

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 (1)~(3) の問いに答えよ。

- (1) 集合 $D = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 \mid x^2 + y^2 \leq 2x\}$ を図示せよ。
- (2) 極座標変換をすることで D の面積を求めよ。
- (3) 球体 $B = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid x^2 + y^2 + z^2 \leq 4\}$ と
円柱 $K = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid x^2 + y^2 \leq 2x\}$ との
共通部分 V の体積を求めよ。

II 次の (1)~(4) の問いに答えよ。

- (1) 点 $P(1, 1, 0)$ を通りベクトル $v = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$ に垂直な平面 α の方程式を求めよ。
- (2) 次のベクトルの組は \mathbb{R}^3 の基底になるか調べよ。

$$\left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\}$$

- (3) 線形写像 $f: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ により 3 つのベクトル

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{はそれぞれ} \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

に移される。このとき f の \mathbb{R}^3 の標準基底 (定義域・値域とも) に関する行列表示 (表現行列) A_f を求めよ。

- (4) (3) の線形写像 f による (1) の v, α それぞれの像を w, β とする。この w は β に垂直になるか調べよ。

問題2 電磁気学 設問すべてについて解答すること。

I 図1に示すように、接地された無限の広さをもつ平らな導体板が真空中にある。導体板に垂直に x 軸、導体板表面が yz 平面になるように座標軸を取り、 x 軸上の点 $(a, 0, 0)$ に点電荷 q を置いた ($q > 0$, $a > 0$)。真空の誘電率は ϵ_0 である。次の (1) から (5) の問いに答えよ。なお、導体板表面から無限遠方の電位をゼロとする。

- (1) 点電荷 q にはたらく力を求めよ。
- (2) 点 $(a, 0, 0)$ にある点電荷 q を導体板から無限遠の位置まで引き離すために必要な仕事を求めよ。
- (3) x 軸上の点 $P(x_1, 0, 0)$ における電位を求めよ。($x_1 \geq 0$)
- (4) 点 $Q(x_2, y_2, z_2)$ における電界の x 成分を求めよ。($x_2 \geq 0$)
- (5) 導体板表面の点 $R(0, y_3, z_3)$ に誘起された電荷密度を求めよ。

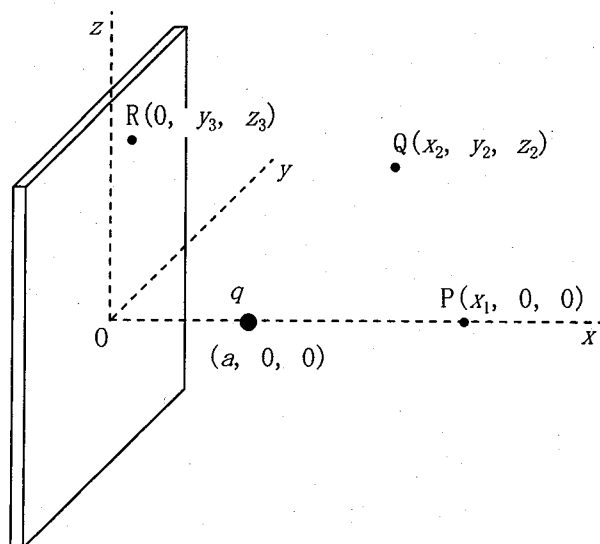
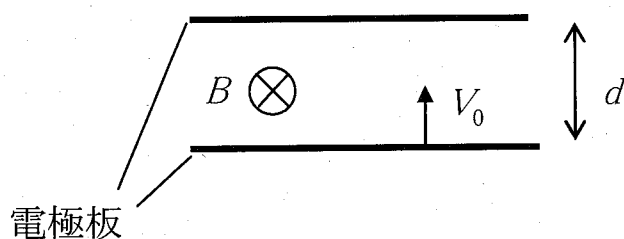


図1

II 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

- (1) 真空中において、無限に長い直線状導体に、電流 I を流したとき、導体から距離 a だけ離れた点に生じる磁束密度 B について、ビオサバールの法則とアンペアの周回積分の法則の両方によってそれぞれ求め、どちらから求めても同じ結果が得られることを示せ。ただし、真空中の透磁率を μ_0 とする。
- (2) 下の図に示すように、真空中に 2 枚の平行電極板が置かれており、紙面と垂直方向に磁束密度 B が加えられている。ただし、真空中の透磁率を μ_0 とする。
- (2-1) 片方の電極板から、これと垂直方向に、もう片方の電極板へ向かって、初速度 V_0 で、質量 m 、電荷量 e の電子が飛び出したとき、この電子が磁束によって受ける力の大きさ F を求めよ。
- (2-2) この電子は、進行方向と垂直な向きで、一定の大きさの力 F を受けることによって、半径 r の円運動をする。磁束により受ける力と遠心力が等しくなる関係式を導け。
- (2-3) 平行電極板の間隔を d とすると、この電子が、対向する電極に到達しないための条件を求めよ。



問題3 数理科学 設問すべてについて解答すること。

I 複素関数

$$f(z) = \frac{e^{iz}}{(z^2 + 1)^2}$$

について、次の(1)~(3)の問いに答えよ。

(1) 関数 f の各極における留数を計算せよ。

(2) $R \geq \sqrt{2}$ を定数とし、曲線 $C: z = Re^{i\theta}$ ($0 \leq \theta \leq \pi$) とするとき

$$\left| \int_C f(z) dz \right| \leq \frac{4\pi}{R^3}$$

が成り立つことを示し、これを利用して定積分 $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx$ の値を求めよ。

(3) 実定積分 $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos x}{(x^2 + 1)^2} dx$ の値を求めよ。

II 以下の問いに答えよ。

(1) 関数

$$f(x) = |x| \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$$

からできる周期 2π の関数をふたたび $f(x)$ と表す。この関数のフーリエ級数展開を求めよ。

(2) (1)の結果を利用して

$$1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \cdots + \frac{1}{(2n+1)^2} + \cdots = \frac{\pi^2}{8}$$

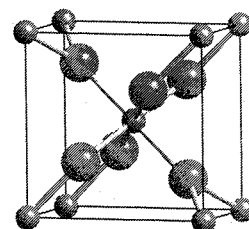
を示せ。

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 二酸化チタンは多くの機能を有する物質である。最も有名な構造はルチル型と呼ばれ、その単位格子は $a=b=4.5929 \text{ \AA}$, $c=2.95 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ の [A] 心 [B] 格子である。酸素イオンの配列は ABAB…の重なりを有する [C] 充填のやや歪んだものを取る。Ti⁴⁺イオンは単位格子の体心位置と格子の頂点に存在し、歪んだ [D] 体隙間の 1/2 を占有している。



ルチル型構造

アナターゼ型二酸化チタンはn型半導体として有名である。TiO₂を電極として使い、対極に白金板をつないで電解質水溶液に浸し、紫外線を照射すると TiO₂ 表面から酸素が、白金表面から [E] が発生する。これは光により励起された電子が対極に流れ、水中の [F] を還元するためである。この現象は本多-藤嶋効果と呼ばれている。

ルチル型 TiO₂ は、リチウムイオンの脱挿入によりリチウム電池用電極としても利用することが出来る。材料にリチウムイオンが挿入されると、固溶体が形成される場合がある。この様な固溶体を [G] 型固溶体という。

