

平成 23 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

次の文を読んで以下の問に答えよ。

誘電体材料は電気絶縁性を示し、外部電場との相互作用の結果、原子または分子レベルにおいて正電荷と負電荷の重心が分離した双極子構造となるため、コンデンサー（蓄電器）として利用できる。次の各設問に答えよ。

問1 真空に対して比誘電率 ϵ_r が 10 以上となる物質を下記から 2 つ挙げよ。

空気, 水, 雲母, 鉄, 酸化チタン, ソーダガラス, ナイロン 6,6

問2 厚さ d かつ誘電率 ϵ をもつ, ある誘電体物質の両極にそれぞれ面積 A の金属電極を形成した平行平板コンデンサーを考える。その静電容量 C を求めよ。

問3 比誘電率 500 の物質を用いて, 電極面積が 600 cm^2 , そして静電容量 $5 \mu\text{F}$ となるようにコンデンサーを作製する場合, コンデンサーの厚みはいくらになるか。ただし, 電極の厚さは無視でき, 真空の誘電率 ϵ_0 は $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ とする。

問4 一般に, その表面電荷密度 D は外部から加えた電界 E と物質のもつ誘電分極 P によって決定される。真空の誘電率を ϵ_0 とするとき, 表面電荷密度 D を定式化せよ。

問5 外部電界 E と誘電分極 P が同じ方向となる平行平板コンデンサーの場合は, 上記の表面電荷密度 D はどのように簡略表記できるか記せ。

問6 外部電界として問3で記載したコンデンサーの両極に 10 V を加えた場合, 誘電体物質にかかる内部電界 E^{int} を求めよ。ただし, 内部電界はローレンツ電界の重ね合わせ $E^{\text{int}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0}$ で表されるものとする。

問7 問6の場合に物質中に誘起される双極子モーメントの総和を求めよ。

次の文を読み、問1から問3の各設問に答えよ。

物質が液体から固体へ (ア) 相変態するとき凝固という過程を経る。金属の融点 (T_m) は固相と液相が平面状の界面で接触し、平衡状態として共存している場合の温度である。液相が固相に接していない場合、まず液相中に小さな結晶核が形成され、これが成長する。1成分系の均一な熔融金属を高温から冷却していくと、原子は T_m 付近で固体特有の原子配列に近い集団を形成する。この原子集団を半径 r の球形とみなし、結晶構造は固相のそれと同一であると考え。単位体積の熔融金属が結晶化したときの自由エネルギー変化を ΔG_v (< 0)、単位面積当たりの固相/液相界面エネルギーを σ (> 0) とすると、(イ) 温度 $T < T_m$ において半径 r の原子集団を形成したことによる系の自由エネルギー変化 $\Delta G(r)$ は【④】である。このとき、 r が臨界半径 r_c よりも小さな原子集団は、たまたま形成されても自然に消滅してしまうが、偶然に $r > r_c$ の原子集団が生成すると、これらは安定で成長を続けることができる。一般に、 σ の温度依存性は無視できるが、 ΔG_v は $\Delta G_v = -L(\Delta T/T_m)$ と近似される。ここで、 $\Delta T = T_m - T$ は過冷度、 L (> 0) は融解の潜熱である。つまり、(ウ) 臨界半径 r_c とこのときの自由エネルギー変化量 $\Delta G(r_c)$ は過冷度 ΔT に依存する。

問1 下線 (ア) について次の問に答えよ。

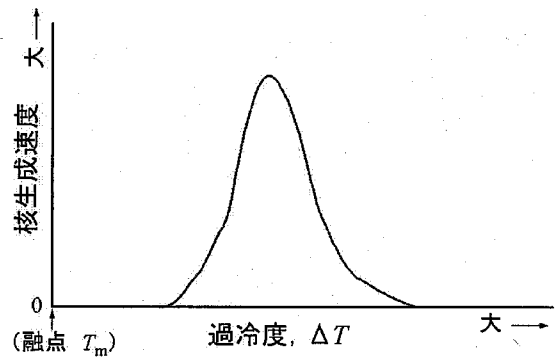
- (1) 結晶構造が可逆的に変化する固相から固相への相変態を何というか答えよ。
- (2) 純鉄は $T = 1185 \text{ K}$ で αFe から γFe に、また $T = 1667 \text{ K}$ で γFe から δFe に変化する。
 αFe 、 γFe ならびに δFe の結晶構造をそれぞれ記述せよ。
- (3) $T = 1185 \text{ K}$ における αFe から γFe への相変態は体積変化を伴う。この体積変化は膨張または収縮のどちらか答えよ。
- (4) 原子は剛体球で充填しており原子半径は変化しないと仮定して、(3)における体積変化率を有効数字2桁で求めよ。ただし、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ とする。

問2 下線 (イ) について次の問に答えよ。

- (1) 【④】にあてはまる適切な式を答えよ。
- (2) 横軸を r とする $\Delta G(r)$ のグラフを描き、図中に r_c の位置を示せ。

問3 下線 (ウ) に関して次の間に答えよ。

- (1) r_c および $\Delta G(r_c)$ を ΔT の関数として式で表せ。
- (2) 銀 ($T_m = 1234 \text{ K}$) の固相/液相界面エネルギーは 0.13 J/m^2 、融解の潜熱は $1.1 \times 10^5 \text{ J/kg}$ である。 $T = 1134 \text{ K}$ における臨界核の半径 r_c を有効数字 2 桁で求め、単位とともに解答せよ。ただし、銀の密度は固相と液相で同じく $1.05 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ とする。
- (3) 右図は単位時間に発生する結晶核の数 (核生成速度) と過冷度 ΔT の関係をグラフに示したものである。このように、核生成速度がある過冷度 ΔT で最大となる理由を 100 字程度で説明せよ。



