

令和7年度（令和7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Ⅰ －

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7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ったら，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. 問題冊子は持ち帰ること。

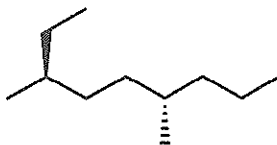
問1 次の設問 (a)~(g) に答えよ。

(a) 次の文章の空欄 A~F にあてはまる適切な語句を答えよ。

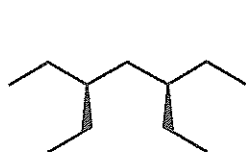
- 結合している二つの原子間の結合電子対が一方の原子にだけ与えられて結合が切断されることを (A) という。ハロゲン化アルキルの炭素-ハロゲン結合が (A) すると正に帯電した炭素中間体が生じる。この炭素中間体は (B) と呼ばれる。(B) は, (C) ハロゲン化アルキルから生成する (B) のほうが第二級ハロゲン化アルキルから生成する (B) よりも安定である。
- 分子の電子密度の瞬間的な変化によって生じる分子間相互作用は (D) と呼ばれる。
- ブタンの中央の炭素-炭素結合まわりの回転に関する立体配座のうち, 最もエネルギーが高い配座はメチル基とメチル基との 2 面角の値が (E) である (F) 配座である。

(b) 次の問(1)~(3)に答えよ。

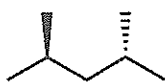
(1) 次に示す化合物の IUPAC 名を立体中心の *R,S* 表示を含めて英語で書け。



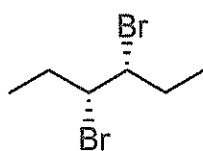
(2) 次に示す化合物 G~K のうち, 「ジアステレオマーは存在するが, エナンチオマーは存在しない。」に該当する化合物をすべて答えよ。



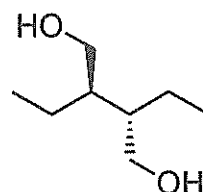
G



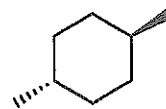
H



I



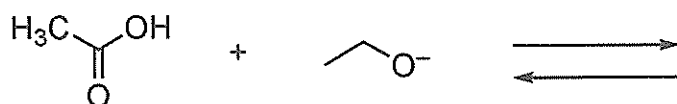
J



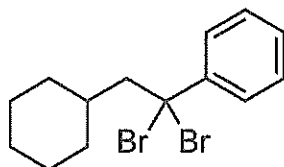
K

(3) 1,3-ジクロロシクロペンタンの立体異性体は何個あるか答えよ。また, そのうちアキラルな異性体の構造式を書け。

(c) 次の酸-塩基反応で生成する共役酸と共役塩基を書け。また, 平衡が出発物質と生成物のどちらに傾いているかを答えよ。なお, 酢酸の pK_a は 4.8, エタノールの pK_a は 16 とする。



- (d) *trans*-1-フルオロ-2-メチルシクロヘキサンのいす形配座のうち、最も安定な立体配座を書け。
- (e) 次の化合物に過剰量の NaNH_2 を作用させたときに進行する反応について、反応機構（電子の動きを曲がった矢印で示すこと）と生成する化合物の構造式を書け。

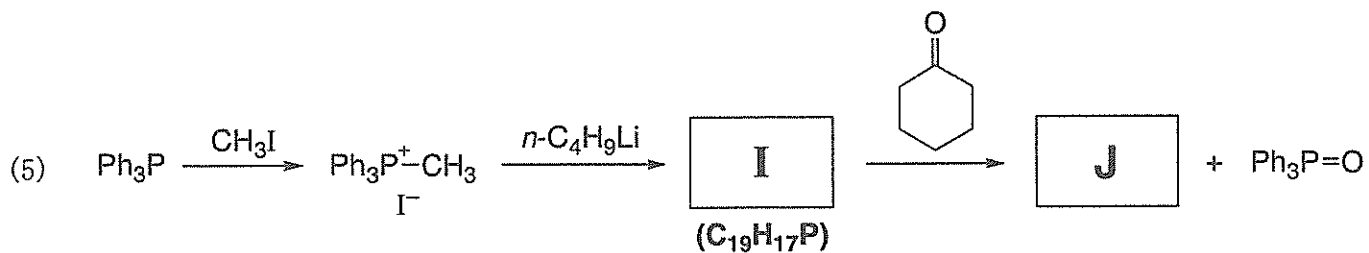
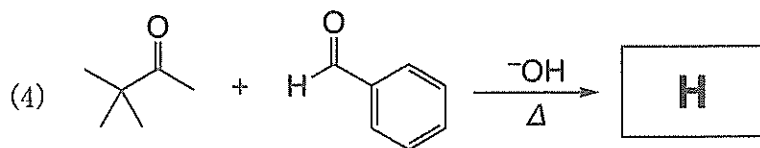
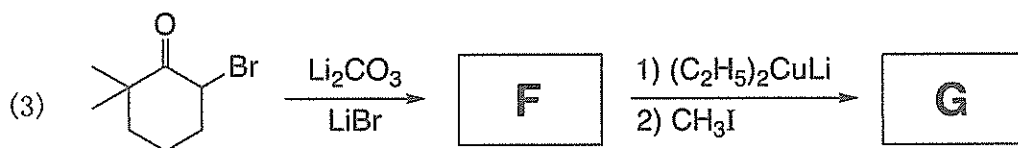
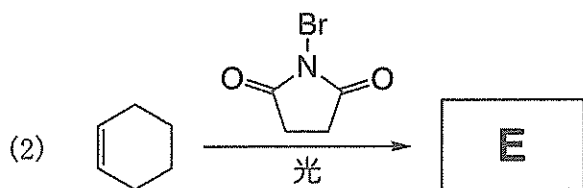
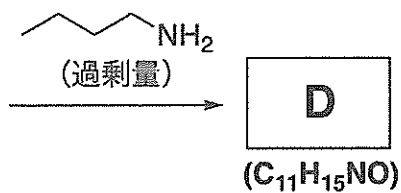
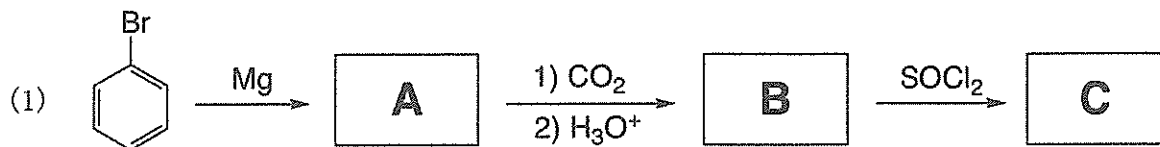


- (f) (*S*)-2-ヨードブタンと酢酸イオンを反応させたところ、置換反応が進行した。この反応の遷移状態の構造と生成物の構造式をそれぞれ書け。なお、生成物の構造式は立体化学が明確にわかるように書くこと。
- (g) 2-ブロモ-2-メチルプロパンと酢酸イオンを反応させたところ、発熱を伴って置換反応が進行した。この反応のエネルギー図を書け。なお、エネルギー図には反応物、(存在する場合には) 反応中間体、および生成物の構造式を明記せよ。

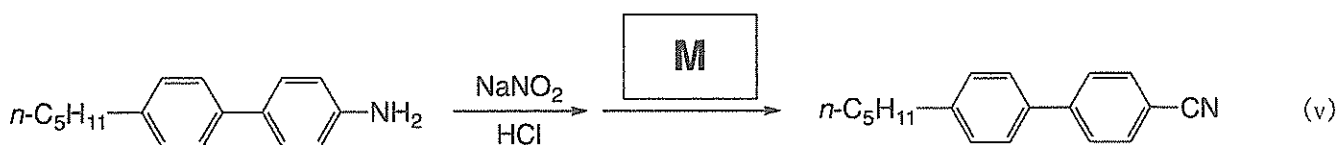
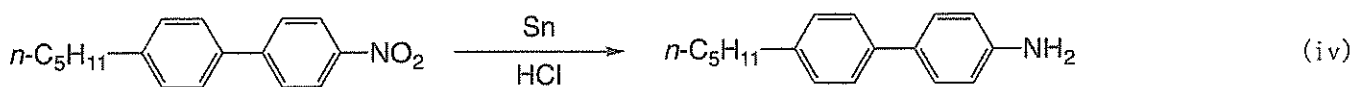
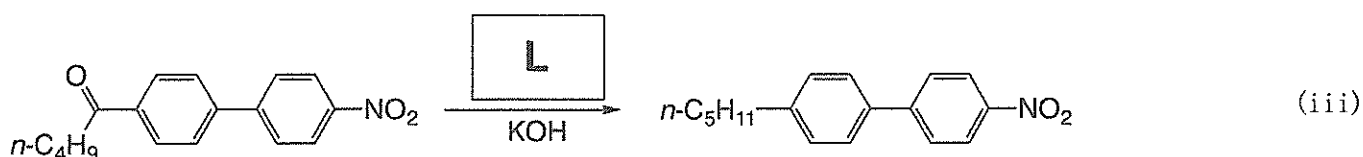
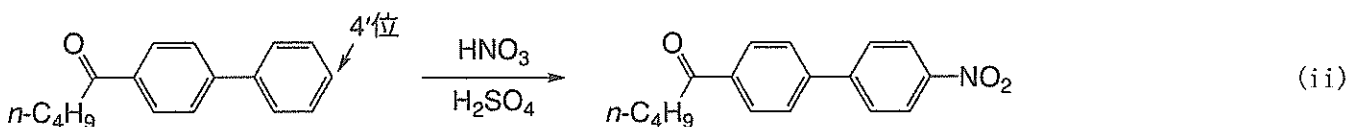
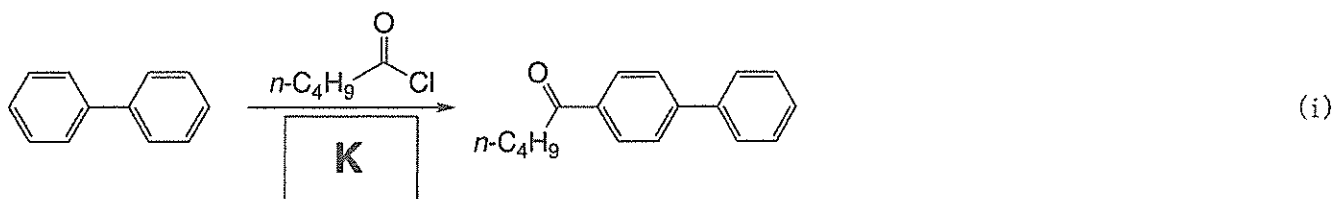
問2 次の設問 (a) および (b) に答えよ。

