

2023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

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」「基礎生化学」「基礎分析化学」の5科目から4科目を選択して解答すること。
2. この表紙の下にある科目欄に、選択した4科目を○で記入すること。
3. 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。
4. 選択しなかった問題の答案用紙には大きく斜線を記入すること。
5. 解答は答案用紙内の解答欄に直接記入すること。
6. 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. この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. この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	志 望 専 攻	受 験 番 号
前 期	専攻	

選択解答した4科目に○印を記入

基礎物理化学	基礎有機化学	基礎無機化学	基礎生化学	基礎分析化学

基礎物理化学	(1/5)	受験番号	2023年度大学院入試
			答案用紙
問題は5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 ファンデルワールスの状態方程式 $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$ に基づいた 1 mol の気体の振る舞いに関する以下の問いに答えよ。参考のため、4つのエネルギーの関係式と、マックスウェルの関係式を載せる。なお式中で、

P : 圧力, V : 体積, T : 温度, S : エントロピー, H : エンタルピー, G : Gibbs エネルギー, A : Helmholtz エネルギー, U : 内部エネルギー, R : 気体定数, a, b ($a, b > 0$): ファンデルワールスパラメーター (ファンデルワールス係数) を示す。

$$dH = TdS + VdP, \quad dU = TdS - PdV, \quad dA = -SdT - PdV, \quad dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

(1) 以下の2つの関係式を、上記のエネルギーの関係式とマックスウェルの関係式を用いて導出せよ。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

(2) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ と $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を、 a あるいは b を含む数式で記述せよ。導出過程も記せ。なお $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ の計算では、ファンデルワールスの状態方程式を $\frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{P}{RT}$ と近似する。

(3) 理想気体の体積が定温条件下で膨張したとき、内部エネルギーがどのように変化するか、根拠を含めて 50 字以内で答えよ。なお数式は字数に含めない。

(4) ファンデルワールスの状態方程式にしたがう気体の内部エネルギーは、定温条件下で体積が膨張するとどのように変化するか、50 字以内で答えよ。なお数式は字数に含めない。

(5) ファンデルワールスの状態方程式にしたがう気体が十分に高温の定温条件下では、低温の場合と比べて、エンタルピーの圧力依存性に、気体粒子の大きさと分子間力のどちらがより大きな影響を与えるか、答えよ。またその根拠も記せ。

基礎物理化学	(2/5)	受験番号	2023 年度大学院入試
			答案用紙
問題は5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	

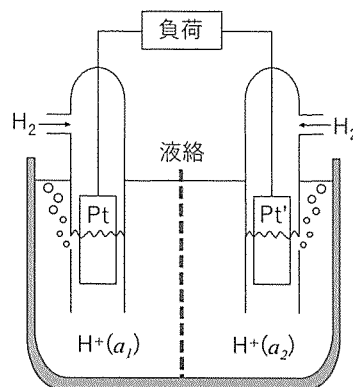
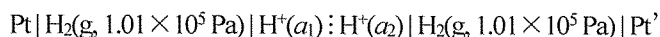
問1 解答欄

(1)	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$
(2)	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T =$ 導出過程	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T =$ 導出過程
(3)		
(4)		
(5)	解答： _____ 根拠：	

基礎物理化学	(3/5)	受験番号	2023 年度大学院入試
		問題は5頁にわたり3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 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。ただし $\log_e 10 = 2.3$ を使用し答えは有効数字2桁で答えよ。気体定数 $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。

二つの同じ電極を用いて、見かけ上酸化還元反応を起こさない場合にも、電解質の濃度を変えることで電池として機能する。これを濃淡電池と呼ぶ。 H^+ の活量が a_1, a_2 ($a_1 < a_2$) の電解質溶液を用いた右図の濃淡電池について考える。この電池は以下のように表される。



このとき電池の活性種は H^+ であり、活量を用いて全反応を記述すると $\text{H}^+(a_2) \rightarrow \text{H}^+(a_1)$ となる。すなわち、通電すると各電極室の H^+ の活量に変化する。この時のアノード反応は (ア) であり、カソード反応は (イ) である。ここで、この濃淡電池の電池電位 (E) を考える。反応のギブズエネルギー $\Delta_r G$ は標準反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G^\circ$)、絶対温度 (T)、 R 、 a_1 、 a_2 を用いて

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + \text{ (ウ) }$$

と書ける。 $\Delta_r G$ と E および反応電子数 n の関係を利用すると、

$$E = E^\circ - \text{ (エ) }$$

が得られ E を求めることができる (ネルンストの式)。このとき E° は標準電池電位である。

- (ア)、(イ) に適切な半反応式を入れよ。
- (ウ)、(エ) に適切な式を入れよ。
- 用いた電解質溶液の pH をそれぞれ測定すると 2.0 および 3.0 であった。液絡における液間電位が除かれる良好な界面を形成しているとして、300 K における E を求めよ。答えだけでなく導出過程を示せ。

