

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 パラメータ t を含む 4 つのベクトル

$$a_1 = \begin{pmatrix} t+1 \\ 8 \\ 3 \\ -7 \end{pmatrix}, a_2 = \begin{pmatrix} -4 \\ t+7 \\ 3 \\ -1 \end{pmatrix}, a_3 = \begin{pmatrix} -1 \\ 8 \\ t+5 \\ -7 \end{pmatrix}, a_4 = \begin{pmatrix} -4 \\ 5 \\ 3 \\ t+1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^4$$

について、次の (1)~(3) の問いに答えよ。

- (1) ベクトル a_1, a_2, a_3, a_4 を列ベクトルとする行列

$$A = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \end{pmatrix}$$

の行列式を求めよ。

- (2) ベクトル a_1, a_2, a_3, a_4 で生成される \mathbb{R}^4 の部分空間 V の次元 $\dim(V)$ が 3 となるようにパラメータ t を定めよ。

- (3) (2) で求めた t について考える。(1, 2, 3, 4) の順列 (i, j, k, ℓ) に対して定まる連立 1 次方程式

$$\begin{pmatrix} a_i & a_j & a_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = a_\ell$$

が、解を持たない (不能となる) ような ℓ をすべて求めよ。

II 座標平面内の領域

$$D = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 \mid (x^2 + y^2)^2 \leq 2(x^2 - y^2)\}$$

について次の (1)~(3) の問いに答えよ。

- (1) 領域 D の概略図を示せ。なお、必要であれば極座標に変換して考察せよ。

- (2) 重積分 $\iint_D y^2 dx dy$ を計算せよ。

- (3) 球面 $S = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid x^2 + y^2 + z^2 = 2\}$ と領域 D の上に立つ柱との共通部分の表面積を求めよ。

問題2 電磁気学 設問すべてについて解答すること。

I 図1のように、 xy 面上に、半径 a の円形コイルCがおかれていて、円形コイルCの中心が原点Oに位置している。この円形コイルC上に電荷 Q が一様に分布している。媒質は真空であるとし、誘電率を ϵ_0 とする。

(1) 電荷の線密度 λ を求めよ。

(2) z 軸上の点 $P(0, 0, z)$ ($z \geq 0$)における電界(電場)は z 成分 E_z のみをもつ。 E_z を求めよ。また、点Pにおける電位 V を求めよ。

(3) E_z が最大となる点Pの位置(z)を求めよ。

次に、この電荷 Q をもつ円形コイルCを図2のように z 軸を回転軸として角周波数 ω の一定速度で回転させた。このとき、円形コイルCの回転により、電流 I がCに沿ってループ状に流れることになる。真空の透磁率は μ_0 とする。

(4) 円形コイルCの回転時における電流 I を求めよ。

(5) この電流により磁界(磁場)が生じる。 z 軸上の点 $P(0, 0, z)$ ($z \geq 0$)における磁束密度は z 成分 B_z のみをもつ。 B_z を求めよ。

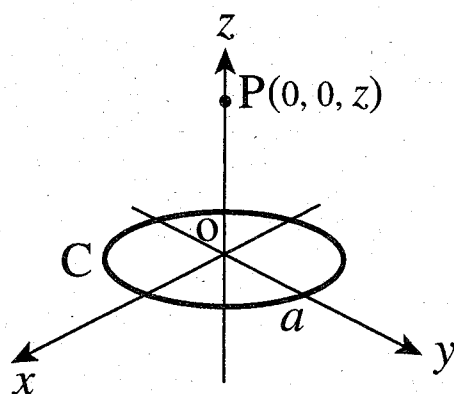


図1

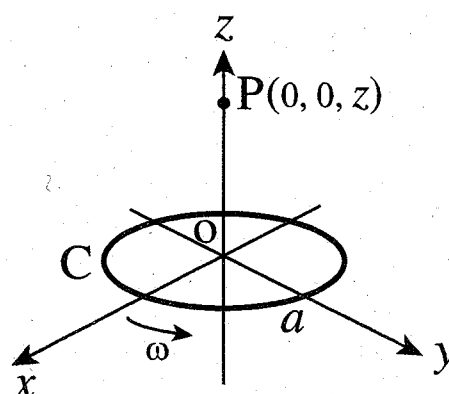


図2

II 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

直線状の導線がある。この導線の垂直断面積は S 、自由電子密度は n である。すべての自由電子が速さ v で導線方向に同じ向きに移動している。

(1) 自由電子の移動による電流は $I = eSnv$ で与えられることを示せ。ここで e は電気素量である。

(2) この導線を一様な磁束密度 \mathbf{B} の磁場の中に置く。導線方向の単位ベクトルを \mathbf{i} とする。ただし \mathbf{i} の向きは自由電子の移動する向きとは逆向きにとる。各自由電子に作用する力を足し合わせることで、直線導線の長さ L の部分に磁場から作用する力を求め、これが $\mathbf{F} = IL\mathbf{i} \times \mathbf{B}$ となることを示せ。

図1のように、2辺の長さが a, b の長方形のコイルに電流 I を流す。このコイルを一様な磁束密度 \mathbf{B} の磁場の中に置く。長さ a の辺は \mathbf{B} に垂直であり、コイルの作る面の法線ベクトル \mathbf{n} は \mathbf{B} と角 θ をなす。ただし、 \mathbf{n} は単位ベクトルであり、 \mathbf{n} の向きは、電流の向き (\mathbf{i} の向き) に右ネジを回した時にこれが進む向きにとる。

(3) このときに、コイルは磁場から偶力を受ける。この偶力によるモーメントを求めよ。

図2のように、平面上にある任意の形状の閉曲線（ただし曲線は交差しないものとする）のコイルに電流 I を流す。このコイルを一様な磁束密度 \mathbf{B} の磁場の中に置く。(3)と同様に、コイルの作る面の法線ベクトル \mathbf{n} の向きを、電流の向き (\mathbf{i} の向き) に右ネジを回した時にこれが進む向きにとる。 \mathbf{n} は \mathbf{B} と角 θ をなす。このコイルが磁場から受けるモーメントを考える。

(4) 閉曲線で囲まれた部分を網目状に分割し、十分に小さな長方形でこの部分を埋め尽くしたとする。ひとつひとつの長方形をコイルとして考え、これに閉曲線と同じ向き (\mathbf{n} が同じになる向き) に電流 I を流した場合と、閉曲線に電流を流した場合は等価であることを説明せよ。

(5) このコイルの受けるモーメントは、閉曲線で囲まれた部分の面積にのみ依存し、その形状に依存しないことを説明せよ。

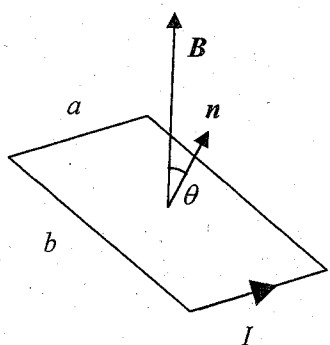


図1

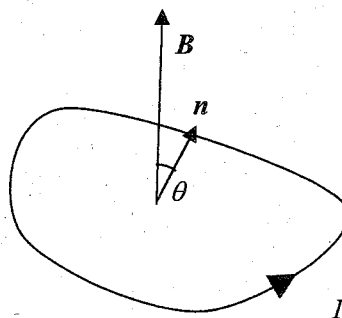


図2

問題3 数理科学 設問すべてについて解答すること。

I 次式で定められた複素関数

$$f(z) = \frac{e^{\pi z}}{(z^2 + 1)(2z - i)^2}$$

について次の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (1) $f(z)$ の全ての極について、その位数を述べよ。
- (2) 各極における $f(z)$ の留数を求めよ。
- (3) 曲線 $C: |z - (1 + i)| = \sqrt{2}$ に反時計回りに向きを定める時、次を求めよ。

$$\int_C f(z) dz$$

II 関数 $g(x) = x^2$ ($-\pi \leq x \leq \pi$) を無限区間上で周期 2π の関数に拡張したものを $f(x)$ と表す。次の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (1) $\int_{-\pi}^{\pi} \cos(kx) \cos(mx) dx$ を求めよ。ただし、 k, m は自然数とする。
- (2) $f(x)$ のフーリエ級数展開を次のように書いた時、各係数を求めよ。

$$\frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cos(kx) + \sum_{k=1}^{\infty} b_k \sin(kx)$$

- (3) 上の結果を用いて、次の等式を導け。

$$1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \cdots + \frac{(-1)^{k-1}}{k^2} + \cdots = \frac{\pi^2}{12}$$

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 下の表を参考に16族元素に関する下記の問いに答えよ。

表 16族元素と水素との化合物 H_2X の性質

	H-X-Hの結合角(deg)	沸点(°C)	H_2X 生成の標準酸化還元電位 E^0 (V)
H_2O	104.5	100	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O \quad E^0 = +1.23$
H_2S	92.1	-60	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S \quad E^0 = +0.14$
H_2Se	91.0	-42	$Se + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Se \quad E^0 = -0.40$
H_2Te	90.0	-2.3	$Te + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Te \quad E^0 = -0.72$

- (1) 16族元素 O, S, Se, Te について共有結合半径が大きい順に並べ、その理由を説明せよ。共有結合半径の大小関係を不等号>を用いて示すこと。
- (2) 酸素は二原子分子 O_2 を、硫黄は環状分子 S_8 をつくる。酸素が硫黄のように O_8 分子をつくらない理由を説明せよ。
- (3) 上の表に示されるように H_2O は他の H_2X と異なり、H-X-Hの結合角が90度から大きく外れている。この理由を説明せよ。
- (4) 上の表に示されるように H_2O は他の H_2X と比較して極端に高い沸点を有する。この理由を説明せよ。
- (5) 上の表のデータを用いて16族元素 O, S, Se, Te と水素との化合物 H_2X について化合物の熱力学的な安定性が高い順に並べ、そのように考えた理由を説明せよ。安定性の大小関係を不等号>を用いて示すこと。
- (6) $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ の標準酸化還元電位が $E^0 = +0.70 \text{ V}$ と与えられている。次の反応 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ の標準酸化還元電位を計算せよ。

