

平成 29 年 4 月入学及び平成 28 年 9 月入学  
大学院修士課程・専門職学位課程入学試験

物質理工学院 応用化学系

筆答専門試験科目

|         |
|---------|
| 想 定 問 題 |
|---------|

平成 27 年 12 月

東京工業大学

- ※ 出題される分野、問題数等本想定問題の内容は、実際の試験問題とは異なる場合があります。
- ※ 各系の試験概要については、2月上旬に公表予定です。
- ※ 本入学試験にかかる募集要項は、4月上旬に本学ホームページで公表し、志願票等を含む冊子を5月上旬より配布する予定です。

物質理工学院 応用化学系  
大学院修士課程入学試験想定問題  
(基礎科目)

○ [数学], [物理], [化学], [物理化学]より 1問を選択して解答せよ.

## (基礎科目) 数学

- [数学 1]と[数学 2]の両方を解答せよ.

【数学 1】 微分方程式に関する以下の設問に答えよ.

(1)  $y = e^{2x}(A + Bx)$  が微分方程式  $\frac{d^2y}{dx^2} - 4\frac{dy}{dx} + 4y = 0$  を満たすことを示せ. ただし,  $A, B$  は定数である.

(2) 微分方程式  $\frac{d^2y}{dx^2} - 4\frac{dy}{dx} + 4y = x$  の一般解を求めよ.

【数学 2】 3 行 3 列の行列  $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$  に関する以下の設問に答えよ.

(1) 行列  $A$  の固有値を求めよ.

(2) (1)で求めた固有値に属する独立な固有ベクトルをすべて示せ.

(3) 行列  $A$  が対角化可能であることを示せ.

(4) 行列  $A$  と固有値がすべて同じで, かつ対角化が不可能である 3 行 3 列の行列は存在する. そのような行列を, 対角化が不可能である理由を添えて一つ挙げよ.

## (基礎科目) 物理

- [物理 1]と[物理 2]の両方を解答せよ.

【物理 1】 以下の設問に答えよ.

問 1. 質量  $m_1$  および  $m_2$  の 2 つの物体が, それぞれ速度  $v_1$  および  $v_2$  で運動している. ただし,  $m_1 \neq m_2$ ,  $v_1 \neq v_2$  とし, 以下の(1) ~ (3) は  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $v_1$ ,  $v_2$  を用いて答えること.

- (1) 両物体の重心の速度  $V_g$  を求めよ.
- (2) 両物体の重心から見た質量  $m_1$  の物体の速度  $v_{1g}$  を求めよ.
- (3) 両物体の重心から見た質量  $m_1$  および  $m_2$  の 2 つの物体の運動にともなう運動エネルギーの総和  $E_g$  を求めよ.
- (4) 質量  $(m_1 + m_2)$  の 1 つの物体が (1) で求めた速度  $V_g$  で動くときの運動エネルギー  $E_g$  と, 質量  $m_1$  および  $m_2$  の 2 つの物体がそれぞれ速度  $v_1$  および  $v_2$  で動くときの運動エネルギーの総和  $E_1$  との大小関係を述べよ.

問 2. 質量  $m$  の質点が,  $x$ - $y$  平面上を一定の角速度  $\omega$  で原点  $O$  を中心として反時計回りに半径  $r$  の円運動をしているとする. 時刻  $t$  での質点の座標  $(x, y)$  は,

$$x = r \cos \omega t, \quad y = r \sin \omega t$$

によって与えられる.

- (1) 質点の速度  $V$  の  $x$  成分  $V_x$  および  $y$  成分  $V_y$  を求めよ.
- (2) (1) で求めた  $V_x$  と  $V_y$  をもとにして, 原点から見た質点の角運動量  $L$  を求め, その時間変化について述べよ.

【物理 2】以下の設問に答えよ．ただし、真空の誘電率を $\epsilon_0$ ，導体から無限に離れた点の電位を 0 とする．

(a) 図 1 に示すように、真空中で、点  $O$  を中心として、半径  $a$  の導体球を置き、誘電率 $\epsilon$ ，厚さ  $a$  の誘電体球殻でつつみ、導体球に正の電荷  $Q$  を与えた．

- (1) 点  $O$  からの距離  $r$  の位置での電場の大きさ  $E(r)$  を求めよ．
- (2) 点  $O$  からの距離  $r$  の位置での電位  $\phi(r)$  を求めよ．
- (3) 誘電体球殻の外側の表面上に現れる分極電荷密度を求めよ．

(b) 点  $O$  を中心として、半径  $a$  の導体球 A，半径  $2a$  の導体球殻 B からなるコンデンサが真空中に置かれている．導体球殻 B の厚さはその半径と比べて十分に小さい．図 2 に示すように、A，B 間の隙間に、点  $O$  を通る平面で二等分した半分は誘電率 $\epsilon_1$  の誘電体，残りの半分は誘電率 $\epsilon_2$  の誘電体をつめ、導体球 A に正の電荷  $Q$  を与えた．

- (4) 両導体間で、点  $O$  からの距離  $r$  の位置での電場の大きさ  $E(r)$  を求めよ．
- (5) 導体球 A 上の表面電荷密度を求めよ．
- (6) このコンデンサの静電容量を求めよ．

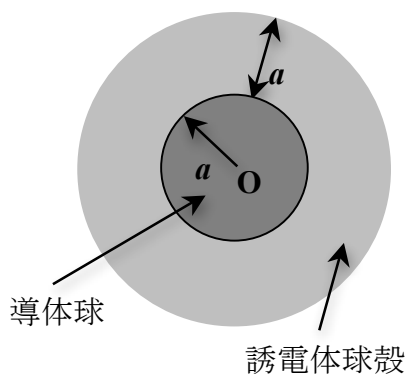


図 1

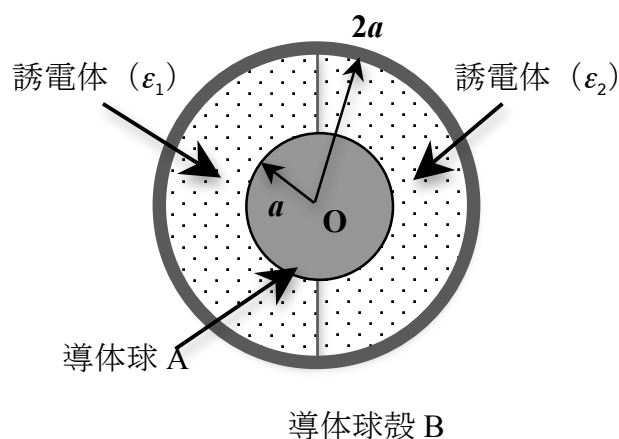


図 2

## (基礎科目) 化学

- [化学1]と[化学2]の両方を解答せよ.



[化学1] 以下の設問 [1], [2], [3] に答えよ。

[1] 次の A、B、C について、それぞれを ( ) 内に指示された性質の順番にならべよ。

(1) A.  $\text{CH}_3\text{COOH}$     B.  $\text{CF}_3\text{COOH}$     C.  $\text{CCl}_3\text{COOH}$   
(酸性の高い順)

(2) A. フェノール    B. *m*-ニトロフェノール    C. *p*-ニトロフェノール  
(酸性の高い順)

(3) A. アニリン    B. ベンジルアミン    C. ジフェニルアミン  
(塩基性の高い順)

(4) A. ベンゼン    B. 酢酸のメチル基    C. メタノールのメチル基  
( $^1\text{H-NMR}$  で信号が低周波数側 (高磁場側) に観測される順)

(5) A. メタノールの O—H 結合    B. メタノールの C—O 結合  
C. アセトンの C=O 結合  
(IR スペクトルにおける伸縮振動の波数の大きい順)

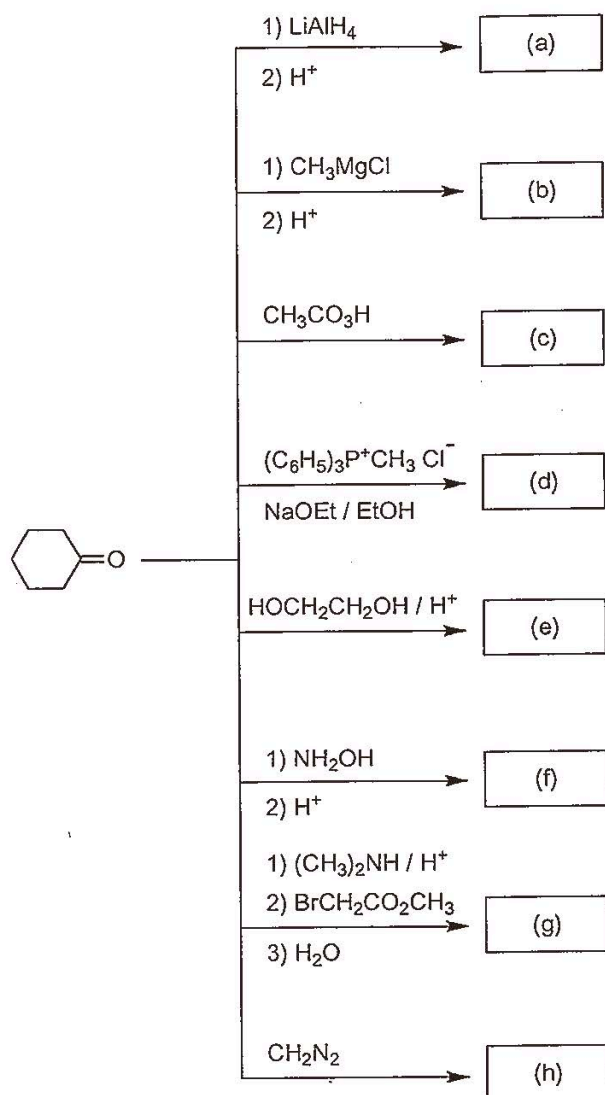
[2] 次の各問に答えよ。

(1) 分子式が  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$  の環状化合物がある。

- (a) 2つの臭素原子が同一炭素上に結合している異性体の構造式を示せ。
- (b) 2つの臭素原子が同一炭素上には存在しない全ての異性体の構造式を立体構造がわかるように示せ。また、ジアステレオマーおよびエナンチオマーの関係にあるものがどれかを明示せよ。

