

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

平成 17（2005）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

平成 16（2004）年 8 月 25 日（水）

13 : 30～16 : 30（180 分）

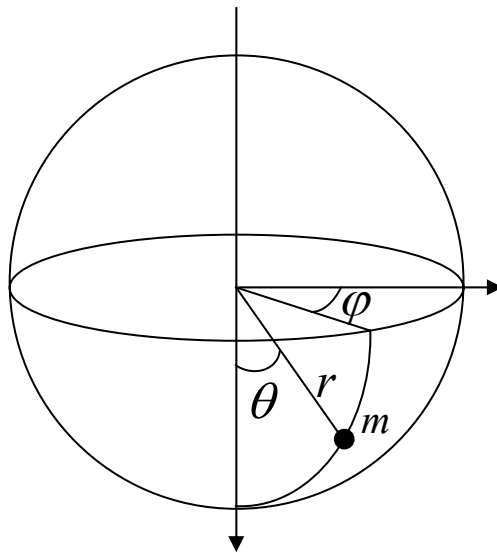
注意事項

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 30 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 15 問までの中から 4 問を選択し、解答して下さい。各 1 問につき解答用紙 1 枚を使って下さい。必要ならば裏面を使用しても構いません。その場合、裏面に続くことを明記して下さい。
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. 配布された解答用紙（4 枚）の指定箇所に、受験番号とその解答用紙で解答する問題番号を忘れずに記入して下さい。
7. 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。
8. 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

半径 r の球の内面を摩擦なくすべる質量 m の質点がある．質点の位置を図のように θ と φ で表す．この系のラグランジュ関数は $L = T - U$ で与えられる．ただし $T = \frac{1}{2}mv^2$ は運動エネルギー (v は速度の大きさ)， $U = -mgr \cos \theta$ は重力のポテンシャル (g は重力加速度) である．以下の問いに答えよ．ただし質点が球面から離れる可能性は考えなくてよい．

- (1) $T = \frac{mr^2}{2}(\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2)$ となることを示せ．
- (2) φ に関するラグランジュ方程式から，角運動量の鉛直成分 $L_z = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}$ が保存されることを示せ．
- (3) 全エネルギー E を， θ ， $\dot{\theta}$ ， L_z の関数として表せ．
- (4) 赤道 ($\theta = \frac{\pi}{2}$) のある1点から質点に水平方向の初速 v_0 を与えた．その後の運動における θ の最小値を θ_m とするとき， $\cos \theta_m$ を求めよ．
(ヒント：(3)で求めたエネルギーは，ある1次元ポテンシャル中を運動する質点のエネルギーに等価である．)
- (5) $\theta = \theta_0$ で与えられる下半球の1点 ($\theta_0 < \frac{\pi}{2}$) から水平方向にある初速を与えたところ，質点は $\theta = \theta_0$ の水平面上を回り続けた．このときの角速度 $\dot{\varphi}$ を求めよ．

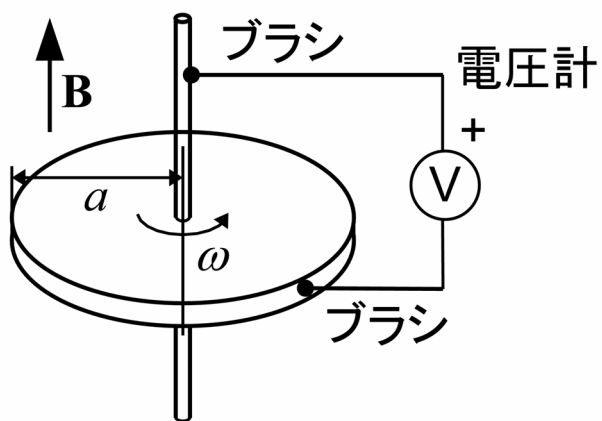


第2問

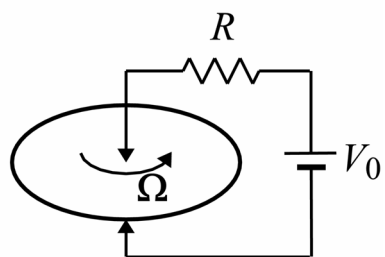
磁場中を運動する金属導体には起電力が発生する。これは、導体中の自由電子に働くローレンツ力によって生じると考えることができる。図(a)は、その起電力を測定する装置の模式図である。半径 a の導体の円板に同じ導体の軸をとりつけ、水平面内で自由に回転できるように支持する（軸は円板の中心を通り、円板に垂直である）。中心軸と円板の外周にはブラシ（摺動子）があり、円板と電氣的に接触している。円板や軸、およびブラシと回転部分との接触部分の電気抵抗は無視できる。また、ブラシは軸や円板に摩擦なく接触しているものとする。さらに、円板の回転は十分にゆっくりで、円板と共に回転する系で見たとき現れる遠心力やコリオリ力の影響は考えなくてよい。

この状態で、鉛直上向き（回転軸と平行）に一樣な磁場をかける。この磁場の磁束密度の大きさは B であるとする。以下の問いに答えよ。なお、図(b)から(d)は円板に接続する回路を模式的に表したもので、回路を構成する導線の電気抵抗は考えなくてよい。

