

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 次の問いに答えよ。

- (1) 2変数関数 $z = f(x, y)$ は無限回微分可能であるとする。

2つの1変数関数 $x = t - 1$, $y = \frac{1}{t}$ との合成関数 $z = f\left(t - 1, \frac{1}{t}\right)$ について、

$\frac{dz}{dt}$ と $\frac{d^2z}{dt^2}$ とを f の2次以下の偏導関数を用いて表せ。

- (2) 2変数関数

$$g(x, y) = x^2 - 6x + \frac{2x}{y} + 4 \log y$$

の停留点を求め、その停留点における関数の様子を調べ、極値を求めよ。

- (3) (2) の2変数関数 $g(x, y)$ を用いてできる1変数関数 $z = g\left(t - 1, \frac{1}{t}\right)$ について、

(1) を利用してその極値を求めよ。

II 平面 $\mathbb{R}^2 = \left\{ \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \mid x, y \in \mathbb{R} \right\}$ から空間 $\mathbb{R}^3 = \left\{ \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \mid X, Y, Z \in \mathbb{R} \right\}$ への

線形写像 $f: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^3$ は

$$\mathbb{R}^2 \ni \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} 3x + 2y \\ x - 4y \\ 2x + y \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^3$$

として与えられている。このとき次の問いに答えよ。

- (1) $\mathcal{W} = \left\{ \vec{w}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 3 \end{pmatrix}, \vec{w}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \vec{w}_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} \right\}$ は \mathbb{R}^3 の基底になることを示せ。

- (2) \mathbb{R}^2 の基底 $\mathcal{V} = \left\{ \vec{v}_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \vec{v}_2 = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}$ と (1) の \mathbb{R}^3 の基底 \mathcal{W} とに関する f の行列表示 A_f を求めよ。

- (3) \mathbb{R}^2 の別の基底 $\mathcal{V}' = \{\vec{v}'_1, \vec{v}'_2\}$ と (1) の \mathbb{R}^3 の基底 \mathcal{W} とに関する f の行列表示は

$$B = \begin{pmatrix} 2 & 13 \\ 11 & 24 \\ 5 & -5 \end{pmatrix}$$

である。このとき基底 \mathcal{V}' を求めよ。

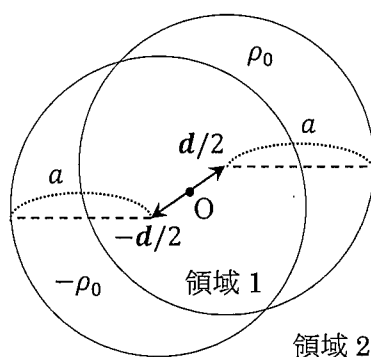
問題2 電磁気学 設問すべてについて解答すること。

I 以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。考えている空間は真空とみなせるものとし、真空の誘電率を ϵ_0 とする。

内部に一樣な電荷密度 ρ_0 の電荷が体積分布した半径 a の球を考える。

- (1) 球の中心からの距離を r として、球の外部 ($r > a$) および内部 ($r < a$) に生じる電場の強さ $E(r)$ を求めよ。
- (2) この球の外部 ($r > a$) および内部 ($r < a$) における電位 $\varphi(r)$ を求めよ。ただし電位の基準は無限遠方 ($r = \infty$) に選ぶ。

次に、下図のように、一樣な電荷密度 ρ_0 および $-\rho_0$ に帯電した半径 a の二つの電荷球を、中心の位置が原点 O を基準としてそれぞれ $d/2$ および $-d/2$ となる様に配置する。二つの球が重なる領域 (領域1) では、正と負の電荷が打ち消しあって電荷密度は0となっている。中心間の距離 $|d|$ は球の半径 a にくらべて十分小さい。



- (3) 二つの球が重なる領域 (領域1) 内の点、および何れの球にも含まれない領域 (領域2) 内の点 \mathbf{r} における電位は、それぞれ $\varphi_1(\mathbf{r}) = f_1(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \mathbf{d}$ および $\varphi_2(\mathbf{r}) = f_2(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \mathbf{d}$ の形に表すことができる。ここで \mathbf{r} は原点 O を基準とする位置ベクトル、 $r = |\mathbf{r}|$ は原点 O からの距離、 $\mathbf{r} \cdot \mathbf{d}$ はベクトル \mathbf{r} と \mathbf{d} の内積である。 $f_1(\mathbf{r})$ および $f_2(\mathbf{r})$ を、それぞれ a, ϵ_0, ρ_0 および r のうち必要なものを用いて表せ。必要なら $|d| \ll a$ を考慮し、 x が微小量 ($|x| \ll 1$) のとき成り立つ近似式 $1 + c_1 x + c_2 x^2 + \dots \approx 1 + c_1 x$, $(1+x)^a \approx 1 + ax$ を用いよ。
- (4) この二つの球を、誘電体中の正電荷および負電荷の分布と考えると、ベクトル $\mathbf{P} = \rho_0 \mathbf{d}$ は、誘電体内の単位体積あたりに生じる電気双極子モーメント、すなわち分極に対応している。領域1内の点 \mathbf{r} に生じる (すなわち、一様に分極した誘電体球の分極電荷によって球の内部に生じる) 電場ベクトル $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ を、 $a, \epsilon_0, \mathbf{r}$ および分極ベクトル \mathbf{P} のうち必要なものを用いて表せ。

II 以下の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) 図1のように、直線部分 AB を含む導線に電流 I が流れている。この直線部分 AB を流れている電流により、直線 AB から距離 d だけ離れた点 P に生じる磁場の強さ H が以下の式で与えられることを示せ。ただし、 $\angle PAB = \theta_1$ 、 $\angle PBA = \theta_2$ とし、線分 AB 以外の部分を流れる電流によって生じる磁場は考えない。

$$H = \frac{I}{4\pi d} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)$$

- (2) 無限長の直線状導線に電流 I が流れているとき、導線から距離 d だけ離れた位置における磁場の強さを、設問 (1) で導出した式を用いて求めよ。導く過程についても記すこと。
- (3) 図2に示すように、 $z = 0$ 平面上に原点 O を中心として置かれた単巻き正三角形コイル（外接円の半径 a ）に電流 I が流れている。この電流により、 z 軸上の点 $P(0, 0, \sqrt{2}a)$ に生じる磁場の強さを求めよ。
- (4) $z = 0$ 平面上に原点 O を中心として置かれた単巻き正 n 角形（外接円の半径 a ）のコイルを流れる電流 I により、原点 O に生じる磁場の強さを求めよ。
- (5) 図3に示すように、 $z = 0$ 平面上に原点 O を中心として単巻き円形コイル（半径 a ）と単巻き正 n 角形コイル（外接円の半径 a ）が置かれ、互いに逆向きに電流 I が流れている。点電荷 q が $+z$ 方向の速度 v で原点 O を通過する瞬間に、磁場から受ける力を求めよ。

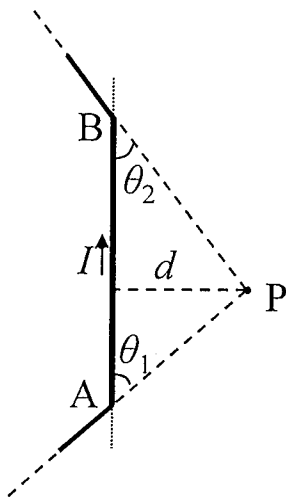


図 1

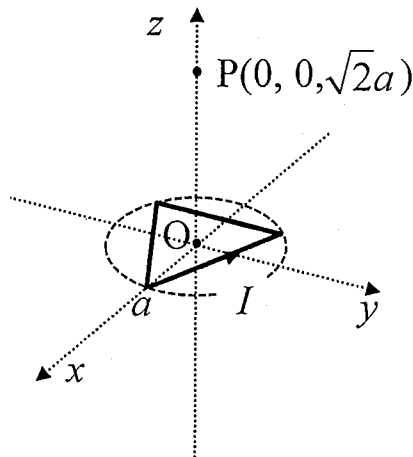


図 2

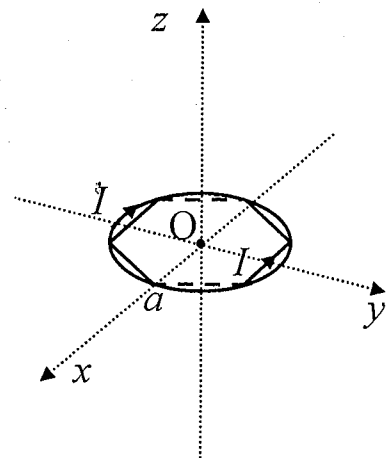


図 3

問題3 数理科学 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)と(2)に答えよ。

(1) 曲線 $C: z = 4e^{i\theta}, (0 \leq \theta \leq 2\pi)$ と奇数 k に対し、次の積分を求めよ。

$$\int_C \frac{\cos z}{(z - \pi)^k} dz$$

(2) 積分

$$\int_C \frac{e^z(z-4)}{3z^2+z-2} dz, \quad C: z = 2e^{i\theta}, (0 \leq \theta \leq 2\pi)$$