(1) 上の文章の内空欄に当てはまる言葉を記せ。

(2) ルチルは6配位であるが、同じ MO₂ (Mは金属) の組成を有する物質の内、チタンよりイオン半径の大きい CeO₂ など8つのイオンに囲まれた(8配位)の螢石型構造を取るようになる。この理由を説明せよ。

(3) 仮に標準電極電位から求めた TiO₂ と Li を電極として用いた電解質水溶液中での起電力が 1.50 V であったとする。TiO₂ と Mg を電極として電池を作成すると予想される標準状態での起電力は何ボルトか。途中の計算もあわせて示すこと。

ただし、Li⁺ と Mg²⁺ の標準モル生成 Gibbs 自由エネルギーはそれぞれ、-293.31 kJ/mol, -454.8 kJ/mol、ただしファラデー定数 F は 96500 C/mol とする。

II 生体必須元素の中でも最も重要な金属の一つである鉄イオンの生物体内への摂取機構はよく研究されており、2つの機構があると言われている。その一つ(機構 I)は、シデロフォアという天然物を細胞外へ放出し、環境中の鉄を Fe³⁺イオンとして捕捉し、シデロフォアレセプターを経由し、細胞内で還元され Fe²⁺として摂取している。もう一つ(機構 II)は、この Fe³⁺を Fe²⁺に還元し、Fe²⁺としてイオンチャネルを通して摂取している。

以上に基づき、下記設問に答えよ。但し、Fe³⁺のd軌道の電子は5個である。

(1) 環境中の鉄は通常そのままでは取り込まれず、シデロフォアのような天然物を用いて摂取している。この理由を考察せよ。

(2) 天然のシデロフォアには酸素原子を配位原子として含むカテコールやヒドロキサム酸を含むものが多い。これらは Fe³⁺と安定な化合物を形成するからである。しかし、還元されると不安定となる。これが上記の2つの機構に結びついていると考えられる。これを HSAB 則を用いて説明せよ。

(3) この還元された Fe²⁺は窒素原子を含む配位子と安定な化合物をつくることは知られている。Fe²⁺イオンが3分子の 2,2'-ビピリジンと結合し化合物を作ったとき、2つの異性体が考えられる。それを説明せよ。尚、2,2'-ビピリジンは2つのピリジン(C₅H₅N)が2位で結合した化合物である。

(4) Fe³⁺イオンは6配位八面体構造を安定に取ることが知られている。このような構造を取ったときに、5つのd軌道はどのようなエネルギー分裂をするか説明せよ。また、これらの軌道に Fe³⁺のd電子を充填した場合、3通りの電子状態が考えられる。これを説明せよ。

(5) 遷移金属錯体は通常着色している。この発色の原因は大きく3つに分類できる。これを説明せよ。

B【無機材料】 次の文章を読み、I～IVの設問に答えよ。設問すべてについて解答すること。

「希土類元素は、原子番号 57 番のランタンから 71 番のルテチウムまでのランタニドと、21 番のスカンジウムおよび 39 番のイットリウムを加えた計 17 の元素をさす。スカンジウムの電子配置は不活性ガスである (①) 電子殻 + $3d^1 4s^2$ 、イットリウムはクリプトン電子殻 + (②)、ランタニドはキセノン電子殻 + $4f^* 5d^* 6s^2$ である。ランタニドの 3 価イオンは、原子から 2 個の 6s 電子と 1 個の 4f 電子あるいは 1 個の 5d 電子を取り去ることによってできる。そのイオン半径は、原子番号が大きくなるほど減少する。通常元素は原子番号が大きくなると外側の軌道に電子が入っていくが、ランタニドの場合は一番外側の電子軌道である P 殻の 6s 軌道から、さらに二つ内側の (③) 殻の 4f 軌道に電子が入っていくので、たくさん電子が入るほど原子核の方に引き寄せられて収縮する。これを、(④) という。4f 電子は $5s^2$ および $5p^6$ の 8 個の電子によって遮蔽されているので、ランタニドでは 4f 電子の数が違っても、化学的性質は非常に良く似ている。希土類元素の地殻に存在する割合は比較的多く、リン酸塩鉱物やイオン吸着鉱などとして産出する。例えば、イットリウムや原子番号 58 番のセリウムは亜鉛やコバルトと同程度の存在量で、ランタンと原子番号 60 番のネオジウムは鉛より少し多い。しかし、分離精製するのが難しいため、希な元素とされている。」

I 文中の (①) ～ (④) に対して、適当な言葉あるいは記号を答えよ。

II 次に示す周期律表中の希土類元素部分について、空欄に入る元素記号は何か。

21 Sc														
39														
57	58	59 Pr	60	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu

III 次の左欄にある (a)～(d)に示す希土類化合物と、最も関連の深い材料を、右欄の (1)～(4)から選び、(a)－(1)のように記号で答えよ。また、これらの中から一つを選び、特性・原理・用途等について知るところを記せ。

- | | |
|--|------------|
| (a) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ など | (1) イオン導電体 |
| (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ など | (2) 蛍光体 |
| (c) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ など | (3) 磁性体 |
| (d) $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-1/2x}$ | (4) 高温超伝導体 |

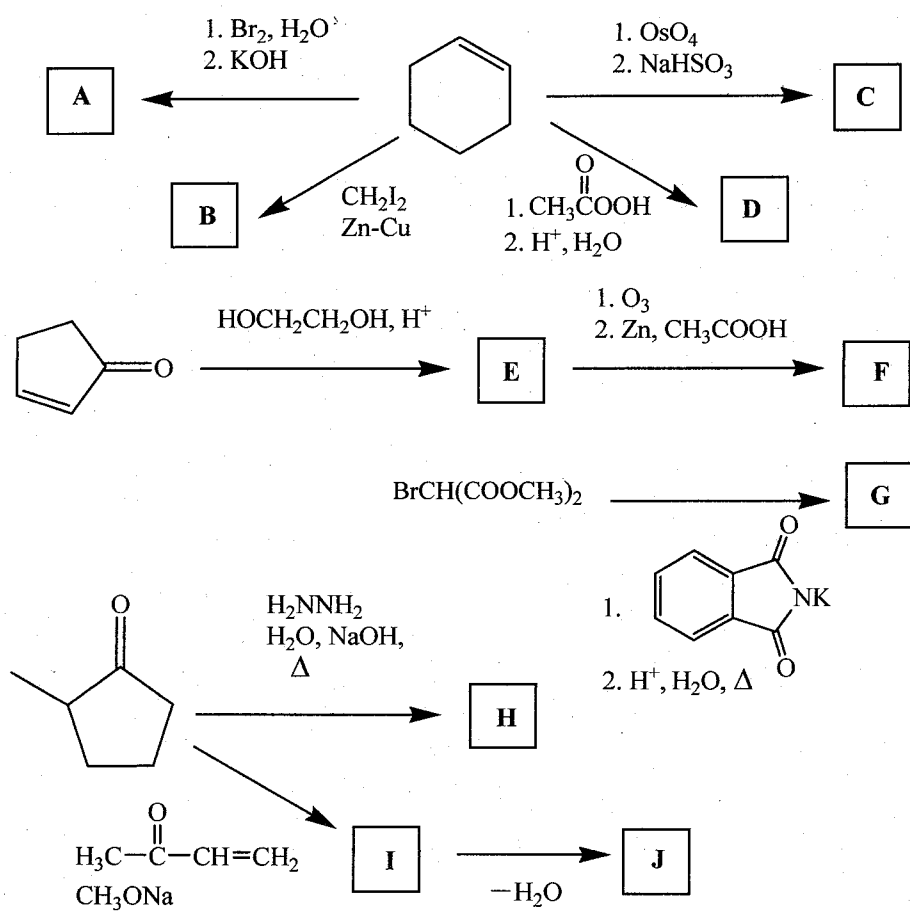
IV 日本は希土類元素の世界需要のほぼ 50%を占める。一方、中国が世界の産出量の 90%を占め、同国の最近の経済発展によって、その輸出量が減少し、需給バランスの崩壊が懸念されている。このような希土類元素を含めた希少金属資源の偏在や枯渇の問題、また有害元素による環境問題に対し、今後、材料開発を行っていく上で、どのようなことを考える必要があるか、簡潔に述べよ。

