

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7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、原子量にはそれぞれ次の値を用いなさい。

H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Cl=35.5, Ag=108

### (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までは選択問題です。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 次の文章を読んで、(1)と(2)の問いに答えなさい。

等温等圧下での化学反応が自発的に起こるかどうかは、反応前後のギブスの自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) の符号により判断することができる。 $\Delta G$  は、反応前後の熱的变化を示す (ア) および、乱雑さの変化を表す (イ) と温度  $T$  の積によって [式1] のように示され、 $\Delta G$  が (ウ) になるときに自発的に反応が進行する。

$$\Delta G = (\text{ア}) - T(\text{イ}) \quad [\text{式1}]$$

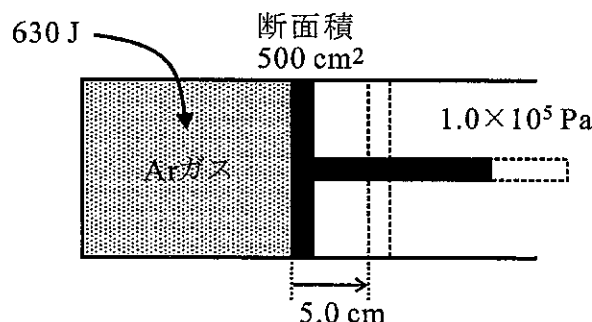
たとえば、消火剤の成分の一つとして用いられている炭酸水素ナトリウムの熱分解反応 [式2] は吸熱反応であるが、(i)消火剤として用いる場合のような高温下では $\Delta G$  が (ウ) になることから反応は自発的に進行する。この反応で生じた (エ)、(オ)、(カ) の三つの生成物のうち、(オ) と (カ) が消火剤としてはたらく。



- (1) (ア) ~ (カ) の空欄にあてはまる語句、記号または化学式を答えなさい。
- (2) 下線部(i)の理由はなぜか、簡潔に説明しなさい。

問B 次の文章を読んで、(1)と(2)の問いに答えなさい。解答には、結果だけでなく途中の計算過程も書きなさい。答えの有効数字は2桁としなさい。

下図のような、なめらかに動く断面積  $500 \text{ cm}^2$  のピストンを持ち、外部とは断熱されている容器が、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $= \text{N m}^{-2}$ ) の定圧下に設置してある。はじめに、この容器内に室温で一定量のアルゴンガスを充填し、ピストンが停止するまで静置した。次に、容器内のアルゴンガスに外部から  $630 \text{ J}$  の熱量を与えたところアルゴンガスが膨張し、ピストンが  $5.0 \text{ cm}$  外側に移動して停止した。



- (1) アルゴンガスが膨張する際に、外部に行った仕事を求めなさい。
- (2) アルゴンガスが膨張したときの、内部エネルギー変化を求めなさい。

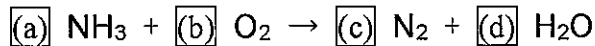
(問題1は2枚目に続く)

# 問題用紙

( 材料開発工学 )

## 問題1 (必答問題 つづき)

問C ある条件下でアンモニアは酸素と次のように反応する。下の(1)～(5)の問いに答えなさい。計算問題については、計算過程も解答用紙に書きなさい。



- (1) (a)～(d)に自然数を入れて、反応式を完成しなさい。
- (2) 式中に現れる4種の分子の電子式を書きなさい。
- (3) アンモニアが1モル反応するときに必要な酸素の質量を求めなさい。ただし、答えの有効数字は3桁としなさい。
- (4) (3)で空気中の酸素を使用する場合、27°C、 $1.013 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ で必要とする空気の体積を有効数字3桁まで求めなさい。ただし、気体定数は  $8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、空気中の酸素の体積は20%とする。
- (5) 上の反応式は、アンモニア燃料電池の全反応を示している。この燃料電池は、アンモニアと空気を別々に供給することで発電する。アンモニア1モルを完全に反応させた場合、何クーロンの電子を取り出すことができるか有効数字3桁まで求めなさい。ただし、電気素量を  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、アボガドロ定数を  $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。

# 問題用紙

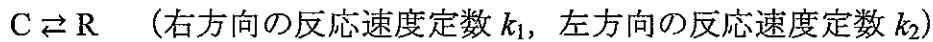
( 材料開発工学 )

## 問題 2 (選択問題)

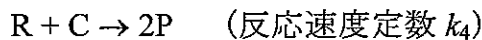
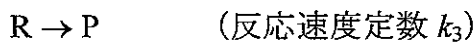
シクロプロパン (構造式 C) を加熱すると、異性化してプロピレン (構造式 P) を生成する。このことに関して、(1) ~ (4) の問いに答えなさい。解答には結果だけでなく、途中の考え方や計算の過程も記述しなさい。