II 原子番号26の鉄は、生体内で電子移動や酸素運搬ならびに酸化反応などに利用されている。これらに関連した下記の問いに答えよ。

- (1) 電子移動蛋白質であるルブレドキシンは単核の鉄中心を持ち、酸化型と還元型のいずれにおいても、鉄周りはシステイン残基のチオレート基が四つ配位した四面体型構造である(図1)。これについて以下の問いに答えよ。
 - (i) その還元型の鉄(II)状態と酸化型の鉄(III)状態において、d軌道の結晶場分裂とその電子配置を図示し、予想され

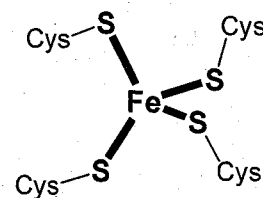


図1 ルブレドキシンの鉄周りの構造。

るスピン状態と結晶場安定化エネルギーについて説明せよ。ただし、四面体型構造の結晶場分裂の大きさ(Δ_t)と、六配位八面体型構造の結晶場分裂の大きさ(Δ_o)が、 $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$ である。

- (ii) その還元型の鉄(II)状態と酸化型の鉄(III)状態において、磁化率測定によりそれぞれの有効磁気モーメント(単位は B.M.)を得るとき、その予測値をスピンオンリーの式により計算し、その値を小数点以下第1位まで求めよ。

- (2) 哺乳動物の消化管で吸収された鉄イオンは、血液中ではトランスフェリンという蛋白質と結合して各組織へ運搬される。この蛋白質の一種であるヒトのラクトフェリンが鉄イオンを取り込んだ構造を図2に示した。その鉄中心は歪んだ八面体型の構造を有し、アミノ酸残基の①二つのフェノレート酸素、②一つのイミダゾール窒素、③一つのカルボキシレート酸素、そして④炭酸イオンの二つの酸素が配位している。ここに取り込まれる鉄イオンは、鉄(II)か鉄(III)状態のいずれであると考えられるか。その理由を HSAB の概念で説明せよ。ただし、それぞれの鉄イオンの安定度定数を $\log K$ 値で表すと、鉄(II)イオンのとき 6.7、鉄(III)イオンのとき 21.4 であるものとする。

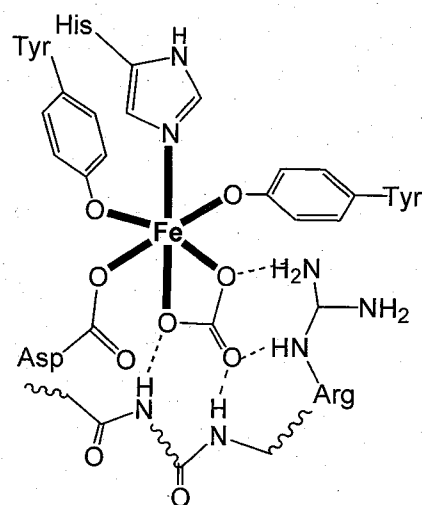


図2 ヒトのラクトフェリン内の鉄周りの配位構造。

- (3) ヒトや哺乳動物の血液中で酸素を運搬するヘモグロ빈は、ヘム鉄と呼ばれる鉄-ポルフィリン錯体の活性中心を有し、デオキシ型の鉄(II)状態で酸素分子と反応して、酸素が結合したオキシ型になり、その時に low spin 型の鉄(III)状態になる。一方、このデオキシ型のヘモグロ빈に一酸化炭素が結合するとき、酸素の約 250 倍も高い親和性を示す。これについて以下の問いに答えよ。

- (i) このとき、一酸化炭素の鉄(II)中心への配位結合について、軌道の重なりによる共有結合的な相互作用を考慮して説明せよ。ただし一酸化炭素が結合した鉄中心は二価イオンのままであり、図3の様に鉄(II)中心の Z 軸方向に、一酸化炭素とヒスチジン残基のイミダゾールが配位しているものとする (図3)。

- (ii) H_2O , NH_3 , Cl^- , CN^- の4つの配位子を、強配位子場を与えるものから順に並べてその序列を示せ。この中で、鉄(II)中心に一酸化炭素が配位する時と同様な配位様式を示すものはどれか。

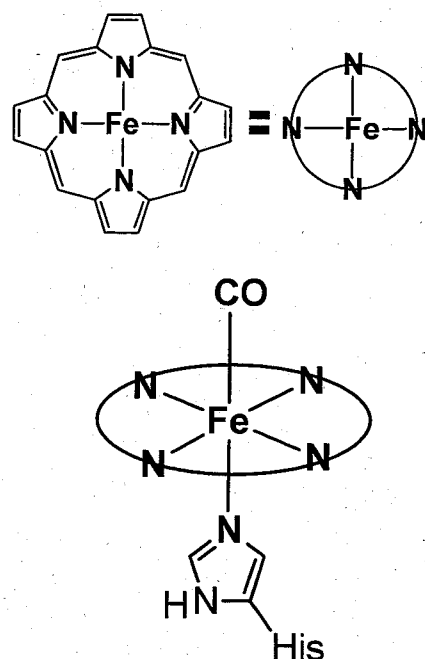


図3 CO が結合したヘム鉄中心の構造。

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)～(4)の問いについて答えよ。なお、鉄の原子量を 56、酸素の原子量を 16、アボガドロ数を 6.0×10^{23} 、2 の平方根を 1.41、3 の平方根を 1.73 とせよ。

「鉄の酸化物の一つにマグネタイトあるいは磁鉄鉱と呼ばれる材料が知られている。組成式は(①)で表わされ、鉄イオンの平均価数は $+2.667(+8/3)$ 価である。A マグネタイトは、適当な鉄塩水溶液の pH と温度を調整し沈殿させることで合成することができる。また、スピネル型と呼ばれる結晶構造を有しており、酸化物イオンが立方最密充填(fcc 配列)の骨格を形成し、その充填構造の八面体間隙の 1/2 と四面体間隙の (②) を鉄イオンが占有している。B マグネタイトは強い磁性を持っているのが特徴で、その派生材料は磁石などとして工業的に実用化されたことがある。」

(1) ①、②に当てはまる組成式と数値を記せ。ただし組成式は原子数が最小の整数比となるようにすること。

(2) マグネタイトの密度は、立方最密充填している酸化物イオンの最近接間距離を仮定することで大まかに推測することができる。酸化物イオンのイオン半径が 1.5 \AA として、酸化物イオンの最近接間距離を 3.0 \AA とした場合のマグネタイトの密度を有効数字 2 桁で計算せよ。単位は g/cm^3 とする。なお、図 1 は酸化物イオンの立方最密充填の様子を表わした図である。

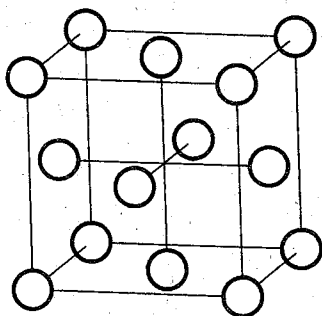


図 1 立方最密充填した酸化物イオンの配列 (白丸は酸化物イオンである)

(3) 文中の下線 A に示された方法で試料合成を行った。具体的には硫酸鉄(II)水溶液に NaOH 水溶液を加えることで pH を 9 に制御し、 60°C にて酸素を吹き込むことで沈殿物を得た。この沈殿物の組成を確認するため、 1.000g の十分乾燥した沈殿物試料を大気中にて 1000°C で焼成したところ、単相の Fe_2O_3 を 0.950g 得た。沈殿物が全てマグネタイトであったとすれば、得られるべき Fe_2O_3 の収量(理論収量)を、単位を g、小数点以下 3 桁までの有効数字として答えよ。また、実際に得られた収量と理論収量の差から、沈殿物に含まれると推測される不純物について 100 字以内で考察せよ。ただし、沈殿物の主生成物はマグネタイトであり、また秤量作業に関わる実験操作上の失敗などは考えないこと。

- (4) 下線Bに記述したマグネタイトの強い磁性は鉄イオンの d 軌道における電子配置に関係している。マグネタイトに含まれる Fe^{3+} イオンの d 電子の総数を答えよ。

また、マグネタイトの八面体間隙にある Fe^{3+} の d 電子配置は結晶場理論から推測することが可能である。結晶場理論からは2通りの電子配置が考えられるが、マグネタイトでは Fe^{3+} イオン周囲の合成スピン角運動量が大きくなる配置となる。以上の事実を基に、図2に示した例（四面体間隙の V^{4+} イオン）にならって、八面体間隙にある Fe^{3+} の d 電子配置を図示せよ。