問題5 A[有機化学], B[高分子合成]

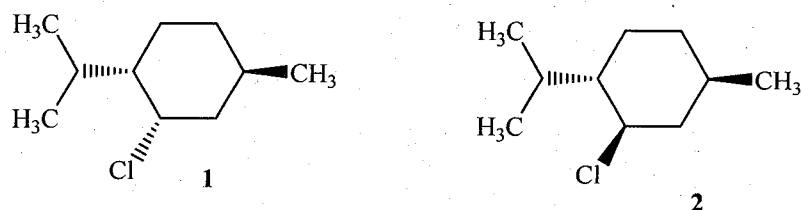
AまたはBの設問のどちらかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択したAまたはBの記号を記入すること。

A[有機化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の各反応によって原料化合物より得られる主生成物(A~J)の構造式を示せ。

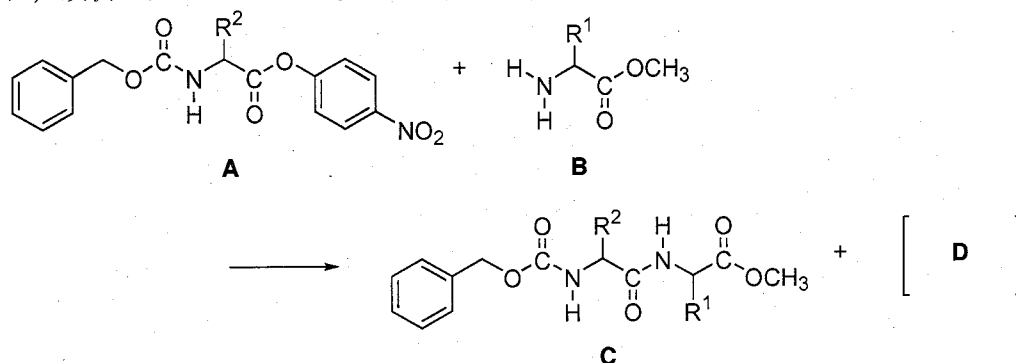


II 化合物1にナトリウムメトキシドを作用させた時に最も多く生じる生成物の構造式を示せ。そして、この生成について説明せよ。同様に、化合物2より生じる主生成物の構造式を示し、これについても説明せよ。



B[高分子合成] 設問すべてについて解答すること。

I 以下は、鎖状ポリペプチドを逐次的に合成する反応の一部を表した式である。



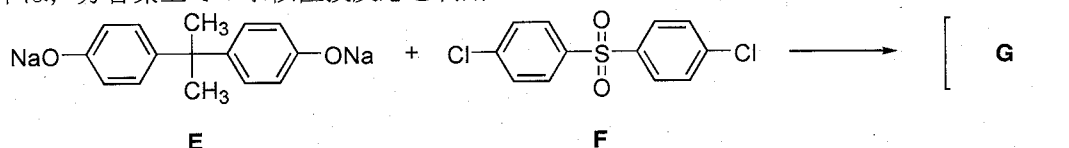
(1) **A**のカルボン酸末端は、*p*-ニトロフェニルエステルとなっている。何故このようなエステルを反応試剤に用いているのか。理由を説明せよ。

(2) **B**のカルボン酸末端は、メチルエステルとなっている。**A**と同様な*p*-ニトロフェニルエステルとした場合、どのような問題が起こると考えられるか。考察せよ。

(3) **C**の化合物を接触水素化した。どのような化合物が得られるか。構造式を書け。

(4) **D**に当てはまる化合物の構造式を書け。

II 以下は、芳香環上での求核置換反応を利用したポリマーの合成例である。

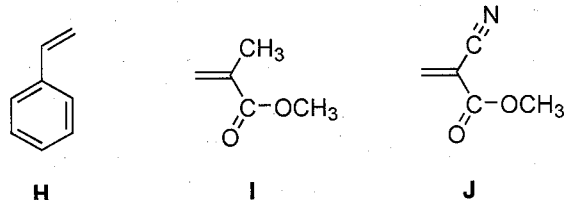


(1) モノマー**E**を合成するためには、何と何を反応させれば良いか。反応式を書け。

(2) モノマー**F**の構造のうち、スルホン(SO_2)をスルフィド(S)に変えると、重合性が著しく低下する。スルホンである必要性を説明せよ。

(3) 得られるポリマーの繰り返し単位となる部分の構造式**G**を書け。

III 次に書いたビニル化合物は、いずれもアニオン重合が可能である。



(1) これらのアニオン重合性には差がある。重合性が最も高いものから低いものへと、左から右へ記号を並べよ。

(2) 最も重合性の高いものは、空気中の水とも反応してしまう。この理由について、生長末端の反応中間体の構造から考察せよ。

(3) モノマー**H**のベンゼン環の*p*位にヒドロキシル基(OH)を置換したモノマーは、アニオン重合がうまく進行しない。この理由を考察せよ。

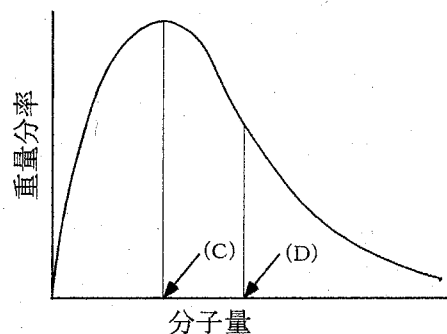
問題6 A[高分子材料], B[生体高分子], C[生化学]

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 次の文章を読み, (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

蛋白質のように単一の分子量の高分子からのみ成る (A) 高分子に対し, 合成高分子は, 一般に単一の分子量を有する高分子のみから成るのではなく, いろいろな分子量を持つものの混合物である。これを (B) であるという。このため, 測定される分子量も平均の値であり, (a) その測定法によって平均の取り方が異なり, 平均分子量の値も異なる。右図は, ラジカル重合の初期に得られる合成高分子の分子量分布曲線



と平均分子量との関係を模式的に示したものである。図中の (C) と (D) の比は (B) 度を示し, (A) 高分子では (E) となる。

- (1) 文章中のAからEに当てはまる語句を記せ。
- (2) i 成分の分子量が M_i で, その分子が N_i 個存在する (A) 高分子の混合物を考える (ただし, i は1から無限大までの値である)。このとき (C), (D) を表す式を記せ。
- (3) 下線部 (a) に関し, (C) が得られる代表的な測定法を挙げ, その原理を記せ。

