

# 筆答専門試験科目（午前） 材料系（共通問題）

29 大修

時間 9:30～11:30

「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。

この問題冊子は、数学(P.2～3)、物理(P.4～6)、化学(P.7～11)、物理化学(P.12～17)から構成されている。

## 注意事項

1. 数学, 物理, 化学, 物理化学の 4 分野から 2 分野を選択し解答せよ. 3 分野以上を解答してはならない.
2. 各分野は以下のように 2 つの問題から構成されている. 選択した分野の 2 つの問題両方を解答せよ.

数学:[数学1], [数学2]

物理:[物理1], [物理2]

化学:[化学1], [化学2]

物理化学:[物理化学1], [物理化学2]

3. 解答は問題ごとに別々の解答用紙に記入せよ.
4. 各解答用紙には, 1 枚ごとに必ず分野名, 問題番号, および受験番号を記入せよ.
5. 解答用紙は最初の 2 行を空け, 3 行目から記入すること. 解答が解答用紙の裏面におよぶ場合はその旨記して使用すること. ただし, 裏面の上部より 4 分の 1 は使用してはならない.
6. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には, 解答用紙に空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに記入せよ.
7. 各解答用紙は, 解答を記入していないものも含めてすべて提出せよ.

# 数学

○ [数学1] と [数学2] の両方を解答せよ.

## [数学1]

以下の問に答えよ。ただし、解答は導出過程も示せ。

- (1) 実変数  $x$  と  $y$  が  $x^2 + 4y^2 = 4$  を満たすとき、 $xy$  の最大値を求めよ。  
(2) 次の定積分の値を求めよ。

$$\int_0^1 x^2 e^x dx$$

- (3) 次の累次積分について積分の順序を変更し、その値を求めよ。

$$\int_1^2 \left( \int_{1/x}^2 ye^{xy} dy \right) dx$$

- (4) 次の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。

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

## [数学2]

以下の問に答えよ。ただし、解答は導出過程も示せ。

- (1) 変数  $x$  を含む次の行列式  $|A|$  を  $(x - a)$  で割ったときの剰余が  $k$  であるとき、 $k$  と定数  $a$  の関係を式で表せ。

$$|A| = \begin{vmatrix} x+a & 1 & 0 & a \\ 1 & -2x & 1 & 1 \\ x & 1 & 1 & 0 \\ a & 1 & 1 & x-1 \end{vmatrix}$$

- (2) 2行2列の行列

$$B = \begin{pmatrix} 7 & 5 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 5 \end{pmatrix}$$

について、以下を求めよ。

- ① 積の逆行列  $(BC)^{-1}$   
② 積の逆行列  $(CB)^{-1}$   
③ 逆行列の積  $C^{-1}B^{-1}$

- (3) 3行3列の行列

$$D = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

について、以下の問に答えよ。

- ① 行列  $D$  の固有値を全て求めよ。  
② 行列  $D$  の各々の固有値に対応する固有ベクトルを求めよ。  
③  ${}^tPDP$  が対角行列になる直交行列  $P$  を求めよ。ただし、 ${}^tP$  は  $P$  の転置行列である。

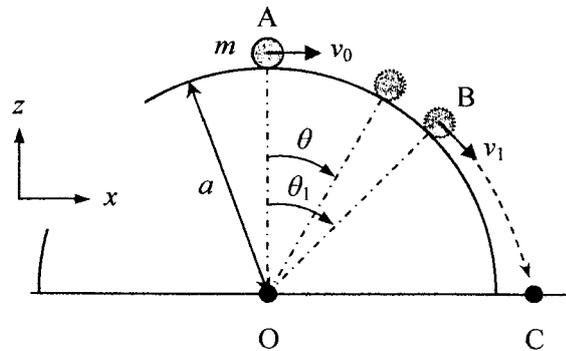
## 物理

○ [物理1] と [物理2] の両方を解答せよ.

## [物理1]

図に示すように、水平面上の点  $O$  を中心として半径  $a$  の半球を置き、そのなめらかな球面上での質量  $m$  の質点の運動を考える。半球の頂点  $A$  に質点を置き、図の水平方向 ( $x$  軸の正の方向) に大きさ  $v_0$  の初速度を与えたところ、質点は  $xz$  平面内で球面上を動きはじめ、やがて点  $B$  で球面から離れ、水平面上の点  $C$  に落下した。球面上での質点の位置を  $OA$  からの傾き角  $\theta$  で表し、重力加速度の大きさを  $g$  として、以下の問に答えよ。球面上での摩擦と、 $A$  から  $C$  に至るまでの空気抵抗は無視してよい。また、 $z$  軸の正の方向は鉛直上向きとする。

- (1) 区間  $AB$  における、傾き角  $\theta$  での角速度の大きさを求めよ。
- (2) 点  $B$  での傾き角  $\theta_1$  を求めよ。
- (3) 点  $B$  での、球の接線方向の速度の大きさ  $v_1$  を求めよ。
- (4)  $OC$  間の距離を求めよ。  $v_1$ ,  $\theta_1$  を用いてよい。

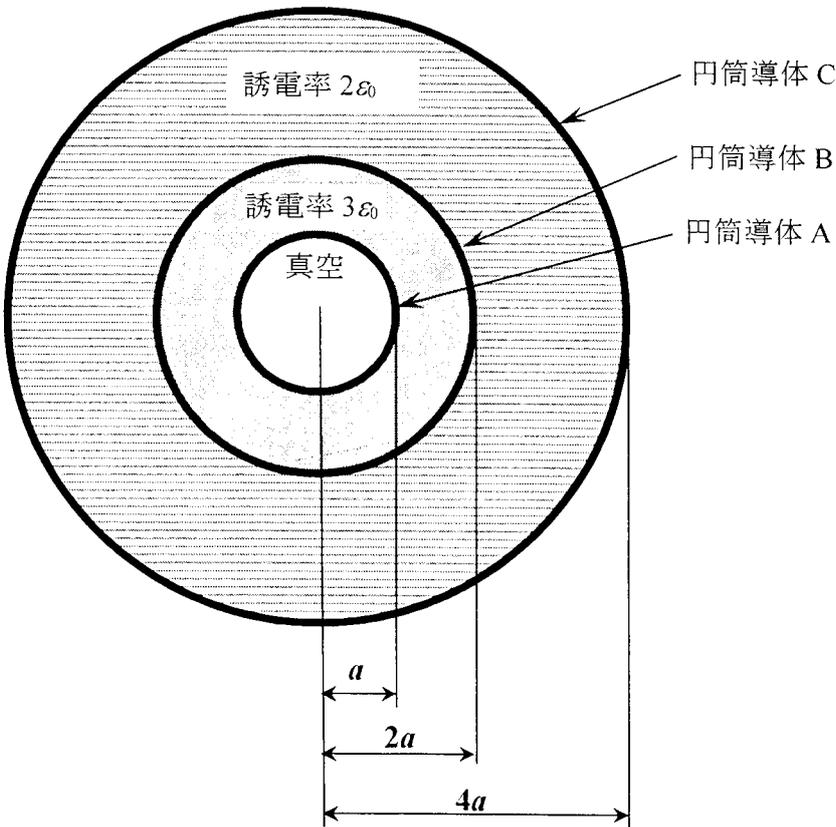


図

## [物理2]

長さが無限大で、半径  $a$ ,  $2a$ ,  $4a$  の円筒導体 A, B, C をそれぞれの中心軸をそろえて真空中に置いた。これらの円筒導体の厚さはその半径と比べて十分に小さい。真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とする。円筒導体 A, B 間には誘電率  $3\epsilon_0$  の物質、円筒導体 B, C 間には誘電率  $2\epsilon_0$  の物質を満たし、円筒導体 A に単位面積あたり  $\sigma$  の電荷を与えた。図はこの円筒導体系の断面図である。以下の問に答えよ。

- (1) 中心軸から距離  $r$  ( $a \leq r \leq 4a$ ) 離れた位置での電界の大きさを  $r$  の関数  $E_1(r)$  として求めよ。また  $E_1(r)$  のグラフを書け。
- (2) 円筒導体 A, B 間の電位差  $V_{AB}$ , 円筒導体 B, C 間の電位差  $V_{BC}$  をそれぞれ求めよ。
- (3) 円筒導体 A, B 間、および B, C 間に蓄えられた静電エネルギー  $U_{AB}$  と  $U_{BC}$  の比  $U_{BC}/U_{AB}$  を求めよ。
- (4) 円筒導体 B を接地した。中心軸から距離  $r$  ( $a \leq r \leq 4a$ ) 離れた位置での電界の大きさを  $r$  の関数  $E_2(r)$  として求めよ。また  $E_2(r)$  のグラフを書け。



図

## 化学

○ [化学1] と [化学2] の両方を解答せよ.

[化学1] 以下の設問 (1), (2) に答えよ.

(1) 以下の各問に答えよ.

① 三フッ化ホウ素  $\text{BF}_3$  と同じ形を有する分子やイオンを, 次の選択肢 (a)~(d) から 2 つ選べ.

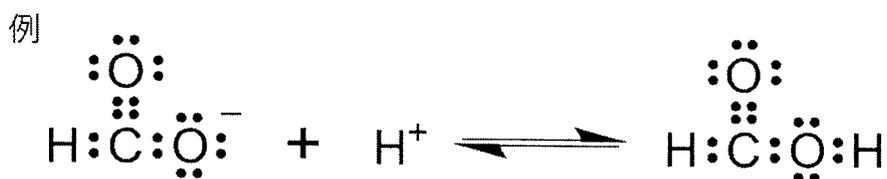
(a)  $\text{PF}_3$

(b)  $\text{GaCl}_3$

(c)  $\text{SnCl}_3^-$

(d)  $\text{NO}_3^-$

② アンモニア  $\text{NH}_3$  と三フッ化ホウ素  $\text{BF}_3$  から錯体  $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$  が生成する平衡反応を, ルイス構造式を用いて次の例にならって描け.



③ 2.0 mmol の三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  をジクロロメタンに溶解し, 1.0 mL の溶液を調製した. この溶液と, 濃度  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  の三塩化ホウ素  $\text{BCl}_3$  溶液 1.0 mL を混合して 2.0 mL の溶液を得た. 平衡後の錯体  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  の濃度は  $0.38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 錯体  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BCl}_3$  の濃度は  $0.62 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  となった.  $\text{Et}_2\text{O}$  と  $\text{BF}_3$  との会合の平衡定数  $K_1$  を有効数字 2 桁で答え, 導出過程も示せ.

ただし,  $\text{Et}_2\text{O}$  と  $\text{BCl}_3$  との会合の平衡定数  $K_2$  は  $4.7 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$  とする. また, 混合前後の溶液の温度および体積変化, 溶媒として用いるジクロロメタンの配位はいずれも無視する.

④ 問題③において  $K_2 > K_1$  となる理由を, 次の語群の語句をすべて用いて 3 行以内で説明せよ.

語群: 孤立電子対, p 軌道, ルイス酸

(問題は次のページに続く.)

(2) 図1は元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットしたものである。以下の各問に答えよ。

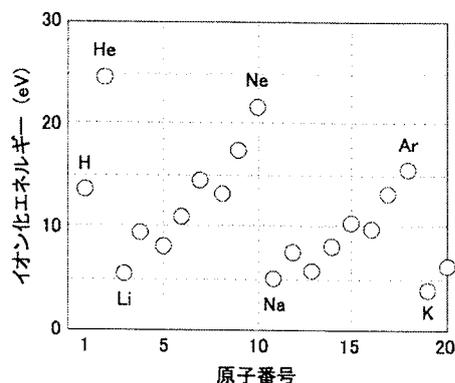


図1

- ① 第1イオン化エネルギーの定義について1行以内で説明せよ。
- ② 次の文章を読んで空欄 (a) ~ (d) に最もふさわしい語句を語群から選んで記せ。同じ語句を繰り返し用いてもよい。

ヘリウムと比較してリチウムのイオン化エネルギーは極めて小さい。これは、最外殻の電子が原子核から (a) にあり、1s軌道の電子によって核電荷が (b) されているためである。ホウ素から窒素まで原子番号の増加に伴い、イオン化エネルギーは (c) する。これは、核電荷が (d) するためである。

語群： 近く、 遠く、 束縛、 遮へい、 増加、 減少

- ③ ベリリウムと比較してホウ素のイオン化エネルギーが小さい理由を2行以内で説明せよ。
- ④ 図2は、3s軌道について、動径分布関数の原子核からの距離依存性を示したものである。3p軌道について、動径分布関数の概形を同様に図示せよ。また、どちらの軌道にある電子が原子核の近傍に見いだされる確率が高いか、理由とともに答えよ。

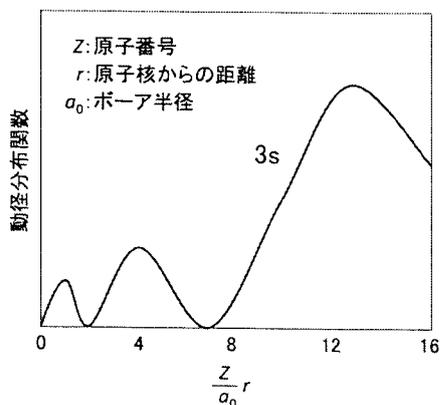
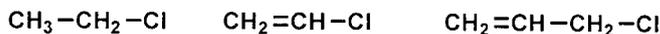


図2

[化学2] 以下の設問 (1), (2), (3) に答えよ.

(1) 以下の化合物の各組①~④のそれぞれについて, 角括弧 [ ] 内に示した値の高い順, 大きい順, または, 長い順に不等号を用いて化合物の記号を並べよ.

