

# 筆答専門試験科目 材料系・第Iブロック

## 3 1 大修

時間 9:30~10:40 (70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. 10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枚ごとに必ず問題番号および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-01	数学	I-02	力学	I-03	有機化学1
I-04	無機化学1	I-05	物理化学1	I-06	高分子科学1
I-07	金属組織学	I-08	材料力学	I-09	有機材料物性
I-10	無機材料物性				

## [I-01] 数学

以下の問に答えよ. 解答には導出過程も示せ.

- (1) 閉区間  $D = \{0 \leq x + y \leq 1, x \geq 0, y \geq 0\}$  において, 次の重積分の値を求めよ.

$$\iint_D \{(x - y)^2 \sqrt{x + y}\} dx dy$$

- (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.

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + 2 \frac{dy}{dx} - 3y = x$$

- (3) 次の行列

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$$

について, 以下を求めよ.

- ① 全ての固有値
- ② 各々の固有値に対応する規格化された固有ベクトル
- ③  $P^{-1}AP$  を対角行列にする正則行列  $P$  の 1 つと, その逆行列  $P^{-1}$
- ④  $A^n$  ( $n$  は正の整数)

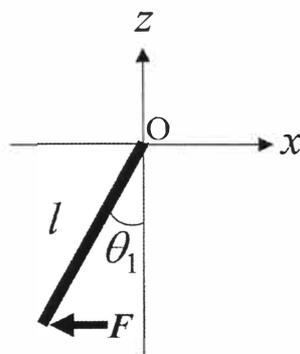
## [I-02] 力学

長さ  $l$ 、質量  $M$  で太さの無視できる一様な剛体棒が  $xz$  平面上で上端  $O$  を中心として回転できるように吊り下げられている。剛体棒と鉛直下向き ( $z$  軸の負の方向) のなす角を  $\theta$  とする。今、図のように剛体棒の下端には大きさ  $F$  の力が水平方向 ( $x$  軸の負の方向) に加えられ、剛体棒が  $\theta = \theta_1$  の位置で静止している。重力加速度の大きさを  $g$  とし、空気抵抗と回転軸まわりでの摩擦は無視してよい。(1)から(4)の問に答えよ。

- (1)  $F$  を  $M$ ,  $g$ ,  $\theta_1$  のみを用いた表現の式であらわせ。
- (2) 剛体棒に対して、 $xz$  平面に垂直で上端  $O$  を通る軸まわりの慣性モーメントを導け。

図の状態から大きさ  $F$  の力を剛体棒に加えるのを止めた直後に剛体棒は運動を始めた。最初に  $\theta = 0$  になるまでの剛体棒の運動について考える。ここで、剛体棒の運動エネルギーを  $T$ 、上端  $O$  を基準とした剛体棒の位置エネルギーを  $U$  としてラグランジアン  $L = T - U$  を定義すると、 $\theta$  の時間  $t$  に関する微分を  $\theta'$  として、剛体棒の運動はラグランジュの運動方程式  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \theta'} \right) - \frac{\partial L}{\partial \theta} = 0$  に従う。

- (3)  $L$  を  $M$ ,  $l$ ,  $g$ ,  $\theta$ ,  $\theta'$  のみを用いた表現の式であらわせ。
- (4) ラグランジュの運動方程式を用いて  $\theta = 0$  における剛体棒の角速度の大きさを求めよ。なお、解答には導出過程も示せ。また、 $\sin\theta$  は  $\theta$  と近似してもよいものとする。



図

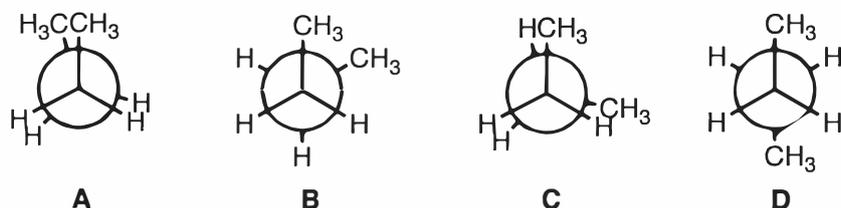
[I-03] 有機化学 1 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

[A]

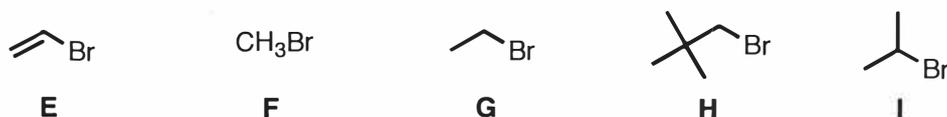
以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 以下の問①~③に答えよ。

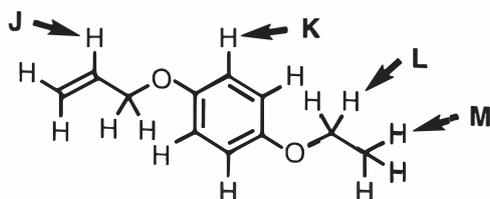
- ① 次のニューマン投影式で示した *n*-ブタンの立体配座 A~D について、ポテンシャルエネルギーが高い順に左から並べ、不等号(>)を用いて記号を記せ。



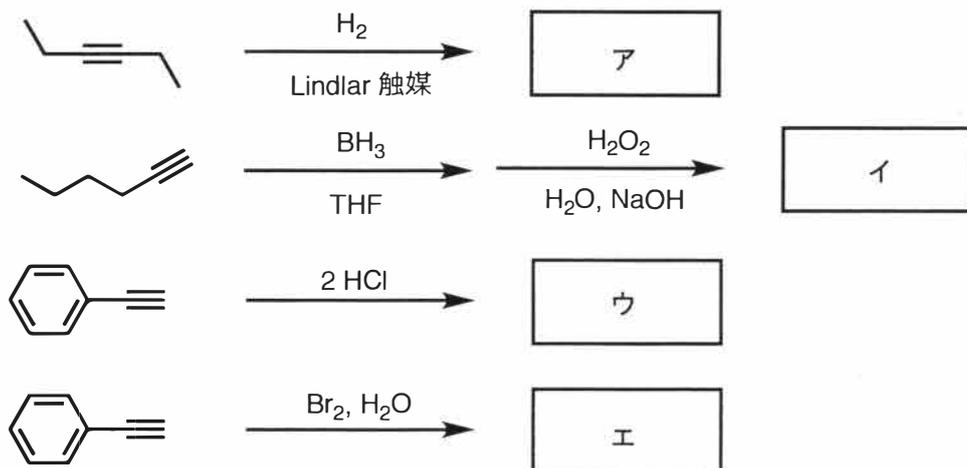
- ② ナトリウムメキッドを求核剤としたとき、次に示した化合物 E~I との  $S_N2$  反応において反応性の大きい順に左から並べ、不等号(>)を用いて記号を記せ。



- ③ 次の化合物の重クロロホルム中の  $^1H$  NMR スペクトルにおいて、J~M で示したプロトンの化学シフトを高磁場側から順に、左から記号を並べて記せ。



- (2) 次に示したアルキンの反応における主生成物ア~エの構造式を示せ。ただし、異性体があるものは、区別できるように示すこと。



(問題は次のページに続く)

(3) 次に示した文章を読んで、下記の間①～④に答えよ。

重水素を含む化合物 **X** ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_2\text{Br}$ ) を、カリウム *tert*-ブトキシドで処理すると、重水素を含まない化合物 **Y** と重水素を含む化合物 **Z** の混合物が得られた。化合物 **Y** と化合物 **Z** の分子量は、いずれも 150 未満であった。

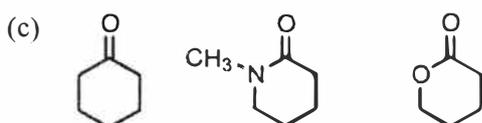
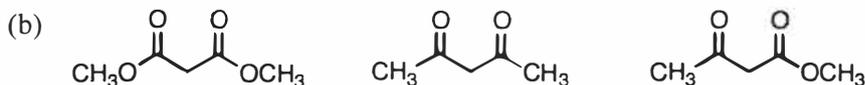
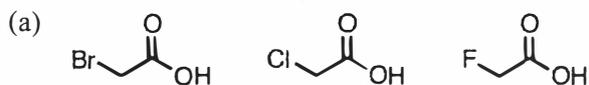
- ① 化合物 **X** はキラル炭素をもつ。鏡像異性体のうち *R* 体を立体構造がわかるように示せ。
- ② 化合物 **Y** の室温、溶液中での  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルで観測される共鳴ピークは何本か答えよ。なお、通常使用されるブロードバンドデカップリングと呼ばれる測定法によるものとし、化学的に等価でないピークは独立して観測されるものとする。
- ③ 化合物 **Z** の構造式を示せ。
- ④ 化合物 **Y** と化合物 **Z** のうち、どちらが主生成物になると考えられるか答えよ。また、その理由を 2 行程度で説明せよ。

[B]

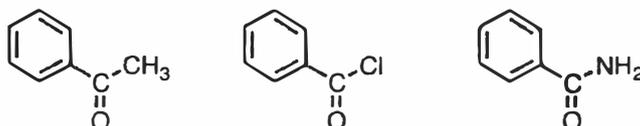
以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次の問①および②に答えよ。

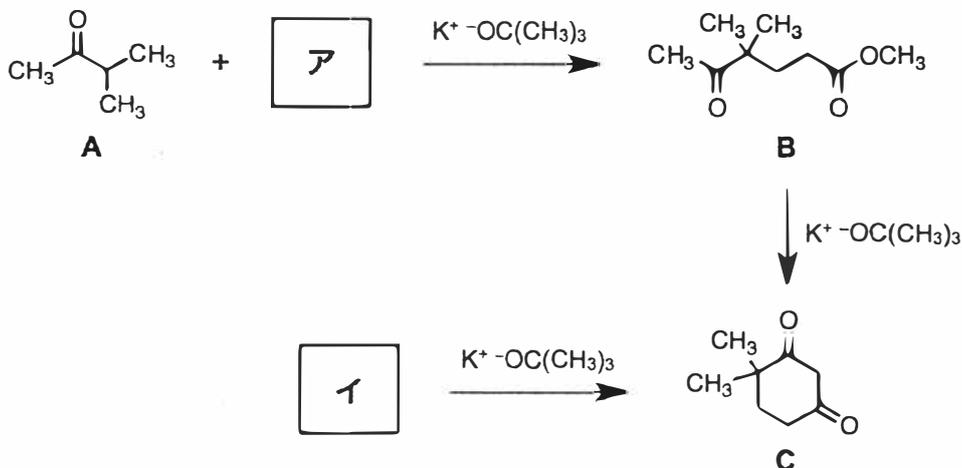
① 以下に示す(a)~(c)の化合物それぞれについて、共役塩基の構造を記し、その安定性の高い順に左から並べ、不等号(>)を用いて記せ。