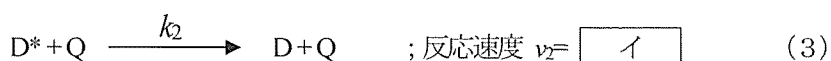
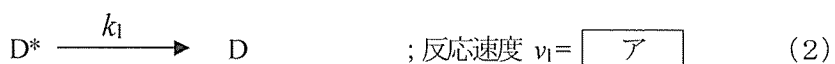
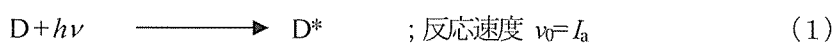
解答欄

(1)	<input type="text"/> (ア)	
	<input type="text"/> (イ)	
(2)	<input type="text"/> (ウ)	<input type="text"/> (エ)
(3)	導出過程:	答:

基礎物理化学	(4/5)	受験番号	2023 年度大学院入試
			答案用紙
問題は5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3

式(1)は基底状態のDが光吸収により励起状態のD*となる過程を示す。D*の生成速度 v_0 はDによる光子吸収速度 I_a に一致する。式(2)は励起状態のD*が基底状態のDへもどる反応(一次反応)、式(3)は共存分子(Q)との反応により基底状態Dに戻る反応(二次反応)である。式(2)と式(3)における反応速度定数はそれぞれ k_1 、 k_2 とする。これらの反応が定常に達したとすると、以下の問に答えよ。



- 共存分子Qを添加しない場合、式(3)は無視できる。このとき、 $\boxed{\text{ア}}$ に入る数式をD*の濃度 $[D^*]$ と k_1 を用いて示せ。
- 問(1)において、 $[D^*]$ を k_1 、 I_a を用いて示せ。
- 共存分子Qを添加し、濃度 $[Q]$ とした。 $\boxed{\text{イ}}$ に入る数式を k_2 、 $[D^*]$ 、 $[Q]$ を用いて示せ。
- 問(3)において、 $[D^*]$ の変化速度 $\frac{d[D^*]}{dt}$ を、 I_a 、 k_1 、 k_2 、 $[D^*]$ 、 $[Q]$ を用いて表せ。
- ある濃度のQを添加すると、D*の濃度は未添加の場合(問(2))の1/2となった。このときの $[Q]$ を k_1 、 k_2 、 I_a から適切なものを用いて記せ。導出過程も示せ。

基礎物理化学	(5/5)	受験番号	2023 年度大学院入試
			答案用紙
問題は5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3 (続き)

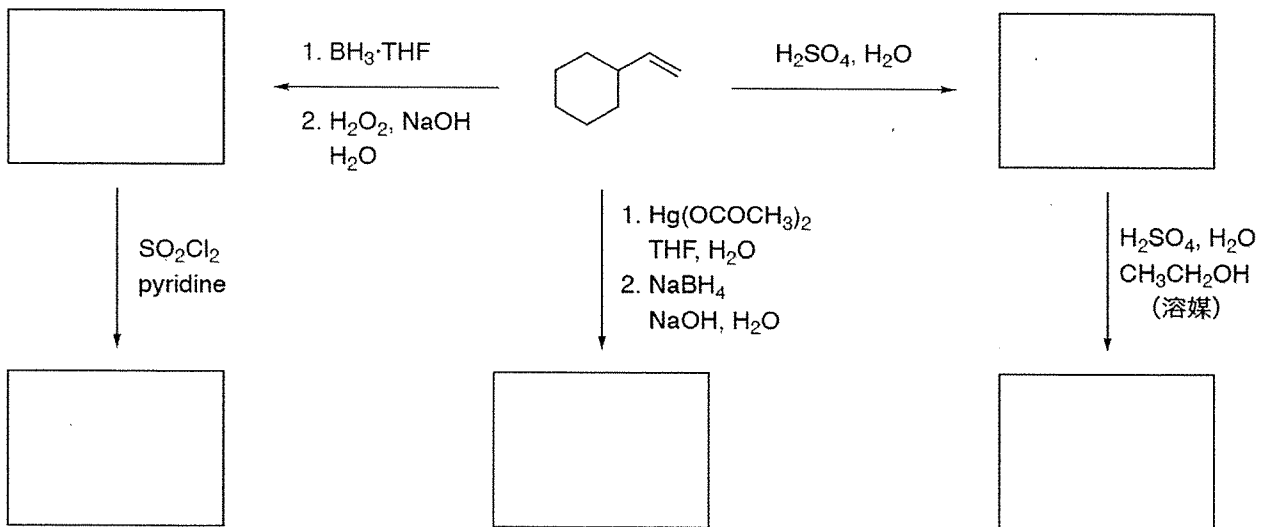
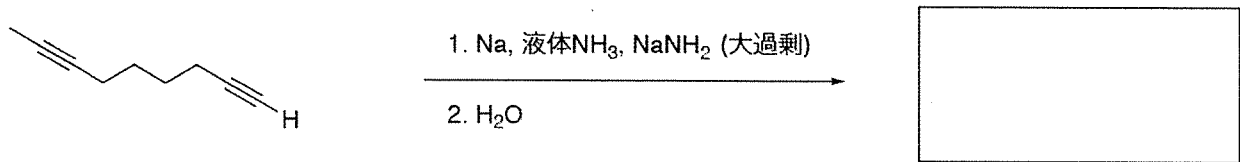
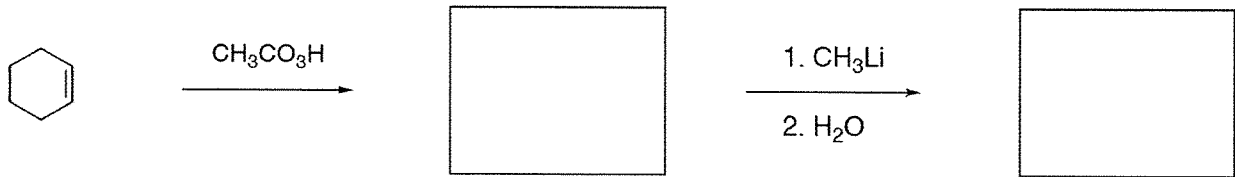
解答欄

