

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。

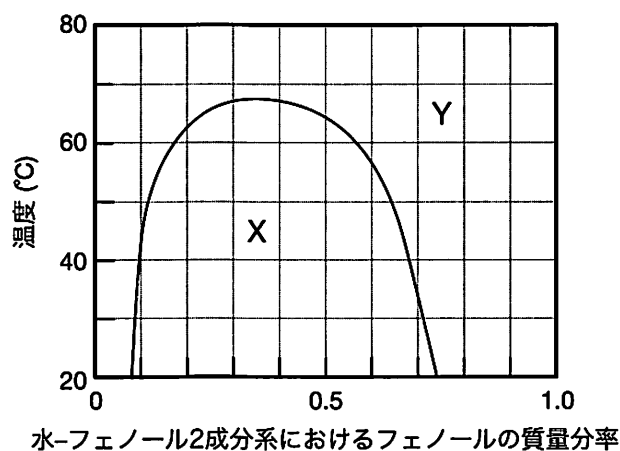


図 1.1

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。

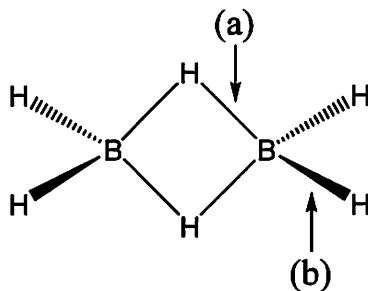


図 2.2

第3問 基礎有機化学

以下の問いに答えよ。

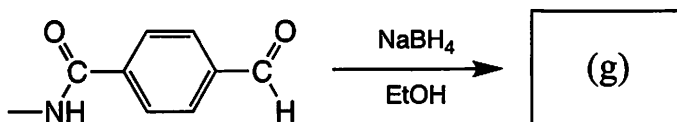
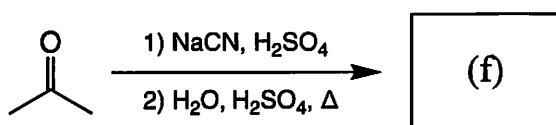
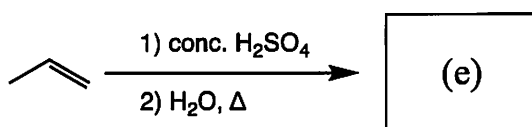
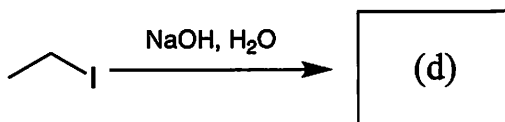
I. 次の化合物(a)~(c)の構造式を描け。

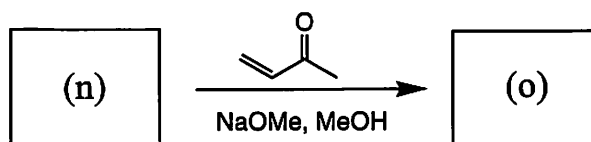
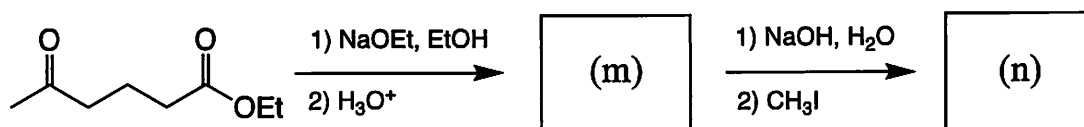
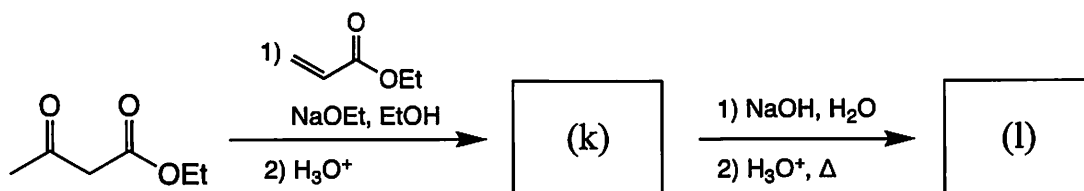
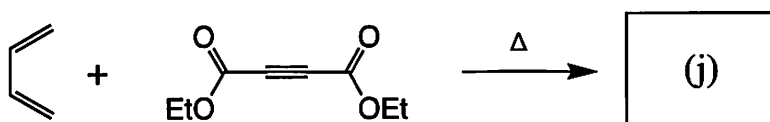
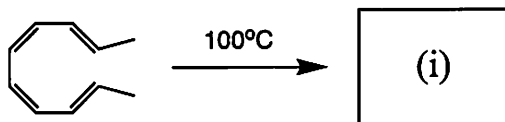
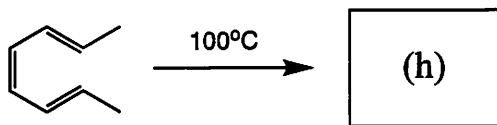
(a) 2-エチル-1,4-ペンタジエン

(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。

- 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。
- 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。
- 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