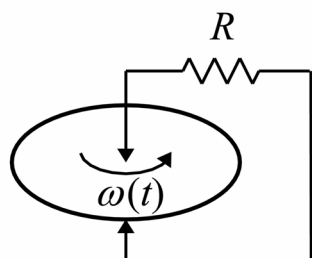
- (1) 円板を角速度 ω で回転させる。回転の向きは、図(a)に示す向きである。中心から半径 r の位置で円板と共に回転する自由電子に働くローレンツ力の大きさと向きを求めよ。電子の電荷は $-e$ (e は電気素量) とする。
- (2) 図(a)に示すように2つのブラシの間に理想的な電圧計を接続した。このとき、電圧計の読みはいくらになるか。符号をつけて答えよ。
- (3) 電圧計をはずし、電圧 V_0 の電池と電気抵抗 R を図(b)に示すように接続する。十分時間が経過すると円板は一定の角速度 Ω で回転した。 Ω を求めよ。図の方向の回転を正として、符号をつけて答えよ。
- (4) この状態から、図(c)のように電池をはずして短絡すると円板の回転角速度は $\omega(t) = \Omega \exp(-t/\tau)$ のように時間変化した。この円板（軸を含む）の回転軸回りの慣性モーメントを I として、 τ を求めよ。
- (5) 短絡させる代わりに図(d)に示すように容量 C のコンデンサーを接続した。このとき、円板の角速度 $\omega(t)$ はどのように変化するか。短絡した場合と比較して説明せよ。



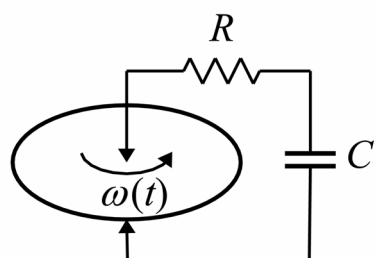
(a)



(b)



(c)



(d)

第3問

以下のシュレディンガー方程式で記述される固有振動数 ω の一次元調和振動子を考える．

$$H_0\psi(x) = E\psi(x)$$
$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (\text{a})$$

m および x は、それぞれ粒子の質量および座標であり、 ψ および E は、それぞれ固有関数および固有エネルギーである．ここで、以下の演算子 a^+ 、 a を導入する．

$$a^+ = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{i}{m\omega} P_x \right), \quad a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{i}{m\omega} P_x \right) \quad \left(P_x = -i\hbar \frac{d}{dx} \right)$$

ハミルトニアン H_0 は、以下のように書くことができる．

$$H_0 = \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

このハミルトニアンの固有値 E_n は、 $E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) である．量子数 n の固有関数 $\psi_n(x)$ を $|n\rangle$ と書くと、次の関係が成り立つ．

$$a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle, \quad a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (n \geq 1), \quad a |0\rangle = 0, \quad \langle n | n \rangle = 1$$

以下の問いに答えよ．

- (1) 式(a)のハミルトニアン H_0 にポテンシャル $V = \alpha x$ が加わったときの固有エネルギーを求めよ．このポテンシャルが加わることによって、運動がどのように変化するか簡単に説明せよ．ただし、 $\alpha > 0$ とする．
- (2) 式(a)のハミルトニアン H_0 にポテンシャル $V = \beta x^2$ が加わったときの固有エネルギーを求めよ．このポテンシャルが加わることによって、運動がどのように変化するか簡単に説明せよ．ただし、 $\beta > 0$ とする．
- (3) 式(a)のハミルトニアン H_0 にポテンシャル $V = \gamma x^4$ が加わった．ここで、 $\gamma (> 0)$ は十分に小さいものとする．このとき、量子数 n の固有状態のエネルギーの変化 ΔE_n と量子数 $n+1$ の固有状態のエネルギーの変化 ΔE_{n+1} は、どちらが大きいかわ推測せよ．また、その物理的理由を簡潔に述べよ．
- (4) (3)において、基底状態のエネルギーの変化 ΔE_0 を、一次の摂動を使って求めよ．
(ヒント： $\langle 0 | (a^+ + a)^4 | 0 \rangle$ を計算せよ．)
- (5) (3)において、基底状態のエネルギーの変化 ΔE_0 を、二次の摂動を使って γ の二次の項まで求めよ．

第4問

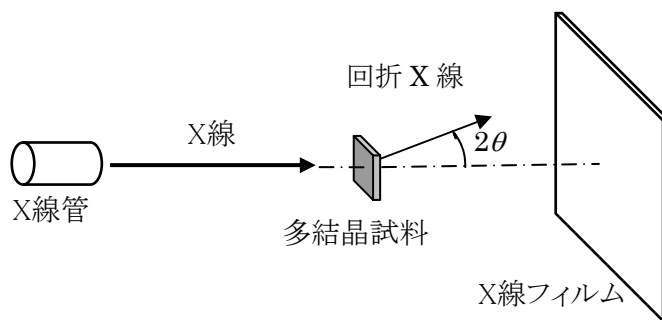
絶対温度 T の熱浴と平衡にあつて、大きさ B の外部磁場中におかれた、スピン $1/2$ の N 個 ($N \gg 1$) のスピンからなる系がある。各スピンは空間的に固定されており、1つのスピンの伴う磁気モーメントの大きさは μ である。各スピンのとりうるエネルギーは、磁気モーメントが磁場に平行なとき $-\mu B$ 、反平行なとき $+\mu B$ の2値である。系は理想系とし、スピン間の相互作用エネルギーは無視できるものとする。ボルツマン定数を k とし、下記の設問に答えよ。

- (1) 磁場に平行な磁気モーメントの数を N_+ 、反平行な磁気モーメントの数を N_- としたとき、 N_+ 、 N_- の平均値（期待値）をそれぞれ求めよ。
- (2) 系の平均エネルギー \bar{E} を求め、 \bar{E} の T 依存性のグラフの概形を描け。
- (3) 一定磁場の下での系の熱容量 C を求め、 C の T 依存性のグラフの概形を描け。
- (4) 系が温度 T の熱浴と平衡を保つようにしたまま、磁場を B からゆっくりと増大させた。このとき磁場が系になす仕事 W 、系が吸収（または放出）する熱 Q 、および系の平均エネルギー \bar{E} の変化に関して定性的に論じよ。
- (5) 系を熱浴と熱的に絶縁し、磁場をゆっくりと B から $\frac{1}{10}B$ まで減少させた。このとき系が到達する温度 T' を求めよ。

