

# 平成 30 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)

午前 9 : 00 ~ 12 : 00

#### 注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、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. 解答用紙およ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

原子，分子に関する以下の問いに答えよ。必要であれば表 1.1 の数値を用いること。

表 1.1 原子軌道のエネルギー (eV)

原子	1s 軌道	2s 軌道	2p 軌道	原子	1s 軌道	2s 軌道	2p 軌道
H	-13.6	—	—	C	-308.2	-19.2	-11.8
He	-25.0	—	—	N	-425.3	-25.7	-15.4
Li	-67.4	-5.3	—	O	-562.4	-33.9	-17.2
Be	-128.8	-8.4	—	F	-717.9	-42.8	-19.9
B	-209.4	-13.5	-8.4	Ne	-891.8	-52.5	-23.1

- I. 表 1.1 の中から，1 価の陽イオンになりやすい原子をすべて選べ。また，選んだ原子のイオン化エネルギー(eV)を答えよ。
- II. Bohr モデルを用いて，核電荷 $+Ze$ ，電子 1 つの陽イオンについて考える。Bohr モデルでは，図 1.1 に示すように電子は等速円運動をしており，その遠心力は，電子と核の間の Coulomb 力とつり合っている。また，その等速円運動は，(1)式の条件を満たす必要がある (Bohr の量子条件)。遠心力と Coulomb 力のつり合いおよび Bohr の量子条件を考慮に入れて，(2)式を導け。核の質量は電子の質量と比べて十分大きいとする。ここで， $Z$ : 陽子の数， $e$ : 電気素量， $m$ : 電子の質量， $v$ : 電子の速度， $r$ : 電子と核の間の距離， $h$ : Planck 定数， $n$ : 量子数， $E_n$ : 量子数  $n$  におけるエネルギー準位， $\epsilon_0$ : 真空の誘電率，である。

$$mvr = \frac{hn}{2\pi} \quad (1)$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (2)$$

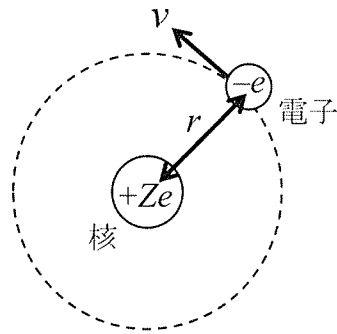
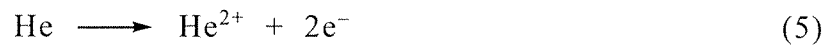


図 1.1

III. 反応(3), (4), (5)に要するエネルギー (eV) をそれぞれ答えよ。また、ヘリウム原子中の電子間反発エネルギー (eV) を答えよ。



IV.  $\text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{F}_2$  のうち常磁性を示す分子をすべて選べ。また、それらを選んだ理由を説明せよ。

V. 酸素 ( $\text{O}_2$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) では、どちらの分子がより長い酸素間結合距離を有するか。 $\text{O}_2$  および  $\text{O}_2^{2-}$  の電子配置を示して理由とともに答えよ。電子配置は図 1.2 に示す例に従って描くこと。

水素分子 ( $\text{H}_2$ ) の電子配置

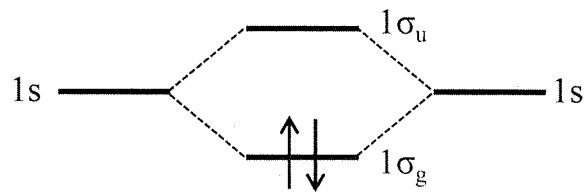


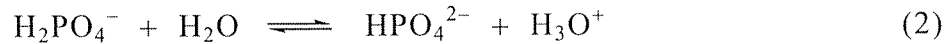
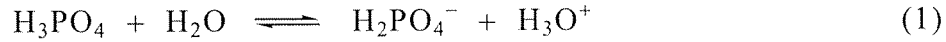
図 1.2

VI. 水素化リチウム ( $\text{LiH}$ ) とフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) の単分子を考える。 $\text{LiH}$  の水素の性質と  $\text{HF}$  の水素の性質の違いを、 $\text{LiH}$ ,  $\text{HF}$  の電子配置を示して論ぜよ。電子配置は図 1.2 に示す例に従って描くこと。

