

筆答専門試験科目
材料系・第Ⅰブロック

2023 大修

時間 9 : 3 0 ~ 1 0 : 3 0 (6 0 分)

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

注 意 事 項

1. 8 題の問題の中から 2 題を選んで解答せよ。3 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙は最初の 2 行を空け、3 行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、裏面の上部より 4 分の 1 は使用してはならない。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに必ず試験科目名欄に問題番号および分野名を、受験番号欄に受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に、氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号を記載し、その記号または番号に対応した解答を記述せよ。
6. 定規、コンパス、電卓などを使用してはならない。
7. 答案用紙は、未記入のものを含め全て提出すること。なお、この問題冊子は持帰ってよい。
8. この問題冊子の問題の出題分野は以下の通りである。

番号	分野	番号	分野	番号	分野
I-1	数学	I-2	力学	I-3	有機化学 1
I-4	物理化学	I-5	材料力学	I-6	金属組織学
I-7	有機高分子物性	I-8	無機材料化学	—	—

[I-1] 数学

下の問(1)～(3)に答えよ。解答には導出過程も示せ。

(1) 次の定積分の値を求めよ。ただし、最終的な解は無限級数を用いずに与えること。

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\int_{-\pi}^{\pi} \frac{x}{e^{x \cos y}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (7x)^{2n+1}}{(2n+1)!} \sin y \, dx \right] dy$$

(2) 次の常微分方程式の一般解を求めよ。ただし、 y は実変数 x の関数である。

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - \frac{dy}{dx} - 2y = \lim_{\theta \rightarrow \pi/2} \frac{(\theta - \pi/2)^2}{1 - \sin \theta} e^{2x}$$

(3) 定数 $a > 0$ と $b > 0$ を含む次の正則行列

$$A = \frac{1}{2a} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} 1 & a & b \\ 1 & a^2 & b^2 \\ 1 & a^3 & b^3 \end{pmatrix}$$

について、以下を求めよ。

- ① 行列 $A^{-1}B$
- ② 行列 B が正則になるための a と b に関する全ての条件
- ③ 行列式 $|3A^2B^{-1}A^{-1}B|$ の値
- ④ 行列 A の最大の固有値 $\lambda_{\max}$ と、それに対応する固有ベクトル $\mathbf{u}$

[I-2] 力学

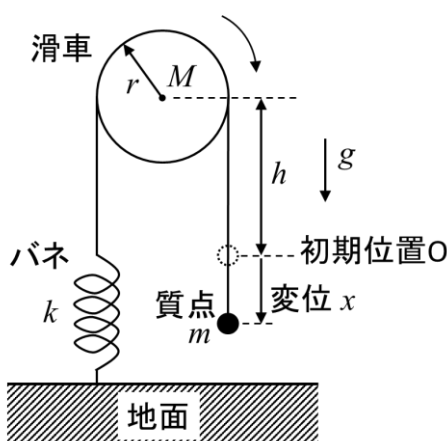
次の文章を読み、下の問(1)～(5)に答えよ。

図のように、質点が糸で真下に吊り下げられており、その糸は滑車を介してバネに接続されている。バネの片端は地面に固定されている。以下ではこの系の運動を考える。

質点の変位 x は初期位置 O を原点として下方向を正とし、 x の時間 t に関する微分を $\dot{x}$ と表記する。時刻 $t = 0$ において、 $x = 0$, $\dot{x} = 0$ であり、バネは自然長となっている。滑車の中心は、 O から高さ h ($h > 0$) に固定されている。また、 O を位置エネルギーの基準とする。質点の質量を m , 滑車の質量を M , 滑車の半径を r , バネのバネ定数を k とし、重力加速度の大きさを g とする。

ここで、滑車は均質で、並進運動せず、糸に対して滑ることなく中心まわりに回転するものとする。滑車の回転の摩擦、バネおよび糸の質量は無視できる。また、バネの復元は十分速く、糸は緩まず伸び縮みしない。質点は十分高い位置にあり地面に到達することはない。

- (1) この系のポテンシャルエネルギー U を g, h, k, m, M, x を用いて表せ。
- (2) 滑車の回転の中心周りの慣性モーメント I を M, r を用いて表せ。
- (3) 滑車の回転の角速度 ω を $r, \dot{x}$ を用いて表せ。
- (4) この系の運動エネルギー T を $m, M, \dot{x}$ を用いて表せ。また、ラグランジアン L を $g, h, k, m, M, x, \dot{x}$ を用いて表せ。
- (5) 運動方程式を解き、 x を g, k, m, M, t を用いて表せ。

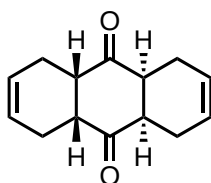


[I-3] 有機化学 1

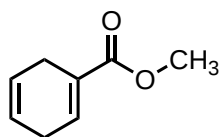
次の文章を読み、下の問(1)～(3)に答えよ。

- (1) Diels-Alder 反応を用いて、以下に示す化合物(a)～(c)を合成するために必要となるジエンとジエノフィルの化学構造式を記せ。

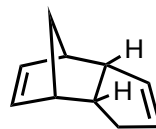
(a)



(b)

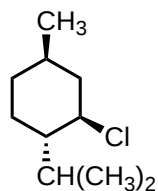


(c)



- (2) 塩化メンチルの化学構造式を(d)に示す。以下の問①～③に答えよ。

(d)

