

筆答専門試験科目
材料系・第Ⅰブロック

2022 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-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

設問(1)～(3)に答えよ。解答には導出過程も示せ。

- (1) 次の微分方程式 $x \frac{dy}{dx} = (x-1)y$ の一般解を求めよ。ただし、 y は実変数 $x(>0)$ の関数である。また、 $x=1$, $y=1$ の境界条件を満たす解を求めよ。

- (2) 次の重積分 $I = \iint \sqrt{9a^2 - x^2 - \frac{y^2}{4}} dx dy$ を求めよ。ただし、積分範囲は

$$x^2 + \frac{y^2}{4} \leq a^2 \text{ であり, } x, y \text{ は実数, } a \text{ は正の実数である。}$$

- (3) 定数 a と b を含む次の正則行列

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

について、以下を求めよ。

- ① 行列式 $|AB|$ の値
- ② 行列 A が -1 と 4 の固有値をもち、行列 B と可換な場合の定数 a と b の値
- ③ 行列 B が $\begin{pmatrix} 2 \\ 4 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} 2 \\ -1 \end{pmatrix}$ の固有ベクトルをもつ場合の B^n (n は正の整数)

[I-2] 力学

以下の文章を読み、設問(1)～(2)に答えよ。解答には導出過程も示せ。

図のように、半径 a の均質な円柱が、半径 R の半円状の曲面をもつ台座の上を運動する。図において円柱と台座は、それぞれ紙面垂直方向に同質同形である。円柱は、角度 $\theta = \theta_0$ の位置で静止した状態から運動を開始した。 θ は円柱が最下点の位置で $\theta = 0$ として反時計回りを正とし、 $0 < \theta_0 < \pi/2$ とする。円柱の質量を m 、 $R > a$ 、重力加速度の大きさは g とし、台座は動かないものとする。摩擦によるエネルギー損失は考慮しない。

(1) 円柱が自転することなく、台座に沿って $\theta = \theta_0$ から滑り落ちた場合を考える。最下点における円柱の慣性中心の速度 v の大きさを、 g 、 a 、 R 、 θ_0 を用いて表せ。

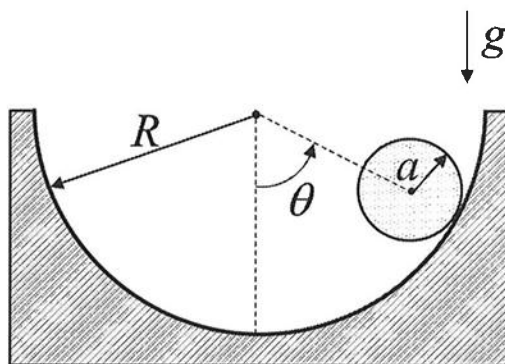
(2) 円柱が滑ることなく自転しながら、台座に沿って $\theta = \theta_0$ から転がり落ちた場合を考える。ここで θ の時間微分を $\dot{\theta}$ とする。

① この円柱について、自転の中心軸まわりの慣性モーメント I を、 m 、 a を用いて表せ。

② 角度 θ における、円柱の自転の角速度 Ω を、 a 、 R 、 $\dot{\theta}$ を用いて表せ。 Ω は反時計回りの回転を正とする。

③ 角度 θ における、円柱の慣性中心の運動エネルギー T_1 と、円柱の自転の運動エネルギー T_2 を、 m 、 a 、 R 、 $\dot{\theta}$ を用いて表せ。

④ この円柱の運動について、ラグランジアン L を、 m 、 g 、 a 、 R 、 θ 、 $\dot{\theta}$ を用いて表せ。



図

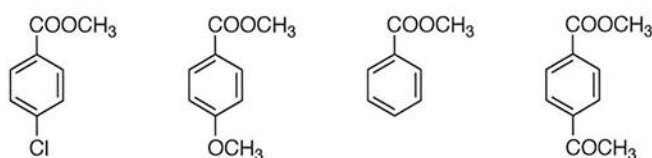
[I-3] 有機化学 1

以下の設問(1)～(4)に答えよ。

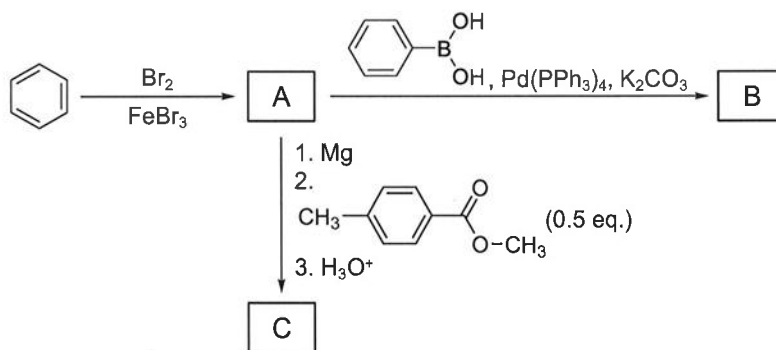
(1) シクロペンタノンに以下の試薬 a)～f)と反応させて得られる主生成物の化学構造式を示せ。

