

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8ページあります。試験開始の合図があつてから確かめなさい。
- 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と問題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。必答問題2題と選択問題1題の**合計3題を選んで**解答しなさい。下の表で、**自分が選択した問題1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(1)～(3)の問いに答えなさい。

(1) 気体の溶解について、次の文中の〔ア〕～〔カ〕に最適な語を、以下の語群から選び、答えなさい。同じ語をくり返し選んでも構わない。

一般に、気体は〔ア〕に溶ける。〔ア〕の温度が〔イ〕く、溶液に接する気体の圧力が〔ウ〕いほど、気体は溶けやすい。これは、〔ア〕の温度が〔エ〕い方が、溶液中の分子の〔オ〕が抑えられ、溶液外に飛び出す気体分子の数が少なくなるからであり、気体の圧力が〔カ〕い方が、それだけ溶液に飛び込む気体分子の数が多くなるからである。

語群 [ 溶媒, 溶質, 高, 低, 分極, 熱運動, 表面張力 ]

(2) 日本政府は福島第一原子力発電所で増え続けているトリチウム ( $^3\text{H}$ ) など放射性物質を含む処理水の処分方法について、国の定める基準を下回る濃度に薄めた上で海へ放出する方針を2021年4月に発表した。次の(a), (b)の問いに答えなさい。

(a) トリチウムの陽子数, 中性子数, 電子数はそれぞれいくつか答えなさい。

(b) トリチウムの半減期を12年, 海へ放出した際の存在量を1とした場合, 存在量が0.25になるのは何年後か。また, 60年後の存在量を答えなさい。

(3) 次の文章を読み、以下の(a)～(c)の問いに答えなさい。

鋼は鉄鉱石から製造される。溶鉱炉(高炉)に鉄鉱石, コークス, 石灰石を入れ, 下から熱風を吹き込むことで, コークスが燃えて高温になり, (i) 生成した気体によって鉄鉱石は還元される。還元され炉の底にたまった(ii) 銑鉄はそのままでは使用できないため, 転炉に移して高圧で酸素を吹き込むことで鋼とする。一方, アルミニウムはボーキサイトから製造される。ボーキサイトから不純物を取り除いた純粋な酸化アルミニウムを氷晶石と一緒に高温で融解させ, (iii) 電気分解によって, アルミニウムを取り出す。

(a) 下線部(i)の鉄鉱石( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )が還元されて鉄になる反応式をそれぞれ書きなさい。

(b) 下線部(ii)の転炉に移す理由を銑鉄と鋼に含まれる元素の種類と濃度の違いから説明しなさい。

(c) アルミニウムは, 鉄とは異なる下線部(iii)の還元方法を利用する。その理由を説明しなさい。

# 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。単体の標準生成エンタルピーはすべて  $0.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  とし、必要であれば、次の原子量を用いなさい。C=12.0, H=1.0

メタン分子は〔ア〕個の炭素原子と〔イ〕個の水素原子から成り立っている。(i) この分子は〔イ〕本の C-H 結合を持ち、C と H は化学結合の一種である〔ウ〕結合を形成し、H-C-H 結合角は  $109.5^\circ$  である。

メタンは天然ガスの主成分で自然界に存在し、燃焼によって我々の生活に必要な熱エネルギーが得られる。メタンの沸点は  $-162^\circ\text{C}$  であり、液化メタンとして輸入されている。(ii) メタンの燃焼反応では、酸素の供給が十分な場合は二酸化炭素と水が生成し、  
(iii) 一方、酸素の供給が不足する場合は〔エ〕と毒性の強い〔オ〕が発生する。

二酸化炭素を削減するために、二酸化炭素を〔エ〕と反応させてメタンを合成する研究が行われている。また〔エ〕は、地球上に分子としてほとんど存在しないため、水から〔エ〕を効率的に生成する触媒の研究も行われている。

メタンは化学的反応性に乏しい。燃焼反応以外のメタンの物質変換として光化学反応が挙げられる。メタンを塩素と混合して紫外光を照射すると、ラジカル反応によって、(iv) メタン分子の1～〔イ〕個の水素原子が塩素原子に置換された分子を生成させることができる。