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	導出過程

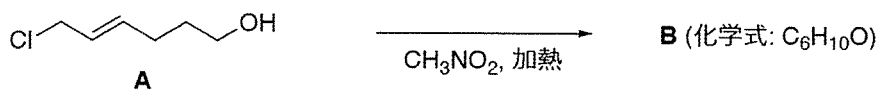
基礎有機化学	(1/2)	受験番号	2023年度大学院入試
			答案用紙
問題は2頁にわたり2問ある。全問解答せよ。		名古屋大学大学院工学研究科	

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 の中に記せ。立体化学が生じる場合には立体化学がわかるように示すこと。



(2) 以下の化合物 **A** をニトロメタン溶媒中で加熱すると、化合物 **B** が得られる。**B** の構造式を示し、それ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説明せよ。反応中間体の共鳴構造式を必ず示すこと。

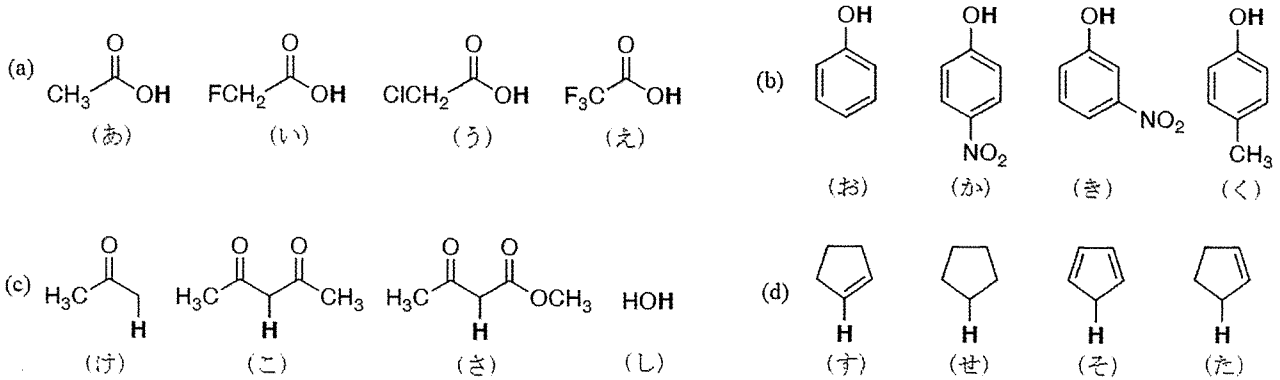


B の構造式	(反応機構)

