

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)~(4) の問いに答えよ。

(1) 関数

$$x = \cot \theta = \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \quad (0 < \theta < \pi)$$

の逆関数を $\theta = \cot^{-1} x$ と表す。この逆余接関数に対して
逆関数の微分法を適用して導関数 $(\cot^{-1} x)'$ を求めよ。

(2) 2つの関数

$$\sin(\cot^{-1} x), \cos(\cot^{-1} x)$$

を三角関数を使わない x に関する表示に直せ。

(3) 数学的帰納法により $f(x) = \tan^{-1} x$ の n 次導関数は

$$f^{(n)}(x) = (-1)^{n-1} (n-1)! \frac{\sin(n \cot^{-1} x)}{(x^2 + 1)^{n/2}}$$

となることを示せ。

(4) 関数 $g(x) = \frac{x^3 + x^2 + 3x + 1}{(x+1)^2(x^2+1)}$ の n 次導関数を求めよ。

II 行列

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 & -3 \\ 1 & 3 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

について次の (1)~(3) の問いに答えよ。

(1) A の固有値をすべて求めよ。

(2) A の各固有値に対応する固有ベクトルを求めよ。

(3) A は対角化可能か、その判断理由を含めて述べよ。

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のように、半径 a の内導体、および内半径 c の外導体からなる同心球コンデンサ（中心 O ）がある。この同心球コンデンサを、半径 a から半径 b までは誘電率が ϵ_1 の誘電体1で、半径 b から半径 c までは誘電率が ϵ_2 の誘電体2で、それぞれ一様に満たした（ただし、 $a < b < c$ ）。内導体に Q 、外導体に $-Q$ の電荷（真電荷）をそれぞれ一様に与えたとして、次の（1）～（4）の問いに答えよ。真空の誘電率は ϵ_0 である。

- （1）中心 O からの距離を r として、誘電体1（ $a < r < b$ ）、および誘電体2（ $b < r < c$ ）における電界の大きさと向きを求めよ。
- （2）内導体と外導体の電位差 V を求めよ。
- （3）このコンデンサの静電容量 C を求めよ。
- （4）誘電体の表面には分極による電荷（分極電荷）があらわれる。誘電体1、2に挟まれた境界面（半径 b の球面）に生じる分極電荷の面密度 σ_p を求めよ。

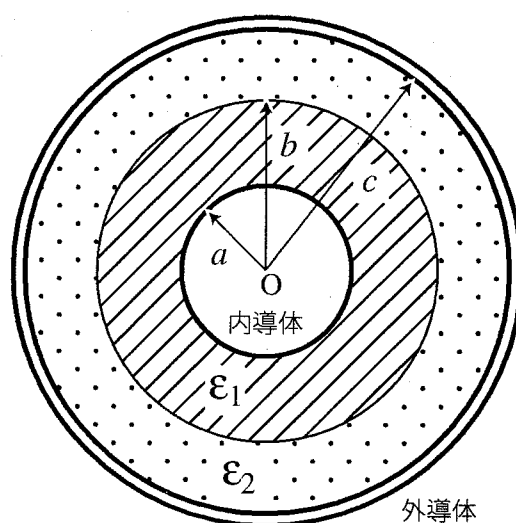


図1

II 図2のように、太さが無視できる2本の無限長直線状導線 A_1 , A_2 が、真空中、間隔 $2d$ で z 軸に対して平行におかれている。この2本の導線に図2のような往復の定常電流 I が流れている。真空の透磁率を μ_0 として、次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) 導線 A_1 の電流が xy 平面上の任意の点 $P(x, y, 0)$ につくる磁界の大きさ H_1 を求めよ。
- (2) (1) と同様に、導線 A_2 の電流が点 $P(x, y, 0)$ につくる磁界の大きさ H_2 を求めよ。
- (3) 導線 A_1 , A_2 を流れる往復電流がつくる磁界は(1)と(2)の磁界を合成して得られる。点 $P(x, y, 0)$ における合成磁界の x 成分 H_x , y 成分 H_y , および z 成分 H_z を求めよ。
- (4) 導線 A_1 , A_2 (往復線路) の間に、2辺の長さが a , b の単巻きの長方形コイルを、図3のように中心が原点 O , 長さ b の辺が導線 A_1 , A_2 と平行になるようにおいた(ただし, $a < 2d$)。長方形コイルを貫く全磁束 Φ , および A_1 , A_2 の往復線路と長方形コイルとの間の相互インダクタンス M を求めよ。

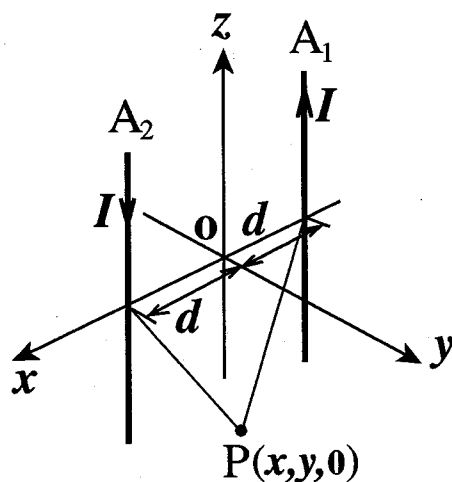


図2

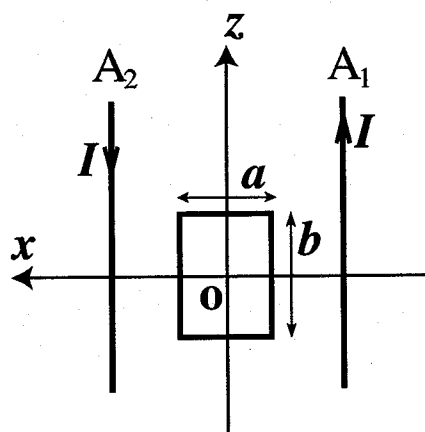


図3

問題3 数理科学 設問すべてについて解答すること。

I 実定積分

$$I = \int_0^{2\pi} \frac{dt}{(5 + 4 \cos t)^2}$$

について、次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) $z = e^{it}$ とおくとき、 $\cos t$ を z の式で表せ。
- (2) $z = e^{it}$ とおくことにより、 I を複素積分で表せ。
- (3) 留数を利用して I の値を計算せよ。

II x を独立変数、 y を未知関数とする微分方程式

$$(x^2 + x)y'' + (3x + 1)y' + y = 0$$

の解で、原点を中心とするべき級数

$$y = 1 + a_1x + a_2x^2 + \cdots + a_nx^n + \cdots$$

で表されるものを考える。次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) a_1, a_2 を求めよ。
- (2) a_n を求めよ。
- (3) 関数 y を、べき級数を使わないで表示せよ。

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。

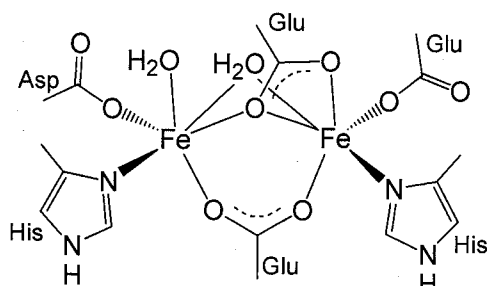
A[無機化学] 設問すべてについて解答すること。

I 銅(原子番号29)に関わる次の設問に答えよ

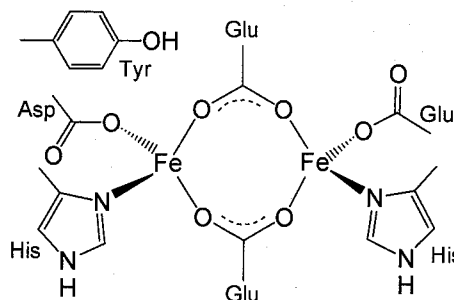
- (1) 銅において、+1 価状態の単純化合物と錯体の大部分は無色であるが、+2 価状態の化合物の多くは着色している。このことを電子構造の違いから説明せよ。
- (2) 銅の第一イオン化エネルギーはアルカリ金属のそれに比べて高く、また、 Cu^+ のイオン半径は Cu^+ よりはるかに電子数の少ない Na^+ のそれよりも小さい。その理由を説明せよ。
- (3) $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ の標準電極電位は +0.15 V、 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ の標準電極電位は +0.34 V である。この関係を利用して、 Cu^+ が水溶液中で Cu^{2+} , Cu への不均化反応をおこすことを自由エネルギーの観点から説明せよ。
- (4) ボルタ電池は希硫酸中に銅板と亜鉛板を入れることにより組み立てられる。この2つの金属板電極を大きな抵抗をはさんで結んだとき正極、負極でそれぞれどのような反応が起こり、どのような電子の流れがあるかを簡単な図を描いて説明せよ。また、得られる起電力はいくらになるかを予測しその理由を記せ。(予測する起電力は実際の起電力と異なっていてよい。)