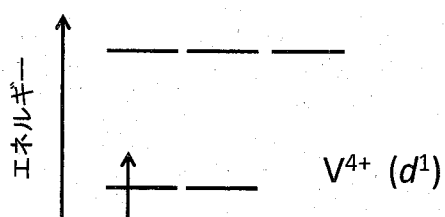


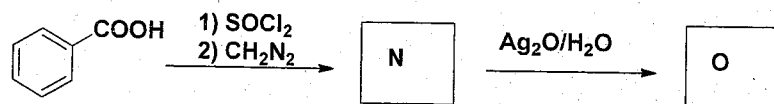
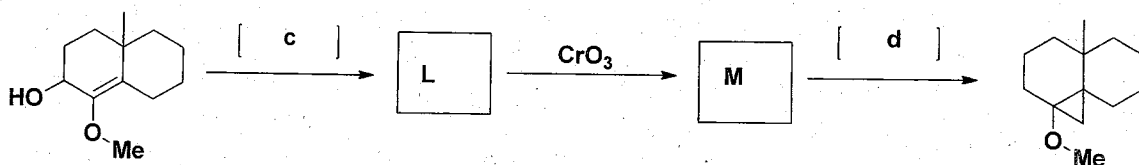
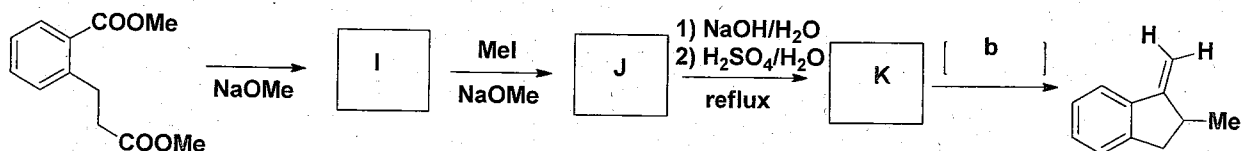
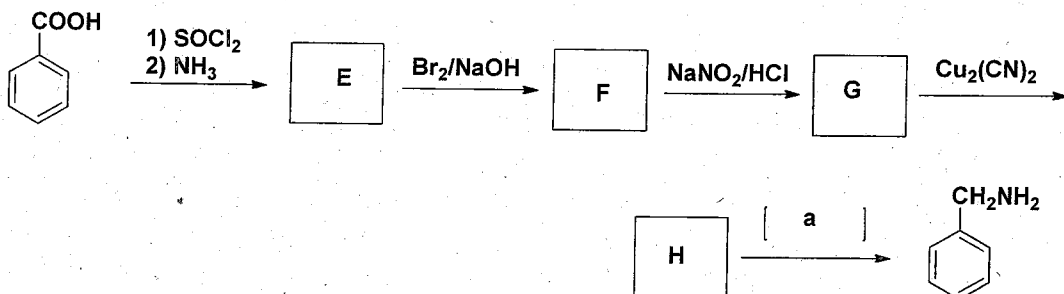
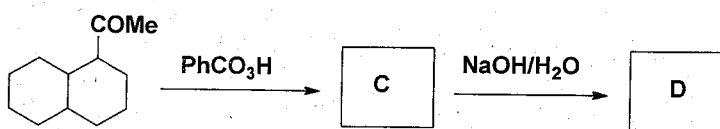
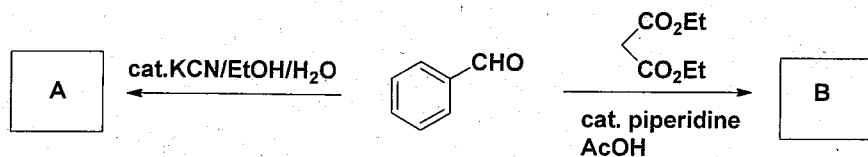
図2 例：四面体間隙にある V^{4+} イオンの d 電子配置

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。

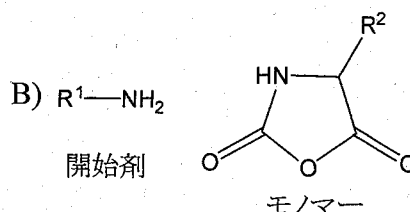
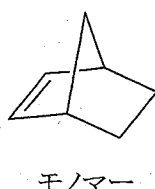
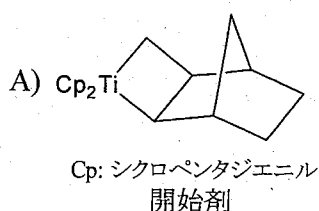
次の各反応の空欄 A～O に当てはまる化合物の構造式を、a, b, c, d には試薬を記しなさい。



B[高分子合成] 設問すべてについて解答すること。

I リビング重合について以下の問いに答えよ。

- (1) ある重合反応がリビング性を有することを確かめるためには、どのような実験を行えばよいか？そのひとつを述べよ。
- (2) 得られるポリマーの分子量分布が狭くなる場合が多いが、素反応の観点からその必要条件を述べよ。
- (3) ビニルモノマーについて、アニオン重合に比べてカチオン重合ではリビング性を達成することは困難であった。その理由を説明せよ。
- (4) 以下の A), B) の重合は、リビング的に進行する。開始反応の生成物ならびに得られるポリマーの構造を示せ。



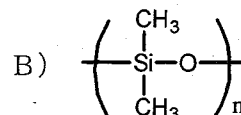
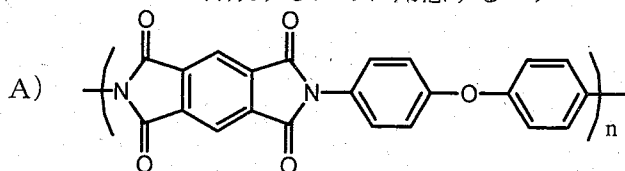
- (5) 上記 B) の反応では、モノマーの 2 つのカルボニル基のうち一方に成長末端が選択的に反応するためにリビング的な重合となる。その選択性の理由を説明せよ。

II エチレンのラジカル重合では、他の一般的なラジカル重合性ビニルモノマーと比べると多くの分岐を持ったポリマーが生成する。その理由を説明せよ。

III ポリ(ビニルアルコール)をビニルアルコールの付加重合で合成することは困難である。その理由について化学式を用いて説明せよ。また、一般的にポリ(ビニルアルコール)はどのようなモノマーからどのように合成されているのか反応式を示せ。

IV フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドの反応によって合成され、フェノールが 3 官能性モノマーとして働くために、架橋反応が起こる。この反応は、酸性条件・アルカリ性条件いずれにおいても進行する。酸性およびアルカリ性でのフェノールとホルムアルデヒドの 1 : 1 反応について、反応機構から反応位置の選択性を説明せよ。

V 次のポリマーを合成するために用意するモノマーや試薬（溶媒以外）を化学式で示せ。



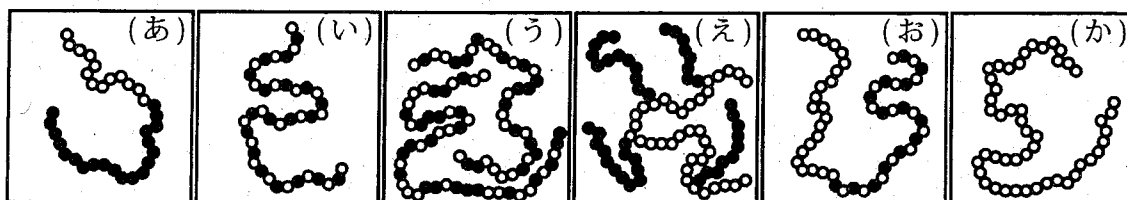
問題6 A[高分子材料], B[生体高分子], C[生化学]

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

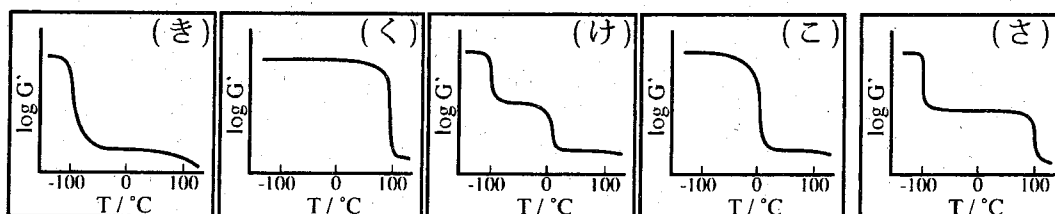
A[高分子材料] 設問のすべてについて解答すること。

I 無定形高分子に関して, 次の(1)~(4)の問いについて答えよ。

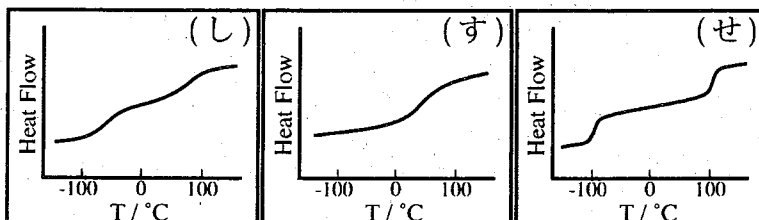
- (1) モノマーA(○), モノマーB(●)からなる高分子も, その一次結合の違いにより, 異なる材料物性が発現する。下図の(か)はホモポリマーAを表している。下図の(あ)~(え)の共重合体の種類を答えよ。



- (2) ホモポリマーA, ホモポリマーBを用いて貯蔵弾性率 G' の温度依存性を測定したところ, それぞれ下図(き), (く)のように変化した。どちらのグラフでも G' が急激に低下している。その理由を50字程度で簡潔に説明せよ。また, 上図の(あ)~(お)の高分子の貯蔵弾性率 G' の温度依存性を測定したところ, 下図(け)~(さ)のいずれかの結果となった。それぞれ, どのグラフになるか理由とともに答えよ。ただし, モノマーA, モノマーB間の相互作用パラメータは十分大きいものとする。



