

受 験 番 号					

東京大学大学院新領域創成科学研究科

物質系専攻

令和 4 (2022) 年度大学院入学試験問題

修士課程・博士後期課程共通

専 門 科 目

令和 3 (2021) 年 8 月 17 日 (火)

13 : 40 ~ 16 : 40 (180 分)

注意事項

1. 試験開始の合図があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. 本冊子の総ページ数は 20 ページです。落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所などがあった場合には申し出て下さい。
3. この問題冊子の中にある第 1 問から第 10 問までの中から 3 問を選択し、解答して下さい。各 1 問につき解答用紙 5 枚を使って下さい。
4. 解答には必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用して下さい。
5. 解答は日本語または英語で記入して下さい。
6. この問題冊子にも必ず受験番号を記入して下さい。問題冊子は試験終了後に回収します。
7. 試験開始後は、たとえ棄権する場合でも退室することはできません。

空白ページ

空白ページ

第1問

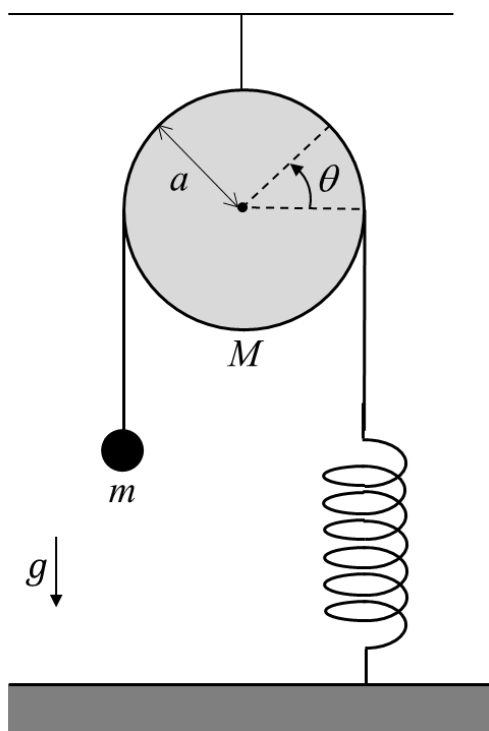
質量の無視できる糸を用意し、その一端に質量 m のおもりを、他端にバネ定数 k を持つ質量の無視できるバネを結び付ける。図に示すように、この糸を半径 a で質量 M の滑らかに回る一様な円盤状の定滑車にかけ、バネが鉛直になるようにバネの一端を地面に固定する。重力加速度の大きさを g とし、鉛直方向下向きを z 軸正の向きとする。また、滑車と糸の間での滑りはないものとする。とくにことわりがない場合、空気抵抗は考えなくてよい。

- (1) バネの弾性力とおもりの重さが釣り合っただけで静止しているときのバネの自然長からの伸びを求めよ。

以下、 z 軸の原点を釣り合いの位置とし、釣り合いの位置からおもりをわずかに鉛直下向きに変位させ、離れた後のおもりの運動について考える。なお、おもりは地面から十分離れているものとする。

- (2) おもりの位置 z を時間 t の関数として、おもりの運動を表す微分方程式を示せ。解答には、滑車とおもりの間の糸の張力 T_1 を用いよ。
- (3) 滑車の回転角 θ の変化量 $d\theta$ と z の変化量 dz の関係を示せ。ここで θ は図のように反時計回りを正とする。
- (4) 滑車とおもりの間の糸の張力を T_1 、滑車とバネの間の糸の張力を T_2 、滑車の回転軸周りの慣性モーメントを I とする。このとき、滑車の回転角 θ を時間 t の関数として、 θ の微分方程式を示せ。
- (5) 滑車の回転軸周りの慣性モーメント I を滑車の密度 σ 、半径 a 、厚み b を用いて表せ。さらに、 I を M と a で表せ。
- (6) 滑車とバネの間の糸の張力 T_2 をおもりの位置 z の関数として表せ。
- (7) おもりの運動を表す微分方程式を用いて、おもりが振動運動することを示せ。
- (8) この振動運動の角振動数および周期をそれぞれ m 、 M 、 k を用いて表せ。
- (9) 次に、おもりが速度に比例する空気抵抗 $-\gamma \frac{dz}{dt}$ ($\gamma > 0$)も受ける場合を考える。

このとき、おもりが振動運動するための γ の条件を示せ。また、この振動運動の周期は、(8)の場合と比べて、どうなるか。理由とともに答えよ。



第2問

真空中で、図1のように、厚さが無視できる円形金属平板（半径 R ）が xy 面上に置かれている。その中心は原点 O にある。この円形金属平板に $q_0 (> 0)$ の電荷を与え一様に帯電させた。真空誘電率を ϵ_0 、真空透磁率を μ_0 とする。

- (1) 点 $P_0(x_0, 0, z_0)$ ($z_0 > 0$) における電場ベクトル \mathbf{E} を求めよ。 $|x_0|, |z_0|$ は R に比べて小さく、円形金属平板の端の効果は無視できるものとする。

図2のような、上と同じ円形金属平板二枚を xy 面に平行に置いたコンデンサーを考える。それぞれの中心は、点 $A(0, 0, a)$ と点 $B(0, 0, -a)$ ($a > 0$) にある。上の金属平板に $-q_1$ ($q_1 > 0$)、下の金属平板に q_1 の電荷を与え、それぞれを一様に帯電させた。

- (2) 点 $P_1(x_1, 0, z_1)$ ($z_1 < -a$)、および、点 $P_2(x_1, 0, 0)$ における電場ベクトル \mathbf{E} を、ガウスの法則を用いて求めよ。 $a, |x_1|, |z_1|$ は R に比べて小さく、円形金属平板の端の効果は無視できるものとする。

図3のように、図2のコンデンサーの円形金属平板のそれぞれの中心に太さが無視できる導線をつなぎ、導線が z 軸上にあるようにした。一定の電流 $I (> 0)$ (z 方向) を導線に流して、このコンデンサーを電荷が無い状態から充電する。各円形金属平板における電荷の分布は常に一様であるとする。この条件のもとで、以下の問いに答えよ。