- a) H_2NNH_2 , KOH
- b) HCN
- c) NaBH_4 , ついで H_3O^+
- d) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - \text{CH}_2$
- e) Br_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
- f) LDA [LDA : $\text{LiN}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$] (1 eq.), ついで CH_3I

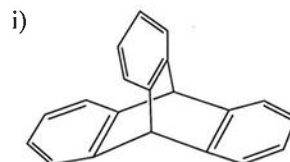
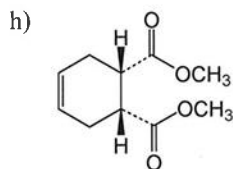
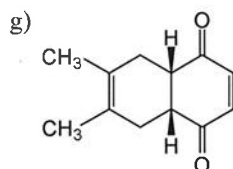
(2) メタノール-水混合溶媒中、水酸化カリウムを用いて下に示す 4 つの安息香酸メチルおよびその置換体を加水分解した。加水分解の速い順に並べ、その理由を 2 行以内で述べよ。



(3) 次の反応において、化合物 A～C に当てはまる主生成物の化学構造式を示せ。



(4) Diels-Alder 反応を用いて、以下に示す化合物 g)～i)を合成するために必要な出発物のジエンとジエノフィルの化学構造式を示せ。必要な場合は立体化学も明示せよ。



[I-4] 物理化学

次の文章を読み、下の問(1)～(6)に答えよ。

エチレン CH_2CH_2 の π 電子系の分子軌道 ψ を炭素原子の $2p_z$ 軌道の線形結合で近似すると、(i)式により表すことができる。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (\text{i})$$

ここで、 c_1, c_2 は実数の係数であり、 ϕ_1, ϕ_2 は炭素原子の分子に垂直な規格化された実関数の $2p_z$ 軌道である。 c, ϕ の添え字は二つの炭素原子を識別する数字である。このエチレンに対するヒュッケル行列 H は、(ii)式により表すことができる。

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{ii})$$

ここで、 $\alpha (< 0), \beta (< 0)$ はそれぞれクーロン積分と共鳴積分である。

- (1) α, β および分子軌道エネルギー ε を用いて、エチレンの永年方程式を書け。
- (2) (1)の方程式を解き、結合性および反結合性 π 軌道のエネルギー $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ をそれぞれ求めよ。
- (3) 規格化された結合性 π 軌道 ψ_1 と反結合性 π 軌道 ψ_2 をそれぞれ ϕ_1, ϕ_2 を使って表せ。
- (4) 基底状態、および最高被占軌道(HOMO)から最低空軌道(LUMO)へ一電子励起した状態について全 π 電子エネルギー E をそれぞれ求めよ。
- (5) エチレンと同様に1,3-ブタジエン $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ について π 電子系の分子軌道 ψ は、(iii)式により表すことができる。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (\text{iii})$$

c, ϕ の添え字は1,3-ブタジエンの炭素原子に対し、端から順に1～4の番号を振ったものである。 α, β および ε を用いて1,3-ブタジエンの永年方程式を書け。

- (6) 下表はヒュッケル近似によって求められた1,3-ブタジエンの π 分子軌道 ψ_i のエネルギー ε_i の値である。基底状態の全 π 電子エネルギー E を求めよ。また、その値をエチレンの値と比較し、各炭素間の結合とエネルギーの関係について議論せよ。

表. 1,3-ブタジエンの π 分子軌道 ψ_i のエネルギー ε_i

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4
ε_i	$\alpha + 1.618\beta$	$\alpha + 0.618\beta$	$\alpha - 0.618\beta$	$\alpha - 1.618\beta$

[I-5] 材料力学

次の文章を読み、下の問 (1)~(4) に答えよ。

図1(a) は半径 r 、肉厚 t の両端を閉じた円筒である。円筒の長さは十分に長く、 t は r に対して十分に小さい薄肉円筒とする。図1(a) のように座標系をとり、この円筒に内圧 P_{in} が作用するとき、円筒の円周表面に生じる軸方向応力 σ_z^I と円周方向応力 σ_θ^I を考える。ここで、図1(b) の灰色の領域は、 z 軸に垂直な断面において、微小角度 $d\theta$ で表される円筒の微小要素を示している。なお、円筒の両端部における応力集中は無視でき、 $d\theta$ が十分に小さい場合、 $\sin(d\theta) = d\theta$ と近似してよい。

