

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 関数 $f(x) = \sin^{-1} x$ について次の問いに答えよ。

- (1) $F(x) = (1 - x^2)f''(x) - xf'(x)$ を計算せよ。
- (2) 関数 $F(x)$ の n 次導関数を $f(x)$ の高次導関数を用いて表せ。
- (3) 関数 $g(x) = \sin^{-1} 3x$ のマクローリン展開を求め、その収束半径を述べよ。

II 行列

$$A = \begin{pmatrix} 5 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 5 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 5 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 5 \end{pmatrix}$$

について次の問いに答えよ。

- (1) 行列 A の固有値を求めよ。
- (2) (1) の固有値に対応する固有ベクトルを求めよ。
- (3) 行列 A を直交行列により対角化せよ。直交行列を明示すること。

問題2 電磁気学 設問すべてについて解答すること。

I 一様な電場が加えられた空間中に導体球を置いたときの、導体球のまわりに生じる電場の変化について、以下の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

(1) 一様な電場 E_0 が生じている空間の点 \mathbf{r} における静電ポテンシャル $\phi(\mathbf{r})$ は、原点を基準とすると、 $\phi(\mathbf{r}) = -E_0 \cdot \mathbf{r}$ で与えられることを示せ。

(2) 導体が電場中に置かれると、静電誘導により導体上に電荷分布が生じる。このとき、導体上に生じる電荷は表面のみに分布し、導体内部には分布しない。一般に平衡状態では導体内部の電荷密度はゼロとなることを、導体の性質と静電場の基本法則を用いて証明せよ。

以下では、 z 軸方向の一様な電場 $E_0 = (0, 0, E_0)$ が加えられた空間に、原点を中心とする半径 R の導体球を置いた場合について考える。空間の誘電率は ϵ_0 である。

(3) 導体球のまわりの静電ポテンシャルを求めるため、 \mathbf{a} を定数ベクトルとして $\phi(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}|^n \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}$ で表されるスカラー場を考える。この $\phi(\mathbf{r})$ がラプラス方程式 $\nabla^2 \phi = 0$ を満足するためには $n = 0$ または $n = -3$ でなければならないことを示せ。

(4) 導体のまわりの静電ポテンシャルは、一様電場の静電ポテンシャルと誘導電荷がつくる静電ポテンシャルとの和で表される。導体を基準としたときの導体外部の静電ポテンシャルを $\phi(\mathbf{r}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{b} \cdot \mathbf{r}/|\mathbf{r}|^3$ と置き、無限遠方および導体球表面での境界条件を満足するように定数ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} を定めよ。(※無限遠方では導体球の影響が消えて一様電場となっていることに注意せよ。ラプラス方程式の境界値問題における解の一意性より、ここで求めた解が唯一の正しい静電ポテンシャルであることが分かる。)

(5) 導体球表面のすぐ外側における電場を求め、それを用いて導体球に生じる誘導電荷の表面密度を極角 θ の関数として表せ。(極角 θ は動径ベクトル \mathbf{r} の向きを z 軸の正の向きからはかった角度を指す。)

II 図1に示すように、間隔 d で平行に置かれた2本の導体棒（平行導体棒）を、水平から角度 θ だけ傾けて置き、その上端の a-b 間に抵抗 R を接続した。平行導体棒の上を、質量 m の別な導体棒（可動導体棒）が、平行導体棒と垂直な向きを保ちながら、重力（重力加速度 g ）を受け、一定の速さ v_0 で斜め下へ向かって、滑らかに滑っている。導体棒の抵抗は無視できるとし、平行導体棒と可動導体棒は、電氣的に抵抗ゼロで接触しているものとする。そしてこれらは、鉛直上向き、磁束密度 B の一様な磁場内に存在しているとする。以下の問いに答えよ。ただし、可動導体棒は、時刻 $t=0$ において抵抗 R から距離 L の位置を通過するものとする。

- (1) 時刻 t のとき、平行導体棒、可動導体棒、抵抗 R で囲まれた領域を貫く磁束の大きさ Φ を求めよ。
- (2) 時刻 t のとき、平行導体棒、可動導体棒、抵抗 R による回路に発生する起電力の大きさ U を求めよ。
- (3) 時刻 t のとき、抵抗 R に流れる電流 I を求めよ。ただし、点 a から点 b へ流れる向きを正とする。
- (4) 時刻 t のとき、可動導体棒が磁場から受ける力の大きさ F を求めよ。
- (5) 可動導体棒が一定の速さ v_0 で滑っているのは、可動導体棒に働く力 F と重力の、速度方向成分どうしが釣り合っているからである。速さ v_0 を、 m, g, R, B, d, θ を用いて表せ。

