

問題 1 微分積分・線形代数・常微分方程式

設問すべてについて解答すること。

I 次の (1)~(4) の問いに答えよ。

(1) 座標空間 \mathbb{R}^3 内の 3 点

$$A(1, -3, 5), B(4, 1, -4), C(3, -1, 1)$$

を通る平面 α の方程式を求めよ。

(2) 2 変数関数

$$f(x, y) = \tan^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) + \frac{3}{5} + \tan^{-1} 2$$

で与えられる曲面 $z = f(x, y)$ の点 $D(-1, 2, f(-1, 2))$ における接平面 β の方程式を求めよ。

(3) 行列

$$P = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 5 & -3 \\ 3 & 2 & 4 & 6 \\ 4 & 1 & 7 & 3 \end{pmatrix}$$

の階数 $\text{rank}(P)$ を行基本変形することで求めよ。

(4) 平面 γ は関数 $g(x, y, z)$ を用いて $g(x, y, z) = 0$ と表現されている。この関数は

$$g(0, 0, 0) = -d, \quad g(0, 0, 1) = r - d$$

をみたしており、また 3 平面 α, β, γ は直線を共通に含む。

このとき、関数 $g(x, y, z)$ を d と r とを用いて表せ。

II 次の (1)~(3) の問いに答えよ。

(1) $t = \tan \frac{\theta}{2}$ と置換することで、定積分 $\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\theta}{(1 + \cos \theta)^2}$ を求めよ。

(2) xy 座標平面 \mathbb{R}^2 内の図形 D の面積 S は $S = \iint_D dx dy$ として与えられる。(原点 O を中心とする) 極座標 (r, θ) を用いて図形 D を

$$\{(r, \theta) \mid g(\theta) \leq r \leq f(\theta), a \leq \theta \leq b\}$$

$$(\text{ただし } f \geq g \geq 0, -\pi \leq a, b \leq \pi)$$

と表示することができる場合に、変数変換をして重積分を計算することで、この図形 D の面積 S を f, g を使ってできる関数の定積分で表せ。

ここで f, g を使ってできる関数とは、たとえば f^3, fg や $\log f$ のような関数のことをいう。

(3) 極座標を用いて表される 2 つの曲線

$$C_1 : r = 1 + \cos \theta \quad (-\pi \leq \theta \leq \pi),$$

$$C_2 : r = \frac{1}{1 + \cos \theta} \quad (-\pi < \theta < \pi)$$

がある。原点 O から見て、曲線 C_1 の内側かつ曲線 C_2 の外側である部分の面積を求めよ。

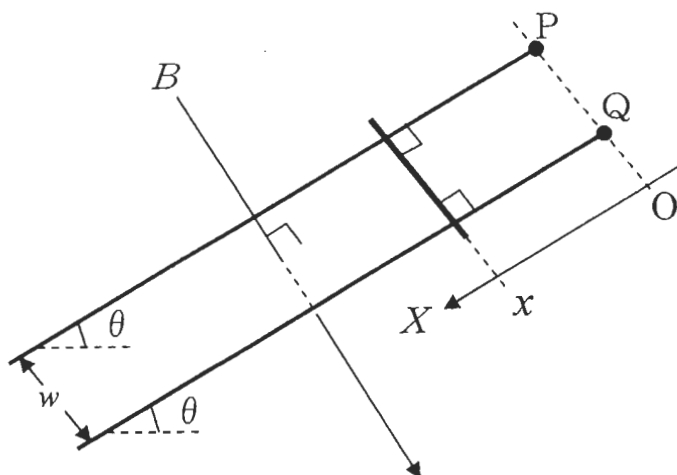
問題2 基礎力学・基礎電磁気学

設問すべてについて解答すること。

以下の問題文中の物理量の単位は、すべて SI 単位系である。

下図に示すように、水平から角度 θ 傾斜した十分に長い 2 本のレールが幅 w で平行に固定されている。この 2 本のレールと電氣的に接触し、レールと直交する状態を保ったまま、なめらかに滑る棒がある。この棒の質量は m で、その太さは無視できる。この空間には、一様な磁場（磁束密度の大きさ B ）が、2 本のレールが張る平面に垂直に、斜め下向きにかけられている。また、鉛直下向きに働く重力の加速度の大きさを g とする。

レールの上端の点 P と点 Q の間に、抵抗、コンデンサ、コイルのうち、どれかひとつの素子を繋いで棒の運動を解析する。レールに沿って X 軸を取り、点 P（および点 Q）の位置を原点 O と定める。レールに沿ってくだる向きを X 軸の正の向きとする。また、時刻 t での棒の位置、速さ、加速度の大きさを、それぞれ、 x 、 v 、 a とする。初期条件は、どの素子の場合も、時刻 $t = 0$ で、 $x = 0$ 、 $v = 0$ とする。ここで、レールの抵抗、棒の抵抗、素子を PQ 間に繋ぐ導線の抵抗、レールと棒の接触抵抗は、充分小さい。また、レールと棒の間の静止摩擦や動摩擦は、無視してよい。



まず、PQ 間に、抵抗値 R の抵抗だけを繋いだ場合の棒の運動を解析する。

- (1) 時刻 t において、繋いだ抵抗を点 Q から点 P の向きに流れる誘導電流の電流値を I とする。
棒の運動方程式を、 $ma = mg \sin \theta + F$ とするとき、 F を I を用いて表せ。
- (2) 棒の運動方程式を、 $ma = mg \sin \theta + F$ とするとき、 F を R と v を用いて表せ。
- (3) この場合の棒の運動は、質量 m の質点の運動に例えるとどのような運動か答えよ。
「一定の力 $mg \sin \theta$ の下での自由落下運動に対応する。」という様に答えよ。
- (4) 運動方程式を解いて、 x の t 依存性を求めよ。

次に、PQ 間に、電気容量 C のコンデンサだけを繋いだ場合の棒の運動を解析する。 $t = 0$ で、コンデンサには電荷は蓄えられていないものとする。

- (5) 棒の運動方程式を、 $ma = mg \sin \theta + G$ とするとき、 G を C と a を用いて表せ。
- (6) この場合の棒の運動は、質量 m の質点の運動に例えるとどのような運動か答えよ。
「一定の力 $mg \sin \theta$ の下での自由落下運動に対応する。」という様に答えよ。
- (7) 運動方程式を解いて、 x の t 依存性を求めよ。

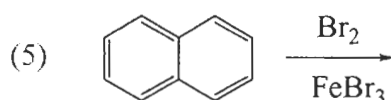
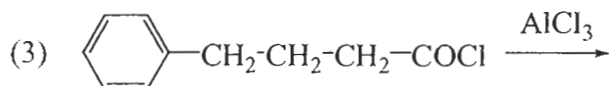
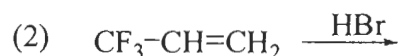
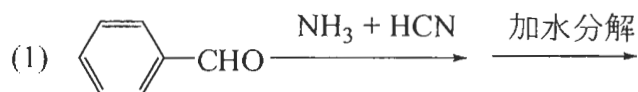
最後に、PQ 間に、自己インダクタンス L のコイルだけを繋いだ場合の棒の運動を解析する。
コイルの直流抵抗は無視してよい。