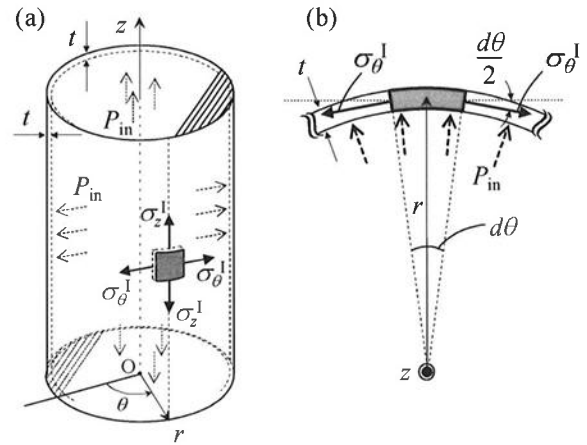


図 1

- (1) 図1(a) を参考に、軸方向応力 σ_z^I と内圧 P_{in} の z 軸方向に沿った力の釣り合い(平衡条件)の式から、 σ_z^I を r, t, P_{in}, θ 等を用いて表せ。
- (2) 図1(b) を参考に、微小要素における円周方向応力 σ_θ^I と内圧 P_{in} の r 軸方向に沿った力の釣り合い(平衡条件)の式から、 σ_θ^I を r, t, P_{in}, θ 等を用いて表せ。
- (3) 異方性の無視できる材料を用いて、半径 $r = 60 \text{ mm}$ の円筒圧力容器に内圧 $P_{in} = 4.0 \text{ atm}$ になるようにガスを封入する場合を考える。下の問①~③に有効数字 2 桁で答えよ。
 - ① 円筒圧力容器の肉厚が 0.10 mm のとき、軸方向応力 σ_z^I は何 MPa になるか答えよ。
 - ② 円筒圧力容器の肉厚が 0.10 mm のとき、円周方向応力 σ_θ^I は何 MPa になるか答えよ。
 - ③ 内圧によって円筒表面に生じる最大主軸応力 σ_p は、用いる材料の最大引張強度 σ_{UTS} 以下にする必要がある。 $\sigma_{UTS} = 400 \text{ MPa}$ の場合、容器の肉厚は何 mm 以上必要か答えよ。
- (4) 図2(a) のような半径 r 、肉厚 t の薄肉球殻 ($t \ll r$) に内圧 P_{in} が作用するとき、球表面に生じる円周方向応力 σ_θ^{II} を考える。ここで、図2(b) は図2(a) に示す灰色の領域を拡大したものであり、微小角度 $d\theta$ で表される球殻の微小要素を示している。下の問①および②に答えよ。
 - ① 図2(b) を参考に、円周方向応力 σ_θ^{II} を r, t, P_{in}, θ 等を用いて表せ。
 - ② 内圧 P_{in} と半径 r 、さらに用いる材料が問(3)と同じ場合、圧力容器の形状を円筒から球殻にすると、 $\sigma_p \leq \sigma_{UTS}$ の条件下で圧力容器の肉厚を薄くできる。この理由について、 σ_θ^{II} と σ_z^I もしくは σ_θ^I を比較して、2 行程度で説明せよ。

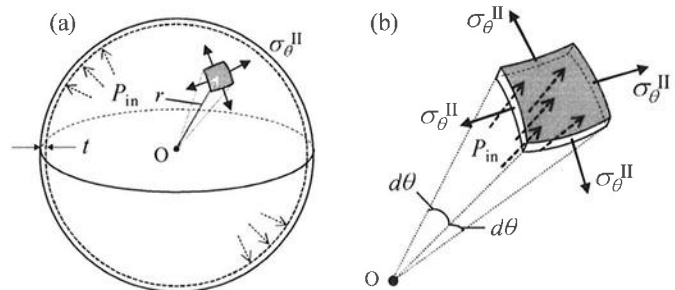


図 2

[I-6] 金属組織学

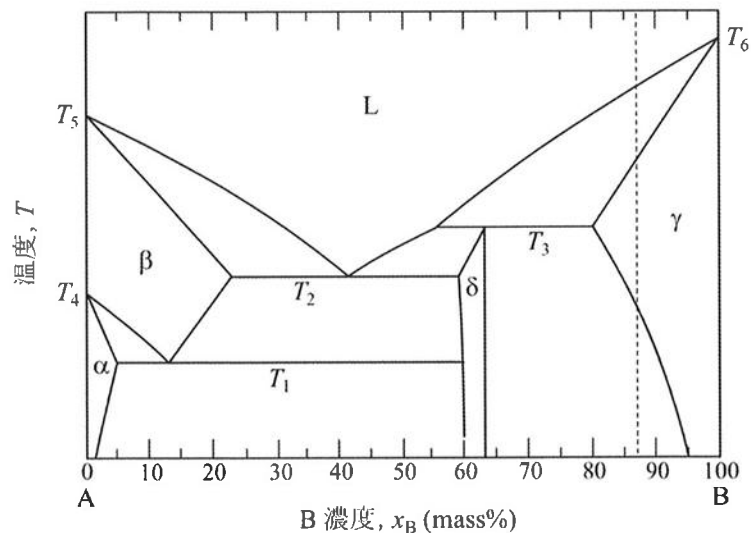
次の文章を読み、下の問(1)～(5)に答えよ。

図は定圧力下における元素 A と元素 B から成る A-B 二元系の平衡状態図であり、縦軸は温度 T 、横軸は B 濃度 x_B (mass%) である。図中の L は液相、 α , β , γ および δ は固相を表している。

