

I 次の (1)~(4) の問いに答えよ。

(1) 写像 $F: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^2$ が

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} 2x - 3z \\ 5x + y^2 \end{pmatrix}$$

として与えられているとき、この写像は線形か。

(2) \mathbb{R}^5 の部分空間

$$V = \left\{ \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ s \\ t \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^5 \mid \begin{array}{l} x - 2y + 2z + s - t = 0, \\ 2x - 4y + 5z + 4s - 3t = 0, \\ -3x + 6y - 4z + s + t = 0 \end{array} \right\}$$

の基底を 1 組挙げ、 V の次元を述べよ。

(3) (2) で与えた \mathbb{R}^5 の部分空間 V を定義域とする線形写像 $G: V \rightarrow \mathbb{R}^3$ が

$$V \ni \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \\ s \\ t \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} 4x - 8y - 9s \\ z + 2s + 5t \\ 2z + s + 2t \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^3$$

として与えられているとき、この写像の核の次元を求めよ。

(4) (3) で与えられた線形写像 $G: V \rightarrow \mathbb{R}^3$ の像の次元を求めよ。

II 2 変数関数 $f(x, y) = 4x^2 + 7xy + \frac{1}{x} + \frac{7}{y}$ について次の (1), (2) の問いに答えよ。

(1) 関数 $z = f(x, y)$ の停留点をすべて求めよ。

(2) 関数 $z = f(x, y)$ の極値とその値を取るとき点 (x, y) とを求めよ。

問題2 電磁気学 設問すべてについて解答すること。

(以下の問題文中の物理量の単位はすべて SI 単位系である。)

I 図1に示すように半径 R の一様に帯電した絶縁体球が真空中に置かれている。球内部の体積電荷密度は ρ である。また真空中および球内の誘電率は ϵ_0 である。

球の中心 O からの距離を r とする。次の (1) から (5) の問いに答えよ。なお無限遠方の電位をゼロとする。

- (1) 球の外部 $r > R$ における電界(電場)の強さを, r の関数として求めよ。
- (2) 球の外部 $r > R$ における電位を, r の関数として求めよ。
- (3) 球の内部 $r < R$ における電界の強さを, r の関数として求めよ。
- (4) 球の内部 $r < R$ における電位を, r の関数として求めよ。
- (5) 図2に示すように, 球の内部, $r = R/2$ の点を中心として, 半径 $R/2$ の球形の空洞をあけた。空洞の中心での電界の強さを求めよ。

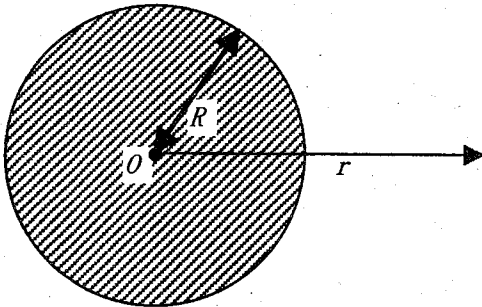


図1

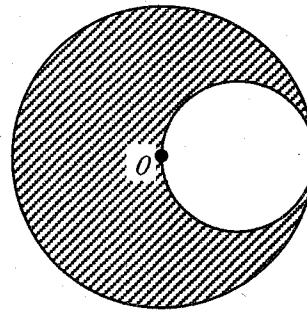


図2

Ⅱ 図3に示す外半径 a 、内半径 b の中空円筒導体内に半径 c の円柱導体が共軸にして置かれ、内外両導体に電流 I を紙面に垂直に互いに反対向きに一樣密度で流すとき、次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) 内部円柱内半径 r ($r < c$) の同心円上の磁界を求めよ。
- (2) 外部円筒内半径 r ($b < r < a$) の同心円上の磁界を求めよ。
- (3) 両導体の間の空間での半径 r ($c < r < b$) の同心円上の磁界を求めよ。
- (4) 図3を内部円柱導体と外部円筒導体からなる無限長同軸線路とみなすとき、長さが1 m (長さは紙面に垂直) 当りの両導体間 ($c < r < b$) に鎖交する全磁束 Φ 、及びそれによる自己インダクタンス L を求めよ。但し、両導体の間の空間の透磁率は μ_0 である。

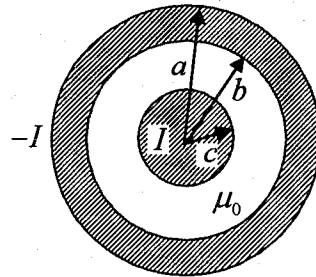


図3 (断面図)

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

$$f(z) = \frac{1 - \cos \pi z}{(2z - 1)^2(z - 1)}$$

について、次の (1)~(3) の問いに答えよ。

- (1) 関数 f の零点と各零点での位数を答えよ。
- (2) 関数 f の極と各極での位数を答えよ。
- (3) 曲線 $C: z = 5e^{i\theta}$ ($0 \leq \theta \leq 2\pi$) とするとき、積分

$$\int_C f(z) dz$$

の値を求めよ。

II 集合

$$\mathbf{F} = \left\{ \begin{pmatrix} a & -b \\ b & a \end{pmatrix} \mid a, b \text{ は実数} \right\}$$

について、次の (1)~(3) の問いに答えよ。ただし E は 2 次単位行列である。

- (1) $X^2 = -E$ をみたす $X \in \mathbf{F}$ をすべて求めよ。
- (2) 複素数の全体のなす集合 \mathbb{C} と集合 \mathbf{F} が同じ代数構造を持つように、すなわち \mathbb{C} における複素数の和と積が \mathbf{F} における行列の和と積に対応するように、各複素数に対し \mathbf{F} の元を対応させよ。またその対応が条件をみたしていることを確かめよ。
- (3) $X^2 - 2X^{-1} = -E$ をみたす $X \in \mathbf{F}$ をすべて求めよ。

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。

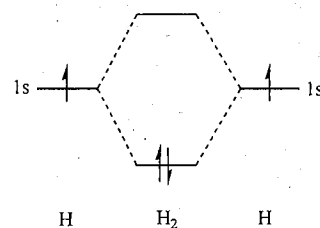
A[無機化学] 設問すべてについて解答すること。

I. 電池 $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ (ただし, s, aq はそれぞれ固体, 水溶液状態にあることを示す) に関する問 (1) ~ (3) について途中の計算過程も含めて答えよ。なお, 問 (3) については問 (1), (2) の答えを計算に使用すること。気体定数 R は $8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$, ファラデー定数 F は 96500 C/mol とする。必要ならば $\ln 2 = 0.693$ を用いよ。なお, 標準状態で酸化体 Ox が n 個の電子を受け取って還元体 Red となる反応 $\text{Ox} + n\text{e}^- = \text{Red}$ において反応の標準酸化還元電位を E° , モルギブズ自由エネルギー変化を $\Delta_r G^\circ$ とすると $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$ という関係がある。