- (3) 点 $P_2(x_1, 0, 0)$ における電場ベクトル \mathbf{E} の時間微分 $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ を求めよ。 $a, |x_1|$ は R に比べて小さく、円形金属平板の端の効果は無視できるものとする。

- (4) 図4に示すように、原点 O に中心があり xy 面に平行な半径 $|x_1|$ の円 C_1 を考え、その円で囲まれた平面を S_1 とする。 $\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ の S_1 における面積分

$$\int_{S_1} \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \cdot d\mathbf{A}$$

を求めよ。 $d\mathbf{A}$ は面積要素ベクトルであり、その向きを $+z$ 方向とする。

- (5) 点 $P_2(x_1, 0, 0)$ における磁束密度ベクトル \mathbf{B} を求めよ。 $a, |x_1|$ は R に比べて小さく、円形金属平板の端の効果は無視できるものとする。

- (6) 図4に示すように、点 $P_3(0, 0, z_2)$ ($z_2 < -a$) に中心があり xy 面に平行な半径 $|x_1|$ の円 C_2 を考え、その円で囲まれた平面を S_2 とする。電流密度ベクトルが \mathbf{i} であるとき、 S_2 における面積分

$$\int_{S_2} \left(\mathbf{i} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \cdot d\mathbf{A}$$

を求めよ。 $d\mathbf{A}$ の向きは、 $+z$ 方向とする。 $a, |z_2|$ は R に比べて小さく、円形金属平板の端の効果は無視できるものとする。

- (7) S_1 と S_2 を上面と底面に持つ円柱の側面を S_0 とする。(4) と (6) の結果を使うことにより、 S_0 における面積分

$$\int_{S_0} \left(\mathbf{i} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \cdot d\mathbf{A}$$

を求めよ。 $d\mathbf{A}$ の向きは、円柱の外向きの方角とする。

- (8) 下の円形金属平板における電荷の面密度 σ の時間変化 $\frac{\partial \sigma}{\partial t}$ を求めよ。
- (9) 電荷保存の法則を用いて、下の円形金属平板上の電流の線密度ベクトル \mathbf{j} の大きさを z 軸からの距離 r の関数として表せ。ただし、原点 O は除く。
- (10) (9) の結果を使って、 $\int_{S_0} \mathbf{i} \cdot d\mathbf{A}$ を計算せよ。

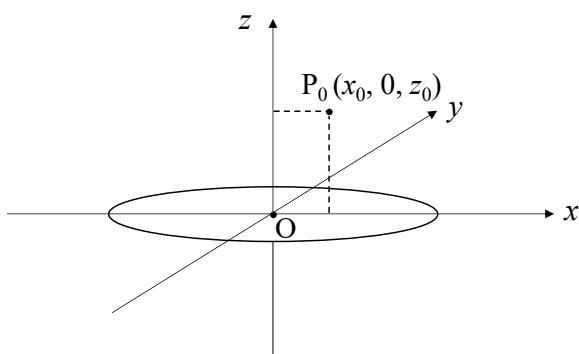


図1

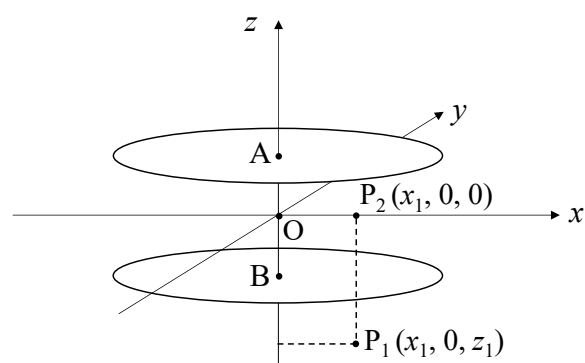


図2

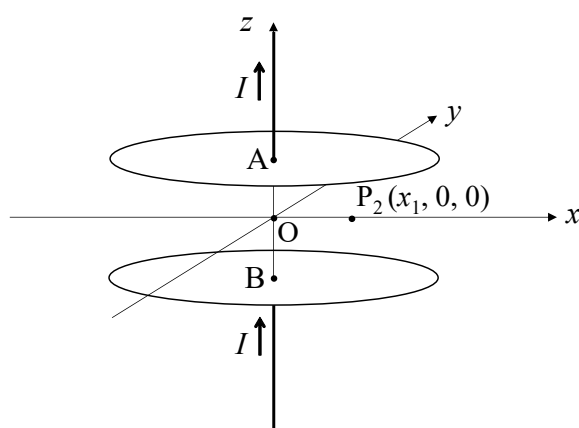


図3

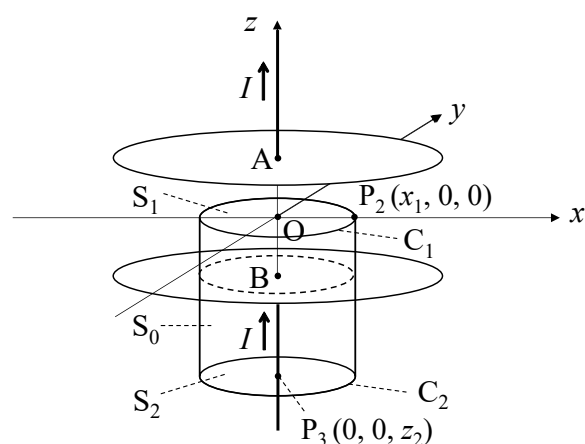


図4

第3問

量子数 1 の角運動量を考える。z方向の角運動量演算子 L_z とx方向の角運動量演算子 L_x はそれぞれ次のように書ける。

$$L_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$L_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

ここで、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値である。

以下の問いに答えよ。

- (1) L_z の固有値と固有ベクトルの組を全て求めよ。
- (2) L_x の固有値と固有ベクトルの組を全て求めよ。
- (3) y方向の角運動量演算子 L_y を行列で表せ。ただし、交換関係が $[L_z, L_x] = i\hbar L_y$ であることに注意せよ。
- (4) $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ を行列で表せ。
- (5) $[L^2, L_z]$ を計算せよ。そして、得られた結果に対して、その意味することを簡単に説明せよ。
- (6) L_x を測定したところ \hbar の値を得た。その直後に再び L_x を測定したときに得られる値を求めよ。複数の値をとりうる場合、それぞれを得る確率も合わせて答えよ。
- (7) L_x を測定したところ \hbar の値を得た。その直後に L_z を測定したときに得られる値を求めよ。複数の値をとりうる場合、それぞれを得る確率も合わせて答えよ。
- (8) L_z を測定したところ \hbar の値を得た。その直後に L_x を測定したところ 0 の値を得た。さらに続けて L_z を測定したときに得られる値を求めよ。複数の値をとりうる場合、それぞれを得る確率も合わせて答えよ。

