

試験日 : 2024年9月7日(土)

入試種別 : 2025年度大学院(修士課程)入学試験問題

学部・研究科 : 先端理工学研究科 応用化学コース

科目名 : 専門科目

解答又は解答例

問題1 [無機・無機材料系1]

I

A : 高く B : 小さい C : にくい D : 低く E : 大きい F : やすい

硬い酸の例 : リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなど

硬い塩基の例 : 水、酢酸イオン、フッ化物イオンなど

軟らかい酸 : 銅(I)イオン、銀イオン、水銀(II)イオンなど

軟らかい塩基 : シアン化物イオン、ヨウ化物イオン、硫化物イオンなど

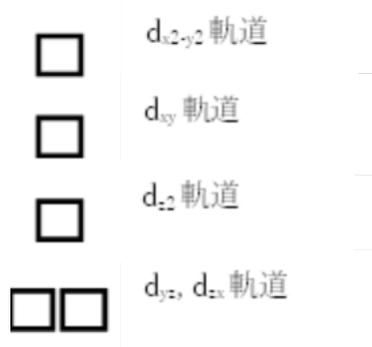
II

(1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ 正八面体6配位構造



低スピン型の正八面体6配位構造をとるコバルト(III)錯体は、6つのd電子が、下の3つの軌道を占める。すべての電子が対となり、不対電子をもたない(反磁性を示す)。また、中心の金属イオンが3価のためd-d分裂幅が大きく、観測されるd-d遷移吸収帯はかなりブルーシフトすることが予想され、この錯体は黄色を呈すると考えられる。

(2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ 平面4配位構造



平面 4 配位構造をとる銅(II)錯体（水中では、上下にアクア配位子は弱く結合している）は、9つの d 電子が、下の軌道から 4 つ、2 つ、2 つ、1 つの電子が入る。不対電子が 1 つ残り、常磁性を示す。また、空の軌道へ電子が遷移するのは薄い青色を呈する水和イオン $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と同じである。アクア配位子よりアンミン配位子は電子供与性が高いため、吸収ピークはわずかにブルーシフトすると考えられる。そのため、青紫色を呈すると思われる。

問題 2 [無機・無機材料系 2]

I

(1)

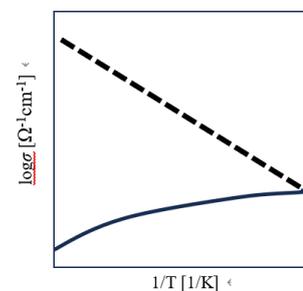
解答例：右の図を参照

-金属 右上がり（増加）傾向を示す。

温度低下とともに σ は増加

-半導 右下がりの直線（アレニウス型）を示す。

温度低下とともに σ は低下



(2)

解答例：金属はバンドギャップがなく自由電子が多いため低温ほど散乱が減り σ は増える。半導体はバンドギャップを越えて生成するキャリアー数が温度上昇で増え、 σ が増大する。

II

(1)

解答例：純ジルコニアは、焼結中は正方晶でも冷却時に単斜晶へ逆変態し体積膨張（≈数%）する。これが内部応力・微小亀裂を生み、緻密化不足と割れを招く。

(2)

解答例：部分安定化ジルコニアは室温で準安定正方晶粒子を含み、き裂先端の応力で単斜晶へ応力誘起変態して体積膨張する。これがき裂を閉じる圧縮応力を生み、進展を抑えて高靱性となる

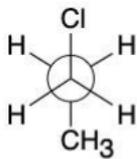
問題3 [有機・高分子系1]

I (1) sp 混成軌道

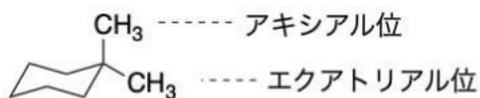
(2) ルイス塩基

II

(1)



(2)



III (1) CH₃C⁺H₂

(2) S_N2 反応は、求核剤と基質が同時に関与して進む 1 段階の置換反応の機構（背面攻撃）で進行し、遷移状態では求核剤と脱離基が同一炭素に同時に結びつく構

造をとる。反応が進むと脱離基が離れ、反応中心の炭素は立体配置を反転させ、この特徴的な反転をワルデン反転と呼ぶ。

IV

(1)

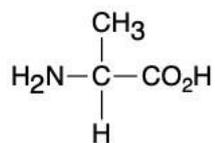


(2) メタノール

V

(1) ケトン

(2)



問題 4 [有機・高分子系 2]

I.

(1) 融点などの物性が分子量に依存しなくなる目安が分子量 1 万

(2) オリゴマー

(3) ポリスチレンの繰り返しユニットは C_8H_8 なので分子量は 104 となる。

$10000/104=96.2$ なので 1 万を超える繰り返しユニット n は 97 となる。

II.

(1) $-\text{CN}$ は電子吸引基なので、主鎖に生じたアニオンの電子雲を吸引して安定化するためアニオン重合を行うのが最適である。

(2) $-\text{OR}$ は電子供与基なので、主鎖に生じたカチオンに電子を供与して安定化するためカチオン重合が最適である。

問題 5 [分析・物理化学系 1]

I

(a) 3.5 kJ mol^{-1}

(b) -3.5 kJ mol^{-1}

II

(a) $\ln K_2 - \ln K_1 = \Delta_r H^\circ / R(1/T_1 - 1/T_2)$

(b) 4.6 kJ mol^{-1}

問題 6 [分析・物理化学系 2]

I

(1) 6.2 eV

(2) 1.0 eV

(3) $6.2 \times 10^{-7} \text{ eV}$

II

B sp^2 混成軌道

III



Cl⁻は核電荷が最も小さいため電子を引き付ける力が最も弱くイオン半径は大きくなり、Ca²⁺は核電荷が最も大きいため電子を引き付ける力が最も強くイオン半径は小さくなる。

IV

$$r = 2a_0$$