- (1) $\text{Zn}, \text{Zn}^{2+}$ の標準モル生成ギブズ自由エネルギー $\Delta_f G^\circ$ はそれぞれ $0, -147.06 \text{ kJ/mol}$ である。標準状態で, 反応 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ の標準酸化還元電位を求め有効数字3桁で答えよ。
- (2) 反応 $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$ において $E^\circ = 0.520 \text{ V}$, 反応 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$ において $E^\circ = 0.154 \text{ V}$ である。標準状態で, 反応 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ の標準酸化還元電位を求め有効数字3桁で答えよ。
- (3) 温度 25°C で, $[\text{Cu}^{2+}] = 0.016 \text{ mol/l}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.002 \text{ mol/l}$ のとき, この電池の起電力を求め有効数字3桁で答えよ。なお, イオンの活量はイオンの濃度で近似できるものとする。

II. 11族である銅を含む金属酵素は数多く報告されている。亜硝酸還元酵素は亜硝酸イオン (NO_2^-) を一酸化窒素 (NO) に還元する酵素であり, 電子受容部位と反応部位の2カ所にそれぞれタイプ I 銅とタイプ II 銅を有している。一方で周期表においてすぐ隣の10族であるニッケルを含有する酵素は, その分光学的性質から発見が遅れた。現在では構造解析手法の発達により, Fe-Ni ヒドロゲナーゼや NiSOD (スーパーオキシドディスムターゼ) の活性中心に存在していることが確認されている。下線部に関して以下の問に答えよ。

- (1) 一酸化窒素の分子軌道とその電子配置図を例1にならって記述し, 結合次数を求めよ。ただし N, O の原子軌道は比較的にエネルギー的に接近しており, いずれの $2s-2p$ 間の相互作用も考えなくてよいものとする。また, 原子軌道の相互作用には $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のみ記載すること。



例1 水素分子軌道

- (2) NO 分子は酸化還元反応を比較的容易に起こし, NO^- や NO^+ を生じる。問 (1) にならって NO^- , NO^+ の分子軌道と電子配置図を記し, それぞれの結合次数を記せ。またこれら3つの化学種の中で常磁性体であるものはどれか。
- (3) 配位原子, 構造ならびに電子吸収スペクトルにおけるタイプ I 銅とタイプ II 銅の違いについて述べよ。
- (4) 下表に示した3つのニッケル錯体は異なる有効磁気モーメント (有効磁気能率 (μ_{eff}): ボーア磁子を単位として算出された磁気モーメント) を示した。結晶場理論に基づいてこれらの構造を説明せよ。ただし有効磁気モーメントは不対電子数 n との間に $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$ の関係が成り立つものとする。

	$[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$	$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{NiI}_4]$	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$
$\mu_{\text{eff}}(\text{B.M.})$	2.83	2.83	0

en: エチレンジアミン

B [無機材料] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)~(6)にあてはまる、式、数値を答えよ。

図1は種々のpHの水溶液中における SiO_2 の安定性を示したものである。

シリカと水の反応は $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 \cdots \textcircled{1}$ で表される。このときの平衡定数 K_1 をそれぞれの活量 a_{SiO_2} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$, $a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ を用いて表すと, $K_1 = \textcircled{(1)}$ である。 SiO_2 , H_2O , H_2SiO_3 の標準生成自由エネルギーは, それぞれ, -192400 , -56690 , -242000 cal であるから, $\textcircled{1}$ の反応による標準自由エネルギー変化 ΔG° は $\textcircled{(2)}$ cal である。また, ΔG° は気体定数 R ($R=1.987$ cal/deg), 温度 T , 平衡定数 K_1 を用いて, $\Delta G^\circ = \textcircled{(3)}$ と表される。 $\textcircled{1}$ で生成する H_2SiO_3 は極めて少量であるから, $a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ と近似でき, 25°C での $a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ は, $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = \textcircled{(4)}$ (図1に示される値) と計算される。つまり, H_2SiO_3 の水に対する溶解度が pH と無関係に一定である。

しかし, アルカリの存在下では, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^- \cdots \textcircled{2}$, $\text{HSiO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} \cdots \textcircled{3}$ の反応によりケイ酸の分解がおこる ($\textcircled{2}$, $\textcircled{3}$ のそれぞれの平衡定数を K_2 , K_3 とする)。 $\log K_2$ を, $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$, $\log a_{\text{H}^+}$, $\log a_{\text{HSiO}_3^-}$ を用いて表すと, $\log K_2 = \textcircled{(5)}$ である。上述の $\textcircled{1}$ の反応と同様に計算すると, $\textcircled{2}$ の反応では $\log K_2 = -10$ となり, $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ を代入すると, $\log a_{\text{HSiO}_3^-} = -15.198 + \text{pH}$ が得られる。同様に, $\textcircled{3}$ の反応では $\log K_3 = -11.994$ となるので, pH の関数として, $\log a_{\text{SiO}_3^{2-}} = \textcircled{(6)}$ が得られる。

II 次の(1)~(4)の問いについて答えよ。

シリカガラスを 1200°C 付近で加熱すると, クリソバライトが生成する。このときの単位体積あたりのギブス自由エネルギー変化を ΔG_v , 界面エネルギーを γ とする。

(1) この過程を均一核生成とみることができるとき, この系のギブス自由エネルギー変化 ΔG を ΔG_v , γ を用いて示せ。新相の生成に伴うひずみの発生はないものと仮定する。

(2) 核成長に必要な最小半径 (臨界径) r^* を ΔG_v , γ を用いて示せ。

図2は, 過冷却液体中での核生成速度 I と結晶成長速度 U の温度依存性を模式的に示したものである。 T_m は結晶の融点であり, T_g はガラス転移温度である。(a) は T_l と T_g が離れており, しかも I と U が小さい場合で, (b) は T_l と T_g が接近しており, しかも I と U が大きい場合である。いずれの場合も T_g は T_l より高温側にある。

(3) (a) のような場合には, 融液を冷却してガラスを作製することが比較的容易である。その理由を述べよ。

(4) 高強度セラミックスを作製したいとき, そのひとつの手法として結晶化ガラス法がある。そのためには(a)(b)どちらの性質をもつものが有利か。理由を付けて答えよ。