- (8) 棒の運動方程式を、 $ma = mg \sin \theta + H$ とするとき、 H を L と x を用いて表せ。
- (9) この場合の棒の運動は、質量 m の質点の運動に例えるとどのような運動か答えよ。
「一定の力 $mg \sin \theta$ の下での自由落下運動に対応する。」という様に答えよ。
- (10) 運動方程式を解いて、 x の t 依存性を求めよ。

問題3 一般有機化学・一般無機化学

設問すべてについて解答すること。

I つぎの(1)~(5)の反応の最終生成物を記せ。



II 以下の(1)~(5)から 3つ選んで答えよ。

- (1) HF や HCl はフッ化物や塩化物に濃硫酸を加えて加熱することにより発生させることが出来るが、臭化物やヨウ化物を濃硫酸と反応させても HBr や HI は発生しない。その理由を記せ。
- (2) 塩化アルミニウムは非極性溶媒中では二量体構造になっている。その構造を記せ。また、水溶液中ではどのような形で存在しているかを記せ。
- (3) 水溶液中では Hg(I) は Hg^+ ではなく Hg_2^{2+} の形になっている。このことを実験的に証明する方法を記せ。
- (4) SOCl_2 はルイス酸としてもルイス塩基としても働くことが出来る。その理由を記せ。
- (5) TiO_2 と TiCl_4 は共に Ti (IV) の化合物であるが、 TiCl_4 の方がかなり沸点が低い。その理由を記せ。

III 以下の(1)~(4)から 2つ選んで答えよ。

- (1) エナンチオマー、ジアステレオマー、メソ体、アノマーについて化合物の例を挙げて説明せよ。
- (2) HF と KF の混合物を熔融電解するとフッ素を得ることが出来るが、HF と KF を混合した水溶液の電解ではフッ素を得ることは出来ない。その理由を記せ。
- (3) 分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ のベンゼン環を有する化合物のうち、A) LiAlH_4 で還元すると、不斉炭素をもつ化合物に変わるもの B) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液と反応させると分子式 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ の化合物になり、その化合物を加熱すると分子式 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$ の化合物になるもの の構造式を各々1つずつ記せ。
- (4) 遷移金属イオンではいくつかの価数をとるものが多いが、1価の価数をとるものは少ない。1価になる遷移金属イオンの例を2つ挙げよ。また、何故1価になることが少ないのか、その理由を述べよ。

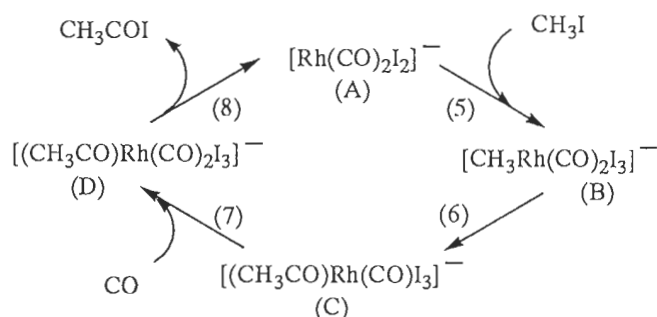
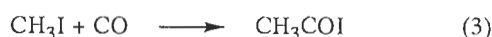
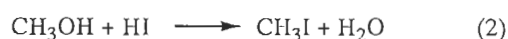
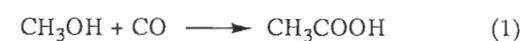
問題4 A [無機化学], またはB [無機材料]のどちらかを選択して解答すること。なお, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, またはBの記号を記入すること。

A [無機化学]

一酸化炭素 (CO) は特に後周期の遷移金属と強く結合する性質があり, CO (カルボニル) 配位子と金属の結合は, 供与結合および逆供与結合により説明できる。一般に中心金属がより高い還元状態にあり充填 d 軌道の準位が高くなるほど逆供与結合は強くなり, 中心金属の酸化数が増大して酸性度が高くなるほど供与結合は強くなる。一連の錯体のカルボニルの伸縮振動の値 (ν_{CO}) は, $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 1860 cm^{-1} , $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ 2000 cm^{-1} , $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ 2090 cm^{-1} に, それぞれ観測される。

酢酸は工業的にはロジウム触媒を用いてメタノールと CO から合成されており, その反応の化学量論式は(1)式で表される。(1)式は(2)~(4)式をトータルしたものであり, (3)式は右図に示した素反応式(5)~(8)により成り立つ触媒サイクルの化学量論式である。

また生物学的には一酸化炭素中毒が知られている。内呼吸を行う高等動物では, 主にヘモグロビンが酸素を肺から各組織に運搬している。一酸化炭素中毒は内呼吸における障害であり, 空気中の CO 濃度が 100ppm で頭痛がおこり, 1000ppm で死亡する可能性がある。



問1 金属カルボニル錯体における逆供与結合について, 中心金属の dxy (dyz, dzx) 軌道と一酸化炭素の π^* 軌道との相互作用を模式的に示せ。

問2 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ の各錯体の伸縮振動 (ν_{CO}) の値が, 上記の順番に大きくなることを説明せよ。但し V, Cr, Mn はそれぞれ 5, 6, 7 族元素である。

問3 遊離の CO の ν_{CO} は 2143 cm^{-1} に観測される。ルイス酸であるボランに CO が配位した $\text{H}_3\text{B} \leftarrow \text{CO}$ (ボランカルボニル) では, その CO の ν_{CO} はどの付近に観測されるか, 上記のデータをもとに予想し, その根拠を述べよ。

問4 素反応(5)は酸化的付加である。中間体(A)と中間体(B)の, 中心金属の酸化数をそれぞれ記せ。

問5 素反応(8)が進行するのは, 6 配位八面体の中間体(D)で反応が進行しやすい配位形式をとっているためである。この中間体(D)の 3 個のヨウ素配位子のうちの 2 個が置換不活性な配位子(X)で置き換えられた場合, 素反応(8)が進行しないこともあり得る。反応が生じない場合の中間体の構造を推定し, そのような中間体 ($[(\text{CH}_3\text{CO})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{IX}_2]$, 電荷省略) の一例を 6 配位八面体構造で表せ。

問6 一酸化炭素中毒が生じる理由を錯体化学的見地から説明せよ。

B [無機材料]

