

令和3年10月入学／令和4年4月入学（第1期）  
地域創生科学研究科博士前期課程  
入学試験問題

工農総合科学専攻物質環境化学プログラム

専門科目（必須）	応用化学基礎	1 ページ
選択専門科目	無機化学	3 ページ
	有機化学	5 ページ
	物理化学	7 ページ
	分析化学	8 ページ
	化学工学	11 ページ

試験開始前に以下をよく読んでください。

【注意事項】

1. 物質環境化学プログラムでは、「応用化学基礎」と「選択専門科目（5科目の中から1科目を選択）」の計2科目を課します。
2. 「応用化学基礎」は、問1～問5の全問に解答してください。また、問題番号（問1～問5）ごとに別の解答用紙を使用してください。解答用紙の右上のかつこ【 】には、その用紙に解答する問題番号を記入してください。
3. 「選択専門科目」は、無機化学、有機化学、物理化学、分析化学、化学工学のうち1科目を選択し、「応用化学基礎」とは別の解答用紙に解答してください。解答用紙の右上のかつこ【 】には、その用紙に解答する科目名を記入してください。
4. すべての解答用紙と下書き用紙に受験番号を記入してください。
5. 解答用紙の裏面にも解答することができます。下書き用紙についても、裏面も使って構いません。
7. 試験終了後は、解答用紙および下書き用紙をすべて回収します。試験問題は持ち帰ってください。
8. 電卓を使用して構いません。ただし、携帯電話・スマートフォン等の電子機器類に付属している電卓の使用は認めません。

令和3年10月入学／令和4年4月入学

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 応用化学基礎	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
---------------	--

以下の問い（問1～問5）に答えよ。

問1 六方最密充填構造を有するある金属Xについて、以下の小問(1)～(5)に答えよ。

- (1) 酸化物 XO 中の X の電子配置はネオン(Ne)の電子配置と同じである。金属 X の原子番号、元素記号および元素名を答えよ。
- (2) 金属 X の電子配置を、例にならって、エネルギーの低い軌道から順に示せ。(例 Li:  $1s^2 2s^1$ )
- (3) 金属 X の結晶構造は最密充填層の積み重ねで構築されている。3次元の結晶構造および2次元の最密充填層において、1個の X 原子の周りに何個の X 原子が存在しているかをそれぞれ答えよ。
- (4) 単位格子中に何個の X 原子が含まれているかを答えよ。
- (5) 金属 X の単位格子 ( $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ ) の投影図を描け。なお、投影図は以下の条件を満たすこと。
  - ・ 投影方向: z 軸方向。x 軸, y 軸は実線で描き、それぞれの軸に x, y を明記すること。
  - ・ 範囲:  $-0.1a \leq x \leq 1.1a, -0.1b \leq y \leq 1.1b, -0.1c \leq z \leq 0.6c$  の範囲にあるすべての原子を描くこと。
  - ・ 表記: X を●で表すこと。また、各原子の横に z の値も記すこと。

問2 着目している化学反応が、温度一定かつ圧力一定において正方向へ自発的に進行するにはどのような条件を満たせば良いか、下記の語句をすべて用いて説明せよ。

<語句> 外界のエントルピー変化, ギブスエネルギー変化

問3 ピリジンの共鳴構造式を記せ。

問4 塩酸を用いる滴定により炭酸ナトリウムの水和塩 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) に含まれる結晶水の数 ( $n$ ) を決定した。これに関する以下の小問(1)および(2)に答えよ。

必要であれば、以下の原子量を用いよ。

$\text{H} = 1.008; \text{C} = 12.01; \text{O} = 16.00; \text{Cl} = 35.45; \text{Na} = 22.99$

(1) まず、市販の塩酸 (密度  $1.18 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{HCl}$  の質量分率  $0.36$ ) に水を加えて希釈し、濃度  $1.0 \text{ mol/L}$  の塩酸を  $1000 \text{ mL}$  調製した。このとき使用した市販の塩酸の体積を計算せよ。

(2) 上記で調製した塩酸を希釈し、 $0.8000 \text{ mol/L}$  塩酸を調製し滴定に用いることにした。次に、炭酸ナトリウムの水和塩  $3.000 \text{ g}$  を純水に溶解した後  $100.0 \text{ mL}$  とした。この炭酸ナトリウム水溶液  $100.0 \text{ mL}$  を  $0.8000 \text{ mol/L}$  塩酸を用いて滴定したところ、 $26.21 \text{ mL}$  で終点となり、このとき溶液は弱酸性であった。得られた結果をもとに  $n$  を求めよ。

問5 ある円管を流れる水の流量  $W$  [ $\text{kg/h}$ ] を測定するため、トレーサーとして濃度  $a$  [ $\text{wt}\%$ ] の塩化ナトリウム水溶液を利用し、流量  $T$  [ $\text{kg/h}$ ] で注入した。均一溶液となった下流で水溶液中の塩化ナトリウム濃度を測定したところ  $b$  [ $\text{wt}\%$ ] であった。このとき以下の小問(1)~(3)に答えよ。なお、円管は水溶液で完全に満たされているものとする。

(1) 物質収支から  $W$  を求める式を誘導せよ。

(2)  $a = 10 \text{ wt}\%$ ,  $b = 0.1 \text{ wt}\%$ ,  $T = 50 \text{ kg/h}$  のときの  $W$  [ $\text{kg/h}$ ] を求めよ。

(3) (2) の条件で、円管の内径が  $1 \text{ m}$  のとき、円管出口におけるレイノルズ ( $Re$ ) 数を求め、 $Re$  数から円管出口での管内流れが層流か乱流かを判断せよ。ただし、円管出口での塩化ナトリウム水溶液の密度と粘度をそれぞれ  $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  とする。

令和3年10月入学／令和4年4月入学

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 無機化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

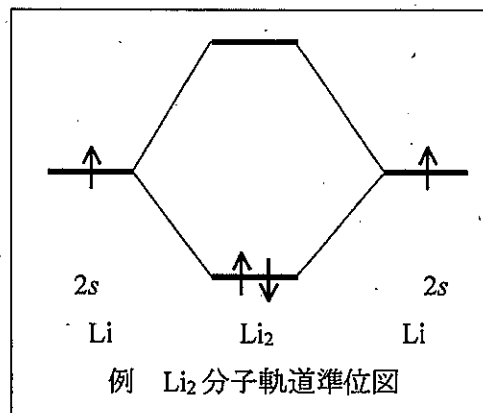
第5周期17族のヨウ素の原子軌道，分子軌道，化合物の結晶構造および放射性同位体に関する以下の問い（問1～問5）に答えよ。