① [炭素-塩素結合の結合解離エネルギー]

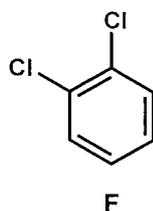
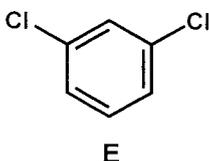
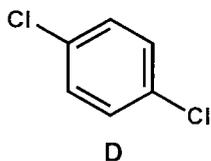


A

B

C

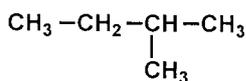
② [双極子モーメント]



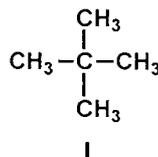
③ [沸点]



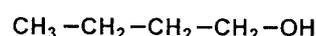
G



H



I

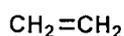


J

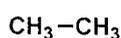
④ [炭素-炭素結合の距離]



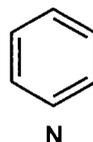
K



L



M



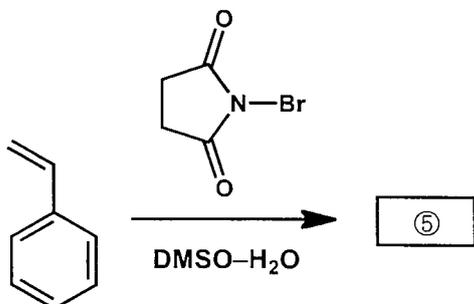
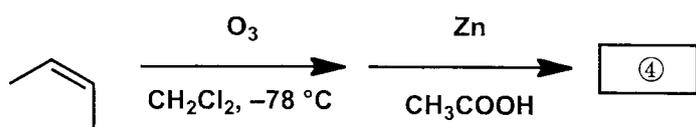
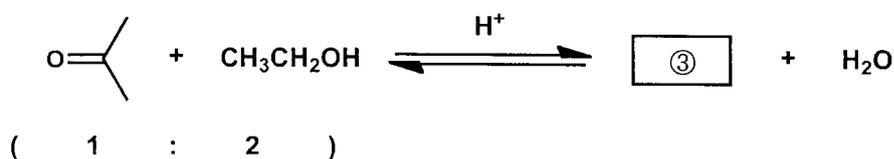
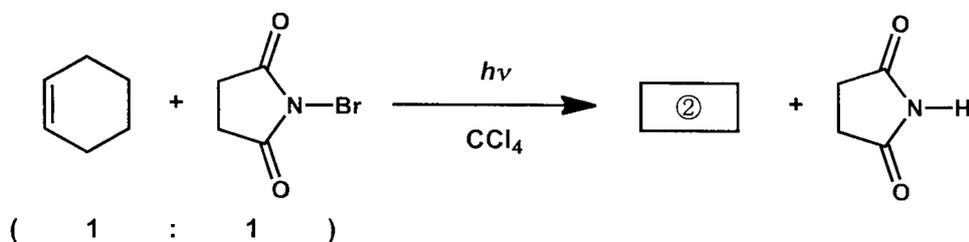
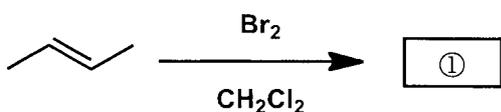
(2) 以下の一置換ベンゼンについて, 硝酸あるいは硝酸と硫酸の混酸中で反応を行い, それぞれの分子にニトロ基が一つ導入された二置換ベンゼンを合成した. この反応に関して, 以下の記述①~③のそれぞれについて, あてはまる一置換ベンゼンを選べ. 解答は一つとは限らない.

- ① オルト体あるいはパラ体の生成物が優先的に得られるもの.
- ② ベンゼンに比べて反応性が高いもの.
- ③ 最も反応性が低いもの.

一置換ベンゼン: トルエン, 安息香酸, クロロベンゼン, ニトロベンゼン, フェノール

(問題は次ページに続く.)

(3) 以下の反応の主生成物①~⑤の構造を例にならって答えよ。ただし、不斉炭素をもつ化合物については、破線-くさび形表記法を用いて立体化学が分かるように描くこと。生成物がラセミ体である場合は、両方の鏡像異性体を描くこと。



# 物理化学

○ [物理化学1] と [物理化学2] の両方を解答せよ.

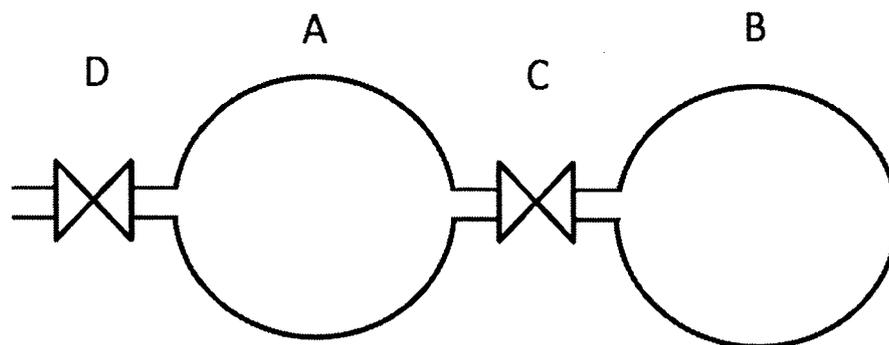
[物理化学1] 以下の設問 (1), (2) に答えよ.

(1) 単原子分子理想気体について以下の間に答えよ. ただし, 数値は有効数字 2 桁まで求めよ.

必要に応じて次の値を用いてもよい. 気体定数  $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln 2 = 0.69$ ,  $\ln 5 = 1.6$

① 筒状容器に  $0.040 \text{ mol}$  の気体が入っており, 片側にピストンが備えられている. 容器の温度を  $300 \text{ K}$  に一定に保ちながら  $1.0 \text{ L}$  から  $0.50 \text{ L}$  に ゆっくりと圧縮した. この圧縮に要する仕事を求めよ.

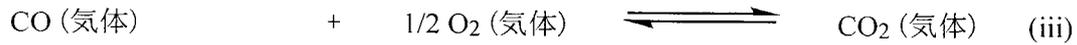
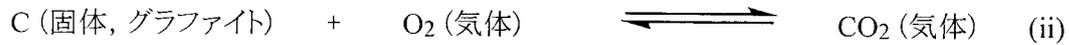
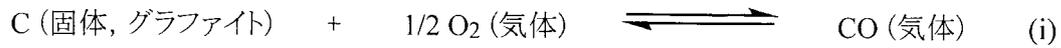
② 図のように, 各  $1.0 \text{ L}$  の容積をもつ容器 A, B が開閉可能な弁 C, D とつながれている. 容器 A に  $300 \text{ K}$  の気体  $0.010 \text{ mol}$  が詰め込まれており, 容器 B は真空中で, 弁 C, D は閉じられている. ここで弁 C を開放したところ容器 A と B が等圧になった. このときの気体の温度の変化量を求めよ. また, 気体のエントロピーの変化量を求めよ. ただし, 壁と気体の熱の出入りはないものとする.



図

(問題は次ページに続く.)

(2) 炭素およびその酸化物の反応式(i)~(iii)について以下の間に答えよ。数値は有効数字3桁まで求めよ。



- ① CO (気体) および CO<sub>2</sub> (気体)の標準生成エンタルピー $\Delta H^\circ$ は 298 K においてそれぞれ  $-111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  および  $-394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  である. (iii)式の右向き反応の 298 K における標準反応エンタルピーを求めよ.
- ② (ii)式の 298 K における標準反応ギブズエネルギー $\Delta G^\circ$ を求めよ. ただし, (ii)式の標準反応エントロピー変化 $\Delta S^\circ$ は  $+2.90 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である.
- ③ これらの反応式の相変化に着目し, 標準反応エントロピー $\Delta S^\circ$ から標準反応ギブズエネルギー $\Delta G^\circ$ の温度変化を定性的に考察すると以下のようなになる. (a) ~ (h) に当てはまる語句を下の語群から選べ. 同じ語句を繰り返し用いてもよい.

(i)式では気体の物質量が (a) ため,  $\Delta S^\circ$ は (b) . 温度を上昇させた際に,  $\Delta G^\circ$ が (c) ので, 平衡は (d) .

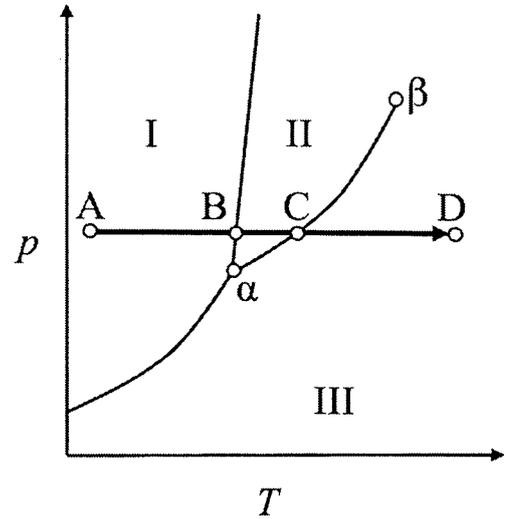
(iii)式では気体の物質量が (e) ため,  $\Delta S^\circ$ は (f) . 温度を上昇させた際に,  $\Delta G^\circ$ が (g) ので, 平衡は (h) .

語群: 増加する, 減少する, 変わらない, 正である, 負である, 右に偏る, 左に偏る

[物理化学2] 以下の設問 (1), (2), (3) に答えよ.

(1) 圧力  $p$  と温度  $T$  の条件下における,  $\text{CO}_2$  の状態図を図に示す. 以下の問に答えよ.

- ① 領域 I, II, III における  $\text{CO}_2$  の安定状態を答えよ.
- ② 点  $\alpha$  を何と呼ぶか. また, 点  $\alpha$  では  $\text{CO}_2$  はどのような状態にあるかを答えよ.
- ③  $\text{CO}_2$  を点 A から点 D まで等圧で温度をあげた際の状態変化を 2 行程度で説明せよ.
- ④ 点  $\beta$  を何と呼ぶか. また点  $\beta$  よりも圧力および温度が高いとき,  $\text{CO}_2$  はどのような状態, 性質を示すかを 2 行程度で述べよ.
- ⑤ 領域 I と領域 II の境界はほぼ直線であり, 急峻な正の勾配を有している. この理由をクラペイロンの式におけるモルエンタルピー変化とモル体積変化から 3 行程度で説明せよ.



図

(問題は次ページに続く.)

(2) 次の空欄 ① ~ ⑥ にあてはまる言葉を下記の語群から選べ。

ある反応の速度定数を  $k$ , 温度を  $T$  とすると, アレニウス式は(i)式のように表わされる。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (i)$$

ここで  $R$ ,  $A$  および  $E_a$  はそれぞれ, 気体定数, 頻度因子および活性化エネルギーである。この式を用いて, 温度と速度定数の関係から活性化エネルギーを求めることができる。実験により, 各温度における速度定数を測定し, 縦軸に  $\ln k$  を, 横軸に  をプロットすると, その傾き  $a$  および切片  $b$  はそれぞれ  および  となり, 活性化エネルギー  $E_a$  は下記の式で求められる。

$$E_a = \text{input type="text" value="④"} \times \text{input type="text" value="⑤"}$$

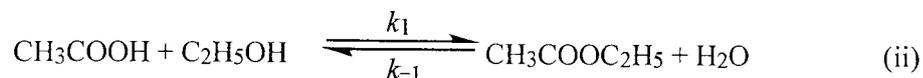
したがって, 傾き  $a$  の絶対値が大きいほど活性化エネルギー  $E_a$  は  。

語群:

$A, k, E_a, R, -R, T, RT, -RT, a, b, A^{-1}, k^{-1}, E_a^{-1}, R^{-1},$   
 $-R^{-1}, T^{-1}, (RT)^{-1}, a^{-1}, b^{-1}, -E_a \cdot R^{-1}, \ln A, \ln k, \ln E_a, \ln R, \ln T,$   
 $\ln RT, \ln a, \ln b, \text{大きくなる, 小さくなる}$

(問題は次ページに続く。)

- (3) 酢酸とエタノールのエステル化反応およびその逆反応は各基質濃度の一次式となり、その平衡は(ii)式で表わされる。反応速度および速度定数をそれぞれ  $r$  および  $k$  で表わし、正(右)方向を 1, 逆(左)方向を-1 の添字で表わすものとする。以下の問に答えよ。



- ①  $r_1$  および  $r_{-1}$  を,  $k_1, k_{-1}$  および反応基質濃度を用いて表わせ。ただし, 反応基質が S のとき, その濃度を [S] と記すこととする。また, 平衡定数  $K$  を, 反応基質濃度を用いて表わせ。
- ②  $r_1, r_{-1}$  および  $k_1, k_{-1}$  の値は, 微量のプロトンの存在下で大きくなる。このときのプロトンの役割をする物質を一般に何と呼ぶか答えよ。
- ③ ②のようにプロトン存在下の反応で, 平衡に達するまでの時間はどうか, また平衡定数はどうかを述べよ。
- ④ 上記反応の 100 °C における平衡定数を  $K = 4.0$  とする。エステル化反応を 100 °C で行い, 平衡混合物中の組成を分析したところ, 1 L の  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.67 mol の  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , および 0.82 mol の  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  が含まれていた。このときに存在する  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  の物質量はいくらか。ただし, 100 °C における  $\text{H}_2\text{O}$  の密度を  $0.96 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$  とし, 有効数字 2 桁まで求めよ。

筆答専門試験科目（午後）  
材料系（金属材料）

29 大修

時間 13:30～15:30

注意事項

1. この試験問題は、筆答専門科目「材料系（金属材料）」の問題である。受験票に記載されている筆答専門科目であることを確認すること。
2. 次の4題全部について解答せよ。
3. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。問題用紙に回答を記入しても採点されないので、注意すること。
3. 各解答用紙に必ず問題番号及び受験番号を記入せよ。
4. 解答用紙を提出すること。問題用紙は持ち帰ってよい。

[1]

図1に示すような  $m$  個の格子面をもつ金属結晶からの X 線回折プロファイルの一部が、図2のように得られた。金属結晶は立方晶として、下の(1)~(6)の間に答えよ。X 線の波長を  $\lambda$ 、格子面間隔を  $d$ 、格子面と入射および反射波のなす角度を  $\theta$  とする。(1)~(5)では結晶にひずみはないものとする。

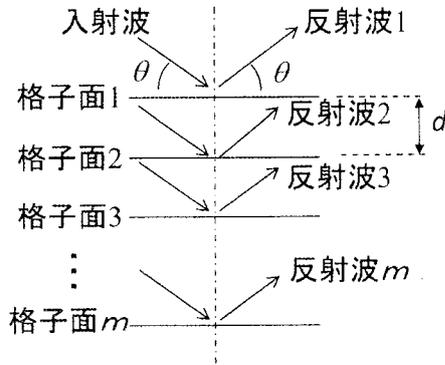


図1

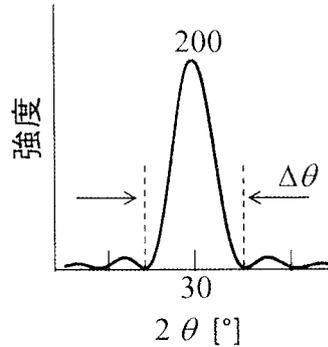


図2

(1) 図1において、波数ベクトル  $k$ 、位置ベクトル  $r$ 、反射波1の複素振幅を  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$  とした場合、反射波2の複素振幅は位相差  $\varphi$  を用いて  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\varphi)$  と与えられる。ここで、二つの波の光路差を  $L$  とした場合、位相差は  $\varphi = 2\pi L/\lambda$  となる。 $L$  を  $d$  と  $\theta$  を用いてあらわせ。また、ブラッグの回折条件を示せ。

(2) 図2のように200回折ピークは  $2\theta = 30^\circ$  に現れた。この金属結晶の格子定数を求めよ。ただし、 $\lambda = 0.15 \text{ nm}$ ,  $\sin(15^\circ) = 0.26$ , 有効数字は2桁とする。