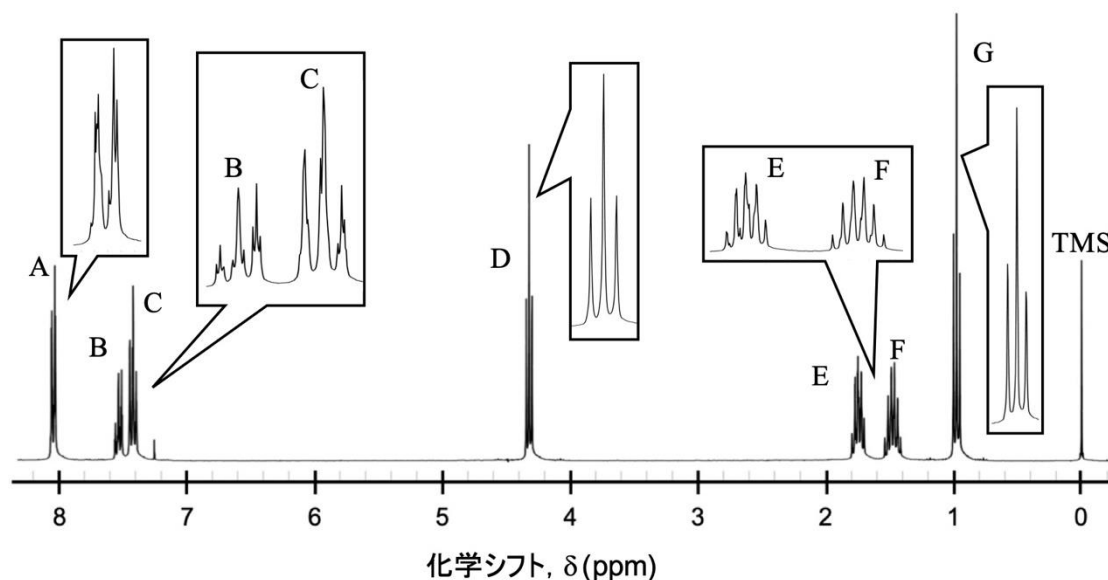


- ① 塩化メンチルのいす形の立体配座を 2 つ示し、どちらがより安定か答えよ。
- ② より安定な立体配座から E1 反応が起こると、主生成物 X と副生成物 Y が得られる。X の化学構造式を示し、なぜ主生成物となったのか 2 行以内で答えよ。
- ③ 不安定な立体配座から E2 反応が起こると、主生成物として Z が得られる。Z は X と Y のどちらと同じであるか答えよ。

(問題は次のページに続く)

[I-3] 有機化学 1

- (3) ブタノールをカルボン酸と反応させ、あるエステル化合物を得た。これをテトラメチルシラン (TMS) 入りの重クロロホルムに溶解させ、共鳴周波数が 300 MHz の装置で ^1H NMR 測定を行い、下図のようなスペクトルを得た。A から G のシグナルの積分強度比は 2:1:2:2:2:3 であった。以下の問①および②に答えよ。



- ① 次の記述(ア)～(エ)のうち、正しいものには○, 正しくないものには×を記せ。
- (ア) 共鳴周波数が 600 MHz の装置で同じ化合物の ^1H NMR 測定を行うと、A のシグナルの化学シフトは 16 ppm 程度となる。
 - (イ) この反応に用いたブタノールはイソブタノールである。
 - (ウ) D のシグナルは、酸素原子の影響を受けて E～G より低磁場側に現れる。
 - (エ) G のシグナルが 3 つに分裂するのは、得られたエステル化合物 1 分子あたり、この種のプロトンが 3 個含まれるためである。
- ② このエステル化合物の化学構造式を記し、A～G の各シグナルを帰属せよ。

[I-4] 物理化学

次の文章を読み、下の問(1)～(5)に答えよ。ただし、プランク定数を h 、電子の質量を m とする。
問(2)～(5)については導出過程も示せ。

電子には波と粒子の二重性があり、波の特性である波長 λ と粒子の特性である運動量 p は
 $p = \boxed{\text{①}}$ の関係をもつ。この関係式から、自由電子のエネルギー E を、波長 λ を使って表すと、 $E = \boxed{\text{②}}$ となる。ここで波動関数を $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$ (A, B は定数、 k は波数、 x は座標とする) で与えたとき、 $\partial^2 \psi / \partial x^2 = \boxed{\text{③}}$ であるので、 k を消去すると、自由電子に関するシュレディンガー方程式 $\boxed{\text{④}} \cdot \partial^2 \psi / \partial x^2 = E\psi$ が導かれる。ここで E はエネルギー固有値に対応する。さらに、ポテンシャルエネルギー $V(x)$ 中を運動する電子に関するシュレディンガー方程式は、 $\boxed{\text{④}} \cdot \partial^2 \psi / \partial x^2 + \boxed{\text{⑤}} = E\psi$ となる。

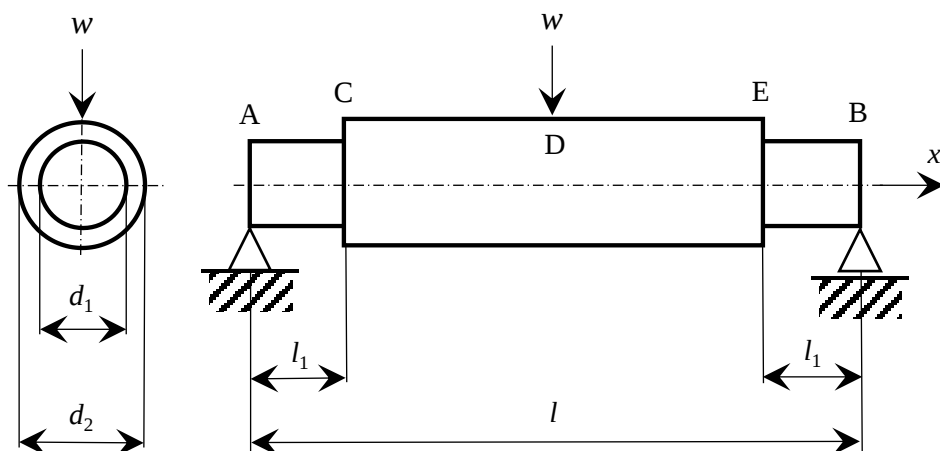
- (1) 文章中の空欄①～⑤に当てはまる適切な数式をそれぞれ答えよ。
- (2) 長さ a の一次元箱型ポテンシャル場 ($x \geq a$ および $x \leq 0$ で $V(x) = \infty$, $0 < x < a$ で $V(x) = 0$) を考える。このポテンシャル場内を運動している電子の波動関数 $\psi(x)$ を規格化して求めよ。
- (3) (2)について、エネルギー固有値 E を求めよ。
- (4) (2)について、一次元箱型ポテンシャル場に 4 個の電子が入っているとする。電子スピンを考慮したとき、基底状態からの第一励起エネルギーを計算せよ。ただし、他の電子がエネルギー準位に影響を与えないものとする。
- (5) (2)について、一次元箱型ポテンシャル場に1個の電子が入っているとする。このとき、各固有状態において、 $0 \leq x \leq a/4$ の領域で電子を見出す確率を計算し、電子が古典力学的に振舞う場合と比較せよ。

