

筆答専門試験科目
材料系・第Ⅰブロック

2020 大修

時間 9:30～10:30 (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
I-01	数学	I-02	力学	I-03	有機化学 1
I-04	物理化学	I-05	材料力学	I-06	金属組織学
I-07	有機高分子物性	I-08	無機材料化学		

[I-01] 数学

以下の設問(1)～(3)に答えよ。解答には導出過程も示せ。

(1) 複素正方行列に関する次の問に答えよ。ただし、 i は虚数単位を表す。

$$\textcircled{1} \quad A = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \alpha & -\frac{1}{2} \\ i & i & 1 \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{i}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{5i}{2\sqrt{15}} & \frac{3+i}{2\sqrt{15}} & \beta \end{pmatrix} \text{ をユニタリ行列にする複素数 } \alpha \text{ および } \beta \text{ を求めよ。}$$

$$\textcircled{2} \quad B = \begin{pmatrix} 3 & 2-i & -3i \\ 2+i & 0 & 1-i \\ 3i & 1+i & 0 \end{pmatrix} \text{ の全ての固有値を求めよ。}$$

(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。

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + 3 \frac{dy}{dx} - 10y = e^x$$

(3) $a > 0$ とした際の、三次元空間における球 $x^2 + y^2 + z^2 \leq (2a)^2$ と円柱 $(x-a)^2 + y^2 \leq a^2$ との共通部分について、その体積 V を求めよ。

[I-02] 力学

以下の設問(1)～(2)に答えよ。

- (1) 長さ l の糸の一端が原点 O に固定され、他端には質量 m の質点を取り付けられている。糸は質量が無視でき伸び縮みせず、たわまないものとする。糸と鉛直下向き (z 軸の負の方向) のなす角が θ (ただし、 θ は $\theta < \pi/2$ を満たす正の定数) を保ったまま、質点が図 1 のように水平面内を一定の大きさ φ の角速度で回転している状態を考える。質点には鉛直下向きに重力が働き、重力加速度の大きさを g とする。糸の張力を T とし、 φ を m, l, T のみを用いた表現の式であらわせ。

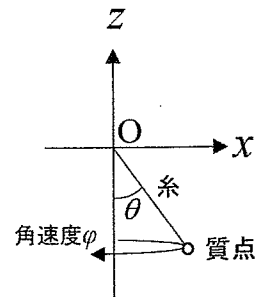


図 1

- (2) 図 2 のように長さ l の糸 1 の一端が原点 O に固定され、他端には質量 m の質点 1 が取り付けられている。また、質点 1 には長さ l の糸 2 でつながれた質量 m の質点 2 が取り付けられている。どちらの糸も質量が無視でき伸び縮みせず、たわまないものとする。糸 1 と鉛直下向き (z 軸の負の方向) のなす角を θ_1 、糸 2 と鉛直下向きのなす角を θ_2 とし、 $|\theta_1| \ll 1$ 、 $|\theta_2| \ll 1$ の条件を満たし、質点 1 と質点 2 が xz 平面内で運動している状態を考える。糸 1、糸 2 の張力をそれぞれ T_1, T_2 とし、質点 1 の座標を (x_1, z_1) 、質点 2 の座標を (x_2, z_2) とする。また、各質点には鉛直下向きに重力が働き、重力加速度の大きさを g とする。問①～②に答えよ。ただし、 θ_1, θ_2 は十分小さいとして θ_1, θ_2 に関する三角関数を近似して解くこと。また、下記のどちらかの解法を用いること。

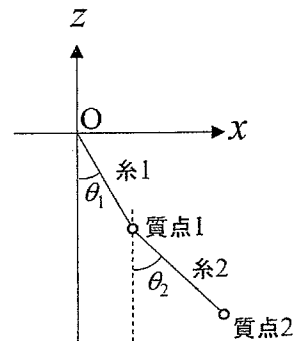


図 2

[解法 1] xz 座標系における運動方程式を利用せよ。ただし、問②においては各質点の鉛直方向の加速度をゼロと近似せよ。

[解法 2] ラグランジュの運動方程式を利用せよ。

① この二質点系に関する運動方程式を書け。

② θ_1, θ_2 の時間 t 依存性が角振動数 ω を用いて $\cos \omega t$ と書ける場合、運動方程式を解き、角振動数 ω を g と l のみを用いた表現の式であらわせ。また、得られた角振動数に対応する質点の運動の概略を図示せよ。

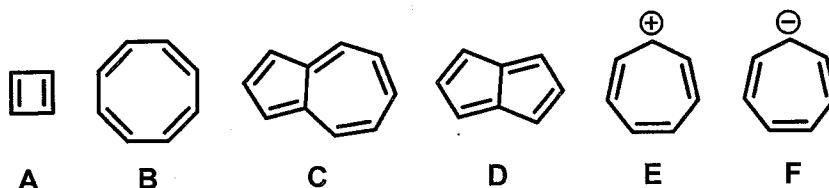
[I-03] 有機化学 1 以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

[A]

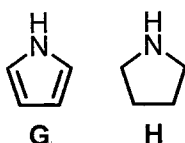
以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下の問①および②に答えよ。

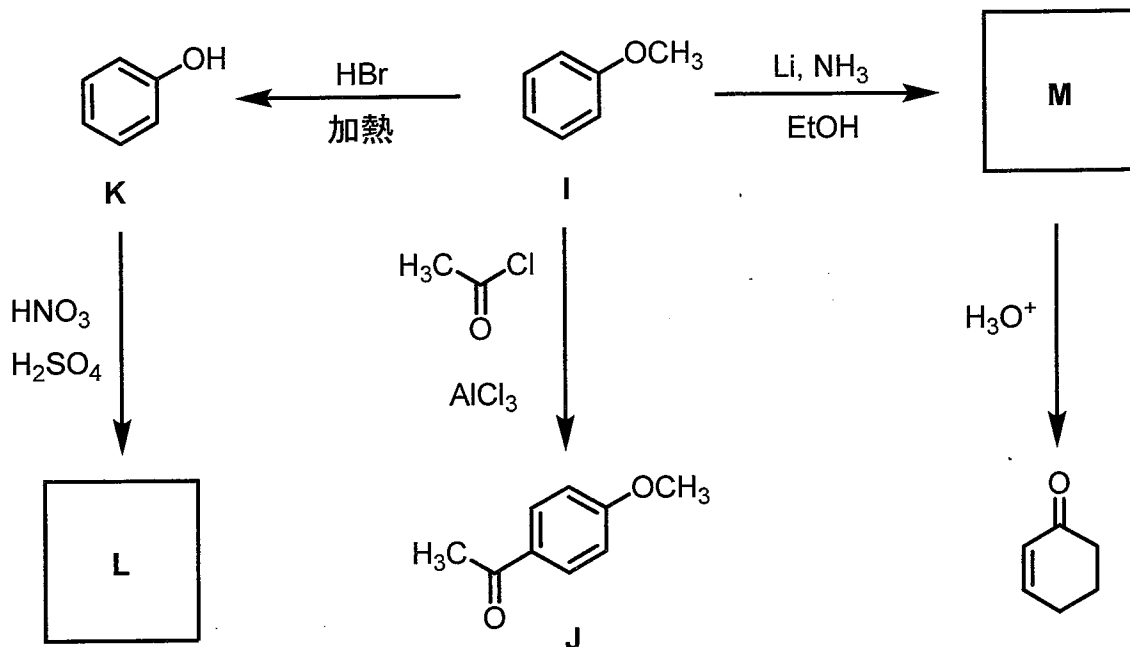
- ① 化合物 A~D およびイオン E, F のうち、芳香族化合物または芳香族イオンであるものをすべて選び、アルファベットで記せ。



- ② 化合物 G は、化合物 H よりも弱いブレンステッド塩基である。その理由を 1 行程度で説明せよ。



(2) 次のスキームに関する以下の問①~③に答えよ。



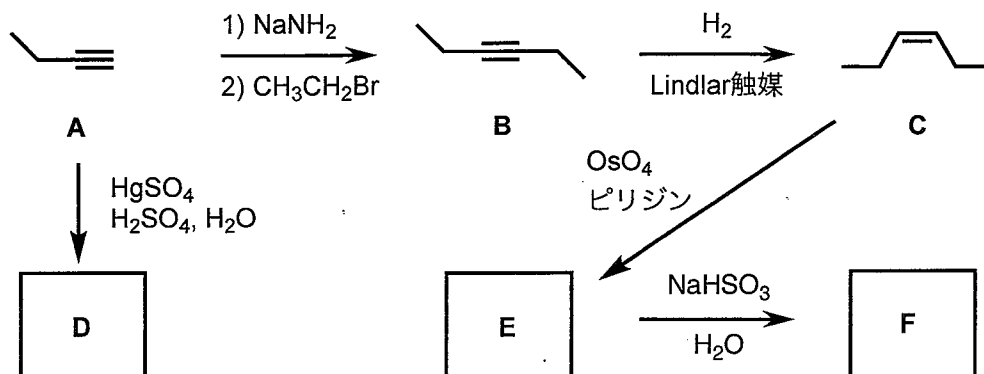
- ① 化合物 I から化合物 J が生成する反応の機構を記せ。なお、答える際には、電子の流れを表す矢印を用いて記すこと。
- ② 化合物 L および M の構造式をそれぞれ記せ。ただし、L はトリニトロ化合物である。
- ③ 化合物 K から化合物 L への反応において、硝酸と硫酸の混合物の代わりに希硝酸を用いると、トリニトロ化合物 L やジニトロ化合物は得られず、モノニトロ化合物が主生成物として得られた。モノニトロ化合物が主生成物として得られた主な理由を 3 行程度で記せ。