(3)  $m$  個の格子面を持つ結晶からの回折を考える。回折波の全振幅は、隣接面からの反射波の位相差  $\varphi$  を用いて、 $m$  個の反射波の振幅  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ ,  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i\varphi)$ ,  $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-2i\varphi)$ ,  $\dots$ ,  $\exp\{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-i(m-1)\varphi\}$  の足し合わせで与えられる。 $m$  個の格子面からの回折波の全振幅  $A$  を求めよ。ただし、

$$\sum_{j=0}^{l-1} y^j = (1 - y^l)/(1 - y)$$

の関係を用いよ。

(4) 回折強度  $I$  は  $I = |A|^2$  として与えられる。位相差  $\varphi$  を用いて、 $I$  が  $\varphi/2$  のラウエ関数であることを示せ。なお、ラウエ関数は変数  $x$  に対し、正の整数  $N$  を用いて、 $\frac{\sin^2(Nx)}{\sin^2(x)}$  とあらわされる。

必要ならば  $\sin^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{2}$  の関係を用いてよい。

(5) (4)のラウエ関数であらわされる回折強度の式をもとに、図2に示す回折のピーク幅  $\Delta\theta$  と格子面の数  $m$  の関係を説明せよ。

(6) 結晶にひずみが導入された場合の回折ピークの変化と、その理由を簡潔に説明せよ。

[2]

次の文章を読んで、下の(1)~(6)の間に答えよ。ただし、鉄の密度を  $8.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、原子量 56、ファラデー定数  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $(2.303RT/F) = 0.060 \text{ V}$  とせよ。

酸性環境での鉄の腐食反応は (i)式により表すことができる。



この反応は(ii)式の鉄の酸化反応と(iii)式の水素イオンの還元反応の組み合わせにより与えられる。



(ii)式の酸化反応の速度は、電流密度  $I_a$ により、(iv)式で与えられる。

$$I_a = I_{\text{corr}} \exp\{\alpha_a F (E - E_{\text{corr}}) / RT\} \quad (\text{iv})$$

ここで、 $I_{\text{corr}}$ :腐食電流密度、 $E$ :電極電位、 $E_{\text{corr}}$ :腐食電位、 $\alpha_a$ :酸化反応の電荷移動係数(反応固有の定数)、 $F$ :ファラデー定数、 $R$ :気体定数、 $T$ :絶対温度である。(iv)式は金属/溶液界面での電荷移動過程が律速段階となるとときに成立する。電流密度は電気化学反応の速度を表すことから、(iv)式は外部から金属/溶液界面に印加された電圧( $E - E_{\text{corr}}$ )と電気化学反応速度の関係式である。同様に、(iii)式の還元反応も電荷移動律速となることから、この反応の電荷移動係数を $\alpha_c$ とすると、この還元反応の電流密度  $I_c$  は、(v)式により与えられる。

$$I_c = -(\quad \quad \text{c} \quad \quad) \quad (\text{v})$$

測定可能な電流密度  $I$ は、酸化電流密度  $I_a$ と還元電流密度  $I_c$ の和となり、(vi)式で与えられる。

$$I = I_a + I_c \quad (\text{vi})$$

図は電流密度の絶対値  $|I|$  の対数と( $E - E_{\text{corr}}$ )の関係である。

(1) (a)~(c)の括弧内に入る適切な反応式、数式を記せ。

(2) 上の文章中にある次の用語を説明せよ。

① 電極電位 ② 律速段階

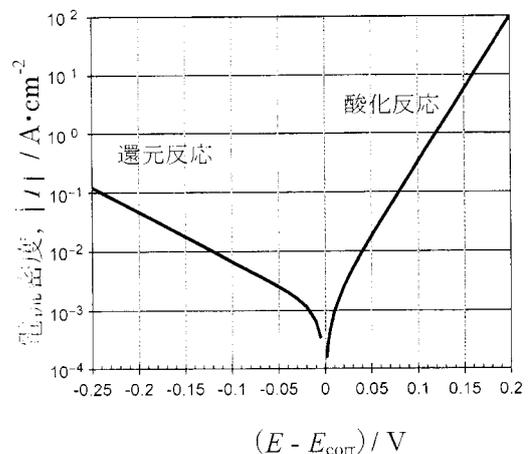
(3) 図の電流密度 - ( $E - E_{\text{corr}}$ ) 曲線の直線部の勾配の逆数をターフェル勾配  $b$  と呼び、

$b = (\partial E / \partial \log |I|)$  で定義される。酸化反応のターフェル勾配  $b_a$  と還元反応のターフェル勾配  $b_c$  の値を図から読み取れ。

(4) 電荷移動係数  $\alpha_a$ 、 $\alpha_c$  を求めよ。

(5) 外部から電圧を印加しない自然状態における鉄の腐食電流密度  $I_{\text{corr}}$  [ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ] を図から読み取れ。

(6) (5)で求めた  $I_{\text{corr}}$  から、1年間の腐食による鉄板の板厚の減少量[mm]を有効数字2桁で求めよ。ただし、腐食は鉄板の片面からだけ進行するものとせよ。



図

[3]

次の文章を読んで下の(1)~(9)の間に答えよ。

図1に示すA-B二元系状態図で、300°Cにおいて二相組織となる組成範囲は(a)~(b)mol%Bであり、この組成範囲内では(c)を伴わない場合と伴う場合の異なる相変態が生じる。前者の相変態は<sub>1)</sub>(d)分解と呼ばれ、<sub>2)</sub>局所的な濃度のゆらぎにより相変態が開始、進行する。(d)分解では、AおよびBはそれぞれの(e)勾配に逆らって拡散する。<sub>3)</sub>このような拡散現象を(f)拡散と呼び、これは拡散が(g)勾配により生じるためである。

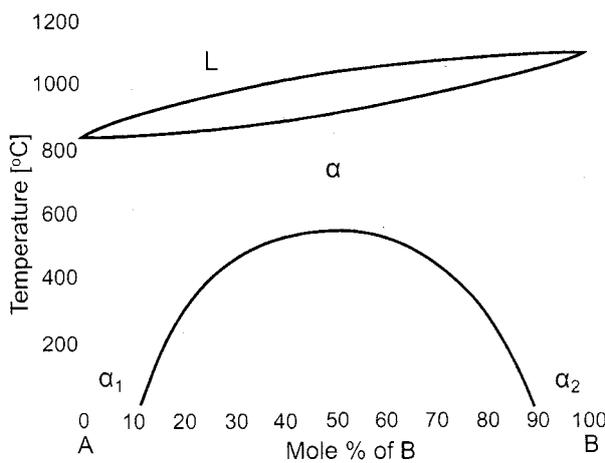


図1

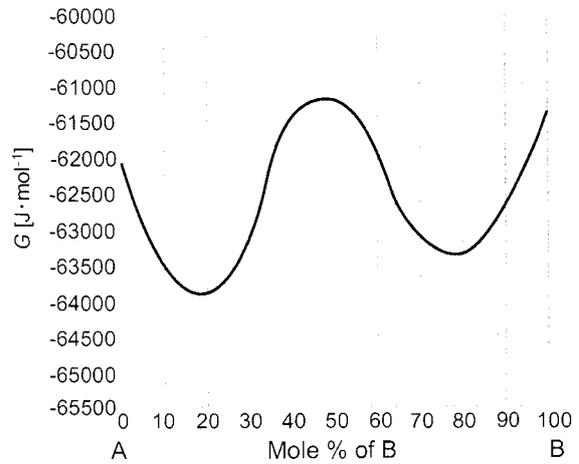


図2

- (1) 以上の文中の(a)(b)には数値を、(c)~(g)には適切な語句を入れて文章を完成せよ。
- (2) 図2に示すA-B二元系合金の300°Cにおける組成-自由エネルギー曲線が図のような理由を、A、B元素間の熱力学的相互作用を考慮して150字以内で説明せよ。
- (3) 300°Cで下線部1)の相変態が生じるBの濃度範囲を図2から読み取って、答えよ。
- (4) 下線部2)に関して、その理由を図2を用いて説明せよ。(図は模式的に回答用紙に描くこと)
- (5) 下線部3)が図1のA-B二元系で認められる理由を熱力学的観点から説明せよ。(4)で描いた図を用いて模式的に説明しても良い)
- (6) 300°Cで下線部1)の相変態完了後の $\alpha_1$ および $\alpha_2$ 相の組成をそれぞれ答えよ。
- (7) 300°Cで(c)を伴う相変態の生じる組成範囲を図2から読み取って、その理由(50字以内)と共に答えよ。
- (8) A-40%B合金を800°Cで十分保持した後急冷し、300°Cで完全に相変態させた。300°Cにおける相変態前後の系全体のギブズ自由エネルギー変化 $\Delta G$  [J·mol<sup>-1</sup>]を求めよ。
- (9) 700°Cにおける組成-自由エネルギー曲線を、図2を参考にして横軸をBのモル濃度[mol%B]、縦軸をギブズ自由エネルギーGとして描け。グラフは模式的でよく、ギブズエネルギー値は図中に記さなくてよい。



筆答専門試験科目（午後）  
材料系（有機材料）

29 大修

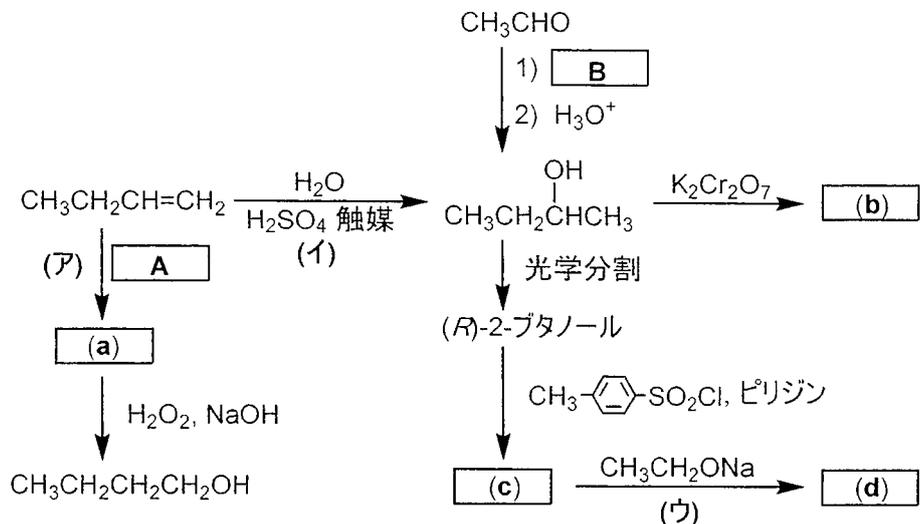
時間 13:30~15:30

注 意 事 項

1. 次の8題から4題を選択して解答せよ。
2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
3. 各解答用紙に必ず問題番号及び受験番号を記入せよ。

[1]以下の設問に答えよ.

(1) 次のスキームは、アルコールの合成および関連反応に関する系統図である. これに関する以下の間に答えよ.



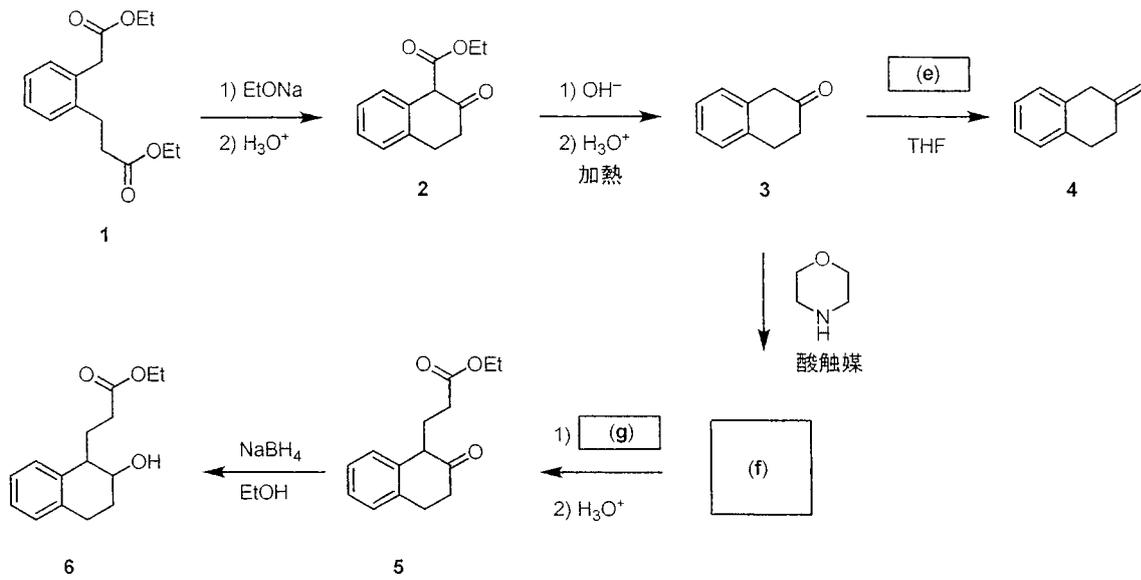
- ① 構造式 **(a)** および **(b)** と、試薬 **A** および **B** をそれぞれ記せ. 立体化学は考慮しなくてよい.
- ② 反応 (ア) および (イ) で得られる生成物の位置選択性と関連する語句を, 下記の語群よりそれぞれ1つずつ選べ.

語群:  
 クラム則, ザイツェフ則, ハメット則, 反(逆)マルコフニコフ則, ホフマン則, マルコフニコフ則

- ③ 1-ブテンから2-ブタノールが生成する反応 (イ) の機構を記し, 第一級アルコールではなく第二級アルコールが選択的に生成する理由を2行程度で説明せよ.
- ④ 反応 (イ) により生成するラセミ体の2-ブタノールを光学分割した. このうちの(R)-体のみを用いて化合物 **(c)** および化合物 **(d)** を合成した. **(c)** および **(d)** の構造式を, 立体化学を明示して記せ. また, **(c)** から **(d)** が生成する反応 (ウ) の機構を構造式を用いて説明せよ.

(問題は次のページに続く.)

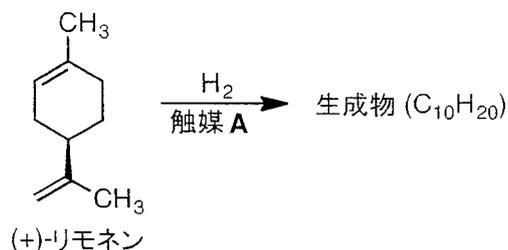
(2) 以下のスキームに関する問に答えよ.



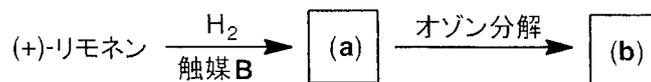
- ① 化合物 **1**, **2**, **3** の中で, 最も高い酸性度を有する水素を含む化合物の記号を記せ.
- ② **1** から **2** が生成する反応の機構を記せ.
- ③ 試薬 **(e)** の構造式を記せ.
- ④ 化合物 **(f)** および試薬 **(g)** の構造式を記せ.
- ⑤ **5** から **6** の反応では, エステルが還元された生成物は得られなかった.  $\text{NaBH}_4$  を用いる還元において, エステルのカルボニル基がケトンのカルボニル基よりも反応性が低い理由を 2 行程度で記せ.

[2]以下の設問に答えよ.