- (3) 上図(あ)の高分子をリビング重合法によって合成した。モノマーA(分子量 100), モノマーB(分子量 50.0)を, それぞれ x (g), y (g) 準備し, 濃度 1.00×10^{-2} mol/L の単官能性開始剤の溶液を z (mL) 加えて重合を開始した。 $(x, y, z) = (1.00, 1.00, 2.00), (0.225, 0.225, 3.00), (0.480, 0.120, 4.00)$ の3回の合成を行った。モノマーは全て消費されたとして, 各試料の数平均分子量を求め, 有効数字3桁で記せ。
- (4) 上問(3)の3種類の試料を用いて示差走査熱量測定を行ったところ異なる結果が得られた。下図の(し)~(せ)は, それぞれどの試料の結果が答えよ。また, 試料の分子量と体積組成の違いにより, この様な異なる結果が得られた理由を, 相図に基づいて考察して説明せよ。ただし, これらの試料は上限臨界共溶温度(UCST)型の相図を有する。



B[生体高分子] 設問すべてについて解答すること。

I タンパク質の構造に関する次の記述を読み、(1)～(4)の問いについて答えよ。

生体膜中に組み込まれた膜タンパク質には、トランスポーターや受容体がある。これらはイオンチャネルやシグナルトランスダクションなどの重要な機能を有しており、それぞれ固有の高次構造を持っている。それらを形成する二次構造の典型として α ヘリックス構造と(ア)構造があり、(イ)結合により安定化している。 α ヘリックス構造は*i*番目のペプチド結合のC=O基が*i* + (ウ)番目のペプチド結合の(エ)基と(イ)結合し、(オ)アミノ酸残基ごとに1回転するらせん構造である。この際、アミノ酸側鎖はらせんの(カ)側を向くように位置する。(ア)構造も(イ)結合により安定化しているが、一本のペプチド鎖の*i*番目と*i* + 1番目のアミノ酸側鎖は(キ)方向に配向している。トランスポーターの(ア)構造では親水性および疎水性面を形成し、(ク)性物質の性質を持つ。これが円筒を形成し、(ケ)面を内側に向けた構造となり(コ)性分子を輸送するように機能する。

- (1) かつこ内に適切な語句あるいは数字を入れ、文章を完成させよ。
- (2) (ア)構造には2種類の構造がある。その名称を答えよ。
- (3) ペプチド結合の電子遷移に由来し、タンパク質の二次構造を最も明確に調べることができる分光法を1つ挙げよ。
- (4) α ヘリックス構造からなるトランスポーターでは、どのように輸送機能を果たしているか、下線部の記述を参照して、60字以内で述べよ。

II 身の回りの土中に生息しているある種の細菌は、自身の非常用栄養源として生体高分子であるポリエステルを産出することが知られている。そのポリエステルは3-ヒドロキシブタン酸(3HB)を重合したものであることが分かっている。

- (1) このポリエステルの繰り返し単位の構造式を記せ。またこの重合方法をなんというか。
- (2) このポリエステルと同様なポリマーに、原料をトウモロコシとして乳酸菌を用いて得られた原料モノマーを重合したポリマーが生分解性高分子の代表格として知られている。このポリマーの名称とモノマー構造式およびポリマーの繰り返し単位を記せ。
- (3) 問(2)で論じられたポリマーと同様のポリマーに、2-ヒドロキシエタン酸から同様の方法で重合されたポリマーがある。このポリマーの繰り返し単位と、このポリマーを原材料とした医療用製品を記せ。また、このポリマーとトウモロコシ由来のポリマーを水中に投じた時により早く分解されるポリマーはどちらか、またその理由について50字以内で説明せよ。
- (4) ポリ(3HB)は問(3)の理由に反し、土中に速やかに分解される良質の生分解性ポリマーであることが知られている。何故このプラスチックは問(3)で論じられている理由に反して素早い生分解性を有しているのかを50字以内で説明せよ。
- (5) 上記のポリマーと同様の重合方法で1, 2-エタンジオールと1, 4-ジカルボキシベンゼンから合成されるポリマーは、私たちの身近で多用されており、生分解性がないことが分かっている。このポリマーを原材料として作られている身近な製品を二種類記せ。また、このポリマーに生分解性がない理由を50字以内で説明せよ。

C[生化学] 設問すべてについて解答すること。

I. TCA 回路について次の(1)～(5)の問いについて答えなさい。

TCA 回路は全体で(ア)段階の酵素反応からなり、解糖系で生じたピルビン酸、脂質の(a)による脂肪酸やアミノ酸を酸化的条件で脱炭酸して生じたアセチル CoA を(b)と結合してカルボキシル基を(i)個もつ6炭素の(c)を生ずる。これが TCA 回路の最初の段階であり、(c)回路という名前の由来にもなっている。

(c)は cis-アコニット酸を経て(d)に異性化され、酸化的脱炭酸反応を受けて α -ケトグルタル酸に変わる。この反応で(e)が1モル還元されて(f)となる。 α -ケトグルタル酸は引き続き酸化的脱炭酸とこれにカップルした CoA 化を受けて、カルボキシル基を二つもつ4炭素化合物(g)の CoA 付加物、スクシニル CoA となる。この反応時にも(f)を1モル生ずる。次にスクシニル CoA は GDP のリン酸化とカップルして(g)と(h)を生じる。(g)デヒドロゲナーゼが(g)の炭素から H を一つずつ取って二重結合をもつ(i)を生じる時、(j)のイソアロキサジン環に水素付加が起こり、(k)となる。(i)の二重結合に H_2O が付加し、カルボニル炭素の隣の炭素にヒドロキシ基がついて(l)が生じ、(l)から H が二つ(e)に渡され、(f)を生じると(b)が再生する。

- (1) 文中の(ア)と(i)に適する数字を記せ。
- (2) 文中の(a)から(1)に適する言葉を記せ。
- (3) TCA 回路は細胞内のどこで進行するか記せ。
- (4) TCA とは何の略かを記せ。
- (5) (c)の構造式を記せ。

II. ケトン体について下の問いに答えなさい。

- (1) ケトン体とはどのような物質を言うか具体的に述べよ。
- (2) また、どのような時に生じるかを簡潔に述べよ。

III. 細胞内でグルコースが完全に酸化されると、グルコース1モルあたり38モルの ATP が生産され、688 kcal のエネルギーが放出される。ADP から ATP をつくるのに必要なエネルギーは、ATP 1モルあたり7.3 kcal だとすると、細胞内の好気呼吸のエネルギー効率は何%になるか? 解答欄に計算式を書き、小数点以下第1位を四捨五入して整数で記せ。

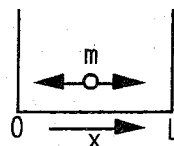
問題7 A[基礎物理化学], B[材料物理化学], C[高分子物理化学]

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 原子・分子の世界は, 量子力学に支配されている。そこで1次元の箱の中の粒子の運動を例にとりその性質を考える。 $x=0$ と $x=L$ にある2つの壁の間に閉じ込められた質量 m の粒子の Schrödinger 方程式は, 次のように書くことができる;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E \Psi(x) \quad , \quad (0 \leq x \leq L) \quad \cdots \textcircled{1}$$



ここで, $\Psi(x)$ は波動関数, E は全エネルギー, $\hbar = h/2\pi$ (h : プランク定数) である。粒子は箱の外へ出ることができないので, $\Psi(x)$ には以下の境界条件が課せられる;

$$\Psi(0) = 0, \quad \Psi(L) = 0 \quad \cdots \textcircled{2}$$

①式の一般解は, 次のように置くことができる; $\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx) \quad \cdots \textcircled{3}$

③式に②式の条件を課すと $\Psi(x)$ は以下ようになる;

$$\Psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad , \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad \cdots \textcircled{4}$$

④式を①式に代入し式を整理すると, 全エネルギー (E) が以下のように定まる;

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad , \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad \cdots \textcircled{5}$$

最後に④式の A は, $\Psi(x)$ の規格化条件より次のように定まる; $A = \sqrt{2/L} \quad \cdots \textcircled{6}$
以上の説明を踏まえ, (1) ~ (6) の間に答えよ。

- (1) ⑤式の n を, 量子力学では何と呼ぶか。
- (2) $\Psi(x)$ の規格化条件とは, どのような条件か。その内容を説明せよ。
- (3) ①式の $\Psi(x)$ の (絶対値の) 2乗は, 物理的に重要な意味を持つ。これを説明せよ。
- (4) ②③式より, ④式を導け。
- (5) ①④式より⑤式を導け。
- (6) $\Psi(x)$ の規格化条件より⑥式を導け。

I I 分子軌道法には、様々な概念や近似が使われている。次の7個の項目の中から4個の項目を選択し、その内容をそれぞれ50字程度で説明せよ。

- (1) 電子スピン
- (2) 軌道近似
- (3) パウリ (Pauli) の排他原理
- (4) 変分原理
- (5) LCAO-MO
- (6) ボルン-オッペンハイマー (Born-Oppenheimer) 近似
- (7) 反結合性軌道 (反結合性オービタル)

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。なお必要に応じて次の記号を用いよ。

[プランク定数 h ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$), ボルツマン定数 k_B , 電子の質量 m , 素電荷 e]

金属結晶を構成する原子の価電子は、各々の原子核に束縛されず結晶全体に広がり、自由に動き回っている。金属内部の価電子は、外部よりも低い一定の大きさのポテンシャルエネルギーを持つと仮定する。このようなポテンシャルエネルギー中を運動する電子が自由電子であり、単純化したモデルにもかかわらず多くの金属の重要な性質を説明することができる。一方、自由電子モデルでは説明できない現象も多く、実際の金属結晶中の電子に近い条件の下で電子の挙動を考察する必要がある。