第5問

X 線管（加速電圧：40 kV，ターゲット：Cu）を用いて単一元素から成る多結晶試料の回折実験を行った。以下の設問に答えよ。

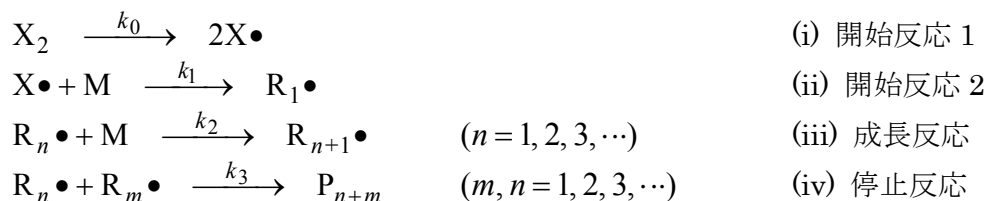
- (1) 加速電圧で生じる電子の運動エネルギーがすべて X 線のエネルギーに変換され则认为、発生する X 線の最も短い波長 λ_m を計算せよ。
(以下の物理定数を用いよ。プランク定数： $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js, 光速： $c = 3.0 \times 10^8$ m/s, 電気素量： $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C)
- (2) 発生する X 線強度の波長依存性を示すグラフの概略を λ_m の位置も含めて示せ。さらにそのグラフの特徴を X 線の発生機構と関連付けて 5 行程度で説明せよ。その際、連続 X 線、特性 X 線、 K_α 、 K_β の語句を用いよ。
- (3) 発生する特性 X 線のうち K_α 線を用い、格子定数 a をもつ単純立方格子の多結晶試料、X 線フィルムおよび X 線管を下図に示すように配置して写真撮影した。散乱角を 2θ とするとき、 θ と散乱面のミラー指数 (hkl) の関係を、式を用いて示せ。また、フィルム上に現れることが予想される回折パターンの概略を描け。図の中に対応するミラー指数を記入せよ。



- (4) 次に面心立方格子の多結晶試料を用いて同様の実験を行った。面心立方格子の構造因子を計算せよ。さらに計算結果をもとに、設問(3)で得られた結果との違いを明確にして回折パターンの概略を描け。

第6問

以下の素反応からなるラジカル重合反応を考える．



ここで、 k_0, k_1, k_2, k_3 は速度定数、 X_2 は開始剤、 $\text{X}\bullet$ は開始剤ラジカル、 M はモノマー、 $\text{R}_n\bullet$ は n 量体ラジカル、 P_n は生成された n 量体高分子である．

以下の設問に答えよ．ただし、(1)～(7)においては (i)～(iv)以外の素反応を無視せよ．
 解答式は、速度定数 k_0, k_1, k_2, k_3 、開始剤濃度 $[\text{X}_2]$ 、開始剤ラジカル濃度 $[\text{X}\bullet]$ 、モノマ

ー濃度 $[\text{M}]$ 、 n 量体ラジカル濃度 $[\text{R}_n\bullet]$ 、全ラジカル濃度 $[\text{R}\bullet] \equiv \sum_{n=1}^{\infty} [\text{R}_n\bullet]$ 、全生成高分子

濃度 $[\text{P}] \equiv \sum_{n=2}^{\infty} [\text{P}_n]$ を使って示せ．

- (1) $d[\text{X}\bullet]/dt$ を表す関係式を記せ．
- (2) $d[\text{M}]/dt$ を表す関係式を記せ．
- (3) $d[\text{P}]/dt$ を表す関係式を記せ．
- (4) $d[\text{R}\bullet]/dt$ を表す関係式を記せ．
- (5) $[\text{X}\bullet]$ 、 $[\text{R}\bullet]$ が定常状態にあると仮定すると、 $[\text{X}\bullet]$ 、 $[\text{R}\bullet]$ は開始剤濃度 $[\text{X}_2]$ と関係付け
 ることができる．その式を推定せよ．解答は結論だけでなく、そこに至る過程がわかるよ
 うに記せ．
- (6) $[\text{X}\bullet]$ 、 $[\text{R}\bullet]$ が定常ではない状態とはどのような状態か、具体的に説明せよ．
- (7) (5)の仮定の下で、生成される高分子 1 モルあたりに含まれるモノマー数（平均重合度）
 \bar{v} を開始剤濃度 $[\text{X}_2]$ とモノマー濃度 $[\text{M}]$ を用いて表せ．どのような条件で、高分子の重合
 度が上がるか説明せよ．解答は結論だけでなく、そこに至る過程がわかるように記せ．
- (8) この問題では、ラジカル重合反応のモデルとして、種々の素反応を省略し、単純化して
 いる．現実の反応では、(i)～(iv)で挙げた以外のどのような素反応が考えられるか．重要
 と考えられるものを 3 つ以上挙げ、簡単な説明を加えよ．

第7問

共有結合が異種原子間でできるとき、電子が多少一方の原子に偏りイオン結合の性格を帯びる。水素原子 H とハロゲン X からなる二原子分子 HX における電荷の偏りを $H^{\delta+}X^{\delta-}$ のように表すことにする。このとき、結合が純粋な共有結合であれば $\delta = 0$ 、純粋なイオン結合であれば $\delta = 1$ となる。このため、 δ を結合のイオン性と呼ぶ。 $\delta \neq 0$ であれば、分子は有限の電気双極子モーメントを持つ。

