

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 6 (2024) 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 5 (2023) 年 8 月 22 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 22 ページです。落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所などがあつ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。

## 第1問

質量  $m$  の質点 A が、原点からの距離  $r$  のみに依存するポテンシャル

$$V(r) = -\frac{Km}{r}$$

の中に置かれている。ここで、 $K$  は正の定数である。質点 A にはこのポテンシャルによる力のみが働くものとして、以下の問いに答えよ。

- (1) 質点 A に働く力の大きさと向きを答えよ。
- (2) 質点 A が半径  $R (> 0)$  の円運動をしている場合について、運動の周期を求めよ。
- (3) 質点 A が、ある時刻に位置  $(a, 0, 0)$  を速度  $(0, v, 0)$  で通過した。ここで、 $a > 0$  である。質点 A がこのあと原点から無限に離れるための  $v$  に関する条件を求めよ。

以下では、質点 A が原点からの距離を変えながら、そのまわりを周回する場合を考える。質点 A が原点に最も近づいたときの原点からの距離を  $r_1$ 、最も遠ざかったときの原点からの距離を  $r_2$  とする。以下の問いに答えよ。

- (4) 距離  $r_1$  のときの質点 A の速さと距離  $r_2$  のときの質点 A の速さの比を求めよ。
- (5) 時刻  $t$  から  $t + \Delta t$  までの間に、原点と質点 A を結ぶ線分が通った部分 (図1の斜線部分) の面積は、 $\Delta t$  に依存するが、 $t$  には依らない。その理由を説明せよ。ただし、 $\Delta t$  は質点 A が原点の周りを一周するのに必要な時間よりは十分に短いものとする。
- (6) 距離  $r_1$  のときの質点 A の速さを求めよ。
- (7) 質点 A の原点からの距離  $r$  が満たすべき時間に関する微分方程式を示せ。

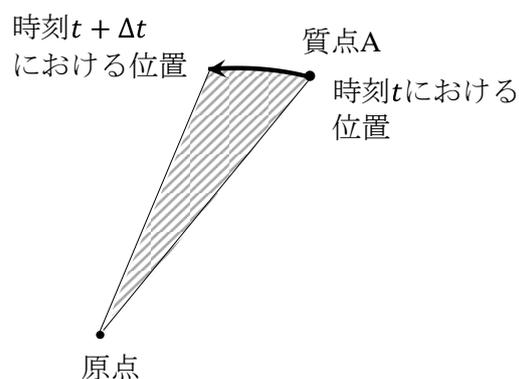


図1



## 第2問

真空中に置かれた半径  $a$  の球を、2 種類の方法によって電荷量  $Q (> 0)$  で帯電させる。第 1 の方法は、球の表面のみを一様に帯電させる場合で、以下ケース A とよぶ。第 2 の方法は、球全体を一様に帯電させる場合で、以下ケース B とよぶ。なお、球内の誘電率および透磁率は、それぞれ、真空の誘電率  $\epsilon_0$  および透磁率  $\mu_0$  に等しいものとする。このとき、 $r$  を球の中心からの距離として、以下の問いに答えよ。

- (1) 帯電させた球が作る  $r > a$  における電場は、ケース A、B いずれの場合も同じとなる。その理由を説明し、 $r > a$  における電場の大きさ  $E(r)$  を求めよ。
- (2) 無限遠での静電ポテンシャルをゼロとしたとき、ケース A における静電ポテンシャル  $\phi_A(r)$ 、ケース B における静電ポテンシャル  $\phi_B(r)$  をそれぞれ求めよ。また、 $\phi_B(0)$  は  $\phi_A(0)$  の何倍となるか答えよ。
- (3) ケース A について静電エネルギー  $U_A$  を求めよ。
- (4) ケース B について静電エネルギー  $U_B$  を求めよ。
- (5)  $U_A$  と  $U_B$  を比較して、一方が他方に比べ大きくなる理由を定性的に説明せよ。

次に、帯電させた球を、球の中心を通る固定軸の周りに一定の角速度で回転させる。このとき、角速度の大きさを  $\omega$  として、以下の問いに答えよ。なお、電流の大きさを  $I$  としたとき、電流素片  $I ds$  によって、そこから  $\boldsymbol{x}$  の位置に作られる微小な磁束密度  $d\boldsymbol{B}$  は、

$$d\boldsymbol{B} = \frac{\mu_0 I ds \times \boldsymbol{x}}{4\pi |\boldsymbol{x}|^3}$$

で与えられる。

- (6) ケース A について、球の中心における磁束密度の大きさ  $B_{A0}$  を求めよ。
- (7) ケース B について、球の中心における磁束密度の大きさ  $B_{B0}$  を求めよ。また、 $B_{B0}$  は  $B_{A0}$  の何倍となるか答えよ。
- (8) ケース A と B について、 $r \gg a$  の同じ位置における磁束密度の大きさはどちらが大きくなるか答えよ。また、その理由を簡単に述べよ。



### 第3問

ハミルトニアン  $H$  が次のように書ける二次元調和振動子を考える。

$$H = -\frac{\hbar\omega}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{\hbar\omega}{2}(x^2 + y^2)$$