I 次の(1)～(5)の文章を読み、空欄①から⑳に最も適切な語または式を答えよ。

(1) ある物質内で光学的性質が方向に依存するとき、その物質を光学的異方体という。光学的異方体に属する結晶には、光学的の一軸性結晶と光学的の二軸性結晶がある。① 晶系と ② 晶系に属する結晶は一軸性であり、③ 晶系と ④ 晶系、⑤ 晶系に属する結晶は二軸性である。

(2) 二個の単結晶が結合して一個体をなし、互いに特定の面または軸に関して対称にしたがう位置関係にある場合、この個体を ⑥ という。⑦ に相当する対称面をもつとき、その面を ⑥ 面とよび、⑧ に相当する対称軸をもつとき、その軸を ⑥ 軸とよぶ。⑥ の関係にある二個の単結晶が平面で接する場合、その面を ⑨ とよぶ。

(3) 焼結体内部には、径が数 nm から数 10^3 nm 程度の細孔が存在することがある。したがって、真密度 $\rho_t(\text{gm}^{-3})$ 以外に、見かけの密度 $\rho_a(\text{gm}^{-3})$ や嵩密度 $\rho_b(\text{gm}^{-3})$ を求めることが必要である。焼結体の重量が $W(\text{g})$ であるとき、表面に向かって閉じている細孔の体積は式 ⑩ (m^3) で表され、表面に向かって開いている細孔の体積は式 ⑪ (m^3) で表される。

(4) 環境問題の観点から排熱を電気エネルギーとして効率的に回収する熱電変換材料が注目されている。熱電現象には ⑫ 効果と ⑬ 効果、⑭ 効果の三つが知られている。熱エネルギーから電気エネルギーへの変換効率は、⑫ 係数 α と ⑮ 率 σ 、⑯ 率 κ を用いて、式 ⑰ で評価される。すなわち α と σ が大きく κ が小さいほど、変換効率が高くなる。

(5) 誘電体とは伝導電子を持たない絶縁体的電子構造をもち、電場を加えると ⑱ を生じる物質の総称である。自発分極を有する誘電体のうち、電場を加えることによって分極方向の反転が可能なものを ⑲ という。自発分極は ⑳ 以上の温度で消失することが知られている。

II 次の(1)と(2)の問いについて答えよ。

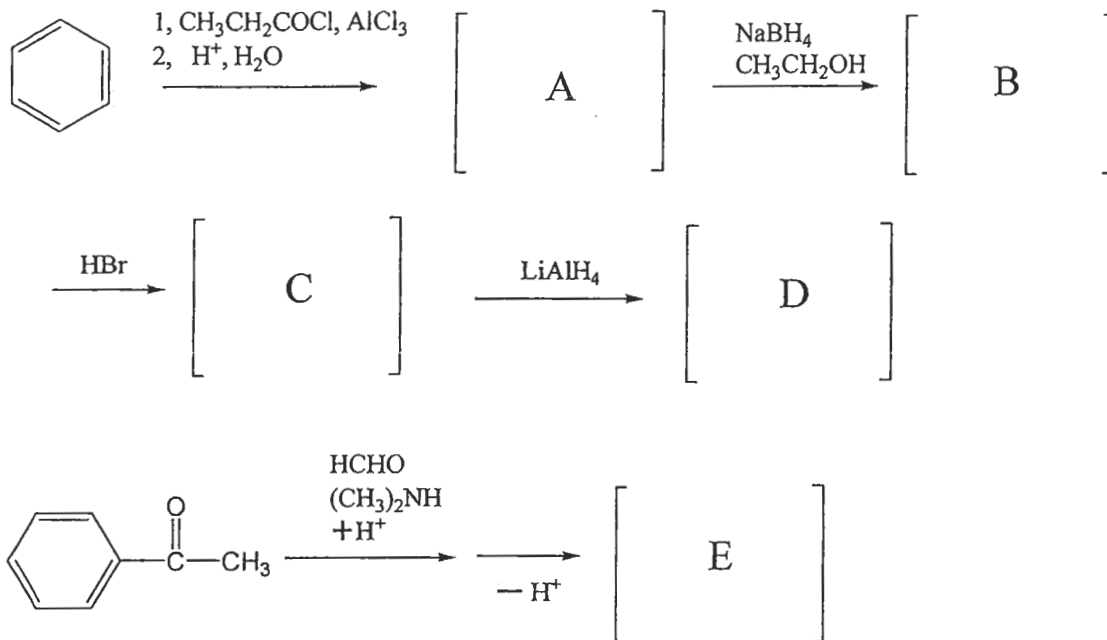
(1) ある純粋な固相の 300K 以上の定圧モル比熱は $C_p = 5.41 + 1.50 \times 10^{-3} T$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) で与えられる。300K におけるエントロピーが $8.0(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ のとき、絶対零度と 1073K でのエントロピーはそれぞれいくらか。必要であれば次の数値を用いよ。 $\ln 300 = 5.7$, $\ln 1073 = 7.0$ 。

(2) 「ある状態における系のエントロピー S 」と「その状態が存在する確率 ω 」の関係は、ボルツマン定数 (k) を用いて $S = k \cdot \ln \omega$ で表される。いま、ある結晶が A 原子と B 原子から成り、これらの原子が単純立方格子の N 個の格子点を占める場合、この結晶の混合エントロピーを求めよ。ただし A 原子と B 原子の存在割合はそれぞれ X_A と X_B である ($X_A + X_B = 1$)。また N は非常に大きいのでスターリングの近似式 ($\ln N! = N \ln N - N$) を用いることができる。

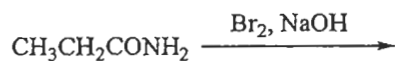
問題5 A [有機化学], またはB [高分子合成]のどちらかを選択して解答すること。なお, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, またはBの記号を記入すること。

A [有機化学]