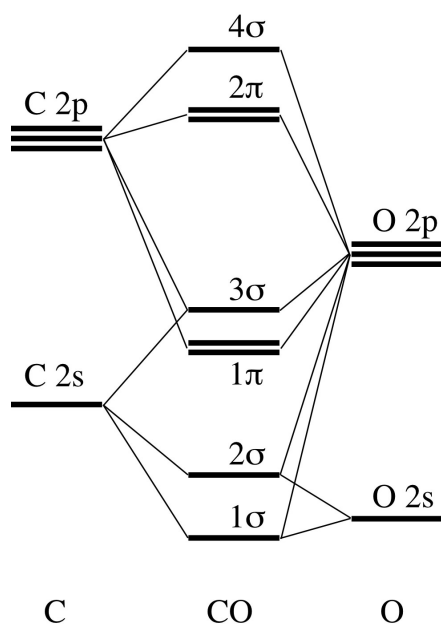
イオン性に関する以下の設問に答えよ。必要であれば、電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ を用いよ。

- (1) 気体状態における HX 分子のイオン性は、ハロゲン X によって、どのように変化するか。理由と共に記せ。
- (2) 塩化水素分子の平衡原子核間距離は 128 pm 、電気双極子モーメントは $3.7 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ である。塩化水素分子における結合のイオン性 δ を計算せよ。
- (3) 塩化水素分子の平衡原子核間距離を決定する実験方法をひとつあげ、その原理について簡単に説明せよ。
- (4) 塩化水素分子の電気双極子モーメントを決定する実験方法をひとつあげ、その原理について簡単に説明せよ。
- (5) 原子価結合法(VB 法)の立場で、イオン性を帯びた二原子分子の波動関数を表すと $\psi = N(\phi_{\text{cov}} + \lambda \phi_{\text{ion}})$ のようになる。ここで ϕ_{cov} は純粋に共有結合の、 ϕ_{ion} は純粋にイオン結合の場合の規格化された波動関数であり、 N は規格化定数、 λ は定数である。 $\int \phi_{\text{cov}}^* \phi_{\text{ion}} dx dy dz = 0$ と仮定して、結合のイオン性 δ を λ を用いて表せ。

第8問

一酸化炭素分子および金属カルボニルに関する以下の設問に答えよ。

- (1) 一酸化炭素分子における分子軌道のエネルギー準位は模式的に下図のように表される。原子軌道の準位と分子軌道の準位を結ぶ実線は、各分子軌道に寄与する主要な原子軌道を示している。HOMO および LUMO はどの分子軌道か、 1σ などの記号を用いて、それぞれ記せ。さらに、HOMO および LUMO の波動関数の概形を、波動関数の符号および電荷の偏りが分かるように描け。
- (2) 金属カルボニル $[M(CO)_4]$, $[M(CO)_5]$, $[M(CO)_6]$, $[M_2(CO)_8]$, $[M_2(CO)_{10}]$ について、18 電子則を満足する 3d 遷移金属 M をそれぞれ記せ。さらに、各々の金属カルボニルの立体構造を模式的に描け。異性体が存在する場合には、その立体構造も描け。
- (3) 金属カルボニルは、中心金属が低酸化数のときと高酸化数のときのどちらで安定化するか記せ。その理由を遷移金属-CO 結合の分子軌道を用いて説明せよ。



一酸化炭素における分子軌道のエネルギー準位

第9問

以下の (1) から (8) の記述について、正しいか誤りかを記し、もし誤りならばその理由を述べよ。

- (1) 二価の鉄を含む錯体は常に常磁性を示す。これは電子配置がフントの規則によって決定されるからである。
- (2) 塩素の工業的製造には、食塩水の電気分解が用いられる。
- (3) 磁性材料としてよく知られる Fe_3O_4 は、スピネルと呼ばれる結晶構造を有する。スピネル構造において、酸素は立方最密構造をとり、鉄が酸素原子の隙間を埋める形で構造ができあがっている。鉄の占める位置は一種類のみである。
- (4) ダイヤモンドのように硬く、かつ軽元素からなる結晶中の音速は極めて大きく、また熱伝導率は小さい。
- (5) Cr 原子の基底状態における電子配置は $3d^4 4s^2$ である。
- (6) CH_3OCH_3 と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ では、分子量が等しいにもかかわらず、沸点は $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ のほうが低い。
- (7) 水溶液中で水素イオンは H^+ として単独で存在する。
- (8) OF_6 と SF_6 のいずれも安定な化合物として存在する。

第 10 問

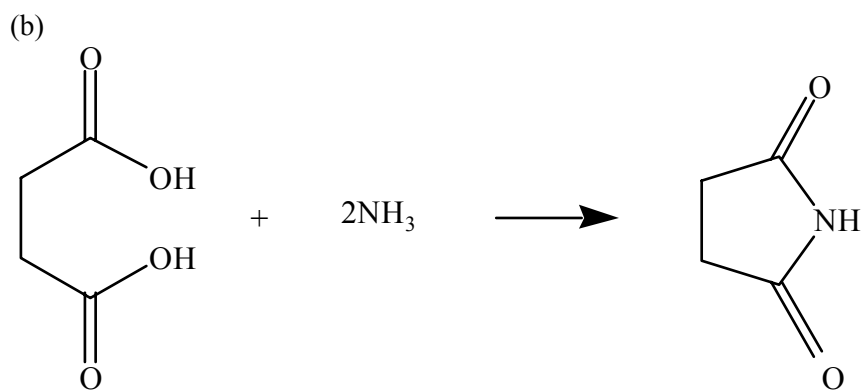
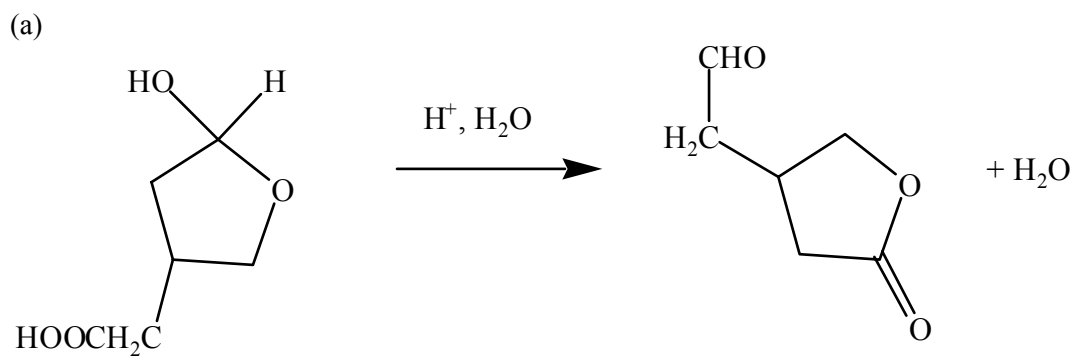
(1) 次の化合物の IUPAC 名と慣用名を示せ.