## 第 2 問 基礎無機化学

以下の問いに答えよ。

I.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  は水溶液中で以下の反応に従い解離する。



ある温度における  $\text{H}_3\text{PO}_4$  および  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  の  $\text{p}K_a$  はそれぞれ 2.0, 7.0 である。この温度で,  $\text{pH} = 5.0$  の水溶液中での濃度比  $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{H}_2\text{PO}_4^-] : [\text{HPO}_4^{2-}]$  を  $1 : x : y$  の形式で答えよ。

II. 図 2.1 に正方晶系ルチル型結晶構造をとる  $\text{TiO}_2$  の単位格子を示す。 $\text{Ti}^{4+}$  イオンは 6 個の  $\text{O}^{2-}$  イオンが作る八面体間隙に位置している。以下の問いに答えよ。

- カチオン (イオン半径  $r_c$ ) が周囲のアニオン (イオン半径  $r_a$ ) と理想的に 6 配位している場合を考える。このとき, イオン半径比  $r_c/r_a$  が  $\sqrt{2}-1$  となることを示せ。
- $\text{Ti}$  原子と  $\text{O}$  原子のモル質量をそれぞれ  $m_{\text{Ti}}$ ,  $m_{\text{O}}$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $\text{TiO}_2$  の格子定数を  $a$ ,  $c$  ( $\text{cm}$ ) とする。Avogadro 定数を  $N_A$  ( $\text{mol}^{-1}$ ) とする。 $\text{TiO}_2$  の密度  $d$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) を,  $m_{\text{Ti}}$ ,  $m_{\text{O}}$ ,  $a$ ,  $c$ ,  $N_A$  を用いて表せ。

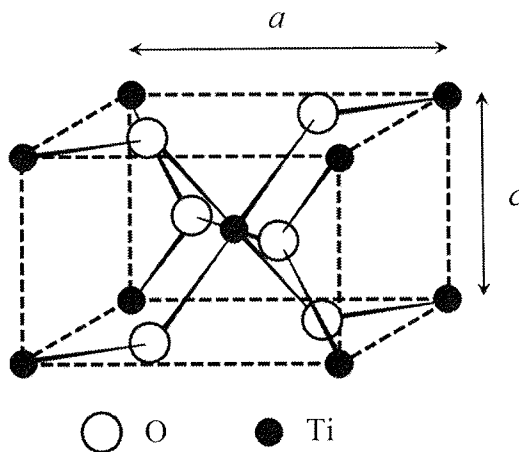
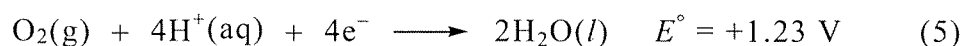
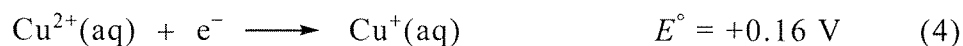
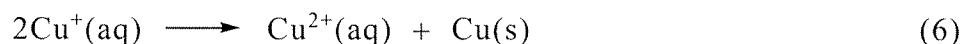


図 2.1

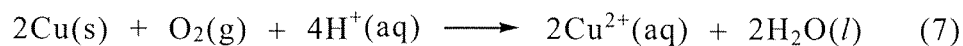
III. 298 K における以下の反応を考える。還元反応(3)~(5)とこれらの標準電位  $E^\circ$  を用いて、以下の問いに答えよ。標準状態では、すべての物質が 1 bar の圧力下であり、活量は 1 である。



