

試験日 : 2026 年 2 月 21 日 (土)

入試種別 : 大学院入学試験(4 月入学)修士課程 春期試験

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

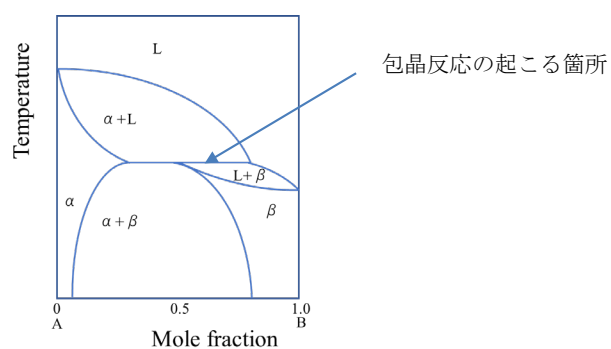
1 I (1) $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 又は $\text{Zr}(\text{OH})_x$

(2) 単斜晶

(3) 蛍石構造

II (1)

L:液相、 α :AにBが固溶した固溶体、 β :BにAが固溶した固溶体

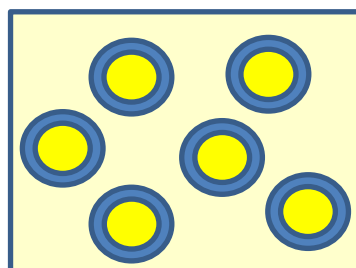


(2)

クリーム色 : 液相

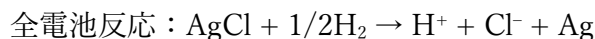
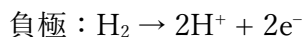
青色 : β 固溶体

黄色 : α 固溶体



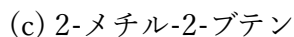
- 2 I (1) イオン結晶が、それぞれの構成イオンに解離するときに吸収する熱のこと。

(2) $787.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

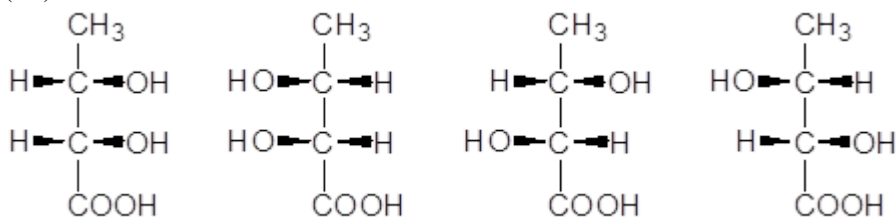


(2) $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-)$

- 3 I (1) (a) 5-クロロ-2-ヘキサノン (b) 3,5-ジニトロ安息香酸



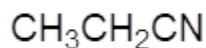
(2)



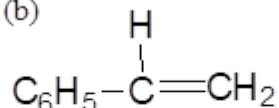
- II アルデヒドはケトンに比べ求核付加を受けやすい理由には電子的要因と立体的要因がある。アルデヒドはカルボニル炭素に結合するアルキル置換基が一つしかなく、アルキルの電子供与が小さいため炭素がより電子不足になりやすく求電子性が高い。また片側が水素であるため求核剤の接近が容易で立体障害が小さい。これらにより遷移状態の形成障壁が低く、求核付加が進行しやすい。

III

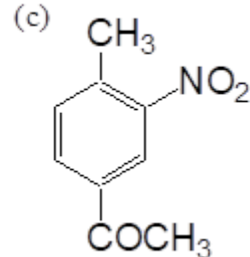
(a)



(b)



(c)



4 I (1) チオフェンは五員環からなる環状分子であり、全原子がほぼ同一平面上に存在

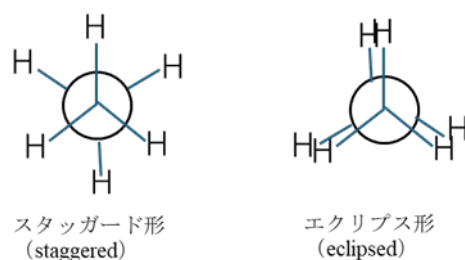
し、連続した p 軌道の重なりによる共役系を形成している。チオフェン環における π 電子数は、炭素-炭素二重結合由来の 4 電子に加え、硫黄原子の孤立電子対のうち 1 組が p 軌道を介して π 共役に参加することにより、合計 6 π 電子となる。この電子数は Hückel 則 ($4n+2, n=1$) を満たすため、チオフェンは芳香族性を有する。

