

令和5年度長崎大学大学院工学研究科

博士前期課程 総合工学専攻一般入試

化学・物質工学コース 専門科目 B

無機材料学

この分野の問題を選択する場合は左の枠内に○を付け、選択しない場合は×を付けること。

受験番号 _____

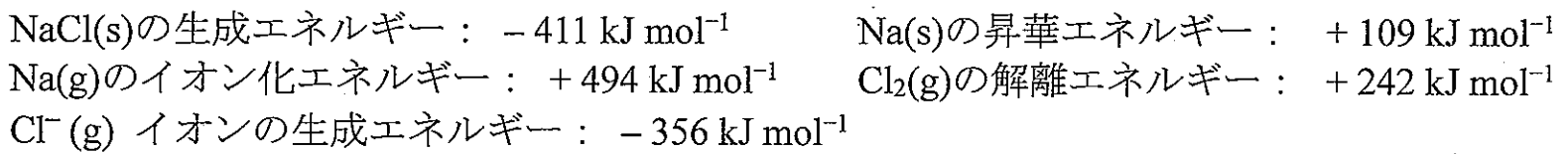
※用紙の2枚目以降には決して受験番号を記入しないこと。

この線の下には受験者は何も記入しないこと。

整理番号 _____

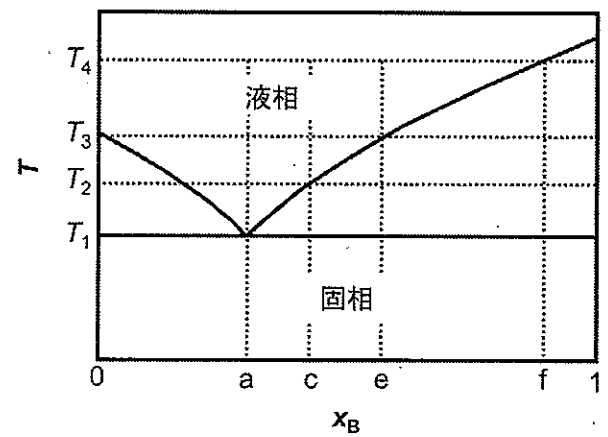
問1. 以下の問に答えよ。

- (1) 同一半径 r の球（剛体球）で、立方最密充填構造の単位格子を形成した場合、単位格子中の八面体間隙（正八面体型配置）の位置をすべて図示せよ。また、この八面体間隙にちょうど入る球の半径 r_b を、 r を用いて表せ。なお、 r の係数は有効数字3桁で答えよ。
- (2) 塩化ナトリウム NaCl 結晶の単位格子を Na^+ イオンと Cl^- イオンを区別して図示せよ。また、 Na^+ イオンと Cl^- イオンのそれぞれのイオンの配位数を答えよ。さらに、単位格子中に含まれる正味の Na^+ イオンと Cl^- イオンの個数を答えよ。
- (3) 格子エネルギー（格子エンタルピー）の定義を説明せよ。
- (4) 次のデータを用いて塩化ナトリウム NaCl(s) の格子エネルギー（格子エンタルピー）を求めよ。ただし、NaCl の Born-Haber サイクルも図示すること。



問1の解答欄（解答欄が不足する場合は、その旨、おもて面に明記して、同一用紙の裏面に解答すること。）

問2. 図は物質 A および B からなる単純共晶系の相図である。ここで、縦軸は温度(T)、横軸は B のモル分率(x_B)である。次の(1)~(4)に答えよ。



(1) 2成分系では圧力、温度および組成の自由度をもっている。しかし、固体が関わる系では状態が変化しても各成分の蒸気圧は大気圧と比べて極めて小さいため一定とみなし、変数として考えない。この条件における相律を表す式を答えよ。なお、用いた記号は全て説明すること。

(2) (1)の相律の式に関して、下の表の温度 T と B のモル分率 x_B の組で示された状態における系の自由度 F を空欄に記せ。

温度 T	B のモル分率 x_B	自由度 F
T_1	a	
T_3	a	
T_2	0 (ゼロ)	