② 次に示す化合物を、赤外吸収スペクトルにおける C=O 伸縮振動の波数の大きい順に左から並べ、不等号(>)を用いて記せ。またその理由について3行程度で説明せよ。



(2) 次の反応スキームに関する以下の問①~③に答えよ。



① 化合物**ア**の構造を示せ。

② 化合物**B**から**C**が生成する反応の機構を、電子の動きを表す矢印を用いて記せ。

③ 化合物**イ**は**B**と同一の組成をもつ異性体である。**イ**の構造を記せ。

## [I-04] 無機化学 1 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

## [A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 水溶液中でヘキサアクアクロム錯体  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  は淡青色であるのに対し、クロム酸イオン  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  は濃黄色を示す。以下の問①および②に答えよ。

- ①  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  および  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  それぞれについて、中心金属の酸化数および d 電子数を答えよ。
- ②  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  および  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  の可視光吸収の特徴について、以下の語句をすべて用いて 3 行程度で簡潔に説明せよ。ただし、同じ語句を何度使ってもよい。

語句： 吸収強度， 許容， 禁制， 電荷移動， 電子配置

(2) 炭素とケイ素に関する以下の問①および②に答えよ。

① 以下に示す炭素の同素体(a)~(c)について、原子軌道の混成も踏まえて、構造的特徴をそれぞれ 1~2 行程度で簡潔に説明せよ。

- (a) グラファイト  
 (b) ダイヤモンド  
 (c)  $\text{C}_{60}$  (フラーレン)

② 常温常圧下における  $\text{CO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  について以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 各化合物の状態を気体・液体・固体の中から選んで答え、炭素原子もしくはケイ素原子まわりの結合の様子を立体構造も含めてそれぞれ図示せよ。
- (b) 下の表に示した共有結合エンタルピー値 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を参考にして、それぞれの状態および構造となることを 4 行程度で簡潔に説明せよ。ただし、昇華に伴うエネルギー変化は考えなくてよい。

表. 共有結合エンタルピー値 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

C—C	C—O	C=O
346	359	806
Si—Si	Si—O	Si=O
226	466	642

[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1)  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  の組成をもち、それぞれが異性体の関係にある平面四角形構造の白金(II)錯体 **A**, **B**, **C** がある。以下の記述①～③に基づいて、錯体 **A**～**D** の構造式を記せ。

- ① 錯体 **A** は、等モル量の 1,2-ジアミノエタンと反応して錯体 **D** を与えた。
- ② 錯体 **B** は、等モル量の 1,2-ジアミノエタンと反応しなかった。
- ③ 錯体 **C** は、中心金属に同一種類の配位子が結合したイオン対である。

(2) カルボニル錯体に関する以下の文章を読み、問①～③に答えよ。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  は **ア** 価の鉄中心をもつ錯体であり、**イ** 形構造をもつ。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  は、**カ**赤外吸収スペクトルにおいて  $\text{CO}$  伸縮振動に基づく吸収を  $2025\text{ cm}^{-1}$  と  $2000\text{ cm}^{-1}$  に示す。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  をナトリウムアマルガムで還元すると、 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  が生成する。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  は **ウ** 価の鉄中心をもつ **エ** 電子の錯体であり、**オ** 形構造をもつ。**キ**  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  は等モル量の有機ハロゲン化合物  $\text{RX}$  と反応して  $\text{R-Fe}$  結合をもつ 18 電子単核錯体を与えることが知られている。

- ① 文章中の**ア**～**オ**にあてはまる適切な数字または語句を答えよ。なお、語句については、以下の語群の中から選ぶこと。

【語群】

三角錐, 三方両錐, 四角錐, 四面体, 八面体, 平面三角, 平面四角

- ② 下線部**カ**について、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  と  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$  を比較すると、より大きな  $\text{CO}$  伸縮振動数の値を示すのはどちらの錯体であるかを答えよ。また、その理由を 4 行程度で簡潔に説明せよ。
- ③ 下線部**キ**について、生成物を予想し、その構造式を記せ。なお、可能な幾何異性体がある場合はすべて記すこと。

## [I-05] 物理化学 1

[I-05] 物理化学 1 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

[A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 水を 1.0 atm の圧力で沸騰するまで加熱した後に、12.0 V の電源から 0.5 A の電流を水に熱接触している抵抗に 300 s 流したところ、0.8 g の水が蒸発した。水の沸点を 373.0 K とする。

下の問①～③に答えよ。なお、解答は小数第1位まで求めよ。

- ① 沸点におけるモルエンタルピーの変化を求めよ。ここでは、 $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$  の関係を用いる。
- ② 理想気体のエンタルピーと内部エネルギーの間の関係式を用いて、沸点における内部エネルギーの変化を計算し、単位  $\text{kJ mol}^{-1}$  を用いて表わせ。なお、水の沸点  $T = 373.0 \text{ K}$  のとき  $R$  を気体定数とすると  $RT = 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。
- ③ 蒸発した水が更に温度 373.0 K から 393.0 K まで加熱されたときモルエンタルピーの変化はいくらか求めよ。このとき、水のモル定圧熱容量を  $75.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

(2) 完全気体における気体分子は以下のマクスウェルの速さの分布に従う。

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

ここで、 $M$  はモル質量、 $R$  は気体定数、 $v$  は気体分子の速さ、 $T$  は温度である。

なお  $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。 $k$  をボルツマン定数とすると、 $M$  と気体分子の質量  $m$  の間には  $M/R = m/k$  の関係がある。下の問①～⑤に答えよ。

- ① 分布  $f(v)$  が最大値をとるときの速さである最確速さ  $v^*$  を上の式から求めよ。
- ② 27 °C における空気中の  $\text{N}_2$  分子の平均速さ  $\langle v \rangle$  はどの程度であるか、以下の 4 つの選択肢の中から選べ。

(a)  $4750 \text{ m s}^{-1}$    (b)  $475 \text{ m s}^{-1}$    (c)  $47.5 \text{ m s}^{-1}$    (d)  $4.75 \text{ m s}^{-1}$

なお、気体分子の平均速さは以下の式で表される。

$$\langle v \rangle = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- ③ 3次元で自由に運動できる気体分子の平均の並進運動エネルギーが  $(3/2)kT$  であることを示せ。計算においては、以下の積分公式を利用せよ。

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \left( \frac{\pi}{a^5} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- ④  $x$  軸に垂直な壁に向かって、 $x$  軸に平行に速さ  $v_x$  で飛んでいる質量  $m$  の気体分子が、衝突して跳ね返る状態を考える。弾性衝突の場合、衝突前後の運動量の変化は  $2mv_x$  である。これより、以下の式が成り立つことを示せ。ここで、 $p$  は圧力、 $V$  は体積、 $n$  は物質数(モル数)である。

$$pV = \frac{1}{3} nM \langle v^2 \rangle$$

- ⑤ ④の式は、完全気体の状態方程式と同じであることを示せ。

[B]に続く

[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 水素原子の電子軌道に関する以下の文を読み、問①～④に答えよ。ただし、 $r$ を原子核からの距離、 $a_0$ をボーア半径とする。

水素原子の電子軌道は波動関数 $\psi$ により表わされる。この波動関数は **(a)** 方程式を解くことにより求めることができる。(ア) $\psi$ は動径波動関数  $R(r)$ と球面調和関数  $Y(\theta, \phi)$ の積により表わされ  $R(r)$ は **(b)** 量子数  $n$ と **(c)** 量子数  $l$ によって、 $Y(\theta, \phi)$ は  $l$ と **(d)** 量子数  $m_l$ によってそれぞれ表わされる。ただし、 $\theta$ は余緯度、 $\phi$ は方位角である。(イ)これら3つの量子数の組み合わせにより電子軌道が決まる。また原子の殻(K, L, M, N ...)および副殻(s, p, d, f ...)はそれぞれ **(e)** および **(f)** によって決まる。各電子軌道において、半径  $r$ の位置に電子が存在する確率密度を示す動径分布関数  $P(r)$ は、 $P(r) = \mathbf{(g)}$  である。

① 空欄 **(a)** ~ **(f)** に適切な語句を下の語群より選んで記せ。

語群:エルミート, シュレーディンガー, ハイゼンベルグ, ハミルトン, ラグランジュ, 角度, 軌道角運動量(方位), 磁気, スピン, 主, 副,  $l$ ,  $m_l$ ,  $n$

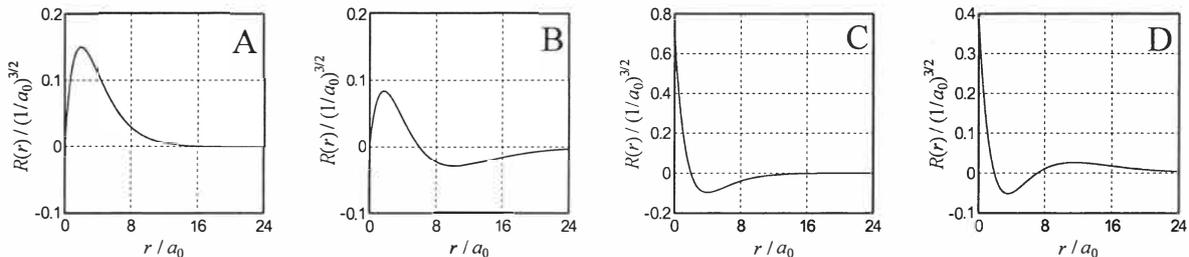
② 下線(ア)の関数  $Y(\theta, \phi)$ について、以下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) 関数  $Y(\theta, \phi)$ における電子の位置を示す変数  $\theta$ ,  $\phi$ を、 $xyz$ 直交座標を用いて図示せよ。

(b)  $\theta$ および $\phi$ の範囲をそれぞれ記せ。

③  $R(r)$ と $r$ の関数からなる空欄 **(g)**を、体積素片  $d\tau = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ を用いて導出せよ。

④ 下線(イ)について、2s軌道の  $R(r)$ を示した図は下のAからDのどれかを記せ。



(2) 多電子原子に関して下の問①～③に答えよ。

① 多電子原子では、基底状態の電子配置において、電子はエネルギー準位が低いところから占める。このときひとつの軌道に3つの電子が入ることができない。このことを示す原理の名称を記せ。

② 電子を1個もつ水素型原子では2s軌道と2p軌道のエネルギー準位は同じである。しかし、多電子原子では2s軌道の方が低い。この理由を3行以内で説明せよ。

③ p軌道やd軌道では同じエネルギー準位にある複数の軌道が存在する。以下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) 酸素原子では電子はどのように配置されるか、2p軌道を  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ とすると、 $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ それぞれの軌道を占める電子数を記せ。