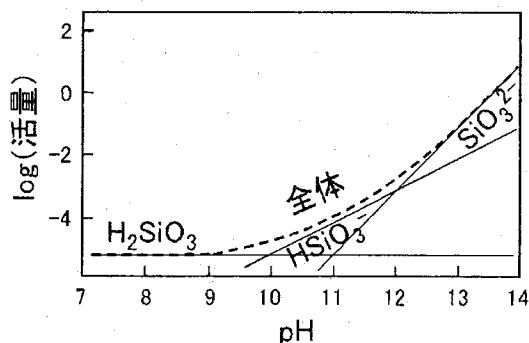


図1

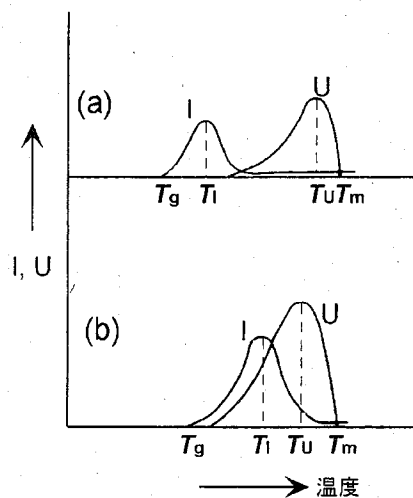


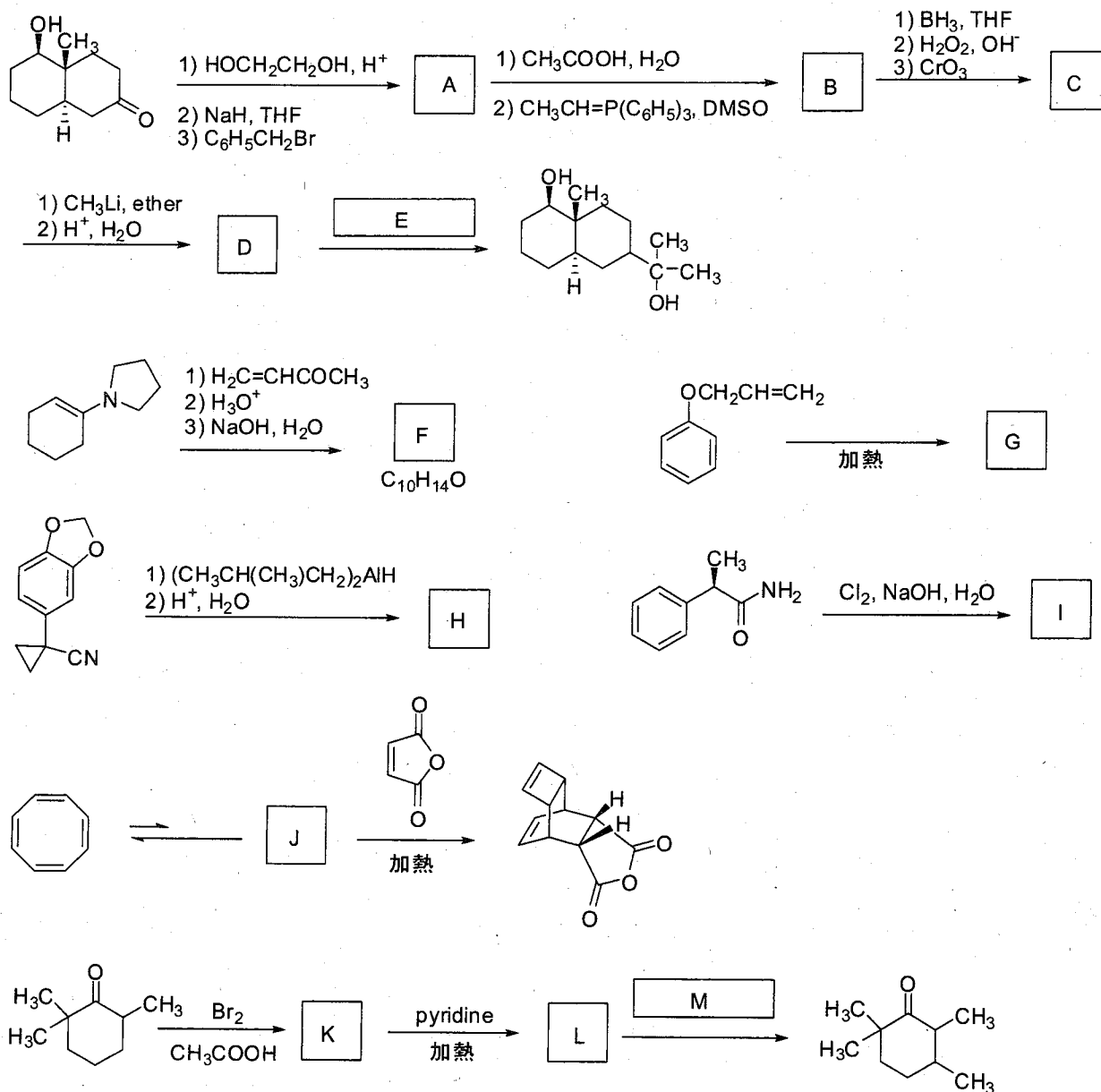
図2

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]

空欄A～Mに当てはまる化合物の構造式を書き、以下の反応式を完成させよ。ただし、EおよびMには当該物質変換を行うために必要な試薬を記入せよ。また、IおよびJについては、その立体化学がわかるように記載すること。



B [高分子合成] 設問すべてについて解答すること。

I $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ にエタノール中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ を作用させると、化合物Aが91%、化合物Bが9%生成した。一方、 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ を同様の条件で反応させると化合物Bが87%、化合物Cが13%生成した。この結果について以下の問いに答えよ。

- (1) 化合物A, Bの構造式を示せ。
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ は、どのように合成すればよい? 反応式を示せ。
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ から化合物Bを主生成物として得るためには、どのような試薬を作用させればよい? 具体例を化学式で示し、その理由を述べよ。

II 一置換ベンゼン (PhX ; $\text{X}=\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}$) の求電子置換反応について、以下の問いに答えよ。

- (1) 上記の置換基Xをオルト-パラ配向性とメタ配向性に分類しなさい。求電子試薬を E^+ として、 PhX から生成する反応中間体の構造を示し(置換基はXのままでよい)、各置換基の配向性への効果を説明せよ。
- (2) ベンゼン ($\text{X}=\text{H}$) を含め、上記の一置換ベンゼンを反応性の高い順に左から右へ並べ ($\text{H}, \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}$ で示せばよい)、その根拠を説明せよ。

III 以下の高分子合成に関する設問に答えよ。

- (1) スチレンを四塩化炭素中でラジカル重合させると、オリゴマーしか生成しない。この生成機構を反応式で示せ。
- (2) リビング重合の代表的な例として、アルキルリチウムを開始剤とするメタクリル酸メチルの重合がある。しかし、条件によっては、副反応が起こってリビング重合とはならない。その反応にはいくつかのパターンがあるが、その内の1つを反応式で示せ。
- (3) $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ を開始剤とするテトラヒドロフランの重合の開始反応、成長反応の反応式を示せ。
- (4) 芳香族求核置換反応は、エンジニアリングプラスチックを合成する有効な重合方法の1つである。その具体例を1つ挙げ、モノマーとポリマーの構造式を示せ。

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 $N+1$ 個のセグメントが, 長さ b の剛体棒でランダムに連結された高分子鎖(自由連結鎖)のモデルに関して, 次の(1), (2)の間について答えよ。

- (1) 末端間距離 R の二乗は $R^2 = Nb^2$ となることを示せ。
- (2) 回転半径 R_g の二乗は $R_g^2 = Nb^2/6$ となることを示せ。

II ゲル浸透クロマトグラフィー法による分子量測定に関して, 次の(1), (2)の間に答えよ。

- (1) ゲル浸透クロマトグラフィー法の測定原理について説明せよ。
- (2) あるポリスチレン試料の分子量をゲル浸透クロマトグラフィー法により測定した。溶出体積から換算した分子量(M_i)と溶質高分子の質量(W_i)/グラムとを求めたところ, (M_i, W_i)=(10400, 0.0104), (15600, 0.0312), (20800, 0.104), (52000, 0.104), (62400, 0.0624)であった。この結果から, このポリスチレン試料の数平均分子量, 重量平均分子量を求めよ。さらに数平均分子量より得られる平均重合度を用いて, 自由連結鎖としての回転半径を求めよ。ただし, $C=12$, $H=1$ とし, ポリスチレンの統計的セグメント長は 6\AA とする。