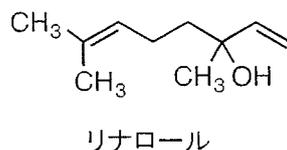
(1) 触媒 A を用いて(+)-リモネンを水素化すると、分子式  $C_{10}H_{20}$  の化合物が生成した。以下の間に答えよ。



- ① (+)-リモネンのキラル中心の *R,S* 配置を答えよ.
  - ② 可能なすべての生成物について、いす型の最安定配座を記せ。ただし、環に結合した水素はすべて記すこと。
- (2) 触媒 B を用いて(+)-リモネンを水素化すると化合物 (a) が生成し、(a) をオゾン分解すると炭素数 10 の化合物 (b) が生成した。以下の間に答えよ。

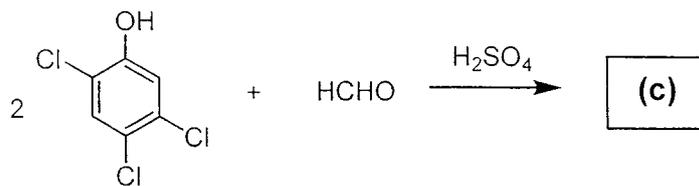


- ① 化合物 (a) の構造式を記せ.
  - ② 化合物 (b) の構造式を記せ.
- (3) 下に示すリナロールから、ヒドロキシ基の脱離を経由してリモネンが生成する反応の機構を記せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。

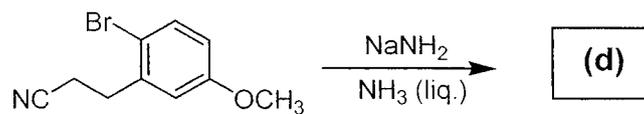


(問題は次のページに続く.)

(4) 下式の条件で、分子間反応により生成する化合物 (c) の構造式を記せ。また、この反応の機構を記せ。

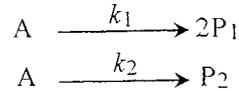


(5) 下式の条件で、分子内反応により生成する化合物 (d) の構造式を記せ。また、この反応の機構を記せ。



[3]以下の設問に答えよ。

(1)以下の1次不可逆素反応に従い、反応物 A が生成物 P<sub>1</sub>とP<sub>2</sub>に変化する並列反応について考える。ここで、 $k_1$ と $k_2$ は各反応の速度定数であり、反応温度は一定とする。



反応開始時( $t = 0$  s)では、系内には反応物 A のみ存在し、その濃度は $[\text{A}]_0$  [ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]とする( $[\text{P}_1]_0 = [\text{P}_2]_0 = 0$ )。時間  $t$  [s]では、それぞれの濃度を $[\text{A}]$ ,  $[\text{P}_1]$ ,  $[\text{P}_2]$ とする。

反応物 A の反応速度は、

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = (\text{ (a) } ) [\text{A}] \quad (\text{i})$$

である。したがって、時間  $t$  における A の濃度は、式(ii)で与えられる。

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (\text{ii})$$

一方、P<sub>1</sub>とP<sub>2</sub>の生成速度は

$$\frac{d[\text{P}_1]}{dt} = (\text{ (b) } ) [\text{A}] \quad (\text{iii})$$

$$\frac{d[\text{P}_2]}{dt} = (\text{ (c) } ) [\text{A}] \quad (\text{iv})$$

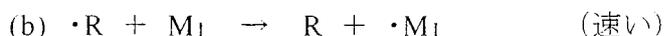
で与えられる。A の濃度が $[\text{A}]_0$ の値の半分になるまでの時間  $t_{1/2}$ を (d) と呼び、このときの生成物濃度比から速度定数を求めることができる。

- ① (a) ~ (d) に入る適切な語句または数式を答えよ。
- ②  $t_{1/2}$ を  $k_1$ ,  $k_2$ を用いて表せ。
- ③ 時間  $t$  における生成物 P<sub>1</sub>の濃度を、 $t$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $[\text{A}]_0$ を用いて表せ。
- ④ A の  $t_{1/2}$ は  $2.4 \times 10^3$  s であり、このときの生成物 P<sub>1</sub>とP<sub>2</sub>の濃度比は、 $[\text{P}_1]/[\text{P}_2] = 3.0$  であった。速度定数  $k_1$ と $k_2$ の値を求めよ。ただし、 $\ln 2 = 6.9 \times 10^{-1}$  であり、有効数字は2桁とする。

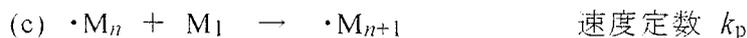
(問題は次のページに続く。)

(2) 連鎖重合によるポリマーの生成反応では、基本的な反応のステップが 3 種類ある。そこで、以下に示す反応機構 ((a)~(e)の 5 つの素反応)により連鎖重合の速度論を考える。

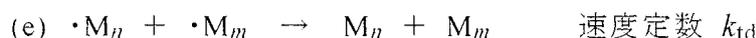
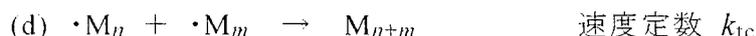
開始ステップ:



成長ステップ:



停止ステップ:



ここで、 $I$  は開始剤、 $\cdot R$  は開始剤から生成するラジカル、 $M_1$  はモノマー、 $\cdot M_1$  はモノマーラジカル、 $M_n$  と  $M_m$  ( $n, m$  は正の整数)はポリマー、 $\cdot M_n$  と  $\cdot M_m$  はポリマーラジカルであり、停止ステップの (d) は再結合(相互停止)、(e) は不均化による停止反応である。(b) の反応は非常に速いものとし、また、速度定数  $k_p, k_{tc}, k_{td}$  はポリマー鎖の長さに依存しないと仮定する。

物質の濃度は、 $[J]$  のように物質名に  $[ ]$  をつけて表記せよ。ただし、モノマーラジカル  $\cdot M_1$  とポリマーラジカル  $\cdot M_n, \cdot M_m$  のラジカル種については、その濃度を  $[\cdot M]$  で表記せよ。

- ① 反応(a), (c), (d), (e)の反応速度を  $v_i, v_p, v_{tc}, v_{td}$  とし、それぞれの速度式を示せ。
- ② 開始ステップによるラジカル(モノマーラジカル  $\cdot M_1$ )の濃度 $[\cdot M]$ の変化速度を求めよ。ただし、開始ステップにおいて、重合開始に使われるラジカル  $\cdot R$  の割合(開始効率)を  $f$  とする。
- ③ 停止ステップによるラジカル(ポリマーラジカル  $\cdot M_n, \cdot M_m$ )の濃度 $[\cdot M]$ の変化速度を求めよ。
- ④ 反応の定常状態におけるラジカルの濃度 $[\cdot M]$ を求めよ。
- ⑤ 速度論的連鎖長  $\bar{r}$  は、 $\bar{r} = (\text{ポリマー鎖の成長速度})/(\text{ラジカルの停止速度})$  で求められる。反応の定常状態における  $\bar{r}$  を求めよ。
- ⑥ ポリマーの数平均重合度(ポリマー1分子内のモノマーの平均数) $\langle n \rangle$  は、単位時間に反応したモノマー分子の数を単位時間に生成したポリマー分子の数で割った値である。 $\bar{x}_d = k_{td} / (k_{tc} + k_{td})$  とし、 $\langle n \rangle$  を  $\bar{r}$  と  $\bar{x}_d$  で表せ。

[4] 以下の設問に答えよ.

(1) 原子, および分子の軌道について, 以下の間に答えよ.

① 以下の文章中の (a) から (k) に適切な語句, 数字等を入れよ. ただし当てはまる語句・数字が複数ある場合にはすべて答えよ.

水素原子の軌道の波動関数は, 3 つの量子数  $n$  (主量子数),  $l$  (軌道角運動量量子数),  $m_l$  (磁気量子数) によって決まる. 例えば, 2s 軌道を表す量子数はそれぞれ  $n =$  (a),  $l =$  (b),  $m_l =$  (c) となる. s 軌道の形状は (d) 対称であり, 電子を見出す確率密度が最も高い点は (e) である. 一方, d 軌道の 1 つである 3d 軌道には軌道の数が (f) 個ある. これは  $m_l$  が  $m_l =$  (g) の値をとるためである.

炭素原子は, 電子を (h) 個もつ. 基底状態においてこれらの電子はエネルギー準位が最も (i) 軌道から順に占有する. このとき 1 つの軌道には (j) 個まで電子が入ることができる. 同じ軌道に入った電子の (k) は対になる.

② 炭素原子の 2s, 2p<sub>z</sub> 軌道の波動関数をそれぞれ  $\psi_s, \psi_{pz}$  とするとき, sp 混成軌道の 2 つの波動関数は,  $\psi_1 = A(\psi_s + \psi_{pz})$  と  $\psi_2 = A(\psi_s - \psi_{pz})$  で表わされる. ただし,  $A$  は定数である.

(a) 答案用紙に xyz 軸を記載し,  $\psi_1$  の軌道を図示せよ.

(b) 炭素-炭素三重結合を有するアセチレン分子では, sp 混成軌道どうしが  $\sigma$  結合を形成することにより, 1 つの炭素-炭素結合が形成される. 三重結合における残りの 2 つの結合とはどのような結合か, 3 行以内で説明せよ.

(c) 定数  $A$  を求めよ.

(d) sp<sup>3</sup> 混成軌道では 4 つの軌道が形成される. 波動関数の 1 つが  $h_1 = B(\psi_s + \psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz})$  のとき, 他の 3 つの軌道  $h_2, h_3, h_4$  を記せ. ただし,  $\psi_{px}, \psi_{py}$  はそれぞれ 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> 軌道の波動関数とし,  $B$  は定数とする.

(2) 気体の分子運動論に関する次の文を読み, 以下の間に答えよ. ただし,  $\bar{x}$  の平均は  $\langle x \rangle$  と表すものとし, 式で答える問においては, 導出過程について適切に説明を添えなければならない.

気体の分子運動論モデルによれば, 気体の圧力  $p$  と体積  $V$  には以下の関係がある.

$$p = \frac{nMc^2}{3V} \quad (i)$$

ここで,  $n$ : 物質質量,  $M$ : 分子のモル質量である.

① 式(i)の  $c$  は一般に何と呼ばれているか.

② 式(i)と理想気体の状態方程式とを組み合わせて  $c$  を絶対温度  $T$  の関数として表せ. ただし, 気体定数を  $R$  とする.

③  $c$  を 3次元空間中の一方向の速度成分  $v_x$  を用いて表せ.

(問題は次のページに続く.)

- ④ 前頁の②で求めた関係式を, ③で求めた関係式と, 式(ii)で与えられる  $v_x$  の分布関数(マクスウェル-ボルツマン速度分布関数)  $f(v_x)$  を利用して導出せよ. ただし, 計算においては式(iii)の積分公式を利用せよ.

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Mv_x^2}{2RT}} \quad (\text{ii})$$

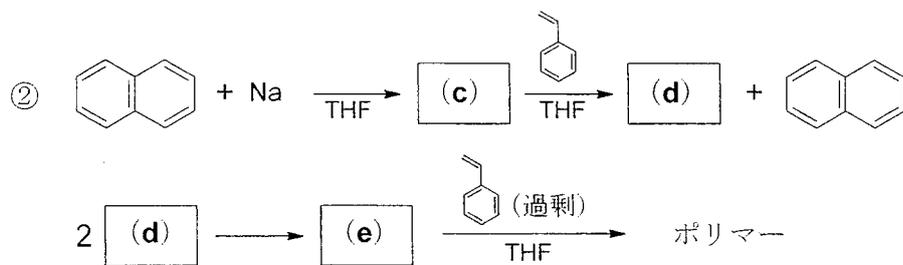
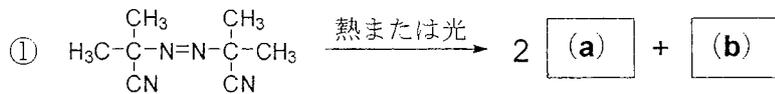
$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma}{\frac{n+1}{2a^{\frac{1}{2}}}} \quad (\text{iii})$$

ただし, 式(iii)において  $n = 1, 2, 3$  の時の  $\Gamma$  はそれぞれ  $1, \sqrt{\pi}/2, 1$  である.

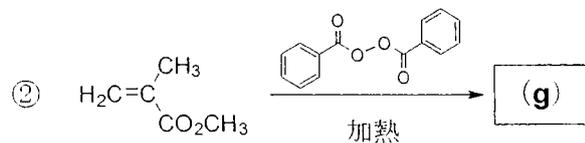
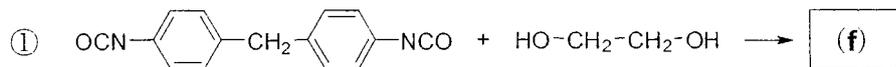
- ⑤ 3次元空間中で速さ  $v$  で運動している質量  $m$  の分子1個の平均運動エネルギーを, エネルギー均分定理により  $T$  を用いて表せ. また, 得られた関係式から②で求めた関係式を導け. ただし, 新たに必要となる物理定数の記号はその名称を明示したうえで用いよ.

[5]以下の設問に答えよ.

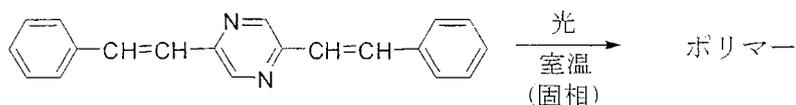
(1) 以下の①および②の反応について, (a)~(e)に当てはまる化学種の構造式を示せ.



(2) 以下の①および②の重合反応で生成する, ポリマー (f) および (g) の構造式を示せ. ただし, 構造式は繰り返し単位のみを示し, 末端は無視してよい.



(3) 下に示す固相重合で生成するポリマーの構造式を示せ. ただし, 構造式は繰り返し単位のみを示し, 末端は無視してよい. また, ポリマーの立体化学は考慮しなくてよい.



(4) 重縮合に関する以下の問に答えよ.

① ポリエチレンテレフタレート (PET) は, ジカルボン酸 (A) とジオール (B) の反応により得られる. この反応を化学式で示せ.

② A と B の等モル量反応で, 生成物の平均重合度が 200 に達する反応度を求めよ.

(問題は次のページに続く.)

(5) リビング重合に関する以下の問に答えよ。

- ① リビング重合の素反応の特徴を、3行程度で説明せよ。
- ② 非イオン性界面活性剤となる高分子化合物を、リビング重合を経由して合成する経路を化学反応式で示し、非イオン性界面活性剤となる高分子構造の特徴を3行程度で説明せよ。

(6) ポリエチレンに関する以下の問に答えよ。

- ① 低密度ポリエチレン (LDPE) の製造プロセスの特徴を、高密度ポリエチレン (HDPE) の製造プロセスと比較して、3行程度で説明せよ。
- ② 低密度ポリエチレンに特徴的な短鎖 C<sub>4</sub> 分枝の生成機構を化学式で示せ。

[6] 以下の設問に答えよ.

- (1) 以下の文章中の [a] から [i] に入る適切な語句を下の語群から選び答えよ.