(b) 縮退した複数の軌道を電子が占めるとき、電子配置を決める規則の名称を記せ。

[I-06] 高分子科学 1 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1  
[A]

以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 以下の文章を読んで、下記の間①および②に答えよ。

ゴムに使われる高分子は、一般に、 が室温よりも 50 °C 以上低い  性高分子である。このような高分子は、室温では外力で変形しやすく、その変形は完全に回復しない。分子鎖の間とところどころ結合をつくっておく(これを  という)と、三次元網目構造が形成され、ゴム特有の弾性を示すようになる。

① 文中の空欄  ~  に最も適する語句を下の語群から選び、答えよ。

語群:

液晶, 解離温度, 架橋, ガラス転移温度, からみあい, 結晶, 親水, 水素結合, 水溶, 曇点, 非晶, 融点, 両親媒, 臨界点温度

② 結合点が分子量  $8.3 \times 10^3$  の Gauss 鎖で連結された理想的な網目構造を有するゴムについて、27 °C における、せん断弾性率  $G$  を求めよ。ただし、気体定数  $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ゴムの密度は  $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$  とする。

(2) 以下の文章を読んで、下記の間①および②に答えよ。

高分子融体の粘弾性挙動は温度に強く依存する。時間スケールである緩和時間  $\tau$  は、その値に関係なく、温度が基準温度  $T_r$  [°C] から  $T$  [°C] に変化したとき、 $a_T$  倍になる。 $a_T$  は  と呼ばれ、 $T_r$  をガラス転移温度  $T_g$  [°C] としたとき、多くの高分子について、

$$\log_{10} a_T = \frac{-17(T - T_g)}{52 + (T - T_g)} \quad (\text{i})$$

の経験式で整理できる。式(i)は  と呼ばれる。弾性率  $G$ 、粘性率  $\eta$  の粘弾性体の  $\tau$  は  に等しい。液体では  $G$  の温度変化に比べて  $\eta$  の温度変化が圧倒的に大きい。

① 文中の空欄  ~  に最も適する語句あるいは式を答えよ。

② ある無定形高分子の  $T_g$  は 10 °C であり、26 °C での  $\eta$  は  $4.0 \times 10^7 \text{ Pa s}$  である。この高分子の  $\eta$  が  $4.0 \times 10^5 \text{ Pa s}$  になる温度を答えよ。ただし、 $a_T$  の温度依存性は式(i)に従うものとする。

(3) 粘弾性体に周期的なひずみ  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$  を与えると応力  $\sigma = G'(\omega)\gamma_0 \sin \omega t + G''(\omega)\gamma_0 \cos \omega t$  が生じる。以下の間①および②に答えよ。

① ひずみ 1 周期の間に粘弾性体になされる仕事  $W$  が  $\pi G''(\omega)\gamma_0^2$  に比例することを示せ。

②  $G''(\omega)$  は動的損失弾性率と呼ばれる。ひずみ 1 周期の間に「何が」「どのようにして」失われるのか、熱力学的な観点から 5 行程度で説明せよ。ただし、粘弾性体は等温に保たれているとする。

[B]

高分子溶液の特性に関する以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) つぎの文章に関して、以下の問①および②に答えよ。

重合度が十分に大きいアタクチックポリスチレン鎖の平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle$  は、34.5 °C のシクロヘキサン中においては重合度  $n$  に  $\langle S^2 \rangle/n$  が依存せず一定の値となる一方、良溶媒のトルエン中では  $n$  の増加に伴い  $\langle S^2 \rangle/n$  は (a) する。以上の実験により、ポリスチレン鎖は (b) 中において  $\Theta$  状態となっており、みかけ上、遠隔相互作用が働かない (c) 鎖として振る舞うことがわかる。結合数  $m$ 、結合長  $l'$  であるランダムコイル鎖モデルを考えると  $\langle S^2 \rangle =$  (d) となるが、シクロヘキサン中で得られるポリスチレン鎖の  $\langle S^2 \rangle$  の実験値を代入して求まる  $l' = 0.47$  nm は、ポリスチレン主鎖における実際の C – C 結合長  $l = 0.15$  nm より長い。このときの比  $(l'/l)^2 = 9.8$  はアタクチックポリスチレンの (e) を示しており、ポリエチレンにおける 6.7 と比べて非常に大きな値となる。

① (a) ～ (e) に最も適当な用語または式を下記の語群から選択せよ。

語群： 増加，減少，シクロヘキサン，トルエン，臨界，摂動，緩和，過冷却，ガラス，理想，実在，膨張因子，排除体積パラメーター，特性比，第二ビリアル係数， $\frac{1}{6}ml'^2$ ， $\frac{1}{3}ml'^2$ ， $\frac{1}{6}m^2l'^2$ ， $\frac{1}{3}m^2l'^2$

② 下線部のようになる理由を 3 行程度で説明せよ。

(2) 分子量がそれぞれ、 $2.5 \times 10^3$ ， $5.0 \times 10^3$ ， $1.0 \times 10^4$ ， $2.0 \times 10^4$  である単分散ポリスチレン **A, B, C, D** および、それぞれを同じ質量ずつ含む混合物 **E** について、以下の問①および②に答えよ。

① **E** の数平均分子量はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

② **E** をサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で分離したときに、紫外吸収検出器を用いて得られる溶出曲線の概形を描き、曲線上に **A, B, C, D** のフラクションの位置をそれぞれ示せ。使用するカラムの排除限界分子量は **D** の分子量より大きいものとする。

(3) 分子量  $M$  である単分散ポリスチレンの  $\Theta$  状態における固有粘度を  $[\eta]$  とするとき、 $[\eta]$  が  $M^{1/2}$  と比例関係となることを、必要に応じて式や図等を用いて簡潔に説明せよ。

なお、 $[\eta]$  は分子量  $M$  と流体力学半径  $r_H$ 、アボガドロ数  $N_A$  を用いてつぎの式

$$[\eta] = 2.5 \frac{N_A}{M} \left( \frac{4\pi}{3} r_H^3 \right)$$

で表されるものとする。流体力学半径  $r_H$  は回転半径  $\langle S^2 \rangle^{1/2}$  と比例関係にあるとしてよい。

[I-07] 金属組織学

鉄-炭素 2 元合金に関する以下の問(1)~(2)に解答せよ。解答に際し、結晶構造の異なる相は別の相として答えよ。

(1) 図 1 は鉄-炭素 2 元系における準安定状態図の一部を模式的に示している。

- ① 図 1 に含まれるすべての相の名称を記せ。
- ② 点(a)~(d)の属する各相領域を構成している相の名称をそれぞれ記せ。
- ③ 温度  $T_1$ ,  $T_2$  および  $T_3$  における不変系反応の名称と反応式をそれぞれ記せ。
- ④ 鉄-炭素 2 元合金を点(c)の温度に十分長い時間保持した後、徐冷した。徐冷中、組織が図 1 の状態図に従って変化した場合、温度  $T_3$  直上および直下において認められる相の種類および各相の質量比をそれぞれ答えよ。なお、質量比は例えば、BC/BD のように記せ。

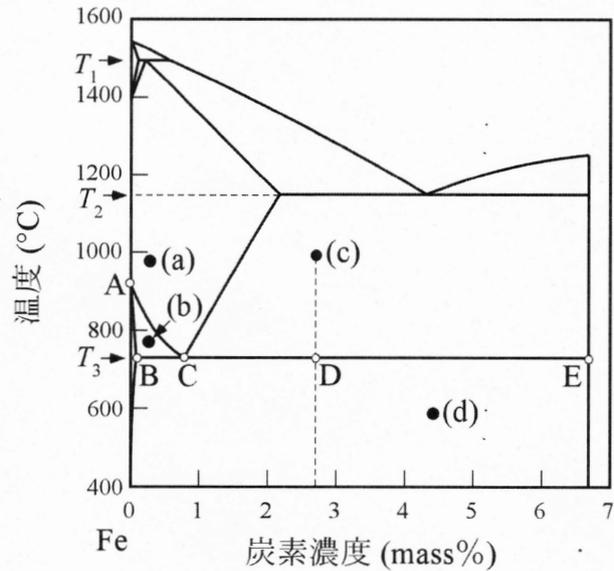


図 1

(2) 炭素濃度が 0.3 mass% の鉄-炭素 2 元合金を図 1 の点(a)の温度で十分長い時間保持した後、3 種類の冷却速度で冷却した。その際の冷却曲線と連続冷却変態線図を模式的に図 2 に示す。図 2 の  $F$  は初析フェライト,  $P$  はパーライト,  $M$  はマルテンサイト, 下付添字  $s$  および  $f$  は変態の開始および終了をそれぞれ意味する。

- ① 破線に沿って冷却した結果、点(e), (f)および(g)において得られる組織の種類をそれぞれ記せ。
- ② フェライトとマルテンサイトから成る混合組織を得るためにはどのような速度で冷却すればよいか、図 2 の連続冷却変態線図の関係する箇所を答案用紙に書き写して冷却曲線を描くとともに、30 字以内で説明せよ。

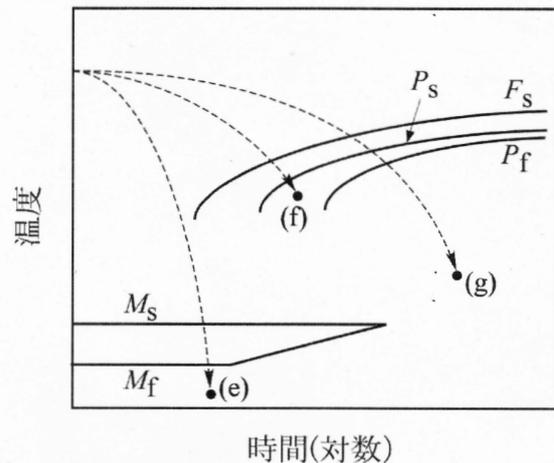


図 2

[I-08] 材料力学

等方等質な連続体固体である物体Dに働く二次元応力について、物体Dが静止しているものとして下の問(1)~(3)に答えよ。

- (1) 二次元  $x_1-x_2$  直交座標系に物体Dを置き、この物体D内の点Cを中心とする微小要素に対して応力テンソル  $\sigma_{ij}$  ( $i, j=1, 2$ ) が作用している(図1(a))。つぎに、原点を中心に  $x_1-x_2$  座標系を反時計回りに角度  $\alpha$  だけ回転させた新しい  $x_1^n-x_2^n$  座標系を考える(図1(b))。このとき、 $\sigma_{ij}$