問1 ヨウ素の電子配置を例にならって省略せずに記せ。（例 Mn:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ ）

問2 問1で解答した電子配置に現れている原子軌道のうち，エネルギーが最も高いs軌道とp軌道の動径方向および角度方向波動関数は，それぞれ何個の節をもつか答えよ。

問3 ヨウ素分子( $I_2$ )の分子軌道準位図を以下の仮定・指示に従い， $Li_2$ 分子軌道準位図の例にならって図示せよ。なお，エネルギーが最も高いs軌道とp軌道から分子軌道が作られていると考える。

- 2つのヨウ素原子はz軸上に並んでいる。
- 一方の原子のs軌道と他方の原子のp軌道との相互作用が無視できない。
- 例に示すとおり，分子軌道準位図の両側に原子軌道，中央に分子軌道の準位を描くこと。
- 原子軌道については，各準位に原子軌道の記号（ $6s$ や $6p_x$ のような記号）を記せ。p軌道は， $6p_x$ ， $6p_y$ ， $6p_z$ で区別せよ。
- $\sigma$ 結合性の分子軌道とその成分となる原子軌道を直線で結べ。その他の場合は線で結ばないこと。
- 原子軌道，分子軌道とも，各準位を占有する電子を記入せよ。ただし，例にならってスピンの向きを明記せよ。



問4 岩塩型構造のヨウ化ナトリウム(NaI)と塩化セシウム型構造のヨウ化セシウム(CsI)について、以下の小問 (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) どちらの化合物が最密充填構造をとっているかを答えよ。
- (2) 2種類の化合物の結晶構造は共に単位格子が立方体となる結晶系である。立方体について全ての対称要素を記せ。
- (3) ヨウ化ナトリウム(NaI)の単位格子に含まれている NaI の数を答えよ。
- (4) 2種類の化合物の結晶構造において、最短の Na-I 間および最短の Cs-I 間の距離をそれぞれ格子定数  $a$  を用いて表せ。
- (5) 1つのヨウ素原子から(4)で解答した最近接原子間距離にある他方の原子 (Na または Cs) の数をそれぞれ答えよ。

問5 ヨウ素の放射性同位体について、以下の小問 (1) および (2) に答えよ。

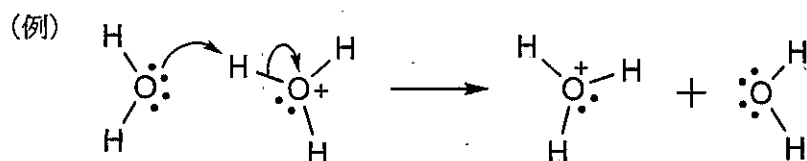
- (1)  $^{123}_{53}\text{I}$ ,  $^{131}_{53}\text{I}$  はそれぞれ、 $\beta^+$ 壊変、 $\beta^-$ 壊変して Te と Xe になる。これらの壊変を核反応式を用いて記せ。
- (2)  $^{131}_{53}\text{I}$  は半減期 8.02 日で  $\beta^-$ 壊変する。 $^{131}_{53}\text{I}$  が3日経つと、何%の  $^{131}_{53}\text{I}$  が壊変するかを答えよ。

令和3年10月入学/令和4年4月入学

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 有機化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

以下の問い（問1～問3）に答えよ（Phはフェニル基を表すものとする）。なお、反応機構は、下の例にならって、電子の移動を示す巻矢印を用いて記せ。



また、以下の値（電気陰性度, pKa）を参考にしてよい。

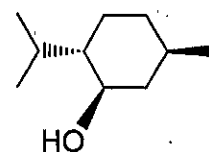
\* 電気陰性度

H	2.1	B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5
Mg	1.2	Al	1.5	Cl	3.0	Br	2.8	I	2.5

\* 色々な酸の pKa

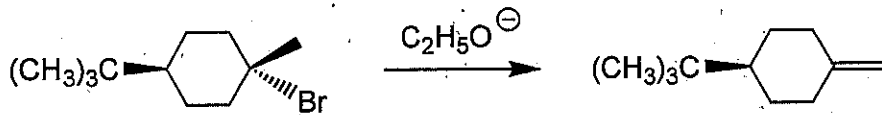
酸	CH <sub>3</sub> -H	Ph-H	H-NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-H	HO-H
pKa	48	43	33	16	15.74
酸	H-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO-H	H-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H-Cl	H-Br
pKa	9.2	4.8	-1.74	-7	-9

問1 右の化合物について、最も安定なす型配座を書け。  
ただし、結合角を考慮して、立体的に描くこと。

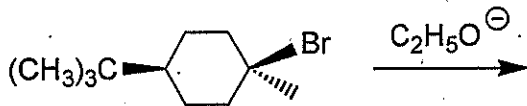


問2 以下の小問(1)~(2)について答えよ。

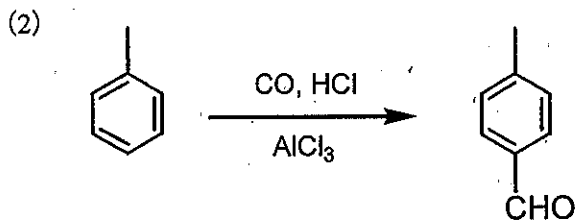
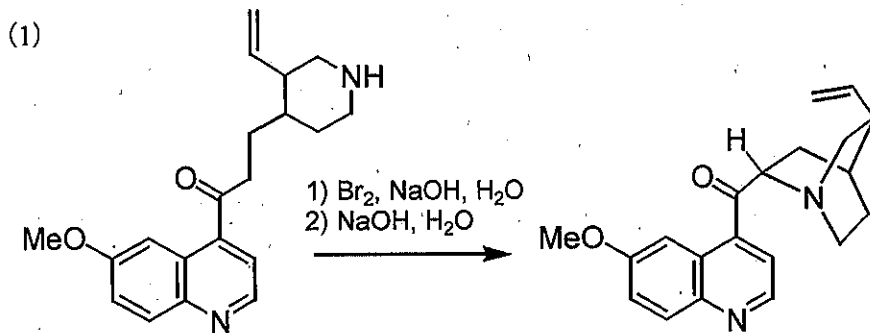
(1) 次の反応で図のような主生成物が得られる理由を，反応の遷移状態を図示して説明せよ。