$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ の標準電極電位は -0.76 V とする。

II 可溶性メタンモノオキシゲナーゼ (sMMO) とリボヌクレチドリダクターゼ (RNR) は、二核鉄中心構造を含み、還元型の鉄(II)状態では下図のような構造である。これについて次の問いに答えよ。



sMMO の二核鉄中心部位
(Fe(II)Fe(II)還元状態)



RNR の二核鉄中心部位
(Fe(II)Fe(II)還元状態)

- (1) いずれの二核鉄(II)中心もイミダゾールとカルボン酸が配位し、酸素分子が結合した鉄(III)状態の生成を経て、より高い酸化状態となる。

これらの二核鉄中心周りの配位子は、HSAB 則の概念から見てどのような性質を有するか。まずヘモシアニン (Hc) などの二核銅中心周りが、ヒスチジン残基のイミダゾールのみで構成されていることと比較して答えよ。さらに、それらの中心金属イオンの各酸化状態における Hard & Soft の性質も比較し、配位子との関係を解説せよ。ただし Hc は、銅(I)状態で酸素分子と結合し、銅(II)状態となる。

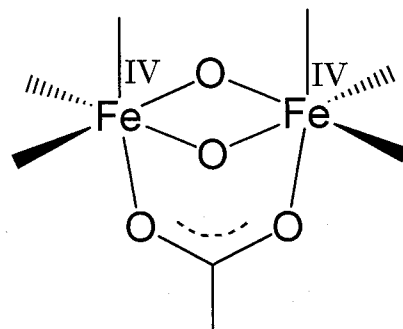
- (2) これらの鉄(II)状態は **high spin** 型であり、図に示した様に蛋白質中で sMMO は 6 配位、RNR は 4 配位の鉄中心構造を持つ。

ここで前者を *Oh* (正八面体) 構造、後者を *Td* (正四面体) 構造とし、結晶場理論を用いてその中心の鉄(II)イオン ($3d^6$ の **high spin** 型) の安定性を議論せよ。ただし $3d$ 軌道の結晶場分裂の大きさは、 Δ_o (*Oh* 構造) $>$ Δ_t (*Td* 構造) で、 $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ とする。

- (3) RNR の還元状態で、**high spin** 型の *Td* 構造を有する各々の鉄(II)中心の有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$ (B.M.) (n : 不対電子数) を計算せよ。ただし、この鉄(II)中心間に働く反強磁性相互作用は弱いと見做すため、無視できるものとする。

- (4) いずれの二核鉄中心も高原子価である鉄(IV)状態 ($3d^4$) をとり、sMMO の場合は右図のような推定構造の $\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2$ 種が生成してメタンをメタノールに酸化する。

このとき、まず鉄(IV)イオンがとりうる 3 つのスピンの状態を表せ。さらに、右図の様な $\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2$ 種が、**high spin** 型であるときに起こると考えられる配位構造の歪みについて、出来るだけ詳しく述べよ。



sMMO で生成する $\text{Fe}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2$ 種

Ⅱ 二成分系相平衡状態図に関する 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) 成分 A, B (モル比 50:50)を混合した原料を高温で完全に融解し、それを徐々に冷却した場合に細線で示した累帯構造を持つ結晶粒子が図 2 のように観察された。その微細組織図の中央の横断線における成分 A, B の濃度の変化がその下に示されたように変化するとき、想定される二成分系相平衡状態図を図示せよ。

(2) 図 3 に示した成分 C, D からなる二成分系相平衡状態図上の組成物 X を温度 T_1 で完全に融解し、その後冷却して温度 T_2 で保持した。 T_2 に保持した場合の自由エネルギー曲線を図示せよ。さらに温度 T_1 から T_2 へ変化させた場合に起こる現象について、作図したエネルギー曲線、および以下のキーワードを用いて説明せよ。