(3) 図中の組成 a, c, e および f における x_B をそれぞれ 0.30, 0.42, 0.57 および 0.90 とする。次の文章の空欄 (ア), (イ) に適切な語句を, (ウ), (エ) に適切な数値を答えよ。

温度 T_4 で組成 $x_B = e$ の液体を冷却すると、温度 T_3 で (ア) 線とぶつかる。(ア) 線と温度 T_1 の水平線に囲まれた領域における系の状態を (イ) 溶解という。さらに冷却して温度が T_2 のとき、全体の物質量に対する液相の物質量の比は (ウ) となり、また、固相に含まれる B のモル分率は (エ) となる。

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
【解答欄】				

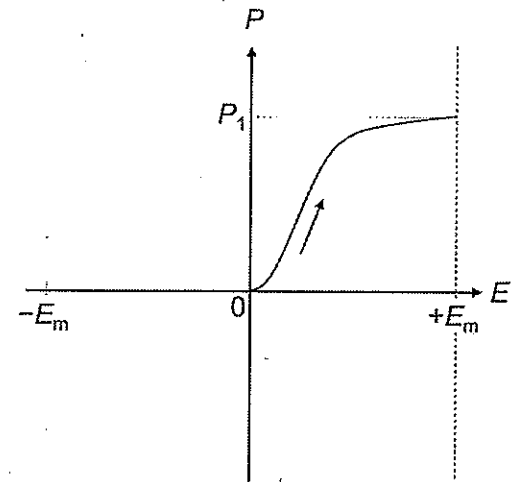
(4) この系は温度 T_1 未満では系全体が固体となる。 T_1 未満で A と B の両方が存在する全ての組成領域 ($0 < x_B < 1$) における固相の状態の説明として正しいものを (あ) ~ (え) から 1 つ選び、記号をマルで囲め。

- (あ) 全ての組成で A と B は固溶体を形成
- (い) 全ての組成で A(s) と B(s) だけが存在
- (う) A が多い組成では AB(s) と A(s) が、B が多い組成では AB(s) と B(s) が存在
- (え) A と B の性質と組成に応じて、 A_2B , AB, AB_2 などさまざまな AB 間化合物が混在

問3. 次の問に答えよ。

(1) チタン酸バリウム (BaTiO_3) の誘電性について次の問に答えよ。

a) 作製したばかりで電場を加えていない BaTiO_3 セラミックスに室温で電場 E を 0 から $+E_m$ まで印加すると分極 P が 0 から P_1 まで変化し、実線で示す電場(E)-分極(P)曲線 (初期電界一分極曲線) が得られた。その後、電場 E を $+E_m$ から順番に 0 (ゼロ) $\rightarrow -E_m \rightarrow 0$ (ゼロ) $\rightarrow +E_m$ と変化させたときの $E-P$ 曲線をグラフに記入せよ。なお、変化の方向がわかるようにグラフには初期電界一分極曲線にならって矢印を記入すること。また、グラフに初期分極をゼロに戻す抗電界($-E_c$)を示す点を示せ。



b) a)のように室温で $P = P_1$ まで初期分極した BaTiO_3 セラミックスが強誘電性を示す理由について、結晶構造を示して説明せよ。

(2) 炭酸カルシウムは高温で不均一蒸発に分類される熱分解反応を起こして固体 A と気体 B を生成する。これら 3 種類の物質の標準生成 Gibbs エネルギーの絶対温度 T (K) の依存性は広い温度範囲において次式で表されると仮定する。ここで、 α と β は物質固有の定数で表に与えられている。

$$\Delta G_f^\circ(T) = \alpha T + \beta \text{ (kJ/mol)}$$

	炭酸カルシウム(s)	固体 A (s)	気体 B (g)
α	0.25	0.11	0
β	-1200	-640	-396

a) 固体の不均一蒸発とはどのような現象か、炭酸カルシウムの熱分解反応式を書いて説明せよ。

b) 炭酸カルシウムの熱分解により発生する気体 B の平衡解離圧が 1 atm となるときの温度 T (K) を求めよ。なお、計算の過程も記すこと。