

平成 29 年度

大学院入学試験問題

化 学

(マテリアル工学専攻受験者用)

午後 1 : 00 ~ 4 : 00

注 意 事 項

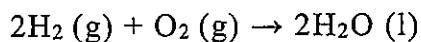
1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 解答については「マテリアル工学基礎」の問題冊子の表紙の指示に従うこと。
4. 1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
5. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
6. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
7. 解答用紙及び問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

第 1 問 基礎物理化学

I. 水素と酸素を使う燃料電池の全反応は、以下に示す水素の酸化反応である。

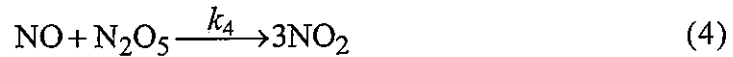
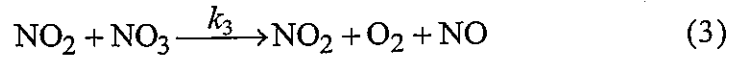


これは発熱反応であり、298.15 Kにおける標準反応エンタルピーは、 -286 kJ mol^{-1} である。温度は 298.15 K に保たれていると仮定し、以下の問いに答えよ。なお、有効数字は 3 桁とし、必要に応じて以下の値を使用せよ。

表 1.1 298.15 K における標準モルエントロピー

$\text{H}_2(\text{g})$	131	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	205	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	189	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1. $\text{H}_2(\text{g})$ の酸素酸化反応の標準反応エントロピーを求めよ。
 2. $\text{H}_2(\text{g})$ の酸素酸化反応による周囲のエントロピー変化を求めよ。
 3. $\text{H}_2(\text{g})$ の酸素酸化反応による $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の生成反応の標準反応ギブズエネルギーを求めよ。
 4. 水素を燃料とする燃料電池の標準起電力を求めよ。ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。
 5. 作動温度が高くなると燃料電池の電圧は高くなるか、低くなるか。また、その理由を述べよ。
- II. N_2O_5 の分解反応 ($2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$) は、実験的に一次反応に従うことが知られており、その活性化エネルギー E_a は $103.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また、この反応は以下に示す窒素酸化物の化学反応(1) ~ (4)の組み合わせで起こると考えられている。それぞれの反応速度定数を $k_1 \sim k_4$ として以下の問いに答えよ。気体定数 R は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。



1. N_2O_5 の分解反応の反応中間体 NO と NO_3 の濃度について定常状態近似が成り立つと仮定し、 N_2O_5 の濃度の時間変化を示す微分形の反応速度式を導け。
2. 問 II. 1 の結果を用い、時刻 $t=0$ における N_2O_5 の濃度(初濃度)を $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ として、その濃度の時間変化を表す式を求めよ。
3. 367 K, 1.0×10^5 Pa で 1.0 mol の N_2 を体積が 80% になるまで可逆的に断熱圧縮した。 N_2 が理想気体であると仮定し圧縮後の到達温度を求めよ。ただし、 N_2 の定積モル熱容量は $20.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。有効数字は 2 桁とし、必要に応じて以下の値を用いよ。

$$1.25^{2.5} = 1.75, \quad 1.25^{0.4} = 1.09, \quad 0.8^{2.5} = 0.572, \quad 0.8^{0.4} = 0.915$$

4. 微量の N_2O_5 を含む N_2 を問 II. 3 と同じ条件で圧縮した時、圧縮前と圧縮後でその初期の分解速度はどのように変化するか、活性化エネルギーや濃度変化を考慮し、その理由とともに答えよ。ただし、圧縮過程における N_2O_5 の分解は無視する。

第 2 問 基礎無機化学

以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\pi = 3.14, \sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

I. 分子や原子に関する以下の問いに答えよ。

1. 水素分子は等核二原子分子 (H_2 分子) として安定に存在する。これに対してヘリウム分子は通常、等核二原子分子 (He_2 分子) としては存在せず、単原子分子 (He 分子) として存在する。この理由について、軌道相関図を用いて説明せよ。
2. 原子価殻電子対反発 (valence-shell electron-pair repulsion; VSEPR) モデルを用いて BCl_3 と NH_3 の分子構造を示せ。また、どちらの分子がより高い極性をもつかを理由とともに述べよ。