(a) 次の反応(1)～(5)において、空欄 A～J にあてはまる化合物あるいは主生成物の構造式を書け。

E と G は立体化学を明示しなくてよい。H は立体化学を明示すること。



(b) 液晶性化合物は、ディスプレイや表示素子などに使用される機能性有機分子である。代表的な液晶性化合物である 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニルは、例えばビフェニルを出発原料とする以下の反応式(i)～(v)によって合成することができる。次の問(1)、(2)に答えよ。



(1) 空欄 **K**～**M** に入る反応剤の化学式を書け。

(2) 反応式(ii)において、ニトロ化が出発化合物の 4' 位で位置選択的に進行する理由を説明せよ。

問3 次の設問 (a)～(c) に答えよ。

(a) ビニルモノマーの付加重合に関する以下の文を読み、問(1)～(3)に答えよ。

ビニルモノマーの付加重合は、成長活性種とモノマーとの連続的な付加反応により進行する。この成長活性種の種類により重合反応を分類することができる。一般に(あ)重合では、非共有電子対をもつ炭素原子が成長活性種となり、また(い)重合では、空軌道をもつ炭素原子が成長活性種となる。一方(う)重合では、不対電子をもつ炭素原子が成長活性種となる。

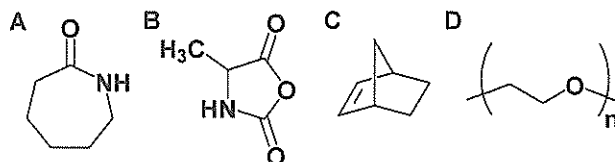
- (1) 空欄(あ)～(う)にあてはまる適切な語句を書け。
 (2) (あ)重合、(い)重合および(う)重合を行う際に用いる適切な重合開始剤系を、以下の①～④から選択せよ。

① AIBN (2,2'-アゾビスイソブチロニトリル) ② $TiCl_3 + AlEt_2Cl$ ③ $BF_3 + H_2O$ ④ $n-BuLi$

(3) スチレンをモノマーとして用いる(あ)重合、(い)重合および(う)重合について、それぞれの成長末端のスチレンへの付加反応を、電子の動きがわかるように矢印を用いて書け。その際、重合中に生成するポリマーの成長活性種の種類がはっきりわかるように示せ。なお、成長末端を除く高分子鎖部分は $\sim\sim\sim$ と表記してよい。

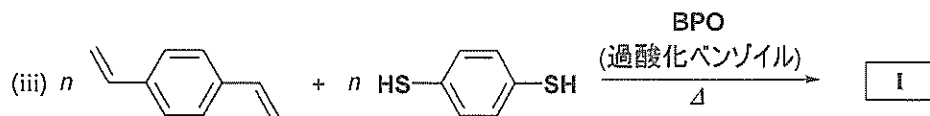
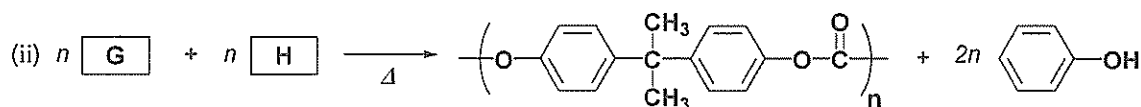
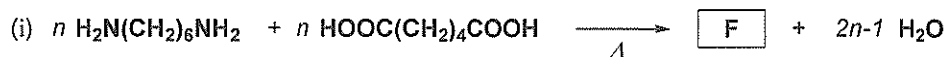
(b) 右の化合物 **A**～**D** について、問(1)、(2)に答えよ。

(1) モノマー**A**～**C** の開環重合により得られるポリマーの構造式を書け。その際、**D** の構造式にならってポリマーの繰り返し単位構造を書け。また、モノマー**C** から得られるポリマーについては、立体構造がわかるように明記すること。



(2) ポリマー**D** は、モノマー**E** を開環重合することで得られる。このモノマー**E** の構造式を書け。

(c) ポリマー合成の反応式(i)～(iii)について、問(1)、(2)に答えよ。なお、各反応は目的のポリマーを収率良く生成する反応条件下で行うものとする。



(1) \boxed{F} ～ \boxed{I} に最も適した化合物の構造式を書け。なお、ポリマー**F**、ポリマー**I** には反応式(ii)の右辺のポリマーの構造式にならってポリマーの繰り返し単位構造を書け。

(2) 反応式(i)について、高分子量のポリマー**F** を合成するために、一般的にヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル反応物の塩を原料として用いる。その理由を簡単に説明せよ。

(以上)

令和7年度（令和7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、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、受験番号を記入すること。
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)～(e)に答えよ。ただし、1 atm (101.325 kPa)におけるH₂Oの融点は273 K、融解エンタルピーは6.01 kJ mol⁻¹とせよ。

純物質の相図は、固相、液相、気相の各相が熱力学的に安定な温度・圧力領域を示している。熱力学的に安定な相とは化学ポテンシャルが最も（ア）相である。 $(\partial\mu/\partial T)_p =$ （イ）であることからわかるように、圧力一定のとき各相の化学ポテンシャルの温度依存性は相により異なるため、安定な相は温度により変化する。

定圧下での α 相と β 相の相平衡を考える。温度 T_0 における α 相と β 相の化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_0(\alpha)$ 、 $\mu_0(\beta)$ とすると、温度 T_0 において α 相が安定相であれば、2相の化学ポテンシャルの関係は（ウ）である。 α 相と β 相のモルエントロピーを $S_m(\alpha)$ 、 $S_m(\beta)$ ($S_m(\alpha) < S_m(\beta)$) とし、温度 T_1 ($T_1 > T_0$) で α 相と β 相が平衡にあるとする。温度 T_1 における α 相と β 相の化学ポテンシャル $\mu_1(\alpha)$ 、 $\mu_1(\beta)$ の間には（エ）が成り立つ。モルエンタルピー H_m 、モルエントロピー S_m を用いると $\mu = H_m - TS_m$ であるので、温度 T で α 相から β 相に転移する場合の化学ポテンシャルの変化 $\Delta_{\text{trs}}\mu$ は、 $\Delta_{\text{trs}}\mu = \Delta_{\text{trs}}H - T\Delta_{\text{trs}}S$ である。ここで $\Delta_{\text{trs}}H$ と $\Delta_{\text{trs}}S$ は、それぞれ、 α 相から β 相に転移する場合の転移エンタルピー、転移エントロピーである。したがって、転移温度においては、 $\Delta_{\text{trs}}S =$ （オ）が成立する。

相図に示される相境界は2相が共存できる温度、圧力を表している。相境界上で温度、圧力が変化しても、2相の化学ポテンシャルは等しいことを利用すると、（カ）の式とよばれる式(1)が得られる。ここで $\Delta_{\text{trs}}V$ は転移モル体積である。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \dots (1)$$

また、蒸発における転移モル体積を気相のモル体積で近似し、完全気体を仮定して気相と液相の平衡に適用すると式(2)が得られる。ここで $\Delta_{\text{vap}}H$ は蒸発エンタルピー、 R は気体定数である。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \dots (2)$$

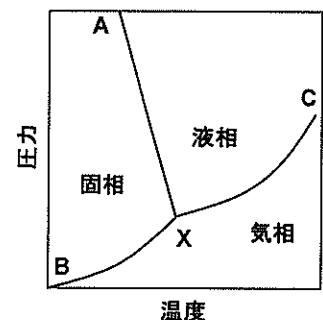
(a) 上の文章の（ア）～（カ）に最も適切な語句または式を下の(1)～(20)から選び番号で答えよ。

- | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| (1) $-S_m$ | (2) S_m | (3) $-V_m$ | (4) V_m | (5) $\mu_0(\alpha) = \mu_0(\beta)$ | (6) $\mu_0(\alpha) < \mu_0(\beta)$ |
| (7) $\mu_0(\alpha) > \mu_0(\beta)$ | (8) $\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta)$ | (9) $\mu_1(\alpha) < \mu_1(\beta)$ | (10) $\mu_1(\alpha) > \mu_1(\beta)$ | | |
| (11) $T/\Delta_{\text{trs}}H$ | (12) $\Delta_{\text{trs}}H/T$ | (13) $T\Delta_{\text{trs}}H$ | (14) ギブズ-デュエム | | |
| (15) トルーション | (16) クラペイロン | (17) ファントホッフ | (18) 低い | | |
| (19) 等しい | (20) 高い | | | | |

(b) 式(1)から式(2)を導け。

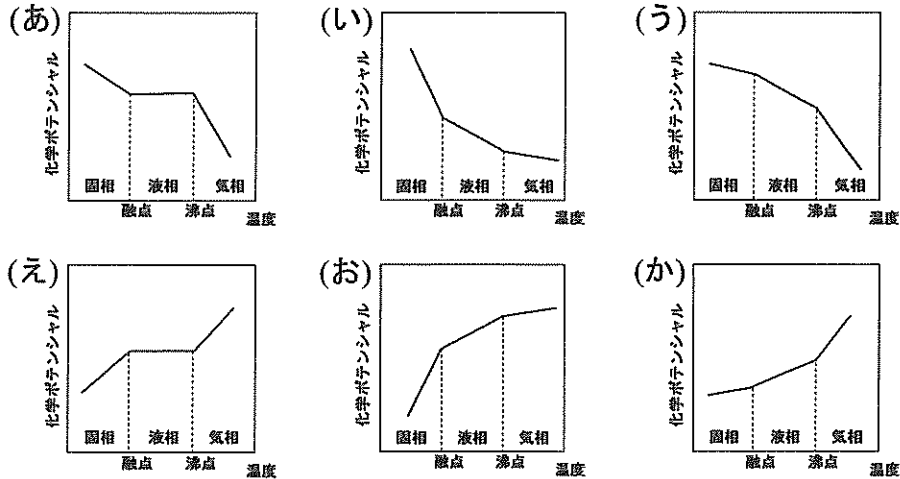
(c) 右図はH₂Oの相図である。(i)～(v)に答えよ。

- (i) 点Xの名称を答えよ。
 (ii) H₂Oの融解エントロピーを有効数字3桁で答えよ。
 (iii) H₂Oの融解曲線AX上にある系の自由度（可変度）を求めよ。
 (iv) H₂Oの融解曲線AXは負の勾配を示す。この原因となるH₂O特有の性質を述べよ。



