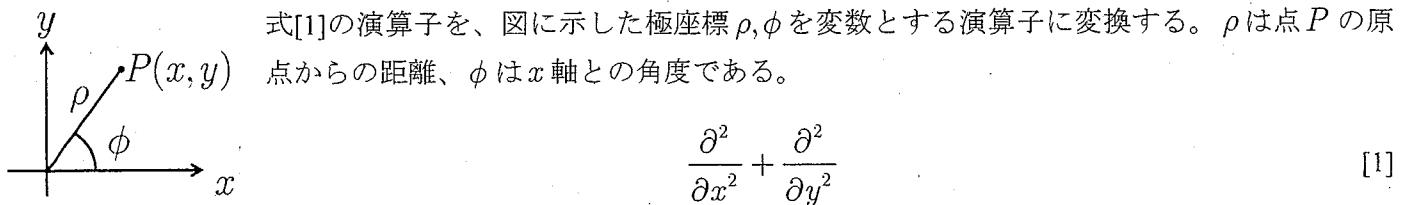
ρ が二次方程式 $\boxed{\text{エ}} = 0$ の根であれば、式[3]は微分方程式[2]の解である。この二次方程式には、二つの実数の根 $\rho = \boxed{\text{オ}}, \boxed{\text{カ}}$ が存在する(オ、カは順序不問)。これらの ρ の値を用いて式[2]の解を求め、変数 z を用いてその解を表すと $y = \boxed{\text{キ}}$ となる(ただし、定数を c_1 及び c_2 とせよ)。さらに変数 z を変数 x に戻すことで、式[1]の解は $y = \boxed{\text{ク}}$ と求められる。

解答欄

ア		イ	
ウ		エ	
オ		カ	
キ		ク	

数学	(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



ここでは変数変換を直接せずに、互いに複素共役な二つの独立変数 $\alpha = x + iy = \rho e^{i\phi}$ 、 $\alpha^* = x - iy = \rho e^{-i\phi}$ を用意し、 $(x, y) \rightarrow (\alpha, \alpha^*) \rightarrow (\rho, \phi)$ の順に変数変換する。次の文章中の空欄ア～コにあてはまる式または数値を答えよ。

まず、 $(x, y) \rightarrow (\alpha, \alpha^*)$ の変換を行う。任意の関数 f の x, y に関する偏微分を α, α^* に関する偏微分で表すと、

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial \alpha^*} \frac{\partial \alpha^*}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial \alpha} + \boxed{\text{ア}} \\ \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial \alpha^*} \frac{\partial \alpha^*}{\partial y} = i \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} - \boxed{\text{ア}} \right) \end{cases} \quad [2]$$

となる。さらに x, y に関する二階の偏微分も α, α^* に関する偏微分で表すと、

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha^2} + \boxed{\text{イ}} \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial \alpha^*} + \boxed{\text{ウ}} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -\frac{\partial^2 f}{\partial \alpha^2} + \boxed{\text{イ}} \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial \alpha^*} - \boxed{\text{ウ}} \end{cases} \quad [3]$$

となる。これらの式を使うことで、

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \boxed{\text{エ}} \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial \alpha^*} \quad [4]$$

が得られる。以上より、 x, y に関する式[1]の演算子を α, α^* に関する演算子に変換する式は、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \boxed{\text{エ}} \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \alpha^*} \quad [5]$$

となる。

次に、 $(\alpha, \alpha^*) \rightarrow (\rho, \phi)$ の変換を行う。変数 ρ と α, α^* の間には $\rho^2 = \alpha \alpha^*$ の関係がある。この式の両辺を α で偏微分することで $\frac{\partial \rho}{\partial \alpha} = \boxed{\text{オ}} e^{-i\phi}$ が得られる。また、変数 ϕ と α, α^* の間には $\ln \alpha - \ln \alpha^* = 2i\phi$ の関係

数学	(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

があり、この式の両辺を α で偏微分することで $\frac{\partial \phi}{\partial \alpha} = -\frac{i}{2\rho} e^{-i\phi}$ が得られる。これらの式を使って、任意の関数 f の α に関する偏微分を ρ, ϕ に関する偏微分で表すと、

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \frac{\partial f}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \alpha} + \frac{\partial f}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial \alpha} = \boxed{\quad \text{カ} \quad} \quad [6]$$

が得られる。すなわち、 α に関する偏微分の演算子は ρ, ϕ を使うと、

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} = \boxed{\quad \text{キ} \quad} \quad [7]$$

となる。任意の関数 f の α^* に関する偏微分は、式[6]の複素共役をとることで求められ、

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha^*} = \boxed{\quad \text{ク} \quad} \quad [8]$$

となる。式[7]と式[8]を使えば、式[4]右辺の二階微分は

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial \alpha^*} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha^*} \right) = \boxed{\quad \text{キ} \quad} \quad \boxed{\quad \text{ク} \quad} \\ &= \frac{1}{\boxed{\quad \text{エ} \quad}} \left(\boxed{\quad \text{ケ} \quad} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right) \end{aligned} \quad [9]$$

となる。式[9]と式[5]から、 x, y に関する式[1]の演算子を ρ, ϕ に関する演算子に変換する式は、

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \boxed{\quad \text{コ} \quad} \quad [10]$$

となる。

解答欄

ア		イ		ウ	
エ		オ		カ	
キ		ク		ケ	
コ					