

平成 31 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。

草 稿 用 白 紙

## 第 1 問 基礎物理化学

- I. 1 mol の理想気体で満たされた図 1.1 のようなピストン-シリンダー装置がある。この装置は閉鎖系であり、可逆的に変化する。以下の問いに答えよ。ただし、気体の圧力を  $p$ 、体積を  $V$ 、温度を  $T$  とする。また気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。必要であれば以下の数値を利用せよ。

$$\ln 2 = 0.693, \quad \ln 3 = 1.10, \quad \ln 5 = 1.61, \quad \ln 10 = 2.30$$

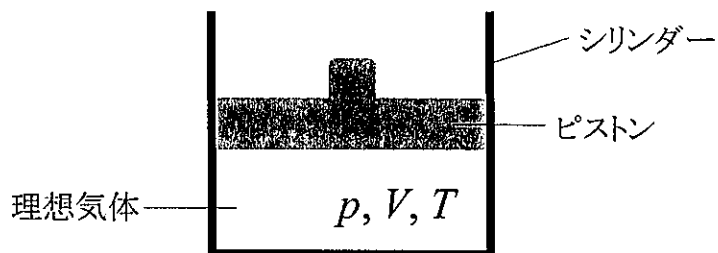


図 1.1

- 理想気体の状態方程式を示せ。また  $V = 100 \text{ L}$ 、 $T = 300 \text{ K}$  とした場合の圧力  $p$  (kPa) を求めよ。ただし、 $1 \text{ kPa} = 1 \text{ J L}^{-1}$  である。
  - $T = 300 \text{ K}$  において、圧力  $p$  を  $200 \text{ kPa}$  から  $400 \text{ kPa}$  へ増加した場合の理想気体になされた仕事量  $\Delta W$  (kJ) とエントロピー変化  $\Delta S$  ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) を求めよ。
  - 圧力一定または体積一定の場合の熱容量をそれぞれ  $C_p$  と  $C_v$  とする。 $C_p$  と  $C_v$  の関係式を示せ。
  - 温度を  $T_i$  から  $T_f$  に上昇させたときの、圧力一定におけるエントロピー変化量と体積一定におけるエントロピー変化量をそれぞれ  $\Delta S_p$ 、 $\Delta S_v$  とする。 $\Delta S_p / \Delta S_v$  を  $C_p$  と  $C_v$  を用いて表せ。またその答えに至る過程も示せ。
- II. 粒子が図 1.2 のような無限大のポテンシャルエネルギー障壁をもった長さ  $L$  の一次元箱に閉じ込められている。以下の問いに答えよ。ただし、ポテンシャルエネルギーを  $U$ 、波動関数を  $\psi(x)$ 、プランク定数を  $h$ 、 $\hbar = h / 2\pi$  とする。

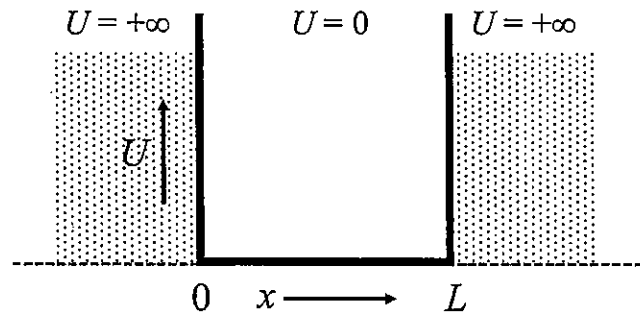


図 1.2

1. 粒子の全エネルギー  $E$  を粒子の質量  $m$  と運動量  $p$  を用いて表せ。
2. シュレディンガー方程式  $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$  を  $m, \hbar, x, \psi(x)$  を用いて表せ。ここで、 $\hat{H}$  はハミルトニアン演算子、 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$  は運動量演算子である。
3. シュレディンガー方程式を解くことにより、固有関数  $\psi_n(x) = C \sin \frac{n\pi x}{L}$  が得られる。 $n$  は量子数 ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )、 $C$  は定数である。量子数  $n = 1$  における固有関数  $\psi_1(x)$  を図示せよ。またポテンシャルエネルギー障壁が有限の場合の  $\psi_1(x)$  を図示し、その障壁が無限の場合と比べて  $\psi_1(x)$  はどのように異なるか説明せよ。

