

整理番号
4

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

問題用紙 \_\_\_\_\_ 専門科目 \_\_\_\_\_

応用化学専攻

12 枚のうち 1
-----------

受験番号	MC-
------	-----

### 注意事項（試験開始前に必ず読むこと）

- ・ 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
- ・ 以下の 

1
---

 ~ 

6
---

 の全ての問いに答えるとともに、

7
---

 ~ 

10
----

 の 4 問から 2 問を選択して答えなさい。なお、問題番号に対応する解答用紙を用い、選択しなかった問題の解答用紙全体に大きく×を付すこと。解答の指示を守らない場合には、本科目の採点を行わない場合がある。

12枚のうち2

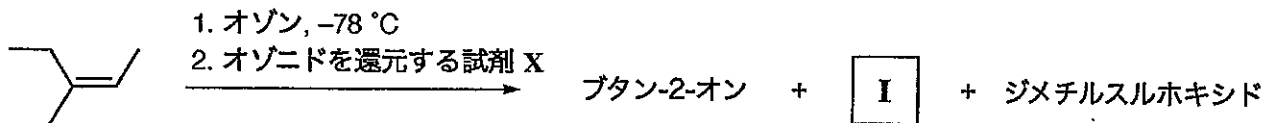
受験番号

MC-

1

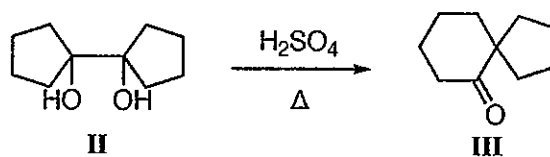
次の[1]～[3]の間に答えなさい。

[1] 次に示すアルケンのオゾン分解について、以下の(1)～(4)の間に答えなさい。



- (1) 本反応により生成するもう一つのカルボニル化合物 **I** を構造式で書きなさい。
- (2) この反応は、①モルオゾニド（一次オゾニド）の生成、②モルオゾニドからオゾニドへの転位、③オゾニドの還元、の三段階に分けて考えることができる。段階②で生成するオゾニドを構造式で書きなさい。なお、立体化学は考慮しなくてよい。
- (3) オゾニドを還元する試剤 **X** を構造式で書きなさい。
- (4) 出発物質のアルケンにボラン ( $\text{BH}_3$ ) を付加し、次いで塩基性条件下で過酸化水素水を作用させた場合に得られる、炭素を含む主生成物を構造式で書きなさい。なお、主生成物がラセミ体として得られる場合には全ての鏡像異性体を書きなさい。また、不斉炭素原子をもつ化合物が生成する場合、立体構造がわかるように書きなさい。

[2] 次の式に示すようにジオール **II** を硫酸で処理すると、カルボカチオン中間体の転位反応を経由してケトン **III** が生成する。以下の(1)および(2)の間に答えなさい。



- (1) ジオール **II** からケトン **III** に至る反応機構を、電子の移動を示す曲がった矢印を用いて示しなさい。
- (2) ジオール **II** の代わりに、シクロヘキサン構造を持つジオール **IV** (ジオール **II** の構造異性体) を用いても同様の反応機構でケトン **III** が生成する。ジオール **IV** を構造式で描きなさい。なお、立体化学は考慮しなくてよい。

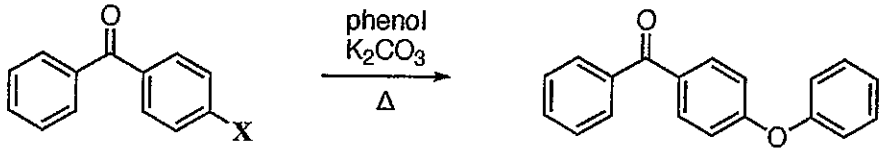
[3] [18]アヌレン (シクロオクタデカ-1,3,5,7,9,11,13,15,17-ノナエン) は歪みのほとんどない単環式の芳香族化合物である。[18]アヌレンの  $^1\text{H NMR}$  スペクトル中に二つのシグナルがあり、それぞれの化学シフト値は  $9.25\text{ ppm}$  および  $-2.88\text{ ppm}$  であった。このようなスペクトルを与える[18]アヌレンを立体化学がわかるように構造式で書きなさい。また、 $^1\text{H NMR}$  測定において、外部磁場よりも大きな有効磁場を受けるプロトンはどれか、その構造式中の水素を丸で囲んで明示しなさい。

12 枚のうち 3

受験番号 MC-

2 次の[1] ~ [3] の間に答えなさい。

[1] 次に示す芳香族求核置換反応において、最もベンゾフェノンの反応性を高くする置換基 X はどれか、□内の候補から選んで答えなさい。

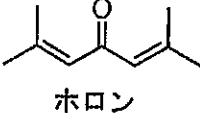


X の候補 : F, Cl, Br, I, *tert*-Bu (*tert* = tertiary)

[2] アセトンの変換反応について、以下の (1) ~ (3) の間に答えなさい。

(1) 酸触媒存在下、アセトンにフェノール(過剰量)を作用させた際の主生成物を構造式で書きなさい。

(2) 酸性条件下、アセトンはアルドール付加、続く脱水により、ホロン(右図)を生成する。ホロンの前駆体となるアセトン三分子から構成されるアルドール付加体を構造式で書きなさい。



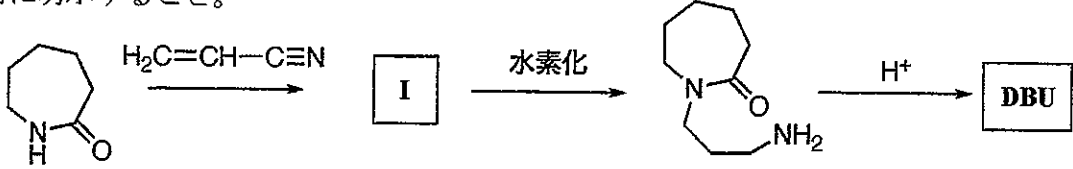
(3) 塩基性条件下では、アセトンはホロン以外にもアセトン三分子が反応した化合物を生成する。まず、二分子のアセトンがアルドール付加して脱水するとメシチルオキシドとなる。そこにエノラート化したアセトンが Michael 付加し、次いで分子内でのアルドール付加、続く脱水によりイソホロンとなる。メシチルオキシドおよびイソホロンを構造式で書きなさい。