ここで、 $(x, y)$  は無次元化された直交座標、 $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割った値、 $\omega$  は角振動数である。この  $H$  の規格化された固有関数  $\psi_{m,n}(x, y)$ 、エネルギー固有値  $E_{m,n}$  は、それぞれ次のように書ける。

$$\psi_{m,n}(x, y) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^m m!}} \left(x - \frac{\partial}{\partial x}\right)^m \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \times \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^n n!}} \left(y - \frac{\partial}{\partial y}\right)^n \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$$

$$E_{m,n} = (m + n + 1)\hbar\omega$$

ここで、 $m, n$  は負でない整数 ( $m, n = 0, 1, 2, \dots$ )、 $0! = 1$  である。以下の問いに答えよ。

- (1) 基底状態、第一励起状態、第二励起状態のエネルギー固有値を求めよ。また、それぞれの状態の縮退度を求めよ。
- (2)  $\psi_{0,0}(x, y)$ ,  $\psi_{1,0}(x, y)$ ,  $\psi_{0,1}(x, y)$  を求めよ。
- (3) ハミルトニアン  $H$  に摂動ポテンシャル  $\lambda x$  が加わった場合を考える。ここで、 $\lambda$  は正の実数 ( $\lambda > 0$ ) で、摂動論が適用できるほど十分小さいとする。基底状態のエネルギーを、二次の摂動エネルギーまで計算することにより近似的に求めよ。なお、縮退のない摂動論では、基底状態における二次の摂動エネルギーは次のように書くことができる。

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{\left| \langle \varphi_j^{(0)} | \lambda x | \varphi_0^{(0)} \rangle \right|^2}{\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}}$$

ここで、 $\varphi_k^{(0)}$  と  $\varepsilon_k^{(0)}$  は、それぞれ摂動ポテンシャルが加わる前のハミルトニアンの規格化された固有関数とエネルギー固有値である。ただし、 $k$  は負でない整数 ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ) であり、 $k = 0$  は基底状態に、 $k \geq 1$  は励起状態に対応する。

次に、ハミルトニアン  $H$  にポテンシャル  $bL_z$  が加わった場合を考える。ここで、 $b$  は正の実数 ( $b > 0$ ) であり、

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

である。

(4)  $H$  と  $L_z$  の交換関係を求めよ。

ただし、 $x = r\cos\phi$  および  $y = r\sin\phi$  を満たす極座標  $(r, \phi)$  を用いて、

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

と書けることを使ってもよい。

(5) ポテンシャル  $bL_z$  を加える前の基底状態について考える。ポテンシャル  $bL_z$  を加えた後の、その状態に対応するエネルギー固有値を全て求めよ。また、それぞれのエネルギー固有値を与える規格化された固有関数を求めよ。

(6) ポテンシャル  $bL_z$  を加える前の第一励起状態について考える。ポテンシャル  $bL_z$  を加えた後の、その状態に対応するエネルギー固有値を全て求めよ。また、それぞれのエネルギー固有値を与える規格化された固有関数を求めよ。

(7) (5) と (6) で求めたエネルギー固有値を、 $b$  に対して図示せよ。また、エネルギーの交差が起こる  $b$  の値を求めよ。

## 第4問

上向きか下向きのどちらかの状態をとるスピン（イジングスピン）が  $N$  個ある系を考える。系の温度を  $T$ 、ボルツマン定数を  $k_B$  とし、 $N$  は十分大きいとする。

まず、スピン間の相互作用は無視できる場合を考える。この系に上向きスピンの方向に大きさ  $H$  の磁場をかける。このとき、スピンの磁気モーメントの大きさを  $\mu$  とすると、各スピンは  $\pm\mu H$  の2通りのエネルギーのいずれかをとる。以下の問いに答えよ。

- (1) この系のヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  を、 $N$  と  $T$  と  $H$  の関数として表せ。
- (2) スピン1個当たりのエントロピー  $S$  を、 $T$  と  $H$  の関数として表せ。
- (3) 低温極限 ( $k_B T \ll \mu H$ ) を考えることで、絶対零度の極限 ( $T \rightarrow 0$ ) において  $S$  はゼロに近づくことを示せ。
- (4) 断熱条件下で、磁場の大きさを  $H_0$  から  $H_1$  ( $H_0 > H_1$ ) に向きを変えずに減少させる。この過程を断熱消磁過程と呼ぶ。この過程における始状態の温度が  $T_0$  であるとき、終状態の温度  $T_1$  を求めよ。

つぎに、ゼロ磁場において、 $N$  個のイジングスピンの直線上に並び、隣り合うスピン間のみ強磁性相互作用がはたらく場合を考える。 $i$  番目のイジングスピンを  $s_i$  とし、 $s_i = 1$  が上向きスピン、 $s_i = -1$  が下向きスピンを表すとする。このとき、系のハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}$$

で与えられる。ここで、 $J$  は正の定数 ( $J > 0$ ) である。温度  $T$  において、系の分配関数  $Z$  は

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp\left(\frac{J}{k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}\right)$$

で与えられる。このとき、以下の問いに答えよ。

- (5) 分配関数  $Z$  が

$$Z = 2 \left[ \exp\left(\frac{J}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) \right]^{N-1}$$

と書けることを示せ。

- (6)  $N$  が十分大きいことに注意して、スピン 1 個当たりのエントロピー  $S$  を  $T$  と  $J$  の関数として表せ。
- (7) この系の温度を、断熱消磁過程によって絶対零度まで下げることが可能であるか否か、理由とともに述べよ。

