

問題 1 微分積分・線形代数 設問すべてについて解答すること。

I 数ベクトル空間 \mathbb{R}^n の 2 つの部分空間 V, W のそれぞれの基底を

$$\mathcal{V} = \{v_1, v_2, v_3, v_4\}, \quad \mathcal{W} = \{w_1, w_2\}$$

と取る。線形写像 $F: V \rightarrow W$ は、これらの基底に関して

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -1 & 0 \\ 3 & 5 & 2 & -1 \end{pmatrix}$$

と行列表示される。このとき、次の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

(1) ベクトル $u = v_1 - 2v_3 + v_4 \in V$ の像 $F(u)$ を w_1, w_2 を用いて表せ。

(2) ベクトル $v'_1, v'_2, v'_3, v'_4 \in V$ を

$$v'_1 = 2v_1 + 5v_2 + 4v_3 + 3v_4, \quad v'_2 = 6v_1 + 3v_2 - 2v_4$$

$$v'_3 = v_1 + 2v_2 - v_3 + 5v_4, \quad v'_4 = 3v_1 + 4v_2 + 2v_3 + v_4$$

と定めると $\mathcal{V}' = \{v'_1, v'_2, v'_3, v'_4\}$ は V の基底になることを示せ。

(3) W の基底 $\mathcal{W}' = \{w'_1, w'_2\}$ を

$$w'_1 = 2w_1 + 5w_2, \quad w'_2 = -3w_1 - 8w_2$$

として与える。この \mathcal{W}' と (2) で与えた V の基底 \mathcal{V}' に関する線形写像 F の行列表示 B を求めよ。

II 次の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

(1) 関数 $f(x) = \log(1 + ax)$ の n 次導関数を調べて、 f のマクロリン展開を求めよ。ただし a は $a \neq 0$ を満たす実数とする。

(2) $\log(1 + ax^2)$ のマクロリン展開の収束半径を調べよ。

(3) $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{2 \log(1 - x^2 - 2x^4) + 2x^2 + 5x^4}{7(x \sin x + 4 \cos x - 4 + x^2)}$ を求めよ。

問題2 電磁気学 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。ただし、真空の誘電率を ϵ_0 とする。

- (1) 半径 a の導体球が真空中にある。この導体球に電荷 Q を与えたとき、導体球の中心から距離 r の位置 ($r > a$) における電界の大きさと、導体球表面の単位面積あたりに働く力の大きさを求めよ。
- (2) (1) の導体球のまわりを、図 1(a) のように厚さ d 、誘電率 ϵ の一様な誘電体で包み、導体球に電荷 Q を与えた。この時の導体球の電位と、電荷を与えた導体球の持つエネルギーを求めよ。ただし、電位の基準は無限遠方 ($r = \infty$) に選ぶ。
- (3) (2) の誘電体で包んだ導体球を、図 1(b) のように、さらに外側から半径 b の薄い導体球殻で包んだ。ただし、 $b > a + d$ であり、導体球と導体球殻は中心を共有する。このときの静電容量を求めよ。
- (4) (3) の一様な誘電体を取り除き、図 1(c) のように、導体球と導体球殻の間の電界が一定になるような不均一な誘電体で満たした。このとき、誘電体の誘電率の分布はどのようなようになっていけばよいか答えよ。

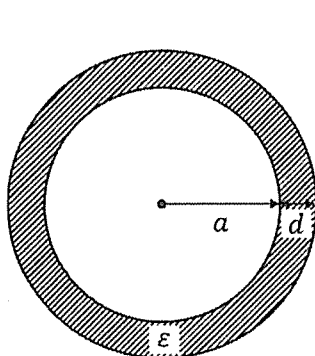


図 1(a)

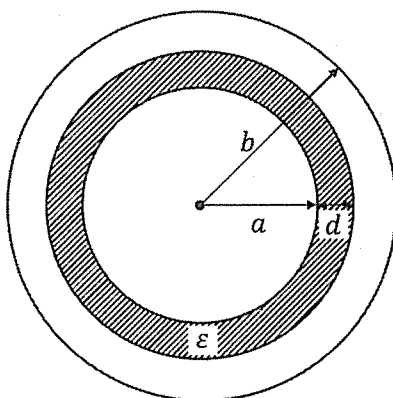


図 1(b)

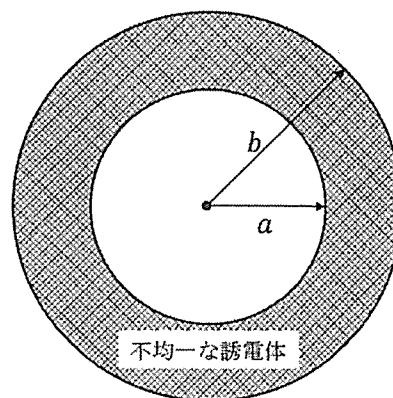


図 1(c)

Ⅱ 図2に示す比透磁率 μ_s （一定）の環状磁性体に N 回コイルを巻いた環状ソレノイドがある。環状磁性体の形状は同図に示すとおりで、その断面形状は長方形である。コイルには直流電流 I が流れており、電流によって生じる磁束は環状磁性体の内部のみを通過し、外部を通過する磁束は無視できるものとする。真空の透磁率を μ_0 として、以下の（１）～（５）の設問に答えよ。

- （１） 環状磁性体内部で、環状磁性体の中心 O から距離 r の点 A の磁束密度 B を求めよ。
- （２） 用いた磁性体は強磁性体であり、コイル電流の磁界によって磁気誘導を生じ、磁性体は磁化される。環状磁性体の中心 O から距離 r の点 A の磁化の強さ M を求め、単位を付して答えよ。
- （３） コイル電流に鎖交する全磁束鎖交数を求めよ。
- （４） コイルのインダクタンスを求めよ。
- （５） 磁性体の磁気抵抗を求めよ。

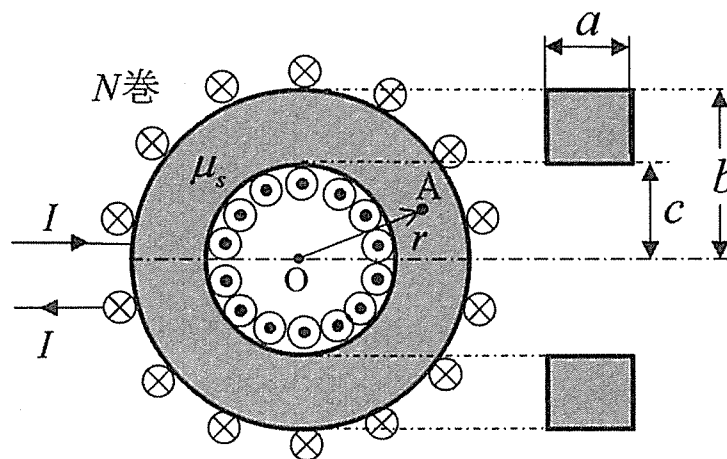


図2 環状ソレノイド

問題3 数理科学 設問すべてについて解答すること。

I z を複素数とする。

- (1) $\cos z$ を e^{iz} と e^{-iz} で表せ。
- (2) $z = x + yi$ (ただし x, y は実数) とし, $\cos z$ の実部と虚部を x, y で表せ。
- (3) $e^{iz}z^{-4}$ について, $z = 0$ を中心としたローラン展開を z^2 の項まで求めよ。
- (4) $e^{iz}z^{-4}$ の $z = 0$ における留数を求めよ。

II K は定数とする。独立変数 x , 未知関数 y についての微分方程式

$$(x^2 + 1) \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + Ky = 0$$

を考える。

- (1) この微分方程式が2次関数 y を解に持つとき, K の値を求めよ。また2次関数解 y を一つ求めよ。
- (2) この微分方程式が n 次関数 y を解に持つとき, K の値を求めよ。(n は自然数)
- (3) (2) の n 次関数解 y は偶関数または奇関数であることを示せ。

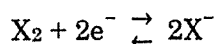
問題4 A[無機化学], B[無機材料]

AまたはBの設問のどちらかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択したAまたはBの記号を記入すること。