[3] 複素環化合物に関する以下の (1) および (2) の間に答えなさい。

(1) イミダゾール (分子式  $C_3H_4N_2$ ) は五員環構造の芳香族化合物で、共役酸の  $pK_a$  値は 6.8 である。生理的 pH (7.4) の水溶液中で存在する共役酸の量は中性のイミダゾール分子に対しておおよそどの程度になるか計算し、以下の□から最も妥当なものを選び、記号 a~d で答えなさい。また、イミダゾールの共役酸を構造式で書きなさい。

a. 0.6 倍    b. 1.67 倍    c. 4 倍    d. 0.25 倍

(2) 有機塩基の一つである 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) は、二環式アミジンである [アミジン:  $R-C(=NR^1)-NR^2R^3$  の構造をもつ化合物]。下式に示す DBU の工業的製造方法は、 $\epsilon$ -カプロラクタムの「シアノエチル化」、その生成物 I の「水素化」、続く酸性条件下での「脱水」、の三段階の反応で構成されている。一段階目の生成物 I を構造式で書きなさい。また、三段階目の反応の原料である *N*-(3-アミノプロピル)- $\epsilon$ -カプロラクタムから DBU に至る反応機構を、電子の移動を示す曲がった矢印を用いて説明しなさい。DBU の構造は枠内に明示すること。



12枚のうち4

受験番号 MC-

3

14族元素に関する次の文章を読み、〔1〕～〔5〕の間に答えなさい。なお、必要に応じて、ケイ素の標準原子化エンタルピー  $\Delta_{\text{atom}}H^\ominus(\text{Si}, \text{s}) = 439 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、及び下表の平均結合エンタルピーの数値を利用しなさい。なお、〔5〕については考え方と計算過程も示しなさい。

14族に属する安定な元素は、周期表で上から順に炭素、ケイ素、〔ア〕、スズ、〔イ〕であるが、同じ族でもその性質の理解は必ずしも容易ではない。例えば、電気陰性度は同じ族では高周期になるほど〔あ〕なるのが一般的であるが、特に14族においては、第3、第5周期で2以下であるのに対し、他の周期では2以上となるの交番現象を示す。

金属性の違いに着目すると、スズと〔イ〕は金属、炭素は〔い〕、それ以外の元素は〔う〕とする分類が一般的である。ただし、金属である灰色スズを冷却すると、ケイ素と同様の〔ウ〕型構造を有し、脆く砕けやすい白色スズに相転移するなど、金属性の違いは必ずしも明確ではない。14族元素は化合物中で+4の酸化状態をとることが多いが、〔イ〕に関しては〔え〕効果のため最も一般的な酸化状態は+2である。

炭素については、炭化水素だけでも低分子から高分子に至る多種多様な炭素骨格を持つ化合物が知られている。一方、①最も単純なケイ素の水素化物である〔エ〕は空気中で発火し、ケイ素鎖が長くなると安定性はさらに低下する。また、炭素の燃焼により容易に得られる二酸化炭素は安定な分子であるのに対し、②二酸化ケイ素（シリカ）は酸素を介した結合によりネットワーク構造を形成している固体であり、③特殊な例を除き二酸化炭素と同様の構造を持つ二酸化ケイ素分子は得られない。

表 平均結合エンタルピー  $B/\text{kJ mol}^{-1}$ , 298 K)

C-C	348	Si-Si	226
C=C	612	Si-H	318
C≡C	837	Si-O	466
C-H	412	Si=O	642
C-O	360	O=O	497
C=O	743	O-H	463

- 〔1〕 空欄〔ア〕～〔エ〕に当てはまる最も適切な元素名もしくは化合物名を答えなさい。
- 〔2〕 空欄〔あ〕～〔え〕に当てはまる最も適切な語句を答えなさい。
- 〔3〕 14族元素の電気陰性度において、下線部①の交番現象がみられる理由を100～170字程度で説明しなさい。
- 〔4〕 下線部②の理由を70～120字程度で説明しなさい。
- 〔5〕 (1) 下線部③に関し、二酸化ケイ素の標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\ominus(\text{SiO}_2, \text{s})$  を計算しなさい。  
(2) 下線部④に関し、二酸化炭素と同様の分子構造を持つ仮想的な二酸化ケイ素分子を想定して、その標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\ominus(\text{SiO}_2, \text{g})$  を計算しなさい。

12 枚のうち 5

受験番号 MC-

4

以下の問 [1] ~ [2] にすべて答えなさい。ただし、[2] において、水と有機溶媒は相互に溶解せず、水と有機溶媒の体積は分離操作の前後で変化しないものとする。

- [1] 平衡反応  $A+B \rightleftharpoons C+D$  (A、B : 原料、C、D : 生成物) を考える。0.40 mol の A を含む 0.10 L の水溶液と、1.60 mol の B を含む 0.40 L の水溶液を混合して、反応を開始した。平衡定数が (1) 0.50 および (2)  $3.4 \times 10^{13}$  の場合について、反応平衡時における A、B、C、D の濃度をそれぞれ求めなさい。

- [2] (1) 以下の文章を読んで、空欄  ~  に当てはまる適切な文字式を答えなさい ( は  $A_{1,org}$ 、 $A_{1,aq}$ 、 $V_{org}$ 、 $V_{aq}$ 、 は  $D_A$ 、 $V_{aq}$ 、 $V_{org}$ 、 は  $D_A$ 、 $V_{aq}$ 、 $V_{org}$ 、 $n$  を用いて表しなさい)。

水中で解離しない化合物 A が濃度  $C_0$  で水 (体積:  $V_{aq}$ ) に溶解している。この水溶液と有機溶媒 (体積:  $V_{org}$ ) を十分に振とうし、抽出分離操作を行った。水相に残る化合物の物質量を  $A_{1,aq}$  としたとき、分配平衡時の水中の化合物 A の濃度 ( $C_{1,aq}$ ) は  $C_{1,aq} = \text{ア}$ 、有機溶媒に抽出された化合物 A の物質量 ( $A_{1,org}$ ) は  $A_{1,org} = \text{イ}$  となる。分配平衡時の二相間 (=有機溶媒相/水相) の分配比を  $D_A$  とすると  $D_A = \text{ウ}$  となり、この抽出分離操作の後に水相に残る化合物 A の濃度 ( $C_{1,aq}$ ) は  $C_{1,aq} = \text{エ} \times C_0$  と表すことができる。抽出分離操作を何回行っても化合物 A の分配比は変化しないとき、同様の抽出分離操作を合計  $n$  回行った後に水相に残る化合物 A の濃度 ( $C_{n,aq}$ ) は  $C_{n,aq} = \text{オ} \times C_0$  となる。