(1) 反応容器にシクロプロパンを導入し、圧力を  $1.20 \times 10^5$  Pa とした。これを  $500^\circ\text{C}$  に保って  $1.20 \times 10^3$  s 経過した後にシクロプロパンの分圧を測定したところ、 $6.00 \times 10^4$  Pa になっていた。プロピレンへの異性化が 1 次反応であると仮定して、反応速度定数を求めなさい。  $\ln 2 = 0.693$  を用いてよい ( $\ln$  は自然対数を表す)。結果の有効数字は 3 桁としなさい。

(2) シクロプロパンの異性化反応は次の反応素過程から構成されると考えられている。まずシクロプロパンの開裂によりトリメチレンジラジカル (構造式 R) との間に平衡反応が生じる。



トリメチレンジラジカルは次の 2 つの経路でプロピレンを生成する。



R を反応中間体とし、定常状態法を用いることにより、R の分圧  $P_R$  を  $k_1 \sim k_4$  および C の分圧  $P_C$  を用いて表す式を作りなさい。

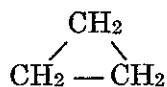
(3) (2) の結果を用いて、 $P_C$  の時間変化が次式で表されることを証明しなさい。

$$-\frac{dP_C}{dt} = k_1 P_C \frac{k_3 + 2k_4 P_C}{k_2 + k_3 + k_4 P_C}$$

(4) C の異性化反応はどのような条件のときに一次反応で近似できるか、(3) の結果にもとづいて簡潔に書きなさい。

(注) C, R, P の構造式はそれぞれ次の通りである。

C の構造式:



R の構造式:  $\bullet\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\bullet$

( $\bullet$  は不対電子を表す)

P の構造式:



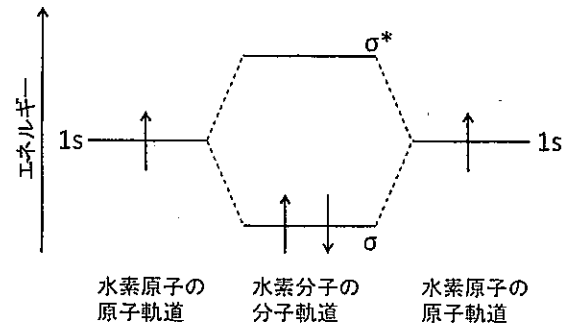
# 問題用紙

( 材料開発工学 )

## 問題3 (選択問題)

問A 以下の文章の空欄 ( a ) ~ ( j ) に入る適切な語句または数字を答えなさい。

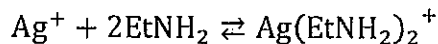
水素分子は、2個の水素原子が ( a ) 結合によって結びついた分子である。二つの孤立した水素原子が近づくと、右図に示すように1s軌道が重なり始め、分子軌道が形成される。水素原子の場合、 $\sigma$ で表される ( b ) 軌道と $\sigma^*$ で表される ( c ) 軌道の二つに分かれる。( d ) 状態では低いエネルギー準位に二つの電子が配置されるが、( e ) の原理によりそれら二つの電子のスピンは異なる。



水素原子および水素分子の軌道

窒素原子は、一つの軌道に電子が一つずつ入った ( f ) 電子が3個ある。アンモニア分子の窒素はそれらの電子と2s軌道の電子 ( g ) 個が四つの ( h ) 軌道を形成する。その四つの軌道のうち三つの軌道は水素原子と結合するが、残りのもう一つの軌道は2個の電子が ( i ) を形成するため結合を作らない。したがって、アンモニア分子の形は ( j ) となる。

問B 塩化銀は水に難溶で、その溶解度積 ( $K_{sp}$ ) は  $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  である。一方、 $\text{Ag}^+$  はアミノ基を含む化合物であるエチルアミン ( $\text{EtNH}_2$ , Et はエチル基を表す) と水溶液中で次の平衡反応にしたがって錯イオンを生成する。



その生成定数 ( $K_f$ ) は  $K_f = 5.78 \times 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2$  である。ただし、エチルアミンは  $16^\circ\text{C}$  以下で液体として存在し、その密度は  $0.689 \text{ g cm}^{-3}$  である。以上のことを参考に行った次の実験①、②について (1) ~ (3) の問いに答えなさい。

実験①  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の硝酸銀水溶液 50 mL と  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の塩化ナトリウム水溶液 50 mL を混合して、塩化銀の沈殿を生成させた。

