

令和4年度（令和4年4月入学）  
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）  
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻  
一般入試第1期学力検査 入学試験問題

— 専門基礎科目 I —

【注意事項】

1. 問題冊子が1組，解答用冊子が1組配られていることを確認しなさい。
2. 監督者の指示があるまで，問題冊子と解答用冊子を開いてはいけません。
3. 問題冊子は表紙を含めて6枚，また，解答用冊子は解答用紙3枚からなっています。監督者から解答開始の合図があつたら，問題冊子，解答用紙を確認し，落丁・乱丁および印刷の不鮮明な箇所などがあれば，手をあげて監督者に知らせなさい。
4. 解答用紙には，受験番号を記入する欄ならびに志望専攻欄があります。試験開始後にすべての解答用紙の受験番号欄に受験番号を記入しなさい。また，志望専攻欄から志望する専攻に○をつけなさい。
5. 解答は，必ず解答用紙の指定された場所（問題番号や設問の番号・記号などが対応する解答欄の中）に記入しなさい。なお，指定された場所以外への解答は採点対象外です。
6. 解答用紙は，持ち帰ってはいけません。
7. 問題冊子は，持ち帰りなさい。

問1 次の設問(a)～(g)に答えよ。

(a) 次の問(1)および(2)に答えよ。

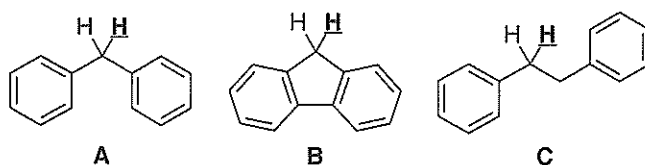
(1) 次の(i)～(iv)の化合物名が IUPAC 名として正しいければ○を、誤っていれば正しい IUPAC 名を英語で書け。

- (i) 2-methyl-2-isopropylheptane
- (ii) 4-ethyl-5-methylnonan-3-ol
- (iii) (*E*)-4,7-dimethyl-3-octen-5-one
- (iv) (1*S*,3*R*)-1-phenyl-3-benzylcyclopentane

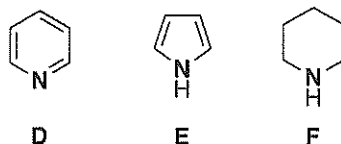
(2) 上記の化合物(i)～(iv)の正しい IUPAC 名に対応する構造式を書け。

(b) 次の問(1)および(2)に答えよ。

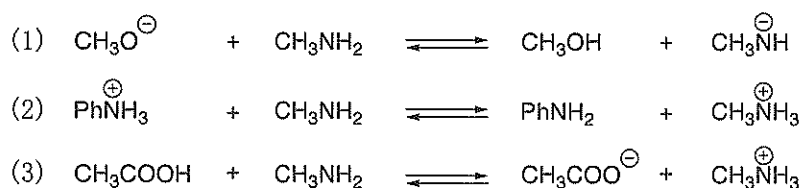
(1) 次の化合物 **A**～**C** について、下線で示された水素の酸性度が小さいものから順に並べよ。



(2) 次の化合物 **D**～**F** について、窒素原子の塩基性度が小さいものから順に並べよ。また、塩基性度がその序列になる理由を説明せよ。

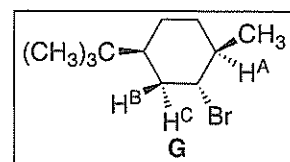


(c) 次の平衡式(1)～(3)では、それぞれの平衡は反応系(左)と生成系(右)のどちらに傾くかを答えよ。それぞれの解答欄には、“左”あるいは“右”と解答せよ。



(d) 次の問(1)および(2)に答えよ。

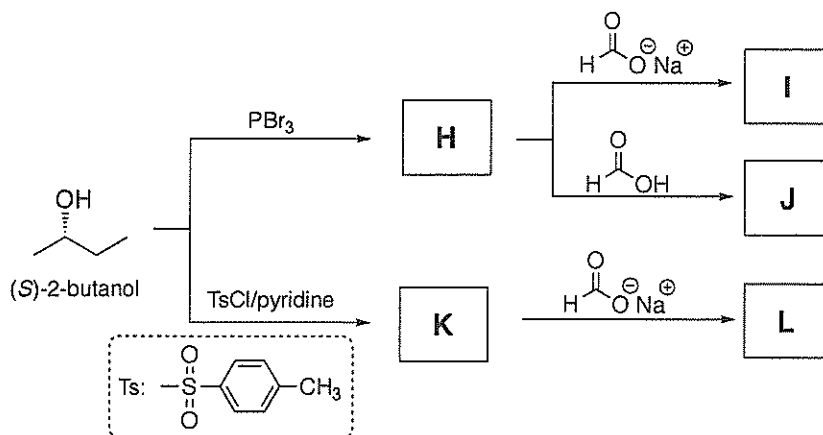
(1) 右の化合物 **G** の二種のいす形配座を書け。この際、水素原子  $\text{H}^{\text{A}} \sim \text{H}^{\text{C}}$  も書き加えること。



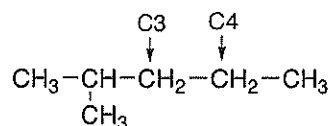
(2) 化合物 **G** を、エタノール溶媒中でナトリウムエトキシドと反応させると、E2 脱離反応が進行する。このとき、ナトリウムエトキシドにより引き抜かれる水素原子はどれか。  $\text{H}^{\text{A}} \sim \text{H}^{\text{C}}$  から選べ。また、その水素原子を選んだ理由を説明せよ。

と、E2 脱離反応が進行する。このとき、ナトリウムエトキシドにより引き抜かれる水素原子はどれか。  $\text{H}^{\text{A}} \sim \text{H}^{\text{C}}$  から選べ。また、その水素原子を選んだ理由を説明せよ。

(e) (S)-2-butanol から、次の各反応を用いたエステル **I**, **J**, **L** の合成について考える。各反応で生成する化合物 **H**~**L** の構造式を書け。ただし、立体中心における立体化学が明確にわかるように書くこと。



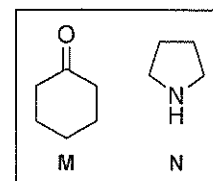
(f) 2-methylpentane の C3-C4 結合まわりの回転を考える。次の問(1)および(2)に答えよ。



- (1) 最も安定な立体配座をニューマン投影式で書け。
- (2) 最も不安定な立体配座をニューマン投影式で書け。

(g) 次の問(1)および(2)に答えよ。

(1) 右に示すシクロヘキサノン(**M**)とピロリジン(**N**)を、酸触媒存在下で反応させると、対応するエナミンが生成する。この反応の機構を書け。電子の動きは曲がった矢印で示し、酸触媒は  $\text{H}_3\text{O}^+$  と表記すること。

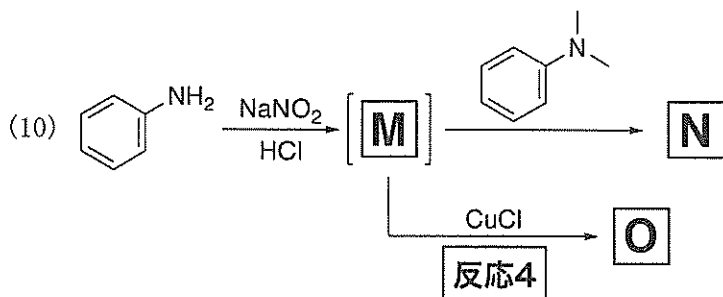
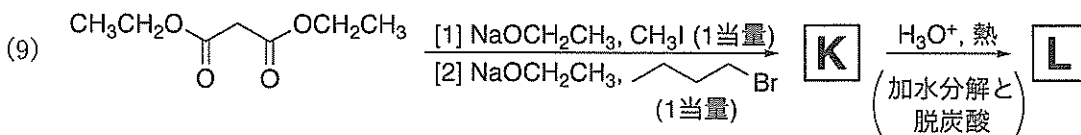
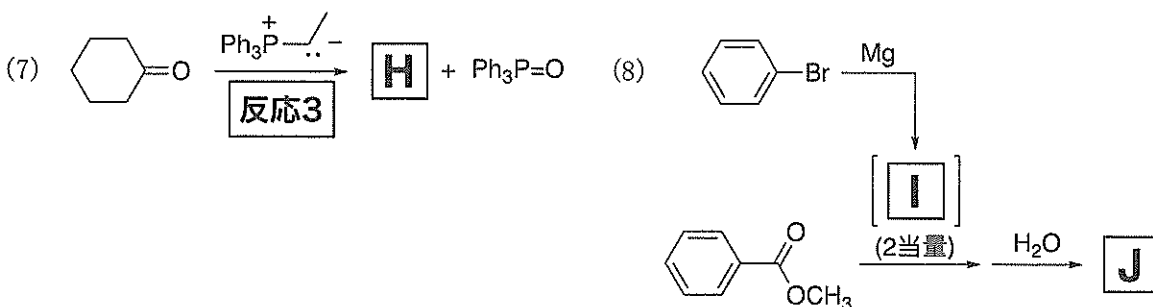
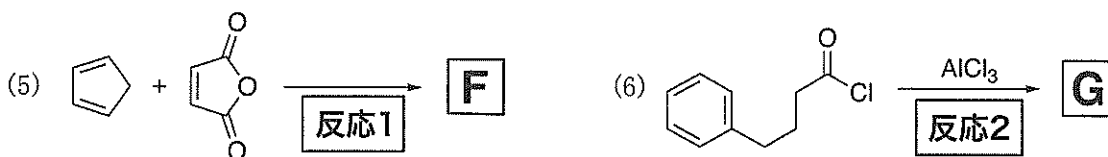
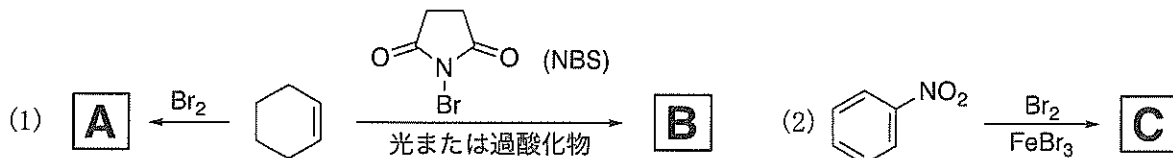