III 混合の自由エネルギーに関して, 次の(1), (2)の間に答えよ。

- (1) フローリー-ハギンスの格子モデルを用いると, 高分子 P と溶媒 S との混合の自由エネルギー F は次の様に見える。

$$\frac{F}{N_L k_B T} = \frac{\phi_P}{N_P} \ln \phi_P + \phi_S \ln \phi_S + \frac{1}{2} \left[\chi_{PP} \phi_P^2 + \chi_{SS} \phi_S^2 + 2\chi_{PS} \phi_P \phi_S \right]$$

ここで, N_L は系内の格子点の総数, N_P は1本の高分子鎖を構成するセグメント数, ϕ_P と ϕ_S はそれぞれ高分子と溶媒の平均濃度($\phi_P + \phi_S = 1$), $\chi_{KK'}$ ($K = P, S$; $K' = P, S$)はセグメント相互作用パラメータである。また T は絶対温度, k_B はボルツマン定数である。上式より, ϕ_S を消去した後, $\ln(1 - \phi_P) \approx -\phi_P - \phi_P^2/2$ を用いて, ϕ_P^2 の項の係数 C を求めよ。

- (2) 係数 C の物理的意味と温度依存性について考察せよ。
- (3) 係数 C がゼロの時は, 高分子鎖はどのような状態か答えよ。

B[生体高分子] 設問すべてについて解答すること。

I 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て文章を完成させよ。

生体膜は、主に (ア), (イ), (ウ) から形成される分子集合体である。(ウ) は親水性部と炭化水素部からなる (エ) 物質であり, (オ) 相互作用により (カ) 膜構造を形成している。合成高分子膜とは異なり, 生体膜は分子が (キ) 拡散し, 流動性を有している。(ア) は膜を貫通しているものがあり, 物質輸送やエネルギー変換に関与している。膜を介する物質輸送には, 濃度勾配に逆らった (ク) 輸送があり, (ケ) をエネルギー源とし, 無機イオンや (コ) などの特異的に輸送する。二種類の物質が共役して移動する輸送を (サ) 輸送という。

II 次の(1),(2)の問いについて答えよ。

- (1) タンパク質の二次構造を 2 種類挙げ, その構造形成に重要な分子間相互作用(結合)を 2 種類記せ。
- (2) 酵素反応の基本式を例示し, 加水分解酵素の活性サイトで重要な働きをすると考えられるアミノ酸で pK_a 7 付近のアミノ酸の名前と構造式を記せ。

III 多糖類に関する次の問いに答えよ。

- (1) D-グルコースからなる天然多糖類の物質名をすべて挙げ, それらの構造的な特徴を簡潔に記せ。
- (2) 多糖類は植物だけでなく動物にも存在する。動物で見られる多糖類を 3 種類挙げ, それらの物質名と存在する部位を記せ。

IV 次の文章を読み, (1)~(4)の問いについて答えよ。

相補的な塩基配列を持つ 2 種の DNA を混ぜ 95℃に加熱後, 徐冷し二本鎖を形成させた。

- (1) この一連の操作は何と呼ばれるか記せ。
- (2) DNA の二本鎖が形成されたことを分光学的に見分ける方法を 30 字以内で記せ。
- (3) DNA 中の GC 塩基対は AT 塩基対に比べ熱的に安定である理由を 30 字以内で記せ。
- (4) DNA 中の AT, GC が塩基対を形成しているときの構造式を記せ。但し, 塩基部のみでよい。

C[生化学] 設問すべてについて解答すること。

I 以下の(1), (2)の問いに答えよ。

(1) (ア)～(カ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

酵素の主成分は(ア)であるため、反応溶液の温度や(イ)により酵素反応は影響される。反応溶液の(イ)の条件を設定するために、酵素活性測定には緩衝液が用いられる。

酵素は基質に対する(ウ)が高いため、種々の化合物の混合溶液中でも基質に対してのみ反応する。多くの酵素は、その反応に補因子を必要とする。補因子には、NADやFADなどの(エ)と呼ばれるものと、シトクロム c 中のヘム(鉄-ポルフィリン)のように酵素に共有結合して存在する(オ)がある。

酵素の可逆阻害の分類において、マロン酸はコハク酸と構造が類似しているためコハク酸脱水素酵素の(カ)阻害剤である。

(2) 酵素反応における K_m を説明し、 K_m 値の大小の意味も説明せよ。

II 以下の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。

酵素のリン酸化による酵素活性調節は、細胞内の代謝調節に重要な役割を果たしている。ヒトにおいて、酵素中のリン酸化されるアミノ酸残基は(ア)、(イ)、および(ウ)である。このリン酸化を触媒する酵素は(エ)であり、リン酸基の供給源は(オ)である。

(1) 下線部(ア～ウ)の3つのアミノ酸の名称とそれらの構造式を記せ。

(2) (エ)の酵素名を英語で記せ。

(3) (オ)の名称を記せ。

III (ア)～(ク)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

細胞内のエネルギー代謝では、酸素が利用できる場合と利用できない場合ではエネルギー基質の分解の過程が異なる。例えば、血糖が細胞内に入り分解される場合、酸素が利用できない場合には(ア)系のみで分解され、その最終産物は(イ)である。一方、酸素が利用できる場合には、その糖の分解物であるピルビン酸はミトコンドリアに入り、完全酸化されて炭酸ガスと水になる。この炭酸ガスを生成するのが(ウ)であり、水を生成するのが(エ)系である。

また脂肪酸の分解系もミトコンドリアに存在し、それは(オ)系と呼ばれる。その系の最終産物は(カ)である。

多くのアミノ酸もエネルギー代謝に関与している。多くのアミノ酸の分解では、最初にアミノ基が転移されて除去される。このアミノ基は最終的には(キ)として体外へ排泄されるが、それを生成する臓器は(ク)である。

IV 以下の(1)～(4)の問いに答えよ。

(1) (ア)～(エ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

血糖を調節する重要なホルモンとして（ ア ）が知られているが、このホルモンは、上昇した血糖値を低下する作用があり、血糖値が上昇すると（ イ ）細胞から分泌される。

このホルモンが骨格筋や脂肪細胞に作用した時、それらの細胞膜に存在するホルモン受容体がリン酸化されて活性化される。この活性化されたホルモン受容体は（ ウ ）をリン酸化してそのホルモンの刺激を伝達する。これらのホルモン刺激伝達系酵素のリン酸化されるアミノ酸残基は（ エ ）である。

- （2） 上記の文章の下線部で示した「ホルモン受容体のリン酸化」のメカニズムを簡単に説明せよ。
- （3） 骨格筋と脂肪細胞で、上述のホルモンに反応して細胞内への血糖取り込みを促進する酵素名を記せ。
- （4） このホルモンの分泌不全により引き起こされる疾患は何か。

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 の設問のど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. 下記文中の①～③に適切な数値, A, B に数式, a, b に語句を記せ。