## 第5問

- (1) 以下の5つの分子の構造を、対称性の観点から円柱型 ( $D_{\infty h}$ )、三角柱型 ( $D_{3h}$ )、三角錐型 ( $C_{3v}$ )、V字型 ( $C_{2v}$ ) に分類せよ。



- (2) 一酸化二窒素は麻酔作用があり、二酸化炭素の約 300 倍の温室効果を示す直線型分子 (NNO) である。以下の問いに答えよ。

- (a) 一酸化二窒素の最も安定と考えられる構造をルイス構造式で示せ。ルイス構造式の描き方は、以下の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の例を参考にせよ。



- (b)  $n$ 個の原子からなる直線型の多原子分子の場合、内部自由度 (振動モード) の数は  $3n - 5$  であることを説明せよ。
- (c) 一酸化二窒素の全ての振動モードを図示し、説明せよ。振動モードの図と説明は、以下の例を参考にせよ。



- (d) 一酸化二窒素の赤外活性振動モードをすべて答えよ。

- (3) 分子 A が分子 B を経て分子 C になる 2 段階の 1 次反応から成る逐次反応を考える (逆反応は考えない)。



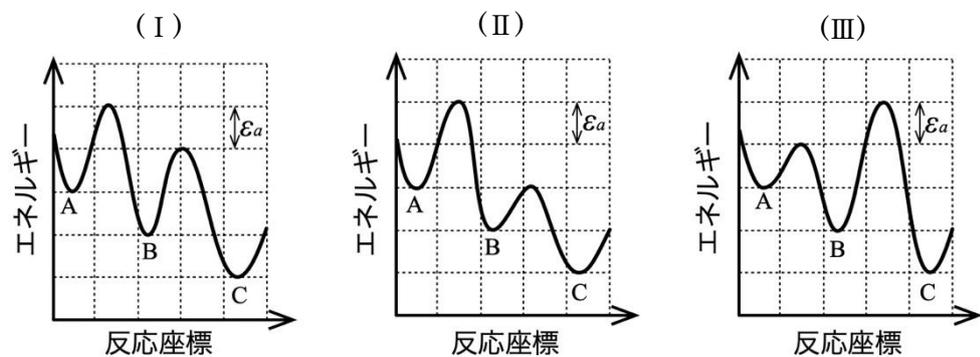
分子 A の濃度[A]、分子 B の濃度[B]、分子 C の濃度[C]の反応速度式は、それぞれ、

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{A}], \quad \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2[\text{B}], \quad \frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{B}]$$

と書ける。ここで、 $t$ は時間、 $k_1$ および $k_2$ は、1段目と2段目の反応速度定数である。

- (a) 時刻  $t = 0$  で、 $[A] = [A]_0$ 、 $[B] = [C] = 0$  とする。 $k_1 \ll k_2$  であり、分子 B について定常状態近似が成り立つと仮定した場合に、横軸を時間  $t$ 、縦軸を濃度として、 $[A]$  と  $[C]$  の時間変化の概形をグラフとして描け。

次に、逐次反応のポテンシャルエネルギー図について、3つの場合を以下に示す。



- (b) ポテンシャルエネルギー図から判断して、分子 A が分子 B を経て分子 C になる逐次反応は発熱反応か吸熱反応かを答えよ。
- (c) 一般的に、反応速度定数  $k$  の温度依存性はアレニウスの式  $k = v \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  で表現される。ここで、 $E_a$  は素反応の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。前指数因子  $v$  がどの素反応においても一定であると仮定したとき、ある一定温度  $T$  における  $k_1$  と  $k_2$  の関係を、(I)~(III) のそれぞれの場合について数式で表わせ。なお、図中の 1 目盛相当のエネルギーを  $\varepsilon_a$  とする。
- (d) 反応中間体である分子 B の寿命が最も長いのは、(I)~(III) のうちどれか答えよ。

## 第6問

酸 HA の水溶液に関わる以下の設問に答えよ。ただし、必要な場合、水のイオン積  $K_w$  を用いよ。

- (1) HA が塩酸の場合、無限希釈した水溶液を考える。HA の全濃度が  $C_a$  の時、オキソニウムイオン濃度  $[H_3O^+]$  を表す式を示せ。
- (2) HA が酢酸の場合、 $[H_3O^+]$  を表す式を示せ。ただし、酢酸の酸解離定数は  $K_a$  であるとし、酢酸の全濃度は  $C_a$  である。また、溶液は十分に酸性であるとせよ。
- (3) 酢酸の全濃度が  $C_a$ 、酢酸ナトリウムの全濃度が  $C_b$  である水溶液について、 $[H_3O^+]$  を表す式を示せ。ただし、酢酸の酸解離定数は  $K_a$  であるとし、溶液は十分に酸性であり、酢酸及び酢酸ナトリウムの全濃度は十分に高い。
- (4) (3)の溶液において、 $C_a = 1 \text{ mol/L}$ 、 $C_b = 1 \text{ mol/L}$ 、 $K_a = 10^{-4.76} \text{ mol/L}$  である時の pH を計算せよ。
- (5) (4)の溶液に、水酸化ナトリウムの濃度が  $0.01 \text{ mol/L}$  になるように、水酸化ナトリウムを加えた場合、pH がどのように変化するかを計算せよ。また、純水に水酸化ナトリウムの濃度が  $0.01 \text{ mol/L}$  になるように水酸化ナトリウムを加えた場合、pH がどのように変化するかを計算せよ。ただし、 $K_w = 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$  を用いよ。
- (6) 多塩基酸であるリン酸は  $H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$  と多段階に解離し、それぞれの解離定数は順に  $K_{a1} = 10^{-2.15} \text{ mol/L}$ 、 $K_{a2} = 10^{-7.2} \text{ mol/L}$ 、 $K_{a3} = 10^{-12.35} \text{ mol/L}$  である。 $0.1 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液により、 $0.1 \text{ mol/L}$  の  $H_3PO_4$  水溶液  $10 \text{ mL}$  を滴定した場合の pH の変化を、横軸を NaOH 水溶液量(mL)、縦軸を pH として、定量的に図示せよ。