- (a) HCOOH
- (b) CH_3COOH
- (c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- (d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$
- (e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

(2) 次の化合物の構造式を書け.

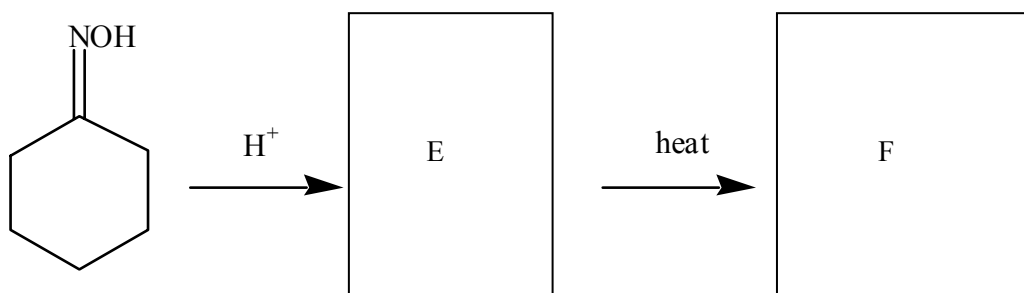
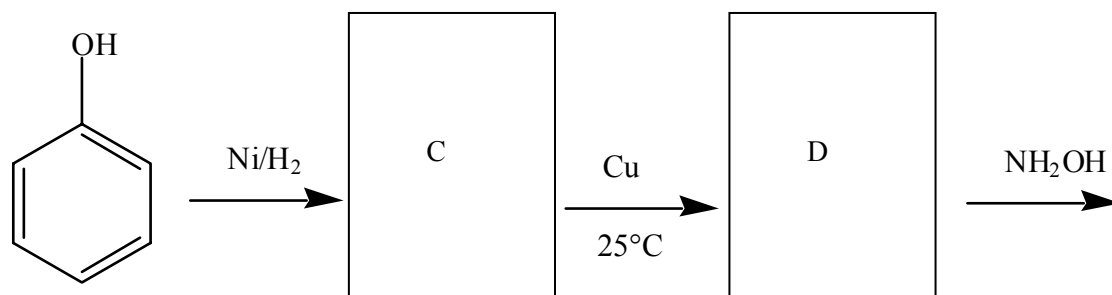
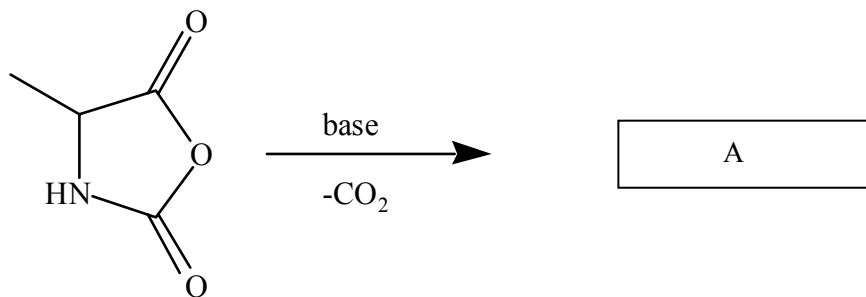
- (a) 5-ブチル-6-ヘプテン酸
- (b) 4-(1,1-ジメチルエチル)安息香酸
- (c) (2*R*,3*S*)-ジメチルペンタン酸

(3) 次の反応 (a), (b) の反応機構をそれぞれ説明せよ.



(次ページに続く)

(4) つぎに示すのは、いずれも線状高分子を生成する化学反応である．中間体および生成物 A ~ F を化学式で示せ．



第 1 1 問

エネルギーバンド図に関する以下の問いに答えよ。

- A. 結晶中の電子状態を表すエネルギーバンドは、 x 軸上にイオンが周期 a で配列している 1 次元周期ポテンシャル中の電子に関する次のシュレディンガー方程式の解から理解できる。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = \varepsilon \psi(x)$$

ここで、 m は電子の質量、 $V(x)$ はイオンによる引力のポテンシャルである。周期が a であることから、

$$V(x) = \sum_G V_G e^{iGx} \quad (G = \frac{2\pi}{a}n, \quad n: \text{整数})$$

と書ける。ある 1 つのイオンの位置を x の原点にとると、 $V(x)$ は実の偶関数となる。エネルギーの原点はどこにとってもよいので、 $V_0 = 0$, $V_{\frac{2\pi}{a}} = V_{-\frac{2\pi}{a}} = V < 0$ とする。

