

平成28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

平成27年9月1日(火) 13:00 ~ 16:00

受験番号(Candidate No.)				

- 注意事項 -

- 1) 試験時間は180分である。
- 2) 問題は全部で8問ある。この中から4問を選択して解答すること。5問以上解答した場合は全問無効となる。
- 3) 解答は必ず1問を1枚の解答用紙に記入すること。解答用紙には選択した問題の番号を記入すること。用紙の表面だけで書ききれない場合には、その旨を記入して裏面を使用すること。
- 4) 日本語か英語で解答すること。
- 5) 計算には問題冊子の余白などを適宜使用すること。
- 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。

(計算用紙)

(計算用紙)

【第1問】

1. 以下の現象について、括弧内の式を具体的に示し、それを用いて各現象を説明せよ。解答に使用した全ての記号の意味も明記せよ。

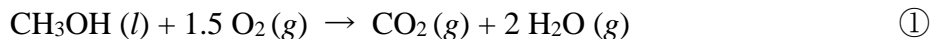
(1) 理想気体のみからなる系の体積変化が等温で可逆的な場合、系の体積変化に対するエントロピー変化の比は、体積に反比例する。

(熱力学第一および第二法則の式)

(2) ある元素の二原子分子気体と単原子気体からなる系の温度を上昇させると、単原子気体の割合が増加する。(van 't Hoffの式)

(3) 水の融解温度は、系の圧力の増加に伴い低くなる。(Clapeyronの式)

2. ①で表されるメタノールの燃焼反応について考える。



(括弧内の l , g はそれぞれ液体と気体を示す)

298 K にて、メタノールと酸素のモル比が 2:3 となるように空気 (79%N₂-21%O₂)を混合して反応させる。このとき等温下で反応が完了し、その後の温度上昇は常圧下で進行する仮想的な反応経路を仮定する。そこで、以下の問いに答えよ。必要に応じて表 1 に示す熱力学諸量を用いよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とする。有効数字 2 桁で答えよ。

- (1) 水の沸点近傍での蒸気圧 P は、 $\ln P (\text{Pa}) = 24.86 - 4974 T^{-1}$ で表される。沸点における水の蒸発熱 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) を求めよ。また沸点における水の蒸発のエントロピー変化 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) を求めよ。

- (2) 298 K における①の反応の標準エンタルピー ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) を求めよ。
- (3) 298 K において $\text{N}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の定圧モル比熱 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) を求め、その差異が生じる理由を分子構造の観点から 50 字程度で説明せよ。
- (4) メタノール 1 モルの燃焼を考える。燃焼ガスが 298 K から温度 T まで温度上昇する際のエンタルピー変化を T の関数として求めよ。また求めたエンタルピー変化の模式図を、温度 298~2500 K の温度範囲で示せ。
- (5) ①の反応が断熱条件で進行した際の、最高到達温度を求めよ。
- (6) メタノールを実際に燃焼させる場合には、 $\text{CO}_2(\text{g})$ や $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ に加えて $\text{H}_2(\text{g})$ や $\text{CO}(\text{g})$ も生じる。実際の燃焼反応における最高到達温度は問(5)と比べて低くなる。その理由を 60 字程度で示せ。

表 1 熱力学諸量

	定圧モル比熱 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	
	液体	気体
CH_3OH	81.6	$26.0 + 6.58 \times 10^{-2} T$
O_2	—	$29.4 + 4.51 \times 10^{-3} T$
N_2	—	$28.0 + 4.28 \times 10^{-3} T$
H_2O	75.3	$30.3 + 1.08 \times 10^{-2} T$
CO_2	—	$33.7 + 1.16 \times 10^{-2} T$
298 K における標準生成エンタルピー		
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}): \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CH}_3\text{OH}) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -239$		
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}): \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -286$		
$\text{CO}_2(\text{g}): \Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -394$		