次に、z方向に磁束密度 B の磁場がかかっている状況を考える。このときハミルトニアンは $H = \gamma B L_z$ とかける。ここで、 γ は正の定数である。

- (9) 時刻 $t = 0$ に L_z を測定したところ \hbar の値を得た。時刻 $t > 0$ に L_z を測定したときに得られる値を求めよ。複数の値をとりうる場合、それぞれを得る確率も合わせて答えよ。
- (10) 時刻 $t = 0$ に L_x を測定したところ \hbar の値を得た。時刻 $t > 0$ に L_z を測定したとき

に得られる値を求めよ。複数の値をとりうる場合、それぞれを得る確率も合わせて答えよ。

- (1 1) 時刻 $t = 0$ に L_x を測定したところ \hbar の値を得た。時刻 $t > 0$ に L_x を測定して \hbar の値を得る確率を求め、 t を横軸にとって簡単に図示せよ。
- (1 2) 時刻 $t = 0$ に L_x を測定したところ \hbar の値を得た。時刻 $t > 0$ に L_y を測定したときの値を求めよ。複数の値をとりうる場合、それぞれを得る確率も合わせて答えよ。

第4問

一辺の長さが L の立方体の箱がある。箱の中は真空であり、箱は温度 T の熱浴に接している。箱の中に存在する電磁波は、熱浴と熱平衡状態にあるものとする。箱の中の電磁波を互いに独立な調和振動子の集まりと見なすと、角振動数 ω をもつ電磁波の固有エネルギーは、零点エネルギーを基準として、

$$\epsilon_n = n\hbar\omega$$

で与えられる。ここで、 \hbar はプランク定数を 2π で割ったもの、 n は0以上の整数とする。ボルツマン定数を k_B として、以下の問いに答えよ。

- (1) 角振動数 ω をもつ電磁波（調和振動子）1つの分配関数 Z_0 を求めよ。
- (2) 角振動数 ω をもつ電磁波（調和振動子）1つの平均エネルギー $\epsilon(\omega, T)$ を求めよ。

つぎに、電磁波の振幅が箱の壁でゼロになる境界条件を考える。壁に直交する3つの軸をそれぞれ x, y, z とすると、箱の中に存在する電磁波の x, y, z 方向の波数 k_x, k_y, k_z は

$$k_i = \frac{\pi}{L} m_i \quad (i = x, y, z)$$

を満たす。ここで、 m_i ($i = x, y, z$)は正の整数である。電磁波の角振動数 ω は光速 c と波数 $k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$ を用いて、 $\omega = ck$ で与えられる。 L が十分に大きいとして、以下の問いに答えよ。

- (3) 波数 k と $k + dk$ の間に存在する電磁波の状態数が $\frac{L^3}{\pi^2} k^2 dk$ で与えられることを示せ。ただし、電磁波は横波であり、1つの波数 k に対して、2つのモードが存在することに注意せよ。
- (4) 角振動数 ω の電磁波による単位角振動数、単位体積あたりの状態密度 $g(\omega)$ を求めよ。
- (5) 温度 T 、角振動数 ω の電磁波がもつ単位角振動数、単位体積あたりのエネルギー密度 $u(\omega, T)$ を求め、 ω に対して概形を図示せよ。
- (6) (5)で求めた $u(\omega, T)$ を角振動数 ω について積分することで、単位体積あたりの全エネルギー $U(T)$ を温度 T の関数として求めよ。ただし、 $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$ を用いてもよい。

- (7) 系全体の自由エネルギー F は温度 T と体積 $V \equiv L^3$ の関数であり、系全体の分配関数 Z を用いて、 $F(T, V) = -k_B T \ln Z$ で与えられる。このとき、箱の中の電磁波により壁の内側に働く圧力 $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$ は、 $p = \frac{1}{3} U(T)$ で与えられることを示せ。

第5問

以下の各問（1）、（2）に答えよ。数値については有効数字3桁で答えよ。

- (1) ピストンが付いたシリンダー内に 1 mol の理想気体が閉じ込められている。気体の圧力を P 、体積を V 、温度を T とし、定積モル熱容量を $C_V = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。ピストンとシリンダーの間に摩擦はないものとし、ピストンを動かす過程は準静的であるとする。気体定数 R は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。以下の(a)~(d)に答えよ。
- (a) 等温過程では気体の圧力と体積が反比例の関係になることを示せ。
- (b) 気体の温度を 400 K で一定にして、圧力を 3 atm から 1 atm に変化させたとする。この過程における気体の内部エネルギー変化 ΔU 、気体がピストンに対してする仕事 W 、気体が吸収した熱量 Q 、気体のエンタルピー変化 ΔH を求めよ。
- (c) 気体の圧力を 1 atm で一定にして、温度を 400 K から 300 K に変化させたとする。この過程における気体の ΔU 、 W 、 Q 、 ΔH を求めよ。
- (d) 図1に示すように、① $T = 400 \text{ K}$ における等温膨張、② $P = 1 \text{ atm}$ における定圧圧縮、③ $T = 300 \text{ K}$ における等温圧縮、④ $P = 3 \text{ atm}$ における定圧膨張からなるサイクル過程を考える。このサイクル過程における熱効率を求めよ。

