

2021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】

2020年8月25日（火） 10:00 ~ 10:45

- 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) 解答用紙は、1枚目, 2枚目, 3枚目, 4枚目の順に使用すること。
- 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) 解答用紙は試験監督の指示に従って、試験後に1枚ずつすべてアップロードすること。
- 7) 問題のPDFファイルはすべての試験が終了した後に完全に削除し、配布や改変は絶対に行わないこと。

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

Entrance Examination for YR 2021

Fundamentals of Materials  
【Problem 1】 Thermodynamics, Kinetics

10:00 ~ 10:45  
Tuesday, August 25, 2020

- Attentions -

- 1) The examination duration of this problem is 45 minutes.
- 2) Fill in your examinee number and name on the answer sheets.
- 3) The answer sheets must be used in the order of sheet 1, sheet 2, sheet 3, and sheet 4.
- 4) Do not write your answer on the back sides of the answer sheets. However, you may use the back sides as draft sheets.
- 5) Answer in English or Japanese.
- 6) After the examination, upload all the answer sheets one by one according to the direction by the examination officers.
- 7) This problem PDF file must be completely deleted after all the examinations are completed and must never be distributed or modified.

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

(白紙 Blank sheet)

## 【第1問】熱力学・速度論

1.  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ におけるA-B二元系の状態図を図1に示し、A, B, ABの熱力学諸量を表1に示す。また、以下のことが分かっている。

- i) A, B, ABは温度によらず一定のモル比熱を持つ。また、AとBはいずれも固相と液相のモル比熱が等しい。
- ii) 1モルのAと1モルのBから1モルのABが生成するとき、600 Kと1000 Kとともに $7.0 \times 10^4 \text{ J}$ の発熱を生じる。
- iii) Aの融点近傍において、圧力 $P$ に対するAの融解温度 $T_{m,A}$ の依存性 $dT_{m,A}/dP$ は、 $-4.0 \times 10^{-8} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$ である。また、Aの液相のモル体積は $7.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、固相のモル体積は $8.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ である。

以下の問いに答えよ。気体定数は $8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とする。

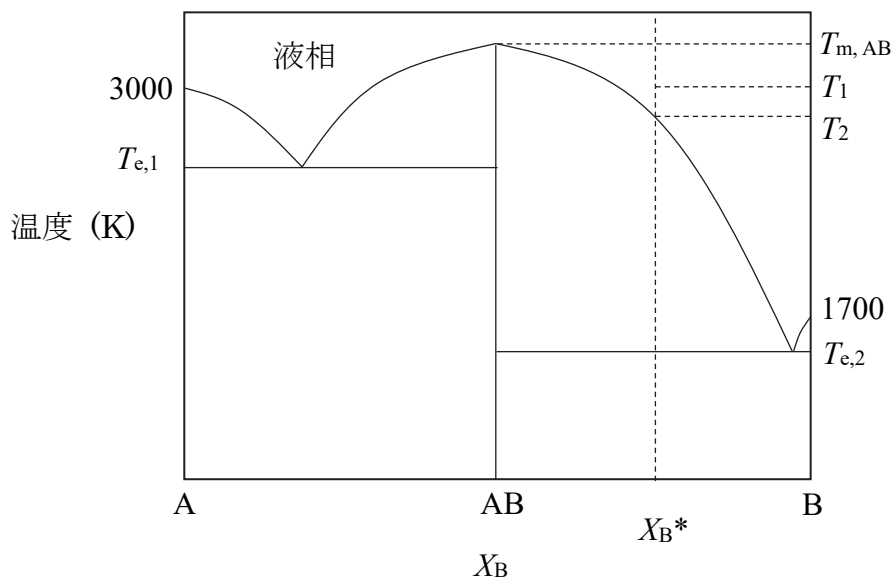


図1

表 1

	融点 (K)	300 K での標準 エンタルピー ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	300 K での標準 エントロピー ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	定圧モル比熱 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	標準融解 エンタルピー ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
A	3000	0	6.0	22	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{A}}$
B	1700	0	19	25	$5.1\times 10^4$
AB	$T_{\text{m,AB}}$	$H^\circ_{\text{AB}}$	32	$C_{\text{P,AB}}$	—