【第2問】

窒化ガリウム (GaN) はバンドギャップが大きい直接遷移型の半導体であり、パワーデバイスや青色発光ダイオードに利用されている。GaNの結晶構造は、室温、常圧において六方晶に属するウルツ鉱構造 (図 1 (a)) が最安定相であり、立方晶に属する閃亜鉛鉱構造 (図 1 (b)) が準安定相である。どちらの構造においても、陽イオン、陰イオンの配位数はともに4である。以下の問いに答えよ。

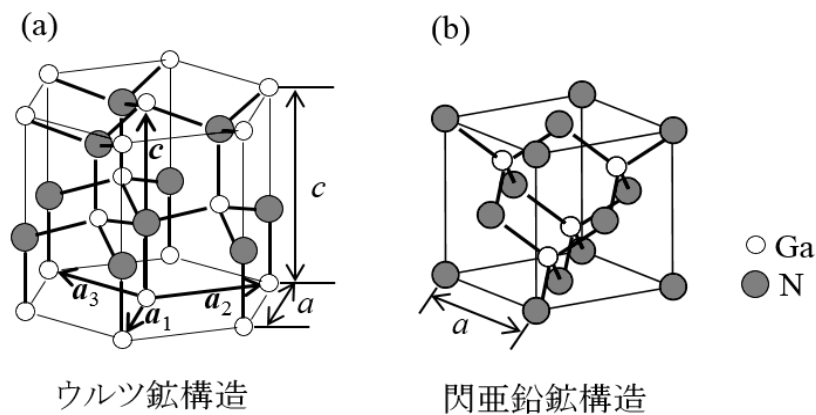


図 1

1. ウルツ鉱構造および閃亜鉛鉱構造のGaNの密度をそれぞれ有効数字3桁で求めよ。計算過程も示すこと。GaNの格子定数、Ga, Nの原子量は以下の通りとする。アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

格子定数 ウルツ鉱構造 : $a = 3.19 \text{ \AA}$, $c = 5.19 \text{ \AA}$

閃亜鉛鉱構造 : $a = 4.52 \text{ \AA}$

原子量 Ga : 69.7, N : 14.0

2. ウルツ鉱構造のGaNにおいて、閃亜鉛鉱構造と同様に4個の最近接原子が正四面体構造となると仮定した場合について、格子定数 a と c の比 (c/a) を有効数字3桁で計算せよ。

3. 実際のウルツ鉱構造のGaNでは c/a は問2で求めた値より小さい。その理由を図を用いて説明せよ。
4. 実際のウルツ鉱構造のGaNでは自発電気分極が生じている。この自発電気分極の向きをミラー指数で答えよ。ここでウルツ鉱構造の基本ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{c}$ とする。
5. 結晶のX線回折において、 hkl 反射に対する結晶構造因子 F_{hkl} は、式①で与えられる。

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp \{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)\} \quad \text{①}$$

ここで i は虚数単位である。和は単位胞内の原子についてとり、 (u_j, v_j, w_j) と f_j はそれぞれ j 番目の原子の原子座標と原子散乱因子である。ウルツ鉱構造のGaNの結晶構造因子 F_{hkl} を求めよ。単位胞中のGaの原子座標は $(0, 0, 0)$, $(1/3, 2/3, 1/2)$, Nの原子座標は $(0, 0, d)$, $(1/3, 2/3, 1/2+d)$ とする。また、GaとNの原子散乱因子をそれぞれ f_{Ga} , f_{N} とすること。