- (2) 水中で解離する化合物 XH が水に溶解し、 $XH_2^+ \rightleftharpoons XH + H^+$  (解離定数:  $K_{a1}$ )、 $XH \rightleftharpoons X^- + H^+$  (解離定数:  $K_{a2}$ ) という平衡状態にある。この水溶液と有機溶媒を十分に振とうし、抽出分離操作を行った。二相間 (=有機溶媒相/水相) の XH の分配係数が  $P_{HX}$  であるとき、分配平衡時の二相間 (=有機溶媒相/水相) の分配比  $D_{HX}$  と  $[H^+]$  の関係式を求めなさい。また、pH7~9 において分配比と分配係数が等しくなるとき、 $K_{a1}$  および  $K_{a2}$  がそれぞれ満たすべき条件を示しなさい。ただし、実数  $a$ 、 $b$  について  $100a < b$  が成り立つ場合、 $a/b$  は 0 とみなせるものとする。

12枚のうち6

受験番号 MC-

5

次の文章を読み、以下の問に答えなさい。

実在気体に対する近似的な状態方程式として、以下のファンデルワールス方程式がある。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$p$ は圧力、 $T$ は温度、 $V_m$ はモル体積、 $R$ は気体定数である。 $a$ と $b$ は気体ごとに固有のファンデルワールスパラメーターである。必要なら、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  としなさい。解答の導出過程の記述は不要である。

- [1] 臨界温度 $T_c$ 以上では、ファンデルワールス方程式で得られる等温線と実験によって得られる等温線はよく一致する。臨界温度 $T_c$ を、ファンデルワールスパラメーター $a$ および $b$ を用いて表しなさい。
- [2] 酸素のファンデルワールスパラメーターは  $a = 0.138 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ 、 $b = 3.19 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  である。酸素がファンデルワールス方程式に従うとしたとき、加圧によって液体の酸素が得られる上限温度を求めなさい。
- [3] 温度  $160 \text{ K}$ 、モル体積  $8.00 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  における酸素の圧力を、完全気体の状態方程式およびファンデルワールス方程式のそれぞれで有効数字2桁で求めなさい。ファンデルワールスパラメーターは [2] と同じ値を使用しなさい。
- [4] [3] において、完全気体の状態方程式とファンデルワールス方程式それぞれで算出された圧力の大小関係から、完全気体では無視されている実在気体のどのような特徴が大小関係に大きく影響しているかを答えなさい。

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

問題用紙

専門科目

応用化学専攻

12 枚のうち 7

受験番号 MC-

6

質量 $m$ の粒子が、ポテンシャルエネルギー $0$ の $xy$ 平面内を一定の半径 $r$ で周回するときの量子化について、以下の問に答えなさい。なお、プランク定数 $h$ ではなく、換算プランク定数 $\hbar$  ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ) を用いなさい。解答の導出過程の記述は不要である。

[1] 極座標形式 ( $x = r \cos \phi$ ,  $y = r \sin \phi$ ,  $0 \leq r < \infty$ ,  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ) でハミルトニアン $\hat{H}$ を表しなさい。必要なら以下の公式

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

を用いなさい。

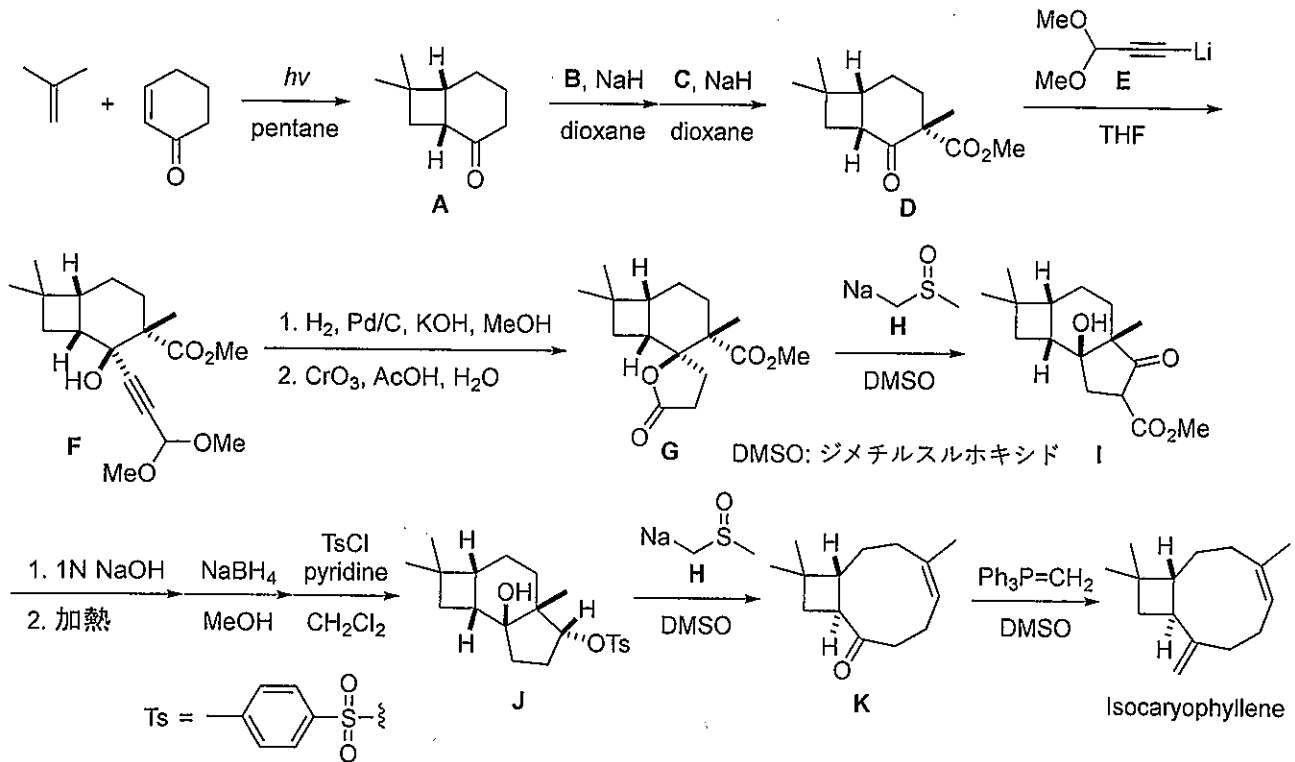
[2] シュレーディンガー方程式を解き、波動関数 $\psi$ を求めなさい。 $\psi$ の規格化定数は $N$ とし、 $\frac{2mr^2E}{\hbar^2} = m_l^2$ と置き換えなさい。なお、 $E$ は粒子のエネルギーである。