## 第7問

(1) 以下の問いに答えよ。

(a) キラルな化合物 A の IUPAC 名を答えよ。

(b) キラルな化合物 A は有機溶媒中で水と反応して、ほぼラセミ化したアルコールが得られる。このラセミ化が起こる理由について、反応機構をもとに説明せよ。



(c) (b)における反応速度が、化合物 A のモル濃度および水のモル濃度とどのような関係をもつか説明せよ。

(d) キラルな化合物 B は塩基性条件下で有機溶媒中の水と反応して、キラルなアルコールが生成する。このキラルなアルコールが得られる理由について、反応機構をもとに説明せよ。また、このキラルなアルコールの IUPAC 名を答えよ。

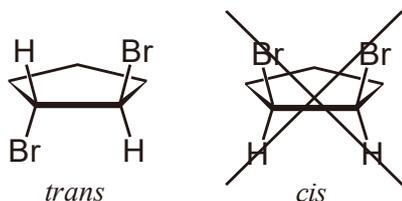


(e) (d)の反応速度が、化合物 B のモル濃度および水のモル濃度とどのような関係をもつか説明せよ。

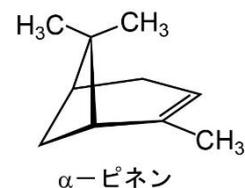
(2) 以下の問いに答えよ。

(a) 2-ペンテンの臭素化で得られる化合物の IUPAC 名を答えよ。

(b) シクロペンテンの臭素化では、トランス体のみが生成し、シス体は得られない。この理由について、反応機構をもとに説明せよ。

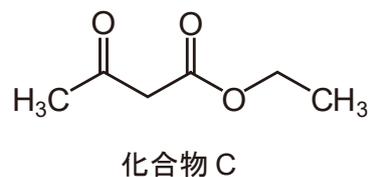


- (c) 活性炭に担持したパラジウム触媒上に水素を作用させる接触水素化により、アルケンは水素化される。 $\alpha$ -ピネンの接触水素化では単一の立体異性体のみが生成する。その理由を説明せよ。



(3) 以下の問いに答えよ。

- (a) 化合物 C の中で最も酸性度の高い水素を示せ。



- (b) 塩基性条件下では、化合物 C の互変異性化が促進される。化合物 C の互変異性体の構造式を示せ。
- (c) 1 等量のナトリウムエトキシド存在下で、化合物 C に 1-ブロモブタンを反応させると、化合物 D が得られる。この反応の機構と化合物 D の構造式を示せ。
- (d) 化合物 D に希塩酸を加えて加熱すると、二酸化炭素を発生しながら化合物 E が生成する。化合物 E の構造式を示せ。
- (e) 1 等量のナトリウムエトキシド存在下で、化合物 D にヨウ化メチルを反応させると、化合物 F が得られる。化合物 F の構造式を示せ。
- (f) 2 等量のナトリウムエトキシド存在下で、化合物 C に 1, 4-ジブロモブタンを反応させると、化合物 G が得られる。さらに、化合物 G に希塩酸を加えて加熱すると、二酸化炭素を発生しながら化合物 H が得られる。化合物 G と化合物 H の構造式を示せ。
- (g) エステル J の 2 分子を塩基の存在下で縮合させると、化合物 C が得られる。エステル J の構造式を示し、この縮合反応の反応機構を示せ。

## 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 $P_0$ とし、気体定数は $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、ファラデー定数は $F = 96485 \text{ Cmol}^{-1}$ である。 $T$ は絶対温度である。以下で考える水溶液は理想希薄溶液を仮定せよ。

- (1) 図 1 のように、溶質Aの水溶液が、水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )のみを透過する半透膜を介して純水と接している状況を考える。温度 $T$ は一定とし、半透膜表面における純水の圧力が $P_0$ 、水溶液の圧力が $P_0 + \Pi$ で平衡状態にあるものとする。水溶液において、 $\text{H}_2\text{O}$ の部分モル体積 $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ は、水溶液中の $\text{H}_2\text{O}$ のモル分率 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ や圧力によらず一定とする。 $\text{H}_2\text{O}$ のモル分率が $x_{\text{H}_2\text{O}}$ 、圧力が $P$ の水溶液中の $\text{H}_2\text{O}$ の化学ポテンシャルを $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(P, x_{\text{H}_2\text{O}})$ とする。
- (a) 圧力が $P_0$ で一定の時の $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(P_0, x_{\text{H}_2\text{O}})$ を、 $x_{\text{H}_2\text{O}}$ を用いて表せ。ただし、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(P_0, 1)$ を $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ とする。
- (b)  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(P_0 + \Pi, 1)$ を、 $\Pi$ を用いて表せ。
- (c) 溶質Aのモル分率を $x_A$ とすると、 $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - x_A$ と表せる。 $\Pi$ が $x_A$ に比例することを示せ。なお、 $x_A \ll 1$ と仮定し、 $\ln(1 - x_A) = -x_A$ とせよ。

