

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， ϵ_0 : 真空の誘電率，である。

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

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

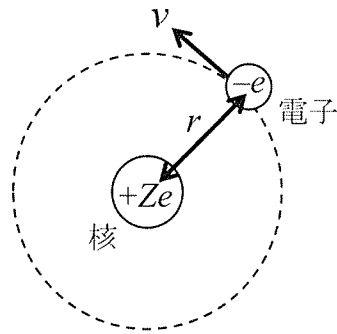


図 1.1

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 (O_2) と過酸化水素 (H_2O_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。 O_2 および 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 (H_2) の電子配置

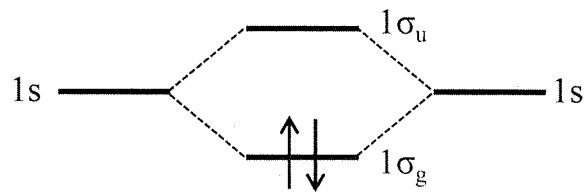


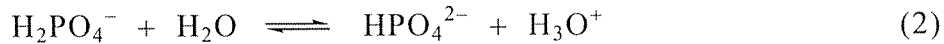
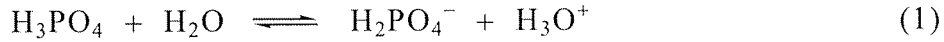
図 1.2

VI. 水素化リチウム (LiH) とフッ化水素 (HF) の単分子を考える。 LiH の水素の性質と HF の水素の性質の違いを、 LiH , 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. H_3PO_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 H_3PO_4 および H_2PO_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 TiO_2 の単位格子を示す。 Ti^{4+} イオンは 6 個の 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。
- Ti 原子と O 原子のモル質量をそれぞれ m_{Ti} , m_{O} (g mol^{-1}), TiO_2 の格子定数を a , c (cm) とする。Avogadro 定数を N_A (mol^{-1}) とする。 TiO_2 の密度 d (g cm^{-3}) を, m_{Ti} , m_{O} , a , c , N_A を用いて表せ。

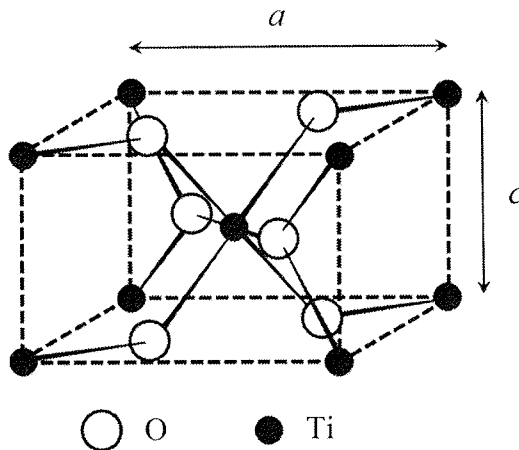
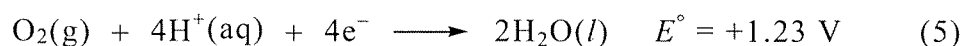
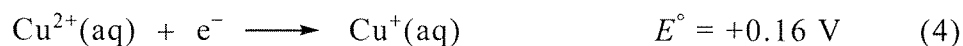
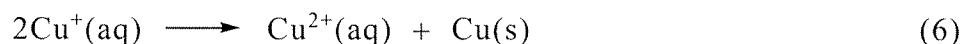


図 2.1

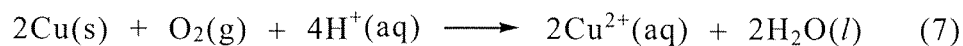
III. 298 K における以下の反応を考える。還元反応(3)~(5)とこれらの標準電位 E° を用いて、以下の問いに答えよ。標準状態では、すべての物質が 1 bar の圧力下であり、活量は 1 である。