[I-5] 材料力学

下の問 (1) および (2) に答えよ。

- (1) 図のように、直径が途中で変化する円柱に集中荷重が作用する変断面両端支持はり(段付き丸棒)を考える。A 点から長手方向に座標 x をとり、はりの中心 D 点に対して鉛直下向きの集中荷重 w が作用しているものとする。はりの全長は l 、AC 間および BE 間の長さは l_1 ($0 < l_1 \leq l/2$)、AC 間および BE 間の直径は d_1 、CE 間の直径は d_2 で、 $0 < d_1 \leq d_2$ とする。また、AC 間および BE 間の断面係数を Z_1 、CE 間の断面係数を Z_2 とする。なお、はりの材質は均質であり、自重により生じる応力や変形は無視できるものとして、下の問 ① ～ ⑤ に答えよ。

- ① A 点、B 点での支持反力をそれぞれ R_A 、 R_B として、はりの上下方向の力のつり合いの式と、B 点まわりの曲げモーメントのつり合いの式をそれぞれ示せ。
- ② はりのせん断力図 (SFD) と曲げモーメント図 (BMD) を描け。
- ③ AC 間にはたらく最大曲げ応力 $\sigma_1^{\max}$ と、CD 間にはたらく最大曲げ応力 $\sigma_2^{\max}$ を、 x の関数として、 x 、 w 、 l 、 l_1 、 Z_1 、 Z_2 等を用いてそれぞれ表せ。
- ④ d_1 を 50.0 mm、 d_2 を 100 mm、 l_1 を 100 mm、 l を 600 mm、 w を 5.00 kN とするとき、曲げ応力が AD 間で最大となる位置の x の値と、その位置における最大曲げ応力を求めよ。なお、解答には計算の過程も示せ。ただし、直径 d の円柱の断面係数 Z は $\pi d^3/32$ とする。
- ⑤ 問 ④ の形状のはりに対して、 d_1 のみを徐々に大きくすることを考える。 d_1 がある値を超えたとき、曲げ応力が最大となる位置が変化した。このとき、曲げ応力が最大となった位置の x を答え、そのときの d_1 の値を有効数字 3 桁で求めよ。なお、解答には計算の過程も示せ。必要であれば $3^{1/3} = 1.440$ を使ってもよい。



図

(問題は次のページに続く)

[I-5] 材料力学

- (2) 工作機械や輸送機器などで使用される回転軸にしばしば見られる破壊に関係する次の文章について、空欄 ① ～ ⑤ にあてはまる最も適切な語句を、下の語群の中から選び、答えよ。

下向きの荷重を受けて曲がった状態の円柱軸では、中立面の上側に ① の、下側に ② の曲げ応力が発生する。この円柱軸が回転するとき、軸の各部位に作用する曲げ応力は、軸の回転にともなって ③，結果として破壊を引き起こすことがある。このように、曲げ応力を受けて回転する部材に発生する破壊を回転曲げ ④ 破壊と呼ぶ。一般に ④ 破壊では、⑤ が大きいほどき裂が発生しやすく、破壊に至ることが多い。そのため、⑤ の大きさと発生位置に配慮した設計が求められる。

【語群】引張，圧縮，ねじり，単調に増加し，単調に減少し，変化せず，周期的に変化し，遅れ，クリープ，疲労，応力緩和，応力振幅，静水圧応力

[I-6] 金属組織学

次の文章を読み、下の問 (1) ～ (5) に答えよ。

図 1 は、元素 A と元素 B から成る一定圧力下における A-B 二元系平衡状態図である。縦軸を温度 T 、横軸を B 濃度としている。また、L は液相、 α 、 β 、 γ 、 δ はそれぞれ固相を表す。

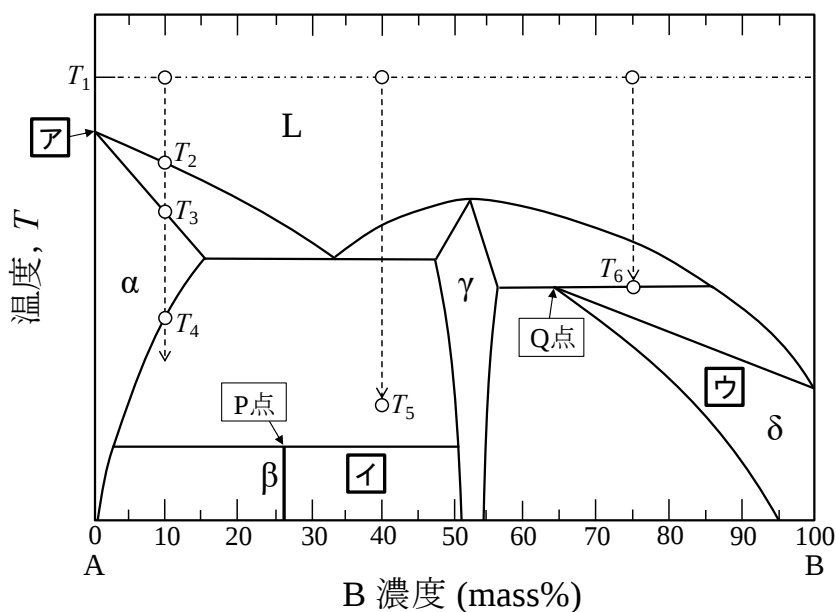


図 1

- (1) 図 1 中の、P 点、Q 点において、高温側から低温側に温度を下げたときに生じる、不変系反応の名称および反応式を、解答例にならって答えよ。

[解答例] 反応の名称: 共晶反応

反応式: $L \rightarrow \alpha + \gamma$

① P 点

② Q 点

- (2) 図 1 中の以下の点または領域における、ギブズの相律の自由度をそれぞれ答えよ。

① ア

② イ

③ ウ

- (3) 次の文章中の空欄 ① ～ ⑦ にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び、答えよ。

A-10mass%B 合金を T_1 から平衡を保つように準静的に冷却する。 T_2 において ① 線と交差し、 α 相が ② として ③ する。 T_3 において ④ 線と交差する。さらに冷却すると T_4 で ⑤ 線と交差する。 T_4 を下回ると α 相から ⑥ 相が ⑦ する。