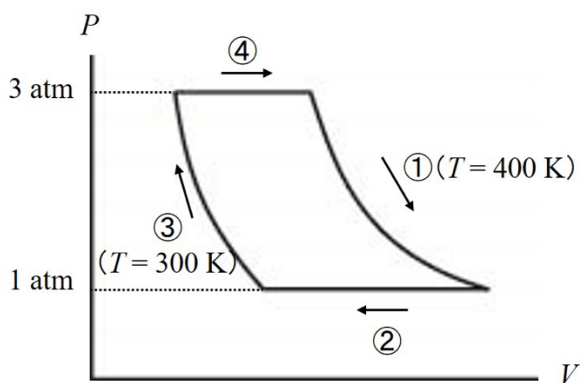


図1

- (2) 純物質の相図について考える。圧力 P 、温度 T を変化させると固相、液相、気相が現れるが、 P - T 相図上における相境界線の傾き dP/dT は、以下のクラペイロンの式によって表される：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T\Delta V_{\text{trans}}} \quad (1)$$

ここで、 ΔH_{trans} および ΔV_{trans} はそれぞれ、相転移に伴うモルエンタルピー変化、モル体積変化である。以下の(a)~(d)に答えよ。

- (a) 加圧による氷の融点の変化について考察する。式 (1) から固液共存線を表す以下の式を導け。

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{\Delta V_{\text{trans}}} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2)$$

ここで、 (P_1, T_1) 、 (P_2, T_2) は固液共存線上の点である。また、 P および T に対して ΔH_{trans} および ΔV_{trans} は一定とみなせるとする。

- (b) 式 (2) を用いることで、氷に 500 atm の圧力がかかった場合における氷の融点を求めよ。ただし、1 atm における氷の融点は 273 K (0 °C) であるとし、273 K (0 °C) における氷の溶融に伴うモル体積変化が $-1.70 \text{ ml mol}^{-1}$ 、モル溶融エンタルピーが 6.01 kJ mol^{-1} 、 $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$ とする。
- (c) 登山をしていて山頂でお湯を沸かすとお湯の温度が 373 K まで上がらない理由について考察する。式 (1) から気液共存線を表す以下のクラウジウス・クラペイロンの式を導け。

$$P_2 = P_1 \exp \left\{ -\frac{\Delta H_{\text{trans}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right\} \quad (3)$$

ここで、 (P_1, T_1) 、 (P_2, T_2) は気液共存線上の点であり、 R は気体定数である。また、液体から気体への相転移において液体の体積は無視できるとし、気体は理想気体とみなせるとする。さらに、 P および T に対して ΔH_{trans} は一定であるとする。

- (d) 式 (3) を用いて、ある山の山頂での気圧が 0.6 atm である時、その山頂における水の沸点を求めよ。ただし、1 atm において水の沸点は 373 K であり、水のモル蒸発エンタルピーは 40.6 kJ mol^{-1} とする。

第6問

多くの無機化合物の結晶構造は、大きな陰イオンの最密充填構造中に存在する隙間を比較的小さな陽イオンが占めるとみなすことにより理解される。以下の結晶構造に関する各問に答えよ。数値については有効数字4桁で答えよ。

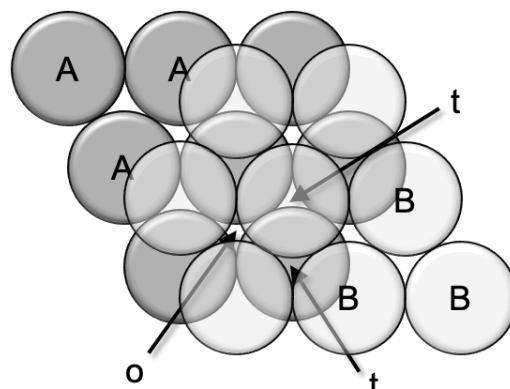


図1

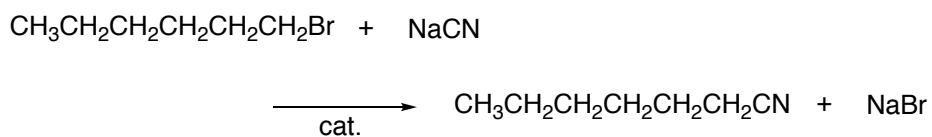
- (1) 最密充填構造に関する以下の問(a)、(b)に答えよ。
- (a) 図1は、1種類の剛体球(球)を二次元に隙間なく敷き詰めた層を2つ重ねて上から眺めたものである。下の層の球の中心を紙面に投影した位置をA、同様に上の層の球の中心位置をBと表す。さらにB層の上に積層する球の位置はA、または、A、Bとは異なる第3の位置Cとなる。このように層を周期的に積み重ねて得られる最密充填構造には立方最密充填構造(ccp)と六方最密充填構造(hcp)がある。それぞれの積層の繰り返しの最小単位(積層周期)をA、B、Cを用いて表せ。
- (b) A、B層の間には異なる形状をもつ2種類の空隙が生じる。6個の球に囲まれる八面体サイト(o)と4個の球に囲まれる四面体サイト(t)である。それぞれの中心を紙面に投影した位置を、A、B、Cに対応する小文字a、b、cで示せ。例えば、球Aの真上の空隙の位置はaとなる。また、o、tサイトは球1個当たり何個存在するか答えよ。
- (2) 球を陰イオンとみなし、空隙に陽イオンが位置するとして基本的な結晶構造を考える。以下の問(a)~(e)に答えよ。
- (a) 岩塩型構造は陰イオンのccp中のすべてのoサイトを陽イオンが占める構造であり、ニッケル砒素型構造ではhcpのすべてのoサイトを陽イオンが占める。2つの結晶構造における積層周期をA、B、C、a、b、cを用いて表せ。ただし、陰イオンのA-B層間のa位置に陽イオンが位置する場合の積層はAaBのように書くものとする。また、これら2種類の結晶構造をもつ化合物における化学結合の違いを推測し、その根拠とともに述べよ。
- (b) 以下の物質群の中から、常温常圧において岩塩型構造をとるものを4つ選べ。
 TiS, CrSb, TiO₂, KCl, NiAs, CsCl, AlP, K₂O, SiO₂, CoO, ZnS, RbI, ReO₃, GaAs, ZnO, CO₂, SiC, CaTiO₃, CaO, Bi₂Te₃, Fe₃O₄