1. 反応(6)の標準電位  $E^\circ$  を求め、この反応が標準状態で自発的に進行するか、理由とともに答えよ。



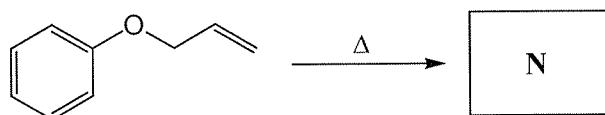
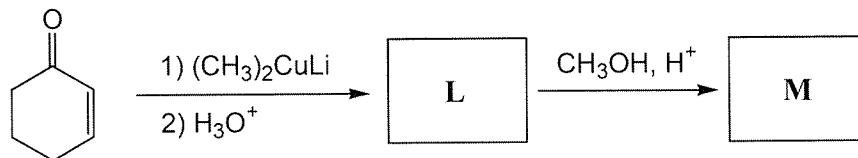
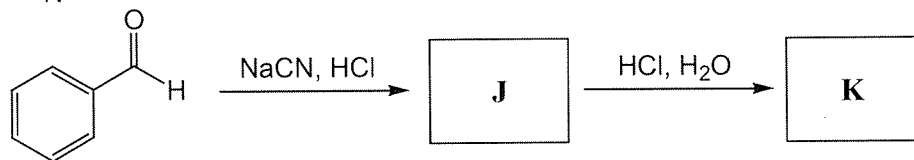
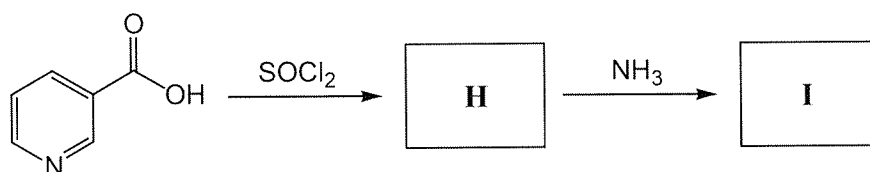
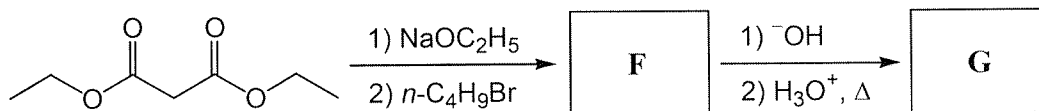
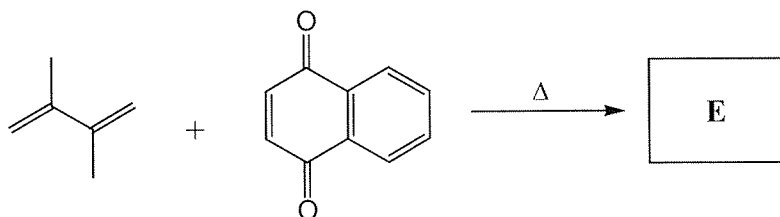
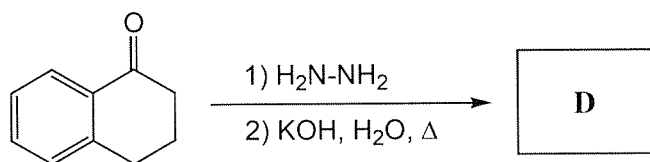
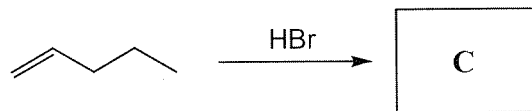
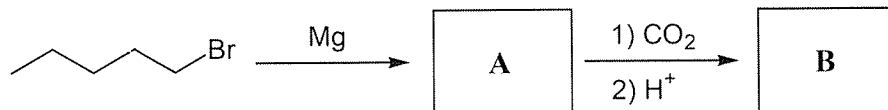
2.  $\text{O}_2$  分圧 1 bar,  $\text{pH} = x$  の水溶液における反応(5)を考える。反応(5)の電位の  $\text{pH}$  依存性を表す式を示せ。必要ならば、式中に Faraday 定数  $F$ , 気体定数  $R$ ,  $\ln 10$  を用いてよい。
3. 反応(7)の標準電位  $E^\circ$  を求め、この反応が標準状態で自発的に進行するか、理由とともに答えよ。



### 第 3 問 基礎有機化学

以下の問いに答えよ。

I. 以下の反応における主生成物 **A**~**N** の構造式を描け。



II. 2,3,4-トリヒドロキシペンタンには、複数のジアステレオマーが存在する。この中から、*meso* 体の構造式を全て描け。

III. *N,N*-ジメチルホルムアミドの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルでは、室温でメチル基由来のシグナルが 2 つ観測される。その理由を説明せよ。

IV. 次の現象が起こる理由を、反応機構を示して答えよ。

1. (*S*)-2-フェニル-2-ペンタノールをギ酸中で加熱すると、対応するギ酸エステルが生成し、その溶液の旋光度が 0 度になった。
2. (*R*)-2-ブロモペンタンのアセトン溶液に臭化ナトリウムを加えると、次第に旋光度が 0 度になった。

草 稿 用 白 紙



草 稿 用 白 紙

**2018**  
**The Graduate School Entrance Examination**  
**Chemistry**  
**(Applicants for the Department of Materials Engineering)**  
**9:00 am – 12:00 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

Answer the following questions on atoms and molecules. If necessary, use the following values in Table 1.1.