- (1) 価電子数を N とする自由電子モデルにおいて、電子をエネルギーの低い量子準位から順番に配置すると、最後の電子が配置される準位のエネルギーは温度 $T = 0\text{ K}$ で E_F となる。このときの電子のフェルミ速度 v_F 、フェルミ波数 k_F 、フェルミ温度 T_F を E_F を用いて表せ。
- (2) 3次元の金属結晶中における電子の最大エネルギー E は価電子数 N の $2/3$ 乗に比例する。

このとき、電子の状態密度 $D(E) = \frac{dN}{dE}$ は E の増加に伴いどのように変化するか。グラフに描き説明せよ。

- (3) N 個の点と見なせる古典粒子が自由に運動している状態を考える。1粒子が1自由度あたり $(1/2)k_B T$ のエネルギーを持つとき、系全体の比熱 $C_{\text{古典粒子}}$ を求めよ。
- (4) 電子の内部エネルギーは、 U_0 を定数項として、 $U = U_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 D(E_F)$ で近似できる。

電子の比熱 $C_{\text{電子}}$ を T_F を含む式で表せ。

- (5) Ag の T_F は約 60000 K である。Ag の室温 $T = 300\text{ K}$ における $C_{\text{電子}}/C_{\text{古典粒子}}$ の値を有効数字2桁で求めよ。
- (6) (5)の結果から、室温の電子比熱は古典的統計論から予想される自由粒子の比熱よりもずいぶん小さいことが分かる。その理由を電子が支配される分布関数の性質を基に説明せよ。
- (7) 分子運動論によると、気体の熱伝導率 κ は $\kappa = (1/3) C \hat{v} \ell$ で与えられる。ここで C は単位体積当たりの比熱、 \hat{v} は平均分子速度、 ℓ は平均自由行程である。金属中の自由電子(伝導電子)を気体分子と同様に考えると、金属の熱伝導率 κ と電気伝導率 σ の比が金属の種類に依らず温度 T のみの関数になることを示せ。
- (8) ポテンシャルが一定の自由空間にある電子と格子定数 a の一次元周期ポテンシャル中にある電子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。
- (9) 下線(a)について、自由電子モデルでは説明できない現象とは何か。具体例を1つ挙げよ。

C[高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

(1) 気体のギブス自由エネルギー (G) の圧力 (P) 依存性は、温度と体積を各々 T , V とすると、 $(\partial G/\partial P)_T = V$ の関係で与えられる。理想気体の場合、定温で圧力が P_1 から P_2 へ変化する時の自由エネルギー変化 ΔG が (i) 式で表されることを示せ。ただし n はモル数、 R は気体定数である。

$$\Delta G = nRT \ln(P_2/P_1) \quad \dots \dots \dots (i)$$

(2) 気相と液相とが平衡状態にある場合、両相を行き来する物質 i の化学ポテンシャル $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j(j \neq i)}$ は等しい (n_i は成分 i のモル数)。今、溶媒 A と不揮発性の溶質 B からなる溶液における A の蒸気圧を P 、また、純溶媒 A の蒸気圧を P_0 とする。気相中における溶媒分子の化学ポテンシャルを、純溶媒および溶液で各々 μ_0 および μ とすると、(i) 式より、 T 一定下で μ_0 と μ の差は (ii) 式で表される。式中の P/P_0 が溶液中の溶媒のモル分率 x_A に等しい場合、あ の法則に従うという。あ に当てはまる語を記せ。

$$\mu - \mu_0 = RT \ln(P/P_0) \quad \dots \dots \dots (ii)$$

(3) (ii) 式は、純溶媒および溶液の液相中の溶媒分子の化学ポテンシャルの差と等しい。A と B を混合することによる自由エネルギー変化 ΔG_{mix} は、一般に (iii) 式で与えられる。ここで v_i は成分 i の体積分率、 χ は相互作用パラメーターである。

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT(n_A \ln v_A + n_B \ln v_B + \chi n_A v_B) \quad \dots \dots \dots (iii)$$

溶質 B がセグメント数 y の高分子である場合、純溶媒中および溶液中の溶媒分子 A の化学ポテンシャルの差 $\Delta \mu_{\text{mix}}$ が (iv) 式で表されることを、途中の導出過程とともに示せ。

$$\Delta \mu_{\text{mix}} = RT [\ln(1-v_B) + v_B(1-1/y) + \chi v_B^2] \quad \dots \dots \dots (iv)$$

(4) (ii) 式と (iv) 式より、(v) 式が得られる。 $y = 100$ の高分子を用いて $v_B = 0.600$ の溶液を調製し溶媒の蒸気圧を測定したところ、純溶媒の蒸気圧との比は 0.800 であった。この高分子溶液における χ の値を求めよ。必要であれば次の数値を用いよ。 $\ln 2 = 0.693$

$$\ln(P/P_0) = \ln(1-v_B) + v_B(1-1/y) + \chi v_B^2 \quad \dots \dots \dots (v)$$

(5) (v) 式から分かるように、溶質 B のセグメント数 y が増加すると、同じ体積分率でも溶媒の蒸気圧は高くなる。この現象は、溶液の ΔG_{mix} が y とともに変化することに由来する。 y が増加すると ΔG_{mix} がどのように変化するかを、高分子溶液の混合のエントロピーの特徴を踏まえて説明せよ。

(6) 分子量 1,200 の単分散高分子 C は、溶液中で一部が会合して二量体 C_2 を形成する。



12 g の C を溶媒に溶かして 1.0 L とした溶液を調製し、反応 (vi) が平衡に達した後に蒸気圧測定を行ったところ、溶質の分子量が 2,000 と得られた。(vi) の二量体形成反応の平衡定数を求めよ。ただし、溶液は理想溶液であるとしてよい。

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) KH_2PO_4 として 0.03 mol dm^{-3} 、 Na_2HPO_4 として 0.01 mol dm^{-3} となるように調製した緩衝液の pH を計算せよ。ただし、リン酸の $\text{p}K_{\text{a},1}=2.1$, $\text{p}K_{\text{a},2}=7.2$, $\text{p}K_{\text{a},3}=12.3$ で, $\log 3=0.5$ 。
- (2) pH 9 と pH 13 で EDTA によるキレート滴定を行うことにより、水中の Ca と Mg を分別定量できる。この原理を 100 字以内で説明せよ。なお、指示薬については説明しなくて良い。
- (3) 酸性条件での過マンガン(VII)酸イオンと鉄(II)との反応の反応式と対応する平衡定数の対数値を求めよ。ただし、 Mn(VII)/Mn(II) および Fe(III)/Fe(II) の標準酸化還元電位は、それぞれ 1.51 および 0.77 V とする。
- (4) (3) の反応を用いる滴定における電位の変化を、白金電極と参照電極を用いて測定すると、上記の平衡定数から予想される値とは一致しない。その理由を 30 字以内で述べよ。
- (5) 8-キノリノールの水-クロロフォルム間での分配比(D)に対する pH の影響を、X 軸に pH、Y 軸に $\log D$ を取って図示し、X 軸との交点の pH および最大の $\log D$ の値を図中に記せ。ただし、8-キノリノールの共役酸の $\text{p}K_{\text{a},1}=5.2$, $\text{p}K_{\text{a},2}=9.8$ であり、水-クロロフォルム間の分配定数 $K_D=10^{2.8}$ とする。

II 次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

- (1) 化学分析(機器分析)における一般的な検出限界を、説明図等を適宜示しながら信号とノイズとの関係から定義せよ。また、定量下限は、この検出限界の 5～10 倍とするのが一般的である。その理由を測定値の相対標準偏差に基づいて説明せよ。
- (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用いて 6 配位の金属イオン M^{3+} を抽出する場合を例に説明せよ。
- (3) 上記のキレート抽出で対象となる金属イオンが Co^{2+} に変わった場合に、抽出効率を高めるために行われる方法(操作手順)を具体的に説明せよ。ただし、 Co^{2+} の配位数は 6 である。
- (4) クロマトグラフィーにおけるピーク広がり の指標となる理論段高 H は、移動相線流速 u の関数として、 $H=A+B/u+Cu$ により表される。それぞれ多流路拡散および分子拡散による寄与に対応する、定数項(A項)および反比例項(B項)について、ピーク広がりを引き起こす過程を、模式図を示しながら、定数または反比例項になることを含めて説明せよ。
- (5) 前問の式において、ガスクロマトグラフィーと液体クロマトグラフィーではその寄与の程度が最も大きく異なるのはどの項か、理由を交えて述べよ。
- (6) ペンタン-2-オンの質量スペクトルには、マクラファティ転位によるピークが観測される。この転位の過程を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転位によるピークは認められない。その理由を答えよ。

B [無機構造解析] 設問すべてについて解答すること。

I NiO の結晶構造の模式図を図 1 に示す。次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

(1) 以下は、NiO の結晶構造および対称性について説明した文章である。空欄(ア)~(カ)に最も適当な語句、数を記入せよ。

NiO の空間群は $Fm\bar{3}m$ であり、これを省略せずに記すと $F 4/m \bar{3} 2/m$ である。この空間群から、結晶系が(ア)であり、ブラベー格子が(イ)であることが分かる。このとき、 $[100]$ 軸が(ウ)回回転軸、 $[111]$ 軸が(エ)回回転軸、 $[110]$ 軸が(オ)回回転軸となる。 (001) 面、 (110) 面にある対称要素は、(カ)面である。