A[無機化学] 設問すべてについて解答すること。

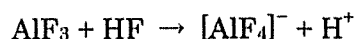
I 17族元素F, Cl, Br, Iに関わる以下の設問に答えよ。

17族元素をXとして下記の反応の標準酸化還元電位を X^-/X_2 のように書くと次の表のようになる。



	F^-/F_2	Cl^-/Cl_2	Br^-/Br_2	I^-/I_2
標準酸化還元電位 (V)	+2.87	+1.36	+1.06	+0.53

(1) 下記の反応について、ルイス酸、ブレンステッド酸はそれぞれ何かを理由を付して答えよ。

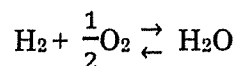


(2) F, Cl, Br, Iのハロゲン化水素のブレンステッド酸としての強さの順を示せ。

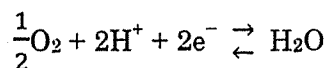
(3) (2)のような順になる理由のひとつはハロゲン化水素の結合力にある。このことと関連して「陰イオンの負電荷の空間的な広がり」が酸としての強弱に関係するということが言われる。(2)で示した順でもっとも強い酸ともっとも弱い酸についてこの陰イオンの負電荷の空間的な広がりの違いを説明せよ。

(4) F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 の酸化力の違いを考える。これらのうち(イ)と(ロ)の2つは熱力学的に水を酸化して酸素を生成することが期待できるが、通常の条件下で酸素生成できるのは(イ)の1つだけである。

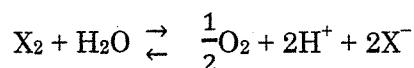
(i) 下記の反応の標準状態でのギブズ自由エネルギー変化 ΔG は -237.2 kJ/mol である。



次の反応の標準酸化還元電位を求めよ。ただし、ファラデー定数は 96500 C/mol とする。導出過程も記すこと。単位はボルト(V)で小数点以下第3位を四捨五入して第2位まで示すこと。



(ii) かつこの中に入る化学式(イとロ)を書け。また、そのように考えた理由を下記の化学反応のギブズ自由エネルギー変化を導出したうえで記せ。



II 遷移金属錯体に関する以下の(1)～(4)の問いに答えよ

- (1) 擬ハロゲンである SCN^- が以下の遷移金属イオン (Au^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Pt^{2+}) に配位子として結合する場合、S 原子と N 原子のどちらで配位するかを予測せよ。またどちらの原子で配位するかを予測した理由を説明せよ。
- (2) Ni イオンを中心に持つ錯体である $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性であるが、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。両者の構造と磁性に関して d 軌道の配位子場(結晶場)分裂の様子を図示して説明せよ。更に $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ の有効磁気モーメント (μ_{eff}) をスピノンリーの式を使って推定せよ。ただし有効磁気モーメントの単位はボーア磁子 (B.M.) とし、有効数字は2桁とする。なお $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.23$ とする。
- (3) Co イオンを中心に持つ八面体型錯体である $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は青色であるが、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は橙色である。この理由について d 軌道の配位子場(結晶場)分裂の様子を図示して説明せよ。
- (4) Mn イオンに2座のキレート配位子であるアセチルアセトナート (acac) が3つ配位した高スピン錯体である $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ は歪んだ八面体構造をとることが知られている。錯体の構造が歪む理由を説明せよ。

B[無機材料] 設問すべてについて解答すること。

以下の文章を読み、(1)～(3)の間に答えよ。

医療用デバイスとして利用されるセラミックマテリアルはバイオセラミックスとよばれ、特に骨や歯などの硬組織用代替材料として広く利用されている。硬組織用代替材料はその性質から、①「生体活性」と「生体不活性」を示す材料に大別できる。また、体内に埋植したとき、材料によって②「骨伝導性」や「骨誘導性」を示すと報告されている。

長い管状の骨（長管骨）の構造を大まかに説明すると、外壁が(a)、内腔がスポンジ状の(b)によって構成されている。(a)の形態的な特徴は、骨細胞が血管の通るハバース管を取り巻いて、同心円状に並ぶ骨の単位をもつことである。骨はリモデリングとよばれる“つくり替え”を行う。リモデリングの過程は、(c)による骨の吸収に始まり、停止と逆転の後に(d)の前駆細胞の遊走や増殖、またその後の分化と骨形成に至り、最終的な休止期へと移行する。骨の吸収は単純な化学反応であり、(c)が放出する(e)により骨成分が溶解する。

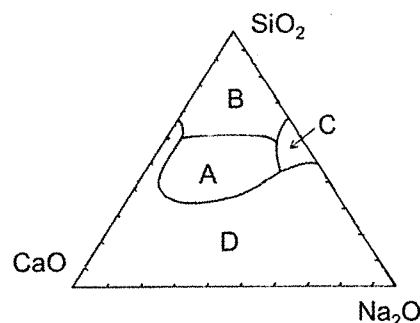
(1) 文章中の(a)～(e)に入る語句を答えよ。

(2) 最も有名な硬組織用代替材料としてハイドロキシアパタイトと45S5型生体活性ガラス(Bioglass®)が挙げられる。以下の間に答えよ。

(a) アパタイトセメント（骨ペースト）の一部は、1986年にBrownとChowによって考案された「リン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの混合物がハイドロキシアパタイトを生成する反応」を利用している。この化学反応式を答えよ。

(b) 右図は、45S5型生体活性ガラスの組成をベースに、“ガラス組成”と“得られるガラスの性質”の関係を示している。A～Dの各領域の性質について、最も適するものを下の1～5から選び番号で答えよ。なお、全ての組成は6 wt%の P_2O_5 を含む。

1. 生体不活性
2. 生体活性
3. 生体に対する毒性
4. ガラス化しない
5. 溶解性



(c) 生体内において45S5型生体活性ガラスは、化学反応によって生成するA層とB層を介して骨組織と結合すると、開発者のHenchは報告している（右図参照）。この二層は何か。また、その形成過程について5段階で説明せよ。

45S5型生体活性ガラス
A 層
B 層
骨組織

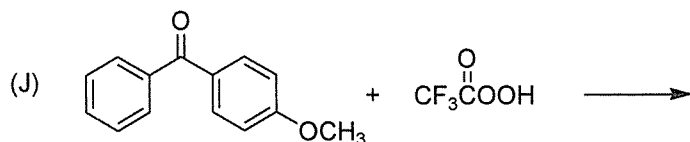
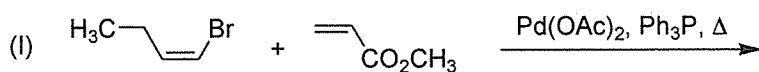
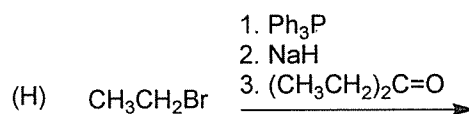
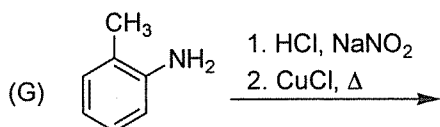
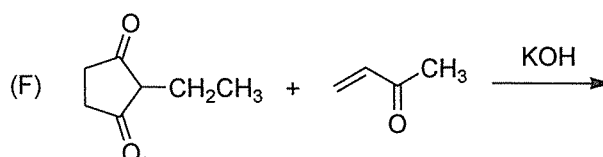
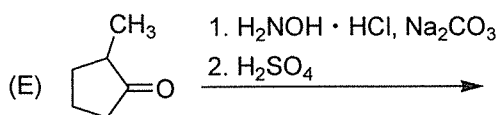
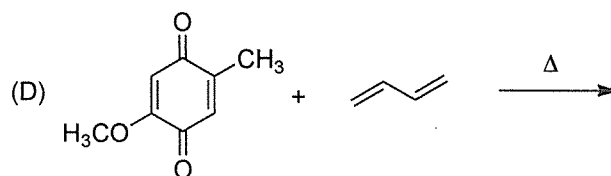
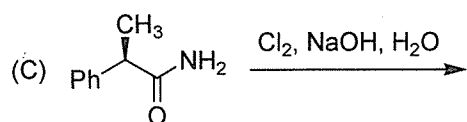
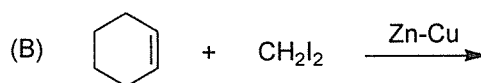
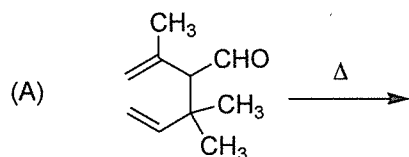
(3) 下線①および②は、それぞれ関係の深い語句同士を示している。各語句の意味について、両者の違いを明確にしつつ簡潔に説明せよ。