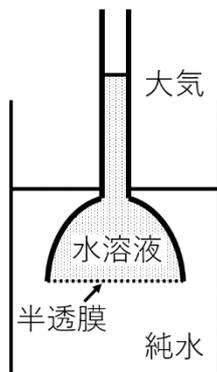


図 1

- (2) 水素電極、 $\text{HCl}$ 水溶液、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 電極で構成されるハーン電池 ( $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{H}^+, \text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}|\text{Pt}$ ) を考える。水素電極では、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ の反応が平衡にある。水溶液中の各イオンの標準状態は、濃度 $1 \text{ molL}^{-1}$ であるものとする。水溶液中の各イオンの活量は、標準状態において1とする。 $\text{H}_2$ の活量については、分圧が $P_0$ のときに1とする。水素電極の標準電極電位を $0 \text{ V}$ とする。
- (a)  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 電極における電極反応を記述せよ。
- (b) ハーン電池の電池反応を記述せよ。
- (c)  $298 \text{ K}$ におけるハーン電池の標準起電力は $0.22 \text{ V}$ である。温度が $298 \text{ K}$ において、 $\text{H}_2$ の分圧が $P_0$ であるとき、起電力が $0.35 \text{ V}$ であった。このときの $\text{HCl}$ 水溶液の $\text{pH}$ を有効数字2桁で求めよ。

(d) 298 Kにおいて、ハーン電池の標準起電力は0.22 V、 $\text{Ag}^+$ の標準生成ギブスエネルギーは $7.71 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ である。298 Kにおける $\text{AgCl}$ の溶解度積（平衡状態における $\text{Ag}^+$ と $\text{Cl}^-$ の濃度の積）を有効数字2桁で求めよ。

(3) 298 Kの水溶液中に置かれた電極表面での電気化学反応 $\text{Ox} + e^- \rightleftharpoons \text{Red}$ を考える。正（還元）方向の反応による電流密度を $i_f$ 、逆（酸化）方向の反応による電流密度を $i_b$ とする。平衡電極電位における $i_f$ および $i_b$ を、それぞれ $i_{f,0}$ および $i_{b,0}$ とする。 $i_{f,0}$ と $i_{b,0}$ は向きが逆で大きさが等しく、 $i_{f,0} = -i_{b,0}$ である。

(a) 電極反応における活性化エネルギーは、正方向の反応の場合に $G_f + (1 - \alpha)F\eta$ 、逆方向の場合に $G_b - \alpha F\eta$ と表せるものとする。ただし、 $\eta$ は過電圧であり、電極電位の平衡電極電位からのずれを表す。 $G_f$ 、 $G_b$ および $\alpha$ は定数であり、 $0 < \alpha < 1$ である。 $i_f$ および $i_b$ が、それぞれの反応における活性化エネルギーを $G$ として $\exp\left(-\frac{G}{RT}\right)$ に比例するとき、 $\eta$ と電流密度 $I = i_f + i_b$ との関係式を、 $i_{f,0}$ を含み $i_{b,0}$ は含まない形で示せ。

(b) 無次元化された電流密度を $I' = I/I_0$  ( $I_0 = 1 \text{ A m}^{-2}$ )とする。 $I'$ の $\eta$ 依存性を $\eta > 0$ の範囲で測定したところ、図2の破線で示す関係が得られた。 $\log|I'|$ と $\eta$ の間に、線形関係が成り立つとみなせる領域（領域[L]）が見られ、この傾き $d\eta/d(\log|I'|)$ が0.06 Vであった。(a)で求めた関係式に適切な近似を適用して、定数 $\alpha$ を有効数字1桁で求めよ。どのような近似を適用したかも記すこと。

(c)  $\eta$ の増加とともに $|I'|$ も増加するものの、限界電流密度 $|I'_{\text{lim}}|$ を超えなかった。この理由を、「律速過程」という単語を使って簡潔に記述せよ。

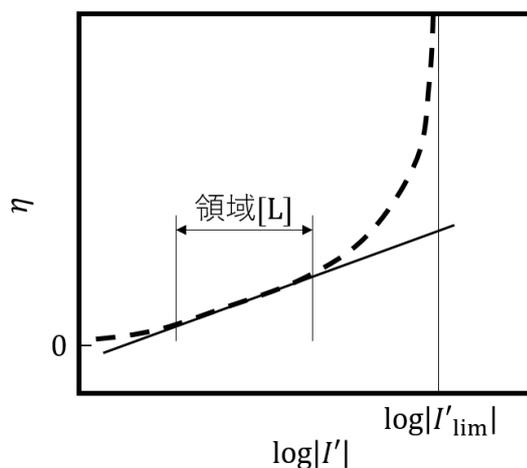


図2

## 第9問

金属材料の状態図、組織、強化機構の関係について以下の問いに答えよ。図1(a)は、元素A、Bの二元系平衡状態図である。Lは液相、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ は固相である。各固相のモル体積は等しいと仮定せよ。図1(b)に、950℃における $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、 $\gamma$ 相のモルギブスエネルギー $G_m^\alpha(x_B)$ 、 $G_m^\beta(x_B)$ 、 $G_m^\gamma(x_B)$ を、Bの組成 $x_B$ に対して模式的に示す。