(2) 分子式が  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$  の不斉中心をもつカルボン酸がある。これに水素添加を行うと、等モルの水素と反応し、不斉中心をもたないカルボン酸が得られた。水素添加前のカルボン酸の構造式を示せ (不斉中心の立体は特定しなくても良い)。

【3】シクロヘキサノン为原料として以下の反応を行った。(a)～(h)に適切な生成物の構造式を記入せよ。



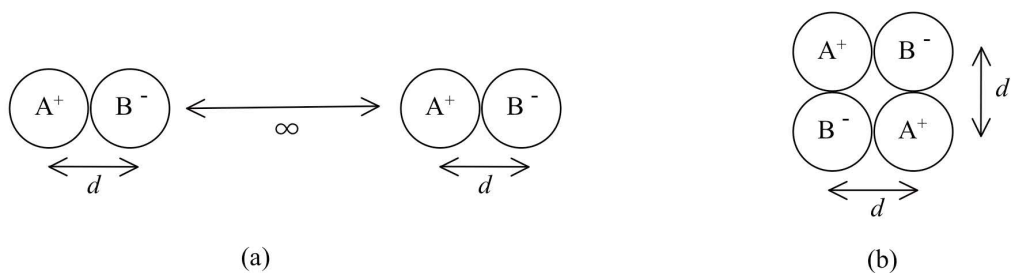
【化学2】以下の設問 [1], [2] に答えよ。

- 【1】 距離  $r$  だけ離れた 2 つの電荷  $q_1$  と  $q_2$  の間のポテンシャルエネルギー  $E$  は、次式で表されたとする。

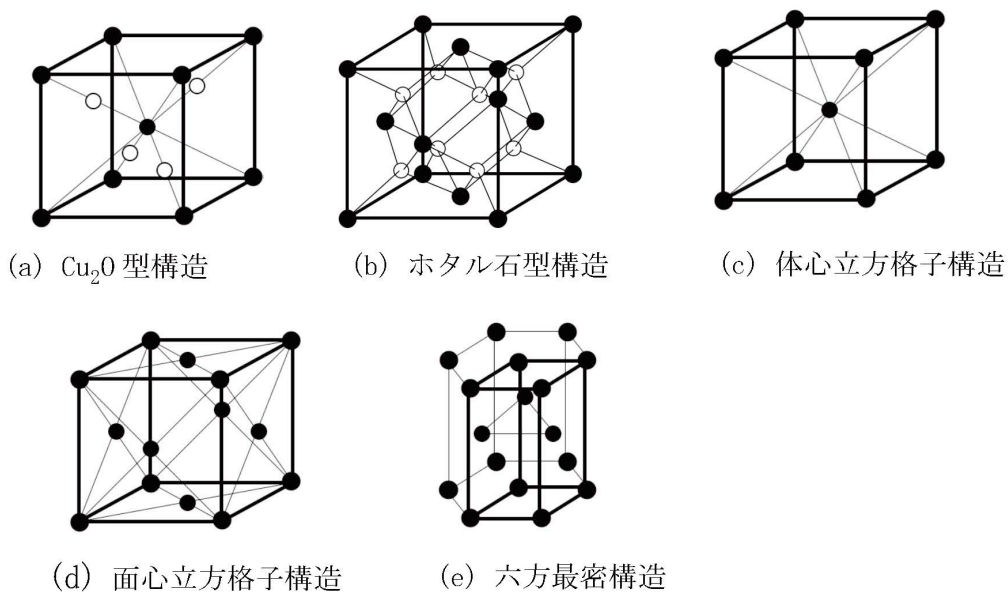
$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$$

ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率である。これより、イオン間のポテンシャルエネルギーは、両イオンの中心間距離と電荷で表される式で見積もることができる。

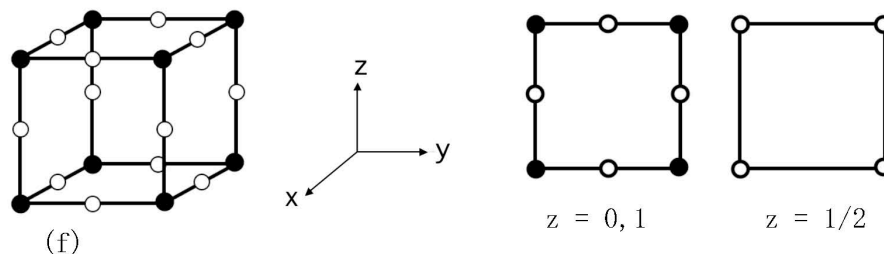
いま、大きさが等しい 1 価の陽イオン  $A^+$  1 個と 1 価の陰イオン  $B^-$  1 個が真空中で  $A^+B^-$  を作っている。両イオンの中心間距離は  $d$  である。もう 1 つの  $A^+B^-$  と互いに無限に離れて位置する下図 (a) の場合と、2 個の  $A^+B^-$  が下図 (b) のように接している場合を比べて、どちらがどれだけエネルギー的に安定であるか答えよ。必要なら電気素量  $e$  を使え。



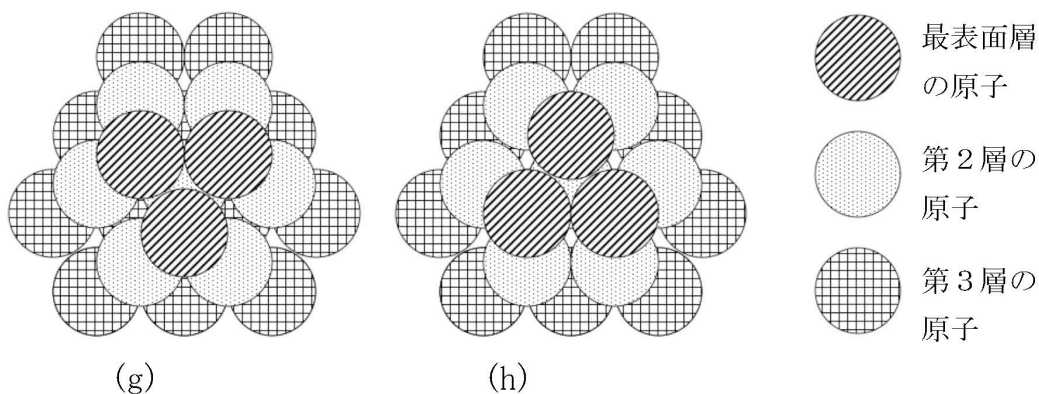
- 【2】 下の図 (a)～(e) に示す結晶構造において、●は A 原子を、○は B 原子を表している。以下の各問に答えよ。



- (1) 結晶構造(a)と(b)のそれぞれの組成式を答えよ。
- (2) 結晶構造(c)～(e)で太線は単位格子を示している。これら(c)～(e)の単位格子中のA原子の数を答えよ。また(c)～(e)の中で同じ充填率を有する構造があればそれらを選べ。ない場合は「なし」と答えよ。
- (3) 下図は、結晶構造(f)とその(x, y)面に平行で原子を含む面の断面図を示している。この例にならって、結晶構造(a)と(b)について、zの値を明記して原子を含む全ての面を図示せよ。



- (4) 図(g)と(h)は、それぞれ単結晶の最表面層、第2層、第3層の原子配置を示している。(g)と(h)のそれぞれが、(a)～(e)の中のどの結晶構造から出来ているかを選べ。ない場合は「なし」と答えよ。。



## （基礎科目） 物理化学

- [物理化学 1]と[物理化学 2]の両方を解答せよ.

[物理化学 1] 以下の設問 [1], [2] に答えよ.

- 1) 1 モルの理想気体が可逆的に断熱膨張する過程を考える. 以下の a)~b)の問いに答えよ.

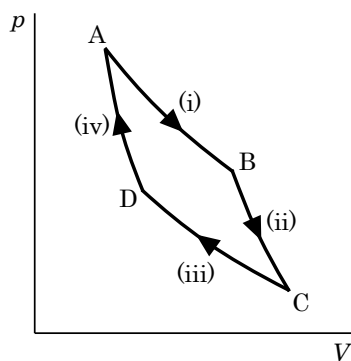
a) 内部エネルギー変化  $\Delta U$  を圧力  $p$  と体積変化  $\Delta V$  を用いて示せ.

b) 圧力  $p$  と体積  $V$  の関係を表す次の式を導け.

$$pV^\gamma = \text{一定}$$

ただし,  $\gamma$  は定圧モル比熱  $C_p$  と定積モル比熱  $C_v$  の比 ( $C_p/C_v$ ) とする.

- 2) 1 モルの理想気体を作業物質とするカルノーサイクルを図に示す ( $p$  は圧力,  $V$  は体積とする). 以下の a)~b)の問いに答えよ.