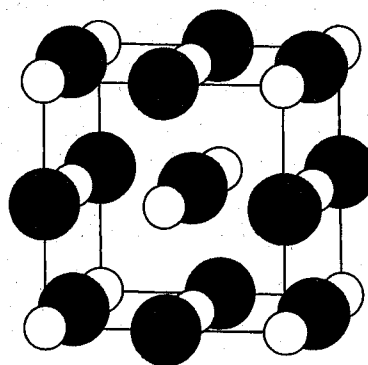


図 1 NiO の結晶構造
大丸が O, 小丸が Ni を表す。
黒線は単位胞を表す。

(2) 図1に示した単位胞内のNi、Oの各原子数を示せ。

(3) NiO が酸化されたとき、Ni、O いずれの空孔が増えるか。また、このとき一部の Ni の価数はどのように変化するか答えよ。

II 特性X線を用いた粉末 X 線回折測定によって NiO の結晶構造解析を行った。次の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

(1) 特性X線は電子が原子軌道間を遷移する過程で発生する。Cuの特性X線について、 $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線のうち波長の大きいものを選び。また $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線はK殻、L殻、M殻、N殻の原子軌道のうち、どの軌道間の遷移過程によって発生するか。 $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線に対応する2つの原子軌道をそれぞれ記せ。

(2) 回折光に含まれるCuの $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線のうち、ある金属箔を用いて(ア)線のみ選択的に透過させ単色化させた。(ア)線に該当する特性X線と、ここで用いた金属箔の元素名を答えよ。

(3) Cr、Cu、Moの $K\alpha$ 線について、最も波長の大きい元素を選び。

(4) Cuの $K\alpha$ 線を使って粉末X線回折を行ったところ、NiOの220面のブラッグ角 θ は 32° であった。特性X線の波長を 1.54 \AA 、 $\sin(32^\circ) = 0.52$ 、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ としたとき、NiOの格子定数を、単位 \AA 、小数点以下2桁の有効数字で答えよ。

(5) 図1に示したNiOと、同じ構造を有するMgOについて、それぞれ粉末X線回折測定を行った。測定の結果、得られた面指数と相対回折強度(200面を100とした際の相対強度)の関係を表1(次頁)に示す。また、表中のサンプルAおよびサンプルBは、NiOとMgOのいずれかを示している。

どちらのサンプルでも、回折強度は200面で最大強度となるが、111面と311面におけるサンプルBの相対回折強度はサンプルAに比べて小さい。NiOはサンプルAとサンプルBのうち、どちらに該当するか答えよ。またこの理由について200字以内で記述せよ。なおサンプルが特性X線を吸収する効果は考えないものとする。

表1 MgOとNiOの粉末X線回折測定の結果
回折面と相対回折強度の関係

面指数	相対回折強度	
	サンプルA	サンプルB
111	69	11
200	100	100
220	40	45
311	14	5

C[結晶物性] 設問すべてについて解答すること。

I X線回折現象の解析に関して、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) 座標を各軸の格子定数で割った、原子の座標を (u, v, w) とする。 (hkl) 面の回折に関して、位相変化量 ϕ は $\phi = 2\pi(hu + kv + lw)$ と表現される。格子点位置の座標を、 (u_j, v_j, w_j) とし(添え字の j は整数)、結晶構造因子 F_{hkl} を表す式を示せ。なお位置 (u_j, v_j, w_j) に存在する原子の原子散乱因子を f_j とし、 N を単位胞内の原子数とする。
- (2) 面心立方格子(fcc)の純金属Aにおける結晶構造因子 F_{hkl} を h, k, l の関数として求め、 $F_{hkl} = 0$ となる条件を、 h, k, l を用いて説明せよ。なおA原子の原子散乱因子を f_A とする。
- (3) 面心立方格子(fcc)の純金属Aの八面体侵入位置の全てにB原子が入った結晶を考える。この結晶構造の名称を記せ。
- (4) 上記(3)の結晶の結晶構造因子 F_{hkl} を h, k, l の関数として求め、 $F_{hkl} \neq 0$ となる条件を、 h, k, l を用いて説明せよ。なおA原子とB原子の原子散乱因子を、それぞれ f_A および f_B とする。

II A-B二成分系を考え、A金属とB金属の結晶構造は等しく、また同素変態は起こらないものとする。さらにA金属とB金属の融点は等しく $T_m^A = T_m^B = 1000(\text{K})$ とする。液相Lと固相Sの化学的自由エネルギー関数は正則溶体近似にて表現できるとし、液相および固相における原子間相互作用パラメータを、それぞれ $\Omega_L = 0(\text{J mol}^{-1})$ および $\Omega_S = 10000(\text{J mol}^{-1})$ と仮定する。融解のエントロピー変化はA金属およびB金属ともに等しく $\Delta s_f = 10(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ とする。以上より平衡状態図の概形は、図1となる。次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

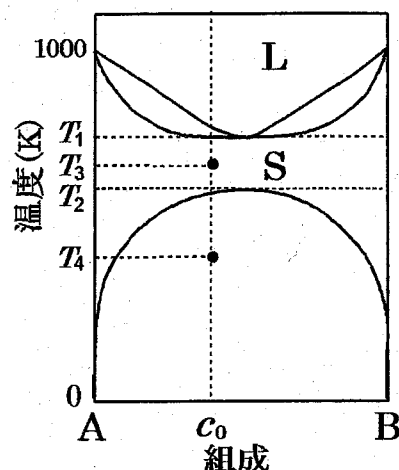


図1 A-B二成分系の平衡状態図

- (1) 液相Lと固相Sの化学的自由エネルギー関数式(1モル当たり)を示せ。なお純成分 X ($X=A$ or B)の、液相Lと固相Sの化学的自由エネルギーをそれぞれ $G_X^{(L)}$ および $G_X^{(S)}$ とし、ガス定数を R 、温度を T 、およびB成分のモル分率を c とする(A成分のモル分率は $1-c$ とする)。
- (2) $G_A^{(L)} - G_A^{(S)}$ および $G_B^{(L)} - G_B^{(S)}$ は、温度 T の線形関数で近似できるとする。 $G_A^{(L)} - G_A^{(S)}$ と $G_B^{(L)} - G_B^{(S)}$ を $\Delta s_f, T, T_m^A$ および T_m^B を用いて表せ(必ずしも全ての記号を用いる必要はない)。
- (3) 図1の温度 $T_1(\text{K})$ の値を求めよ(T_1 は状態図で液相領域が消える温度である)。途中の関係式の導出過程も合わせて説明すること。
- (4) 固相Sの二相領域内に、スピノーダル線を図示せよ(図1の概形を答案用紙に転記し、図示すること)。また図1の温度 $T_2(\text{K})$ の値を求めよ(T_2 は固相Sの二相領域の頂点の温度)。なお小数点以下は四捨五入せよ。また R の値は $R = 8.3145(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ とする。
- (5) 図1の平均組成 c_0 の合金を温度 T_3 にて溶体化した後、温度 T_4 まで急冷し、この温度で等温保持して相分解させる(T_4 は十分に原子が拡散できる温度とする)。この時、どのような相分解が生じると考えられるか。相分解初期と後期に分けて説明せよ。

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。

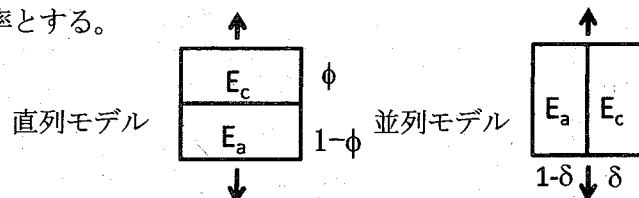
I ポリマーのガラス転移温度(T_g)はそのモノマーの1次構造に大きく影響される。次に挙げる①～④各組の2つのポリマーを比較した時, T_g が高いと予想されるポリマーの記号を答えよ。また, その理由を簡単に答えよ。なお, 各ポリマーの立体規則性については考慮しないものとする。

- ① A: ポリ(*o*-メチルスチレン) と B: ポリ(*p*-メチルスチレン)
- ② C: ポリ(メチルアクリレート) と D: ポリ(メチルメタクリレート)
- ③ E: ポリ(エチレン) と F: ポリ(プロピレン)
- ④ G: ポリ(エチルアクリレート) と H: ポリ(*n*-ブチルアクリレート)

II ある高分子材料の構造を結晶と非晶だけで構成される2相系モデルと仮定し, その重量分率結晶化度がXであるとする。この高分子材料の比容Vは, 結晶の比容 V_c と非晶の比容 V_a を用いて表すことができる。次の問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 比容VをX, V_c , V_a を用いて表せ。
- (2) (1)の関係式を用いて, 密度からXを求める式を導け。
- (3) ある結晶性高分子の密度を測定すると, 0.90 g/cm^3 であった。結晶の密度を 1.0 g/cm^3 , 非晶の密度を 0.80 g/cm^3 とするとき, この結晶性高分子におけるXを求め, 有効数字2桁で答えよ。

III 結晶性高分子材料の弾性率は複合則(高柳モデル)を用いて予想することができる。下図のような結晶部と非晶部を直列もしくは並列につなぎ合わせた2相構造モデルに対して, 矢印の方向に応力(σ)を加えた時の弾性率を求める式を導出せよ。 E_c , E_a はそれぞれ結晶, 非晶の弾性率, ϕ , δ はそれぞれのモデルにおける結晶の体積分率とする。



IV 断面積 5 mm^2 , 初期長さ 40 mm の高分子材料の一軸引張試験を行ったところ, この材料のヤング率は 200 MPa であり, 長さが 60 mm になるまで弾性変形していた。その後, 80 mm になると材料が切断し, その際の荷重は 800 N であった。この材料の破断応力(MPa)と破断歪(%)を求めよ。また, この材料を初期状態から 10 mm 伸ばすのに必要な荷重(N)についても求めよ。なお, 引張試験において断面積の変化は考慮しなくてよいものとする。

