

2020年度名古屋大学大学院工学研究科

有機・高分子化学専攻、応用物質化学専攻、生命分子工学専攻

博士前期課程 入学試験問題 (A 群)

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8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. 受験番号は表紙も含めてすべての答案用紙に記入すること。
3. 解答は答案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. 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. 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	受 験 番 号
前 期	専攻	

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	8

専 門	1	(1/3)	受 験 番 号	2020 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 次の燃料電池に関する文章を読み、問いに答えよ。必要ならば、気体定数 $R=8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F=9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を使い、有効数字2桁で答えよ。なお、以下では、温度 300 K、圧力 10^5 Pa を標準状態とする。また、必要ならば、 $\log_e x = 2.3 \log_{10} x$ を用いよ。

燃料として用いる物質は、酸素と反応したときのギブズエネルギー変化が大きい。燃料電池は、このエネルギーを利用している。電解液にリン酸水溶液を用い、電極に白金を使用して燃料電池を組んだ場合、負極活物質に水素、正極活物質に酸素を利用すると、標準状態での負極と正極のそれぞれの電極反応は、

負極： [ア]

正極： $(1/2)\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ [イ]

となり、この電気化学反応の全反応は以下ようになる。

全反応： [ウ]

物質	ΔG_f° / 10^3 J mol^{-1}	S° / $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130
$\text{O}_2(\text{g})$	0	210
OH^-	-160	-10
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-240	70

ΔG_f° : 標準生成ギブズエネルギー

S° : 標準エントロピー

(g) (l) は、それぞれ、気体および液体状態を示す。イオンは水溶液中に存在する場合の値である。

- (1) [ア]、[ウ] の反応を記せ。
- (2) 右表に示した値を用い、[ウ] の反応の標準反応ギブズエネルギー (ΔG°) を求めよ。導出過程も記せ。
- (3) 標準状態におけるこの燃料電池の標準起電力 (E°) を求めよ。導出過程も記せ。
- (4) [ウ] の反応において、物質の活量と電池の起電力 E の関係を示せ。なお、活量は、 $a_{(\text{H}_2)}$ 、 $a_{(\text{O}_2)}$ のように表記せよ。また、酸素と水素の活量を標準状態から、それぞれ 100 分の 1 に減少させると、起電力はどれだけ変化するか、正負の符号を付けて示せ。導出過程も記せ。
- (5) この燃料電池の理論エネルギー変換効率 ($\eta_T(\%)$) は、標準状態において [ウ] によって生じる反応熱に対する [ウ] から得ることのできる電気的仕事の最大値の比と定義できる。この燃料電池の標準状態における η_T を求めよ。導出過程も記せ。

解答欄

(1)	[ア]	[ウ]
(2)	(導出過程)	(答) ($\times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$)
(3)	(導出過程)	(答) (V)
(4)	E と活量の関係：	起電力の変化：(導出過程) (答) (mV)
(5)	(導出過程)	(答) (%)

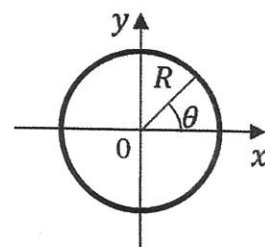
専 門	1	(2/3)	受 験 番 号	2020 年度大学院入試
問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科

問2 芳香族化合物の π 電子を2つの異なる近似により取り扱う。各近似に関する説明を読みそれぞれ設問に答えよ。

- (1) ベンゼンの π 電子を半径 R の円周上を運動する自由粒子 (右図: θ は2次元極座標における偏角、ポテンシャルエネルギーはゼロとする) として近似的に取り扱う。2次元極座標において、個々の電子についてシュレーディンガー方程式を書くと

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi_k}{d\theta^2} = E_k \psi_k, \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi$$

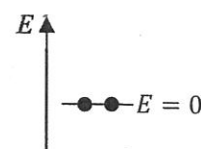
となる。ここで E_k はエネルギー固有値、 $\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったもの、 $I (= mR^2)$ は慣性モーメント、 m は電子の質量である。 ψ_k は規格化された波動関数 $\psi_k(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\theta}$ である。



- (i) エネルギー固有値を求めよ。導出過程を示せ。

- (ii) 波動関数が一価でなければならないという条件から、 $\psi(\theta + 2\pi) = \psi(\theta)$ を満たす。これより k が取り得る値にどのような条件が課せられるか。導出過程とともに示せ。必要に応じて、関係式 $e^{i\pi} = -1$ を使用してよい。

- (iii) ベンゼンには6つの π 電子があり、基底状態では占有 π 軌道は3つである。エネルギー (E) 準位図を例にならって示せ。さらに、各準位に対応する(i)で求めたエネルギー値も解答欄の図中にそれぞれ示せ。



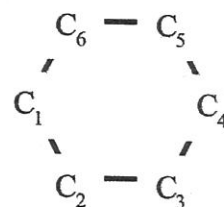
準位図の例。

●は電子を表す。

- (2) 次にベンゼンの π 分子軌道をヒュッケル近似に基づいて考える。右図のようなベンゼンの各炭素原子 $C_1 \sim C_6$ の $2p_z$ 軌道が π 電子軌道を作ると考える。LCAO 近似により、分子軌道を

$$\psi_i = \sum_{j=1}^6 c_{ij} \varphi_j \quad (\varphi_j \text{ は } j \text{ 番目の原子の規格化された } 2p_z \text{ 原子軌道, } c_{ij} \text{ は係数) と表す。}$$

ヒュッケル分子軌道法では、重なり積分 S_{ij} は $i = j$ なら1、 $i \neq j$ なら0とし、クーロン積分はどの炭素原子についても等しいとして α で表し、隣接炭素原子間の共鳴積分はいずれも等しく β で表し、他の共鳴積分は0とする。なお、 β は種々の実験から約 -75 kJ mol^{-1} という値が得られている。



- (iv) この近似のもと、ベンゼンの永年方程式を α 、 β 、及びエネルギー E を用いた行列式で書け。

- (v) (iv)の永年方程式を解くと、ベンゼンの6個の π 分子軌道の規格化された波動関数は、エネルギー固有値 $E_1, E_2, \dots, E_6$ について、

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6) \quad E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\psi_2 = \boxed{\text{ア}}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6) \quad E_2 = \alpha + \beta$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varphi_1 + \frac{1}{2}\varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_3 - \varphi_4 - \frac{1}{2}\varphi_5 + \frac{1}{2}\varphi_6\right) \quad E_3 = \alpha + \beta$$

$$\psi_4 = \boxed{\text{ア}}(\varphi_2 - \varphi_3 + \boxed{\text{イ}}\varphi_5 - \varphi_6) \quad E_4 = \alpha - \beta$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varphi_1 + \boxed{\text{ウ}}\varphi_2 - \frac{1}{2}\varphi_3 + \varphi_4 - \frac{1}{2}\varphi_5 - \frac{1}{2}\varphi_6\right) \quad E_5 = \alpha - \beta$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6) \quad E_6 = \alpha - 2\beta$$