- a) 図中の(i)~(iv)はどのような過程か, それぞれについて簡潔に説明せよ.
- b) 状態 A から状態 C に変化したとき, 作業物質の内部エネルギー変化  $\Delta U$  が次の式で表されることを導け.

$$\Delta U = -C_v(T_2 - T_1)$$

ただし,  $C_v$  は定積モル比熱,  $T_2$  は高熱源の温度,  $T_1$  は低熱源の温度とする.

【物理化学2】以下の設問 [1], [2] に答えよ.

【1】 次の問に答えよ。

周期表において同じ族の元素の原子半径（金属結合半径あるいは共有結合半径）は下に行くほど（ ア：大きく、小さく ）なる。(A)同族の遷移元素では、第5周期と第4周期の原子半径の差は、第6周期と第5周期の原子半径の差と比べ（ イ：大きく、小さく、等しく ）なる。また、(B)3族から12族および18族の元素を除くと、同一周期に属する元素の原子半径は右に行くほど（ ウ：大きく、小さく ）なる。

第2、第3周期では13族、16族を除けば、同一周期の元素の第1イオン化エネルギーは原子番号が大きくなるにつれて（ エ：大きく、小さく ）なる。一方、(C) AlはMgより核電荷が（ オ：大きい、小さい、等しい ）のにもかかわらず、その第1イオン化エネルギーはMgのそれより（ カ：大きい、小さい）。

| 族 \ 周期 | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1      | H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| 2      | Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| 3      | Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| 4      | K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5      | Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| 6      | Cs | Ba |    | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |

↑  
ランタノイド

- (1) (ア) ~ (カ) について、それぞれ適切な語句を選べ。
- (2) 下線部 (A) の現象は何と呼ばれているか。またこの現象が起こる理由を3行以内で説明せよ。
- (3) 下線部 (B) の現象が起こる理由を3行以内で説明せよ。
- (4) 下線部 (C) の現象が起こる理由を3行以内で説明せよ。

【2】 水の解離速度に関する文章の（ア）～（サ）に適切な式または数値を入れよ。

水の解離平衡は、次のように記述できる。



ここで濃度  $a \text{ mol } \ell^{-1}$  の水が解離をおこし、 $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  の濃度がそれぞれ  $x \text{ mol } \ell^{-1}$  となることを考える。このとき水の解離の速度が水の濃度に比例するとすれば、正反応の速度は速度定数を  $k_1$  とすると、 $k_1 \times (\text{ア})$  で表される。一方、イオン間（ $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$ ）の再結合の速度がそれぞれの濃度の積に比例するとすれば、逆反応の速度は速度定数を  $k_{-1}$  とすると、 $k_{-1} \times (\text{イ})$  で表される。したがって、水溶液中における正味のイオン生成速度、 $\frac{dx}{dt}$  は（ウ）となる。

温度を急激に変化させると  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$  の濃度は、新しい条件での平衡値  $x_e \text{ mol } \ell^{-1}$  に移るように変化する。ここでイオン生成速度、 $\frac{dx}{dt}$  を書き表すときに  $x_e \text{ mol } \ell^{-1}$  と各時刻における  $x \text{ mol } \ell^{-1}$  の値の差  $\Delta x \text{ mol } \ell^{-1}$  を考えると便利である。すなわち  $\Delta x$  を  $\Delta x = x - x_e$  とすると、 $x$  の変化の速度は（ウ）より次のように書き直すことができる。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d(x_e + \Delta x)}{dt} = \frac{d(\Delta x)}{dt} = k_1 (a - x_e - \Delta x) - k_{-1} (x_e + \Delta x)^2 \quad (2)$$

新しい平衡状態が元の平衡状態とほんの少ししか違わないとすれば、すべての反応時間において  $\Delta x$  は、 $x_e$  よりもずっと小さいと見なすことができる。したがって、 $(\Delta x)^2$  の項は（エ）の項に比べて無視できる。

さらに、平衡においては  $\Delta x = 0$  及び  $\frac{d(\Delta x)}{dt} = 0$  となる。すなわち、

$$k_1(a - x_e) = k_{-1}(x_e)^2 \quad (3)$$

の関係が成り立つので、（2）式は次のように簡素化できる。



$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + 2k_{-1}x_e)\Delta x \quad (4)$$

ここで時間  $t=0$  において  $\Delta x$  が  $\Delta x_0$  であるとする、 $\Delta x$  の時間変化は (4) 式を積分することによって (5) 式のように記述できる。

$$\Delta x = (\text{オ}) \quad (5)$$

ここで、 $\Delta x$  が最初の値  $\Delta x_0$  の  $1/e$  に減少するのに要する時間は、緩和時間  $\tau$  と呼ばれている。したがって緩和時間  $\tau$  は、(6) 式のように表すことができる。

$$\tau = (\text{カ}) \quad (6)$$

緩和時間  $\tau$  および  $x_e$  の値が分かれば、 $k_1$  と  $k_{-1}$  の値を知ることができる。ここで、水の解離平衡の緩和時間は、 $25^\circ\text{C}$  において  $36\ \mu\text{s}$  である。この温度での水のイオン積、即ち  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  の値は (キ) であるので、それぞれのイオン濃度がわかる。この  $\text{H}^+$  濃度  $[\text{H}^+]$  と  $\text{OH}^-$  濃度  $[\text{OH}^-]$  の値は、(6) 式における  $x_e$  と見なせるので、(7) 式の関係を得る。

$$\frac{1}{\tau} = k_1 + (\text{ク}) \quad (7)$$

平衡状態では、 $k_1[\text{H}_2\text{O}] = k_{-1}[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  であるので

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = (\text{ケ})' \text{ mol } \ell^{-1} \quad (8)$$

(有効数字2桁で答えよ。)

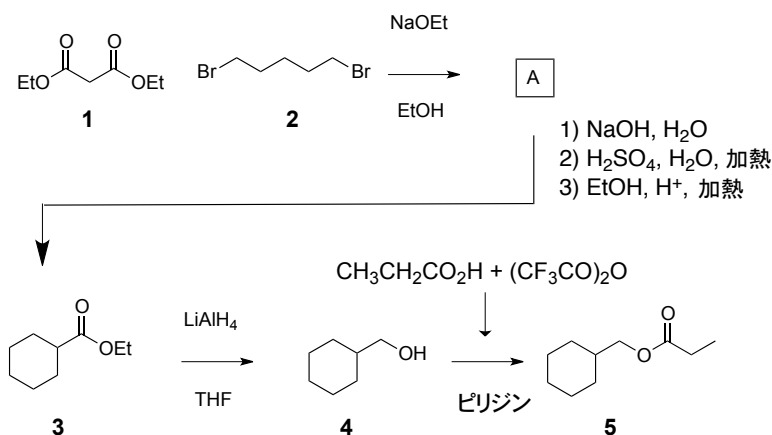
上記の (7) および (8) 式から、 $k_1 = (\text{コ})$ 、 $k_{-1} = (\text{サ})$  の値を知ることができる (有効数字2桁で答えよ。また、単位も忘れずに答えよ。)

物質理工学院 応用化学系  
大学院修士課程入学試験想定問題  
(専門科目)

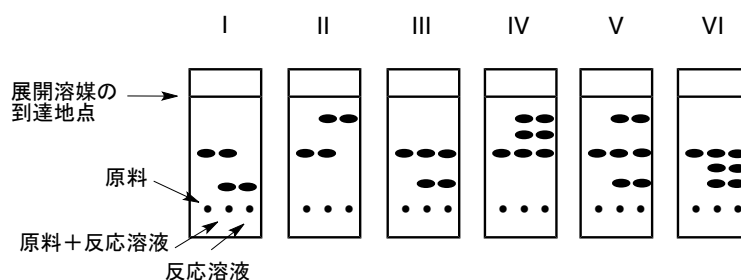
- 以下の 12 問から 4 問を選択して解答せよ。
- 解答は 1 題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。書ききれない場合は、解答用紙の裏を使用しても良い。

[問 1] 以下の設問に答えよ。

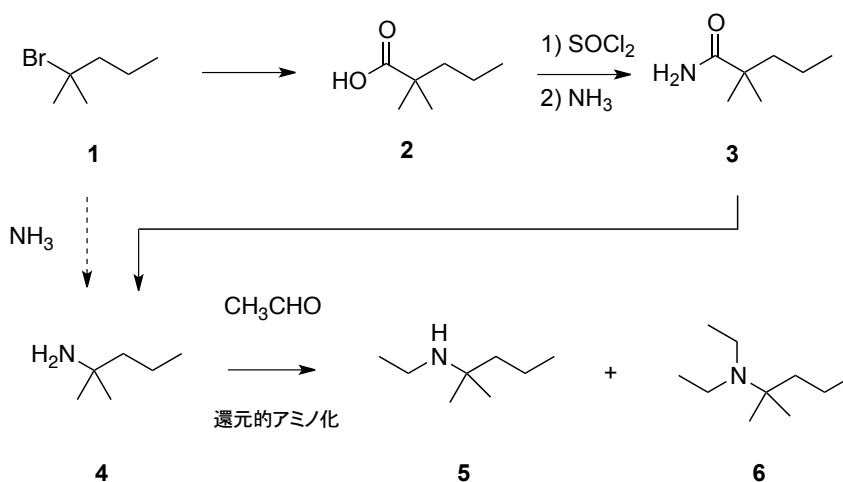
- 1) 下図は、マロン酸ジエチル(1)と 1,5-ジブロモペンタン(2)から 5 の合成を示している。以下の問に答えよ。