【語群】 固体、液体、固相、液相、拡散、初晶、初析、晶出、抽出、析出、相分離、溶解度、規則度、分配、共役、L、 α 、 β 、 γ 、 δ

(問題は次のページに続く)

[I-6] 金属組織学

(4) 次の文章中の空欄 ⑧ ～ ⑬ にあてはまる適切な値を整数で答えよ。

A-B 二元系において、 α 相中における元素 B の最大固溶濃度は ⑧ mass% であり、 δ 相中における元素 A の最大固溶濃度は ⑨ mass% である。A-40mass%B 合金を T_1 から平衡を保つように T_5 まで冷却した。 T_5 において、 α 相中の B 濃度は ⑩ mass%, γ 相中の B 濃度は ⑪ mass% であり、 α 相と γ 相の質量比は ⑫ : ⑬ となる。

(5) A-75mass%B 合金を T_1 から冷却したときの、 T_6 付近における温度の時間変化を図 2 に示す。また、 T_6 直上における組織の模式図を図 3 に示す。図 2 中の X 点、Y 点における組織の模式図を、図 3 にならって描け。

① X 点

② Y 点

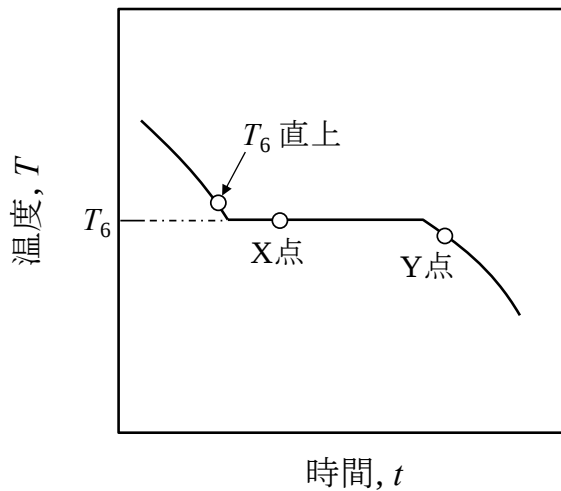


図 2

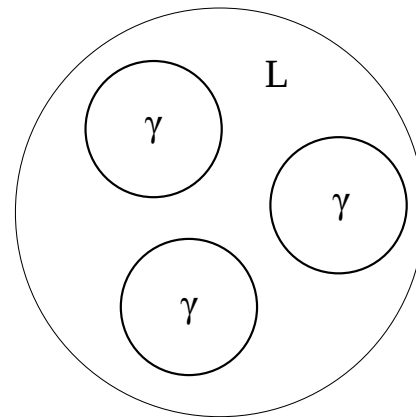


図 3

[I-7] 有機高分子物性

下の問(1), (2)に答えよ。

(1) 高分子の粘弾性と物性に関する以下の①～⑦から4問を選択し, それぞれの意味を番号ごとに 200 字以内で説明せよ。必要であれば, 図や式を用いても良い(ただし, 字数には含めない。)

- ① 完全弾性体と完全粘性体
- ② マクスウェルモデルとフォークトモデル
- ③ ワイセンベルク効果とバラス効果
- ④ 自由体積とガラス転移
- ⑤ 緩和弾性率と時間—温度換算則
- ⑥ 高分子鎖の力学緩和とミクロブラウン運動
- ⑦ 貯蔵弾性率と損失弾性率

(2) 結晶性高分子の広角 X 線回折(WAXD)および小角 X 線散乱(SAXS)に関する以下の問①～③に答えよ。必要であれば, 図や式を用いても良い。

- ① 電子密度分布($\rho(\mathbf{r})$), 散乱振幅($A(\mathbf{s})$), 散乱強度($I(\mathbf{s})$)の相互の関係を説明せよ。ここで, $\mathbf{r}$ は位置ベクトル, $\mathbf{s}$ は散乱ベクトルである。
- ② WAXD 測定および SAXS 測定から結晶性高分子の構造に関してどのような情報が得られるか, それぞれ述べよ。
- ③ 結晶性高分子における長周期とは何か説明せよ。また, 長周期を求める方法を述べよ。

[I-8] 無機材料化学

陽イオン A^{2+} および陰イオン X^{2-} からなり岩塩型構造をとるイオン結晶 AX について、次の文章を読み、下の問(1)～(5)に答えよ。問(3)～(5)については導出過程も示し、有効数字 3 桁で答えよ。ただし、全てのイオンは剛体球であり、隣接するイオンは互いに接しているものとする。また、 $\sqrt{2} = 1.414$, $\sqrt{3} = 1.732$ を用いてよい。

この結晶構造は ① 晶系に属し、① 格子の最小の単位胞内に A^{2+} イオンと X^{2-} イオンをそれぞれ ② 個ずつ含む。 A^{2+} イオンは ③ 個の X^{2-} イオンに配位し、④ 面体構造をとっている。イオン結晶 AX の X^{2-} イオンのみに着目すると ⑤ 構造をとり、その ⑥ 面体間隙の総数のうち ⑦ 分の 1 を A^{2+} イオンが占有する。イオン結晶 AX を、自由イオン A^{2+} と自由イオン X^{2-} に解離するのに必要なエネルギーを ⑧ エネルギーと呼び、そのうち ⑨ エネルギーの和をマーデルングエネルギーと呼ぶ。

- (1) 文章中の空欄①～⑨に当てはまる最も適切な語句あるいは数字を次の語群から選択せよ。ただし、同じ語句あるいは数字を複数回選択しても良い。

【語群】

立方, 正方, 三方, 六方, 直方, 斜方, 単斜, 体心立方, 面心立方, 六方最密,
1, 2, 4, 6, 8, 12, クーロン, ファンデルワールス, 交換, 格子, 構造, 単位

- (2) 陽イオンを●, 陰イオンを○とし、イオン結晶 AX の構造を描け。ただし、次の図の例に従い、単位格子を点線で描き、 z の数値は紙面に垂直な高さの部分座標とせよ。