キーワード：元素の分配、系全体の自由エネルギー、二相共存

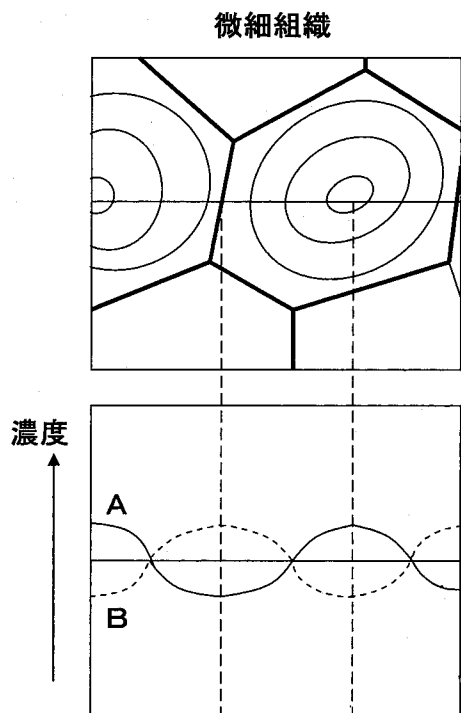


図 2 微細組織－成分濃度関係図

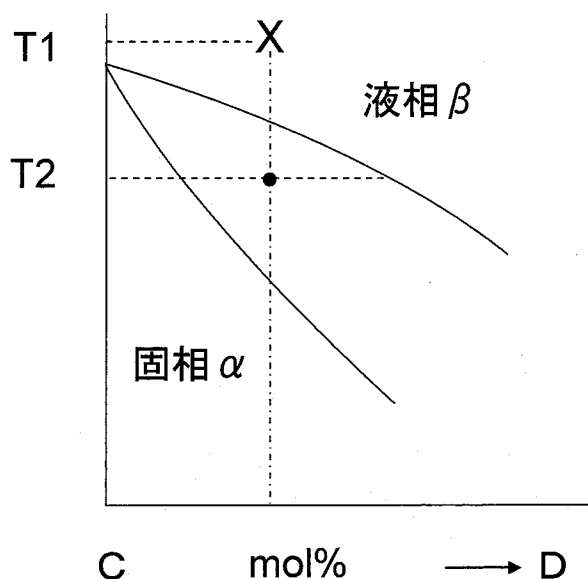


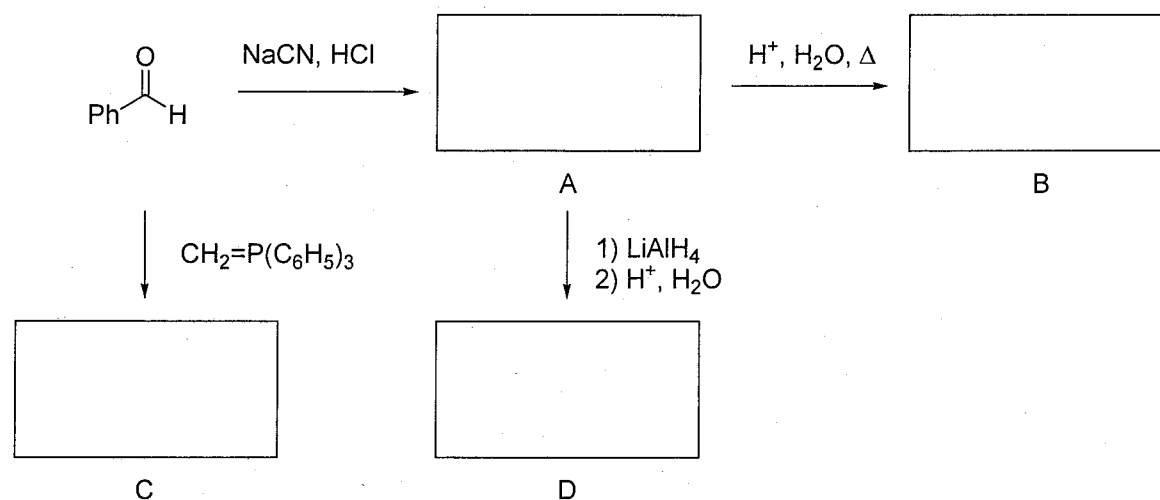
図 3 C-D 二成分系相平衡状態図

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。

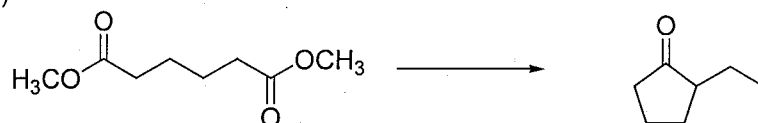
A[有機化学] 設問すべてについて解答すること。

(1) AからDに反応生成物の構造を書き、反応を完成させなさい。

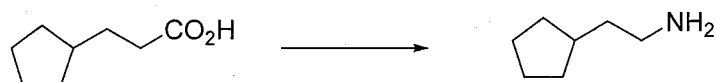


(2) 下記のそれぞれの出発物質から目的化合物を合成するためのできるだけ効率的な合成経路を示せ。使用する試薬および経由する中間体構造を明記すること。

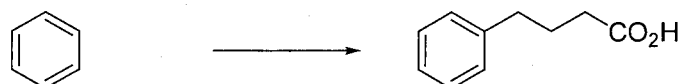
a)



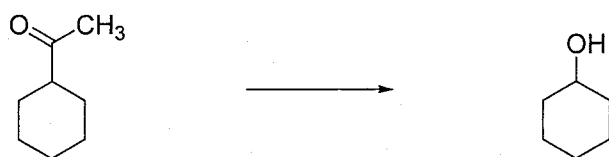
b)



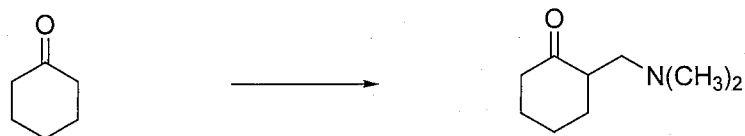
c)



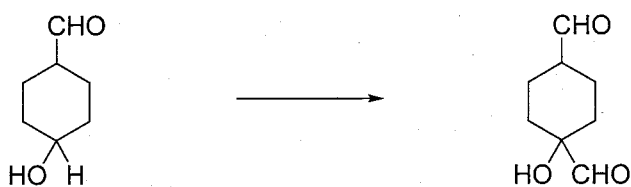
d)



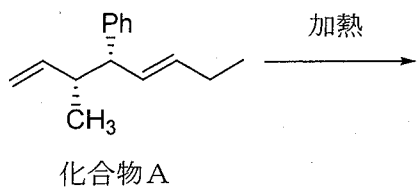
e)



f)



(3) 光学活性体な化合物Aを加熱すると、6員環遷移状態を経由して Cope 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。

高分子の始まりは、①低分子の集合体でなく、真の巨大分子であることを証明したことである。その分子量には分布があり、②分子量は数種類の方法で測定され、ある手法で測定すると当然のことながら1つの値が得られる。

高分子化合物を合成するには、構成単位に相当する低分子化合物（ア）を互いに多数結合させればよい。化合物Aと化合物Bとが反応して高分子化合物になる場合には、AにもBにも2つのイがなければならない。有機化学反応のタイプからいうと、2種類のイが反応して1個の結合をつくる場合の代表は、ウ反応とエ反応である。ウ反応の例としてはカルボン酸とアルコールの反応によるオ結合の生成をあげる。PET すなわちカはこのタイプの反応によって製造される。エ反応の例には、イソシアナートとアルコールの反応がある。N=C 結合にアルコールがエしてキ結合ができる。ジイソシアナートとジオールとの反応を行うとゴムに似た弾性材料がえられる。この重合反応では、イソシアナート基の高い反応性に由来する副反応がある。高温での反応では、すでに生成した高分子のキ結合のNが、イソシアナート基に求核付加しク結合が形成され、高分子鎖間にケができる。③もうひとつの副反応では、イソシアナートと水が反応し、カルバミン酸型の間体を經由して二酸化炭素を発生すると同時にアミンが生成される。

高分子の性質を制御することは、材料設計上大変重要なことである。例えば④熱的な性質は、⑤重合などで大きく変化させることができる。次世代の高分子材料設計を進める上で考慮すべき問題は廃棄である。プラスチックのリサイクルには、樹脂として利用するコリサイクル、原料にもどすサリサイクル、そのまま焼却しエネルギーを利用するシリサイクル、および熱分解や水素分解により油やガスに変換し燃料として使用するヒューエルリサイクルなどの方法がある。生分解性のプラスチックも環境適合型のプラスチックとして注目を集めてきた。

(1) 下線①について、生ゴムやポリインデンを使ってそれを証明したドイツ人の名前とその手法を記せ。

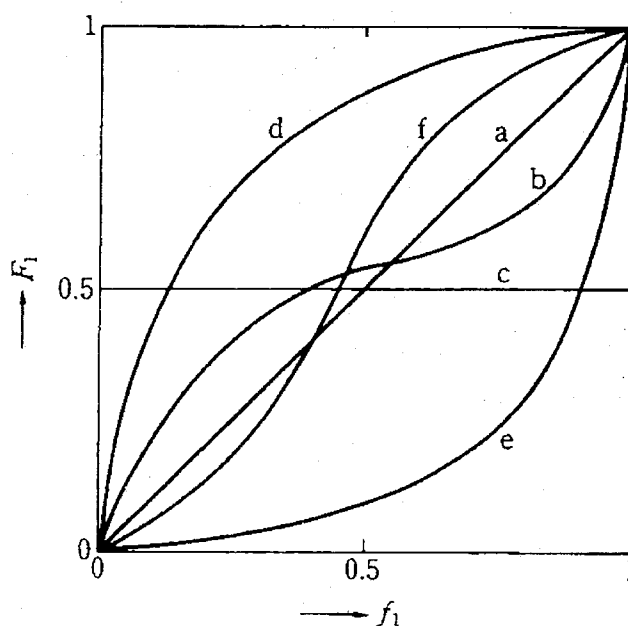
(2) 下線②について、測定法を3つ挙げてそれらの長所・短所も記せ。

(3) 空欄 ア から シ に当てはまる適当な語を記せ。

(4) 下線③について、その反応式をイソシアナートを $R-N=C=O$ と表記して記せ。必ず中間体の構造および機構についても矢印を使って記せ。

(5) 下線④について、熱的性質を変える構造因子を3つ挙げてそれらがガラス転移点や融点を上げるか下げるかを記せ。

(6) 下線⑤について、ラジカル共重合においても右のような共重合体組成曲線をよく理解することが重要である。各曲線 a - f に当てはまるモノマー反応性比の条件 ($r_1 > 1$, $r_2 > 1$ など) を記せ。ただし F_1 および f_1 は共重合体組成およびモノマー組成である。



(7) 下線⑤について、いずれも共役モノマーであるスチレン(M_1)とメタクリル酸メチル(M_2)とを $SnBr_4$, $NaNH_2$, および過酸化ベンゾイル(BPO)を開始剤に用いて重合した場合の共重合体組成曲線を $Q-e$ 値を考慮して推測し、右の曲線 a - f から選んで記せ。

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 高分子の一次構造について、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

高分子鎖の一次構造には、モノマー単位の化学構造とその繰り返しの数①、末端構造、構成単位の配列、立体規則性②、分岐構造、架橋構造などがある。これらは、高分子鎖の空間的な配置、形態などの構造上の特性を決定し、高分子の高次構造、物性、機能などを規定する最も基本的な要素である。

