

専 門 科 目

# 材料開発工学

## 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6ページで、解答用紙は6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。
- 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。
- 8 必要があれば、原子量、水のイオン積にはそれぞれ次の値を用いなさい。  
 $H=1.0, C=12.0, O=16.0, Br=79.9, K_w=1 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$

### (注意)

問題1は必答問題です。全員が解答しなさい。問題2から問題5までの選択問題から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	有機化学	
問題2	選択問題	物理化学		問題5	選択問題	材料工学	
問題3	選択問題	無機化学					

# 問題用紙

( 材料開発工学 )

## 問題 1 (必答問題)

### 問 A

- (1) 炭素，水素および酸素からなる化合物 8.00 mg を完全燃焼させたところ，水 9.37 mg，二酸化炭素 15.30 mg を得た。この化合物の分子量は別の実験により 46 であると求められている。この化合物の組成式および分子式を求めなさい。また，解答を記す際，答えを導くための考え方がわかるように，簡潔な説明と導出過程も書きなさい。
- (2) 次の文中の (ア) から (オ) に適当な語句を入れなさい。
- 分子の (ア) が無視できるほど小さく，(イ) がはたらかないとき，気体定数を  $R$  とすると，気体の物質質量  $n$ ，圧力  $P$ ，体積  $V$ ，絶対温度  $T$  の間に理想気体の状態方程式  $PV =$  (ウ) が成り立つ。実在気体でも温度が (エ)，圧力が (オ) 状態では理想気体の状態方程式を適用することができる。
- (3) 水酸化カドミウムの溶解度積  $K_{sp}$  は  $K_{sp} = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$  である。 $\text{Cd}^{2+}$  が  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  含まれている溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えた。沈殿を生成しはじめるときの溶液の  $[\text{H}^+]$  を求めなさい。また，解答を記す際，答えを導くための考え方がわかるように，簡潔な説明と導出過程も書きなさい。ただし，水酸化ナトリウム水溶液の添加による溶液の体積変化は無視しなさい。
- (4) 次の操作で起きる反応を化学反応式で示しなさい。
- (a) 希硫酸に亜鉛を入れる。
  - (b) 塩化銅 (II) 水溶液に過剰のアンモニア水を加える。
  - (c) 塩化カルシウム水溶液に硫酸ナトリウム水溶液を加える。
  - (d) 濃硝酸に銅を入れる。

# 問題用紙

( 材料開発工学 )

## 問題1 (必答問題 つづき)

問 B 以下の問いに答えなさい。解答を記す際、答えを導くための考え方がわかるように、簡潔な説明と導出過程も書きなさい。

- (1) セ氏温度を  $T_C$  , カ氏温度を  $T_F$  で表す。カ氏温度の目盛りは、純水の凝固点を 32 度 (32°F) , 沸点を 212 度 (212°F) とし、その間を 180 等分して 1 度とすることにより定義されている。この定義に従い、 $T_F$  と  $T_C$  の換算式を求めなさい。
- (2) 密閉した体積  $3.0 \times 10^1 \text{ m}^3$  の部屋に  $1.0 \times 10^2 \text{ W}$  の放熱源がある。この放熱源を定格動作させるとき、この部屋の温度が圧力  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとで 1 時間に何°C 上昇するかを求めなさい。ここで、大気の実平均分子量は 29.0 , 大気の実密度は  $1.3 \text{ kg m}^{-3}$  , 大気の実定圧モル比熱は圧力  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で  $2.9 \times 10^1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とし、部屋は断熱壁で囲まれ、圧力  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  に保たれているとする。
- (3) 1 mol の臭素 (液体) を圧力  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとで 0°C から 30°C まで熱したときの、内部エネルギー変化  $\Delta E$  , エンタルピー変化  $\Delta H$  を求めなさい。ここで、臭素 (液体) の熱膨張係数は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  で、30°C での密度は  $3.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  , 定圧モル比熱は圧力  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で  $7.2 \times 10^1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とする。
- (4) 理想気体に対して、 $\left( \frac{\partial C_V}{\partial P} \right)_T$  がどのような値になるかを示しなさい。ここで、 $C_V$  は定積比熱である。

# 問題用紙

( 材料開発工学 )

問題2 (選択問題) 三重結合を持つアセチレンの特性と電子構造に関する次の文章を読んで、以下の問いに答えなさい。

アセチレンの身近な活用例としてカーバイドランプがある。これにはカルシウムカーバイド (化学式 ( a ) ) を利用する。カルシウムカーバイドは、アセチレンの双方の水素を金属で置換した金属アセチリドであり、陽イオン性の  $\text{Ca}^{2+}$  イオンと陰イオン性の ( b ) との反応で生じる。工業的には、(A) 石灰とコークスの混合物を電気炉で  $2000^{\circ}\text{C}$  に加熱することにより製造できる。 カーバイドランプでは、(B) カーバイドに水を滴下すると可燃性ガスであるアセチレンを生じ、それが燃焼することを利用している。