【実験1】液化メタン 8.00 g を揮発させ、酸素と混合して燃焼させた。生成物を冷却して水分を完全に取除いた後、気相成分を分析したところ、二酸化炭素のみが検出された。

【実験2】【実験1】で生成した二酸化炭素を触媒存在下、高温高压で〔エ〕と反応させてメタン化を行った。反応後に気相成分を分析したところ、メタンと水蒸気のみが検出された。

- (1) 〔ア〕～〔オ〕に当てはまる適切な語または数字を書きなさい。
- (2) 下線部(i)について、メタン分子を立体構造がわかるように図示し、そのような立体構造を持つ理由を、混成軌道および電子対反発の二つの語を用いて説明しなさい。
- (3) 下線部(ii)と(iii)において、メタンが1モル消費される反応式を、それぞれ書きなさい。

**問題用紙**  
( 物質材料工学 )

(問題2 つづき)

- (4) 【実験1】の反応において、標準状態 (298 K, 101.3 kPa) でのエンタルピー変化を求めなさい。計算には以下の表から必要な数値を選んで用いなさい。解答欄には計算過程も書き、答えの有効数字は3桁としなさい。
- (5) 【実験2】の反応式を書き、標準状態 (298 K, 101.3 kPa) でのエンタルピー変化を求めなさい。計算には以下の表から必要な数値を選んで用いなさい。解答欄には計算過程も書き、答えの有効数字は3桁としなさい。
- (6) 下線部(iv)で生成する分子のうち、メタンの3つの水素原子が塩素原子に置換された分子の構造式を示し、その名称を慣用名と IUPAC 名で書きなさい。また、この分子はメタンに比べて沸点が高く、常温で液体を示す理由を説明しなさい。

表

	メタン (気体)	二酸化炭素 (気体)	水 (気体)
標準生成エンタルピー $\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-74.8	-393.5	-241.8
標準燃焼エンタルピー $\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-890.4	/	/

# 問題用紙

## ( 物質材料工学 )

### 問題3 (選択問題)

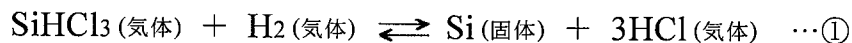
次の文章を読み、以下の(1)～(6)の問いに答えなさい。ただし、気体はすべて理想気体と考え、標準状態の温度と圧力は298 Kと101.3 kPaとし、単体の標準生成エンタルピーはすべて $0.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ としなさい。また、(2)および(4)～(6)については途中の計算過程を示し、答えの有効数字は3桁としなさい。

(i) ケイ素 (Si) 原子と酸素 (O) 原子から成る二酸化ケイ素 (組成式  $\text{SiO}_2$ ) は地殻に多く存在している。 (ii)  $\text{SiO}_2$  の結晶は、Si 原子1個が4個の O 原子と結合し、中心に Si 原子、各頂点に O 原子が位置した [ ア ] が基本単位となって、[ ア ] が互いに頂点共有して配列している。 一般に、 $\text{SiO}_2$  は水酸化ナトリウムと混合して加熱すると融解し、これに水を加えて加熱すると [ イ ] とよばれる粘性の高い無色透明な液体になる。この液体に塩酸を加えて析出する物質を洗浄して加熱乾燥するとシリカゲルになる。シリカゲルは多孔質構造を有し、その表面のシラノール基 (Si-OH 基) に水分子が [ ウ ] 結合によって吸着して多孔質構造に保持されるため、乾燥剤として利用されている。このような多孔質構造の表面積は、(iii) 窒素 ( $\text{N}_2$ ) などの不活性気体分子が物理吸着する体積を測定して求められる。

- (1) 文中の [ ア ] に最も適切な語を次の語群から一つ選び、[ イ ] と [ ウ ] には最適な語を入れなさい。

語 群 [  $\text{SiO}_4$  平面正方形,  $\text{SiO}_4$  平面長方形,  $\text{SiO}_4$  四面体,  $\text{SiO}_4$  不定形 ]