- (1) 図 1 の組成  $X_{\text{B}}^*$  の A-B 融液を温度  $T_1$  から冷却する際の、冷却曲線（時間に対する温度の変化）を模式図で示せ。また、温度域ごとに存在する相を答えた模式図中に記載せよ。
- (2) 300 K における AB の標準エンタルピー  $H^\circ_{\text{AB}}$  を求めよ。
- (3) iii) より A の標準融解エンタルピー  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{A}}$  を求めたい。
  - (3-1) 平衡状態にある固相と液相のモル Gibbs エネルギーの微小変化量の関係より、 $dP/dT_{\text{m}}$  と標準融解エンタルピー  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  の関係を導け。
  - (3-2) A の標準融解エンタルピー  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{A}}$  を有効数字 2 桁で求めよ。
- (4) 一定圧力において、1 モルの固体 A と 1 モルの固体 B が 800 K で反応して 1 モルの固体 AB が生成し、その反応熱により AB が断熱的に昇温する際の AB の最高到達温度を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、AB は昇温過程で固体の状態を維持するものとする。
- (5) A-B 融液が理想溶液としてふるまうと仮定して、AB の融点  $T_{\text{m,AB}}$  を有効数字 2 桁で求めよ。必要であれば、 $\ln 2 = 0.69$  を用いよ。



2. 物質が出入りしない閉じた容器の中で十分にかく拌されている大量の溶媒に、反応物CとDを入れた。化合物C<sub>2</sub>Dが生成する反応の速度を調査したところ、ある反応期間におけるC<sub>2</sub>Dの濃度[C<sub>2</sub>D]の時間変化d[C<sub>2</sub>D]/dtは、Cの濃度[C]とDの濃度[D]を用いて、式①で近似できた。

$$\frac{d[C_2D]}{dt} = \frac{a[C]^2[D]}{1+b[C]} \quad \text{①}$$

ただし、 $a$ 、 $b$ は定数 ( $a>0$ ,  $b>0$ ) である。

ここで、反応中間体としてCDのみが生成する二段階反応を仮定しよう。ただし、すべての成分は溶媒中で均一に溶解しており、温度は一定に保たれているとする。

- (1) 各素反応の反応式を書け。
- (2) (1)の各反応の正反応および逆反応の反応速度定数を定義して、反応中間体CDの濃度[CD]の時間変化d[CD]/dtを、[C]、[D]、[CD]ならびに[C<sub>2</sub>D]で表せ。
- (3) CDの濃度が時間変化しないことを仮定し、[C<sub>2</sub>D]の時間変化 d[C<sub>2</sub>D]/dt を [C]、[D]、[C<sub>2</sub>D]および(2)で定義した反応速度定数を用いて表せ。
- (4) (3)で得られた結果と式①を比較することで導かれる反応速度定数の大小関係を答えよ。

## 【Problem 1】 Thermodynamics, Kinetics

1. The phase diagram of A-B binary system at  $1.013 \times 10^5$  Pa is shown in Figure 1, and the thermodynamic properties of A, B, and AB are given in Table 1. Also, the following terms are identified.

- i) A, B and AB have the constant molar heat capacities independent of temperature. Also, molar heat capacities of solid and liquid phases are identical for both A and B.
- ii) When 1 mole of AB is formed from 1 mole of A and 1 mole of B, the exothermic heat of  $7.0 \times 10^4$  J is generated at both 600 K and 1000 K.
- iii) The dependence of melting temperature of A,  $T_{m,A}$ , on pressure,  $P$ ,  $dT_{m,A}/dP$ , is  $-4.0 \times 10^{-8}$  K $\cdot$ Pa $^{-1}$  around the melting point of A. Molar volumes of liquid and solid phases of A are  $7.6 \times 10^{-6}$  m $^3$  $\cdot$ mol $^{-1}$  and  $8.8 \times 10^{-6}$  m $^3$  $\cdot$ mol $^{-1}$ , respectively.

Answer the following questions. The gas constant is  $8.3$  J $\cdot$ mol $^{-1}$  $\cdot$ K $^{-1}$ .