II 次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

高分子材料の機能は, それを構成する高分子鎖自体の構造及び, その集合 (凝集) 体の構造に依存する。高分子鎖の形態を決める因子は, (F) と (G) である。(F) が高分子合成の段階で決まるのに対し, (G) は温度, 圧力, pHなどの外部環境により種々変化する。これは, 高分子鎖が多く内部回転可能な共有結合を持ち, 種々の形態に対応するその内部回転ポテンシャルエネルギーの差が少ないため, 環境の違いにより多様な高分子鎖の形態を生じる。さらに, (b) 高分子鎖間の分子間相互作用により, 集合体を形成し, この集合体がさらに凝集し, より高次の構造体を形成する。

- (1) 文章中のFとGに当てはまる語句をそれぞれ記せ。
- (2) 高分子鎖の形態を決める因子FとGに関し, それぞれ具体的な高分子を例に挙げ説明せよ。
- (3) 下線部 (b) に関し, 高分子集合体を形成する分子間相互作用について知るところを記せ。
- (4) 高分子の一次構造, 二次構造に関し, それぞれを説明せよ。

B[生体高分子] 設問すべてについて解答すること。

I 次の2種の核酸を分離した。原理的にどのように溶出されるか、理由とともに30字以内で示せ。ただし、イオン交換カラムはNaCl、逆相カラムはCH₃CNの濃度勾配で溶出した。

- (1) dAの10量体とdAの5量体をpH7の陰イオン交換カラムで分離した。
- (2) dAの10量体とdAの5量体をpH7の逆相(C-18)カラムで分離した。
- (3) Uの10量体とdTの10量体をpH7の陰イオン交換カラムで分離した。
- (4) Uの10量体とdTの10量体をpH7の逆相(C-18)カラムで分離した。
- (5) Uの10量体とdCの10量体をpH3.5の陰イオン交換カラムで分離した。

II 多糖類に関する次の記述のかつこ内に適切な語句を入れ文章を完成せよ。

多糖類は単糖類の重合体であり、単糖類は主に分子内で(ア)結合をつくり、環状構造となっている。多糖類には形を形成する(イ)とエネルギーを蓄えておく(ウ)に大別される。植物に存在する(イ)の代表的なものは(エ)であり、(オ)という単糖が(カ)結合している。(オ)からなる(ウ)には(キ)、(ク)がある。動物にも(イ)が存在する。甲殻類や昆虫の殻を構成する(ケ)がそれで、(コ)という単糖が重合した構造である。(エ)や(ケ)は水に不溶であるが、可溶性多糖類(サ)も存在する。この皮膚の保湿成分として知られる(サ)は(コ)と(シ)が交互につながった構造になっている。

III キモトリプシンに関する以下の問いに全て答えよ。

- (1) キモトリプシンの加水分解活性の特異性を簡潔に30字以内で述べよ。
- (2) キモトリプシンの活性サイトの電荷リレーで重要な働きをするアミノ酸で側鎖のpKaが4付近のアミノ酸の名前とpH7.5での構造式を示せ。また、その電荷リレーで重要な働きをする他の2つのアミノ酸の名前とpH7.5での構造式を示せ。
- (3) キモトリプシンが加水分解する際、直接アミド結合に作用するアミノ酸は何か答えよ。
- (4) キモトリプシンの3次構造形成で特に重要な役割をする相互作用を、静電相互作用の他に2つ挙げよ。

IV 生体膜に関する次の記述のかつこ内に適切な語句を入れ、下線部についての問いに答えよ。

生体膜はリン脂質が(ア)膜構造を形成し、その膜内部は(イ)性であり、イオン性物質を通し(ウ)い。膜を形成する分子は(エ)拡散し、膜は二次元流体的性質を有している。リン脂質分子のみからなる(ア)膜はしばしば相転移挙動を示し、低温で(オ)相、高温で(カ)相となる。相転移温度は不飽和脂肪鎖の含量が高いほど(キ)い。

生命活動にとって下線部の性質が三次元の場合と比較し有利な点は何か、25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 以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

(1) (ア)～(キ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

解糖系では、1分子のグルコースから2分子のピルビン酸が生じ、エネルギーであるATP(アデノシン三リン酸)が生成される。グルコースからピルビン酸への変換において、炭素と酸素の数の比に変化はないが、(ア)の比が減っている。すなわちグルコースは解糖系で(イ)されていることになる。このとき(イ)剤として(ウ)が使われ、(エ)が生成される。(ウ)が再生されないと電子受容体が存在しない状態になるため、解糖は停止する。好氣的条件下では電子伝達系で(エ)が(イ)されることにより(ウ)が再生産される。

一方、嫌氣的条件下では、ピルビン酸が(オ)に変換される際に(ウ)を再生するので、解糖は停止することなく持続できる。(オ)は筋肉から血液中に入り、肝臓に運ばれ、ピルビン酸に戻される。(オ)がピルビン酸を経てグルコースに変えられることを(カ)という。肝臓で生成されたグルコースは血液中に放出され、骨格筋や脳に取り込まれる。これらの反応経路を介しての物質の循環を(キ)回路という。

(2) 解糖系の酵素名を3つ記せ(解糖を調節する酵素を1つ含むこと)。

II (ア)～(カ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

脂肪酸の分解系である(ア)によって生成されたアセチル CoAがクエン酸回路で処理できる量を超えるとアセチル CoAはケトン体である(イ)と(ウ)に変換される。(イ)は脱炭酸により(エ)を生成する。未治療の糖尿病では糖新生のためにクエン酸合成に必要な(オ)が抜き取られるためにクエン酸回路の代謝回転速度が遅くなり、アセチル CoA から(イ)への変換が促進される。ケトン体が血中に蓄積されると代謝性アシドーシスを引き起こす。(イ)と(ウ)を生成する臓器は(カ)である。

III 以下の問いに答えよ。

生体のエネルギーは主に糖質と脂質から得られる。燃料の貯蔵という観点から、脂質が糖質より有利な点を2つ記せ。

IV 以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

シス型配置を持ち $C_{18:2}(\Delta^{9,12})$ と表記される必須脂肪酸は、植物(サフラワー油やコーン油)に多く含まれ、アラキドン酸を経てプロスタグランジンなどの生理活性物質の原料となる。

(1) この必須脂肪酸の名称を記せ。

(2) この脂肪酸の構造式を記せ。

V (ア)～(カ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

酵素触媒反応では、(ア)が酵素の(イ)部位に結合し酵素作用を受ける。ミカエリス・メンテン式で酵素と(ア)の親和性を示す指標は(ウ)値である。この値が(エ)ほど酵素に対する(ア)の親和性が高く、(オ)ほど親和性は低いことになる。酵素活性を調節する代表的なものに酵素のリン酸化と反応系のフィードバックによる方法がある。フィードバック調節を受ける酵素の多くは(カ)酵素である。この酵素は「別の空間・部位」という意味である。

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]

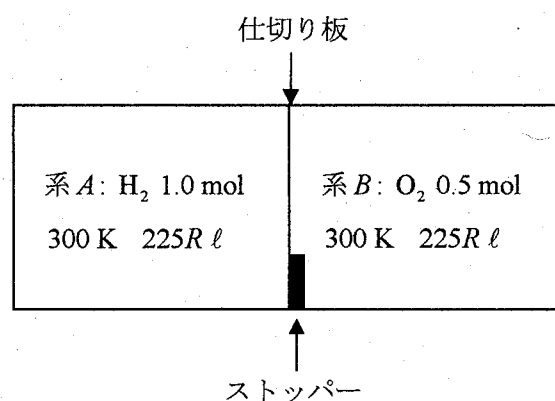
A, B または C の設問のいずれかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択した A, B または C の記号を記入すること。