(1) 下線①の「繰り返しの数」の不均一性は、一般にどのような指標を用いて表現されるか。

(2) 下線②の「立体規則性」の違いが、高分子の高次構造や物性に与える影響について述べよ。

(3) 高分子鎖の一次構造解析に適した方法を一つあげ、その方法により何がわかるか書け。

(4) 繰り返し単位A(分子量 M_A)とB(分子量 M_B)からなるブロック共重合体 poly(A)-*b*-poly(B) がある。poly(A)の数平均分子量が M_{PA} 、共重合体中のモル組成比が $n_A:n_B$ (成分A:成分B)であるとき、ブロック共重合体の数平均分子量 M を求めよ。計算過程も書くこと。

II 次の文章を読み(1)～(6)の問いについて答えよ。

一本の高分子鎖の形や広がり、は、時々刻々と変わり続けている。このような高分子を考えるために、簡単なモデルを考える。線状高分子の主鎖の原子を端から C_0, C_1, \dots, C_n と名づけ、 C_{i-1} から C_i へ結んだベクトル b_i をボンドベクトル(その大きさ(結合長)は b)と呼ぶ。高分子の両端を結ぶベクトル R_0 を考える。高分子は n 個の結合からなっているとすると R は式②で書ける。 R の大きさの平均は高分子の平均直径とみなすことができるが、 R の平均 $\langle R \rangle$ は0となる。③そこで、 R の二乗平均 $\langle R^2 \rangle$ を考え、その平方根で高分子の広がりを表す。 $\langle R^2 \rangle$ は b_i と b_j ($i < j$)を使って表すと、次式のように書くことができ、 i 番目と j 番目のボンドベクトルの内積 $b_i \cdot b_j$ の平均値(相関)が求まれば $\langle R^2 \rangle$ が求まる。

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle b_i \cdot b_i \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \langle b_i \cdot b_j \rangle$$

結合数 n が十分大きい自由連結鎖の場合、 R の絶対値が R と $R+dR$ の間に入る確率は次式で表せる。

$$W(R)dR = 4\pi R^2 \left(\frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2\langle R^2 \rangle} \right) dR$$

(1) 下線①を何と呼ぶか。

(2) 式②に入る適当な式を書け。

(3) 下線③となる理由について簡単に述べよ。

(4) 自由連結鎖の場合と棒状分子の場合について、 $\langle R^2 \rangle$ を求めよ。導出過程も書くこと。

(5) $W(R)$ を横軸 R に対して図示せよ。過程も書くこと。

(6) $n=600, b=0.15 \text{ nm}$ のとき、 $W(R)$ が最大となる R を求めよ。計算過程も書くこと。

B[生体高分子] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(3)の酵素反応に関する問いについて答えよ。

- (1) 酵素Eによって基質Sから生成物Pを生成する酵素反応式を記せ。
- (2) そのときの酵素反応速度式を導出せよ。
- (3) 酵素反応速度と基質濃度の関係を図示せよ。

II プラスミドに関する次の記述を読み、かっこ内に適切な語句を入れよ。

プラスミドの本体である核酸は脂溶性の(ア)と水溶性の(イ)と極性を持った(ウ)を1単位とした(エ)がつながった高分子である。プラスミドでは(イ)は(オ)である。プラスミドを大腸菌内に入れる操作を(カ)という。大腸菌に入ったプラスミドは増えるがその量はプラスミドの(キ)の配列に起因する。この部分は(ク)が多く、2本鎖構造が(ケ)である。核酸の鎖長が長くなるほど(コ)が多くなる。従ってpH7の陰イオン交換カラムに吸着後、塩で溶出すると長鎖の核酸ほど(サ)く溶出される。この原理に従ってプラスミドを精製する方法があり、プラスミドは染色体と比べると(シ)く溶出される。

III 膜輸送に関する次の記述を読み、(1)～(3)の問いについて答えよ。

生体膜を横切る物質輸送には、(ア)に従う(a)受動輸送と逆らう(b)能動輸送があり、膜中に存在する(イ)が介在している。 Na^+/K^+ ポンプは(ウ)をエネルギーとして細胞内外の Na^+ と K^+ イオンの(ア)を作り出している。腸管上皮細胞では、(エ)の(ア)によるエネルギーを利用して2つの(エ)に対し1分子の(A)グルコースが細胞内に輸送され、その後、グルコースは(B)血液中に輸送される。

- (1) かっこ内に適切な語句を入れ、文章を完成させよ。
- (2) 下線部(A), (B)の輸送形態はそれぞれ下線部(a),(b)のどちらか答えよ。
- (3) 細胞の内側と外側の(エ)の濃度をそれぞれ15 mM、150 mMとした場合、グルコース輸送のための駆動エネルギーを計算せよ。ただし、膜電位を -50 mV (膜内が負)、 $RT=2.5\times 10^3\text{ J/mol}$ 、ファラデー定数 $F=9.6\times 10^4\text{ C/mol}$ $\ln 10=2.3$ とする。

IV 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) ペプチド結合はなぜ平面性を示すのか30字以内で説明せよ。
- (2) ペプチドが作る代表的な二次構造を3種類図示せよ。但し、主鎖構造のみを表記し、その構造を安定化するための相互作用が分かるようにすること。
- (3) 加水分解酵素カルボキシペプチターゼAが高活性を示す活性サイトの金属名を記し、この酵素の基質特異性を30字以内で記せ。

C[生化学] 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。

解糖系では連続して起こる(ア)個の反応によって、最終的に(イ)炭素のグルコース分子が(ウ)炭素のピルビン酸(エ)分子に変わる。その初期段階を進めるエネルギーを得るために、グルコース1分子につき(オ)分子のATPが使われるが、後の段階で(カ)分子のATPができるので結果的には、グルコース1分子につき(キ)分子のATPが得られる。

- (1) 文中の(ア)～(キ)に適切な数字を記せ。
- (2) 解糖系でATPを消費する反応を触媒する酵素を2つ記せ。
- (3) 解糖系でATPを生成する反応を触媒する酵素を2つ記せ。

II TCA回路の意義、役割について3つに分けて述べよ。

III 次の(1)、(2)の問いについて答えよ。

ミトコンドリアにおける(ア)には複合体I～IVによる(イ)が必要である。複合体Iは(ウ)から電子を(エ)に渡す。電子が複合体Iの内部を移動するのと共役して、1個の電子あたり2個のプロトンが(オ)側から膜間腔へ汲み出される。複合体IIは、(カ)を(キ)に変換し、その際に生成する(ク)の電子を(エ)に渡す。しかし、複合体Iのようにプロトンが汲み出されることはない。複合体IIIは(エ)から電子を受け取って(ケ)に渡す。電子が複合体IIIの中を通過する間に、電子1個あたりプロトン2個が(オ)から膜間腔に汲み出される。複合体IVは(ケ)から電子を受け取って、最終的に(コ)に電子を伝達し、これがプロトンと反応して(サ)を生成する。複合体IVの中を電子が通過する間に電子1個あたり1個のプロトンが(オ)から膜間腔側に汲み出される。このように(イ)を電子が流れると、ミトコンドリアの内膜を挟んで、プロトンの濃度勾配が生じる。

- (1) 文中の(ア)～(サ)に適切な言葉を記せ。
- (2) 上記のように生じたプロトンの濃度勾配によるエネルギーは何に利用されるかを簡潔に述べよ。

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]