高分子物質は液体状態からある条件で冷却すると [a] 状態を経て凍結し、ガラス状態となる. 液体状態とガラス状態間の状態変化を一般にガラス転移という. この転移はギブズエネルギーの温度に関する二次の微分係数が [b] であるということの特徴づけられる熱力学的な [c] と類似しているが, その本質は凍結現象であり, 時間に依存する [d] のひとつである. 高分子物質のガラス転移は, [e] の凍結および解放に起因した [f] な転移と考えられ, ガラス転移が [d] であるということは, ガラス状態が [g] であることを意味している. また, 高分子鎖末端の存在が [e] に影響を与えることを考慮すると, ガラス転移温度は [h] が大きなところで [i] となることが知られている.

語群:

連続的, 二次転移, 融解現象, 動的, ニュートン運動, 過冷却, セグメント運動, 静的, 分子量, 結晶, 体積, 一定値, 平衡状態, 非平衡状態, 最小値, 不連続的, 緩和現象

- (2) ポリエチレンの結晶化において得られるシシカバブ構造の調製方法と, その構造の特徴を合計 3 行程度で記せ.
- (3) 線状高分子鎖において連結する主鎖原子間の結合の結合数  $n$  が非常に大きい場合, 高分子鎖の両末端間ベクトル  $\mathbf{R}$  の分布関数  $P(\mathbf{R})$  は次式で与えられる.

$$P(\mathbf{R}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{3R^2}{2 \langle R^2 \rangle} \right)$$

ここで,  $R$  は両末端間距離であり,  $\langle R^2 \rangle$  は平均二乗両末端間距離である.

高分子鎖の形態の数  $W(\mathbf{R})$  が分布関数  $P(\mathbf{R})$  に比例する場合, 温度  $T$  [K] における両末端間に働く張力  $f$  を, 結合数  $n$ , 結合長  $l$ , 特性比  $C$ , 両末端間距離  $R$  を用いて表せ. 導出過程も示せ. ただし, ボルツマン定数を  $k$  とし, 伸長による高分子鎖のエネルギー変化はないものとする.

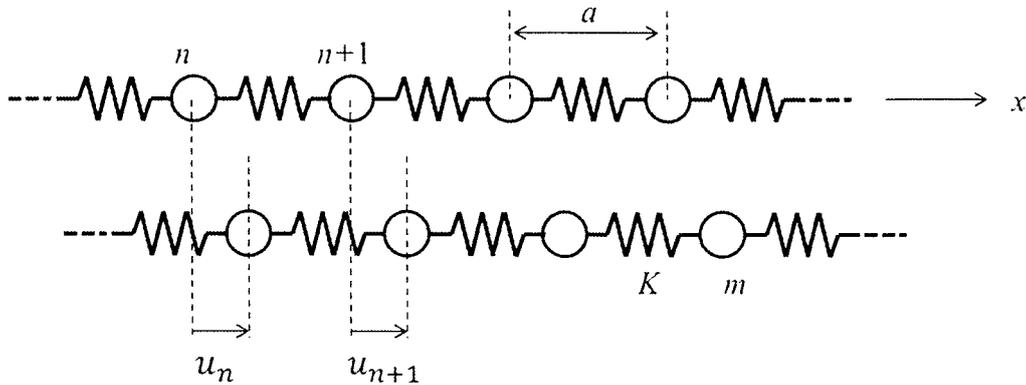
- (4) ガラス転移温度が 373 K である非晶性ポリスチレンと 183 K であるポリブタジエンを成分とする組成比 1:1 のジブロック共重合体と, スチレンとブタジエンの組成比 1:1 のランダム共重合体 (分子量はジブロック共重合体と同程度) の 2 つの高分子試料について動的粘弾性測定を行った. 主分散での弾性率の変化についてのみ着目した場合, ジブロック共重合体とランダム共重合体のせん断貯蔵弾性率  $G'$  の温度依存性の概略を, 縦軸を  $\log G'$ , 横軸を温度 [K] とし, それぞれ図示せよ. また,  $\log G'$  の変化の概要とその要因を, 2 種の共重合体について比較して 4 行程度で説明せよ.

[7]以下の設問に答えよ.

(1) 以下の間に 200 字程度で答えよ.

- ① 固体の比熱の温度依存性について、デュロン・プティの経験則とデバイの理論に基づいて説明せよ.
- ② 半導体にアクセプター原子またはドナー原子をドーピングすると、電気伝導度が増加する理由を説明せよ.
- ③ n型半導体と金属の界面にショットキー障壁が形成されたとき、電流が流れやすい方向(順バイアス)と流れにくい方向(逆バイアス)が生じる理由を説明せよ.

(2) 格子振動のモデルとして、以下の図のように  $x$  軸上に等間隔に並んだ  $n$  個の粒子からなる系を考える. 粒子の間隔を  $a$ , 質量  $m$  とし、各粒子はバネ定数  $K$  のバネで結ばれている. 粒子の運動は  $x$  軸上に限られているものとする.



以下の間に答えよ. なお、解答には途中の計算式も記入すること.

- ① 上図のように、 $n$  番目と  $n+1$  番目の粒子の変位をそれぞれ  $u_n$  と  $u_{n+1}$  とし、フックの法則から成り立つ  $n$  番目の粒子についての運動方程式を示せ.
- ② 上で示した運動方程式を満たす解として、 $u_n = u_0 \exp\{-i(\omega t - qna)\}$  を考える. ここで、 $u_0$  は振幅、 $q$  は波数、 $\omega$  は角振動数、 $t$  は時間である. これらを用いて、この系における  $\omega$  と  $q$  の関係式(分散関係)を求めよ.
- ③ 求めた分散関係から第 1 ブリルアンゾーンの端の  $q = \pi/a$  における群速度  $v_g$  を求めよ.
- ④ 求めた分散関係について縦軸を  $\omega$ , 横軸を  $q$ , として図示せよ. また、質量の異なる 2 種類の粒子が、 $x$  軸上に等間隔で交互に並んだ格子振動モデルにおける分散関係も同様に図示し、音響モードと光学モードが表れることを示せ. また、それらのモードの格子振動の違いを 100 字程度で説明せよ.

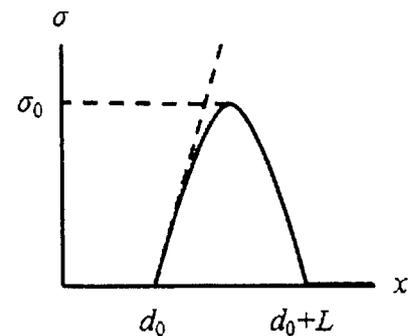
[8]以下の設問に答えよ.

(1) ①～⑤から4つの項目を選び, 括弧内の用語や表現を用いて, それぞれ100～150字程度で説明せよ. 必要であれば図や式を用いてよい.

- ① 結晶性高分子の結晶化度を測定するための2つの方法 (回折強度分布, エンタルピー変化)
- ② 結晶性高分子繊維のヤング率と高次構造の関係 (分子鎖方向)
- ③ 引張ひずみとせん断ひずみの相違 (物質内の微小な直方体の相対する面)
- ④ 弾性体, 粘性体及び粘弾性体の相違 (ひずみの大きさ, ひずみ速度)
- ⑤ 粘弾性に関する温度-時間換算則 (シフトファクター)

(2) 結晶性固体の引張破壊は, 隣接する2つの原子面を相互作用が働かない距離まで引き離す過程である. このときの原子面間隔  $x$  と引張応力  $\sigma$  の関係を, 次の式及び図のように仮定する.

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_0 \sin\left(\frac{\pi}{L}[x - d_0]\right) & (d_0 \leq x \leq d_0 + L) \\ 0 & (d_0 + L < x) \end{cases}$$



図

引張応力を作用させる前の状態での原子面間隔は  $d_0$ , 原子面間隔が増加して引張応力が再び0になるときの原子面間隔は  $d_0 + L$ , 引張ひずみ  $\varepsilon$  は  $(x - d_0) / d_0$ , ヤング率  $E$  は  $x = d_0$  における  $\varepsilon$  に対する  $\sigma$  の傾き, 引張強度は  $\sigma_0$  である. 破壊によって生じる2つの表面のエネルギーは, この過程で固体になされる仕事に等しいと仮定する. 以下の問に答えよ.

- ① ヤング率  $E$  を,  $\sigma_0$ ,  $d_0$  及び  $L$  を用いて表わせ.
- ② 破壊によって生じる表面の単位面積当たりのエネルギー  $\gamma$  を,  $\sigma_0$  及び  $L$  を用いて表わせ.
- ③ 引張強度  $\sigma_0$  を,  $E$ ,  $\gamma$  及び  $d_0$  を用いて表わせ. また, 引張強度が高い固体はどのような固体であるかを述べよ.

筆答専門試験科目（午後）  
材料系（無機材料）

29 大修

時間 13:30~15:30

注 意 事 項

1. 次の4題全部について解答せよ。
2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
3. 各解答用紙に必ず問題番号及び受験番号を記入せよ。
4. 定規, コンパス, 電卓を使用しないこと。

1. 次の文章を読み，下の問1～5に答えよ。

銅と亜鉛を電極とするダニエル電池の模式図を図1-1に示す。銅と亜鉛の酸化還元反応(1)，(2)の標準電極電位  $E^\circ$  が以下の通り与えられている。この電池を標準状態で作動することを考え，気体定数を  $R$ ，温度を  $T$ ，ファラデー定数を  $F$ ，固体電極の活量を1とする。

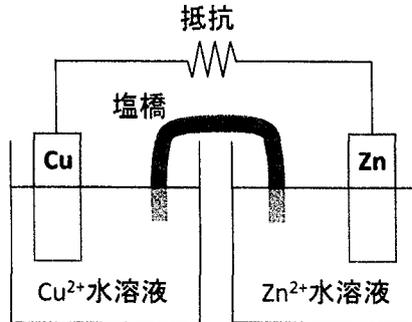
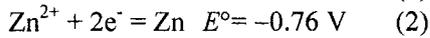
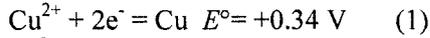


図1-1 ダニエル電池の模式図

問1. (1)の反応の自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  は下の式で表される。空欄①にあてはまる数値を答えよ。

$$\Delta G^\circ = \boxed{\text{①}} F$$

問2. この電池が作動するとき，抵抗に流れる電流の向きを答えよ。  
(右向き：銅から亜鉛へ または 左向き：亜鉛から銅へ)

問3.  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの活量がそれぞれ1のとき，電極間の電位差を答えよ。

問4.  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの活量をそれぞれ  $a_c$ ， $a_z$  とするとき，電極間の電位差を  $a_c$  と  $a_z$  を含む式で表せ。ただし，標準状態において， $(RT/F) \log_e X = 0.060 \log_{10} X$  の関係を用いよ。

問5.  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの活量が1の状態から電池の作動を始め，両電極間の電位差が1.04 V になったとき，それぞれのイオンの活量変化量を答えよ。ただし，電池消耗の過程でそれぞれのイオンは同じ量だけ増減し，かつ，どちらのイオンも水溶液中で飽和に至らないと仮定する。

2. 分光学に関する下の問1, 2に答えよ.

問1. 次の電磁波を波長の短い順に並べよ.

マイクロ波, X線, 近赤外線, 紫外線, 可視光
---------------------------

問2. シングルビーム (=光路が1つしかない) の紫外可視分光光度計で透過測定を行った.

- 1) 水と色素水溶液をそれぞれ測定した. ある波長での水の透過強度を  $I_0$ , 色素水溶液の透過強度を  $I$  としたとき, この色素水溶液の水に対する透過率  $T$  を  $I, I_0$  を用いて表せ.
- 2) 吸光度  $A$  と透過率  $T$  の関係を式で示せ.
- 3)  $c$  軸方向の厚さが 1.0 cm の酸化アルミニウム ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) の単結晶を 2 つ用意した. 1 つの単結晶には  $\text{Cr}^{3+}$  を均一に  $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の濃度でドーピングしており, 他方の単結晶には何もドーピングしていない. それぞれの  $c$  軸方向の透過率を波長 550 nm で測定したところ, ドーピングした結晶の透過率はドーピングしていない結晶の透過率に対し 0.2 であった. このときの  $\text{Cr}^{3+}$  のモル吸収係数  $\epsilon$  を単位  $[\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$  で求めよ. ただし,  $\log_{10} 2 = 0.3$ ,  $\log_{10} 3 = 0.5$ , アボガドロ数  $6.0 \times 10^{23}$  とし, 光の散乱・反射の影響は完全に無視できるものとする.

3. フッ化カルシウム  $\text{CaF}_2$  は立方晶系に属する無機結晶でホタル石型構造をとる. 以下の問 1 ~ 4 に答えよ.

問 1.  $\text{CaF}_2$  の結晶構造を図示せよ. なお, 単位格子を実線 (——), Ca を白丸 (○), F を黒丸 (●) で表すこと.

問 2.  $\text{CaF}_2$  の結晶構造の特徴を, Ca と F の位置および配位数に注目して説明せよ.

問 3.  $\text{CaF}_2$  の X 線回折を行う.  $\text{CaF}_2$  の格子定数を  $a$ , もちいた X 線の波長を  $\lambda$  としたとき, 220 回折が生じる回折角  $\theta$  と  $a, \lambda$  の関係式を示せ. なお, 導出過程も示すこと.

問 4. ホタル石型構造をとる酸化物には酸化物イオン導電性を示すものが多い. この理由について説明せよ.