A [基礎物理化学] 設問すべてについて解答すること。(計算は有効数字 3 桁とすること)

I 次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

水素と酸素 (理想気体とする) に関する問題である。系全体では、 $\Delta G < 0$ の方向に反応や変化が進行する。必要であれば以下の公式、数値を用いよ。: $dG = VdP - SdT$, $\Delta G_{mix} = nRT \sum x_i \ln x_i$ (x_i はモル分率), $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, $\Delta G^\circ = -nFE$ (E は起電力, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$, n は反応に関係する電子数), $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, $R = 0.082 (\ell \text{ atm}) \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta H^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S_m^\circ (\text{H}_2) = 131 \text{ J K}^{-1}$, $S_m^\circ (\text{O}_2) = 205 \text{ J K}^{-1}$, $S_m^\circ (\text{H}_2\text{O}, l) = 70 \text{ J K}^{-1}$, $\ln 2 = 0.69$, $\ln 3 = 1.10$, $\ln 5 = 1.61$ 。

(1). 図のように、水素 1.0 mol (系 A) と酸素 0.5 mol (系 B) を温度 300 K で、それぞれ 225R ℓ (リットル) の体積の透明な容器に入れて、スライド可能な仕切り板で隔てた。仕切り板を止めていたストッパーをはずすと仕切り板はどうなるか。温度一定 ($dT = 0$) でそれぞれの系の ΔG の値を計算した後、二つの系全体の ΔG の値を求めてその理由を述べよ。



(2). (1) の仕切り板の移動後、しばらくすると仕切り板にヒビが入って、気体が通り抜けできるようになっていることがわかった。充分な時間経過後、二つの系にどのような変化がおけると予想されるか。温度 300 K で系の ΔG の値を計算して考察を述べよ。

(3). (2) の状態から仕切り板をはずして暗幕をかけておいたが、数日たっても系の中では変化はまったく起こっていなかった。ところが、暗幕を開けて日光が容器内を照射した途端に反応が起こった。温度 300 K, 1.0 気圧まで冷却したところ水滴が生じた。 ΔH° や S_m° の値は標準状態の値と同じであるとして、系の ΔG° の値を計算して系内の様子を考察せよ。ただし反応はすべて進行したとする。

(4). (3) の反応では熱が発生するだけであるが、燃料電池としてのエネルギーの有効利用を検討した。この系の 300 K における起電力 (E) を四捨五入して小数第 2 位まで求めよ。

(5). (3) の水の生成後、圧力一定で加熱して系を 800 K にした。800 K では、1.0 mol の水の分解反応の圧平衡定数は $K_p = 5.0 \times 10^{-14}$ である。系の中はどのようなになっているか。系の ΔG° の値を計算して考察を述べよ。

B [材料物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 固体材料の電気的性質に関して次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 図1は、銅のバンド構造を模式的に示したものである。

解答欄に、この図を写し取るとともに、その右側にダイヤモンドとゲルマニウムのバンド構造を模式的に図示せよ。ダイヤモンドとゲルマニウムについても銅の斜線に相当するものを描きいれよ。(4s, 3dに相当するものは書かなくてよい。)

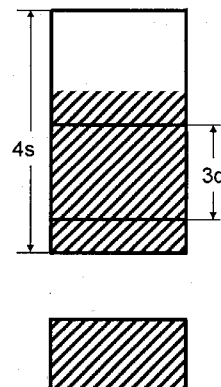


図1 銅のエネルギーバンド

(2) バンド構造の図をもとに、銅、ダイヤモンド、ゲルマニウムの電気伝導特性の特徴を述べよ。

(3) 図2はn型半導体の電気伝導度 σ の対数を温度の逆数に対してプロットしたものである。温度を3つの領域にわけ、それぞれの温度領域における電気伝導特性について説明せよ。

(4) 真性半導体のキャリア濃度 n の温度依存性は、

$$n = A \exp[-E_g/(2kT)]$$

のように与えられる。ここで A は定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。 E_g は何を意味するかを述べよ。また、図2の測定結果をもとに、 E_g を求める方法を具体的に説明せよ。

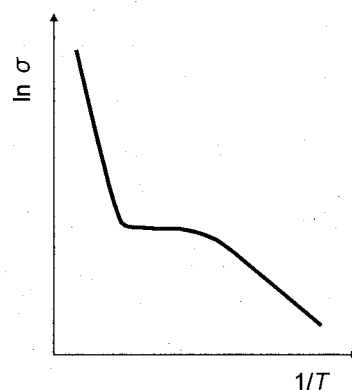


図2 n型半導体の電気伝導

II 次に、金属中の電子の状態について考える。電子のエネルギーが ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間にある状態の数を $Nd\epsilon$ とすると、状態密度 $D(\epsilon)$ は N の ϵ での微分すなわち $D(\epsilon) \equiv (dN/d\epsilon)$ で定義される。金属の自由電子論では状態密度 $D(\epsilon)$ は、 $\epsilon^{1/2}$ に比例することが知られている。これに関して次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) $D(\epsilon)$ を ϵ を横軸にとって図示せよ。また、 $T=0\text{ K}$ と $T>0\text{ K}$ の2つの温度において、電子に占有されている状態を図示せよ。 $T=0\text{ K}$ の図にはフェルミエネルギー ϵ_F の位置も記せ。

(2) 温度 T において、フェルミエネルギー付近の電子はおおよそ kT 程度励起される(k はボルツマン定数)。このことをもとに、温度 0 K と温度 T におけるエネルギーの差を求め、さらに、金属中の電子による比熱は低温では、 $N_0 k (kT/\epsilon_F)$ 程度であることを示せ。ここで N_0 は価電子数である。

C[高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 高分子の希薄溶液について述べた以下の文章を読み、問い(1)～(5)に答えよ。

“十分大きな重合度で自由回転鎖モデルとして振る舞う鎖状高分子では、平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は重合度に比例する。実際、ポリスチレンのシクロヘキサン溶液では、34.5℃において分子量 M_w が 10 万を越す試料を対象に $\langle S^2 \rangle$ の M_w 依存性を調べると、比例関係が得られた。しかし、溶媒をベンゼンに変えると、 $\langle S^2 \rangle$ は M_w の 1.2 乗に比例した。”

- (1) $\langle S^2 \rangle$ はどんな実験により求められるか？
- (2) シクロヘキサン及びベンゼンは、ポリスチレンに対しそれぞれ何溶媒と呼ばれるか？
- (3) 34.5℃に温度条件が限定されるのはなぜか？
- (4) 何故、ベンゼン溶液では、 $\langle S^2 \rangle$ は M_w の 1.2 乗に比例するように変わったのか？
- (5) M_w を 20 万に固定して、種々の濃度 c で浸透圧 π を求め、 π/c を c に対しプロットすると、シクロヘキサン及びベンゼン溶液では各々どのようなグラフとなるか？ 図に示せ。

II 高分子量の化合物どうしは混ざりあわない場合が多い。このことを熱力学的に説明せよ。必要であれば具体的数値を例示し、低分子化合物の場合と比較して論じても構わない。

