

専 門 科 目

# 物質材料工学

## 注 意 事 項

- 1 試験開始の合図があるまで、この問題用紙を開いてはいけません。
- 2 問題用紙は8ページで、解答用紙は9ページあります。試験開始の合図があったから確かめなさい。
- 3 監督者の指示に従い、解答用紙の各ページに受験番号を記入しなさい。氏名を書いてはいけません。
- 4 文字などの印刷に不鮮明なところがあった場合は、手を挙げて監督者に知らせなさい。
- 5 解答はすべて解答用紙に記入しなさい。ただし、「総得点欄」「採点欄」「得点欄」に記入してはいけません。
- 6 問題用紙の余白は下書きとして利用してよい。
- 7 試験終了後、配付された問題用紙、下書用紙は持ち帰りなさい。

### (注意)

問題1および問題2は必答問題です。全員が解答しなさい。問題3から問題6までは選択問題です。選択問題**1題を選んで**解答しなさい。下の表で、**自分が選択した問題の解答選択欄に○印をつけなさい。**解答用紙の表紙にも同様の指示があるので、注意すること。

No.	問題種別	出題分野	解答選択欄	No.	問題種別	出題分野	解答選択欄
問題1	必答問題	化学基礎	○	問題4	選択問題	無機化学	
問題2	必答問題	化学基礎	○	問題5	選択問題	有機化学	
問題3	選択問題	物理化学		問題6	選択問題	材料工学	

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

## 問題1 (必答問題)

次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えなさい。

近年、カーボンニュートラルで注目されている二酸化炭素  $\text{CO}_2$  は、温室効果ガスとして排出削減の対象であると同時に日常生活に欠かせない重要な分子である。 $\text{CO}_2$  分子の特徴は、CとOがCの〔ア〕混成軌道およびOの〔イ〕混成軌道からなる共有結合で結ばれており、直線型かつ極性を持たないことである。

図1の状態図に示すように、 $\text{CO}_2$ には①～④の四つの状態があり、点Tは三重点、点Cは臨界点、④は超臨界流体と呼ばれる。ドライアイスとは、気体の $\text{CO}_2$ を加圧して液化しその液体を一気に大気中に放出し、その際に気化熱により温度が低下するため、粉末状の固体として製造される。液体の $\text{CO}_2$ を得るためには、圧力は〔ウ〕Pa以上必要で、また温度は〔エ〕 $^{\circ}\text{C}$ 以下になるように設定する必要がある。ドライアイスを室温、1気圧 ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) で放置すると〔オ〕により直接気体の $\text{CO}_2$ になる。

$\text{CO}_2$ は海水によって大量に吸収され、その量は年間約  $2.2 \times 10^{12} \text{ kg}^{*1}$ と見積もられている。大気中の $\text{CO}_2$ 濃度が上昇した場合は、海水に溶け込む $\text{CO}_2$ 量は〔カ〕し、また海水温が上昇した場合、その量は〔キ〕する。 $\text{CO}_2$ は水と反応し、図2に示すように(i)海水のpHに応じて〔ク〕、〔ケ〕、および〔コ〕の化学種に変化する。現在の海水表面のpHは8.1程度の弱アルカリ性であるが、(ii)酸性化が進行しており、日本近海の長期変化傾向ではpHは10年あたりおよそ0.02低下している。<sup>\*2)</sup>

\*1) 国立環境研究所「環境儀66」、\*2) 気象庁HP「海水酸性化の知識」

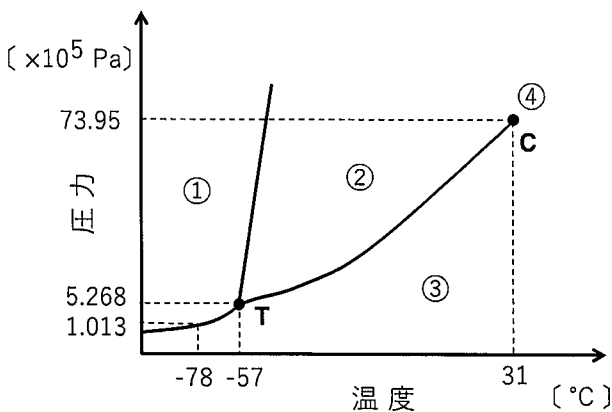


図1 二酸化炭素の状態図

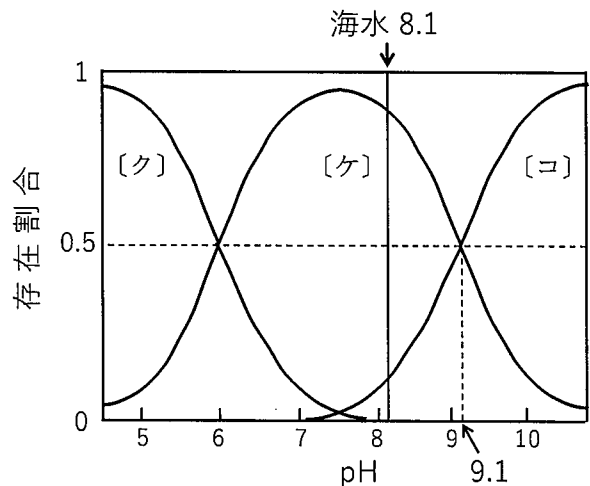


図2 海水中の二酸化炭素由来の化学種の存在割合

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

(問題1 つづき)