(2) 次の反応の主生成物の構造式を示せ。また，そのような生成物が得られる理由を，反応の遷移状態を図示して説明せよ。



問3 以下の反応の反応機構を記せ。



令和3年10月入学/令和4年4月入学

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 物理化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

1 mol の完全気体を作業物質とするカルノーサイクルについて以下の小問(1)～(8)に答えよ。ただし、気体定数を  $R$  とし、その他に必要な記号は定義すれば自由に用いて良い。

- (1) 完全気体を状態 A (圧力  $P_A$ , 体積  $V_A$ , 温度  $T_A$ ) から温度一定で可逆的に膨張させ状態 B (圧力  $P_B$ , 体積  $V_B$ ) とした。状態 A から状態 B に変化させる過程 I において完全気体に加えられた熱量  $q_I$  を求めよ。
- (2) 完全気体を状態 B から断熱条件で可逆的に膨張させ状態 C (圧力  $P_C$ , 体積  $V_C$ , 温度  $T_C$ ) とした。状態 B から状態 C に変化させる過程 II において完全気体に加えられた熱量  $q_{II}$  を求めよ。
- (3) カルノーサイクルは、4 つの過程を経てもとの状態 A に戻る。状態 C から状態 D (圧力  $P_D$ , 体積  $V_D$ ) とする過程 III では、どのような条件で完全気体の状態を変化させるか答えよ。同様に、状態 D から状態 A とする過程 IV では、どのような条件で完全気体の状態を変化させるか答えよ。
- (4) 過程 III および過程 IV において、完全気体に加えられた熱量  $q_{III}$  および  $q_{IV}$  をそれぞれ求めよ。
- (5) 1 サイクルした際に完全気体が行った仕事を  $R, V_A, V_B, T_A, T_C$  のみの式で表せ。
- (6) 過程 I から過程 IV のうち、吸熱過程をすべて答えよ。
- (7) 1 サイクルした際の熱機関としての熱効率を、(5) で導いた式を用いて求めよ。
- (8) 横軸をエントロピー  $S$ , 縦軸を温度  $T$  とした座標平面に点 A, B, C, D を示せ。さらに、1 サイクルした際に完全気体が行った仕事をこの図を使って説明せよ。



令和3年10月入学/令和4年4月入学

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 分析化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

抽出に関する以下の問い（問1および問2）に答えよ。

問1. 溶質Lを含む水溶液からLを抽出する二つの実験を、水溶液と同体積の有機溶媒を用いて行った。この有機溶媒は溶質Lを含む水溶液とは混ざり合わないものとする。また、Lは抽出操作において化学変化を起こさないものとする。

実験1) まず、有機溶媒を二等分した。次いで、二等分した有機溶媒の一方と溶質Lを含む水溶液の全量を分液ロートに入れた。分液ロートを十分に振り混ぜ静置したのち、Lを含む水溶液を分液ロートから取り出した。この水溶液全量と残りの有機溶媒を別の分液ロートに入れた。十分に振り混ぜ静置した後、分液ロート内の水溶液に含まれるLの濃度を調べたところ、抽出を行う前の濃度の10%であった。この操作を図1に模式的に示す。

実験2) 実験1)と同じ濃度の溶質Lを含む水溶液と同体積の有機溶媒を新たに用意した。まず、有機溶媒を四等分した。次いで四等分した有機溶媒それぞれを用いて、実験1)と同様に抽出操作を計4回行った。すなわち、四等分した有機溶媒の一つを用いてLを含む水溶液と十分に振り混ぜたのち、Lを含む水溶液だけを取り出し、四等分した別の有機溶媒の一つと振り混ぜる、という抽出操作を4回繰り返した。この操作を図1に模式的に示す。

実験1) および実験2) を行った後、水溶液に残存しているLに関して、以下の小問(1)～(6)に答えよ。ただし、各々の抽出操作において、水溶液に含まれるLの濃度を $C_{L,w}$ 、有機溶媒に含まれるLの濃度を $C_{L,o}$ とする。また、水溶液および有機溶媒の体

積をそれぞれ  $V_w$  および  $V_o$  とする。抽出に際して、分配比  $D$  は有機溶媒中の  $L$  の濃度と水溶液中の  $L$  の濃度との比、すなわち  $D = C_{L,o} / C_{L,w}$ 、抽出率  $E$  は有機溶媒に含まれる  $L$  の物質質量と水溶液および有機溶媒に含まれる  $L$  の物質質量の総和との比、すなわち、 $E = (C_{L,o} \cdot V_o) / (C_{L,w} \cdot V_w + C_{L,o} \cdot V_o)$ 、そして相比  $\phi$  は水溶液と有機溶媒との体積比、すなわち、 $\phi = V_o / V_w$  と定義されるものとする。

- (1) 抽出率  $E$  を分配比  $D$  と相比  $\phi$  を用いて表せ。
- (2) 実験 1) において、1 回目の抽出を行った後の  $L$  の抽出率  $E$  を計算せよ。
- (3) 実験 1) において、1 回目の抽出を行った後の  $L$  の分配比  $D$  を計算せよ。
- (4) 実験 2) において、1 回目の抽出を行った後の  $L$  の分配比  $D$  を計算せよ。
- (5) 実験 2) において、1 回目の抽出を行った後の抽出率  $E$  を計算せよ。
- (6) 実験 2) において、4 回目の抽出を行った後の抽出率  $E$  を計算せよ。