問題5 A[有機化学], B[高分子合成]

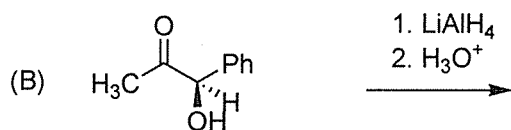
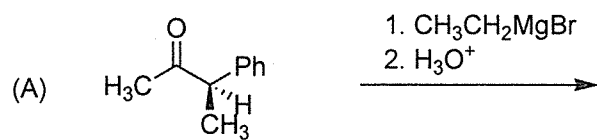
AまたはBの設問のどちらかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択したAまたはBの記号を記入すること。

A[有機化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(A)～(J)の反応は人名反応である。それぞれの人名反応名と反応生成物の構造を書け。立体化学を明示する必要がある場合は、立体化学が分るように書くこと。



II 次のそれぞれの反応で優先的に生成すると考えられる化合物の構造を立体化学が分るように書き、なぜその化合物が優先的に生成するのか理由を説明せよ。



B[高分子合成] 設問すべてについて解答すること。

I スチレンのラジカル重合を次の(ア)～(オ)の条件で行った。(ア)～(エ)の重合はアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として用いた。次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

- (ア) トルエン溶媒中での重合
 - (イ) 四塩化炭素溶媒中での重合
 - (ウ) トルエン溶媒中で2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル(TEMPO)を少量添加した重合
 - (エ) ジビニルベンゼンを少量添加した懸濁重合
 - (オ) 水を溶媒に用いた乳化重合
- (1) (イ)により主成分として得られる高分子の末端構造を含めた化学構造を示せ。また、(ア)と(イ)により得られる高分子の分子量を比較しその理由を説明せよ。
- (2) (ウ)により得られる高分子の分子量分布は(ア)に比べてどのようになるか。その理由を説明せよ。また、(ア)と(ウ)の重合において、転化率に対する生成高分子の分子量の関係について比較し述べよ。
- (3) (エ)により得られる高分子の化学構造の特徴を述べよ。また、この高分子を発煙硫酸で処理した後に得られる樹脂の用途を答えよ。
- (4) イソブチルビニルエーテルと無水マレイン酸のラジカル単独重合性はスチレンよりも低い。この理由をそれぞれのモノマーに対して説明せよ。
- (5) (オ)の重合は一般に過硫酸カリウム($K_2S_2O_8$)などを開始剤に用いる。過硫酸カリウムの構造式を示し、乳化重合の特徴について100字程度で説明せよ。

II 次の文章を読み(1)～(3)の問いについて答えよ。

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル($C_{12}H_{12}N_2O$)と無水ピロメリット酸($C_{10}H_2O_6$)を *N,N*-ジメチルアセトアミド溶媒中、室温で重合させ **ア** を得た。これを300℃で加熱することで、**イ** へと変換した。

- (1) **ア** と **イ** の一般的名称(例: ポリエステル)と化学構造式を示せ。
- (2) **イ** の化学構造に起因する性質を説明せよ。
- (3) **イ** は、**ア** を経由する二段階により合成されるが、その利点を説明せよ。

III Merrifieldの固相合成法について100字程度で説明せよ。

問題6 A[高分子材料], B[生体関連高分子], C[生化学]

A, BまたはCの設問のいずれかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択したA, BまたはCの記号を記入すること。

A[高分子材料] 設問すべてについて解答すること。

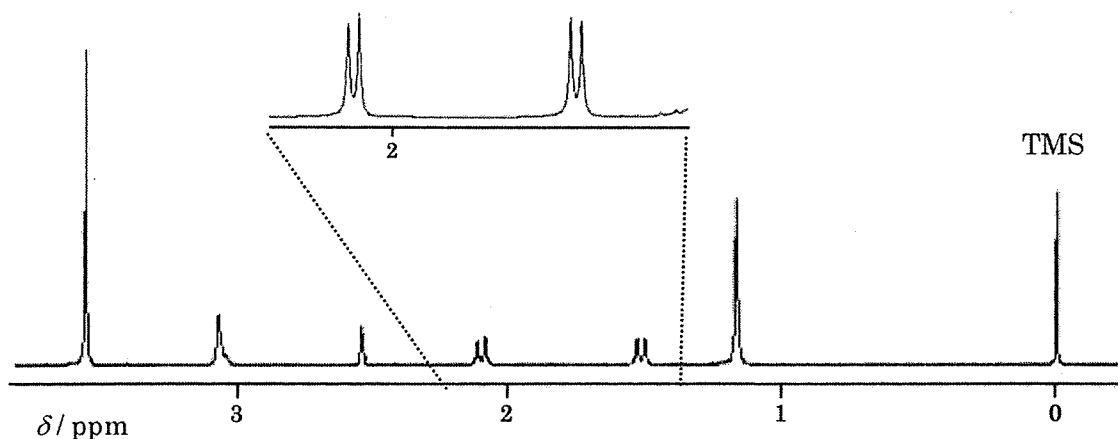
I 結晶性高分子は分子鎖が三次元空間で規則正しく配列している結晶相と、無秩序な空間配置をとる非晶相からなり、この高次構造に関する基本的なモデルとして「二相モデル」がある。これら二相の分率によって、例えば、同じポリエチレンでも高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンでは物性が著しく異なる。ただし、実際の構造は単純な二相モデルが適用できるとは限らない。

次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) 高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの一次構造の相違が結晶化度に及ぼす影響について説明せよ。
- (2) 以下の4つの汎用エンブラについて、結晶性と非晶性に分類せよ。
ポリアセタール, ポリカーボネート, ポリブチレンテレフタレート, ナイロン-6
- (3) 二相モデルに基づき、結晶性高分子の密度 ρ , 結晶領域の密度 ρ_c , 非晶領域の密度 ρ_a を用い、重量結晶化度 X_c と体積結晶化度 V_c を求める式を導出せよ。なお、導出過程を示すこと。
- (4) 結晶性高分子フィルムの透明性について、同じ結晶化度であっても透明であったり、不透明であったりする。それはなぜか簡潔に説明せよ。

II ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は立体規則性が制御可能な高分子である。次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) PMMA における三連子 (トリアド) の考えられる立体規則性構造を図示し、その名称を答えよ。
- (2) PMMA における立体構造として、四連子 (テトラド) と五連子 (ペンタド) には立体構造がそれぞれ何種類存在するか答えよ。
- (3) ある立体規則性を有する PMMA の ^1H NMR スペクトル ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$ 中, 60°C で測定) を次図に示す。どんな立体規則性 (タクチシティー) を持った高分子か答えよ。さらに、そのように判断した理由も説明せよ。なお、DMSO 及び H_2O に由来するピークがそれぞれ 2.55ppm, 3.08ppm にある。



出典: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)

Ⅲ 下表に示す4つの分子量からなる仮想的な高分子を考える。このときの数平均分子量 \bar{M}_n および重量平均分子量 \bar{M}_w を有効数字3桁で求めよ。なお、計算過程を示すこと。

分子量	1.00×10^5	2.00×10^5	4.00×10^5	1.00×10^6
重量分率	0.1	0.5	0.3	0.1

Ⅳ 非線形粘弾性領域で高分子に観察される現象として、定常せん断流動下での (1) シアシニング、定常伸張流動下での (2) ひずみ硬化があるが、いずれも高分子材料の成形加工性に大きな影響を与える。下線部 (1) 及び (2) の語句について、具体的な例を示しつつ、それぞれ150字程度で説明せよ。

B[生体関連高分子] 設問すべてについて解答すること。

I 下記の文章をよく読み、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

生体高分子である酵素は(ア)から成り、それは α -アミノ酸 が(イ)結合で数百も連なった構造をしている。それらは(ウ)の中に埋め込まれた設計図に従って、生合成されたものである。その設計されたシーケンスにより①巨大分子の(エ)構造が決定され、その構造により発現される機能により、生体内の諸反応を(オ)する。

ところで(イ)結合は、別名(カ)結合とも呼ばれるが、この結合で同じ種類のモノマーが重合したものをポリ(カ)と称し、合成繊維に用いられる(キ)がその代表格としてよく知られている。この(キ)も(カ)結合の有する特性により、強度が発現され、②ストックキングや下着の素材として重用されている。