- a) 1 と 2 から導かれる環状化合物 A の構造とその反応の機構を記せ。
- b) 3 を 4 へ還元する反応の機構を記せ。
- c) 3 より 4 への還元の反応溶液を順相の薄層クロマトグラフ(TLC)を用いて分析した。本手法は、シリカゲルに対する親和性の違いによる移動度 (R<sub>f</sub> 値) の違いを利用して化合物を分析する手法であり、極性の低い化合物ほど R<sub>f</sub> 値が大きい。
- i) 還元反応が定量的に進行した場合に見られる TLC を図示したものとして適切なものを下図の I–VI より選択し、それを選択した理由とともに 50 字以内で記せ。ただし、TLC の下部の点は、サンプル注入した点であり、TLC は向かって左側が原料となる 3, 右が反応溶液, 中央がその両方を重ね合わせたものである。上部の線は、展開溶媒を下部より展開した到達点を示す。また、TLC 上の分子量 100 以上の有機化合物が、すべて呈色されているものとする。
- ii) 秤量を誤ったため、必要量の半分の LiAlH<sub>4</sub> を用いて実験を行なってしまった。その時に得られる TLC として適切なものとそれを選択した理由を 80 字以内で記せ。



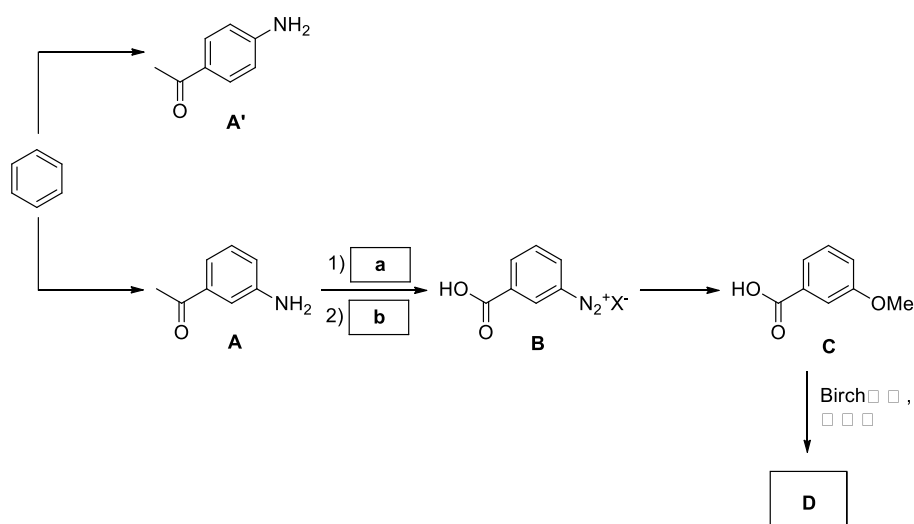
2) 下図は **1** から **5** を得るために立案した合成ルートである。以下の問に答えよ。



- 1** から **2** への合成スキームを記せ。
- 3** から **4** への変換の反応機構を試薬とともに記せ。
- 1** から **4** への直接変換を目的として、アンモニアの **1** への求核置換反応を検討した。しかしながら、**4** は生成しなかった。その理由を 50 字以内で記せ。
- 4** とアセトアルデヒドとの還元的アミノ化による **5** の合成では第三級アミン **6** の生成を抑制することが困難であった。その理由を 50 字以内で記せ。
- 4** から選択的に **5** を得るための合成スキームを記せ。

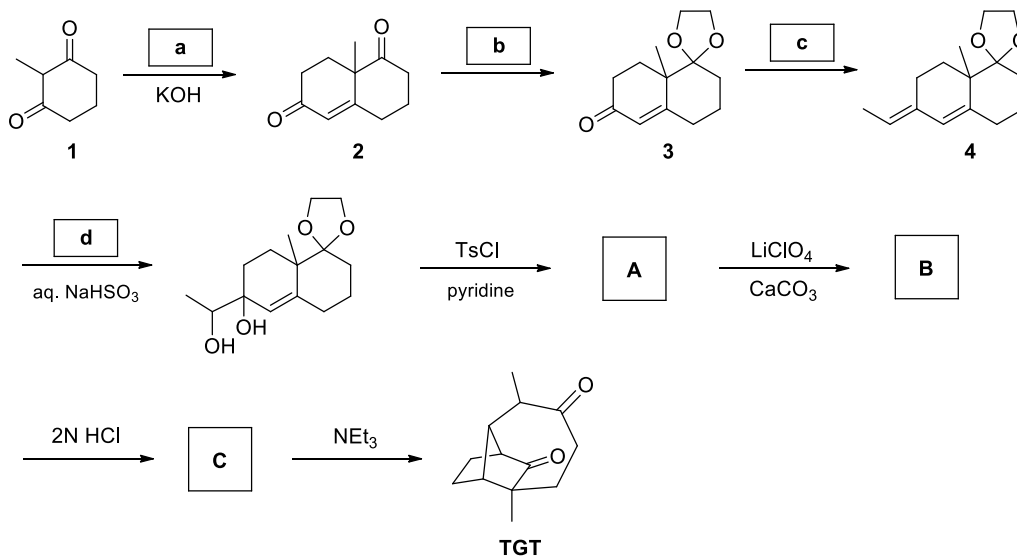
1) 下記の位置選択的合成法についての以下の問に答えよ.

- a) ベンゼンからアニリン誘導体 **A**, **A'** への合成法を, それぞれ用いる反応剤とともに段階的に記せ.
- b) 先に導入された置換基によって, 次の求電子置換反応の位置選択性が異なる理由を中間体の安定性に基づいて記せ.
- c) 化合物 **B** の合成に用いる反応剤 **a**, **b** を記せ.
- d) **C** の Birch 還元によって得られる **D** の構造を記せ.

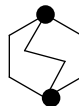


-

2) TGT の合成について以下の問に答えよ.



- a) 縮環化合物中の3つ以上の環に同時に含まれる原子を共通原子と呼ぶ. 例えばビシクロ[2.2.2]オクタンでは, ●で示した原子が共通原子である. 一般に共通原子間の切断により, 全合成に適した合成中間体を見出すことができる. とされている.



例) ビシクロ[2.2.2]オクタン

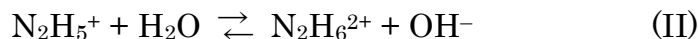
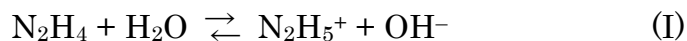
- i) 答案用紙に **TGT** を写し, その共通原子を●で示せ.
  - ii) 共通原子間で切断した場合の全ての炭素骨格を平面的に記せ. なお骨格中に二つのカルボニル基は記入すること.
  - iii) その中で, 最も良い合成中間体となりうる骨格を選択し, その理由を他の骨格と比較して述べよ.
- b) **TGT** の合成に用いる反応剤 **a ~ d** を記せ.
- c) 反応剤 **b** によって, **2** より速度論支配のもと官能基選択的に **3** が生成した. その理由を 200 字以内で説明せよ.
- d) 構造式 **A, B, C** を記せ.

〔問 3〕 以下の設問に答えよ。

1) 窒素に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

窒素は（①(数値)）族に属する元素であり，その電子配置は（②）と表される．窒素は<sub>(ア)</sub>タンパク質，核酸など生体内の多くの分子に含まれ，生命活動の維持に欠かすことができない元素である．地球上における窒素原子の大半は反応性に乏しい **A** 窒素分子として存在しており，これを生物が利用するためには，根粒バクテリアによる **B** アンモニアへの還元（窒素固定）や，雷による窒素酸化物への変換などが必要である．土壌中では窒素原子は主に **C** 硝酸イオンの形で存在し，これが **D** 亜硝酸イオン，**E** 一酸化窒素，**F** ヒドロキシルアミン，**G** 亜酸化窒素などを経由して生体に取り込まれたり，窒素分子として大気に戻ったりする．<sub>(イ)</sub>一連の含窒素化合物の変換過程には多種類の酵素が関与している．地球上における，このような酸化数の変化を伴った窒素原子の流れを窒素循環と呼ぶ．

窒素の水素化物の一つに **H** ヒドラジンがある．ヒドラジンは水溶性の弱塩基であり，式 (I)，(II) に示すように二段階のプロトン化を受ける．式 (I) の右辺にあるヒドラジニウムイオンをヒドラジンの（③）という．



- a) 上の文章の空欄（①）～（③）に当てはまる数値，語句を記せ．なお，（②）については例にならって記せ． 例：(1s)<sup>2</sup>(2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>1</sup>
- b) 下線（ア）のような分子中に含まれる窒素原子の形式酸化数を記せ．
- c) 化学種 **A**～**H** に関する次の問に答えよ．
- i) **A**～**H** それぞれについて，含まれる窒素原子の形式酸化数を記せ．
- ii) 常磁性のものを全て選び，記号で答えよ
- d) 硝酸イオン **C**，亜酸化窒素 **G** に関する次の問に答えよ．
- i) それぞれについて，共鳴安定化に寄与する主要な構造を，全ての価電子を含めたルイス構造式の形で記せ．
- ii) それぞれの幾何構造を，そのように推定した理由とともにできるだけ詳しく述べよ．
- e) 下線（イ）に関する次の問に答えよ．

- i) 酸性水溶液中における，亜酸化窒素から窒素分子を与える半反応式を記せ．
- ii) 亜酸化窒素は麻酔剤として使われるなど比較的反応性に乏しい試薬である．i) の反応の標準電位  $1.77\text{ V}$  に言及しつつ，亜酸化窒素の酸化力について議論せよ．
- f) 式 (I), (II) に関する次の問に答えよ．
- i) ヒドラジンとヒドラジニウムイオンではどちらの塩基性が高いと考えられるか．理由とともに答えよ．
- ii) ヒドラジニウムイオンの  $pK_b$  値は  $15.05$  である． $N_2H_6^{2+}$  の  $pK_a$  値を求めよ．
- iii) ii) の  $pK_a$  値は水溶液中での実験では直接求めることができない．その理由を述べよ．