II. イオン結晶に関する以下の問いに答えよ。

1. 次の物質をイオン結合性が強い順番に並べよ。必要であれば、以下の電気陰性度 (χ) の値を用いよ。

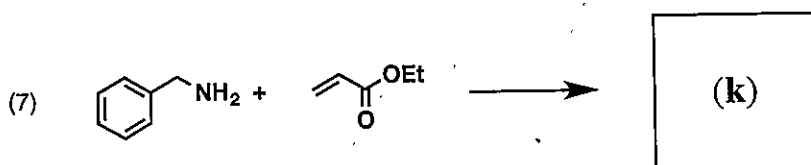
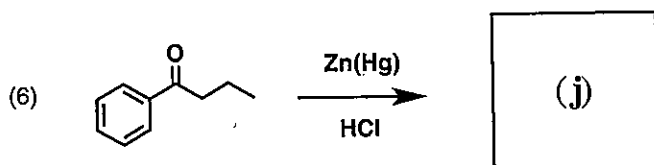
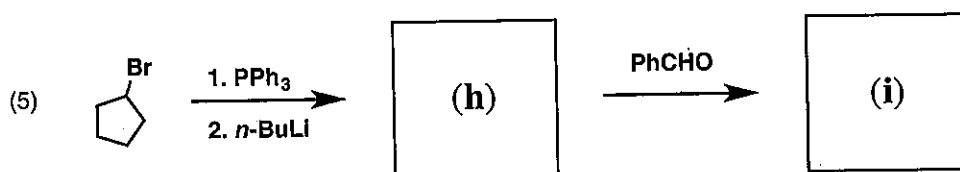
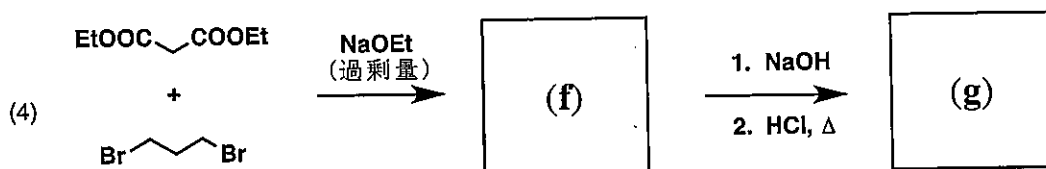
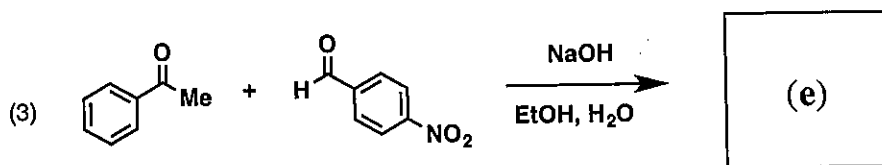
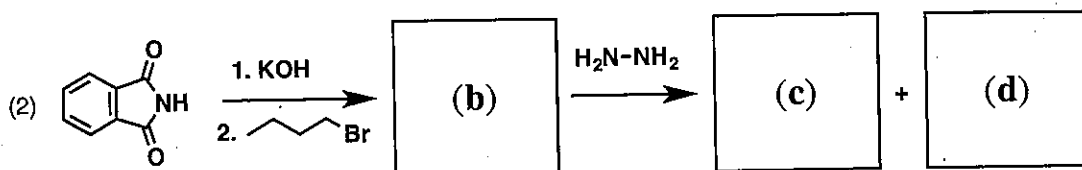
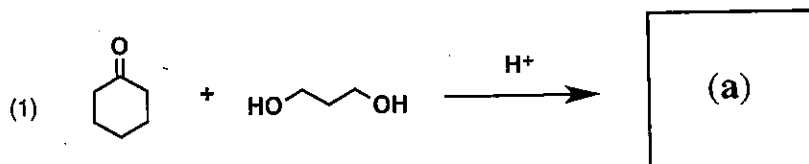
$$\chi_{\text{H}} = 2.20, \chi_{\text{Na}} = 1.01, \chi_{\text{F}} = 4.10, \chi_{\text{Cl}} = 2.83$$