Table 1.1 Energies of atomic orbitals (eV)

Atom	1s orbital	2s orbital	2p orbital	Atom	1s orbital	2s orbital	2p orbital
H	-13.6	—	—	C	-308.2	-19.2	-11.8
He	-25.0	—	—	N	-425.3	-25.7	-15.4
Li	-67.4	-5.3	—	O	-562.4	-33.9	-17.2
Be	-128.8	-8.4	—	F	-717.9	-42.8	-19.9
B	-209.4	-13.5	-8.4	Ne	-891.8	-52.5	-23.1

- I. From Table 1.1, choose all atoms that tend to become monovalent cations. In addition, answer the ionization energies (eV) of the chosen atoms.
- II. Consider a cation possessing a nuclear charge of  $+Ze$  and one electron by using the Bohr model. In the Bohr model, the electron undergoes uniform circular motion as shown in Figure 1.1, and the centrifugal force and the Coulomb force between the electron and the nucleus counterbalance each other. In addition, the uniform circular motion needs to meet the condition in Equation (1) (the Bohr quantum condition). Derive Equation (2) by taking the counterbalance between the centrifugal force and the Coulomb force, and the Bohr quantum condition into consideration. Here,  $Z$ : number of protons,  $e$ : elementary charge,  $m$ : mass of electron,  $v$ : velocity of electron,  $r$ : distance between the electron and the nucleus,  $h$ : Planck's constant,  $n$ : quantum number,  $E_n$ : energy level at a quantum number  $n$ , and  $\epsilon_0$ : permittivity of vacuum.

$$mvr = \frac{hn}{2\pi} \quad (1)$$

$$E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (2)$$

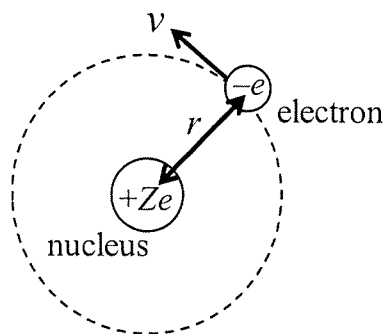


Figure 1.1

III. Answer each energy (eV) required for reactions (3), (4), and (5). In addition, answer the electron repulsion energy (eV) in a helium atom.



IV. From  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and  $\text{F}_2$ , choose all molecules that are paramagnetic. Also, explain the reason for choosing them.

V. Which molecule possesses a longer bond length between oxygen atoms, dioxygen ( $\text{O}_2$ ) or hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )? Provide the answer with the reason by showing the electron configurations of  $\text{O}_2$  and  $\text{O}_2^{2-}$ . Draw the electron configurations according to the example shown in Figure 1.2.

Electron configuration of dihydrogen ( $\text{H}_2$ )

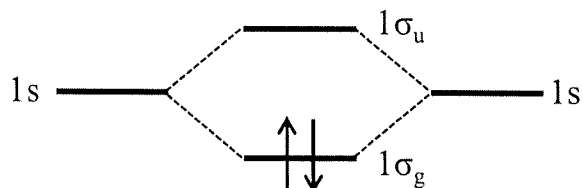


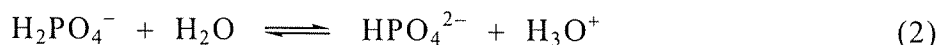
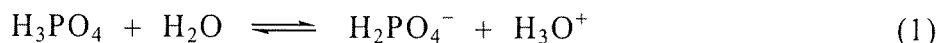
Figure 1.2

VI. Consider single molecules of lithium hydride ( $\text{LiH}$ ) and hydrogen fluoride ( $\text{HF}$ ). Discuss the difference between the characters of hydrogen in  $\text{LiH}$  and that in  $\text{HF}$  by showing the electron configurations of  $\text{LiH}$  and  $\text{HF}$ . Draw the electron configurations according to the example shown in Figure 1.2.