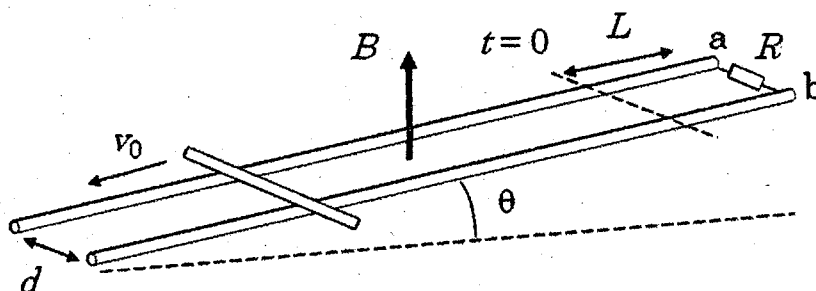


図 1

問題3 数理科学 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)~(3)の問いに答えよ。

(1) $e^w = 1 + \sqrt{3}i$ をみたす複素数 w をすべて求めよ。

(2) 複素数 $z = x + iy$, $w = u + iv$ (x, y, u, v は実数) が, 条件

$$e^w = z, \quad x > 0, \quad |v| < \frac{\pi}{2}$$

をみたすとき, z から w が一意的に定まるので, この条件の下で $w = f(z)$ と書く。
このとき $f(z)$ がコーシー・リーマンの関係式をみたすことを確かめよ。また

$$f'(z) = \frac{\partial u}{\partial x} + i \frac{\partial v}{\partial x}$$

を z の簡単な式で表せ。

(3) $f(z)$ を (2) の複素関数とする。曲線 $C: |z-1| = \frac{1}{2}$ に反時計回りに向きを定めるとき, 積分

$$\int_C \frac{f(z)}{(z-1)^2} dz$$

の値を求めよ。

II 正の整数 n に対し

$$(\lambda)_n = \lambda(\lambda+1)(\lambda+2) \cdots (\lambda+n-1)$$

と記す。 x を変数とするベキ級数

$$F(a, b, c; x) = 1 + \frac{ab}{1!c}x + \frac{a(a+1)b(b+1)}{2!c(c+1)}x^2 + \cdots + \frac{(a)_n(b)_n}{n!(c)_n}x^n + \cdots$$

について, 次の(1)~(3)の問いに答えよ。ただし, a, b, c は正の定数とする。

(1) $F(a, b, c; x)$ の収束半径 R を求めよ。

以下, $|x| < R$ とする。

(2) $y = F(a, b, c; x)$ に対し, x のベキ級数として

$$x(1-x)y'' + (c - (a+b+1)x)y' = a_0 + a_1x + \cdots + a_nx^n + \cdots$$

と表したとき, a_0, a_1 を求めよ。

(3) $y = F(a, b, c; x)$ のみたす2階線形常微分方程式を求めよ。

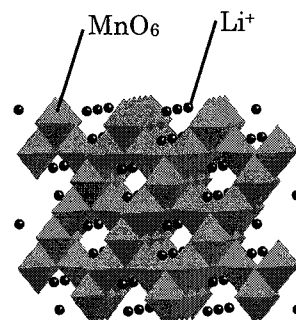
問題 4 A [無機化学], B [無機材料]

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

A [無機化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

陰イオンが最密充填した面心立方格子を有するイオン性無機結晶の構造は陽イオンが四面体位置 (T_+ , T_-), 八面体位置 (O) のいずれの隙間に入るかで構造が異なる。MX (M : 陽イオン, X : 陰イオン) の組成を有する物質で、陽イオンが八面体位置のみを占める物質は [A] 型構造を取り、四面体位置 T_+ のみを占める場合 [B] 型構造を取る。 M_2X の組成を有する化合物で陽イオンが四面体位置 T_+ , T_- の両方を占める場合は逆ホタル石型構造を取る。

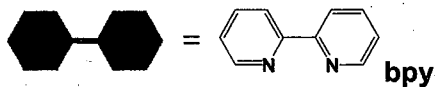
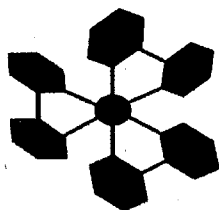


LiMn₂O₄ の構造


リチウムイオン電池は、電極材料からリチウムイオンを遷移金属の酸化還元に伴い脱離・挿入させることにより充放電する電池である。リチウムイオン電池の正極材料である LiMn₂O₄ は正スピネル型構造を有する。リチウムイオンが T_+ , T_- へ半分ずつ、マンガンイオンが八面体位置の半分を占めている。リチウムが占有する四面体位置と隣り合う八面体位置の半分が空いているため、リチウムイオンは結晶内拡散することが可能となる。この LiMn₂O₄ を電気化学的に 4 価へ①酸化することにより、リチウムを [C] することができる。逆に LiMn₂O₄ は八面体位置の半分が空いているために、始めの状態の LiMn₂O₄ を 3 価へ②還元することによりリチウムを [D] することが出来る。この両方の過程がリチウムイオン電池反応として利用することが検討されたが、③一方の過程においては格子が c 軸方向にのみ伸びて、立方晶から [E] へ変形することにより、可逆性が損なわれるため、実際の電池反応に用いられていない。