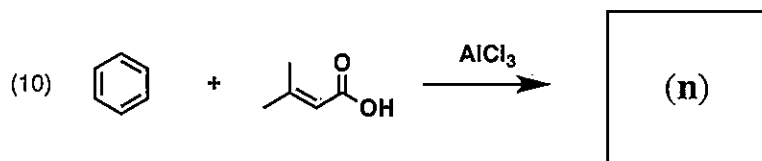
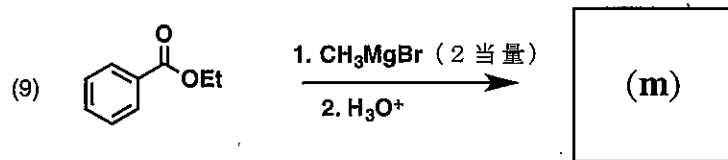
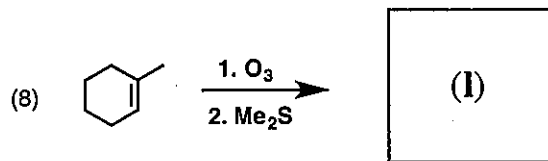
(a) HF (b) HCl (c) NaF (d) NaCl

2. イオン結晶の結晶構造は一般に、陽イオンの陰イオンに対する半径比に強く影響を受ける。一方で、共有結合結晶の結晶構造は原子の半径比にほとんど影響を受けない。その違いが生じる理由について、簡潔に説明せよ。
3. NaCl からなる結晶は、配位数が 6 である典型的なイオン結晶である。単位格子中における Cl^- と Na^+ の配置を図示せよ。
4. NaCl の結晶構造における原子の空間充填率を、有効数字 2 桁で計算せよ。ただし、それぞれのイオンは剛体球と近似でき、陽イオンの陰イオンに対する半径比は 0.52 であるとせよ。

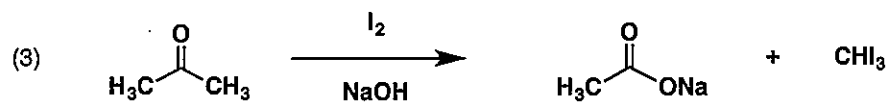
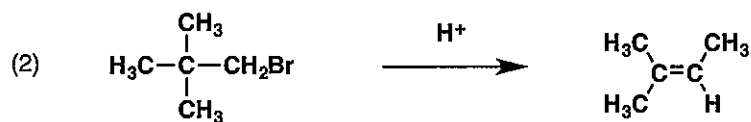
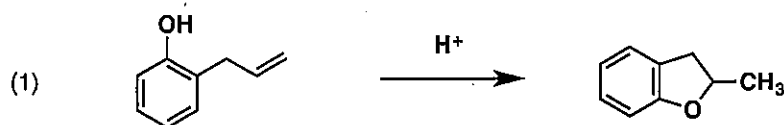
第 3 問 基礎有機化学

I. 以下の反応における主生成物(a) ~ (n)の構造式を描け。

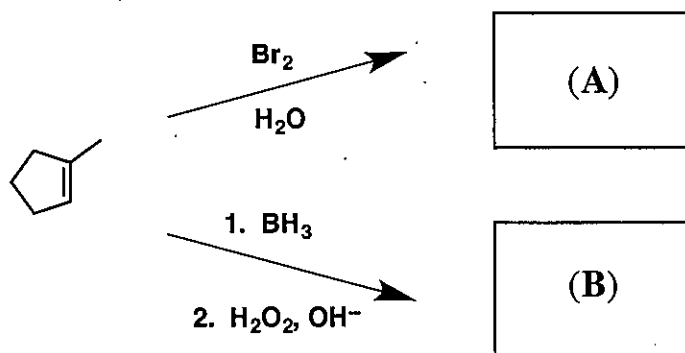




II. 次の反応の反応機構を示せ。



III. 次の反応の生成物(A)と(B)の構造を，立体化学に注意して示せ。



2017
The Graduate School Entrance Examination
Chemistry
(Applicants for the Department of Materials Engineering)
1:00 pm – 4:00 pm

GENERAL INSTRUCTIONS

Answers should be written in Japanese or English.