- (1) [ ア ] ~ [ キ ] に適切な語句または数値を, [ ク ] ~ [ コ ] に化学式をそれぞれ書きなさい。
- (2) 図1の点T, 曲線CT, および状態④では, CO<sub>2</sub>はそれぞれどのような状態か, 気体, 液体, 固体という言葉を用いて説明しなさい。
- (3) 下線部(i)について, pH 8.1での[ コ ]の存在割合を計算しなさい。有効数字2桁のパーセンテージ(%)で求めなさい。答えだけでなく導出過程も解答欄に示すこと。ただし, pH 8.1では[ ク ]の存在は無視できるとする。
- (4) 下線部(ii)により, サンゴや貝など, 炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)を骨格や殻としている海洋生物が成長, 繁殖しにくくなると懸念されている。その理由を, 図2にもとづいて説明しなさい。

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

## 問題 2 (必答問題)

次の文章を読み、(1)～(6)の問いに答えなさい。

ボーアは、ラザフォードの原子模型の矛盾を解消するために、次の三つの仮定を導入した。ここで、電磁波の波長を  $\lambda$ 、電磁波の振動数を  $\nu$ 、原子半径を  $r$ 、電子の質量を  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、電子の速度を  $v_e = 2.19 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数を  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速を  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$  とする。

仮定 1：電子は [ ア ] 的なエネルギーの軌道を定常的に安定に運動する。

仮定 2：電子の軌道運動の角運動量は次式で表される。

$$m_e v_e r = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{①}$$

仮定 3：電子がエネルギー  $E_n$  の安定軌道から別のエネルギー  $E_m$  の安定軌道へ遷移するときのみ、次の関係の電磁波の放出または吸収が生じる。

$$|E_n - E_m| = [ \text{イ} ] \quad \text{②}$$

仮定 3 の現象は、発光スペクトルの測定において輝線として観察することができる。水素原子の場合、その波長は次式で表される。

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (m > n > 0, \quad n, m \text{ は整数}) \quad \text{③}$$

- (1) [ ア ], [ イ ] に入る適切な語または式を書きなさい。
- (2) 式③中の  $R_\infty$  の名前を書きなさい。
- (3) 電子が  $n=2$  のときのエネルギー  $E_2$  とそれよりも上の  $m=3, 4, \dots$  のときのエネルギー  $E_3, E_4, \dots$  との軌道間で遷移することにより生じる輝線は何系列と呼ばれるか答えなさい。
- (4) 電子がエネルギー  $E_2$  と  $E_3$  の軌道間で遷移することによって生じる輝線の波長 (nm) とエネルギー (J) を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、 $R_\infty = 1.10 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  とする。計算過程も書くこと。
- (5) ボーア半径の物理的な意味を電子のエネルギーの観点から説明しなさい。
- (6) ボーア半径 (nm) を有効数字 3 桁で求めなさい。計算過程も書くこと。

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

## 問題3 (選択問題)

ダニエル電池について、(1)～(5)の問いに答えなさい。

- (1) 次の枠内のパーツを用いてダニエル電池を組み立て、電圧計をつないで起電力を測りたい。その模式図を解答欄の容器を使って描きなさい。パーツの名称が分かるように、解答欄の「容器→」にならって、注を付けること。また、電池の回路を接続したとき、どちらが正極あるいは負極になるか分かるように金属板の近くに+記号と-記号を書き加えなさい。

銅板, 亜鉛板, リード線 (複数), 電圧計, 硫酸亜鉛水溶液 (濃度  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), 硫酸銅水溶液 (濃度  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), セパレータ (素焼きのセラミックス板)

- (2) (1) の電池の回路を接続したとき、
- (a) 各金属板表面で進行する反応の反応式を書きなさい。
  - (b) 電池反応の反応式を書きなさい。
- いずれも反応の進行方向を矢印(→)で明確に示すこと。
- (3) (a) (2) の (b) で書いた電池反応に対する Nernst 式を書きなさい。
- (b) 亜鉛と銅の標準電極電位  $\phi^0$  ( $25^\circ\text{C}$ ) はそれぞれ  $\phi^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ ,  $\phi^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$  である。Nernst 式に数値を代入して起電力を求め、その数値をもとにこの電池反応の Gibbs エネルギー変化がいくらになるか計算しなさい。有効数字は2桁とし、単位は  $\text{kJ mol}^{-1}$  とすること。
- 必要ならば、次の枠内の数値、記号を用いなさい。