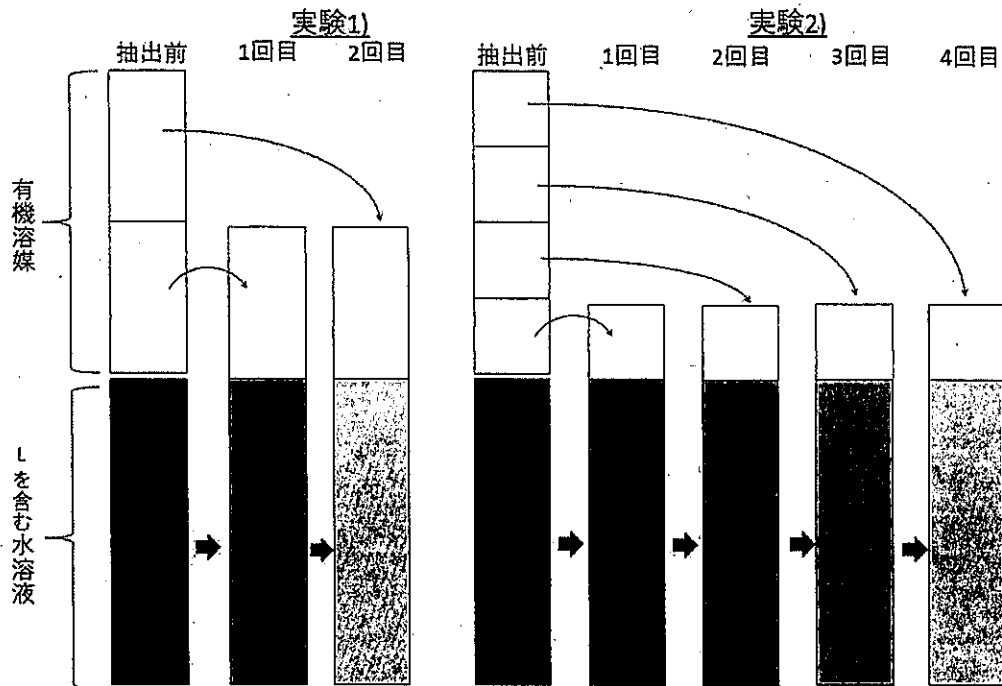
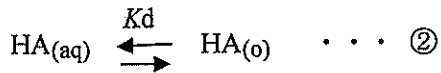
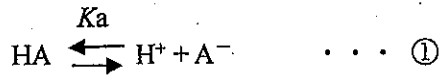


図1 抽出実験のイメージ図

問2 有機酸 HA の抽出に関して、以下の小問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 有機酸 HA は水中において式①に記す酸解離平衡を示す。HA はまた式②に記す抽出平衡も示す。一方、 $A^-$  は負電荷のため有機相には抽出されない。今、HA の分配比  $D$  を有機相中の HA の総濃度と水相中の HA の総濃度の比 (式③) とする。 $D$  を酸解離定数  $K_a$ 、分配定数  $K_d$  を用いて、水素イオン濃度の関数として表せ。



(aq), (o) はそれぞれ水相, 有機相に存在することを示す。

$$D = (\text{有機相中の HA の総濃度}) / (\text{水相中の HA の総濃度}) \quad \dots \textcircled{3}$$

- (2) 横軸を pH, 縦軸を分配比の対数值  $\log D$  として、小問(1)で導出した式をフリーハンドで描け。軸の目盛りに  $pK_a (= -\log K_a)$  と  $\log K_d$  を書き入れること。また、勾配がある線を描く場合には、その傾きを書き入れること。

令和3年10月入学／令和4年4月入学  
地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 化学工学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

以下の問い（問1および問2）に答えよ。ただし、物性定数等が示されていない場合には、常識的な値を提示して使用すること。

問1 ある天然ガスの組成は  $\text{CH}_4$  : 94.0 mol%,  $\text{CO}_2$  : 4.00 mol%,  $\text{N}_2$  : 2.00 mol% である。この天然ガス 100 kmol を過剰空気率 25.0 % で完全燃焼させた。以下の小問(1)～(3)に答えよ。

- (1) この天然ガスの燃焼反応式を示せ。
- (2) 理論空気量 [kmol] を求めよ。ただし、空気中の  $\text{O}_2$  :  $\text{N}_2 = 21 : 79$  とする。
- (3) 以下の表中の(あ)～(し)に当てはまる数値を小数点以下1桁まで求めよ。

物質	天然ガス [kmol]	供給空気 [kmol]	燃焼ガス [kmol]	煙道ガス [kmol]
$\text{CH}_4$	94.0	—	—	—
$\text{CO}_2$	4.0	—	(あ)	(い)
$\text{N}_2$	2.0	(う)	(え)	(お)
$\text{O}_2$	—	(か)	(き)	(く)
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	(け)	—
合計	100.0	(こ)	(さ)	(し)

問2 図1に示す単一蒸発缶に5 wt%スクロース(化学式: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )水溶液を  $8.0 \times 10^3$  kg/h で供給して、40 wt%まで濃縮したい。加熱には工業用水(井戸水など)が源水の395 K 飽和水蒸気を熱源とする熱交換器を用いる。原料液は入口温度290 Kで供給し、蒸発缶内の圧力は16.7 kPa一定に保ち、液深の変化に伴う沸点上昇は無視できる。缶液と缶

出液は共に 330 K で同一組成であり、缶出液は飽和温度で出てくるものとする。このとき、以下の小問(1)~(6)に答えよ。なお、スクロース水溶液はラウールの法則に従い、その比熱は操作温度の範囲では一定で 3.8 kJ/kg·K とする。

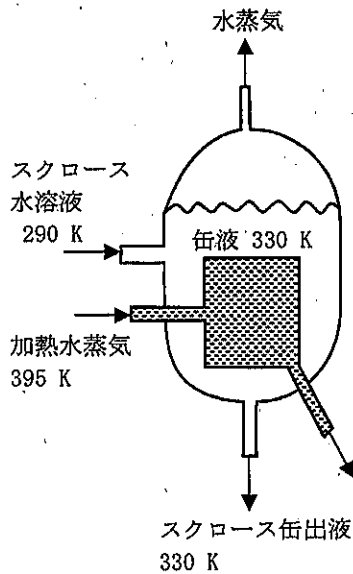


表 飽和水蒸気表

温度 [K]	圧力 [kPa]	蒸発潜熱 [kJ/kg]
328	15.7	2375
329	16.5	2372
330	17.3	2370
331	18.0	2368
332	18.9	2365

図 1 単一蒸発缶

- (1) スクロース水溶液にラウールの法則を適用するのが妥当である理由を述べよ。
- (2) スクロース水溶液、スクロースに関する物質収支から、スクロース水溶液からの蒸気発生流量  $V$  [kg/s] を求めよ。導出の過程も示せ。
- (3) 加熱水蒸気から缶液へ熱交換器を通して伝わる熱量  $Q$  [W] を求めよ。必要ならば飽和水蒸気表に記載の値を用いてよい。また導出の過程も示せ。
- (4) 熱交換器の総括伝熱係数  $U = 1.70 \times 10^3$  W/m<sup>2</sup>·K であるとき、その伝熱面積  $A$  [m<sup>2</sup>] を求めよ。導出の過程も示せ。
- (5) 蒸発操作開始後、熱交換器の総括伝熱係数が時間と共に低下していく現象が生じた。この総括伝熱係数低下の原因として考えられるものと、総括伝熱係数低下を抑制する方法について、それぞれ簡潔に述べよ。
- (6) 単一蒸発缶を用いた蒸発操作により発生した蒸気のもつ熱エネルギーを有効利用するために、図 2 に示すような単一蒸発缶を直列に接続した多重効用蒸発缶による蒸発操作が行われている。このプロセスでは接続缶数を増やすほど蒸気発生に必要なコストは低減できるが、実用上はある程度の缶数にする場合が多い。この理由について簡潔に述べよ。