基礎有機化学	(2/2)	受験番号	2023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。

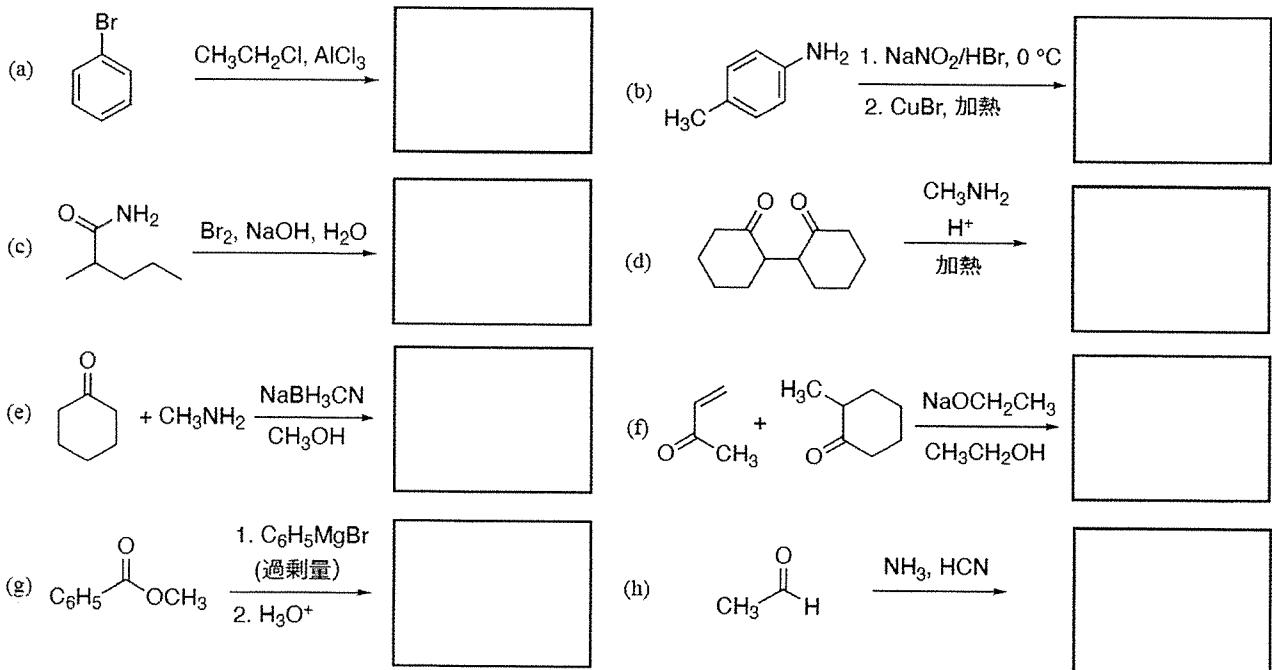
(1) 以下の(a)~(d)の化合物の組み合わせにおいて、太字で示した水素の酸性度が高いものから順に記号で並べよ。



(解答欄)

(a)	>	>	>	(b)	>	>	>
(c)	>	>	>	(d)	>	>	>

(2) 以下の反応(a)~(h)の主生成物の構造を の中に記せ。



基礎無機化学	(1/4)	受験番号	2023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 原子の性質および特性に関する(1)~(6)の問いに答えよ。

- (1) N、O、FおよびF、Cl、Brのそれぞれの組み合わせにおいて、原子半径の小さい順に不等号 (<) を用いて並べよ。
- (2) 遷移金属元素では、同族元素における第5周期と第6周期の原子半径はほぼ等しい。この現象がみられる理由を、以下の語句をすべて用いて説明せよ。
(語句) f軌道、核電荷、遮蔽効果
- (3) CおよびNの基底状態の電子配置を例にならって記述せよ。(例) Li: [He]2s¹
- (4) 絶対零度において、ある元素の気体状原子と、その原子が電子を1つ得た気体状イオンとの1モルあたりのエネルギー差は、Cでは正であることに対し、Nでは負となる。
 - 1) このエネルギー差を何とよぶか。
 - 2) 1)が正であるとき、気体状原子が電子を得る反応は吸熱か発熱か。
 - 3) 1)は希ガスを除き、周期表の右側ほど正に大きくなるが、Cでは正、Nでは負となる。このことを、それぞれの基底状態の電子配置に基づいて説明せよ。
- (5) 電気陰性度とはなにか。30字程度で説明せよ。
- (6) HF分子において、HとFの最外殻電子の軌道は3つのσ軌道と2つのπ軌道を作る。HとFの原子軌道がどの分子軌道生成に寄与するか明確になるように、解答欄の例にならって分子軌道エネルギー準位図を描け。

【解答欄は次頁】

基礎無機化学	(2/4)	受験番号	2023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 解答欄

(1)	N, O, F	F, Cl, Br
(2)		
(3)	C:	N:
(4)	1)	
	2)	
	3)	
(5)		
(6)	<p>(例) Li_2</p>	<p>E</p>

基礎無機化学	(3/4)	受験番号	2023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2 以下の問いに答えよ。必要に応じて図1、図2を確認せよ。

- (1) 八面体結晶場に置かれた金属イオンのd軌道は t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂する。以下の金属イオンのd電子配置と不対電子数を解答欄の例にならって記せ。なお、チタン、鉄、コバルト、ニッケルの原子番号はそれぞれ22, 26, 27, 28である。
 1) Ti^{3+} 2) Fe^{3+} (高スピン) 3) Co^{3+} (低スピン) 4) Ni^{2+}

- (2) 図1 $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ の吸収スペクトルに関する以下の文章の ア ~ オ に入る適切なものを選択肢から一つ選び答えよ。

$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ の分裂したd軌道間の電子遷移(d-d遷移)は $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$ という1種類の電子配置の変化として表現されるが、図1ではd-d遷移に由来する吸収帯が300 nm から 550 nm にかけて2種類観測されている。この理由は ア によって微視的状態のエネルギーに違いが生じるからである。