気体定数:  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 絶対温度:  $T = 298 \text{ K}$ ,  
ファラデー定数:  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ , 起電力:  $E$ , 標準起電力:  $E^\circ$ ,  
Gibbs エネルギー変化:  $\Delta G$ , 電子数:  $n$ ,  
銅イオン濃度:  $[\text{Cu}^{2+}]$ , 亜鉛イオン濃度:  $[\text{Zn}^{2+}]$

- (4) 電池反応が進行して電流が流れ続けるとそれぞれの金属板付近が帯電すると予想されるが、実際にはそうはならない。その理由を説明しなさい。
- (5) 標準電極電位の値とその金属のイオン化傾向とはどのような関係になるか、説明しなさい。

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

## 問題 4 (選択問題)

14 族元素に関する次の文章を読み, (1) ~ (7) の問いに答えなさい。

14 族元素は最外殻電子配置が  $ns^2np^2$  ( $n=2, 3, 4, \dots$ ) で, 2 価または 4 価をとり, 第 2 周期の炭素から第 6 周期の金属元素まで 5 種類の元素が存在する。

- (1) 第 3 ~ 6 周期の元素①~④の名称と元素記号をそれぞれ書きなさい。ただし, 元素①~④は原子番号順である。
- (2) ダイヤモンドと黒鉛 (グラファイト) は炭素の同素体であるが, ダイヤモンドが優れた電気絶縁体であるのに対して, グラファイトは高い電気伝導性を示す。
  - (a) ダイヤモンドとグラファイトの結晶構造の違いを混成軌道の観点から説明しなさい。
  - (b) 電気伝導性に違いが生じる理由を (a) にもとづいて説明しなさい。
- (3) 元素①~③の結晶はダイヤモンド型構造をとるが, グラファイト型構造はとらない。その理由を説明しなさい。
- (4) 元素①と④のそれぞれのエネルギーバンド図を描きなさい。ただし, 必要に応じて枠内のキーワードを用い, 電子の占有状態がわかるように示しなさい。

価電子帯, 伝導帯, バンドギャップ (禁止帯), 占有, 空

- (5) 元素①は, 温度が上昇すると電気伝導率は上がるか下がるか。理由と共に答えなさい。
- (6) 元素④は, 温度が上昇すると電気伝導率は上がるか下がるか。理由と共に答えなさい。
- (7) 元素④は, 14 族元素で唯一ダイヤモンド型構造をとらず面心立方構造をとる。ここで, 単位格子の体積を  $1.212 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ , 密度を  $1.134 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ , アボガドロ定数を  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とするとき, 元素④の原子量を求めなさい。計算過程を示し, 解答は有効数字 3 桁で求めなさい。

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

## 問題 5 (選択問題)

次の架空の物語を読んで、(1)～(7)の問いに答えなさい。

必要なら原子量として H:1 C:12 N:14 O:16 を用いなさい。

失敗しないことで有名な X 博士のもとに二つの化合物 A, B の鑑定依頼があった。試薬瓶には二つとも O-ニトロベ○○○○○○○と書かれたラベルが付いていたが、○の部分は文字がかすれて見えなくなっていたからである。X 博士がそれらの分析を行ったところ、以下のような結果を得た。

- ・ 元素分析から決めた組成式は、化合物 A, B ともに  $C_7H_5NO_3$  であった。
- ・ 電子衝撃イオン化法で測定したマススペクトルには、両方の化合物とも  $m/e = 151$  に分子イオンのピークが見られた。
- ・ 化合物 A と B をそれぞれ小さな試験管に入れ、アンモニア性硝酸銀の水溶液と振り混ぜると、両者とも試験管の内壁に金属光沢をもった銀色の被膜ができた。
- ・ 化合物 A と B それぞれに臭素水を加えたが、特徴的な色の変化は見られなかった。
- ・ 化合物 A の  $^1H$  NMR スペクトルを測定したところ、図 1 のようなスペクトルが得られたが、B からは図 2 のスペクトルが得られた。(各ピークの上の数字は積分強度比を示す)