- (1) γ 相中の A の最大固溶濃度 (mass%) を図から読み取り数字で答えよ。

- (2) 図中に含まれる同素変態が起こる温度を $T_1 \sim T_6$ の中から選んで答えよ。

- (3) ① 定圧力下におけるギブズの相律の式を示せ。なお、系の自由度は F 、成分の数は C 、相の数は P とせよ。



図

- (2) $L + \gamma$ のような二相共存領域では、温度が決まれば各相の平衡組成が決まる。ギブズの相律の式から、二相共存領域における系の自由度を求めよ。
- (3) ③ 単相領域における系の自由度を求め、その意味するところを「温度」と「組成」という語を用いて、2 行程度で説明せよ。
- (4) T_1 および T_3 に存在する不変系反応における、それぞれの自由度、名称および反応式を答えよ。
- (4) $x_B = 10$ mass% である合金を、 T_1 直下で十分保持した場合に出現するすべての平衡相を、 α , β , γ , δ の中から選べ。また、出現する相の質量比を図から読み取り数字で答えよ。
- (5) 下の文章中の空欄ア～エに、最も適切な記号または数字を、図から読み取り答えよ。

$x_B = 87$ mass% である合金を、液相から準静的に冷却する。液相線と交差すると、その温度直下で x_B が約 ア mass% の イ 相が晶出する。冷却が進行して固相線と交差すると イ 相の単相が得られる。さらに冷却して溶解度線と交差すると、その温度直下において、 x_B が約 ウ mass% の エ 相が析出し始め、温度の低下に伴い エ 相の質量比は増加する。

[I-7] 有機高分子物性

以下の問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 高分子鎖に関する以下の①～⑤について、用語の違いを踏まえて、それぞれの意味を番号毎に4行以内で説明せよ。必要であれば図や式を用いてもよい(ただし、字数には含めない)。

- ① コンフィギュレーション, コンホメーション
- ② アタクチック, イソタクチック, シンジオタクチック
- ③ 自由連結鎖, 自由回転鎖, 束縛回転鎖
- ④ ランダムウォーク(酔歩), ランダムコイル
- ⑤ エネルギー弾性, エントロピー弾性

- (2) 以下に示す文章中の①～⑩にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。

高分子の結晶化は、まず ① が形成され、それが成長することによって起こる。例えば、結晶性高分子であるポリエチレンを ② 以上の高温で熔融させ、ゆっくりと室温まで冷却すると、直交ニコル下における ③ 観察により、中心から放射状に広がった形をした ④ と呼ばれる結晶が観察され、その内部には ⑤ と呼ばれる暗い十字模様が見られる。そして、⑥ を ③ に挿入して鮮やかな色の変化が現れるようにすると、多くの場合第1・第3象限が同色、第2・第4象限が同色となり、第1と第2象限では異なる色となる。これは、同色の領域において高分子鎖の ⑦ 方向に基づく ⑧ 楕円体の方向が同じであり、異なる色どうしの領域では異なるためである。④の中では、幾重にも重なった ⑨ と呼ばれる薄板状の結晶が中心から伸びて成長している。⑨では、長い高分子鎖が伸びたままではなく ⑩ 結晶となっている。

[I-8] 無機材料化学

下の問(1)～(5)に答えよ。ただし、 a, b, c は結晶軸の長さであり、 α, β, γ はそれぞれ b - c , c - a , a - b の軸間の角度である。

(1) 次の表中の①～⑦に適切な数字や語句を示せ。

表 1

晶系	結晶軸の長さと軸角	含まれる対称要素
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 本の ④ 回軸
正方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 本の 4 回軸または回反軸
①	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 本の ⑤ 回軸が互いに直交
②	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	1 本の 2 回軸または回反軸
③	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	1 本の 1 回軸または回反軸
三方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 本の ⑥ 回軸または回反軸
六方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	1 本の ⑦ 回軸または回反軸

(2) 基本逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*$ と $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ の関係を示せ。

(3) 六方晶系において、逆格子単位胞の体積 V^* と a, c の関係を導出過程と共に示せ。
ただし、 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1$ とする。

(4) 六方晶系において、面間隔 d_{hkl} と a, c, h, k, l の関係を導出過程と共に示せ。
ただし、 $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1$ とする。

(5) 単一の元素から構成される面心立方格子について、構造因子 F_{hkl} と原子散乱因子 f 、および h, k, l の関係を導出過程と共に示せ。また、この構造に関する消滅則について説明せよ。