(2) 上記の反応機構に基づいて、エナミンを収率よく合成するための実験的な工夫を書け。

問2 (1)~(10)の合成反応に関する設問(a)および(b)に答えよ。

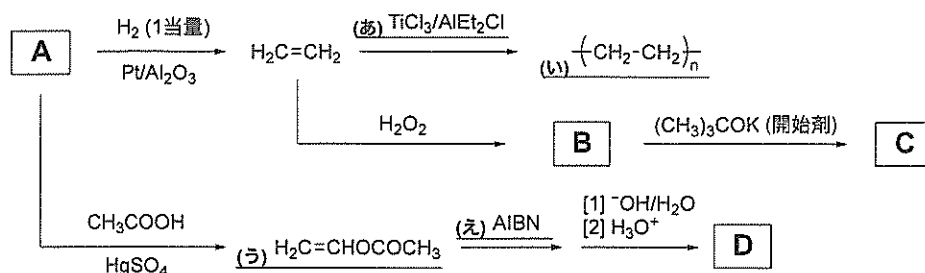
(a) 空欄 **A** ~ **O** にあてはまる化合物あるいは主生成物の構造式を書け。なお, **A**, **D**, **F**,  
 ならびに **N** については, 立体化学が明らかになるように書け。

(b) **反応1** ~ **反応4** は, 開発者の名前にちなんで命名されている。その反応名を書け。



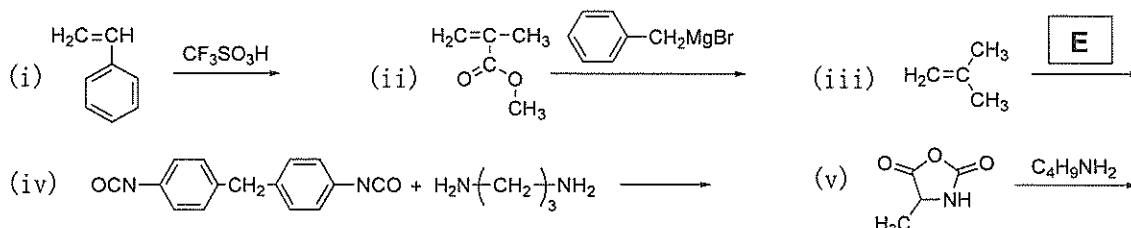
問3 次の設問(a)および(b)に答えよ。

(a) 以下のエチレンに関連する反応式について、問(1)～(8)に答えよ。

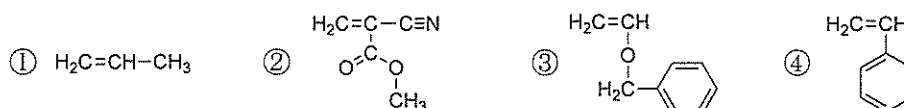


- (1) 空欄 **A**, **B** にあてはまる低分子化合物の構造式を書け。
- (2) 空欄 **C**, **D** にあてはまる高分子化合物の構造式を、(イ)の例にならって書け。
- (3) 開始剤系(あ)は、発見者にちなんで名付けられている。その名称を書け。
- (4) (あ)を用いてプロピレンを重合した際に、得られる主生成物の立体構造を解答欄の構造式に書き加えよ。
- (5) (イ)について、配位重合で得たポリエチレンと、ラジカル重合で得たポリエチレンの一次構造の違いを書け。
- (6) スチレンとモノマー(ウ)を等モル混合してラジカル重合を行った際、重合初期に得られる高分子の特徴を書け。ただしスチレンをM<sub>1</sub>、モノマー(ウ)をM<sub>2</sub>としたときのモノマー反応性比はr<sub>1</sub>=55, r<sub>2</sub>=0.01である。
- (7) 開始剤(え)(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)の分解反応を電子の流れがわかるように書け。
- (8) **D**は、対応するビニルモノマーからは直接合成できない。その理由を書け。

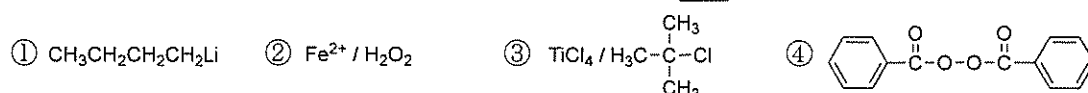
(b) 重合反応の例を(i)～(v)に示した。問(1)～(6)に答えよ。



- (1) (i)および(ii)は連鎖重合の一種である。それぞれラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、配位重合のいずれに分類されるかを答えよ。
- (2) (i)の重合の開始反応を、電子の流れがわかるように書け。
- (3) (ii)で用いられている開始剤で重合可能なモノマーを次の①～④から選び、記号で答えよ。



(4) (iii)に関してイソブテンの重合が可能な開始剤(系) **E** を次の①～④から選び、記号で答えよ。



(5) (iv)は逐次重合の一種である。重縮合、重付加、付加縮合のいずれに分類されるかを答えよ。

(6) (iv), (v)で得られる高分子の構造を右の例にならって書け。例：  

$$\left( \text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_n$$

令和4年度（令和4年4月入学）  
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）  
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻  
一般入試第Ⅰ期学力検査 入学試験問題

— 専門基礎科目Ⅱ —

1. 問題冊子は、表紙を含めて5枚である。試験開始後に確認すること。  
解答用紙3枚、下書き（計算）用紙1枚が配られているか、試験開始後に確認すること。
2. 問1～問3の全問について、所定の解答用紙に解答せよ。解答は指定された解答欄に記すこと。指定された解答欄以外の場所に記された解答は採点されないので注意すること。全ての解答用紙について、所定の場所に、受験番号を必ず記入し、志望専攻欄に○印を記入すること。（これらが記入されていない解答は採点しない。）白紙解答であっても、必ず受験番号と志望専攻欄の○印を記入すること。
3. 計算機を貸与する。計算機は、試験終了後に回収する。
4. 解答用紙は試験終了後に回収する。問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 次の文を読んで、設問(a)～(i)に答えよ。

$n$  mol の完全気体の断熱可逆膨張を考える。この気体の定容熱容量を  $C_V$ 、定圧熱容量を  $C_p$  とする。①完全気体では内部エネルギー  $U$  は温度のみに依存し、温度が  $dT$  だけ変化した時の内部エネルギー変化  $dU$  は  $dU = (\text{ア})$  である。系になされた仕事を  $dw$ 、熱として系に移動したエネルギーを  $dq$  とすると、熱力学第一法則より、 $dU = (\text{イ})$  が成立し、圧力  $p$ 、温度  $T$  の気体が、 $dV$  だけ膨張する時は  $dw = (\text{ウ})$  である。断熱変化なので  $dq = (\text{エ})$  となることを利用すると、 $dV$  と  $dT$  の間には  $(\text{オ})$  という関係が成り立つ。これを積分することにより、体積と温度が  $(V_1, T_1)$  から  $(V_2, T_2)$  まで断熱膨張する場合には式(1)が成立する ( $V_1 < V_2$ )。ここで  $R$  は気体定数である。

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1} \cdots (1)$$

上に述べた断熱膨張を、 $(V_1, T_1)$  から  $(V_2, T_1)$  への等温膨張(過程 A)と、 $(V_2, T_1)$  から  $(V_2, T_2)$  への定容過程(過程 B)に分けて考えても式(1)を導くことができる。

- (a) 上の文章の (ア) ～ (オ) に最も適切な式を書け。
- (b) 下線部①の内容を表している式を(i)～(iv)から選び、解答欄の記号を○で囲め。
- (i)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p = 0$       (ii)  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 0$       (iii)  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$       (iv)  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$
- (c) 過程 A における仕事  $w_A$  と熱  $q_A$  を求めよ
- (d) 過程 B における仕事  $w_B$  と熱  $q_B$  を求めよ。
- (e) 過程 A と過程 B を経由して断熱膨張と同じ変化を行った場合、 $q_A + q_B = 0$  とならない理由を答えよ。
- (f)  $(V_1, T_1)$  から  $(V_2, T_2)$  まで断熱膨張した時の仕事  $w_{\text{ad}}$  を求めよ。
- (g) 過程 A と過程 B におけるエントロピー変化  $\Delta S_A$ 、 $\Delta S_B$  を求めよ。
- (h) 上で求めたエントロピー変化を用いて式(1)を導け。
- (i) 断熱膨張において圧力と体積が  $(p_1, V_1)$  から  $(p_2, V_2)$  に変化した時、 $\gamma = C_p/C_V$  とおくと以下の式が成立することを式(1)を用いて証明せよ。

$$\frac{p_1}{p_2} \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma = 1$$

問2 次の文を読んで、設問 (a) ~ (e) に答えよ。ただし、プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34}$  J s、光速  $c = 3.00 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>、電子の質量  $m = 9.11 \times 10^{-31}$  kg とする。