で与えられる。波動関数中の $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$ に適切な係数 (数字、分数でもよい) を入れよ。 $\boxed{\text{ア}}$ は正の値とし、 $\boxed{\text{イ}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$ は符号を含めて答えよ。

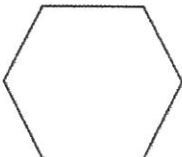
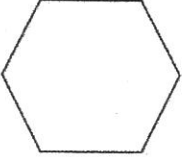
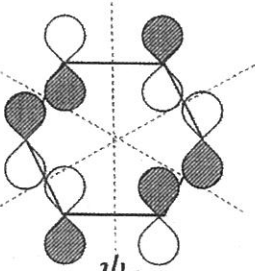
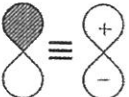
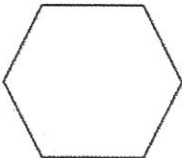
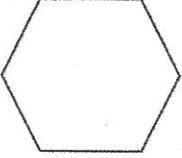
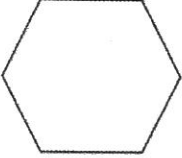
- (vi) (v) の π 分子軌道の中でHOMO (最高被占有軌道) に相当する軌道 (波動関数) をすべて答えよ。

- (vii) 解答欄の ψ_6 の例にならって、図中に(v)のベンゼンの π 電子軌道の概形 (軌道の大きさは不問) を描き、節面を破線で示せ。

【解答欄は次頁】

専 門	1	(3/3)	受 験 番 号	2020 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 解答欄

(1)	(i)	導出			
	(ii)	導出		(iii)	
(2)	(iv)				
	(v)	ア	イ	ウ	(vi)
	(vii)	 ψ_4  ψ_5  ψ_6   ψ_1  ψ_2  ψ_3			

専門	2	(1/3)	受験番号	2020 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

次の熱力学サイクル（熱エンジン）に関する文章を読み、以下の問いに答えよ。

図1の熱エンジンは、高温熱源（温度 T_H ）と低温熱源（温度 T_L ）を持ち、2つの熱源の間に1モルの理想気体を封入したシリンダーとピストンからなる。熱源とシリンダーの間の断熱板を出し入れすることで、熱の流れを操作でき、熱伝導の損失は無視できる。

気体に対して、以下の4つの過程を行い、このサイクルを繰り返して、ピストンが外界に対して仕事をする。

- ① A→B では温度 T_H の等温膨張過程（図1a）
- ② B→C では体積 V_2 の定積降温過程
- ③ C→D では温度 T_L の等温圧縮過程（図1b）
- ④ D→A では体積 V_1 の定積昇温過程

これらはすべて可逆過程である。状態 A、B、C、D における気体の圧力は、それぞれ P_A 、 P_B 、 P_C 、 P_D である。なお、熱源からシリンダー内の気体に与えられる熱量、および外界からシリンダー内の気体になされる仕事を、ともに正の方向とする。なお、気体定数 R 、定容熱容量 C_V 、定圧熱容量 C_P とする。

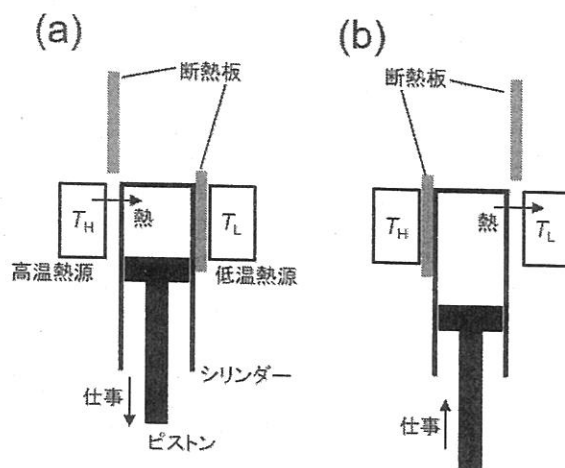


図1

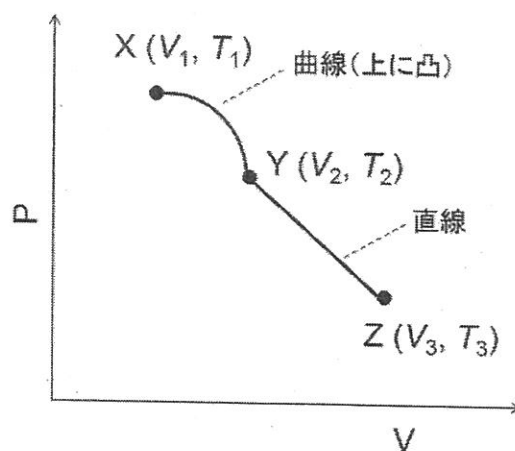


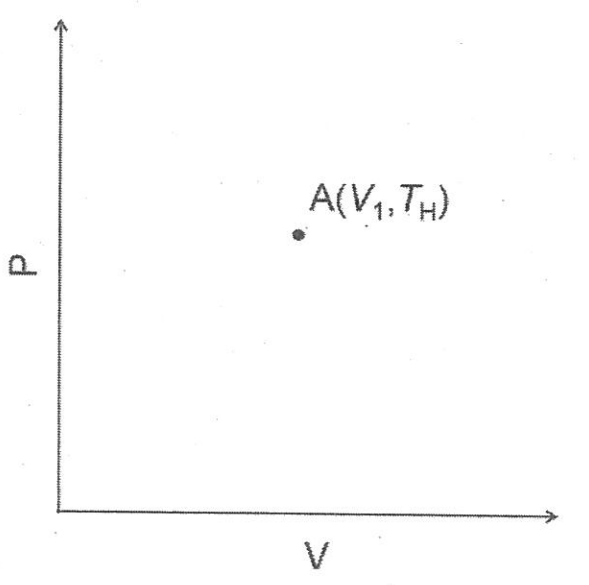
図2

- (1) 図2の例は、状態 X、Y、Z を通る熱力学過程における P と V の変化を示すグラフである。この例にならい、解答欄中の P - V グラフに、上記過程①～④の熱力学サイクルの概形を記入せよ。その際、状態 B、C、D の点、体積、温度を書き込み、4つの点を結ぶ線が、直線、あるいは曲線（上に凸、あるいは下に凸）になるのかを必ず記入すること。
- (2) この1サイクル中、A→B、および B→C の過程において気体になされた仕事 w を、 P_A 、 P_B 、 P_C 、 P_D 、 T_H 、 T_L 、 V_1 、 V_2 、 C_V 、 C_P を用いて表せ。導出過程も示すこと。
- (3) この1サイクル中、C→D、および D→A のそれぞれ過程において気体の吸収した熱量 q 、および気体の内部エネルギー変化 ΔU を、 P_A 、 P_B 、 P_C 、 P_D 、 T_H 、 T_L 、 V_1 、 V_2 、 C_V 、 C_P を用いて表せ。
- (4) A→B→C→D→A の1サイクルにおいて熱力学サイクルの効率 η を、 T_H 、 T_L を用いて表せ。導出過程も示し、答えを最も簡単な形で記すこと。
- (5) 状態 A→B→C は同じ過程①、②を通るが、状態 D を通らず、新たな状態 E を通るサイクルを考える。ここでは、C→E の過程を等圧で行い、E→A の過程を定積昇温過程で行う。このとき、A→B→C→E→A の1サイクルで気体が外界へ行う仕事は、過程①～④の1サイクル（A→B→C→D→A）のものに比べて増加する、あるいは減少するのいずれかになるか、答えよ。その理由も記せ。

