

2020 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. 以下の 2 つの化学反応について考える。ここで、反応(1)は化合物 A と化合物 B から化合物 C を生成する二次反応、および反応(2)は化合物 A から化合物 D を生成する一次反応として進行するものとする。ただし、化合物 A, B, C, D の濃度を $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ とする。



k_1, k_2 : 各反応の速度定数

1. 反応(1)のみを考える。化合物 C の生成速度 $d[C]/dt$ を示せ。ただし、反応時間 t , $t=0$ における化合物 A の濃度 $[A]_0$, $t=0$ における化合物 B の濃度 $[B]_0$ を用いてよい。
2. 反応(1)のみを考える。 $[A]/[A]_0$ の時間変化の概形を示せ。なお、 $[A]_0 = [B]_0$ とする。また、化合物 A の半減期を求め、図中に示せ。
3. 反応(2)のみを考える。 $[A]/[A]_0$ の時間変化の概形を示せ。また、化合物 A の半減期を求め、図中に示せ。
4. 反応(1)と反応(2)が共に起こる状況について考える。 $[A]_0$ を増加させた際に、化合物 C の反応収率は、増加するか、減少するか答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。ただし、 $[A]_0 = [B]_0$ であるとする。

II. 図 1.1 に示す圧力一定における水-フェノール 2 成分系の相図に関する以下の問いに答えよ。相図は領域 X と領域 Y をもつ。領域 X において、水とフェノールは完全には溶け合わず、 α 相と β 相の二相に分離する。ただし、 α 相の方が、 β 相と比べて低いフェノール分率を持つ。

1. 領域 X における系のもつ自由度の数 f を求めよ。ここで、 f は以下のように表される。

$$f = c - p + 2 \quad (3)$$

ただし、 c は系に存在する成分の数、および p は系に共存する相の数である。

2. フェノールの質量分率 0.5、温度 40°C における系を、 70°C まで昇温したときに起こる変化を簡潔に説明せよ。
3. フェノールの質量分率 0.5、温度 40°C の系を考える。 α 相および β 相におけるフェノールの質量分率をそれぞれ見積もれ。また、 α 相と β 相の質量比 (α 相の質量 : β 相の質量) を見積もれ。

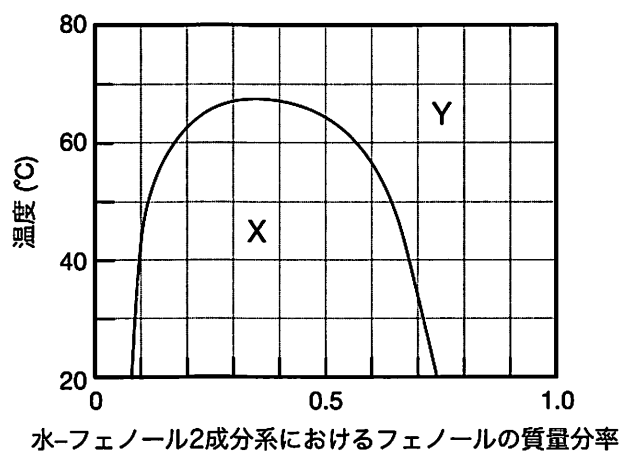


図 1.1

第 2 問 基礎無機化学

元素やイオン化エネルギー，化学結合に関する以下の問いに答えよ。
 図 2.1 に示す元素の周期表を参考にしてもよい。

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Ln*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

(*ランタノイド)

図 2.1

I. 元素に関する以下の問いに答えよ。

- 室温・常圧で単体が液体となる元素を全て挙げよ。
- 単体の融点が最も高い遷移金属元素を挙げよ。
- 室温・常圧で電気伝導度が最も高い金属元素を挙げよ。
- 同素体の具体例を 2 つ挙げよ。
- 次の中からオクテット則を満たしていない化合物を全て選べ。
 NF_3 , CF_4 , SF_4 , SiF_4 , XeF_4
- 例にならって，次の原子の基底状態の電子配置を記せ。
 例 C: $1s^2 2s^2 2p^2$
 (a) Cl (b) Zn (c) Sr
- Cr の電子配置は $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ ではなく $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$ である。その理由を簡潔に述べよ。ただし，ここでは Ar の電子配置を $[\text{Ar}]$ と略記してある。
- ランタノイド収縮とは，ランタノイドイオンの大きさが原子番号の増加にともなって単調に減少することである。その理由を簡潔に説明せよ。