[B]に続く

[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問①および②に答えよ。



- ① 化合物 **D**～**F** の構造式をそれぞれ記せ。ただし、化合物 **E** および **F** については、炭素原子上の立体化学がわかるように記すこと。なお、化合物 **F** はジオールである。
- ② 次の文章を読み、以下の問(a)および(b)に答えよ。

アンモニア ($pK_a = 35$) の **ア** であるアミドイオン (NH_2^-) により、エチレンは脱プロトン化されにくい、アセチレンは容易に脱プロトン化される。このことは、エチレンの脱プロトン化により生成するビニルアニオンと、アセチレンの脱プロトン化により生成するアセチリドアニオンの相対的安定性に基づいて理解することができる。すなわち、ビニルアニオンの負電荷は、**イ** 混成軌道中にあるのに対し、アセチリドアニオンの負電荷は、**イ** 混成軌道より高い **ウ** 性をもつ **エ** 混成軌道中にあるため、アセチリドアニオンの方がビニルアニオンよりも安定である。

- (a) 空欄 **ア**～**エ** にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。なお、語句については、下に示す語群の中から選び、同じ語句を複数回使用しないこと。

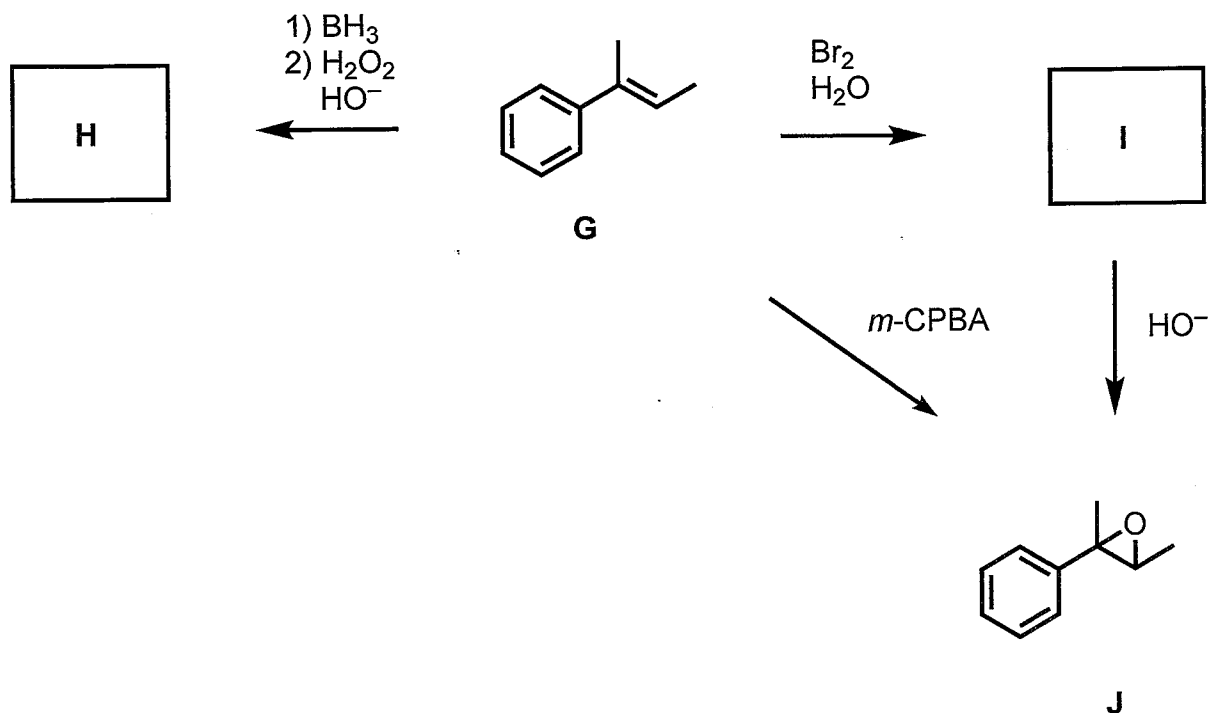
語群

共役塩基、共役酸、ルイス酸、ルイス塩基、s, p, d, f, sp, sp², sp³

- (b) アセチレンとエチレンの pK_a 値の組として適切なものを選択肢 **カ**～**ケ** から選んで答えよ。

- カ** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 11 \\ \text{エチレンの } pK_a & 25 \end{bmatrix}$
- キ** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 25 \\ \text{エチレンの } pK_a & 44 \end{bmatrix}$
- ク** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 44 \\ \text{エチレンの } pK_a & 25 \end{bmatrix}$
- ケ** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 44 \\ \text{エチレンの } pK_a & 60 \end{bmatrix}$

(2) 次のスキームに関する以下の問①および②に答えよ.



- ① 化合物 **H** および **I** の構造式を炭素原子上の立体化学がわかるようにそれぞれ記せ. ただし, 生成物がラセミ体の場合は, 片方の鏡像異性体のみを記すこと.
- ② m -クロロ過安息香酸 ($m\text{-CPBA}$)を用いて, 化合物 **G** より化合物 **J** を合成する反応の機構を電子の流れを表す矢印を用いて記せ.

[I-04] 物理化学 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) 熱力学に関する問①および②に答えよ。

① (a) 閉鎖系における可逆変化に対する内部エネルギーの微小変化 dU を、絶対温度 T 、エントロピー S 、圧力 p 、体積 V を用いて表せ。ただし、このとき非膨張仕事はないものとする。

(b) (a)の結果を用いて次の関係式を導け。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

② 定圧条件において、内部エネルギー U とヘルムホルツエネルギー A の間に次の関係式が成り立つことを示せ。

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_V$$

(2) 気体分子に関する問①および②に答えよ。

① 1.00 g の液体窒素がすべて気化して 101 kPa, 273 K の気体となるときの、体積は液体の何倍に膨張するか答えよ。ただし、液体窒素の密度は 0.810 g cm^{-3} 、窒素の分子量は 28.0、気化後の窒素は完全気体として扱えるものとする。

② 完全気体の分子が単位時間あたりに単位面積の壁に衝突する回数は、次式の衝突流束 Z_w を用いて表される。

$$Z_w = \frac{p}{\sqrt{2\pi M k T}}$$

p は気体の圧力、 M は気体分子 1 mol の質量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

(a) 1 nm^2 あたりに 50 個の吸着サイトをもつ清浄な固体表面に、温度 400 K、圧力 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の条件で一酸化炭素分子が吸着するとき、固体表面上の吸着サイトが一酸化炭素分子で完全に被覆されるのに要する時間を答えよ。一酸化炭素分子は吸着サイトへの 1 回の衝突で必ず吸着するものとし、 $\sqrt{2\pi M k} = 2.0 \times 10^{-24} \text{ J}^{1/2} \text{ kg}^{1/2}$ とする。

(b) 温度 298 K で金属の表面を 1 時間清浄な状態に保持するために必要な圧力 (真空) 条件について答えよ。ただし、清浄な状態として許容できる、気体分子による表面被覆率の上限を 1 % とする。また、 1 m^2 の金属表面は 1.0×10^{19} 個の原子から構成され、表面原子に衝突する気体分子は必ず吸着するものとし、298 K の空気 ($M \approx 29 \text{ g mol}^{-1}$) において、 $\sqrt{2\pi M k T} = 3.5 \times 10^{-23} \text{ N s}$ とする。

[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) H_2O の圧力-温度相平衡状態図(図 1)について、次の問①～③に答えよ。

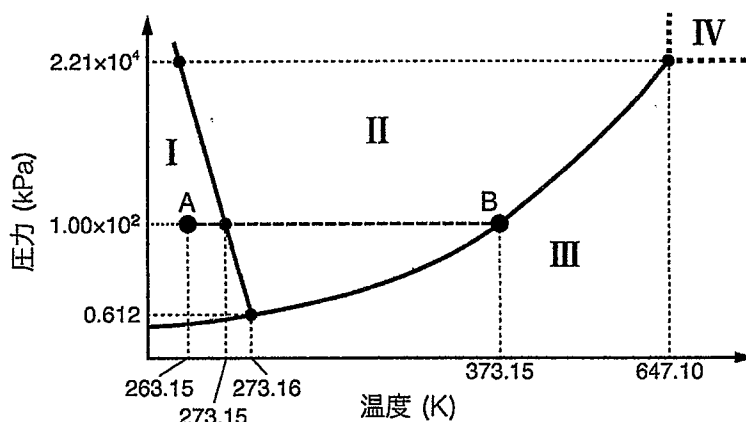


図 1

① 9.00 g の H_2O を図 1 の AB 間の経路で温度上昇させ、相 I であった全量を相 III に相転移させるために必要な熱量 [J] を求めよ。

ただし、相 I と II の標準定圧モル熱容量をそれぞれ $37.4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ および $75.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とし、相 I から相 II への転移にともなう標準エンタルピー変化を $\Delta H_{\text{I} \rightarrow \text{II}}^\circ = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、相 II から相 III への転移にともなう標準エンタルピー変化を $\Delta H_{\text{II} \rightarrow \text{III}}^\circ = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

また H_2O の分子量を 18.0 とし、解答は有効数字 3 桁で記せ。

② 図 2(a)～(d) は、それぞれある純物質の圧力一定条件におけるギブズエネルギー G の温度依存性を示している。曲線 I～IV は、それぞれ図 1 の相 I～IV に相当する状態を表しているものとする。