6. 問5で求めた結晶構造因子が条件②でゼロとなることを示せ。

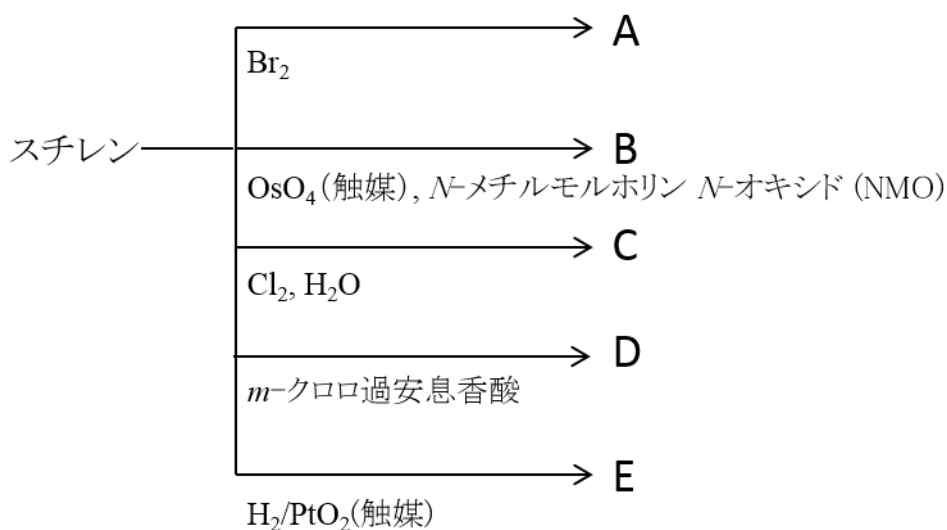
$$h = k \text{ かつ } l = 2m + 1 \text{ (} m \text{は整数)} \quad \text{②}$$

7. ウルツ鉱構造のGaNのGaの一部をAlで置換した $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 1$)では、条件②においても結晶構造因子がゼロにならず、回折ピークが観測される場合がある。どのような原子配列の場合に観測されるか、一例を30字程度で説明せよ。

【第3問】

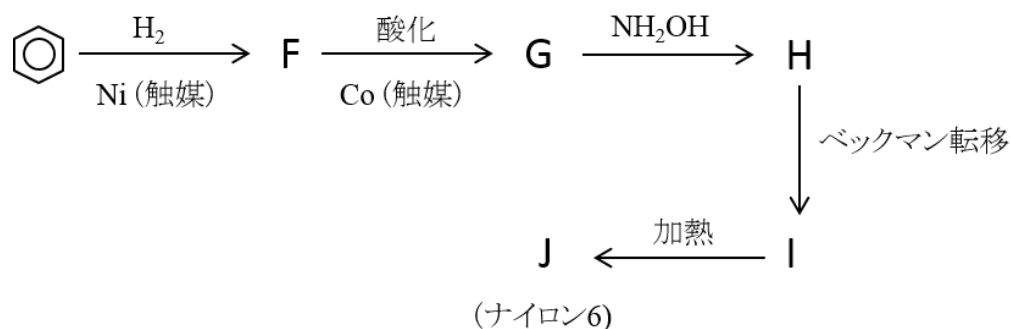
石油を精製すると、エチレンおよびベンゼンなど様々な炭化水素化合物が得られる。これらの化合物の有機合成反応で、様々なポリマーが合成できる。以下の問いに答えよ。

1. ベンゼンからスチレンを合成する反応経路を、中間物質の化学構造式を含めて示せ。
2. エチレンからアクリロニトリルを合成する反応経路を、中間物質の化学構造式を含めて示せ。
3. スチレンを出発原料とする次の反応で得られる A~E の主生成物の化学構造式と名称を示せ。



4. スチレンに過酸化ベンゾイルを加えて加熱すると、粘性の高い溶液となる。この時に起きている全ての化学反応を、反応式を用いて示せ。
5. 上記問4の操作を四塩化炭素を添加して行った際に、得られる生成物の特徴とその特徴が現れる理由を100字程度で説明せよ。

6. ベンゼンを出発物質として、以下の反応過程でナイロン6を合成する。この反応過程のスキームを、化合物FからJのそれぞれの化学構造式を示し完成せよ。また、化合物F, G, およびIの名称を記せ。