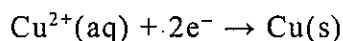
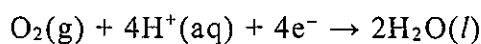
## 第 2 問 基礎無機化学

I. 次の物質の下線部の原子の酸化数を答えよ。

(a)  $\underline{\text{H}}$ <sub>2</sub> (b)  $\text{Cu}\underline{\text{O}}$  (c)  $\text{K}_2\underline{\text{Cr}}$  $\text{O}_4$  (d)  $\text{H}_2\underline{\text{O}}$ <sub>2</sub> (e)  $\underline{\text{Fe}}$ <sub>3</sub> $\text{O}_4$  (f)  $\text{K}\underline{\text{B}}$  $\underline{\text{H}}$ <sub>4</sub>

II. 中性条件において、過酸化水素と過マンガン酸カリウムを反応させた場合の半反応式と全反応式を記せ。

III. 以下の半反応式に基づく銅の酸化に関する以下の問いに答えよ。



1. 全反応式を記せ。
2. 銅の酸化と pH との関係を簡潔に述べよ。
3. 銅でできた屋根では、上述した反応は実際にはあまり進行しない。その理由を簡潔に述べよ。

IV. 窒素酸化物に関する以下の問いに答えよ。

1. NO の分子軌道のエネルギー準位を電子配置とともに図示せよ。
2. NO と NO<sup>+</sup> の結合次数を示せ。
3. NO と NO<sup>+</sup> の磁性について、簡潔に述べよ。

V. ハロゲン化物に関する以下の問いに答えよ。

1. HF, HCl, HBr, HI を、沸点が高い順に並べ、その理由を簡潔に述べよ。
2. HF, HCl, HBr, HI を、同じ濃度の水溶液の pH が小さい順に並べ、その理由を簡潔に述べよ。

VI. 置換オキソ酸に関する以下の問いに答えよ。

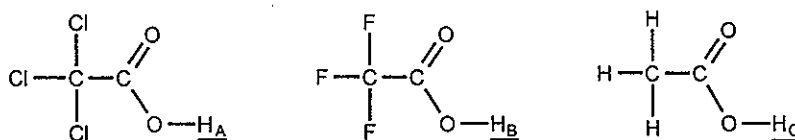
1. フルオロ硫酸 O<sub>2</sub>SF(OH) は、硫酸 O<sub>2</sub>S(OH)<sub>2</sub> よりも強い酸である理由を簡潔に述べよ。
2. アミド硫酸 O<sub>2</sub>S(NH<sub>2</sub>)(OH) は、硫酸 O<sub>2</sub>S(OH)<sub>2</sub> よりも弱い酸である理由を簡潔に述べよ。

### 第 3 問 基礎有機化学

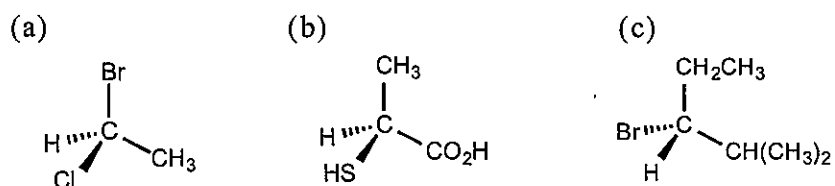
I. 次の汎用的な有機溶媒の構造式を描け。

- (a) アセトン (b) ジエチルエーテル (c) テトラヒドロフラン  
 (d) ジメチルスルホキシド (e) *N,N*-ジメチルホルムアミド

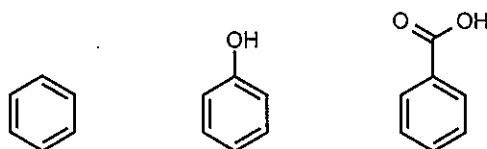
II. 次の下線が引かれた 3 つの水素 ( $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$ ) を  $pK_a$  が大きい順に並べよ。また, その理由を述べよ。