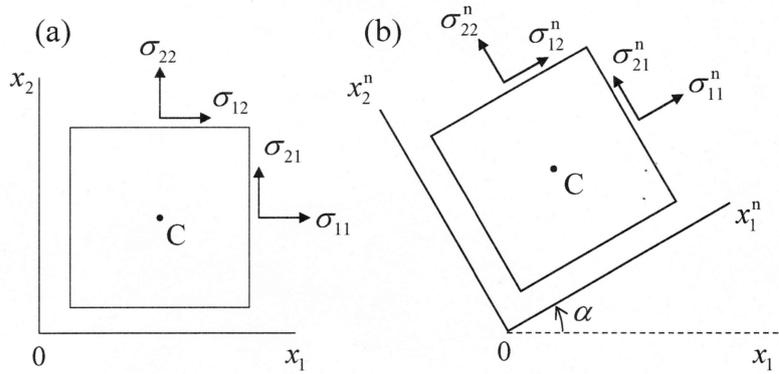


図 1

は、新  $x_1^n-x_2^n$  座標系において応力テンソル  $\sigma_{ij}^n$  として次式の行列計算で与えられる。

$$\sigma_{ij}^n = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^n & \sigma_{12}^n \\ \sigma_{21}^n & \sigma_{22}^n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$$

ここで、新  $x_1^n-x_2^n$  座標系が主軸であるための条件を、 $\sigma_{ij}$  ( $\sigma_{11}, \sigma_{12}$  など) と  $\alpha$  を用いて示せ。

- (2) スカラー量である応力値  $\sigma$  [Pa] を用いて、 $\sigma_{ij}$  が  $\sigma_{11} = 2\sigma$ ,  $\sigma_{22} = 0$ ,  $\sigma_{12} = \sqrt{3}\sigma$  と記述できるものとする。

- ①物体Dに作用する主応力を求めよ。  
 ②問(1)で定義した新  $x_1^n-x_2^n$  座標系において物体Dに働く応力状態について、図2を解答用紙に書き写し、その上にモール円を作図せよ。なお、必要に応じて補助線を記入しても良い。

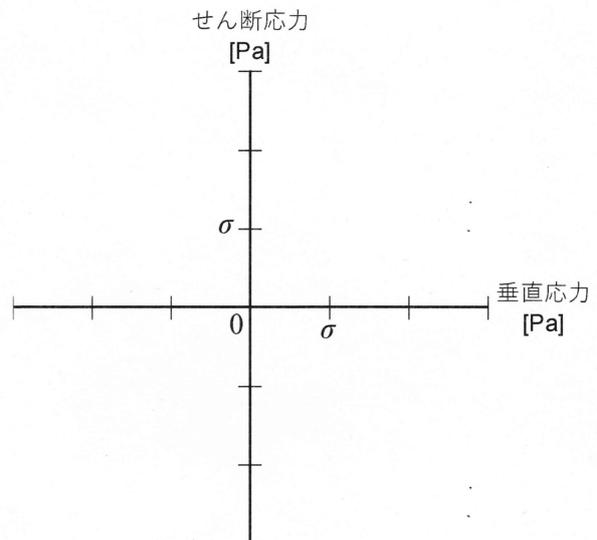


図 2

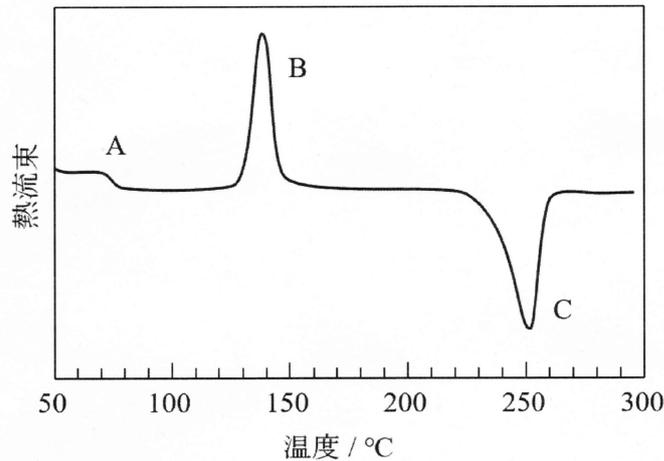
- (3) 物体Dは金属であり、その引張降伏強度が  $5\sigma$  [Pa] であった。物体Dの降伏が Tresca (トレスカ) の降伏条件に従うとすると、問(2)の応力状態で物体Dは降伏するか否かを答えよ。

[I-09] 有機材料物性

以下の設問に答えよ.

(1) 図はある高分子 10 mg に対して示差走査熱量計を用いて測定した吸発熱曲線である. この過程は昇温過程であり, 化学反応は生じない. この測定結果についての下の問①~⑤に答えよ.

- ① 図の上下いずれの方向が試料からの発熱を表すかを示せ.
- ② 図の A, B, C における熱流束の変化やピークが何によるものかを示せ.
- ③ B および C のピークにおける吸発熱量は 0.400 J および 0.428 J であり, この高分子の融解の熱量は 140 J/g である. この高分子の昇温前の結晶化度を求めよ.



図

(2) 高分子中に粒子が分散した複合材料の弾性特性を, 高分子及び粒子の弾性特性に関係付ける最も単純化されたモデルに直列モデルと並列モデルがある. 直列モデルでは高分子と粒子に作用する力が等しく, 並列モデルでは高分子と粒子の変形量が等しい. 直列モデルおよび並列モデルで表される複合材料に一方向の引張力を加えたときの応答についての問①~⑤に答えよ. ただし, 高分子と粒子はいずれもポアソン比が 0 の等方性弾性体である. 解答には以下の記号を用いること.

$F$  : 複合材料に加えた引張力の大きさ

$U$  : 引張力と平行な方向の複合材料の変形量

$L$  : 引張力と平行な方向の複合材料の長さ

$S$  : 引張力と垂直な複合材料の断面積(一定)

$v_p, v_f$  : それぞれ高分子および粒子の体積分率

$E_p, E_f, E_A, E_B$  : それぞれ高分子, 粒子, 直列モデルで表される複合材料および並列モデルで表される複合材料のヤング率

- ① 直列モデルで表わされる複合材料の変形量  $U$  を, 高分子と粒子のヤング率を用いて表せ.
- ② 並列モデルで表わされる複合材料に加えた引張力  $F$  を, 高分子と粒子のヤング率を用いて表せ.
- ③ 直列モデルで表わされる複合材料のヤング率と, 高分子および粒子のヤング率の関係を示せ.
- ④ 並列モデルで表わされる複合材料のヤング率と, 高分子および粒子のヤング率の関係を示せ.
- ⑤  $E_f = 2E_p$  である場合に, 直列モデルおよび並列モデルで表わされる複合材料のヤング率と粒子の体積分率の関係を, 一つの図中に示せ.

[I-10] 無機材料物性

以下の文章を読んで、設問に答えよ。

無機材料は耐熱性が高く、高温で使われることが多いので、熱膨張係数は重要な材料物性である。図1には、押し棒式の線熱膨張係数測定法の原理図を示した。室温  $T_0$  で長さ  $L_0$  の棒状試験片に、押し棒をできるだけ小さな荷重で押しつけている。一方、参照棒は押し棒と同じ材料でできていて、その平均線熱膨張係数  $\bar{\alpha}_{\text{ref}}$  は測定温度域で一定であるとする。試験片と参照棒の下端は、水平な保持台に垂直に接触している。試験片、保持台、そして押し棒と参照棒の一部は、高温炉内に設置され、特に、試験片が設置されている部分は、高温炉の等温帯（所定の温度  $T$ ）の中にある。押し棒の上端には、ダイヤルゲージ（変位計）が取り付けられていて、等温帯内の試験片と参照棒のそれぞれの線熱膨張（伸び変位）の差  $d$  を検出できるようになっている。

- (1) 高温炉の温度が室温  $T_0$  から  $T$  になった時、等温体内の試験片と参照棒のそれぞれの線熱膨張の差が  $d$  となった。温度  $T$  での試験片の長さ  $L(T)$  を、 $d$  を含む簡約な式で表せ。導出の過程も示すこと。
- (2) 温度  $T_0$  から  $T$  における試験片の平均線熱膨張係数  $\bar{\alpha}$  を、参照棒(および押し棒)の平均線熱膨張係数  $\bar{\alpha}_{\text{ref}}$  を含む簡約な式で表せ。導出の過程も示すこと。
- (3) 一辺  $L_0$  の立方体状の試験片を考える。この試験片の平均線熱膨張係数  $\bar{\alpha}$  が与えられた時、同じ温度域での試験片の平均体熱膨張係数  $\bar{\beta}$  を、 $\bar{\alpha}$  を含む簡約な式で表せ。導出の過程も示すこと。ただし、試験片は等方性材料であると仮定し、また、 $\bar{\alpha}(T - T_0) \ll 1$  で近似できるものとする。
- (4) 温度が上昇すると、一般的に、物質が熱膨張する理由を以下の語句を使って、説明せよ。  
原子間距離、原子間ポテンシャル、対称性

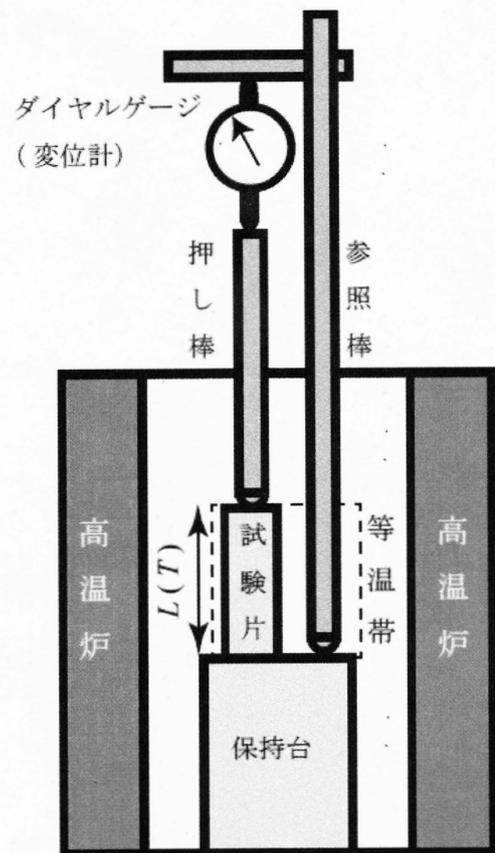


図1 押し棒式の線熱膨張係数測定法の原理図

筆答専門試験科目  
材料系・第IIブロック

31 大修

時間 10:55~12:05 (70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

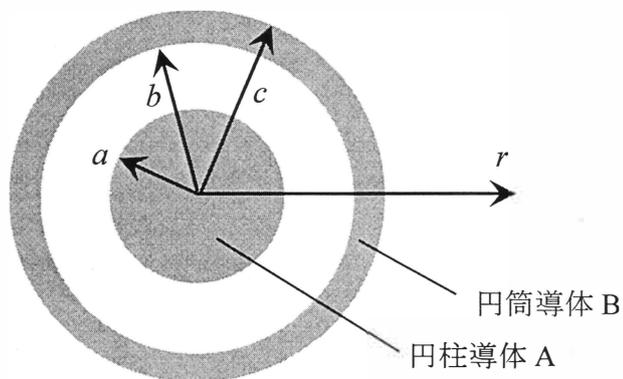
1. 10題の問題の中から2題を選んで解答せよ。3題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙は最初の2行を空け、3行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、裏面の上部より4分の1は使用してはならない。
3. 答案用紙には、1枚ごとに必ず問題番号および受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に、氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号を記載し、その記号または番号に対応した解答を記述せよ。
6. 定規、コンパス、電卓などを使用してはならない。
7. 答案用紙は、未記入のも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-01	電磁気学	II -02	量子力学	II -03	有機化学2
II -04	無機化学2	II -05	物理化学2	II -06	高分子科学2
II -07	金属物理学	II -08	熱力学	II -09	結晶学
II -10	固体材料物理学				