$1.00 \times 10^2 \text{ kPa}$ における H_2O のギブズエネルギーの温度依存性を示したものがどれであることを記せ。

③ 図 2(a)～(d) に示した矢印の相転移ア、交点イ、および温度ウ、エ、オの名称をそれぞれ記せ。

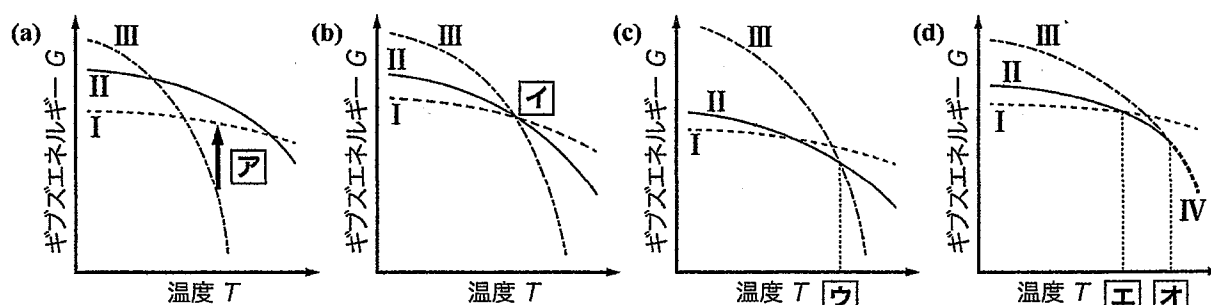


図 2

(2) 相平衡に関する次の文章を読み、以下の問①～④に答えよ。

ある純物質において、ある相 α から別の相 β への相転移を考える。このなかで、相 i の物質質量 $n^{(i)}$ に対するギブズエネルギー $G^{(i)}$ の変化を表す状態量 $\left(\frac{\partial G^{(i)}(p,T,n^{(i)})}{\partial n^{(i)}}\right)_{p,T}$ は、この相の **カ** と呼ばれ記号 μ^i で表される。ここで、平衡状態ではギブズエネルギー $G^{(i)}$ が **キ** をとることに等しく、相 α と相 β との平衡状態では、それぞれの相における μ^α および μ^β は一様で、かつ **X** の関係にある。またギブズの **ク** では、成分数 C の系において P 個の相が平衡状態にあるとき、示強性変数の自由度の数 F は **Y** で表され、この系では **ケ** あるいは **コ** が示強性変数である。

① 文章中の空欄**カ**～**コ**にあてはまる適切な語句を記せ。

② 文章中の空欄**X**と**Y**にあてはまる数式を記せ。

③ 温度 T および T^* における圧力をそれぞれ p および p^* としたときの、固相／液相境界線の近似式を $p = \text{□}$ の形で示せ。ただし、融解に伴うエンタルピー変化 ΔH_{fus} および体積変化 ΔV_{fus} は、温度と圧力によらないものとする。

④ 1 成分系の圧力-温度相平衡状態図において、以下の(i)および(ii)についてそれぞれ 2 行以内で述べよ。

(i) 固相／液相境界線が液相／気相境界線に対して急峻である理由。

(ii) 固相／液相境界線の傾きが、多くの物質において正になる理由。

[I-05] 材料力学

図1のように $x-y-z$ 座標系に一樣なヤング率 E を持った一定の断面積 S 、長さ L の柱状の物体を置く。この物体の一端を固定し、他端に対して y 軸に平行に荷重 F を加えたとき、物体は曲率半径 ρ の円弧状にたわんだ。このとき、断面形状が、図2の長方形(幅 b 、高さ h)である物体Aならびに二等辺三角形(底辺 b 、高さ $2h$)である物体Bの場合について、以下の設問(1)~(2)に答えよ。なお、 ρ は h に対して十分大きいものとし、曲げ応力 σ の中立面において $y=0$ とする。また、物体の質量は無視できるものとする。

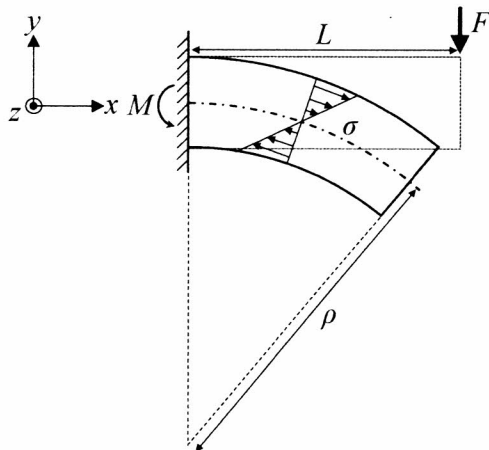


図1

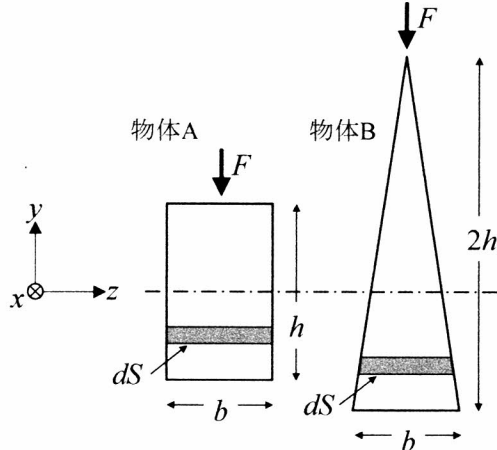


図2

- (1) 次の文章は、物体の断面二次モーメント I と断面係数 Z を説明したものである。 E, L, F, ρ, h, b, y の中から適切なものを用いて、空欄ア~オを埋めよ。

物体の断面に生じる曲げ応力 σ は y 軸に沿って変化し、 $\sigma = \boxed{\text{ア}}$ となる。そのため、物体に働く曲げモーメント M は、次式で表すことができる。

$$M = \int_S \sigma dS \cdot y = \boxed{\text{イ}} \int_S \boxed{\text{ウ}} dS$$

このうち、上式の最右辺における積分部分を断面二次モーメント I と定義し、中立面を基準として I を求めると、物体Aの断面二次モーメント $I_A = \boxed{\text{エ}}$ となる。そして、物体Aでは $y = h/2$ において、 σ は最大値 $\sigma_{\max}$ に達するため、

$$\sigma_{\max} = \frac{M}{I} y = \frac{M}{I_A} \frac{h}{2} = \frac{M}{Z_A}$$

となる。ここで、 Z を断面係数と呼び、物体Aの断面係数 $Z_A = \boxed{\text{オ}}$ となる。

- (2) 日本刀の優れた力学特性は、「折れず、曲がらず、よく切れる」と言われる。このうち、「折れず(破壊強度)」と「曲がらず(剛性)」の特性について、物体Aと物体Bの断面形状の違いから考える。
- ① 図2を参照して、物体Bの断面二次モーメント I_B ならびに断面係数 Z_B を、 E, L, F, ρ, h, b, y の中から適切なものを用いてそれぞれ表せ。
 - ② 日本刀の形状は物体Bに近い。ただし、その形状を物体Aから物体Bに変化させるだけでは、破壊強度と剛性を共に向上させることはできない。この理由について、 I_A と I_B 、また、 Z_A と Z_B の比較から説明せよ。
 - ③ 実際の日本刀は、破壊強度と剛性を共に向上させるため、②で説明した形状の変化に加えて、破壊強度の高い鋼を刃先に使う工夫がなされている。このような工夫がなされる理由について、次のキーワードを適切に用い100字以内で説明せよ。
(キーワード: 断面係数, 最大曲げ応力, 刃先)

[I-06] 金属組織学

A-B 二元系において、成分 A の一次固溶体である α 相と成分 B の一次固溶体である β 相が互いに平衡する。以下の設問(1)~(2)に答えよ。

- (1) 成分 B を過飽和に含む α 相の均質な過飽和固溶体から β 相の核が一つ、均一核生成する際の Gibbs エネルギー変化 ΔG が

$$\Delta G = -V\Delta G_V + S\sigma$$

で表されたとする。ここで、 V は β 相の体積、 ΔG_V は β 相の生成のための単位体積あたりの化学的駆動力、 S は α/β 界面の面積、 σ は単位面積あたりの α/β 界面エネルギーである。ただし、 ΔG_V は正の値であり、 σ の値に異方性は無いものとし、 β 相の核は半径 r の球とする。

- ① ΔG_V , σ 等を用いて、 ΔG を r の関数として表せ。
- ② ①の解答に基づき、核が自発的に成長する臨界核半径 r^* および臨界エネルギー障壁 ΔG^* をそれぞれ ΔG_V , σ 等を用いて表せ。
- ③ 図 1 の座標系を答案用紙に転記し、原点での曲率に留意して ΔG と r の関係を模式的な曲線で描け。さらに、座標 $(r^*, \Delta G^*)$ の位置を曲線上に示せ。

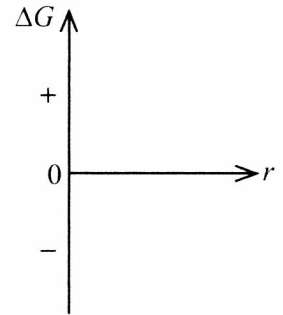


図 1

- (2) A-B 二元系の平衡状態図および温度 T_1 における α, β 両相のモル Gibbs エネルギー曲線 G^α, G^β を図 2 に模式的に示す。図中の直線 1 は G^α の点 M における接線、直線 2 は G^α および G^β の共通接線である。また、 X_B は成分 B のモル分率である。組成 X_B^0 の合金を温度 T_0 で均質な α 単相組織とし、 $\alpha+\beta$ 二相域の温度 T_1 に急冷して過飽和固溶体とした後、その温度で組成 X_B^β の β 相を析出させる場合を考える。