を C の内部に極がただ一つあるような関数の C 上の積分の和に分解し、それぞれを求めることにより積分の値を計算せよ。

II 自然数 n に対して、複素数

$$z_n = \cos \frac{\pi}{2^n} + i \sin \frac{\pi}{2^n}$$

を定める。その奇数べき全体の集合

$$A_n = \{(z_n)^k \mid k \text{ は奇数}\}$$

および多項式

$$f_n(x) = \prod_{\alpha \in A_n} (x - \alpha)$$

について、以下の問いに答えよ。

- (1) A_2 の元の個数および $f_2(x)$ の展開式を求めよ。
- (2) A_n の元の個数および $f_n(x)$ の展開式は、 n を用いてどのように表されるか。理由をつけて述べよ。
- (3) 多項式 $g_n(x)$ と整数 d_n が

$$f_n(x) = g_n\left(x + \frac{1}{x}\right) x^{d_n}$$

をみたしている。 d_n を求め、 $g_{n+1}(x)$ と $g_n(x)$ がみたす漸化式を求めよ。

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 1族元素に関する次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) Li^+ , Na^+ , K^+ イオンについてイオン半径が大きい順を示し、そのように考えた理由を記せ。
- (2) Li^+ , Na^+ , K^+ イオンについて水溶液中での動きやすさの大小関係を示し、そのように考えた理由を記せ。ただし、イオンの濃度はそれぞれの金属イオン間の相互作用が動きやすさに影響を与えないほどに希薄であるとする。
- (3) 単体金属のイオン化エネルギー、標準電極電位についてそれぞれどういうものか説明せよ。
- (4) Li, Na, K のイオン化エネルギー、標準電極電位は下記の表のようにになっている。Na と K をくらべるとイオン化エネルギーの小さい K のほうが標準電極電位が低くなっている。Li はこのような関係になく、3つの中でイオン化エネルギーが最も大きいのに標準電極電位も最も低い。このことについて理由を考察せよ。

	イオン化エネルギー(kJ/mol)	標準電極電位(V vs. SHE)
Li	520	-3.03
Na	496	-2.71
K	419	-2.93

II 下に示す表を参考にして、次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

- (1) 表1は各種金属錯体の安定度定数である。異なる配位子を用いたFe(II)錯体では、 $\log \beta_1$ と $\log \beta_2$ の値はほとんど同じであるにもかかわらず $\log \beta_3$ に大きな違いがある。これはなぜか説明せよ。
- (2) 表1において、同じエチレンジアミン(1,2-ジアミノエタン)を配位子とした場合、 $\log \beta_1$ と $\log \beta_2$ の値はCu(II)錯体の方がFe(II)錯体に比べて大きい。これは一般的な第一遷移金属イオンの2価錯体にみられる傾向であるが、これは何とよばれる傾向か。またCu(II)錯体ではエチレンジアミン3分子が配位した化学種が形成されない。これはなぜか説明せよ。
- (3) 一般的に金属錯体の配位子置換反応では、3つの反応機構が考えられるが、これらの反応機構の名称とその違いが分かるように6配位八面体型錯体を例にとり説明せよ。

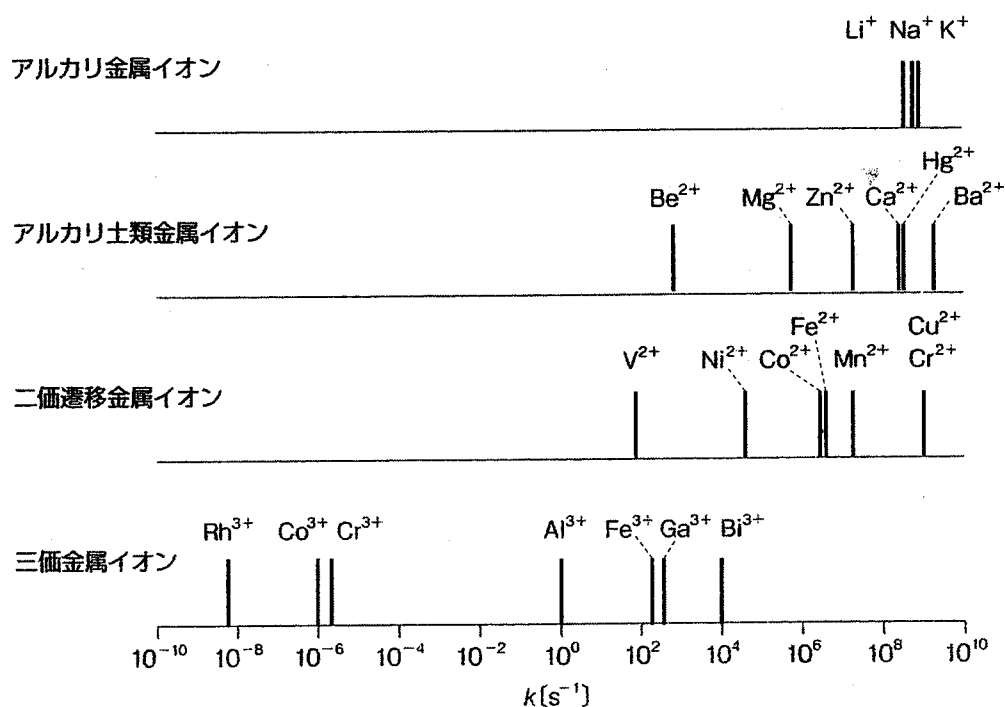
(4) 表2は金属アクア錯体の水交換反応（配位子置換反応）速度である。アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの水交換反応は、原子番号が大きくなるにつれて速くなる傾向が見られる。これはなぜか説明せよ。

(5) 表2において三価の金属イオンでは、 d^3 電子状態をとるCr(III)や d^6 低スピン状態をとるRh(III)とCo(III)は水交換反応が極端に遅い。これはなぜか説明せよ。

表1 錯体の安定度定数

金属イオン	配位子	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
Fe(II)	エチレンジアミン	4.34	7.66	9.72
Fe(II)	2,2'-ビピリジン	4.20	7.90	17.2
Cu(II)	エチレンジアミン	10.54	19.6	-

表2 各6配位八面体型アクア錯体の配位水交換反応速度定数の比較



B[無機材料] 設問すべてについて解答すること。

I 次の文章を読み、(1)～(3)の問いについて答えよ。

強く方向性をもった(①)により形成される固体物質に、IV族元素からなるSi(シリコン)、C(ダイヤモンド)、SiC(炭化ケイ素)がある。この中でセラミックスにも分類されるSiCはSiとCとの結合距離が 1.89\AA と短く、バンドギャップが大きいという特徴を有する。短い原子間結合距離は、その化学結合が強いことを意味し、化学的安定性は極めて高い。この強い結合の起源はSi、Cそれぞれの(②)混成軌道である。また、強い原子間結合と軽い原子質量は大きなフォノンエネルギーをもたらし、(③)が起こりにくくなり、高い熱伝導率を実現される。さらには、結合エネルギーが大きいと材料の絶縁破壊電圧強度も高くなる。このようなSiCの物性的特徴は大電力を扱う半導体デバイス材料として極めて魅力的であり、照明やディスプレイ分野で発展が著しいLEDの基板材料としても積極的に検討が進められている。

LED応用に際しては光学特性も重要なパラメータである。特に、基板の光透過率と屈折率はLED発光の外部への効率的な取出しにおいて重要な特性である。SiC単結晶には、立方晶・3周期層構造を有する3C-SiCと、六方晶・6周期もしくは4周期層構造を有する6H-SiC、4H-SiCなどがある。一般的に、前者を(④)と称し、それ以外を(⑤)と称する。光透過率は、このようなSiC単結晶の(⑥)や、導電率および光の入射方向により大きく変化する。LEDの発光波長がより短くなり紫外域に近くなった場合は(⑦)が短波長側にある4H-SiC基板の方が(⑧)が小さくなり好ましい。もう1つ重要な光学特性は屈折率である。青色LEDのGaNと基板のサファイアとの間の(⑨)は比較的大きく、そのためLED発光層から出た光の多くはサファイア基板との界面で反射され、基板内には入ってこない。一方、SiC基板の場合にはGaNとの(⑨)が小さく、その結果、基板界面での(⑩)が低下し、基板に入ってくる光量が増加する。このことは基板での(⑧)が増加することを意味しており、基板側に入ってきた光を再び外部に取り出すための工夫がなされている。

(1) 空欄①～⑩に適切な語句を下記より選び、答えよ。

語句: (ア) イオン結合 (イ) 金属結合 (ウ) 共有結合 (エ) sp (オ) sp^2 (カ) sp^3 (キ) 多形
(ク) ハイパーラマン強度 (ケ) 透過光強度 (コ) 屈折率差 (サ) 基礎吸収端
(シ) α -SiC (ス) β -SiC (セ) 電子散乱 (ソ) フォノン散乱 (タ) フォトンエネルギー
(チ) 光吸収損失量 (テ) 反射率 (ト) 内部量子効率

(2) 固体の熱伝導率 K はフォノンの平均自由行程 $\bar{\ell}$ 、平均フォノン速度 \bar{v} および、熱物性に係る物理量 X に依存する。 K の表式として正しいものを次の(i)～(iv)の中から1つ選べ。

$$(i) K = \frac{1}{2} \sqrt{\bar{\ell} \bar{v} X} \quad (ii) K = \frac{1}{3} \bar{\ell} \bar{v} X \quad (iii) K = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\bar{\ell}}{\bar{v} X} \quad (iv) K = \frac{3X}{\bar{\ell} + \bar{v}}$$

(3) 物理量 X とは何か、答えよ。

II 二原子結晶の格子振動は、図1に示す1次元モデルにより定性的に説明することができる。ここで、原子質量を m, M ($M > m$)、原子間距離を d 、バネ定数を α とする。格子振動の波数 k と振動数 ω との関係は図2のように2つの分岐を持ち、それぞれ(I), (II)としている。格子振動エネルギー E は $E = \hbar\omega$ で与えられるとし、次の問い(1)～(3)に答えよ。