直線分子は $E = BJ(J+1)$ の回転エネルギーをもつ (B : 回転定数, $J = 0, 1, 2, 3, \dots$: 回転量子数)。例えば, 回転遷移 $J = 4 \rightarrow J = 3$ にともなって放出されるエネルギーは [①] B で与えられる。さて, 二原子分子 (質量と重心からの距離はそれぞれ m_1, r_1 および m_2, r_2) では慣性モーメントは [A] と示される。また, 換算質量 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ と結合長 r で表すと慣性モーメントは [B] となる。例えば H_2 分子 ($m(^1H) = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$, $r = 74 \text{ pm}$) では慣性モーメントは [②] kg m^2 である。また, $J = 4$ での縮重度は [③] である。ところで分子軸に垂直な軸のまわりに 180° 回転すると, 二つの原子核が入れ替わり回転波動関数 ψ は $(-1)^J \psi$ となり, J が偶数のとき元のままで対称, J が奇数のとき符号が変わり反対称となる。さて, 全波動関数は回転部分と核スピン部分の積の形を取るが, 二つの陽子 (核スピンの大きさ $1/2$) の入れ替えに対し反対称波動関数をもつ。以上より, 回転部分が対称であるとスピン部分は [a] となる。また, 回転部分が反対称であるとスピン部分は [b] となる。

II. 多数の二原子分子があるとき, 回転エネルギー準位 $J = 0$ と $J = 2$ で同じ分布をもつ温度を, k (ボルツマン定数) と B (回転定数) を用いた式で示せ。各準位の分布は縮重度とボルツマン因子 $e^{-\Delta E/kT}$ の積の形で与えられることに注意せよ。(対数はそのままでもよい。)

B [材料物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I. A-B 二元系合金の溶体において以下の問いに答えよ。ただし問題文中の R, T, γ, x はそれぞれガス定数, 絶対温度, 活量係数, モル分率である。

(1) ラウールの法則とヘンリーの法則について簡潔に説明せよ。必要なら図, 数式等を用いても良い。

(2) γ_A と x_B との間に $RT \ln \gamma_A = \alpha x_B^2$ (α は定数) の関係が成立しているとする。純粋 A の蒸気圧を p_A^* とし, 合金中の成分 A の蒸気圧を求めよ。

(3) 二元系においてギブズ-デュエムの関係は活量係数を用いた場合以下の式のように表せる。 γ_B を x_A の関数として求めよ。(計算の過程を示すこと)

$$x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0$$

II. 金属である Ag の酸化物 Ag_2O は常温では安定であるが温度の上昇に伴い Ag と O_2 に分解する。以下の問いに答えよ。ただし、それぞれの物質は互いに純物質として存在しているものとする。また必要であれば以下のパラメータを適宜用いよ。

ガス定数 $8.31(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$ 、大気中の酸素分圧 $p/p^\circ=0.2$

$0^\circ\text{C}=273\text{K}$ 、自然対数の底 2.7、 $\ln 2=0.7$ 、 $\ln 5=1.6$

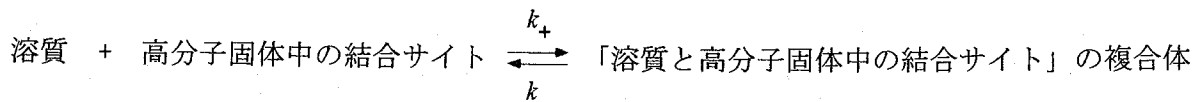
- (1) Ag_2O : 1 mol の分解反応に対する標準反応ギブズエネルギー変化は $\Delta_r G^\circ(\text{J mol}^{-1}) = 30800 - 67.0T$ (ただし T は絶対温度) である。 Ag_2O : 1 mol に対する分解反応式を書け。
- (2) 上記(1)の反応式に対して、平衡定数はどのように表されるか示せ。
- (3) 95°C における分解酸素分圧を求めよ。
- (4) 空気中での Ag_2O の分解温度を求めよ。

C [高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

- I. 下記文中の [A] ~ [C] に当てはまる語句を記せ。

高分子固体をある溶質の溶液と接触させると、高分子固体-溶液の二相間で溶質の分配が平衡に達する。この平衡過程を律する熱力学的原理は、“移動可能な溶質は、その [A] の [B] 相から [C] 相に流れ、[A] の等しい 2 相間で平衡的に分配される” という判り易いものである。

- II. 上記設問 I で、高分子固体中に、その溶質に対する特異的な結合サイトが存在した場合、平衡時におけるその結合量はある溶質濃度以上で一定値をとる。この平衡反応は次式で示される。



ここで、 k_+ および k_- はそれぞれ溶質の結合速度定数、解離速度定数である。その比 k_+/k_- は平衡定数 K で、高分子のその溶質に対する親和性を示す。平衡時には溶質の高分子固体への結合速度と解離速度が等しくなる。

- (1) 平衡時において、 $[x]$ を溶液中の溶質濃度、 $[b]$ を高分子固体中の全結合サイト濃度、 $[n]$ を溶質の結合量 (溶質と結合した高分子固体中の結合サイト濃度)、 $[b-n]$ を溶質と結合していない高分子固体中の結合サイト濃度 ($[b-n]=[b]-[n]$) とした時、溶質の高分子固体への結合速度及び解離速度を示す式を記せ。
- (2) 平衡時には、 $[x]/[n]$ と $[x]$ の間にはどのような関係が成り立つか、グラフを用いて示せ。また、 $[x]/[n]$ と $[x]$ との関係式を導く過程に関しても答えよ。
- (3) 高分子固体中の溶質分子に対する全結合サイト濃度 $[b]$ 及びその平衡定数 K を求める実験手法を具体的に示せ。

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] 設問全てについて解答すること。

I 試料溶液中の Fe^{2+} の濃度を Ce^{4+} を用いる酸化還元滴定によって決定する方法について以下の問いに答えよ。標準酸化還元電位は, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ について 1.72 V, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ について 0.77 V とする。

- (1) $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ と $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ について, 25°Cにおけるネルンストの式を, 標準酸化還元電位の値を含めて記せ。
- (2) Ce^{4+} と Fe^{2+} との間の反応式を示し, その平衡定数の対数値を整数で回答せよ。
- (3) 10^{-2} M の Fe^{2+} に対して Ce^{4+} が 0.5×10^{-2} M となるまで滴定した溶液中の Fe^{3+} , Fe^{2+} および Ce^{3+} の濃度と, その溶液の電位を求めよ。ただし, 混合による体積の変化は無視せよ。
- (4) この滴定の終点決定法を知りうる限り挙げて, その原理を解説せよ。
- (5) 通常の試料溶液中では, 鉄は Fe^{2+} ではなく Fe^{3+} として存在している。その理由を解説せよ。
- (6) (5)の試料溶液中の鉄の総濃度を上記の滴定法で決定するためには, 事前に Fe^{3+} を Fe^{2+} に還元する必要がある。そのために用いられる方法 (例えばジョーンズ還元器や還元性ガスの通気) が満たしている化学的な条件を述べよ。