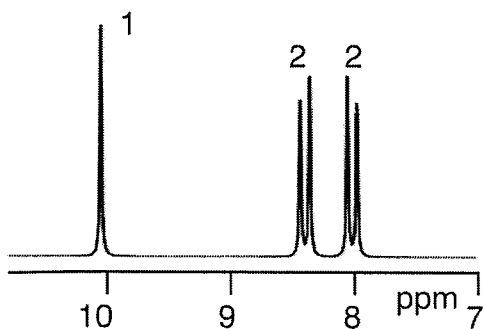


図 1 化合物 A の  $^1H$  NMR スペクトル

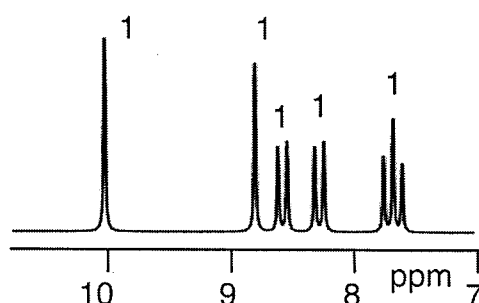


図 2 化合物 B の  $^1H$  NMR スペクトル

- (1) 化合物 A と B の分子式をそれぞれ書きなさい。
- (2) 化合物 A と B に共通して含まれる官能基の名称を二つ書きなさい。
- (3) 化合物 A と B の名称と構造式をそれぞれ書きなさい。
- (4) 化合物 A を少量のアセトンと共にエタノールに溶かし、ナトリウムエトキシドを加えると A よりも分子量の大きな化合物 C が生成した。また、C の赤外吸収スペクトルには  $3200 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  付近にブロードな吸収帯が見られた。C の構造式と、この反応の反応式を右の例になら 例 Clc1ccc(O)cc1 + CCONa  $\longrightarrow$  COc1ccc(O)cc1 として書きなさい。

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

(問題5 つづき)

- (5) 化合物 C は四つの異なる原子または基が結合した炭素を含んでいる。このような炭素を何と呼ぶか書きなさい。
- (6) 化合物 C をエタノールに溶かした溶液に偏光板を通した光を当てても偏光面の回転は起こらない。理由を説明しなさい。
- (7) 2021 年度のノーベル化学賞の受賞者の報告\*)によると、化合物 A とアセトンとの反応をジメチルスルホキシド中、L-プロリンという  $\alpha$ -アミノ酸の存在下で行うと、ナトリウムエトキシドを用いなくても反応は進行して化合物 C と同じ分子式をもち、かつ偏光面を回転させる性質を有する化合物が生成していた。偏光面が回転する理由を説明しなさい。

\*) B.List et al. : *J.Am.Chem.Soc.*, **2000**, 122, 2395-2396



# 問題用紙

( 物質材料工学 )

## 問題6 (選択問題)

合金は単体金属よりも降伏強度や耐食性等の性質が改善されることが知られている。

(1) ~ (7) の問いに答えなさい。ここで、クロム (Cr) の原子量は 52, ニッケル (Ni) の原子量は 59, アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。

(1) 図は Cr と Ni の二成分系状態図である。点 M は何を示す温度か, 金属の組成とともに答えなさい。

(2) 図中 X の組成の金属融体を徐冷して固相を凝固させた。図中に示した点 A, B, C の各温度におけるマイクロ組織の概略図を解答欄の四角の中に描き, その組織の相の構成及び形態を簡潔に説明しなさい。

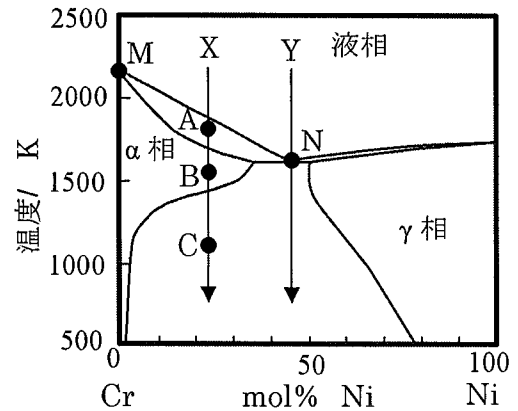


図 Cr と Ni の二成分系状態図

(3) 図中 Y の組成の金属融体を徐冷したとこ

ろ, 点 N で液相から 2 種類の固相が同時に凝固して層状の組織が形成された。この組織を何組織というか, 答えなさい。

(4) Ni に Cr が 20 質量%置換固溶した合金の結晶構造は面心立方構造となる。面心立方構造の単位格子内の原子の数を答えなさい。

(5) (4) の合金の密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ ) を計算しなさい。面心立方構造の単位格子の体積は  $4.436 \times 10^{-29} \text{ m}^3$  とする。計算過程を示し, 解答は有効数字 2 桁で答えなさい。

(6) (4) のような Ni 合金では, Cr を固溶させることで降伏強度が高くなる。固溶によって降伏強度が高くなる理由を簡潔に説明しなさい。

(7) (4) のような Ni 合金では, Cr を固溶させることで耐腐食性も向上する。固溶によって耐腐食性が向上する理由を簡潔に説明しなさい。