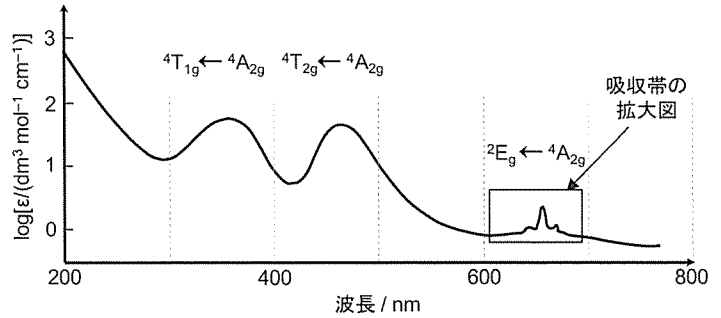


図1

例えば、 イ $\leftarrow d_{xy}$ 遷移ではxy平面上に集中している電子を単に同じ面内に再配置するだけなのに対して、 イ $\leftarrow d_{yz}$ 遷移ではyz平面からxy平面に電子が昇位するため ア は大きく増加する。 $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$ 遷移は電子スピンの向きを考慮しない場合 ウ 通りあるが、上記の微視的状態のエネルギーの違いにより、遷移エネルギーの異なる2種類の遷移 $4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$, $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ のいずれかに分類される。ここで、「 $4T_{1g}$ 」などと表記されているものは項記号であり、左上の数字は エ を表し、全スピン量子数をSとして オ で表される。

例えば、 イ $\leftarrow d_{xy}$ 遷移ではxy平面上に集中している電子を単に同じ面内に再配置するだけなのに対して、 イ $\leftarrow d_{yz}$ 遷移ではyz平面からxy平面に電子が昇位するため ア は大きく増加する。 $t_{2g}^2 e_g^1 \leftarrow t_{2g}^3$ 遷移は電子スピンの向きを考慮しない場合 ウ 通りあるが、上記の微視的状態のエネルギーの違いにより、遷移エネルギーの異なる2種類の遷移 $4T_{1g} \leftarrow 4A_{2g}$, $4T_{2g} \leftarrow 4A_{2g}$ のいずれかに分類される。ここで、「 $4T_{1g}$ 」などと表記されているものは項記号であり、左上の数字は エ を表し、全スピン量子数をSとして オ で表される。

選択肢:

2	3	6	10	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	2S	2S+1	$S(S+1)$	$2(S(S+1))^{0.5}$
多重度	縮重度	吸光度	磁気モーメント	波長	電子間反発	配位子場分裂						

- (3) ルビーに関する次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

α -アルミナ (Al_2O_3) 中の Al^{3+} イオンのごく一部が Cr^{3+} イオンで置換された物質は宝石としても知られるルビーである。ルビー中の Cr^{3+} イオンの吸収および発光に関するエネルギー準位図を図2に示した。なお、ルビー中の金属イオンは6個の O^{2-} イオンがつくる八面体位置に存在している。

- 1) 図2中の $4T_{2g}$ から $2E_g$ への無放射遷移の名称 A を答えよ。
 2) 図2中の $2E_g$ から基底状態 $4A_{2g}$ への電子遷移にともなう発光の寿命は長い。この理由を20字以内で答えよ。

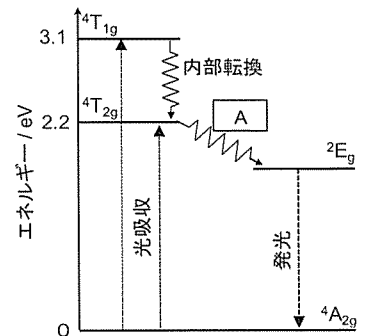


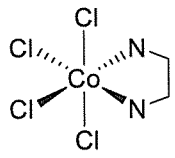
図2

- (4) $[CoCl_2(en)_2]^+$ (en: 1,2-ジアミノエタン) について以下の問いに答えよ。

- 1) $[CoCl_2(en)_2]^+$ にはシスおよびトランス異性体が存在する。また、一方の異性体には鏡像異性体も存在する。これら3つの異性体の分子構造を解答欄の例にならって立体構造が明確になるように描け。(電荷の記載は不要とする。)
 2) cis-および trans- $[CoCl_2(en)_2]^+$ の加水分解反応の遷移状態は五配位錯体であると考えられている。この五配位錯体がとりうる二つの形の一般的な名称をそれぞれ答えよ。

基礎無機化学	(4/4)	受験番号	2023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2 解答欄

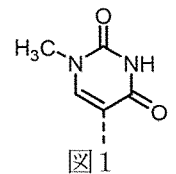
(1)		(例) Zn^{2+}	1) Ti^{3+}	2) Fe^{3+} (高スピン)	3) Co^{3+} (低スピン)	4) Ni^{2+}
	電子配置	$t_{2g}^6 e_g^4$				
	不対電子数	0				
(2)	ア	イ	ウ	エ	オ	
(3)	1)					
	2)					
(4)	1)	(例) $[CoCl_4(en)]^-$ 	シス異性体	トランス異性体		
	2)					