[3]  $\psi$ の周期的境界条件から、 $m_l$ に許される値を求めなさい。

[4] ベンゼンの $\pi$ 電子を、半径 139 pmの炭素原子の環を周回する粒子と見なし、 $\pi$ 電子の励起に必要な最低エネルギーを有効数字2桁で求めなさい。換算プランク定数は $\hbar = 1.05 \times 10^{-34}$  J s, 電子質量は  $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$  kg としなさい。

7

以下に Isocaryophyllene の合成経路を示している。これに関連する以下の [1] ~ [5] の間に答えなさい。



- [1] 化合物 **A** を得る反応に光が必要な理由を、2 分子のエチレンからシクロブタンを生成する反応を例に、分子軌道の対称性、HOMO (最高被占分子軌道) および LUMO (最低空分子軌道) の観点から簡潔に説明せよ。
- [2] 化合物 **A** を **D** へと効率よく変換するための適切な試薬 **B** および試薬 **C** をそれぞれ構造式で答えよ。
- [3] 化合物 **E** はアルキン末端の水素をブチルリチウムで引き抜くことで得られる。アルキン末端の水素の酸性度がアルカンの水素と比較して高い理由を答えよ。
- [4] 化合物 **G** から **I** への反応機構を電子の移動を示す曲がった矢印を用いて示せ。反応後の塩酸による後処理については省略してもよい。なお、DMSO に NaH を作用させて得られる化合物 **H** は、塩基として機能する。解答の際、反応に無関係な部位は、省略してもよい。
- [5] Isocaryophyllene の立体異性体である Caryophyllene は、三置換アルケン部位の立体化学のみが異なる。化合物 **J** に替えて化合物 **L** を用いてその後の 2 工程の変換を同様に行ったところ、Caryophyllene が得られた。化合物 **I** から合成できる化合物 **L** の構造を示せ。

12枚のうち9

受験番号 MC-

8

ペロブスカイト型酸化物に関する次の文章を読み、〔1〕～〔4〕の間に答えなさい。  
計算問題については考え方と計算過程も示し、必要に応じて次の数値を使用しなさい。

アボガドロ数/mol<sup>-1</sup>  $6.02 \times 10^{23}$  原子量 O: 16.00, Ti: 47.87, Ba: 137.3

イオン半径/nm O<sup>2-</sup>: 0.140, Ti<sup>4+</sup>: 0.061, Ca<sup>2+</sup>: 0.134, Sr<sup>2+</sup>: 0.144, Ba<sup>2+</sup>: 0.161

A, B 2つの陽イオンを含むペロブスカイト型酸化物は、陽イオンに応じて様々な有用な物性を示すことが知られている。チタン酸バリウムは 393 K 以上では、右図に示す①立方晶ペロブスカイト型構造をとる。②立方晶ペロブスカイト型構造の安定性は主に構成イオンのイオン半径のバランスに依存する。③立方晶チタン酸バリウムは、その高い対称性から常誘電性しか示さない。一方、室温付近では格子定数がわずかに変化した正方晶が安定となり、局所的なイオンの変位による誘電分極が生じて強誘電体となる。強誘電体は圧電性や焦電性も示すため、多彩な応用例が知られている。

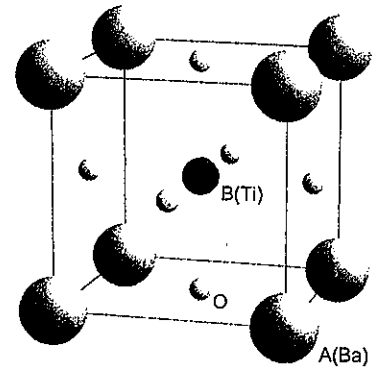


図 立方晶チタン酸バリウムの結晶構造

- 〔1〕下線部①に関して、立方晶チタン酸バリウムにおける Ti 及び Ba の配位数をそれぞれ答えなさい。
- 〔2〕立方晶チタン酸バリウムの密度を計算しなさい。ただし、格子定数  $a = 0.400 \text{ nm}$  としなさい。
- 〔3〕(1)下線部②に関連して、立方晶ペロブスカイト型構造において、陽イオンと陰イオンが理想的に接している構造を仮定し、A, B, O 各イオンのイオン半径を  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $r_O$  とするとき、これらの中に成り立つ関係式を導きなさい。
- (2) B が Ti のとき、(1)の条件を満たす  $r_A$  の値を求めなさい。
- 〔4〕各構成イオンのイオン半径が〔3〕の関係から大きくずれる場合には安定なペロブスカイト型構造をとれないが、ずれが小さい場合には、ペロブスカイト型構造を保持しながらも低い対称性の結晶構造が安定になる傾向がある。チタン酸ストロンチウムは下線部③のチタン酸バリウムとは室温付近で異なった誘電特性を示すことが知られている。両者の誘電特性がどのように異なるのか、及びその理由を 100～200 字程度で説明しなさい。

12 枚のうち 10

受験番号 MC-

9

以下の問〔1〕～〔4〕に答えなさい。

〔1〕 室温付近における、単原子あるいは分子からなる完全気体のモル定容熱容量  $C_{V,m}$  とモル定圧熱容量  $C_{p,m}$  について考える。室温付近では原子間振動エネルギーの  $C_{V,m}$  と  $C_{p,m}$  への寄与は無視できる。相互作用のない原子および分子集団はエネルギー等分配則より、絶対温度  $T$  において運動モード 1 個あたりに平均して  $\frac{kT}{2}$  のエネルギーを持つ。ここで  $k$  はボルツマン定数である。気体分子の並進運動と回転運動の自由度を考慮して、以下の気体の  $C_{V,m}$  と  $C_{p,m}$  を気体定数  $R$  を用いて表しなさい。