筆答専門試験科目
材料系・第Ⅱブロック

2022 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。

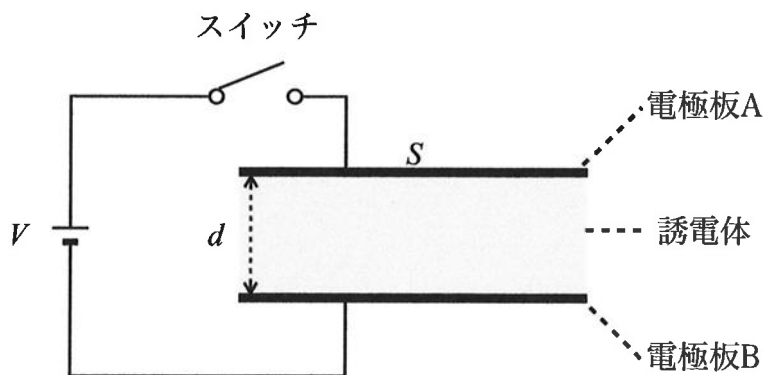
番号	分野	番号	分野	番号	分野
II-1	電磁気学	II-2	量子力学	II-3	有機化学 2
II-4	無機化学	II-5	熱力学	II-6	金属物理学
II-7	有機高分子化学	II-8	無機材料物性	—	—

[II-1] 電磁気学

以下の文章を読み、設問(1)～(3)に答えよ。解答には導出過程も示せ。

間隔 d で平行に配置した、面積 S の電極板 A, B で構成される平行平板コンデンサを真空中に固定する。図に示すように、その中に誘電率 ε の誘電体をすきま無く挿入し、起電力 V の電池をスイッチを介して接続した。ここで、真空の誘電率は ε_0 とする。なお、外力や電圧を加えてもこの電極板と誘電体の形状は変化せず、電極板間の距離も変わらない。この回路の電気抵抗は無視して良い。

- (1) スイッチを閉じコンデンサを充電した。このコンデンサの静電容量 C 、電極板 A に蓄えられた電荷 Q 、およびコンデンサに蓄えられた静電エネルギー U を求めよ。
- (2) スイッチを閉じたまま外力を与えて、このコンデンサから誘電体を準静的に完全に取り出した。電極板 A に蓄えられている電荷 Q' 、外力がした仕事 W を求めよ。ここでは電極板と誘電体の間に摩擦力は働かないこととする。
- (3) 誘電体を取り出したのちスイッチを開き、再び誘電体を準静的にコンデンサ内の元の場所に戻した。電極板 B を基準とした電極板 A の電位 V' を求めよ。



図

[II-2] 量子力学

以下の文章を読み、設問(1)～(4)に答えよ。

ただし、Planck 定数を 2π で割ったものを $\hbar$ とする。解答には導出過程も示せ。

一次元井戸型ポテンシャル $V(x)$ に閉じ込められ、一次元で運動している 1 個の粒子を考える。ここで、 x は位置を表し、粒子の質量を m 、井戸の幅を a とする。 m と a は正で有限の値をとる。ポテンシャルは $x < 0$ の範囲で $V(x) = \infty$ 、 $0 \leq x \leq a$ の範囲で $V(x) = 0$ 、 $a < x$ の範囲で $V(x) = \infty$ とする。また、粒子のエネルギーを E とする。

- (1) 波動関数を $\varphi(x)$ としたとき、 $0 \leq x \leq a$ の範囲における時間に依存しない Schrödinger 方程式を書け。
- (2) エネルギー固有値がとびとびの値を持つことを示せ。
- (3) 最低エネルギー状態のエネルギー固有値を E_1 、次に高いエネルギー状態のエネルギー固有値を E_2 とすると、エネルギー差 $E_2 - E_1$ を m 、 a 、 $\hbar$ を用いて表せ。
- (4) 最低エネルギー状態において、運動量演算子 $\hat{p}$ についての期待値と分散を求めよ。

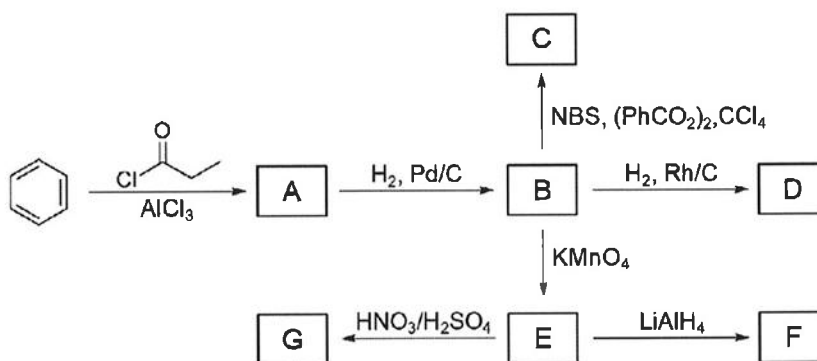
[II-3] 有機化学 2

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

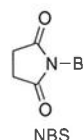
- (1) 1-メチルシクロヘキセンを以下の試薬 a)～f)と反応させて得られる主生成物の化学構造式を示せ。
必要な場合は立体化学も明示せよ。