基礎生化学	(1/4)	受験番号	2023 年度大学院入試
			答案用紙
問題は4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 核酸についての次の文章を読み、以下の設問(1)~(5)に解答せよ。

DNA や RNA は **ア** を繰り返し単位とする高分子である。DNA と RNA は類似の構造を持つが、^(a)RNA は DNA と比べて化学的に不安定である。DNA は **イ**、**ウ**、**エ**、**オ** という4種類の塩基から構成されている。このうち、**イ** と **ウ** はプリン塩基、**エ** と **オ** はピリミジン塩基と呼ばれる。また、**イ** と **エ** は2本、**ウ** と **オ** は3本の水素結合で結合し、塩基対を形成することが出来る。このように、核酸は水素結合や **カ** 相互作用を駆動力として二重らせんを形成する。核酸は生体内で重要な機能を担っているだけではなく医薬としても非常に注目されており、最近^(b)RNA を人体に投与する RNA ワクチンが実用化された。

- (1) 空欄 **ア** ~ **カ** に適切な語句を入れよ。
- (2) 下線部(a)について、RNA が DNA と比べて化学的に不安定である理由を化学構造の違いに基づいて 50 字程度で説明せよ。
- (3) 下線部(b)について、実用化された RNA ワクチンでは、RNA の天然塩基の代わりに図1に示す人工塩基などが使用されている。この人工塩基に代替された RNA の天然塩基の化学構造を示せ。ただし、リボース部位は省略してよい。



- (4) 下記の DNA 配列について融解温度を測定したところ、濃度を増加させても融解温度が変化しないことが分かった。この DNA はどのような構造を形成していると考えられるか? 下記の配列を使用して図示せよ。

5'-GCATCGGCTTCCGCCGATGC-3'

- (5) 一般的に DNA や RNA の二重らせんは純粋な水中では非常に不安定である。この主な理由を化学構造に基づいて 20 字程度で説明せよ。

<解答欄 問1 >

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

【問題は次頁に続く】

基礎生化学	(2/4)	受験番号	2023年度大学院入試
			答案用紙
問題は4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 代謝に関する以下の文章中の (a)~(f) に最も適した用語を (ア) ~ (ソ) のの中から選び解答せよ。

細胞の代謝経路には、外部から取り込んだ栄養分子をエネルギーや生体分子の原料に変える (a) 経路と、これらのエネルギーや原料を使って生命活動に必要な分子を作り出す (b) 経路がある。反応自由エネルギーの視点で見ると、(a) 経路の代謝反応には、(c) 反応が多く、(b) 経路では、(d) 反応が多い。自発的には起きにくい (d) 反応は、(c) 反応と (e) させて反応が進むようにしている。反応を (e) させるために使われる分子や反応で生じた還元力を別の反応に供給する分子は、一般に (f) とよばれている。

(ア)消化 (イ)吸収 (ウ)発熱 (エ)吸熱 (オ)付加 (カ)置換 (キ)共役 (ク)協奏 (ケ)同化 (コ)異化
(サ)発エルゴン (シ)吸エルゴン (ス)補因子 (セ)活性型担体 (運搬体) (ソ)電子伝達体

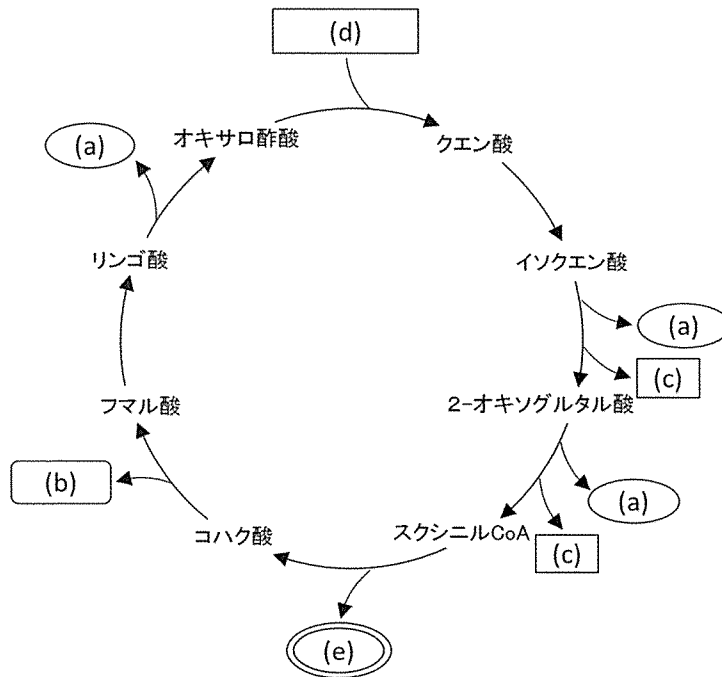
<解答欄 問2>

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
-----	-----	-----	-----	-----	-----