- (c) 岩塩型構造をとる NaCl 結晶の密度 2170 kg m^{-3} からアボガドロ数を求めよ。ただし、 Na^+ イオンと Cl^- イオンの中心間距離を 281.4 pm 、Na と Cl の原子量はそれぞれ 22.990 、 35.453 とする。
- (d) t サイトは、紙面に対して上向きの四面体の空隙である t_+ サイトと、下向きの四面体の空隙である t_- サイトの 2 種類に分けられる。閃亜鉛鉱型構造では **ccp** のすべての t_+ サイトを陽イオンが占め、ウルツ鉱型構造では **hcp** のすべての t_+ サイトを陽イオンが占める。2 つの結晶構造の積層周期を A、B、C、a、b、c を用いて表せ。
- (e) (b) の物質群の中から、常温常圧において閃亜鉛鉱型構造およびウルツ鉱型構造をとる化合物をそれぞれ 2 つずつ選べ。
- (3) さまざまな結晶構造に関する以下の問(a)～(d)に答えよ。
- (a) CdI_2 型構造は陰イオンの **hcp** 中で一層置きにすべての o サイトを陽イオンが占有する層状構造である。陽イオンが空の層を \square で表して、その積層周期を A、B、C、a、b、c、 \square を用いて表せ。また、陽イオンを介さずに陰イオン同士が直接積層する構造を何と呼ぶか答えよ。さらに、 CdI_2 型構造をもち、陽イオンを含まない層に小さなリチウムイオンが出入りすることからリチウムイオン二次電池の正極材料として用いられる物質は何か答えよ。
- (b) BiI_3 型構造は CdI_2 型構造と同様の積層周期をもつ層状構造であり、金属原子面において周期的に欠損が起こったものとみなすことができる。 BiI_3 型構造における金属原子の 2 次元配列を図示せよ。また、その配列を有する格子の名前を答えよ。
- (c) 2 種類の陽イオン X, Y と陰イオン Z からなる化合物 XYZ_3 はしばしばペロブスカイト型構造をとる。ペロブスカイト型構造の特徴を記せ。また、ペロブスカイト型構造を有する物質に特徴的な物性を一つ挙げ、それを示す化合物名を記せ。
- (d) 陰イオンの **ccp** を基本とするスピネル型構造では、陽イオンが o、t サイトを部分的に占有する。スピネル酸化物 NiCr_2O_4 では Ni(II) が t サイトに Cr(III) が o サイトに位置する。一方、 NiFe_2O_4 では Ni(II) が o サイトに、Fe(III) の半分が o サイトに残りの半分が t サイトに位置する。 NiCr_2O_4 と NiFe_2O_4 のそれぞれについて、d 軌道の結晶場分裂を考慮して組成式当りに含まれる不対電子の数を答えよ。常温常圧において NiFe_2O_4 は立方晶スピネル構造をとるが、 NiCr_2O_4 は正方晶に歪んだスピネル構造をとる。その理由を簡潔に説明せよ。

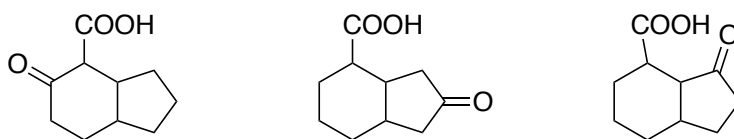
第7問

以下の各問（1）～（5）に答えよ。

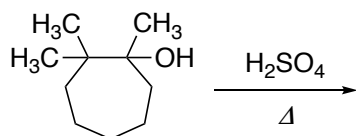
- (1) 非極性溶媒に溶かした 1-ブロモヘキサン溶液と水に溶かしたシアン化ナトリウム水溶液は互いに混合せず、 S_N2 反応は進行しない。この反応を進行させるのに適切な触媒 (cat.) を示せ。また、その理由を簡潔に述べよ。



- (2) 次の化合物のうち、加熱すると脱炭酸する化合物を選び、またその理由を簡潔に述べよ。

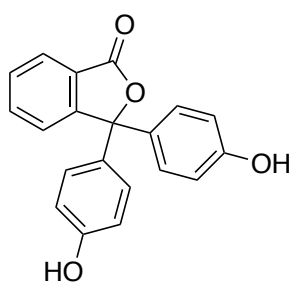


- (3) 以下に示す七員環アルコールを脱水すると、生成する三種類のアルケンを示せ。なお、鏡像異性体は考えないものとする。

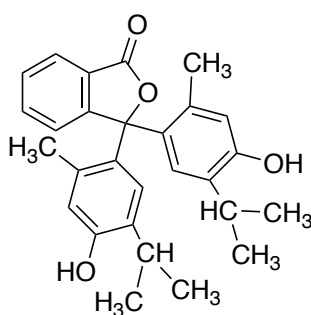


(4) フタレイン色素は酸-塩基指示薬である。以下の問いに答えよ。

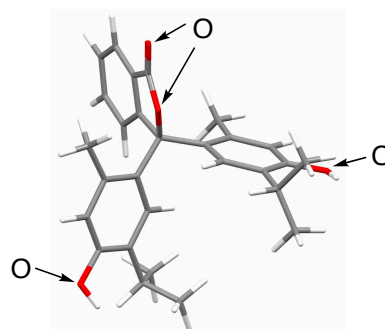
- (a) フタレイン色素 **1** は pH < 8.2 の溶液では無色であり、pH 8.2 ~ 12.0 の溶液では赤紫色である。このときに生成する化合物の構造式を用いて、色の変化を説明せよ。
- (b) フタレイン色素 **1** は pH > 12.0 の溶液では無色になる。このときに生成する化合物の構造式を用いて、色の変化を説明せよ。
- (c) フタレイン色素 **2** は pH < 9.4 の溶液では無色であり、pH > 9.4 の溶液では青色になる。フタレイン色素 **1** と **2** の色の変化の違いについて説明せよ。