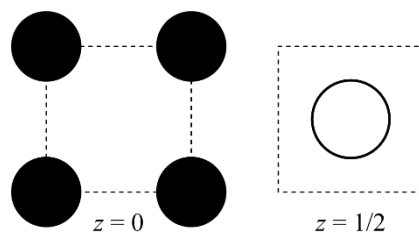


図 CsCl 型構造の例

- (3) ポーリングの第一法則について 3 行以内で説明せよ。また、この法則にもとづき、イオン結晶 AX が安定になる A^{2+} イオンの半径 r_A と X^{2-} イオンの半径 r_X の比の範囲を答えよ。
- (4) イオン結晶 AX における第 3 近接までのイオンを考慮したマーデルング定数 α を求めよ。
- (5) (4) で求めたマーデルング定数を用いて、イオン結晶 AX におけるマーデルングエネルギー E_M (eV) を求めよ。ただし、この結晶の格子定数を $a = 6.40 \text{ \AA}$, 電気素量を $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, 真空の誘電率を $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ とせよ。

筆答専門試験科目
材料系・第Ⅱブロック

2023 大修

時間 11:00～12:00 (60分)

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

注 意 事 項

1. 8 題の問題の中から 2 題を選んで解答せよ。3 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙は最初の 2 行を空け、3 行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、裏面の上部より 4 分の 1 は使用してはならない。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに必ず試験科目名欄に問題番号および分野名を、受験番号欄に受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に、氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号を記載し、その記号または番号に対応した解答を記述せよ。
6. 定規、コンパス、電卓などを使用してはならない。
7. 答案用紙は、未記入のものを含め全て提出すること。なお、この問題冊子は持帰ってよい。
8. この問題冊子の問題の出題分野は以下の通りである。

番号	分野	番号	分野	番号	分野
II-1	電磁気学	II-2	量子力学	II-3	有機化学 2
II-4	無機化学	II-5	熱力学	II-6	金属物理学
II-7	有機高分子化学	II-8	無機材料物性	—	—

[II-1] 電磁気学

下の問(1), (2)に答えよ。

- (1) 図 1 に示すように、点 O を中心として、半径 a の導体球 A 、半径 $3a$ の導体球殻 B からなるコンデンサが置かれている。導体球殻 B の厚さはその半径と比べて十分に小さい。 A, B 間の隙間を、導体球 A に接して誘電率 ϵ_1 で厚さ a の誘電体、その外側に誘電率 ϵ_2 で厚さ a の誘電体で満たし、導体球 A に正の電荷 Q を与えた。

- ① 点 O からの距離を r とし、 $0 < r < a$, $a < r < 2a$, $2a < r < 3a$ の各領域での電場の大きさ $E(r)$ を求めよ。
- ② このコンデンサの静電容量を求めよ。

- (2) 図 2 に示すように、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。 A, B 間の隙間を、点 O を通る平面で二等分した半分は誘電率 ϵ_1 の誘電体、残りの半分は誘電率 ϵ_2 の誘電体で満たし、導体球 A に正の電荷 Q を与えた。

- ① 導体球 A 、導体球殻 B の間の電位差を求めよ。
- ② このコンデンサの静電容量を求めよ。
- ③ 導体球 A 上の表面電荷密度を求めよ。

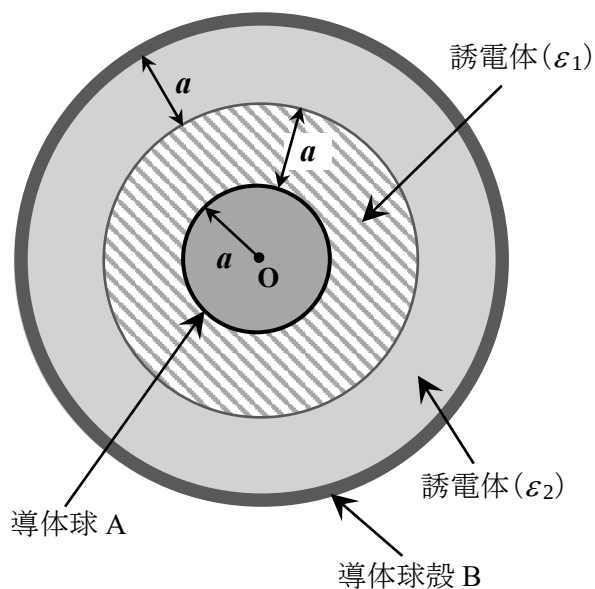


図 1

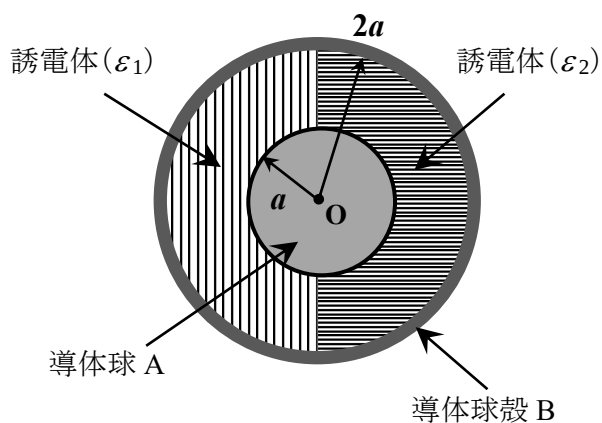


図 2

[II-2] 量子力学

次の文章を読み、下の問(1)～(4)に答えよ。解答には導出過程も示せ。

一次元座標 x のポテンシャル $V(x) = \frac{k}{2}x^2$ (定数 $k > 0$) のなかで一次元運動する1粒子 (質量 m) について考える。ここで、正準交換関係を満たす位置演算子 $\hat{x}$ と運動量演算子 $\hat{p}$ を用いて、正準量子化を考える。

実定数 α, β と虚数単位 i を用いて演算子 $\hat{a}$ を $\hat{a} \equiv \alpha\hat{x} + i\beta\hat{p}$ と定義する。 $\hat{a}$ のエルミート共役な演算子を $\hat{a}^\dagger$ とする。また、演算子 $\hat{n}$ を $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$ と定義し、演算子 $\hat{n}$ の規格化された固有ケットを $|n\rangle$, その固有値を n とする。以下ではプランク定数を 2π で割ったものを $\hbar$ とする。

(1) 全エネルギーを表すハミルトニアンを $\hat{H} = \hbar\sqrt{\frac{k}{m}}(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2})$ と表すことができる。

このとき、 α と β を求めよ。ただし、 $\alpha > 0$ とせよ。

(2) $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ は $|n\rangle$ に作用すると、数をひとつずらした状態に変化させることを示せ。