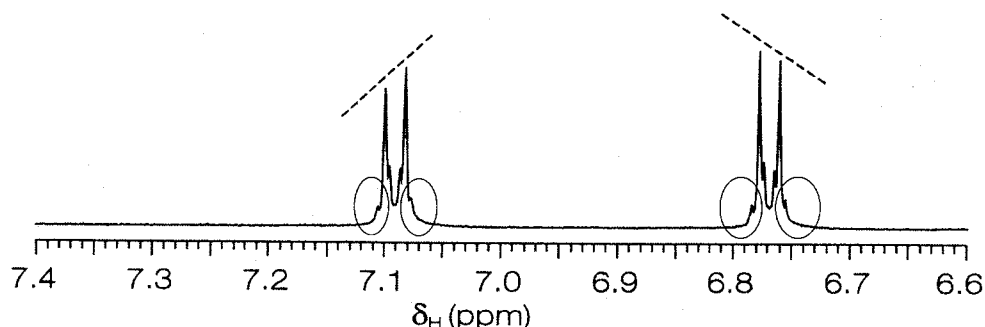
A, BまたはCの設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, BまたはCの記号を記入すること。

A[基礎物理化学] 設問すべてについて解答すること。

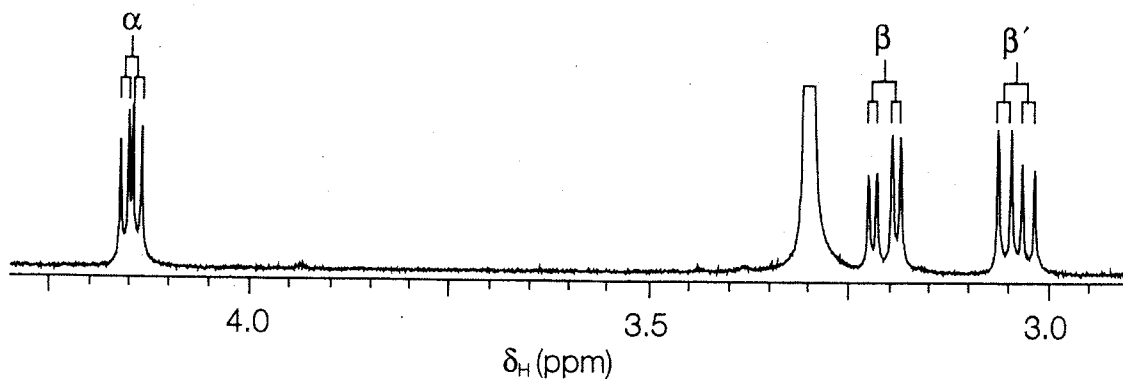
ベンゼン誘導体化合物に関する次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 二置換ベンゼンの置換基をXおよびYとしたとき, パラ置換体の水素はその対称性から, 化学的に水素A (X置換基の隣) と水素B (Y置換基の隣) の二種類になる。ところが, NMRスペクトルのスピン系ではAA' BB' と表現される。その理由について示せ。また, この水素の等価性について, 化学的性質および磁氣的性質の観点より, それぞれどんな関係というか答えよ。

(2) 化合物1 (分子式 $C_9H_{11}NO_3$ 、分子量181) はアミノ酸化合物に関して, 芳香族領域のNMRスペクトルに破線で示すような強度のひずみと, ○印で示すようなショルダーが観測された。これらが測定ミスではないものとして, それぞれの理由について(1)の知見を参考に説明せよ。



(3) 化合物1の脂肪族領域のNMRスペクトルは3種の水素からなる吸収線が観測された。このうち, β と β' は二次元HMBCの観測で同じ炭素につく水素であることがわかっている。 β と β' の化学シフト差とスピンスピン結合定数の違いの理由についてそれぞれ説明せよ。



(4) 化合物1はある酵素によって化合物2 (分子式 $C_9H_{11}NO_4$ 、分子量197) に変化する。このとき, 芳香族領域の吸収線は2種類から3種類に変わって観測された。また, IRスペクトルから化合物2もアミノ酸であることがわかった。化合物1に何が起こったかを示し, IRスペクトルでの同定法とNMRのスペクトル変化について説明せよ。すべての知見から, 化合物1の構造を示せ。

B [材料物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 以下の語句について説明せよ。必要に応じて図、式等を用いても良い。

- (1) エリンガム図
- (2) 束一的性質
- (3) 相律

II A-B 二元合金系の液体は理想溶液であるとする。以下の問いに答えよ。

- (1) 700K における純粋な金属 A, B それぞれの蒸気圧を p_A^0 , p_B^0 (ただし $p_A^0 > p_B^0$)、液体合金中の金属 A のモル分率 x_A とした時、この液体合金の上に発生する全蒸気圧 p を求めよ。
- (2) その蒸気中の金属 A のモル分率 y_A を求めよ。
- (3) y_A に対する p の関係を求めよ。
- (4) A-B 二元合金系の状態図 (組成-蒸気圧図) の概略を図示せよ。

III FeO(s) を $H_2(g)$ により還元し、Fe(s) を得ることを考える。以下の問いに答えよ。なお、FeO(s) および $H_2O(g)$ の標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^0$ は以下のとおりである。

$$\Delta_f G^0(\text{FeO(s)}) = -264900 + 65.35T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O(g)}) = -246000 + 54.8T \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

解答の際には、必要に応じ下記の値を用いよ。また、問題文中の化学式の(s)および(g)はそれぞれ固体、気体の意味である。

$$R(\text{気体定数}) = 8.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, e(\text{自然対数の底}) = 2.7, \ln 2 = 0.69$$

- (1) FeO(s) を $H_2(g)$ で還元する場合の反応式を示せ。また、その平衡定数を表す式を示せ。
ただし、FeO(s) と Fe(s) は活量は 1 とする。
- (2) 設問 (1) で求めた反応式に対する、標準反応ギブズエネルギーを表す式を示せ。
- (3) 1000K における平衡定数を求めよ。また、その温度で設問 (1) の反応がどちらに偏っているか述べよ。
- (4) 1000K において FeO(s) と 1atm の $H_2(g)$ を充填して保持した。全圧を 1atm に維持したとして、平衡後の $H_2(g)$ の分圧を求めよ。

C[高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(6)の問いについて答えよ。必要であれば、以下の記号および値を用いよ。

気体定数 $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、ボルツマン定数 $k_B = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\ln 2 = 0.69$ 、 $\ln 3 = 1.1$

- (1) $N_A + N_B$ 個の格子の上に、 N_A 個の粒子 A と N_B 個の粒子 B を配置する時の、場合の数 W を表す式を記せ。
- (2) 分子レベルでのミクロスコピックな場合の数 W と、系のマクロスコピックなエントロピー S の関係を表す、ボルツマンの式を記せ。
- (3) 上の二つの関係式から、溶媒 A と溶質 B を混ぜた場合のエントロピー変化 ΔS は、A と B のモル数を各々 n_A と n_B 、モル分率を各々 x_A と x_B とすると、次式で表される。

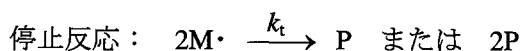
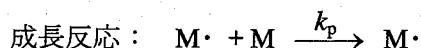
$$\Delta S = -k \left(N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \quad \therefore \Delta S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad \cdots (1)$$

溶質や溶媒が高分子の時に(1)式を用いる場合、 x はモル分率ではなく、何を表すかを記せ。

- (4) 分子量 100 の溶媒 10mL に、分子量が 100 の低分子物質を 10g 溶かす場合と、分子量 10 万の高分子を 10g 溶かす場合の、それぞれのエントロピー変化 ΔS の値を求め、有効数字 2 桁で記せ。ただし、溶媒と溶質の密度をともに 1.0 g/mL とし、溶解時の体積変化は無いものとする。
- (5) 溶質の分子量の違いによる ΔS の違いの要因を、高分子の特徴を考慮に入れて説明せよ。
- (6) (4) で示した、分子量 100 の溶媒と 10 万の高分子を用いて、(a) 15mL の溶媒と 5g の高分子からなる溶液、ならびに (b) 5mL の溶媒と 15g の高分子からなる溶液を調製した場合の ΔS の値を、それぞれ求めよ。

II 以下の文章を読み、(1)、(2)の問いについて答えよ。

ラジカル連鎖重合では、開始剤 (I) の分解によってラジカル ($R\cdot$) が生成し、直ちにモノマー (M) に付加することで重合が開始し、成長ポリマーラジカル ($M\cdot$) へのモノマーの付加が繰り返されてポリマーが成長した後、ポリマーラジカル間での停止反応によって最終的なポリマー (P) が生成する。これらの重合反応は、以下に示す各素反応で表される。