II 分光分析および分離分析に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 原子吸光分析では化学干渉が起きることがあるが, 原子発光分析ではあまり発生しない。その理由を述べよ。
- (2) 蛍光とリン光の違いをエネルギー状態に基づいて説明せよ。
- (3) あるクロマトグラフィー分離において, 試料 A の保持比は 2.6 であり, 試料 B の試料 A に対する分離係数は 1.5 であった。試料 B の溶出時間を求めよ。ただし, 固定相に保持されない物質の溶出時間 (t_0) は 100 秒とする。
- (4) ガスクロマトグラフィーにおいて, 移動相の流量を大きくすることで分析時間を短縮する場合, 移動相として用いる気体は, N_2 よりも He が望ましい。その理由を述べよ。
- (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. 蛍光量子収率, b. ランベルトーベールの法則, c. 水素炎イオン化検出器,
 - d. 逆相液体クロマトグラフィー, e. ミセル動電クロマトグラフィー, f. 電気浸透流

B[無機構造解析] 設問すべてについて解答すること。

ペロブスカイト構造を持つ化合物 (ABO_3) は、種々の構造相転移を持ち、種々の元素の組み合わせからなるものがあり、エレクトロセラミックスで重要な役割を担っている。その中でも、次の図 1 中の 3 種の化合物は代表的なもので、常温で次の空間群、点群に属する。

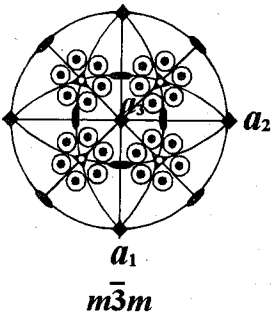
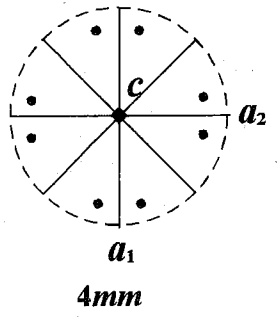
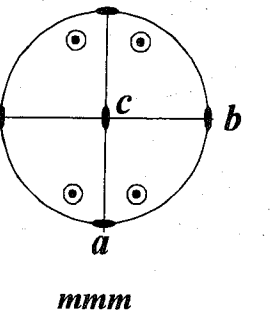
化合物	$SrTiO_3$	$BaTiO_3$	$CaTiO_3$
空間群	$Pm\bar{3}m$ ($P4/m\bar{3}2/m$) No.221	$P4mm$ No.99	$Pnma$ ($P2_1/n2_1/m2_1/a$) No.62
点群	 $m\bar{3}m$	 $4mm$	 mmm

図 1 点群と空間群

(1) ペロブスカイト構造の A サイト、 B サイトの配位数と多面体名を記し、それぞれの多面体は何共有でつながっているか。

(2) ポーリングの静電原子価則により、酸素の回りの電荷を求めよ。途中経過も記せ。

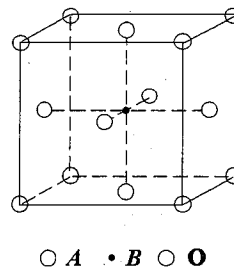


図 2. 立方晶ペロブスカイト構造

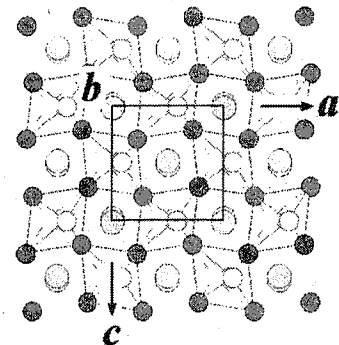


図 3. $CaTiO_3$ の構造

(3) 許容因子(tolerance factor) t の式を

導き、各化合物の値を計算せよ。なお、 A 、 B 及び酸素のイオン半径を r_A 、 r_B 及び r_O とせよ。シャノンのイオン半径： Sr^{2+} 1.44 Å, Ba^{2+} 1.61 Å, Ca^{2+} 1.34 Å, Ti^{4+} 0.605 Å, O^{2-} 1.40 Å。

(4) 上記 3 種の化合物につき、結晶構造の違いを記せ。なお、 $CaTiO_3$ の結晶構造 (図 3) を参考にせよ。

(5) 上記 3 種の化合物につき、対称中心を持たない化合物を示せ。対称中心の有無は、どのような誘電特性を示すか。

(6) $CaTiO_3$ の空間群 $Pnma$ の記号 P 、 n 、 m 、 a を説明せよ。また、らせん軸 2_1 によって生ずる消滅則を記せ。

(7) $CaTiO_3$ の格子定数は、 $a_0 = 5.3779$ Å, $b_0 = 7.6375$ Å, $c_0 = 5.4401$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ である。擬立方晶系から直方 (斜方) 晶系への変換行列式を導け。

(8) 粉末 X 線回折において、立方晶系の 100 回折線は、正方及び直方晶系でどのように現れるか。

C [結晶物性] 設問すべてについて解答すること。

下の図は A-B 二元系の A 原子側における仮想的な平衡状態図である。

I 純金属 A は、低温では体心立方構造であるが、温度を上げてゆくと面心立方構造に変態する。

(1) このような変態は何変態と呼ばれているか答えよ。

(2) 同様の変態が起こる実際の元素名の例を、結晶構造変化とともに答えよ。

II B 原子を 25.0mol%含有する合金を高温から冷却すると、1020℃で変態が生じ、室温での B 原子の格子座標は(0,0,0)、A 原子の格子座標は($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) となる。

(1) このときの変態は何変態と呼ばれているか答えよ。

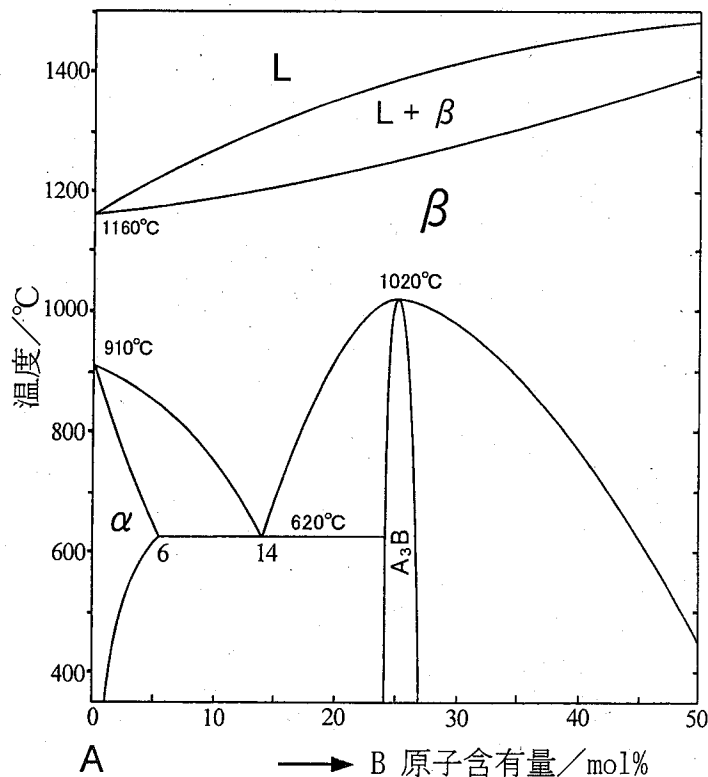
(2) 変態後の構造における結晶構造因子を計算し、室温での回折実験で観察できる回折ピークを変態前の状態と比較して説明せよ。なお、 hkl 反射の結晶構造因子は、