II. イオン化エネルギーに関する以下の問いに答えよ。

1. 以下の空欄に当てはまる語句を、語群(i)~(iii)から選べ。

(i)大きくなる (ii)小さくなる (iii)変わらない

原子番号 1 から 20 の原子について、第一イオン化エネルギーは、同一の族の中では、原子番号の増加に対し 傾向があり、同一周期の中では、原子番号の増加に対し 傾向がある。

遷移元素の原子について、第一イオン化エネルギーは、同一周期の中では、原子番号の増加に対し 傾向がある。

2. Ca, Mn, Zn を第一イオン化エネルギーが大きい順に示せ。また、その理由を簡潔に説明せよ。

III. ジボランの構造を図 2.2 に示す。架橋 B-H 結合(a)と末端 B-H 結合(b)はどちらが長いかわ、答えよ。また、その理由を結合次数の観点から簡潔に説明せよ。

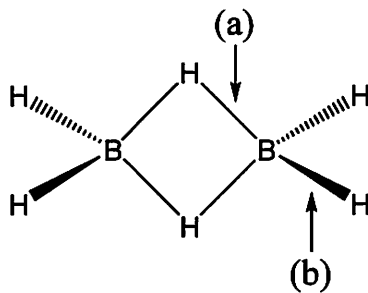


図 2.2

第3問 基礎有機化学

以下の問いに答えよ。

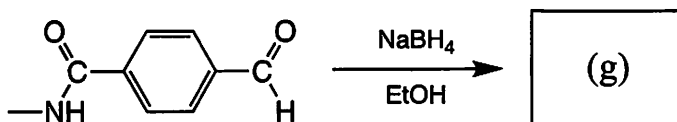
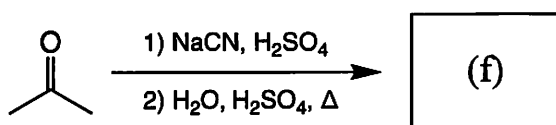
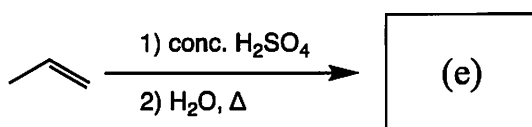
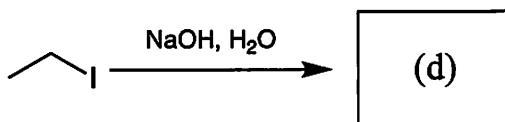
I. 次の化合物(a)~(c)の構造式を描け。