## [II-01] 電磁気学

長さが無限大で、半径  $a$  の円柱導体 A と内半径  $b$ 、外半径  $c$  ( $a < b < c$ ) の円筒導体 B をそれぞれの中心軸をそろえて真空中に置いた。図はこの導体系の断面図である。円筒導体 B を接地し、円柱導体 A に軸方向単位長さあたり  $\lambda$  の電荷を与えた。以下の問に答えよ。ただし、真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とする。

- (1) 導体 B の内表面および外表面に誘起される、軸方向単位長さあたりの電荷をそれぞれ求めよ。
- (2) 中心軸から垂直方向に距離  $r$  離れた位置での電界の大きさを  $r (\geq 0)$  の関数  $E(r)$  として求めよ。また、 $E(r)$  のグラフを図示せよ。
- (3) A の電位  $V_A$  を求めよ。
- (4) A と B の間の空間の単位体積あたりの静電エネルギー  $u_{AB}(r)$ 、および A と B の間の空間に蓄えられた、軸方向単位長さあたりの静電エネルギー  $U_{AB}$  を求めよ。



図

## [II-02] 量子力学

以下の問に答えよ。

ただし、Planck 定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったものを  $\hbar$ 、虚数単位を  $i$  とせよ。解答には導出過程も示せ。

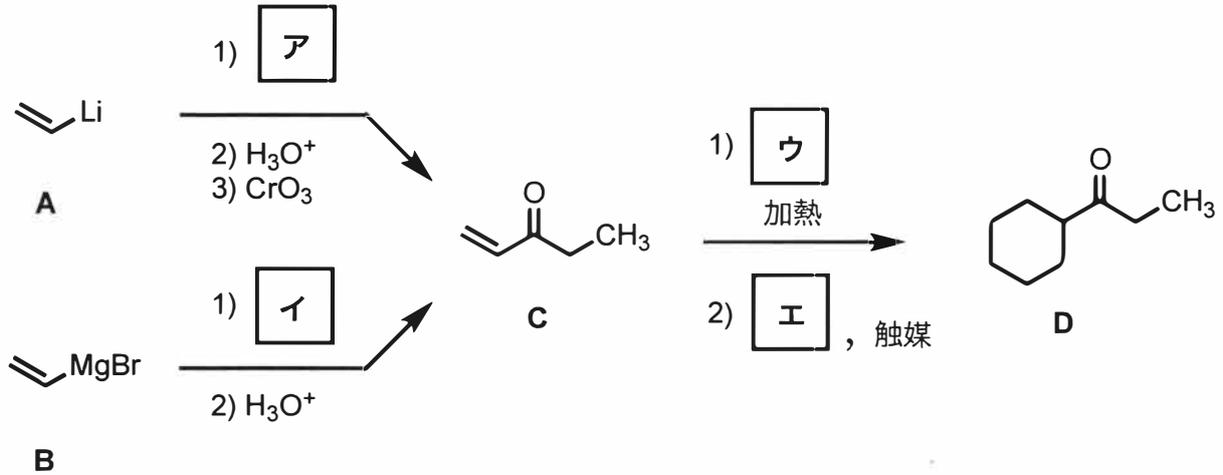
- (1) 一次元で運動する質量  $m$  の 1 個の粒子を考える。位置  $x$  に関して一定のポテンシャル  $V(x) = 0$  において、運動エネルギー  $E$  (ここで、 $E > 0$  とする) で  $x$  の正の方向に進んでいるとき、時間依存の Schrödinger 方程式を解いて、時刻  $t$ 、位置  $x$  における波動関数  $\varphi(x, t)$  を求めよ。ただし、波動関数は規格化しなくてよい。
  
- (2) 質量  $m$  の 1 個の粒子が一次元井戸型ポテンシャル  $V(x)$  に閉じ込められている場合を考える。井戸の幅を有限な値  $W$  とし、ポテンシャルは  $x \leq 0$  で  $V(x) = \infty$ 、 $0 < x < W$  で  $V(x) = 0$ 、 $x \geq W$  で  $V(x) = \infty$  とする。この粒子の時刻  $t$ 、位置  $x$  におけるエネルギー固有状態の波動関数  $\varphi(x, t)$  を求めよ。ただし、波動関数は規格化しなくてよい。
  
- (3) 交換関係  $\hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1$  を満たす演算子  $\hat{a}$  と  $\hat{a}^\dagger$  を考える。その積で表される演算子  $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$  の固有値を  $n$ 、規格化された固有ケットを  $|n\rangle$  とする。 $\hat{a}^\dagger|n\rangle$  が  $\hat{n}$  の固有状態で、その固有値が  $n+1$  であることを示せ。

[II-03] 有機化学 2 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

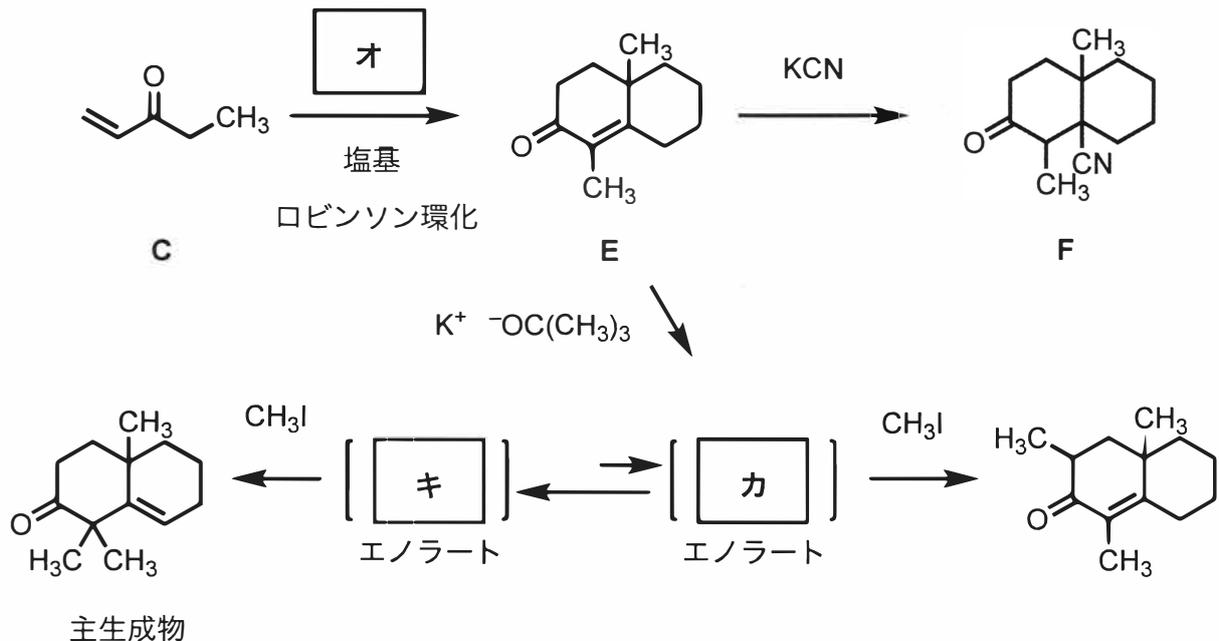
[A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次のスキームについて、以下の問①および②に答えよ。



- ① **ア**～**エ**に適切な試薬をそれぞれ記せ。  
 ② 塩化ビニルとリチウムから **A** を合成する化学反応式を各試薬の量論比を明確にした上で記せ。ただし、溶媒は解答する必要はない。  
 (2) 次のスキームについて、以下の問①～④に答えよ。

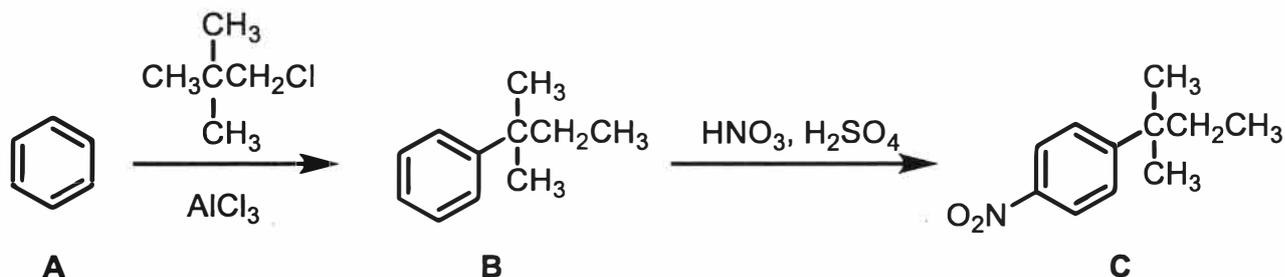


- ① **オ**の構造式を記せ。  
 ② **E** から **F** への反応は可逆反応であった。本反応の主生成物 **F** の最安定立体配座を水素原子を含めて記せ。ただし、光学異性体は考慮しなくてよい。  
 ③ **カ** および **キ** の共鳴混成体をそれぞれ記せ。ただし、共鳴混成体を構成する極限構造は、負電荷をひとつもつものに限る。  
 ④ **カ** と **キ** の平衡が **キ** に偏る理由を③で記した共鳴混成体に基づいて 1 行程度で記せ。

[B]

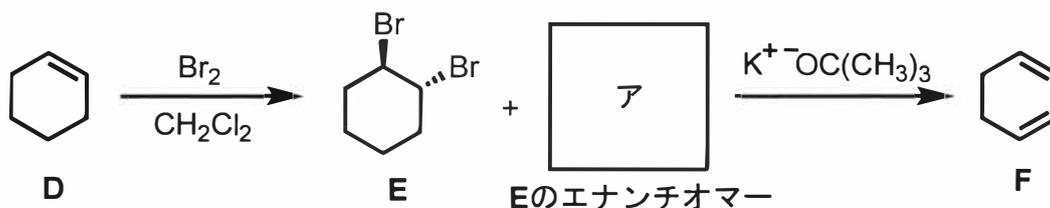
以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次のスキームに関する以下の問①～③に答えよ。