(1) 文中の(ア)～(キ)に適した語句をそれぞれ記せ。

(2) 酵素の活性が至適温度以上で落ちる理由について下線部①の構造を形成する相互作用を用い、50字以内で説明せよ。

(3) 下線部②にある下着類に重用される素材としての強度以外の性質は何か？また何故その性質が発現するのかを50字以内で説明せよ。

(4) 二種類のモノマーから重合される(キ)とプラスチック消しゴムの素材である樹脂を合成する重合方法名を記し、この二つの重合方法における基本的な素反応の違いをそれぞれ簡潔に説明せよ。

II 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 天然ゴムは(ア)結合を有する(イ)というモノマーユニットが連なった高分子からできている。この高分子がゴム弾性を示すのは分子間相互作用が(ウ)く、(エ)温度が室温に比べ(オ)いたためである。(ア)から(オ)に適した語句をそれぞれ記せ。

(2) 古くなった輪ゴムは固くなり、伸びにくく、脆くなる。その理由を100字以内で記せ。

(3) 一般的にゴムは化学架橋することでゴム弾性を示すが、化学架橋を行わずにゴム弾性を示す高分子がある。その総称は架橋の可逆性から(カ)と呼ばれる。具体的な高分子名は(キ)となり、その一次構造の特徴は二つのモノマーからなる(ク)であり、その結果、バルク構造では(ケ)構造をとり、三次元網目状に(コ)架橋している。(カ)から(コ)に適した語句をそれぞれ記せ。

(4) 下式を変形してゴム弾性がエントロピー弾性であることを150字以内で説明せよ。

$$dU = TdS - PdV + fdx$$

ここでは、 dU :内部エネルギー変化、 T :絶対温度、 dS :エントロピー変化、 P :圧力、 dV :体積変化、 f :張力、 dx :長さ変化とする。

C[生化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

(1) 文章の(ア)から(ケ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

電子伝達系と呼ばれる(ア)は、ミトコンドリア(イ)に埋め込まれた電子伝達複合体Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳのほか①コエンザイム Q、(ウ)、および②複合体Ⅴからなり、連続的な(エ)反応によって電子の移動が生じて(オ)が行われる経路のことである。③複合体Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳは(カ)ポンプでもあり、④(キ)から(ク)に(カ)を汲み出し、それによって生じた(カ)の濃度勾配を利用して複合体Ⅴは(ケ)を合成する。

(2) 下線部①の別名は何と言うか記せ。

(3) 下線部②の別名は何と言うか記せ。

(4) 下線部③には誤りがある、正しくないローマ数字を記せ。

(5) 下線部④の学説を何と言うか漢字で記せ。

II 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) 文章の(ア)から(オ)に当てはまる最も適切な言葉または数字を記せ。

細胞内に取り込まれたグルコースが(ア)に代謝される経路を解糖系と言う。解糖系の最初の反応では、グルコースがヘキソキナーゼ(肝臓ではグルコキナーゼと呼ばれる)の作用により、(イ)分子のATPを消費してリン酸化され(ウ)が生成する。この反応は、(ウ)による(エ)阻害を受け、ATPの他に Mg^{2+} を必要とし、生理的条件下では(オ)逆的である。

(2) 上記の反応は細胞内のどこで進行するか記せ。

III 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) クロマチン構造について、DNA、ヌクレオソーム、ヒストン、クロマチンのキーワードを用いて簡単に説明(100字程度)せよ。

(2) ユークロマチンとヘテロクロマチンの違いについて簡単に説明せよ(100字程度)。

(3) 岡崎フラグメントについて簡単に説明せよ(100字程度)。

問題7 A[基礎物理化学], B[材料物理化学], C[高分子物理化学]

A, BまたはCの設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, BまたはCの記号を記入すること。

A[基礎物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 1 barのもとで, 25 °Cの塩化カルシウム水溶液に二酸化炭素を吹き込んだところ, 白色結晶が生成した。この現象について以下の問①と②について答えよ。必要ならば, 次のデータを利用せよ。

$$\Delta H^{\circ}(\text{CaCO}_3, s) = -1210 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H^{\circ}(\text{Cl}^-, aq) = -170 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H^{\circ}(\text{Ca}^{2+}, aq) = -540 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta H^{\circ}(\text{CO}_2, g) = -400 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) = -280 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- ① この反応の反応式を記せ。
 ② この反応終了後の水温について述べよ。

(2) 次の問③と④について答えよ。

③ $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P$ を証明せよ。

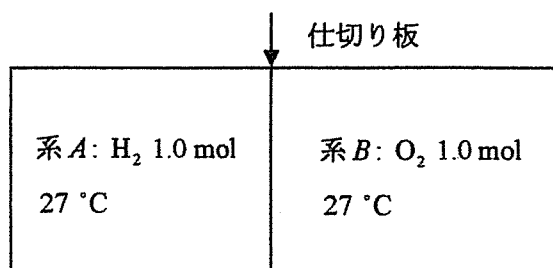
④ $(\partial U / \partial V)_T = 0$ が理想気体の定義である。しかしながら, van der Waals 気体は, 内部エネルギーが体積に依存することを示せ。ただし, van der Waals の状態方程式は, $P = \left\{ \frac{RT}{(V-b)} \right\} - \left(\frac{a}{V^2} \right)$ である。

(3) 気体の混合のエントロピー変化は $\Delta S = -nR \sum (x_i \ln x_i)$ で表される。このことより, 以下の問⑤と⑥について答えよ。

⑤ 右図のように, 27 °Cで等圧の水素1.0 mol (系A) と酸素1.0 mol (系B) を, 仕切り板で分けられた容器にそれぞれ入れておいた。仕切り板をはずすと気体は自発的に混合するが, その理由を記せ。

ただし, 容器内の左側と右側の体積は等しく, 仕切り板の厚さは無視できるものとする。

また, $\ln 2 = 0.69$, $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。



⑥ 混合のエントロピー変化を求めよ。その結果から, 系の乱雑さがどうなったか述べよ。

B[材料物理化学] 設問すべてについて解答すること。

次の文章を読み、(1)～(9)の間について答えよ。

原子核に拘束されている内殻電子は、原子核が作るクーロン場の中を運動するので、これを記述するのに極座標表示が便利である。量子力学によると、原子核を中心とする1電子の運動状態は3つの量子数 (n, ℓ, m) で指定される。これにスピンの運動状態を指定する量子数 s を加えた4つの量子数が原子核の周りを運動する電子の状態を指定する量子数となる。 n は主量子数とよばれ、【①】 $\leq n$ の整数値をとる。1電子原子の場合は、 ℓ と m の値が異なっても n が同じ値をもつ軌道は同一のエネルギー固有値をもち、 A 重に縮退している。また、 ℓ は方位量子数とよばれ、【②】 $\leq \ell \leq$ 【③】の整数値である。この値に応じて記号s, p, d, …が与えられている。さらに、 m は磁気量子数とよばれ、【④】 $\leq m \leq$ 【⑤】の範囲の整数値をとる。

これに対し、空間を自由に運動する伝導電子は直交座標系で扱うと便利である。1個の電子が閉じこめられた1辺の長さが L の立方体を考える。立方体の内側でポテンシャル $V=0$ 、外側では $V=\infty$ である。この立方体の内側で、波動関数 $\varphi(x, y, z)$ が満たすシュレーディンガー方程式を立て、これを周期境界条件の下で解くとエネルギー固有値 E が求まる。さらに、実際の固体結晶中では、電子は原子核の正電荷がつくる周期ポテンシャル中にあるため、その影響を取り入れる必要がある。この結果、電子のエネルギーにはギャップが存在するようになる。

(1) 文中の【①】～【⑤】に該当する数または式を答えよ。

(2) スピン縮退を考慮した場合の縮退度 A を、 n を用いて表せ。

(3) 波下線部分のシュレーディンガー方程式を記せ。ただし、電子の質量を m_e 、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ 、(h はプランク定数)とする。