(v) 500 atm における H_2O の融点 T_m を計算せよ。ただし、 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の密度はそれぞれ 0.917 g cm^{-3} 、 1.000 g cm^{-3} 、 H_2O のモル質量は $18.015 \text{ g mol}^{-1}$ とせよ。計算過程を示し、有効数字 3 桁で答えよ。

(d) 下図は H_2O の化学ポテンシャルと温度の関係を示したグラフである。(i) と (ii) に答えよ。



(i) グラフのうち正しいものはどれか。(あ)～(か)から選び記号で答えよ。

(ii) $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ に不揮発性溶質を溶かしたとき、液相における H_2O の化学ポテンシャルはどのように変化するか述べよ。

(e) 1 atm において 260 K の過冷却状態の $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ が 260 K の $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ になる過程について、(i) と (ii) に答えよ。ただし、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ の定圧熱容量はそれぞれ $75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $36.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

(i) エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS を求めよ。計算過程を示し、有効数字 3 桁で答えよ。

(ii) ギブズエネルギー変化 ΔG を求めよ。計算過程を示し、有効数字 2 桁で答えよ。また、この過程が自発的変化であるか、ないか答えよ。

問2 次の文を読んで設問(a)～(i)に答えよ。ただし、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s、光速度 $c = 3.00 \times 10^8$ m s⁻¹、電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C とせよ。

水素原子の輝線スペクトルの(ア)光領域の4本の線は、太陽光の連続スペクトル中の暗線である Fraunhofer 線に対応していた。1885年にバルマーは、この輝線の波長 λ の規則性を示す関係式

$$\lambda = A \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad m = 3, 4, 5, \dots \quad \dots (1)$$

を提案し、 $A = 365$ nmと決めた。この関係式を満たす輝線スペクトルをバルマー系列とよぶ。バルマー系列に属する輝線は、M殻以上の電子殻から(イ)殻に電子が移るときの発光である。1906年に、紫外光領域に(ウ)系列が発見され、リュードベリは水素原子の輝線スペクトルを波数 $\tilde{\nu}$ で表した式を提案した。

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_\infty \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m, n \text{ は自然数 } (m > n) \quad \dots (2)$$

1913年にボーアは電子(質量 m_e 、電荷 $-e$)が原子核を中心とした円軌道を回るとし、量子条件と(エ)条件を仮定して原子モデルを提案した。水素原子のスペクトル系列のエネルギーは、プランク定数 h 、電気素量 e 、電気定数 ϵ_0 、主量子数とよばれる自然数 n を用いて

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \times \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \dots (3)$$

と表される。1916年に、ゾンマーフェルトがボーアの量子条件を楕円軌道へと拡張し、軌道角運動量に関する方位量子数 l と(オ)量子数 m_l の概念を導入した。1926年に、シュレーディンガーは、ド・ブロイの物質波のアイデアを用いて量子力学を波動方程式で定式化し、水素原子の電子の波動関数 $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ を原子核からの距離 r のみの関数である $R_{n,l}(r)$ と角度のみの関数である $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ の積で表した。

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$$

$R_{n,l}(r)$ は動径波動関数、 $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ は球面調和関数である。 $R_{n,l}(r)$ および $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ の(カ)条件は

$$\int_0^\infty R_{n,l}^*(r) R_{n,l}(r) r^2 dr = 1 \quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l,m_l}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = 1$$

と表される。水素原子の輝線スペクトルの選択律から、同じ $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ をもつ軌道間の遷移などは(キ)遷移である。水素原子の輝線には微細構造があり、それらは軌道角運動量と(ク)角運動量との相互作用によって説明される。

- (a) 上の文章の(ア)～(ク)に最も適切な語句を書け。
- (b) 式(1)の A の値からバルマー系列の最も小さい波数を cm^{-1} 単位で求め、有効数字3桁で答えよ。
- (c) A の値から水素原子のイオン化エネルギーを eV 単位で求め、有効数字3桁で答えよ。ただし、 $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ とせよ。
- (d) 式(2)と式(3)を比較して、 m_e 、 e 、 h 、 ϵ_0 、 c を用いてリュードベリ定数 R_∞ を表せ。

(e) 物体の運動量 p と波長 λ を用いてド・ブロイの式を書け。

(f) 水素原子の $R_{3,0}(r)$ 、 $R_{3,1}(r)$ および $R_{3,2}(r)$ の概形を、動径波動関数の正負と節がわかるように解答用紙に書け。ただし、相対強度については考慮する必要はない。

(g) 核からの距離 $r \sim r + dr$ の範囲に電子を見いだす確率である動径分布関数 $P(r)$ を $R_{n,l}(r)$ を用いて表し、2p 軌道の電子の存在確率が最も高い距離 r を求めよ。ただし、

$$R_{2,1}(r) = Nre^{-\frac{r}{2a_0}}$$

であり、 a_0 はボーア半径、 N は定数である。

(h) 水素原子の輝線スペクトルにおける、方位量子数 l に関する選択律を書け。

(i) 水素原子の電子の励起状態である $(1s)^0(2s)^1$ と $(1s)^0(2p)^1$ に生じる3つの準位の項の記号をすべて書け。ただし、多重度 M と全角運動量量子数 J を明示すること。(例： $^M X_J$)

問3 次の文を読んで設問 (a)～(f) に答えよ。ただし、温度は $T(\text{K})$ 、時刻は $t(\text{s})$ とし、気体定数は R ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) とせよ。

化合物 A が化合物 B を与える異性化反応 (式(1)) を考える。今、時刻 $t = 0$ のとき A の初濃度を $[A]_0$ とし、B の初濃度は $[B]_0 = 0$ である。



この反応が、反応速度定数を k_1 とする 1 次反応で進行する場合、時刻 $t = t$ における A の濃度 $[A]$ に関する微分形速度式は (ア) のように書くことができる。しかし、化合物 A が化合物 B を与える異性化反応が、式(2)で表される 2 次反応 (反応速度定数 k_2) で進行する可能性も考えられる。このような場合、生成物分析では両者の反応機構を区別することはできないため、反応速度論による解析が必要となる。



一般に①化学反応の速度は、反応物の濃度の上昇により増大するが、温度を上昇させることによっても増大する。反応の速度が温度の上昇により増大することは、19 世紀末に (イ) によって (ア) のような速度式に含まれる反応速度定数 k が温度依存性をもつことで説明された。経験式である (イ) の式 $k = f(T)$ は、分子のエネルギー準位への分布を考えると指数関数を含むことが理解でき、直感的にもわかりやすいため現在も広く使われている。この式は温度 T を変数とし、2 つのパラメーター C, D をもつ関数であるので、 C, D の大小により k の絶対値と温度依存性が変化する。 C, D を定量的に決定するため、異なる温度において k を測定し、その自然対数を (ウ) に対してプロットすることが行われる。これを (イ) プロットと呼ぶが、多くの反応について限られた温度範囲で直線関係が得られる。その傾き (微分係数) から D が決定される。この D は (エ) と呼ばれ、その単位は (オ) である。一方、 C については、この直線関係の定数からその数値を決定できる。この C は、(カ) と呼ばれ、反応速度定数と同じ単位をもつ。しかし、②このプロットから直線関係が得られない場合もある。例えば、温度範囲を非常に広く取る場合、あるいは、温度変化に伴い反応機構が変化する場合や触媒の変性もしくは反応媒質の相転移のため D が温度依存性をもつ場合では、このプロットは曲線となる。

- 上の文章の (ア) ～ (カ) に最も適切な数式または語句を書け。
- 微分形速度式 (ア) を解き、 $[A]$ 、 $[B]$ を時間の関数として表せ。
- 反応が式(2)で表される反応機構である場合の $[A]$ 、 $[B]$ の時間変化を表す式を求めよ。
- 下線部①の記述を参考にして式(1)および式(2)で表される反応機構を実験的に区別する方法を記述せよ。
- $k = f(T)$ を、 C, D を用いて表せ。
- 下線部②に示したような場合の D を、 k の自然対数の温度に関する微分係数 $d \ln k / dT$ を用いて表す式を書け。

(以上)

令和7年度（令和7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7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. 解答は、必ず解答用紙の指定された場所（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。指定された場所以外へ解答したものは、採点しない。
6. 問題冊子と下書き（計算）用紙は持ち帰ること。

訂正

問2の2行目

(誤) 弧立した



(正) 孤立した

問1 ヘリウムガスが封入された風船が、電車内の床にくくり付けられた軽い糸につながって浮かんでいる。電車の車内と車外の間には空気の出入りはなく、車内も車外も無風とする。空気の密度を ρ_0 、ヘリウムの密度を ρ 、風船の体積を V 、ヘリウムガスを含まない風船の質量を m 、重力の加速度の大きさを g として以下の問いに答えよ。

最初、図1に示すように電車は水平な面上に静止していた。

- (a) 重力中で静止した空気中に浮かぶ風船は、その風船が排除した空気の重量と等しいだけの力を受ける。この力のことを何と呼ぶか答えよ。
- (b) 問(a)の力の大きさと向きを答えよ。
- (c) 風船が浮かんでいられるために ρ が満たすべき条件を、 ρ_0 、 V 、 m 、 g のうち必要なものを用いて表せ。

