

2022年度

東京大学大学院 工学系研究科
マテリアル工学専攻
入学試験問題

マテリアル工学基礎
【第1問 熱力学・速度論】

2021年9月1日(水) 10:00 ~ 10:45

受験番号(Examinee No.)			

- 注意事項 -

- 1) この問題の試験時間は45分である。
- 2) 解答用紙に受験番号と氏名を記入すること。
- 3) 解答は、4枚の解答用紙の表面に記入すること。解答用紙には問題の番号と、解答用紙のページ番号を記入すること。
- 4) 解答用紙の裏面には答案を書かないこと。ただし、裏面を下書き用紙として使用してもよい。
- 5) 日本語か英語で解答すること。
- 6) 問題冊子にも受験番号を記入すること。
- 7) 問題冊子は持ち帰らないこと。

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

【第1問】熱力学・速度論

1. 分子間相互作用が分子の種類に依存せず全て同じと考えることができる溶液を理想溶液と呼ぶ。平衡状態にある理想溶液において、純粋溶媒の蒸気圧に対する溶媒が示す分圧の比は、その溶液の溶媒のモル分率に等しい。これは Raoult の法則として知られている。この法則を導くために、図1のような格子模型を考える。ここで白丸(○)は溶媒分子、黒丸(●)は溶質分子を表す。白丸同士、黒丸同士は区別できないとする。また、溶媒には1の添字、溶質には2の添字を用いる。

まず、一定温度 T および一定圧力 p の条件下で溶媒と溶質を混合する際の混合エントロピー変化 ΔS_{mix} を求める。溶媒分子 n_1 個と溶質分子 n_2 個を $(n_1 + n_2)$ 個の場所に並べる並べ方の数 Ω は、

$$\Omega = \boxed{\text{(a)}} \quad \text{①}$$

である。混合前は $\Omega = 1$ としてよいので、Boltzmann の関係式 $S = k \ln \Omega$ (S はエントロピー、 k は Boltzmann 定数) および Stirling の近似式 $\ln n! \approx n \ln n - n$ (n は十分大きな自然数) を用いると、溶媒のモル分率 $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ 、溶質のモル分率 $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ として、 ΔS_{mix} は、

$$\Delta S_{\text{mix}} = \boxed{\text{(b)}} \quad \text{②}$$

となる。

理想溶液の場合、混合エンタルピー変化 $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ なので、混合 Gibbs エネルギー変化 ΔG_{mix} は、

$$\Delta G_{\text{mix}} = \boxed{\text{(c)}} \quad \text{③}$$

となる。溶媒 1 分子あたりの化学ポテンシャルを μ_1 とすると、 μ_1 は Gibbs エネルギー G に対し

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2}$$

であるから、溶液中の溶媒 1 分子あたりの純粋溶媒からの化学ポテンシャル変化 $\Delta\mu_1$ は、

$$\Delta\mu_1 = \boxed{\text{(d)}} \quad \text{④}$$

となる。

次に、この理想溶液に対して、その蒸気圧を考える。理想溶液が溶媒分子を含む蒸気と平衡状態にあるとき、溶液中の溶媒 1 分子あたりの純粋溶媒からの化学ポテンシャル変化は、蒸気中の溶媒 1 分子あたりの純粋溶媒からの化学ポテンシャル変化に等しい。蒸気中の溶媒 1 分子あたりの純粋溶媒からの化学ポテンシャル変化を求めるため、純粋溶媒の蒸気圧を p_1° 、モル分率 N_1 の溶液における溶媒の蒸気圧を p_1 とする。溶媒 1 分子が、一定温度において、 p_1° の蒸気圧を示す蒸気から p_1 の蒸気圧を示す蒸気に移る際の G の変化を考える。化学熱力学の基本式として、 G の全微分 dG は、

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{⑤}$$

である (V は体積)。理想気体の法則が成り立つとすると、式⑤より溶媒 1 分子あたりの Gibbs エネルギー変化 $\Delta G_{\text{molecule}}$ は、

$$\Delta G_{\text{molecule}} = \boxed{\text{(e)}} \quad \text{⑥}$$

となる。 $\Delta G_{\text{molecule}}$ は式④の $\Delta\mu_1$ に等しいので、式④と式⑥を比較すると、式⑦で示される Raoult の法則が導かれる。

$$\frac{p_1}{p_1^\circ} = N_1 \quad \text{⑦}$$

以下の問いに答えよ。

- (1) $\boxed{\text{(a)}}$ に入る式を n_1, n_2 を用いて表せ。
- (2) $\boxed{\text{(b)}}$ に入る式を n_1, n_2, N_1, N_2, k を用いて表せ。