III 結晶構造の安定性を示す尺度である結晶融解温度 T_m の高低は、結晶中の分子間力の強弱などに対応する融解エンタルピー ΔH_m と、融解によって得られる無秩序さの大小によって説明される融解エントロピー ΔS_m との兼ね合いで定まるものと表現される。すなわち、 $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ の関係にある。これを踏まえ、以下の二つの事例について、その理由をそれぞれ、各々の高分子の一次及び高次構造上の特徴を指摘した上で簡潔に説明せよ。

- (1) ナイロン 6, 9, 11 の T_m を比較すると、ナイロン 6 が最も高い。
- (2) ポリ四フッ化エチレン(テフロン)の T_m は、ポリエチレンのそれより 200℃近く高い。

問題 8 A[物質解析], 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[物質解析] 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) 酸・塩基について、Brønsted と Lewis による定義を述べよ。
- (2) 電離定数が 5.0×10^{-6} である弱酸 HA の 0.20 M 水溶液の pH を有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) (2) の HA 水溶液 10 ml を 0.10 M 水酸化ナトリウムで滴定する場合、終点を求めるのに適した酸塩基指示薬を一つ挙げよ。また、等量点に達するまでに要した水酸化ナトリウムの体積(ml)を求めよ。
- (4) pH 測定に用いられるガラス電極について、知ることを述べよ。
- (5) ガラス電極を用いて pH 測定を行う場合、pH が 1 変化すると電位が 59 mV 変化する理由を、ネルンストの式を用いて説明せよ。

II 機器分析に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 質量分析法で用いられる、ソフトイオン化法とハードイオン化法について、代表的な手法をそれぞれ 1 つ挙げ、その概略及び両者の本質的な違いについて述べよ。
- (2) クロマトグラフィー分離において、移動相流速(u)と理論段高(H)の関係は、一般的に $H = A + B/u + C u$ であらわされる。流速の増大に伴い理論段高が増加する理由(C 項)について簡潔に説明せよ。
- (3) キャピラリーゾーン電気泳動法により、中性物質 A と陽イオン B の混合物の分離を行ったところ 100 秒と 120 秒にピークが得られた。陽イオン B の電気泳動移動度（見かけの電気泳動移動度ではない）を計算せよ。ただし、印加電圧は+20 kV、キャピラリーの有効長・全長は、それぞれ 40 cm・50 cm とする。
- (4) 原子吸光法によりカルシウムの定量を行う際には、しばしば試料溶液中にランタンイオンが添加される。ランタンイオンの役割を述べよ。
- (5) 以下の用語の中から 2 つを選び、それぞれ要点を簡潔に説明せよ。
 - a. 項間交差, b. ホロカソードランプ（中空陰極線管）, c. 熱伝導度検出器,
 - d. 中空カラム, e. 二次元ゲル電気泳動, f. スウィーピング法

B【無機構造解析】 設問すべてについて解答すること。

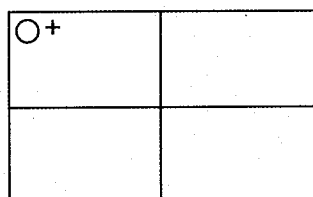
I 次の文章(1)～(3)の文章を読み、空欄①から⑥に最も適切な語を答えよ。

(1) 32種類の点群は、①と②、反転という3種類の対称操作の組み合わせによって得られる。これらはある1点に対して不変に保たれることから、点対称操作と呼ばれる。

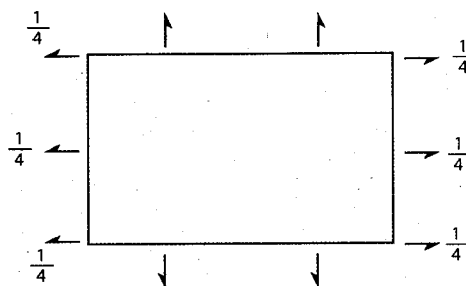
(2) 空間格子は3次元的な繰り返し周期をもっている。そのため並進を伴う新しい対称要素として、③と④が必要になる。前者は①操作と並進操作を組み合わせたものであり、また後者は②操作と並進操作を組み合わせたものである。

(3) 空間群 $P2_12_12_1$ は⑤晶系に属する。 $2_12_12_1$ は a 軸と b 軸、 c 軸に平行な⑥軸を表す。

II 下の図(1)と図(2)は空間群 $P2_12_12_1$ について、それぞれ同価点の配列と対称要素の配置を表す図である。同価点や対称要素を記入してこれらの図を完成せよ。



図(1) 同価点の配列



図(2) 対称要素の配置

III 結晶のX線回折に関する次の(1)～(3)の問いに答えよ。

構造因子 F は単位胞の各原子から散乱されるX線の振幅と位相を表す量で、次の式で定義される。

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \exp[2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)]$$

ただし、 n は独立な原子、 f_n は n の原子散乱因子、 (x_n, y_n, z_n) は n の単位胞内の座標、 h, k, l は回折面指数を表す。

(1) 面心立方構造の銅において、Cu原子は単位胞内の同価位置 $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$ を占める。Cu原子の散乱因子 f_{Cu} を用いて、銅の構造因子を表す式を記せ。

(2) 次の4通りの場合(ア～エ)について、銅の構造因子を求めよ。

ア) h, k, l が全て偶数

イ) h, k, l が全て奇数

ウ) h, k, l のうち、一つが偶数

エ) h, k, l のうち、一つが奇数

(3) 体心立方格子において、 $h+k+l$ が奇数の反射は系統的に消滅する理由を説明せよ。

C[結晶物性] 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。

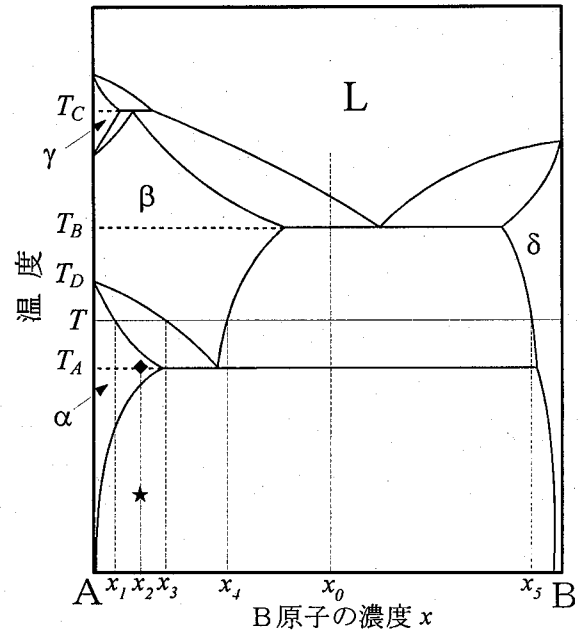
右図はA-B二元系の仮想平衡状態図である。ただし、Lは液相、 α 、 β 、 γ 、 δ は固相を示し、 α 相と δ 相は同じ結晶構造をとるものとする。

(1) 図中の温度 T_A 、 T_B 、 T_C に存在する不変系反応A、B、Cの反応名称および反応式をそれぞれ答えよ。

(2) 温度 T ($T_A < T < T_D$) における α 、 β 、 δ の各相の自由エネルギーとB原子の濃度 x との相対的関係を、縦軸を自由エネルギー、横軸を濃度 x として図示せよ。