次に、図2に示すように電車が矢印の向きに水平方向に一定の大きさ a の加速度で動き出した。風船につながる糸は、一定時間ののちに進行方向に対して一定の角度 θ を保って定常状態になった。なお、 θ は図に示すように進行方向から反時計回りに定義する。

- (d) 糸から風船が受ける張力の大きさを、 ρ 、 ρ_0 、 V 、 m 、 g 、 a のうち必要なものを用いて求めよ。
- (e) 糸の傾き θ について、 $\tan \theta$ を、 ρ 、 ρ_0 、 V 、 m 、 g 、 a のうち必要なものを用いて求めよ。

次に、図3に示すように同じ風船を電車の屋根に軽い糸でくくり付けて、電車が静止した状態から矢印の向きに一定の加速度で動き出した。

- (f) 糸は進行方向に対して前方、後方どちらに傾くか、その理由をつけて答えよ。

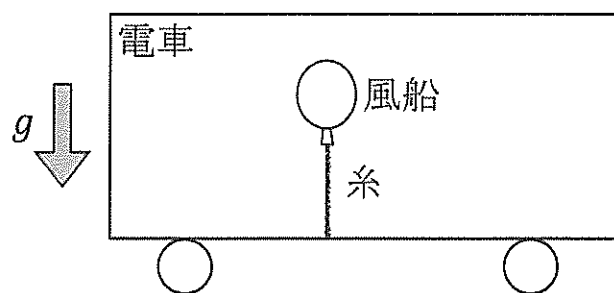


図 1

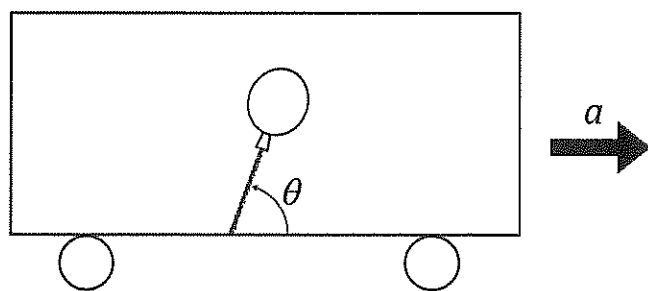


図 2

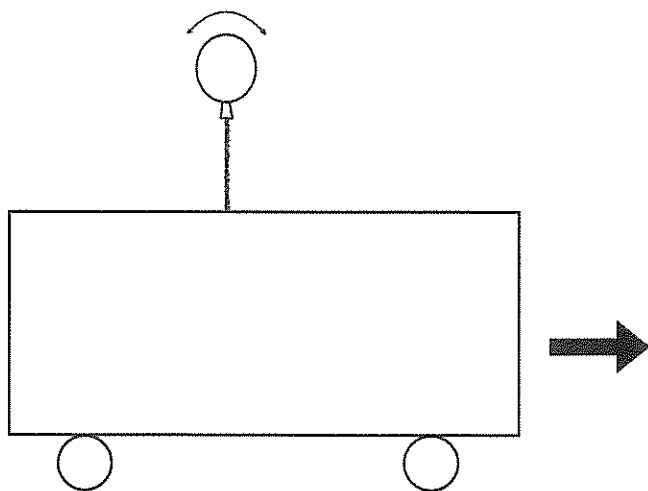


図 3

問2 以下の文を読み、問 (a) ~ (f) に答えよ。

図1に示すように孤立した正の点電荷 q が真空中にある。

(a) ガウスの法則

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \frac{q}{\epsilon_0}$$

から出発し、点電荷 q が、点電荷からの距離 r の位置につくる電場 \mathbf{E} の大きさ E を、 q 、 ϵ_0 、 r を用いて示せ。ただし、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $d\mathbf{A}$ は大きさが閉曲面上の面積要素で、向きが閉曲面に垂直で外向きのベクトルである。

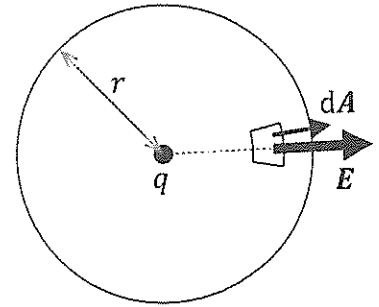


図1

(b) 点 A と点 B の電位差を表す式

$$V_B - V_A = - \int_A^B \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}$$

から出発し、点電荷 q が、点電荷からの距離 r の位置につくる電位 V を、 q 、 ϵ_0 、 r を用いて示せ。ここで $d\mathbf{s}$ は微小変位を示し、無限遠点の電位 V_∞ をゼロとする。

図2に示すように、半径 a の細いリングが、全電荷 Q の一様な電荷をもつ。リング面は $x=0$ の yz 平面にあり、リングの中心軸は x 軸に一致している。図2では電荷要素 dq が点 $(x_0, 0, 0)$ につくる電場 $d\mathbf{E}$ の様子が示されている。

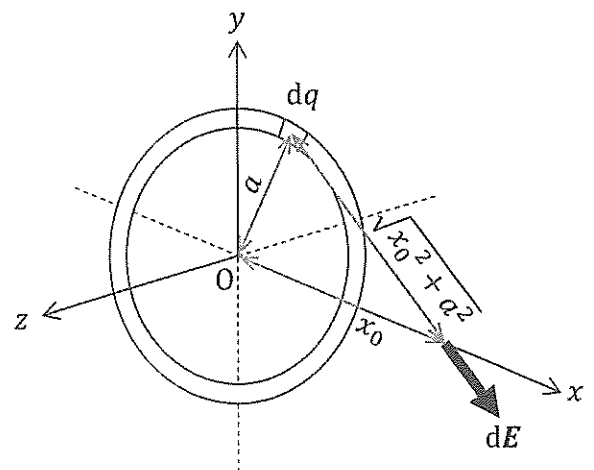


図2

(c) 点 $(x_0, 0, 0)$ の位置における電場 \mathbf{E} の x 成分、 y 成分、 z 成分を、 Q 、 ϵ_0 、 x_0 、 a の中から必要なものを用いて示せ。ただし $x_0 > 0$ とする。

(d) 点 $(x_0, 0, 0)$ の位置に点電荷 q_0 を置いた。点電荷 q_0 が電場ベクトル \mathbf{E} から受ける力 \mathbf{F} の x 成分、 y 成分、 z 成分を、 Q 、 q_0 、 ϵ_0 、 x_0 、 a の中から必要なものを用いて示せ。ただし $x_0 > 0$ とする。

(e) 点 $(x_0, 0, 0)$ の位置における電位 V を、 Q 、 ϵ_0 、 x_0 、 a の中から必要なものを用いて示せ。ただし $x_0 > 0$ とする。

図3に示すように、定常電流 I が流れている半径 R の円形の導線のループが $x = 0$ の yz 平面内にある。ループの中心軸は x 軸に一致しており、定常電流 I は yz 平面を反時計回りに流れている。

(f) ビオ・サヴァールの法則

$$d\mathbf{B} = \frac{\mu_0 I ds \times \hat{r}}{4\pi r^2}$$

から出発し、点 $(x_0, 0, 0)$ の位置における磁場 \mathbf{B} の x 成分、 y 成分、 z 成分を、 I 、 μ_0 、 x_0 、 R の中から必要なものを用いて示せ。ここで μ_0 は真空の透磁率である。ループ上のある点 P における、 ds

は導線の微小要素、 $I ds$ は電流要素で、 \hat{r} は点 P から点 $(x_0, 0, 0)$ に向く単位ベクトル、 r は点 P から点 $(x_0, 0, 0)$ までの距離である。図3では $I ds$ が点 $(x_0, 0, 0)$ につくる磁場 $d\mathbf{B}$ の様子が示されている。なお、定常電流 I は完全に円形に流れているものとし、 $x_0 > 0$ とする。

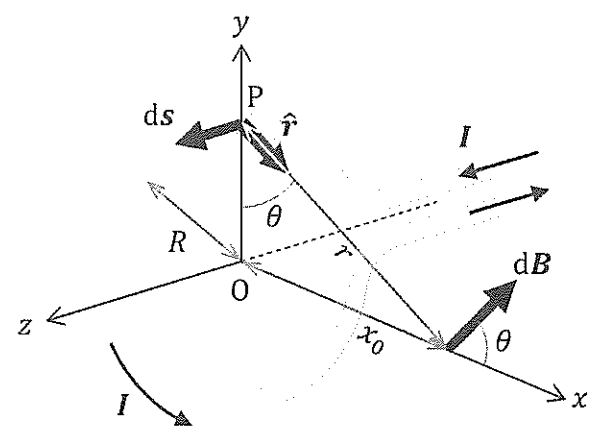


図3

問3 ばね定数 k の軽いばねの一端につながれた質量 m の質点（振動子）が、摩擦のない水平面上を振動している。ばねの他端は壁に固定されている。このとき、質点の変位 x は、

$$x = A \cos(\omega t + \delta) \quad (1)$$

で書ける。ただし、 A は振幅、 δ は位相定数、 ω は角振動数、 t は時刻である。以下の問いに答えよ。

(a) 質点の加速度を、 A 、 δ 、 ω 、 t を用いて表せ。

(b) 角振動数 ω を、 k 、 m を用いて表せ。

(c) 全エネルギー E が $\frac{1}{2}kA^2$ になることを示せ。

この振動子を粘性のある流体に浸す。流体から速度 $v = \frac{dx}{dt}$ に比例する抵抗力を受けるとき、質点の運動方程式は

$$-kx - b \frac{dx}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (2)$$

と書ける。ただし、 $b (> 0)$ は減衰振動係数である。

(d) エネルギーの変化率 $\frac{dE}{dt}$ が $-bv^2$ と書けることを示せ。

式(2)の一般解として

$$x = a_1 \exp\left(-\frac{b}{2m}t\right) + a_2 t \exp\left(-\frac{b}{2m}t\right) \quad (3)$$

が得られた。ただし、 a_1 、 a_2 は任意の定数である。

(e) b を、 k と m を用いて表せ。

(f) $t = 0$ において、 x が $x_0 (> 0)$ 、 v が 0 であるとき、 a_1 、 a_2 を、 x_0 、 b 、 m の中から必要なものを用いて表せ。