- ① 化合物 **A** から化合物 **B** が生成する反応の機構を記せ。
- ② 化合物 **B** から化合物 **C** が生成する反応において、化合物 **C** が主生成物となる理由を、下記の3つの語句をすべて用いて、2行程度で簡潔に説明せよ。
- 求電子置換反応    配向性    立体障害
- ③ 化合物 **C** を還元して得られるアニリン誘導体の塩基性と、アニリンの塩基性を比較した場合、どちらがより強いのか、1行程度の理由とともに答えよ。

(2) 次のスキームに関する以下の問①～④に答えよ。



- ① 化合物 **E** のエナンチオマー **ア** の構造式を **E** にならって記し、すべてのキラル原子の立体配置を *R* または *S* を用いて示せ。
- ② 化合物 **D** から化合物 **E** が生成する反応の機構を記せ。
- ③ 化合物 **D** と 化合物 **F** を還元してシクロヘキサンが生成する反応の水素化熱は、それぞれ  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $233 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。二重結合ひとつあたりの水素化熱を比較した場合に差が生じる理由を2行程度で簡潔に説明せよ。
- ④ 化合物 **F** と等モル量の臭化重水素 ( $\text{DBr}$ ) を反応させたときに生成する2つの構造異性体の構造式をそれぞれ記せ。ただし、立体異性体は考慮しなくてよい。

## [II-04] 無機化学 2 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

## [A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) イオン固体の格子エンタルピーに関する下の問①および②に答えよ。

- ① NaCl(s) が解離して気体のイオン  $\text{Na}^+(\text{g})$  と  $\text{Cl}^-(\text{g})$  になる反応の標準モルエンタルピー変化の値 (格子エンタルピー) を、ボルン・ハーバーサイクルの図を用いて、符号も含めて答えよ。ただし、各標準モルエンタルピー変化  $\Delta H^\circ$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) は下表の値を用いよ。

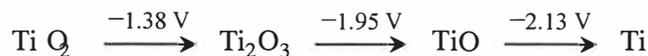
Na (s) の昇華	+108	$\text{Cl}_2(\text{g})$ の解離	+242	(基準状態の構成 元素からの) NaCl (s) の生成	-411
Na (g) のイオン化	+502	Cl (g) への電子の付加	-354		

② 格子エンタルピーの推定に用いられるボルン・マイヤー式に関する下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) NaCl のマーデルング定数  $M$  を算出せよ。ただし、 $\sqrt{2} = 1.4$ ,  $\sqrt{3} = 1.7$ ,  $\sqrt{5} = 2.2$  として、第三近接イオン以上は無視し、解答は有効数字を考慮せよ。
- (b) ハロゲン化リチウムの Li F から Li まで格子エンタルピーがどのように変化するか、理由も含めて 2 行程度で簡潔に説明せよ。この際、式を用いてもよいが行数には含めない。

(2) チタン(Ti) およびその酸化物に関する下の問①~④に答えよ。

- ① (a) TiO, (b)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{TiO}_2$  のうち、室温において最も導電性が高いものの記号を記せ。
- ② (a) TiO, (b)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{TiO}_2$ , それぞれの結晶における  $\text{O}^{2-}$  イオンの配位数を記せ。ただし、(a)~(c)の結晶におけるチタンイオンの配位数は、すべて 6 とする。
- ③ 次に示すラチマー図(塩基性溶液)を用いて、 $\text{TiO}_2$  から Ti への還元反応に関する下の問(a)および(b)に答えよ。



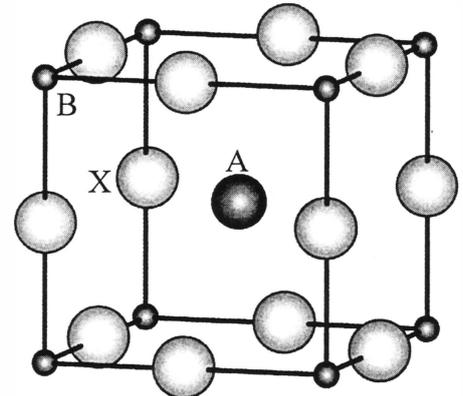
- (a)  $\text{TiO}_2$  から  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  への還元反応の半反応式を示せ。
- (b)  $\text{TiO}_2$  から Ti へ還元する半反応の標準電位  $E^\circ$  を求めよ。
- ④ 化学的に安定な  $\text{TiO}_2$  は、種々の光電気化学セルに利用される。例えば、(i) 光触媒 (紫外光照射下で進行する水の光電気化学分解反応) や (ii) グレツツェルセル (可視光照射下で動作する光電気化学電池) に用いられる。光電気化学セルの原理や  $\text{TiO}_2$  の役割を、上で挙げた (i) と (ii) のいずれかひとつについて 3 行程度で説明せよ。

[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 結晶構造に関する下の問①および②に答えよ。

① 三元系イオン固体は、カチオンを A, B として、アニオンを X とすると、 $A_cB_dX_e$  の組成式で表される。図に示すような単位格子をもつ三元系イオン固体について下の問(a)および(b)に答えよ。



図

(a)  $c, d, e$  の値をそれぞれ記せ。

(b) カチオン A とカチオン B の配位数をそれぞれ記せ。

② 二元系イオン固体の配位数の推定に用いられるイオンの半径比  $\gamma$  に関する下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) カチオンの半径を  $r_c$ , アニオンの半径を  $r_a$  として,  $\gamma$  の定義を式で示せ。ただし, カチオンの半径は, アニオンの半径より小さいものとする。

(b) カチオンの配位数が 6 である場合, その結晶構造が安定となる  $\gamma$  の範囲を, 導出過程も含めて答えよ。ただし,  $\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2$  として, 解答は有効数字を考慮せよ。

(2) 以下の文章について, 下の問①~③に答えよ。

スピネル型酸化物  $M_3O_4$  は, イオン電荷が異なるカチオンが  $O^{2-}$  イオンの (a) 配列の四面体および八面体間隙を部分的に占有する割合によって, 正スピネル, 逆スピネル, 混合スピネルに分類される。  $Fe_3O_4$  は(ア)逆スピネルである。  $Fe^{2+}$  イオンのすべてと  $Fe^{3+}$  イオンの半分とが, ともに (b) 間隙の (c) を占め, 残り半分の  $Fe^{3+}$  イオンが (d) 間隙の (e) を占める。ここで, (b) 間隙の  $Fe^{3+}$  イオンと (d) 間隙の  $Fe^{3+}$  イオンのスピンは, (f) に並ぶので (g)。一方, (b) 間隙の  $Fe^{2+}$  イオンと  $Fe^{3+}$  イオンのスピンは, (h) に並ぶ。したがって,  $Fe_3O_4$  は(イ)フェリ磁性体である。

① 空欄 (a) から (h) に入る適切な語句を下の語群の中から選んで記せ。

語群 : ccp, hcp, 四面体, 八面体, 1/8, 1/4, 1/2, すべて, 平行, 反平行, 強め合う, 打ち消し合う

② 下線(ア)について,  $Fe_3O_4$  が逆スピネルであることを, 配位子場安定化エネルギー(LFSE)の考え方を用いて 3 行程度で説明せよ。

③ 下線(イ)の飽和磁化について,  $Fe_3O_4$  の化学式あたりのスピンオンリーの磁気モーメントを求めよ。簡単のため, 磁気モーメントの単位はボーア磁子  $\mu_B$  とし, 電子ひとつのスピンオンリーの磁気モーメントを  $1\mu_B$  とせよ。

[II-05] 物理化学 2 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)  
[A]

2成分溶液に関する以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 下の問①～③に答えよ。ただし、2成分溶液の成分 A および成分 B の物質量を  $n_A$ ,  $n_B$  とし、モル分率を  $x_A$ ,  $x_B$  とする。また、それぞれの純物質の化学ポテンシャルを  $\mu_A^*$ ,  $\mu_B^*$  とし、気体定数は  $R$  とする。

2種類の液体を混合したときに、2種類の完全気体を混合した場合と同じように一方の化学種の分子が他方の化学種の分子と完全にばらばらに混じり合う場合、その溶液を **(a)** 溶液という。この溶液のそれぞれの成分の蒸気圧は **(b)** の法則に従う。しかし一般に、実際の溶液では分子間相互作用のため必ずしもそうはならない。このような実際の溶液の熱力学的性質は、**(a)** 溶液の値との差である **(c)** 熱力学量で表される。実際の溶液を表すモデルのなかで、特に **(c)** エントロピーがゼロの溶液を **(d)** 溶液という。

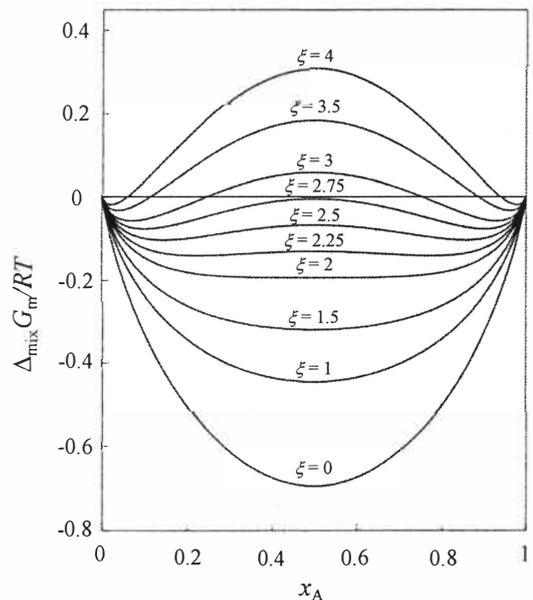
- ① 文中の **(a)** ~ **(d)** に適切な語句を入れよ。  
② 下線部の性質をもつ溶液の混合エントロピー  $\Delta_{\text{mix}}S$  を表す式を書け。  
③ 下線部の性質をもつ溶液の温度  $T$  での全ギブズエネルギー  $G$  を表す式を書け。

- (2) モル混合ギブズエネルギー  $\Delta_{\text{mix}}G_m$  が式(i)で表される溶液に関して、下の問①～③に答えよ。

$$\Delta_{\text{mix}}G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \varepsilon_{\text{int}} x_A x_B \quad (\text{i})$$

ただし、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $x_A$  は成分 A のモル分率、 $x_B$  は成分 B のモル分率である。 $\varepsilon_{\text{int}}$  は、A分子とB分子間の相互作用(A-B相互作用)の大きさを、A-A相互作用およびB-B相互作用の大きさを基準として決定したパラメーターであり、ここでは正の定数で温度変化しないものとする。