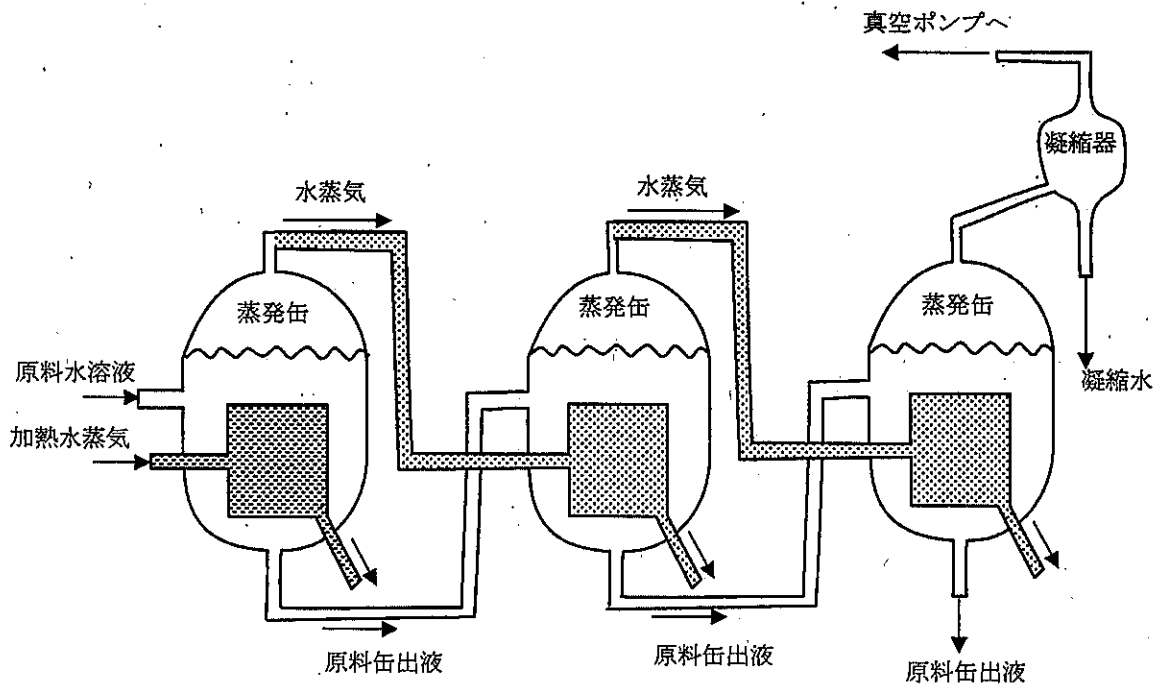


図2 多重効用蒸発缶の例

令和4年4月入学（第2期）  
地域創生科学研究科博士前期課程  
入学試験問題

工農総合科学専攻物質環境化学プログラム

専門科目（必須）	応用化学基礎	1 ページ
選択専門科目	無機化学	3 ページ
	有機化学	5 ページ
	物理化学	7 ページ
	分析化学	8 ページ
	化学工学	9 ページ

試験開始前に以下をよく読んでください。

【注意事項】

1. 物質環境化学プログラムでは、「応用化学基礎」と「選択専門科目（5科目の中から1科目を選択）」の計2科目を課します。
2. 「応用化学基礎」は、問1～問5の全問に解答してください。また、問題番号（問1～問5）ごとに別の解答用紙を使用してください。解答用紙の右上のかっこ【 】には、その用紙に解答する問題番号を記入してください。
3. 「選択専門科目」は、無機化学、有機化学、物理化学、分析化学、化学工学のうち1科目を選択し、「応用化学基礎」とは別の解答用紙に解答してください。解答用紙の右上のかっこ【 】には、その用紙に解答する科目名を記入してください。
4. すべての解答用紙と下書き用紙に受験番号を記入してください。
5. 解答用紙の裏面にも解答することができます。下書き用紙についても、裏面も使って構いません。
7. 試験終了後は、解答用紙および下書き用紙をすべて回収します。試験問題は持ち帰ってください。
8. 電卓を使用して構いません。ただし、携帯電話・スマートフォン等の電子機器類に付属している電卓の使用は認めません。

令和4年4月入学（第2期）

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 応用化学基礎	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
---------------	--

以下の問い（問1～問5）に答えよ。

問1 元素Mと元素Xからなる化合物MXについて、以下の小問(1)～(6)に答えよ。なお、元素Mと元素Xは共に原子番号5～20までの元素である。

- (1) 化合物MX中のMイオンとXイオンの電子配置が同じであるとした場合、可能な化合物MXの化学式を全て記せ。
- (2) (1)の解答に該当する電子配置を例にならって省略せずに全て記せ。(例  $\text{Mn}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ )
- (3) (1)で解答した化合物MXの中で、MとX両元素の電気陰性度の差が最も小さい化合物を化学式で記せ。また、この化合物MX中のMイオン(あるいはXイオン)の最高エネルギー軌道について、その動径方向および角度方向波動関数の節の数をそれぞれ答えよ。
- (4) (3)で解答した化合物MXの結晶構造は六方晶系であり、MとXがそれぞれ六方最密充填格子を取っている。この結晶構造は、Mの六方最密充填格子と、そこから垂直方向(z)に $3/8$ だけ移動したXの六方最密充填格子を重ね合わせたものである。このような結晶構造の2次元の最密充填層において、1個のMまたはXの周りに何個のMまたはXが存在しているかを答えよ。
- (5) (4)で解答した六方晶系の化合物MXの単位格子( $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ )に、何個のMXが含まれているかを答えよ。
- (6) (5)で解答した六方晶系の化合物MXの格子定数 $a$ と $c$ はそれぞれ $0.311 \text{ nm}$ と $0.498 \text{ nm}$ であり、密度は $3.26 \text{ g/cm}^3$ である。MとXのモル質量の和( $M_M+M_X$ ) [ $\text{g/mol}$ ]を整数で求めよ。ただし、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。