(g) 問(f)の条件における x の概形をグラフに描け。

(以 上)

令和7年度（令和7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Ⅳ －

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、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、受験番号を記入すること。
3. 計算機と定規を貸与する。これらは、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 次の設問(a)から(c)について答えよ。

(a) 第2周期の原子に対する第一イオン化エネルギーを図1に示している。以下の問(1)から(3)に答えよ。

- (1) Li から Be のイオン化エネルギーは原子番号とともに増加する。その理由について答えよ。
- (2) Be から B のイオン化エネルギーは減少する。その理由について答えよ。
- (3) Li から C のプロットおよび Ne のプロットを参考に、C から Ne のイオン化エネルギーの増減の概観がわかるように、各原子 (N, O, F) のプロットを書き加え、線でつなげ。なお、正確な数値は問わない。

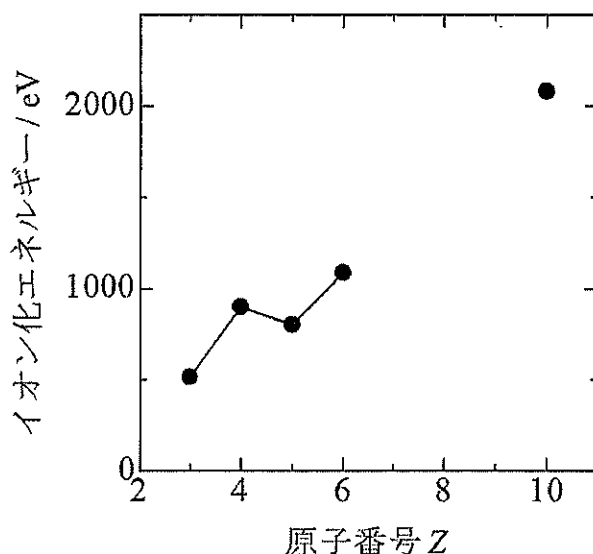
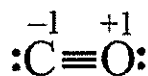


図1 第2周期の原子に対する第一イオン化エネルギー

(b) 分子の形および酸と塩基について以下の問(1)から(3)に答えよ。

- (1) CO_3^{2-} イオンのルイス構造および各原子上の形式電荷を以下の例にならって答えよ。なお、共鳴構造が考えられる場合は、いずれか一つのルイス構造を答えよ。



- (2) 原子価殻電子対反発 (VSEPR) モデルを用いて、 BF_3 分子および BF_4^- イオンの形を予測せよ。なお、解答の際は以下の分子の形の中から適切な表現を選んで答えよ。

直線形・折れ線形・平面三角形・三方錐形・四面体形・平面四角形

- (3) BX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) はルイス酸として働き、ルイス塩基である $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ と反応して錯体を生成する。 BF_3 、 BCl_3 および BBr_3 の中で最も弱いルイス酸はどれか答えよ。また、その理由を B の 2p 軌道に着目して答えよ。

(c) 次の文章を読み、以下の問(1)から(5)に答えよ。

d 金属錯体の電子構造を記述するのに広く使われているモデルの一つとして (あ) 理論と呼ばれるものがある。(あ) 理論では、配位子の孤立電子対を負の点電荷としてとらえ、中心金属イオンの d 軌道の電子との反発を考える。正八面体錯体のモデルでは、中心金属イオンの周りに 6 個の配位子が存在し、八面体を形成する (図 2(a))。この場合、金属イオンの① e_g 対称をもつ二つの d 軌道 (e_g 軌道) は、x 軸、y 軸および z 軸に沿って電子密度が高くなる。② t_{2g} 対称をもつ三つの d 軌道 (t_{2g} 軌道) は、配位子と配位子の間に高い電子密度をもつ。このときの e_g 軌道と t_{2g} 軌道のエネルギー差を (い) パラメーター (Δ_o) という (図 2(b))。五重に (う) した d 軌道のエネルギー準位を重心としたとき、 e_g 軌道のエネルギーはその重心のエネルギーより (i) $\times \Delta_o$ だけ高く、 t_{2g} 軌道のエネルギーは (ii) $\times \Delta_o$ だけ低くなる。

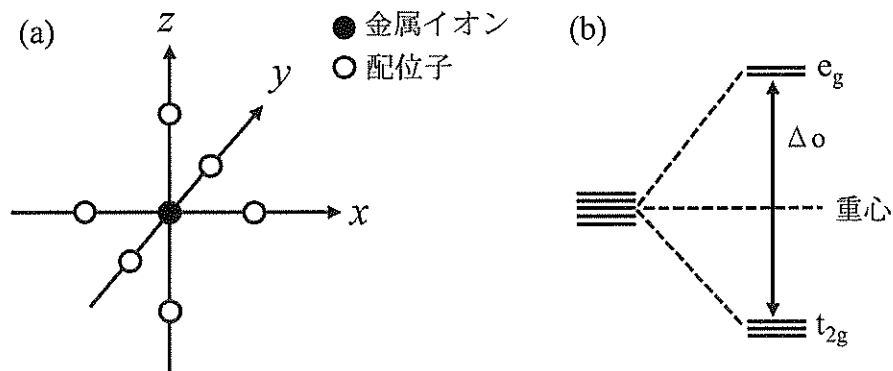


図 2 正八面体錯体の金属イオンと配位子の関係(a)と d 軌道のエネルギー(b)

- (1) (あ) ~ (う) に適切な語句を入れよ。
- (2) (i) および (ii) に適切な数値を入れよ。解答の際は 0 から 1 の間の小数あるいは分数で答えよ。
- (3) 下線部①および下線部②の d 軌道をすべて答えよ。解答の際は、p 軌道の例にならって答えよ。
(例: p_x, p_y, p_z)
- (4) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の錯体を命名せよ。
- (5) Co^{3+} イオンの正八面体錯体では、配位子の種類によって高スピン状態もしくは低スピン状態を取りうる。高スピン状態および低スピン状態の Co^{3+} イオンの d 軌道の電子配置を $(t_{2g})^m(e_g)^n$ の形で記せ。なお、Co の原子番号は 27 である。

問2 次の設問(a)および(b)に答えよ。化学種の活量は1とし、モル濃度を用いて解答せよ。

(a) 非水溶媒 HSol の自己プロトリス平衡を $2\text{HSol} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Sol}^+ + \text{Sol}^-$ と表し、自己プロトリス定数 K_{HSol} を $K_{\text{HSol}} = [\text{H}_2\text{Sol}^+][\text{Sol}^-]$ と定義する。 $[\text{H}_2\text{Sol}^+]$ 、 $[\text{Sol}^-]$ は H_2Sol^+ 、 Sol^- のモル濃度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ を表す。以下の問(1)から(3)に答えよ。

(1) 100°C における純水の自己プロトリス定数は、 $K_{\text{HSol}} = 1.3 \times 10^{-12}$ である。 $\text{pH} = -\log [\text{H}_2\text{Sol}^+]$ として、 100°C での純水の pH を小数第2位まで求めよ。計算過程も示せ。

(2) HSol を溶媒とする溶液の酸性、塩基性の定義を、 $[\text{H}_2\text{Sol}^+]$ と $[\text{Sol}^-]$ の大小関係で表せ。

(3) 次の文中の(ア)～(オ)に、最も適切な語句あるいは記号、化学式を入れよ。

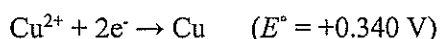
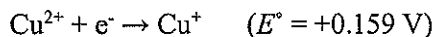
溶媒 HSol 中でのブレンステッド酸 HX の酸性度定数を $K_a(\text{HX})$ とする。 $\text{p}K_a(\text{HX}) < 0$ のとき、HSol 中の HX はすべて解離して同量の(ア)が生じるので、HX の酸性度は(ア)の酸性度まで引き下げられる。この溶媒の働きを(イ)効果と呼び、水中では HCl と HNO_3 の酸性度に区別がつかないのは水の(イ)効果による。

一方、溶媒 HSol 中でのブレンステッド塩基 Y の塩基性度定数を $K_b(\text{Y})$ とする。(ウ) < 0 のとき、あるいは、Y の共役酸 HY の $K_a(\text{HY})$ を使って $\text{p}K_a(\text{HY}) > (\text{エ})$ のとき、HSol 中の Y はすべて HSol と反応し HY となり同量の Sol^- が生じるので、Y の塩基性度は Sol^- の塩基性度まで引き下げられる。

水中では識別できない HCl と HNO_3 を滴定で識別するためには、酢酸のような(オ)を受容しにくい溶媒を用いて適切な塩基で滴定すればよい。

(b) 濃度未知の Cu^{2+} を含む弱酸性試料溶液 10.0 cm^3 に、過剰のヨウ化カリウムを加えて遊離した I_2 を、 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定すると、 8.00 cm^3 で終点に達した。

以下の問(1)から(5)に答えよ。標準電位 E° と溶解度積 K_{sp} は次の値を用いよ。



(1) Cu^{2+} と I^- が反応して I_2 が遊離する際、CuI の沈殿が生じる。この化学反応式を書け。

(2) $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightarrow \text{CuI}$ の標準電位 [V] を小数第2位まで求めよ。気体定数を R 、熱力学温度を T 、ファラデー定数を F とすると、標準状態では $RT/F = 0.0257 \text{ V}$ として、計算過程も示せ。

(3) (A) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ と、(B) $\text{Cu} \rightarrow \text{CuI} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ の各過程において、価数 0 における基準電位 (0 V) のプロットに加えて、価数 0 から各酸化数 (N) への酸化に対応する標準電位と N の積 NE° をプロットして線でつなぎ、フロスト図を完成させよ。また、(A) のフロスト図から、溶液中の Cu^+ が安定か不安定かを判定し、その安定性を示す化学反応式を書け。

(4) 上記滴定の終点判別の方法について説明せよ。

(5) 試料溶液中の Cu^{2+} の濃度を有効数字 2 桁で答えよ。 I_2 との反応の際、チオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は次のように酸化される。 $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^-$

(白紙)

