

平成 22 年度

編入学・転入学者選抜学力検査
専門科目「問題」(環境材料工学科)

注意事項

- 4 題中 3 題選択し解答すること (1 題につき配点 100 点)。
- 解答用紙はホッチキス止めを外して選択した 3 題を提出する。
- 提出するすべての解答用紙について、所属の欄に志望プログラム (セラミックス系または材料機能系のいずれか) と受験番号を記入すること。氏名は記入してはならない。

問題番号

1

次の文をよく読んで以下の問に答えよ。

Al_2O_3 は (結晶系) に属し、絶縁性が高く熱伝導率が大きくて強度が大きいため、エンジンプラグの碍子や電子回路の基盤材料などの構造用部材として使用されている。一方、 Cr_2O_3 は結晶学的には Al_2O_3 と同じ結晶系に属し、耐火物としては Al_2O_3 と比較して耐侵食性に優れる特性を有する。しかし、大気中、アルカリ金属などの共存下で加熱されると酸化されてクロムの価数が変化し、皮膚炎や癌を誘発する毒性が指摘されている を生成する恐れがあるため、昨今、欧州で発令された RoHS 規制の対象物質としてその使用が制限されるに至っている。

問 1 本文中のア、イに適語を入れよ。

問 2 下線部において、 K_2O が存在していた場合の化学反応式を示せ。

問 3 Al_2O_3 の融点は 2035°C 、 Cr_2O_3 の融点は 2250°C であるとき、これらを二成分とする相平衡状態図(相図)を描け。ただし、両成分は互いに全域(全率)固溶する。作図した相図中、領域毎の成分および相の名前も記入すること。解答用紙中に示した成分名とその融点位置は固定するものとする。

問 4 (Al_2O_3 , Cr_2O_3)=(50mol%, 50mol%)の成分比に調合した試料を加熱し、高温の融液状態から自然冷却した。この冷却に伴い想定されるこの試料の温度変化を、解答用紙中相図右の指定箇所に記せ。ただし、相図中の温度と試料の温度の目盛りは一致するものとする。特徴的な温度変化がある場合、なぜそのようになるのか説明せよ。

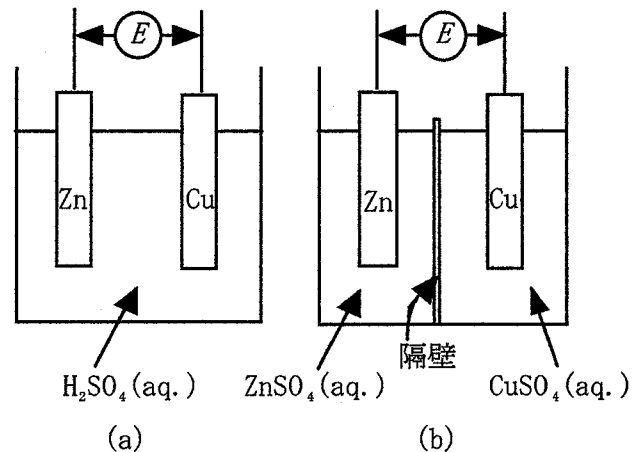
問 5 (Al_2O_3 , Cr_2O_3)=(50mol%, 50mol%)の成分比に調合した試料を加熱し、高温の融液状態から徐々に冷却した。一つの結晶粒子を分析したところ、結晶粒子に成分の濃度の変化がみられた。この成分濃度の変化を「結晶粒子の中心」から「結晶粒子の周辺にむけて」のキーワードを用いて説明せよ。

問 6 固溶体では、通常、粉末 X 線回折によって求められた格子定数が Vegards 則に従って変化するものが多い。 $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3)$ 固溶体の場合もこの法則が当てはまるものとして、ある $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3)$ 固溶体の成分の量比を明らかにする方法を説明せよ。

I 右図の2つの電池について以下の文章を読み、次の問に答えよ。

電池の歴史は古く約 2000 年前のペルシャ時代に遡ることができると言われている。一方、現代の電池に直接つながる初めての電池は、1800 年頃、ボルタにより発明された図(a)に示すような電池である。この電池は Zn 板と Cu 板を希硫酸中に離して挿入し、Zn 板が負、Cu 板が正に帯電するもので、約 1.1V の電圧(E)を得ることができた。しかしながら、通電開始後、

比較的短時間で⁽¹⁾発電能力が減少するという問題があり、あまり実用的ではなかった。一方、この問題を解決するため、1836年にダニエルにより図(b)に示す電池が考案された。この電池の特徴は、電解液を⁽²⁾素焼きの隔壁を用いて仕切り、それぞれの電解液を異なる種類のものとしたことである。これにより先の問題が解決され、初めて実用的な電池が登場した。現代の電池の基本的な構造もこの電池と同じである。