問2 1,3-ブタジエンの共鳴構造式を記せ。



問3 酢酸水溶液、酢酸ナトリウム水溶液、および水酸化ナトリウム水溶液がある。これらの溶液の濃度はいずれも  $0.100 \text{ mol/L}$  である。これらの水溶液の中から2種類の水溶液を用いて pH が 5.00 の緩衝液を調製することにした。このことについて、以下の小問(1)～(4)に答えよ。ここでは、酢酸の酸解離定数  $K_a$  を  $K_a = 10^{-4.75}$  として計算すること。

- (1) 酸解離定数, pH, および緩衝液を構成する共役酸塩基対の濃度比の間に成り立つ関係(ヘンダーソンの式と呼ばれる)を、酸解離定数を表す以下の式から導け。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- (2) 溶液の pH が 5.00 のときの酢酸と酢酸イオンの濃度比を計算せよ。  
 (3) 酢酸水溶液と酢酸ナトリウム水溶液を用いて pH が 5.00 の緩衝液を調製する場合、酢酸水溶液 100 mL に対して必要な酢酸ナトリウム水溶液の体積を答えよ。  
 (4) 酢酸水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH が 5.00 の緩衝液を調製する場合、酢酸水溶液 100 mL に対して必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を答えよ。

問4 完全気体に外部から熱量  $Q$  を加えて加熱した。圧力一定条件と体積一定条件で比べると、どちらの条件での温度変化が大きいか、下記の語句をすべて用いて説明せよ。

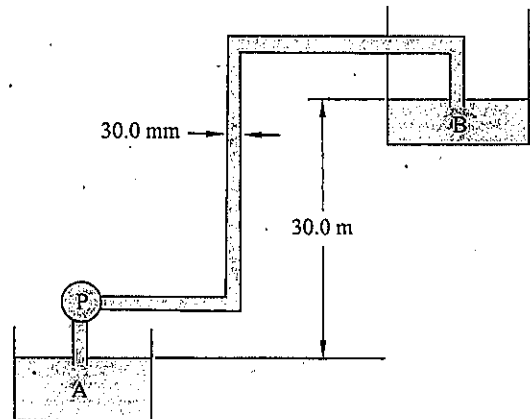
<語句> モル定圧熱容量, モル定容熱容量, 内部エネルギー, 膨張仕事

問5 以下の小問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 次の文章中の(ア)～(エ)にあてはまる適切な語句を記せ。

流体のもつ機械的エネルギーには、, , および  があり、これらの総和は摩擦による損失が生じない限り一定に保たれる。この関係を非圧縮性流体について式で表したものが、 の定理である。

- (2) 右図のように内径 30.0 mm の円管を接続したポンプ P を用いて、タンク A からタンク B へ水を汲み上げている。汲み上げる高さを 30.0 m、管内平均流速を 2.00 m/s、摩擦損失が  $200 \text{ m}^2/\text{s}^2$  であったときの、ポンプ P によって水に与えられた動力 [W] はいくらになるか。ただし、水の密度は  $1.00 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 、重力加速度は  $9.80 \text{ m/s}^2$  とする。



- (3) 定常状態とはどのような状態か。流通式反応器における反応器への流入量、反応器内の濃度、反応器出口の流出量を例にして説明せよ。

令和4年4月入学（第2期）

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 無機化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

次の文章を読んで、以下の問い（問1～問10）に答えよ。

原子 X と原子 Q の内部軌道の電子配置は、いずれも [Ar] である。2 価の X イオンの最もエネルギーの高い軌道群では、その角度方向波動関数の節の数は 2 であり、その軌道群の最大収容電子数の 4/5 が満たされている。一方、原子 Q の最もエネルギーの高い軌道群では、その角度方向波動関数の節の数は 1 であり、その軌道群の最大収容電子数の 1/2 が満たされている。原子 X と原子 Q からなる化合物 XQ は六方晶系 ( $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$ ) の結晶構造を有している。原子 Q が六方最密充填構造を作り、その結晶構造中のすべての八面体サイトを原子 X が占めている。解答にあたって、必要な物理定数等は以下の記号を用いること。

$D: e^2/(4\pi\epsilon_0)$  ( $\epsilon_0$ : 真空の誘電率,  $e$ : 素電荷)       $N_A$ : アボガドロ定数

$K$ : 化合物 XQ の結晶構造のマーデルング定数

問1 原子 X と原子 Q は第何周期の元素であるかを答えよ。

問2 原子 X と原子 Q の電子配置を例にならって省略せずに記せ。(例 Mn:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ )

問3 原子 X と原子 Q の元素名と元素記号を答えよ。

問4 化合物 XQ の結晶構造の名称を答えよ。

問5  $ab$  面に垂直な方向から投影した化合物 XQ の結晶構造図を描け。描く範囲は:

(a)  $-0.1 < z < 0.6$  および (b)  $0.6 < z < 1.1$  とせよ ( $z$  は  $c$  軸の座標である)。なお, X 原子, Q 原子をそれぞれ  $\bigcirc$ ,  $\bullet$  で表し, 各原子の横に  $z$  の値を明記せよ。また, 単位格子は濃い実線で囲むこと。ただし, 原点はいずれかの Q 原子の上におくこと。

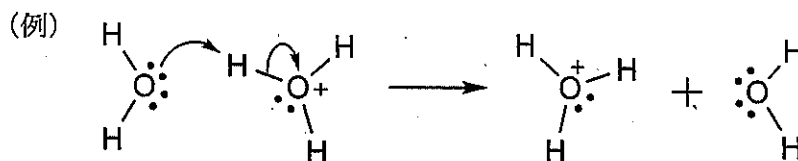
- 問6 問4で解答した結晶構造の単位格子には、XQが何個含まれるかを答えよ。また、単位格子に含まれているすべてのXとQ原子の結晶座標も示せ。
- 問7 化合物XQにおいて、Q原子間の最近接距離は、最密充填層内でも、層間でも等しく、 $p$ であると仮定する。格子定数 $c$ を $p$ で表せ。なお、導出過程も示せ。
- 問8 X原子と酸素(O)原子が $y$ 軸上に並んでいる。このとき、Xのどの軌道が、Oの $2p_y$ 軌道と相互作用できるかを例にならって、2つ答えよ。なお、2価のXイオンでは、最もエネルギーの高い軌道群の角度方向波動関数の節の数は2である。(例：Oの $2p_x$ とCの $2p_x$ の相互作用が可能で、 $\sigma$  (または $\pi$ ) 結合となる。)
- 問9 XイオンとOイオンからなる化合物XOは化合物XQと同じ結晶構造を有している。イオン結晶モデルを用いて、1 molあたりの化合物XOの格子エネルギーを $D$ 、 $K$ 、 $N_A$ 、 $L$ を用いて表せ。ただし、 $L$ は結晶状態のXO中のXイオンとOイオン間の距離である。イオン間の静電エネルギーの絶対値と短距離反発エネルギーの絶対値の比は1:1/8と仮定する。なお、導出過程も示せ。
- 問10 元素Xの放射性核種 ${}^{63}\text{X}$ は、半減期 $H$ で $\beta$ -壊変する。この反応により生成する核種を例にならって答えよ(例： ${}^{137}\text{Cs}$ )。また、質量 $m$ の放射性核種 ${}^{63}\text{X}$ による放射線の強度 $I$ を半減期 $H$ 、質量 $m$ 、放射性核種 ${}^{63}\text{X}$ のモル質量 $F$ で表せ。