問3 次の設問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 一種類のカチオンと一種類のアニオンからなり、 AX や AX_2 の組成 (A :カチオン、 X :アニオン)をもつ二元系イオン固体では、一方のイオンが立方最密充填構造または六方最密充填構造をとり、他方の対イオンがその構造の八面体間隙か四面体間隙を占める。図1に四種類のイオン固体の構造を示す。閃亜鉛鉱型構造、ウルツ鉱型構造、蛍石型構造、およびルチル型構造に対応する単位格子を、図1の(ア)から(エ)より選び、記号で答えよ。

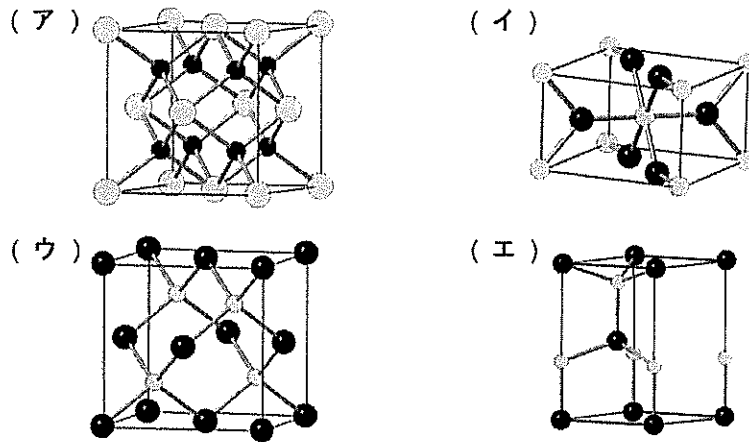


図1 様々なイオン固体の単位格子 (灰色の球:カチオン、黒色の球:アニオン)

- (b) NaCl の結晶構造について、以下の問(1)および(2)に答えよ。

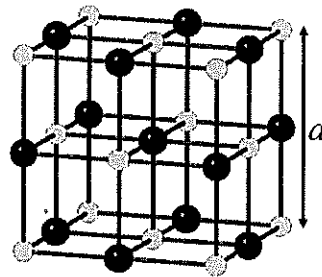


図2 NaCl の結晶構造

- (1) 波長が 0.1541 nm のエックス線を用いて NaCl のエックス線回折測定を行ったところ、ミラー指数が(111)で表される格子面、すなわち(111)面からの回折線が $2\theta = 27.3^\circ$ に観測された。設問 (i) から (iii) に答えよ。

- (i) (111) 面の面間隔 d [nm] を、有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。
 (ii) 図2に示されている NaCl の結晶構造の格子定数 a [nm] を、有効数字2桁で答えよ。計算過程も示せ。
 (iii) ナトリウムイオンのイオン半径と塩化物イオンのイオン半径の和を求めよ。有効数字2桁で答えよ。ただし、ここでは結晶構造を構成するイオンを剛体球とみなし、ナトリウムイオンと塩化物イオンはお互いに接しているものとする。

- (2) 1 mol の NaCl の結晶構造のポテンシャルエネルギーは、ナトリウムイオンと塩化物イオンの中心間の距離 x を用いて式(1)のように表すことができる。式(1)の右辺の第一項はクーロン相互作用エネルギーを表し、 $C(x)$ とおき、第二項はイオン間の反発相互作用エネルギーを表し、 $R(x)$ とおく。 $C(x)$ および $R(x)$ はそれぞれ式(2)および式(3)で与えられる。

$$U(x) = -\frac{N|Z_{\text{Na}}Z_{\text{Cl}}|e^2}{4\pi\epsilon_0x}A_M + B \exp(-x/D) \quad (1)$$

$$C(x) = -\frac{N|Z_{\text{Na}}Z_{\text{Cl}}|e^2}{4\pi\epsilon_0x}A_M \quad (2)$$

$$R(x) = B \exp(-x/D) \quad (3)$$

ここで、 N はアボガドロ定数、 Z_{Na} と Z_{Cl} はナトリウムイオンと塩化物イオンの価数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 A_M はマーデルング定数、 B は反発相互作用の大きさを決める定数、 D は反発相互作用の働く範囲を決める定数である。また、 $\exp(-x/D) = e^{-x/D}$ であり、数学定数 e は自然対数の底を表す。図3には、 $C(x)$ と $R(x)$ の x 依存性が示されている。式(1)で与えられるポテンシャルエネルギーは、 x がナトリウムイオンの半径と塩化物イオンの半径の和 x_0 に等しい時、極小を与える。つまり、① $U(x)$ の x に対する一次微分 $U'(x)$ において、 $U'(x_0)$ が零になる。 極小値を与える $x=x_0$ におけるポテンシャルエネルギーにマイナスをつけた $-U(x_0)$ が ② 格子エネルギー に相当する。

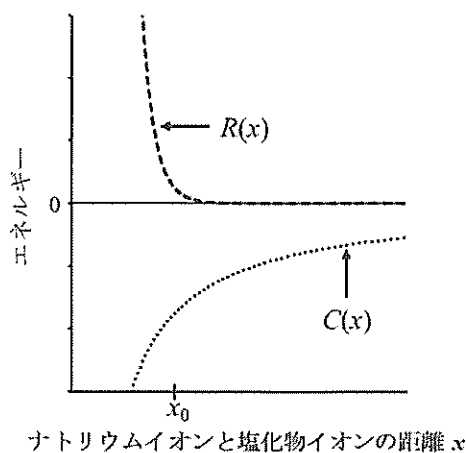


図3 $x = \infty$ のエネルギーを基準 (0) にした $C(x)$ と $R(x)$ の x 依存性

設問 (i) から (iii) に答えよ。なお、 $|Z_{\text{Na}}Z_{\text{Cl}}| = 1$ とせよ。

- (i) 図3の $C(x)$ と $R(x)$ の変化から予想される $U(x)$ の変化の概観を、解答欄の図に描け。
- (ii) 下線部①の条件を用いることにより、定数 B を適切な記号を用いて表せ。計算過程も示せ。
- (iii) 下線部②で述べられている格子エネルギー $-U(x_0)$ は、温度 $T = 0 \text{ K}$ において格子エンタルピーと等価である。問(ii)の結果を用いて、 $-U(x_0)$ で与えられる格子エンタルピーを適切な記号を用いて表せ。計算過程も示せ。なお、この格子エンタルピーを表す数式は、ボルン・マイヤーの式とよばれる。 (以上)

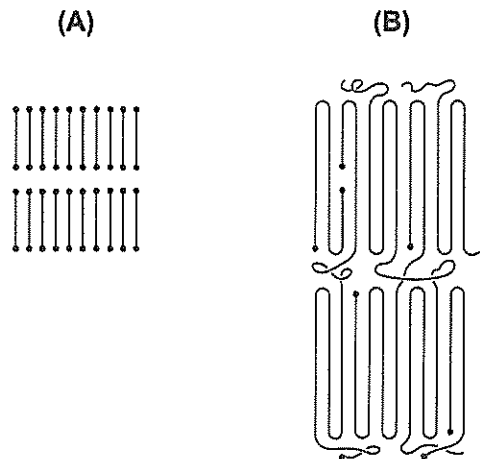
令和7年度（令和7年4月入学）
京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 博士前期課程（修士課程）
材料創製化学専攻・材料制御化学専攻・物質合成化学専攻・機能物質化学専攻
一般入試第1期学力検査 入学試験問題

－ 専門基礎科目Ⅴ －

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、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、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、受験番号を記入すること。
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、下記の設問 (a)～(e)に答えよ。

パラフィンワックスを原料とするロウソクや、容器に用いられるポリエチレンは、いずれもメチレン基が化学結合した固体である。これらはいずれも、秩序だった分子配列を示す(ア)性を有している。しかし、その機械特性には鎖の長さや構造に起因する大きな違いがある。下の図(A)の場合、分子の末端同士や鎖の間では、弱い(イ)力だけが鎖をつなぎ合わせている。ここで、線は分子鎖を模式的に表しており、黒丸は末端を表している。一方で、図(B)の場合、(ウ)内では個々の鎖は折りたたまれている。また、炭化水素の鎖は、(ウ)の間を通過して、いくつかの(ウ)をつなぎ合わせている。(イ)力に加えて、これらの効果により、(ウ)間に強い(エ)結合が加わる。さらに、(ウ)以外の部分は(オ)質である。この部分の鎖は、材料全体に柔軟性を与えている。加えて、熔融状態において鎖が長い場合(カ)が生ずる。この(カ)は、応力下で材料全体をつなぎとめるのに役立つ。



- (a) 空欄 (ア) から (カ) に当てはまる適切な語句を答えよ。
- (b) 直鎖アルカンは、炭素原子数が 25～50 程度で、室温において固体である。炭素数がそれより少ない 5～20 程度の直鎖アルカンの室温における状態を答えよ。また、この領域で炭素数が大きくなると物性がどのように変化するか簡潔に述べよ。
- (c) 大半が無秩序な構造からなるポリマーは高温では液体もしくはゴム状態であるが、低温ではガラス状態になる。このガラス転移温度 T_g を境に、大きく変化する物性を2つ挙げよ。また、 T_g と高分子鎖の運動を関連づけてガラス転移を簡潔に説明せよ。
- (d) レジ袋や梱包材に用いられるポリエチレンには、高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレンがある。密度が異なる要因をポリエチレンの構造と関連付けて簡潔に述べよ。
- (e) モル質量が 120 kg/mol の直鎖状ポリエチレンについて、完全伸び切り鎖の両末端間距離を求めよ。計算過程も示せ。ただし、炭素の原子量を 12、水素の原子量を 1、炭素-炭素結合長は 0.15 nm、結合角は 110° とせよ。なお、 $\sin(55^\circ)$ の値は 0.82 を用い、末端の水素原子は無視せよ。

問2 次の設問 (a) および (b) に答えよ。

(a) 次の文章 (1) ~ (3) を読んで、文章中の空欄 (ア) ~ (サ) にあてはまる語句または式を書け。

(1) 繊維材料の曲げ剛性は、断面二次モーメント I とヤング率 E を使って (ア) と表され、材質が同一の場合、繊維径を小さくすると曲げ剛性も小さくなる。ここで、繊維径が d の場合に曲げ剛性が k となる円形の断面形状を有する繊維材料があるとする。この繊維材料について、繊維径を $d/2$ と半分にした場合、材質が同一 (ヤング率も同一) であれば、その曲げ剛性は k を用いて (イ) と表される。