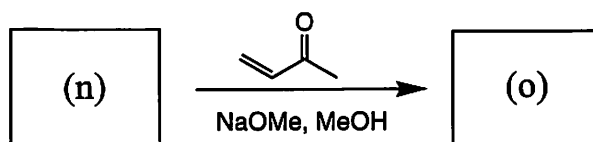
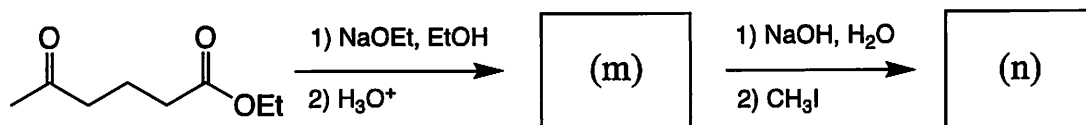
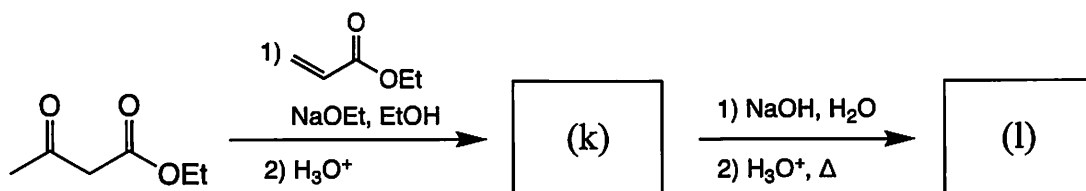
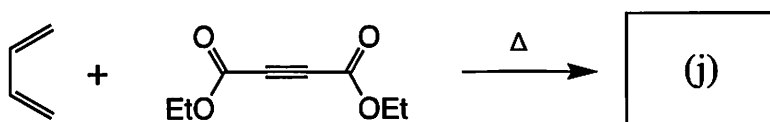
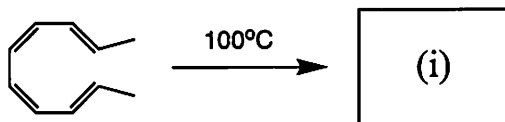
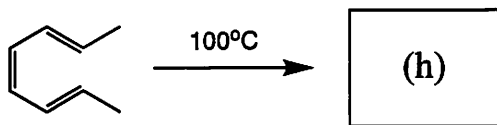
(a) 2-エチル-1,4-ペンタジエン

(b) 4,4-ジメチルシクロヘキサノール

(c) 7-エチル-1-メチルナフタレン

II. 以下の反応における主生成物(d)~(o)の構造式を描け。(h)と(i)については立体配置も示せ。





III. *p*-ニトロフェノールは、*p*-クロロニトロベンゼンと水酸化物イオンの反応を経て得られる。以下の問いに答えよ。

1. *p*-クロロニトロベンゼンと水酸化物イオンの反応の機構を、中間体と電子の移動を示しながら描け。
2. *p*-ニトロフェノールの沸点は *o*-ニトロフェノールの沸点より高い。その理由を簡潔に説明せよ。
3. *p*-クロロニトロベンゼンと比較して、*m*-クロロニトロベンゼンは水酸化物イオンに対し活性は低い。その理由を簡潔に説明せよ。

草稿用白紙

草 稿 用 白 紙

2020
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 English or Japanese.

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 booklets.
6. Any answer sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.
7. You may not take the booklets 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. Consider the following two chemical reactions. Here, assume that Reaction (1) proceeds as a second-order reaction between Compounds A and B to form Compound C, and Reaction (2) proceeds as a first-order reaction to form Compound D from Compound A. Note that [A], [B], [C], and [D] denote the concentrations of Compounds A, B, C, and D, respectively.



k_1, k_2 : the rate constants for the respective reactions

1. Consider only Reaction (1). Express the production rate of Compound C, $d[C]/dt$. Here, you may use the reaction time, t , the concentration of Compound A at $t = 0$, $[A]_0$, the concentration of Compound B at $t = 0$, $[B]_0$.
2. Consider only Reaction (1). Sketch the time dependence of $[A]/[A]_0$ when $[A]_0 = [B]_0$. Also, calculate the half-life period of Compound A and show it in the figure.
3. Consider only Reaction (2). Sketch the time dependence of $[A]/[A]_0$. Also, calculate the half-life period of Compound A, and show it in the figure.
4. Consider the situation where Reactions (1) and (2) occur simultaneously. Answer whether the reaction yield of Compound C increases or decreases when $[A]_0$ increases. Also, explain the reason briefly, assuming that $[A]_0 = [B]_0$.

II. Answer the following questions on the phase diagram of the water–phenol binary system at a constant pressure shown in Figure 1.1. The phase diagram has Regions X and Y. In Region X, water and phenol are not completely soluble and separated into two phases, Phases α and β . Here, Phase α has a low mass fraction of phenol compared to Phase β .

1. Calculate the number of the degrees of freedom f of the system in Region X. Here, f is expressed as follows:

$$f = c - p + 2, \quad (3)$$

where c is the number of components existing in the system, and p is the number of phases coexisting in the system.