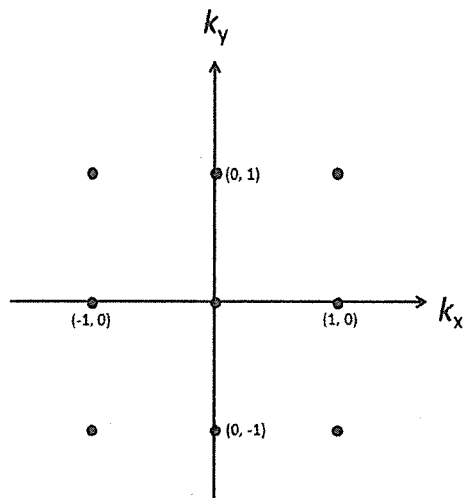
(4) 二重下線部分のエネルギー固有値 E を導出せよ。

(5) 1辺の長さが L の立方体中に N 個の電子が存在するとき、フェルミ・エネルギー E_F を求めよ。

(6) ポテンシャルが一定の自由空間にある電子(自由電子)と、格子定数 a の一次元周期ポテンシャル中の電子について、両者のエネルギー分散曲線($E-k$ 曲線)を違いがわかるように描け。

【次ページに続く】

- (7) 下図は2次元正方格子の逆格子である。これを解答用紙に写し、第1と第2ブリュアン・ゾーンを図中に示せ。



- (8) 体積 V の単純立方晶（格子定数 a ）について、第1ブリュアン・ゾーンに収容できる電子数を V と a を用いて表せ。
- (9) 前問(8)に関連して、単純立方晶の各格子点に1個の価電子をもつ原子を配置した時、そのフェルミ球は第1ブリュアン・ゾーンの境界より内側に収まるか、あるいは、第2ブリュアン・ゾーンにはみ出すか、その根拠とともに答えよ。

C [高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

次の文章を読み、(1)～(5)の問いについて答えよ。気体定数、ボルツマン定数、アボガドロ数をそれぞれ R , k_B , N_A とする。

一般に、A 熱力学的状態量 (体積 V , 内部エネルギー U , エンタルピー H , エントロピー S , ギブス自由エネルギー G など) は温度 T , 圧力 P , 物質質量 n_1, n_2, \dots などの関数である。これらの状態量を $J = J(T, P, n_1, n_2, \dots)$ と書くと、部分モル量 J_i は、 J を用いて、 $J_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ と書ける。 T, P 一定のも

とで、純粋成分をそれぞれ n_0, n_1 モルずつ混合し、 $n (= n_0 + n_1)$ モルの溶液をつくることを考える。この混合時の J の変化量 ΔJ は $\Delta J = J - J^0 = n_0 \Delta J_0 + n_1 \Delta J_1$ で与えられる。ここで、 $\Delta J_i = J_i - J_i^0$ であり、 $J^0 = n_0 J_0^0 + n_1 J_1^0$ である。上付添字 0 は純粋成分であることを表す。特に、 $J = G$ のとき、 G_i は B である。ここで、B の変化量 ΔX_i は、 $\Delta X_i = \Delta H_i - T \Delta S_i$ となる。

溶液の熱力学的束一性は B で定まる。C 溶液では、 $\Delta V = \Delta H = 0$ であるから、 $\Delta X_i =$ ア となる。また、D 溶液ではエンタルピーの変化は有限であり、0-0 対と 1-1 対から 0-1 対を生成する 0-1 対 1 つ当たりのエネルギー増加を考慮する必要がある。

- (1) 文章中の A ～ D に当てはまる言葉を次の語群から選べ。

語群：束一的、理想、非摂動、化学ポテンシャル、自由、正則、絶対、示強性、示量性、内部回転ポテンシャルエネルギー

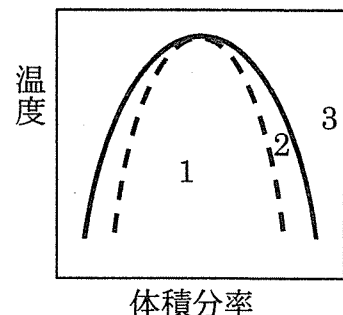
- (2) 文中下線部の状態量、部分モル量、束一性とは何かそれぞれ説明せよ。

- (3) 高分子溶液を考える。 n_0 個の溶媒分子と n_1 本の高分子を格子に配置する。ここで、全格子点は $N = n_0 + m n_1$ とし、 m は高分子 1 本あたりのセグメント数とする。配置の場合の数を、セグメントをばらばらに切り離した時の配置数 W に、セグメントがつながっている確率 f をかけたものとして考える。 W と f を求めよ。ここでは、 f を平均場近似のもとで求めよ。

さらに、この時のエントロピーの変化量 ($\Delta S/R$) を求めよ。途中の式や考え方、また用いた近似を明記すること。

- (4) 問 (3) の溶媒分子に対してそのモル分率 x を用いて式 ア を表せ。途中の式や考え方を明記すること。

- (5) 右図に高分子同士を混合した時の相図を模式的に示した。領域 1, 2, 3 における溶液の状態を 30 字程度で説明せよ。また、領域 1 と 2 はどのような区別か熱力学的に 100 字程度で説明せよ。



問題 8 A [分析化学], B [無機構造解析], C [結晶物性]

A, B または C の設問のいずれかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択した A, B または C の記号を記入すること。

A [分析化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

- (1) $A + 2B \rightleftharpoons X + 2Y$ 型の反応において、A を $c \text{ mol dm}^{-3}$ 、2B を $2c \text{ mol dm}^{-3}$ とした時、反応が右向きに 99.9%進む場合の平衡定数 K を、10 を基数とした指数 x (10^x) で表せ。なお指数部は 1 桁とする。
- (2) 0.18 mol dm^{-3} 酢酸ナトリウム水溶液中に存在する化学種を示し(水は除く)、それぞれの濃度を有効数字 2 桁で示せ。なお酢酸の酸解離定数 K_a は 1.8×10^{-5} とする。
- (3) 0.25 mol dm^{-3} クロム酸ナトリウム水溶液中および 0.10 mol dm^{-3} 硝酸銀水溶液中における、クロム酸銀(I)のモル溶解度をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。なおクロム酸銀(I)の溶解度積 K_{sp} は 10^{-12} とする。
- (4) 電気化学測定において作用電極を用いて電解を行う場合、それがアノードにもカソードにもなることを、電極のフェルミ準位により説明せよ。
- (5) pH 測定におけるガラス電極の pH と電位との関係を、ネルンスト式を用いて説明せよ。

II 次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

- (1) 分析化学の測定値における、正確さ(真度)と精密さ(精度)を、それぞれの違いを明確にして説明せよ。
- (2) 通常は有機溶媒への親和性のない金属イオンが、キレート抽出により有機相に抽出される過程を、アセチルアセトンを経由するキレート抽出に用いて 6 配位の金属イオン M^{3+} をキレート抽出する場合を例に、適宜模式図等を示しながら具体的に説明せよ。
- (3) クロマトグラフィーにおけるピーク広がり(分散)の指標となる理論段高さ H は一般に、移動相線流速 u の関数として、 $H = A + B/u + Cu$ の van Deemter 式により表される。ガスクロマトグラフィーにおいて、この A 項の寄与を現実的にできるだけ小さくするにはどうすればよいか答えよ。
- (4) 吸光分光分析においては、迷光等による干渉を防ぐために、光源光をそのまま試料に入射したのち、透過光を回折格子などの分光素子で波長分散し、目的の波長成分を検出器により検出することが望ましい。しかし、実際の可視紫外吸光分光光度計では、光源光を分光素子で分光したのちに、特定波長の光のみを試料に入射して、透過光を検出する装置構成をとるのが一般的である。その理由を説明せよ。
- (5) ペンタン-2-オンの電子イオン化質量スペクトルには、マクラファティー転位によるフラグメンテーションのピークがはっきり観測される。転位の過程を分子構造に基づいて模式的に示すとともに、このピークの m/z 値を答えよ。また、ペンタン-3-オンではマクラファティー転位による当該ピークは認められない。その理由を説明せよ。

B【無機構造解析】 設問すべてについて解答すること。

次の I、II の問いについて答えよ。

I

- (1) 結晶の各原子を点とみなし、回転、反転、鏡映に関して点まわりの対称性で分類すると、7 種類に分類できる。その一つが立方晶で、結晶軸の長さはすべて等しく、 $a=b=c$ 、結晶軸のなす角はすべて直角で、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ であることが特徴である。ほかの 6 つの結晶系をすべて列挙し、その特徴を述べよ。
- (2) 7 つの結晶系を並進対称性も考慮すると、さらに、14 種類に分類される。これをブラベー格子と呼ぶ。立方晶系に属するブラベー格子をすべて列挙せよ。