- (1) 波数領域 $-\frac{\pi}{2d} \leq k \leq +\frac{\pi}{2d}$ を何と呼ぶか、答えよ。
- (2) 分岐(I)および(II)の名称をそれぞれ答えよ。
- (3) 分岐(I)および(II)の $k = +\frac{\pi}{2d}$ でのエネルギー差 ΔE は、永年方程式

$$\begin{vmatrix} m\omega^2 - 2\alpha & 2\alpha \cos kd \\ 2\alpha \cos kd & M\omega^2 - 2\alpha \end{vmatrix} = 0$$

の計算から得られる ω の2つの解 ω_+, ω_- から、 $\Delta E = \hbar(\omega_+ - \omega_-)$ として与えられる。 ΔE を求めよ。

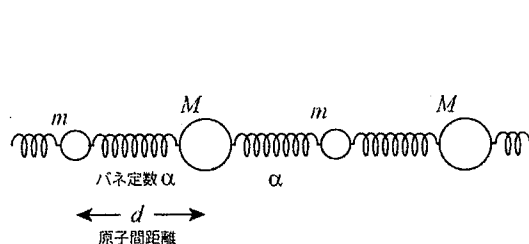


図1. 1次元二原子結晶の格子振動モデル

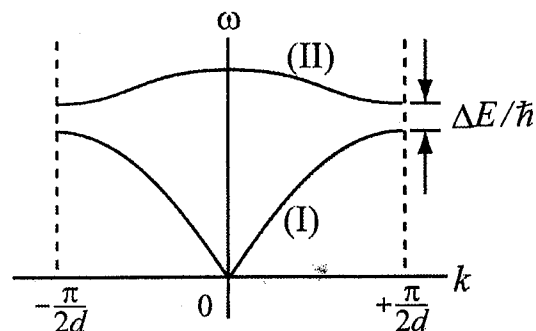


図2. 1次元二原子結晶の ω - k 分散関係

III 固体の熱伝導率に関する、次の問い(1)～(2)に答えよ。

- (1) 次の文を読み、誤りのものを(a)～(d)から1つ選び出せ。
 - (a) 結合エネルギーの大きい順で並べると、C (ダイヤモンド) > SiC (炭化ケイ素) > Si (シリコン) であり、熱伝導率もこの順に従い、この中ではシリコンがもっとも熱伝導率が小さい。
 - (b) 平均フォノン数 $\langle n_\omega \rangle$ に比例するフォノン・フォノン散乱確率によって、平均自由行程 \bar{l} の温度依存性は決定される。すなわち、平均自由行程 \bar{l} は、高温では温度 T に比例する。
 - (c) 平均フォノン速度 \bar{v} は音速とみなすことができる。
 - (d) 欠陥の少ない絶縁性結晶の熱伝導率は、ある温度領域では金属よりも大きい。
- (2) 熱伝導率は一般に温度の関数であり、極低温から温度とともに上昇し、緩やかに変化した後に、高温では減少する。その理由を100文字以内で説明せよ。

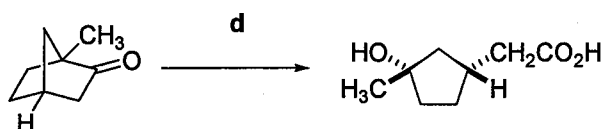
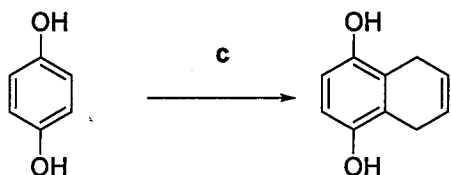
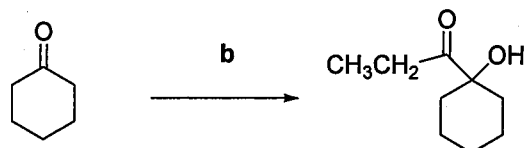
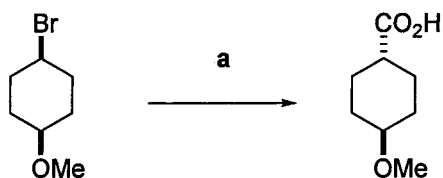
問題5 A[有機化学], B[高分子合成]

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。

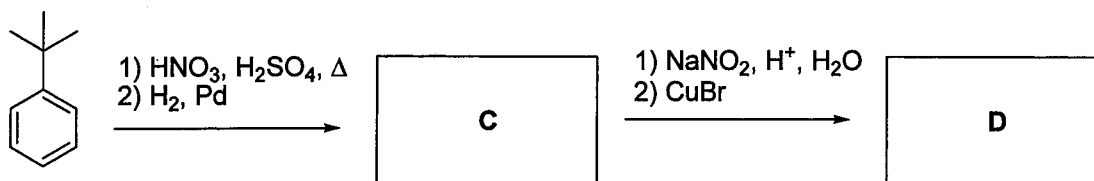
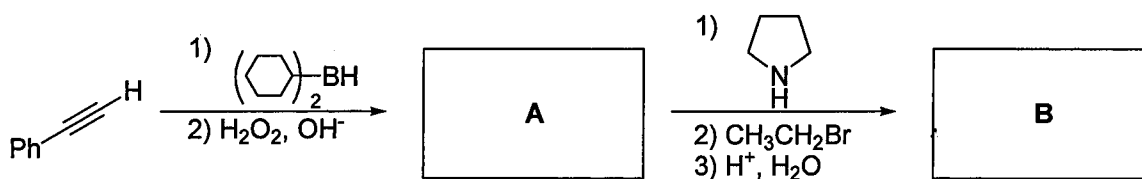
A[有機化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

(1) 次の変換を短工程で行なうにはどのようにしたらよいか。その合成法として **a-d** に用いる合成試薬を示しなさい。(1工程以上ある場合もある。)

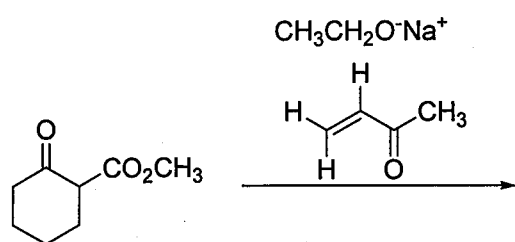


(2) 以下の反応式において、左に示す原料はどのような生成物を与えるか。**A-D**に当てはまる主生成物の構造を一つ記せ。

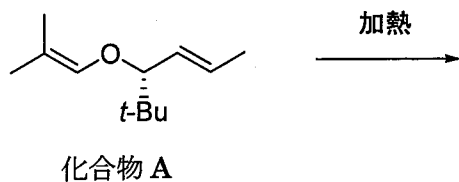


(3) アセト酢酸エチルと 4-フェニル-2-ブタノンの構造を示し、アセト酢酸エチルから出発して 4-フェニル-2-ブタノンを合成する方法を示せ。

(4) 次の反応の生成物と詳しい反応機構を式で示せ。



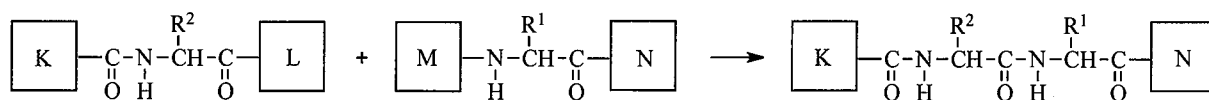
(5) 光学活性な化合物 A を加熱すると、6員環遷移状態を経由して脂肪族 Claisen 転位反応が進行する。予想される遷移状態構造、ならびに生成物の構造をそれぞれの立体構造が分かるように記せ。



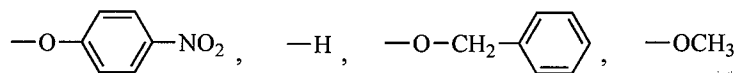
B〔高分子合成〕 設問すべてについて解答すること。

I 以下の文章を読み、次の(1)～(3)の問いに答えよ。

モノマー配列は、ポリマーの高次構造や物性に大きな影響を与える重要な因子である。電子吸引性のカルボニル基を持つ1,2-二置換ビニルモノマーである あ (組成式 $C_4H_2O_3$) とスチレンのラジカル共重合では、い 共重合体が得られやすい。また、求核性を示す2-メチルオキサゾリン (組成式 C_4H_7NO) と求電子性を示す4員環エステルである う (組成式 $C_3H_4O_2$) は、A 無触媒でも両者が反応してポリマーが得られる。一方、官能基の保護と活性化を利用して、配列制御されたオリゴペプチドが液相で逐次合成できる。以下に示すように、B 活性化されたエステルを用いると、置換基 R^1 と R^2 を持つ2つのアミノ酸を選択的に結合させることが可能である (溶媒、触媒、脱離成分は省略されている)。生成物を金属触媒下で え 化するとアミノ基が脱保護され、これを原料として、置換基 R^2 を持つアミノ酸に新たなアミノ酸を結合させたトリペプチド誘導体を合成することもできる。



- (1) 空欄 あ から え に当てはまる語句を記せ。
- (2) 下線 A について、繰り返し単位となる構造を記せ。
- (3) 下線 B について、空欄 K から N に当てはまる構造を次の中から選択せよ。