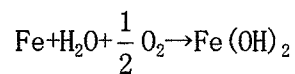
問1 図(a)に示す電池のアノード反応、カソード反応を答えよ。

問2 図(b)に示す電池のアノード反応、カソード反応を答えよ。

問3 下線部(1)において、なぜ発電能力が減少するか説明せよ。また、一般にそのような現象を何と言うか答えよ。

問4 下線部(2)の役割を説明せよ。

II 中性水溶液中における Fe の腐食は以下の式で表されるとする。

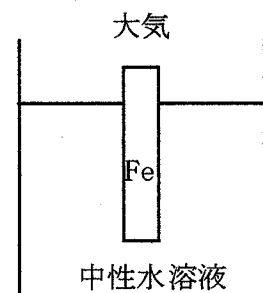


以下の問いに答えよ。

問1 金属の腐食反応は、局部電池における2つの半反応で表すことが可能である。上記の腐食反応において、それぞれの半反応を答えよ。

問2 右図の状態に Fe 棒を浸した場合、Fe の腐食状況を説明せよ。(その理由も記すこと)

問3 右図の状態に Fe の腐食を抑制する方法を答えよ。



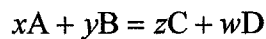
問題番号

3

I 次の文を読んで以下の間に答えよ。

化学反応はエネルギー的には高いエネルギー状態から低いエネルギー状態、すなわち安定な状態へ変化する現象である。したがって、着目する反応が起こるかどうかは、与えられた条件下で、反応によって、エネルギー的に安定な状態へ移行できるかどうかを評価すればよい。

一般的に、以下の反応を考える。



この反応の自由エネルギー変化を ΔG 、反応の標準自由エネルギーを ΔG^0 、また、 a_A, a_B, a_C, a_D をそれぞれの成分の活量とすると、

$$\Delta G = \boxed{\hspace{2cm}} \text{ ①}$$

と表すことができる。

この反応において、各成分の活量をすべて1と仮定すると、

$$\Delta G = \boxed{\hspace{2cm}} \text{ ③}$$

となる。 ΔG^0 は熱力学データ集から計算によって求められる。 ΔG の符号によって、この反応が右へ進むか、左へ進むかを判断できる。④

問1 $\boxed{\text{①}}$ 、 $\boxed{\text{③}}$ にあてはまる式を答えよ。

問2 下線部②のように仮定できる条件の一例を答えよ。

問3 下線部④について、反応が右へ進むとき、左へ進むときの ΔG の符号を答えよ。

問4 $\Delta G = 0$ のとき、反応はどのような状態にあると言えるか答えよ。

問5 酸化物と接している金属との間で、酸化還元反応が起こるかどうかを考える。いま、 SiO_2 と熔融アルミニウムAlが 1000°C で接しているとする。

(1)この反応の反応式を示せ。

(2) SiO_2 と Al_2O_3 の標準生成自由エネルギー ΔG^0 がそれぞれ以下のように与えられるとき、反応の自由エネルギー変化 ΔG を求め、反応が進むか進まないか判断せよ。ただし、各成分の活量は1とする。



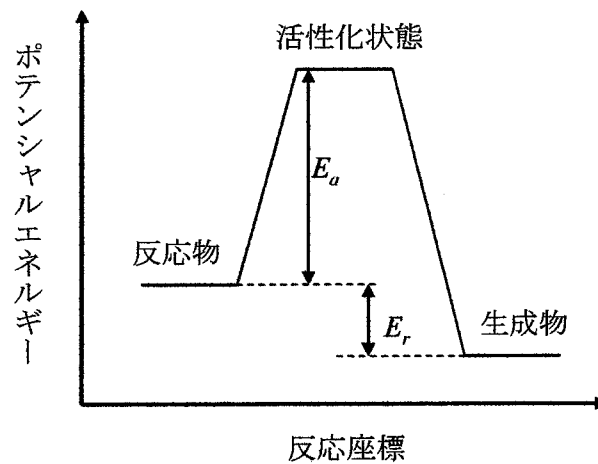
II ある反応の反応座標系におけるポテンシャルエネルギー変化を下図に示した。
次の各問に答えよ。

問1 図中の E_a 、 E_r を何と言うか答えよ。

問2 この反応は吸熱反応か発熱反応か答えよ。

問3 一般に、反応速度定数 k を温度の関数として式で表せ。また、この式の名前を答えよ。

問4 500K のとき $k=1\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ となる場合、600K のときの k の値を求めよ。ただし、 $E_a=24900\text{Jmol}^{-1}$ 、気体定数 $R=8.3\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $e=2.7$ とする。