【解答欄は次頁】

専 門	2	(2/3)	受 験 番 号	2020 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。				

解答欄

(1)		(2) A→B 導出過程 : 答え :
		B→C 導出過程 : 答え :
		(3) C→D : $q =$ $\Delta U =$ D→A : $q =$ $\Delta U =$
(4)	導出過程 : 答え :	
(5)	答え :	理由 :

専 門	2	(3/3)	受 験 番 号	2020 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 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ (g: 気体) の反応機構として、下記による連鎖反応が提案されている。M は、化学種との間でエネルギーを受け渡す任意の分子で、自身は変化しない。(ア)～(オ)における反応中の各化学種の濃度を $[\text{Br}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{Br}\cdot]$ 、 $[\text{H}\cdot]$ 、 $[\text{HBr}]$ 、 $[\text{M}]$ と表し、各々の反応速度定数を k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 、 k_5 とする。以下の問いに答えよ。



(1) 開始ステップ、成長ステップ、抑制ステップ、停止ステップのそれぞれに該当する式を (ア)～(オ) で全て答えよ。

(2) $\text{Br}\cdot$ の生成速度は、反応速度定数と各化学種の濃度を使って、以下のような式で表せる。式の $\boxed{a}$ ～ $\boxed{d}$ に適切な数字、数式、記号を答えよ。

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = k_1 \boxed{a} [\text{M}] - k_2 \boxed{b} + k_3 \boxed{c} + k_4 [\text{H}\cdot][\text{HBr}] - k_5 \boxed{d} [\text{M}]$$

(3) $\text{Br}\cdot$ および $\text{H}\cdot$ の濃度に対してそれぞれ定常状態近似を適用すると、以下のような M の濃度を含まない式で表せる。式の $\boxed{e}$ ～ $\boxed{h}$ に適切な数字、数式、記号を答えよ。導出過程も示せ。

$$[\text{Br}\cdot] = \boxed{e} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad [\text{H}\cdot] = \frac{\boxed{f} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{\boxed{g} [\text{Br}_2] + \boxed{h} [\text{HBr}]}$$

(4) HBr の生成速度を表す速度式を $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{Br}_2]$ 、 $[\text{HBr}]$ で表せ。導出過程も示せ。

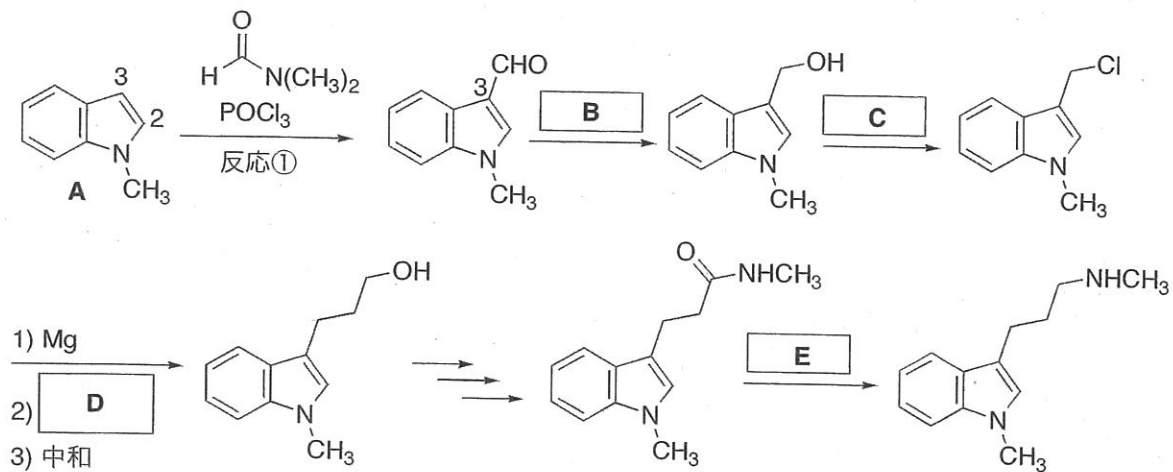
解答欄

(1)	開始：		成長：		抑制：		停止：	
(2)	a		b		c		d	
(3)	導出過程：						e	
							f	
							g	
							h	
(4)	導出過程：							
答え								

専 門	3	(1/3)	受 験 番 号	2020 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) 以下の反応に関する問い (a), (b), (c) に答えよ。



(a) 試薬 B, C, E として適切なものを下から選んで記せ。ただし、各試薬は一回しか使用できない。

【 NaH , LiH , NaCl , NaBH_4 , LiAlH_4 , NaClO , SOCl_2 】

(b) 化合物 D の構造式を記せ。

(c) 反応①で化合物 A の求電子置換反応が 3 位選択的に進行した。その理由を求電子剤が付加したときの中間体の構造を示して説明せよ。ただし、求電子剤の構造は E^+ としてよい。

	B	C	E		D
(a)				(b)	
(c)					

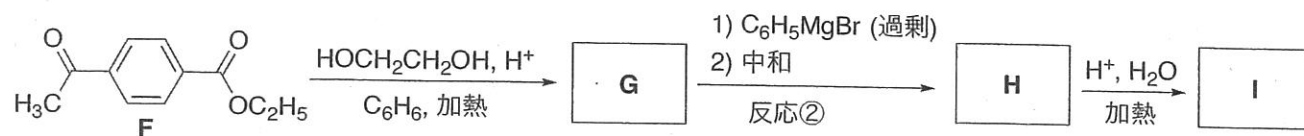
【次頁へ続く】

専 門	3	(2/3)	受 験 番 号	2020 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 1 続き

(2) 以下の反応に関する問い (a), (b) に答えよ。



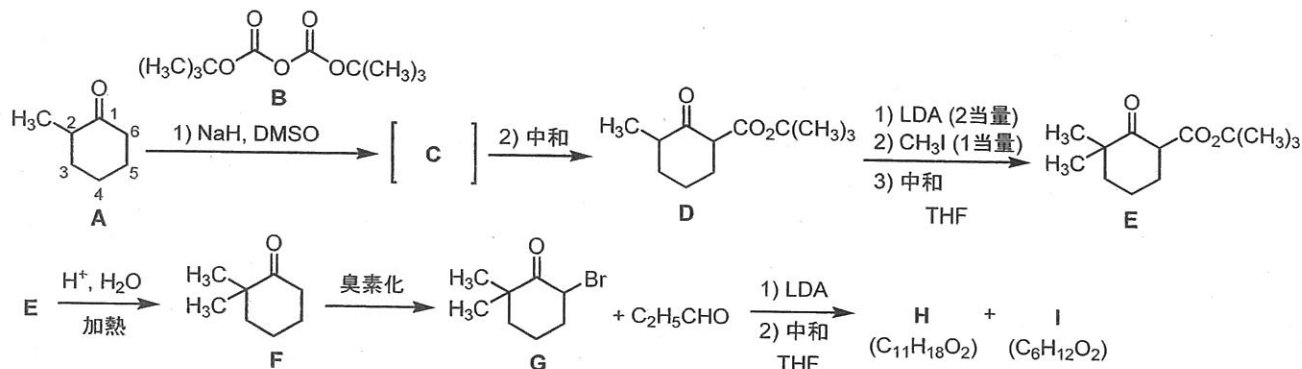
(a) 化合物 **G, H, I** の構造式を記せ。

(b) 化合物 **F** に対して直接反応②を行ったときの主生成物の構造式を記せ。

(a)	G	H	I	(b)	