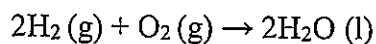
1. Do not open the problem booklets, whether English or Japanese, until the start of the examination is announced.
2. Notify your proctor if you find any printing or production errors.
3. Follow instructions in the front page of the problem booklet of “Fundamentals of Materials”.
4. Use one answer sheet for each problem. You may use the reverse side if necessary.
5. You must not detach the blank sheets of the problem booklet.
6. Any answer sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
7. You may not take the booklet or answer sheets with you after the examination.

Examinee Number	No.
-----------------	-----

Write your examinee number in the space provided above.

Problem 1 Basic Physical Chemistry

- I. The overall reaction of a fuel cell, in which hydrogen and oxygen are used, is the oxidation reaction of hydrogen shown below.

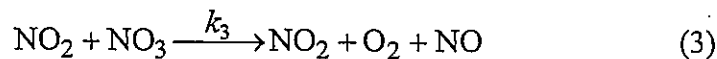
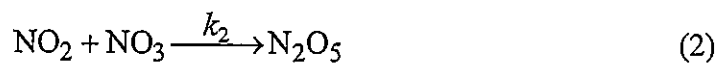
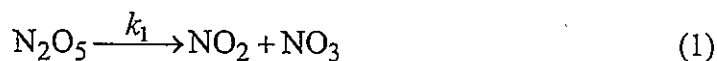


This reaction is exothermic, and its standard reaction enthalpy is -286 kJ mol^{-1} at 298.15 K. Supposing that the temperature is maintained at 298.15 K, answer the following questions. The number of significant digits is three. Use the following values if necessary.

Table 1.1 Standard molar entropies at 298.15 K

$\text{H}_2(\text{g})$	131	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	205	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	189	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	69.9	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1. Calculate the standard entropy of the oxygen-oxidation reaction of $\text{H}_2(\text{g})$.
 2. Calculate the entropy change of the surroundings caused by the oxygen-oxidation reaction of $\text{H}_2(\text{g})$.
 3. Calculate the standard Gibbs energy of the generation of $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ by the oxygen-oxidation reaction of $\text{H}_2(\text{g})$.
 4. Calculate the standard electromotive force of the fuel cell which uses hydrogen fuel. The Faraday constant is $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$.
 5. Does the voltage of the fuel cell increase or decrease with increasing the operation temperature? Provide the answer with the reason.
- II. It is known that the decomposition reaction of N_2O_5 ($2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$) obeys first-order reaction experimentally, and the activation energy E_a is $103.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Also, it is considered that this reaction is caused by the combination of the chemical reactions (1) to (4) of nitrogen oxides as shown below. Answer the following questions using rate constants k_1 to k_4 for the reactions (1) to (4), respectively. The gas constant R is $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.



1. Derive the differential equation indicating the temporal change of N_2O_5 concentration with assuming steady state approximation regarding the concentrations of the reaction intermediates, NO and NO_3 .
2. Using the result of Question II. 1, show the temporal change of N_2O_5 concentration when the initial concentration of N_2O_5 at $t = 0$ is $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$.
3. At 367 K and 1.0×10^5 Pa, 1.0 mol of N_2 gas was reversibly and adiabatically compressed until the volume decreases to 80% of the original volume. Calculate the final temperature after the compression assuming that N_2 is an ideal gas. Molar heat capacity at constant volume of N_2 is $20.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. The number of significant digit is two. Use the following values if necessary.

$$1.25^{2.5} = 1.75, \quad 1.25^{0.4} = 1.09, \quad 0.8^{2.5} = 0.572, \quad 0.8^{0.4} = 0.915$$

4. When N_2 containing a very small amount of N_2O_5 is compressed under the same condition as Question II. 3, how does the initial decomposition rate change before and after the compression? Provide the answer with the reason with considering the activation energy and the change of the concentration. The decomposition of N_2O_5 can be ignored during the compression.