- (2) 下線部 (i) に関し、Si 単体の製造の一つに  $\text{SiHCl}_3$  (気体) を  $\text{H}_2$  (気体) と反応させる方法があり、次の反応式① (可逆反応) で表される。この式の正反応に伴うエンタルピー変化は標準状態において何 kJ か答え、この正反応が発熱か吸熱かも答えなさい。ただし、 $\text{SiHCl}_3$  (気体) と  $\text{HCl}$  (気体) の標準生成エンタルピーは、それぞれ、 $-490 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  と  $-92.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  とする。



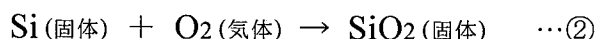
- (3) (2) の反応の平衡状態を右へ移動させるためには、温度と全圧を、それぞれ高くするのがよいか低くするのがよいか、答えなさい。

# 問題用紙

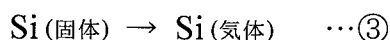
( 物質材料工学 )

(問題 3 つづき)

- (4) 下線部 (ii) に関し,  $\text{SiO}_2$  (固体) の  $\text{Si-O}$  結合 1 mol を気体原子へ解離する反応に伴うエンタルピー変化は標準状態において何  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  か答えなさい。ただし,  $\text{Si-O}$  結合はすべて等価とし, 次の反応式②で表される  $\text{SiO}_2$  (固体) の標準生成エンタルピーは  $-911 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  とする。



また,  $\text{Si}$  (固体) と  $\text{O}_2$  (気体) を気体原子へ解離する次の反応式③と④に伴うエンタルピー変化は, 標準状態においてそれぞれ  $451 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  と  $498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  とする。



- (5) 下線部 (iii) に関し,  $\text{N}_2$  (気体) 分子の物理吸着は 77.0 K で測定される。このとき,  $\text{N}_2$  (気体) 分子 1 mol 当たりの並進運動エネルギーは何  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  か答えなさい。ただし, 気体定数は  $8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  とする。
- (6) 下線部 (iii) に関し,  $\text{N}_2$  (気体) 分子がシリカゲル 1.00 g の表面すべてに単分子層で物理吸着する体積を測定したところ, 標準状態に換算して 122 mL であった。このシリカゲルの表面積は何  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  か答えなさい。ただし, アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とし, 吸着する  $\text{N}_2$  (気体) 分子 1 個が占める面積は  $1.62 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  とし, 標準状態の気体 1 mol の体積は 24.4 L とする。

# 問題用紙

( 物質材料工学 )

## 問題4 (選択問題)

- (1) 原子の(a)第一イオン化ポテンシャル, (b)電子親和力, (c)電気陰性度について, それぞれどのような状態の原子に対して, どのような意味を持つのか, 説明しなさい。
- (2) トリフルオロ酢酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) は酢酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) よりもはるかに強い Brønsted 酸である。その理由を説明しなさい。
- (3) 酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) を純水に溶解させた場合, 水溶液は中性とはならない。その理由を説明しなさい。
- (4) N, O 原子について, 次の例 (電子スピンを上向き, 下向きの矢印で表す) に従って基底状態の電子配置を書きなさい。

例: F 原子

1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	3s	3p <sub>x</sub>	3p <sub>y</sub>	3p <sub>z</sub>
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				