令和4年4月入学（第2期）

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 有機化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

農薬カルボキシンの合成方法に関する以下の問い（問1～問5）に答えよ。なお、反応機構は、下の例にならって、電子の移動を示す巻矢印を用いて記せ。



また、以下の値（電気陰性度、pKa）を参考にしてよい。

\*電気陰性度

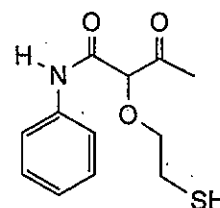
H	2.1	B	2.0	C	2.5	N	3.0	O	3.5
S	2.5	F	4.0	Cl	3.0	Br	2.8	I	2.5

\*色々な酸の pKa (Ph はフェニル基を表すものとする)

酸	CH <sub>3</sub> -H	Ph-H	H-NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-H	HO-H
pKa	48	43	33	16	15.74
酸	H-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> COO-H	H-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H-Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> S-H
pKa	9.2	4.8	-1.74	-7	10.5

問1 化合物 A が得られる反応の反応機構を記せ。

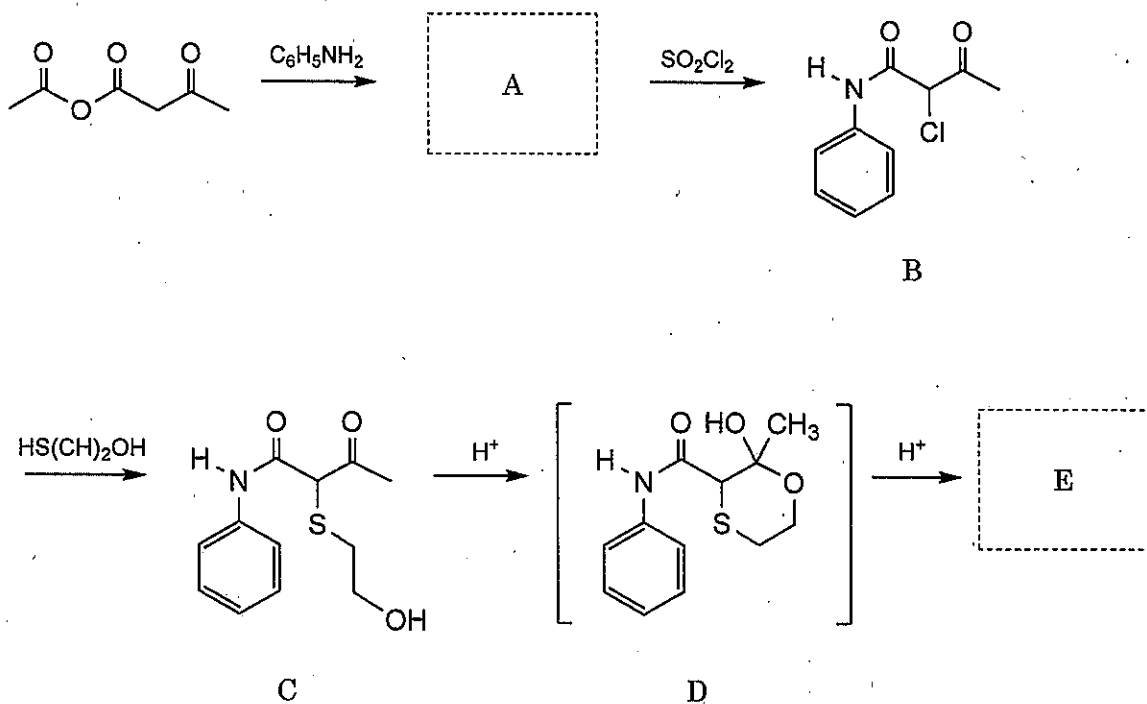
問2 化合物 B から化合物 C が得られる反応では、右図のような生成物も生じる可能性がある。それでも化合物 C が優先的に得られるのだとすれば、それはなぜか。理由を説明せよ。



問3 化合物Cから化合物Dが得られる反応の反応機構を記せ。

問4 カルボキシン(E)の分子式は  $C_{12}H_{13}NO_2S$  であり、化合物Dの脱水によって得られるアキラルな化合物である。カルボキシン(E)の構造式を記せ。

問5 化合物Dから化合物Eが得られる反応は、エノール中間体を経て進行する。この反応の反応機構を記せ。

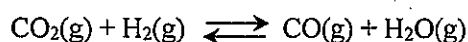


令和4年4月入学(第2期)

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 物理化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

二酸化炭素と一酸化炭素の平衡反応に関する以下の小問(1)～(7)に答えよ。



ただし,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  の 298 K における標準生成エンタルピーをそれぞれ,  $-393.5$ ,  $-110.5$ ,  $-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  とせよ。また, 1 bar におけるモル定圧熱容量は温度に依存しない定数として扱えるものとし,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  の 298 K における値をそれぞれ,  $37.1$ ,  $28.8$ ,  $29.1$ ,  $33.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とせよ。