II 以下の文章を読み、次の(1)～(2)の問いに答えよ。

イソシアネートは、さまざまな場面で高分子化学に利用される官能基である。ジイソシアネートとジオールを重付加させると、ポリ お が得られる。重合時に水が存在すると、脱炭酸を伴ってイソシアネートが か に分解し、これがイソシアネートと反応して き 結合もできる。一方、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (X: 組成式 $C_7H_9NO_3$) は、反応性の異なる2種類の官能基を併せ持つことから、分子設計の自由度が高い機能性モノマーである。C Xのラジカル重合で得られるポリマーは、空気中の湿気で網目構造を形成して硬化する。これに対し、D ポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)にXを高分子反応で付加させて得られるポリマーは、紫外光照射によって硬化させることができる。

- (1) 空欄 お から き に当てはまる語句を記せ。
- (2) 下線 C と D について、繰り返し単位となる構造を記せ。

Ⅲ スーパーエンジニアリングプラスチックについて、次の（１）～（２）の問いに答えよ。

（１）ヒドロキノン（組成式 $C_6H_6O_2$ ）と 4,4'-ジフルオロベンゾフェノン（組成式 $C_{13}H_8F_2O$ ）とを塩基存在下、高温条件で求核置換反応させた。得られるポリエーテルエーテルケトン（PEEK）の繰り返し単位となる構造を記せ。

（２）（１）で得られるポリマーはケトン基を含むにも関わらず、Friedel-Crafts 反応によって合成されることは少ない。ポリマー構造の観点から、この理由を 40 字以内で説明せよ。

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 高分子材料は, 高分子鎖の配列状態の違い, 規則性の有無により, 結晶性高分子材料と非晶性高分子材料とに分けられる。結晶性高分子材料では, 全ての高分子鎖が(A)しているというわけではなく, (B)部分と(C)部分とが共存している。高分子材料中の(B)部分の割合を(D)と呼ぶ。

次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 文中のA～Dに入る適当な語句を記せ。
- (2) 高分子材料中の(D)は, 材料特性を決定する重要な因子となる。(D)の割合が高くなると, その材料の弾性率はどのように変化すると予想されるか答えよ。
- (3) ランダム共重合(共重合成分の存在)および分子量の増加によって(D)はどのように変化すると予想されるか, それぞれ理由とともに答えよ。

II 高分子材料に衝撃が加わった際の基本的な変形パターンには, (A)変形と(B)変形が挙げられる。(A)変形をする高分子材料は衝撃に対する抵抗力が小さいが, (B)変形する高分子材料は衝撃に対する抵抗力が大きい。

次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 文中のA, Bに入る適当な語句を記せ。
- (2) 材料が(A)変形および(B)変形する際の臨界応力の温度依存性の違いを図示し, 高分子材料が低温において壊れやすい理由を説明せよ。
- (3) 高分子材料に耐衝撃性を付与する方法の1つに, ゴム成分を相溶化剤と共に樹脂マトリックスに添加する方法が挙げられる。ゴム粒子の添加によって耐衝撃性が向上する理由を説明せよ。ただし, 添加するゴムのガラス転移温度(T_g)は樹脂マトリックスの T_g に比べて十分低いものとする。

III 次の(1)および(2)の問いについて答えよ。

- (1) 高分子材料に荷重 F を加え, 図1に示すような変形を与えた際のひずみ, 応力, 弾性率を求める式を図中の記号を用いて答えよ。

ただし, A :断面積, F :荷重, D :一辺の長さ, S :せん断変形量,
 θ :せん断変形時の角度とする

図1

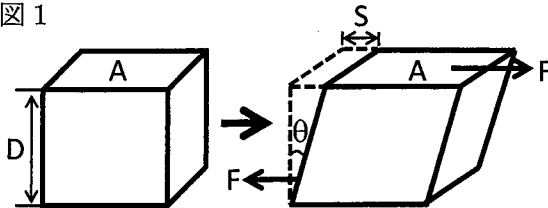
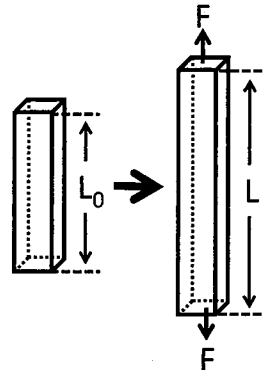


図2

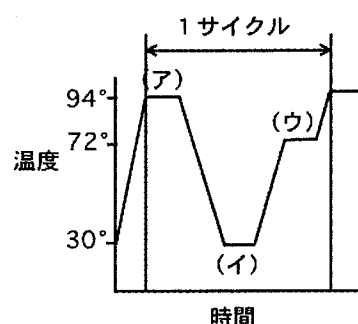


- (2) ポリメタクリル酸メチルを図2に示すような一軸伸長変形させる際に, 変形速度を大きくすると, 変形速度が小さい場合に比べて, 弾性率, 破断ひずみ, 破断強度はそれぞれどのように変化すると予測されるか答えよ。ただし, 変形を加える際の温度は 25°C とする。

B [生体関連高分子] 設問すべてについて解答すること。

I 次のポリメラーゼ連鎖反応 (PCR) に関する (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

(1) PCR 反応では基本の三種の操作を 1 サイクルとして繰り返し DNA を増幅するものである。図のア、イ、ウで示したそれぞれの操作の役割は何か述べよ。



(2) PCR のプライマーとして次の 3 種の核酸を使った。最も熱に安定な二重鎖を形成するものはどれか? 理由とともに示せ。

①GGATGTTCTGATCCAATCC、②GTTAATCATGCTATTTCAGTA、③GGGTTCCGATCCACC。

(3) 上記の安定性を正確に調べる実験方法について説明せよ。

II 次の核酸分解酵素に関する (1) ~ (4) の問いについて答えよ。

(1) タンパク質の構造形成や基質との結合によって相互作用が重要である。その際に重要な相互作用 3 種類は何か、またそれぞれの相互作用様式について説明せよ。

(2) 上記の相互作用の内、一般的にタンパク質の内部にあり、タンパク質の折りたたみに重要な相互作用はどの相互作用か。

(3) 酵素反応の代表に酸塩基触媒が挙げられる。RNA 分解酵素である RNaseA はその代表例である。ウリジンの二量体 (UpU) を RNaseA が分解する反応様式を説明せよ。

(4) 制限酵素について 40 字以内で説明せよ。

III 次の繊維に関する (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

(1) 綿繊維は D-グルコースが脱水縮合して結合(a)した高分子(b)からできている。一方、デンプンは同じ D-グルコースからできた高分子(c)であるが、D-グルコースの立体異性のため高次構造が異なる。(a)の結合名、(b)、(c)の高分子名をそれぞれ記せ。

(2) (1) の高次構造の違いを 100 字以内で述べよ。

(3) 合成繊維に求められる熱的性質と構造的特徴を 50 字以内で述べよ。

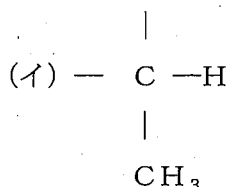
(4) ナイロンとアラミド繊維の一例をそれぞれ構造式で記せ。

(5) ナイロンに比べアラミド繊維の融点(T_m)が高い理由をエンタルピー変化(ΔH)とエントロピー変化(ΔS)から 120 字以内で述べよ。

C[生化学] 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。

- (1) 下のフィッシャーの投影式に基づいたL-アラニンの構造式を完成させるために(ア)と(イ)に当てはまる化学式を記せ。(ア)



- (2) アミノ酸は体液中で中性、酸性、塩基性の性質を示すものに分類される。この性質の違いは α 炭素に結合する()の性質による。()に当てはまる適当な語句を記せ。
- (3) 必須アミノ酸について100字以内で簡潔に述べよ。
- (4) ヒトの必須アミノ酸の名称を4つ記せ。

II 次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) 酸素はクエン酸回路に直接には関与しないが、クエン酸回路は酸素が存在するときのみ作動する。この理由を100字以内で簡潔に述べよ。
- (2) ミトコンドリアにおける電子伝達系について、次の(ア)と(イ)の正誤を○×で記入し、その理由についても50字以内で簡潔に述べよ。
- (ア) 電子伝達反応ではすべての酸化還元反応で金属イオンが関わっている。
- (イ) 電子伝達系は電子を膜間の空間からマトリックスへと移動させて、膜をはさんだ電位を発生させる。
- (3) 酸化リン酸化では何が酸化されるのかを記せ。
- (4) 電子伝達系の最終産物を記せ。

III 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) ヌクレオチドの構造について50字以内で簡潔に述べよ。
- (2) 5'-AATGCC-3'というDNAの相補鎖の塩基配列を5'側から記せ。
- (3) 核酸中のプリン塩基とピリミジン塩基の名称を塩基別にそれぞれ全て記せ。
- (4) 次の文章の中の(ア)～(オ)に適当な語句を記せ。

DNAの(ア)とは、二重らせんのそれぞれの鎖を(イ)にして重合反応で新しい相補鎖が合成されることによりDNA分子がコピーされることを言う。このようにDNAが(ア)される時には、DNAポリメラーゼがDNAを2本の鎖にほどいてY字型の(ア)フォークが1個以上できる。DNAポリメラーゼは新しいDNA鎖を一方向にしか合成できないため、(ア)フォークでは(ウ)鎖と呼ばれる鎖は連続的に複製されるが、(エ)鎖と呼ばれる鎖は、不連続な“返し縫い”法で短いDNA断片として合成される。それが後にDNA(オ)でつながれて、一本の連続したDNA鎖が完成する。

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) ~ (5) の問いについて答えよ。

- (1) 1 mol の完全気体 (理想気体) の状態方程式は $pV = RT$ (R : 気体定数) で表されるが、実在する気体においてはこの方程式からずれる場合がある。圧力 p および温度 T がどのような条件のときにずれが顕著になるか、理由とともに 70 字程度で説明せよ。
- (2) van der Waals は 1 mol の実在気体に対して、以下の状態方程式を提案した。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