- (3) (c) に入る式を n_1, n_2, N_1, N_2, k, T を用いて表せ。
- (4) (d) に入る式を N_1, k, T を用いて表せ。
- (5) 式⑤の関係が成り立つことを示せ。
- (6) (e) に入る式を p_1, p_1°, k, T を用いて表せ。

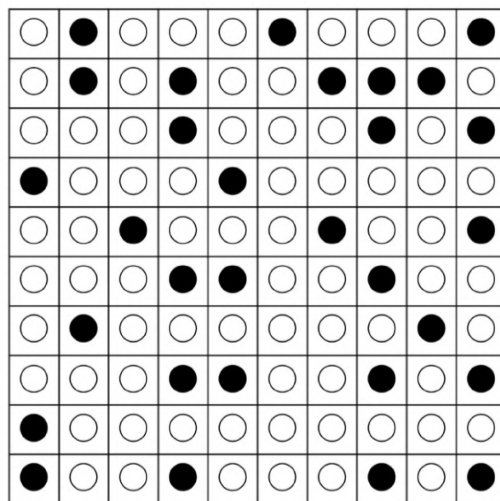
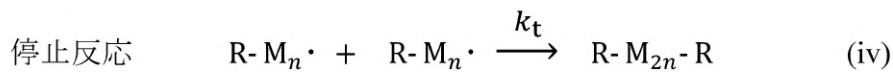
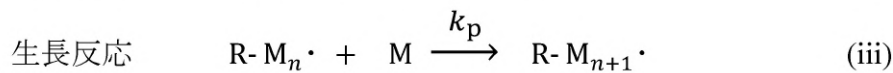
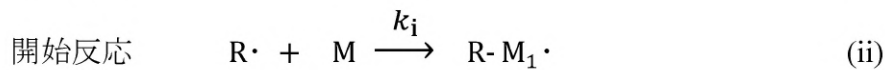


図 1

2. ラジカルの発生を伴いながら単量体 M が次々に連なって重合体を生成する連鎖反応を考える。連鎖反応は以下に示す(i)から(iv)の一連の不可逆反応からなるものとする。ここで I はラジカル開始剤、 $R\cdot$ は開始剤から生じるラジカルを表す。 $R\cdot$ は必ず開始反応(ii)を起こすものとする。 k_d, k_i, k_p, k_t は(i), (ii), (iii), (iv)の各反応の反応物に対する速度定数、 n は自然数である。 k_p, k_t は n に依存しない。生成した重合体の重合度は十分大きいものとする。また、各反応速度に温度依存性はなく、(i)から(iv)以外の反応は起こらないと仮定する。物質 X の濃度を $[X]$ と表す。



いま、 $R-M_j\cdot$ の形 (j は自然数) で表されるラジカルを j にかかわらずすべて同じ反応中間体とみなし $M\cdot$ と表す。このとき、 $M\cdot$ の生成速度は、

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = \boxed{\quad} \quad (\text{f}) \quad (8)$$

である (t : 時間)。また、 $R\cdot$ の生成速度は、

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = \boxed{\quad} \quad (\text{g}) \quad (9)$$

である。

ここで、 M が消失する速度を全体の重合反応速度 r とみなす。開始反応(ii)により消失する M の数は生長反応(iii)により消失する M の数に比べて無視できるものとする、 r は以下のように表される。

$$r = -\frac{d[M]}{dt} = \boxed{\text{(h)}} \quad \text{⑩}$$

以下の問いに答えよ。

- (1) $\boxed{\text{(f)}}$, $\boxed{\text{(g)}}$, $\boxed{\text{(h)}}$ に入る式をそれぞれ示せ。
- (2) $M\cdot$ と $R\cdot$ の濃度が時間変化しないことを仮定し（定常状態近似）， r を $[I]$ と $[M]$ の関数として表せ。
- (3) 停止反応を起こすラジカル1つに含まれる M の平均分子数は，(2)で仮定した定常状態においては，生長反応速度を停止反応速度で割ることにより求められる。生成した重合体の数平均重合度 DP を $[I]$ と $[M]$ の関数として表せ。
- (4) (3)の結果から， DP をより大きくするためには初期濃度をどうすればよいか，30字程度で述べよ。