- (1) 298 K における標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ(298)$  を計算せよ。
- (2) 298 K における標準反応エントロピーを  $\Delta_r S_m^\circ(298)$  とする。298 K における標準反応ギブスエネルギー  $\Delta_r G^\circ(298)$  を  $\Delta_r S_m^\circ(298)$  を用いた式で示せ。更に, この反応が正方向に進行する条件を説明せよ。
- (3) 1500 K における  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  の標準生成エンタルピーをそれぞれ計算せよ。
- (4) 1500 K における標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ(1500)$  を計算せよ。
- (5) 1500 K における平衡定数を  $K_{1500}$  とする。  $\Delta_r G^\circ(1500)$  と  $K_{1500}$  の間にはどのような関係式が成立するか示せ。
- (6) 温度  $T$  [K] における平衡定数を  $K_T$  とする。  $\Delta_r G^\circ(T)$  と  $K_T$  の間に成立する関係式を示し, 更に  $K_T$  と  $K_{1500}$  の間にどのような関係式が成り立つか誘導せよ。ただし,  $T$  から 1500 K の温度範囲において, 標準反応エンタルピー及び標準反応エントロピーの値は共に温度に依存しないと仮定せよ。
- (7)  $K_{1500} = 4.3$  とするとき,  $K_T = 1.0$  となる反応温度  $T$  を計算せよ。

令和4年4月入学（第2期）

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 分析化学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

0.100 mol/L の亜鉛を含む pH 5.00 の酢酸緩衝液 50.0 mL を 0.100 mol/L エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 水溶液で滴定した。EDTA と亜鉛は 1:1 の錯体のみを形成する。滴定に際して pH は変化しなかった。また、ここでは亜鉛は pH 5.00 において一部加水分解して  $\text{Zn(OH)}^+$  だけを生成するものとする。当量点において、EDTA と錯生成していない亜鉛の全濃度を計算したい。このことについて以下の問い(問1～問6)に答えよ。ただし、EDTA と亜鉛の 1:1 錯体の生成定数  $\beta_{\text{ZnY}}$  を  $10^{16.44}$ 、 $\text{Zn(OH)}^+$  の生成定数  $\beta_{\text{Zn(OH)}^+}$  を  $10^{5.00}$ 、また pH 5.00 における EDTA の副反応係数  $\alpha_Y$  の対数値  $\log \alpha_Y$  を 6.65 として計算すること。

問1 EDTA と錯生成していない亜鉛化学種の総濃度を  $[\text{Zn}']$ 、亜鉛と錯生成していない EDTA 化学種の総濃度を  $[\text{Y}']$  とする。EDTA と亜鉛の 1:1 錯体の条件生成定数  $\beta'_{\text{ZnY}}$  を  $[\text{Zn}']$ 、 $[\text{Y}']$  および  $[\text{ZnY}]$  を用いて表せ。

問2 条件生成定数  $\beta'_{\text{ZnY}}$  を亜鉛の副反応係数  $\alpha_{\text{Zn}}$ 、EDTA の副反応係数  $\alpha_Y$ 、錯体の生成定数  $\beta_{\text{ZnY}}$  を用いて表せ。

問3  $\alpha_{\text{Zn}}$  は  $\alpha_{\text{Zn}} = 1 + \beta_{\text{Zn(OH)}^+} \cdot [\text{OH}^-]$  で計算される。pH 5.00 における  $\alpha_{\text{Zn}}$  を計算せよ。

問4  $\beta'_{\text{ZnY}}$  を計算せよ。

問5 当量点において、亜鉛の物質収支式から、 $0.0500 = [\text{Zn}'] + [\text{ZnY}]$  が成立する。また、EDTA の物質収支式から、 $0.0500 = [\text{Y}'] + [\text{ZnY}]$  が成立する。この関係を用いて、条件生成定数  $\beta'_{\text{ZnY}}$  を  $[\text{Zn}']$  の関数として表せ。

問6 当量点において、EDTA と錯生成していない亜鉛の全濃度を計算せよ。

令和4年4月入学(第2期)

地域創生科学研究科博士前期課程入学試験問題

科目名 化学工学	専攻・学位プログラム名 工農総合科学専攻 物質環境化学プログラム
-------------	--

以下の問い(問1～問4)に答えよ。ただし、物性定数等が示されていない場合には、常識的な値を提示して使用すること。

問1 窒素の van der Waals 気体定数  $a = 0.141 \text{ [Pa}\cdot\text{m}^6/\text{mol}^2]$  を,  $[\text{atm}\cdot\text{cm}^6/\text{mol}^2]$  の単位を用いて表せ。ただし  $1 \text{ [atm]} = 101.3 \text{ [kPa]}$  とせよ。

問2 純度 20.0 wt% のエタノール水溶液 100 [kg] を蒸留塔で分離したところ, 塔頂から 90.0 wt% のエタノール水溶液が, 塔底から 2.00 wt% のエタノール水溶液が得られた。塔頂および塔底から得られたエタノール水溶液はそれぞれ何 kg か。定常状態を仮定し, 小数点以下 1 桁まで求めよ。

問3 大気圧下, 40 [°C] の空気が, 内径(直径) 20.0 [mm] の平滑円管内を平均流速 0.80 [m/s] で流れている。以下の小問(1)～(3)に答えよ。なお, 導出過程も示せ。ただし, この空気の粘度を  $1.90 \times 10^{-5} \text{ [Pa}\cdot\text{s]}$  とする。

- (1) この空気の密度を求めよ。ただし, 空気の組成は窒素 79%, 酸素 21% とする。
- (2) レイノルズ数(Re) と円管内流れの摩擦係数( $f$ ) の関係を図 1 に示す。これを参考にし、この平滑円管の  $f$  を求めよ。
- (3) 円管の長さが 500 [m] のときの管内の圧力損失 [Pa] を求めよ。



この部分は、著作権の都合上公開できません。

図1 円管内流れの摩擦係数

(竹内 雍, 越智 健二, 松岡 正邦, 茅原 一之, 解説化学工学, 培風館(2001)より)

問4 以下の小問(1)および(2)に答えよ。なお, 導出過程も示せ。

- (1) ある系の温度  $T$ , 圧力  $P$  と臨界温度  $T_c$ , 臨界圧力  $P_c$  の比をそれぞれ対臨界温度  $T_r (= T/T_c)$ , 対臨界圧力  $P_r (= P/P_c)$  と呼ぶ。 $T_r$  と  $P_r$  を用いて状態対応原理を簡潔に説明せよ。
- (2) 圧力 100 [kPa], 温度 340 [K] の理想気体とみなせる酸素 50 [m<sup>3</sup>] を, 20 [MPa], 170 [K] に圧縮すると, 体積はいくらになるか, 図2を用い, 酸素を球形分子として近似して求めよ。なお, 酸素の  $T_c$  を 154.6 [K],  $P_c$  を 5.05 [MPa] とせよ。

この部分は、著作権の都合上公開できません。

図2 球形分子の圧縮係数

(浅野 康一, 化学プロセス計算, 共立出版(1999)より)