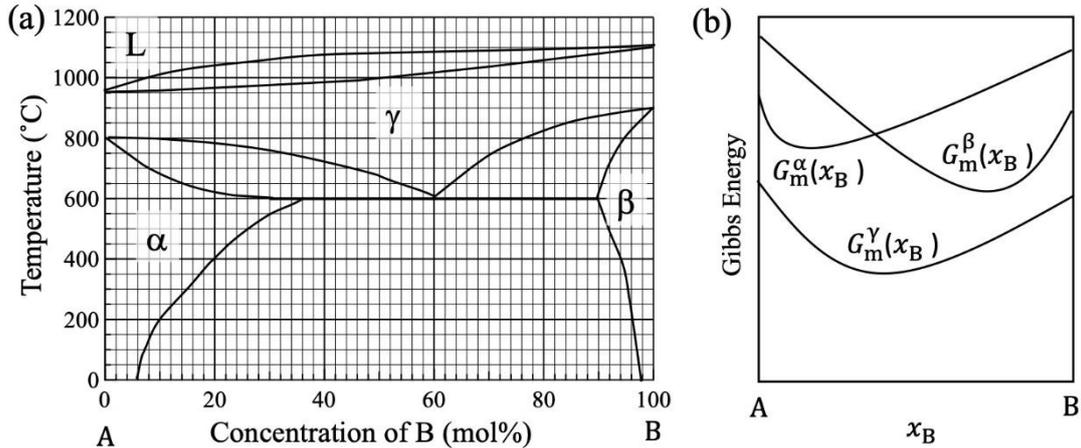


図1

- (1) 図1(a)の状態図から、下記文章の空欄(a)~(j)に入る適切な語句または数字を答えよ。

純金属Aを $\gamma$ 相から冷却すると、( a )℃で $\alpha$ 相に変態し、純金属Bを $\gamma$ 相から冷却すると、( b )℃で $\beta$ 相へ変態する。900℃以上の $\gamma$ 単相領域では、AとBが全組成で互いに溶けあう。これを( c )状態と呼ぶ。A-40 mol%B合金が平衡状態であるとき、600℃から720℃の間では( d )相と( e )相が共存し、600℃以下では( d )相と( f )相が共存する。A-60 mol%Bの組成で $\gamma$ 相から十分に拡散が起こる速度で冷却する時の相変態を( g )変態と呼ぶ。400℃において、 $\alpha$ 相へのBの固溶限は、( h ) mol%である。

A-30 mol%B合金を570℃で熱処理して $\alpha$ 単相とした後に、400℃で熱処理すると $\beta$ 相の析出が起こる。この時の $\beta$ 相の体積率は( i )%であるが、同じ合金を200℃で熱処理すると、 $\beta$ 相の体積率は( j )%となる。

- (2) 図1(a)で $\alpha$ 相と $\beta$ 相が2相共存する時の $\alpha$ 相と $\beta$ 相のBの平衡組成を、それぞれ $x_B^\alpha$ 、 $x_B^\beta$ とする。また、 $\alpha$ 相のA、Bの化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_A^\alpha$ 、 $\mu_B^\alpha$ とし、 $\beta$ 相のA、Bの化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_A^\beta$ 、 $\mu_B^\beta$ とする。図1(b)にならって、 $G_m^\alpha(x_B)$ 、 $G_m^\beta(x_B)$ を1つの図中に模式的に示せ。ただし、図中に $G_m^\alpha(x_B)$ 、 $G_m^\beta(x_B)$ と化学ポテンシャルの関係を示すこと。
- (3)  $G_m^\alpha(x_B^\beta)$ を $\mu_A^\alpha$ 、 $\mu_B^\alpha$ 、 $x_B^\beta$ を用いて示せ。

図1(a)の状態図で、 $\alpha$ 母相中に $\beta$ 相が生成する場合の強化機構を考える。 $\beta$ 相は、半径 $r$ の球状に析出し、その体積率を $f$ とする。図2は、転位がすべり面上に存在する析出物を通る瞬間の状態を模式的に示したものである。析出物が、転位上に間隔 $L$ で存在しているとする。転位のバーガースベクトルの大きさを $b$ とし、転位を動かす外部せん断応力を $\tau$ とする。外部せん断応力 $\tau$ により転位が動くとき、転位の運動は析出物で阻止されるため、転位は図2に示すように円弧状に張り出す。線張力 $T_L$ の合力によって転位が析出物を通るとき、転位は、臨界角度 $2\theta$ をなすように曲がる。析出物との相互作用により転位にかかる最大力を $F_m$ とする。また、 $\alpha$ 相の剛性率を $\mu$ とすると、線張力 $T_L$ は $\mu b^2/2$ と書けるとする。