- ① 1 mol の過飽和固溶体から β 相の析出が完了するための化学的駆動力を、図 2 中の記号を用いて、例えば KL のように答えよ。
- ② 過飽和固溶体から 1 mol の β 相が核生成する際の化学的駆動力を、①にならい図 2 中の記号を用いて答えよ。
- ③ 過飽和固溶体の組成を X_B^0 に固定し、析出温度を T_1 よりもわずかに低下させた場合、①や②の化学的駆動力がどのように変化するか、モル Gibbs エネルギーの観点から 50 字以内で説明せよ。

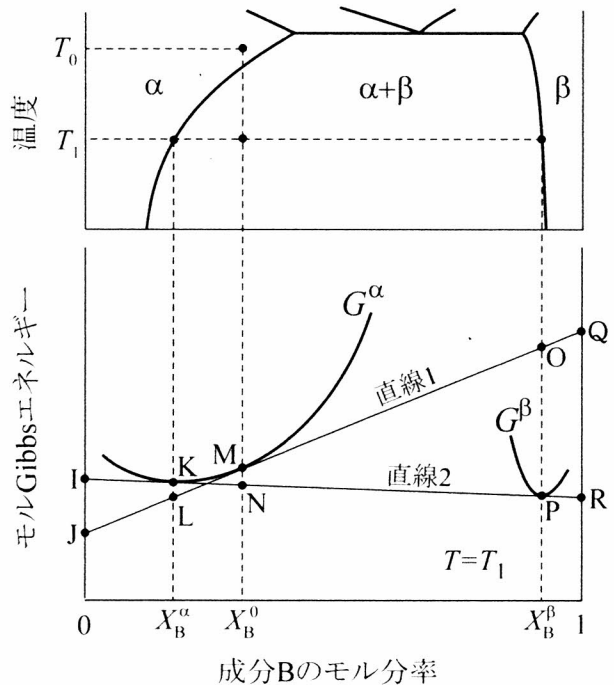


図 2

[I-07] 有機高分子物性

以下の設問 (1)~(3) に答えよ。

(1) (a)~(e) の 5 つの項目の中から 3 つの項目を選び、それぞれ 100 字程度で説明せよ。

必要であれば図や式を用いてよい。

- (a) 結晶性高分子の微結晶サイズを广角 X 線回折測定により求める方法
- (b) 結晶性高分子の結晶化度を广角 X 線回折測定により求める方法
- (c) アブラミの式とアブラミ指数
- (d) 貯蔵弾性率, 損失弾性率, および損失正接
- (e) 高分子の力学的性質における時間-温度換算則

(2) 結晶性高分子に関する以下の問①~③に答えよ。必要であれば図や式を用いてよい。

- ① 一軸配向結晶化フィルムを作製する方法を述べよ。
- ② 無配向結晶化フィルムと一軸配向結晶化フィルムの二次元广角 X 線回折像の特徴をそれぞれ述べよ。
- ③ 一軸配向結晶化フィルムの結晶配向の程度を广角 X 線回折測定により評価する方法を述べよ。

(3) テンソルに関する次の文を読み、以下の問①と②に答えよ。

2 階のテンソル量である物理量と 1 階のテンソル (ベクトル) 量である物理量を関係づける定数として、添字が 3 個必要な 3 階のテンソル量が存在する。

ある座標変換によって物理量のテンソル成分を変換したときに、変換前後で全く不変の場合、その座標変換によって特徴づけられる対称性が存在する。このとき、座標変換前後のテンソルをそれぞれ T, T' とすると、3 階のテンソルでは以下の式が成り立つ。

$$T'_{ijk} = T_{ijk} \quad (i, j, k = 1 \sim 3)$$

なお、3 階のテンソル成分の座標変換の式は次式で表される。

$$T'_{ijk} = a_{ip} a_{jq} a_{kr} T_{pqr} \equiv \sum_{p=1}^3 \sum_{q=1}^3 \sum_{r=1}^3 (a_{ip} a_{jq} a_{kr} T_{pqr}) \quad (i, j, k, p, q, r = 1 \sim 3)$$

ここで、 T_{pqr}, T'_{ijk} は、それぞれ、直交座標系 $(x, y, z), (x', y', z')$ における 3 階テンソル T の成分である。また、 a_{ip} 等は、 (x, y, z) から (x', y', z') への座標変換の行列 A の成分である。

- ① 反転操作に対応する座標変換の行列 A ($A = [a_{ij}]$) を記せ。
- ② 3 階のテンソル量は、反転中心 (対称中心) をもつ材料、すなわち反転操作の前後でテンソル成分が不変である材料では現れない (全ての成分が 0 となる) ことを証明せよ。

[I-08] 無機材料化学

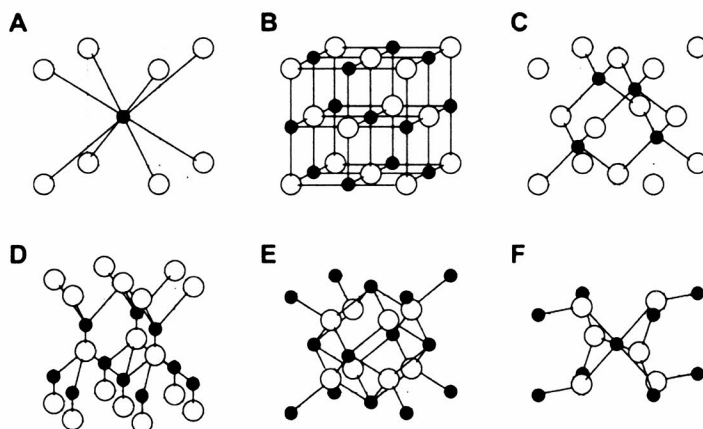
以下の設問[A], [B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

[A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 図の結晶構造に関する以下の問①～③に答えよ。図中の●は陽イオン, ○は陰イオンを表す。

① A, B, C の構造をとる酸化物における酸化物イオンのイオン半径 r_A , r_B , r_C の値は互いに異なる。配位数に着目してそれらの大小関係を推定し, 2行程度の理由とともに答えよ。



② A, B, C, D それぞれの構造名を答えよ。

③ アルカリ土類金属の二フッ化物の結晶構造には, フッ化マグネシウムがとる **ア** とカルシウム, ストロンチウム, バリウムのフッ化物がとる **イ** がある。次の間に答えよ。

(a) 空欄**ア**と**イ**に対応する構造を, 図中の記号の中からひとつずつ選んで答えよ。

(b) 問(a)において, そのように推定した理由を3行程度で記せ。

(2) 酸化還元反応に関する次の文章を読み, 以下の問①～③に答えよ。

ケイ素は, 酸素と反応して安定な族酸化状態をとることがある。安定な酸化状態の金属を還元して金属の単体を抽出する方法には, 鉄に用いられる **カ** やアルミニウムに用いられる **キ** がある。金属によって異なる方法が用いられる理由は, 金属元素のイオン化エネルギーの大きさと密接に関係する。同周期の遷移金属どうしで比較すると, 原子番号が小さい元素ほどイオン化エネルギーが **ク**。言い換えると, 原子番号が小さい元素ほど **ケ** しやすい。このような傾向は, d 軌道の **コ** が弱いことに由来し, 有効核電荷が **サ** 元素の方が, 最外殻電子を取り除くことがより容易なためである。

① 文章中の空欄**カ**～**サ**にあてはまる最も適切な語句を語群の中から選び答えよ。なお, 同じ語句をくり返し用いて構わない。

【語群】 湿式精錬, 電解精錬, 乾式精錬, 大きい, 小さい, 酸化, 還元, 貫入, 遮へい

② 下線部**シ**に関する以下の間に答えよ。なお, 族酸化状態は最外殻が完全に閉殻の状態を指す。

(a) 次の例にならって酸素の還元半反応式を答えよ。【例: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ 】

(b) ケイ素の酸化反応の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^0$ [J mol^{-1}] とファラデー定数 F [C mol^{-1}] を用いて, ケイ素の酸化電位 E^0 [V] を表せ。

③ 下線部**ス**に関連してマンガンが族酸化状態をとる際に取り除かれる外殻の電子数を答えよ。

[B]に続く

[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 酸と塩基に関する次の文章を読み、問①～③に答えよ。

硫酸は、中心原子の硫黄にヒドロキシ基とオキシ基が結合した酸であるため、**ア**とよばれる。硫酸の1つのヒドロキシ基をフッ素で置換したフルオロ硫酸(フルオロスルホン酸)は、フッ素が電子**イ**基であるため、硫酸よりも酸解離定数 K_a が**ウ**する。硫酸のヒドロキシ基を電子**エ**基であるアミノ基で置換したアミド硫酸(スルファミン酸)は、硫酸よりも K_a が**オ**する。単核**ア**において、 Σ オキシ基の数の増加にともない K_a が**カ**することが知られていて、この傾向を**キ**の規則という。

金属カチオンが種々のハロゲン化物イオンと反応する際の錯形成平衡定数 K_f を比較すると、金属カチオンが**ク**酸である場合はフッ化物イオンからヨウ化物イオンになるにつれて K_f が大きくなる傾向を示すのに対して、金属カチオンが**ケ**酸である場合は逆の傾向を示す。

コ酸と**コ**塩基の相互作用は主に静電気力に起因し、**サ**酸と**サ**塩基の相互作用は主に共有結合性に起因するとされている。

① 文章中の**ア～サ**にあてはまる適切な語句を以下の語群の中から答えよ。ただし、同じものを複数回使用してもよい。

【語群】 アクア酸、ヒドロキソ酸、オキシ酸、供与、求引、増加、減少、ブレンステッド、フント、ポーリング、田辺・菅野、硬い、軟らかい

② 下線部**シ**の傾向に関して、オキシ基の数を x とした場合、 x を含む式を用いて、 $\text{p}K_a$ を示せ。

③ 酢酸の K_a を $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ として、初期濃度 c_0 が $4.25 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合、酢酸の解離度 α を導出過程も含めて有効数字2桁で答えよ。