イオン結晶性物質の格子エンタルピーに関する以下の5つの設問について答えよ。

問1 図1は、NaClのボルン・ハーバーサイクルを示したものである。例を参考に、図中に示されたa～dに対応する語句を化学種と下記の語群の言葉を組み合わせて答えよ。

例 e: Cl₂の解離エンタルピー
 例 f: NaClの格子エンタルピー

語群: エンタルピー, エントロピー, イオン化エネルギー, 電子親和力, 電気陰性度, 昇華, 溶解, 蒸発, 融解, 解離, 真空, 格子, 生成

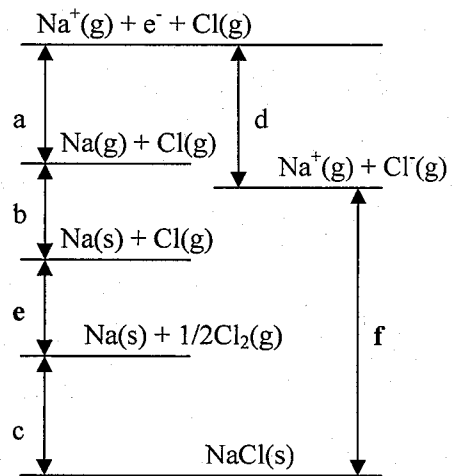


図1 NaClのボルン・ハーバーサイクル

問2 格子エンタルピーは実験値からボルン・ハーバーサイクルによって求める方法以外にも、計算によって直接見積もることができる。たとえば、イオン性結晶の格子エンタルピーは、静電相互作用による静電エネルギー項と、電子雲重なりによる近接反発力項の和として近似できる。

真空中に2つのイオンが図2のように位置している場合、その静電エネルギーを図中の文字式を用いて示せ。なお、真空中の誘電率をε₀とし、電子の素電荷をeで表すこと。また、解答はSI単位系で記述のこと。

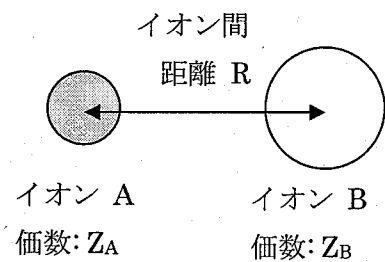


図2 2つのイオンの静電相互作用

問3 O, F, Na, Mgの第一イオン化エネルギーを小さい順に並び替えよ。

問4 O²⁻, F⁻, Na⁺, Mg²⁺のイオン半径を小さい順に並び替えよ。

問5 MgO (密度 3.58 g/cm^3 , 式量 40.3, 格子定数 4.22 \AA)と NaF (密度 2.78 g/cm^3 , 式量 41.99, 格子定数 4.61 \AA)は, 同じ岩塩型構造を有し, 構成するイオンの最外殻電子配列も全く同じである。しかし, 融点は $2852 \text{ }^\circ\text{C}$ (MgO)と $993 \text{ }^\circ\text{C}$ (NaF)になり大きく異なる。その理由を答えよ。(ただし, 格子定数の差による効果は無視してよい)

問1 状態図を理解するための有用な手段の一つとして相律がある。以下の問いに答えよ。

- (1) 相の状態を表す変数として「自由度」がある。自由度とは何か説明せよ。
- (2) 独立成分の数を C 、相の数を P として、自由度 F を求める一般的な式は $F = C + 2 - P$ で示されることを証明せよ。ただし、証明に必要な変数等は適当に定義して用いること。
- (3) 大気圧下における凝縮系を仮定した場合、自由度はどのように表されるかその理由と共に示せ。

問2 下図のような状態図をもつ A-B 二成分系(凝縮系)に対し、以下の設問に答えよ。なお、図中の α 、 β はそれぞれ成分 A、B の固溶体である。

- (1) 線(a)~(e)および点(f),(g)の名称を答えよ。また領域(イ)~(ホ)に存在する全ての相を答えよ。
- (2) 図の組成: x の液体について温度 T_1 から T_2 までゆっくり冷却した場合(矢印参照)を考える。組成: x の冷却中の相および温度変化(冷却線)をその理由と共に示せ。なお冷却中は常に平衡が成立しているものとする。また、解答には適宜図を用いて良い。

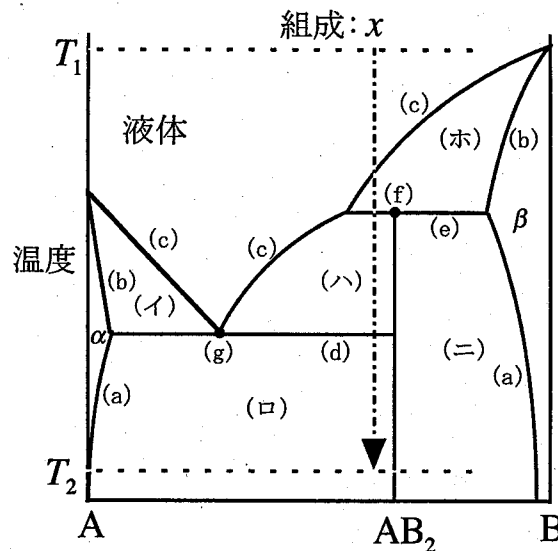


図 A-B二元系状態図