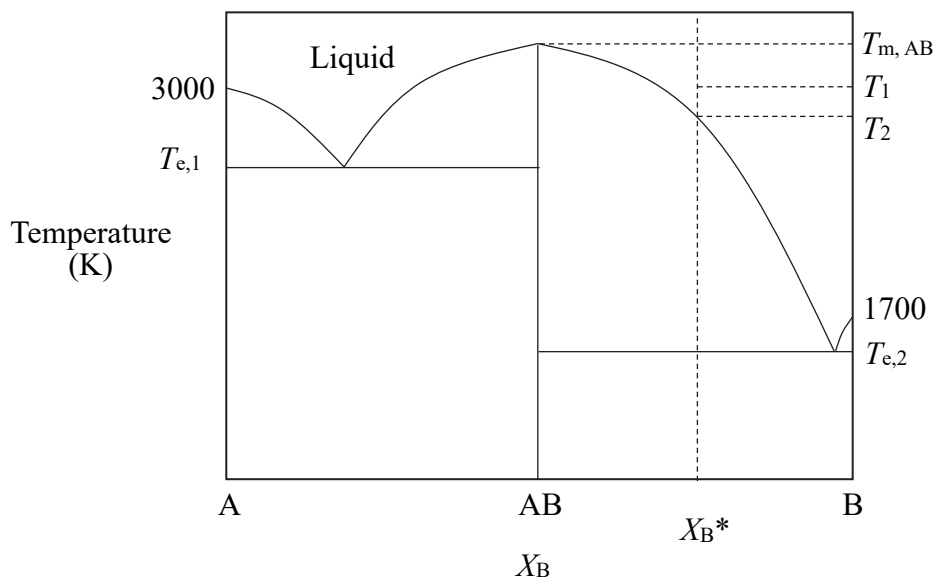


Figure 1

Table 1

	Melting point (K)	Standard enthalpy at 300 K ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Standard entropy at 300 K ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Molar heat capacity at constant pressure ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Standard enthalpy of fusion ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
A	3000	0	6.0	22	$\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{A}}$
B	1700	0	19	25	$5.1\times 10^4$
AB	$T_{\text{m,AB}}$	$H^\circ_{\text{AB}}$	32	$C_{\text{p,AB}}$	–

- (1) Schematically draw the cooling curve (temperature change against time) when the A-B liquid with the composition  $X_{\text{B}}^*$  in Figure 1 is cooled from temperature  $T_1$ . Describe the existing phase(s) in each temperature zone into the answered schematic figure.
- (2) Obtain the standard enthalpy of AB,  $H^\circ_{\text{AB}}$ , at 300 K.
- (3) Consider obtaining the standard enthalpy of fusion of A,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{A}}$ , from iii).
  - (3-1) Derive the relationship between  $dP/dT_{\text{m}}$  and the standard enthalpy of fusion,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ , from the relationship for differentials of molar Gibbs energies of solid and liquid phases in equilibrium.
  - (3-2) Obtain the standard enthalpy of fusion of A,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ_{\text{A}}$ , with two significant digits.
- (4) When 1 mole of solid AB is formed by the reaction of 1 mole of solid A and 1 mole of solid B at 800 K and is adiabatically heated by the reaction heat under constant pressure, obtain the attained maximum temperature of AB with two significant digits. Here, AB is assumed to keep a solid state during heating.
- (5) Obtain the melting point of AB,  $T_{\text{m,AB}}$ , with two significant digits assuming that A-B liquid behaves as an ideal solution. Use  $\ln 2 = 0.69$ , if necessary.

2. Reactants **C** and **D** were put in large amount of solvent sufficiently stirred in a closed container that prohibits substances in and out. When the reaction rate to form compound **C<sub>2</sub>D** was examined, change in the concentration of **C<sub>2</sub>D**,  $[C_2D]$ , with time,  $d[C_2D]/dt$ , in a certain reaction period could be approximated as equation ① using the concentration of **C**,  $[C]$ , and the concentration of **D**,  $[D]$ .

$$\frac{d[C_2D]}{dt} = \frac{a[C]^2[D]}{1+b[C]} \quad \text{①}$$

Here,  $a$  and  $b$  are constants ( $a > 0$  and  $b > 0$ ).

Then, assume two-step reaction in which only **CD** forms as the intermediate compound. It is assumed that all components are uniformly dissolved in solvent, and temperature is kept constant.

- (1) Describe the reaction equations of the respective elementary reactions.
- (2) Express the change in the concentration of intermediate compound **CD**,  $[CD]$ , with time,  $d[CD]/dt$ , using  $[C]$ ,  $[D]$ ,  $[CD]$ , and  $[C_2D]$ , with defining the reaction rate constants for the forward and reverse reactions of respective reactions in (1).
- (3) Assuming that the concentration of **CD** does not change with time, express the change in  $[C_2D]$  with time,  $d[C_2D]/dt$ , using  $[C]$ ,  $[D]$ ,  $[C_2D]$ , and the reaction rate constants defined in (2).
- (4) Answer magnitude relationship among reaction rate constants derived by comparing the result obtained in (3) and equation ①.