- (1) 開始反応速度 R_i 、成長反応速度 R_p 、停止反応速度 R_t は、各素反応の速度定数 k_d 、 k_p 、 k_t を用いて以下の式で表される。ア、イ に当てはまる数式を記せ。

$$R_i = d[R\cdot]/dt = d[M\cdot]/dt = 2k_d[I], \quad R_p = -d[M]/dt = \text{ア}, \quad R_t = -d[M\cdot]/dt = \text{イ}$$

- (2) 定常状態では、ラジカル濃度 $[M\cdot]$ が一定とみなせる。この時の成長反応速度 R_p を、各素反応の速度定数と、開始剤およびモノマーの濃度を用いて表せ。

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。

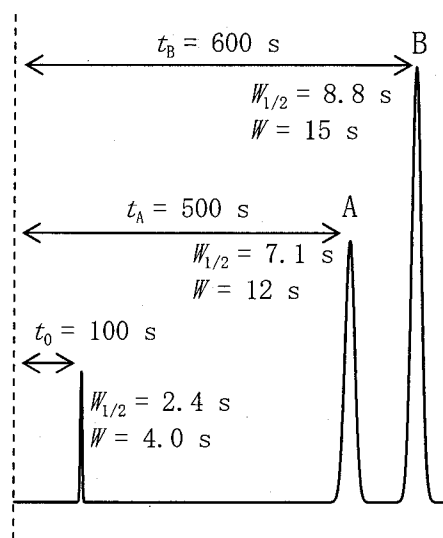
A[物質解析] 設問すべてについて解答すること。

I EDTAを用いるキレート滴定について、次の(1)～(6)の問いに答えよ。

- (1) キレート滴定ではpH緩衝液を用いることが多いが、その理由を100字以内で記せ。
- (2) 総濃度が $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (以下ではMと表記) の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5)中の酢酸イオンの濃度を有効数字1桁で求めよ。酢酸の酸解離定数は $10^{-4.7}$ 、 $10^{0.3}=2$ とする。
- (3) この緩衝液に Zn^{2+} イオンを加えてEDTA (以下ではY) でキレート滴定する場合、それぞれの副反応を考慮する必要がある。 Zn^{2+} イオンの酢酸イオンとの副反応係数 α_{Zn} は、一段目の錯生成定数 $10^{1.3}$ を考慮すると、 $\alpha=1+10^{1.3} \times 10^0=10^{1.3}$ となる。同様にYのプロトンとの副反応係数 α_Y を算出せよ。EDTAの全プロトン付加定数は $\beta_1=10^{10.2}$ 、 $\beta_2=10^{16.4}$ とする。
- (4) この条件での、Zn-Y錯体の条件(みかけの)生成定数を求めよ。Zn-Y錯体の生成定数は $10^{16.5}$ とする。
- (5) 10^{-2} M の Zn^{2+} イオンをYで滴定した時、当量点でYと反応していない Zn^{2+} イオンの濃度を求めよ。
- (6) この滴定で終点を決定する方法について述べよ。

II 次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

- (1) 蛍光分析法では、通常、励起波長と発光(蛍光)波長が異なる。この理由をエネルギー順位に基づいて説明せよ。
- (2) クロマトグラフィー分離を行ったところ、右図のようなクロマトグラムが得られた。試料成分Aの保持比(k_A)、試料成分Bの理論段数(N_b)、試料成分A、Bの分離度(Res)を求めよ。
- (3) 飛行時間型質量分析(TOF-MS)において、加速電圧 V_{ac}/V 、飛行長 L/m の場合、質量数 M 、電荷数 z である物質の飛行時間を求めよ。ただし、アボガドロ数は N とする。



- (4) シクロデキストリン(CD)の包接作用を利用して光学異性体のキャピラリー電気泳動分離を行った。CDが添加されていなかった状態では光学異性体は分離されていなかったが、CD濃度の上昇とともに分離が進行し、ある程度CD濃度が上昇したところで最大の分離度となり、その後はCD濃度の上昇に伴い分離度が低下した。この現象の理由を説明せよ。
- (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. 等電点電気泳動法、b. 原子発光分析法、c. 昇温分析、
 - d. ラマン散乱、e. 熱伝導度検出器、f. SDS-PAGE

B[無機構造解析] 設問すべてについて解答すること。

I 図1, 2にダイヤモンド構造の単位胞を[100]方向と[110]方向に投影した図を示す。

これらの図を参考にして、次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) ダイヤモンド構造をとる物質のX線回折測定をおこなった場合に、100, 200, 300, 400 反射のうちで強度が観測される反射を答えよ。
- (2) 同様に 110, 220, 330, 440 反射のうちで強度が観測される反射を答えよ。
- (3) ダイヤモンド構造では、一つの原子がいくつの原子と結合しているか。
- (4) ダイヤモンド構造による回折ピークのうち511反射と333反射は同じ回折角を持つ。この理由を述べよ。

II 図3, 4に螢石構造の単位胞を[100]方向と[110]方向に投影した図を示す。この構造を持つ化合物の一般的な化学組成は AX_2 で表される。次の(1)～(6)の問いに答えよ。ただし単位胞の形状は一辺の長さ a の立方体であるとする。

- (1) 図3, 4の中で塗りつぶした円で示した原子はA原子とX原子のどちらか。
- (2) A原子に配位するX原子の数と、配位X原子を頂点とする多面体の形状を答えよ。
- (3) 単位胞の体積中にはA原子がいくつ含まれているか。
- (4) 最も短いA-X原子間の距離を a を用いて表せ。
- (5) A原子とX原子の原子量をそれぞれ m_A , m_X としたときに、密度を表す式を答えよ。ただしアボガドロ定数を N_A とする。
- (6) 歪んだ螢石型構造を持つ酸化ジルコニウム ZrO_2 のZr原子を三価のY原子で置換すると、酸素原子が一部欠損し、 $Zr_{1-x}Y_xO_y$ と表される組成になる。 x を用いて酸素の組成 y を表す式を示せ。

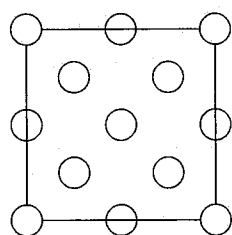


図1

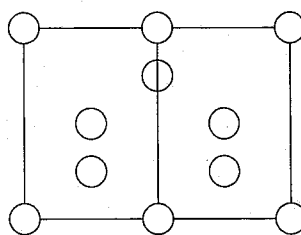


図2

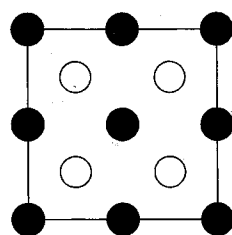


図3

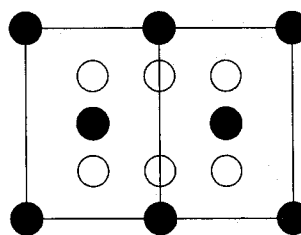
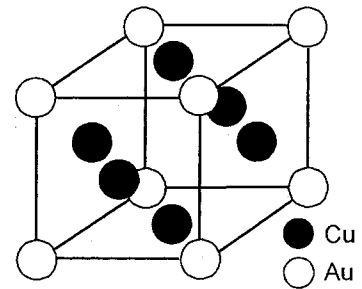


図4

C[結晶物性] 設問すべてについて解答すること。

次の文章を読んで、(1)～(7)の問いに答えよ。

Cu と Au の粉末を mol% 比で Cu : Au = 3 : 1 となるように混合し (状態 P)、ついで適当な装置で溶解して合金とした。これを高温に加熱して不規則均一固溶体とした (状態 Q) 後、充分ゆっくりと室温まで冷却した (状態 R)。その結果、合金は右図に示す結晶構造を示した。なお、Cu、Au の格子定数は、それぞれ 0.361nm、0.407nm であり、原子量は、それぞれ 63.55、196.97 である。また、(2) の計算では剛体球モデルで考えよ。