2) 窒化物に関する以下の文章を読み、設問に答えよ．

窒化物は固体材料としても重要である．青色発光ダイオードに用いられる窒化ガリウムは通常，図 1 に示すような ( ① ) 型の構造をもつ．窒化物イオンは ( ② ) 構造を形作っており，その ( ③ ) 面体間隙の ( ④  $1/8, 1/6, 1/4, 1/3, 1/2$ , すべて ) をガリウムイオンが占めている．窒化物イオンの配位数は ( ⑤ ) である．また単位格子内にはガリウムイオンが ( ⑥ ) 個，窒化物イオンが ( ⑦ ) 個存在する．(ア)p 型半導体の窒化ガリウムと n 型半導体の窒化ガリウムを接合した素子に電流を流すと紫外発光が起こる．

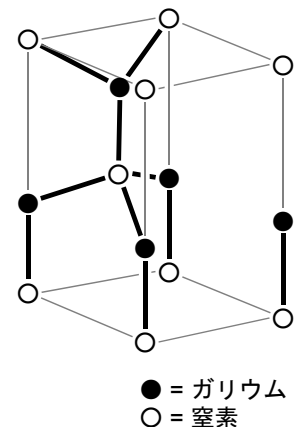


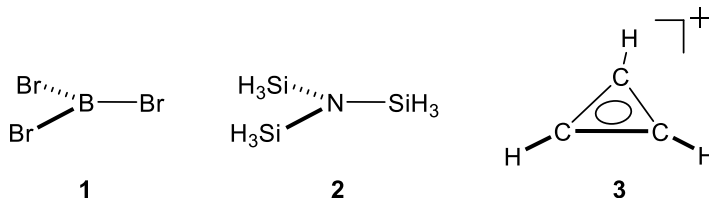
図 1. 窒化ガリウムの構造

- a) 上の文章の空欄 ( ① ) ～ ( ⑦ ) に当てはまる数値，語句を記せ．なお，( ④ ) についてはカッコ内から適切な語句を選択して記せ．
- b) 下線(ア)に関する次の問に答えよ．
- i) 発光が起こるときの  $pn$  接合のバンド構造を，価電子帯，伝導帯，フェルミ準位を明示しつつ図示し，紫外発光の原理を説明せよ．
- ii) 発光色を青色に変えるために窒化ガリウムに加える元素として適切なものを一つあげ，青色発光が起こる理由を述べよ



[問 4] 以下の設問に答えよ.

1) 平面三角形構造の化合物 **1**, **2**, **3** に関する以下の問に答えよ.



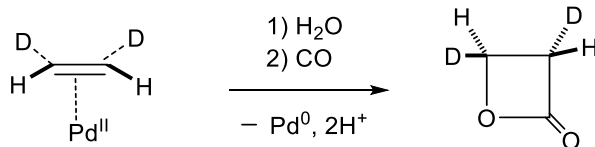
- a) 化合物 **1**, **2**, **3** は同じ点群に属する. その点群を答えよ. (水素原子は考慮しなくてもよい)
- b) 化合物 **1** の属する点群の指標表を示す. 赤外吸収スペクトルでは B—Br 結合の振動に基づく吸収は何本観察されるか.

|         | $E$ | $2C_3$ | $3C_2$ | $\sigma_h$ | $2S_3$ | $3\sigma_v$ | $h = 12$                    |
|---------|-----|--------|--------|------------|--------|-------------|-----------------------------|
| $A_1'$  | 1   | 1      | 1      | 1          | 1      | 1           | $x^2+y^2, z^2$              |
| $A_2'$  | 1   | 1      | -1     | 1          | 1      | -1          | $R_z$                       |
| $E'$    | 2   | -1     | 0      | 2          | -1     | 0           | $(x,y) \quad (x^2-y^2, xy)$ |
| $A_1''$ | 1   | 1      | 1      | -1         | -1     | -1          |                             |
| $A_2''$ | 1   | 1      | -1     | -1         | -1     | 1           | $z$                         |
| $E''$   | 2   | -1     | 0      | -2         | 1      | 0           | $(R_x, R_y) \quad (zx, yz)$ |

- c) 化合物 **1** の臭素を全て水素に代えた場合には **2** 量体を形成することが知られている. **2** 量体の構造を記すとともに, **2** 量体が属する点群を答えよ.
- d) 化合物 **2** のシリル基を全てメチル基に代えた場合に構造および塩基性はどのように変化するか, 理由とともに記せ. また, トリメチルアミンが属する点群を答えよ.
- e) 化合物 **1**, **2**, **3** と同じ点群に属するカルボニル錯体は次のうちどれか.  
 $\text{Cr(CO)}_6$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Fe(CO)}_5$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ni(CO)}_4$

2) 有機金属錯体に関する以下の問に答えよ.

- a)  $trans\text{-Pt(X)}_2(\text{PR}_3)_2$  に基質 Y を反応させたところ, 選択的に  $trans\text{-Pt(X)(Y)}(\text{PR}_3)_2$  が生成した. この置換反応の機構を示し, 反応が選択的に進行する理由を述べよ.
- b)  $trans\text{-Pt(H)(Br)(PPh}_3)_2$  の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルで観察されるヒドリド配位子のシグナルの分裂パターンを模式的に図示し, あわせて各ピークの面積比を示せ. 但し,  $^{31}\text{P}$  核および  $^{195}\text{Pt}$  核のスピン量子数は  $1/2$ ,  $^{31}\text{P}$  核および  $^{195}\text{Pt}$  核の天然存在比はそれぞれ 100, 34 %, ヒドリド配位子とのスピンスピン結合定数はそれぞれ  $J_{\text{P-H}} = 26 \text{ Hz}$ ,  $J_{\text{Pt-H}} = 1240 \text{ Hz}$  とする.
- c)  $\text{Pt}^{\text{II}}$  などの  $(5d)^8$  錯体は平面四角形型錯体を形成する. これらは 16 電子の配位不飽和な錯体であるにもかかわらず, 安定に存在する. このような平面四角形型錯体の安定性について, d 軌道の分裂を考慮して述べよ.
- d)  $[\text{Ni(CN)}_4]^{2-}$  は平面四角形型であるが,  $[\text{NiBr}_4]^{2-}$  は四面体型構造となる. 平面四角形型, 四面体型で不対電子の数はそれぞれ幾つとなるか答えよ.
- e) Wacker 反応の機構を調べる目的で  $[(cis\text{-CHD=CHD})\text{PdCl}_2]_2$  に水を反応させ, 下の反応式に従ってプロピオラク톤を合成した. この反応は水の付加に続く一酸化炭素の移動挿入反応, 環化によって進行することが明らかにされている. 得られたラク톤の立体化学を調べたところ, 選択的にトランス体が生成していることが明らかとなった. 生成物の立体化学をもとに,  $\text{OH}^-$  の付加の段階に注目し, 反応機構を説明せよ. ただし, 一酸化炭素の挿入, 環化の段階では立体化学は保持されるものとする.



〔問 5〕 以下の設問に答えよ.

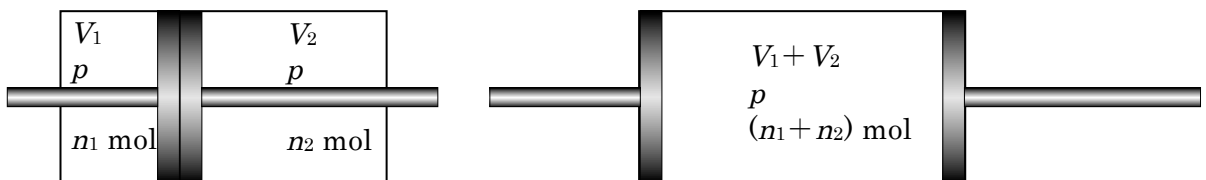
1) 理想気体の膨張と混合におけるエントロピー変化  $\Delta S$ , ギブスエネルギー変化  $\Delta G$ , 気体定数を  $R$  とする. 理想気体 1 mol を一定の温度  $T$  において体積  $V_i$  から  $V_f$  に可逆的に膨張させたとき, 圧力が  $p_i$  から  $p_f$  になった. 以下の問に答えよ.

a) 膨張で系になされた仕事  $w$  および系に供給された熱  $q$  を温度と体積の関数として表す式を導け.

b) a) におけるエントロピー変化をその定義から導くとともに, エントロピーは増大することを示せ.

c) 一定の温度  $T$  に保たれた容器の内部が仕切り板で二つに区切られ, それぞれには互いに反応しない圧力  $p$  の理想気体 1 と理想気体 2 が入っている. 仕切り板を取り除くとこれらの気体は拡散して混ざり合う. この過程におけるエントロピー変化を求めるために, 以下の思考実験を行った.

図のように, 理想気体 1 だけを透過させる膜 M1 と, 理想気体 2 だけを透過させる膜 M2 のピストンがシリンダの内部にある. 可逆過程が常に成り立っているようにピストンをゆっくり動かし, それぞれシリンダの両端に移動させることでこれらの気体を混合させた. なお, 混合前後での圧力変化はなく, またピストンの棒の体積はないものとする.