専門	3	(3/3)	受験番号	2020 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 2-メチルシクロヘキサノン (A) を原料とする一連の合成について、以下の問いに答えよ。



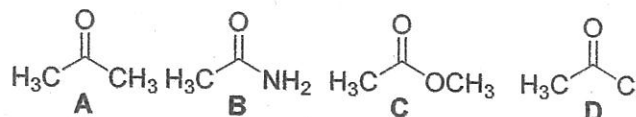
- (1) A に NaH と反応剤 B を作用させると中間体 C が生成し、中和処理を行うと D が単一生成物として得られた。C の構造式を示せ。また、A は 2 位と 6 位に脱プロトン化可能な水素をもつが、D が単一生成物として得られる理由を説明せよ。
- (2) D に 2 当量のリチウムジイソプロピルアミド (LDA) を作用させた後、ヨードメタンを 1 当量反応させて中和すると E が生成した。LDA により生成する反応中間体の構造式を示せ。
- (3) E から F への変換反応では、常温常圧で気体となる 2 種類の化合物が副生する。これら副生物の構造式を示せ。また、この反応の機構を電子の動きがわかる曲がった矢印を用いて記せ。ただし、かさ高い *t*-ブチルエステルに対して、水の求核攻撃は進行しないことが知られている。
- (4) F の臭素化は、F と臭素を酸性条件で反応させるか塩基性条件で反応させるかによって異なる生成物を与える。G が得られる反応条件を選択せよ。
- (5) (4) で選択しなかった条件で F と臭素の反応を行った場合に、予想される主生成物の構造式を示せ。
- (6) G にプロパナルと LDA を作用させると、分子式が $C_{11}H_{18}O_2$ の H と $C_6H_{12}O_2$ の I が得られた。H, I の構造式を示せ。

(1) C の構造式	理由	(2)
(3) 2 種類の副生物	反応機構	
(4)	(5)	(6) H I

専 門	4	(1/3)	受 験 番 号	2020 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1 以下の問いに答えよ。

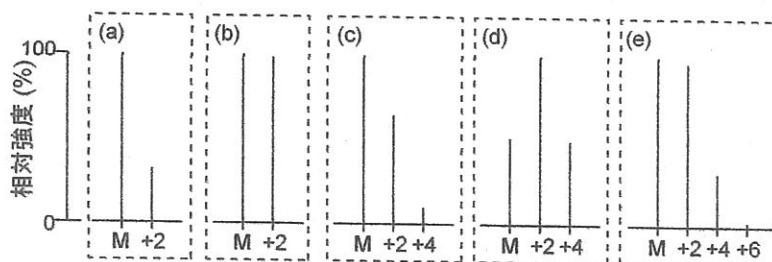
- (1) 化合物A~Dの赤外スペクトルにおいて、C=O結合の伸縮振動による吸収帯を高波数から順に記号を用いて並べよ。



- (2) 分子式が C_4H_6 である非環状化合物Eの赤外スペクトルでは $3320, 2120\text{ cm}^{-1}$ に吸収帯が観測される。Eの構造式を示せ。

- (3) 分子式が $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ である化合物Fの $^1\text{H NMR}$

(室温、 CDCl_3)では4種類のシグナルが観測される。Fの構造式を示せ。また、質量分析において、化合物Fの分子イオンの同位体分布パターンとして適するものを(a)~(e)から選び、記号で答えよ。Mは分子イオンの質量数、+2, +4, +6はMからの差を示す。



- (4) 分子式が $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ である化合物Gの $^1\text{H NMR}$ (室温、 CDCl_3)では $\delta 8.07$ (d, 2H), 7.17 (d, 2H), 3.91 (s, 3H), 2.31 (s, 3H) にシグナルが観測され、赤外スペクトルでは $1755, 1718\text{ cm}^{-1}$ に強い吸収が観測される。Gの構造式を示せ。

- (5) 以下に、分子式が $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ である芳香族化合物H, Iおよび環状カルボニル化合物Jの $^1\text{H NMR}$ および $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルの化学シフトを示す。多重度は遠隔(長距離)カップリングを除いて示してある(s: singlet, d: doublet, t: triplet, br: broad)。化合物H, Iの $^1\text{H NMR}$ では、重水の添加により下線(a), (b), (d)のシグナルは消失し、下線(c)のシグナルはsingletに変化した。また、化合物Jの赤外スペクトルは 1695 cm^{-1} に強い吸収を示した。化合物H~Jの構造式を示せ。