- ① この溶液の  $\Delta_{\text{mix}}G_m$  は、右図に示すようにパラメーター  $\xi = \varepsilon_{\text{int}}/RT$  の値によって変化する。組成  $x_A = 0.5$  の溶液の温度を高温から下げたときに起きる変化を2行程度で説明せよ。  
② この溶液の組成-温度図の概略を、横軸  $x_A$ 、縦軸  $T/R^{-1}\varepsilon_{\text{int}} = 1/\xi$  で描け。  
③ 問②の組成-温度曲線を表す方程式を導け。



図

[B]に続く

## [B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下の文を読み、下の問①～③に答えよ。ただし、A およびA\* のモル濃度をそれぞれ [A], [A\*] とする。

分子 A が別の分子 A と衝突して A\* へと励起される以下の 2 分子過程を考える。



式(i)の過程による A\* の生成速度は、速度定数を  $k_a$  とすると、速度式(ii)で表される。

$$d[A^*]/dt = \boxed{\text{(a)}} \quad (\text{ii})$$

生成した A\* はまた別の分子 A と衝突して、過剰なエネルギーを失うこともある。



式(iii)の過程は式(i)の逆反応であり、速度定数を  $k'_a$  とすると、速度式(iv)で表される。

$$d[A^*]/dt = \boxed{\text{(b)}} \quad (\text{iv})$$

さらに、(ア) A\* は 1 分子分解によって生成物 P となることもある。

下線(ア)の過程における速度定数を  $k_b$  とすると、速度式(v)が成立する。

$$d[A^*]/dt = \boxed{\text{(c)}} \quad (\text{v})$$

① 文中の空欄  $\boxed{\text{(a)}}$  ～  $\boxed{\text{(c)}}$  に適切な式を入れよ。

② A\* の正味の生成速度に定常状態の近似を適用できるとする。以下の(a)および(b)における P の生成速度を [A] を用いて記せ。

(a) [A] が十分に大きい反応初期                      (b) [A] が十分に小さい反応終期

③ 式(i), (iii)および下線(ア)で表される反応機構はリンデマン-ヒンシェルウッド機構と呼ばれる。[A] の変化速度を、見かけの速度定数  $k_r$  を用いて  $v = k_r[A]$  と仮定し、リンデマン-ヒンシェルウッド機構で反応が進行していることを示すための実験および結果の解析手順を簡潔に述べよ。

(2) 分子 B が C へ不可逆的に変化する反応において、下の問①および②に答えよ。ただし、B および C のモル濃度をそれぞれ [B], [C] とする。導出過程も示すこと。

① 2 分子の B から C が生成する反応を解析すると、2 次反応であった。問(a)および(b)に答えよ。

(a) 初濃度  $[B]_0$  から [B] に変化するのに要する時間を  $t$  とするとき、 $t$  を速度定数  $k$  と  $[B]$  および  $[B]_0$  を用いて記せ。

(b) 速度定数  $k = 5.0 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であるとき、B の濃度が  $0.200 \text{ mol L}^{-1}$  から  $0.010 \text{ mol L}^{-1}$  へ変化するのに要する時間を有効数字 2 桁で求めよ。

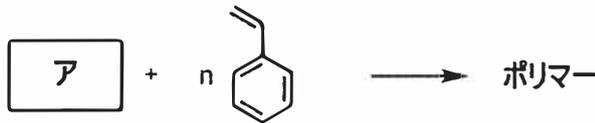
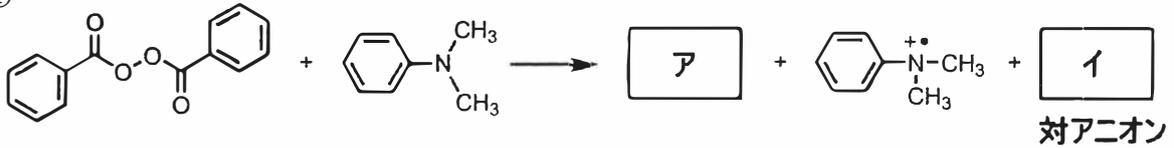
② 1 分子の B から C が生成する反応を解析すると、自己触媒反応であった。B の消失速度が速度定数  $k'$  を用いて  $v = k'[B][C]$  で表されるとき、[B] の減少量  $x$  の変化速度  $(dx/dt)$  の速度式を記せ。B および C の初期濃度はそれぞれ  $[B]_0$  および  $[C]_0$  とする。

[II-06] 高分子科学 2 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)  
[A]

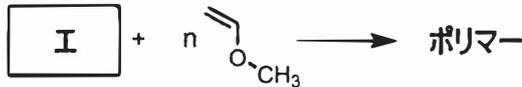
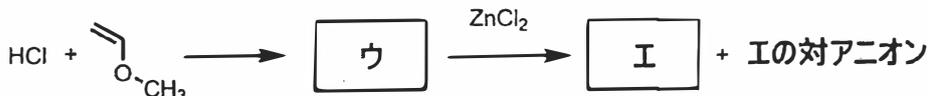
以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 以下の①および②の重合について、ア～エに当てはまる化学種の構造式を記せ。

①

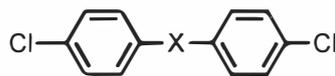


②



(2) 芳香族求核置換重合に関する次の文章について、空欄 **オ** ~ **コ** に最も適切な語句を下記の語群から選べ。

下図の化学構造式で示される芳香族化合物は、芳香族求核置換重合のモノマーとして用いられる。この芳香族化合物の中のXとして、**オ**基や**カ**基を有するモノマーと、ビスフェノール A のナトリウム塩を重縮合させると芳香族**キ**が生成する。しかしながら、150 °C の高温条件を要するため、**ク**反応による副反応が起こって、高分子量体は生じにくい。そこで、下図のモノマーのクロロ基のオルト位に電子**ケ**基であるニトロ基を導入すると、ニトロ基の**コ**効果によってモノマーが活性化されるので、重縮合は副反応を起こすことなく室温で進行し、高分子量体の芳香族**キ**が生成する。



図

語群：アミド交換，アミノ，エステル交換，エーテル交換，求引，共鳴，供与，カルボニル，シアノ，スルホニル，メチレン，π電子，ポリエステル，ポリエーテル，ラジカル

(3) ポリプロピレンを合成するには、ラジカル重合は用いられない。その主な理由を 3 行程度で説明せよ。化学構造式、および図を用いてもよいが、行数には含めない。

[B]に続く

[B]

以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 汎用合成繊維であるナイロン類の合成に関する以下の問①および②に答えよ。

① ナイロン66は、対応するナイロン塩の熔融重合により製造される。ア～ウに当てはまるモノマー、ナイロン塩およびポリマーの構造式を記せ。

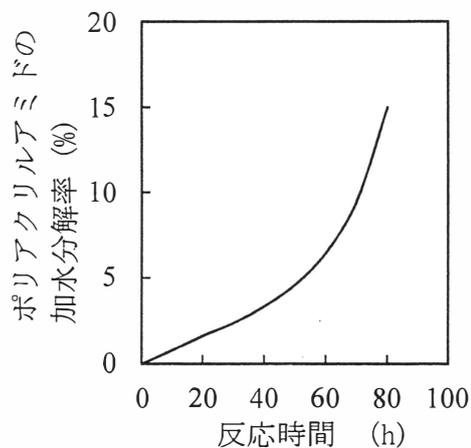


② ナイロン6の合成方法のひとつに、6-アミノヘキサン酸(融点 204~205 °C)を用いた固相重合(170 °C, 減圧)がある。この方法では、配向性の高いナイロン6が得られる。その理由を固相重合の特徴に基づいて3行程度で説明せよ。

(2) 以下の①および②について2行程度で説明せよ。化学構造式や図を用いてもよいが、行数には含めない。

- ① 乳化重合
- ② 天井温度

(3) 触媒として酢酸を用いてポリアクリルアミドを加水分解したところ、図に示すように反応の進行に伴い、加水分解の速度が増大した。この理由を化学構造式に基づいて3行程度で説明せよ。ただし、化学構造式や図は行数には含めない。



図

## [III-07] 金属物理学

次の文章を読み、下の問(1)~(6)に答えよ。

立方晶系の金属 M の粉末結晶を用いて、X 線回折法により結晶構造を特定し、格子定数  $a$  を見積る実験を行った。この実験で回折ピークが得られた散乱角  $2\theta$  の値を小さい方から順に 4 番目まで示すと、表 1 のようにまとめられた。また、表 1 では、構造解析に必要となる  $\sin\theta$  および  $\sin^2\theta$  の値を示すとともに、金属 M の結晶構造を体心立方構造と仮定して、回折が生じる可能性のある  $(hkl)$  面を低指数面から順に回折ピークに対応させてみた。さらに、各回折ピークで、 $\sin^2\theta/S$  の値も求めた。ここで、 $(hkl)$  はミラー指数であり、 $S = h^2 + k^2 + l^2$  である。

表 1

回折ピーク	$2\theta$ [degrees]	$\sin\theta$	$\sin^2\theta$	$(hkl)$	$\sin^2\theta/S$
1	38.46	0.3294	0.1085	(110)	0.05424
2	44.70	0.3803	0.1446	(200)	0.03615
3	65.10	0.5380	0.2895	(211)	0.04825
4	78.26	0.6311	0.3983	(220)	0.04978

- (1) 表 1 において、体心立方構造を仮定して回折が生じる面の候補を選択する際には、消滅則を考慮した。体心立方構造の X 線回折では、 $h$ 、 $k$  および  $l$  の値がどのような条件を満たすときに回折強度がゼロとなるか、その条件を示せ。
- (2) 表 1 には低角度側から 5 番目の回折ピークの情報はないが、体心立方構造の 5 番目の回折ピークに対応する格子面は何面となるか。ミラー指数  $(hkl)$  で答えよ。
- (3) ブラッグの条件と立方晶の格子面間隔の式から、 $\sin^2\theta/S$  を入射 X 線の波長  $\lambda$  と格子定数  $a$  を用いて表せ。
- (4) 問(3)で求めた結果に基づけば、金属 M を体心立方構造と仮定したことに誤りがあると判断できる。その判断の理由を説明せよ。
- (5) 金属 M の結晶構造を面心立方構造と仮定して、実験により得られた回折ピークに格子面を対応させて解析を行う場合、回折ピーク 1~4 に対応させる格子面の候補を  $S$  の値が小さい面から順にミラー指数  $(hkl)$  で示せ。
- (6) 表 1 の散乱角  $2\theta$  のデータに対し、面心立方構造を仮定して解析を行うと、最も低角度側の回折ピーク 1 に対応する  $\sin^2\theta/S$  の値は、0.03616 となった。また、実験に用いた入射 X 線の波長  $\lambda$  は 0.15418 nm である。これらの値から得られる金属 M の格子定数  $a$  として最も妥当なものを下の㉞~㉠から選び、記号で答えよ。