4. 不純物を含まない結晶中に生成する点欠陥に関する  内の文章を読み、次の問1～4に答えよ。

理想的な結晶においても、絶対零度よりも高温になると熱エネルギーによって欠陥が生成する。図(a), (b)は、単一元素からなる金属結晶に生成した点欠陥を示す。

図(c), (d)はあるイオン結合性化合物において熱的に生成した欠陥を示す。

○ 陽イオン  
● 陰イオン

- 問1. 図(a), (b)に示す欠陥について、その名称を書き、それらの欠陥が生成しやすい結晶構造の特徴を、それぞれ説明せよ。
- 問2. 図(c), (d)に示す欠陥について、その名称を書き、それらの欠陥が生成しやすい構成イオンや結晶構造の特徴を、それぞれ説明せよ。

原子価が変化しやすい陽イオンからなるイオン結合性酸化物は非化学量論化合物（不定比化合物）と呼ばれる。例えば、理想的なFeOは化学量論比の立方晶岩塩型構造を持ち、等しい数の $Fe^{2+}$ と $O^{2-}$ イオンからなる。ところが現実には、Feは+2価よりも大きな原子価をとる傾向があるため、一部のFeイオンが $Fe^{3+}$ となることが知られている。

問3. 理想的なFeO結晶（図(e)）中の $Fe^{2+}$ の一部が $Fe^{3+}$ になると、二種類の欠陥が生成する可能性がある。これらの二種類の欠陥の名称、およびその構造をこの図(e)に倣って解答用紙にスケッチせよ。なお、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $O^{2-}$ イオンには図に記すマークを用いること。

- 問4. 欠陥を有するFeO結晶のX線回折を行ったところ、立方晶系で格子定数は $4.3 \times 10^2$  pmであった。また、その組成と密度を測定したところ、FeとOの原子数比は $Fe/(Fe+O) = 4.8 \times 10^{-1}$ であり、密度は $5.7 \text{ g/cm}^3$ であった。このとき、問3で検討した二種類の欠陥のうちどちらの欠陥が生成していると考えられるか決定せよ。ここで、Fe、Oの原子量、および、アボガドロ数はそれぞれ56, 16,  $6.0 \times 10^{23}$ とする。なお、解答用紙に二種類の欠陥に関する計算の過程を示すこと。

筆答専門試験科目（午後）  
材料系（物理）

29 大修

時間 13:30~15:30

「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. 3つの問題全てに解答せよ。
2. 解答は1問題ごとに1枚の解答用紙を使って別々に記入せよ。必要ならば、その旨記して裏に書いてもよい。
3. 各解答用紙には、1枚ごとに必ず問題番号及び受験番号を記入せよ。
4. 各解答用紙は、解答を記入していないものも含めて全て提出せよ。

[1]

以下の間に答えよ。ただし、気体の体積を  $V$ 、圧力を  $P$ 、粒子数を  $N$ 、温度を  $T$ 、エントロピーを  $S$ 、化学ポテンシャルを  $\mu$  とする。

(1) ある気体 X について考える。状態 A における体積、圧力をそれぞれ  $V_A, P_A$ 、状態 B における体積、圧力をそれぞれ  $V_B, P_B$  とする。また、気体 X の体積を準静的断熱過程で減少させると、 $P^3V^5 = 1$  を満たすように圧力が増加することが分かっている。

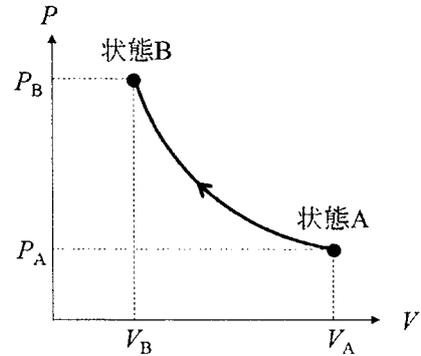


図 1

- ① 気体 X を状態 A から状態 B へと変化させる際、図 1 のように準静的断熱過程で圧縮した。この過程で気体 X になされる仕事を  $V_A, V_B$  を用いて表せ。
- ② 気体 X を状態 A から状態 B へと変化させる際、図 2 のように定積過程と定圧過程のみを用いて変化させたところ、気体 X に対する熱の出入りの総和がゼロとなった。定圧過程における圧力  $P_C$  を  $V_A, V_B$  を用いて表せ。

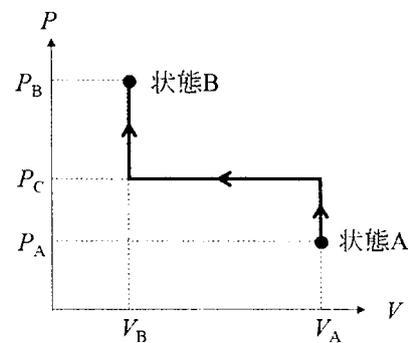


図 2

(2) 以下の間に答えよ。

- ①  $T, P, N$  の関数として与えられている Gibbs 自由エネルギー  $G(T, P, N)$  を考える。次の三つの等式  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V, \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S, G = \mu N$  を用いて、Gibbs-Duhem の関係式  $-SdT + VdP - Nd\mu = 0$  を導け。なお、 $dT, dP, d\mu$  は  $T, P, \mu$  の無限小変化とする。
- ② 今、 $a$  を正の定数として熱力学的関係式  $T = \frac{3aS^2}{NV}, P = \frac{aS^3}{NV^2}$  が成り立っている。Gibbs-Duhem の関係式  $-SdT + VdP - Nd\mu = 0$  を用いて化学ポテンシャル  $\mu$  を  $S, V, N$  の関数  $\mu(S, V, N)$  として表せ。ただし、上で与えた二つの熱力学的関係式は絶対零度まで成り立つとし、絶対零度における化学ポテンシャルを  $\mu_0$  とせよ。

[2]

質量  $m$  の粒子が角振動数  $\omega$  で振動している一次元調和振動子を考える。運動量演算子  $\hat{p}$  , 位置演算子  $\hat{q}$  を用いて二つの演算子

$$\hat{a} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{q} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right) \quad \text{と} \quad \hat{a}^\dagger \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left( \hat{q} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right)$$

を定義すると, Hamilton 演算子  $\hat{H}$  は

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

で与えられる。ただし, Planck 定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったものを  $\hbar$ , 虚数単位を  $i$  とする。

以下の問に答えよ。

- (1) 運動量演算子が  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$  で表されるとき, 位置演算子と運動量演算子の交換関係  $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$  が成り立つことを示せ。また導出過程も示せ。
- (2) 二つの演算子  $\hat{a}$  と  $\hat{a}^\dagger$  は Hermite (エルミート) 演算子ではないが, その積で表される演算子  $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$  は Hermite 演算子である。演算子  $\hat{n}$  の固有値を  $n$ , この固有値に属する規格化された固有ケットを  $|n\rangle$  とする。このとき, 固有値  $n$  が実数であることを示せ。また演算子  $\hat{n}$  の異なる固有値  $k$  と  $l$  に属する固有ケット  $|k\rangle$  と  $|l\rangle$  は互いに直交することを示せ。
- (3) 固有値  $n = 0$  のときの Hamilton 演算子  $\hat{H}$  の固有ケットを  $|0\rangle$  とすると,  $\hat{a}|0\rangle = 0$  である。また位置演算子の固有ケットを  $|q\rangle$  とするとき, 位置表示の波動関数  $\phi_0(q)$  は  $\phi_0(q) = \langle q|0\rangle$  で表される。運動量演算子が  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$  で表されることを用いて,  $\phi_0(q)$  を求めよ。ただし, 波動関数の規格化はしなくて良い。
- (4) この系が状態  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$  にあるとき, 位置の期待値の時間依存性を求めよ。ここで,  $|0\rangle$  と  $|1\rangle$  は, それぞれ固有値  $n = 0, 1$  のときの Hamilton 演算子  $\hat{H}$  の固有ケットである。

[3]

Planck 定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったものを  $\hbar$  としたとき,  $\omega$  の角振動数を持つ 1 個のフォノンのエネルギーを  $\varepsilon(\omega) = \hbar\omega$  とする. 熱平衡状態にあるフォノン系に関して, 以下の問に答えよ. なお, 絶対温度  $T$ , Boltzmann 定数  $k_B$  により定義される  $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$  を用いてよい. また, 積分  $\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x \pm 1} dx$  は  $s > 1$  かつ有限の  $s$  に対しゼロでない有限値に収束する.

- (1) 分配関数  $Z$  およびフォノン数  $n$  の熱平均値  $\langle n \rangle$  を  $\beta, \omega$  の関数として求めよ.
- (2) 一般論として, フォノンは Fermi-Dirac 統計および Bose-Einstein 統計のいずれに従うか答えよ. さらに, フォノンの化学ポテンシャル  $\mu$  の値を答えよ.
- (3) フォノン状態密度  $D(\omega)$  を用いて, フォノン系の全エネルギー  $E(\beta)$  の熱平均値  $\langle E(\beta) \rangle$  を  $\omega$  に関する積分の形で求めよ. ただし, 状態の存在する範囲は  $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}$  とする.
- (4)  $D(\omega) \propto \omega^\alpha$  ( $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}, \alpha > 0$ ) の場合, 熱容量  $C$  の温度依存性を  $C \propto T^m$  の形で, 高温の極限で求めよ.
- (5)  $D(\omega) \propto \omega^\alpha$  ( $0 \leq \omega \leq \omega_{\max}, \alpha > 0$ ) の場合, 熱容量  $C$  の温度依存性を  $C \propto T^{m'}$  の形で, 低温の極限で求めよ.

筆答専門試験科目（午後）  
材料系（化学）

29 大修

時間 13:30～15:30

「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。

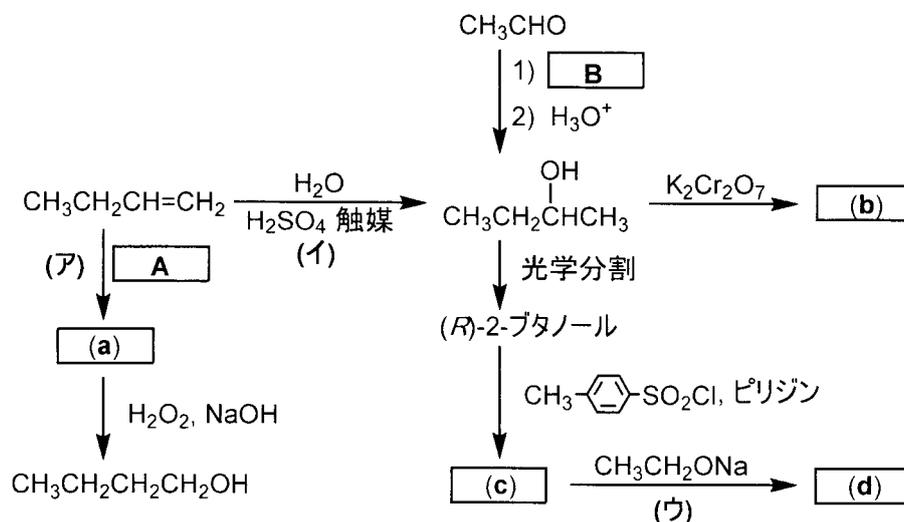
注 意 事 項

1. 8題の問題の中から4題を選んで解答せよ。5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. 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とそれぞれ対応する解答をともに記入せよ。
5. この問題冊子の問題の出題分野は以下の通りである。

[1] , [2] 有機化学                      [3] , [4] 無機化学  
[5] , [6] 物理化学                      [7] , [8] 高分子科学

[1]以下の設問に答えよ.

(1) 次のスキームは、アルコールの合成および関連反応に関する系統図である. これに関する以下の間に答えよ.



- ① 構造式 **(a)** および **(b)** と, 試薬 **A** および **B** をそれぞれ記せ. 立体化学は考慮しなくてよい.
- ② 反応 (ア) および (イ) で得られる生成物の位置選択性と関連する語句を, 下記の語群よりそれぞれ1つずつ選べ.

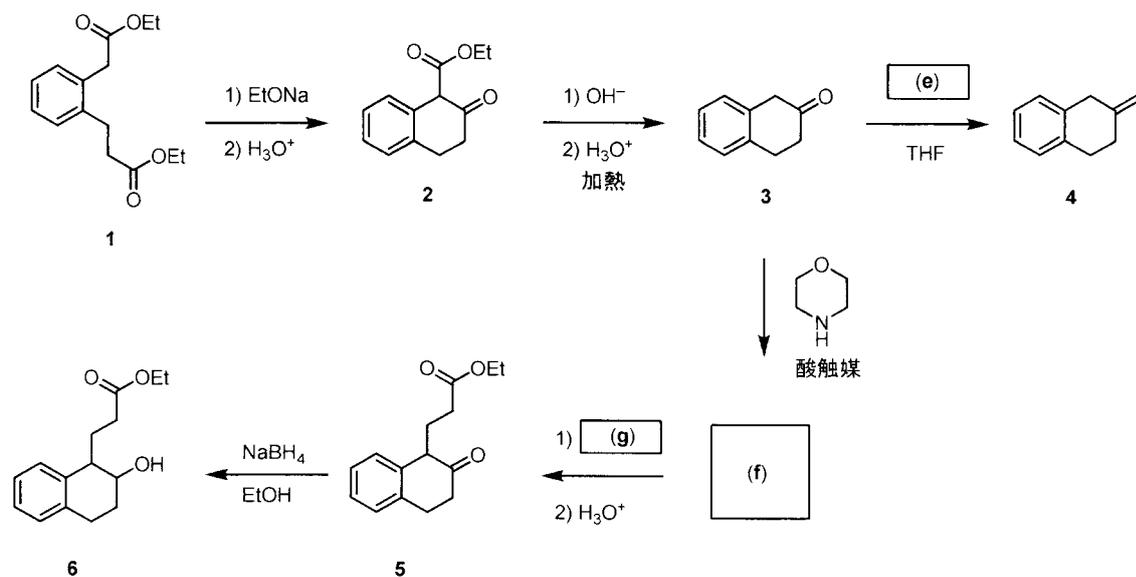
語群:

クラム則, ザイツェフ則, ハメット則, 反(逆)マルコフニコフ則, ホフマン則, マルコフニコフ則

- ③ 1-ブテンから2-ブタノールが生成する反応 (イ) の機構を記し, 第一級アルコールではなく第二級アルコールが選択的に生成する理由を2行程度で説明せよ.
- ④ 反応 (イ) により生成するラセミ体の2-ブタノールを光学分割した. このうちの(R)-体のみを用いて化合物 **(c)** および化合物 **(d)** を合成した. **(c)** および **(d)** の構造式を, 立体化学を明示して記せ. また, **(c)** から **(d)** が生成する反応 (ウ) の機構を構造式を用いて説明せよ.

(問題は次のページに続く.)

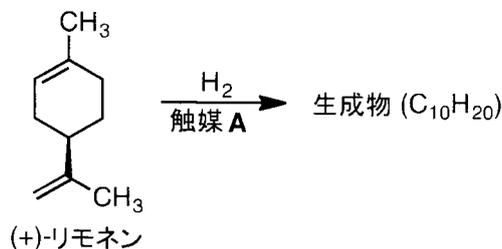
(2) 以下のスキームに関する問に答えよ.



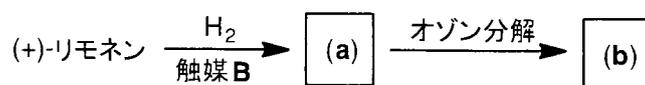
- ① 化合物 **1**, **2**, **3** の中で, 最も高い酸性度を有する水素を含む化合物の記号を記せ.
- ② **1** から **2** が生成する反応の機構を記せ.
- ③ 試薬 **(e)** の構造式を記せ.
- ④ 化合物 **(f)** および試薬 **(g)** の構造式を記せ.
- ⑤ **5** から **6** の反応では, エステルが還元された生成物は得られなかった.  $\text{NaBH}_4$  を用いる還元において, エステルのカルボニル基がケトンのカルボニル基よりも反応性が低い理由を 2 行程度で記せ.

[2]以下の設問に答えよ.