## Problem 2 Basic Inorganic Chemistry

Answer the following questions.

- I.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  is dissociated in aqueous solutions according to the following reactions.



The  $pK_a$  values for  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  at a certain temperature are 2.0 and 7.0, respectively. At this temperature, answer the concentration ratio  $[\text{H}_3\text{PO}_4] : [\text{H}_2\text{PO}_4^-] : [\text{HPO}_4^{2-}]$  in the aqueous solution with  $\text{pH} = 5.0$  in the form of  $1 : x : y$ .

- II. Figure 2.1 shows a unit cell of  $\text{TiO}_2$  with the rutile structure in the tetragonal system.  $\text{Ti}^{4+}$  ions occupy the octahedral holes surrounded by six  $\text{O}^{2-}$  ions. Answer the following questions.

1. Consider the case that a cation (ionic radius:  $r_c$ ) is ideally 6-coordinated with surrounding anions (ionic radius:  $r_a$ ). Show that the ionic radius ratio  $r_c/r_a$  is  $\sqrt{2}-1$ .
2. The molar masses of the Ti atom and the O atom are  $m_{\text{Ti}}$  and  $m_{\text{O}}$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ), respectively, and the lattice constants are  $a$  and  $c$  (cm). The Avogadro constant is  $N_A$  ( $\text{mol}^{-1}$ ). Express the density  $d$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) of  $\text{TiO}_2$  by using  $m_{\text{Ti}}$ ,  $m_{\text{O}}$ ,  $a$ ,  $c$ , and  $N_A$ .

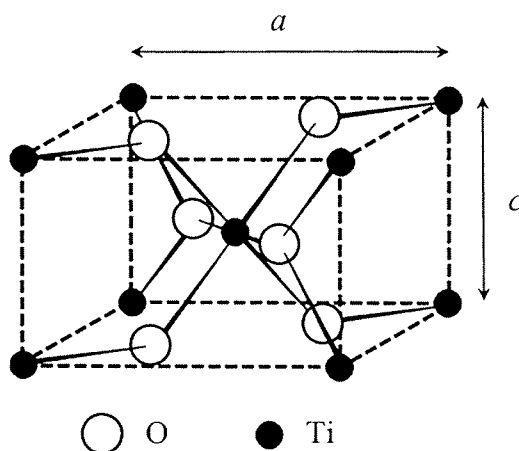
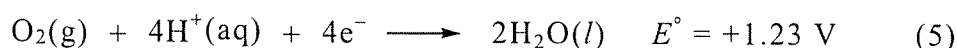
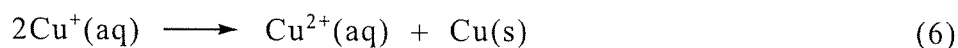


Figure 2.1

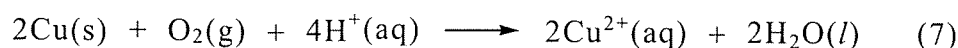
III. Consider the following reactions at 298 K. Answer the following questions using the reduction reactions (3)–(5) and the standard potentials  $E^\circ$ . All substrates are at 1 bar and have unit activity under standard conditions.



1. Calculate the standard potential  $E^\circ$  for reaction (6), and answer with the reason whether the reaction proceeds spontaneously under standard conditions.