炭素原子の電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^2$  である。アセチレンの場合、メタンやエチレンと同じように、炭素原子の  $2s$  軌道の電子1個が ( c ) 軌道に昇位し、( d ) の電子配置をとる。さらに一つの  $2s$  軌道と  $2p$  軌道が混ざり合い、エネルギーの等しい二つの ( e ) 軌道ができる。ここで、(C) この軌道は ( f ) の角度で配置される。 それぞれの炭素原子の ( e ) 軌道同士が重なり、 $\sigma$  結合が形成される。また、この炭素原子の ( e ) 軌道と水素原子の ( g ) 軌道が重なり、 $\sigma$  結合が形成される。一方、 $\pi$  結合は、 $\sigma$  結合形成に合わなかった炭素原子同士の ( h ) 軌道が、 $\sigma$  結合に対して互いに ( i ) の角度で結合を形成する。

- (1) ( a ) から ( i ) に適切な語句を入れなさい。また下線部(A), (B)の反応式を書きなさい。
- (2) アセチレンの  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合の電子分布を含んだ軌道の重なりを図示し、三重結合を形成することを説明しなさい。
- (3) アセチレンが下線部(C)のような配置となる理由を説明しなさい。

# 問題用紙

( 材料開発工学 )

## 問題 3 (選択問題)

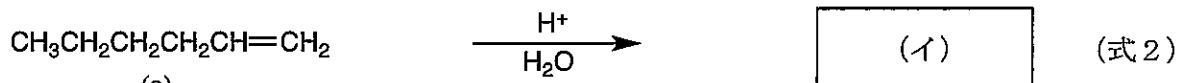
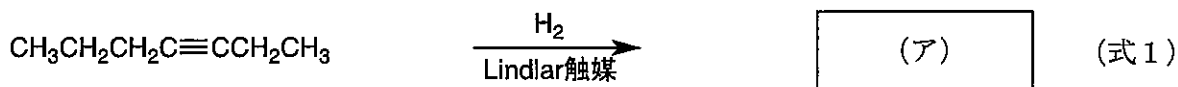
- (1) 第一遷移元素に関する以下の問いに答えなさい。
- (a) Fe を含む第一遷移元素をすべて元素記号で書きなさい。また、それぞれの元素がもつ 3d 電子の数を元素記号の後に例にならって書きなさい。  
(例: Al (0) )
  - (b) Fe 以外の単体の金属で強磁性を示す (磁石につく) 元素を二つ書きなさい。
  - (c) Fe 原子の電子配置を書きなさい。
  - (d) Fe の酸化物の一つで磁鉄鉱として知られる  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中の Fe の価数を書きなさい。
- (2) 代表的な半導体である Si に関する以下の問いに答えなさい。
- (a) Si の電子配置を書きなさい。
  - (b) Si 結晶は可視光領域では不透明であるが、赤外領域 (波長  $1.2 \mu\text{m}$  以上) では透明である。この理由についてバンドギャップの観点から説明しなさい。
  - (c) Si 結晶中の一部の Si 原子を P 原子で置き換えると電気伝導性が変化する。どのように変化するか。また、それはなぜか説明しなさい。
  - (d) Si 結晶中の一部の Si 原子を B 原子で置き換えると電気伝導性が変化する。どのように変化するか。また、それはなぜか説明しなさい。
  - (e) (c), (d) の結晶をつなげた接合の名前を書きなさい。また、その電気特性について簡潔に説明しなさい。
  - (f) Si 結晶中の P 原子の濃度が  $10^{16}$  個  $\text{cm}^{-3}$  になるように Si 原子を P 原子で置き換えたとすると、Si 原子何個に P 原子が 1 つの割合で存在することになるか有効数字 2 桁で答えなさい。ただし、Si の格子定数を  $0.543 \text{ nm}$  とする。

# 問題用紙

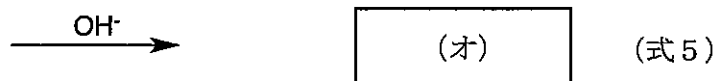
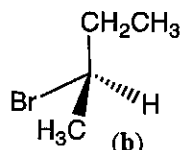
( 材料開発工学 )

## 問題 4 (選択問題)

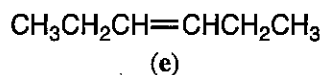
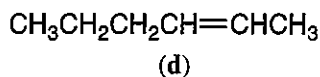
有機物質や有機材料を効率よく合成するには、選択的な反応が必要不可欠である。下の反応式について、問いに答えなさい。ただし、構造式は特に指示しない場合は簡略化して書いてよい。(例：エタノール  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )



(a)