(2) 物性測定に関する以下の問①～③に答えよ。

① 立方晶の結晶において、格子定数が a である場合、(110)面の面間隔 d を導出過程も含めて答えよ。

② 赤外分光法やラマン分光法において重要な「基準振動モードの数」は、 N 個の原子を含む分子の場合、直線形分子と非直線形分子でそれぞれどのようなようになるか、 N を含む式を用いて答えよ。また、その理由を2行程度で説明せよ。

③ 水の電気分解を電流 10 mA で 30 分間行ったとき、温度 T が 27°C 、圧力 P が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ において発生する水素の体積 V を、導出過程も含めて有効数字2桁で答えよ。ただし、ファラデー定数 F を $9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 R を $8.3 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、水素は理想気体であるとする。

筆答専門試験科目
材料系・第Ⅱブロック

2020 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-01	電磁気学	II-02	量子力学	II-03	有機化学 2
II-04	無機化学	II-05	熱力学	II-06	金属物理学
II-07	有機高分子化学	II-08	無機材料物性		

[II-01] 電磁気学

以下の設問(1)～(2)に答えよ。

- (1) 図 1 に示すように、真空中で、点 O を中心とする半径 a の導体球を置き、誘電率 ε 、厚さ a の誘電体球殻で導体球との間に隙間ができないようにつつんだ。なお、あらかじめ導体球に正の電荷 Q を与えてある。ただし、真空の誘電率を ε_0 、 $\varepsilon > \varepsilon_0$ とする。

- 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。また、 $E(r)$ のグラフを図示せよ。
- ② 点 O からの距離 r の位置での電位 $\phi(r)$ を求めよ。なお、点 O から無限に離れた位置の電位を 0 とする。また、 $\phi(r)$ のグラフを図示せよ。

- (2) 図 2 に示すように、真空中で、点 O を中心とする半径 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。導体 A、B 間の隙間に、点 O を通る平面で二等分した半分には誘電率 ε_1 の誘電体 1、残りの半分には誘電率 ε_2 の誘電体 2 をつめた。なお、あらかじめ導体球 A に正の電荷 Q を与えてある。

- ① 両導体間の誘電体 1 および 2 の領域の中で、点 O からの距離 r ($a < r < 2a$) の位置での電場の大きさをそれぞれ求めよ。
- ② 誘電体 1 および 2 に蓄えられた静電エネルギーをそれぞれ求めよ。

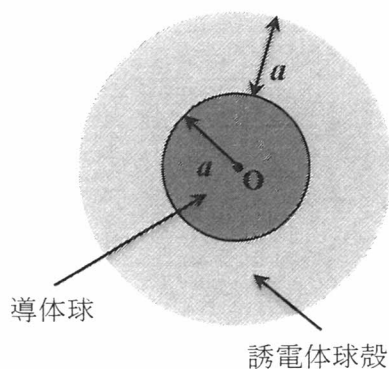


図 1

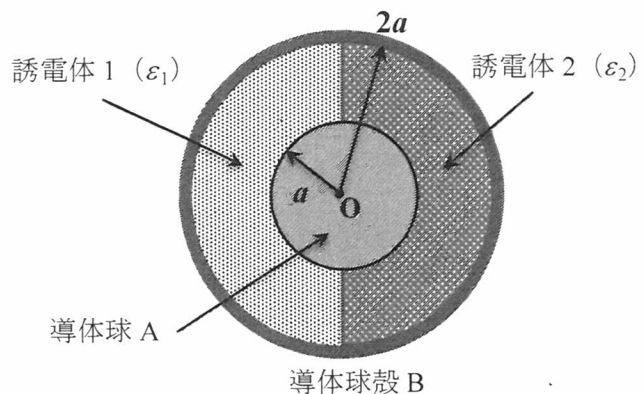


図 2

[II-02] 量子力学

以下の文章を読み、設問 (1)～(3) に答えよ。

一次元調和振動子を考える。そのエネルギーは Hamilton 演算子

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right)$$

で与えられる。ここで、 $\hbar$ は Planck 定数を 2π で割ったもの、 ω は角振動数である。演算子 $\hat{n}$ は $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$ で定義される。 $\hat{a}^\dagger$ は生成演算子、 $\hat{a}$ は消滅演算子であり、交換関係 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ を満たす。また、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。

- (1) 消滅演算子 $\hat{a}$ を $|n\rangle$ に作用させると $\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$ となることを示せ。
- (2) 消滅演算子 $\hat{a}$ の規格化された固有ケットを $|\alpha\rangle$ 、その固有値を α とする ($\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$)。
 $|\alpha\rangle$ を $\hat{n}$ の固有ケット $|n\rangle$ を使って

$$|\alpha\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} C_n |n\rangle$$

とするとき、係数 C_n を求めよ。ただし、指数関数のベキ級数表示

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$$

を必要に応じて用いよ。

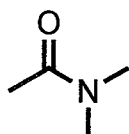
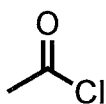
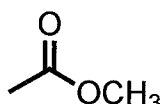
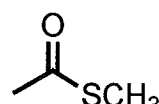
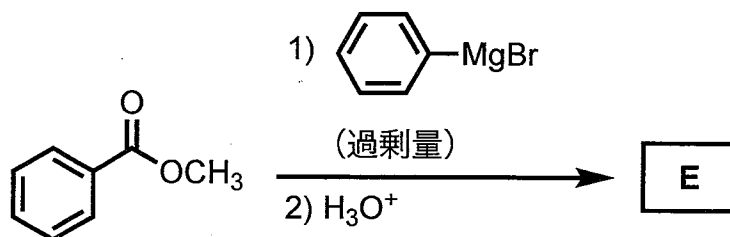
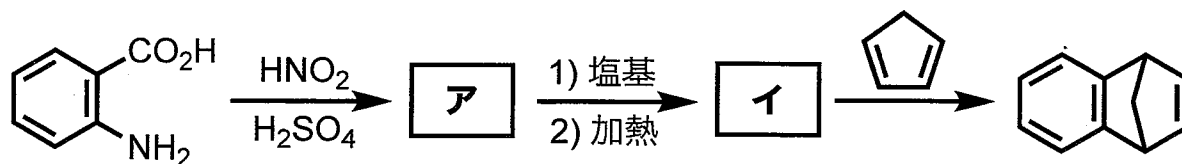
- (3) 調和振動子が消滅演算子 $\hat{a}$ の規格化された固有ケット $|\alpha\rangle$ 状態にあるとき、エネルギーの期待値とその分散を求めよ。また、 $\hat{n}$ の固有ケットである $|n\rangle$ 状態にある場合におけるエネルギーの分散との違いについて述べよ。

[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)

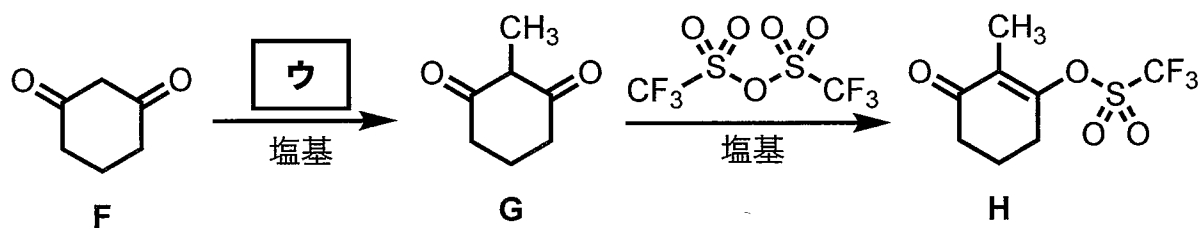
[A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) カルボン酸およびその誘導体に関する以下の問①～③に答えよ。

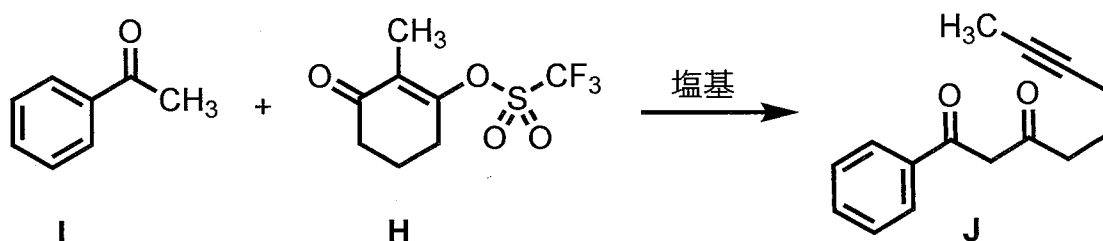
① 次のカルボン酸誘導体 **A**～**D** の求核アシル置換反応に対する反応性の順番を記せ。ただし、左から反応性の高い順に不等号(>)とアルファベットを用いて記すこと。**A****B****C****D**② 次に示す反応の生成物 **E** は、常温・常圧で固体であり、 3500 cm^{-1} 付近に赤外吸収を示した。この反応に関する問(a)および(b)に答えよ。(a) 生成物 **E** の構造式を記せ。(b) 3500 cm^{-1} 付近の赤外吸収の要因となる官能基の名称を記せ。③ 次のスキームの空欄**ア**および**イ**に当てはまる化合物の構造式を記せ。