ポリアセチレン、β-カロテンといった、直線形のポリエン構造中におけるπ電子の運動について考える。π電子の運動は、ポリエンの直線形に沿う方向 ( $x$  軸) における一次元の運動とみなすことができる。一次元を自由に運動する質量  $m$  の電子のエネルギーを  $E$  とすると、時間に依存しないシュレディンガー方程式は次のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \Psi = E\Psi \quad \dots (1)$$

ここで、 $\Psi$  は波動関数である。

長さ  $L$  のポリエンを一次元の井戸型ポテンシャルとみなすと、電子は2つの透過できない壁 ( $x=0$  と  $x=L$ ) の間の有限の領域に閉じ込められた粒子であるとみなすことができ、壁の間に電子がある場合、その電子に対するシュレディンガー方程式は式 (1) で表される。境界条件を考えると、量子数  $n$  に依存する波動関数  $\Psi_n(x)$  は式 (2) ( $C$  は定数) のように、また、電子のエネルギー  $E_n$  は、式 (3) のように導出される。

$$\Psi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (n = 1, 2, \dots) \quad \dots (2)$$

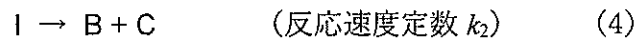
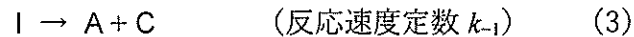
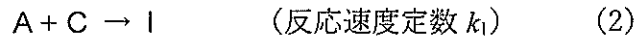
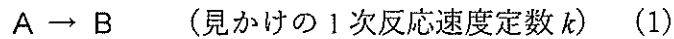
$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \quad \dots (3)$$

- (a) 波動関数とはどのように説明されるか、次の (ア) ~ (ウ) に当てはまる語句または式を書け。  
ある粒子の波動関数が、ある点  $x$  において  $\Psi$  という値を持つならば、 $x$  と  $x + dx$  の間にその粒子を見出す確率は (ア)  $\times$  (イ) に比例する。この (ア) を確率密度と呼び、位置  $x$  における粒子の存在確率を反映する。この説明を (ウ) の解釈という。
- (b) 波動関数  $\Psi_n(x)$  が規格化されているとき、成り立つ式を、 $\Psi_n(x)$  を用いて書け。
- (c) 電子のエネルギーを表す式 (3) を導出せよ。
- (d) 量子数  $n = 1, 2$  に対応する電子のエネルギー準位と波動関数、確率密度を図示せよ。
- (e) 18 個の炭素原子鎖に沿って 8 個の単結合と 9 個の二重結合が交互に存在する直線形のポリエンの光吸収を考える。次の (i) ~ (iii) に答えよ。
- (i) 次の (工) から (キ) に当てはまる数値を書け。  
このポリエンが完全な直線形であり、炭素間の平均結合長を 140 pm とすると、このポリエンの長さ  $L$  は (工) nm と計算され、π 共役系の電子はこの中に閉じ込められている。二重結合の数から、量子数  $n =$  (オ) までの各準位が (カ) 個ずつの電子で占められていることになる。このポリエンが吸収する光の最も低いエネルギーは、 $n =$  (オ) の準位にある電子 1 個が  $n =$  (キ) の準位に移る際のエネルギー間隔と一致すると考えることができる。
- (ii) このポリエンが吸収する光の最も低い光子エネルギーを計算せよ。計算過程も書け。
- (iii) (ii) で求めたエネルギーを持つ光の波長を求めよ。計算過程も書け。



問3 次の文を読んで、設問(a)~(e)に答えよ。

反応  $A \rightarrow B$  (式(1)) は見かけの反応速度定数  $k$  を持つ、単純な 1 次反応速度式にしたがって進行する。このような場合においても、反応機構を考えると反応は多段階で進行することが多い。今、式(1)の反応が、2 分子反応により反応物 A が分子 C との可逆な反応 (式(2)、(3)) により中間体 I を与え、I から生成物 B と C を与える (式(4))、という 3 つの素反応からなる機構により進行するものとする。



式(2)~(4)の機構から各化学種の濃度の時間変化について考えるとき、微分形反応速度式を解き濃度の時間変化を表す積分形反応速度式を得ることは容易ではない。そこで、各化学種について微分形反応速度式を立て、それらの式から近似的に反応  $A \rightarrow B$  の進行に関する積分形反応速度式を得ることができる条件について考える。ただし、時刻  $t=0$  における A、C、I、B の濃度 (初濃度) は、それぞれ  $[A]_0$ 、 $[C]_0$ 、 $[I]_0 = 0$ 、 $[B]_0 = 0$  とし、時刻  $t$  における A、C、I、B の濃度を、それぞれ  $[A]$ 、 $[C]$ 、 $[I]$ 、 $[B]$  とする。

- (a) 反応  $A \rightarrow B$  において、化学種 C は反応に関与するが、反応の進行により再生され消費されず、化学反応式には現れない。このような物質は何と呼ばれるか、名称を書け。また、C が無い場合の反応  $A \rightarrow B$  に対する 1 次反応速度定数  $k'$  が  $k' < k$  であり、その温度依存性がアレニウスの式にしたがう場合、 $k$ 、 $k'$  に対応する活性化エネルギー  $E_a$ 、 $E_a'$  の大小関係を不等式で表せ。ただし、温度は同じで、頻度因子  $A$ 、 $A'$  については  $A = A'$  と考えよ。
- (b) 反応  $A \rightarrow B$  (式(1)) の見かけの 1 次反応速度定数  $k$  を用いて、 $[A]$  に関する微分形反応速度式  $d[A]/dt$  を作り、 $[A]$  および  $[B]$  の積分形反応速度式を導け。計算過程も書け。
- (c) 式(2)~(4)から微分形反応速度式  $d[A]/dt$ 、 $d[C]/dt$ 、 $d[I]/dt$  を、関係する濃度と反応速度定数を用いて書け。
- (d) 物質収支を考えて、 $[A]$  および  $[C]$  を、 $[A]_0$ 、 $[C]_0$ 、 $[I]$ 、 $[B]$  を用いてそれぞれ表せ。
- (e) (c)において作成した微分形反応速度式  $d[C]/dt$  が 0 と近似でき、かつ  $[C] \approx [C]_0$  と見なすことができる場合には、 $d[A]/dt$  から積分形反応速度式を得ることができる。
- (i) 式(1)の反応が始まると ( $t > 0$ )、 $[I] > 0$  となるが、その濃度は小さく、かつ、(c)で求めた時間変化  $d[I]/dt$  も 0 と考えることができる。この近似にもとづき、 $[I]$  を求めよ。計算過程も書け。
- (ii) (d)の結果を使って  $[C]$  を計算し、 $[C] \approx [C]_0$  と近似できる場合に反応速度定数  $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$  と  $[A]$  の間で成り立つ条件を、不等式を用いて書け。計算過程も書け。
- (iii) (c)で求めた  $d[A]/dt$  を、(i)で求めた  $[I]$  と  $[C] \approx [C]_0$  の近似を用いて変形し、(b)から得られる結果と比較して、見かけの 1 次反応速度定数  $k$  を、 $k_1$ 、 $k_{-1}$ 、 $k_2$ 、および  $[C]_0$  を用いて表せ。計算過程も書け。

(以上)

令和4年度（令和4年4月入学）  
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）  
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻  
一般入試第1期学力検査 入学試験問題

## － 専門基礎科目Ⅲ －

1. 問題冊子は、表紙を含めて6枚である。試験開始後に確認すること。  
解答用紙3枚、下書き（計算）用紙1枚が配られているか、確認すること。
2. 解答用紙全てに受験番号を必ず記入すること。（受験番号が記入されていない解答は採点しない。）また、解答用紙は、白紙解答であっても全て提出すること。
3. 解答用紙全てについて、志望専攻を○で囲むこと。
4. 各解答用紙には、解答枠内の左上に指定された問題番号についての解答を記入すること。  
（誤った問題番号の解答は採点しない。）
5. 解答には、問題ごとに解答用紙を1枚使用すること。（1枚の解答用紙に複数の問題を解答したものは採点しない。）問1と問3では、解答用紙の表面で書ききれない場合には、その裏面を使用してもよい。裏面に書く場合は、解答用紙の表面最下部に印字されている「あり」を○で囲むこと。裏面の上部（受験番号記入位置の裏）約8cmには書き込まないこと。（この部分に書かれた解答は採点できない。）
6. 計算機を貸与する。計算機は、試験終了後に回収する。
7. 問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 次の (a)~(f) に答えよ。