- (1) アルゴン
- (2) 窒素
- (3) メタン

〔2〕 内部エネルギー変化を  $\Delta U$ 、エンタルピー変化を  $\Delta H$ 、化学反応の際に系に熱として輸送されたエネルギーを  $q$ 、系になされた仕事を  $w$  とする。系が熱の形で外界からエネルギーをもらおうと  $q > 0$ 、エネルギーを失うと  $q < 0$  となる。ただし、この化学反応の際には気体の膨張、収縮以外の仕事は起こらないとする。以下の問に答えなさい。

- (1)  $\Delta U$ 、 $q$ 、 $w$  を用いて熱力学第一法則を示しなさい。
- (2) 一定の体積に保たれた系で化学反応が起こる際に、系の反応前後での内部エネルギーの無限小変化  $dU$  と系に熱として輸送されたエネルギーの無限小変化  $dq$  が等しいことを (1) で求めた式を用いて示しなさい。
- (3) 一定の圧力に保たれた系で化学反応が起こる際に、系の反応前後でのエンタルピーの無限小変化  $dH$  と系に熱として輸送されたエネルギーの無限小変化  $dq$  が等しいことを示しなさい。

〔3〕 2 つの完全気体 A および B が存在している。この 2 つの気体の混合について考える。別の容器に入った気体 A の物質量を  $n_A$ 、気体 B の物質量を  $n_B$  とする。また全物質量を  $n$  ( $n = n_A + n_B$ ) とする。以下の問に答えなさい。

- (1) 完全気体 A および B は温度  $T$ 、圧力  $p$  にあるとする。気体 A の標準化学ポテンシャルを  $\mu_A^\circ$ 、気体 B の標準化学ポテンシャルを  $\mu_B^\circ$  とする。化学ポテンシャルの基準の圧力を 1 bar とし、気体 A と気体 B の混合前の全系のギブズエネルギー  $G_i$  を求めなさい。

12 枚のうち 11

受験番号 MC-

9

問題 9 の続き

- (2) 気体 A と気体 B を混合した。混合後の気体 A の分圧を  $p_A$ 、気体 B の分圧を  $p_B$  であるとする。ただし、 $p_A + p_B = p$  である。混合後の全ギブズエネルギー  $G_f$  を求めなさい。
- (3) (1) および (2) の結果より、混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G$  を求めなさい。
- (4) 成分  $i$  のモル分率を  $\chi_i$  とする。 $n_i$  を  $\chi_i n$  で置き換え、ドルトンの法則を用いて、 $\Delta_{\text{mix}}G$  をモル分率  $\chi_i$  の関数として表しなさい。また、 $\Delta_{\text{mix}}G$  は正であるか、負であるか、その理由と共に説明しなさい。
- (5) (4) の結果から、完全気体はあらゆる組成で自発的に混合するかしらないか、その理由と共に答えなさい。

[4] 2 つの相である  $\alpha$  相と  $\beta$  相が温度  $T$ 、圧力  $p$  で平衡である時、2 つの相の化学ポテンシャル  $\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$  は等しい。縦軸を圧力、横軸を温度にとった相図を考え、その境界線の傾き  $dp/dT$  について考察する。ある相境界線の点を相境界線上の別の点に移動しても、両相は引き続き平衡状態を維持する。したがって、両相の化学ポテンシャル変化  $d\mu_\alpha$  と  $d\mu_\beta$  は等しい。 $V$  を体積、 $S$  をエントロピーとすると、ギブズエネルギー変化  $dG$  は  $dG = Vdp - SdT$  で与えられる。このとき、以下の間に答えなさい。

- (1) 相境界での圧力の無限小変化を  $dp$ 、温度の無限小変化を  $dT$  とする。 $\alpha$  相と  $\beta$  相のモル体積を  $V_\alpha$ 、 $V_\beta$ 、モルエントロピーを  $S_\alpha$ 、 $S_\beta$  とする。これらの変数を用いて Clapeyron の関係式を導きなさい。
- (2) 融点において、Clapeyron の関係式からエントロピーを消去し、融解エンタルピー  $\Delta H_{\text{fus}}$ 、融点における固体と液体のモル体積の差  $\Delta V_{\text{fus}}$  を用いて  $dp/dT$  を表しなさい。
- (3) 氷は融解によって体積が減少する極めて珍しい性質を有している。水深 1000 m すなわち 101 bar の圧力下での氷の融点を求めなさい。ただし、1.00 bar の圧力下での氷のモル体積は  $1.959 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ 、水のモル体積は  $1.802 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{mol}^{-1}$ 、氷の融点は 273.15 K、氷の融解熱は  $+6.008 \text{ kJmol}^{-1}$  として計算しなさい。また、氷と水の密度および氷の融解熱は圧力によって変化せず、一定であると仮定しなさい。

水深 1000 m の水温は 275.15 K から 277.15 K 程度である。この水深において、理論的には水は固体(氷)あるいは液体(水)のどちらの状態で存在しているかも併せて答えなさい。

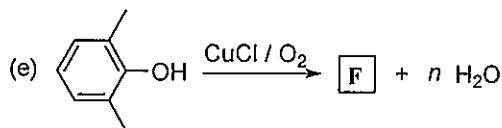
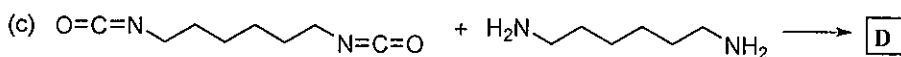
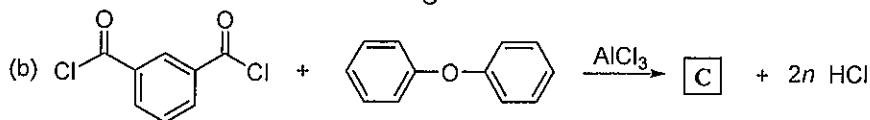
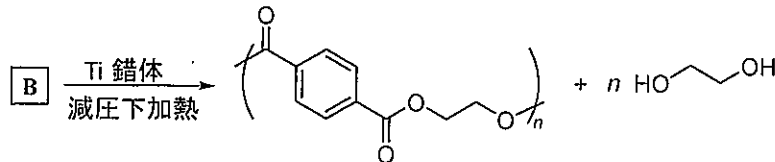
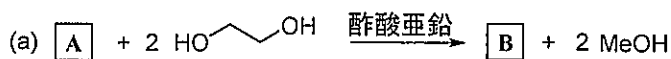
12 枚のうち 12