完全気体の状態方程式を補正する a , b 項の意味を合わせて 300 字程度で説明せよ。

- (3) ネオンと水蒸気の a , b 項を比較した場合、どのように異なると予想されるか、100 字程度で説明せよ。
- (4) n mol の気体について (2) の式を書き直し、その根拠を 100 字程度で説明せよ。
- (5) 気体の臨界点における臨界温度 T_c , 臨界圧力 p_c , 臨界モル体積 V_c は van der Waals の状態方程式の場合、どのように表現されるか。 a , b を用いて表せ。

B [材料物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 固体の比熱に関する次の文を読み、(1)～(4)の問いについて答えよ。なお、文中の R は気体定数である。

固体の比熱は大部分が格子振動によるもので、原子の振動を (ア) としてとらえる、いわゆる (イ) モデルでよく説明でき、温度 T の \boxed{A} 乗に比例する。ところが、金属の場合、電子も結晶中を電子ガスとして動き回っており、もしこれが理想気体と見なせるなら、さらにモル当たり $\boxed{B}R$ の比熱が加わるはずである。しかし、実際はこの予想よりも小さな比熱を与える。これは、電子が (ウ) 分布則に従い、(ウ) 準位近傍の電子しか熱エネルギーによって励起されないからである。電子による比熱は T の \boxed{C} 乗に比例し、その比例係数は電子比熱係数 γ と呼ばれる。

(1) 文中の (ア)～(ウ) に該当する最も適切な語句を下の a～m の選択肢から選び記号で答えよ。

a. エキシトン b. デバイ c. パウリ d. フェルミ e. フォノン f. プランク g. フント
h. ボーズ i. ポーラロン j. ポラリトン k. ボルツマン l. マグノン m. ローレンツ

(2) 文中の \boxed{A} ～ \boxed{C} に該当する数値を答えよ。

(3) ある金属結晶の比熱 C を測定すると、温度 $T = 2 \text{ K}$ のとき $C = 52 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、また、 $T = 6 \text{ K}$ のとき $C = 540 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。電子比熱係数 γ を求めよ。

(4) 前問で求めた γ の値は、同じ電子密度における自由電子の値よりも大きかった。一般論として、 γ が大きくなる原因を説明せよ。

II 原子磁気モーメントに関する (1)～(3) の問いについて答えよ。

(1) 物質の巨視的な磁性は、微視的に見ると個々の電子の磁気モーメントと関連している。磁気モーメントの起源となる電子の運動は2種類あるが、それぞれ答えよ。

(2) 基底状態にある孤立した Fe^{2+} イオンについて、観測される原子磁気モーメント (飽和磁気モーメント) M_s と、有効磁気モーメント (固有の磁気モーメント) M_{eff} をフント (Hund) 則に従って求め、ボーア磁子 μ_B の単位で示せ。但し、ランデ (Landé) の g 因子は次式で与えられる。

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

(3) 金属結晶 bcc-Fe の1原子当たりの飽和磁気モーメントは、 $T = 0 \text{ K}$ で約 $2.2 \mu_B$ であり、前問で求めた Fe^{2+} イオンの飽和磁気モーメントと異なる。この理由について説明せよ。

C[高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

ポリスチレン溶液に関する(1)～(9)の問いについて答えよ。

- (1) 分子量分布の狭いポリスチレンのシクロヘキサン溶液の相分離挙動を調べ、得られた共存曲線を、横軸を高分子の体積分率 ϕ 、縦軸を温度として図1に示す。 $\phi=0.2$ 、温度40℃(点A)の溶液の温度を急冷し温度20℃(点B)にした場合の、溶液の性状の変化について記せ。

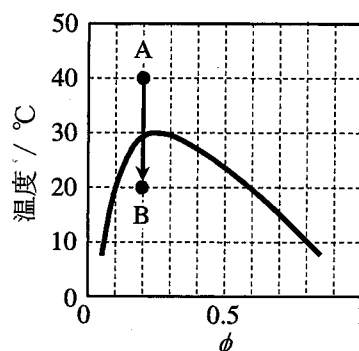


図1 ポリスチレン/シクロヘキサン溶液の相図

- (2) 点Bの温度で長時間静置すると、上相と下相とに完全に分離した。この時の両相の体積比を図1から読み取り、簡単な整数比で記せ。

- (3) 図1の相挙動は、格子モデルに基づく Flory-Huggins の理論によって説明される。この理論により導かれる高分子溶液系の混合のギブス自由エネルギー ΔG_{mix} は、次式で与えられる。

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n \ln \phi + \chi n_1 \phi)$$

ここで、 n_1 および n はそれぞれ溶媒および高分子のモル数、 $\phi_1 (=1-\phi)$ および ϕ はそれぞれ溶媒および高分子の体積分率、 χ は高分子と溶媒の間に働く相互作用パラメーター、 R は気体定数、 T は絶対温度である。溶媒および高分子の重合度をそれぞれ1および P 、全格子数を $N (=n_1 + Pn)$ とし、1格子当

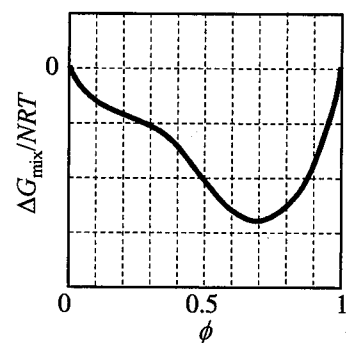


図2 $\Delta G_{\text{mix}}/NRT$ の ϕ 依存性

たりの ΔG_{mix} を RT で割った量である $\Delta G_{\text{mix}}/NRT$ を、 ϕ 、 P 、 χ を用いて表す式を導け。

- (4) 図1における高分子溶液の特徴は、共存曲線が低 ϕ 側で極大(臨界点)を示し、 ϕ に対して非対称となる点である。この理由を、(3)で求めた式を用いて説明せよ。
- (5) 図2は、温度20℃における $\Delta G_{\text{mix}}/NRT$ の ϕ 依存性を定性的に示したものである。この図を用いて、 $\partial(\Delta G_{\text{mix}}/NRT)/\partial\phi$ および $\partial^2(\Delta G_{\text{mix}}/NRT)/\partial\phi^2$ の ϕ 依存性を考え、図示せよ。
- (6) P が増大した時、図1の共存曲線はどのように変化するか、20字程度で記せ。
- (7) 分子量が無限に大きいポリスチレンを用いた時の共存曲線の極大点の温度のことを θ 温度と呼ぶ。この温度において、ポリスチレンは理想鎖とみなすことができる。高分子における理想鎖と実在鎖の違いを、次の【 】内の語群を必要に応じて用いて、説明せよ。
【排除体積、遠距離(または遠隔)相互作用、近距離(または近接)相互作用、引力、斥力】
- (8) θ 温度におけるポリスチレンの平均二乗末端間距離 $\langle r^2 \rangle$ は、 $10.4mb^2$ で表される。ここで m は高分子主鎖のC-C結合の数、 b はその結合長である。分子量 M のポリスチレンの平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ を、 M と b を用いて表す式を記せ。ただし、炭素と水素の原子量はそれぞれ12、1.0とし、分子量 M は十分に大きく、高分子鎖末端の構造は無視できるものとする。
- (9) 分子量120万のポリスチレンの θ 状態での $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (nm)を求めよ。結合長は $b=0.154$ nmを用いよ。

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) 0.10 mol dm^{-3} の酢酸水溶液中における, H^+ , OH^- , CH_3COOH および CH_3COO^- のそれぞれの濃度を有効数字 2 桁で求めよ。なお酢酸の酸解離定数(K_a)は 1.8×10^{-5} である。また必要であれば $1.8^{1/2} = 1.34$, $18^{1/2} = 4.24$ を用いよ。
- (2) CuSO_4 の安定度定数は 31 である。 0.20 mol dm^{-3} の Na_2SO_4 と 0.20 mol dm^{-3} の CuSO_4 との混合水溶液中における Cu^{2+} イオンの濃度を有効数字 2 桁で求めよ。必要であれば $76.6^{1/2} = 8.75$, $27.0^{1/2} = 5.20$ を用いよ。
- (3) 溶液中に還元剤 A と酸化剤 B が溶解している。両物質とも +1 価あるいは +2 価の酸化数のみを取ることが可能であり, 溶液中には A^+ , A^{2+} , B^+ , B^{2+} が存在している。また B の標準酸化還元電位 E^0 は A の E^0 より十分に正である。A の B による酸化反応を, それぞれの酸化数を明示した反応式で示せ。
- (4) 電気化学的測定で用いられる作用電極に求められる性質を三つ述べよ。
- (5) 電気化学的測定では二電極系ではなく, よく三電極系 (作用電極, 参照電極, 対電極) が使われる。この理由を説明せよ。