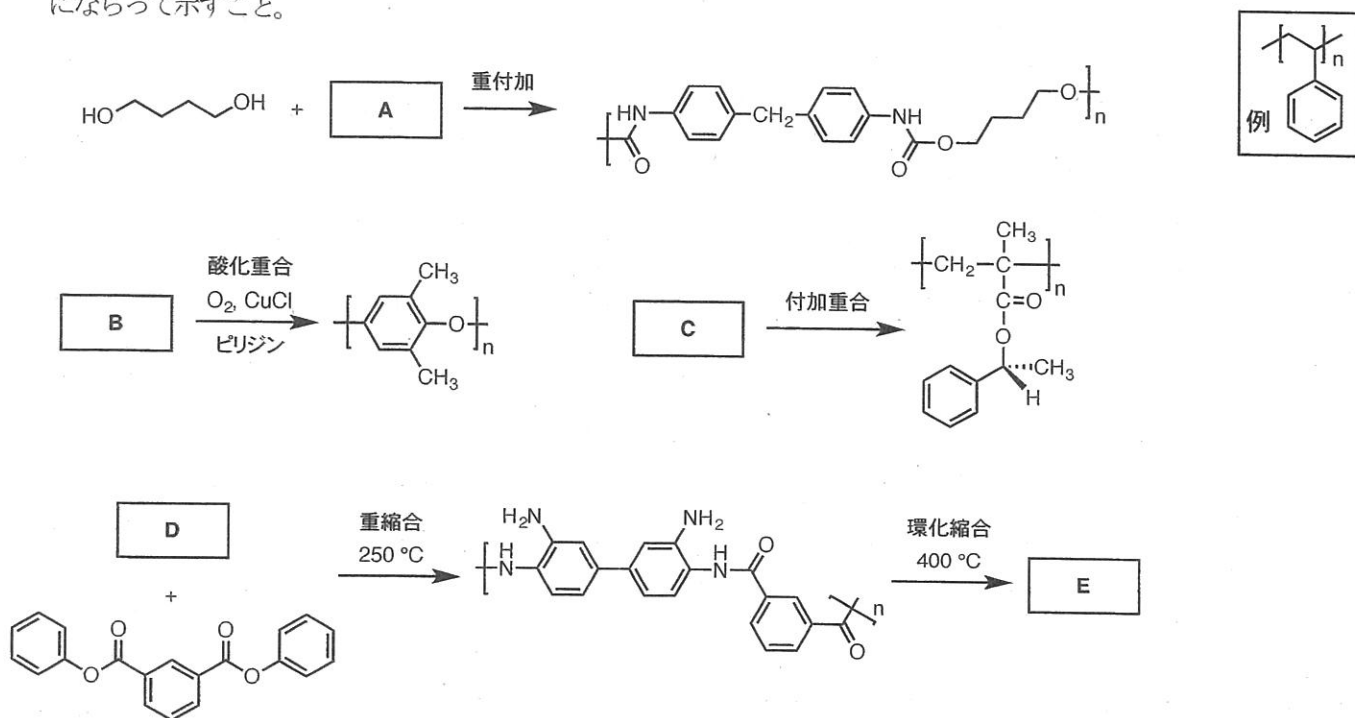
化合物 (重溶媒)	$^1\text{H NMR}$ (室温、 δ/ppm)	$^{13}\text{C NMR}$ (室温、 δ/ppm)
H ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$)	<u>a</u> 9.03 (br, 1H), 7.11 (d, 2H), 6.72 (d, 2H), <u>b</u> 4.88 (t, 1H), <u>c</u> 4.41 (d, 2H)	156.2, 132.5, 128.0, 114.8, 63.3
I (CDCl_3)	<u>a</u> 8.73 (br, 2H), 6.72 (t, 1H), 6.28 (d, 2H), 1.99 (s, 3H)	156.1, 125.5, 110.4, 106.1, 8.3
J (CDCl_3)	7.20 (s, 2H), 1.16 (s, 6H)	207.7, 147.1, 46.4, 19.6

(1)	> > >			
(2)	化合物E	(3)	化合物F	同位体分布パターン
(4)	化合物G	(5)	化合物H	化合物I
				化合物J

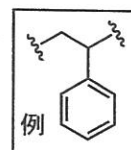
専門	4	(2/3)	受験番号	2020 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は3頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問2 以下の問いに答えよ。

- (1) 次の反応を行うために必要なモノマー (A~D) および生成するポリマー (E) の構造式を示せ。ただし、E の構造は例にならって示すこと。



- (2) 3-メチル-1-ブテンのカチオン重合は一部異性化を伴って進行し、2 種の繰返し単位を含むポリマーを与える。各繰返し単位の構造を例にならって示せ。



- (3) エチレンのラジカル重合では、結晶性の低い低密度ポリエチレン (LDPE) が得られる。この LDPE は分枝構造として様々な長さのアルキル基を有している。*n*-ブチル分枝が生成する主な反応機構を説明せよ。

- (4) プロピレンのラジカル重合を試みたところ、高分子量のポリマーは得られなかった。その理由を「水素引き抜き反応」と「共鳴」の2つの語句を用いて述べよ。

【解答欄は次頁】

専 門	4	(3/3)	受 験 番 号	2020 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)

(1)

A	B	E
C	D	

(2)

繰返し単位の構造	

(3)

反応機構

(4)

理由

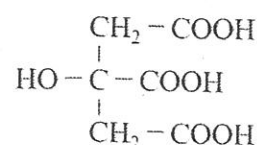
専 門	5	(1/4)	受 験 番 号	2020 年度大学院入試
				答案用紙
			問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。	名古屋大学大学院工学研究科

問1 セラミックスの合成に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

セラミックスの古典的な合成法は、①酸化物や塩の粉末を混ぜ合わせて高温で焼成する固相法である。これに対して、溶液原料を用いた液相法では、固相法より低温で目的とするセラミックスが合成可能である。種々の液相法が知られており、目的とするセラミックスに合わせた手法を選択する必要がある。広く利用されているゾルゲル法には、②金属アルコキシドの加水分解を経て目的化合物を得る手法があり、有機溶媒中で行われる。ペッチーニ (Pechini) 法においては、水を溶媒に用いることも可能である。

反応場としての水を積極的に利用した液相法として、水溶液を密閉容器に封入し、100℃以上で加熱する水熱法がある。この③水熱法によりナノメートルからメートルオーダーのセラミックス単結晶を合成することが可能である。

- (1) セラミックスの合成法は、固相法、液相法、気相法の3つに大別される。気相法の具体的な名称をひとつ記せ。
- (2) 下線①について、溶融塩 (フラックス) を用いることで合成温度を下げるができる。その理由を40字程度で説明せよ。
- (3) 下線②は2段階の反応から成る。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を出発原料とした際のそれぞれの反応を示せ。
- (4) 水を溶媒とし、図1に示すクエン酸とエチレングリコールを用いたペッチーニ (Pechini) 法によるセラミックスの合成を実施した。
 - 1) まずクエン酸水溶液に目的化合物の構成元素の金属塩を溶解させた。このとき起こる反応の名称を述べよ。
 - 2) つづいてエチレングリコールを加え、熱処理を行うことで溶液を固化させた。このときの反応機構を説明せよ。
 - 3) 最後に固化物を焼成することで目的化合物を得た。このとき、1)、2)を経ることで固相法よりも低温で目的化合物の合成が可能になるが、その理由を100字以内 (句読点含む) で記せ。
- (5) 下線③について、
 - 1) 固相法で作製した粒子を物理的に破碎することでもナノメートルサイズの粒子の合成が可能であるが、水熱法で合成した粒子と粒径が同じでも性能は大きく異なることが多い。その理由を、結晶性の観点から100字以内 (句読点含む) で説明せよ。
 - 2) メートルサイズの人工水晶合成が工業化されている。水熱法により大きな結晶を合成するために、どのような工夫がなされるか記せ。



クエン酸

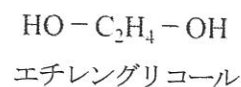


図1

専 門	5	(2/4)	受 験 番 号	2020 年度大学院入試
問題は4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（続き）

解答欄

(1)	
(2)	
(3)	1 段階目
	2 段階目
(4)	1)
	2)
	3)
(5)	1)
	2)
	3)
	4)
	5)

専 門	5	(3/4)	受 験 番 号	2020 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4 頁にわたり2 問ある。全問解答せよ。				