(2) 断面積 S_0 [m^2]、長さ L_0 [m] の円柱状の試料に対して、引張加重 F_1 [N] を負荷し、その円柱状の試料が伸長変形した場合について考える。伸長変形後の試料の断面積が S_1 [m^2]、長さが L_1 [m] であった場合、伸長変形後の試料における応力は (ウ) [Pa]、ひずみは (エ) [%] と表される。ただし、応力は公称応力、ひずみは公称ひずみとする。

次に、この円柱状の試料に、さらに引張加重を負荷して、引張加重が F_f [N] となった時点で、この円柱状の試料は破断し、破断直前の試料の断面積が S_f [m^2]、長さが L_f [m] であった。この伸長変形過程が、破断に至るまで完全弾性変形であった場合、この円柱状の試料の引張弾性率は (オ) [Pa]、タフネスは (カ) [$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$] である。

(3) ある高分子材料に対して、次式で示される正弦的に振動するせん断 (ずり) ひずみ $\gamma(t)$ を与えることで、ひずみ制御型のずり変形による粘弾性測定を行う。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$$

ここで、 γ_0 はひずみの振幅、 ω は角周波数、 t は時間である。この変形は微小変形であり、材料は線形応答するものとする、この時発生するせん断応力 $\sigma(t)$ は次式で表される。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta)$$

ここで、 σ_0 は応力の振幅、 δ はひずみと応力の位相差である。この高分子材料がフックの法則に従う理想弾性体である場合、 $\delta =$ (キ) であり、弾性成分を持たない理想的な粘性体である場合には、 $\delta =$ (ク) である。また、せん断応力 $\sigma(t)$ は次式のように弾性成分と粘性成分の和として表すこともできる。

$$\sigma(t) = G' \gamma_0 \cos(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t + \pi/2)$$

ここで、 G' は (ケ) 弾性率、 G'' は (コ) 弾性率と呼ばれる。また、その比である G''/G' は (サ) と呼ばれる。

- (b) ゲル紡糸法により製造された polyethylene 繊維、一般的な熔融紡糸法により製造された poly(ethylene terephthalate) 繊維、ならびに液晶紡糸法により製造された poly(*p*-phenylene terephthalamide) 繊維の 3 種類の繊維材料について、それぞれの引張強度、引張弾性率、密度を以下の表に示す。表中の繊維 A~C が上述の 3 種類の繊維材料のいずれかに該当する。これらの繊維材料に関する以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

	引張強度 [GPa]	引張弾性率 [GPa]	密度 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
繊維 A	3.5	123	0.97
繊維 B	1.1	15	1.38
繊維 C	3.0	110	1.45

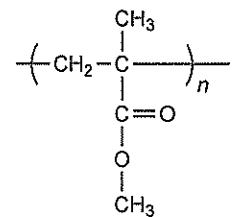
- (1) 繊維 A の比強度を計算せよ。計算過程と単位も書け。
- (2) 液晶紡糸法について簡潔に説明せよ。
- (3) 繊維 A ~ C が、polyethylene 繊維、poly(ethylene terephthalate) 繊維、poly(*p*-phenylene terephthalamide) 繊維のどれに該当するか答えよ。

問3 次の設問 (a)～(c)に答えよ。

(a) 3種類の単分散な高分子の混合物がある。この高分子を構成するモノマーの分子量は100であり、混合物はそれぞれ10量体を1 mol、50量体を2 mol、90量体を1 mol 含んでいる。この混合物について、数平均分子量と重量平均分子量を答えよ。また、多分散度 (polydispersity index) を有効数字2桁で答えよ。ただし鎖の末端基は考慮しないものとする。

(b) poly(vinyl acetate) (PVAc)、polyacrylonitrile (PAN)、および polylactic acid (PLA) に関する以下の問いに答えよ。

構造式の記入例



(1) PVAc、PAN、および PLA の構造式を記入例にならって書け。

(2) poly(vinyl alcohol) を合成する場合、対応するモノマーを重合するのではなく、PVAc をけん化する方法が一般に用いられる。その理由を述べよ。

(3) PAN は、ABS 樹脂の構成成分 (A) として利用されている。ABS 樹脂の残り2つの成分 (B) および (S) の名称 (日本語でよい) を答えよ。また、ABS 樹脂の中で PAN が担う優れた性質を答えよ。

(4) PLA は、その特徴的な性質から注目され、様々な分野で利用されている。その性質と、PLA の応用例を答えよ。

(c) ラジカル付加重合を行う方法に関する次の文中の (ア)～(オ) の空欄に適切な語句を書け。ラジカル付加重合の方法には、塊状重合、溶液重合、(ア) 重合、懸濁重合などがある。塊状重合および溶液重合は、重合反応の際、(イ) の制御が困難という短所をもつ。一方、(ア) 重合および懸濁重合では、分散媒として(ウ) を用いることで、重合反応時の(イ) の制御を容易にしている。(ア) 重合では、(ウ) に可溶性開始剤と重合触媒に加えて、(ア) 剤を用いる。(ア) 重合では(エ) 反応が生じにくいため、高分子量のポリマーが得られる。このときの生成物の外観は(オ) 状である。

(以上)

令和7年度（令和7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。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、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、受験番号を記入すること。
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 生体膜は脂質やタンパク質など多様な生体分子からなるが、その基本構造はグリセロリン脂質からなる二分子膜である。二分子膜および生体膜に関する設問(a)～(c)に答えよ。

(a) グリセロリン脂質は一つの頭部と二本の尾部を持つ模式図で表されることが一般的である。以下の設問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 頭部と尾部は、グリセロリン脂質のどのような性質を表しているか、説明せよ。
- (2) グリセロリン脂質の模式図を用いて、グリセロリン脂質からなる二分子膜の模式図を描け。
- (3) グリセロリン脂質からなる二分子膜において、グリセロリン脂質が二分子膜の反対側に動くフリップフロップと、グリセロリン脂質が二分子膜の同じ面内で動くラテラル拡散では、どちらが起こりにくいかを書け。また、その理由を説明せよ。

(b) 1972年にS. J. SingerとG. L. Nicolsonは生体膜の「流動モザイクモデル」を提唱した。以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 流動モザイクモデルを説明せよ。
- (2) 膜成分を蛍光ラベルした細胞表面の小さい領域にレーザーパルスを当てると、その小さい領域の蛍光色素が退色し、蛍光強度が低下する。その後、退色部分の蛍光強度の変化を観測すると、どのような結果が得られるかを書け。また、この実験結果から分かる事を説明せよ。

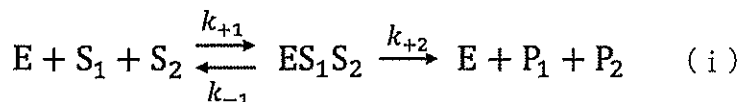
(c) 多くの膜内タンパク質は、 α ヘリックスからなる膜貫通領域を持つ。例えば、膜タンパク質であるバクテリオロドプシンは α ヘリックスが膜を7回貫通した構造を持つ。設問(1)～(3)に答えよ。

- (1) バクテリオロドプシンのアミノ酸配列から、膜貫通領域を推定する方法を説明せよ。
- (2) α ヘリックスの構造について、模式図を描いて説明せよ。
- (3) 膜内タンパク質の膜貫通領域が α ヘリックスをとる利点を、 α ヘリックスの構造から説明せよ。

問2 以下の文章を読み、設問 (a) ~ (c)に答えよ。

アルカリホスファターゼ (以下、ALP) は pH 6 ~ pH 10 でリン酸エステル化合物を加水分解する酵素である。ALP はヒトの肝臓、腎臓、胎盤、小腸などの臓器に広く分布しており、大部分は細胞膜上に局在しているが、一部は血液中にも存在している。ALP は臨床検査において重要なタンパク質である。血液中の ALP 濃度が上昇する場合には、上記臓器の壊死や破壊に伴う修復活動として細胞再生が活発に行われているとされ、主に肝機能を示す指標の一つとして取り扱われている。

臨床検査では、血中 ALP の濃度を定量するために、基質として *p*-nitrophenyl phosphate (pNPP) が用いられている。pNPP 水溶液はほぼ無色透明であるが、反応生成物である *p*-nitrophenol (pNP) は波長 405 nm に強い吸収を有するため、吸光度を経時的に測定することで ALP 濃度を定量できる。遊離の pNPP を S_1 、遊離の水を S_2 、遊離の ALP を E、生成物である pNP を P_1 、リン酸を P_2 とすると、ALP による pNPP のリン酸加水分解反応は式 (i) で表される。



ここで、 ES_1S_2 は ALP、pNPP、水からなる複合体であり、 k_{+1} ($M^{-2}s^{-1}$)、 k_{-1} (s^{-1})、 k_{+2} (s^{-1}) は、反応速度定数である。また、式 (i) の反応は、ある条件において式 (ii) が成立する。

$$v_0 = \frac{k_{+2}[E]_T[S_1][S_2]}{K_M + [S_1][S_2]} \quad (ii)$$

v_0 は反応初速度 ($M s^{-1}$)、 $[E]_T$ は反応液中の全 ALP 濃度 (M)、 $[S_1]$ は遊離の pNPP 濃度 (M)、 $[S_2]$ は遊離の水の濃度 (M)、 K_M はミカエリス定数 (M^2) である。ただし、水は系内に過剰に存在し、反応中の濃度変化が無視できるほど小さい。したがって、式 (i) は反応速度論的に一基質反応とみなせる。

- (a) 図1の線 (あ) ~ (え) は式 (i) の反応液中の各成分の濃度 ($[S_1]$ 、 $[E]$ 、 $[ES_1S_2]$ 、 $[P_1]$) の経時変化を示している。それぞれの曲線に該当する成分を書け。ただし、 $[E]$ は遊離の ALP 濃度、 $[P_1]$ は pNP 濃度である