いま、長さ L の周期的境界条件の下で、シュレディンガー方程式の解を、

$$\psi(x) = \sum_k C_k e^{ikx} \quad (k = \frac{2\pi}{L}l, \quad l: \text{整数})$$

と表す。第 1 ブリルアンゾーンの境界付近の解を考えると、 C_k のうち 2 つだけが大きく、次の 2 元連立方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C_k + V C_{k \mp \frac{2\pi}{a}} &= \varepsilon_k C_k \\ \frac{\hbar^2}{2m} \left(k \mp \frac{2\pi}{a} \right)^2 C_{k \mp \frac{2\pi}{a}} + V C_k &= \varepsilon_k C_{k \mp \frac{2\pi}{a}} \end{aligned} \quad (\text{複号同順})$$

- (1) この連立方程式が解を持つ条件から、ゾーン境界付近において、 ε_k が k の関数として求まる。ゾーン境界上で得られる ε_k の 2 つの異なる値を求めよ。
- (2) (1) で得られる 2 つの値の差は、エネルギーギャップ ε_{gap} に相当する。 ε_k を k の関数として、自由電子との差が分かるように、その概略を図示せよ。ただし、 k を第 1 ブリルアンゾーン内に限って描け。
- (3) 金属、半導体、絶縁体の違いを、(2) で描いたエネルギーバンド図を使って示せ。

(次ページに続く)

- B. 図1のような金属－酸化膜(絶縁体)－半導体の3層からなる接合構造を考える．金属のフェルミ準位 (ε_{FM}) と p 型半導体のそれ (ε_{FS}) が等しい理想的な場合には，実空間で描いたエネルギーバンド図は図2のようになる．ここで， ε_{C} , ε_{I} , ε_{V} は，それぞれ伝導帯の下端，真性半導体のフェルミ準位，価電子帯の上端のエネルギーである．
- (4) この接合構造の金属側に電圧を印加すると，a) 蓄積状態，b) 空乏状態，c) 反転状態のいずれかの状態が実現する．その中の1つを選んでエネルギーバンド図を描け．図2に示したように，電子および正孔の分布の様子もあわせて示せ．
- (5) この接合構造を利用した電子デバイスの名称を答えよ．そのデバイスは，(4)の a)～c) のどの状態を利用したものか答えよ．

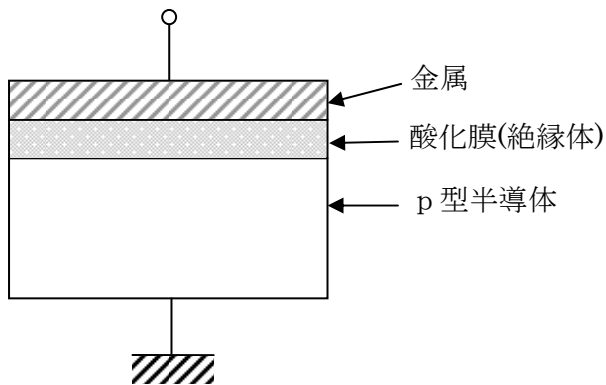


図 1

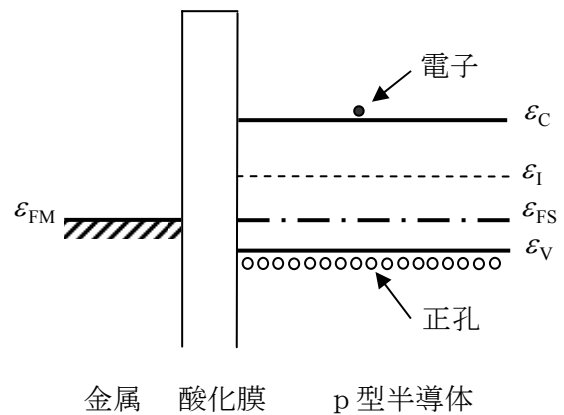


図 2

第 12 問

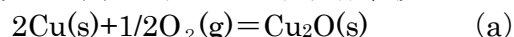
結晶格子に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 半径 R の互いに接する剛体球で構成される面心立方格子を考える。
 - (a) 剛体球の空間充填率を求めよ。ただし、算出過程も示すこと。
 - (b) 最稠密面のミラー指数を求め、その面上での剛体球の配置を模式的に示せ。
 - (c) (b)で求めた最稠密面の積層（最稠密面に垂直方向への最稠密面の積み重ね）について考える。この積層の仕方にはどんな特徴があるか論ぜよ。
 - (d) 面心立方格子には、代表的な空隙として四面体および八面体空隙が存在する。面心立方格子を描き、その格子中に八面体空隙の位置を模式的に示せ。また、その空隙に入ることのできる球の最大半径、および、その空隙位置の配位数を求めよ。ただし、空隙位置を見やすくするために、各剛体球が接するように描く必要はない。
- (2) 六方最密格子における最稠密面のミラー指数を求めよ。また、その最稠密面の積層について、面心立方格子との相違点を比較しながら簡潔に論ぜよ。
- (3) 体心立方格子においても四面体および八面体空隙が存在する。これらの空隙は、面心立方格子中に存在する空隙とどのように異なるか、簡潔に説明せよ。
- (4) 結晶中に存在する空隙には、半径の小さな原子がしばしば侵入し、その結果、合金の強度が向上することが知られている。このような強度向上の手法を利用した実用合金を一つ挙げ、その合金において強度が向上する理由を簡潔に説明せよ。