- (1) 式 1 に示した Lindlar 触媒を用いた水素添加反応で生成する化合物 (ア) の構造式を異性体構造が明確にわかるように書きなさい。
- (2) 式 2 の水和反応で生成する化合物 (イ) の構造式と IUPAC 名を書きなさい。
- (3) 式 3 および式 4 の二段階反応で生成する主たる二置換ベンゼン化合物 (ウ) と (エ) の構造式を書きなさい。ただし、オルト体の生成は無視しなさい。
- (4) 式 5 の反応が  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応で進むとき、生成物 (オ) の構造式を書きなさい。ただし、立体構造がわかるように記しなさい。
- (5) 式 6 に示した二段階反応では最終的にアミン構造をもつ化合物 (キ) が合成できる。化合物 (カ) と (キ) の構造式を書きなさい。
- (6) 化合物 (a) の異性体である次の 2 つの化合物 (d) と (e) の水和反応をそれぞれ行うとき、合成反応の原料として (e) の方が優れている。その理由を簡潔に書きなさい。



- (7) 化合物 (b) と (c) は分子式  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  で表される異性体である。分子式  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  で表される (b), (c) 以外の化合物の構造式をすべて書きなさい。ただし、(b) の光学異性体は無視しなさい。
- (8) 分子式  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  で表されるすべての異性体について  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した。そのうち一つの異性体については 1 本のピークのみが現れる単純なスペクトルを示した。その化合物の構造式を書きなさい。
- (9) 分子式  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  で表されるすべての異性体の中で、水との  $\text{S}_{\text{N}}1$  反応が最も起こりやすいと考えられる化合物の IUPAC 名を書きなさい。

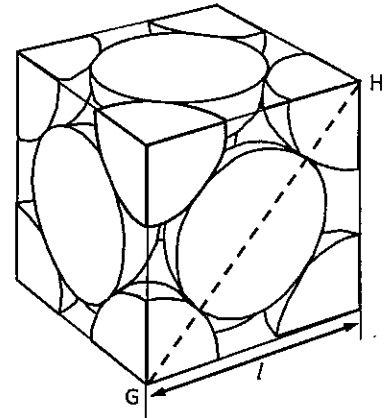
# 問題用紙

( 材料開発工学 )

問題 5 (選択問題) 以下の文を読み, (1) から (5) の問いに答えなさい。

金属銅は塑性加工性に優れる特徴をもち, 合金にも多くの種類があり, 実用工業材料として広く利用されている。

右図は銅の原子配列を示した立方晶系の単位格子である。この格子の名称は (ア) である。面对角線 GH 上に存在する原子は互いに接しているため, 格子定数を  $l$  とすると, 原子の半径は  $l$  を用いて (イ) で表される。単位格子に含まれる原子の個数は (ウ) であるから, 単位格子あたりの原子の充填率は (エ) % となる。また, 各格子面の単位面積に占める原子の断面積の割合, すなわち原子の面密度を考えると,  $\{100\}$  では, 原子の断面積の和は (オ) となるから, これを  $\{100\}$  の面積  $l^2$  で割ると, 面密度は (カ) % となる。同様に計算すると,  $\{110\}$  では (キ) %,  $\{111\}$  では (ク) % となる。



単位格子

- (1) (ア) から (ク) に下の語句群の中から最も適当なもの一つを選んで, 解答用紙に記入しなさい。必要があれば, 原子の充填率 (エ) および面密度 (カ) から (ク) の計算には,  $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ , 円周率  $\pi = 3.14$  を用いなさい。
- (2) 金属銅の塑性変形のしやすさは, 結晶のすべり系と関係がある。この結晶格子におけるすべり面は  $\{111\}$ , すべり方向は  $\langle 110 \rangle$  となるが, その理由について, 格子面の面密度を考慮して, 簡潔に説明しなさい。
- (3) 金属チタンは金属銅よりも塑性加工しにくい。この理由について, チタンの結晶格子を考慮して, 簡潔に説明しなさい。
- (4) 銅は金と全率固溶型の合金をつくる。全率型の固溶体となる理由について, 原子半径とその結晶格子を考慮して, 簡潔に説明しなさい。
- (5) 銅は銀とも合金をつくるが, 合金の状態図は共晶型となる。この状態図を描きなさい。ただし, 銅および銀の融点はそれぞれ,  $1083^\circ\text{C}$ ,  $960^\circ\text{C}$  で, 共晶点は銀が 28% の組成のときで, その温度は  $780^\circ\text{C}$  である。また,  $780^\circ\text{C}$  における銅に対する銀の固溶限は 8%, 銀に対する銅の固溶限は 9% である。 $200^\circ\text{C}$  では固溶限は 0% とする。状態図にはこれらの温度や組成も記載しなさい。

語句群

単純立方格子, 体心立方格子, 面心立方格子,  $(1/4)l$ ,  $(\sqrt{2}/4)l$ ,  $(\sqrt{2})l$ ,  
 2 個, 4 個, 8 個, 12 個,  $(\sqrt{3}\pi/2)l^2$ ,  $(\pi/4)l^2$ ,  $(\pi/4\sqrt{2})l^2$ , 56, 62, 68, 74,  
 78, 84, 91, 94