- a) HBr
- b) $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$, ついで NaBH_4
- d) BH_3 , ついで $\text{H}_2\text{O}_2, ^-\text{OH}$
- e) *m*-クロロ過安息香酸
- f) OsO_4 , ついで $\text{NaHSO}_3, \text{H}_2\text{O}$

- (2) 次の反応に関する以下の問 g)～i)に答えよ。



注: NBS の化学構造式は右のとおりである。



- g) 化合物 A～G に当てはまる主生成物の化学構造式を示せ。
- h) 化合物 E から化合物 G を得る反応で, 化合物 G が主生成物となる理由を 3 行以内で答えよ。
- i) 化合物 B はベンゼンから 1-クロロプロパンを用いて直接合成することもできるが, 一般に収率が低い。それは何故か, その理由について, 3 行以内で答えよ。

[II-4] 無機化学

下の問(1)～(3)に答えよ。

(1) 図 1 に示す $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の錯体について、次の①と②に答えよ。

- ① Cu の酸化数と d 電子数を求めよ。
- ② この錯体は 4 つのエクアトリアル位の Cu-O 結合距離が約 2.0 Å であるのに対し、2 つのアピカル位の Cu-O 結合距離が約 2.4 Å である。正八面体型錯体と比較して d 軌道の分裂と d 電子配置を図示し、結合距離が異なる理由を説明せよ。

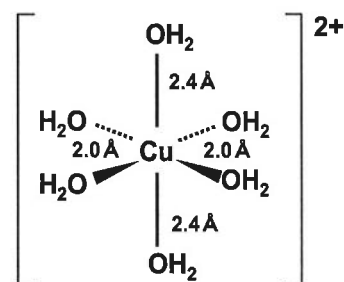


図 1. 錯体の構造.

(2) 図 1 を参考に、次の錯体①～⑤の立体構造を図示せよ。また、それぞれの錯体について金属原子の価電子数を計算過程と共に示し、18 電子則を満足するかを答えよ。

- ① $\text{Ni}(\text{CO})_4$
- ② $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- ③ $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (Cp = シクロペンタジエニル)
- ④ $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (PPh_3 = トリフェニルホスフィン)
- ⑤ $\text{Fe}(\text{CO})_5$

(3) 図 2 に示す Rh 触媒を用いたメタノールのカルボニル化反応による酢酸合成プロセスの触媒サイクルについて、次の①と②に答えよ。

① 図 2 中のステップ(A)～(D)に対応する適切な語句を以下の(ア)～(ク)の選択肢の中から選べ。

(ア) 酸化的付加, (イ) 還元的脱離,
 (ウ) 転位挿入, (エ) β ヒドリド脱離,
 (オ) 配位, (カ) トランスメタル化,
 (キ) 求核置換, (ク) 求電子付加

② 図 2 中のステップ(A)～(D)の中で、Rh の酸化数が形式的に変化する全てのステップを(A)～(D)の中から選び、その時の価数変化について説明せよ。

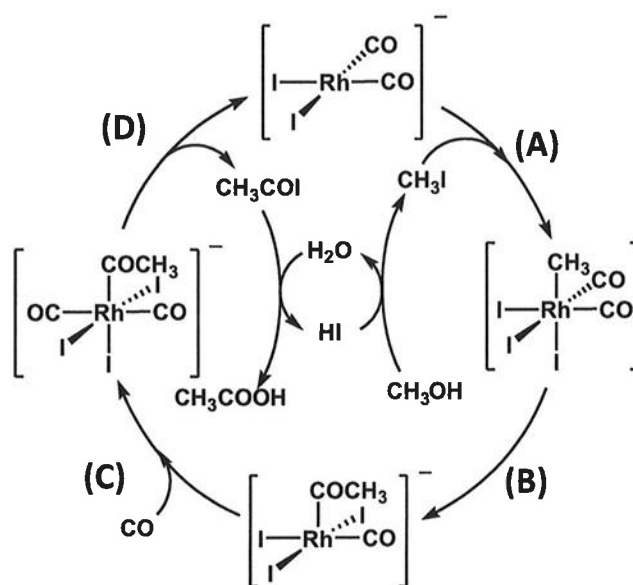


図 2. 触媒反応サイクル.

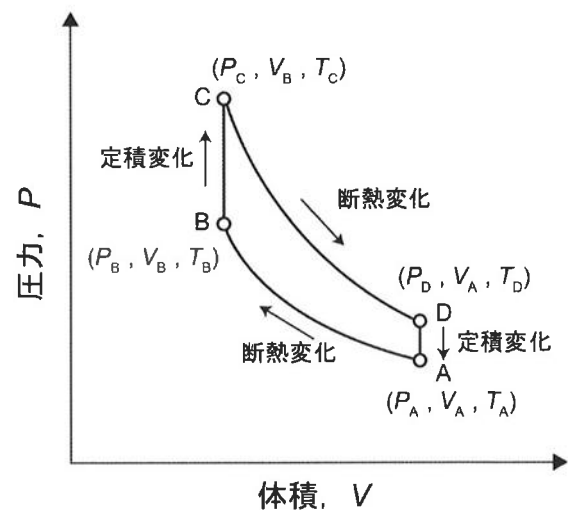
[II-5] 熱力学

次の文章を読み、下の問 (1)～(6) に答えよ。なお、計算結果はすべて有効数字 3 桁で求めよ。必要であれば、 $\sqrt[3]{10} = 2.15$, $\ln(8/3) = 0.981$ としてよい。