I 次の各反応によって得られる主生成物の構造式を示せ。



II 次の反応について, どのような反応機構で進み, どのような主生成物を与えるかを記せ。

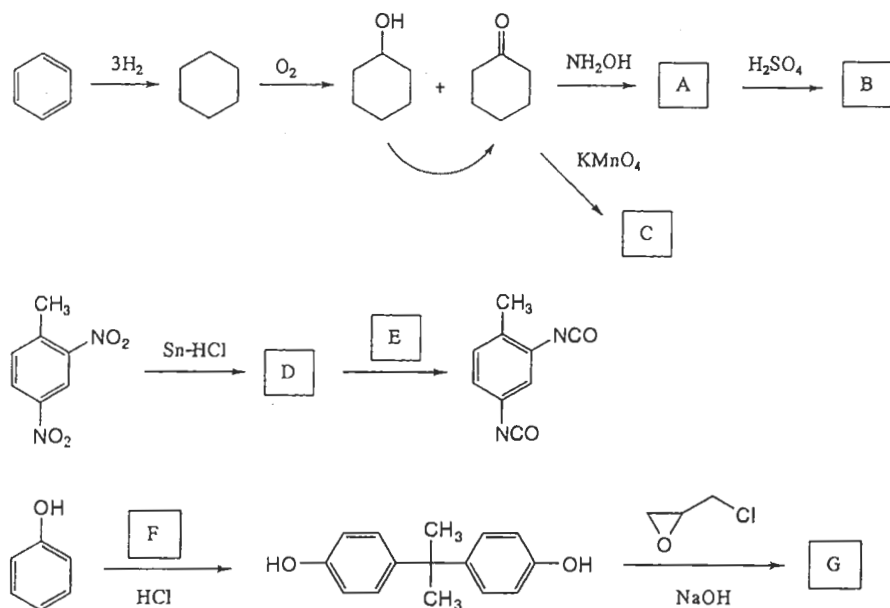


III 2-ブテンについて, 次の(1)~(2)の問いに答えよ。なお, 化合物の構造は, その不斉炭素原子の絶対配置がわかるようにくさび形構造式によって記せ。

- (1) トランス-2-ブテンを四塩化炭素中にて臭素と反応させると, ただ一つの生成物Aのみが得られた。一方, シス-2-ブテンの場合には, 二つの生成物BとCを与えた。それぞれの反応について, 生成物とその反応機構を記して説明せよ。
- (2) トランス-2-ブテンを*m*-クロロペルオキシ安息香酸と反応させたのちに, 酸の水溶液で処理すると生成物Dを生じた。一方, シス-2-ブテンを四酸化オスミウムと反応させたのちに, 硫化水素で処理すると同じ生成物を与えた。生成物Dの構造を示すとともに, それぞれの反応についてどのように進むのかを説明せよ。

B [高分子合成]

I 次の反応はいずれも重要なモノマーの合成ルートである。AからGに当てはまる化合物，あるいは試薬の化学式を示せ。



II 次の重合に関する設問に答えよ。

- プロピレン，および無水マレイン酸が単独ラジカル重合しにくい理由をそれぞれ述べよ。
- ラジカル重合の初期段階における重合速度 (R_p) を表す次式を導け。ただし， k_p は生長反応速度定数， k_d は開始剤の分解速度定数， f は開始剤効率， k_t は停止反応速度定数， $[I]$ は開始剤濃度， $[M]$ はモノマー濃度を表すものとする。

$$R_p = k_p (fk_d/k_t)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$
- スチレンと無水マレイン酸をラジカル共重合させると，交互性の高いコポリマーが得られる。その理由を説明せよ。
- ナトリウムナフタレンを開始剤として，テトラヒドロフラン中でスチレンを重合した。重合終了後に，次の試薬を加えて得られるポリマーの構造式を示せ。
 A：過剰量のエチレンオキシドを加え，次に水を加える。
 B：乾燥した炭酸ガスを吹き込み，次に酸性水溶液を加える。
- 3-メチル-1-ブテンの構造式を書け。次に，このモノマーをカチオン重合させて得られるポリマーの構造式を可能な限り示せ。
- ヨウ化メチルを開始剤として，2-メチルオキサゾリンの重合を行った。得られるポリマーの構造式を示し，水に対する溶解性について議論せよ。

問題6 A [高分子材料]またはB [生体高分子]のどちらかを選択して解答すること。なお、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 [高分子材料]

I 高分子の分子量を測定する手法を3つ挙げ、①それぞれの手法によりどのような平均分子量が求められるか、②その測定原理、および③測定・解析上の注意点について、知るところを記せ。

II 次の文章を読み、(1)～(4)の設問に答えよ。

結晶性高分子では、各高分子鎖の繰返し単位が規則的な内部回転角をとり、さらにそれらが配列することで結晶化が起こる。一本の鎖は何回も折り畳まれてラメラ状の結晶領域を形成し、それ以外の部分は「ア」領域として存在する。結晶領域と「ア」領域の厚さの和を通常「イ」と呼び、その測定法として「ウ」が用いられることが多い。ラメラ状結晶領域は三次元的に成長し、「エ」を形成する。

結晶性高分子の等温結晶化速度を考える時、核生成の頻度と「オ」の二つの要因を考えることが必要である。アブラミ理論によれば、時間 t における高分子の結晶化度を $X(t)$ 、結晶化が完了したときの結晶化度を α_c 、結晶成長様式の次元を n とすると、次式を導くことができる (k は定数)。

$$\ln \frac{1}{1 - X(t)/\alpha_c} = (1/\alpha_c)kt^{n+1} \quad (1)$$

結晶化の時間が 0, t , ∞ での比容を各々 v_0 , v_t , v_∞ とし、結晶構造解析による単位格子の体積より求められる高分子の比容を v_c とすると、 $X(t) = \frac{A}{B}$, $\alpha_c = \frac{B}{C}$ と表される。よって、(1)式の左辺を v_0 , v_t , v_∞ を用いて変換すると、 $\ln \left(\frac{C}{B} \right) = (1/\alpha_c)kt^{n+1}$ となる。

これらの結晶の融解温度 T_m は、融解時におけるエンタルピー変化 ΔH_m とエントロピー変化 ΔS_m を用いて、 $T_m = \frac{D}{E}$ と表すことができる。融解時の高分子鎖はランダムコイル状態であり、結晶化した高分子鎖は一定の内部回転角をとっているため、ランダムコイル状態での内部回転角の自由度が大きいほど ΔS_m は「力」なり、そのため融点は「キ」なる。

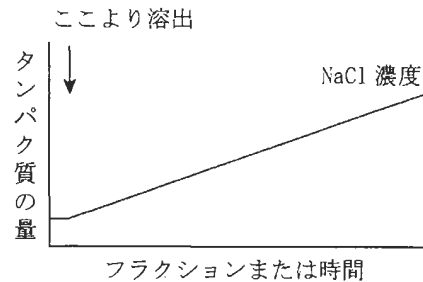
ある種の高分子では、結晶相と液体状態の間の温度域で、液体のような流動性を持ちながら、分子の位置、配向などの秩序のある、液晶と呼ばれる相を形成する。代表的な高分子液晶は、その分子構造により、「ク」と「ケ」に分類される。

- (1) 空欄「ア」～「ケ」に当てはまる語句、および空欄「A」～「D」に当てはまる数式を記せ。
- (2) 結晶性高分子の等温結晶化速度は、結晶化温度に対してどのように変化するかを示せ。また、そのような変化を示す理由を説明せよ。
- (3) 一般に、液晶相から無秩序な液体状態へ転移する際のエンタルピー変化は、結晶相から液体への融解の際の ΔS_m に比べると小さい。その理由を説明せよ。
- (4) 融点の高い高分子材料を得るためには、分子構造をどのように設計すればよいかを、上述の ΔH_m , ΔS_m に関連付けて記せ。

B [生体高分子]