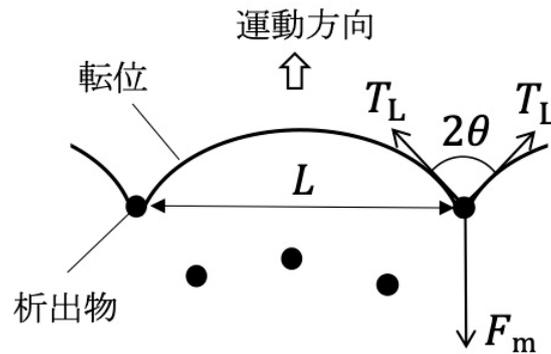


図2

- (4) 図2における $F_m$ と $T_L$ の釣り合いの式を示せ。
- (5) 図2において、転位に働く外力 $F_m$ は $\tau bL$ と表せる。その理由を説明せよ。
- (6) 析出物が大きく、転位との相互作用が強い場合、図2の転位の張り出しは半円形で近似できる。転位は、析出物の周りに転位ループを残すオロワン機構により運動する。転位は隣り合う析出物間で張り出し、 $L$ は $r\sqrt{2/f}$ と書けるとする。 $\tau$ を $\mu$ 、 $b$ 、 $r$ 、 $f$ を用いて示せ。
- (7) 析出物が小さく、転位との相互作用が弱い場合は、転位は析出物の中を通過することにより運動する（カッティング機構）。このとき、 $\theta$ は様々な値を取り、 $L$ と $F_m$ は、それぞれ $L = r\sqrt{2T_L/(fF_m)}$ 、 $F_m = \mu br|\epsilon|$ で与えられる。 $\tau$ を $f$ 、 $r$ 、 $\epsilon$ 、 $\mu$ 、 $b$ を用いて示せ。ただし、 $\epsilon$ は析出物と母相の格子定数ミスフィットとする。
- (8) 図1(a)の状態図において、 $\alpha$ 相単相からなる A-30 mol%B 合金に熱処理を加えることにより、 $\beta$ 相の析出物を生成させる。熱処理の温度に関わらず同じサイズの $\beta$ 相の析出物が生成すると仮定するとき、400 °Cの熱処理と200 °Cの熱処理で $\tau$ が大きくなるのはどちらか。また、その理由を(7)の結果を用いて説明せよ。
- (9) 析出物の大きさが増加するにつれて、強化機構はカッティング機構からオロワン機構に変化する。強化機構が変化する時の析出物の半径を求める式を、それぞれの機構の $F_m$ の式を考慮して導け。

## 第10問

$\text{CeO}_2$ およびその固溶体の結晶中の酸素イオン伝導に関する以下の問いに答えよ。なお、酸素イオン伝導は酸素空孔の輸送によってのみ生じるものとする。酸素イオン伝導度を $\sigma_{\text{ion}}$ 、酸素空孔の移動度を $\mu_V$ 、気相中の酸素分圧を $P_{\text{O}_2}$ 、絶対温度を $T$ と表す。また、気体定数を $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、電気素量を $e = 1.61 \times 10^{-19} \text{ C}$ とせよ。

(1)  $\text{CeO}_2$ は図1に示す立方晶の結晶構造をとるものとする。

- $\text{Ce}^{4+}$ イオンに対する $\text{O}^{2-}$ イオンの配位数と、 $\text{O}^{2-}$ イオンに対する $\text{Ce}^{4+}$ イオンの配位数をそれぞれ答えよ。
- $\text{CeO}_2$ に他の酸化物を固溶させたものは、酸素イオン伝導体として利用することがある。図1の結晶構造を変えずに $\text{CeO}_2$ に $\text{CaO}$ を固溶させ、組成が $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ で均一となったとき、格子定数を $a$ として、酸素空孔の濃度（単位体積あたりの数）を求めよ。
- 酸素空孔の濃度を $[V]$ とする。 $\sigma_{\text{ion}}$ を $[V]$ 、 $\mu_V$ 、 $e$ を用いて表せ。
- $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ の $\sigma_{\text{ion}}$ が $1.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ であるとき、 $\mu_V$ を有効数字2桁で求めよ。ただし、 $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ の格子定数を $5.4 \text{ \AA}$ とせよ。

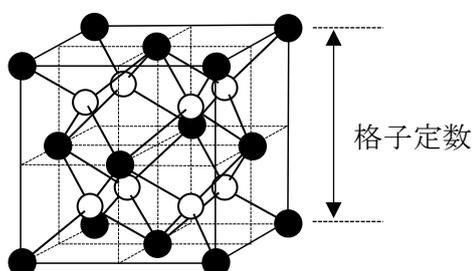


図1

(2) 前問のように他の酸化物を固溶しなくても、 $\text{CeO}_2$ では低い酸素分圧の雰囲気中で酸素空孔が生じる。このとき、 $\text{CeO}_2$ 中の $\text{Ce}^{4+}$ イオンの一部が $\text{Ce}^{3+}$ へ変化するとともに酸素が不足した不定比性化合物 $\text{CeO}_{2-x}$ が生じる。この反応は、Kröger-Vink 記号（次のページの【注】を参照）を用いた以下の反応式で表される。



- $\text{CeO}_{2-x}$ 中で、 $\text{Ce}^{3+}$ と酸素空孔が持つ有効電荷の値をそれぞれ答えよ。ここで有効電荷とは、格子欠陥を生じた結晶中において原子や空孔の電荷数を、