基礎生化学	(3/4)	受験番号	2023年度大学院入試
			答案用紙
問題は4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3 クエン酸回路に関する以下の設問(1)～(3)に解答せよ。

(1) 下の図はクエン酸回路の役割に関わる重要な分子が示されている。(a)～(e)に相当する最も適切な物質名を解答せよ。化学式や生化学で一般に使われる略号で解答しても良い。



(2) 下の表1に示す pH7, 25°Cにおける酸化還元電位の数値をもとに、クエン酸回路においてリンゴ酸がオキサロ酢酸に変わる反応の標準反応ギブズエネルギー (ΔG°) を計算せよ。解答では、計算式も示し、有効数字3桁で答えよ。ファラデー定数として、 $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いよ。

表1 代表的な代謝反応の酸化還元電位

半反応	E'_0 [V]*
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	0.815
フマル酸 + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ コハク酸	0.031
$\text{FAD} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{FADH}_2$	-0.040
オキサロ酢酸 + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ リンゴ酸	-0.166
ピルビン酸 + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ 乳酸	-0.185
アセトアルデヒド + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ エタノール	-0.197
リポ酸 + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ ジヒドロリポ酸	-0.290
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NADH}$	-0.315
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NADPH}$	-0.320
酢酸 + $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ アセトアルデヒド + H_2O	-0.581

*標準状態 (pH 7, 25°C) での値を示す。

【問題は次頁に続く、解答欄も次頁】

基礎生化学	(4/4)	受験番号	2023年度大学院入試
			答案用紙
問題は4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

- (3) 設問(2)で算出された標準反応ギブズエネルギーを考えると、リンゴ酸がオキサロ酢酸に変わる反応はほとんど進行しない。しかしながら、生きている細胞のクエン酸回路では、この反応の反応ギブズエネルギーが、大幅に低下しており、反応が進行している。標準状態に比べて生きている細胞中でこの反応の反応ギブズエネルギーが低くなる理由を50~100文字で説明せよ。

<解答欄 問3>

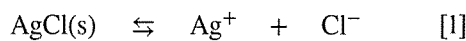
(1)	(a)	(b)	(c)
	(d)	(e)	
(2)	<計算式と答え>		
(3)			

基礎分析化学	(1/4)	受験番号	2023 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 次の文章内の ① から ⑬ に適当な式・記号・語句を記入せよ。ただし、⑧ には不等号、⑨ と ⑫ には「減少」あるいは「増加」のどちらかの語句が入る。②、⑥ と ⑦ の解答の際は、それらの導出も解答欄に記せ。解答欄は次の頁にある。

化学種 i の化学ポテンシャル μ_i は、その標準化学ポテンシャル μ_i° 、その活量 a_i 、気体定数 R 、温度 T を用いて $\mu_i =$ ① と書ける。

また、難溶性の塩化銀の塩は、水の中で固体の AgCl(s) と溶けているイオン種との間に、次の溶解平衡が成り立っている。



このとき、式 [1] より

$$\mu_{\text{AgCl(s)}} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \quad [2]$$

であるので、 $\mu_i =$ ① の関係を式 [2] に代入すると、 $\mu_{\text{AgCl(s)}} =$ ② となる。ただし、 $a_{\text{AgCl(s)}} = 1$ としてよい。 $\mu_{\text{AgCl(s)}} =$ ② の式を整理すると、

$$\mu_{\text{Ag}^+}^\circ + \mu_{\text{Cl}^-}^\circ - \mu_{\text{AgCl(s)}}^\circ = \text{③} \quad [3]$$

となる。式 [3] の左辺は、式 [1] の溶解平衡の化学ポテンシャル変化である。式 [3] 右辺の中の平衡定数に相当する部分 ④ は熱力学的溶解度積 K_{sp}^T と呼ばれる。ここでイオン種の活量係数を 1 とみなした場合は、熱力学的溶解度積は濃度溶解度積 K_{sp}^C と等しくなる。塩化銀の溶解度 S と濃度溶解度積 K_{sp}^C との間には、 $K_{\text{sp}}^C =$ ⑤ の関係が成立する。

ある濃度範囲では、イオン種 i の活量係数 γ_i は Güntelberg 式を用いて、

$$\log_{10} \gamma_i = - \frac{0.51 z_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} \quad [4]$$