I タンパク質 A とタンパク質 B が同量混ざった溶液がある。A, B の等電点 pI はそれぞれ 6.0, 9.0 である。

- (1) この溶液をリン酸緩衝溶液 (pH7.5) 中 NaCl の濃度勾配を用いて、陰イオン交換クロマトグラフィーで分離した。タンパク質 A とタンパク質 B がどのように分離されるか、その溶出曲線を右図に従って示せ。



- (2) タンパク質の等電点とは何か、30字以内で説明せよ。
(3) タンパク質のアミノ末端の配列を知る化学反応を用いる一般的な分析法は何か。

II 次の(1), (2)の問いに答えよ。

- (1) タンパク質および酵素の立体構造における二次構造を2種類挙げ、二次構造形成に重要な主たる相互作用を3種類答えよ。
(2) タンパク質の変性を調べるために有効な分光学的測定法を2種類例示し、それぞれの具体例を示せ。

III 細胞膜に関する次の記述のかっこ内に適切な語句を入れて文章を完成させ、さらに下線部についての問いに答えよ。

細胞膜は、細胞の内外を隔て、細胞内部の活動に適した状態を維持している。細胞膜の代表的なモデルとして、Singer-Nicolson による (ア) モデルがある。膜はリン脂質が (イ) 相互作用により自己集合した (ウ) 膜構造をとっている。膜を介する物質輸送には、濃度勾配に沿った拡散による (エ) 輸送、濃度勾配に逆らった (オ) 輸送がある。後者はおもに膜中の (カ) が関与しており、無機イオンや (キ), (ク) などを特異的に輸送する。

下線部の (カ) の触媒作用により、ナトリウムイオン、カリウムイオンの輸送が行われるが、その際にエネルギー源として必要とされる生体分子は何か。

IV (I) 多糖類に関する次の記述のかっこ内に適切な語句を入れ、文章を完成させよ。

多糖類には植物の細胞壁になり、細胞に強度を与える (ア) 多糖類と化学エネルギーを蓄えておく (イ) 多糖類に大別される。(ア) 多糖類である (ウ) は木材成分の 50% を占め、綿花に至ってはほぼ 100% となっている。このため、綿花は直接綿繊維に利用されている。一方、(イ) 多糖類のデンプンは直鎖状の (エ) と枝分かれした (オ) からなる。(ウ) およびデンプンは共に単糖である (カ) が (キ) 結合と呼ばれるエーテル結合で繋がった高分子である。(エ) は溶液中では (ク) のかたちをとって、可溶であるが、(ウ) は (ケ) のかたちをとって、(コ) 結合のため水に不溶である。

- (2) (ウ) と (エ) の化学構造を Haworth 式を用いて答えよ。
(3) (ウ) はシャツとして利用され、アイロン掛けする際に水分を含ませると低温でしわが取れる。その理由を 50 字以内で述べよ。

問題7 A [基礎物理化学], B [材料物理化学], またはC [高分子物理化学]のいずれかを選択して解答すること。なお, 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]

次のような一次反応が連続する過程(逐次反応)において, (1)~(5)の問いに答えよ。ただし, 反応開始時にはAだけが存在するものとする。



- (1) 時間 t における A, B, C の濃度変化を表す微分方程式を示せ。ただし, それぞれの濃度を $[A]$, $[B]$, $[C]$ と表記すること。
- (2) A の濃度を時間の関数として表せ。
- (3) 2つの速度定数が異なる ($k_1 \neq k_2$) とき, B の濃度を時間の関数として表せ。
- (4) 2つの速度定数が等しい ($k_1 = k_2$) とき, B の濃度を時間の関数として表せ。
- (5) 2つの速度定数が大きく異なるそれぞれの場合 ($k_1 \gg k_2$ および $k_1 \ll k_2$) について, A, B, C の濃度は時間とともにどのように変化するか, 数式と図を用いて説明せよ。

B [材料物理化学]

I 水素や窒素のような気体は液体および固体金属中に溶け込む。これらの気体は金属中に溶け込むと原子状の H および N として存在する。いま, 水素分圧 1 気圧下, 熔融銅中の水素の平衡溶解量は 1473K で 6.0ppm である。以下の問いに答えよ。ただし $\ln 2 = 0.7$ とする。

- (1) 熔融銅中への気体水素の溶解の化学反応式を書け。
- (2) この反応の平衡定数を書け。
- (3) 同じ温度(1473K)で水素分圧が 0.005 気圧のときの水素溶解量を求めよ。
- (4) 金属中に溶け込んだほとんどの 2 原子分子に対して成り立つこの関係を何と言うか答えよ。

II ある温度において, 液体 X-Y 二元合金の X の活量係数 γ_X が次のように与えられている。

$$\ln \gamma_X = Ax_Y^2 + Bx_Y^3$$

ただし, x_X , x_Y は X および Y のモル分率である。ギブズ-デュエムの関係を用いて, 同じ温度における Y の活量係数 γ_Y の組成依存性を表す式を導出せよ。

Ⅲ 化合物の標準生成自由エネルギー ΔG^0 は、温度 T の関数として以下の式の形で表され、熱力学データ集としてまとめられている。

$$\Delta G^0 = A + BT + CT \ln T$$

生成物および反応物の比熱の差すなわち反応前後の比熱変化 ΔC_p^0 が温度に依存しない場合、上式の係数 A , B , C を 298K におけるエンタルピー変化 ΔH_{298}^0 , エントロピー変化 ΔS_{298}^0 および ΔC_p^0 を用いて表せ。ただし、 $\ln 298=5.7$ とする。

C [高分子物理化学]

I 分子量 10 万の高分子と分子量 100 の低分子を 1.0 ml ずつ混合したときの ΔS (混合エントロピー) と分子量 10 万の高分子どうしを 1.0 ml ずつ混合したときの ΔS の大小を定量的に比較せよ。ただし、 $R=2.0 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$, $\ln 2=0.7$, 高分子および低分子の密度はそれぞれ 1.0 とせよ。

Ⅱ 高分子溶液の蒸気圧はラウール則から大きく逸脱することが知られている。理想溶液とラウール則について解説した後、高分子溶液の蒸気圧挙動が理想溶液のそれと大きくずれる原因を簡潔に述べよ。

Ⅲ ある高分子を溶媒に溶かし、種々の濃度 C で浸透圧 π を測定した。得られたデータを基に π/C 対 C の関係をプロットし、この高分子の分子量 M および高分子と溶媒の親和性の指標となる相互作用パラメータ $\chi_{1,2}$ を求めた。測定温度を T , 気体定数を R , 高分子の比容を V_2 , 溶媒のモル体積を v_1 としてその導出法を示せ。

Ⅳ メチルアルコールやエチルアルコールを水に溶かすと水面に濃縮されることが知られている。これを界面 (表面) への正の吸着という。正の吸着が生じる理由を簡潔に述べよ。