1 mol の理想気体を作動物質とする熱機関を考える。図は、この熱機関における気体の圧力 P と体積 V の関係を示したものである。図中の A, B, C, D は気体の状態を表し、それぞれの状態における P , V および絶対温度 T が同図中に示されている。なお、気体定数 $R = 8.30 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$, 気体の定積モル比熱 $C_V = 24.9 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ とする。

状態 A では、 $P_A = 0.1 [\text{MPa}]$, $T_A = 300 [\text{K}]$ であった。状態 A から状態 B では、 $V_B = 0.1 V_A$ となるように断熱変化させた。状態 B から状態 C では、気体に熱量 Q_{in} を吸収させ、定積変化させた。状態 C から状態 D では、断熱変化させると $T_D = 800 [\text{K}]$ となった。状態 D から状態 A では、定積変化させることによって、完全に元の状態 A に戻した。

なお、図中の状態変化はすべて可逆的に行われ、断熱変化においては、 TV^{R/C_V} は一定であるとする。



図

- (1) 状態 B における温度 $T_B [\text{K}]$ を求めよ。
- (2) 状態 A から状態 B への変化において、気体になされた仕事 $\Delta W_{AB} [\text{kJ}]$ を求めよ。
- (3) 状態 B から状態 C への変化において、気体が吸収した熱量 $Q_{\text{in}} [\text{kJ}]$ を求めよ。
- (4) 状態 C から状態 D への変化において、気体の内部エネルギー変化 $\Delta U_{CD} [\text{kJ}]$ を求めよ。
- (5) この熱機関の熱効率 $\eta (\%)$ を求めよ。
- (6) 図に示す 1 サイクルの状態変化における気体のエントロピー S の変化を、 $T-S$ 平面上に模式的に図示せよ。

[II-6] 金属物理学

次の文章を読み、以下の問 (1)~(3) に答えよ。

面心立方構造 (fcc) の純金属単結晶において、室温で一軸引張試験を行った際のすべり変形について考える。ただし、fcc 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。

- (1) 引張応力 σ のもとで、あるすべり系に働く分解せん断応力 τ は $\tau = \sigma S_F$ と表される。ここで S_F はシュミット因子である。図 1 に示すように、引張軸方向を T 、すべり方向を G 、すべり面法線方向を N とし、それぞれの結晶方位の指数を図中に示す。

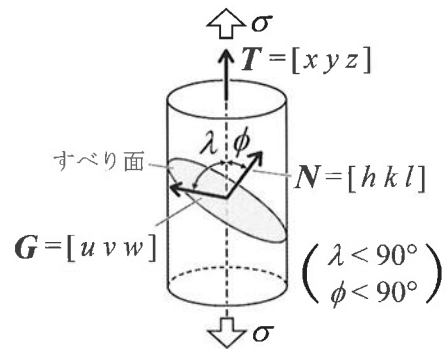


図 1

- ① T と G のなす角度を λ 、 T と N のなす角度を ϕ とするとき、 S_F を λ と ϕ の関数として表せ。
- ② S_F を図 1 に示す T 、 G 、 N の結晶方位の指数のみを用いて表せ。

- (2) 図 2 は試験開始時の T を $[215]$ としたときの分解せん断応力-せん断ひずみ曲線 (S-S 曲線) であり、図 3 は立方晶の 001 ステレオ投影図である。

- ① 図 3 を参考にして、主すべり系のすべり面とすべり方向を答えよ。
- ② すべり変形が開始したときの主すべり系の S_F を計算し、有効数字 3 桁で答えよ。必要があれば $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ とせよ。

- (3) 問 (2) の主すべり系によるすべり変形が進むと、主すべり系に加えてそれと共役な二次すべり系も同時に活動した。

- ① 図 3 を参考にして、二次すべり系のすべり面とすべり方向を答えよ。
- ② 図 2 の S-S 曲線において、二次すべり系の活動が開始した点として最も適切なものを図中の A~E の中から選んで答えよ。また、その理由を 2 行程度で述べよ。