(2) 次のスキームに関する以下の問①および②に答えよ。



① 空欄ウに当てはまる適切な化合物を1つ記せ。

② 次に示す反応では、化合物 I と塩基から生じるエノラートイオンが化合物 H のカルボニル炭素原子に付加し、続いて炭素-炭素結合の開裂と CF_3SO_3^- (トリフラートイオン) の脱離を経て化合物 J が生成する。この反応の機構を段階的に記せ。なお、答える際には、電子の流れを表す矢印を用いて記すこと。

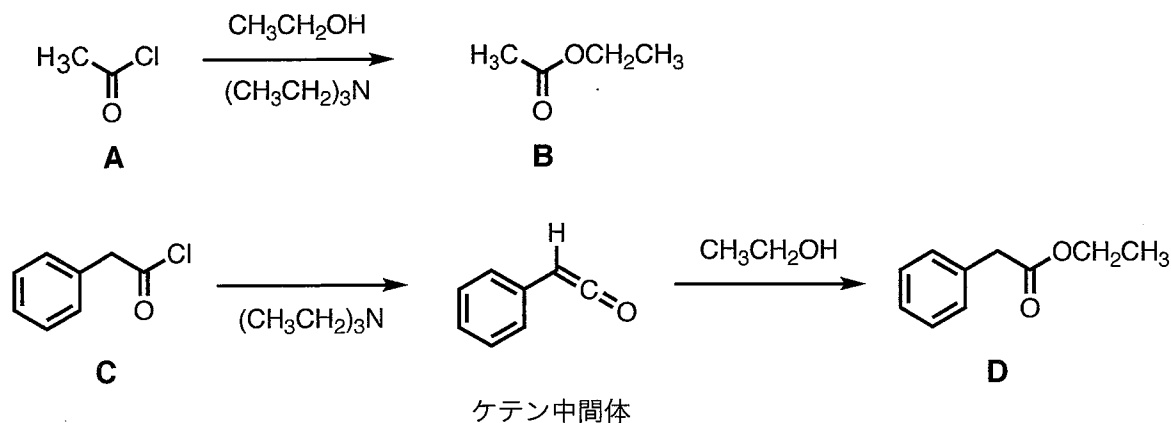


[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

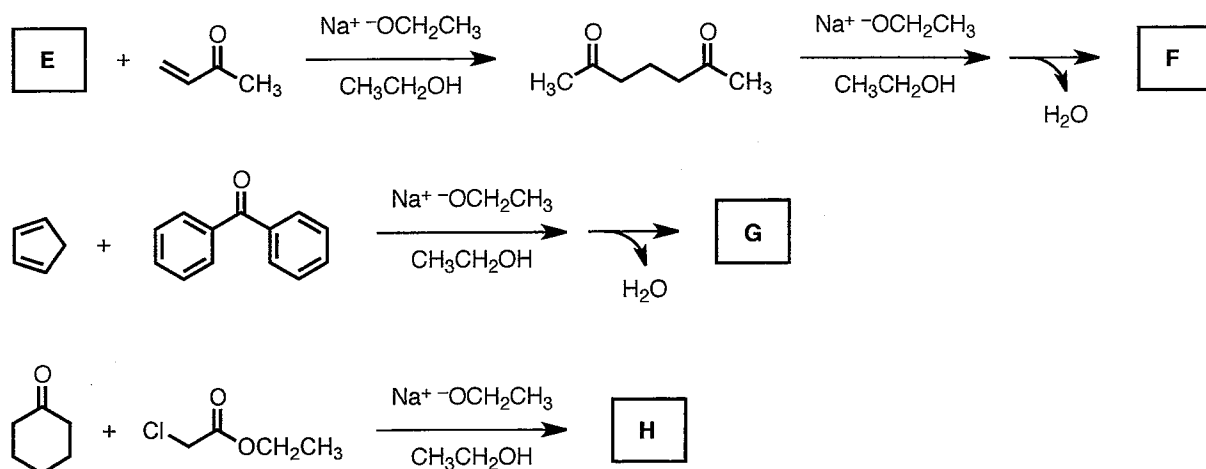
(1) 次の文章を読み、問①～③に答えよ。

下に示すスキームは、酸塩化物からエステルを合成する反応を示している。化合物 C から化合物 D が生成する際には、ケテン中間体を経由するが、化合物 A から化合物 B への変換は、ケテン中間体を経由せずに進行する。生成するエステル B と D の混合 Claisen 縮合により、複数のエステル化合物が得られた。



- ① 化合物 A から化合物 B が生成する反応の機構を、電子の流れを表す矢印を用いて記せ。
- ② 下線部アに関して、化合物 A よりも、化合物 C の方がケテン中間体を生じやすい理由を、化合物 A と C の構造の違いに着目して 2 行以内で簡潔に説明せよ。
- ③ 下線部イに含まれる可能性のあるエステル化合物のうち、分子式が $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ で表される化合物の構造式をすべて記せ。

(2) 下に示すスキーム中の空欄 E～H に当てはまる適切な化合物の構造式を示せ。なお、化合物 F, G, H については、主生成物を 1 つ示せ。



[II-04] 無機化学

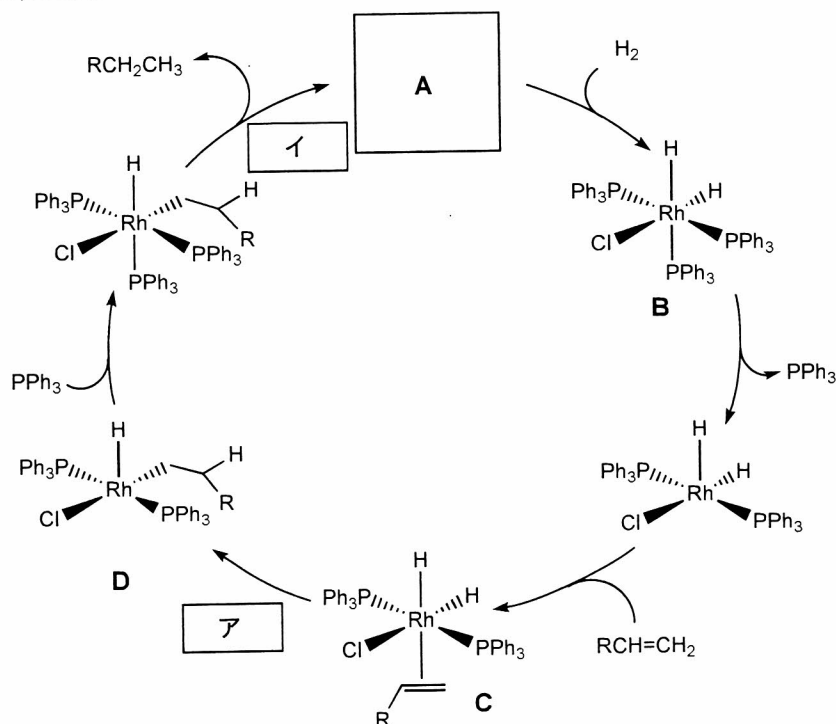
以下の設問[A],[B]の両方に解答せよ。(解答用紙は合わせて1枚)

[A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) ロジウム錯体触媒 **A** によるオレフィンの水素化反応に対する機構のひとつを下図に示す。

問①～④に答えよ。



- ① 錯体 **A** の構造式を、金属まわりの立体構造がわかるように記せ。
- ② 錯体 **B** および **D** における金属まわりの価電子数の総和をそれぞれ答えよ。
- ③ 素過程 **A** および **イ** の名称をそれぞれ答えよ。
- ④ 錯体 **C** におけるオレフィン配位子とロジウム中心の結合に関する以下の文章を読み、文章中の空欄 **ウ** ～ **ク** にあてはまる最も適切な語句を以下の語群の中から選んで答えよ。同じ語句を繰り返し用いてもよい。

語群: s, p, d, σ , σ^* , π , π^* , δ , δ^* , ブレンステッド塩基, ブレンステッド酸,
ルイス塩基, ルイス酸, σ 供与, π 供与, π 逆供与, δ 供与, δ 逆供与

オレフィン配位子は、その **ウ** 電子をロジウム中心の空の d 軌道に供与して配位している。すなわち、ここでは中心金属が **エ**、オレフィン配位子が **オ** としてはたらいっている。さらに、中心金属の **カ** 電子が、オレフィン配位子の **キ** 軌道に供与される相互作用も存在する。この相互作用を **ク** と呼ぶ。ここでは中心金属が **オ**、オレフィン配位子が **エ** としてはたらいっている。

(2) 問①および②に答えよ。

① 以下の錯体(a)～(c)における中心金属の酸化数をそれぞれ答えよ。



② 以下の文章に関する問(a)および(b)に答えよ。

六配位コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ には、サ 2 種類の異性体が存在し、相互に変換する。
シ この異性化は分子内反応で進行する。

(a) 下線部サについて、各異性体の構造式を、互いの違いがわかるようにそれぞれ記せ。

(b) 下線部シについて、以下の観測事実 E～I のうち分子内反応を支持するものの組み合わせを選択肢ス～チの中から 1 つ選んで答えよ。

E 水溶液中での異性化反応速度は、各異性体の配位子置換反応速度よりも 1 桁速い。

F 各異性体は互いに異なる融点を示す。

G 異性化反応の進行に伴って、水溶液の吸収スペクトルが等吸収点を示しながら変化する。

H 水溶液中での異性化反応速度は、錯体の濃度および遊離の SCN^- の濃度のいずれにも依存しない。

I この異性化反応は可逆であり、平衡時における異性体のモル比は錯体濃度に依存しない。

ス E と G

セ E と H

ソ F と G

タ G と I

チ H と I

[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 問①および②に答えよ。

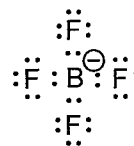
① 以下の化合物 **A**～**C** のルイス構造を例 1 にならってそれぞれ 1 つ記せ。ただし、化合物 **C** についてはオクテット則を満たす構造を記すこと。