phthalein dye 1

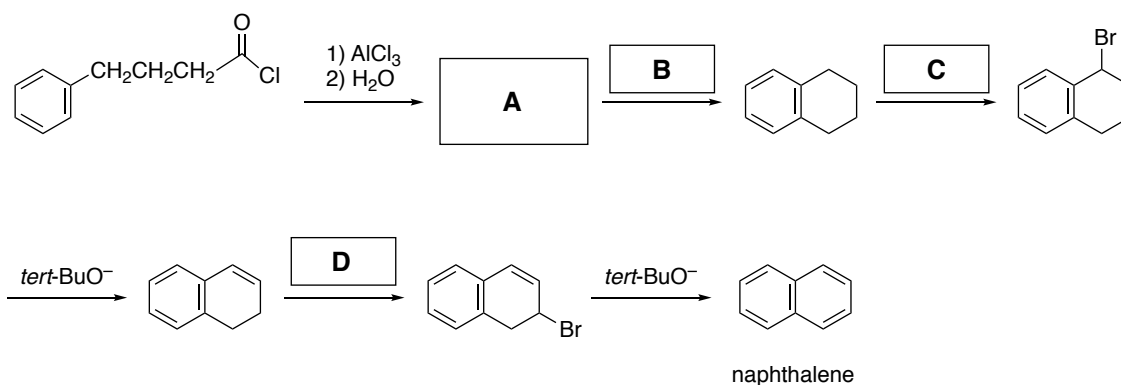


phthalein dye 2



3D structure of phthalein dye 2

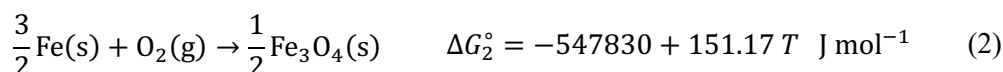
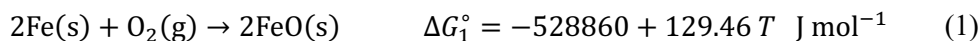
(5) ナフタレンは以下の経路で合成できる。空欄 **A** から **D** を埋め、反応スキームを完成せよ。



第8問

以下の問いに答えよ。式の導出過程、計算過程を示すこと。標準圧力を1 atmとし、気体定数は $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ である。

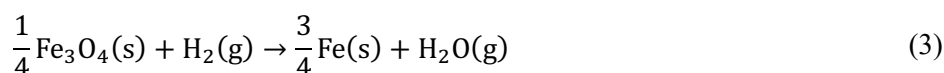
(1) 以下の式とともに、FeとOからなる反応を考える。



(s)は固相を、(g)は気相を示し、 ΔG_1° および ΔG_2° は、それぞれの反応における標準ギブスエネルギー変化である。 T [K]は絶対温度である。

- (a) 反応式 $x\text{FeO(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow y\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ における x および y を求め、FeO(s)と $\text{O}_2\text{(g)}$ から $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ が生成される反応式を記述せよ。
- (b) (a)で記述した反応の標準ギブスエネルギー変化を T の関数として示せ。
- (c) FeO(s)と $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ の共存平衡を与える酸素分圧 P_{O_2} [atm]を T の関数として求めよ。
- (d) $T = 1500 \text{ K}$ の時、 $10^{-12} < P_{\text{O}_2} < 10^{-9} \text{ atm}$ の範囲では、 P_{O_2} に応じて $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ 、FeO(s)、Fe(s)のいずれかが安定相となる。有効数字を2桁とした P_{O_2} の範囲とともに、安定相を求めよ。

(2) 以下の式で表される $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ の水素還元を考える。



球状 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ 粒子の還元により、外側にFe(s)層が形成され、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ の半径が減少する(図1)。球の中心からの距離を r [m]とし、時刻 t [s]における $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ の半径を r_c とする。Fe(s)層まで含めた粒子半径は時刻によらず r_0 とする。Fe(s)層内の $\text{H}_2\text{(g)}$ のモル密度を $n(r)$ [mol m^{-3}]とし、 $n(r_c)$ を n_r とする。 $n(r_0)$ は時刻によらず n_0 とする。Fe(s)層中の $\text{H}_2\text{(g)}$ の拡散はFickの第一法則にしたがうものとし、その拡散係数は一定で D [$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$]とする。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ の表面($r = r_c$)で反応(3)が進行し、それによる単位時間あたりの $\text{H}_2\text{(g)}$ の消費量は $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$ の表面積 S [m^2]と n_r のみに依存し、表面反応速度定数 k_s [m s^{-1}]を用いて $k_s S n_r$ とする。逆反応を考慮する必要はない。温度は一定で800 Kとする。

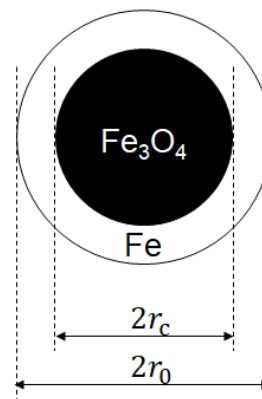


図1

- (a) 時刻 t において、拡散によって粒子表面($r = r_0$)から $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 表面($r = r_c$)に向かう $\text{H}_2(\text{g})$ の流束を $\Gamma(r)$ [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]とすると、 $4\pi r^2 \Gamma(r)$ を D および n_r を含む式として表せ。ただし、 $4\pi r^2 \Gamma(r)$ は $r_0 \sim r_c$ の範囲で一定とする。
- (b) $4\pi r_c^2 \Gamma(r_c)$ は反応(3)による単位時間あたりの $\text{H}_2(\text{g})$ の消費量と一致するものとする。 n_r を D および r_c を含む式として表せ。
- (c) 半径 r_0 の $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 粒子が全て還元されるまでの時間 τ [s]を D 、 r_0 、 k_s 、 n_0 、 ρ の関数として示せ。 ρ [mol m^{-3}]は $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ のモル密度とする。
- (d) $D = 3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $\rho = 2.0 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $k_s = 5.4 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ とし、 $r_0 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ m}$ の $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ の還元が終了するまでに要する時間を有効数字2桁で求めよ。ここで n_0 は、標準圧力、800 Kの理想気体である水素のモル密度とする。標準圧力、273.15 Kにおける理想気体の体積は $22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

(3) 図2は、Fe-C二元系状態図の一部を模式的に示している。

- (a) 図2中の点Xは共晶点である。点Y、Zの名称をそれぞれ答えよ。
- (b) 徐冷に伴い点Zで生じる反応を (i) \rightarrow (ii) + (iii) と記述した際、(i)、(ii)、および(iii)にあてはまる相の名称をそれぞれ答えよ。また、その反応によって得られる組織の名称を答えよ。