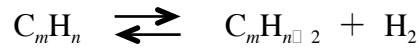


i) 理想気体 1 と理想気体 2 のそれぞれについて, エントロピー変化を理想気体のモル分率を用いて表せ.

ii) 混合に伴うエントロピー変化を書き表し, 混合によってエントロピーは増大することを示せ.

2) 化学反応の平衡と速度に関する以下の間に答えよ.

a) 気相における炭化水素  $C_mH_n$  の脱水素反応



を行った.

i) 反応物の圧力が  $p_0$  において反応を開始し, 反応が平衡に達した. この反応の圧平衡定数  $K_p$  を  $p_0$  および平衡転化率 (平衡における反応物の転化率)  $x_e$  で表す式を導け.

ii) 反応温度が一定のとき, 低い  $p_0$  で反応を開始した方が, 反応物の平衡転化率は高くなることを導け. ただし, 解答の際には数式の導出過程がわかるように記すとともに, 図解せよ.

b) 化学反応



が反応物 A, B についてそれぞれ 1 次で進行するものとする. 時刻  $t = 0$  における反応物 A, B の濃度をそれぞれ  $[A]_0$ ,  $[B]_0$  とし, 時刻  $t = \tau$  ではそれぞれ  $[A]$ ,  $[B]$  に変化したとする.

i) A の濃度の時間変化を表す式を  $[A]_0$ ,  $[B]_0$ , 反応速度定数  $k$ , および時刻  $t = 0$  から  $t = \tau$  の間における反応物の濃度変化  $x$  の関数として書き表せ.

ii) この反応の積分型の速度式を導け. なお, 数式は導出の過程がわかるように記述せよ.

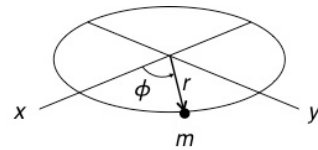
〔問 6〕 以下の設問に答えよ.

- 1) 質量  $m$  の粒子が半径  $r$  で回転している運動の量子力学的扱いについて考える.  
ただし, ポテンシャルエネルギーは零とする. 解答の際には導出過程がわかるように配慮すること.

a) 平面上の回転運動に Schrödinger 方程式を適用する.

- i)  $x, y$  座標系を  $x = r \cos \phi$ ,  $y = r \sin \phi$  の関係を用いて  $r, \phi$  座標系に変換すると, 二階微分は以下の関係を満たす.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$



$r =$  一定としたとき  $r, \phi$  座標系における Schrödinger 方程式 (A 式) を記せ.

- ii) i) で求めた A 式の一般解は  $\psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im_l \phi)$  である ( $m_l$  は量子数 (磁気量子数)). この  $\psi$  が A 式を満たすことを証明し, 運動エネルギー  $E$  を記述する式を求めよ.

- b)  $r, \phi, \theta$  座標系 ( $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = r \cos \theta$ ) における三次元の回転運動に対して,  $r =$  一定 として変数分離法を適用し, 量子数  $l$  (方位量子数, またはオービタル角運動量量子数) を用いることで規格化された波動関数

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (\text{球面調和関数})$$

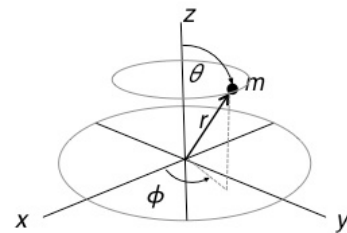
が求められている.

- i)  $l = 2$ ,  $m_l = 0$  の時, 球面調和関数は

$$Y(\theta, \phi) = N (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{である (} N \text{ は規格化定数). 確率密度を示す式を記せ.}$$

- ii) 上述の確率密度の  $\theta$  に対する変化の概略を図示せよ. ただし,  $0 \leq \theta$

$$\leq \pi, \cos 0.3\pi = \frac{\sqrt{3}}{3} \text{ とする.}$$



2) 水素利用にかかわる以下の文を読み，問に答えよ．

太陽光発電や風力発電などの自然エネルギー由来の電力は，天気や季節の影響を大きく受ける．そこで，自然エネルギーで発電した電気エネルギーを化学エネルギーに変換して蓄積し，これを都市や工場に運搬して定常的に利用することが提唱されている．例えば水の電気分解を行って水素と酸素を発生させ，化学エネルギーに変換することが考えられている．電気化学反応を用いると理論的にわずかな過電圧で高圧ガスを発生させることができ，かつ反応速度を増加させることができる利点がある．

a) 水の電気分解による水素発生反応について以下の問に答えよ．

i) 水素発生反応について反応式と Nernst 式を記述せよ．

ii) プロトンの活量  $a_{(\text{H}^+)} = 1.0$  とする．平衡電位から  $-0.090 \text{ V}$  ずらしたとき電気化学的に期待できる水素圧を算出せよ．ただし， $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ， $T = 300 \text{ K}$ ， $F = 97000 \text{ C mol}^{-1}$ ， $\ln 10 = 2.3$  とする．

iii) 水素発生反応の交換電流密度を  $i_0$ ，透過係数を  $\alpha$ ，過電圧を  $\eta$  とする．電流密度  $i$  は Butler-Volmer 式で記述できる．**A**，**B** に適切な式を入れ Butler-Volmer 式を完成させよ．

$$i = i_0 [\exp(\mathbf{A} / RT) - \exp(\mathbf{B} / RT)]$$

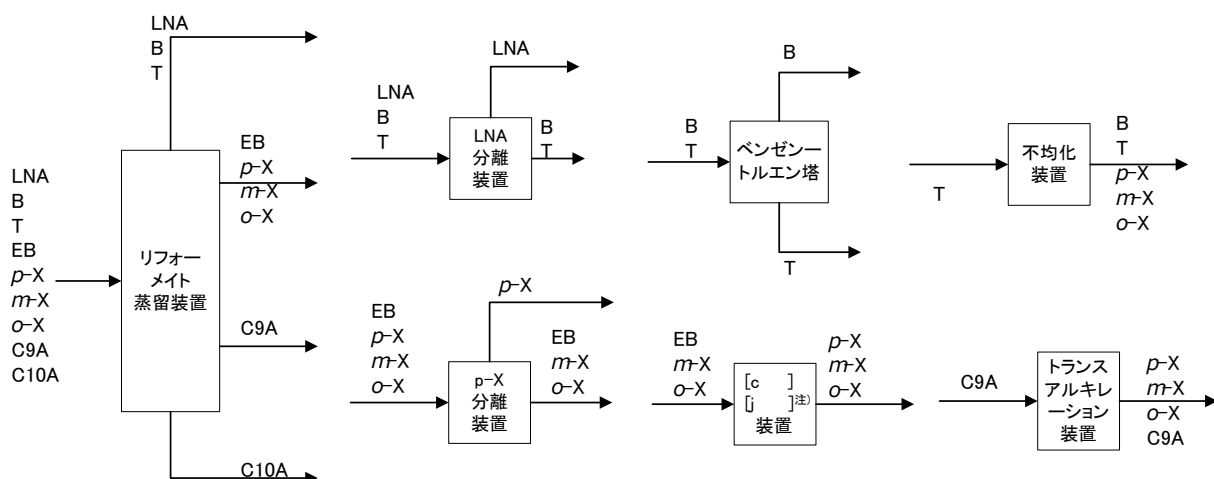
iv)  $T = 290 \text{ K}$  で水素発生反応を行った．過電圧  $-0.1 \text{ V}$  から  $-0.2 \text{ V}$  に変化させたとき電流は何倍に増加すると期待できるか算出せよ．ただし  $\alpha = 0.5$ ， $e = 2.7$ ，また  $-0.1 \text{ V}$  は平衡電位から十分にずれているものとする．

【問7】 以下の設問に答えよ.

- 1) ある1次液相反応  $A \rightarrow C + D$  を等温の条件で実施する. 完全混合流れ反応器 (CSTR) と押し出し流れ反応器 (PFR) を用いて行う場合を考える. この際, CSTRではAについての1次反応となる操作条件で, PFRではAについての2次反応となる操作条件で反応を行った. 以下の小問①, ②に答えよ. ここでは, Aの反応器入口濃度をPFRでは $[A]_{0,P}$ , CSTRでは $[A]_{0,C}$ とする.
  - a) CSTRにおける空間時間を $\tau_C$ , PFRにおける空間時間を $\tau_P$ とする.  $\tau_C$ と反応率 (=転化率)  $x$  の関係式, および  $\tau_P$  と  $x$  の関係式を求めよ.
  - b) CSTRにおける空間時間と PFRにおける空間時間が等しくなるように操作した場合 ( $\tau_C = \tau_P$ ) に, 反応器出口での  $x$  を CSTR と PFR の両者で一致させるためには,  $[A]_{0,P}$  をどのような値としたらよいか.
- 2) 芳香族製品の製造プロセスに関する以下の問に答えよ.
  - a) 次の  内に, 芳香族ベンゼン, トルエン, キシレン(BTX)プロセスの概要を述べる.

石油精製からのリフォーメイトには, 揮発成分順に, 軽質非芳香族(LNA), ベンゼン(B), トルエン(T), エチルベンゼン(EB), キシレン (X), C9 芳香族(C9A), C10 芳香族(C10A)が含まれる. リフォーメイトは, リフォーメイト蒸留装置にて, LNA, B, T 留分, EB, X 留分, C9A 留分, C10A 留分に分離される. LNA, B, T 留分は, LNA 分離装置にて LNA が除去された後, ベンゼン□トルエン塔で B, T が分離される. B は製品として系外に出力され, T は不均化装置に送られ, その出口からは, B, T,  $p$ -X,  $m$ -X,  $o$ -X が出力される. EB, X 留分は,  $p$ -X 分離装置にて  $p$ -X が単離される. 単離された  $p$ -X は製品として系外に出力される. EB,  $m$ -X,  $o$ -X は, キシレン異性化装置にて,  $p$ -X,  $m$ -X,  $o$ -X を含む油に転換される. C9A 留分は, トランスアルキレーション装置に送られ, その出口からは,  $p$ -X,  $m$ -X,  $o$ -X, C9A が出力される. C10A 留分は重質芳香族として系外に送油される.