受験番号 MC-

10

次の問 [1] ~ [3] に答えなさい。

[1] 次の(a)~(e)に示すポリマーの合成について、モノマー前駆体 A およびモノマー B、ポリマー C~F の構造式をそれぞれ答えなさい。なお、得られるポリマーに関しては繰り返し単位の構造式を用い、その繰り返し数は  $n$  とすること。また、末端構造は書かなくてよい。



[2] リビング重合について、下の(1)~(3)に答えなさい。

- (1) リビング重合で生成する高分子の数平均重合度  $DP_n$  を、初期モノマー濃度  $[M]_0$ 、初期開始剤濃度  $[I]_0$  およびモノマーの反応率  $p$  (%) を用いて式で表しなさい。
- (2) リビング重合において、開始反応が成長反応に比べて十分に速い場合、生成ポリマーの重量平均分子量と数平均分子量の比はどのようになると予測されるか文章で説明しなさい。
- (3)  $n$ -ブチルリチウムを開始剤として、スチレンのリビングアニオン重合をおこなった。得られるリビングポリマーの構造式を答えなさい。なお、得られるポリマーに関しては、繰り返し単位の構造式を用い、その繰り返し数は  $n$  とすること。また、両末端構造を含めた構造式を答えなさい。

[3] ポリマー I とポリマー II の分子量はそれぞれ  $2.00 \times 10^5$  および  $2.00 \times 10^4$  であり、それらの分子量には分布がない(単分散)。これらのポリマーに関する下の(1)および(2)に答えなさい。

- (1) ポリマー I 1.00 g とポリマー II 1.00 g を混合した試料の重量平均分子量と数平均分子量を有効数字 3 桁で求めなさい。
- (2) ポリマー I 1.00 mol とポリマー II 1.00 mol を混合した試料の重量平均分子量と数平均分子量を有効数字 3 桁で求めなさい。

# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4


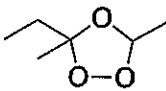
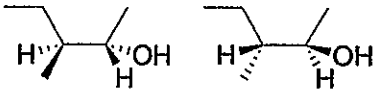
## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

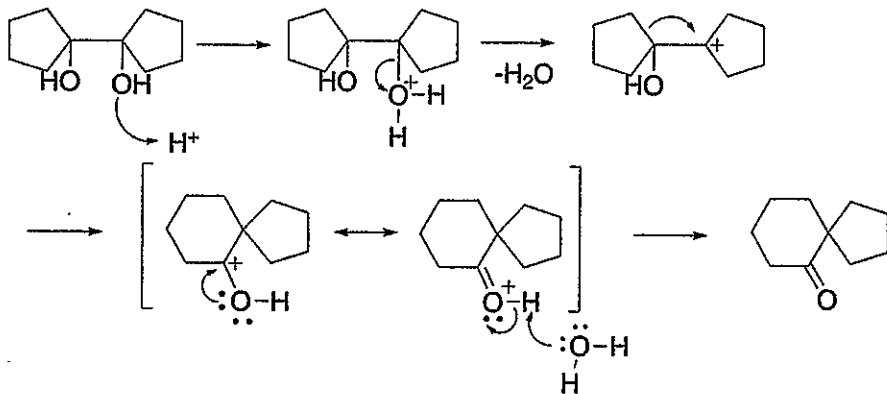
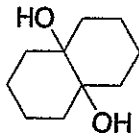
12 枚のうち 1

1

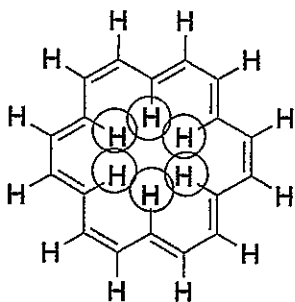
[1]

(1) 	(2) 	(3) $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$
(4) 		

[2]

(1) 	(2) 
---------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------

[3]



# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目

専攻

受験番号

評点

専門科目

応用化学専攻

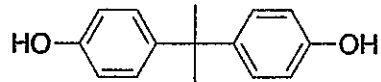
MC-

12 枚のうち 2

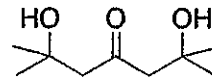
2

[1] 置換基 X: F

[2] (1)

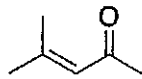


(2)

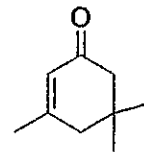


(3)

メシチルオキシド



イソホロン



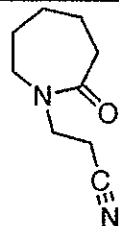
[3] (1) 記号: d

共役酸

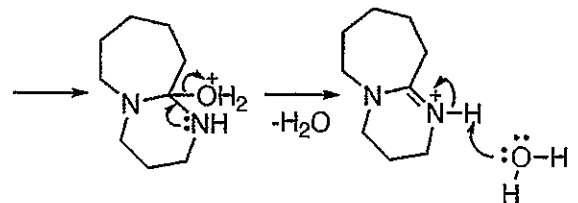
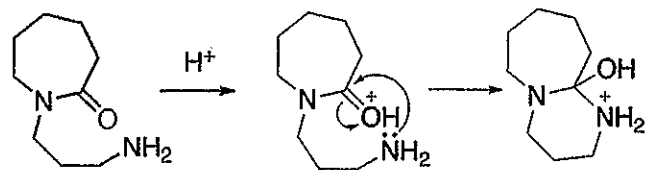


(2)

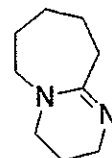
I



(反応機構)



DBU



# 解答例

整理番号

2025年度10月・2026年度4月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

12枚のうち3

3

[1] (ア) ゲルマニウム (イ) 鉛 (ウ) ダイヤモンド (エ) シラン

[2] (あ) 小さく (い) 非金属 (う) 半金属 (え) 不活性電子対

[3]

一般に、同じ族では高周期の元素ほど原子半径の増加に伴い電気陰性度が減少する。しかし、第4周期で3d軌道、第6周期で4f軌道に電子が入ってくるものの、いずれも内殻電子による遮蔽効果が小さく、特に13、14族では直前の周期から原子半径がほとんど増加しないため、電気陰性度が交互に増減する交番現象が起こる。(150字)

[4]

Si-H結合の平均結合エンタルピーはSi-O結合に比べて小さく、空气中で発火してSiO<sub>2</sub>に変化するが、Si-Si結合の平均結合エンタルピーはさらに小さく、より酸素と反応しやすくなるため。(93字)