質量  $M$  の物体から距離  $r$  だけ離れた、質量  $m$  の物体にはたらく力  $F(r)$  は、ニュートンの万有引力の法則より

$$F(r) = -\frac{GMm}{r^2} \quad \dots \textcircled{1}$$

となる。ただし、万有引力定数を  $G$  とする。

(a)  $G$  のもつ次元を  $L$  (長さ)、 $M$  (質量)、 $T$  (時間) として、 $L^a M^b T^c$  の形で答えよ。

(b) 質量  $M$  の物体の位置を原点にとり、無限遠を基準点にしたとき、質量  $m$  の物体にはたらく万有引力  $F(r)$  のポテンシャルエネルギー  $\Phi(r)$  は

$$\Phi(r) = -\int_{\infty}^r F(r') dr' \quad \dots \textcircled{2}$$

で求められる。式 ① を代入して  $\Phi(r)$  を求めよ。

質量  $M$  の物体を地球として、その半径を一定値  $R$  とする。質量  $m$  の物体が地球の表面から  $h$  の高さだけ離れている。

(c) 地球の中心と質量  $m$  の物体は距離  $(R + h)$  だけ離れている。質量  $m$  の物体にはたらく万有引力を求めよ。

(d) 質量  $m$  の物体のもつポテンシャルエネルギーを求めよ。

(e) 問 (d) で求めたポテンシャルエネルギーから、質量  $m$  の物体が地球の表面にあるときのポテンシャルエネルギーを引くと、地球の表面を基準点にしたときのポテンシャルエネルギーとなる。このエネルギーを  $E$  とし、地球が十分大きい ( $R \gg h$ ) とすれば、 $E$  が  $m$  にも、 $h$  にも比例することを示せ。

(f) 質量  $m$  の物体が高さ  $h$  にあるとき、重力によるポテンシャルエネルギー  $U_g$  は、重力加速度を  $g$  とすると  $U_g = mgh$  となる。基準点を地球の表面とすると、 $U_g$  は問 (e) で求めたポテンシャルエネルギー  $E$  に等しくなる。このことより、地球の質量  $M$  の値を求めよ。ただし、 $g = 9.80 \text{ m/s}^2$ 、 $G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$ 、 $R = 6.37 \times 10^6 \text{ m}$  として、有効数字は3桁とする。

問2 次の (a)~(f) に答えよ。

真空(誘電率  $\epsilon_0$ ) 中に、図のような半径  $a$  の導体の球がある。この導体球は正の電荷  $Q$  で帯電している。導体球の中心  $O$  から距離  $r$  だけ離れた点における電場の大きさを  $E(r)$  とする。

(a) 導体球の外部の点  $r > a$  における電場の大きさ  $E(r)$  をガウスの法則から導出せよ。

(b) 導体球の内部の点  $r < a$  における電場の大きさ  $E(r)$  をガウスの法則から導出せよ。

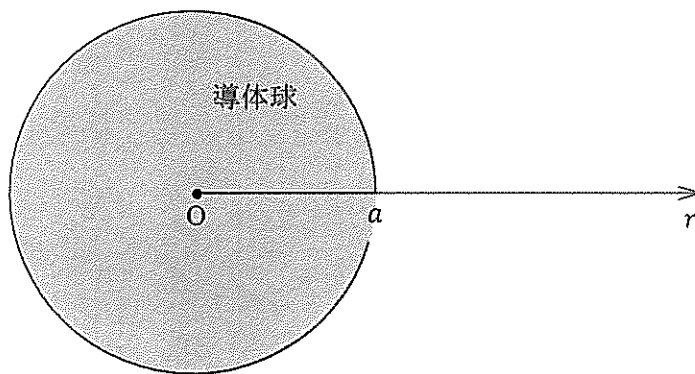
(c)  $r$  に対する電場の大きさ  $E(r)$  の変化を解答欄のグラフに示せ。遠方から  $a$  に近づく極限における電場の大きさもグラフ中に記せ。

導体球の中心  $O$  から距離  $r$  だけ離れた点における電位を  $V(r)$  とする。 $r$  が無限遠における電位をゼロとする ( $V(\infty) = 0$ )。

(d) 導体球の外部の点  $r > a$  における電位  $V(r)$  を導出せよ。

(e) 導体球の内部の点  $r < a$  における電位  $V(r)$  を導出せよ。

(f)  $r$  に対する電位  $V(r)$  の変化を解答欄のグラフに示せ。 $r = a$  における電位もグラフ中に記せ。



図

**問3** 次の文中の (ア) ~ (コ) 内に最適な語句、もしくは数式を、解答用紙の指定された欄に書き、(a)~(c) に答えよ。

$x$  軸上を運動する質点の平衡位置からの変位  $x$  が関係式

$$x = A \cos(\omega t + \delta) \quad \dots \textcircled{1}$$

にしたがって変化する単調和運動を考える。 $A$ 、 $\omega$  および  $\delta$  はこの運動に特有の定数 (運動の定数) であり、それぞれ  $A$  は (ア)、 $\omega$  は (イ)、 $\delta$  は位相定数 (または位相角) と呼ばれる。量  $(\omega t + \delta)$  は (ウ) と呼ばれる。

質点が運動を 1 回繰り返すのに必要な時間を (エ) と呼び、記号  $T$  で表す。 $T$  と  $\omega$  の間には、

$$T = (\text{オ})$$

の関係がある。 $T$  の逆数を (カ) と呼び、記号  $f$  で表す。 $\omega$  は  $f$  を用いると、

$$\omega = (\text{キ})$$

と表せる。

式 ① を時間について微分すると、単調和運動を行う質点の速度、および加速度を、 $A$ 、 $\omega$  および  $\delta$  を用いてそれぞれ次のように求めることができる：

$$v = \frac{dx}{dt} = (\text{ク})$$

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2x}{dt^2} = (\text{ケ}) \quad \dots \textcircled{2}$$

式 ①、② より、 $x$  と  $a$  には次の関係がある。

$$a = (\text{コ}) x$$

(a) 図は、上端を固定した長さ  $L$  の軽いひもの反対の端につらした質量  $m$  のおもりからなる単振り子である。このおもりの運動は、振り子が鉛直線となす角度  $\theta$  が小さいときに、単調和運動となる。

重力加速度の大きさを  $g$  とすると、質点に作用する力はひもに沿って作用する張力  $Y$  と重量  $mg$  である。円弧上の運動に対する重力の接線成分  $F_t$  は、常に変位と反対向きに  $\theta = 0$  に向けて作用する。接線方向の運動方程式は、

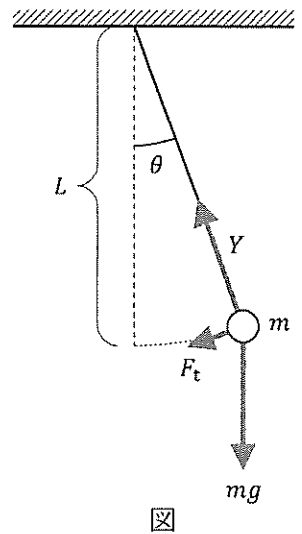
$$F_t = m \frac{d^2s}{dt^2} \quad \dots \textcircled{3}$$

で与えられる。ここで、 $s$  は振り子の最下点を原点としたときの円弧に沿って測った変位である。

$\theta > 0$  のときの  $F_t$  の大きさを、 $m$ 、 $L$ 、 $g$ 、 $\theta$  から必要なものを用いて導出しなさい。

(b) 変位  $s$  は、 $s = L\theta$  と表せる。 $\theta$  が小さいと仮定すると、 $\sin \theta \approx \theta$  という近似を使うことができるので、式 ③ は、

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} = -\frac{g}{L}\theta \quad \dots \textcircled{4}$$



と書き表すことができる。

式 ① の  $x$  を  $\theta$  に、 $A$  を  $\theta_0$  に置き換えた式

$$\theta = \theta_0 \cos(\omega t + \delta)$$

が式 ④ の解となることを説明しなさい。そのときの  $\omega$  を、 $m$ 、 $L$ 、 $g$  の中から必要なものを用いて導出しなさい。

(c) 次に、この単振り子のおもりが速さに比例した抵抗（減衰力）を受ける場合を考える。減衰力はおもりの速度を  $v (= ds/dt)$  とすると  $R = -bv = -bds/dt$ （ただし、 $b$  は定数）で表される。このとき、運動方程式は次のように書くことができる。

$$F_t - b \frac{ds}{dt} = m \frac{d^2s}{dt^2}$$

これを变形すると、

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{b}{m} \frac{d\theta}{dt} + \frac{g}{L} \theta = 0 \quad \dots \textcircled{5}$$

を得る。

式 ⑤ の解が

$$\theta = \theta_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \cos(\omega t + \delta)$$

という形するとき、 $\tau$  および  $\omega$  を、 $m$ 、 $L$ 、 $g$ 、 $b$  の中から必要なものを用いて導出しなさい。

令和4年度（令和4年4月入学）  
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）  
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻  
一般入試第I期学力検査 入学試験問題