II 次の (1) ~ (6) の問いについて答えよ。

- (1) 飛行時間型質量分析計について, a) 加速電圧 V , 分析対象物の質量 m , 分析対象イオンの電荷 ze (z : 荷数, e : 電気素量 1.60×10^{-19} クーロン), 加速されたイオンの速度 v の間の関係, および b) 分析対象イオンの加速電極から検出器までの飛行長 L , その飛行に要する時間 t , 分析対象イオンの速度 v の間の関係, の両者をそれぞれ整理して, m/z と t の関係を導け。
- (2) 質量分析法において質量分離されたイオンが, 二次電子増倍管 (イオン増幅器) により高感度に検出される過程を, その原理と構造を模式的に示しながら説明せよ。
- (3) ガスクロマトグラフィーにおいて熱伝導度検出器を用いる場合, キャリヤーガスには一般には窒素よりヘリウムを用いたほうがよいが, 水素を検出する場合にはヘリウムは適さない。その理由を述べよ。
- (4) 塩酸と酢酸の混合物を未知試料として, 水酸化ナトリウム標準溶液を滴定液に用いる導電率滴定において, 一般的に観測される滴定曲線の形状を示すとともに, なぜそのような変化をたどるのか説明せよ。
- (5) 原子吸光分析法における干渉の例を二つ挙げ, それぞれの原因と対策について説明せよ。

- (6) 吸光スペクトルの構造が異なる二成分 P および Q (極大吸収波長は異なるが吸収の一部が重なる) を含む混合物試料について、両者を分離しないでそれぞれの濃度 C_P および C_Q を吸光度法によって求める方法を説明せよ。ただし、成分 P および Q の極大吸収波長をそれぞれ λ_1 および λ_2 とし、 λ_1 および λ_2 における成分 P と Q のモル吸光係数をそれぞれ ε_{1P} , ε_{1Q} および ε_{2P} , ε_{2Q} とする。

B[無機構造解析] 以下の文章を読み、設問(1)～(3)にすべて解答せよ。

大学の卒業研究で、歪んだペロフスカイト構造を持つ物質の粉末X線回折測定をした永井君が、大学院生の川島君に質問をすることにした。

永井：「川島先輩、ペロフスカイト構造は化学組成が ABX_3 と表され、A 原子が立方体の頂点位置、B 原子は(ア)位置、X 原子は面心位置にあるという構造ですよね。測定した回折ピークの形を見ると、最低角の反射は少し位置のずれた二つのピークに分裂していて、低角ピークと高角ピークの強度比が 1:2 になっているように見えます。どうしてでしょうか？」

川島：「それは歪んだペロフスカイトが示す粉末回折パターンに典型的な例の一つかもしれないね。2 番目の回折ピークは 2:1 の強度比に分裂していて、3 番目の回折ピークは分裂していないように見えるかな？」

永井：「その通りです。どうしてわかったのですか？」

川島：「正方晶型に歪んだペロフスカイト構造の場合、格子定数 b の値は a の値と同じなのだけれど、 c の値は a と少し異なる値になる。だから 100, 010 反射は同じ位置、001 反射は少しずれた位置に現れて、二つに分かれて見えるピークの強度比は概ね 2:1 になるはずだ。低角側と高角側のピーク強度比が 1:2 だという事から(イ)という関係が成り立つと推定できる」

永井：「なるほど、その構造を前提とすれば、(110)、(101)、(011)面のうち(110)面だけ少し面間隔が(ウ)ので、 $\{110\}$ 反射も強度比が概ね 2:1 となるように分裂するはずですね。 $\{111\}$ 反射が分裂しないこともつじつまが合います」

川島：「ペロフスカイト構造では、格子がもっと複雑な変形のしかたをする場合も多いので、100, 001 反射のピーク位置から仮に格子定数を求め、その値から 110, 101, 111 反射のピーク位置を計算して、実測ピーク位置と比較してみると良いだろうね」

永井：「はい。二本に分裂した $\{100\}$ 反射のピーク位置が $2\theta = 21.2^\circ$ と 22.8° なので、X線波長 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ としてブラッグの式： $\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ から $a =$ (エ) nm、 $c =$ (オ) nm と見積もられます。正方晶の (hkl) 面間隔は式： $d_{hkl} = [(h/a)^2 + (k/a)^2 + (l/c)^2]^{-1/2}$ で計算できて、(110)、(101)、(111)面の間隔は $d_{110} =$ (カ) nm、 $d_{101} =$ (キ) nm、 $d_{111} =$ (ク) nm となります。この面間隔の値を使って、今度はブラッグの式を θ_{hkl} について解くことによってこの3反射のピーク回折角を計算すると、低角から順に $2\theta = 31.2^\circ$ 、 32.4° 、 39.0° となりました。確かに実測の回折ピーク位置と一致します。どうもありがとうございました」

(1) (ア)、(ウ) 欄にあてはまる語句を記せ

(2) (イ) 欄にあてはまるように a と c の大小関係を不等式で記せ

(3) (エ)、(オ)、(カ)、(キ)、(ク) 欄にあてはまる数値を小数点以下3桁まで記せ。ただし、以下の数表から必要な値を選んで用いること。

数表

$x(^{\circ})$	10.6	11.4	15.6	16.2	19.5
$\sin x$	0.184	0.198	0.269	0.279	0.334

C[結晶物性] 設問すべてについて解答すること。

I X線結晶構造解析法に関連して、次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

(1) 結晶の実格子の基本ベクトルを $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ とし、この逆格子ベクトルを $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ とする。 \mathbf{a}_m と \mathbf{b}_n の内積を計算せよ(添え字の m と n は、1,2,3の値を取る)。

(2) (hkl) 面が晶帯軸 $[uvw]$ に属し、また (hkl) 面に対応する逆格子ベクトルを \mathbf{H}_{hkl} 、晶帯軸の方向を表わすベクトルを \mathbf{Z}_{uvw} とする。 \mathbf{a}_m と \mathbf{b}_n を用いて(必ずしも同時に用いる必要は無い)、 \mathbf{H}_{hkl} および \mathbf{Z}_{uvw} を記せ。

(3) \mathbf{H}_{hkl} と \mathbf{Z}_{uvw} を用いて、ワイスの晶帯則： $hu + kv + lw = 0$ を導け。

(4) 六方晶の基本単位胞は2個の原子を含み、またそれぞれの原子の位置座標は、六方晶の座標系において、 $(0, 0, 0)$ および $(1/3, 2/3, 1/2)$ にて与えられる。六方晶の結晶構造因子 F_{hkl} を求めよ。なお原子散乱因子とミラー指数の記号を、それぞれ f および (hkl) とする。

(5) $|F_{hkl}| = 0$ となる条件を、記号 h, k, i, l を用いて説明せよ(必ずしも全ての記号を用いる必要は無い)。

II 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

(1) 純金属における元素の自己拡散係数は温度 T の関数 $D(T)$ である。 $D(T)$ の温度依存性を表わす式を書け。ただし Q を活性化エネルギー(単位は J/mol)、 D_0 を頻度因子(拡散係数の前指数因子とも呼ばれる)とする(なお $D(T)$ と D_0 の次元は等しい)。

(2) 置換型 A-B 二成分系の固溶体における相互拡散係数を $\tilde{D}(c, T)$ とする。 c は B 成分のモル分率である(A成分のモル分率は $1-c$ とする)。A成分とB成分の固有拡散係数を、それぞれ $D_A(T)$ および $D_B(T)$ とする(温度のみの関数とする)。 $\tilde{D}(c, T)$ を $D_A(T)$ 、 $D_B(T)$ 、および c を用いて書け。

(3) 上記の相互拡散係数 $\tilde{D}(c, T)$ は、A-B 二成分系の混合のギブスエネルギー $G(c, T)$ を用いて

$$\tilde{D}(c, T) = M(c, T) \frac{\partial^2 G(c, T)}{\partial c^2} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

とも表現される。 $M(c, T)$ は拡散の易動度で、 c と T の関数である。 $G(c, T)$ が正則溶体モデルにて近似できる場合について、相互拡散係数 $\tilde{D}(c, T)$ を表わす式を求めよ。ただし原子間相互作用パラメータを Ω とする(また Ω は定数とする)。

(4) A成分とB成分の固有拡散係数が等しく $M(c, T) = M(T)c(1-c)$ と近似でき、かつ $G(c, T)$ が理想溶体モデルにて近似できる場合について、相互拡散係数 \tilde{D} を表わす式を求めよ。またこの式の名称を記せ。

(5) 設問(3)において $\Omega > 0$ の場合、A-B 二成分系ではスピノーダル分解が生じ得る。スピノーダル分解は典型的な逆拡散現象であるが、上式①を用いて、なぜ逆拡散現象が生じ得るのかを説明せよ。

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。

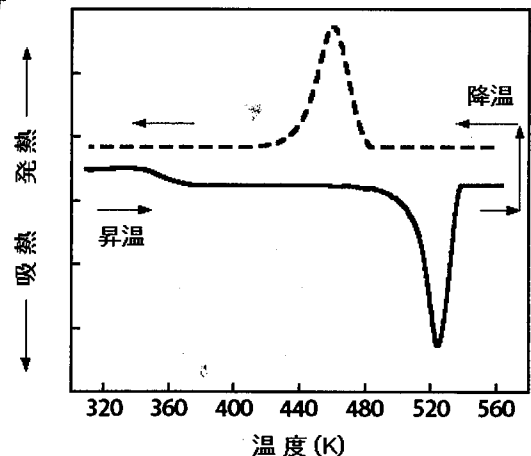
I 試料長 L のゴム試料の一端を固定し他端に張力 f を加え, 試料長を dL だけ伸長させた時, 張力 f は次式で与えられることを証明せよ。なお, 導出過程を詳細に明記すること。

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V}$$

ただし, 等温条件下で伸張によってゴム試料の体積 V は変わらないものとする。また, U, S, T はそれぞれ内部エネルギー, エントロピー, 絶対温度とする。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 結晶性高分子のガラス転移温度 T_g や結晶化温度 T_c , 融点 T_m を求めるのに示差走査熱量測定 (DSC) は非常に有効な測定方法である。ある結晶性高分子の試料に対して DSC 測定を行って右図の結果を得た。このとき, 昇温過程ならびに降温過程の曲線において, T_g, T_c, T_m がどの温度付近 (K: ケルビン) にあるかを示し, そのように判断した理由を答えよ。