問題8 A[物質解析], B[構造解析], またはC[結晶学]のいずれかを選択して解答すること。なお, 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 [物質解析]

I アンモニア緩衝液中における Zn^{2+} イオンの EDTA によるキレート滴定について, 以下の問いに答えよ(アンモニウムイオンの $K_a=10^{-9.3}$; 亜鉛-アンミン錯体の全生成定数: $\beta_1=10^{2.4}$, $\beta_2=10^{4.8}$, $\beta_3=10^{7.3}$, $\beta_4=10^{9.5}$; 亜鉛-EDTA 錯体の生成定数: $K=10^{16.5}$; $\log 2=0.3$)。加算は一桁の精度で行えばよい。

- (1) pH 9 の 0.3 mol dm^{-3} アンモニア緩衝液中におけるアンモニアの濃度を求めよ。
- (2) この緩衝液中における亜鉛イオンのアンモニアとの副反応係数を求めよ。
- (3) pH 9 における EDTA のプロトンとの副反応係数を求めよ。
- (4) 上記の結果を用いて, この滴定に用いる錯形成反応の条件生成定数を求めよ。
- (5) この滴定について, できる限り多様な終点決定法を挙げ, それぞれについて簡単に解説せよ。

II クロマトグラフィーに関する以下の問いに答えよ。

- (1) 次の用語を簡潔に説明せよ。
a. 保持時間 b. 理論段数 c. 分離係数 (相対保持比)
- (2) ガスクロマトグラフおよび液体クロマトグラフの典型的な装置構成を, それぞれ模式的に描け。
- (3) ガスクロマトグラフィーにおける昇温分析と, 液体クロマトグラフィーにおける勾配溶離について, 両者を対比しながら簡潔に説明せよ。
- (4) ガスクロマトグラフィーおよび液体クロマトグラフィーで用いられる代表的な検出器をひとつずつ挙げ, それぞれの構成図を模式的に描くとともに, 原理・特徴などを簡潔にまとめよ。
- (5) クロマトグラフィーにおいて, 最も確度の高い定性分析を行うためによく行われる方法論 (機器の組み合わせ) を簡潔に説明せよ。

B [構造解析]

非晶質化合物 XO と YO_2 を混合し, 高温下で反応させ, 結晶性化合物 XYO_3 を作る実験を行なった。図の(a)は XYO_3 の理論 X 線回折パターン, (b)は低温度で反応を行って得られた試料, (c)は高温で反応を行なって得られた試料, (d)は焼結助剤として Z_2O_3 を使用した以外は(c)と同じ条件で反応を行なって得られた試料の実測 X 線回折パターンである。図(b),(c),(d)の黒矢印は理論回折パターンのピーク位置を示している。以下の問いに答えよ。

- (1) X 線回折パターンのピーク位置と強度は, 結晶と X 線のどのような性質によって定まるかについて記述せよ。
- (2) (b)と(c)を比べると, (b)のほうがピーク強度が全般的に小さく, ピーク幅の広がりも大きい。(b)では測定範囲内に太い3本のピークしかないようにも見える。こうなった原因を推定し, 簡潔に述べよ。

◆ 問題訂正

各試験室監督員 殿

試験実施本部

受験者に対して、問題訂正があることを口頭で伝えた上、
下記（枠内）を板書してください。

黒板が見えない受験者へは、下記の文面を見せてください。

試験科目：専門試験

問題訂正

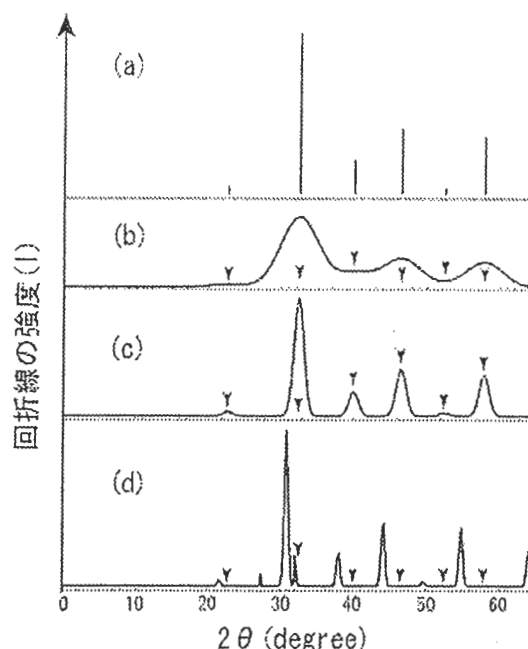
問題 8 A [物質解析]

I の問題文中の（ ）に

「EDTA の逐次プロトン付加定数： $K_1=10^{10.2}$, $K_2=10^{6.2}$ 」

を加える。

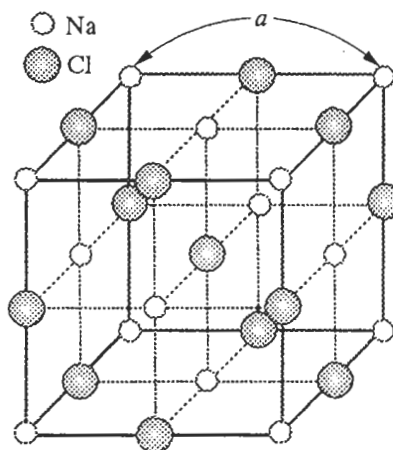
- (3) (b)と(c)のピーク位置は理論回折パターン(a)のピーク位置と一致しているが, (d)ではわずかに低角側にずれている。しかも(d)には, 2θ がおよそ 27° , 32° , および測定範囲($0 < 2\theta < 65^\circ$)ぎりぎりのおよそ 64° に, (a)に見られないピークが存在する。この原因を推定し, 簡潔に述べよ。
- (4) 前問(3)に関連し, (d)の XYO_3 に関連するピークの低角へのシフト量は 2θ が高角になるほど大きくなっている。この理由について数式を用いて記述せよ。



C [結晶学]

図は, NaCl の結晶構造 (立方晶) を示している。これについて以下の問いに答えよ。ただし, hkl 反射の構造因子は, $F = \sum_{n=1}^N f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]$ で与えられる。ここで, N は単位格子中の原子数, u_n, v_n, w_n は n 番目の原子の格子座標 (分数座標), f_n は n 番目の原子の原子散乱因子である。また, 解答では Na, Cl の原子散乱因子をそれぞれ f_{Na}, f_{Cl} とせよ。