問2 複数の相が共存し得る系について、以下の問いに答えよ。

- (1) 物質を臨界点からわずかに超えた高温高压の状態に置いたところ、共存していた液相と気相の境界が消失し単一の相になった。
 - 1) このときの物質の状態を答えよ。
 - 2) この現象を利用する合成・解析手法の名称を記し、この状態の物質を用いる利点を説明せよ。
- (2) 成分数を C 、平衡にある相の数を P とするとき、温度および圧力を含む系の自由度 F を、 C および P を用いて表せ。導出の過程も示せ。
- (3) 図2は一定圧力における2成分 (A-B) 凝縮系の平衡相図である。 x_A および x_B をそれぞれ成分 A および B のモル分率とする。十分高温では系は単一の液相となり、図2中の α_{ss} および β_{ss} はそれぞれAおよびBを主成分とする固溶体相を示す。
 - 1) 図2中のEの名称を答えよ。また、この点において共存する相をすべて記し、自由度 F の値を答えよ。
 - 2) 図2において、温度および組成を独立に変化させることのできる領域を斜線で塗りつぶして示せ。
 - 3) $x_A = 0.80$ (図2中、垂直の点線) の混合系について、温度 T_1 、 T_2 および T_3 において、平衡状態で存在する相とその組成を x_A の値を用いて答えよ。

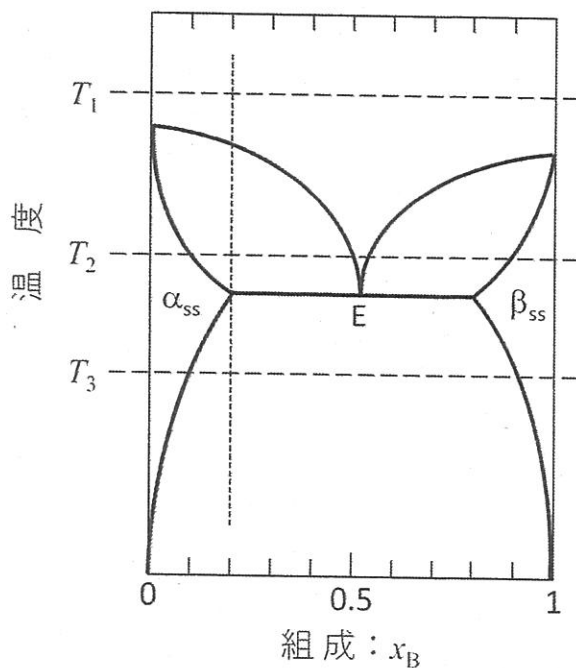
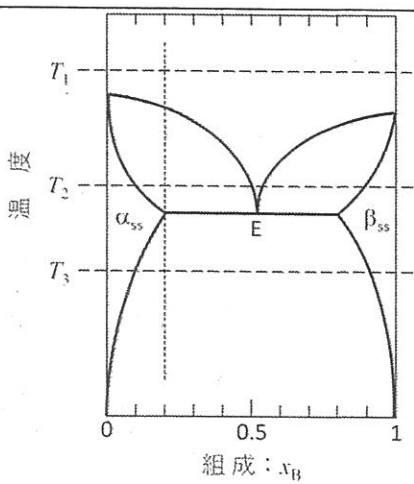


図2

専 門	5	(4/4)	受 験 番 号	2020 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4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				

問2 (続き)

解答欄

(1)	1)			
	2)	合成・解析手法 の名称	利点	
(2)	自由度 F の関係式			
	導出過程			
(3)	1)	E の名称 :	共存する相 :	自由度 F の値 :
	2)			
	3)	温度 T_1	相	組成
		温度 T_2	相	組成
		温度 T_3	相	組成

専 門	6	(1/2)	受 験 番 号	2020 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1 蛍石型構造をとる化合物に関する次の問いに答えよ。

- (1) ZrO_2 の高温安定相は蛍石型構造をとり、その単位格子は模式的に図1のように示される。単位格子中に存在する Zr^{4+} と O^{2-} の個数と配位数をそれぞれ示せ。
- (2) ZrO_2 に酸化物イオン伝導性を付与するために、 Y_2O_3 を添加し、固溶体を形成する方法が知られる。このときの酸化物イオン生成反応をクレージャー・ビンク表記で示し、酸化物イオン伝導性が発現する理由を50字程度で説明せよ。
- (3) ZrO_2 の示す酸化物イオン伝導性の重要な応用の一つに酸素センサーがある。その動作原理について150字程度で説明せよ。
- (4) Y_2O_3 を添加量3mol%程度でドーブした ZrO_2 固溶体では、機械強度、破壊靱性の増大が起こる。このような ZrO_2 固溶体の名称を示すとともに、破壊靱性の増大が起こる理由を150字程度で説明せよ。
- (5) Gd_2O_3 をドーブした CeO_2 は、低温で高いイオン伝導度を有する。高温では還元されやすく Ce^{4+} と Ce^{3+} の混合原子価の化合物となり、伝導機構が変化する。高温、低酸素分圧雰囲気における平衡反応式をクレージャー・ビンク表記で示し、伝導機構を100字程度で説明せよ。

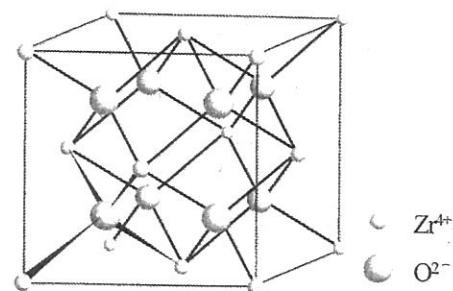


図1

解答欄

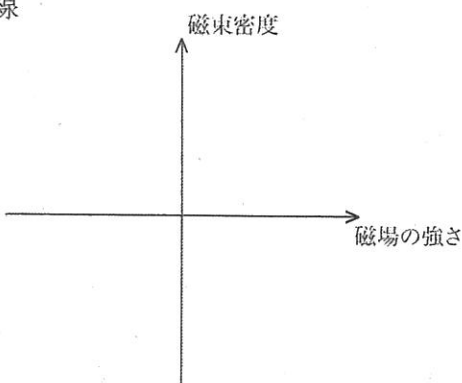
(1)	Zr^{4+} の個数	Zr^{4+} の配位数	O^{2-} の個数	O^{2-} の配位数
(2)	反応式			
	理由			
(3)				
(4)	名称			
	理由			
(5)	反応式			
	伝導機構の説明			

専 門	6	(2/2)	受 験 番 号	2020 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 スピネルフェライトは、鉄を主成分とする磁性酸化物である。一般式 AFe_2O_4 (A は Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn など) で表され、スピネル型構造をとる。スピネルフェライトの磁氣的性質に関する次の問いに答えよ。なお、鉄、亜鉛の原子番号はそれぞれ 26、30 である。

- (1) スピネルフェライトでは、 A 、Fe イオンが室温で四面体位置 (4 配位) あるいは八面体位置 (6 配位) を占める。 Fe_3O_4 および格子欠陥を持つ $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ におけるイオン分布を含めた化学式を記せ。その際、四面体位置を (), 八面体位置を [] で表記し、格子欠陥は □ として記述すること。
- (2) Fe_3O_4 について、陽イオン分布が正スピネル型、逆スピネル型のどちらをとるか、配位子場安定化エネルギー (LFSE) の観点から 100 字程度で説明せよ。
- (3) Fe_3O_4 および $ZnFe_2O_4$ について、それぞれの化学式あたりの磁気モーメント (μ_B 単位) を求めよ。また計算過程も示せ。
- (4) Fe_3O_4 および $ZnFe_2O_4$ の磁氣的性質について簡潔に説明せよ。
- (5) スピネルフェライトは、磁氣的性質によりハードフェライトあるいはソフトフェライトの2種類に分類される。ハードフェライトおよびソフトフェライトについて、解答欄中に磁化曲線を示すとともに、それぞれの特徴を説明せよ。