問題番号

4

I 次の問1および問2の各設問に答えよ。ただし、計算結果は有効数字3桁で答えよ。

問1 図1に示すような、大きさが $2\text{ cm} \times 5\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ の直方体で、バンドギャップ E_g が 1.2 eV の真性半導体小片を考えよう。 24 V の電位差が2側面間に印加されており、そのため図示した方向に $1\mu\text{A}$ の電流が流れているとする。実験ははじめ暗中で行っていたが、(x)バンドギャップ E_g 以上のエネルギーを持つ光を照射すると観測される電流値が増加することを確認した。以下の問いに答えよ。

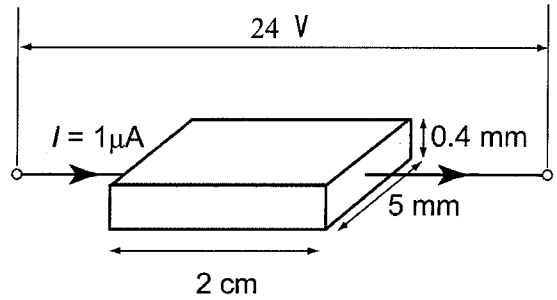


図1 試料小片のサイズ (暗中)

- (1) 暗実験における、(a)電流密度(A m^{-2})および固体中の(b)電界(V m^{-1})を求めよ。
- (2) 暗実験における、材料の導電率($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)を求めよ。
- (3) 伝導電子とホール移動度はそれぞれ $0.13\text{ (m}^2\text{ V}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$, $0.05\text{ (m}^2\text{ V}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$ である。電気素量を $q = 1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$ とし、暗実験における、単位体積あたりの(a)伝導電子数と(b)ホール数を単位(m^{-3})で求めよ。
- (4) 下線部 (X) のような結果を得るためには材料の吸収端波長よりも短波長の光を照射する必要がある。吸収端波長を nm 単位で求めよ。ただし、プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{ (J sec)}$, 光速 $c = 3 \times 10^8\text{ (m sec}^{-1}\text{)}$ である。

問2 電子授与体(アクセプタ)を問1の真性半導体に導入し固溶体が形成された場合、導電率が $10 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ に増加した。実験は暗中で行われているものとし、以下の問いに答えよ。

- (1) 固溶体のホール密度(m^{-3})を求めよ。ただし、真性キャリア密度は外因性キャリア密度に比べて遥かに小さいとし、移動度は問1(3)の値 $0.05 (\text{m}^2 \text{V}^{-1}\text{sec}^{-1})$ を用いよ。
- (2) アクセプタがすべて飽和していると仮定したとき、固溶体の電子密度(m^{-3})を求めよ。
- (3) 外因性半導体の導電率 σ を温度の逆数 $1/T$ の関数として片対数プロットした。グラフとしてもっとも適切なものを次の図2(ア)~(エ)から選び出せ。

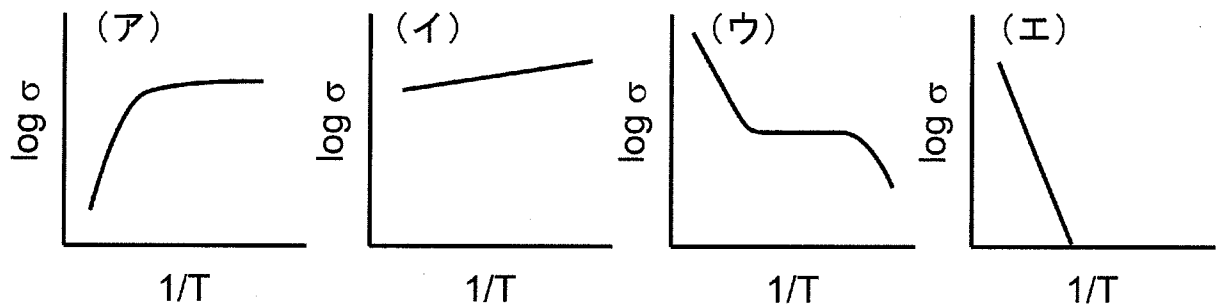


図2 導電率の温度依存性

II 導電率の温度依存性を、金属と真性半導体とで比べた場合のそれぞれの特徴を、キャリア密度、移動度の語句を用いて150字以内で説明せよ。

問題訂正

問題番号 4

I. 問 2

(誤) 電子授与体

(正) 電子受容体