- (5) 次の図に Li 原子から Na 原子までの第一イオン化ポテンシャルのデータを示す。

(4) の電子配置の結果に基づき, N 原子よりも O 原子の方が, 第一イオン化ポテンシャルが低い理由を説明しなさい。

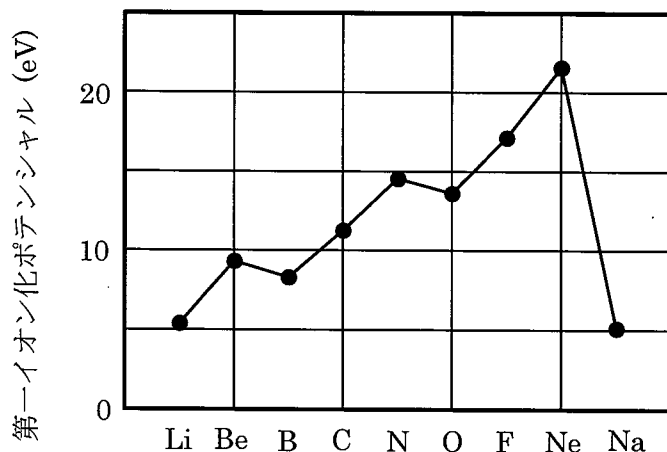


図 各元素の第一イオン化ポテンシャル

# 問題用紙

## ( 物質材料工学 )

### 問題 5 (選択問題)

エチルベンゼンは合成樹脂製造のための中間体として多量に使用されている。これを原料として行った一連の実験を基に (1) ~ (7) の問いに答えなさい。

実験 1 : エチルベンゼンを塩化アルミニウムの存在下で塩化エタノイル (塩化アセチル) と反応させ、蒸留により主生成物 A を単離した。

実験 2 : A をエタノール中で水素化ホウ素ナトリウムと反応させ、生成物を希塩酸で処理してから単離して化合物 B を得た。

実験 3 : B に三臭化リンを反応させて B よりも分子量の大きな化合物 C を得た。

実験 4 : C を水酸化カリウムのメタノール溶液で処理して C よりも分子量の小さな化合物 D を得た。

実験 5 : D に少量のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加え、窒素雰囲気中で 70 °C に加熱すると、1 時間ほどで反応混合物の粘度が上昇した。

- (1) 右の図は A の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルである。括弧内の数字とアルファベットはピークの強度比と分裂のパターンを表している。これを参考に、構造式を用いてエチルベンゼンから A が生成する反応式を書きなさい。

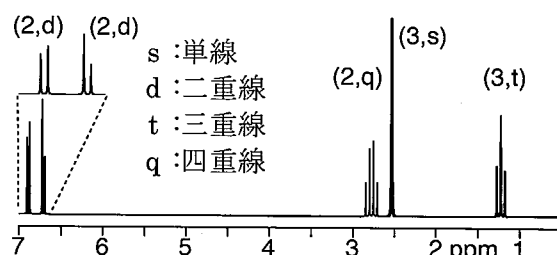
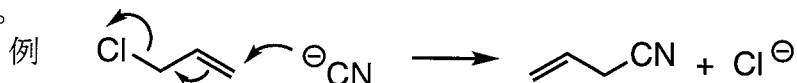


図 A の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル

- (2) A と B の赤外吸収スペクトルを比較すると、A に見られた  $1680\text{ cm}^{-1}$  付近の大きな吸収帯が B では消失し、新たに  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近にブロードな吸収帯が見られた。B の構造式を書きなさい。また、不斉中心をもつ場合にはその炭素原子に\*印を付けなさい。
- (3) 蒸留によって単離した B は光学活性か。解答欄の正しい方を○で囲み、理由も書きなさい。
- (4) C の質量スペクトルを見ると、生成物是不純物を含まないにもかかわらず、分子量関連イオンの領域には強度比が約 1:1 の 2 本のピークが現れた。C の分子式を書き、なぜ 2 本のピークが現れるのかを説明しなさい。
- (5) C から D が生成する反応のメカニズムを、例にならって電子の動きを示す屈曲矢印を使って書きなさい。



- (6) 実験 5 でどのような反応が起きて粘度上昇が起きたのか説明しなさい。
- (7) エチルベンゼンから A, A から B, C から D が生成する反応はどの反応に分類されるか。次の語群から選んで書きなさい。

語群

[ 求電子付加反応, 求電子置換反応, 求核付加反応, 求核置換反応, E1 反応, E2 反応, 芳香族求電子置換反応, 芳香族求核置換反応, 求核アシル置換反応 ]