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)]$$

で与えられ、 N は単位格子中の原子数、 u_n, v_n, w_n は n 番目の原子の格子座標、 f_n は n 番目の原子の原子散乱因子である。なお、必要であれば、A 原子、B 原子の原子散乱因子を、それぞれ f_A 、 f_B とせよ。

III B 原子を 20.0 mol%含有する合金の薄片を 1100℃で保持後、拡散が起きない速度で直接 800℃へ急冷し、ついでその温度で長時間保持した。この熱処理における組織変化を推定し、理由とともに簡潔に説明せよ。

IV 格子定数 0.2911 nm の α 固溶体を用いてディフракトメータ法で回折実験を行った。実験には波長 0.2291 nm の X 線を用いた。このとき検出される回折線の指数のすべて、およびそれぞれの格子面間隔(nm)を計算せよ。但し、 $\sqrt{2}=1.414$ 、 $\sqrt{3}=1.732$ 、 $\sqrt{5}=2.236$ 、 $\sqrt{6}=2.449$ 、 $\sqrt{8}=2.828$ とし、格子面間隔は小数第 4 位を四捨五入して答えよ。

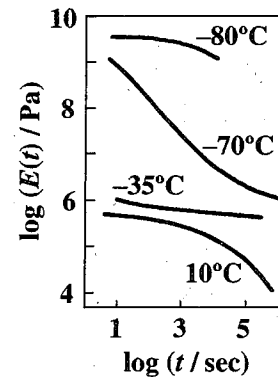


問題9 A[高分子物性], B[無機材料物性], C[材料物理]

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

A[高分子物性] 設問すべてについて解答すること。

I 右図には, 非晶性の単分散直鎖高分子に微小歪みを与えた場合の緩和弾性率 $E(t)$ の時間 t に対する依存性を, 図中に示した各温度で測定した結果を示している。この図をもとに, (1)~(3)の問いについて答えよ。



(1) 各温度における高分子鎖の運動性の特徴を, それぞれ記せ。

(2) 同じ高分子で, より分子量の高い試料を用いて同様の測定を行うと, 各温度の測定結果はどのように変化するか。理由とともに記せ。

(3) -70°C を基準温度 T_s とし, -35°C および 10°C での $E(t)$ のカーブを横軸に沿って移動したところ, 各々シフトファクター $a_T = 10^3$ 秒および 10^5 秒だけ長時間側にシフトすることで, お互いを重ね合わせることができた。この時の a_T の温度(T)依存性が, WLF 型の式 $\log a_T = -C_1(T - T_s)/(C_2 + T - T_s)$ で表されると仮定し, パラメーター C_1, C_2 の値を求めよ。

II 次の文章を読み, (1), (2)の問いについて答えよ。

化学架橋されたゴム材料を張力 f で一軸伸長したところ, 長さが ΔL 伸びた。ゴム材料に与えられた仕事 $f\Delta L$ は, 体積 V と温度 T の変化が無ければ, ヘルムホルツの自由エネルギー変化 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (U は内部エネルギー, S はエントロピー) に等しい。この関係より, 張力 f は次式で与えられる。

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = \boxed{\text{ア}} - \boxed{\text{イ}} \times T$$

(1) $\boxed{\text{ア}}, \boxed{\text{イ}}$ に当てはまる数式を記せ。

(2) ゴム材料では, $(\boxed{\text{イ}} \times T)$ の項は $\boxed{\text{ア}}$ の項に比べて圧倒的に大きい。このことから, ゴム材料の弾性力の特徴について, 熱力学的もしくは分子論的に説明せよ。

B[無機材料物性] 設問すべてについて解答すること。数値は有効数字3桁で求めよ。ただし, 光速 $c = 2.998 \times 10^8$ [m/s], プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ [J/s], 電気素量 $e = 1.602 \times 10^{-19}$ [C] とせよ。

I 次の文章を読み, (1), (2)の問いについて答えよ。

酸化亜鉛 (ZnO) はウルツ鉱型の構造を持ち, $P6_3mc$ の結晶群に属する, バンドギャップ E_g が約 3.3eV のワイドギャップ半導体であり, この伝導帯下部は $\text{Zn}4s$ 軌道と $\text{O}2p$ 軌道の混成により形成され, 価電子帯上部は主に $\text{O}2p$ 軌道成分により成っている。 Al を添加したとき Al は Zn 位置に置換固溶し, ((a)) 帯の直下に ((b)) 準位を形成する。すなわち, ((c)) 型である。電気特性の実験より, この抵抗率は 1.9×10^{-4} [$\Omega \cdot \text{m}$] であり, キャリア濃度は 1.5×10^{21} [cm^{-3}] と見積られた。

(1) (a), (b), (c) に当てはまる語を記せ。

(2) キャリアの種別と移動度 μ を求めよ (移動度には単位をつけよ)。

II ある無機酸化物半導体 (バンドギャップ $E_g = 3.1\text{eV}$) に波長 350 nm , 強度 1 W の単色光を 100 秒 間照射すると, 光は完全に吸収されて水が分解され, 25°C で 1.00 mL の酸素が発生した。

$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -237.13\text{ [kJ/mol]}$ として, 以下の(1)~(5)の問いについて答えよ。

- (1) 単位時間あたりに照射される光子 (フォトン) の数を求めよ。
- (2) この無機酸化物半導体が光を吸収して, 水の光分解反応を起こさせるために必要な光の波長は何 nm 以下でなければならないか?
- (3) 水の分解反応 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ における半導体電極表面での化学反応式を示せ。
- (4) $\text{pH}=0$ における半導体電極表面での伝導帯の底の電位は -0.25 V (vs SHE (標準水素電位)) であった。価電子帯上端の電位と標準酸化電位 ($E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$) との電位差を求めよ。
- (5) この光反応の量子収率 ϕ およびエネルギー変換効率 η を計算せよ。

$$\phi = \frac{\text{変化した水分子の数}}{\text{物質が吸収した光子の数}}, \quad \eta = \frac{\text{出力エネルギー}}{\text{入力エネルギー}}$$

である。

C [材料物理]

立方体の金属中に存在する自由電子のエネルギー E が次式で与えられている。

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{量子数 } n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$

ここで, L は立方体の一辺の長さ, m は電子の質量, \hbar はプランク定数を h として $\hbar = h/2\pi$ である。このとき, 次の(1)~(6)の問いについて答えよ。なお, 必要に応じボルツマン定数 k_B を用いよ。