第 1 3 問

図に模式的に示すような油回転ポンプと油拡散ポンプとから構成される真空装置の排気システムに関する以下の問いに答えよ。

- (1) 油回転ポンプ、および、油拡散ポンプについて、それぞれの真空排気の動作原理と動作圧力範囲について説明せよ。
- (2) この種の真空装置の真空度を測定する真空計としては、ピラニ真空計、および、電離真空計が用いられることが多い。それぞれの真空計の測定原理と動作圧力範囲について説明せよ。
- (3) この真空排気システムを実際に起動して、大気圧状態から高真空状態を実現させる。排気始動にあたって、まず、①すべてのバルブ ($V_1 \sim V_5$) が閉じていることを確認し、②油回転ポンプを始動させる。この後の、それぞれのバルブ ($V_1 \sim V_5$)、および、真空ポンプ (油回転ポンプ、油拡散ポンプ) の具体的な操作手順を、操作上の注意点とともに順次説明せよ。
- (4) 銅 (Cu) は次式 (a) で表される表面酸化反応を生じる。

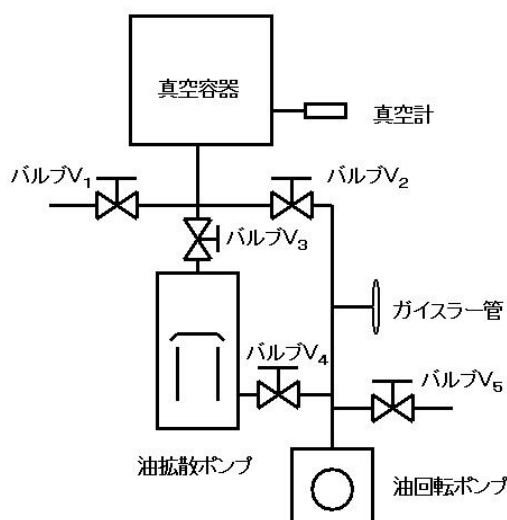


また、この酸化反応の温度 T (K) での標準ギブス自由エネルギー変化 ΔG^0 (J/mol) は、次式 (b) で計算できる。

$$\Delta G^0 = -169,500 - 7.12T \ln T + 123.5T \quad (\text{b})$$

銅を温度 $T = 1000\text{K}$ で熱処理する。このとき、上記の表面酸化が起こらないように真空中で行う。上記の表面酸化反応を生じないような条件で熱処理を行うためには、どのような真空度が必要か答えよ。

ただし、この真空雰囲気中の残留ガスにおける酸素のモル分率は 0.21 とし、また、必要ならば、気体定数 $R = 8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ を用いよ。



第 14 問

電気抵抗ゼロで電流を流すことのできる超伝導の電線“超伝導線材”として、Ti-Nb 系および Sn-Nb 系超伝導体が実用化されている。これらの実用超伝導体に関して以下の問いに答えよ。

- (1) これらの実用超伝導体には 3 つの臨界パラメータが存在し、それを超えると超伝導は破れる。臨界パラメータの 1 つは「電流密度」に関する限界を示し、粒界や析出物など格子欠陥、微細組織に強く依存する。他の 2 つの臨界パラメータは超伝導体の物質固有の性質によりほぼ決まる。他の 2 つとは何に関する限界を示すものであるか述べよ。
- (2) 図 1 (a)と(b)は Sn-Nb 系あるいは Ti-Nb 系の 2 元状態図である。ここで、**Ⓐ**、**Ⓑ**は、Sn, Ti のどちらかを表す。これらの状態図はそれぞれどちらの系か、その判断の根拠とともに示せ。
- (3) **Ⓐ**-Nb 系では Nb が **Ⓐ**と広い温度と組成範囲でいわゆる (①) を形成する。これに対して **Ⓑ**-Nb 系では Nb と **Ⓑ**との間にいくつかの (②) が形成される。() には与えられた語句から選び、答えよ。

[語句] 共晶，包晶，全率固溶体，セメンタイト，金属間化合物，パーライト

- (4) 図 2 は **Ⓑ**-Nb 系における実用超伝導体の結晶構造である。これから、この超伝導体の化学式を理由とともに示せ。また、この超伝導体は化学量論組成から外れたものが生成しやすい。図 1 (b)から考えられるその理由を述べよ。
- (5) **Ⓐ**-Nb 系の超伝導線材は図 3 のような工程で工業的に製造される。まず、高純度の **Ⓐ**-Nb 超伝導体のインゴットを (①) によって製造し、棒状にして Cu のパイプに挿入する。この Cu と超伝導体の複合体を幾つか束ねて大きな Cu のパイプに挿入する。束ねた多数の複合体を均一にするため、初期段階では、(②) により加工する。この加工工程を数回繰り返してサイズが小さくなると、(③) による加工工程に進み、細い線材とする。加工工程の途中で電流密度限界を高めるための (④) を行う。() には与えられた語句から選び、答えよ。

[語句] 大気溶解，真空アーク溶解，電子ビーム溶解，鍛造，圧延，静水圧押出し，線引き，焼入れ処理，析出処理，浸炭処理

- (6) Matthias は数多くの物質を調べ、超伝導体の 3 つの限界パラメータの中の 1 つと 1 原子あたりの価電子数の間に相関があることを見出した。すなわち、ある範囲の価電子数を持つ物質が優れた限界値を持つという相関であり、Matthias の法則と呼ばれる経験則である。一般に、材料の開発において経験則はどのような役割・意義を持つか、簡潔に述べよ。

(次ページに続く)