(2) 低分子化合物では圧力が一定の時, 結晶の融解は特定の融点で非常にシャープに起こることが知られている。一方, 高分子化合物では, 非常に幅広い領域にわたって観測される。この違いについて簡潔に説明せよ。

(3) 非晶性高分子および結晶性高分子を熔融状態から冷却して凝固させた。このときの体積変化の挙動について, 温度を横軸に, 体積を縦軸として, (i) 非晶性高分子および (ii) 結晶性高分子それぞれの変化挙動を転移温度が分かるように図示せよ。

III 高分子の粘弾性現象に関する次の語句について, 図示した上で簡潔に説明せよ。

- (1) パラス (Barus) 効果
- (2) ワイゼンベルグ (Weissenberg) 効果

B[無機材料物性] 設問すべてについて解答すること。

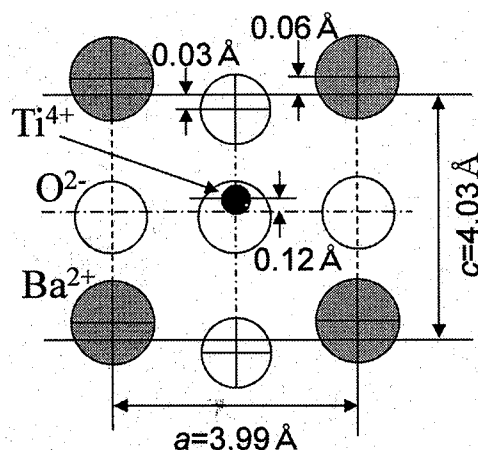
ペロブスカイト型関連構造をもつ遷移金属酸化物は一般に電子間のクーロン相互作用が強く、電荷・軌道・スピンの強く相関した様々な材料物性を発揮する。例えば、①チタン酸化物では優れた誘電特性、マンガン酸化物では巨大な②磁気抵抗効果、銅酸化物では高温超電導現象など、酸化物エレクトロニクス分野を牽引する重要物性を発揮する化合物群を多く含む。さらに、③比較的安定な結晶構造であるため、他元素による化学的な固溶に対して寛容かつその固溶範囲が広く、④組成の組み合わせ自由度は高く、異種元素の部分固溶によって各種物性が容易にチューニングできる。

- (1) 下線①に関して、代表的な強誘電体 BaTiO_3 の室温で予想される自発分極量を下記の手順で求める。ただし、 BaTiO_3 結晶のイオン変位に関する a - c 軸平面投影図は右図のとおりで、数値の解答にはすべて単位を併記しなさい。

- (a) BaTiO_3 結晶における単位胞の体積を求めよ。解答は有効数字 3 桁とする。
 (b) 単位胞における c 軸方位の双極子モーメントの総和を計算せよ。ただし、素電荷 e は 1.60×10^{-19} [C] とし、解答は有効数字 3 桁とする。

- (c) 上記結果を利用して、自発分極量を求めよ。

解答は有効数字 2 桁とする。



- (2) 一方、同じくチタン酸化物のペロブスカイトであっても、 SrTiO_3 は室温で立方晶となるため、上記の BaTiO_3 と比較すると 1/10 程度の比誘電率しか持たない。しかし、極低温(10K 以下)では BaTiO_3 を上回る非常に大きな比誘電率 (20,000 程度) を持つことが知られている。その理由を述べよ。

- (3) 次の記述について、⑤～⑭の空欄部分には適切な語句を、⑮には相当するグラフを記せ。
 セラミックスの誘電率はその測定周波数に依存し、これを一般に誘電分散とよぶ。誘電分散はまずその特徴において (⑤) 型分散と (⑥) 型分散に大別され、前者には $\text{mHz} \sim \text{kHz}$ および $\text{MHz} \sim \text{GHz}$ 帯で支配的となる (⑦) 分極と (⑧) 分極がそれぞれ含まれる。また後者には (⑨) 分極と (⑩) 分極が含まれ、それぞれ赤外線および紫外線領域で特徴的な誘電分散を示す。縦軸を誘電率の実部、横軸を測定周波数とすると、⑪から⑭の 4 つの分極が示す特徴的な誘電分散の様子 (形状) を概略的にグラフに記述すると (⑮) のようになる。

- (4) 下線②に関連して、いくつかの磁気抵抗効果の発現機構があるが、その 1 つには磁束密度とローレンツ力が関与するものがある。その場合、両者がどのように関与して顕れるのか、

【次ページに続く】

具体的に説明せよ。

- (5) 下線③に関して、金属元素 A および B からなる ABO_3 化合物について、その結晶歪みの指標となる寛容因子(t : tolerance factor)を定式化せよ。また、一般に t がどの程度の値をとる場合に単純ペロブスカイト構造になりやすいか答えよ。ただし、 R_A, R_B, R_O をそれぞれ A, B, O 原子のイオン半径とする。
- (6) 下線④に関して、下記 2 種類の無秩序ペロブスカイト型 ABO_3 固溶体の組成式をそれぞれ決定せよ。
- (a) A サイトに Pb^{2+} イオン、 B サイトに Sc^{3+} 、 Nb^{5+} および W^{6+} イオンが位置するとき。
- (b) A サイトに K^+ と Bi^{3+} イオン、 B サイトに Mg^{2+} と Nb^{5+} イオンが位置するとき。

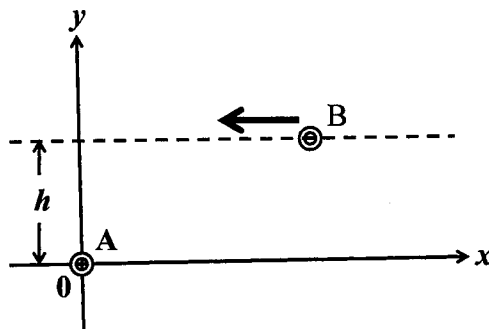
C[材料物理] 設問すべてについて解答すること。

I 最密六方構造を有する結晶の塑性変形について、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 理想的な最密六方構造は、同じ大きさの剛体球を最も密に積み重ねた構造である。この結晶構造における c 軸と a 軸の長さの比 (軸比 c/a) について、計算の手順を示して値を求めよ。
- (2) 理想的な最密六方構造を有する結晶の理論強度を導出せよ。ただし、結晶の剛性率を G とする。この場合の理論強度とは、転位を含まない完全結晶において、すべり面 (最密原子面) の上半分の結晶を同時にすべらせるのに必要なせん断応力のことであり、せん断変形に対する原子間の力をすべり方向の原子間距離と同じ周期の正弦関数で近似するものとする。
- (3) 実在の最密六方構造を有する結晶では、軸比 c/a が問題(1)で求めた理想値から外れているのが大部分である。とくに c/a が理想値と同じ程度か、それより大きいときには底面(0001)が主要なすべり面となり、理想値よりも小さいときには柱面(すなわち $10\bar{1}0$)などや錐面(すなわち $10\bar{1}1$)などがすべり面となる。この理由を説明せよ。

II 転位のまわりの弾性応力場に関連して、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) 転位の自己エネルギーについて説明せよ。
- (2) 結晶が弾性的に等方性の連続体で近似できるとして、らせん転位のまわりの弾性応力場を計算せよ。ただし、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 とする。また、刃状転位の場合と比較して、らせん転位の弾性応力場の特徴を述べよ。
- (3) 上記の結果を利用して、らせん転位の自己エネルギーを求めよ。ただし、転位芯の半径を r_0 、転位間の平均距離を $2r_1$ とする。
- (4) 図のように、すべり面上で1本のらせん転位 A が動きを止められており、それと平行で h だけ離れたすべり面上に、転位 A と平行ならせん転位 B がある。2本の転位のバーガースベクトルが同符号のとき、らせん転位 B がらせん転位 A の上をすべり運動で通過するのに必要なせん断応力を求めよ。



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 内径 D [m] の円筒型反応槽に液高さ H [m] まで密度 ρ [kg/m³], 粘度 μ [Pa · s] の液体を入れ, 羽根径 d [m], 羽根幅 b [m] のラシュトタービン型攪拌翼を用いて回転数 N [s⁻¹] で反応操作を行ったとき, 所要動力 P [W] に関する次元解析を行え。
- II 内径 D の肉厚が無視できる円管内を平均温度 t_i の流体が流れている。管外流体温度を t_o , 管内伝熱係数を h_i , 管外伝熱係数を h_o とするとき, これらの変数を用いて, 総括伝熱係数 U と管長 1 m あたりの伝熱量 Q を表す式を導出せよ。ただし, $t_i > t_o$ とする。
- III 大気に開放された大きなタンクから, 同じく大気に開放された別の大きなタンクに内径 D のパイプを通して密度 ρ の液体を乱流で輸送する。両タンクは同じ高さにあるとし, 液流量を Q , パイプの摩擦係数を f , 配管中のエルボ等の圧力損失の相当長さを L_e とする。ポンプ動力を P , ポンプ効率を η とするとき, 水平方向に輸送できるパイプの長さ L を表す式を導出せよ。
- IV ある細胞を実験室レベルで作り出すことに成功した。これを実用化するため, 連続式管型反応器で量産化することにした。この細胞は管内の流れに非常に敏感だったので, レイノルズ数を一定にしてスケールアップする必要があった。実験室レベルでの管径を d_1 , 量産化装置の管径を d_2 , 物質の密度, 粘度は反応の前後で変化せず, それぞれ ρ , μ としたとき, 量産化装置の流速は何倍にすべきか求めよ。