(3) $|n\rangle$ に対応するエネルギー固有状態における運動エネルギーの期待値を求めよ。

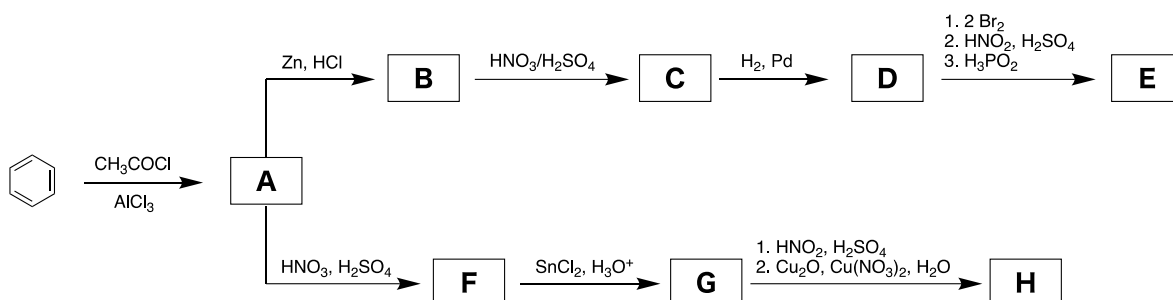
(4) ハイゼンベルク表示での演算子の時間発展 $\hat{a}(t)$ を求めよ。ただし、時刻 $t = 0$ のとき $\hat{a}(0)$ とせよ。

[II-3] 有機化学 2

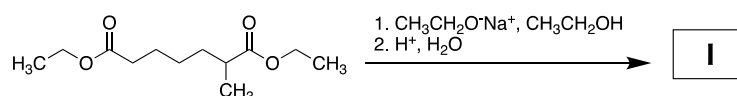
次の文章を読み、下の問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 以下の反応で得られる主生成物 **A**～**H** の化学構造式を記せ。

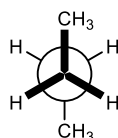
ただし、各反応で生成するオルト、メタ、パラの異性体は分離できるものと仮定せよ。**C** はパラ異性体を目的の主生成物として分離したものとする。



- (2) 次の化合物の分子内縮合反応では、2通りの環状生成物が生成しうるが、実際にはそのうちの1つしか生成しない。生成物 **I** の化学構造式を書き、その理由を2行以内で記せ。



- (3) *n*-ブタンの立体配座を考える。最もエネルギーが低いアンチ形配座の Newman 投影式を以下に示す。この配座の C2-C3 結合を 60°回転させると重なり形配座となり、16 kJ·mol⁻¹ 不安定化した。以下の問①～③に答えよ。



- ① アンチ形配座から C2-C3 結合を 120°回転させた配座を何と呼ぶか。
- ② C2 の水素原子 1 つと C3 の水素原子 1 つが重なり形配座になる際のエネルギーの増加量は、1 組あたり 4.0 kJ·mol⁻¹ であった。水素原子とメチル基が重なり形配座になる際の 1 組あたりのエネルギーの増加量を求めよ。
- ③ 最もエネルギーが低いアンチ形配座の C2 と C3 結合を 180°回転させ、C1 と C4 のメチル基が重なり形配座になる際の 1 組あたりのエネルギーの増加量は 11 kJ·mol⁻¹ であった。アンチ形配座と比較して、この配座のエネルギーの増加量を求めよ。

[II-4] 無機化学

下の問(1)～(5)に答えよ。

- (1) 次の表にあるアレニウス、ブレンステッド・ローリー、ルイスの酸・塩基の定義(ア)～(カ)について、最も適切なものを(A)～(F)の中から選択せよ。ただし、同じ選択肢を複数回選択しても良い。

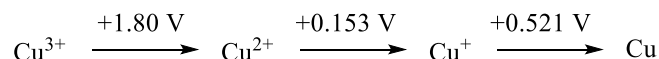
表 酸・塩基の定義

	酸	塩基
アレニウスの定義	(ア)	(イ)
ブレンステッド・ローリーの定義	(ウ)	(エ)
ルイスの定義	(オ)	(カ)

(A) H^+ を放出するもの、(B) H^+ を受容するもの、(C) OH^- を放出するもの、
(D) OH^- を受容するもの、(E) 電子対を供与するもの、(F) 電子対を受容するもの

- (2) アンモニアが水に溶解する反応を考えた場合、(1)の3つの定義によるとアンモニアが塩基とならないものがある。反応式を示し、該当する定義はどれか説明せよ。
- (3) 希薄溶液の活量を濃度で近似できるとし、0.500 M の酢酸水溶液と 0.200 M のアンモニア水溶液の pH をそれぞれ求めよ。ただし、酸解離定数を K_a として酢酸とアンモニウムイオンの pK_a はそれぞれ 4.75 と 9.26 である。また、 $\log 2 = 0.301$, $\log 5 = 0.699$ を用いよ。
- (4) 次の酸化還元反応①～④について、構成元素の酸化数の変化を示し、酸化剤と還元剤がそれぞれ何であるか答えよ。
- ① $2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$
 - ② $2CuSO_4 + 5KI \rightarrow 2CuI + 2K_2SO_4 + KI_3$
 - ③ $2K_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow K_2S_4O_6 + 2KI$
 - ④ $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$

- (5) 次の酸性溶液における銅種のラティマーダイアグラムについて、下の問①～③に答えよ。



- ① 標準電極電位 $E_0(Cu^{2+}/Cu)$ を求めよ。
- ② 次の平衡反応の標準電極電位はそれぞれ下記の E_1, E_2 である。 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ と $[Fe(CN)_6]^{3-}$ では、どちらが Cu^+ を Cu^{2+} に酸化できるか、理由と共に説明せよ。

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+} \quad (E_1 = +0.058\text{ V})$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (E_2 = +0.361\text{ V})$$
- ③ 不均化反応 $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$ が自発的に進行するか、理由と共に説明せよ。