元の結晶においてその格子位置を占めていた原子の電荷数を基準とした相対的な変化によって表すものである。

- (b) 以下の【注】の指示に従って、反応式(1)の空欄(i)、(ii)のそれぞれに入る Kröger-Vink 記号を答えよ。

【注】Kröger-Vink 記号の例：本来は原子Aが入る格子位置に原子Bが入るとき、 $B_A$  と表す。空孔を表す記号はVであり、本来は原子Aが入る格子位置にできる空孔を $V_A$  と表す。どちらの場合も右上に有効電荷を表す記号を加える。有効電荷が+1 のときはドット1つ(•)、+2 ならドット2つ(••)で表記する。有効電荷が-1 のときはプライム1つ(')、-2 ならプライム2つ('')で表記する。有効電荷がないときは×をつけて表記する。例えば、本来は原子Aが入る格子位置に、有効電荷が+1 の原子Bが入ると「 $B_A^\bullet$ 」となる。

- (c)  $CeO_{2-x}$  中の  $Ce^{4+}$  イオン、 $Ce^{3+}$  イオン、酸素空孔の濃度をそれぞれ  $[Ce^{4+}]$ 、 $[Ce^{3+}]$ 、 $[V]$  とする。反応(1)が平衡状態にあるとき、平衡定数を  $K$  とおいて  $[Ce^{4+}]$ 、 $[Ce^{3+}]$ 、 $[V]$ 、 $P_{O_2}$  の間に成り立つ関係を記せ。なお、すべての化学種の活量係数の濃度依存性はないものとせよ。
- (d) 反応(1)が酸素分圧  $P_{O_2}$  の雰囲気中で平衡状態にあり、(c)の関係を満たすものとする。酸素空孔は反応(1)でのみ生成するとき、 $[V]$  と  $P_{O_2}$  の関係を求めよ。また、その結果に基づいて、図2において  $CeO_{2-x}$  の  $\sigma_{ion}$  と  $P_{O_2}$  の関係が直線で表される理由を述べよ。ただし、 $[Ce^{4+}]$  は反応の前後で一定とみなしてよい。

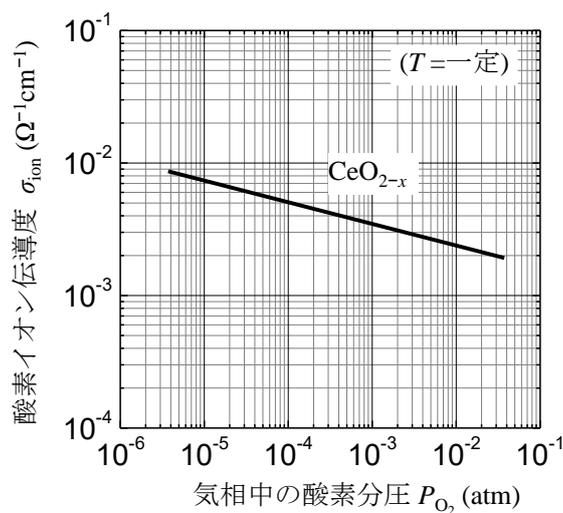


図2

- (3) 図3は $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ と $\text{CeO}_{2-x}$ について、 $P_{\text{O}_2}$ が一定のときの $\sigma_{\text{ion}}$ と $T$ の関係を示したものである。 $\sigma_{\text{ion}}$ の温度依存性は、定数 $\sigma_0$ 、 $E_a$ を用いて、 $\sigma_{\text{ion}} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ のアレニウス型の式で記述できる。

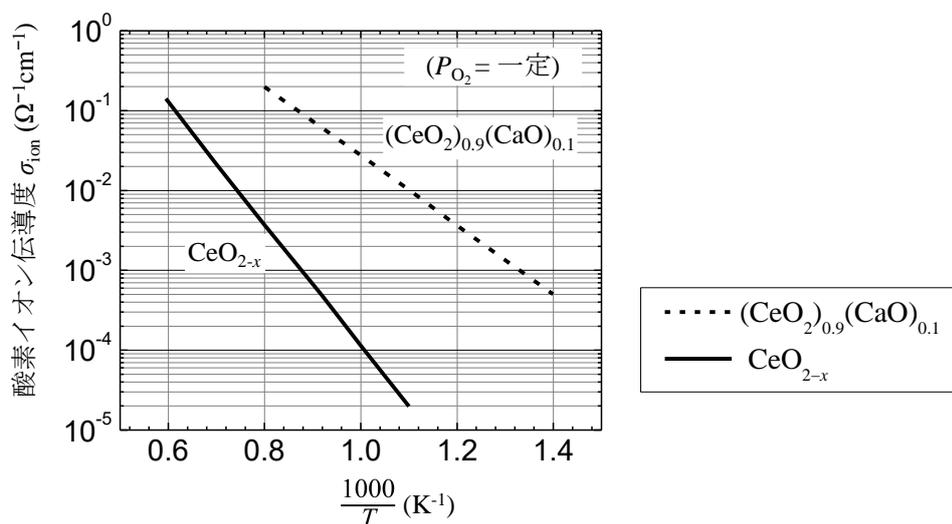


図3

- (a) 図3に示す $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ の $\sigma_{\text{ion}}$ について、 $E_a$ の値を有効数字2桁で求めよ。なお、計算過程も記すこと。
- (b)  $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ と $\text{CeO}_{2-x}$ のどちらにおいても、酸素イオン伝導が酸素空孔の輸送によって生じるにも関わらず、図3のように両者の $E_a$ の値は大きく異なる。その理由を、両酸化物中の酸素空孔の生成機構の違いの観点から説明せよ。
- (4)  $\text{CeO}_2$ などの酸化物のイオン伝導性を利用した応用例を1つ挙げよ。