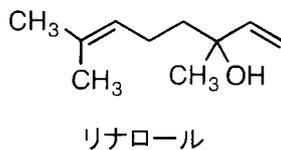
- (1) 触媒 **A** を用いて(+)-リモネンを水素化すると、分子式  $C_{10}H_{20}$  の化合物が生成した。以下の間に答えよ。



- ① (+)-リモネンのキラル中心の *R,S* 配置を答えよ。  
② 可能なすべての生成物について、いす型の最安定配座を記せ。ただし、環に結合した水素はすべて記すこと。
- (2) 触媒 **B** を用いて(+)-リモネンを水素化すると化合物 (a) が生成し、(a) をオゾン分解すると炭素数 10 の化合物 (b) が生成した。以下の間に答えよ。

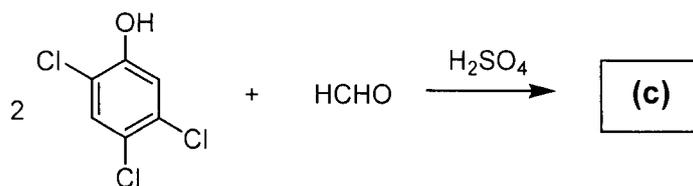


- ① 化合物 (a) の構造式を記せ。  
② 化合物 (b) の構造式を記せ。
- (3) 下に示すリナロールから、ヒドロキシ基の脱離を經由してリモネンが生成する反応の機構を記せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。

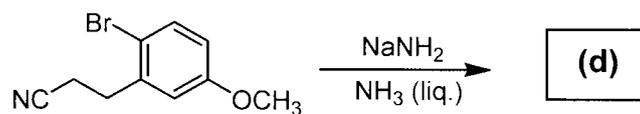


(問題は次のページに続く.)

- (4) 下式の条件で、分子間反応により生成する化合物 (c) の構造式を記せ。また、この反応の機構を記せ。

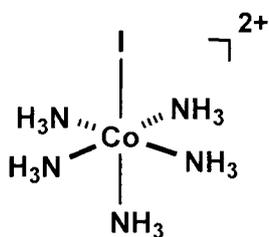


- (5) 下式の条件で、分子内反応により生成する化合物 (d) の構造式を記せ。また、この反応の機構を記せ。

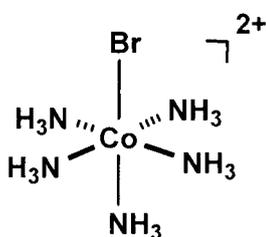


[3]以下の設問に答えよ。

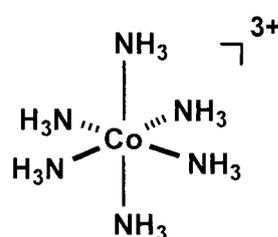
- (1) 下記に示す八面体型錯体に関連する以下の間に答えよ。以下に示す錯体 A~C の溶液の色は、A (紫色)、B (ピンク色)、C (黄色) であり、組成に応じて変化する。



A (紫色)



B (ピンク色)



C (黄色)

- ① 錯体 A~C はいずれも低スピン錯体である。錯体 C について、八面体結晶場における d 軌道の電子配置を d 軌道のエネルギー準位図を使って示せ。ただし、電子はスピンの向きがわかるように ↑ および ↓ を用いて示すこと。
- ② 錯体 C の結晶場分裂  $\Delta_0$  の値は  $22900 \text{ cm}^{-1}$  である。錯体 C が低スピン状態となるためのスピン対生成エネルギー  $P$  [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] の値の範囲を求めよ。ただし、 $1.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  は  $83.6 \text{ cm}^{-1}$  に相当するとする。
- ③ 錯体 A と B にみられる色の変化に関する以下の文章について、下記の語群からもっとも適切な語句を選び空欄 (a) ~ (e) を埋めよ。

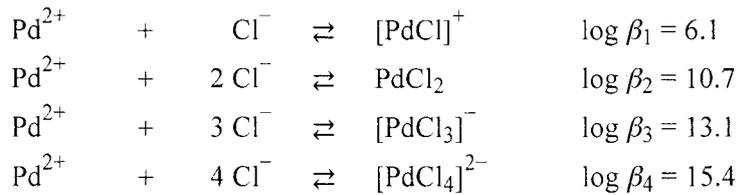
(a) の配位子をもつ場合、金属の非結合性の (b) 軌道は配位子の満たされた p 軌道と相互作用する。この相互作用によって、新たに結合性および反結合性の分子軌道が生じる。配位子の (a) が強いほど相互作用は大きくなり、 $\Delta_0$  の値は (c) する。HOMO-LUMO 間の遷移の大きさは、錯体 A では黄色、B では (d) の波長の光に相当し、(a) が強いほど吸収波長は (e) 側にシフトすることがわかる。錯体の溶液の色は吸収波長の補色となるため、錯体 A の溶液は紫色、B の溶液はピンク色となる。

語群： 電子供与性、電子求引性、 $\sigma$  供与性、 $\pi$  供与性、 $\pi$  受容性、増加、減少、  
 $a_{1g}$ ,  $a_{1u}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1g}$ ,  $t_{1u}$ ,  $t_{2g}$ ,  $t_{2u}$ , 短波長、長波長、青色、緑色、黄色、赤色

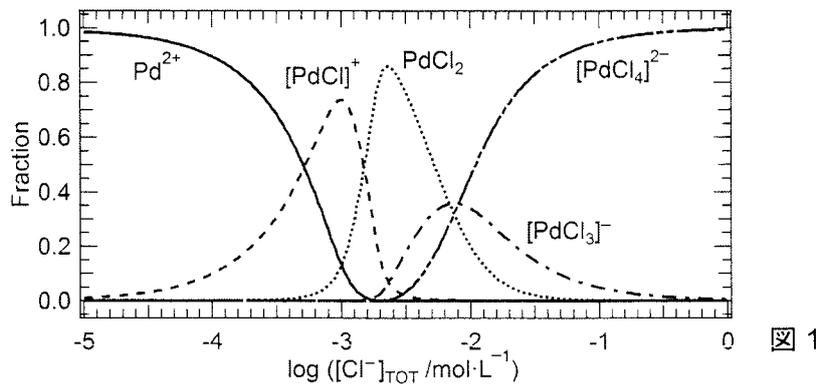
- ④ 錯体 C のアンミン配位子の一つを、一酸化炭素に置換すると結晶場分裂  $\Delta_0$  の値はどのように変化すると考えられるか。その理由とともに 3 行程度で説明せよ。
- ⑤ 八面体型錯体  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})]^+$  (bpy = 2,2'-bipyridine) の可能な異性体をすべて記せ。

(問題は次のページに続く。)

(2) 水溶液中での  $\text{Pd}^{2+}$  と  $\text{Cl}^-$  の錯形成反応は以下の4段階で進行する。

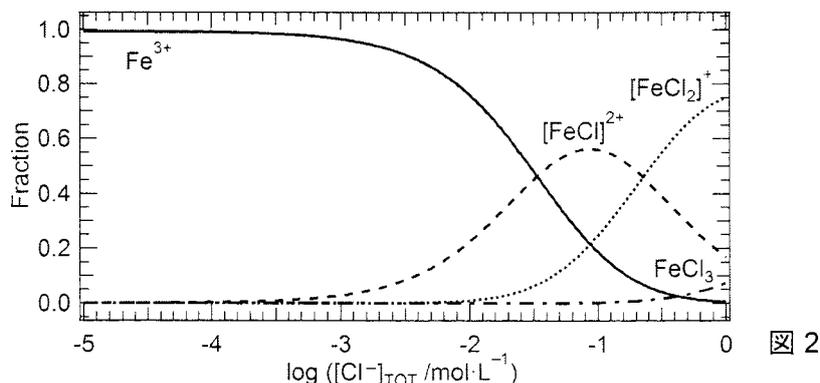


各式末尾の  $\log \beta_n$  ( $n = 1 \sim 4$ ) は,  $[\text{PdCl}_n]^{2-n}$  錯体 ( $n = 1 \sim 4$ ) それぞれの全安定度定数である。 $\text{Pd}^{2+}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )を含む pH 0 の水溶液中で生成する  $[\text{PdCl}_n]^{2-n}$  ( $n = 0 \sim 4$ ) の存在割合 (Fraction) は, 総  $\text{Cl}^-$  濃度 ( $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}}$ ) に対して図 1 のように変化する(横軸が対数スケールであることに注意せよ)。以下の間に答えよ。



- ①  $[\text{PdCl}]^+$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $[\text{PdCl}_3]^-$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  に対応する逐次安定度定数  $\log K_1$ ,  $\log K_2$ ,  $\log K_3$ ,  $\log K_4$  の値をそれぞれ求めよ。
- ②  $14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  の硝酸に金属 Pd を溶解する際に塩酸を 0.01 wt% 程度加えると, 金属 Pd の溶解速度が著しく向上する。一方, 塩酸のみを用いると酸の濃度に関係なく金属 Pd はほとんど溶解しない。金属 Pd の溶解における硝酸および塩酸の役割を2行程度で簡潔に説明せよ。
- ③  $\text{Pd}^{2+}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) と  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) の混合溶液【試料 I】から, 陰イオン交換樹脂を用いたカラムクロマトグラフィーで  $\text{Pd}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  を分離したい。pH 0 の展開溶媒として  $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  の【溶液 A】と,  $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  の【溶液 B】を用意したとき, 溶液 A および B の正しい使用順序とその理由を以下のキーワードをすべて用いて 4 行程度で記せ。ただし, pH 0 の水溶液における  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Cl}^-$  の錯体分布図は,  $[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}}$  に対して図 2 のようになる。

キーワード: 陰イオン性錯体, 陽イオン性錯体, 吸着, 脱着



[4]以下の設問に答えよ.

Ca をドーピングした  $ZrO_2$  ( $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-y}$ : ホタル石型構造) は, 酸化物イオン  $O^{2-}$  が固体中を移動しやすいという特徴を有し, 酸素センサーなどに応用されている. ホタル石型構造の単位格子の模式図を図 1 に示す. この構造では, 陽イオンは(ア)立方体の各頂点と各面の中心に位置し, 陰イオンは (a) 個の陽イオンに囲まれている.

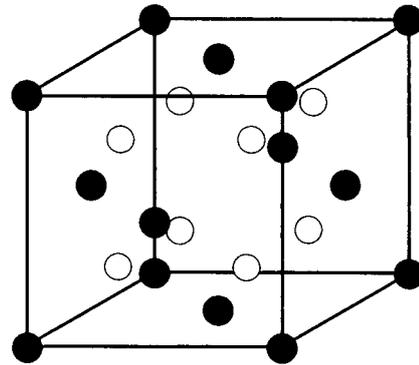


図 1

酸素センサーへの応用に向けて,  $ZrO_2$  の酸化物イオン伝導性を高める必要がある. そのため, 酸素欠損を固体中に導入する. (イ)  $ZrO_2$  粉末に少量の  $CaO$  粉末を混合して焼結すると,  $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-y}$  が得られる.  $CaO$  は, 陽イオン 1 個あたりの  $O^{2-}$  の数が,  $ZrO_2$  より少ないことから, この酸化物では (b) 条件を保つため, 陰イオン位置に酸素空孔が生じている. このため, 高温では酸素空孔を介して,  $O^{2-}$  が(ウ)速やかに移動するようになる.

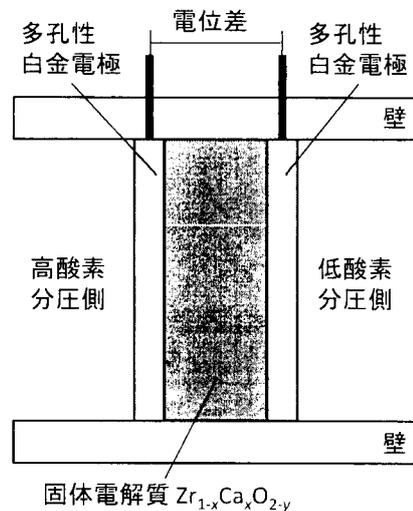


図 2

(1) (a) および (b) に当てはまる数字または語句をそれぞれ記せ.

(2) ホタル石型構造の単位格子中には, 陽イオンと陰イオンはそれぞれ何個ずつ存在するか答えよ.

(3) 下線(ア)に関連して, イオンの最密充填構造は 2 種類存在する. その 2 種類の名称をそれぞれ答えよ.

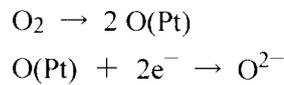
(4) 下線(イ)に従い,  $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{2-y}$  を合成した.  $y$  の値を求めよ. また, 単位格子の体積が  $1.4 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$  であるとき,  $1.0 \text{ cm}^3$  あたりの酸素空孔は何個存在するか, 有効数字 2 桁で答えよ. 結果だけではなく, 導出過程も簡単に記せ.

(問題は次のページに続く.)

- (5) 下線(ウ)に関連する下記の文章の (c) から (h) に当てはまる語句を答えよ。同じ言葉を二度用いても良い。

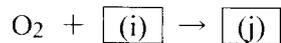
一般に、電気伝導度は、キャリア(担体)の (c) と電荷量と (d) の積で表される。Zr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> の場合は、室温から温度を上げると電気伝導度は増大する。金属の場合は、(e) がキャリアとなっており、電気伝導度は温度上昇とともに (f) する。真性半導体の場合は、室温から温度を上げていくと、電気伝導度は (g) する。これは、(h) が温度上昇とともに増大するからである。

- (6) 下線(エ)における化学反応を考える。図2の両側に酸素分圧差があると、O<sub>2</sub>はO<sup>2-</sup>イオンとしてZr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>中を高酸素分圧側から低酸素分圧側へ移動し、その後O<sub>2</sub>となる。その際、高酸素分圧側では、下記の反応が起きる。



ここで、O(Pt)は、白金上でO<sub>2</sub>が解離吸着し、生成したO原子を表す。  
これらの式にならって、低酸素分圧側での反応式を記せ。

- (7) 高酸素分圧側における反応は、次の半反応式で記述される。(i)と(j)を埋めよ。



- (8) 下線(オ)で示した電位差  $E$  は、以下の式に従う。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$p_1, p_2$  は、それぞれ、低酸素分圧側、および、高酸素分圧側の酸素分圧である。

$p_1 = 1.00 \times 10^{-3} \text{ atm}$ ,  $p_2 = 2.00 \times 10^{-1} \text{ atm}$  としたとき、発生する電位差  $E$  [V] を有効数字 3 桁で求めよ。結果だけではなく、導出過程も簡単に記せ。

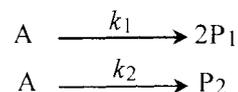
ここで、 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln 200 = 5.30$  とし、 $n$  は電池反応を半反応に分解したときの電子の量論係数である。

- (9) 上記(8)において、高酸素分圧側の電極と、低酸素分圧側の電極のどちらが相対的に正の電位になるか答えよ。さらに理由を1行で記せ。

- (10) 上記(8)における電池反応のギブズエネルギー  $\Delta G$  を有効数字 3 桁で求めよ。結果だけではなく、導出過程も簡単に記せ。

[5]以下の設問に答えよ.

- (1)以下の1次不可逆素反応に従い, 反応物 A が生成物 P<sub>1</sub>と P<sub>2</sub>に変化する並列反応について考える. ここで,  $k_1$ と  $k_2$ は各反応の速度定数であり, 反応温度は一定とする.