II

Bragg-Brentano 型粉末回折計により結晶に X 線を照射し、その回折パターンを解析することを考える。以下の問いに答えよ。

入射 X 線の波数ベクトルを \vec{k}_0 、反射 X 線の波数ベクトルを \vec{k}_1 とするとき、散乱ベクトル \vec{q} は (①) と表せる。図 1 に示すように、A 位置にある原子から \vec{r} 離れた B 位置にある原子に、それぞれ、波数ベクトル \vec{k}_0 の X 線が入射し、波数ベクトルを \vec{k}_1 の X 線が反射されたとき、それぞれの原子から散乱された X 線の光路差は、図 1 の $AD-CB$ の長さに相当する。この長さを散乱ベクトル \vec{q} 、波長 λ 、位置ベクトル \vec{r} を用いて表すと (②) となる。

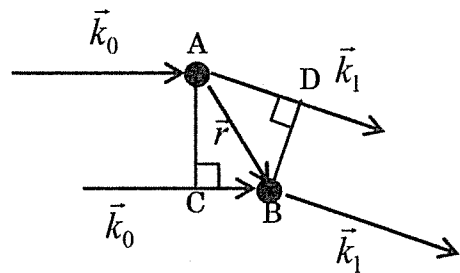


図 1

- (1) ①と②の空欄を求めよ。
- (2) A原子、B原子からの反射X線が干渉し、強め合う条件を求めよ。
- (3) 次に、3次元結晶の (hkl) 面における X 線の回折条件を調べよう。 (hkl) 面に波数ベクトル \vec{k}_0 の X 線が入射し、波数ベクトル \vec{k}_1 の X 線が反射され回折が起きるとき、散乱ベクトル \vec{q} と逆格子ベクトル $\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ の関係を示せ。
- (4) (hkl) 面の面間隔 d は図 2 において、原点 O から (hkl) 面におろした垂線の交点 N とするとしたときの ON の長さと考えられる。ベクトル \vec{ON} が逆格子ベクトル \vec{g}_{hkl} と平行であることを示せ。
- (5) d が $|\vec{g}_{hkl}|$ の逆数で表されることを示せ。

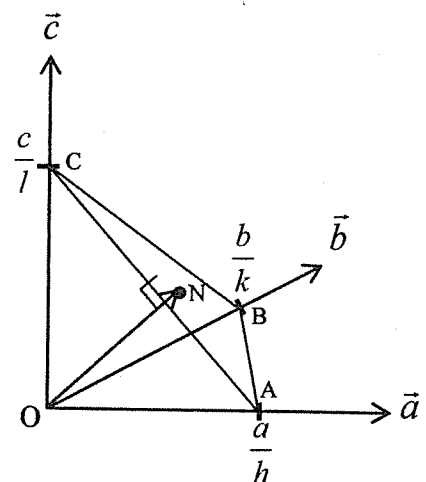


図 2

- (6) ある立方晶の物質 P の多結晶粉末 X 線パターンを観測したら、 (111) 、 (200) 、 (220) 、 (311) 、 (222) 等、すなわち hkl が全部奇数、あるいは全部偶数のときに回折線が現れた。また、立方晶の物質 Q では、 (110) 、 (200) 、 (211) 、 (220) 、 (310) 、すなわち $h+k+l$ が偶数のときだけ回折線が現れた。これらのことから、物質 P、Q の結晶構造を推測せよ。

C[結晶物性] 設問すべてについて解答すること。

I 純金属の代表的な結晶構造として、面心立方構造(fcc)、体心立方構造(bcc)、最密六方構造(hcp)がある。それぞれの結晶構造の特徴に対し以下の表中の(a)～(i)を答えなさい。なお、原子は剛体球として、それぞれの結晶構造の格子定数を a 、円周率を π とする。また、hcp においては z 軸方向の格子定数を c とする。

	単位格子に含まれる原子数	配位数	最近接原子間の距離	単位格子中の原子の充填率
fcc	4	(a)	(d)	(g)
bcc	2	(b)	(e)	(h)
hcp	2	(c)	(f)	(i)

II 下の図は典型的な A-B 二元系平衡状態図である。次の (1) ～ (4) の問いについて答えよ。なお、A および B は同じ結晶構造とし、気体定数を R とする。

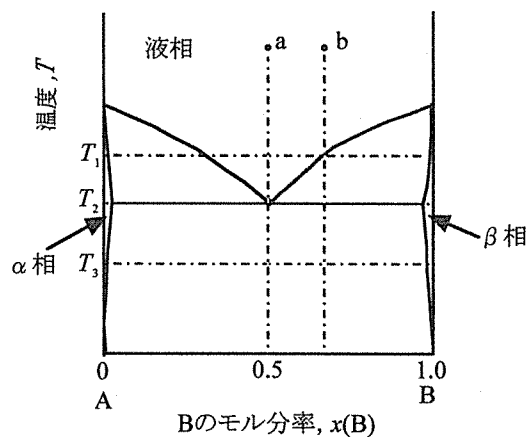


図 A-B 二元系平衡状態図

- (1) 温度 T_1, T_2, T_3 において各相の自由エネルギー曲線（縦軸を自由エネルギー、横軸を $x(B)$ ）の概略を示し、上図の状態図となる理由を説明せよ。
- (2) 上図のような状態図を計算で求める場合、しばしば、正則溶体近似モデルが利用される。相互作用パラメータを Ω として、このモデルにおける混合の自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ を示せ。
- (3) 点 a および点 b の合金溶液を作製した後、徐冷した。2つの合金に対し温度 T_3 までの時間に対する冷却曲線の概略を示せ。なお、冷却中は常に平衡を保っているとする。
- (4) 金属 A, B の密度がそれぞれ $2.00\text{g/cm}^3, 2.80\text{g/cm}^3$ 、モル質量がそれぞれ $30.0\text{g/mol}, 70.0\text{g/mol}$ であるとする。凝固後の点 a の試料の密度を有効数字 3 桁で求めよ。なお、 α 相および β 相の固溶体領域は無視できるものとする。

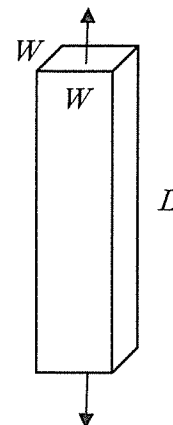
III 金属組織の状態を律する法則として Gibbs の相律がある。成分数を C 、相の数を P 、自由度を F とした時、Gibbs の相律を示し、かつ証明せよ。なお、証明に必要な変数等は適宜定義せよ。

問題9 A[高分子物性], B[無機材料物性], C[材料物理]

A, BまたはCの設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, BまたはCの記号を記入すること。

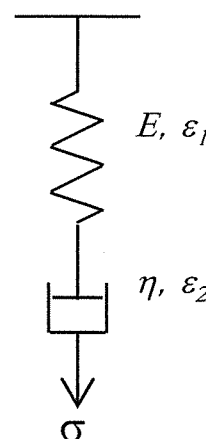
A[高分子物性] 設問すべてについて解答すること。

I 右図のような断面積 W^2 , 長さ L の高分子材料に対して縦方向だけに力を加えて変形(単純伸長)させると, 応力方向には伸びが生じ, 横方向は収縮する。縦および横方向の変化量をそれぞれ ΔL , ΔW とすると, 縦方向のひずみ ε は(a), 横方向のひずみ ε_T は(b)と表すことができ, その比をポアソン比 ν といい, (c)で表す。次の(1)～(3)の問いについて答えよ。



- (1) 空欄(a)～(c)に入る適切な式を記せ。
- (2) 高分子材料に微小変形を与えた際の体積変化率 $\Delta V/V_0$ について, ポアソン比 ν を用いて記せ。なお, V_0 は力を加える前の高分子材料の体積, ΔV は体積変化量, ひずみの積は非常に小さいので無視できるものとし, 導出過程も記すこと。
- (3) ポアソン比が $\nu=0.35$ の高分子材料において, ヤング率は, せん断弾性率の何倍になると予想されるか答えよ。