解答欄

(1)	Fe_3O_4	$\gamma\text{-}Fe_2O_3$
(2)		
(3)	Fe_3O_4 の磁気モーメント	$ZnFe_2O_4$ の磁気モーメント
(4)	Fe_3O_4 の磁性	$ZnFe_2O_4$ の磁性
(5)	磁化曲線 	ハードフェライトの特徴 ソフトフェライトの特徴

専 門	7	(1/2)	受 験 番 号	2020 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 赤外分光法に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 以下の文章中の ① ~ ⑤ には当てはまる適切な語句、ア ~ ウ には数値または数式、及び a ~ b には化学式を記せ。

赤外分光法は、分子と赤外線との相互作用を観測することで、分子の特性について分析する手法である。赤外吸収は分子振動に伴って、① が変化する基準振動において観測され、遷移に伴う振動量子数の変化が± ア の場合である。 n 個の原子からなる非直線形の多原子分子では、どの結合も伸縮し、角度も変化するため、イ 個の自由度（振動モード）がある。水は大きな ① を持ち、その振動の自由度（振動モード）は ウ 個となり、強い赤外吸収を示すため、水溶液状態で赤外吸収スペクトルを測定することは簡単ではない。そのため、固体粉末の試料では a 粉末に混ぜて錠剤にして測定する。また、液体の有機分子が試料の場合は b 結晶の窓板で挟み測定する。分子に波長を連続的に変化させた赤外線を照射すると、分子の固有振動と同じ周波数の赤外線が吸収され分子の構造に応じた赤外吸収スペクトルが得られる。

赤外吸収スペクトルは通常、波長 $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 領域で測定される。波数は光のエネルギーに対して ② 関係にあり、赤外吸収スペクトルは波数に対して表示される。赤外吸収分光光度計は、旧来は ③ を用いた分散型の装置が標準的であったが、干渉計の登場によって ④ を変調し、変調された ④ の強度変化を検出器でインターフェログラムとして計測した後に、コンピュータでインターフェログラムを ⑤ 変換してスペクトルを取る ⑤ 変換型赤外分光装置が普及している。

- (2) 次に示す分子のうち、赤外吸収が観測されるものを全て選択して記せ。

NO 、 N_2O 、 CH_4 、 Br_2 、 Cl_2 、 HCl 、 F_2 、 C_6H_6

- (3) ある二原子から構成される分子の許される振動エネルギーについて、以下の設問に答えよ。

- 振動エネルギー E_v を、換算プランク定数 h ($=h/2\pi$, h はプランク定数)、分子の振動数 ω 、及び量子数 v ($v=0, 1, 2, \dots$) を用いて記せ。
- 二原子の結合定数 k 、換算質量を μ とすると $\omega = (k/\mu)^{1/2}$ と示される。ある二原子分子間の力の定数が 500.0 N m^{-1} である時、この分子の振動数 ω と、隣接する二個の振動エネルギー準位のエネルギー間隔を計算せよ。ただし、この二原子分子の換算質量 μ は $2.000 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、換算プランク定数 h は $1.054 \times 10^{-34} \text{ J s}$ とする。計算過程も記せ。求める値の有効数字は3桁とする。

解答欄

(1)	①	②	③	④
	⑤	ア	イ	ウ
	a	b	(2)	
(3)	1)	$E_v =$		
		計算過程		
	2)			
				s^{-1}
				J

専 門	7	(2/2)	受 験 番 号	2020 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 ラマン分光法に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 以下の文章中の ① ~ ⑧ に当てはまる適切な語句、ア ~ イ には数値を記せ。

ラマン分光法は赤外分光法と同様に、分子と光（電磁波）の相互作用を観測する分析手法の一種であるが、その原理と機器構成は大きく異なる。赤外分光は吸収もしくは発光という ア 光子過程を観測し、吸収スペクトルの縦軸は ① という無次元量である。それに対して、ラマン分光は ② という イ 光子過程を観測し、スペクトルの縦軸は ② 光強度である。② 光の大半は波長が変化せず、光子と分子でエネルギーの授受がなかった弾性 ② によるもので、③ と言われる。③ に対して ④ 波長側にシフトして現れるものをストークス線、⑤ 波長側にシフトして現れるものをアンチストークス線と言う。ストークス線の強度に比べて、アンチストークス線の強度は ⑥ 。これは、振動 ⑦ 状態にある分子に比べて振動 ⑧ 状態にある分子が少ないことを示している。

- (2) 波長 512.8 nm で励起したラマンスペクトルにおいて、水の対称伸縮振動 (3657 cm^{-1}) のストークス線が現れる波長を計算せよ。アンチストークス線が現れる波長も計算せよ。また、計算過程を記せ。なお、求める値の有効数字は3桁とする。

- (3) 以下の赤外分光法とラマン分光法に関する文章について、下線部 (a~c) のうち、誤りの箇所を一つ指摘し、正しい語句に修正せよ。

1) 孤立した分子のエネルギー準位の遷移を測定する分子スペクトルとしては、(a)並進エネルギー、(b)回転エネルギー、(c)振動エネルギーを考えれば良い。

2) 800 nm ~ 1200 nm 領域の近赤外光を用いる近赤外吸収スペクトルには、赤外吸収スペクトルにみられる(a)分子振動の倍音や(b)結合音が観測され、近赤外吸収強度は赤外吸収強度に比べて(c)高い。

3) (a)ラマンスペクトルには、ヒドロキシ基やカルボニル基のような(b)極性基の(c)伸縮振動バンドが強く観測される。

解答欄

(1)	①	②	③	④
	⑤	⑥	⑦	⑧
	ア	イ		
(2)	計算過程			ストークス線 nm
				アンチストークス線 nm
(3)	1)	誤り箇所	正しい語句	
	2)	誤り箇所	正しい語句	
	3)	誤り箇所	正しい語句	

専 門	8	(1/4)	受 験 番 号	2020 年度大学院入試
問題は4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 次の文章を読み、以下の(1)~(4)の設問に答えよ。

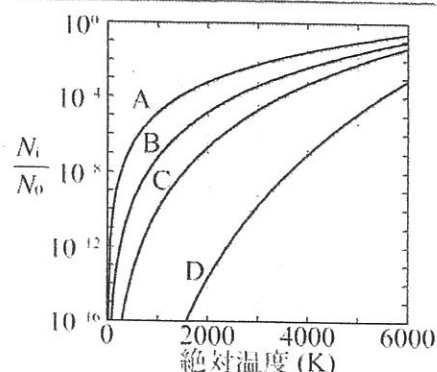
炎光分析法(炎光光度法)は、1859年にキルヒホッフとブンゼンによって開発され、分析対象元素を高温状態により原子化し、微量の金属元素を測定する原子スペクトル分析法の一種である。原子が高温中に存在することから、熱エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻るときに放出される発光が観測される。この熱的励起による発光は、分子スペクトル分析法にはない原子スペクトル分析法の大きな特徴である。ネブライザーで噴霧された塩水試料は亜酸化窒素-アセチレンフレーム(3000 K程度)などに導入されると、ナトリウム(Na)はフレームの熱で原子になり、熱的励起された一部が基底状態に戻るときに発光する。熱的励起された原子の各準位への分布はボルツマン分布より、式[1]のように表される