7. ナイロン6はポリアミドの一種である。一般的にポリアミドは重縮合により合成される。1,6-ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸からポリアミドを合成するときの化学反応式を示せ。また、ポリアミドを重縮合で合成する際に分子量を大きくするための重要な点を、200字程度で説明せよ。
8. アクリロニトリルを重合して得られるポリアクリロニトリルから、炭素繊維が得られる。この製造プロセスを中間物質の化学構造式を示しながら100字程度で説明せよ。

【第4問】

一辺の長さが L の正方形の断面を持つ材料 A と材料 B を図 1 のように接合し冷却する場合について考える。材料 A と材料 B はともに均質等方性のものとする。材料 A の厚さ h_A と材料 B の厚さ h_B の間には $h_A \ll h_B$ の関係があり、 $h_B \approx L$ である。材料 A の線膨張係数を α_A 、ヤング率を E_A 、ポアソン比を ν_A とする。材料 B の線膨張係数を α_B 、ヤング率を E_B 、ポアソン比を ν_B とする。それぞれの特性には温度依存性がないものとする。接合した材料の変形は弾性変形の範囲であり、接合による曲げの影響は無視できるものとする。このとき、以下の問いに答えよ。

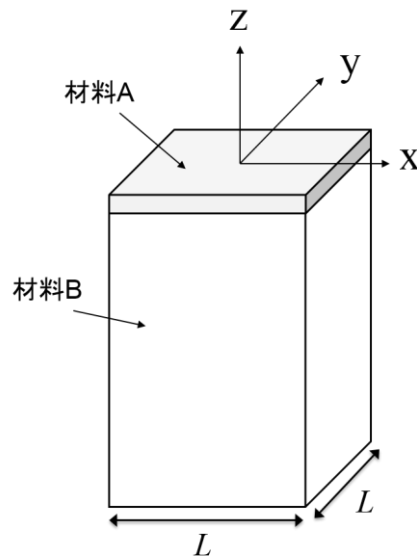


図 1

1. 材料 A 単体の x , y 及び z 方向の応力成分をそれぞれ、 σ_x^A 、 σ_y^A 及び σ_z^A とする。材料 A の単位体積あたりのひずみエネルギー u^A を、材料 A の応力成分、 h_A 、 α_A 、 E_A 及び ν_A の中から必要なものを用いて示せ。せん断変形の影響は無視する。

2. 材料 B 単体の温度が ΔT 変化したとき，断面の面積はおよそ $2L^2\alpha_B\Delta T$ 変化することを示せ。ここで， $\nu_B = 0$ とする。

3. 接合体の材料 A 及び材料 B の応力が無い状態から温度 ΔT だけ冷却させたとき，材料 A に発生するx方向の熱応力成分 $\Delta\sigma_x^A$ を， h_A ， h_B ， α_A ， E_A ， ν_A ， α_B ， E_B ， ν_B 及び ΔT の中から必要なものを用いて示せ。ここで， $\nu_A \neq 0$ ， $\nu_B \neq 0$ とする。

4. 材料 A と材料 B の接合を 800 K で行い，300 K まで冷却した。このとき，材料 A に発生するx方向の熱応力成分 $\Delta\sigma_x^A$ を求めよ。材料 A の厚さは 5 μm ，材料 B の厚さは 10 mm である。また，材料 A と材料 B の線膨張係数はそれぞれ $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 及び $17 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ である。材料 A のヤング率は 200 GPa，ポアソン比は 0.2，材料 B のヤング率は 180 GPa，ポアソン比は 0.35 である。

5. 接合されている材料の一つの y-z 面を剛体に固定し，接合体の反対側の y-z 面に引張荷重 ΔP を x 方向に加え変形させた。このとき，材料 A に生じる x 方向の引張応力成分 $\Delta\sigma_x^A$ と ΔP の関係を h_A ， h_B ， L ， E_A 及び E_B の中から必要なものを用いて示せ。ここで， $\nu_A = \nu_B = 0$ とする。