— 専門基礎科目Ⅳ —

1. 問題冊子は、表紙を含めて4枚である。試験開始後に確認すること。  
解答用紙3枚、下書き（計算）用紙1枚が配られているか、試験開始後に確認すること。
2. 問1～問3の全問について、所定の解答用紙に解答せよ。解答は指定された解答欄に記すこと。指定された解答欄以外の場所に記された解答は採点されないので注意すること。  
全ての解答用紙について、所定の場所に、受験番号を必ず記入し、志望専攻を○で囲むこと。これらが記入されていない解答は採点しない。白紙解答であっても、必ず提出すること。
3. 計算機を貸与する。計算機は、試験終了後に回収する。
4. 問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 次の設問 (a)~(d)に答えよ。

(a) 原子軌道に関する次の文を読んで以下の問(1)と(2)に答えよ。

軌道近似法では電子の電荷が核の周りに球状に分布すると仮定して電子間の (ア) 力を近似的に取り扱う。すなわち、各電子は核の (イ) 力の中で運動すると同時に他の電子からの (ア) 力も受ける。その結果、電子による負電荷は核の実際の電荷を  $Z$  ( $Z$  は原子番号) から  $Z_{\text{eff}}$  に減少させる。この  $Z_{\text{eff}}$  を (ウ) という。(ウ) は注目した電子の (エ) 量子数と (オ) 量子数との値に依存する。ほかの電子により (ウ) が真の核電荷より小さくなることを (カ) という。 $Z_{\text{eff}}$  を真の核電荷  $Z$  と経験的な量である (カ) 定数 ( $\sigma$ ) を用いて  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$  で近似的に求めることができる。

(1) 上の文中の (ア) ~ (カ) に入る適切な語句を記せ。

(2) 定数  $\sigma$  はスレーター則から近似的に求められる。スレーター則の概要は以下の通りである。スレーター則を用いて(i)と(ii)で示す電子の  $Z_{\text{eff}}$  を有効数字2桁で答えよ。計算式も書け。

(スレーター則の概要)

- ・軌道を次のようなグループに分ける。  
(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d) (4s 4p) (4d) (4f) ...
- ・ ( $ns$   $np$ ) の電子に注目すると、 $n-1$  のグループの電子からの  $\sigma$  は 0.85 であり、 $n-2$  以下のグループの電子からの  $\sigma$  は 1.0 である。
- ・ ( $nd$ ) ( $nf$ ) の電子に注目すると、左側のすべてのグループの電子からの  $\sigma$  は 1.0 である。
- ・ 同じグループの電子からの  $\sigma$  は 0.35、右側のグループの電子からの  $\sigma$  は 0 である。

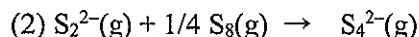
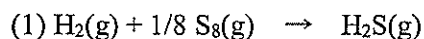
(i) 原子番号 16 の硫黄の 3p 電子

(ii) 原子番号 54 のキセノンの 4d 電子

(b) 水素と硫黄に関する単結合の平均結合エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を以下の表に示す。この値を用いて以下の(1)と(2)の反応の標準エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を有効数字3桁で答えよ。計算式も書け。ただし、 $S_8$  は環状構造、 $S_4^{2-}$  は鎖状構造である。

表 平均結合エンタルピー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

H-H	436
H-S	368
S-S	264



(c)  $\text{F}_2^-$  イオンおよび  $\text{S}_2^{2-}$  イオンの基底状態電子配置を例にならって書き、それぞれの結合次数を答えよ。計算式も書け。

例:  $\text{B}_2$  の基底状態電子配置:  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$



(d) 金属錯体に関する問(1)と(2)に答えよ。なお、Ti と Mn の原子番号はそれぞれ、22 と 25 である。

(1) 八面体錯体において金属イオンの d 軌道は配位子の負電荷の影響を受けて  $t_{2g}$  軌道と  $e_g$  軌道に分裂する。この  $t_{2g}$  軌道から  $e_g$  軌道への遷移は d-d 遷移と呼ばれる。右の図は  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  水溶液の吸収スペクトルである。20300  $\text{cm}^{-1}$  に吸収強度が極大となるピークは d-d 遷移によるものである。このピークの他に 17400  $\text{cm}^{-1}$  付近にもう一つのピークが重なっていることがわかる。以下の問(i)と(ii)に答えよ。

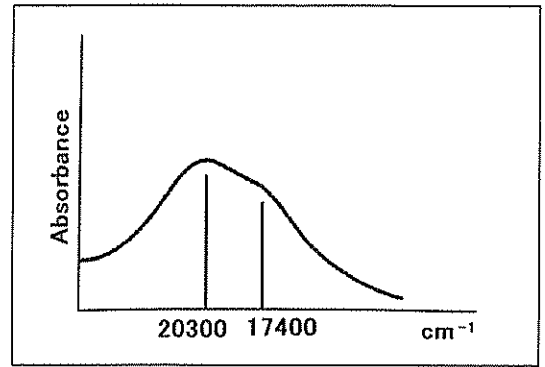


図  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  水溶液の吸収スペクトル

(i)  $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  錯体における Ti イオンの d 軌道の電子配置を  $[(t_{2g})^m(e_g)^n]$  の形で記せ。

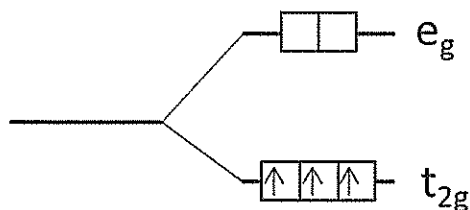
(ii) 17400  $\text{cm}^{-1}$  付近にピークが現れる理由について、ヤーンテラー効果から簡潔に説明せよ。

(2)  $\text{Mn}^{2+}$  イオンを含む水溶液がほとんど無色であるのに対して、 $\text{Mn}^{3+}$  イオンを含む水溶液は着色する。このとき、マンガンイオン周囲の配位子場は水溶液中で水分子が配位して弱配位子場となっている。以下の問(i)と(ii)に答えよ。

(i)  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの d 軌道の電子配置を  $[(t_{2g})^m(e_g)^n]$  の形で記し、配位子場安定化エネルギー (LFSE) を配位子場分裂パラメーター ( $\Delta_o$ ) を用いて表せ。計算式も書け。

(ii) d-d 遷移では遷移前後で電子スピンの変化しない遷移のみが許容遷移であり、遷移前後で電子スピンの変化する遷移は禁制遷移といい、遷移確率が著しく低くなる。 $\text{Mn}^{2+}$  イオンを含む水溶液がほとんど無色で  $\text{Mn}^{3+}$  イオンを含む水溶液が着色する理由を遷移現象の違いから説明せよ。なお、説明には例のような電子配置図を用いること。

例：八面体錯体中の  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの電子配置図



問2 次の設問(a)と(b)に答えよ。

(a) 酸化と還元について次の問(1)と(2)に答えよ。計算問題においては、必要であれば、ファラデー定数  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  を用い、有効数字3桁で答えよ。計算過程も書け。

(1)  $1.00 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{Mg}^{2+}$  を含む水溶液に  $\text{NaOH}$  を加えると  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈殿が生じる。 $\text{Mg}^{2+}$  の98%が  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  として沈殿するときの pH および  $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} = 14$  での電極電位を計算せよ。ただし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の溶解度積を  $K_{\text{sp}} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.80 \times 10^{-11}$ 、水の自己プロトシス定数を  $K_{\text{w}} = 1.00 \times 10^{-14}$ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$  系の標準電位を  $-2.36 \text{ V}$  とする。

(2) 酸性水溶液中での  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  系、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  系の標準電位は、それぞれ  $+0.340 \text{ V}$ 、 $+0.520 \text{ V}$  である。このことに関して、以下の問(i)~(iv)に答えよ。

(i) 上の  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  系、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  系の標準電位の値を用いて、解答欄の  $\text{Cu}$  のフロスト図を完成せよ。ただし、フロスト図中の  $\nu$  は酸化還元反応に関与する電子数、 $N$  は酸化数、 $E^\circ$  は標準電位を示す。なお、縦軸および横軸の目盛りの数値を記入し、プロット点には座標を明記すること。

(ii) 酸性水溶液中では、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  系の標準電位は直接測定することができない。この理由は、 $\text{Cu}^+$  が酸性水溶液中ではどのような化学反応を起こすためであるかを(i)で答えたフロスト図をもとに説明し、その反応のイオン反応式を答えよ。

(iii)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  系の標準電位を計算せよ。

(iv) (ii)で答えた反応の  $25^\circ\text{C}$  における標準反応ギブズエネルギー  $\Delta G^\circ$  および平衡定数  $K$  を計算せよ。

(b) 酸と塩基について次の問(1)と(2)に答えよ。

(1) 以下に示す①~④のオキソ酸について次の問(i)と(ii)に答えよ。

①  $\text{HClO}_4$  ②  $\text{HClO}$  ③  $\text{HClO}_3$  ④  $\text{HClO}_2$

(i) 酸の強さが強い順に番号で並べよ。

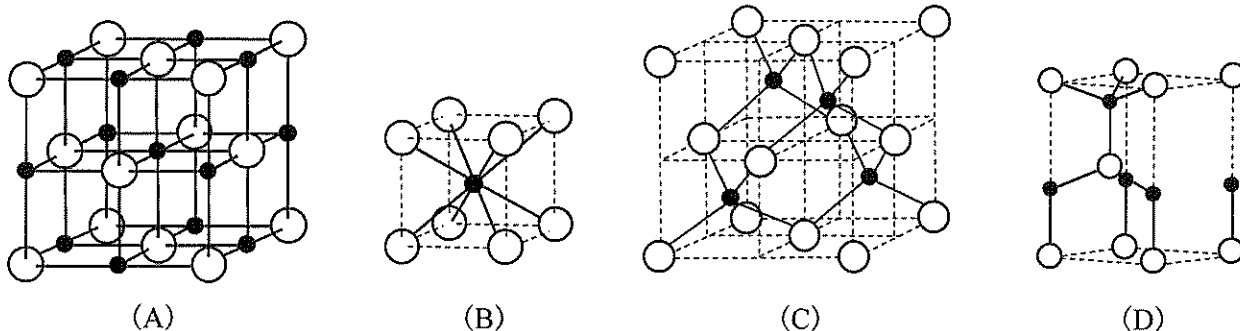
(ii) 酸の強さが(i)のようになる理由を、オキソ基の数、それぞれの酸の共役塩基の構造の観点から説明せよ。