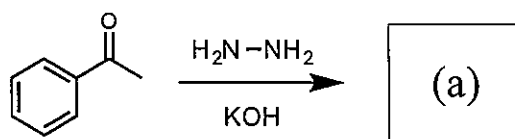
III. 次の 3 つの分子のキラル中心の *R/S* 配置を示せ。

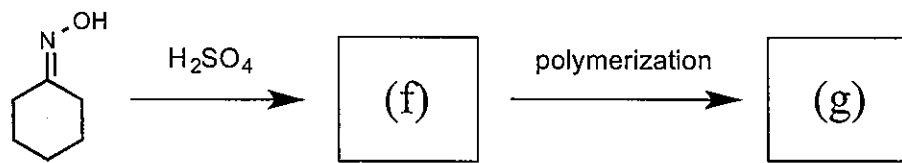
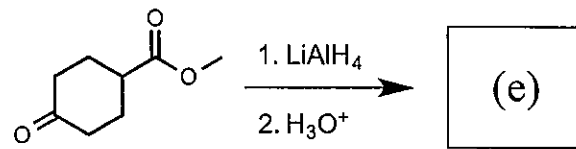
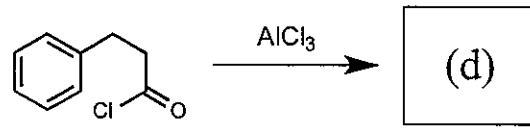
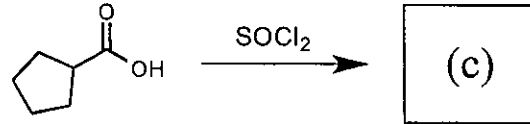
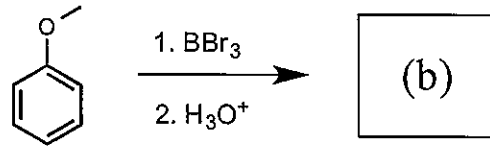


IV. 次の 3 つの分子を芳香族求電子置換反応における反応性が高い順に並べよ。また, その理由を述べよ。

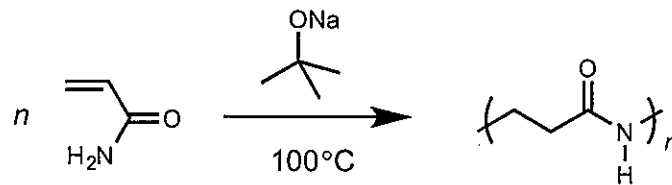


V. 以下の反応における主生成物(a)~(g)の構造式を描け。





VI. アクリルアミドをナトリウム *tert*-ブトキシド存在下 100 °C で重合したところ、ポリ(β-アラニン)が得られた。反応機構を示せ。



草 稿 用 白 紙



草 稿 用 白 紙

**2019**  
**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

- I. A piston-cylinder device is filled with 1 mol of an ideal gas as shown in Figure 1.1. This device is a closed system and changes reversibly. Answer the following questions. Here for the gas,  $p$  is pressure,  $V$  is volume, and  $T$  is temperature. The gas constant  $R$  is  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Use the following values if necessary.  $\ln 2 = 0.693$ ,  $\ln 3 = 1.10$ ,  $\ln 5 = 1.61$ ,  $\ln 10 = 2.30$

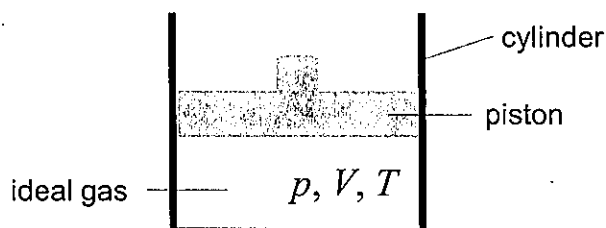


Figure 1.1

1. Show the ideal gas equation. Also, when  $V = 100 \text{ L}$  and  $T = 300 \text{ K}$ , calculate the pressure  $p$  (kPa). Here,  $1 \text{ kPa} = 1 \text{ J L}^{-1}$ .
  2. When the pressure  $p$  increases from  $200 \text{ kPa}$  to  $400 \text{ kPa}$  at  $T = 300 \text{ K}$ , calculate the change in work  $\Delta W$  (kJ) done on the ideal gas and the change in entropy  $\Delta S$  ( $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).
  3. The heat capacity at constant pressure is  $C_p$  and the heat capacity at constant volume is  $C_v$ . Derive the relation between  $C_p$  and  $C_v$ .
  4. When the temperature increases from  $T_i$  to  $T_f$ , the changes in entropy at constant pressure and at constant volume are  $\Delta S_p$  and  $\Delta S_v$ , respectively. Express  $\Delta S_p / \Delta S_v$  using  $C_p$  and  $C_v$ . Also, show the steps leading to the answer.
- II. A particle is confined to a one-dimensional infinite potential well with a length of  $L$  as shown in Figure 1.2. Answer the following questions. Here,  $U$  is potential energy,  $\psi(x)$  is the wavefunction,  $h$  is Planck's constant, and  $\hbar = h / 2\pi$ .