反応開始時( $t = 0$  s)では, 系内には反応物 A のみ存在し, その濃度は $[\text{A}]_0$  [ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ]とする( $[\text{P}_1]_0 = [\text{P}_2]_0 = 0$ ). 時間  $t$  [s]では, それぞれの濃度を $[\text{A}]$ ,  $[\text{P}_1]$ ,  $[\text{P}_2]$ とする.

反応物 A の反応速度は,

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = ( \text{(a)} ) [\text{A}] \quad (\text{i})$$

である. したがって, 時間  $t$  における A の濃度は, 式(ii)で与えられる.

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t] \quad (\text{ii})$$

一方, P<sub>1</sub>と P<sub>2</sub>の生成速度は

$$\frac{d[\text{P}_1]}{dt} = ( \text{(b)} ) [\text{A}] \quad (\text{iii})$$

$$\frac{d[\text{P}_2]}{dt} = ( \text{(c)} ) [\text{A}] \quad (\text{iv})$$

で与えられる. A の濃度が $[\text{A}]_0$ の値の半分になるまでの時間  $t_{1/2}$ を  $\text{(d)}$ と呼び, このときの生成物濃度比から速度定数を求めることができる.

- ①  $\text{(a)}$  ~  $\text{(d)}$  に入る適切な語句または数式を答えよ.
- ②  $t_{1/2}$ を  $k_1$ ,  $k_2$ を用いて表せ.
- ③ 時間  $t$  における生成物 P<sub>1</sub>の濃度を,  $t$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $[\text{A}]_0$ を用いて表せ.
- ④ A の  $t_{1/2}$ は  $2.4 \times 10^3$  s であり, このときの生成物 P<sub>1</sub>と P<sub>2</sub>の濃度比は,  $[\text{P}_1]/[\text{P}_2] = 3.0$  であった. 速度定数  $k_1$ と  $k_2$ の値を求めよ. ただし,  $\ln 2 = 6.9 \times 10^{-1}$  であり, 有効数字は2桁とする.

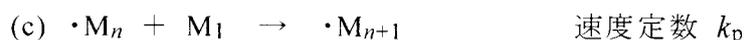
(問題は次のページに続く.)

(2) 連鎖重合によるポリマーの生成反応では、基本的な反応のステップが 3 種類ある。そこで、以下に示す反応機構 ((a)~(e)の 5 つの素反応)により連鎖重合の速度論を考える。

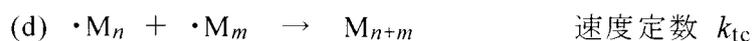
開始ステップ:



成長ステップ:



停止ステップ:



ここで、 $I$  は開始剤、 $\cdot R$  は開始剤から生成するラジカル、 $M_1$  はモノマー、 $\cdot M_1$  はモノマーラジカル、 $M_n$  と  $M_m$  ( $n, m$  は正の整数)はポリマー、 $\cdot M_n$  と  $\cdot M_m$  はポリマーラジカルであり、停止ステップの (d) は再結合(相互停止)、(e) は不均化による停止反応である。(b) の反応は非常に速いものとし、また、速度定数  $k_p, k_{tc}, k_{td}$  はポリマー鎖の長さに依存しないと仮定する。

物質の濃度は、 $[J]$  のように物質名に  $[ ]$  をつけて表記せよ。ただし、モノマーラジカル  $\cdot M_1$  とポリマーラジカル  $\cdot M_n, \cdot M_m$  のラジカル種については、その濃度を  $[\cdot M]$  で表記せよ。

- ① 反応(a), (c), (d), (e)の反応速度を  $v_i, v_p, v_{tc}, v_{td}$  とし、それぞれの速度式を示せ。
- ② 開始ステップによるラジカル(モノマーラジカル  $\cdot M_1$ )の濃度 $[\cdot M]$ の変化速度を求めよ。ただし、開始ステップにおいて、重合開始に使われるラジカル  $\cdot R$  の割合(開始効率)を  $f$  とする。
- ③ 停止ステップによるラジカル(ポリマーラジカル  $\cdot M_n, \cdot M_m$ )の濃度 $[\cdot M]$ の変化速度を求めよ。
- ④ 反応の定常状態におけるラジカルの濃度 $[\cdot M]$ を求めよ。
- ⑤ 速度論的連鎖長  $\bar{v}$  は、 $\bar{v} = (\text{ポリマー鎖の成長速度})/(\text{ラジカルの停止速度})$  で求められる。反応の定常状態における  $\bar{v}$  を求めよ。
- ⑥ ポリマーの数平均重合度(ポリマー1分子内のモノマーの平均数) $\langle n \rangle$  は、単位時間に反応したモノマー分子の数を単位時間に生成したポリマー分子の数で割った値である。 $x_d = k_{td} / (k_{tc} + k_{td})$  とし、 $\langle n \rangle$  を  $\bar{v}$  と  $x_d$  で表せ。

[6]以下の設問に答えよ。

(1) 原子, および分子の軌道について, 以下の間に答えよ。

① 以下の文章中の (a) から (k) に適切な語句, 数字等を入れよ。ただし当てはまる語句・数字が複数ある場合にはすべて答えよ。

水素原子の軌道の波動関数は, 3 つの量子数  $n$  (主量子数),  $l$  (軌道角運動量子数),  $m_l$  (磁気量子数) によって決まる。例えば, 2s 軌道を表す量子数はそれぞれ  $n =$  (a),  $l =$  (b),  $m_l =$  (c) となる。s 軌道の形状は (d) 対称であり, 電子を見出す確率密度が最も高い点は (e) である。一方, d 軌道の 1 つである 3d 軌道には軌道の数が (f) 個ある。これは  $m_l$  が  $m_l =$  (g) の値をとるためである。

炭素原子は, 電子を (h) 個もつ。基底状態においてこれらの電子はエネルギー準位が最も (i) 軌道から順に占有する。このとき 1 つの軌道には (j) 個まで電子が入ることができる。同じ軌道に入った電子の (k) は対になる。

② 炭素原子の 2s, 2p<sub>z</sub> 軌道の波動関数をそれぞれ  $\psi_s, \psi_{pz}$  とするとき, sp 混成軌道の 2 つの波動関数は,  $\psi_1 = A(\psi_s + \psi_{pz})$  と  $\psi_2 = A(\psi_s - \psi_{pz})$  で表わされる。ただし,  $A$  は定数である。

(a) 答案用紙に xyz 軸を記載し,  $\psi_1$  の軌道を図示せよ。

(b) 炭素-炭素三重結合を有するアセチレン分子では, sp 混成軌道どうしが  $\sigma$  結合を形成することにより, 1 つの炭素-炭素結合が形成される。三重結合における残りの 2 つの結合とはどのような結合か, 3 行以内で説明せよ。

(c) 定数  $A$  を求めよ。

(d) sp<sup>3</sup> 混成軌道では 4 つの軌道が形成される。波動関数の 1 つが  $h_1 = B(\psi_s + \psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz})$  のとき, 他の 3 つの軌道  $h_2, h_3, h_4$  を記せ。ただし,  $\psi_{px}, \psi_{py}$  はそれぞれ 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> 軌道の波動関数とし,  $B$  は定数とする。

(2) 気体の分子運動論に関する次の文を読み, 以下の間に答えよ。ただし,  $x$  の平均は  $\langle x \rangle$  と表すものとし, 式で答える問においては, 導出過程について適切に説明を添えなければならない。

気体の分子運動論モデルによれば, 気体の圧力  $p$  と体積  $V$  には以下の関係がある。

$$p = \frac{nMc^2}{3V} \quad (i)$$

ここで,  $n$ : 物質数,  $M$ : 分子のモル質量である。

① 式(i)の  $c$  は一般に何と呼ばれているか。

② 式(i)と理想気体の状態方程式とを組み合わせると  $c$  を絶対温度  $T$  の関数として表せ。ただし, 気体定数を  $R$  とする。

③  $c$  を3次元空間中の一方向の速度成分  $v_x$  を用いて表せ。

(問題は次のページに続く。)

- ④ 前頁の②で求めた関係式を, ③で求めた関係式と, 式(ii)で与えられる  $v_x$  の分布関数(マクスウェル-ボルツマン速度分布関数)  $f(v_x)$  を利用して導出せよ. ただし, 計算においては式(iii)の積分公式を利用せよ.

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{Mv_x^2}{2RT}} \quad (\text{ii})$$

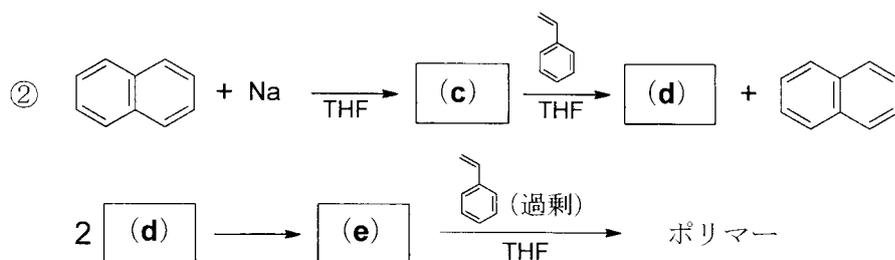
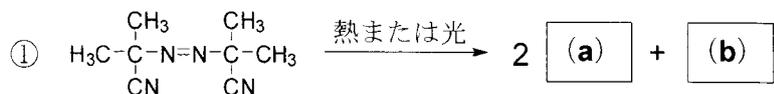
$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma}{\frac{n+1}{2} 2a^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{iii})$$

ただし, 式(iii)において  $n = 1, 2, 3$  の時の  $\Gamma$  はそれぞれ  $1, \sqrt{\pi}/2, 1$  である.

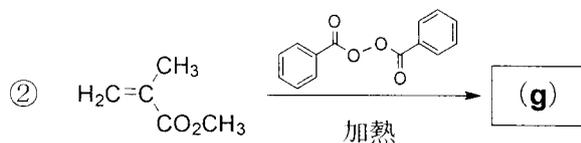
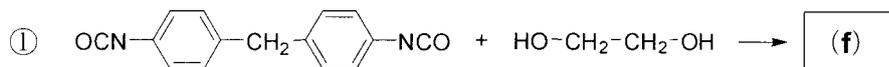
- ⑤ 3次元空間中で速さ  $v$  で運動している質量  $m$  の分子1個の平均運動エネルギーを, エネルギー均分定理により  $T$  を用いて表せ. また, 得られた関係式から②で求めた関係式を導け. ただし, 新たに必要となる物理定数の記号はその名称を明示したうえで用いよ.

[7]以下の設問に答えよ.

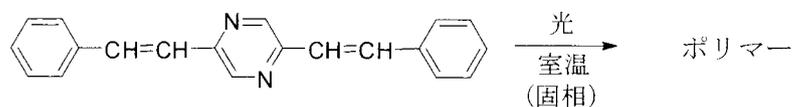
(1) 以下の①および②の反応について, (a)~(e)に当てはまる化学種の構造式を示せ.



(2) 以下の①および②の重合反応で生成する, ポリマー(f)および(g)の構造式を示せ. ただし, 構造式は繰り返し単位のみを示し, 末端は無視してよい.



(3) 下に示す固相重合で生成するポリマーの構造式を示せ. ただし, 構造式は繰り返し単位のみを示し, 末端は無視してよい. また, ポリマーの立体化学は考慮しなくてよい.



(4) 重縮合に関する以下の問に答えよ.

① ポリエチレンテレフタレート(PET)は, ジカルボン酸(A)とジオール(B)の反応により得られる. この反応を化学式で示せ.

② AとBの等モル量反応で, 生成物の平均重合度が200に達する反応度を求めよ.

(問題は次のページに続く.)

(5) リビング重合に関する以下の問に答えよ。

- ① リビング重合の素反応の特徴を、3行程度で説明せよ。
- ② 非イオン性界面活性剤となる高分子化合物を、リビング重合を経由して合成する経路を化学反応式で示し、非イオン性界面活性剤となる高分子構造の特徴を3行程度で説明せよ。

(6) ポリエチレンに関する以下の問に答えよ。

- ① 低密度ポリエチレン (LDPE) の製造プロセスの特徴を、高密度ポリエチレン (HDPE) の製造プロセスと比較して、3行程度で説明せよ。
- ② 低密度ポリエチレンに特徴的な短鎖 C<sub>4</sub> 分枝の生成機構を化学式で示せ。

[8] 以下の設問に答えよ.

- (1) 以下の文章中の (a) から (i) に入る適切な語句を下の語群から選び答えよ.

高分子物質は液体状態からある条件で冷却すると (a) 状態を経て凍結し、ガラス状態となる. 液体状態とガラス状態の間の状態変化を一般にガラス転移という. この転移はギブズエネルギーの温度に関する二次の微分係数が (b) であるということによって特徴づけられる熱力学的な (c) と類似しているが、その本質は凍結現象であり、時間に依存する (d) のひとつである. 高分子物質のガラス転移は、(e) の凍結および解放に起因した (f) な転移と考えられ、ガラス転移が (d) であるということは、ガラス状態が (g) であることを意味している. また、高分子鎖末端の存在が (e) に影響を与えることを考慮すると、ガラス転移温度は (h) が大きなところで (i) となることが知られている.

語群:

連続的, 二次転移, 融解現象, 動的, ニュートン運動, 過冷却, セグメント運動, 静的, 分子量, 結晶, 体積, 一定値, 平衡状態, 非平衡状態, 最小値, 不連続的, 緩和現象

- (2) ポリエチレンの結晶化において得られるシシカバブ構造の調製方法と、その構造の特徴を合計 3 行程度で記せ.
- (3) 線状高分子鎖において連結する主鎖原子間の結合の結合数  $n$  が非常に大きい場合、高分子鎖の両末端間ベクトル  $\mathbf{R}$  の分布関数  $P(\mathbf{R})$  は次式で与えられる.

$$P(\mathbf{R}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left( -\frac{3R^2}{2 \langle R^2 \rangle} \right)$$

ここで、 $R$  は両末端間距離であり、 $\langle R^2 \rangle$  は平均二乗両末端間距離である.

高分子鎖の形態の数  $W(\mathbf{R})$  が分布関数  $P(\mathbf{R})$  に比例する場合、温度  $T$  [K] における両末端間に働く張力  $f$  を、結合数  $n$ 、結合長  $l$ 、特性比  $C$ 、両末端間距離  $R$  を用いて表せ. 導出過程も示せ. ただし、ボルツマン定数を  $k$  とし、伸長による高分子鎖のエネルギー変化はないものとする.

- (4) ガラス転移温度が 373 K である非晶性ポリスチレンと 183 K であるポリブタジエンを成分とする組成比 1:1 のジブロック共重合体と、スチレンとブタジエンの組成比 1:1 のランダム共重合体 (分子量はジブロック共重合体と同程度) の 2 つの高分子試料について動的粘弾性測定を行った. 主分散での弾性率の変化についてのみ着目した場合、ジブロック共重合体とランダム共重合体のせん断貯蔵弾性率  $G'$  の温度依存性の概略を、縦軸を  $\log G'$ 、横軸を温度 [K] として、それぞれ図示せよ. また、 $\log G'$  の変化の概要とその要因を、2 種の共重合体について比較して 4 行程度で説明せよ.