Problem 2 Basic Inorganic Chemistry

Answer the following questions. Use the following values if necessary.

$$\pi = 3.14, \sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24, \sqrt{7} = 2.65$$

I. Answer the following questions on atoms and molecules.

1. Hydrogen molecules exist as homonuclear diatomic molecules (H_2 molecules). In contrast, helium molecules generally exist as monoatomic molecules (He molecules), not as homonuclear diatomic molecules (He_2 molecules). Explain the reason, based on the orbital correlation diagram.
2. Show the molecular structures of BCl_3 and NH_3 based on the valence-shell electron-pair repulsion (VSEPR) model. Also, state which molecule has a higher polarity, together with the reason.

II. Answer the following questions on ionic crystals.

1. Arrange the following substances in the descending order of their degrees of ionic bonding. Use the following values of electronegativities (χ) if necessary.

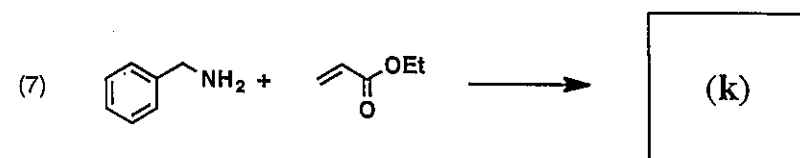
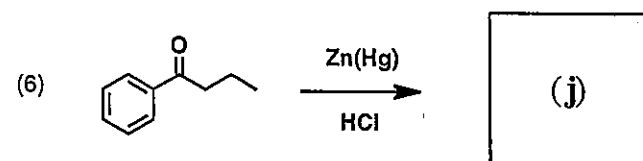
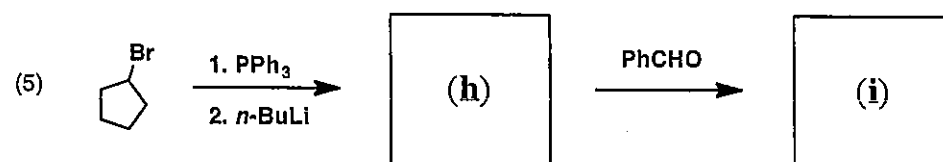
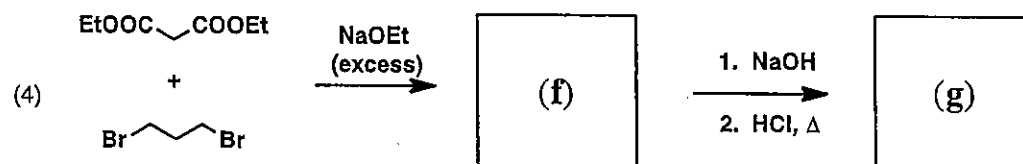
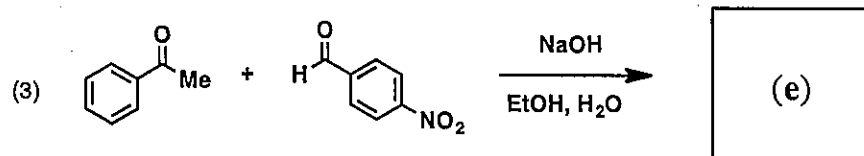
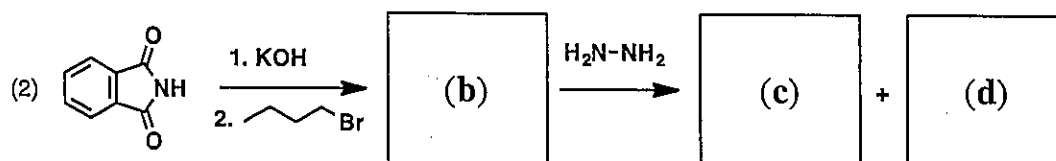
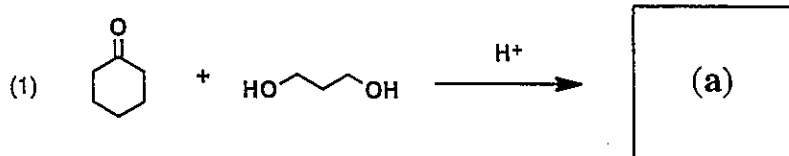
$$\chi_{\text{H}} = 2.20, \chi_{\text{Na}} = 1.01, \chi_{\text{F}} = 4.10, \chi_{\text{Cl}} = 2.83$$