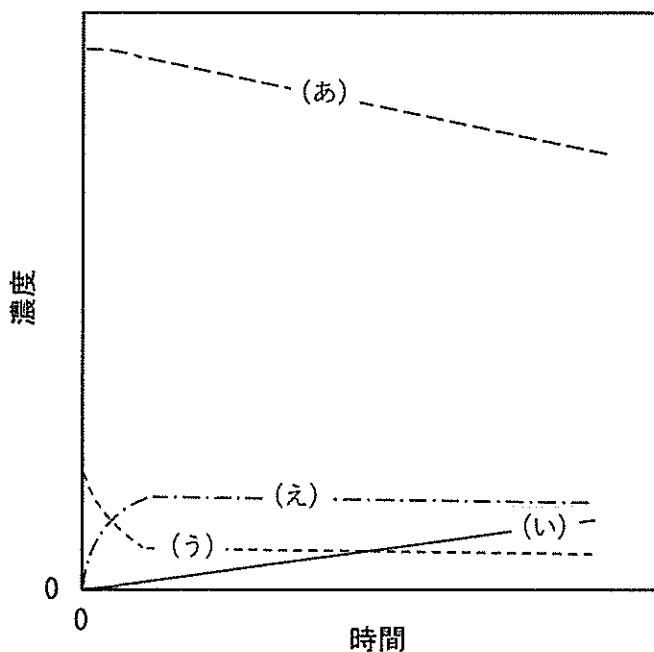


図1 反応液中の濃度の経時変化

- (b) 式 (i) における複合体 ES_1S_2 の生成速度 $d[ES_1S_2]/dt$ を各成分の濃度 ($[S_1]$ 、 $[S_2]$ 、 $[E]$ 、 $[ES_1S_2]$) および反応速度定数 (k_{+1} 、 k_{-1} 、 k_{+2}) を用いて書け。また、下線部①に関して式 (ii) が成立するための $d[ES_1S_2]/dt$ に関する条件を示し、その条件下において式 (ii) が成立することを証明せよ。
- (c) 異なる濃度の ALP と pNPP を緩衝液中で混合し、10 秒後から 50 秒おきに波長 405 nm における吸光度を測定したところ、表 1 の結果が得られた。条件 1 において全 ALP 濃度 $[E]_T = x(M)$ 、遊離の pNPP 濃度 $[S_1] = y$ とするとき、各条件における $[E]_T$ と $[S_1]$ の値は表 2 に示すとおりである。条件 1～3 においては式 (ii) が成立した。また、条件 4 および 5 では測定時間内において反応阻害が観察された。以下の設問 (1)～(4) に答えよ。ただし、表 1 に示す吸光度の範囲ではランベルト・ベールの法則が成立し、セルの光路長は 1 cm である。また、測定時間内において $[S_1]$ の変化量は無視できる程度に小さく、反応液の pH や温度も変化しないものとする。

表 1 吸光度の経時変化

測定時間	10 秒	60 秒	110 秒	160 秒
条件 1	0.05	0.15	0.25	0.35
条件 2	0.05	0.15	0.25	0.35
条件 3	0.05	0.10	0.15	0.20
条件 4	0.10	0.55	0.90	1.15
条件 5	0.10	0.60	1.10	1.40

表 2 各条件における $[E]_T$ と $[S_1]$ の関係

	$[E]_T (M)$	$[S_1] (M)$
条件 1	x	y
条件 2	x	$5y$
条件 3	x	$0.2y$
条件 4	$5x$	y
条件 5	$5x$	$3y$

- (1) 条件 2 で測定を行ったところ、得られた吸光度は条件 1 と同じであった。条件 1 における K_M と $[S_1][S_2]$ の大小関係を示す最も適した不等号を以下から 1 つ選んで書け。

(= < > << >> ≤ ≥)

- (2) x を計算し有効数字 2 桁で解答せよ。計算過程も示せ。ただし、 $k_{+2} = 10 (s^{-1})$ である。また、pNP の波長 405 nm におけるモル吸光係数は $\epsilon = 2.0 \times 10^4 (M^{-1}cm^{-1})$ である。
- (3) 条件 3 で測定を行ったところ、反応初速度 v_0 は条件 1 の半分となった。 $[S_2] = z$ とするとき、ミカエリス定数 K_M を y および z を用いて書け。
- (4) 条件 4 で測定を行ったところ、測定時間内において生成物 P_2 による反応阻害が観察された。一方、条件 5 において測定を行ったところ、反応開始 10 秒～110 秒間においては反応阻害の影響は見られず、110 秒～160 秒間ではわずかに反応阻害が観察された。生成物 P_2 による反応阻害のメカニズムを次から選んで書け。また、その理由を簡潔に書け。

競合阻害、非競合阻害、混合阻害

問3 以下の文章を読み、次の設問 (a) ~ (c) に答えよ。

2019年に発生し、パンデミックとなった新型コロナウイルス感染症 (COVID-19)は、SARS コロナウイルス2 (SARS-CoV-2) によって引き起こされる感染症である。SARS-CoV-2 感染拡大防止のため、コロナワクチンとして、迅速な開発が可能な mRNA ワクチンが用いられた。mRNA ワクチンは、2023年ノーベル生理学・医学賞を受賞したカタリン・カリコ博士らによって開発されたワクチンである。mRNA は体内に注入されると免疫反応により炎症を引き起こすため、ワクチンとして利用できなかったが、(ア)mRNA を構成するウリジンの代わりにシュードウリジンを用いることで、体内の免疫反応による炎症を抑え、実用化に至った。

また、SARS-CoV-2 の検出には PCR 検査等が用いられる。PCR 検査において、SARS-CoV-2 は RNA ウィルスのため、ゲノム RNA のままでは PCR により増幅できず検出できない。そのため、(X) により RNA から相補的 DNA が合成される。その後、(イ)定量 PCR により、合成された相補的 DNA を定量することで、SARS-CoV-2 の感染が判定される。

(a) 本文中の (X) に入る酵素名を答えよ。

(b) 下線部 (ア) について、以下の設問 (1) ~ (3) に答えよ。

(1) RNA を構成する核酸塩基を4つ答えよ。ただし1文字表記は使用しないこと。

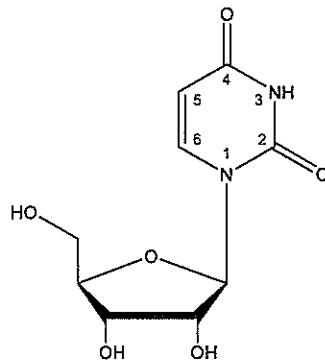
(2) 真核生物の mRNA と原核生物の mRNA の違いを簡潔に説明せよ。

(3) 下記化合物 (i), (ii) の構造式を例にならって描け。なお、ウリジンの構造式の例を下記に示す。

(i) シュードウリジン (5-β-D-Ribofuranosyl-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidinedione)

(ii) チミジン (1-(2-Deoxy-β-D-erythro-pentofuranosyl)-5-methyl-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidinedione)

例



ウリジン (1-β-D-Ribofuranosyl-2,4(1*H*,3*H*)-pyrimidinedione)

(c) 下線部 (イ) について、定量 PCR では、DNA の増幅量をリアルタイムで蛍光検出し、ターゲット遺伝子を定量する。PCR 増幅量をサイクル数に対してプロットすると、下記グラフのような曲線が得られる。PCR 増幅量が閾値に達するときのサイクル数を Ct 値と呼ぶ。

- (1) 初期 DNA 濃度を $[DNA]_0$ とし、 n 回サイクルしたときの DNA 濃度 $[DNA]_n$ との関係を表せ。ただし、PCR の増幅効率は最大であるとする。また、反応に必要なプライマーおよび基質は十分に存在し、生成物は反応を阻害しないものとする。
- (2) 一般的な PCR では、増幅した DNA 断片を臭化エチジウムやアクリジンオレンジなどの試薬によって蛍光検出する。一般的な PCR における、増幅した DNA 断片を蛍光検出するメカニズムを説明せよ。
- (3) 初期 DNA 濃度が $[DNA]_0$ の時の Ct 値を Ct_1 とする。初期 DNA 濃度が $[DNA]_0/8$ の時の予想される Ct 値 ($Ct_{1/8}$) と Ct_1 の関係を表せ。
- (4) 日本では、Ct 値が 40 以下でコロナウイルス陽性と判断していた。A 国では、判断基準を Ct 値 35 以下と設定していた。日本と A 国の判断基準はどちらの方が厳しいか、そのように判断した理由と共に説明せよ。ただし、日本と A 国における定量 PCR の実施条件や閾値の設定は同じものとする。

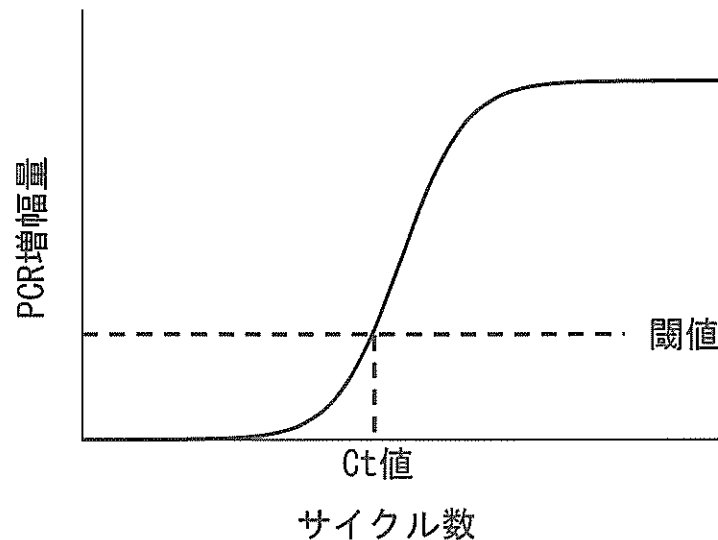


図 定量 PCR での PCR 増幅量をサイクル数に対してプロットしたグラフ

※サイクル数が増えるとプライマーや基質の不足等により、PCR 増幅量はプラトーに達する（頭打ちになる）。