[5] (1)  $\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$

SiO<sub>2</sub>(s)の生成時には、Si1原子あたりSi-O結合が4本できるので、

$$\Delta_f H^\ominus(\text{SiO}_2, \text{s}) = (\Delta_{\text{atom}} H^\ominus(\text{Si}, \text{s}) + B(\text{O}=\text{O})) - 4(B(\text{Si}-\text{O})) = (439 + 497) - 4(466) \text{ kJ mol}^{-1} \\ = -928 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(2)  $\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{g})$

二酸化炭素と同様の分子構造を有するSiO<sub>2</sub>(g)の生成には、Si1原子あたりSi=O結合が2本できる必要があるので、

$$\Delta_f H^\ominus(\text{SiO}_2, \text{g}) = (\Delta_{\text{atom}} H^\ominus(\text{Si}, \text{s}) + B(\text{O}=\text{O})) - 2(B(\text{Si}=\text{O})) = (439 + 497) - 2(642) \text{ kJ mol}^{-1} \\ = -348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

12 枚のうち 4

4

[1]	(1)	A : $0.24 \text{ mol L}^{-1}$	B : $2.64 \text{ mol L}^{-1}$	C : $0.56 \text{ mol L}^{-1}$	D : $0.56 \text{ mol L}^{-1}$
	(2)	A : $7.8 \times 10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$	B : $2.40 \text{ mol L}^{-1}$	C : $0.80 \text{ mol L}^{-1}$	D : $0.80 \text{ mol L}^{-1}$

[2]	(1)	ア : $A_{1,\text{aq}}/V_{\text{aq}}$	イ : $C_0 V_{\text{aq}} - A_{1,\text{aq}}$
		ウ : $(A_{1,\text{org}}/V_{\text{org}})/(A_{1,\text{aq}}/V_{\text{aq}})$	エ : $V_{\text{aq}}/(D_A V_{\text{org}} + V_{\text{aq}})$
	オ : $\{V_{\text{aq}}/(D_A V_{\text{org}} + V_{\text{aq}})\}^n$		
(2)	$D_{\text{HX}} = P_{\text{HX}} / (1 + [\text{H}^+] / K_{\text{a1}} + K_{\text{a2}} / [\text{H}^+])$		
	$K_{\text{a1}}$ が満たすべき条件 : $K_{\text{a1}} > 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$		
	$K_{\text{a2}}$ が満たすべき条件 : $K_{\text{a2}} < 1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$		

# 解答例

整理番号

2025年度10月・2026年度4月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

12枚のうち5

5

[1]  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$

[2] 154 K

[3] 完全気体の状態方程式:  $1.7 \times 10^7$  Pa

ファンデルワールス方程式:  $6.1 \times 10^6$  Pa

[4] 分子間引力が影響している。

# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

12 枚のうち 6

6

$$[1] \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2}{d\phi^2}$$

$$[2] \quad \psi = Ne^{im_l\phi}$$

$$[3] \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$[4] \quad 9.4 \times 10^{-19} \text{ J}$$

# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目

専攻

受験番号

評点

専門科目

応用化学専攻

MC-

12 枚のうち 7

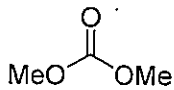
7

[1]

基底状態のエチレンの HOMO と LUMO は軌道の対称性が異なるが、光照射後の励起状態の HOMO は基底状態の LUMO と同じ対称性となり反応が進行する。

[2] 試薬 B

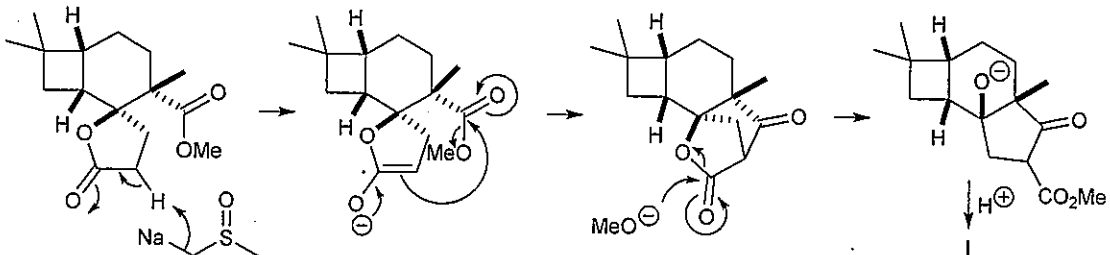
試薬 C



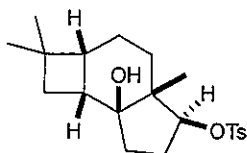
[3]

アルキンの炭素原子は  $sp$  軌道で構成されているため、 $s$  軌道の割合が高く、原子核近くの電子密度が高くなる。このためアルキンの炭素原子の電気陰性度は、 $sp^3$  軌道で構成されるアルカンの炭素原子の電気陰性度より高く、炭素原子上の水素原子の酸性度が上がる。

[4]



[5]



# 解答例

整理番号

2025年度10月・2026年度4月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

12枚のうち8

8

[1] Ti の配位数 6 Ba の配位数 12

[2]

$$\frac{\{(47.87 + 137.3 + 16.00 \times 3) \text{ g mol}^{-1} / (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})\}}{(0.400 \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = 6.05 \text{ g cm}^{-3}$$

[3] (1)

陽イオンが陰イオンと理想的に接している場合、AO 距離は BO 距離の $\sqrt{2}$ 倍なので、

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

(2)

$$r_A + 0.140 \text{ nm} = \sqrt{2}(0.061 + 0.140) \text{ nm}$$

$$r_A = 0.144 \text{ nm}$$

[4]

チタン酸バリウムでは Ba イオンが Ti イオンよりも相対的に小さく、Ti イオンが変位しやすいのに対し、チタン酸ストロンチウムでは陽イオンがともに理想的に酸化物イオンと接している。このため、チタン酸バリウムでは低い対称性のペロブスカイト構造が安定で強誘電性を示すが、チタン酸ストロンチウムでは立方晶が安定で常誘電性を示すのみである。(163字)

# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学	MC-	

12 枚のうち 9

9

[1]

- (1) アルゴン  $C_{v,m}=3/2R$ ,  $C_{p,m}=5/2R$
- (2) 窒素  $C_{v,m}=5/2R$ ,  $C_{p,m}=7/2R$
- (3) メタン  $C_{v,m}=6/2R$  (3R),  $C_{p,m}=8/2R$  (4R)

[2]