II 右図のフック性バネとニュートン性ダッシュポットを直列に連結したモデルにおいて, 時刻0から t の間, 一定応力 σ で変形を加えた際の全体のひずみ ε は, ε_1 と ε_2 の和に等しく, バネの弾性率 E とダッシュポットの粘度 η , 応力 σ を用いて表すと(ア)となる。このような物体は, 瞬間的な観測に対しては(イ)としてふるまい, きわめて長い時間をかけて観測すれば(ウ)のように挙動する。そして, 緩和時間近傍の観測時間においては(エ)として挙動する。次の(1)および(2)の問いに答えよ。



- (1) (ア)に入る適切な式を記せ。
- (2) (イ)～(エ)に入る適切な語句を記せ。

III 高分子材料において分子量が十分に大きいとガラス転移温度はほとんど変化しないが, 分子量が小さい場合は分子量低下と共にガラス転移温度が低下することが知られている。その理由を説明せよ。

IV 動的粘弾性測定における貯蔵弾性率の温度分散に対して, (1)および(2)が与える影響について, 図を用いて説明せよ。

- (1) 印加周波数の高低, (2) 架橋密度の大小

B[無機材料物性] 下記の文章を読み、設問すべてについて解答すること。

電磁波が固体内を通過する時、吸収と散乱によってその強度は低下する。固体によって吸収される入射電磁波の割合は、固体の厚みに比例する Lambert's law が知られている。吸収には固有吸収と外因性吸収が存在し、赤外から紫外領域の電磁波の固有吸収は分光法に応用される。

物質に赤外線を照射すると、分子振動、および、結晶を構成する (①) 振動を引き起こす。分子や結晶を構成する 2 原子間の化学結合をばねによるものと考え、(②) や (③) により電氣的な分極が生じる。その際に生じる分極波が赤外線と共鳴すると吸収される。分子の振動について考えると、 n 個の原子からなる分子は $3n$ 個の運動の自由度を持つが、(④) と (⑤) による自由度を引くと、直線分子では (⑥) 個、非直線分子では (⑦) 個の基準振動を持つ。これらの振動のうち、振動に伴って双極子モーメントが変化するものだけが赤外線を吸収する。

バンドギャップに相当するエネルギーを持つ紫外・可視領域の電磁波を半導体に照射すると、(⑧) の電子は (⑨) に励起され、(⑧) に正孔を残す電子遷移に伴い電磁波は吸収される。励起光により生じる電子—正孔対を利用することで光触媒反応が起こる。また、吸収される電磁波のうち最長波長は (⑩) と呼ばれる。

(1) 文中の空欄①～⑩に適切な語を記入せよ。

(2) Lambert's law の式を記せ。ただし、 I_0 を入射電磁波の強度、 I を透過電磁波の強度、 α を吸収係数、 x を固体の厚みとする。このとき、電磁波は固体表面に垂直に入射し、表面において反射は起こらないこととする。また、 $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $x = 1 \text{ } \mu\text{m}$ であるとき、入射時の強度に対する透過電磁波の減衰率を求めよ。計算過程を示し、小数点 1 桁目を四捨五入せよ。

(3) 水分子の基準振動を図示し、その振動モードを答えよ。ただし、水素、酸素を原子記号、結合部を実線、振動方向を矢印で示すこと。

(4) NaCl や KBr のようなハロゲン化物は赤外線の吸収が起こらないため、赤外分光法における測定窓として使用される。赤外線吸収を持つ SiO_2 や Al_2O_3 のような酸化物と比較した場合に、ハロゲン化物が赤外線吸収を起こさない理由について、150 字程度で述べよ。

(5) 酸化チタンのアナターゼ型、ルチル型のバンドギャップはそれぞれ 3.2、3.0 eV である。太陽光下において、光触媒反応を行うにあたり適する結晶系を答えよ。

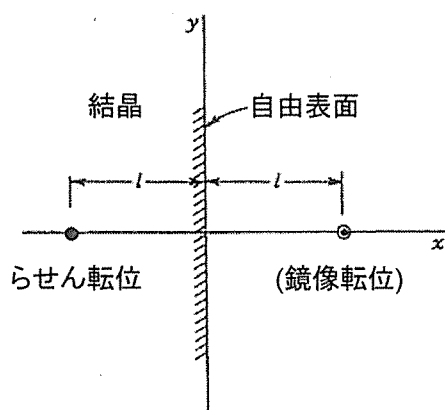
(6) CdS のバンドギャップは 2.42 eV である。(⑩) を求める計算過程を示し、小数点 1 桁目を四捨五入せよ。ただし、プランク定数を $6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、真空中の光速を $2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、 $1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ とする。

C [材料物理] 設問すべてについて解答すること。

I らせん転位のまわりの弾性応力場に関連して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 転位線を直交座標の z 軸にとり、剛性率を G 、バーガースベクトルの大きさを b として、らせん転位のまわりの弾性応力場を計算せよ。

(2) 平面上に無限に広がった自由表面に平行な1本のらせん転位を考える。このとき、らせん転位は自由表面にひきつけられる性質がある。このような転位と自由表面の相互作用を定量的に扱うには、鏡像法が便利である。これは、図のように、自由表面に関してちょうど対称の位置に反対符号のらせん転位を存在させる方法である。この仮想的な転位を鏡像転位と呼ぶが、自由表面が実在の転位に及ぼす力は、鏡像転位がその転位に及ぼす力に等しい。図に示すように、自由表面に垂直に x 軸をとり、表面の位置を $x=0$ とすると、表面から距離 l のところにあるらせん転位に作用する単位長さあたりの力(鏡像力)を求めよ。



(3) 上記のらせん転位(1とする)と自由表面の間に、同じバーガースベクトルをもつらせん転位(2とする)が表面から距離 m ($m < l$)のところにあるとする。このように、自由表面の近くで2本の平行ならせん転位が同じすべり面上に存在するとき、らせん転位2に作用する単位長さあたりの力を求めよ。また、この力を受けて、らせん転位2はどのように運動するのかを予測せよ。

II 材料の力学物性に関連して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 距離 r だけ離れた2つの原子間のポテンシャルエネルギー $U(r)$ が、次式のように表わすことができる。

$$U(r) = -\frac{A}{r^2} + \frac{B}{r^8}$$

ここで、 A と B は引力と斥力に対する比例定数である。いま、平衡原子間距離を r_0 [m]、そのときのポテンシャルエネルギーは $U_0 = -9 \times 10^{-19}$ Jであるとする。この2つの原子を引き離すように力を加えたとき、破断直前の原子間距離を r_0 を用いて表わせ。

(2) 破壊とは固体内の原子結合が切断され、新たに対向する2つの表面が形成される現象である。そこで、欠陥のない理想結晶が塑性変形せずに破壊する場合について、適当な仮定を用いて破壊応力の理論値を計算せよ。ただし、ヤング率を E 、表面エネルギーを γ 、原子間距離を r_0 とする。

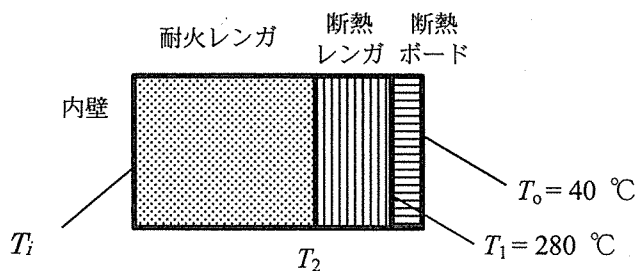
(3) 実在の結晶材料は各種の欠陥を含み、また、破壊までに塑性変形が起きる場合が多い。このような場合には、上記の破壊応力の値はどのように修正されるのかを理論的に考察せよ。

問題 10 A [化学工学], B [無機材料プロセッシング], C [材料プロセス工学]

A, B または C の設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択した A, B または C の記号を記入すること。