- (6) 電気抵抗ゼロで大電流を流すことのできる超伝導の特徴を利用した応用例を1つ挙げて、簡潔に説明せよ。

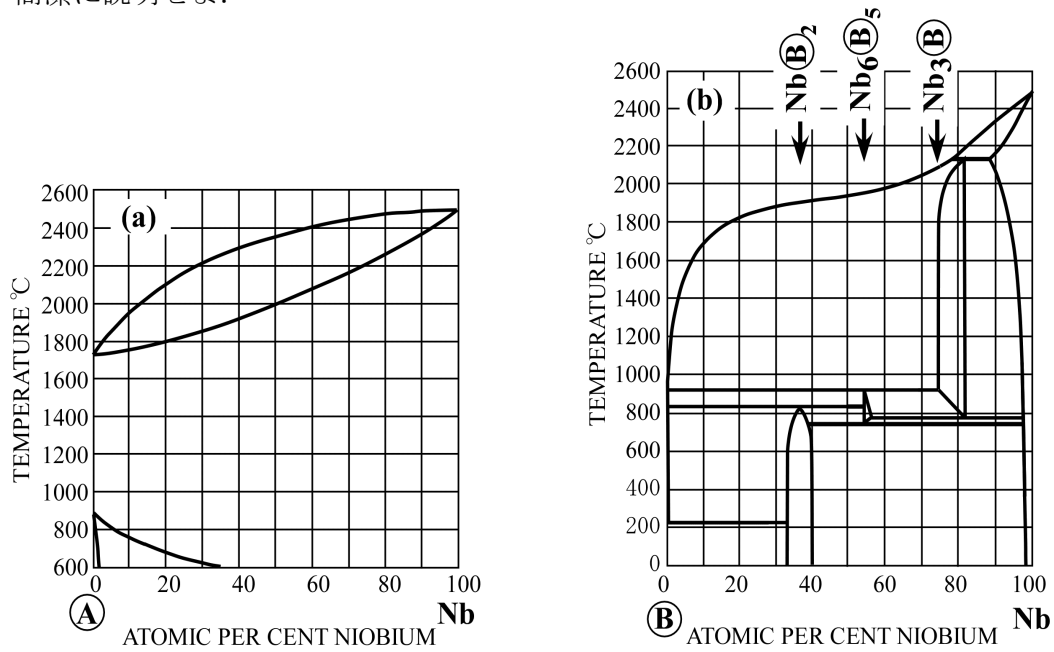


図 1

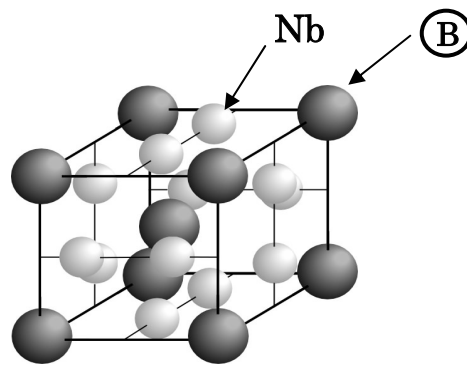


図 2

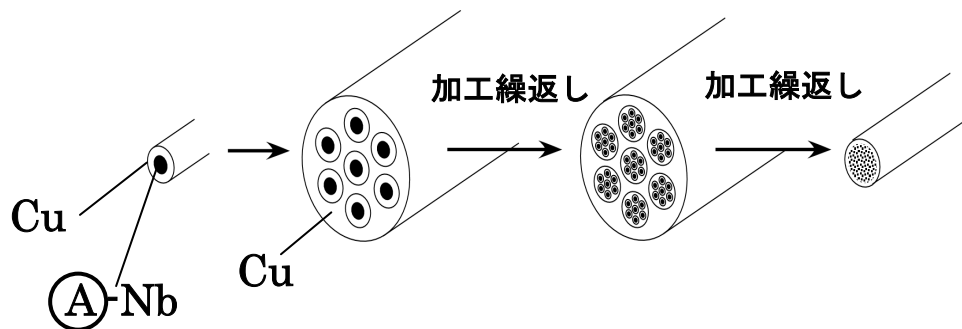


図 3

第 15 問

水素に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 水素ガスは熔融金属中へ原子状で溶解する。熔融金属中水素の溶解度[mass\%H]と水素ガス分圧 P_{H_2} との関係を、溶解の化学反応式に基づいて説明せよ。
- (2) 水素吸蔵合金 M が一定の温度で水素ガスを吸収すると、合金中の水素濃度が小さい時は固溶体であるが、水素濃度がある限界を超えると水素化物が生成する。右ページの図は、水素の圧力 P_{H_2} と、合金中の水素原子数 N_{H} と合金 M の原子数 N_{M} の比 $\alpha (\equiv N_{\text{H}} / N_{\text{M}})$ との関係の概略図である。A 点と B 点の間で水素の圧力が一定となることを、相律により説明せよ。
- (3) 図の温度 T_1 と T_2 はどちらが高いか。熱力学的に説明せよ。
- (4) LaNi_5 は水素吸蔵合金として知られている。55°C で、体積 100 cm^3 の容器に LaNi_5 を 0.1 mol 入れ、真空にした後、30 atm の水素ガスを容器内に急速に充填した。
しばらく放置すると、水素の圧力は一定となり 3 atm であった。さらに 30 atm の水素ガスを容器内に急速に充填し、しばらく放置すると、水素の圧力は一定となり 3 atm であった。再度、30 atm の水素ガスを容器内に急速に充填し、しばらく放置すると、水素の圧力は一定となり 3 atm であった。もう一度 30 atm の水素ガスを容器内に急速に充填したが、水素の圧力変化はなく、合金は水素を吸収しなくなった。合金中に吸収された水素ガスのモル数を求め、水素化物の分子式を示せ。
ただし、容器内の LaNi_5 の体積は無視できるものとする。
気体定数は 82.1 $\text{atm} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$ である。
- (5) 水素を利用した燃料電池が注目されている。この電池の構造および両極で起こる反応について化学反応式を用いて説明し、電池として外部にエネルギーを取り出すことができる原理について説明せよ。