この概要にある主要装置を, メタン, 水素などの副原料, 副製品を除く入出力主要成分と合わせて, 次ページに示すブロック図で表現する. これらのブロックをつなげて, ベンゼンおよび  $p$ -X を選択的に製造するプロセスのブロックフローダイアグラム (リサイクルを含めて) を作成せよ. ただし, 蒸留装置, 分離装置, 塔は完全分離を仮定する.



- b) 下表に、リフォーメイトの成分流量[kmol・h<sup>-1</sup>]、および不均化装置、キシレン異性化装置、トランスアルキレーション装置の主反応成分に対するモル基準の収率を示す。(2)で得られたベンゼン、*p*-X を選択的に製造するブロックフローダイアグラムの物質収支を計算し、ベンゼン生産量[kmol・h<sup>-1</sup>]、*p*-X 生産量[kmol・h<sup>-1</sup>]を求めよ。

表

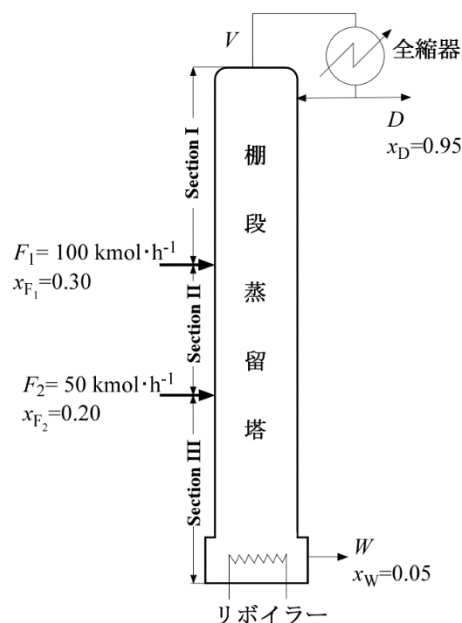
|             | 供給量                     | 装置収率  |                                                         |                |
|-------------|-------------------------|-------|---------------------------------------------------------|----------------|
|             | リフォーメイト                 | 不均化装置 | $\begin{bmatrix} c \\ j \end{bmatrix}$ 装置 <sup>注)</sup> | トランスアルキレーション装置 |
| 反応成分        | -                       | T     | EB+X                                                    | C9A            |
| 単位          | [kmol・h <sup>-1</sup> ] | [-]   | [-]                                                     | [-]            |
| LNA         | 180.0                   | -     | -                                                       | -              |
| B           | 160.0                   | 0.30  | -                                                       | -              |
| T           | 200.0                   | 0.50  | -                                                       | -              |
| EB          | 60.0                    | -     | -                                                       | -              |
| <i>p</i> -X | 80.0                    | 0.05  | 0.25                                                    | 0.15           |
| <i>m</i> -X | 160.0                   | 0.10  | 0.50                                                    | 0.30           |
| <i>o</i> -X | 80.0                    | 0.05  | 0.25                                                    | 0.15           |
| C9A         | 150.0                   | -     | -                                                       | 0.40           |
| C10A        | 10.0                    | -     | -                                                       | -              |

注) 図および表中の「 $\begin{bmatrix} c \\ j \end{bmatrix}$  装置」とは「キシレン異性化装置」のことである。



【問8】 蒸留操作と熱移動現象に関する以下の設問に答えよ。

- 1) 棚段蒸留塔を用いた 2 成分混合溶液の分離プロセスを, McCabe-Thiele 法により設計することを試みる. この混合溶液は理想溶液として取り扱うことができ, 比揮発度 $\alpha$  は近似的に 2.00 で一定とする. 原料は図のように 2 箇所で供給され, 原料  $F_1$  の低沸点成分のモル分率は  $x_{F1}=0.30$ , 原料  $F_2$  の低沸点成分のモル分率は  $x_{F2}=0.20$  とする. これら原料は沸点の液体であり, それぞれの流量は  $100 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  $50 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$  とする. また, 留出液および缶出液の低沸点成分のモル分率は, それぞれ  $x_D=0.95$ ,  $x_W=0.05$  とする. 還流比  $R=4.50$  として, 以下の問に答えよ.

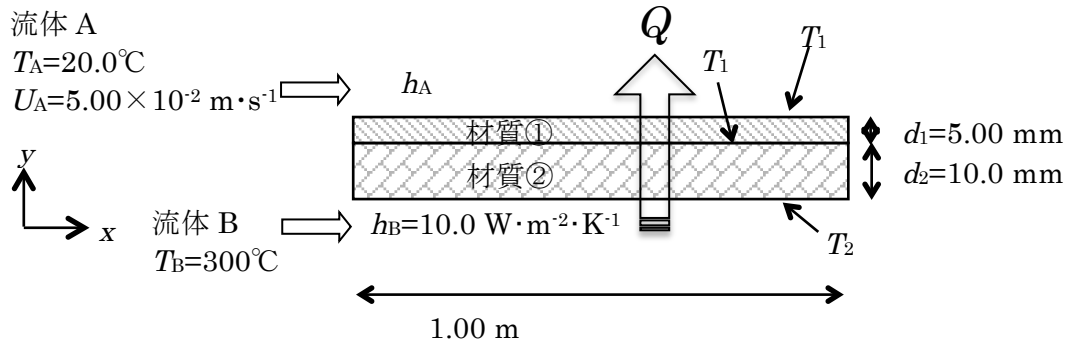


- a) この混合溶液の平衡時における気相の低沸点成分のモル分率  $y$  と液相の低沸点成分のモル分率  $x$  の関係を表す式を書け.
- b) 留出液  $D [\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}]$ , 缶出液  $W [\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}]$ , 塔頂の蒸気流量  $V [\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}]$  の値を求めよ.
- c) 物質収支より蒸留塔の Section I, II および III の操作線の式を求めよ.
- 2) 図のように, 長さ  $1.00 \text{ m}$  の平板の上部に流体 A が流速  $5.00 \times 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  で流れ, 下部に流体 B が流れている. 平板は 2 つの材質の板が重ね合わされた構造を持ち, 流体 B により平板が加熱され, その結果, 流体 B から流体 A に平板を通して熱が移動している. この移動現象に関する以下の問いに答えよ. 問題を解くにあたり, 以下の仮定や条件をおく.
- 平板は, 紙面垂直方向 ( $z$  方向) に無限に広い.
  - 平板は, 厚さ方向 ( $y$  方向) のみに温度分布を持ち, 流れ方向 ( $x$  方向) と紙面垂直方向 ( $z$  方向) に温度分布はない.
  - 流体の粘性や摩擦による発熱は無視できる.
  - 接合面は密着している.
  - 材質①の厚さ  $d_1$  は  $5.00 \text{ mm}$ , 材質②の厚さ  $d_2$  は  $10.0 \text{ mm}$  である.
  - 各材質や流体 A, B の物性値は以下の通りであり, 温度に対し変化しない.  
 材質①: 熱伝導率  $k_1 = 25.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$   
 材質②: 熱伝導率  $k_2 = 1.00 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$   
 流体 A: 密度  $\rho_A = 1.00 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 粘度  $\mu_A = 1.00 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,

熱伝導率  $k_A = 6.40 \times 10^{-1} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , プラントル数  $Pr_A = 6.53$

流体 B : 密度  $\rho_B = 6.20 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 粘度  $\mu_B = 3.00 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ,  
熱伝導率  $k_B = 4.42 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , プラントル数  $Pr_B = 0.69$

・流体 B と平板下面との間の平均対流伝熱係数  $h_B$  は  $10.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$  である.



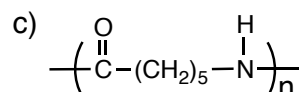
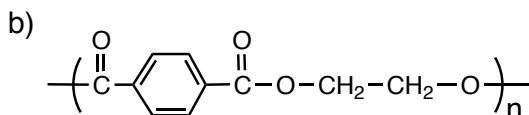
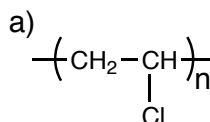
- a) 図に示すように, 流体 A, B のバルク温度を  $T_A$ ,  $T_B$ , 平板の両表面温度を  $T_1$ ,  $T_2$ , 平板内の接合面の温度を  $T_{12}$  としたとき, この平板を通した紙面垂直方向 ( $z$  方向) の単位長さあたりの流体 B から流体 A への熱移動速度  $Q$  に関する等式を 4 つ書け. ただし, 流体 A と平板上面との平均対流伝熱係数を  $h_A$  とする. また, 解答に使用できる記号は問題文中および図中に定義されたもののみとする.
- b) 流体 A 側における平板先端から長さ  $L$  までの平均ヌッセルト数  $Nu_L$  は, 代表長さを  $L$  とするレイノルズ数  $Re_{x(x=L)}$  を用いて, 以下の式で表すことができる. このとき,  $h_A$  の値を求めよ.

$$Nu_L = 0.664 Re_{x(x=L)}^{1/2} Pr^{1/3}$$

- c)  $T_A$  が  $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_B$  が  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  のとき,  $Q$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{12}$  を求めよ.