- (1) Cu および Au は同じ結晶構造を示す。その結晶構造名を答えよ。また、これと同じ結晶構造を示す金属元素名をあと 2 つ挙げよ。ただし、同素変態を起こす元素は除く。
- (2) Cu 結晶の最密面指数 (ミラー指数) を答えるとき、その面原子密度を格子定数を a とおき、平方根はそのまま答えよ。なお、面原子密度は、(選択領域に中心がある原子数) / (選択領域の面積) で定義される。
- (3) Cu 結晶の最近接間距離(nm)および第 2 近接間距離(nm)を求めよ。
- (4) 合金を 100 グラム作製する時、Au は何グラム用意すればよいか。小数第 2 位を四捨五入して答えよ。
- (5) 状態 P と状態 Q で粉末 X 線回折実験を行う時、回折図形に現れる両者の違いについて、出現する回折線指数についても言及して説明せよ。
- (6) 状態 R の試料の粉末 X 線回折図形における第 1 回折線 (最も低回折角度に現れる) の指数を答えよ。また、その理由を結晶構造因子の計算により示せ。なお、Cu および Au の原子散乱因子は f_{Cu} 、 f_{Au} とせよ。
- (7) 状態 R の試料の薄膜を作製し、電子線回折を行なった。電子線回折では電子線の波長が X 線に比べてかなり小さいので、回折像には電子線の入射方向に垂直な逆格子面上の逆格子点が回折斑点として現れる、と考えることができる。電子線の入射方向が $[001]$ 方向の時の回折図形、すなわち (001) 回折像を図示し、その特徴を述べよ。なお、各回折斑点の大きさは、回折強度を考慮して描き、回折斑点には指数を記すこと。

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。

(1) 次の文章を読んで a から q の () に当てはまる式または言葉を下の語群から選べ。

長さ l のゴム試験片を絶対温度 T に保ちながら, 外力 f で可逆的に引き伸ばす事を考える。 F 、 U 、 S をヘルムホルツの自由エネルギー、内部エネルギー、エントロピーとする。長さ dl だけ伸ばせば、外力が試験片に加えた仕事は (a) である。この時試験片の体積変化 dV が圧力 P に対してする仕事 (b) は他の量に比べて小さいので無視すると、エネルギー保存則により $dU =$ (c) (式 1) となる。また $F = U - TS$ (式 2) である。式 1 と式 2 を用いると、 $dF =$ (d) (式 3) と導ける。また、 F を T と l の関数と見ると、その全微分は $dF =$ (e) (式 4) とかける。式 3 と式 4 を比べると (f)、(g) となる。ここで、2 階偏微分係数は微分する順序に無関係であるので、(h) (式 5) が導ける。外力 f は式 2 と式 3 より、 $f =$ (i) - (j) (式 6) となる。ここで、(i) は (k) 的な力で、(j) は (l) 的な力である。

次に、ゴム試験片を断熱的に伸長する事を考える。まず式 1 より、 $dU =$ (m) である。 U を T と l の関数と見ると、その全微分は $dU =$ (n) と書ける。ここで、長さ一定の条件におけるゴムの熱容量を C_l とおき式 6 を利用すると、 $dT =$ (o) と整理できる。よって dT は (p) となり、断熱伸張によりゴムの温度は (q) する。

語群

上昇、 降下、 正の値、 負の値、 ゼロ、 物理、 化学、

エントロピー、 エネルギー、 金属結合、 共有結合

$$\frac{df}{dl}, \quad \frac{df}{dT}, \quad \frac{fdl}{dT}, \quad fdl, \quad fdT, \quad SdT, \quad -SdT, \quad PdT, \quad PVdl,$$

$$PdV, \quad \frac{PdV}{dl}, \quad \frac{PdV}{dT}, \quad -SdT + fdl, \quad SdT + fdl, \quad TdS + fdl, \quad TdS + ldf,$$

$$-TdS + ldf, \quad -TdS + fdl, \quad dFdT + dFdl, \quad \frac{dF}{dT} + \frac{dF}{dl}, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T + \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_l,$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l + \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T + \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_l, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T, \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T, \quad -S\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_T, \\ \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T dF + \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_l dF, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T dl, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T dT + \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_l dl, \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l dT,$$

$$-S = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_l dT, \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l, \quad f = \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_l dF, \quad f = \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_l, \quad f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T,$$

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T dl, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l dT = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T dl, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l dT = \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T dl, \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l,$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dT, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_T dU + \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_l dU, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l dT + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T dl,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_l + \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_l, \quad \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_l dU + \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_T dU,$$

$$\frac{-S\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_l + \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_T dU}{C_L}, \quad \frac{-S\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_l + fdl}{C_L}, \quad \frac{-T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl}{C_L}, \quad \frac{-S\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_l dl}{C_L}$$

- (2) ゴム試験片に一定の外力を印加しておき、温度を上げるとゴムが縮むか伸びるか、問い(1)にならって式で示せ。

B〔無機材料物性〕 設問すべてについて解答すること。

I 結晶中の電子の運動に関する次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 結晶中の電子挙動を自由電子近似で扱う場合、考え方の根底にある基本項目を二つ挙げよ。
- (2) 自由電子近似によれば、構成原子の作るクーロンポテンシャルを弱く感じながら結晶中を運動する電子は、ある範囲のエネルギー領域を取ることができない。このエネルギー領域を何と呼ぶか？
- (3) (2)のように電子の取りえないエネルギー領域が生じる理由を「電子の定在波」をキーワードとして簡潔に説明せよ。

II ZnO 結晶 (3.2 eV に光吸収端を持つ半導体) に Al を極微量ドーピングした物質の電気伝導性に関し、次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

- (1) 電荷キャリアを特徴づける基本物理量を用いて導電率 σ を表わせ。
- (2) 全ての Al は結晶中の Zn 位置に組み込まれ、且つ酸素欠損、陽イオン欠損はないものと仮定する。このとき、物質の電気伝導に主に寄与すると考えられる電荷キャリアは何か。理由とともに記せ。
- (3) (2)と同じ仮定をした時、この物質の単結晶はどのような導電率の温度依存性を示すと期待されるか。導電率 σ およびそれに関わる基本的物理量の変化を、横軸を温度として各物理量の相関がわかるように図示せよ。
- (4) バンド理論の立場から、(3)のような温度依存性を持つ理由を上記の図に対応させて簡潔に説明せよ。
- (5) 上記物質の焼結体(多結晶)を作製し導電率を測ったところ、その値は測定電圧に大きく依存し、低電圧での測定では、単結晶に比べ大きく導電率が低下していた。この焼結体の粒界面には結晶学的変化、異相の析出はなかったが、陽イオン欠損のみが生成していることが確認された。
これらの事実から、焼結体はどのような電流—電圧特性を示すと予想されるか。横軸を電圧、縦軸を電流として正負の印加電圧に対する特性を図示するとともに、特徴を記せ。ただし、電極の影響はないものとする。
- (6) (5)のような電流—電圧特性を示す理由の一つをバンド理論的観点から説明せよ。

C[材料物理] 設問すべてについて解答すること。

I 単結晶の塑性変形に関して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 一様な断面形状(断面積 A) の単結晶を引張変形したとき、すべりを起こし始めるときの引張力を F とする。いま、すべり面の垂線と引張軸のなす角を ϕ 、すべり方向と引張軸のなす角を λ とすると、すべり面上ですべり方向に働くせん断応力 τ の大きさを求めよ。

(2) 単結晶の塑性変形においては、一般に Schmid の法則が成立する。この法則について説明せよ。

(3) 面心立方構造の単結晶を $[001]$ 方向に引張変形したときの降伏応力を σ_0 とする。この場合のすべり開始応力(臨界分解せん断応力)を計算せよ。

II 結晶の塑性変形における転位の増殖に関して、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 転位の増殖機構として知られる Frank-Read 機構について説明せよ。