[II-5] 熱力学

次の文章を読み、下の問 (1) ～ (6) に答えよ。

1 mol の理想気体を閉じ込めたシリンダーとピストンを考える。ピストンはシリンダーと密着しており、摩擦なくシリンダー内を移動できるものとする。このようなシリンダーとピストンに閉じ込められた「1 mol の理想気体」を「系」と呼ぶ。ここで、系の圧力を P 、体積を V 、絶対温度を T 、定積モル熱容量を C_V とする。また、気体定数を R とする。今、このシリンダーとピストンが外界と接して平衡状態になっており、系の圧力、体積、温度はそれぞれ P_A 、 V_A 、 T_A となっている。この状態を「状態 A」と呼び、状態 A から以下に示す操作 1 から操作 4 を順番に行った。いずれの操作の過程においても、 C_V は P 、 V 、 T には依存せず一定であるとする。また、熱 Q の符号は、系が外界から熱を吸収する場合を正とし、仕事 W の符号は、系が外界に対して仕事をする場合を正とする。

操作 1 状態 A から、系の温度を T_A に保ちながら、気体を準静的に膨張させ、その体積を V_A から V_B にした。この操作後の状態を「状態 B」と呼ぶ。

操作 2 状態 B から、気体を準静的に断熱膨張させたところ、気体の温度は T_A から T_C になった。ここで、 $T_A > T_C$ であり、気体の体積は V_B から V_C に変化した。この操作後の状態を「状態 C」と呼ぶ。

操作 3 状態 C から、系の温度を T_C に保ちながら、気体を準静的に圧縮させ、その体積を V_C から V_D にした。この操作後の状態を「状態 D」と呼ぶ。

操作 4 状態 D から、気体を準静的に断熱圧縮させ、気体の温度を T_A に戻した。その際、気体の体積は V_D から V_A になり、気体の状態は状態 A に戻った。

(1) 操作 1 の状態変化において、系が外界から吸収した熱 Q_1 を R 、 T_A 、 V_A 、 V_B を用いて表せ。

(2) 操作 2 の状態変化における、系の内部エネルギー変化 ΔU_2 を C_V 、 T_A 、 T_C を用いて表せ。

(3) 操作 1 および操作 2 による状態 A から状態 C までの変化における、系のエントロピー変化 $\Delta S_{A \rightarrow C}$ を R 、 V_A 、 V_B 、 V_C 等を用いて表せ。

(4) 操作 3 および操作 4 による状態 C から状態 A までの変化における、系のエントロピー変化 $\Delta S_{C \rightarrow A}$ を R 、 V_A 、 V_C 、 V_D 等を用いて表せ。

(5) 操作 2 および操作 4 の状態変化から各状態における体積の関係を求め、操作 1 から操作 4 を行った際の系のエントロピー変化の総和 ΔS が 0 となることを示せ。

(6) 操作 1 から操作 4 による 1 サイクルの状態変化における系のエントロピー S の変化を、 $T-S$ 平面上に模式的に図示し、1 サイクルの状態変化によって系が外界にする仕事 W を図中に斜線で示せ。なお、状態 A および状態 B におけるエントロピーをそれぞれ S_A 、 S_B とする。

[II-6] 金属物理学

次の文章を読み、下の問 (1) および (2) に答えよ。

面心立方晶の純金属単結晶において、一軸引張試験を行った際のすべり変形について考える。図 1 に示すように、表面を平滑にした引張方向に十分に長い直方体形状の試料を用い、初期引張方向を $[\bar{1}25]$ とした。ただし、面心立方晶のすべり変形は $\{111\}$ 面上の $\langle 110 \rangle$ 方向のすべり系で起こるものとする。図 2 は $[\bar{1}25]$ ステレオ投影図であり、図中のア～エは $\langle 111 \rangle$ 晶帯の大円である。

(1) 引張試験により主すべり系 $(111) [\bar{1}01]$ が活動し、図 1 に示すように、試料側面に直線状のすべり線が観察された。

- ① 図 2 の記号 A ～ C に対応する結晶方位の指数を答えよ。
- ② 主すべり系のすべり面をあらわす大円を図 2 のア～エの中から選べ。
- ③ 側面 1 に現れたすべり線が $[\bar{1}25]$ となす角度は 90° であった。側面 2 においてすべり線が $[\bar{1}25]$ となす角度 θ の余弦 ($\cos \theta$) を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、 $\sqrt{3} = 1.70$, $\sqrt{5} = 2.20$ とせよ。
- ④ 側面 1 と側面 2 のすべり線のうち、一方のすべり線は段差が大きくなった。どちらの側面ですべり線の段差が大きくなるか答えよ。また、その理由を試料の結晶方位とすべり方向の関係から 2 行以内で述べよ。

(2) 主すべり系によるすべり変形が進展すると、引張試験の応力軸が $[\bar{1}25]$ から変化し、二次すべり系として $(\bar{1}\bar{1}1) [011]$ が主すべり系と同時に活動した。

- ① 二次すべり系のすべり面をあらわす大円を図 2 のア～エの中から選べ。
- ② 主すべり系と二次すべり系が活動した結果、引張試験の応力軸はさらに変化し、最終的にある特定の方向に一致した。この特定の方向について、具体的な指数を答えよ。