- (1) この結晶の 4 回対称の回転軸は, $[100]$, $[010]$, $[001]$ の 3 本である。これにならって, 他の対称操作 (回転軸と鏡映面) のミラー指数を示せ。
- (2) 格子定数が a であるとして, この NaCl の密度 (単位体積当たりの質量) を求める式を示せ。ただし, Na と Cl の原子量をそれぞれ M_{Na}, M_{Cl} とする。ほかに計算に必要な量があれば, 自分で定義せよ。
- (3) もし仮にこの結晶から Cl 原子を取り除いて, Na 原子は元の位置にそのままあるような結晶が存在するとした場合, その結晶構造は何であるか。また, その結晶の構造因子を計算し, X 線回折で観測できるピークとできないピークの指数の関係 (消滅則) について記せ。
- (4) NaCl 結晶の構造因子を計算せよ。
- (5) NaCl 結晶の粉末 X 線回折の図形の特徴 (ピークの位置, 強度など) について記せ。



問題9 A[高分子物性], B[材料物性], またはC[材料物理]のいずれかを選択して解答すること。
 なお, 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]

- I 長さ L のゴム試験片に張力 K を加えて ΔL 伸びたとする。温度を T , エントロピーを S とし, 体積変化はないと仮定すると, 内部エネルギー U の変化分は $\Delta U = T\Delta S + K\Delta L$ (i)。また, ヘルムホルツの自由エネルギー $F = U - TS$ の変化分は $\Delta F = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T$ (ii) で与えられる。

(1) 下記文中の(ア)~(オ)に適切な数式または語句を答えよ。

長さ L を一定 ($\Delta L = 0$) とすると式 (i) は $\Delta U = T\Delta S$ となり, これより式 (ii) は

$\Delta F = -S\Delta T$ となる。

$\therefore (\partial F / \partial T)_L = -S$ 。これをさらに L で微分すると $\partial^2 F / \partial T \partial L = -(\partial S / \partial L)_T$ (iii)。

温度 T を一定 ($\Delta T = 0$) とすると式 (ii) は $\Delta F =$ (ア)。これと式 (i) より $\Delta F =$ (イ)。

$\therefore (\partial F / \partial L)_T =$ (ウ)。これをさらに T で微分すると $\partial^2 F / \partial T \partial L =$ (エ) (iv)。

式 (iii), (iv) より $-(\partial S / \partial L)_T =$ (エ) (v)。

すなわち変形によるエントロピーの変化は, (オ) の温度変化によって測定することができる。

(2) 張力 K は長さ L と温度 T の関数であり, $\Delta K = (\partial K / \partial L)_T \Delta L + (\partial K / \partial T)_L \Delta T$ と書ける。

張力 K 一定 ($\Delta K = 0$) のとき, ゴム試験片の昇温による長さ変化を求めよ。

- II 弾性率 E のバネと粘度 η のダッシュポットを直列に結合したマクスウェル模型について以下の問いに答えよ。ただし, t は時間, ω は角速度, d/dt は時間 t による微分を表わす。

(1) 応力 σ とひずみ ε の関係は $d\varepsilon/dt = (1/E)d\sigma/dt + \sigma/\eta$ (vi) となることを証明せよ。

(2) マクスウェル模型に応力 $\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t$ を加えたとき, ひずみを $\varepsilon(t) = X \sin(\omega t - \delta)$ と仮定して, 係数 X と $\tan \delta$ を式 (vi) から求めよ。ただし, $\tau = \eta/E$ とする。

(3) (2) の $\sigma(t)$ と $\varepsilon(t)$ との間に位相差 δ が生ずる理由をダッシュポットの性質から説明せよ。

(4) τ 一定で ω を増す場合, および ω 一定で昇温する場合, (2) の $\tan \delta$ はそれぞれどうなるか?

B [材料物性]

In_2O_3 結晶 (エネルギーバンドギャップ 3.8 eV) は, 微量の不純物元素をドーピングすると n 型半導体となり高い導電性を持つと同時に可視光をよく透過させる。この材料について以下の設問に答えよ。

- I n 型伝導性を与える代表的な不純物元素を挙げ, n 型となる理由を述べよ。
 II n 型伝導性を示すこの材料の導電率 σ は温度によって変化する他の基本的物理量に依存する。それらを用いて σ を表す式を記せ。
 III σ およびそれに関わる基本的物理量の温度依存性の概略を相関がわかるように図示せよ。
 IV 各量が上記 III のような温度変化をする理由を記せ。
 V 下記の文章中の [a], [b], [c] を埋めよ。

高い導電率を持った n 型半導体 In_2O_3 の光学的性質への伝導電子の寄与は電子分極の古典的電子

論を用いて記述することができる。今、簡単のため x 方向での電界 $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ による 1 電子（質量 m 、電荷 e ）の強制振動（変位 x ）を考える。結晶内では散乱により速度に比例した緩和力 $-(m/\tau)(dx/dt)$ を受けることを考慮すると、電子の運動方程式は [a] となる。この解は、 $\exp(-i\omega t)$ に比例した解を仮定すると $x = [b] E$ と求まる。これより電子濃度を N_e 、結晶の比誘電率を ϵ_r とすると、電界による分極 $P = -N_e e x$ と電界 E の関係、および ϵ_r と結晶の複素屈折率 $N (= n + ik, n: \text{屈折率}, k: \text{消衰係数})$ との関係 $N^2 = \epsilon_r$ を用いて、

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + (1/\tau)^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + (1/\tau)^2} \left(\frac{1}{\omega \tau} \right) = n^2 - k^2 + 2ink$$

が導かれる。ここで、 $\omega_p = (N_e e^2 / m \epsilon_0)^{1/2}$ (ϵ_0 : 真空の誘電率) を自由電子の [c] とよぶ。この結果より、結晶の光反射率 $R = \{(n-1)^2 + k^2\} / \{(n+1)^2 + k^2\}$ の波長依存性が求まる。

- VI In_2O_3 結晶の電子濃度 N_e を高くし、 $(h/2\pi)\omega_p$ (h : プランク定数) が 1 eV となったとする。上記の説明を考慮して、 $1/\tau \ll \omega_p$ としたとき、この結晶の光反射率 R および光透過率 T の光エネルギー依存性を 0 eV ~ 5 eV の範囲で図示せよ。また、そのようになる理由を記せ。

C [材料物理]

材料の力学物性に関して、以下の設問に答えよ。

- I 固体の安定性は、原子あるいはイオン間の結合力に由来するものである。この結合の仕方を 4 種類に分類し、それぞれの結合様式について説明せよ。
- II 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とする。

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

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。

- III 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。
- IV 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], または C [材料プロセス工学] のいずれかを選択して解答すること。なお, 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]