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \left\{ \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) \right\} \quad [1]$$

N_i は励起状態*i*にある原子数、 N_0 は基底状態にある原子数、 g_i は励起状態準位の統計的重率、 g_0 は基底状態準位の統計的重率、 ΔE は励起エネルギー、 k はボルツマン定数、 T はフレームの温度である。 N_i/N_0 の値が 10^{-5} 程度以上になると、原子発光線を微量分析に使用できることが経験的に知られている。

- (1) 右表は各元素における発光波長を示している。右図のB, C, Dに対応する適切な元素を表から選べ。ただし、Aはセシウム(Cs)である。
- (2) 炎光分析法に対し原子吸光分析法は、遷移金属元素の微量分析に有効であることが知られている。その理由を80字以内で説明せよ。ただし、説明には「ボルツマン分布」を用いること。
- (3) 発光強度の検量線は濃度の上昇とともに自己吸収により曲がり、直線領域が狭くなる。この自己吸収の現象について60字以内で説明せよ。
- (4) 統計的重率は縮退した準位の数を意味し、 $2J+1$ で表される数である。フッ素(F)のエネルギー準位 0.00 cm^{-1} における J 値が $3/2$ 、エネルギー準位 $102405.714 \text{ cm}^{-1}$ における J 値が $5/2$ 、温度が10200 Kの時、1)~4)の設問に答えよ。

元素	波長 (nm)
Na	589.0
Ca	422.7
Zn	213.9
Cs	852.1



- 1) これら二つの状態間の遷移による発光波長 (nm)を求めよ。求める値の有効数字は2桁とする。導出過程も示せ。
- 2) 励起状態準位と基底状態準位の統計的重率をそれぞれ求めよ。
- 3) 励起状態と基底状態の二つの状態間の存在比を求めよ。ただし、プランク定数 h 、光速 c 、ボルツマン定数 k による $\exp(-hc/k) = 0.986$ 、 $(0.986)^{1000} = 5.64 \times 10^{-7}$ を用いてもよい。求める値の有効数字は3桁とする。導出過程も示せ。
- 4) 1)と3)の解答より、原子スペクトル分析でFを分析できない理由を60字以内で説明せよ。

専 門	8	(2/4)	受 験 番 号	2020 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4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。

解答欄

(1)	B	C	D
(2)			
(3)			
(4)	1)	発光波長 nm	導出過程
	2)	励起状態準位 $g_1 =$	基底状態準位 $g_0 =$
	3)	存在比	導出過程
	4)		

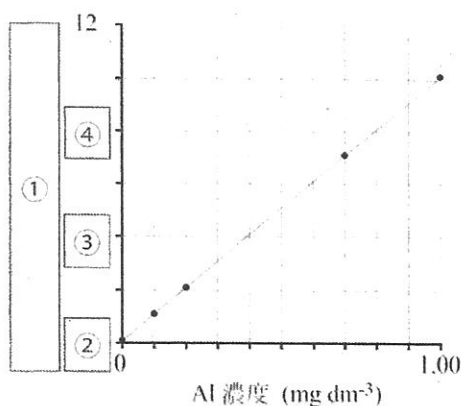
専 門	8	(3/4)	受 験 番 号	2020 年度大学院入試
問題は4頁にわたり2問ある。全問解答せよ。				答案用紙
				名古屋大学大学院工学研究科

問2 次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

原子吸光分析法は、蒸気化 (原子化) した分析対象元素の気体中に原子固有の波長の光を通過させ、電子の励起に基づく吸収を利用する定量測定法である。原子スペクトルは、回転・振動構造をもたないため、極めて幅の狭い **ア** スペクトルとなる特徴を持つ。装置構成は、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。一般的には、光源には分析対象の目的元素を陰極にした **イ** を用いる。連続スペクトル光源を用いる場合、スリット幅が感度に大きな影響を与える。スリット幅に比較して吸収線幅は非常に **ウ** ため、**イ** に比べ、吸光感度は極めて低くなる。従って、高感度計測のためには、測定元素の数だけ光源ランプを準備する必要がある、多元素を同時に測定することが困難である。また、原子化部には2000 K~3500 K 程度のフレームが用いられるため、化学干渉やイオン化干渉により、感度が極端に低くなることもある。それに対し、**エ** は6000 K 以上のアルゴンプラズマを原子化ならびに励起源として用い、ほとんどすべての元素の発光分析が可能であり、高感度・多元素分析法として広く利用されている。**エ** における定量法として、検量線法、内標準法、標準添加法が用いられる。**エ** では、試料溶液中の共存元素に由来する **オ** 干渉と、試料溶液中の塩や酸の濃度上昇に伴う粘性変化に由来する **カ** 干渉が問題になることがある。また、高感度かつ同位体比の分析が可能な分析法として、**エ** と同じイオン化源を用いる **キ** も開発されている。

- (1) **ア** ~ **キ** に当てはまる適切な語句を記入せよ。
- (2) **カ** 干渉やプラズマ揺らぎによる発光強度の変動を補正するために用いられる定量法を本文中の下線より1つ選べ。
- (3) 化学干渉とイオン化干渉をそれぞれ100字以内で説明せよ。ただし、化学干渉の説明には「他成分と結合」「フレーム」「原子化」を、イオン化干渉の説明には「多量に存在」「アルゴンプラズマ」「イオン化平衡」を用いること。
- (4) **エ** を用いて水溶液中のアルミニウム (Al) を、イットリウム (Y) を用いて内標準法により定量した。下表に示される測定結果は、最小2乗法より下図のように検量線グラフで表される。図中の①に当てはまる縦軸ラベル、②~④に当てはまる縦軸目盛を記載せよ。また、試料溶液中のAlの濃度 a (mg dm^{-3}) に該当する数値を解答欄より選択せよ。ただし、すべての試料中にはYが 0.200 mg dm^{-3} 含まれている。

試料	Alの濃度 (mg dm^{-3})	Alの信号強度 (任意単位)	Yの信号強度 (任意単位)
ブランク溶液	0.000	11.00	110.0
標準溶液1	0.100	109.0	99.09
標準溶液2	0.200	220.5	105.0
標準溶液3	0.700	710.0	100.0
標準溶液4	1.00	1030	102.0
試料溶液	a	484.5	95.00



【解答欄は次頁】

専 門	8	(4/4)	受 験 番 号	2020 年度大学院入試
問題は4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

解答欄

(1)	ア	イ	ウ	エ															
	オ	カ	キ	(2)															
(3)	化学干渉																		
(4)	①										いずれかを○で囲め。 $a = 0.490 \quad \text{mg dm}^{-3}$ $a = 0.500 \quad \text{mg dm}^{-3}$ $a = 0.510 \quad \text{mg dm}^{-3}$								
	②																		
	③																		
	④																		