A 三フッ化ホウ素 BF_3

B 五塩化リン PCl_5

C 二酸化硫黄 SO_2

例 1)

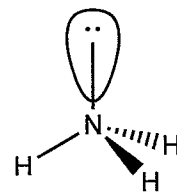


② 原子価殻電子対反発(VSEPR)モデルをもとに、以下の化合物 **D** およびイオン **E** の構造を、それぞれ例 2 にならい、中心原子の孤立電子対を含めて立体構造がわかるように記せ。

D 四フッ化キセノン XeF_4

E 三ヨウ化物イオン I_3^-

例 2)



(2) Ni^{2+} およびその錯体に関する問①～③に答えよ。

① Ni^{2+} 自由イオンの d 電子数およびスピン多重度を答えよ。

② $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ について問(a)および(b)に答えよ。

(a) 電子配置を例 3 にならって答えよ。

例 3) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} : t_{2g}^1$

(b) 配位子場安定化エネルギーを、配位子場分裂パラメーター Δ_o を単位として答えよ。

③ 以下の文章中の空欄 **X**, **Y** にあてはまる数字、および空欄 **ア**～**カ** にあてはまる最も適切な語句を答えよ。なお、語句については以下の語群の中から選んで答えよ。同じ語句を繰り返し用いてもよい。

分光化学系列は、中心金属が受ける **ア** の強さを反映する。分光化学系列における H_2O , Cl^- , CN^- の序列は、**イ** である。 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は、**ウ** 形構造をもち、その不対電子が **X** 個であることから **エ** 性を示す。一方、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は **オ** 形構造をもち、その不対電子が **Y** 個であることから **カ** 性を示す。

語群: $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{CN}^-$, $\text{H}_2\text{O} < \text{CN}^- < \text{Cl}^-$, $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{CN}^-$, $\text{Cl}^- < \text{CN}^- < \text{H}_2\text{O}$, $\text{CN}^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O}$, $\text{CN}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^-$, 強磁, 三方両錐, 四角錐, 磁場, 正四面体, 常磁, 電場, 配位子場, 反磁, 反強磁, 平面四角

[II-05] 熱力学

次の文章を読み、下の設問(1)～(8)に答えよ。

1 mol の理想気体を閉込めた容器が外界と接している。その様子を図 1 に示す。図 1 の容器は、体積変化や熱移動を許したり禁じたりできるものとする。以下では、このような仮想的な容器に閉込められた「1 mol の理想気体」を「系」と呼ぶ。

この系に対し、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、上述の体積変化や熱移動にともなう V 、 P および T 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、比熱比 $\kappa = C_P/C_V$ も一定となる。また、「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。

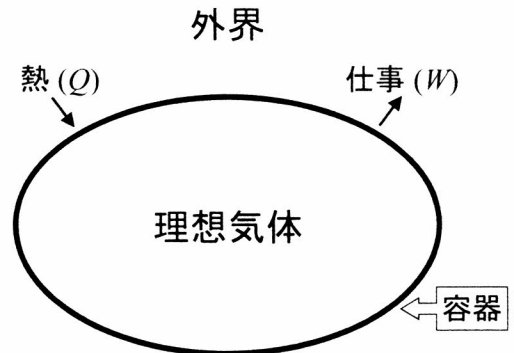


図 1

- (1) V, P, T および R を用い、系の状態方程式を表せ。
- (2) 系の温度を一定値 T に保ったまま、 V を V_1 から V_2 に増加させると、 P は P_1 から P_2 に低下した。この等温膨張過程に対し、設問(1)の状態方程式に基づき、 V_1, V_2, P_1, P_2, T, R 等を用いて、「系が外界に対して行う仕事 W 」と「系が外界から吸収する熱 Q 」を表す式を導出せよ。
- (3) 系の圧力を一定値 P に保ったまま、 T を T_1 から T_2 に上昇させると、 V は V_1 から V_2 に増加した。この等圧(定圧)膨張過程に対し、設問(1)の状態方程式に基づき、 T_1, T_2, R, C_V 等を用いて、「系が外界に対して行う仕事 W 」と「系が外界から吸収する熱 Q 」を表す式を導出せよ。
- (4) 系の体積を一定値 V に保ったまま、 T を T_1 から T_2 に上昇させると、 P は P_1 から P_2 に上昇した。この等積(定積)昇温過程に対し、設問(1)の状態方程式に基づき、 T_1, T_2, C_V 等を用いて、「系が外界から吸収する熱 Q 」を表す式を導出せよ。
- (5) 設問(3)や設問(4)で導出した「系が外界から吸収する熱 Q 」の表式に基づき、 C_V, C_P および R の間の関係を表す式を導出せよ。
- (6) 設問(5)で導出した関係式に基づき、 κ と R のみを用いて、 C_V および C_P を表す式を導出せよ。
- (7) 今、系と外界の間で熱の移動が起こらないものとする。このような環境($Q=0$)で、 V を V_1 から V_2 に増加させると、 P は P_1 から P_2 に低下した。この断熱膨張過程に対し、 κ を用いて、 V_1, V_2, P_1 および P_2 の間の関係を表す式を導出せよ。
- (8) 設問(7)の断熱膨張過程に対し、設問(7)で導出した関係式に基づき、 $V_1, V_2, P_1, P_2, \kappa$ 等を用いて、「系が外界に対して行う仕事 W 」を表す式を導出せよ。

[II-06] 金属物理学

次の文章を読み、下の設問(1)～(7)に答えよ。

面心立方晶 (fcc) の金属単結晶の結晶方位とすべり変形について考える。図は立方晶の 001 標準ステレオ投影図であり、図中の黒丸で示す方位 A は、fcc 金属単結晶を一軸引張試験した際の試験開始時の応力軸を表している。

- (1) ステレオ投影図中の記号ア～ウに対応する結晶方位の指数を答えよ。

- (2) fcc 金属単結晶のすべり変形が $\{111\}$ 面と $\langle 011 \rangle$ 方向の組み合わせのすべり系で生じる場合、すべり系の合計の数を答えよ。ただし、方向の正負は区別しないものとする。

- (3) 方位 A の応力軸で fcc 金属単結晶を一軸引張試験した際に、最初に活動する主すべり系の具体的なすべり面とすべり方向を答えよ。

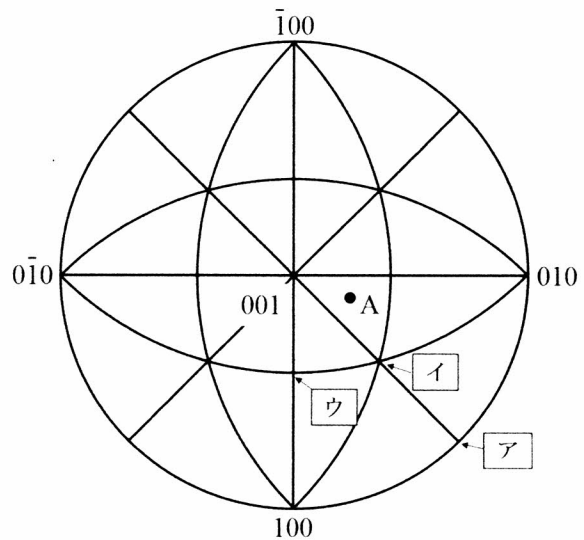


図 001 標準ステレオ投影図

- (4) 設問(3)の主すべり系によるすべり変形が進展すると、一軸引張試験中の応力軸は方位 A から方位 B に近づくような方位変化を示した。方位 B の具体的な指数を答えよ。
- (5) 主すべり系によるすべり変形がさらに進展すると、設問(3)の主すべり系に加えてそれに共役な二次すべり系も同時に活動した。この二次すべり系の具体的なすべり面とすべり方向を答えよ。
- (6) 設問(5)のすべり変形が生じた結果、一軸引張試験の応力軸は最終的に方位 C に一致した。方位 C の具体的な指数を答えよ。
- (7) 設問(6)で応力軸が最終的に方位 C に変化した理由を、主すべり系と二次すべり系の活動による方位変化から具体的な指数を用いて説明せよ。

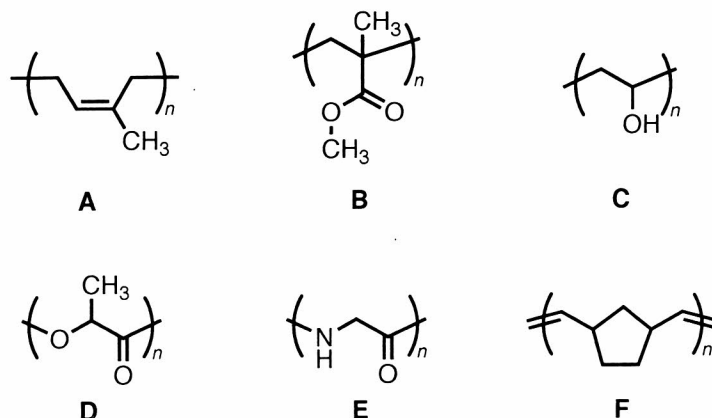
[II-07] 有機高分子化学

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)