【第5問】

図1のように、半径 a の円盤状電極を有する平行平板コンデンサー（極板間距離 d 、極板間は誘電率 ϵ の誘電体が充填されている）に直線状の導線が極板中心から極板面に垂直に接続され、電流 $I(t)$ が流れている。縁の影響は無視でき、電極間の電束密度 $\mathbf{D}(t)$ は極板面に垂直かつ一様で、コンデンサー外部での $\mathbf{D}(t)$ の大きさはゼロである。以下の問いに答えよ。

1. 導線周囲に生じる磁場ベクトル \mathbf{H} は、電流の流れている導線を中心とする同心円の接線方向成分のみを持つ。磁場 \mathbf{H} は式①に示した積分型アンペール・マクスウェルの法則に従う。

$$\oint_C \mathbf{H} \cdot d\mathbf{s} = \int_S \mathbf{i} \cdot \mathbf{n} dS + \frac{d}{dt} \int_S \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} dS \quad \text{①}$$

ここで、 \mathbf{i} は電流密度である。左辺の積分は閉曲線 C 上で実行し、 $d\mathbf{s}$ は C の接線方向を向いた微小線要素である。右辺の積分は C が囲む面 S 上でおこない、 dS は S 上の微小面積要素、 \mathbf{n} は S に対する法線単位ベクトルである。

- (1) 式①を図1に示した閉曲線 C_1 とそれを端とする平面 S_1 に適用して磁場の大きさ H を求めよ。 C_1 は導線を中心とする半径 r の円である。
- (2) 式①を図1に示した閉曲線 C_1 とそれを端とする曲面 S_2 に適用して磁場の大きさ H を求めよ。
- (3) I を電束密度の大きさ D を用いて表せ。

2. 積分型ガウスの法則(式②)を用いて、上側の極板上に蓄積される全電荷 Q を D の関数として与えよ。

$$\int_S \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} dS = \int_V \rho dv \quad \text{②}$$

ここで、 ρ は電荷密度である。左辺は閉曲面 S の表面での面積分、右辺は S が囲む領域 V 内の体積積分であり、 dv は微小体積要素である。

3. 上記の結果を用いて、 I を Q を用いて表せ。また、得られた関係式の意味するところを50字程度で説明せよ。
4. コンデンサーの極板間電圧 ϕ を Q を用いて表せ。
5. 上記で得られた ϕ は誘電体の誘電率 ϵ の関数である。その物理的理由を誘電体中に誘起される電気分極と関連させて100字程度で説明せよ。