(2) ケイ酸塩ガラスはフッ化水素酸（フッ化水素の水溶液）に溶けるため、フッ化水素酸の保管にはガラスの容器は使用せず、テフロン容器などを使用する必要がある。このことに関して以下の問(i)と(ii)に答えよ。

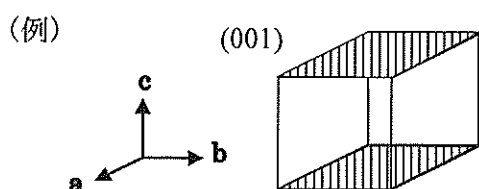
(i)  $\text{SiO}_2$  ガラスもフッ化水素酸に溶ける。この時の反応の化学反応式を答えよ。

(ii) (i)で答えた  $\text{SiO}_2$  がフッ化水素酸に溶ける反応に含まれる、ルイス酸・塩基の反応およびブレンステッド酸・塩基の反応をイオン反応式で答えよ。

問3 結晶構造を理解することは、物質の特性を評価する上でも重要である。そのため、結晶構造を正確に同定し、表記することは重要である。下記の図は代表的な MX 型のイオン結晶の単位格子である。●が陽イオン(M)、○が陰イオン(X)である。(A)から(C)の格子定数は  $a=b=c$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 、(D)の格子定数は  $a=b \neq c$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$  である。以下の設問(a)~(f)に答えよ。



- (a) (A)~(D)の結晶構造の名称、各単位格子中に含まれる陰イオンの数および配位数を答えよ。
- (b) 結晶構造は大きく7種類の晶系に分けられ、さらに単純格子、底心格子、面心格子、体心格子の基本格子と組み合わせ、全部で14種類のブラベー格子に分けられる。(A)および(B)のブラベー格子の名称を答えよ。また、(A)の陽イオン(M)、陰イオン(X)の分率座標を記せ。ただし、等価な位置は同一とみなせ。
- (c) ミラー指数が、(200)、(101)、(111)で表される結晶格子面を、例にならって描け。



- (d) 塩化カリウム(KCl)は、(A)の結晶構造をもつイオン結晶である。波長が0.154nmのエックス線を用いて、エックス線回折測定を行ったところ、(200)面からの回折線が、 $2\theta=28.4^\circ$ に観察された。KCl結晶の格子定数(nm)を有効数字3桁で算出せよ。計算過程も書け。
- (e) 下記の化学反応式および反応エンタルピーを用いて、Born-Harber サイクルを図示し、KClの格子エンタルピーを算出せよ。
- |  |   |            |
|--|---|------------|
| $K(s) + 1/2Cl_2(g) \rightarrow KCl(s)$ | $\Delta_f H = -438 \text{ kJ mol}^{-1}$     | 生成エンタルピー   |
| $K(s) \rightarrow K(g)$                | $\Delta_{sub} H = +89 \text{ kJ mol}^{-1}$  | 昇華エンタルピー   |
| $Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$           | $\Delta_{dis} H = +244 \text{ kJ mol}^{-1}$ | 解離エンタルピー   |
| $K(g) \rightarrow K^+(g) + e^-$        | $\Delta_{ion} H = +425 \text{ kJ mol}^{-1}$ | イオン化エンタルピー |
| $Cl(g) + e^- \rightarrow Cl^-(g)$      | $\Delta_{eg} H = -355 \text{ kJ mol}^{-1}$  | 電子取得エンタルピー |
- (f) 下記にあげた化合物は、いずれも(A)の構造をもつイオン結晶である。化合物の融点の高低を推測し、不等号を使って答えよ。また、そのように推測した理由を説明せよ。

KF, KCl, KBr, KI

令和4年度（令和4年4月入学）  
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）  
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻  
一般入試第I期学力検査 入学試験問題

－ 専門基礎科目Ⅴ －

1. 問題冊子は、表紙を含めて7枚である。試験開始後に確認すること。  
解答用紙5枚、下書き(計算)用紙1枚が配られているか、試験開始後に確認すること。
2. **問1～問5**の全問について、所定の解答用紙に解答せよ。解答は指定された解答欄に記すこと。指定された解答欄以外の場所に記された解答は採点されないので注意すること。全ての解答用紙について、志望専攻を○で囲み、所定の場所に、受験番号を必ず記入すること。（これらが記入されていない解答は採点しない。）白紙解答であっても、必ず志望専攻を○で囲み、所定の場所に、受験番号を必ず記入すること。
3. 解答用紙は試験終了後に回収する。問題冊子と下書き(計算)用紙は持ち帰ること。

## － 専門基礎科目 V －

問1 樹脂に関する以下の問 (a)～(c)に答えよ。

- (a) low-density polyethylene と high-density polyethylene において、結晶性の違いが生じる理由を分子構造の観点から説明せよ。
- (b) polystyrene で形成された板が透明であっても、polystyrene 発泡体は不透明である。この理由を簡潔に述べよ。
- (c) 寸法や形状に高い精度が求められる部品の射出成形では、流動時と固体状態での樹脂の密度差を抑制することが重要である。そのような部品の製造にはサーモトロピック液晶性高分子が用いられることが多い。
- (ア) 流動時の状態として、液晶相と等方相のどちらが適しているか答えよ。
- (イ) (ア) で答えた状態の方が密度差を抑制できる理由を簡潔に説明せよ。

## － 専門基礎科目 V －

問2 高分子物質の粘弾性に関する以下の文章を読み、問(a)～(f)に答えよ。

マクスウェル模型は高分子液体の粘弾性を表す最も簡単な模型のひとつである。この模型ではフック弾性を示す弾性率  $G$  のスプリングとニュートン粘性を示す粘度  $\eta$  のダッシュポットが直列につながれている。この模型の全体に作用する応力  $\sigma$ 、ひずみ  $\gamma$  と時間  $t$  の関係は次式で与えられる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{i})$$

- (a)  $\eta$  の単位を書け。
- (b)  $G$  と  $\eta$  の比  $\tau = \eta/G$  は粘弾性の重要な物理量である。 $\tau$  の名称を答えよ。
- (c) 式(i)を導出せよ。
- (d) 高分子液体に  $t = 0$  で瞬間的に一定の微小ひずみ  $\gamma_0$  を与え、ひずみを保持するとき、応力は時間とともに減少する。この現象は応力緩和とよばれ、マクスウェル模型の応力緩和挙動は次式で与えられる。

$$\sigma(t) = G\gamma_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{ii})$$

実際の高分子液体と式(ii)の応力緩和挙動は傾向は似ているものの、有意な差がみられることが多い。ガラス転移温度以上の温度における直鎖ポリスチレン融液と式(ii)の応力緩和挙動を、両者の違いがわかるように、応力の対数を縦軸、時間を横軸としたグラフを模式的に描いて示せ。

- (e) (d)で示した違いが生じる理由を簡潔に説明せよ。
- (f) マクスウェル模型に  $t > 0$  の時間領域で一定のひずみ速度 ( $d\gamma/dt = C$ ;  $C > 0$ ) で変形を与え続けるとき、 $\sigma$  の時間変化を導出過程とともに示せ。 $t = 0$  のとき、 $\sigma = 0$  とする。また、短時間領域および長時間領域での特徴がよくわかるように、縦軸を  $\sigma$ 、横軸を  $t$  としたグラフの模式図を描け。

## － 専門基礎科目 V －

問 3 次の文を読んで、下記の問(a)－(e)に答えよ。

一定外圧下で一定温度に保たれた溶液と溶媒が半透膜で隔てられていると、溶液相と溶媒相における化学ポテンシャルが等しくなるように、溶媒相の分子は溶液相に浸透する。浸透圧  $\pi$  の一般式は、

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[ \frac{1}{M_n} + A_2c + A_3c^2 + \dots \right]$$

と表される。ここで、 $c$  は単位体積中に含まれる溶質の質量、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $M_n$  は数平均分子量、 $A_2$  と  $A_3$  はそれぞれ浸透圧の第2および第3ビリアル係数である。図1および図2は、高分子溶液の浸透圧測定の一例である。下記の問いに答えよ。

(a) 化学ポテンシャルの定義を書け。

(b)  $A_2$  の物理的意味を簡潔に説明せよ。

(c) 数平均分子量が求まる別の測定方法として、凝固点降下法が挙げられる。しかしながら現実的には、凝固点降下法は、高分子の分子量計測には適さない。その理由を簡潔に述べよ。