2. Briefly explain the change that occurs when the system at a mass fraction of phenol of 0.5 and at a temperature of 40°C is heated to 70°C .
3. Consider the system at a mass fraction of phenol of 0.5 and at a temperature of 40°C . Estimate the mass fractions of phenol of Phases α and β . Also, estimate the mass ratio of Phase α to Phase β (mass of Phase α : mass of Phase β).

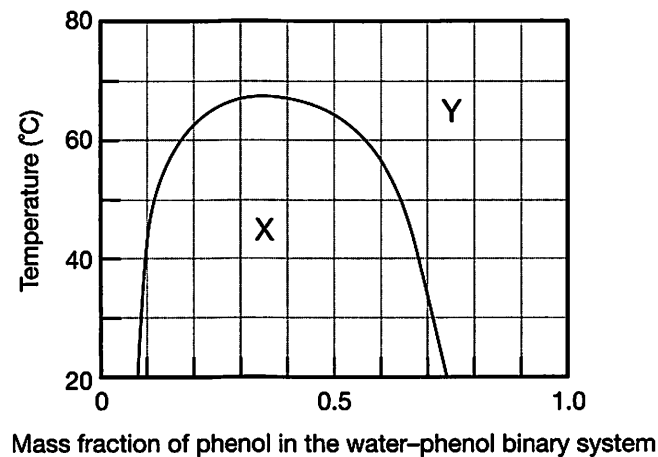


Figure 1.1

Problem 2 Basic Inorganic Chemistry

Answer the following questions on elements, ionization energies, and chemical bonds. You may use the periodic table of elements shown in Figure 2.1.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Ln*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

(* lanthanoid)

Figure 2.1

I. Answer the following questions on elements.

1. Give all the elements whose simple substances are liquid at room temperature and under ordinary pressure.
2. Give the transition metal element whose simple substance has the highest melting point.
3. Give the metal element that has the highest electric conductivity at room temperature and under ordinary pressure.
4. Give two examples of allotrope.
5. Choose all the compounds that do not meet the octet rule from the followings.
NF₃, CF₄, SF₄, SiF₄, XeF₄
6. Write the electronic configuration in the ground state of each of the following atoms according to the example.
Example C: 1s²2s²2p²
(a) Cl (b) Zn (c) Sr
7. The electronic configuration of Cr is not [Ar]3d⁴4s² but [Ar]3d⁵4s¹. Explain the reason briefly. Note that the electronic configuration of Ar is abbreviated to [Ar] here.
8. The lanthanoid contraction is the steady decrease in the size of lanthanoid ions with increasing atomic number. Explain the reason briefly.

II. Answer the following questions on ionization energies.

1. Choose an appropriate word or phrase from the list (i) – (iii) for each blank below.

(i) increase (ii) decrease (iii) be constant

For the atoms of atomic number 1 – 20, the first ionization energy tends to with increasing atomic number in the same group of the elements, and that tends to with increasing atomic number in the same period of the elements.

For the atoms of transition elements, the first ionization energy tends to with increasing atomic number in the same period of the elements.

2. Arrange Ca, Mn, and Zn in descending order of the first ionization energy. Also, explain the reason briefly.

III. The structure of diborane is shown in Figure 2.2. Provide the answer, which is longer, the bridging B–H bond (a) or the terminal B–H bond (b). Also, briefly explain the reason in terms of bond order.

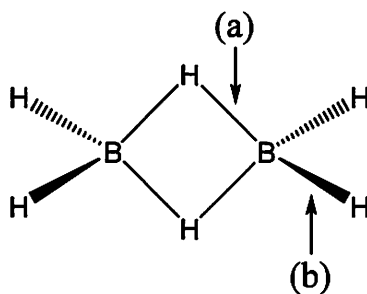


Figure 2.2

Problem 3 Basic Organic Chemistry

Answer the following questions.