B[無機材料プロセッシング] 以下の文章を読み、設問すべてについて解答すること。

ファインセラミックスの焼結体の微細組織を電子顕微鏡で観察した場合、さまざまな粒径の粒子と粒子間を隔てる粒界から構成されていることが分かる。この粒径や粒界を制御することは、セラミックスの性能を制御することに他ならない。

電子顕微鏡により観察した視野中における平均(代表)粒径の測定には、以下の4種類がよく知られている。

- a. 直径法：観察される2次元図形の最大径を直径とする。
- b. 面積法：面積を測定し直径を計算する。
- c. コード法：ある一定の長さのコードを投影し、粒子図形とコードの交点の数より統計的に直径を計算する。
- d. プラニメトリック法：面積法の改良型。投影図上に円図形を描いた場合、単位円面積当たりの粒子数 N_d は以下の式より与えられる。

$$N_d = \frac{n_c + \frac{1}{2}n_i}{\frac{A}{m^2}} \quad (1)$$

ただし、 n_c は円内粒子数、 n_i は円周にかかった粒子数、 A は投影図上の実面積、 m は倍率である。この場合、1 個の粒子の占める面積は

ア

 と与えられるから、円相当直径は

イ

 と表わされ、また正方形の一辺とすると

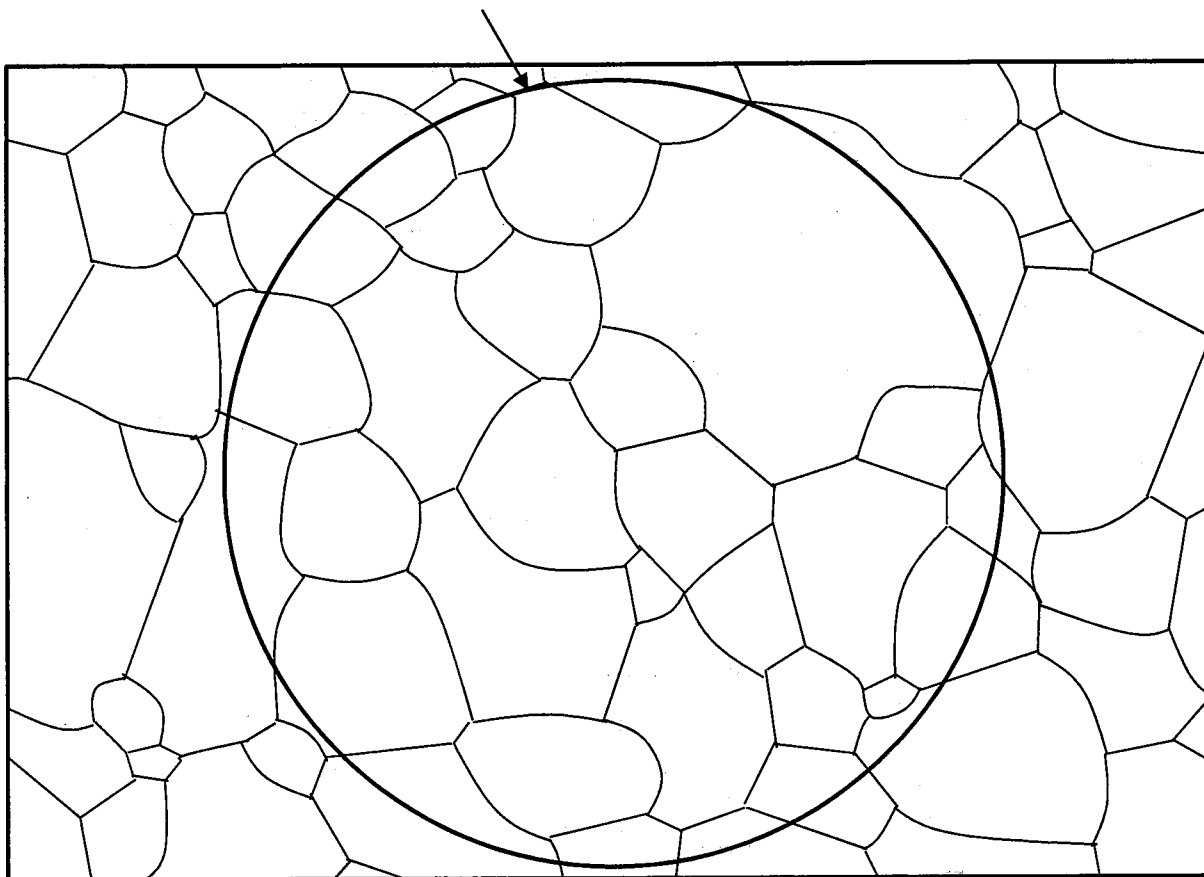
ウ

 が与えられる。

- (1) 粉末成形体を作製する場合に粉体に添加されるバインダーの具備すべき条件を答えよ。
- (2) 粉体を加圧成形することの意義を述べよ。
- (3) 文章中のア～ウの空欄に適語をいれよ。
- (4) 上記 a～c の3種類の粒径: $D_a \sim D_c$ について、それを求める式を導け。ただし、a, b において i 番目の粒子の最大径と面積を D_i と S_i とする。(その他必要な記号は適宜定義して導入してよい。)
- (5) 次ページの実際のセラミックスの微細組織を観察投影した図中に示した円より、プラニメトリック法による円相当直径 D_d を求める場合の計算式を示し、その値を計算せよ。ただし倍率 m は 1000 倍で、円の直径は 10 cm である。

【次ページに続く】

※ここは円周上に粒界が重なっている



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 溶融金属中へのガス吸収により凝固時に気孔が生成し、製品欠陥の原因となることがある。このガス吸収の反応速度は、液側の物質移動律速と考えられている。その速度式は以下の式で表される。

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{S}{V} k_L (C_A^* - C_A)$$

ここで、 C_A はガス成分の濃度、 S は反応界面積、 V は溶融金属の体積、 k_L は物質移動係数、 C_A^* は平衡濃度である。次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 上式を初期条件を $t=0$, $C_A = C_{A0}$ として、積分して解け。

(2) 下表に示すように C_A が変化する場合の k_L を求めよ。ただし、 $C_A^* = 0.50\%$, $S = 0.04\text{m}^2$, $V = 0.12\text{m}^3$, $\ln 2 = 0.69$ とする。

$t(\text{s})$	$C_A(\%)$
0	0.10
50	0.30
100	0.40
150	0.45

(3) 液側物質移動モデルについて、以下の文章の空欄①～⑥に入る適当な語句を答えよ。また、⑦～⑩は正しい方を選べ。

最も基本的な物質移動モデルは(①), (②), (③)の3つの説がある。

(①)は、物質移動界面に(④)と呼ばれる一定の厚み δ の存在を仮定し、(④)内の液体は静止しているとする。物質移動流束 N_A は次式で与えられる。

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\delta} (C_{Ai} - C_{A\infty})$$

ここで、 D_{AB} は拡散係数、 C_{Ai} , $C_{A\infty}$ はそれぞれ界面濃度と液本体濃度である。

(②)は、物質移動界面が液の流れによって更新される場合のモデルである。 N_A は次式で表される。

$$N_A = 2\sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi\tau}} (C_{Ai} - C_{A\infty})$$

ここで、 τ は液エレメントの(⑤)である。

(③)は、液面にあるエレメントがランダムに液内部のエレメントと交換されると仮定したモデルである。 N_A は次式で表される。

$$N_A = \sqrt{D_{AB}s} (C_{Ai} - C_{A\infty})$$

ここで、 s は(⑥)である。

各モデルで与えられる式の右辺の係数は物質移動係数といい k_L と表記され、攪拌によって値が変化する。液の攪拌を激しくすると物質移動係数は(⑦大きく、小さく)なり、これは(①)のモデルでは(④)が(⑧厚く、薄く)なることに、(②)のモデルでは(⑤)が(⑨大きく、小さく)なることに、(③)のモデルでは(⑥)が(⑩大きく、小さく)なることにそれぞれ対応する。

【次ページに続く】

II 石炭の燃焼は火力発電所における重要な反応である。多くの工業プロセスでは、酸化、還元、燃焼などのガス-固体粒子間反応が主要な役割を占めることが多い。1000K 以下では、石炭等の炭材の燃焼速度は化学反応律速となる。球形状の炭材と酸素との燃焼反応の速度式は以下の式で表される。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{kt}{r_0 \rho}$$

ここで、 α は反応率、 k は速度定数、 r_0 は初期の球形粒子の半径、 ρ は密度を表す。次の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

(1) 800K と 900K における速度定数 k がそれぞれ $0.01 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と $0.64 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。この場合、反応の活性化エネルギーを求めよ。ただし、気体定数は $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\ln 2 = 0.69$ とする。

(2) 炭材粒子の形状は球状であるとする。半径 r_0 、質量 m_0 の 10 個の粒子と質量が $10m_0$ の 1 個の大径粒子について、同じ反応率 α になるまでにかかる時間の比を求めよ。ただし、速度定数 k および密度 ρ はどちらの粒子についても同じとする。

(3) 粒子の形状が半径 r_0 の球状と一辺の長さが L_0 の立方体の 2 種類の同じ質量 m_0 の炭材粒子について、同じ反応率 α になるまでにかかる時間の比を求めよ。ただし、速度定数 k および密度 ρ はどちらの粒子についても同じとする。