(d) 図1の(A)と(B)は分子量の異なるポリスチレン/トルエン溶液の浸透圧測定結果である。分子量が大きいのはどちらであるか、理由と共に答えよ。

(e) 図2は、ポリメタクリル酸メチル溶液の浸透圧測定結果で、溶媒には(C)トルエン、(D)アセトン、(E)アセトニトリルを用いている。(C)と(E)の溶液中の高分子鎖の形態について理由と共にそれぞれ説明せよ。

問題は著作権の関係で  
掲載しておりません

図1 25°Cにおけるポリスチレン/トルエン溶液の浸透圧測定結果<sup>[1]</sup>

問題は著作権の関係で  
掲載しておりません

図2 様々な溶媒に溶解したポリメタクリル酸メチルの30°Cにおける浸透圧測定結果<sup>[1]</sup>

[1] Young, R. J., 2011, "Introduction to polymers", Third Edition, CRC Press (p273-p274)

## － 専門基礎科目 V －

問4 高分子および繊維材料の物理的性質に関して、以下の問いに答えよ。

(a) 次の文章を読み、文中の記号を用いて、空欄 (ア) - (ウ) に入る適切な式を答えよ。

光が屈折率  $n$  の透明な媒質中を通過するとき、真空中を進む光の速度を  $c$ 、媒質中を進む光の速度を  $V$  とすると、 $n =$  (ア) であらわされる。

延伸された高分子のような異方性媒体中では屈折率は、光の偏光方向に依存する。一軸延伸された高分子材料の延伸方向に偏光された光による屈折率を  $n_1$ 、直角方向に偏光された光による屈折率を  $n_2$  とすると、複屈折  $\Delta$  は、 $\Delta =$  (イ) であらわされる。

光が通過する点での高分子材料の厚さを  $d$  とするとき、高分子材料を光が透過したあとの両偏光の光路長の差に相当する光学遅延 (リターデーション)  $R$  は、 $R =$  (ウ) であらわされる。

(b) 一定速度で引張試験をおこなったときの荷重と伸びの関係から、応力とひずみの関係を求めることができる。

以下の問いに答えよ。ただし、応力は公称応力、ひずみは公称ひずみとする。

(エ) 応力-ひずみ曲線から、初期弾性率とタフネスを求めることができる。初期弾性率とタフネスの求め方を、応力-ひずみ曲線を用いて、それぞれ簡潔に説明せよ。

(オ) 1本の poly(ethylene terephthalate) (PET) 繊維について、一定速度で引張試験をおこなった。

PET 繊維の破断時の荷重は 50 mN、伸びは 5.0 mm であった。PET 繊維の初期長(初期のチャック間距離)が 20.0 mm、初期断面積が  $80 \mu\text{m}^2$  であるとき、破断応力および破断ひずみを求めよ。ただし、破断応力の単位を Pa とし、計算過程も示せ。

(カ) PET の未延伸繊維と延伸繊維について、破断に至るまでの応力-ひずみ曲線の概略を、それぞれ描け。このとき、各繊維の応力-ひずみ曲線において、初期弾性率、破断応力、破断ひずみの大小関係、および降伏挙動の違いがわかるように描け。

ただし、引張試験は室温で実施したものとする。



## － 専門基礎科目 V －

問5 高分子材料に関する次の問(a)～(g)に答えよ。

(a) 高分子の完全結晶の融点（平衡融点）を  $T_m^0$ 、融液と結晶のエントロピー差を  $\Delta H$ 、融液と結晶のエントロピー差を  $\Delta S$  とする。 $T_m^0$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  の間に成立する関係式を示せ。

(b)  $T_m^0$  を上昇させるためには、どのように高分子を分子設計するのが効果的であると考えられるか、(a) の関係式と関連付けて、 $\Delta H$  と  $\Delta S$  のそれぞれの観点から述べよ。

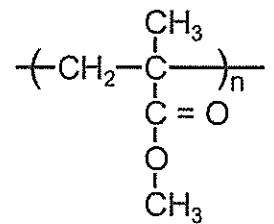
(c) 実際に観測される高分子結晶の融点  $T_m$  は、平衡融点  $T_m^0$  と異なることが多い。その理由を、高分子結晶の形態の観点から、簡潔に述べよ。

(d) 立体規則性が分かるように isotactic polypropylene の化学構造を記せ。

(e) isotactic polypropylene は  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$  触媒を用いて合成することができる。 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3$  触媒は発見者の名称から、通常、何と呼ばれるか答えよ。

(f) isoprene ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) は共役二重結合を持つ。重合時の付加の形式を考慮すると、単一のモノマーユニットからなる polyisoprene は、4 種類が考えられる。これらの 4 種類の polyisoprene の構造を、右の記入例にならい、解答欄の (ア)～(エ) にそれぞれ記せ (順不同)。なお、幾何異性体を含む場合は、その構造の違いが分かるように記せ。

構造の記入例



(g) (f) で解答したポリマー (ア)～(エ) のうち、天然ゴム (生ゴム) と同じ化学構造を持つポリマーはどれか。適切なポリマーを 1 つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

令和4年度（令和4年4月入学）  
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）  
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻  
一般入試第1期学力検査 入学試験問題

— 専門基礎科目VI —

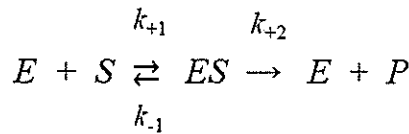
1. 問題冊子は、表紙を含めて6枚である。  
解答用紙3枚、下書き（計算）用紙1枚が配られているか、試験開始後に確認すること。
2. 解答用紙全てに受験番号を必ず記入すること。（受験番号が記入されていない解答は採点しない。）また、解答用紙は、白紙解答であっても全て提出すること。
3. 解答用紙全てについて、志望専攻を○で囲むこと。
4. 各解答用紙には、解答枠内の左上に指定された問題番号についての解答を記入すること。  
（誤った問題番号の解答は採点しない。）
5. 解答には、問題ごとに解答用紙を1枚使用すること。（1枚の解答用紙に複数の問題を解答したものは採点しない。）
6. 計算機と定規を貸与する。計算機と定規は、試験終了後に回収する。
7. 解答用紙は試験終了後に回収する。問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

問1 以下の文章を読み、設問(a)~(d)に答えよ。

生物の細胞内では多くの生化学反応が進行しており、それらを総合したものが代謝である。代謝を効率よく進行させるための (ア) 触媒が酵素であり、酵素は生命現象を支えている。

酵素反応の機構について研究し、基質Sと酵素Eが酵素基質複合体ESを形成し、その複合体が分解して生産物Pが生成し、同時に酵素は再生し再び反応に利用される、とした Michaelis と Menten (1913 年)の考え方は酵素反応速度論の原点になっている。

その反応形式は、以下の通りである。



$k_{+1}$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_{+2}$ : 反応速度定数

(イ) Michaelis と Menten は、この反応において基質Sと酵素Eが酵素基質複合体ESをつくる過程、 $E + S \rightleftharpoons ES$  が迅速に平衡に達すると仮定した。しかしこの仮定は  $ES \rightarrow E + P$  の反応速度が極めて小さいときにしか成立しない。

Briggs と Haldane (1925 年) はこの考え方に修正を加え、(ウ) 基質Sは酵素Eに比べ大過剰 ( $[S] \gg [E]$ )であるから、 $ES$ が分解してもすぐ過剰なSによりESが直ちに形成され、 $ES \rightleftharpoons$ 一定 (定常状態) となると仮定し、より一般的な反応速度式を提案した。

- (a) 下線部 (ア) に関し、化学反応における無機触媒と生体反応における酵素を比較して、その機能や性質において共通する点と異なる点を、それぞれひとつずつ挙げ簡単に説明せよ。
- (b) 下線部 (ウ) の仮定に基づいて、反応速度Vと基質濃度[S]との関係を表わす酵素反応速度式を導出せよ。導出過程を明記すること。ただし基質S、酵素E、酵素基質複合体ES、生産物Pの濃度をそれぞれ、 $[S]$ ,  $[E]$ ,  $[ES]$ ,  $[P]$  とし初期酵素濃度は  $[E_0]$  とする。またこの仮定により導かれる Michaelis 定数は  $K_M$  で表し、 $k_{+2}[E_0] = V_M$  とする。
- (c) 下線部 (イ) の仮定の下において導かれる酵素反応の平衡定数を  $K_s$  としたとき、下線部 (ウ) の仮定に基づく Michaelis 定数  $K_M$  と  $K_s$  の関係を式で示せ。
- (d) グルコアミラーゼによるマルトースの加水分解反応において、加水分解の初速度Vとマルトース濃度[S]の関係を調べたところ以下の通りとなった。下記の間(1)および(2)に答えよ。

[S] [mol/m <sup>3</sup> ]	5.0	8.0	10.0	16.0	30.0	50.0
V [mol/m <sup>3</sup> ·min]	0.15	0.21	0.23	0.29	0.36	0.41

- (1) 加水分解の初速度Vとマルトース濃度[S]の関係を、縦軸、横軸の単位と目盛りを明記して解答用紙のグラフにプロットし、 $K_M$ 、 $V_M$ をグラフ上に示せ。
- (2) この反応が(b)の式に従うとき、解答用紙のグラフを用いて逆数プロット法により  $K_M$ 、 $V_M$ を求めよ。有効数字2桁とし、計算過程も示すこと。ただし最小二乗法は用いなくてよい。グラフには縦軸、横軸の単位と目盛りを明記すること。