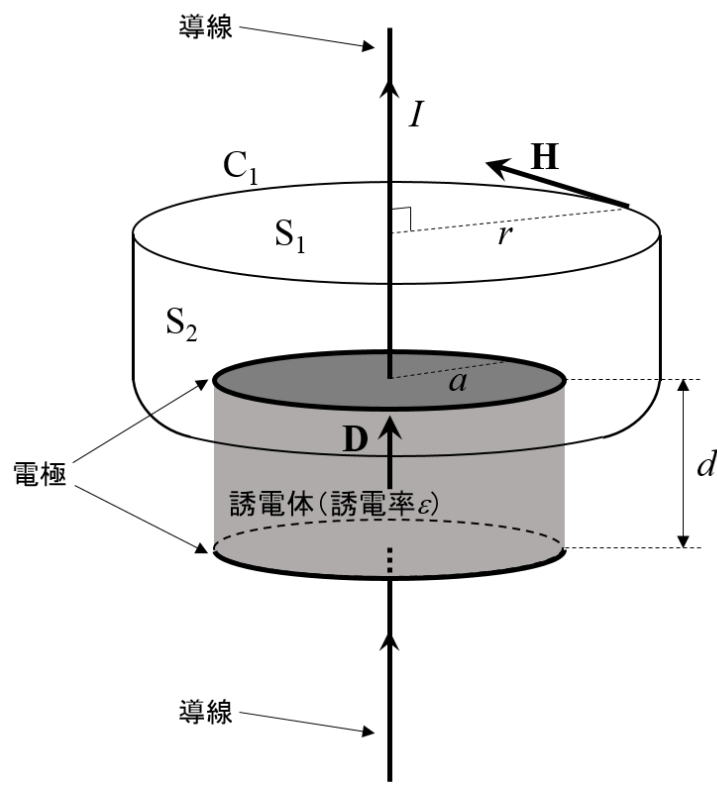


図 1

【第6問】

正 N 角形のすべての頂点に同種の原子が配置した構造における電子状態を考察する (図 1)。辺に沿って一周する順番に各原子に番号 $(1, 2, \dots, N)$ をふる。この系の電子の波動関数 $\varphi(\mathbf{r})$ を、式①で示す規格化原子軌道関数 $\chi_\alpha(\mathbf{r})$ ($\alpha = 1, 2, \dots, N$) の線型結合で近似する。

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N c_\alpha \chi_\alpha(\mathbf{r}) \quad \text{①}$$

異なる原子の軌道関数間の重なり積分を無視すると、エネルギー固有状態において、係数 c_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N$) は、式②を満たす。

$$\sum_{\beta=1}^N H_{\alpha\beta} c_\beta = E c_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, N) \quad \text{②}$$

ここで、 E は固有エネルギー、 $H_{\alpha\beta}$ は、 \hat{H} を系のハミルトン演算子として、 $H_{\alpha\beta} = \int \chi_\alpha^*(\mathbf{r}) \hat{H} \chi_\beta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ (添字*は複素共役を表す) で与えられる行列要素である。いま $H_{\alpha\beta}$ は、式③のように近似できるものとする。

$$H_{\alpha\beta} = \begin{cases} \varepsilon & (\alpha = \beta \text{ の場合}) \\ -A & (\alpha \text{ と } \beta \text{ の原子が隣り合う場合}) \\ 0 & (\text{その他の場合}) \end{cases} \quad \text{③}$$

ここで、 ε は孤立原子の軌道エネルギー、 $A > 0$ とする。

1. $N = 4$ の場合について、以下の問いに答えよ。

- (1) 式③の行列要素からなる 4×4 行列を具体的に書き表せ。
- (2) 規格化固有波動関数 $\varphi_n(\mathbf{r})$ が、 $N = 4$ として式④で与えられることを示し、対応する固有エネルギー E_n を求めよ。ここで i は虚数単位である。

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=1}^N \exp\left(\frac{2\pi n i}{N} \cdot \alpha\right) \chi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (n = 1, 2, \dots, N) \quad \text{④}$$

2. 式④は、任意の N の場合について成り立つ。対応する固有エネルギー E_n を求めよ。
3. N が十分大きく、原子の配列構造が、マクロな結晶固体の1次元モデルとみなせる場合について考察する(図2)。このとき、 $k(=2\pi m/N)$ は、 $0 < k \leq 2\pi$ の範囲の連続変数としてよい。各原子は、孤立状態において当該軌道に1つの電子を有するものとする。結晶中の各電子固有状態には最大2個の電子が入る。 E と k の関係を調べることにより、以下の問いに答えよ。
- (1) フェルミエネルギー E_F を求めよ。
- (2) この結晶中の N 個の電子のエネルギーの総和を、原子がすべて孤立状態にあるときの N 個の電子のエネルギーの総和と比較することにより、1原子あたりの凝集エネルギー E_c を求めよ。