[問 9] 以下の設問に答えよ.

- 1) 下記 a)~c)の高分子を合成する. 合成に必要なモノマーの化学構造式と名称を示せ. また, 各高分子の合成経路が, 重縮合, 重付加, 付加重合, 開環重合の中でどれに対応するかを示せ.



- 2) 過酸化ベンゾイルを開始剤とするスチレンのラジカル重合における, 開始, 成長, 停止の各反応の機構を, 化学構造式を用いて示せ.
- 3) 2 種の 2 官能性モノマーの逐次重合を考える. 2 つの官能基を A と B とすると, 対称型 2 官能性モノマーは A-A, B-B と表すことができ, これらが互いに反応してポリマーが生成する. 官能基 A と B の数を  $N_A$ ,  $N_B$  ( $N_A/N_B = r$  とする),  $t$  時間後の A の反応度を  $P_A$  とする時, 以下の問に答えよ. ただし, 官能基の反応性は重合度に関係なく一定であり, 環化物は生成しないと仮定する.
- a) 最初に存在していたモノマーの総数を示せ.
- b)  $t$  時間後の未反応の官能基 A の数と官能基 B の数を示せ.
- c)  $t$  時間後の生成ポリマーの数平均重合度を示せ.
- 4) 以下の a)~c)の語句の中から一つを選択し, 化学式または図を用いて, 100 字程度で説明せよ.

- a) ブロック共重合体  
b) 立体規則性  
c) 陽イオン交換樹脂

[問 10] 以下の設問に答えよ。

- 1) 高分子の数平均分子量の測定法を二つあげ、それぞれの方法の原理と測定法について 100 字程度で説明せよ。図式を用いても良い。
- 2) 高密度ポリエチレン (HDPE) と低密度ポリエチレン (LDPE) の一次構造の違いが、結晶化度に与える影響について 100 字程度で説明せよ。図式を用いても良い。
- 3) 以下の a)~b)に関して、( )に入る適当な語句、数式、数値を答えよ。
  - a) 高分子鎖は、主鎖の結合まわりの回転により無数の形態をとることができる。このような高分子鎖の広がりを表すのに、平均二乗両末端距離 $\langle R^2 \rangle$ や平均二乗 (①)  $\langle S^2 \rangle$ が用いられる。自由連結鎖では、結合長を  $l$ 、結合数  $n$  をとした場合、 $\langle R^2 \rangle$ は (②) と表される。具体的にポリエチレンを例にとれば、炭素-炭素の結合長  $l$ は  $1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$  であり、重合度 5000 の自由連結鎖であるとする、 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ は (③) m となる。
  - b) ゴムの弾性は、(④) 温度以上でゴムを伸張させると (⑤) が低下するために生じるものであり、内部 (⑥) はほとんど関与しない。このような弾性は (⑤) 弾性と呼ばれる。一方、(④) 温度以下でのゴムの弾性は、主として伸張により内部 (⑥) が増加するために生じるものであるため、(⑥) 弾性と呼ばれる。
- 4) 以下の a)~c)の語句の中から一つを選択し、式または図を用いて、100 字程度で説明せよ。
  - a) 分子量分布
  - b) 排除体積効果
  - c) 弾性体の応力歪み曲線

[問 11] 以下の設問に答えよ。

問 1. 立方晶の中の面はミラー指数( $hkl$ )で、方向は指数 $[uvw]$ で表すことができる。

- (1) 図 5-1(a)~(c)は立方晶の単位胞の中にある面を斜線で示し、方向を矢印で示している。それぞれの面と方向の指数を( $hkl$ )[ $uvw$ ]の形で示せ。ただし(c)における面と  $x$  軸との交点は単位胞一辺の長さの半分の位置とする。

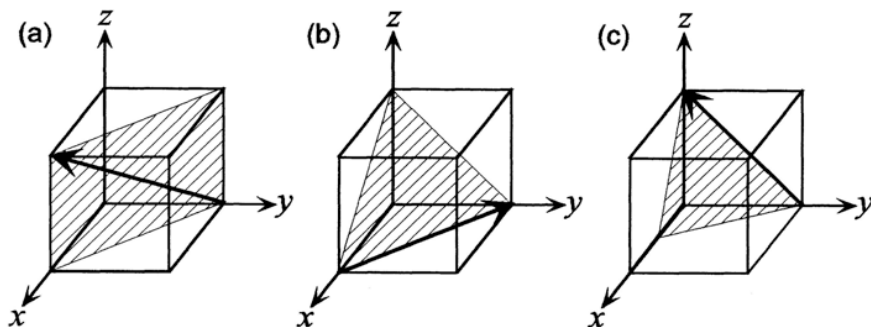


図 5-1

- (2) 面心立方晶金属のすべり系になり得る面と方向の組合せを図 5-1(a)~(c)の中からひとつ選び、(a)~(c)の記号で答えよ。
- (3) 面心立方晶金属において、上の(2)で選んだすべり系と結晶学的に等価なすべり系は、上の(2)で選んだものを含め、何通りあるかを答えよ。ただし独立なもののみを数えることとし、算出根拠も示すこと。

問 2. 図 5-2 のように丸棒単結晶試料の単軸引張試験を考える。

試料に負荷する引張力が  $F$  に達したときに最初のすべりが発生した。斜線の面はこの引張力に対して活動したすべり面を表している。このときの試料の断面積を  $A$  とし、すべり面の面積を  $A_s$  とする。引張方向とすべり面法線方向のなす角を  $\varphi$ 、引張方向とすべり方向のなす角を  $\lambda$  とする。

- (1)  $A$  を用いて、すべり面の面積  $A_s$  を表せ。
- (2) 引張力  $F$  を用いて、 $F$  のすべり方向への分力  $S$  を表せ。
- (3) (1)と(2)の答えを用いて、 $F = 140 \text{ N}$ ,  $A = 50 \text{ mm}^2$ ,  $\varphi = 30^\circ$ ,  $\lambda = 60^\circ$  のときの臨界分解せん断応力  $\tau$  を求めよ。ただし答は MPa を単位とし、有効数字 2 桁で示すこと。また、 $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$  とせよ。

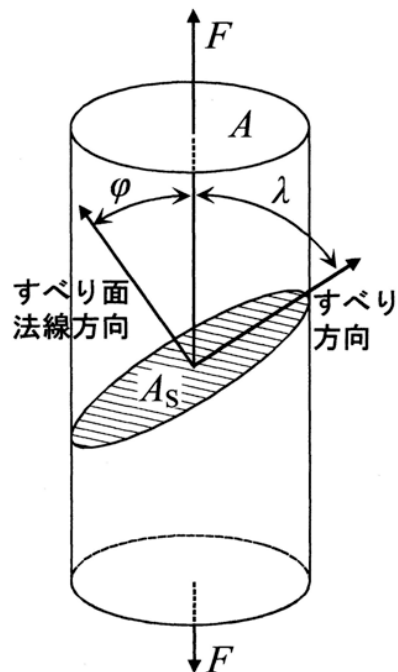
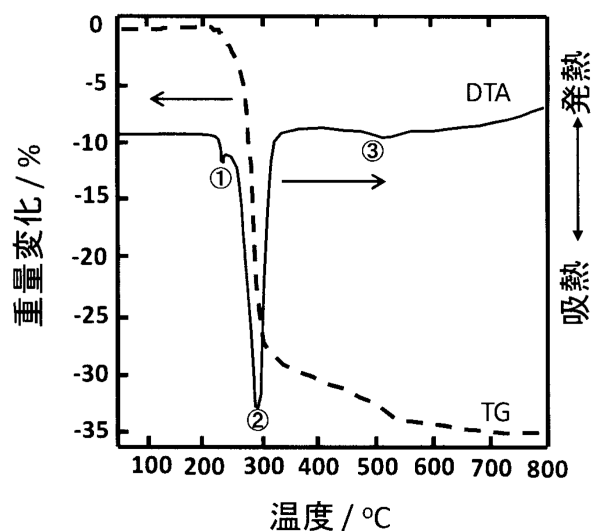


図 5-2

[問 12] 以下の設問に答えよ。

- 1)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  粉末を原料とした焼結体の作製に関する以下の a) と b) に答えよ。ただし、各元素の原子量は  $\text{H} = 1$ ,  $\text{O} = 16$ ,  $\text{Al} = 27$ ,  $\text{Co} = 59$  とし、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$  とする。

- a)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末の示差熱重量測定 (DTA-TG) を行ったところ、下図のような結果が得られた。①の吸熱ピークは、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末の吸着水の脱離に対応している。②、③の吸熱ピーク付近で  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粉末がどのように変化するか述べよ。



- b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の混合粉末を仮焼した後、成形して焼結した。焼結体は、化学量論組成の  $\text{CoO}$  と  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  の結晶相のみからなり、焼結体中の  $\text{Al}$  含有量を分析したところ 1.08 mass% であった。この焼結体の理論密度を求めよ。解答には計算の過程も示すこと。ただし、 $\text{CoO}$  と  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  の構造、結晶系、単位格子中の式量  $Z$ 、格子定数、格子体積を下表に示す。また理論密度は、気孔のない理想的な焼結体の密度である。

表

| 化合物                       | 構造、結晶系    | 単位格子中の式量 $Z$ | 格子定数 (nm) | 格子体積 ( $\text{nm}^3$ ) |
|---------------------------|-----------|--------------|-----------|------------------------|
| $\text{CoO}$              | 岩塩構造、立方   | 4            | 0.420     | 0.0741                 |
| $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ | スピネル構造、立方 | 8            | 0.810     | 0.531                  |