実験② 実験①で得られた沈殿を含む水溶液を氷で冷やし、その中に氷冷したエチルアミンを 100 mL 滴下したところ、沈殿が一部溶解した。

- (1) 実験①で、何 g の沈殿が生成するか有効数字2桁で答えなさい。ただし、結果だけでなく計算の過程も書きなさい。
- (2) 実験②で、沈殿が溶解する理由を簡潔に書きなさい。
- (3) 実験②で、水溶液中の塩素イオンの濃度は、次のように近似される。

$$[\text{Cl}^-] \approx \sqrt{K_{sp} K_f [\text{EtNH}_2]}$$

その理由を説明しなさい。解答には、以下のことを用いてよい。

(a) 水溶液中では陽イオンと陰イオンの濃度の間に次の関係が成立する。

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{EtNH}_2)_2^+]$$

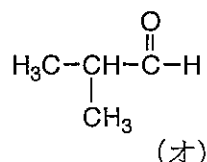
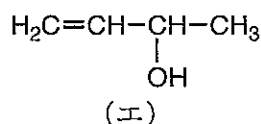
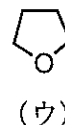
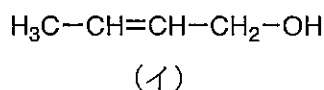
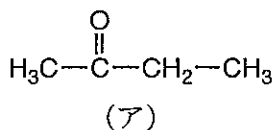
(b) 溶液の全量は 200 mL としてよい。

# 問題用紙

( 材料開発工学 )

## 問題 4 (選択問題)

次の (ア) ~ (オ) は、分子式  $C_4H_8O$  をもつ化合物で、異性体の関係にある。下の問いに答えなさい。ただし、構造式は簡略化して書いてよい。(例: エタノール  $CH_3CH_2OH$ )



- (1) 化合物 (ア) と (オ) の IUPAC 名を書きなさい。
- (2) (ア) ~ (オ) の化合物の中で、立体異性体をもつ化合物の記号をすべて書きなさい。
- (3) (ア) ~ (オ) の化合物の中で、キラルな分子はどれか。その化合物の記号をすべて書き、キラルな分子について簡潔に説明しなさい。
- (4) (ア) ~ (オ) の化合物の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ測定したときに、 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  に幅広い大きな吸収を示す化合物の記号をすべて書き、その吸収が帰属される官能基の名称を答えなさい。
- (5) (ア) ~ (オ) の化合物の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルをそれぞれ測定して、五つの化合物の炭素に結合したすべてのプロトンの化学シフトを比較したとき、もっとも低磁場に現れるシグナルをもつ化合物の記号を書きなさい。
- (6) (ア) ~ (オ) の化合物の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルをそれぞれ測定したとき、炭素に結合したプロトンに由来する鋭い 1 重線のシグナルが現れる化合物がある。その化合物の記号を書き、シグナルが分裂しない理由を書きなさい。
- (7) 化合物 (ウ) は反応溶媒として用いられることが多い。(ウ) はエーテルに分類されるが、エーテル類が溶媒として用いられる理由を答えなさい。
- (8) (ア) ~ (オ) の化合物以外に分子式  $C_4H_8O$  をもつ異性体が存在する。それらの化合物の中から二つを選び、その構造式を書きなさい。ただし、立体異性体は同一の化合物とみなす。

# 問題用紙

( 材料開発工学 )

## 問題 5 (選択問題)

下の (1) ~ (3) の間に答えなさい。

(1) 鉄の室温におけるヤング率 ( $E$ ) は,  $E = 196 \text{ GN m}^{-2}$  であり, 金は  $E = 82 \text{ GN m}^{-2}$  の値を示す。次の (a) ~ (d) の間に答えなさい。

(a) ヤング率の定義を述べなさい。

(b) 鉄と金の融点どちらが高いか, 推定しなさい。また, その理由を簡潔に説明しなさい。

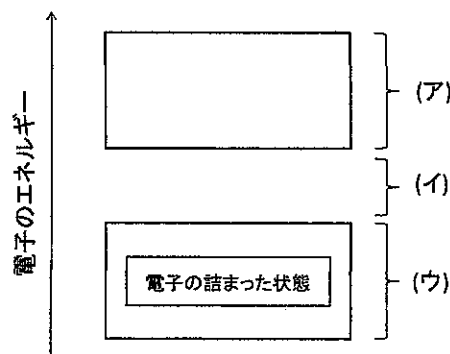
(c) 鉄と金の室温近傍での熱膨張率どちらが高いか, 推定しなさい。また, その理由を簡潔に説明しなさい。

(d) 鉄と金は共に, アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) などのセラミックスと比較して, 非常に大きな延性を示す。この理由を簡潔に説明しなさい。

(2) 下の図は, 半導体のバンド構造を模式的に示したものである。次の (a) と (b) の間に答えなさい。

(a) (ア), (イ) および (ウ) の名称を答えなさい。

(b) 図のように下のバンドに電子が詰まった状態では, 通常, 電気伝導率は低い。他の元素を添加することで電気伝導率を高くすることができる。リンを添加した半導体シリコンを例にして, その原理を説明しなさい。



半導体のバンド構造の模式図

(3) ダイヤモンド (室温におけるヤング率:  $E = 1000 \text{ GN m}^{-2}$ ), 黒鉛 ( $E = 27 \text{ GN m}^{-2}$ ) およびほぼ 100%の炭素から構成されている高弾性率炭素繊維 (代表的値:  $E = 600 \text{ GN m}^{-2}$ ) について, それぞれの構造および炭素間の結合の特徴を述べ, 弾性的性質が大きく異なることを簡潔に説明しなさい。