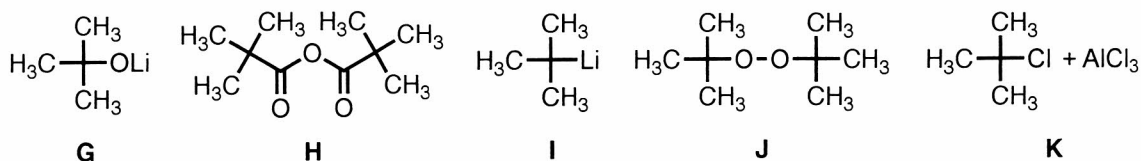
[A]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下に示すポリマーA～Fに関する問①～③に答えよ。



- ① アニオン重合でポリマーAを合成する際、およびラジカル重合でポリマーBを合成する際に、開始剤として最も適切な試薬を、以下に示す化合物G～Kよりそれぞれ1つ選んで答えよ。



- ② ポリマーCは、ビニルアルコールから直接合成できないが、別のモノマーLをラジカル重合して得られるポリマーMをさらに反応させることにより合成される。モノマーLとして適切な化合物を、構造式を用いて1つ記せ。
- ③ ポリマーD～Fは、それぞれ以下のような特徴をもつ開環重合によって得られる。このことに基づき、ポリマーD～Fを合成する際に用いる適切なモノマーの構造式をそれぞれ記せ。

ポリマーD: 六員環化合物の重合

ポリマーE: 脱炭酸を伴った五員環化合物の重合

ポリマーF: オレフィンメタセシス反応による炭素原子数が7の化合物の重合

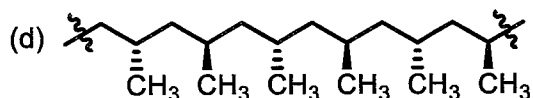
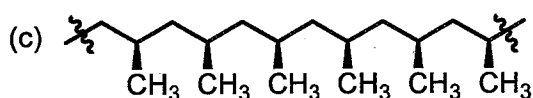
(2) 次の文章について、問①～③に答えよ。

1950年代に Ziegler は、 TiCl_4 と $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ の反応生成物からなる (a) 触媒が、エチレンの重合を常温・常圧で進行させることを見出した。Natta は、 TiCl_3 に $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ を組み合わせた系を用いてプロピレンの重合を行い、結晶性のポリプロピレンを合成することに成功した。その後、Kaminsky らは、(b) 触媒であるメタロセン触媒が、オレフィンの重合に高活性を示すことを見出した。

① (a) および (b) に当てはまる最も適切な語句の組み合わせを、以下の選択肢ア～エの中から1つ選んで答えよ。

- ア (a) 均一系, (b) 不均一系
- イ (a) 不均一系, (b) 均一系
- ウ (a) 酸, (b) 塩基
- エ (a) 塩基, (b) 酸

② 以下に示す結晶性のポリプロピレンの2つの立体規則性構造(c)および(d)について、立体規則性を表す名称をそれぞれ答えよ。



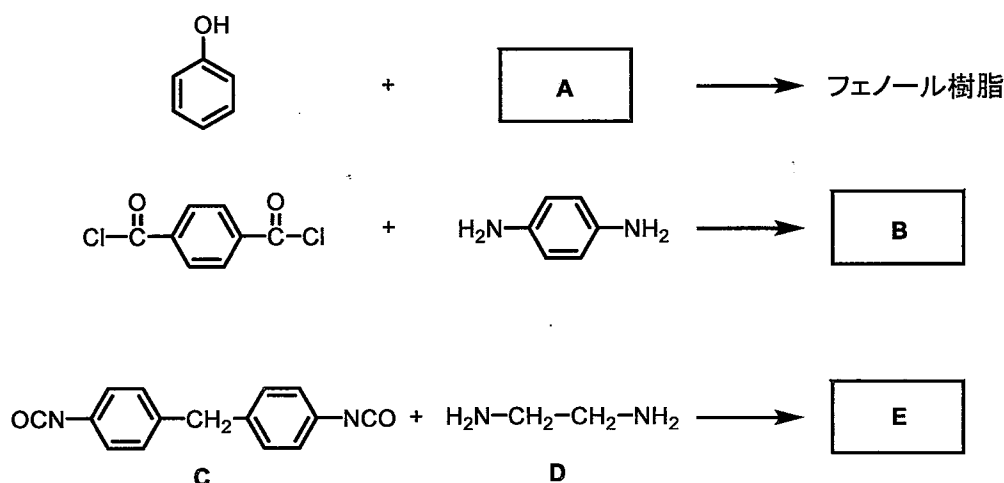
③ ポリオレフィンに関する下記の記述カ～ケのうち、正しいものをすべて選んで答えよ。

- カ エチレンをラジカル重合すると、多くの分岐を有する低密度ポリエチレンが得られる。
- キ Ziegler-Natta 触媒を用いたプロピレンの重合では、連鎖移動反応が全く起こらない。
- ク 一般に、Ziegler-Natta 触媒を用いて合成したポリエチレンは、ラジカル重合で合成したポリエチレンよりも透明度が高い。
- ケ メタロセン触媒を用いたエチレンと 1-オクテンの共重合により、直鎖状低密度ポリエチレンが得られる。

[B]

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次に示す重合反応に関する問①～③に答えよ。



- ① 化合物 **A**、生成するポリマー**B**、およびポリマー**E** の構造式を示せ。ただし、ポリマーの構造式を答える際には繰返し単位のみを示し、末端は無視してよい。
- ② モノマー**C**と**D**の間の重付加において、2つのモノマーを等モルで混合し、反応度が0.95の場合、生成するポリマーの数平均重合度を答えよ。ただし、環化物は生成しないこととする。
- ③ モノマー**C**と**D**の間の重付加において、片方のモノマーを1%過剰に用いた場合、生成するポリマーの到達最高平均重合度を答えよ。ただし、環化物は生成しないこととする。

(2) 以下の重合**F**～**H**について、問①～③に答えよ。

重合 **F**: 水中に分散させた液滴中、60℃、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)存在下での塩化ビニルの重合

重合 **G**: ジクロロメタン中、-40℃、三フッ化ホウ素存在下でのイソブチレン(イソブテン)の重合

重合 **H**: テトラヒドロフラン中、-78℃、ナトリウムナフタレニド存在下での α -メチルスチレンの重合

① 重合**F**～**H**の重合法を以下の**ア**～**エ**からそれぞれ1つずつ選んで答えよ。

ア 配位重合、**イ** ラジカル重合、**ウ** カチオン重合、**エ** アニオン重合

② 重合**F**～**H**のそれぞれの特徴を最も適切に説明している文を、以下の選択肢**カ**～**ケ**から1つずつ答えよ。

カ この重合で用いるモノマーは、天井温度が61℃であり、一定温度以上では高分子量体は得られにくい。

キ この重合では、重合熱の除去が容易であり、種々の大きさの微粒子状ポリマーを得ることができる。

ク この重合では、プロトンが脱離することによる連鎖移動反応が起きやすい。

ケ この重合で得られるポリマーは、融点が110℃の結晶性ポリマーである。

③ 重合**F**をトルエン中で行うと、トルエンが関与する連鎖移動を伴う。この連鎖移動反応の反応式を記せ。

[II-08] 無機材料物性

以下の文章を読んで、設問 (1) ～ (4) に答えよ。

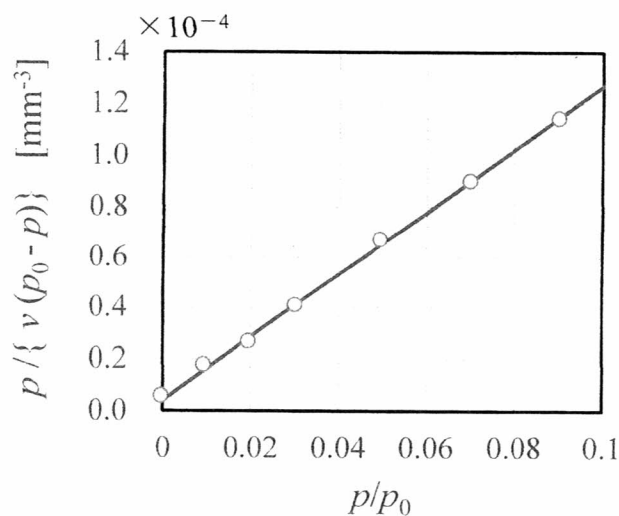
固体表面への気体分子の吸着は、固体の表面積測定などに用いられる有用な現象である。この測定には BET 吸着等温式を用いることが多い。

固体表面に吸着した気体の全体積を標準状態で v 、単分子層で全表面を覆った場合の吸着気体の体積を v_m 、気体の圧力を p 、飽和蒸気圧を p_0 とすると BET 吸着等温式は

$$\frac{v}{v_m} = \frac{Kp}{(p_0 - p)\{1 + (K - 1)p/p_0\}}$$

と書ける。ここで K は定数である。

- (1) 固体サンプル A に対し窒素ガス吸着法により得たデータを p/p_0 と $p/\{v(p_0 - p)\}$ でプロットすると、図のような BET プロットを得た。上式を参考に、このグラフの傾きと切片をそれぞれ v_m と K を用いた表現で表せ。
- (2) 図の切片は $4.0 \times 10^{-6} [\text{mm}^{-3}]$ 、直線の勾配は $1.2 \times 10^{-3} [\text{mm}^{-3}]$ であった。固体サンプル A の表面積を m^2 単位で求めよ。ただし、吸着した窒素の分子断面積を $0.16 [\text{nm}^2]$ 、アボガドロ定数を 6.0×10^{23} とし、窒素は理想気体としてふるまうとする。
- (3) v/v_m の大小を吸着に関わる分子・原子間の相互作用を用いて説明せよ。
- (4) v の大小を固体および気体の性状・性質を用いて説明せよ。



図