が成立する。ここで z_i は水溶液中のイオン種の電荷、 I_c はイオン強度である。これを用いて塩化銀の $\text{p}K_{\text{sp}}^T$ と $\text{p}K_{\text{sp}}^C$ との関係を表すと、

$$\text{p}K_{\text{sp}}^T = \text{p}K_{\text{sp}}^C + \text{⑥} \quad [5]$$

となる。

溶解平衡にある塩化銀の水溶液に、硫酸ナトリウムを濃度 C となるように溶かした場合、水溶液のイオン強度 I_c は、濃度 C を用いて ⑦ と表せる。(塩化銀の溶解度 S は硫酸ナトリウムの濃度 C に比べて無視できるほど小さく、また、水溶液中に硫酸銀の沈殿は生じていないものとする)。そのとき、式 [5] より K_{sp}^T と K_{sp}^C の大小関係は、 K_{sp}^T ⑧ K_{sp}^C となる。従って、塩化銀の溶解度 S は ⑨ する。これは ⑩ 効果と呼ばれている。一方、溶解平衡にある塩化銀の水溶液に塩化カリウムを溶かしてその濃度を C としたとき、塩化銀の濃度溶解度積 K_{sp}^C は溶解度 S と濃度 C を用いて ⑪ と表せる。従って、塩化銀の溶解度 S は ⑫ する。これは ⑬ 効果と呼ばれている。

基礎分析化学	(2/4)	受験番号	2023 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

解答欄

①		
② (導出)		(答)
③	④	⑤
⑥ (導出)		(答)
⑦ (導出)		(答)
⑧	⑨	⑩
⑪	⑫	⑬

基礎分析化学	(3/4)	受験番号	2023 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2 機器分析法に関する以下の設問に答えよ。

- (1) サイズ排除クロマトグラフィーの特徴について、以下のキーワードの中から適切なものを5つ以上選び、150字以内で説明せよ（句読点も含む）。選んだキーワードについては、解答中に下線を引いて示すこと。

キーワード：静電相互作用、疎水性相互作用、分子ふるい効果、イオン性官能基の違い、大きさの違い、極性の違い、浸透、分配、電荷、小さな分子から溶出、大きな分子から溶出、イオン交換樹脂、固定相表層の空隙

- (2) フルオレセイン水溶液を蛍光光度法により測定した。測定結果に関する以下の記述が正しい場合は「正」、誤りを含む場合は「誤」と記入せよ。
- 蛍光スペクトルは励起スペクトルより短波長側にある。
 - あらゆるフルオレセインの濃度において、蛍光強度は濃度に比例する。
 - 蛍光強度は相対値であり、同じ試料を用いても測定に用いる装置の励起光強度により蛍光強度が異なる。
 - 蛍光光度法で用いられる光源は、中空陰極ランプである。
 - 励起波長を変えると、最大蛍光波長も変化する。

- (3) 赤外分光分析とラマン分光分析について、からに適切な記号や語句を記入せよ。ただし、とには、以下の語句リストより適切な語句を選択して記入せよ。

赤外分光もラマン分光も、分子の振動エネルギー準位の遷移をスペクトルとして観測する振動分光の一種である。赤外分光法が光のに基づく分光法であるのに対し、ラマン分光法は光のに基づく分光法である。一般的に、振動スペクトルの横軸には波長の逆数が用いられ、単位はを用いる。赤外分光およびラマン分光の両方に活性化同一の基準振動なら、どちらの方法で計測しても同じ位置にピークが現れる。液体や固体のような凝縮系では、分子間相互作用による状態の不均一化により、それぞれの基準振動からのシグナルはバンド幅と呼ばれる幅をもつ。また、選択律の違いにより、赤外スペクトルとラマンスペクトルではそれぞれのピークの相対強度（スペクトルの形）が大きく異なる。例えば、ポリエチレンのスペクトルでは、 CH_2 逆対称および対称伸縮振動付近のスペクトル形状が両者では大きく異なる。これは、赤外分光分析では、ラマン分光分析ではを介して計測しているためである。

語句リスト：慣性モーメント、蛍光、双極子モーメント、分極率、緩和、蛍光量子収量、核磁気モーメント、りん光

- (4) 電気泳動について、からに当てはまる適切な値や語句を記入せよ。ただし、、とは以下の語句リストより適切な語句を選択して記入せよ。

電気泳動は、電場下において溶液中の帯電粒子（イオン）が、泳動する現象である。電気泳動速度 v は、 $v = \mu E$ で与えられ、比例定数である μ はと呼ばれ、 E は電場強度である。例えば10 cmの泳動槽の両端部に10 kVの電位差がある場合、 E は（単位も記せ）となる。帯電粒子を剛体球とみなすことができる場合、 μ はクーロン力と粘性抵抗のつり合いから、 μ は帯電粒子の電荷量し、その半径する。例えば、DNAをアガロースゲル中で電気泳動すると、DNAは電気泳動によりアガロースゲルの細孔をすり抜けながら陽極側に移動し、分子量のDNAがより速く泳動する。

語句リスト：に比例、の2乗に比例、の3乗に比例、に反比例、の2乗に反比例、の3乗に反比例、大きい、小さい、分布が大きい、分布が小さい

基礎分析化学	(4/4)	受験番号	2023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	

解答欄

(1)	サ	イ	ズ	排	除	ク	ロ	マ	ト	グ	ラ	フ	ィ	ー	は	、																				
(2)	a)					b)					c)					d)					e)															
(3)	ア					イ					ウ					エ					オ															
(4)	カ					キ					ク					ケ					コ															