㉞ 0.234 nm    ㉟ 0.287 nm    ㊱ 0.331 nm    ㊲ 0.405 nm    ㊳ 0.468 nm    ㊴ 0.523 nm

## [II-08] 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が外界と接している。このシリンダーとピストンの間には隙間がなく、ピストンはシリンダー内を摩擦なく移動できるものとする。以下では、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」と呼ぶことにする。ここで、系の体積を  $V$ 、圧力を  $P$ 、絶対温度を  $T$ 、定積モル比熱を  $C_V$ 、定圧モル比熱を  $C_P$  とする。また、気体定数を  $R$  とする。なお、ピストンの移動にともなう  $V$  や  $P$  の変化は可逆的に進行し、 $C_V$  や  $C_P$  は  $V$ 、 $P$  および  $T$  の変化に依存せず一定であるとする。このため、比  $\kappa = C_P/C_V$  も一定となる。図1は、状態1～4の変化に対する  $P$  と  $V$  の関係を示している。ここで、状態1～4に対する体積  $V$  および圧力  $P$  をそれぞれ  $V_1 \sim V_4$  および  $P_1 \sim P_4$  とする。また、温度  $T$  は  $T_H > T_L$  であり、「系が外界から吸収する熱  $Q$ 」と「系が外界に対して行う仕事  $W$ 」をそれぞれ正符号とする。

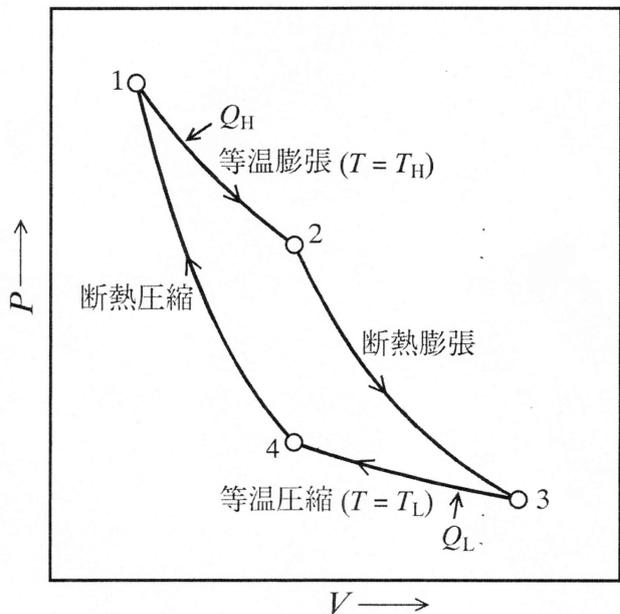


図1

- (1) 系の温度  $T$  を一定温度  $T_H$  に保持したまま状態1から状態2へピストンを移動させると、系の体積  $V$  は  $V_1$  から  $V_2$  に増加し、圧力  $P$  は  $P_1$  から  $P_2$  に低下した。この等温膨張過程に対し、 $V_1, V_2, T_H$  および  $R$  を用い「系が外界に対して行う仕事  $W_{12}$ 」と「系が外界から吸収する熱  $Q_H$ 」を表せ。
- (2) 系と外界の間で熱の出入りが起らないように状態2から状態3へピストンを移動させると、系の体積  $V$  は  $V_2$  から  $V_3$  に増加し、圧力  $P$  は  $P_2$  から  $P_3$  に低下し、温度  $T$  は  $T_H$  から  $T_L$  に低下した。この断熱膨張過程に対し、 $\kappa, V_2, V_3$  および  $P_2$  を用い「系が外界に対して行う仕事  $W_{23}$ 」を表せ。
- (3) 系の温度  $T$  を一定温度  $T_L$  に保持したまま状態3から状態4へピストンを移動させると、系の体積  $V$  は  $V_3$  から  $V_4$  に減少し、圧力  $P$  は  $P_3$  から  $P_4$  に上昇した。この等温圧縮過程に対し、 $V_3, V_4, T_L$  および  $R$  を用い「系が外界に対して行う仕事  $W_{34}$ 」と「系が外界から吸収する熱  $Q_L$ 」を表せ。
- (4) 系と外界の間で熱の出入りが起らないように状態4から状態1へピストンを移動させると、系の体積  $V$  は  $V_4$  から  $V_1$  に減少し、圧力  $P$  は  $P_4$  から  $P_1$  に上昇し、温度  $T$  は  $T_L$  から  $T_H$  に上昇した。この断熱圧縮過程に対し、 $\kappa, V_1, V_4$  および  $P_4$  を用い「系が外界に対して行う仕事  $W_{41}$ 」を表せ。
- (5) 上記の間(2)と間(4)で求めた  $W_{23}$  と  $W_{41}$  の間に  $W_{23} + W_{41} = 0$  の関係が成立することを証明せよ。
- (6) 上記の間(1)～(4)の過程を循環的にくりかえすと、可逆熱機関が実現できる。上記の間(1)～(5)の結果に基づき、この可逆熱機関の熱効率  $\eta$  を  $T_H$  と  $T_L$  により記述する式を導出せよ。

## [II-09] 結晶学

ダイヤモンド型構造を持つ無機材料に関する下の問(1)~(4)に答えよ。

(1) 次の文章中の空欄①~⑩に最も適する用語、数字、記号、化学式を下の枠から選び、文章を完成せよ。なお、同じものを複数回選んでも構わない。

代表的な半導体材料として知られる Si や Ge はダイヤモンド型構造を持つ。ダイヤモンド型構造の立方体単位格子は①個の原子を持ち、その空間格子は(0, 0, 0)を原点とする②立方格子の原子の配置 A と(1/4, 1/4, 1/4)を原点とする③立方格子の原子の配置 B を取る。ダイヤモンド型構造は、1つの原子を中心に④個の原子が配位した⑤面体構造を持ち、この配位構造は⑥混成軌道の⑦結合によって形成される。A と B が同一元素で構成されるダイヤモンド型構造に対して、A と B が異なる元素で構成される場合は⑧構造と呼ばれ、⑨や⑩などの二元系化合物半導体が知られている。

体心, 面心, 底心, 3, 4, 6, 8, 12, sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup>, 中心, 頂点,  
イオン, 共有, 金属, ウルツ鉱型, 閃亜鉛鉱型, ルチル型, 蛍石型,  
MgO, GaAs, CaF<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnS

(2) ダイヤモンド型構造の単位格子内に含まれる全原子の分率座標( $x, y, z$ )を記述せよ。

(3) 単位格子内で原子またはイオンが占める体積の割合を充填率という。ダイヤモンド型構造の充填率[%]を求めよ。解答は小数点以下第1位を四捨五入して示せ。ただし、結晶中の原子はすべて剛体球とみなし、最も近い原子同士は互いに接しているものとする。 $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\pi = 3.14$  とする。

(4) 上記の(3)と同様に体心立方格子の充填率を求め、ダイヤモンド型構造の充填率との比を答えよ。さらに、なぜ充填率の比がその値になるかをダイヤモンド型構造の原子の配置 A と B をもとに説明せよ。

[II-10] 固体材料物理学

半導体に関する下の問(1)~(5)に答えよ。

- (1) 金属と n 型半導体の接合体について、接合する前のエネルギー準位を図1に、それらを接合して平衡に達した後のエネルギー準位を図2に示す。次の文章中の ① から ⑥ に最も適する用語を下の枠から選び、次の文章を完成せよ。

図1の A, B, C, D をそれぞれ ① , ② , ③ , ④ と呼ぶ。図1のように金属と半導体のフェルミ準位 ( $E_F$ ) に違いがある場合、それらを接合すると図2のように  $E_F$  が一致するような電荷移動が起こり、半導体のバンドが曲がる。このような接合を ⑤ という。図2の横軸を界面からの距離  $X$  とするとき、バンドが曲がっている領域 ( $X=0 \sim X_D$ ) を ⑥ という。

バンドギャップ、仕事関数、標準電極電位、イオン化ポテンシャル、電子親和力、マードリングポテンシャル、ショットキー接合、オーミック接合、空乏層、界面層、蓄積層

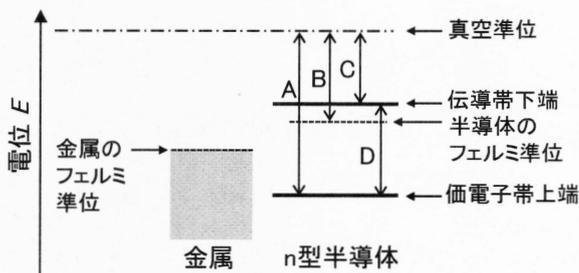


図1 接合前のエネルギー準位

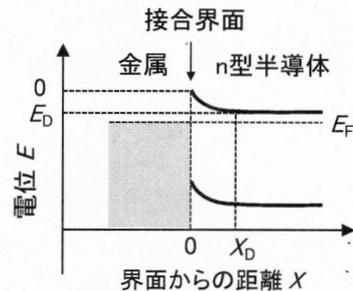


図2 接合後のエネルギー準位

- (2) 真性のシリコン半導体の場合、図1のDの値は  $1.1 \text{ eV}$  である。プランク定数  $6.6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、光速  $3.0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、電気素量  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  として、この半導体のバンド間における電子遷移を可能にする光の波長の条件を答えよ。
- (3) 図2のバンドが曲がっている領域の伝導帯下端の電位  $E$  は、接合界面からの距離  $X$  に対して次のポアソンの式1に従う。

$$\frac{d^2 E}{dX^2} = -\frac{eN}{\epsilon} \quad (\text{式1})$$

ただし、 $e$  は電気素量、 $N$  と  $\epsilon$  はそれぞれ半導体のドナー密度と誘電率とする。境界条件として、 $X=0$  のとき  $E=0$ 、 $X=X_D$  のとき  $E=E_D$  および  $dE/dX=0$  が成り立つとき、 $X_D$  を  $N$ 、 $e$ 、 $\epsilon$ 、 $E_D$  を用いた式で表せ。

- (4) シリコンに異元素をドーピングして n 型半導体にするのに適切な元素について、周期律表の第3周期から一つ挙げ、その理由を説明せよ。

- (5) 図3に2種の異なる p 型半導体と n 型半導体の接合前のエネルギー準位を示す。これらの半導体を接合した場合、接合界面近傍の価電子帯および伝導帯がどのように曲がるかを図示せよ。この際、界面に不純物は存在しないものとする。

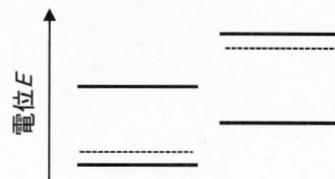


図3 p型-n型半導体の接合前のエネルギー準位  
実線: 伝導帯下端および価電子帯上端  
点線: フェルミ準位