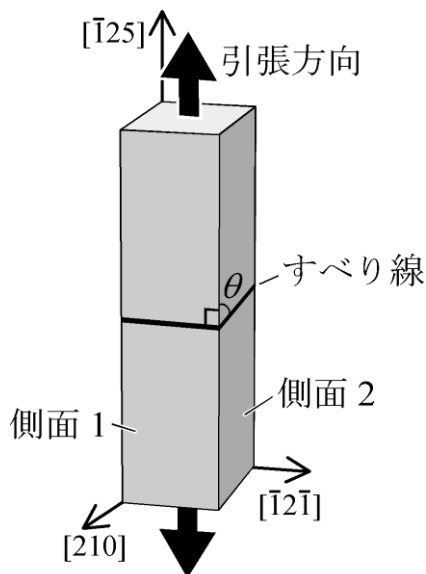


図 1

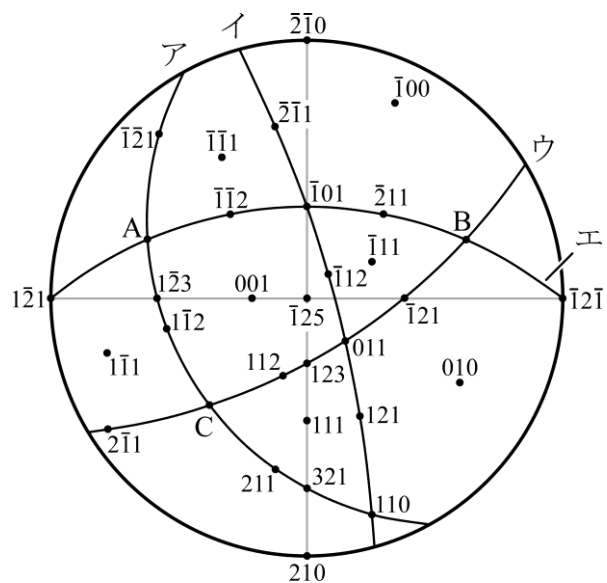
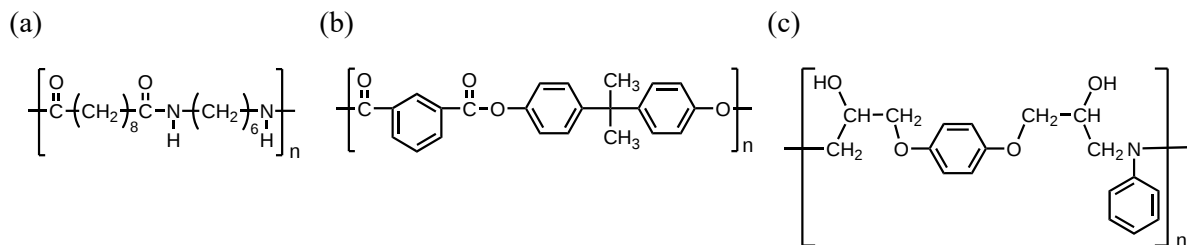


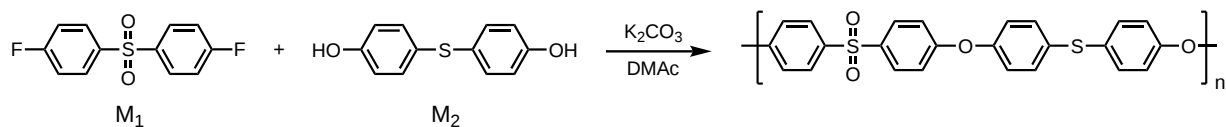
図 2

(1) 以下のポリマー(a)~(c)の合成に必要な2つのモノマーの化学構造式をそれぞれ記せ。



(d)  (e) 

(4) ビス(4-フルオロフェニル)スルホン (M_1) とビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド (M_2) の重縮合を炭酸カリウム存在下, N,N -ジメチルアセトアミド (DMAc) 中で行った。副反応は起こらないとして、以下の問①～③に答えよ。



- 8

[II-8] 無機材料物性

次の文章を読み、下の問(1)～(6)に答えよ。

図1に金属および非縮退n型半導体のエネルギーバンド構造を示す。図中の E_V , E_C はそれぞれ価電子帯上端のエネルギー準位, 伝導帯下端のエネルギー準位である。また, E_F , E_i はそれぞれフェルミ準位, 真性フェルミ準位である。

- (1) 図1に示した χ と ϕ_s はそれぞれ何と呼ばれるか答えよ。
- (2) 半導体のドナー濃度を N_d , 真性キャリア密度を n_i とすると, 電子密度 n および正孔密度 p を式で表せ。ただし, ドナーはすべてイオン化しているものとする。また, ボルツマン定数を k として絶対温度 T におけるフェルミ準位 E_F を N_d , n_i , E_i , k , T を用いて表せ。
- (3) 金属と半導体からなる理想的な接合について考える。 $\phi_M > \phi_s$ であり, 図2のようなエネルギー障壁 ϕ_B が界面に形成されるとき, この接合を何と呼ぶか答えよ。また, この接合に直流電圧を印加したときの電流電圧特性に関してグラフの概形を描け。
- (4) 図2の ϕ_B および ϕ_D を図1の中で用いられている記号を使って表せ。
- (5) 金属-半導体界面の障壁の解析には, ポアソン方程式がよく用いられる。金属-半導体界面の位置を原点とし, 半導体側へ x 軸をとると, x 軸方向の一次元のポアソン方程式は

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\epsilon}$$

で表される。ここで, V は空乏層内の電位, e は電気素量, ϵ は半導体の誘電率である。また, 空乏層幅が W であるとするとき, 空乏層内($0 \leq x \leq W$)では均一な eN_d の電荷が蓄積されていると仮定している。金属表面の電位を0, 空乏層端 $x = W$ での電界を0としてポアソン方程式を解き, 空乏層内の電位 V を x の関数として表せ。

- (6) 空乏層幅 W を求めよ。

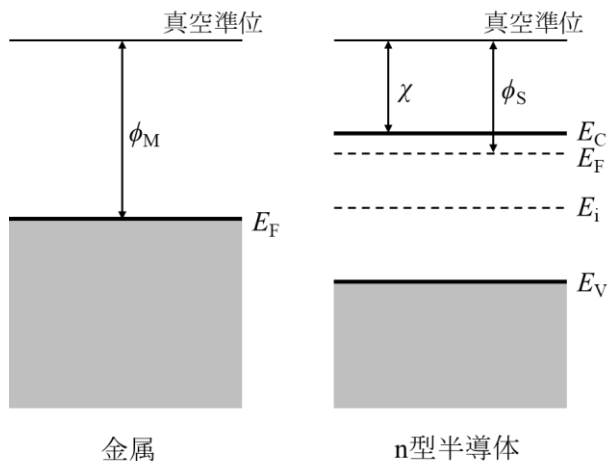


図1

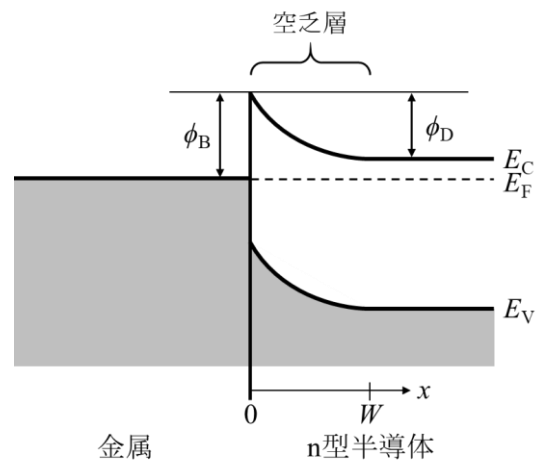


図2