- (1) 絶対零度において, N 個の電子がパウリの原理に矛盾しないようにエネルギーの低い量子状態から順々に席を占めていくと, 最後に最も高いエネルギー E_{\max} の状態が占められる。 E_{\max} の一般的な名称を答えよ。
- (2) 電子数密度を $\rho = N/L^3$ とすると, $E_{\max} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$ になることを示せ。
- (3) エネルギー E_{\max} をもつ電子の(a)速度 v_{\max} , (b)波数 k_{\max} , (c)温度 T_{\max} を ρ を含む式で表せ。
- (4) エネルギーが E と $E + dE$ の間にある単位体積当たりの状態の数は, 電子の状態密度を $D(E)$ として, $D(E)dE$ と表される。 $D(E)$ を求めよ。
- (5) 貴金属元素の E_{\max} は, アルカリ金属元素に比べて大きい。両者は共に 1 価金属でありながらこのような差異を生じる理由を説明せよ。
- (6) 古典的統計論によると自由粒子の比熱は $(3/2)k_B$ であるから, N 個の自由電子からなる系の電子比熱は $(3/2)Nk_B$ であることが予想されるが, 実験によると室温の電子比熱はこの値の $1/100$ 以下である。その理由を説明せよ。

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 の円筒型反応槽に液高さ H まで密度 ρ , 粘度 μ の液体を入れ, 羽根径 d , 羽根幅 b のパドル型攪拌翼を用いて回転数 N で反応操作を行ったとき, 所要動力 P に関する次元解析を行え。
- II. 内径 2cm の平滑管内を粘度 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$, 密度 $1,000\text{kg/m}^3$ の流体が体積流量 $1,130\text{l/h}$ で流れている。
- (1) 管内摩擦係数 f を有効数字 2 桁で求めよ。ただし, このとき流れが層流であれば $f=16/Re$ で, 乱流であれば $f=0.079Re^{-0.25}$ で計算できるものとする。
- (2) もし, 流れが層流であり, 管内壁にスケールが付着している場合, 新品の平滑管を使用した場合と比較して, 摩擦係数はどうなるか説明せよ。
- III. 二重管式熱交換器を用いて, 質量流量 60kg/min で流れている 60°C のオイル ($C_p=2\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$) を, 10°C の冷却水を用いて 30°C まで冷却したい。冷却水の出口温度を 20°C , 総括伝熱係数 $U=0.2\text{kW}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ とするとき, (1)並流型と(2)向流型で運転した場合の伝熱面積をそれぞれ求め, どちらを用いたら有利かを述べよ。ただし, $\ln 2=0.69$, $\ln 5=1.6$ とする。

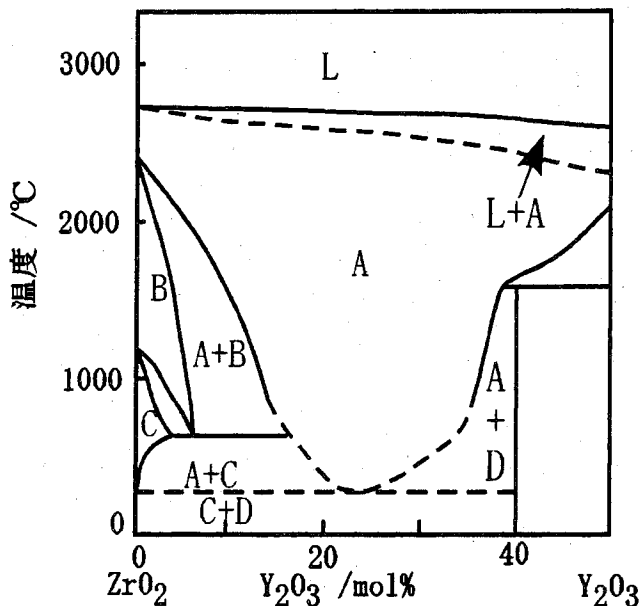
B[無機材料プロセッシング] 次の文章を読み, (1)~(5)の問いについて答えよ。

材料を合成する過程で, 相図は大事な情報を与える。Gibbs の相律によれば, 外部から独立に制御できるパラメータの数 F は, 相の数 P と系における成分の数 C との間に一定の関係がある。

- (1) F を P と C を用いて表せ。
- (2) 1 成分系の例として H_2O の状態図を縦軸, 横軸をそれぞれ圧力, 温度として描き, その図中で $F=0$ となる箇所を示して特徴を述べよ。(ただし, 1atm での融点と沸点が 0°C , 100°C であることがわかるように図示すること, また 1000atm 以上での状態は省略してよい。)
- (3) 2 成分系の状態図として, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系の 1atm での状態図を考察する。この系は典型的な全率固溶型を示す。 Al_2O_3 が融点 2045°C , Cr_2O_3 が融点 2275°C を持つとして組成, 温度をそれぞれ横軸, 縦軸とした状態図の概略図を描け。
- (4) 2 成分系において, 2 成分が部分的にしか固溶しない場合に, 冷却時にある温度で複数の固相が現れ, 共存状態が生じる反応がある。その代表的な反応に共晶反応, 共析反応があるが, どのような反応か説明せよ。
- (5) 図にはジルコニア-イットリア系相図の一部分を示している。ジルコニア固溶体は温度により A, B, C の 3 つの異なる結晶系に変化する。純粋なジルコニアは結晶構造の変化に伴う体積変化により, 材料合成の際にクラックが生じやすい。そこで, 添加剤として, イットリア, カルシア, マグネシアなどの添加剤を加えて, 構造変化を抑制, すなわち「安定化」して様々な材料に用いられている。図中の

A,B,C にあてはまる結晶系を述べよ。また、この系は、固体電解質として、酸素センサーや固体酸化型燃料電池 (SOFC) にも応用されている。添加物を加えることにより、なぜこのような用途に利用できるか説明せよ。

図 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系状態図。
L:液相, D: $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$



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)および(2)の問いについて答えよ。

金属精錬において金属中の不純物をスラグを用いて除去する方法がある。金属中に含まれる不純物がスラグ中へ移行するとき、金属相とスラグ相との界面に二重境膜を仮定して、各相の境膜内の物質移動速度 (N_M , N_S) と界面化学反応速度 (N_C) は次式で与えられるとする。

$$N_M = k_M (C_M - C_M^i), \quad N_S = k_S (C_S^i - C_S), \quad N_C = k_C \left(C_M^i - \frac{C_S^i}{m} \right)$$

ここで、 k_M , k_S は金属相内およびスラグ相内物質移動係数、 k_C は化学反応速度定数、 m は平衡定数である。また、 C は不純物濃度で、下付きの M と S はそれぞれ金属相とスラグ相、上付きの i は界面を表す。

(1) 定常状態を仮定すると $N_M = N_S = N_C = N_{OV}$ となる。総括反応速度 N_{OV} を以下の式で表した場合の総括反応速度定数 k_{OV} を k_M , k_S , k_C , m を用いて示せ。

$$N_{OV} = k_{OV} \left(C_M - \frac{C_S}{m} \right)$$

(2) 界面化学反応律速を仮定した場合、総括反応速度定数の各項の条件を示せ。

II. $2P + 3Q = R$ の反応式において、 P および Q の消失速度をそれぞれ $v_P = -\frac{dC_P}{dt}$, $v_Q = -\frac{dC_Q}{dt}$, R の

生成速度を $v_R = \frac{dC_R}{dt}$ としたとき、 v_P , v_Q , v_R の間の式関係を示せ。

III. ある物質が 50% 反応するのに要する時間を半減期という。この反応速度がある物質の濃度の n 乗に比例する n 次反応の場合の半減期 τ の一般式を求めよ。