V 弾性率の温度依存性における結晶性高分子と架橋高分子の違いを説明せよ。

B[無機材料物性] 設問すべてについて解答すること。

炭素の持つ性質に関する以下の説明について、①から⑩までの空欄に適切な語句、記号、数式または数値を記入せよ。ただし、解答には他の問題を含め、問題文に使われている語句、記号、数式、または数値を使用してもよい。また、(1) から (3) の設問に答えよ。(3) は、答の数値に至る過程も記すこと。

代表的な炭素の酸化物には、 と が挙げられ、① は、呼吸系の中毒症状を引き起こし、② は、地球温暖化の原因と言われている物質である。しかしながら、炭素自身は、単元素で異なる形態を示し、デバイス、工業製品、宝飾品といった様々な分野で利用価値の高い物質である。

ダイヤモンドは、単元素からなる物質で炭素原子が共有結合している。ダイヤモンドでは、2s 軌道と 2p 軌道のうち つの軌道が混成して新たに共有結合を形成するため、天然で最も硬くて強固な物質になっている。この混成軌道を 軌道と呼ぶ。ダイヤモンドの結晶系は、7つの結晶系のうち、 に属する。

一方、同じ炭素元素からなる物質であるグラファイトでも、2s 軌道と 2p 軌道との重ね合わせで新たな軌道が形成されるが、ダイヤモンドと異なり、 つの軌道の混成で形成される。これらの軌道の混成により面内方向に共有結合を形成するが、それに垂直な面間に働く力は、 で弱く結合しているため剥離しやすく、鉛筆の芯などに使われる層状物質である。結晶系は、7つの結晶系のうち に属する。

ダイヤモンドは、バンドギャップが 5.47 eV と非常に大きい。それに対して、同じダイヤモンド構造をとるシリコンのバンドギャップは 1.12 eV である。このようなバンドギャップが大きなダイヤモンドにおいても、ドーピング技術で半導体デバイスとして利用する研究が進められている。Si ドーピングで用いられている元素に似て、人工的に n 型ダイヤモンドを作製するために用いられている不純物元素として、 が知られており、また、p 型ダイヤモンドを作製するために用いられる不純物元素として が知られている。ダイヤモンドを半導体デバイス化することにより、Si に比べて、高温領域、かつ高周波帯まで動作できるトランジスタ等の応用が期待されている。

一方、グラファイトはダイヤモンドと違い、価電子帯と伝導帯がわずかに重なり、電気伝導性からみると に分類できる。このグラファイトから粘着テープを張ってはがす作業を繰り返して薄片をはがし、原子 1 個の厚みの層を分離することで、炭素が六角形につながったシート状の新素材が作られた。この物質を と呼び、その開発者に 2010 年度、ノーベル物理学賞が授与された。また、この物質に先だって発見されていたカーボンナノチューブ(CNT) はこの物質⑫を丸めて円筒状にしたような構造を持っている。物質⑫の特異な性質の一つに、電子や正孔の大きな移動度が挙げられる。室温で $1.5 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ にも達し、シリコンデバイスの一般的な伝導電子の移動度 $0.15 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 、および正孔の移動度 $0.045 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ よりもはるかに大きい。

一般に電気伝導におけるオームの法則はこの移動度と深く関係がある。電界 E のもとで、ある物質を流れる電流密度を i 、その物質の電気伝導率を σ とおくとオームの法則は、⑬ と表せる。電流が伝導電子のみである場合、電流密度 i は、単位体積中の伝導電子数を n 、電子の素電荷を e 、電子の進む速さを v とすることで $i =$ ⑭ と表せる。ここで電界 E と電子の移動速度 v が比例関係にあるとし、この比例係数を移動度 μ として定義すると、電気伝導率 σ は、移動度を用いて $\sigma =$ ⑮ と表せる。

一方、真性半導体の場合には、電荷担体が伝導電子と正孔であり、それぞれの移動度を μ_e 、 μ_h と表し、 n と p を単位体積中の伝導電子数および正孔の数、 $|e|$ を素電荷の絶対値とすれば、真性半導体の電気伝導率は、 $\sigma =$ ⑯ と表せる。

通常の半導体では、正孔より電子のほうが移動度は大きい、グラフェンの場合は、移動度が大きいだけでなく、電子と正孔の移動度がほぼ同じである特異な性質を持つ。これらの性質を利用して、高速動作トランジスタへの利用が期待されている。

(1) 元素としての炭素 C の原子番号、および、電子配置 (例 : H $1s^1$) を記せ

(2) ダイヤモンドとシリコンの電気伝導性と光学特性の違いをバンド構造より説明せよ。(参考 : エネルギーの目安として、可視光のエネルギー : 1.6 ~ 3.1 eV、n 型シリコンのドナー準位と伝導帯とのエネルギー差 : 0.05 eV 程度、n 型ダイヤモンドのドナー準位と伝導帯とのエネルギー差 : 約 0.6 eV 程度、室温の熱エネルギー : 0.03 eV 程度)

(3) ダイヤモンドは、屈折率が高いゆえに、入射した光が内部で全反射しやすいので宝石としての輝きが出る。ダイヤモンド結晶から空気中へ光が伝搬するさいの臨界角 (全反射する角度) は、光の屈折に関するスネルの法則より、 24.4° となり、カットの角度によって内部から底部にあたる光を全反射させることができる。この臨界角から、逆にダイヤモンドの屈折率を計算せよ。

(必ず計算過程も記すこと。空気の屈折率は 1 としてよい。また、次の近似式を用いてよい。)

$$\sin x \cong x - \frac{1}{3!}x^3 \quad \text{但し、このときの } x \text{ の単位は rad. (ラジアン) とする}$$

C[材料物理] 設問すべてについて解答すること。

I 多結晶金属は等方弾性体とみなせる。等方弾性体の弾性変形に関する次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

(1) 物体を伸縮変形させたとき、伸縮方向に平行な応力 σ とひずみ ε の間には $\sigma = E\varepsilon$ の比例関係があり、 E はヤング率である。 E の単位を、メートル(m)、秒(s)、キログラム(kg)を用いて表せ。

(2) 断面が正方形の物体を図1のように置き、 x 方向に圧縮応力 $-\sigma_0$ 、 y 方向に引張応力 σ_0 を加えた。 x 方向および y 方向に生じる縦ひずみをそれぞれ求めよ。ただし、ポアソン比を ν とし、ひずみの符号は伸び方向を正として答えよ。

(3) 図1のように物体各辺の中点をA、B、C、Dとする。このとき紙面に垂直な仮想面AB、BC、CD、DAにはそれぞれ同じ大きさのせん断応力 τ が働く。 σ_0 を用いて τ を表せ。

(4) この変形により、物体中の領域ABCDはA'B'C'D'にせん断変形した(図2)。このせん断ひずみ(工学ひずみ)を γ として、 $\tan(\angle OA'B')$ を γ の多項式で表せ。ただし γ は十分に小さいものとし、 γ の1次の項まで求めよ。

(5) このせん断変形に対する応力と歪の関係は、弾性定数 G を用いて $\tau = G\gamma$ で表される。 E と G の関係式を求めよ。

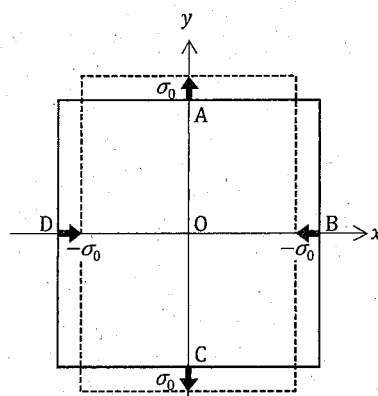


図1

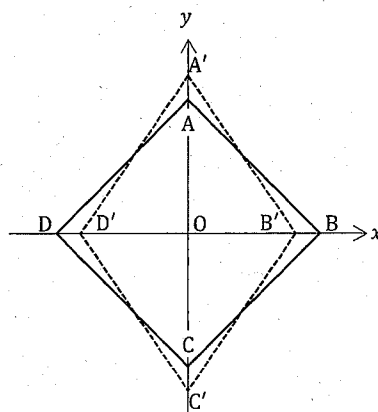


図2

II 単純立方構造(格子定数 a)の純物質を考える。2原子間の相互作用ポテンシャルは、原子間距離 r と正の定数 A 、 B を用いて $U(r) = -A/r^6 + B/r^{12}$ で表され、隣り合う原子間のみに働くものとする。次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

(1) 単位胞中に含まれる原子の個数を答えよ。

(2) 格子定数 a は2原子間の平衡距離に等しい。格子定数 a を A と B で表せ。

(3) 凝集エネルギーは、隣接する2原子間のポテンシャル $U(a)$ の総和として表すことができる。 $U(a)$ を用いて1原子あたりの凝集エネルギーを示せ。ただし、ここでは結晶中の原子の凝集エネルギーを負の量で表すこととする。

(4) 引張応力を(100)に垂直に加えた結果、[100]の原子間隔は Δa だけ増加した。 $U(a + \Delta a)$ を Δa の2次の項まで展開し、この変形による1原子あたりの凝集エネルギーの変化量 ΔU を求めよ。ただし、引張応力に対して垂直な方向の原子の変位は無視して良い。

(5) この変形に対する弾性定数を E とすると、単位体積あたりの弾性エネルギーは $\Delta U_V = (1/2)E(\Delta a/a)^2$ で表される。弾性定数 E を A と B で表せ。