1. 反応(6)の標準電位 E° 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。



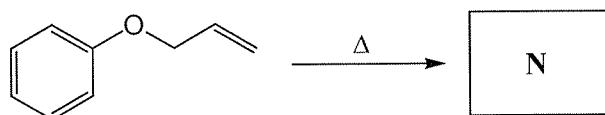
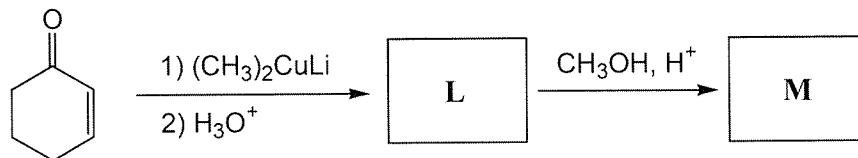
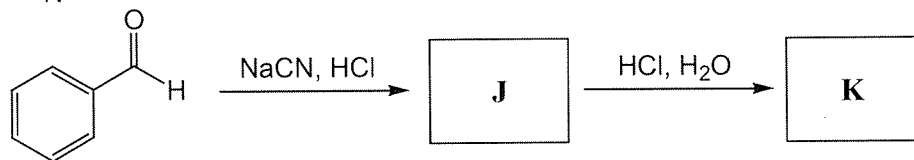
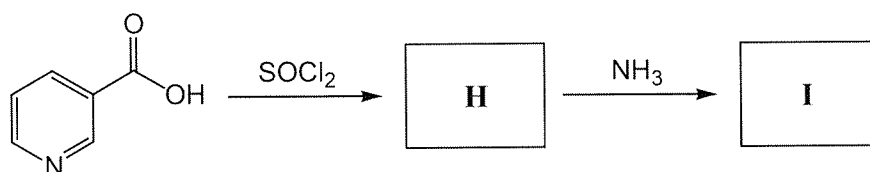
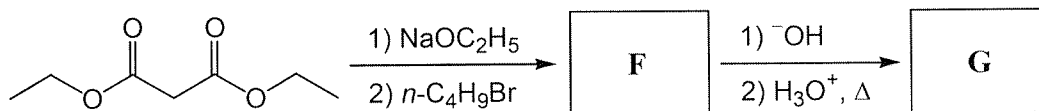
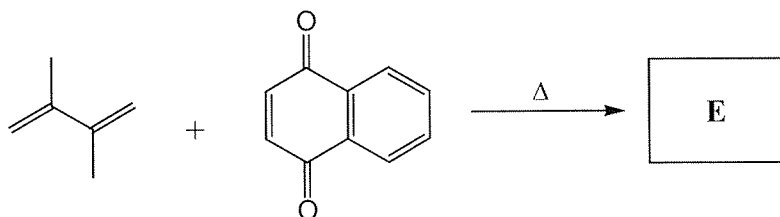
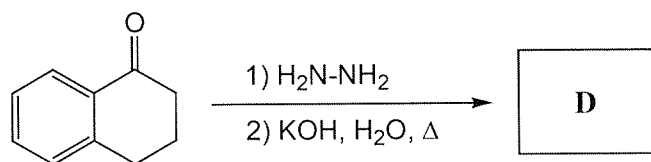
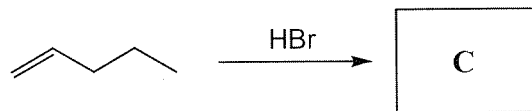
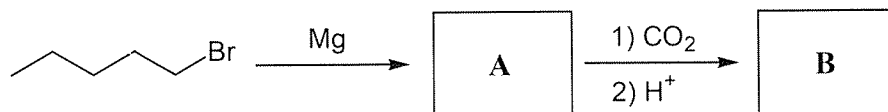
2. O_2 分圧 1 bar, $\text{pH} = x$ の水溶液における反応(5)を考える。反応(5)の電位の pH 依存性を表す式を示せ。必要ならば、式中に Faraday 定数 F , 気体定数 R , $\ln 10$ を用いてよい。
3. 反応(7)の標準電位 E° を求め、この反応が標準状態で自発的に進行するか、理由とともに答えよ。



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 ^1H 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