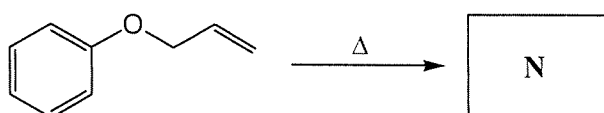
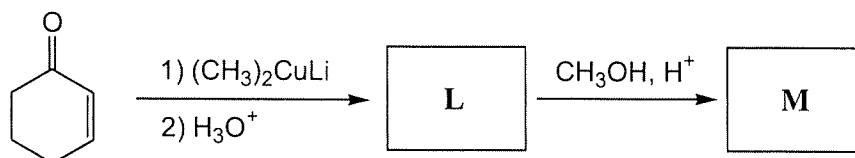
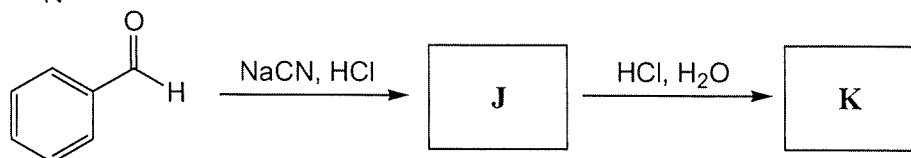
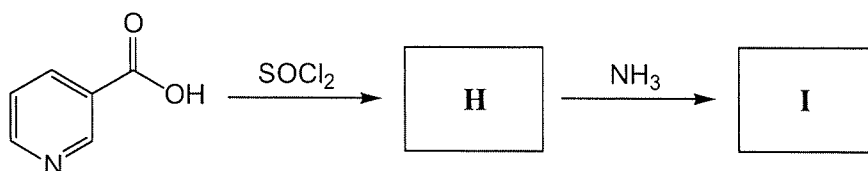
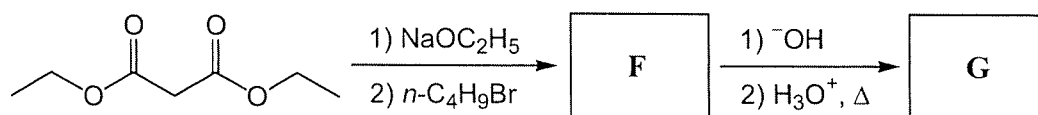
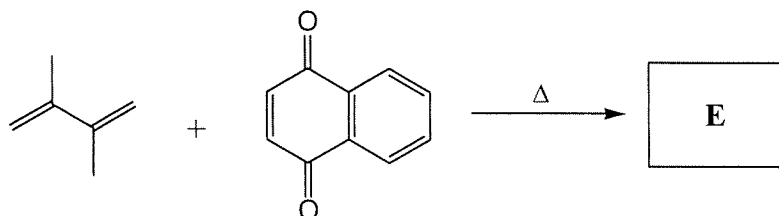
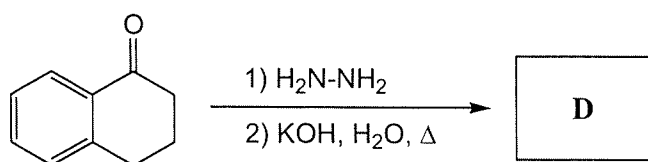
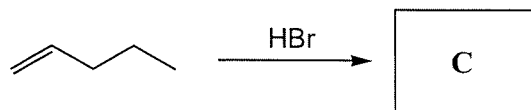
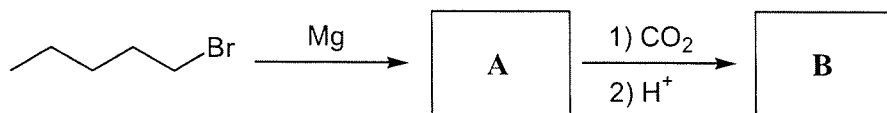
2. Assume reaction (5) in an aqueous solution with  $\text{pH} = x$  under  $\text{O}_2$  partial pressure of 1 bar. Present the equation expressing the pH dependence of the potential of reaction (5). Use the Faraday constant  $F$ , the gas constant  $R$ , and  $\ln 10$  in the equation, if necessary.
3. Calculate the standard potential  $E^\circ$  for reaction (7), and answer with the reason whether the reaction proceeds spontaneously under standard conditions.



### Problem 3 Basic Organic Chemistry

Answer the following questions.

I. Draw the structural formulas of the major products A–N in the following reactions.





- II. 2,3,4-Trihydroxypentane has multiple diastereomers. Among them, draw all the structural formulas of *meso* isomers.
- III. In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of *N,N*-dimethylformamide, two signals due to the methyl groups are observed at room temperature. Explain the reason.
- IV. Explain the reasons for the following phenomena by showing reaction mechanisms.
1. When heating (*S*)-2-phenyl-2-pentanol in formic acid, the corresponding formate was formed, and the optical rotation of the solution became 0 degree.
  2. When adding sodium bromide to an acetone solution of (*R*)-2-bromopentane, the optical rotation of the solution gradually became 0 degree.