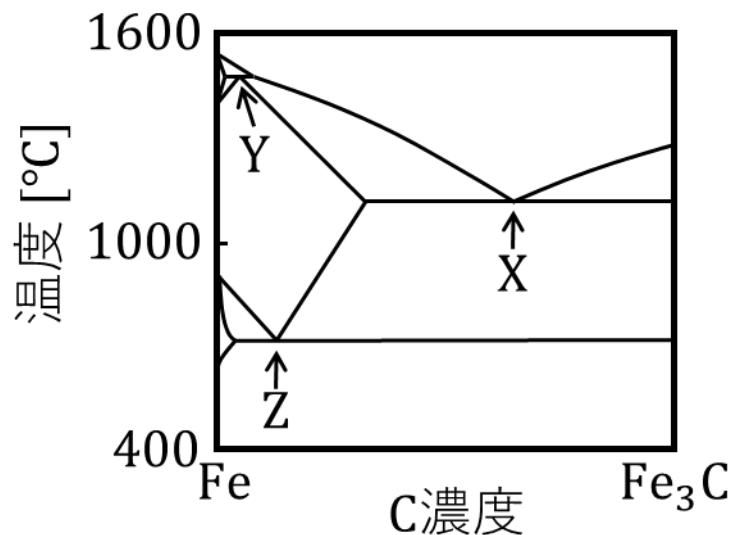


図2

第9問

図1に示す面心立方（fcc）構造を有する純金属の塑性変形に関する以下の問いに答えよ。なお、格子定数を a 、原子量を M とする。また、有効数字は3桁とする。

- (1) 原子が半径 r の剛体球であり、最近接原子は互いに接している理想的な fcc 構造であるとき、この構造の充填率を計算せよ。
- (2) $M=108$ 、 $a=0.409\text{ nm}$ とした時、この金属の密度 [g cm^{-3}] を計算せよ。なお、アボガドロ定数 N_A は $6.02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ とする。
- (3) ミラー指数 $\{hkl\}$ の逆格子ベクトル \mathbf{G}_{hkl} が $\{hkl\}$ 面に垂直であることを示すとともに、 $\{hkl\}$ 面の面間隔 d_{hkl} を表す以下の式を導出せよ。

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- (4) すべり変形が転位運動により生じる時、ある結晶面上の転位を動かすのに必要なせん断応力の大きさは $\exp(-d_{hkl}/|\mathbf{b}|)$ に比例すると考える。 \mathbf{b} はすべり方向のバーガースベクトルである。fcc 構造における最密面および最密方向のミラー指数を示し、最密面ですべりが生じやすい理由を説明せよ。
- (5) この金属単結晶を用いて一軸引張試験を実施する。引張軸を $[\bar{1}24]$ とした時に活動する主すべり系（すべり面、すべり方向）のミラー指数とそのシュミット因子を答えよ。なお、図2の[001]ステレオ投影図内に示した白抜き四角は上記の引張軸を表す。
- (6) (5) の条件において一軸引張試験を実施している過程で引張軸の方位変化が観察された。どのような変化を示したか図2の一部を用いて図示するとともに説明せよ。

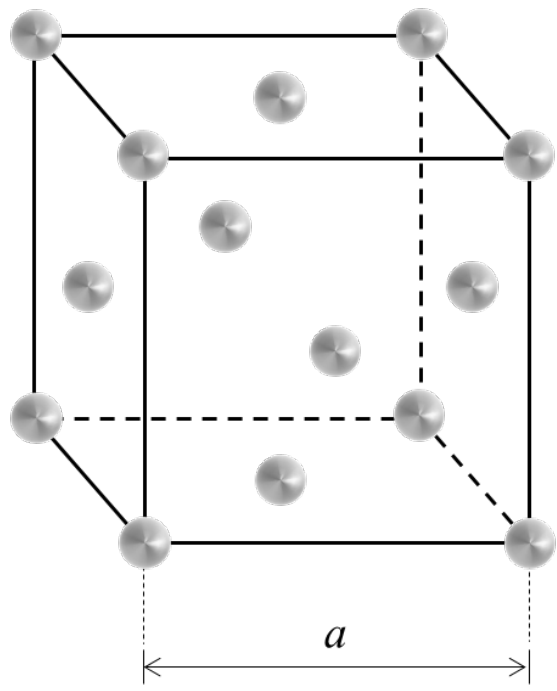


图 1

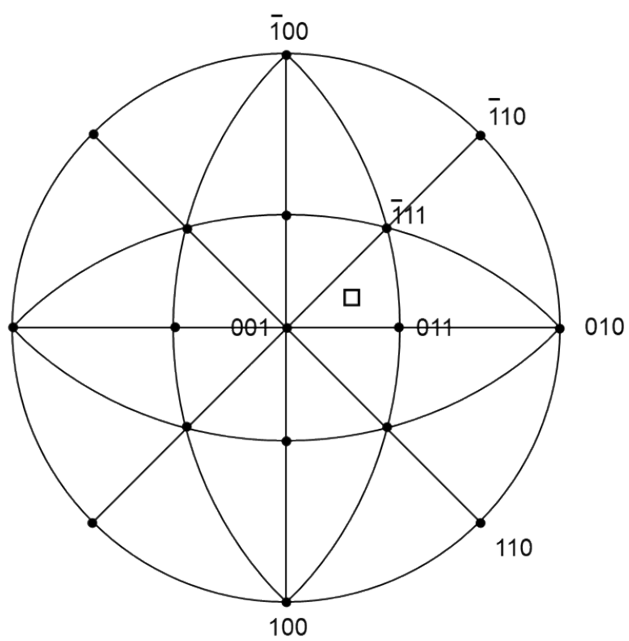


图 2

第10問

熱物性を利用した材料に関する以下の問いに答えよ。図1は、様々な工業用材料の室温での熱伝導率 κ と熱拡散率 a の関係を示している。単位体積当たりの定圧比熱を C_p とし、 $\kappa = C_p a$ という関係がある。