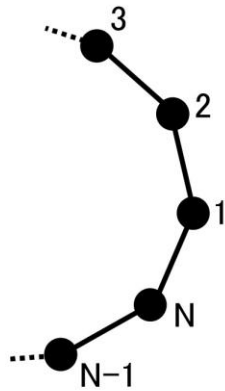


図 1

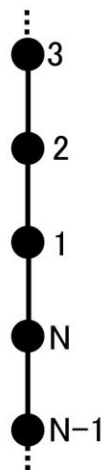


図 2

【第7問】

バーガスベクトルの大きさ b の孤立転位が、有限温度 T 、均一なせん断応力 τ のもとで、すべり面上に平均間隔 L で分散した障害物を乗り越えていく熱活性化過程を考える。転位の一部分が大きさ d^* の障害物を乗り越え、 S_0 の面積を掃いて、次の障害物まで動くとする（図1）。転位密度を ρ とすると、単位体積あたりに転位の障害物乗り越えが起こり得るサイトの数は $N_0 \approx \rho/L$ で与えられる。ここで、転位のすべり方向を x 軸とする。障害物が長さ L の転位片に作用する力を x の関数として $F(x)$ とすると、 $F(x)$ は x_1 から $x_1 + d^*$ の間でゼロでない値を持つ（図2）。ここで、ボルツマン定数を k_B とする。

1. 転位の障害物乗り越えが起こり得るすべてのサイトで、転位片が障害物を乗り越えて S_0 の面積を掃いたときに生じるせん断ひずみ γ を求めよ。
2. 原子の熱振動数を ν_D とおくと、長さ L の転位片の振動数は $\nu = \nu_D b/L$ となる。単位時間あたりの転位の障害物乗り越えが起きる頻度 P を、障害物を乗り越えるために必要な活性化エネルギー G^* を用いて表せ。
3. この材料のせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ を、 G^* を用いて表せ。
4. 転位がこの障害物を乗り越える熱活性化過程における活性化体積 V^* は、 $V^* \equiv -[\partial G^* / \partial \tau]_T$ で与えられる。 V^* を求めよ。
5. 定常変形中にせん断ひずみ速度を $\dot{\gamma}_1$ から $\dot{\gamma}_2$ に少しだけ急変させたとき、せん断応力は τ_1 から τ_2 に急変した。この実験から V^* を求めよ。

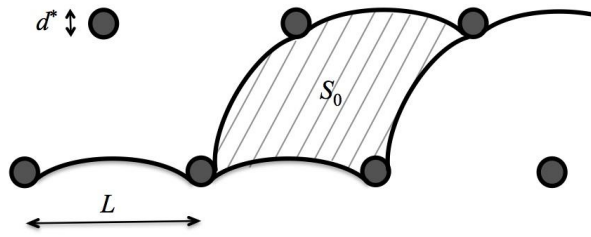


図 1

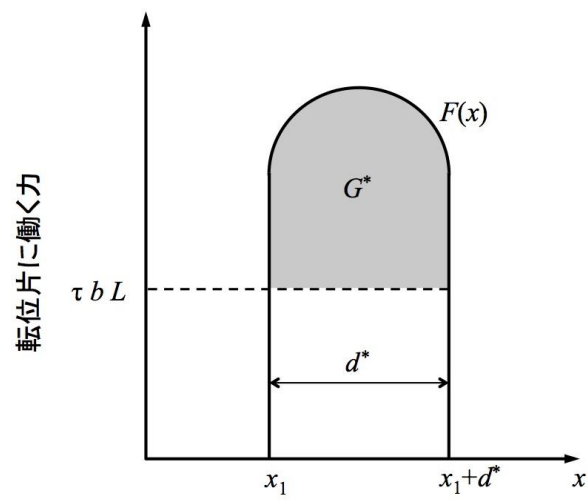


図 2

【第8問】

高温における硫化銅 (Cu_2S) と酸素ガス (O_2) の反応について、物理化学的に考察する。反応系を単純化するため、反応温度は1473 K (1200 °C)で一定とする。また、Cu-S-O系の平衡関係を、縦軸および横軸をそれぞれ酸素ガスの分圧 (p_{O_2}) および硫黄ガスの分圧 (p_{S_2}) の対数とする化学ポテンシャル図として模式的に示すと図1のようになる。以下の問いに答えよ。必要に応じて以下の 1473 K における反応の標準Gibbsエネルギーの値を用いよ。有効数字2桁で答えよ。