次の I から IV の問に答えよ。

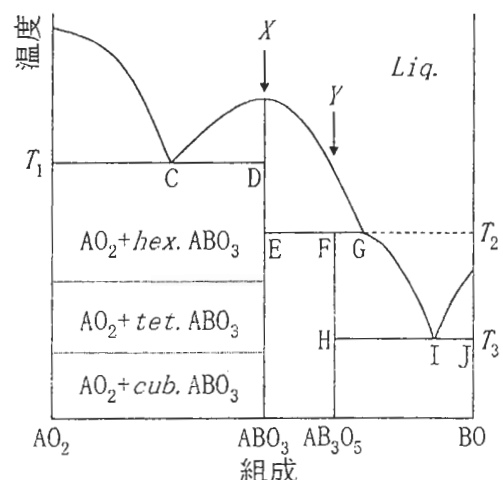
- I 管径 D , 管長 L , 管内面の粗さ ε の管内に流体が流れている。管内摩擦に関する圧力損失 ΔP は, 管径 D , 管長 L , 管内面の粗さ ε , 密度 ρ , 粘度 μ , 平均流速 u に関するものとして次元解析を行え。
- II 熱伝導度と境膜伝熱係数を, それぞれ違いがわかるように説明せよ。
- III 通常の棚段式蒸留塔は原料供給段の上部が濃縮部, 下部が回収部として操作されている。蒸留塔内の気液のモル流量をそれぞれ V, L , 留出流量, 留出液組成をそれぞれ D, x_D , さらに缶出流量, 缶出液組成をそれぞれ W, x_W とする。また, 第 n 段を去る低沸成分の気液の蒸気および液組成をそれぞれ y_n, x_n とする。還流比を $R = L/D$ とするとき, 濃縮部の操作線の式を導け。
- IV n 次不可逆反応 ($n > 0$) を連続式撹拌槽型反応器 (CSTR) と管型流通式反応器 (PFR) を用いて行わせると, 同じ原料供給濃度で同じ出口転化率では, CSTR より PFR の方が反応器体積を小さくできる。この理由を, 反応器内濃度と反応速度の観点から説明せよ。

B [無機材料プロセッシング]

I $\text{AO}_2\text{-BO}$ 系平衡状態図を用いた単結晶合成プロセスに関して次の設問に答えよ。(2) および (3) は解答用紙内の二箇所はこの図の必要箇所を拡大して写し取り, 図説しながら解答せよ。

- (1) 定比化合物 ABO_3 を得るため, 同組成の融液 X を冷却したにもかかわらず, 引き上げ法 (CZ 法) で大型の単結晶を得ることができなかった。最も重要な原因を説明せよ。

- (2) 定比化合物 AB_3O_5 を得るため, 同組成の融液 Y を冷却し, 温度 T_2 で長時間保持したにもかかわらず, 全体を単結晶化するのは困難であった。温度 T_2 に至るまでの液相組成 (L_t), 結晶組成 (S_t) およびその量比の変遷を図説し, 温度 T_2 での反応式を記せ。このとき予想される晶出組織をスケッチして, その後に徐冷しても単結晶化が困難な理由を記せ。



- (3) AB_3O_5 の大型単結晶を得るために望ましい融液組成の位置を図示し、その晶出過程を(2)にならって記述せよ。その際に適切な単結晶育成法を理由(手順)とともに挙げよ。

II BaTiO_3 セラミックスの合成プロセスに関して次の各問に答えよ。

- (1) BaTiO_3 は BaCO_3 と TiO_2 粉末を混合して通常 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ で焼結すると得られる。その化学反応式を書け。 Ba 原料として、 BaO ではなく炭酸塩を使用する最も重要な理由を説明せよ。
- (2) Janderモデルに従って反応粒子表面に BaTiO_3 が形成される様子を図説せよ。ただし、反応粒子は均一な球状粒子であり、この温度域では Ti^{4+} より Ba^{2+} の拡散係数が大きいものとする。
- (3) 時間 t における未反応体積 v を反応粒子の半径 r および形成層の厚さ y を用いて表せ。さらに反応率 α を導入した場合の式表記も示せ。ただし、反応粒子と生成物の体積比は1とする。

C [材料プロセス工学]

熔融金属の凝固の初期における固体の核生成に関する以下の設問I～VIIに答えよ。

- I 構造のゆらぎによって半径 r の球形の固体の核が熔融金属内に均一核生成したとする。その際の全自由エネルギー変化 ΔG を r の関数として求めよ。但し、凝固に伴う体積変化は無視できるものとし、単位体積あたりの凝固に伴う自由エネルギー変化を ΔG_v 、単位面積あたりの固液界面の過剰自由エネルギーを γ_{LS} とせよ。
- II 融点以外の温度 T における凝固に伴う単位体積あたりの自由エネルギー変化 ΔG_v を単位体積あたりの融解潜熱 L_m 、融点 T_m 、過冷度 ΔT ($\Delta T = T_m - T$)で表せ。ただし、液相、固相のエントロピー、エントロピーは温度に依存しないものとする。
- III 縦軸を ΔG 、横軸を r として、この関数の概略図を示せ。
- IV 生成した核が消滅せずに成長を続けるには r にどのような条件が必要か。設問IIIの図を用いて説明し、その条件を L_m 、 γ_{LS} 、融点、過冷度を用いて表せ。
- V この核生成に必要な活性化エネルギー ΔG^* を L_m 、 γ_{LS} 、融点、過冷度を用いて表せ。
- VI 過冷度の大きい場合と小さい場合とでは凝固した金属の結晶粒の大きさに違いが見られるが、その理由をこの核生成のモデルから説明せよ。
- VII 銀の均一核生成に関する以下の設問(1)～(3)に答えよ。ただし、銀の固体および液体のモル自由エネルギー $G_{\text{Ag(S)}}$ 、 $G_{\text{Ag(L)}}$ はそれぞれ絶対温度 T の関数として以下のように表される。

$$G_{\text{Ag(S)}} = 25300 - 77.4 T \quad (\text{J/mol})$$

$$G_{\text{Ag(L)}} = 39900 - 92.6 T \quad (\text{J/mol})$$

また、固液界面自由エネルギー γ_{LS} (J/cm^2)は融点付近で温度に依存せず $\gamma_{LS} = 5.9 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ であり、銀の原子量は108、密度は液体、固体とも 10.8 g/cm^3 とせよ。

- (1) 与えられたモル自由エネルギーより銀の融点($^\circ\text{C}$)を求めよ。
- (2) 過冷度 100°C で凝固が生じるとき、凝固に伴う単位体積あたりの自由エネルギー変化 ΔG_v (J/cm^3)を求めよ。
- (3) 過冷度 100°C で銀の凝固が進行するには半径何 nm の核の生成が必要か。

◆ 問題訂正

各試験室監督員 殿

試験実施本部

受験者に対して、問題訂正があることを口頭で伝えた上、
下記（枠内）を板書してください。

黒板が見えない受験者へは、下記の文面を見せてください。

試験科目： **専門科目**

問題訂正

問題 10 C [材料プロセス] VⅡ

問題文中 4行目 数式

誤 $G_{\text{Ag}(\text{liquid})}^{\text{L}} = 39900 - 92.6 \cdot T$

正 $G_{\text{Ag}(\text{liquid})}^{\text{L}} = 36400 - 86.4 \cdot T$