(1) 放熱板やヒートシンクの材料を選定したい。

- (a) 図1から、材料として相応しいものを、選択した理由と共に2つ挙げよ。
- (b) (a)で挙げた2つの材料の室温での熱伝導の主な機構を答えよ。2つの材料の主な熱伝導機構が異なっている場合は、どのように異なるかを答えよ。
- (c) 自由電子近似において、 κ とある物理量 b の比は、下記のように物質に依らない定数と温度で書ける。

$$\frac{\kappa}{b} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

ここで、 k_B はボルツマン定数 ($1.4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)、 e は電気素量 ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$) である。 b は何か、また、この法則を何と呼ぶかを答えよ。

- (d) (a)で選んだ2つの材料の内、1つについて、図1から読み取った値を使って、室温 (300 K) における C_p と b を有効数字1桁で求めよ。

(2) 次に、室温 T_0 から 1000°C 程度の温度 T まで上げたり下げたりして、繰り返し使う炉のエネルギー効率を大きくするための炉壁材料を選定したい。

- (a) 炉のヒーターのスイッチを入れてから時間 τ の間に、炉内の温度は室温から時間に比例して T まで上昇する。炉の外壁の温度は上がらず、炉の内壁の温度は炉内の温度と同じで、炉壁内の温度分布も直線的と仮定する。この間に、熱伝導率 κ 、厚さ w の炉壁を通して外部に失われる熱量 Q_1 は、単位面積当たり

$$Q_1 = \kappa \left(\frac{T - T_0}{2w} \right) \tau$$

となる。この式を導出せよ。なお、 κ の温度依存性は無視している。

- (b) 一方、炉壁材料の単位体積当たりの定圧比熱を C_p とし、炉壁材料の温度が上がるために吸収される熱量 Q_2 は、単位面積当たり

$$Q_2 = C_p w \left(\frac{T - T_0}{2} \right)$$

となる。この式を導出せよ。なお、 C_p の温度依存性は無視している。

- (c) 時間 τ までの間に単位面積当たり消費される全エネルギー $Q = Q_1 + Q_2$ を最小にする炉壁の厚さ w を求めよ。また、そのときの Q を求めよ。
- (d) (c)の結果と図 1 から、 Q をできるだけ小さくする炉壁材料を選択したい。図 1 にどのような直線を引き、その直線を使って、どのように材料を比較して、最適な材料を選択すれば良いかを答えよ。
- (e) (d)の結果から選択される炉壁材料を答えよ。

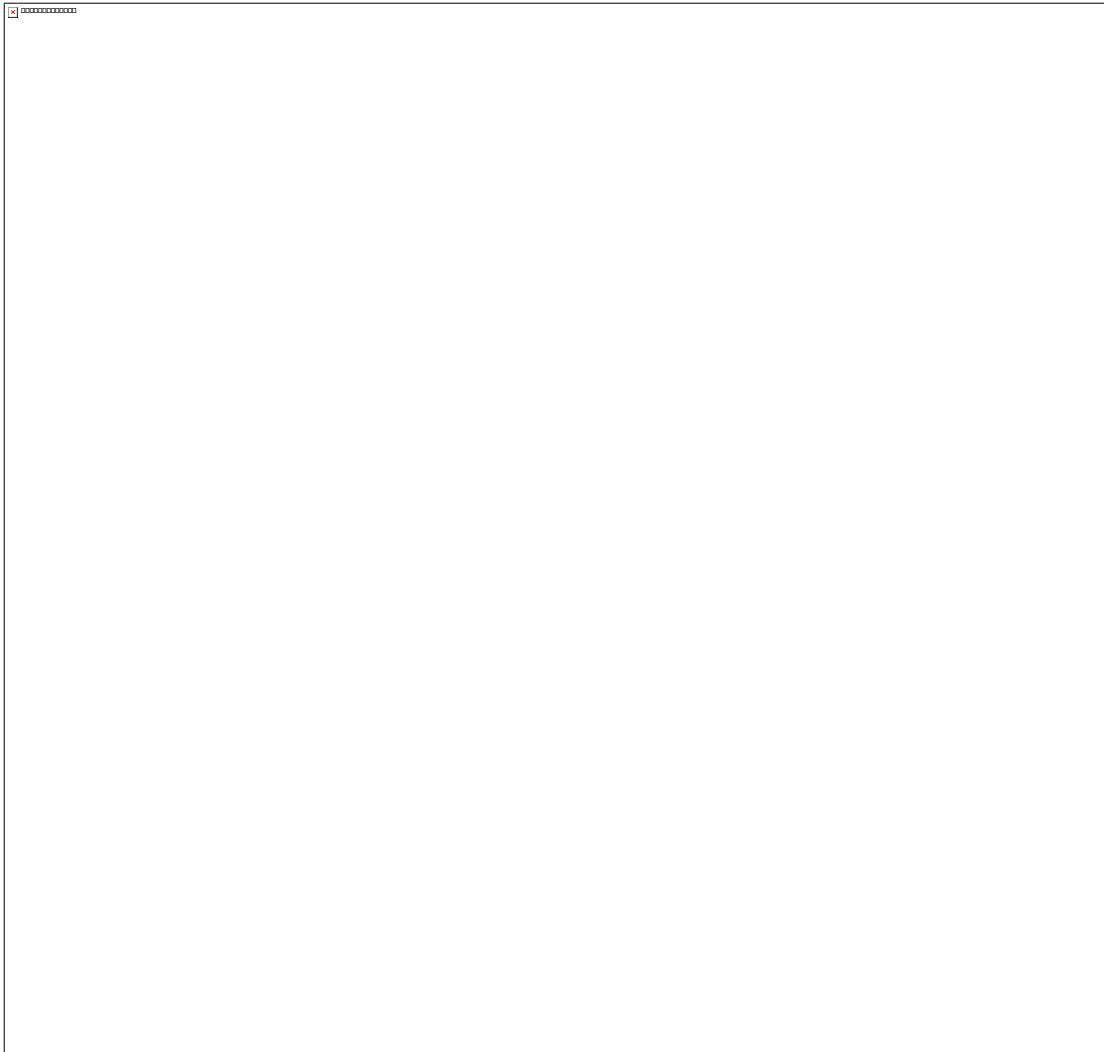


図 1

空白ページ

空白ページ