【Problem 1】 Thermodynamics, Kinetics

1. A solution, in which intermolecular interactions can be considered to be independent of kinds of the molecules and equal among all the molecules, is called an ideal solution. In an ideal solution in equilibrium state, the ratio of partial pressure of the solvent to vapor pressure of the pure solvent is equal to the mole fraction of the solvent in the solution. This is known as Raoult's law. In order to derive this law, we consider a lattice model as shown in Figure 1. Here a white circle (\bigcirc) and a black circle (\bullet) express a solvent molecule and a solute molecule, respectively. It is assumed that we cannot distinguish each white circle among all the white circles and cannot distinguish each black circle among all the black circles. Suffix 1 is used for solvent, and suffix 2 is used for solute.

First, we derive the entropy change of mixing, ΔS_{mix} , when the solvent and the solute are mixed under a constant temperature T and constant pressure p . The total number of ways of arranging the n_1 molecules of the solvent and the n_2 molecules of the solute on the lattice comprising $(n_1 + n_2)$ cells, Ω , is written as follows.

$$\Omega = \boxed{\hspace{2cm}} \quad \text{(a)} \quad \text{①}$$

We can consider $\Omega = 1$ before mixing. When Boltzmann's formula, $S = k \ln \Omega$ (S is entropy, k is Boltzmann's constant) and Stirling's approximation, $\ln n! \approx n \ln n - n$ (n is a natural number large enough) are utilized, ΔS_{mix} can be expressed as follows by using the mole fraction of the solvent, $N_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$, and the mole fraction of the solute, $N_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$.

$$\Delta S_{\text{mix}} = \boxed{\hspace{2cm}} \quad \text{(b)} \quad \text{②}$$

In the case of an ideal solution, as the enthalpy change of mixing $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, Gibbs energy change of mixing, ΔG_{mix} , can be expressed as follows.

$$\Delta G_{\text{mix}} = \boxed{\text{(c)}} \quad \text{③}$$

Here we define μ_1 as the chemical potential of the solvent per molecule. Then μ_1 is written in terms of Gibbs energy G as follows.

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2}$$

Therefore, the chemical potential change of the solvent per molecule in the solution from the pure solvent, $\Delta\mu_1$, can be expressed as follows.

$$\Delta\mu_1 = \boxed{\text{(d)}} \quad \text{④}$$

Next, we consider the vapor pressure for the ideal solution. When the ideal solution is in the equilibrium state with the vapor containing solvent molecules, the chemical potential change of the solvent per molecule in the solution from the pure solvent is equal to the chemical potential change of the solvent per molecule in the vapor from the pure solvent. In order to derive the chemical potential change of the solvent per molecule in the vapor from the pure solvent, we define p_1° as the vapor pressure of the pure solvent, and p_1 as the vapor pressure of the solvent in the solution with mole fraction N_1 . Here we consider the change of G when one molecule of the solvent is transferred from the vapor exhibiting the vapor pressure p_1° to the vapor exhibiting the vapor pressure p_1 at a constant temperature. As a fundamental equation of chemical thermodynamics, the total derivative of G , dG , is written as follows (V : volume).

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{⑤}$$

Assuming that the law of ideal gas holds, the Gibbs energy change of the solvent per molecule, $\Delta G_{\text{molecule}}$, is expressed as follows according to equation ⑤.

$$\Delta G_{\text{molecule}} = \boxed{\text{(e)}} \quad \text{⑥}$$

Since $\Delta G_{\text{molecule}}$ is equal to $\Delta\mu_1$ in equation ④, by comparing equations ④ and ⑥, Raoult's law described by equation ⑦ can be derived.

$$\frac{p_1}{p_1^\circ} = N_1$$

⑦

Answer the following questions.

- (1) Write the expression which should be in by using n_1 and n_2 .
- (2) Write the expression which should be in by using n_1, n_2, N_1, N_2 and k .
- (3) Write the expression which should be in by using n_1, n_2, N_1, N_2, k and T .
- (4) Write the expression which should be in by using N_1, k and T .
- (5) Show that the relation of equation ⑤ holds.
- (6) Write the expression which should be in by using p_1, p_1°, k and T .