(6) 本来この相互作用ポテンシャルのもとでは、単純立方構造は準安定であり、最密構造が最安定である。その理由を述べよ。

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 $d = 20 \text{ mm}$, 長さ $L = 10 \text{ m}$ の円管に, $Q = 47.1 \text{ L/min}$ の流量で密度 $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, 粘度 $\mu = 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の液体を送っている. このときの管摩擦による圧力損失を求めよ. ただし, 摩擦係数は層流では $f = 16/Re$, 乱流では $f = 0.02$ とする.
- II 濡れ壁塔内の垂直管の内壁を液体が流下するときの液膜厚さ $L \text{ [m]}$ が, 管内径 $D \text{ [m]}$, 液流量 $w \text{ [kg/s]}$, 密度 $\rho \text{ [kg/m}^3\text{]}$, 粘度 $\mu \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$, 重力加速度 $g \text{ [m/s}^2\text{]}$ に関係するものとして次元解析を行い, 無次元数を求めよ.
- III 濃度 10wt% のシヨ糖溶液 1000 kg を蒸発缶に投入し, 減圧蒸発した結果, 濃度 40wt% のシヨ糖溶液が得られた. このとき, 残った液の体積および蒸発した水の質量を求めよ. ただし, 40wt% シヨ糖溶液の密度は 1.2 g/cm^3 とする.
- IV 温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ の物質を温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ まで冷却したい. このとき二重管式熱交換器を使用し, 温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ の大量の冷却水を使用できるものとする. 総括伝熱係数を $400 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$, 伝熱面積を 10 m^2 とするとき, 伝熱量 Q を求めよ. 必要ならば次の数値を使用せよ. $\ln 2 = 0.69$, $\ln 3 = 1.1$, $\ln 5 = 1.6$

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

今年、東日本大震災によって深刻な事態に陥った福島第一原子力発電所2号機では、きわめて高濃度の（ア）物質を含む水が海に流出したが、周辺に（イ）を注入したことで流出を弱めることができたことが報道された。

（イ）とは、ケイ酸ナトリウムの高濃度の水溶液で、水飴状で大きな粘性を持ち、古くより粘土の粘性調整等に用いられてきた。①ケイ酸ナトリウムは、普通メタケイ酸ナトリウムをいうが、その他に Na_4SiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ などがあり、二酸化ケイ素を炭酸ナトリウム（または水酸化ナトリウム）と加熱融解することによりえられる。この②ケイ酸ナトリウム水溶液に塩酸などの強酸を加えると、弱酸の遊離がおこってゲル状の物質がえられる。これをケイ酸と呼び、二酸化ケイ素と水とが結合したものであるが、その水の割合は一定していない。確認されているケイ酸の化学式としては、オルトケイ酸： H_4SiO_4 あるいは $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、メタケイ酸： H_2SiO_3 、メタ二ケイ酸： $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ などがあるが、単にケイ酸と呼ぶ場合は、メタケイ酸のことをいう場合が多い。ただし、実際にはオルトケイ酸などは単独で存在することは少なく、また、メタケイ酸は単純な H_2SiO_3 分子ではなく SiO_4 四面体が鎖状または環状となった構造である。ケイ酸のゲルを脱水・乾燥したものが（ウ）（化学組成： $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）である。多孔質構造を持ち（エ）が広いため、乾燥剤や（オ）の担体等として利用される。また、水分の指示薬として塩化コバルト(II)が添加される場合がある。

ゾル-ゲル法による（ウ）の合成では、原料として主に金属アルコキシド（例えば③オルトケイ酸テトラエチル、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、略称：TEOS）が用いられる。これは、四塩化ケイ素のアルコールによる加溶媒分解により合成される。④TEOSの加水分解によってオルトケイ酸が生成し、⑤隣り合ったもの同士が脱水縮合して $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成し、これが繰り返されて、いわゆる重合反応が進行し、ゲル状態へと変化する。反応速度は、（オ）として働く酸や塩基の存在によって大きく変化する。150nm～500nm程度のケイ酸球状粒子が六方（カ）構造の規則正しい配列をしたものが（キ）である。化学組成は $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で、成分中に10%程度の水を含む。透明なものや乳白色のもの、また、見る方向によって虹色に変化する（ク）を示すものも存在する。これは、結晶中の原子によってX線が回折するように、規則的な粒子の並びによって可視光線が回折するためである。このような光の波長あるいはそれ以下の微細構造による発色現象を（ケ）という。シャボン玉の（コ）による虹色やモルフォ蝶の羽の色も（ケ）によるものである。

結晶性のシリカには、圧力や温度などの条件により様々な多形があり、（サ）、トリジマイト、（シ）のほか、高圧相のコーサイトやスティショバイトなどが知られている。（サ）で特に無色透明なものは水晶と呼ばれる。（サ）は、1気圧、573℃で低温型から高温型に変位型の（ス）をおこす。さらに高温では、トリジマイトや（シ）に再組織型（ス）をおこす。人工水晶は、オートクレーブを使った水熱合成法によって製造され、（セ）などの電子工学向けの用途として重要である。また、（サ）から作成されたガラスを（サ）ガラス（溶融（サ）、溶融シリカ、シリカガラス）と呼び、耐食性、耐熱性、耐熱衝撃性、透明性にすぐれ、理化学用品や光ファイ

【次ページに続く】

バーの材料などに幅広く用いられる。工業的に利用される（サ）ガラスは、珪砂や珪石などを2000℃以上で熔融した後冷却し、ガラス化させたものである。純度の高い（サ）ガラスは、四塩化ケイ素から化学気相蒸着法（略称：ソ）によって製造される。また、ゾルゲル法によりTEOSを加水分解して、ゲル化・乾燥した後、1200℃以下の焼成により、透明な固体の（サ）ガラスをえることもできる。

I 文章中の（ア）から（ソ）に対して、適当な語句を次の四角の中から選んで答えよ。

アスベスト、アパタイト、アルミナ、エアロゲル、液状化現象、オパール、活性炭、過飽和気液界面、吸湿性、グラファイト、クリストバライト、懸濁、コーティング、構造色コロイド、コンデンサー、サファイヤ、最密充填、CVD、磁性体、触媒、シリカゲル、ジルコニア、発振子、スタールビー、ゼオライト、石英、石灰、セメント、層間、相転移ダイヤモンド、チキソトロピー、超臨界、チンダル現象、粘弾性、薄膜干渉、バリスター反射、光磁気効果、表面積、PTC、PVD、ブラウン運動、分散系、分子間力、粉体ベルヌーイ法、放射性、ポリマー、ミセル、水ガラス、毛細管現象、遊色効果、誘電性

II 文章中の①から⑤の下線を引いた部分について、次の化学反応式を表せ。

- ① 二酸化ケイ素と炭酸ナトリウムからのメタケイ酸ナトリウムの生成
- ② メタケイ酸ナトリウムと塩酸の反応によるメタケイ酸の生成
- ③ 四塩化ケイ素のエタノールによる加溶媒分解
- ④ TEOS の加水分解
- ⑤ オルトケイ酸の脱水縮合による Si-O-Si 結合の生成（構造式を用いること）

III 文章中の波線を付けた語句について、次の（1）～（5）の問いに答えよ。

- （1）塩化コバルトは水分によってどのように変化するか説明せよ。
- （2）ゾルとゲルの違いを簡単に述べよ。
- （3）水熱合成法とはどのような方法が特徴を述べよ。また、水晶の合成にこの方法が用いられるのは何故か。
- （4）シリカガラスが耐熱衝撃性に優れている理由は何か。耐熱衝撃性に優れたセラミックス材料には、他にどのようなものがあるか。
- （5）光ファイバー中で、光はどのように伝播されるのか、光ファイバーの構造を示して説明せよ。

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 一般に高温下で金属中には雰囲気よりガス成分が溶解する。例えば、銀を酸素 1 気圧下で 939℃で放置した場合、0.067mol%の酸素原子を含んだ固相と 2.1mol%の酸素原子を含んだ液相に相分離する。次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 気相中の酸素と銀中の酸素の平衡反応式を示せ。
- (2) 液相と固相との間の平衡分配係数を求めよ。
- (3) 純銀の融点は 962℃である。銀-酸素系において酸素 1 気圧下における状態図の純銀に近い側の概略を示せ。なお、図中に適宜必要な数字、語句を記入すること。

II 銀中に溶解した酸素を取り除き純度の高い銀を精製する方法として一方向凝固を利用した方法がある。今、酸素が均一に溶解した液体銀(断面積 $A(\text{m}^2)$ 、長さ $1(\text{m})$)を左方向から凝固させることを考える。固相銀中の酸素の拡散は凝固速度に比べて十分に遅く、また液相銀は対流により酸素濃度が常に均一になっているとする。また凝固中に銀から雰囲気中への酸素の出入りは無視でき、液相と固相の銀の密度の違いも無視できるものとする。次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

- (1) 液相中の初期酸素濃度 $C_0(\text{mol}/\text{m}^3)$ 、および平衡分配係数 k_0 として半分程度凝固した時の酸素の濃度分布 $C(\text{mol}/\text{m}^3)$ を、横軸を左方向からの距離を $x(\text{m})$ として図示せよ。
- (2) 今、任意の $x(\text{m})$ まで凝固が進行した時の状態を考える。その時の液相の濃度を $C_L(\text{mol}/\text{m}^3)$ とすると、液相中の全酸素量 $m(\text{mol})$ を求めよ。
- (3) この液相と固相との界面の固相濃度 $C_S(\text{mol}/\text{m}^3)$ を求めよ。
- (4) 凝固界面が x から微小量 dx だけ進んだとする。液相中の酸素量の微小変化分 dm を dx を用いて表せ。
- (5) 上の設問で求めた微分方程式を解き、 C_S を x の関数として求めよ。
- (6) 完全に凝固した銀を x_0 の位置で切断し左側のみを再溶解した。雰囲気中へのガスの出入りが無いものとして、この液相中の酸素濃度の初期濃度に対する割合を求めよ。