A [化学工学] 設問すべてについて解答すること。

- I 病院で使われる点滴の流量制御には, 毛細管から滴下する液滴体積がほぼ一定であることを利用する。滴下する液体の質量は, 液体の表面張力と重力のバランスによって支配される。毛細管から滴下する液滴の質量を m [kg], 毛細管外径を D [m], 液体の密度を ρ [kg/m³], 液体の表面張力を σ [N/m], 重力加速度を g [m/s²] として次元解析を行い, 無次元項を求めよ。
- II ある工場で生産された希硫酸を $L = 1000$ m 離れた別の工場へ内径 $D = 0.15$ m の鉛製円管を用いて輸送している。希硫酸の輸送量を増やす検討を行うため, 鉛製円管の耐圧性能を調べると, 配管の圧力差 ΔP は 200 kPa が上限であることがわかった。輸送可能な最大の質量流量 w [t/h] を求めよ。ただし, 希硫酸の粘度は 5.7 mPa·s, 密度は 1.5 g/cm³ であり, 摩擦係数 f は層流では $f = 16/Re$, 乱流では $f = 0.010$ とする。また, 輸送管は水平に設置されており, 直管と見なせるものとする。(解答は有効数字 2 桁で答えよ。)
- III ある蓄熱装置の壁は, 装置の内側から順に, 厚さ 0.60 m の耐火レンガ, 厚さ 0.25 m の断熱レンガ, 厚さ 0.10 m の断熱ボードの 3 層で構成されている。断熱レンガと断熱ボードとの境界の温度(T_1)は 280 °C であった。また, 断熱ボードの外側の壁面温度(T_o)は 40 °C で一定であった。1 m² あたりの熱の移動量 q [W/m²] と, 蓄熱装置の内壁の温度 T_i [°C] を求めよ。ただし, 耐火レンガの熱伝導率は 1.2 W/(m·K), 断熱レンガの熱伝導率は 0.50 W/(m·K), 断熱ボードの熱伝導率は 0.10 W/(m·K) である。また, 各境界面における接触熱抵抗は存在しないものとする。(解答は有効数字 2 桁で答えよ。)



- IV ある濃度の食塩水から蒸発缶により 50 t だけ水を蒸発させると食塩の重量パーセント濃度は 15 wt% になった。その後, 圧力を調整してさらに 80 t 蒸発させると濃度は 25 wt% になった。はじめの食塩水の量 W [t] と, 濃度 c [wt%] を求めよ。(解答は有効数字 2 桁で答えよ。)

B[無機材料プロセッシング] 設問すべてについて解答すること。

I 下記(1)、(2)において、[①]～[⑩]にあてはまる語句をボックス内の選択肢から選び文章を完成させよ。

- (1) 加圧成形を行なう場合、サブミクロンからミクロンサイズの原料を用いると[①]が強いので、そのまま型へ充填することが困難である。従って、顆粒体の作製が必要となる。顆粒体は充填性の改善以外にも型壁との[②]により均一な成形体組織が得られる、あるいは[③]がよくなり連続生産性が容易となるなど、実利的なメリットもある。顆粒体評価法として顆粒体のかさ密度測定がある。これは、初期かさ密度とタップかさ密度を測定し、初期かさ密度が[④]と重力流動性良好、初期かさ密度とタップかさ密度の差が[⑤]場合には充填性良好と判定できる。
- (2) セラミックスの高品質化、低価格化の為には、焼成前の成形体の評価は重要である。評価項目としては成形体全体の平均的な構造([⑥]、気孔径分布、[⑦])、成形体の[⑧]や加工性(強度や硬さ)、成形体内の[⑨](粗大傷、粒子配向)などがある。[⑨]の評価法としては、X線-CTなどの方法があるが、装置が高価である。一方、セラミックス原料の屈折率近傍の液体を用いた[⑩]法は安価な光学顕微鏡を用いて[⑨]を視覚的にとらえることができる。

【選択肢】

摩擦低減、高い、小さい、重い、大きい、低い、白い、黒い、潤滑、耐摩耗性、摩擦力、軽量性、柔軟性、硬化性、脆性、靱(じん)性、付着凝集性、低い、塑性、延性、保温力、計量性、分散性、吸着性、徐放性、環境適応性、歪、相対密度、ハンドリング、結晶系、格子間隔、気孔率、微構造、応力、浸液透光、X線透過、化学エッチング、サーマルエッチング、ゼータ電位、ワイブル

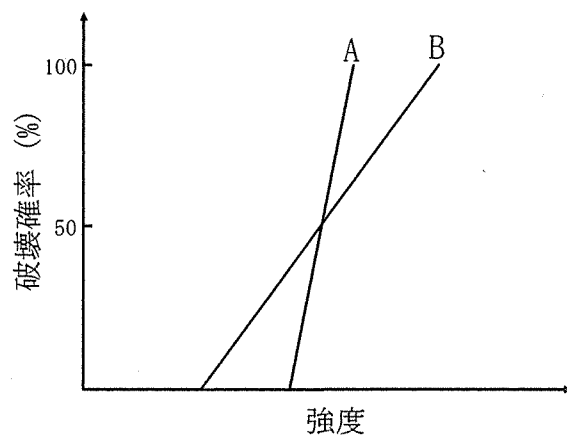
II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

多孔質セラミックスにおいて、実質部の全容積を V 、閉気孔部の全容積を C 、開気孔部の全容積を Q 、試料の重量を W としたとき、

- (1) 真密度 ρ_i 、見かけ密度 ρ_a 、かさ密度 ρ_b を、上記記号を用いて書き表せ。
- (2) 全気孔率 P_a 、閉気孔率 P_c 、開気孔率 P_o を、上記記号を用いて書き表せ。
- (3) 多孔質セラミックスにおいて開気孔率が高いと優位に働く特性を3つ示し、その理由を答えよ。

【次ページに続く】

III セラミックスの強度は確率的に「ばらつく」ことから経験的にワイブル統計で整理されることが多い。右図は仮想的なワイブルプロットである。材料AおよびBについて比較した次の(1)～(4)の問いについて、その大小関係を選択肢から選び解答欄に記せ。



- (1) ワイブル係数の関係は？
- (2) 平均強度の関係は？
- (3) 強度のばらつきの関係は？
- (4) 最小強度の関係は？

【選択肢】 $A > B$ 、 $A < B$ 、 $A = B$ 、 $A \geq B$ 、 $A \leq B$ 、0

C[材料プロセス工学] 設問すべてについて解答すること。

I 水素脆化とは鉄鋼材料中に吸収された水素により鋼材の強度を低下させる現象である。そのため、製錬過程で吸収される水素量を調べておく必要があり、次のような条件で水素吸収速度を調べた。

1600℃において、断面積が一定の円筒形状の容器中で高周波誘導攪拌溶解した溶鉄表面にアルゴン－水素混合ガス(水素分圧 $p_{H_2} = 0.16\text{atm}$)を吹き付けて、水素吸収速度を測定した。溶鉄中の水素濃度は300s間で0ppmから9ppmまで上昇した。水素吸収速度はメタル側物質移動律速とし、以下の一次速度式で表されるとする。

$$\frac{dC_H}{dt} = k_m \frac{S}{V} (C_{H_e} - C_H)$$

ここで、 C_H は水素濃度、 C_{H_e} はガスと平衡する水素濃度、時間は t 、容器断面積は S 、溶鉄体積は V である。なお、1atmの水素ガスと平衡する溶鉄中の水素濃度は25ppmである。

次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

- (1) 速度式中の k_m は何という定数か答えよ。
- (2) $p_{H_2} = 0.16\text{atm}$ における C_{H_e} を求めよ。
- (3) $t = 0\text{s}$ で $C_H = C_{H_0}$ (初期水素濃度)として速度式を解け。
- (4) $C_{H_0} = 0\text{ppm}$ 、また $t = 300\text{s}$ で $C_H = 9\text{ppm}$ として k_m を求めよ。なお、円筒容器内の溶鉄の深さは0.1m、 $\ln 10 = 2.3$ とする。
- (5) 溶鉄表面に水素濃度の境界層ができるが、その厚さ δ を求めよ。ただし、水素の拡散係数は $1.43 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ である。

II 浸炭は低炭素鋼の表面から炭素を拡散浸透させて、炭素濃度を高めてから焼入れ焼きもどしすることによって、高い表面硬さが得られる熱処理方法である。表面付近の硬い層の厚さは浸炭深さ L であり、以下の式で表される。

$$L = k\sqrt{t}$$

ここで、 k は浸炭係数、 t は浸炭時間である。

次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) 鉄中に拡散する炭素原子は原子サイズが鉄原子より小さい。このような拡散を何というか。
- (2) 浸炭深さと浸炭時間の規則性を何というか答えよ。
- (3) いま、ガス浸炭と真空浸炭の k の値をそれぞれ0.45と0.53とする。ガス浸炭を4時間行うのと同じ浸炭深さにするには真空浸炭を何時間行えばよいか計算せよ。
- (4) 浸炭と同じ原理で表面処理をして高い表面硬さが得られると期待できる元素を次から選べ。

H、N、O、Zn、Ni、Cr