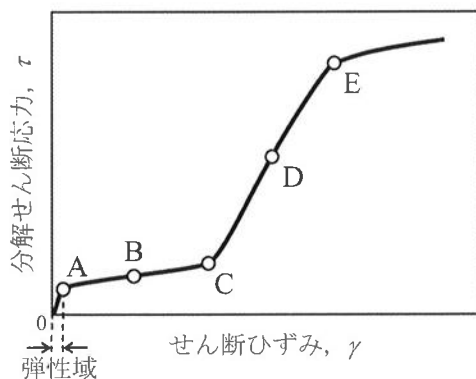


図 2

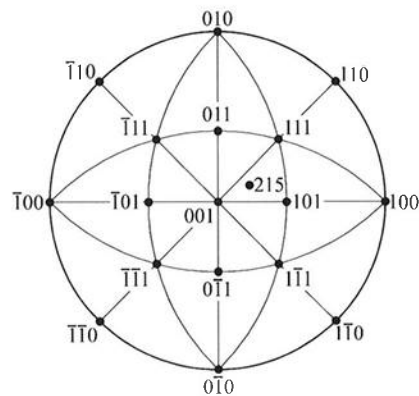


図 3

[II-7] 有機高分子化学

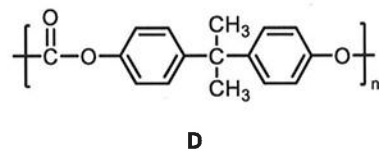
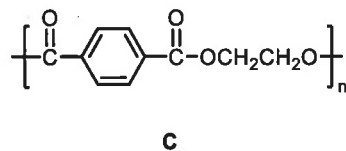
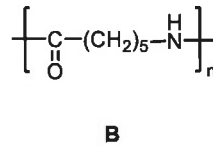
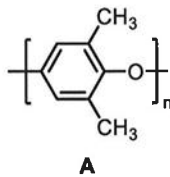
以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) スチレンのラジカル重合について以下の問に答えよ。

- 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)と過酸化ベンゾイル(BPO)では開始剤効率が異なる。それぞれの熱分解反応を化学反応式で示し、開始剤効率の違いについて4行以内で説明せよ。
- BPOを開始剤として用いた場合の重合の素反応(開始反応, 成長反応, 停止反応)を化学反応式で示せ。
- ポリスチレンにおいて、立体規則性の異なる3連子の名称(3種類)とそれらの立体配置を示せ。

(2) リビングアニオン重合において、分子量分布の狭い重合物が得られる理由を2行以内で説明せよ。

(3) 以下に示す高分子A～Dを与えるモノマーの化学構造式を示せ。



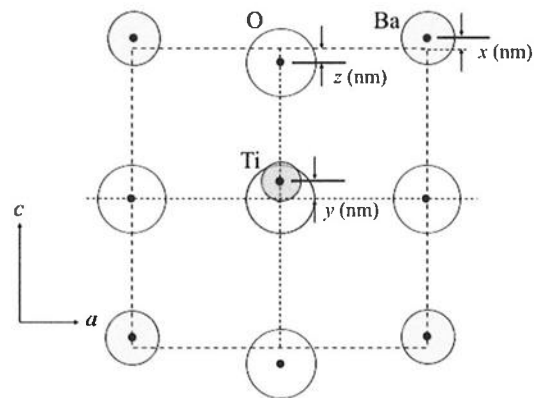
[II-8] 無機材料物性

強誘電体であるチタン酸バリウムに関する下の問(1)~(5)に答えよ。

- (1) 次の文章の空欄①~⑥にあてはまる適切な語句を記せ。

チタン酸バリウムは代表的なペロブスカイト型酸化物であり、単位格子中の Ba, Ti, O 原子の個数はそれぞれ ①, ②, ③ である。チタン酸バリウムは強誘電性を発現する典型的な物質であり、ある温度以下で強誘電相となり、その温度以上では常誘電相となる。強誘電体-常誘電体間の相転移温度を ④ と呼ぶ。この温度以上ではチタン酸バリウムの結晶系は ⑤ で常誘電相となり、常誘電相の誘電率は ⑥ 則を満足する。

- (2) 右図に示すように、正方晶チタン酸バリウム単位格子中の Ba 原子と Ti 原子が c 軸上方向にそれぞれ $x(\text{nm})$ と $y(\text{nm})$ 変位し、 c 軸方向の O-Ti-O 鎖内の O 原子が c 軸下方向に $z(\text{nm})$ 変位している場合、単位格子の分極モーメントを形式電荷を用いて導出過程と共に示せ。ただし、電荷素量は $e(\text{C})$ とする。



図

- (3) (2)におけるチタン酸バリウム単位格子の自発分極の大きさを導出過程と共に示せ。ただし、チタン酸バリウム単位格子の a 軸および c 軸の格子定数はそれぞれ $a(\text{nm})$ および $c(\text{nm})$ とする。

- (4) チタン酸バリウムにおいて、正方晶系以外の強誘電相となる結晶系をすべて示せ。また、その結晶系での自発分極の方位をそれぞれ示せ。

- (5) 一般的な強誘電体結晶における電場 E と誘電分極 P の関係を図で示し、電場 E と誘電分極 P の関係について、図に示した内容を以下の語句をすべて用いて説明せよ。ただし、 $E = 0$, $P = 0$ である状態を起点とせよ。

ヒステリシス, 自発分極, 残留分極, 抗電場