(2) 転位の線張力を T とするとき、バーガース・ベクトル b の転位を曲率半径 r に曲げるのに必要なせん断応力 τ は

$$\tau = \frac{T}{br}$$

で表されることを証明せよ。

(3) すべり面上で長さ l の転位が両端を固定されているとき、Frank-Read 源として新しい転位を増殖するために必要な応力 τ を求めよ。ただし、転位の線張力は $T = Gb^2/2$ (G : 剛性率) で与えられるものとする。

(4) 転位が増殖して転位密度が大きくなるにつれて、より大きな外部応力を与えないと塑性変形を継続できなくなる。転位密度を ρ とするとき、上記の結果を利用して変形応力 τ と ρ の間にどのような関係が成り立つかを考察せよ。

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 球状(直径 d [m]) に整形された氷砂糖が, 常温の水の入った容器に入れられ, 氷砂糖を溶かすために容器はよく攪拌されているものとする。氷砂糖表面の物質移動係数 k_L [m/s], 水の平均流速 u [m/s], 水の密度 ρ [kg/m³], 水の粘度 μ [Pa · s], 氷砂糖の水中への拡散係数 D [m²/s] とするとき, この物質移動現象に関与する無次元数を求めよ。
- II 大気に開放された大きなタンク内の水を高さ H の上方の大気に開放された別のタンクに押し上げ, 流量 Q (乱流) で吐出させたい。配管内径は d とし, 配管内摩擦係数は f , 配管の長さは L , 管継ぎ手やエルボ等による相当長さを L_e とする。また, 水の密度は ρ , 粘度は μ とする。ポンプ効率は 100% として, 必要なポンプ動力 P を求める式を導け。また, $H = 10$ m, $Q = 28.26$ m³/hr, $d = 10$ cm, $f = 0.005$, $L = 20$ m, $L_e = 10$ m, $g = 9.8$ m/s², $\rho = 1,000$ kg/m³, $\mu = 1$ mPa · s とするとき, P の数値を求めよ。
- III 熱伝導度, 伝熱係数, 熱拡散係数をそれぞれ違いがわかるように説明せよ。
- IV 温度 T_1 の物質を温度 T_2 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 t 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 U , 伝熱面積を A とするとき, 伝熱量 Q を求める式を導け。また, $T_1 = 50$ °C, $T_2 = 30$ °C, $t = 10$ °C, $U = 200$ W/(m² · K), $A = 5$ m² とするとき, Q の数値を求めよ。ただし, 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] 設問すべてについて解答すること。

I SiO_2 : 45.0%, CaO : 24.5%, Na_2O : 24.5%, P_2O_5 : 6.0% (重量%)のガラスを弱アルカリ性 (pH7.4程度)の緩衝溶液中 (37°C) に浸漬すると、その表面は徐々に Si-OH 基に富む層に変化する。このときの表面付近での反応に関して、次の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

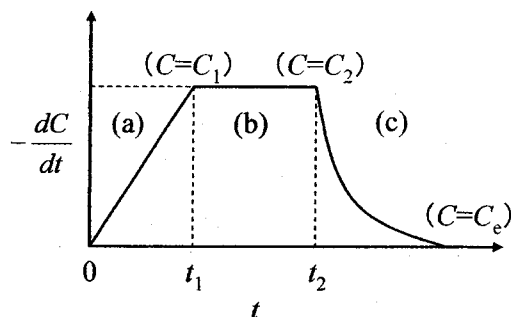
- (1) 浸漬後、初期の反応ではガラス中のイオンおよび水溶液中のイオンとの「イオン交換」が主である。どのような反応が生じていると考えられるか。
- (2) そのときの反応はガラス中のイオンの拡散によって律速される。浸漬時間 t_1 に対して Si-OH 生成量 p_1 はどのような関係になるか、図示せよ。
- (3) ガラス表面付近でのイオン交換反応に続いて、ガラス網目構造 Si-O-Si が加水分解によって切断されて Si-OH が生成する。この段階では界面反応が律速となるが、この反応の反応時間 t_2 に対する Si-OH 生成量 p_2 の関係を図示せよ。
- (4) ガラス表面付近の Ca^{2+} イオンとリン酸 (PO_4^{3-}) イオンは上記 (1) と (3) の反応に伴い、水溶液中に溶出する。これらイオンの溶出量が多くなると、ガラス表面に不均一核生成により水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 結晶が生成することがある。
 - (i) 不均一核生成と均一核生成の違いを説明せよ。
 - (ii) 水酸アパタイトの溶解度積 $K_{\text{sp(HA)}}$ 値はリン酸カルシウム結晶の中で最も小さく、上記の条件下でも生成しやすい。 $K_{\text{sp(HA)}}$ をそれぞれのイオン濃度 $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{OH}^-]$ を用いて表せ。

II ガラス材料の強度を高めるための手法に関して、次の (1) ~ (3) の問いに答えよ。

- (1) SiO_2 - CaO - Na_2O 系ガラスを 350°C の硝酸カリウムの熔融塩に浸漬すると、ガラス表面付近の Na^+ イオンと熔融塩中の K^+ イオンがイオン交換する。その結果、ガラスの強度が向上するが、その理由を述べよ。また、強化したガラスが破壊するときは、どのような条件を満たした場合か、説明せよ。
- (2) ガラスを結晶化させることで高強度材料を得る方法がある。一般に、融液を急冷して作製したガラスをいったんガラス転移温度以上の温度で保持し、続いてさらに高い温度で保持して結晶化させるという「二段階熱処理法」が用いられることが多い。なぜこのような手法がとられるのか、融液をそのままゆっくり冷却して結晶化させる場合と比較して説明せよ。
- (3) フッ酸やフッ硫酸でガラス表面を数十~数百 μm 侵食除去すると強度を増大させることができる。その理由を述べよ。

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 鉄鋼製錬において、高炉で生産された溶鉄中には炭素、シリコン、マンガン等の不純物が含まれている。これらの不純物を転炉で溶鉄に酸素を吹付けて酸化して除去する。炭素の除去(脱炭)においては、脱炭反応速度 $-(dC/dt)$ を調べてみると、図のように(a)~(c)の3期に分けることができる。次の(1)~(5)の問いについて答えよ。



(1) 脱炭反応式を書け。

(2) (a)と(b)のそれぞれの脱炭反応速度式を示せ。ただし、(a), (b)の速度定数はそれぞれ k_a , k_b とする。

(3) (c)では脱炭反応速度が炭素濃度の1乗に比例した。このときの脱炭反応速度式を示せ。ただし、速度定数は k_c とせよ。また、律速段階は何が考えられるか答えよ。

(4) 図に示した時間における炭素濃度を境界条件として、(a)~(c)の脱炭反応速度式を積分して、炭素濃度の経時変化の概形をグラフで示せ。ただし、初期および最終の炭素濃度は C_0 , C_e とせよ。

(5) (a)では脱炭反応速度が時間経過とともに大きくなるが、このことと、シリコン、マンガン等の不純物の影響との関係について説明せよ。

II 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。例えば、石炭の燃焼は火力発電所における重要な反応である。1000K 以下では、石炭等の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と考えられる。

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

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を表す。次の(1)~(3)の問いに答えよ。

(1) 上記の速度式の名前を答えよ。

(2) いま、1個の粒子を10個に分割して反応させた場合、反応時間は何倍になるか求めよ。ただし、速度定数は分割しても変わらないとし、分割後の粒子形状も球形であるとする。

(3) 800K と 900K における速度定数 k がそれぞれ0.01m/s と 0.64m/s 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 $R=8.3\text{J/mol}\cdot\text{K}$, $\ln 2=0.69$ とする。

III アルミニウムのリサイクルにおいて、熔融炉内のアルミニウム中にアルミスクラップを投入して再溶解する。アルミスクラップの溶解速度は以下の式で表わすことができる。

$$\frac{dW}{dt} = \frac{h}{\Delta H} S(T_i - T_\infty)$$

ここで、 W はアルミスクラップの質量、 h は伝熱係数、 ΔH はアルミニウムの融解熱、 S はアルミスクラップの表面積、 T_i はアルミスクラップの温度、 T_∞ は熔融アルミニウムの温度を表わす。いま、アルミスクラップの溶解速度を早くする方法を3つ挙げ、それぞれについて説明せよ。