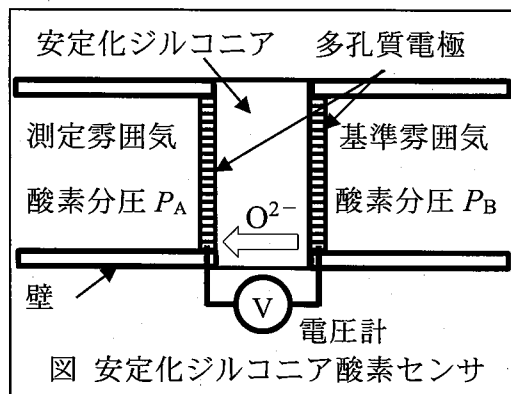
# 問題用紙

## ( 物質材料工学 )

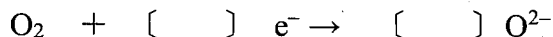
### 問題 6 (選択問題)

次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えなさい。

自動車のエンジンの燃焼や排気ガスの制御のために、排気ガス中の酸素分圧が安定化ジルコニア酸素センサを用いて測定されている。(i) ジルコニア  $ZrO_2$  の高温相の結晶構造はホタル石型構造で、 $Zr^{4+}$ は面心立方格子位置に入り、 $Zr^{4+}$ には  $O^{2-}$ が [ア] 個、 $O^{2-}$ には  $Zr^{4+}$ が [イ] 個それぞれ配位する。 $ZrO_2$  の結晶系は室温では単斜晶となるが、 $Y_2O_3$  を 8 mol% 固溶させると室温でも立方晶が安定となる。この物質は安定化ジルコニアと呼ばれる。固溶反応では、(ii)  $Y^{3+}$ は  $Zr^{4+}$ と置換し、 $O^{2-}$ の空孔が生じる。その結果、安定化ジルコニアは (iii) 高温で  $O^{2-}$ が結晶中を移動しやすくなる性質を示す。右図は高温大気圧下で作動する安定化ジルコニア酸素センサの模式図である。通常、図中の左側の測定雰囲気中の酸素分圧は基準雰囲気中の酸素分圧より低いため、 $O^{2-}$ が安定化ジルコニア中を右から左へ移動し、両側の電極間に起電力を生ずる。この起電力から、測定雰囲気中の酸素分圧が求められる。



- (1) 下線部(i)の  $ZrO_2$  の結晶構造について、 $Zr^{4+}$ および  $O^{2-}$ の位置をそれぞれ○と●を用いて解答欄に単位格子を描きなさい。単位格子の頂点には  $Zr^{4+}$ の○を必ず配置すること。また、[ア]、[イ]に入る数字を答えなさい。
- (2) 下線部(ii)の  $Y^{3+}$ が置換固溶すると  $O^{2-}$ の空孔が生じる理由を簡潔に説明しなさい。
- (3) 下線部(iii)で示したように、安定化ジルコニアの電気伝導度は温度上昇とともに増加する。一方、金属では一般的に電気伝導度は温度上昇とともに減少する。両者の電気伝導度の温度依存性が異なる理由を簡潔に説明しなさい。
- (4) 図中の安定化ジルコニアの基準雰囲気側の多孔質電極では次の反応が起こる。



解答欄の括弧に電子  $e^-$ と  $O^{2-}$ の量論係数をそれぞれ記入して半電池反応式を完成させなさい。

- (5) 図中の安定化ジルコニアに生じる起電力  $E$  は次の Nernst の式に従うものとする。

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_A}{P_B}$$

ここで、 $P_A$ 、 $P_B$  はそれぞれ測定雰囲気及び基準雰囲気中の酸素分圧、 $R$  は気体定数  $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $T$  は安定化ジルコニアの絶対温度、 $n$  は半電池反応式の電子の量論係数、 $F$  は Faraday 定数  $9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  である。 $\ln$  は  $e$  ( $\approx 2.718$ ) を底とする対数である。今、安定化ジルコニアの温度  $T$  が  $965 \text{ K}$ 、 $P_B$  が  $0.21 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき、起電力  $E$  は  $-83.1 \text{ mV}$  となった。測定雰囲気中の酸素分圧  $P_A$  を計算しなさい。ただし、 $e^{-4} = 0.0183$  とし、解答の有効数字は 2 桁とする。