ここで、上式の括弧内の l , g , および 1 mass\% in Cu は基準状態を表し、それぞれ、純粋液体、気体 (1 atm), および溶銅中濃度が 1 mass\% であることを示す。また、 $\underline{\text{O}}$ および $\underline{\text{S}}$ は、それぞれ、溶銅中に溶解している酸素および硫黄であることを示す。なお、気体定数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし、溶銅中での酸素および硫黄の相互作用は無視できるものとする。

1. 図1中の点線は、仮想的な $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}_2\text{S}$ 平衡を示す。この点線を $\log p_{\text{S}_2}$ と $\log p_{\text{O}_2}$ の関数として示せ。また、図1中(A)の点の仮想的な $\text{Cu}_2\text{O} / \text{Cu}_2\text{S} / \text{Cu}$ の平衡における $\log p_{\text{S}_2}$ と $\log p_{\text{O}_2}$ の値を計算せよ。
2. 1473 K の溶銅中の硫黄濃度が 0.10 mass\% のときの $\log p_{\text{S}_2}$ の値を計算せよ。このとき、この溶銅は、 Cu_2S と平衡するか、理由とともに答えよ。

3. Cu-S-O 系の化学ポテンシャル図（図1）を転記し，図中に，SO₂ ガスの分圧 p_{SO_2} が 0.10 atm に保たれているときの化学平衡の線を一点鎖線（— · —）で描け。計算過程も示せ。
4. 1473 K の溶銅中の酸素濃度が 0.10 mass% のときの $\log p_{\text{O}_2}$ の値を計算せよ。また，Cu-S(0.10 mass%)-O(0.10 mass%) の合金の平衡点を，問3で転記した Cu-S-O 系の化学ポテンシャル図中に図示せよ。さらに，溶銅中の酸素の飽和溶解度（溶解限度）を見積もれ。
5. 硫化銅と酸素ガスを高温で反応させる方法は，銅を製造する工業プロセスとしても利用されている。実際の乾式銅製錬における原料は，硫化銅を多く含む鉱石である。反応系内の SO₂ ガスの分圧 p_{SO_2} を 0.10 atm に維持し，1473 K で銅の硫化物 (Cu₂S) と酸素ガス (O₂) を接触させると，どのような反応が進行するか，200字程度で説明せよ。
6. 乾式銅製錬において，鉱石を選鉱して得た精鉱から銅（粗銅）を製造する場合，還元剤が必要である。この場合の還元剤は何であるか，化学反応式を示し，300字以内で説明せよ。

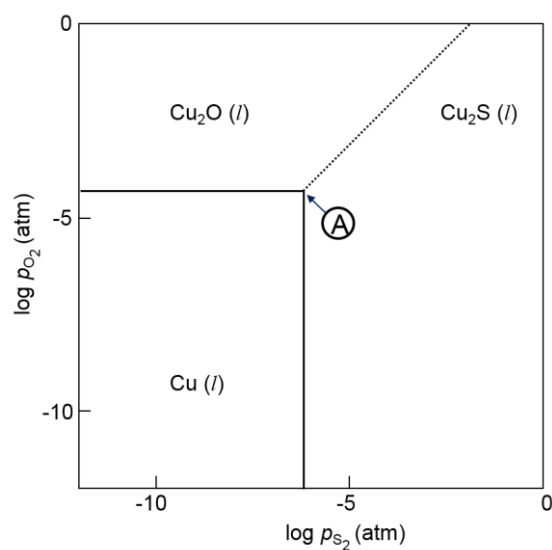


図1 1473 K における Cu-S-O 系化学ポテンシャル図

(計算用紙)

(計算用紙)

(計算用紙)