- (1)  $\Delta U = q + w$
- (2)  $dU = dq - pdV$   $dV=0$  より  $dU=dq$
- (3)  $H=U+pV$   
 $dH=dU+pdV+Vdp=dq-pdV+pdV+Vdp=dq+Vdp$   $dp=0$  より  
 $dH=dq$

[3]

- (1)  $G_i = n_A(\mu_A^\circ + RT \ln p) + n_B(\mu_B^\circ + RT \ln p)$
- (2)  $G_f = n_A(\mu_A^\circ + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^\circ + RT \ln p_B)$
- (3)  $\Delta_{\text{mix}}G = G_f - G_i = n_A(\mu_A^\circ + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^\circ + RT \ln p_B) - n_A(\mu_A^\circ + RT \ln p) - n_B(\mu_B^\circ + RT \ln p) = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p}$

(4)  $\Delta_{\text{mix}}G = n\chi_A RT \ln \chi_A + n\chi_B RT \ln \chi_B = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$

$\chi_A$  および  $\chi_B$  は 1 より小さいので、対数の項は負になり、 $\Delta_{\text{mix}}G$  は負になる。

- (5)  $\Delta_{\text{mix}}G$  は負であるので、完全気体はあらゆる組成で自発的に混合する。

# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学	MC-	

12 枚のうち 10

9

問題 9 の続き

[4]

$$\begin{aligned}(1) \quad V_{\alpha}dP - S_{\alpha}dT &= V_{\beta}dP - S_{\beta}dT \\ V_{\alpha}dP - V_{\beta}dP &= S_{\alpha}dT - S_{\beta}dT \\ (V_{\alpha} - V_{\beta})dP &= (S_{\alpha} - S_{\beta})dT \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{(S_{\alpha} - S_{\beta})}{(V_{\alpha} - V_{\beta})}\end{aligned}$$

$$(2) \quad \text{定圧下においては、} dq = \Delta H_{\text{fus}}$$

$$\text{したがって、} S_{\alpha} - S_{\beta} = dq/T = \Delta H_{\text{fus}}/T$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{\alpha} - S_{\beta}}{\Delta V_{\text{fus}}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T \Delta V_{\text{fus}}}$$

$$(3) \quad \int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

$T$  は圧力  $p$  における融点、 $T^*$  は基準圧力  $p^*$  における融点

$$p = p^* + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \ln \frac{T}{T^*}$$

$$\frac{(p - p^*) \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} = \ln \frac{T}{T^*}$$

$$\frac{T}{T^*} = \exp \left\{ \frac{(p - p^*) \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} \right\}$$

$$T = \exp \left\{ \frac{(p - p^*) \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} \right\} \times T^*$$

$$= \exp \left\{ \frac{(101 - 1) \times 10^5 \text{ Pa} \times (-1.57 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})}{6008 \text{ J mol}^{-1}} \right\} \times (273.15 \text{ K})$$

$$= 272 \text{ K}$$

101 bar の圧力下における氷の融点

272 K

水深 1000 m において水は 液体 状態として存在している。

# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

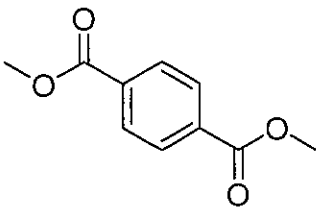
試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

12 枚のうち 11

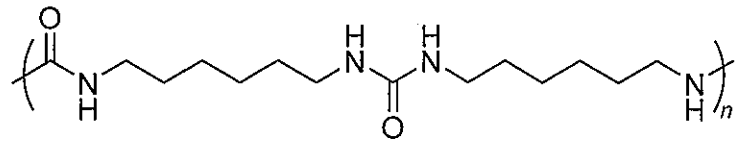
10

[1]

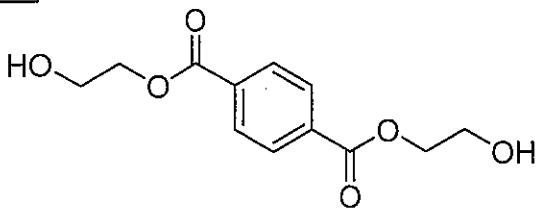
[A]



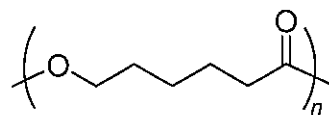
[D]



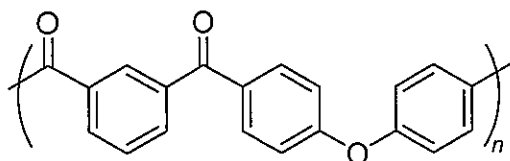
[B]



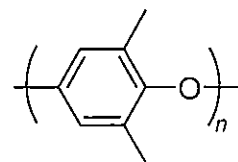
[E]



[C]



[F]



# 解答例

整理番号

2025 年度 10 月・2026 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

4

## 解答用紙

試験科目	専攻	受験番号	評点
専門科目	応用化学専攻	MC-	

12 枚のうち 12

10

[2]

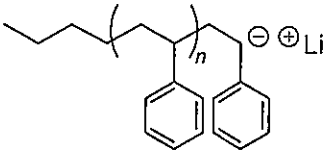
(1)

$$DP_n = ([M]_0 / [I]_0) \times (p/100)$$

(2)

生成ポリマーの分子量分布は非常に狭くなり、重量平均分子量と数平均分子量の比(多分散度:  $M_w/M_n$ ) は 1 に近くなる。

(3)



[3]

(1)

重量平均分子量( $M_w$ )は  $1.10 \times 10^5$  となる (答)

数平均分子量( $M_n$ )は  $3.64 \times 10^4$  となる (答)

(2)

重量平均分子量( $M_w$ )は  $1.84 \times 10^5$  となる (答)

数平均分子量( $M_n$ )は  $1.10 \times 10^5$  となる (答)

2025 年度 10 月入学  
2026 年度 4 月入学  
東京農工大学大学院工学府  
博士前期課程（修士）入学試験  
口述試験 評価の観点

**【口述試験（生体医用システム工学専攻・応用化学専攻・化学物理工学専攻・機械システム工学専攻・知能情報システム工学専攻）】**

口述試験においては、工学府および各専攻の掲げるアドミッションポリシーに基づき、志望専攻の専門性に基づいた問題発見・解決能力、専門分野での活動を通じて社会的・国際的に貢献することへの挑戦的意識・意欲、高いコミュニケーション能力（日本語、外国語を問わず）等を、質疑応答を通して総合的に評価しました。