(2) 硫黄原子は 2 組の孤立電子対を有するが、そのうち 1 組のみが環平面に垂直な p 軌道に存在し、隣接する炭素の p 軌道と重なって π 系に組み込まれる。もう 1 組の孤立電子対は環平面内に位置し、 σ 系に属するため芳香族 π 共役には寄与しない。この軌道配置により、チオフェンは 6 π 電子からなる閉殻共役系を形成している。

II (3) トリクロロ酢酸が最も酸性が強い。理由: Cl 原子の“-I 効果”により共役塩基 (カルボキシラート) が強く安定化されるため

III (1) スタッガード形がより安定である。

(2) C-H 結合間のねじれ歪み (torsional strain) が最小となるためである



5 I (1) 過程① 完全気体かつ等温変化なので、 $\Delta U = 0$

過程② $\Delta U = q + w$ で、 $w = 0$ なので、 $\Delta U = q = C_v(T_c - T_h)$

過程③ $\Delta U = 0$

過程④ $\Delta U = C_v(T_h - T_c)$

(2) ① $-w = \int_{V_i}^{V_f} P dV = nRT \log_e \frac{V_f}{V_i}$ より、

$$-w_{①} = RT_h \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

$$② -w_{②} = 0$$

$$③ -w_{③} = RT_c \log_e \frac{V_1}{V_2}$$

$$④ -w_{④} = 0$$

$$\text{従って、} -w_{\text{cycle}} = RT_h \log_e \frac{V_2}{V_1} + RT_c \log_e \frac{V_1}{V_2} = R(T_h - T_c) \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

$$(3) ① \text{ 等温可逆膨張なので、} \Delta S = R \log_e \frac{V_2}{V_1}$$

$$② \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C \frac{dT}{T} = C \log_e \frac{T_f}{T_i} \text{ より、} \Delta S = C_v \log_e \frac{T_c}{T_h}$$

$$\text{II} \quad (1) \Delta H = q_{\text{vap}} = +31 \text{ kJ}$$

$$(2) \Delta S = \frac{q_{\text{vap}}}{T_b} = \frac{31000}{273+80} = +88 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$(3) w = -P_{\text{ex}} \Delta V = -P(V(\text{g}) - V(\text{l})) = -1.0 \times 10^5 \times \left(\frac{8.3 \times (273+80)}{1.0 \times 10^5} - 89 \times 10^{-6} \right) = -2.93 \times 10^3 \text{ J}$$

$$\Delta U = q + w = 31 \times 10^3 - 2.93 \times 10^3 = +28 \text{ kJ}$$

$$(4) \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 31 \times 10^3 - 353 \times 87.8 \approx 0 \text{ J}$$

(5) ΔH と $T\Delta S$ が打ち消し合って $\Delta G \approx 0 \text{ J}$ となっており、この状態変化に自発性はない

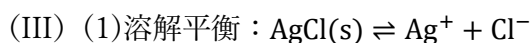
6 (I) (a) 原子吸光分光法、(b) 赤外吸収分光法、(c) 高速液体クロマトグラフィー、(d) サイクリックボルタンメトリー、(e) X線光電子分光法

$$(II) (1) A = \epsilon cl$$

$$(2) \text{ Lambert-Beer の法則より : } c = \frac{A}{\epsilon l}$$

$$\text{代入すると : } c = \frac{0.150}{(1.20 \times 10^4) \times 1.00} = \frac{0.150}{1.20 \times 10^4}$$

$$c = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$



$$\text{溶解度積 : } K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

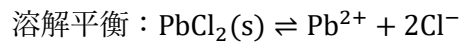
沈殿が生じはじめる直前では $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{したがって } [\text{Cl}^-] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(2) \text{ 99\%沈殿} \rightarrow 1\% \text{ 残る} \quad [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \times 0.01 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{AgCl の平衡より} \quad K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$



$$\text{溶解度積: } K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

$$\text{沈殿が生じる条件: } [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 > K_{sp}$$

$$\text{代入: } (1.0 \times 10^{-3})(1.8 \times 10^{-5})^2 = (1.0 \times 10^{-3})(3.24 \times 10^{-10}) = 3.24 \times 10^{-13}$$

$$\text{一方、} K_{sp}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5}$$

$$\text{比較すると: } 3.24 \times 10^{-13} \ll 1.6 \times 10^{-5}$$

AgCl がほぼ沈殿しても、PbCl₂ が沈殿するには Cl⁻ 濃度が圧倒的に不足して

いる。したがって、PbCl₂ は沈殿していないと判断できる。