問2 以下の文章を読み、設問 (a) ~ (h) の問いに答えよ。

リボヌクレアーゼAは124残基からなる一本鎖ポリペプチドで、8個のシステイン残基を持ち、(ア)4つのジスルフィド結合を分子内にもつ。図1に示すような構造を有し、3本の $\alpha$ ヘリックスと、それぞれ4本と3本の $\beta$ ストランドからなる(イ)2個の $\beta$ シートを持っている。リボヌクレアーゼAは、活性部位の(ウ)2つのヒスチジン His12 と His119によって触媒作用し、反応中間体は近辺にある3つのリシン Lys7、Lys41、Lys66によって安定化される。

C. B. Anfinsen (1916-1995、米) は、リボヌクレアーゼAを用いて次のような実験を行った。リボヌクレアーゼAを(エ)8 mol/L尿素と2-メルカプトエタノールで処理すると、酵素活性が失われた。次に、尿素と2-メルカプトエタノールが入ったリボヌクレアーゼA溶液から、透析により尿素と2-メルカプトエタノールを除去し、pH8で溶液を酸素にさらすと、酵素活性がほぼ完全に回復した。

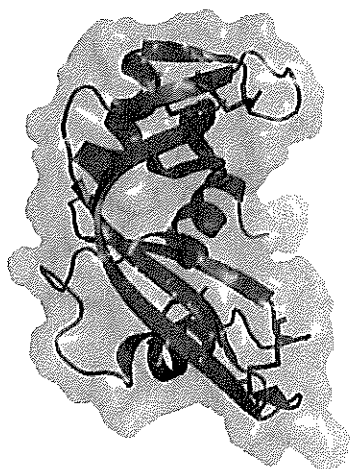
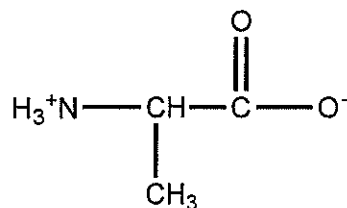


図1. リボヌクレアーゼAの構造  
(PDBid: 5rsa)  
立体構造はPymolで作図し、  
二次構造をリボン図で表している。



アラニン:A

図2. アミノ酸の記述例

- (a) リボヌクレアーゼAは一般にどのような機能を持つ酵素であるか答えよ。
- (b) 下線部(ア)に関して、8個のシステイン残基が4つのジスルフィド結合を形成するとき、理論上何通りのジスルフィド結合の組み合わせがあるか答えよ。
- (c) 下線部(イ)に関して、タンパク質の二次構造である $\beta$ シート構造には、平行 $\beta$ シート構造と逆平行 $\beta$ シート構造の二種類が存在する。それぞれの $\beta$ シート構造の水素結合を含む模式図を描くとともに、どちらの $\beta$ シート構造がより安定かを説明せよ。ただし側鎖はR、水素結合は破線で示すこと。

- (d) タンパク質の立体構造形成に影響を与える水素結合以外の非共有結合性の相互作用を二つあげ、それぞれについて説明せよ。
- (e) 下線部(ウ)に関して、ヒスチジンとリシンの中性条件下での化学構造式を図2の例にならってかけ。またそれぞれの1文字表記をかけ。
- (f) タンパク質の立体構造形成を助けるタンパク質はなんと呼ばれているか答えよ。
- (g) 下線部(エ)に関して、以下の問い(1)と(2)に答えよ。
- (1) 8mol/L 尿素の役割は何であるか答えよ。
  - (2) 2-メルカプトエタノールの役割は何であるか答えよ。
- (h) Anfinsen の実験からどのようなことがわかるか説明せよ。

問3 以下の文章を読み、設問(a)～(d)に答えよ。

1958年、Francis Crickは、生物のもつ遺伝情報が(ア)DNA、RNA、タンパク質の順に伝達されるという基本原理、すなわち分子生物学のセントラルドグマを提唱した。下図に示すセントラルドグマの図式において、生物が自身のDNAのコピーを作る過程を(イ)複製(replication)、DNAの配列情報をもとにしてRNAが合成される過程を(ウ)転写(transcription)、RNAの配列情報をもとにしてタンパク質が合成される過程を(エ)翻訳(translation)という。

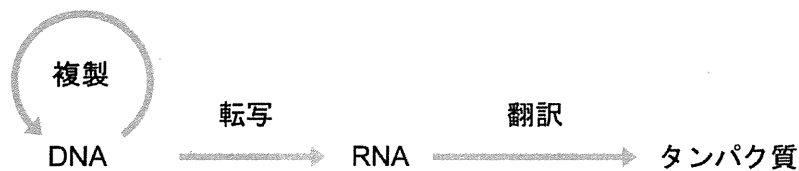


図1. 分子生物学のセントラルドグマ

(a) 下線部(ア)について以下の問いに答えよ。

(1) DNAとRNAの化学構造の違いを2つ示せ。

(2) アルカリ条件下において、RNAはDNAと比較して切断されやすい。その理由を反応機構から説明せよ。説明に図を用いてもよい。

(b) 下線部(イ)について以下の問いに答えよ。

(1) DNAポリメラーゼは、DNA伸長の際にRNAプライマーを必要とするためDNA二重鎖の末端を完全に複製することができない。鑄型鎖DNAの5'末端または3'末端のどちらに複製されない領域が生じるか答えよ。

(2) 正常細胞の場合、DNA末端部が複製できないことにより細胞分裂時にDNAが短縮されていくが、多くのがん細胞ではDNA末端部に作用する特殊な酵素をもつためDNAが短縮化しない。がん細胞に特異的に発現する当該酵素の名前を答えよ。また、その酵素がDNAに対してどのように作用するか説明せよ。

(c) 下線部(ウ)について以下の問いに答えよ。

(1) 真核細胞のmRNA前駆体は3段階のプロセッシングを受けることで、成熟mRNAとなる。3段階のプロセッシング過程の名称を答えよ。

(2) ヒトの場合、約21,000個の構造遺伝子から100,000個以上のタンパク質が作られる。構造遺伝子の個数以上にタンパク質が作られる理由をプロセッシングの機構をもとに説明せよ。

(d) 下線部 (エ) について、図 2 および表 1 を参照して以下の問いに答えよ。

(1) 図 2 にアセトアルデヒドデヒドロゲナーゼ 2 (ALDH2) 第 12 エキシソンのセンス配列を示す。図 2 (i) および (ii) に示す配列中に生じた一塩基の置換 (一塩基多型) により、野生型 ALDH2 と変異型 ALDH2 でアミノ酸配列が異なる。図 2 (i)、(ii) の配列において、下線部のコドンがコードするアミノ酸を、野生型 ALDH2 ならびに変異型 ALDH2 それぞれについて 3 文字表記で答えよ。

(2) 上記の一塩基多型は PCR の増幅効率の差を利用して判別することができる。その際の PCR に用いる Forward primer の配列を 5' caaattacaggggtcaactgct 3' としたとき、用いる Reverse primer の配列を設計しなさい。ただし、Reverse primer の鎖長は 22 量体とし、DNA 配列の 5' 末端、3' 末端を明示すること。

(i) 野生型 ALDH2 : 5' - caaattacag ggtcaactgc tatgatgtgt ttggagccca  
gtcacccttt ggtggctaca agatgtcggg gaggggccgg gagttgggcg agtacgggct  
gcaggcatac actgaagtga aaactgtgag tgttg -3'

(ii) 変異型 ALDH2 : 5' - caaattacag ggtcaactgc tatgatgtgt ttggagccca  
gtcacccttt ggtggctaca agatgtcggg gaggggccgg gagttgggcg agtacgggct  
gcaggcatac actaaagtga aaactgtgag tgttg -3'

図 2. ALDH2 の第 12 エキシソンの塩基配列 (NCBI, No. M20455)

一塩基多型に該当する塩基を太字、また一塩基多型を含むコドンを下線で示す。

表 1. 標準遺伝暗号

UUU Phe	UCU Ser	UAU Tyr	UGU Cys
UUC Phe	UCC Ser	UAC Tyr	UGC Cys
UUA Leu	UCA Ser	UAA 終止	UGA 終止
UUG Leu	UCG Ser	UAG 終止	UGG Trp
CUU Leu	CCU Pro	CAU His	CGU Arg
CUC Leu	CCC Pro	CAC His	CGC Arg
CUA Leu	CCA Pro	CAA Gln	CGA Arg
CUG Leu	CCG Pro	CAG Gln	CGG Arg
AUU Ile	ACU Thr	AAU Asn	AGU Ser
AUC Ile	ACC Thr	AAC Asn	AGC Ser
AUA Ile	ACA Thr	AAA Lys	AGA Arg
AUG Met	ACG Thr	AAG Lys	AGG Arg
GUU Val	GCU Ala	GAU Asp	GGU Gly
GUC Val	GCC Ala	GAC Asp	GGC Gly
GUA Val	GCA Ala	GAA Glu	GGA Gly
GUG Val	GCG Ala	GAG Glu	GGG Gly

(以 上)