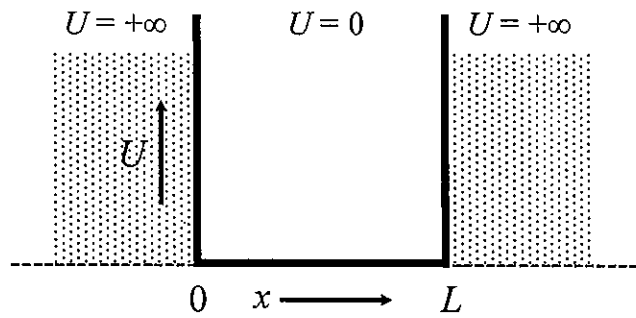


Figure 1.2

1. Express the total energy  $E$  of the particle, using the mass of the particle  $m$  and the momentum of the particle  $p$ .
2. Express the Schrödinger equation  $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$  using  $m$ ,  $\hbar$ ,  $x$ , and  $\psi(x)$ . Here,  $\hat{H}$  is the Hamiltonian operator, and  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$  is the momentum operator.
3. The eigenfunction  $\psi_n(x) = C \sin \frac{n\pi x}{L}$  is obtained by solving the Schrödinger equation. Here,  $n$  is the quantum number ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), and  $C$  is a constant. Sketch the graph of the eigenfunction  $\psi_1(x)$  when the quantum number  $n = 1$ . Also, when the potential energy barrier is finite, sketch its eigenfunction  $\psi_1(x)$  and explain how the eigenfunction  $\psi_1(x)$  differs from that of the infinite potential well.

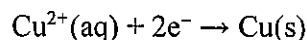
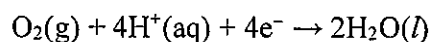
## Problem 2 Basic Inorganic Chemistry

I. Give the oxidation number of the atoms in the underlined part of the following substances.



II. When hydrogen peroxide is reacted with potassium permanganate under neutral conditions, write the equations for the half-reactions and the overall reaction.

III. Answer the following questions on an oxidation reaction of copper based on the following half-reactions.



1. Write the equation for the overall reaction.
2. Briefly explain the relationship between the oxidation reaction of copper and pH.
3. Briefly explain the reason why the described reaction does not actually occur for a roof made of copper.

IV. Answer the following questions on nitrogen oxides.

1. Draw the energy levels of the molecular orbitals in NO along with the electron configuration.
2. Give the bond orders of NO and NO<sup>+</sup>.
3. Briefly explain the magnetic properties of NO and NO<sup>+</sup>.

V. Answer the following questions on halides.

1. Arrange HF, HCl, HBr, and HI in descending order of boiling point, and briefly explain the reason.
2. Arrange HF, HCl, HBr, and HI in ascending order of pH in the aqueous solution at the same concentration, and briefly explain the reason.

VI. Answer the following questions on substituted oxoacids.

1. Briefly explain the reason why the acidity of fluorosulfuric acid O<sub>2</sub>SF(OH) is stronger than that of sulfuric acid O<sub>2</sub>S(OH)<sub>2</sub>.

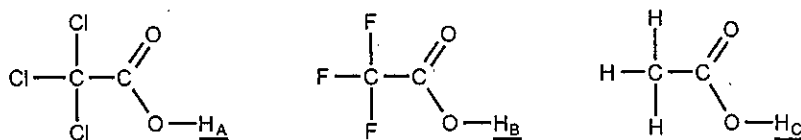
2. Briefly explain the reason why the acidity of sulfamic acid  $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)(\text{OH})$  is weaker than that of sulfuric acid  $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ .