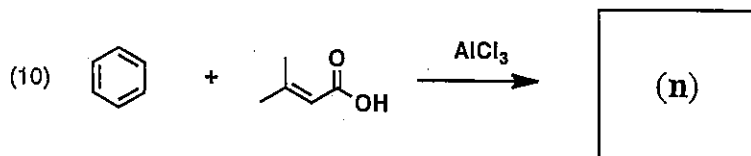
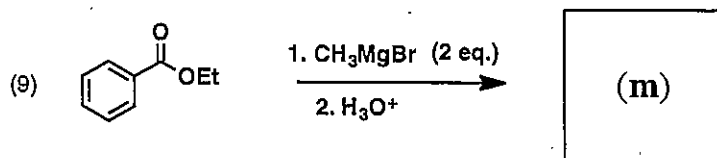
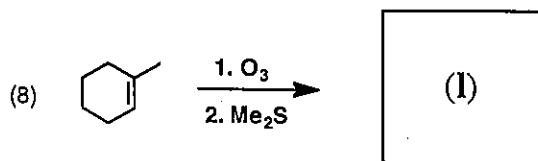
(a) HF (b) HCl (c) NaF (d) NaCl

2. In general, crystal structures of ionic crystals are strongly influenced by the radius ratio of cationic to anionic ions. On the other hand, crystal structures of covalent crystals are hardly influenced by the radius ratio of constituent atoms. Explain the reason for this difference briefly.
3. NaCl is a typical ionic crystal, which has the coordination number of 6. Draw the positions of Cl^- and Na^+ ions in a unit cell.
4. Calculate the atomic packing factor of NaCl crystal, with the two significant digits. Here, assume that each ion can be approximated as a rigid sphere, and that the radius ratio of cationic to anionic ions is 0.52.

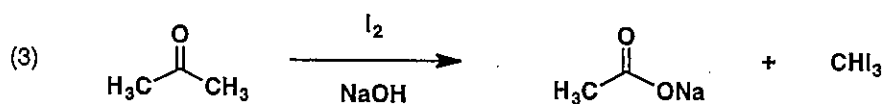
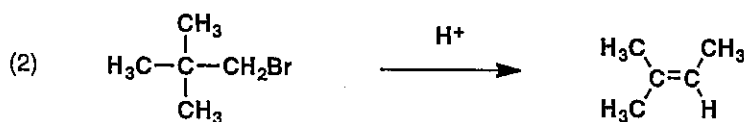
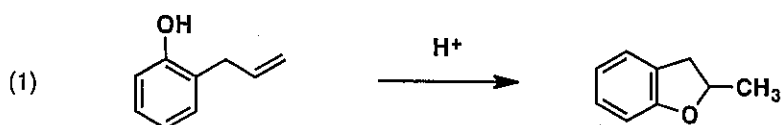
Problem 3 Basic Organic Chemistry

I. Draw the structural formula for the major products (a) to (n) of the following reactions.





II. Show the reaction mechanisms for the following reactions.



III. Draw the structural formula for the products (A) and (B) for the following reactions, paying attention to the stereochemistry.