(3) 濃度 x_0 の合金の温度 T における各相の割合(%)を濃度 $x_1 \sim x_5$ を用いて示せ。

(4) 濃度 x_2 の合金を α 相固溶体領域の◆印で均一になるよう保持後、拡散が生じない速度で室温以下に急冷し、ついで低温の★印の位置で十分な時間、等温保持する。この時、どのような構造変化が生じるか説明せよ。



II 次のX線に関する(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) 真空中で電子線を金属元素に高速で衝突させると、連続X線と特性X線の2種類のX線が発生する。それぞれのX線の発生機構・特徴を両者の違いに注目して簡潔に説明せよ。

(2) 強度 I_0 のX線が均一な物質中を距離 x だけ進行して強度が I となる時、物質の線吸収係数を μ とすると、 $I = I_0 \exp(-\mu x)$ で表される関係式が成り立つ。そこで、固溶体である A-10.0 質量%B 合金にX線を照射して透過X線の強度を入射X線強度の半分にするとき、そのために必要な合金の厚さ $t_{1/2}$ を表す関係式を求めよ。ただし、合金の密度および線吸収係数をそれぞれ ρ および μ 、また、元素AおよびBのX線に対する質量吸収係数をそれぞれ β_A および β_B とする。

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 高分子の粘弾性挙動を理解するための弾性率 G のバネと粘性率 η のダッシュポットを図のように直列に結合したマックスウェル要素モデルについて次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 応力 $\sigma(t)$ とひずみ $\gamma(t)$ の関係を表す基礎方程式を導け。

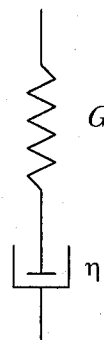
(2) 一定ひずみ γ_0 を与えたときの弾性率の時間変化を表す式 $\sigma(t)$ を導け。 $t = 0$ での応力を σ_0 とする。

(3) 正弦的に振動ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ を与えたときには, 定常状態で位相のずれた同じ周期の振動応力 $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} = \sigma_0^* e^{i\omega t}$ が生じる。要素の複素動的弾性率 $G^*(i\omega) [= \sigma(t)/\gamma(t)]$ は, 次のように定義される。

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

このとき, 動的貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、動的損失弾性率 $G''(\omega)$ を導き, G 、 η 、 ω を用いて表せ。ただし, ω は角周波数, $i = \sqrt{-1}$ とする。

(4) バネの弾性率 $G = 20 \text{ Pa}$ 、ダッシュポットの粘性率 $\eta = 40 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるとき, 0.1 Hz の振動ひずみを加えた場合, 貯蔵弾性率および損失弾性率を計算せよ。



II 無定形高分子のガラス転移について以下の(1)～(2)の問いに答えよ。

(1) ガラス転移に関する記述に関して, 空欄を最も適切な語句を語群から選び埋めよ。

無定形高分子を熔融状態から冷却してゆくと, 結晶化せず[A]状態を経て[B]状態となる。この現象をガラス転移といい, この温度をガラス転移温度 T_g と呼ぶ。 T_g 近傍の諸物性についての特徴として, 温度に対し, 比容は[C]に変化するが, 熱膨張率, 定圧比熱, 等温圧縮率は[D]に変化する。つまり, この転移はギブスの自由エネルギーの温度に関する[E]の微分係数が[D]であるということで特徴づけられ, いわゆる熱力学的な[E]の相転移とする考え方がある。一方, 実際にガラス転移温度を測定しようとするとき, 試料の冷却速度によって観測される T_g は[F]し, ガラス転移は[G]な転移とする考え方もある。後者の考え方が標準的であるとされている。

【語群】

一次、二次、平衡、非平衡、連続的、不連続的、増加、減少、シフト、動的、静的、劇的、ガラス、過冷却、液体、結晶、ゼロ、正、負

(2) ガラス転移温度での自由体積分率は高分子によらず一定値 f_g であるという等自由体積の考え方がある。ポリマーA とポリマーB からなる相溶性ポリマーブレンド (ポリマーB の体積分率を ϕ_B) においても, その考えが成立するとし, ポリマーブレンドのガラス転移温度 T_g についての以下の式 (Gordon-Taylor 式) を導け。ただし, 自由体積分率は単純な熱膨張を想定し, ブレンド (混合) によ

る自由体積分率の加成性が成り立つと考えよ。また、各ポリマーのガラス転移温度を $T_{g,x}$ 、自由体積の熱膨張率を α_x とする。ただし $x=A$ or B 、 $K=\alpha_B/\alpha_A$ とせよ。

$$T_g = \frac{T_{g,A} + (KT_{g,B} - T_{g,A})\phi_B}{1 + (K-1)\phi_B} \quad \dots \text{Gordon-Taylor 式}$$

B〔無機材料物性〕 設問すべてについて解答すること。

I セラミックスの導電メカニズムは多様で、絶縁体、半導体、さらに金属的導電性を示す酸化物の存在も良く知られている。(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 絶縁体はその機能から誘電体とも表される。ある電界下でこの誘電体中に生じる電束密度と電気双極子モーメントとの関係を説明しつつ、定式化せよ。
- (2) 一般に半導体は2種類の荷電キャリアを有する。2種類のキャリア密度とその移動度が導電率に寄与する様子を説明しつつ、この関係を定式化せよ。
- (3) 遷移金属酸化物の一部の化合物が金属的導電性を示す理由を電子軌道の観点から説明せよ。

II 下記文中の①および②に適切な語句、Aに数式、アに数値を記せ。

半導体セラミックスは一般に温度上昇によって熱励起されると導電率が增大する。バンド理論によると、半導体セラミックスでは電子が〔 ① 〕帯から〔 ② 〕帯へ熱励起されることによって導電性が現れる。このような場合、導電率 σ の温度依存性は〔 A 〕の式で表される。したがって、不純物ドーピングをしない場合、酸化亜鉛の導電率を20℃のときの2倍にするためには加熱温度を〔 ア 〕℃以上にする必要がある。ただし、酸化亜鉛の E_g を3.4 eV、ボルツマン定数 $k = 8.6 \times 10^{-4}$ eV/K、 $\log_{10} 2 = 0.30$ を用いて、小数点以下を切り上げた整数値とせよ。

III 酸化物セラミックスの導電性がイオン伝導性によるものか、電子伝導性によるものかを簡便に判定したい。その手法と理由を適切に述べよ。

C[材料物理] 設問すべてについて解答すること。

I 転位を含まない完全結晶の理論降伏強度に関連して、次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) 完全結晶のすべり変形では、すべり面の上半分の結晶を同時にすべらせる必要がある。すべり変形にともなう結晶のエネルギー変化を正弦関数で近似するとき、すべり面間隔を a 、すべり方向の原子間距離を b 、剛性率を G として、完全結晶の理論降伏強度を求めよ。

(2) 剛体球モデルを用いて、最密充填構造をもつ結晶の理論降伏強度を計算せよ。ただし、剛体球の半径を r とする。

II 多結晶の軟鋼を引張り変形すると、応力-ひずみ曲線には上降伏点から下降伏点への降伏点降下が見られる。同様の降伏現象は、単結晶の LiF でも観察されている。これら二種類の結晶で降伏点降下が現れる理由について、本質的な違いが分かるように説明せよ。