### Problem 3 Basic Organic Chemistry

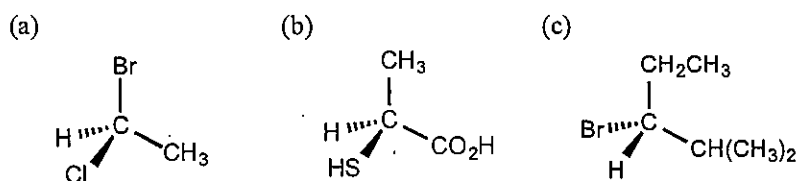
I. Draw the structural formulas of the following common organic solvents.

- (a) acetone    (b) diethyl ether    (c) tetrahydrofuran  
(d) dimethyl sulfoxide    (e) *N,N*-dimethylformamide

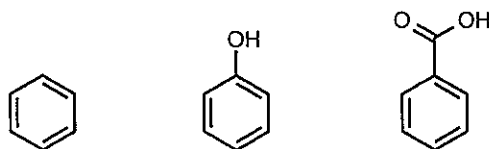
II. Arrange the underlined three hydrogen atoms ( $H_A$ ,  $H_B$ ,  $H_C$ ) in order of decreasing  $pK_a$ . Also, explain the reason.



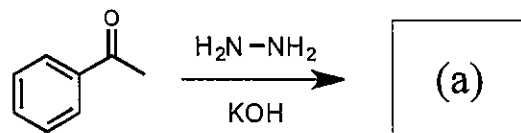
III. Assign *R/S* configurations to the chiral centers of the following three molecules.



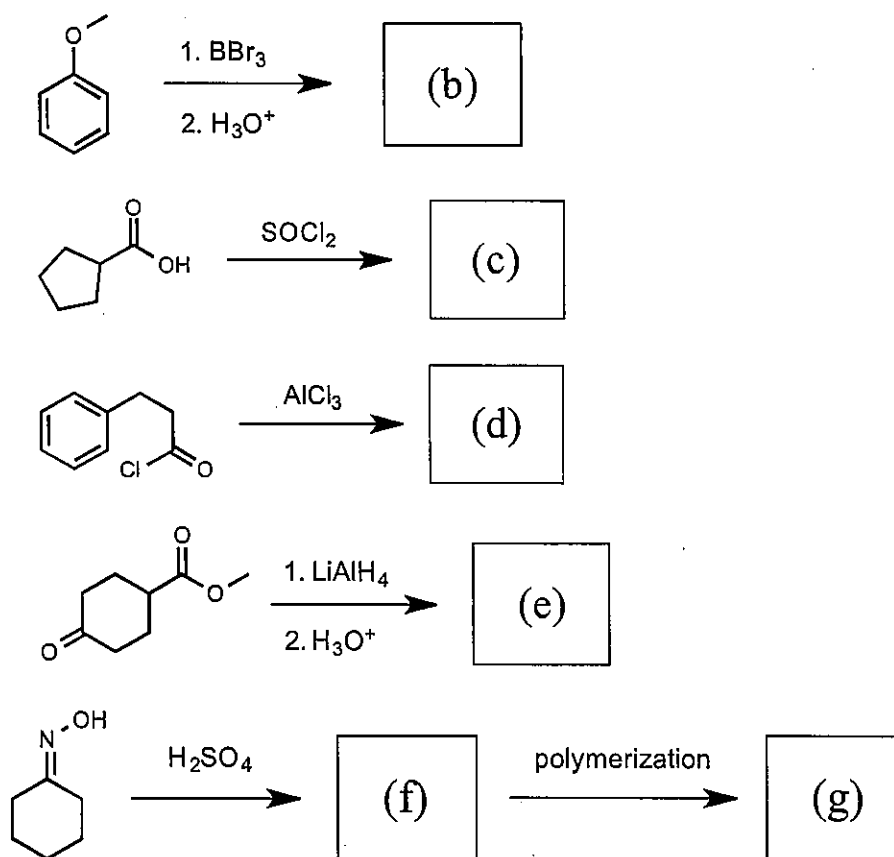
IV. Arrange the following three molecules in order of decreasing reactivity toward electrophilic aromatic substitution. Also, explain the reason.



V. Draw the structural formulas of the major products (a)–(g) in the following reactions.







VI. Polymerization of acrylamide in the presence of sodium *tert*-butoxide at 100 °C gave poly( $\beta$ -alanine). Show the reaction mechanism.