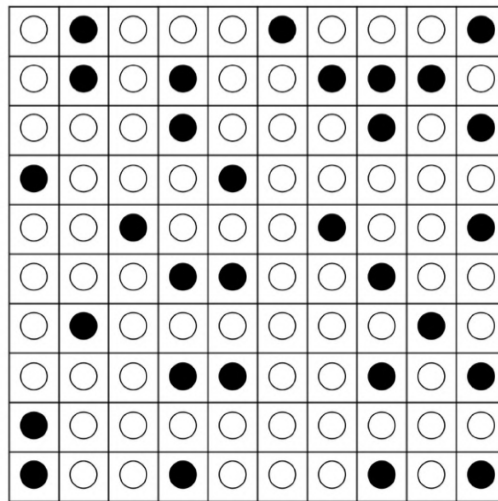
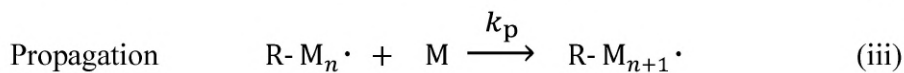
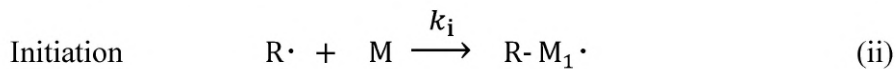
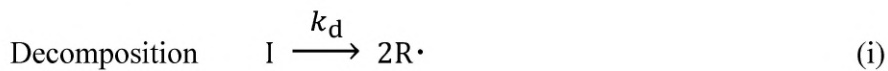


Figure 1

2. Consider the chain reactions to produce polymer by connecting monomer M sequentially with generation of radicals. It is assumed that the chain reactions consist of a series of the following irreversible reactions (i) to (iv). Here I denotes a radical initiator, and $R\cdot$ denotes a radical which is generated from the initiator. All of $R\cdot$ cause the initiation reaction (ii). k_d , k_i , k_p and k_t are the rate constants of the reactions (i), (ii), (iii) and (iv) referring to the reactant(s) of each reaction, respectively. n is a natural number. k_p and k_t do not depend on n . The degree of polymerization of the produced polymer is large enough. Assume that each reaction rate is independent of temperature, and reactions other than (i) to (iv) do not occur. Concentration of substance X is expressed as $[X]$.



Here we assume that all the radicals expressed by $R-M_j\cdot$ (j : a natural number) can be regarded as the same reaction intermediates regardless of j and they can be expressed as $M\cdot$. Then the production rate of $M\cdot$ is written as follows (t : time).

$$\frac{d[M\cdot]}{dt} = \boxed{\text{(f)}} \quad \textcircled{8}$$

Further, the production rate of $R\cdot$ is written as follows.

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = \boxed{\text{(g)}} \quad \textcircled{9}$$

Here the rate of disappearance of M can be regarded as the overall reaction rate of polymerization, r . If the number of M which disappears by the initiation reaction (ii)

could be neglected compared to the number of M which disappears by the propagation reaction (iii), r could be written as follows.

$$r = -\frac{d[M]}{dt} = \boxed{\text{(h)}} \quad \textcircled{10}$$

Answer the following questions.

- (1) Write the expressions which should be in $\boxed{\text{(f)}}$, $\boxed{\text{(g)}}$ and $\boxed{\text{(h)}}$.
- (2) Assuming that the concentrations of $M\cdot$ and $R\cdot$ do not change with time (steady state approximation), express r as a function of $[I]$ and $[M]$.
- (3) Average number of molecules of M contained in the radical to cause the termination reaction can be obtained by dividing the rate of propagation reaction by the rate of termination reaction, under the steady state assumed in (2). Express the number-average degree of polymerization of the produced polymer, DP , as a function of $[I]$ and $[M]$.
- (4) From the answer of (3), describe the means to increase DP in terms of the initial concentrations in about 25 words.

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

Department of Materials Engineering
Graduate School of Engineering
The University of Tokyo

Entrance Examination for YR 2022

Fundamentals of Materials
【Problem 1】 Thermodynamics, Kinetics

10:00 ~ 10:45
Wednesday, September 1, 2021

Examinee No.				

- Attentions -

- 1) The examination duration of this problem is 45 minutes.
- 2) Fill in your examinee number and name on the answer sheets.
- 3) You must use only the front side of four answer sheets. Write down the problem number and sheet number of answer sheets on each answer sheet.
- 4) Do not write your answer on the back side of the answer sheets. However, you may use the back side as draft sheets.
- 5) Answer in English or Japanese.
- 6) Fill in your examinee number on the booklets.
- 7) The booklets must NOT be taken out after the exam.