III 単結晶の降伏現象に関連して、次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) LiF 単結晶における著しい降伏現象は Johnston-Gilman 理論により説明される。いま、上降伏点と下降伏点におけるひずみ速度が等しいと仮定し、それぞれにおける転位密度が ρ_u と ρ_l のとき、上降伏点と下降伏点でのせん断応力の比 τ_u/τ_l を計算せよ。ただし、転位の平均運動速度 v の応力依存性は次式で表されるものとする。

$$v = A\tau^m$$

ここで、 A と m は定数である。また、転位論によれば、ひずみ速度は $\dot{\gamma} = bvp$ (b : バーガースベクトル) と表される。

(2) 初転位密度を一定にして応力指数 m を変えたとき、応力-ひずみ曲線に見られる降伏現象がどのように変化するかを図に示して説明せよ。

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。

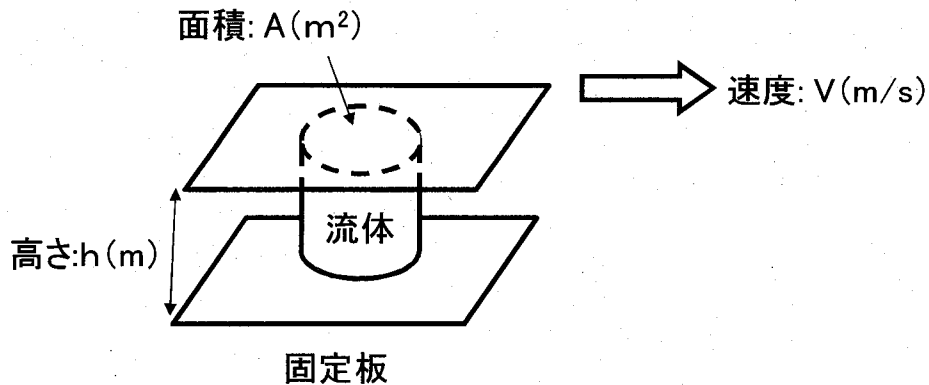
A [化学工学] 設問すべてについて解答すること。

- I 熱せられた鉄球 (直径 $D[\text{m}]$) が, 温度の低い空気中を落下している (伝熱係数 $h[\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})]$, 平均速度 $u[\text{m/s}]$, 空気の密度 $\rho[\text{kg}/\text{m}^3]$, 粘度 $\mu[\text{Pa} \cdot \text{s}]$, 定圧比熱 $C_p[\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$, 熱伝導度 $k[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$)。このときの熱移動現象に関与する無次元数を求めよ。
- II 内面がぼろぼろにさびた円管内を水が乱流で流れている。流量を 2 倍にするとエネルギー損失は何倍になるか求めよ。
- III 熱交換器の設計計算をする際に, なぜ対数平均温度差を使用するのか, 式を導くことにより説明せよ。
- IV ある有用な物質を実験室レベルで作り出すことに成功した。これが非常によく売れることが分かったため, 量産化することにした。量産化のために連続式反応器を採用することにしたが, この物質は管内の流れに非常に敏感で量産化のためにはレイノルズ数を一定にすることがポイントであった。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, 粘度をそれぞれ ρ, μ としたとき, 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] 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) スラリーのレオロジー特性は成形操作と直結しており大変重要である。レオロジー特性は、せん断速度、せん断力、粘度などで記述される。非ニュートン性のスラリー粘度は、せん断応力により変化するので、ある応力における粘度として見掛粘度とよばれる。下図を参考に高さ h (m)、面積 A (m^2)の平板に接している流体の上部を速度 V (m/s)で流動させた場合の、せん断速度 γ (1/s)、せん断応力 τ (Pa)、見掛粘度 η (Pa \cdot s)を定義する式を示せ。ただし、流体抵抗は F (N)とする。



(2) 一般にセラミックス製造で用いられるスラリーは、時間依存型のレオロジー特性をもつ。例えば、一定のせん断速度に対し見掛粘度が減少する。横軸にせん断速度(1/s)、縦軸に見掛粘度(Pa \cdot s)をとり、ニュートン流体と対比してこの性質の特徴を図示せよ。

(3) レオロジー特性は押出成形における栓流部(管の軸近傍で粘性流動が生じない領域)の推定など、セラミックスの製造条件決定に用いられる。管半径 R 、管長 L のオリフィスを用いて降伏値 τ の可塑性のコンパウンドを圧力 p で押出するとき、管径に対する栓流の範囲を求めよ。ただし、管半径10 (cm)、管長50 (cm)、降伏値0.1 (MPa)、圧力4 (MPa)として計算せよ。また、円柱状の押出し面に加わる力とコンパウンドの抵抗力の釣り合いから、管軸からの半径距離 r におけるせん断応力(τ)は $pr/2L$ で与えられる。

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 次の文章を読み、(1)～(4)の問いについて答えよ。

金属の高純度化において熔融金属中に溶解している不純物ガス成分の除去(脱ガス)が必要となる。図に示すような高周波誘導攪拌炉で金属を溶解し、熔融金属表面から脱ガスするプロセスを考える。

この場合、脱ガス速度は液側物質移動律速であり、物質移動係数は $k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\tau}}$ で表されるところとする。こ

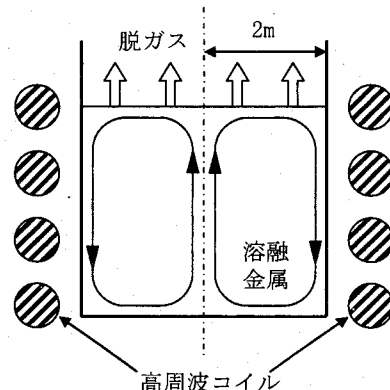
こで、 D は熔融金属中のガス成分の拡散係数、 τ は表面滞在時間である。なお、熔融金属は中心部分で湧き上がって、炉壁まで一定速度で動いているものとする。

(1) 炉の内半径が 2m、熔融金属の表面流速が 0.25m/s のとき、物質移動係数を計算せよ。ただし、拡散係数は $1 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ とする。必要であれば、 $\sqrt{\pi} = 1.77$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ を用いよ。

(2) この物質移動係数を与えるモデルの名称を答えよ。

(3) (1)で求めた物質移動係数と同じ値を用いて、他の物質移動モデルである境膜説により境膜厚さを求めよ。

(4) 上記 2 つのモデルの相違点を簡潔に答えよ。



II 半径 R の水平に置かれた円管内を流れる流体の定常流れに関して、円管の長さ方向の流体の速度成分 v_z の分布は次の微分方程式によって与えられる。

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) = -\frac{\Delta P}{\mu L}$$

ここで、 ΔP は圧力差、 μ は粘性係数、 L は円管の長さ、 r は半径方向の距離である。上記の式を次の境界条件の下で積分し、 v_z の分布を表す式を導け。また、 v_z の r 方向の分布を図示せよ。

[境界条件] $r = R$ のとき $v_z = 0$ 、 $r = 0$ のとき $dv_z/dr = 0$

III ある物質が初期量の 50% にまで減少するのに要する時間を半減期 $t_{1/2}$ という。また、初期量の 25% にまで減少する (75% が反応する) のに要する時間を $t_{1/4}$ と定義する。 $t_{1/4}$ と $t_{1/2}$ を用いて $(t_{1/4} - t_{1/2}) / t_{1/2}$ の値を計算したところ 4 となった。この場合の反応次数を推定せよ。