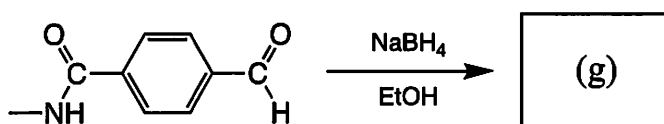
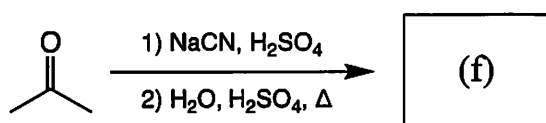
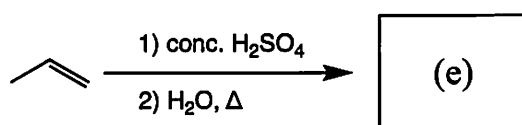
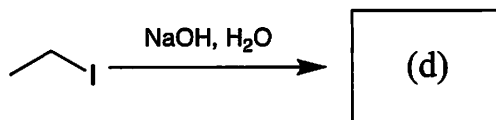
I. Draw the structural formulas of Compounds (a) – (c) below.

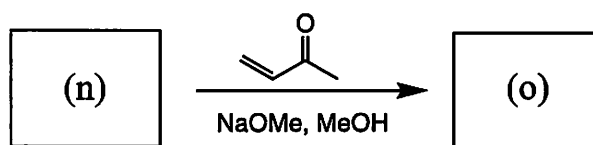
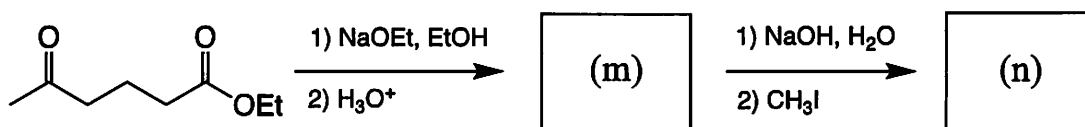
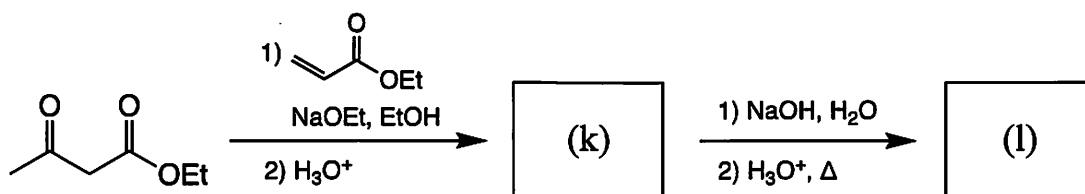
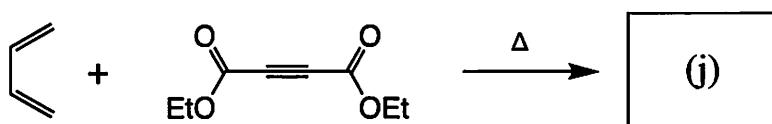
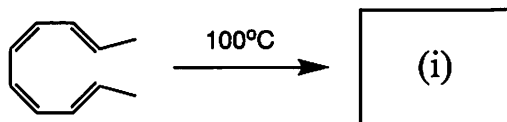
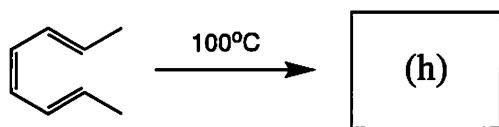
(a) 2-ethyl-1,4-pentadiene

(b) 4,4-dimethylcyclohexanol

(c) 7-ethyl-1-methylnaphthalene

II. Draw the structural formulas of the major products (d) – (o) in the following reactions. Also, show the stereochemical configurations for Compounds (h) and (i).





III. *p*-Nitrophenol can be obtained through the reaction of *p*-chloronitrobenzene with hydroxide ion. Answer the following questions.

1. Draw the reaction mechanism, indicating the intermediates and electron movements of *p*-chloronitrobenzene with hydroxide ion.
2. The boiling point of *p*-nitrophenol is higher than that of *o*-nitrophenol. Explain the reason briefly.
3. Compared with *p*-chloronitrobenzene, *m*-chloronitrobenzene is less reactive to hydroxide ion. Explain the reason briefly.