- (1) 上の文章の内空欄 [A] から [E] に当てはまる単語を記せ。
- (2) LiMn₂O₄ は始めの状態においてマンガンが 3.5 価の形式電価を取る。1 モルの LiMn₂O₄ へ 1 モルのリチウムが挿入、または脱離したとして下線部①、②の状態の八面体中心のマンガンの取り得る 3d 軌道の電子配置を記せ。
- (3) 下線部③の変形が起こるのは、LiMn₂O₄ の酸化過程・還元過程のいずれで起こるか。またこの変形を引き起こす歪みの名称と理由を電子配置と結合の方向から説明せよ。
- (4) 正極に LiMn₂O₄ を、リチウム金属を負極に用いた電池の放電開始電圧が 4.2 V であったとする。放電開始前の黒鉛の電位が金属リチウムより 0.1 V 高かった場合、正極に LiMn₂O₄ を、負極を金属リチウムから黒鉛に換えた電池の放電開始電圧は何ボルトになるか。理由も共に記せ。ただし、リチウム金属の電位は反応中常に一定であるとする。

II 金属錯体の性質と、その光化学的な機能に関連した次の(1)～(5)の問いに答えよ。



● = Co(II), Co(III), Fe(II), Ru(II)

- (1) 上図にシルエットで示したトリス型金属錯体の光学異性体について、図示しながら立体化学的な名称も交えて説明せよ。(ここで  の構造は、2,2'-ピピリジン (bpy) のように左右対称であり、その表記は ●● でよい)
- (2) **bpy** を用いて $3d^7$ のトリス型 Co(II) 錯体を合成すると、有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 4.85 \text{ B.M.}$ であった。最も正しいと考えられるこの Co(II) 中心の電子配置を図示し、その電子配置を表す名称も示せ。ただし、その磁気モーメントの値を計算して理由を説明すること。
- (3) つづいて **bpy** のトリス型 Co(III) 錯体の有効磁気モーメントは $\mu_{\text{eff}} = 0.0 \text{ B.M.}$ だった。まず、この電子配置とそれを表す名称を示し、つぎにその結晶場安定化エネルギーを算出して(2)の Co(II) 錯体の場合の結晶場安定化エネルギーと比較せよ。ただしこれらの Co(II) 錯体と Co(III) 錯体の結晶場分裂の大きさは、それぞれ $\Delta_{\text{Co(II)}}$ と $\Delta_{\text{Co(III)}}$ (単位は cm^{-1}) であるとする。
- (4) **bpy** を用いた $3d^6$ のトリス型 Fe(II) 錯体の形成における逐次安定度定数は $\log K_1 \sim K_3$ の値が 4.2, 3.7, 9.3 である。これらと、(2) の Co(II) 錯体の $\log K_1 \sim K_3$ の値が 5.8, 5.5, 4.7 であることとの比較について、以下の問いに答えよ。
 - (i) これらの Fe(II) と Co(II) のビス型錯体が形成するところまでは、どちらが安定か。さらにこれは良く知られている金属錯体の安定度の傾向に一致するが、それを何というか。
 - (ii) Fe(II) 錯体の $\log K_3$ の値が、Co(II) 錯体の場合より非常に大きくなっているのは、このとき π 逆供与によって強い結合が形成され、(3) の Co(III) 錯体と同じ電子配置となっているからである。この π 逆供与について、分光化学系列における代表的な配位子の例をひとつ挙げて説明せよ。ただし、結合形成に関わる軌道の重なりと、d 軌道の分裂のエネルギーの大きさの変化について、図示しながら説明すること。
- (5) 鉄と同族のルテニウムを用いた **bpy** のトリス型 Ru(II) 錯体は、 π 逆供与結合に伴い、 $4d^6$ の Ru(II) 中心のもつ t_{2g} 軌道と **bpy** の π^* 軌道が分子軌道を形成する。450 nm 付近の光吸収によって、そのルテニウム(II) 中心の t_{2g} 軌道から、**bpy** の空の π^* 軌道を有する分子軌道に、励起電子が遷移する。半導体表面にこの種のルテニウム(II) 錯体を修飾し、この励起電子を利用するのが色素増感太陽電池である。これについて以下の問いに答えよ。
 - (i) これらの Ru(II) 中心の基底状態の d 軌道の電子配置はどうなっていると考えられるか。ただし、(3), (4) の $3d^6$ の Fe(II) 錯体や Co(III) 錯体の結晶場分裂の Δ_0 の値 ($\geq 25,000 \text{ cm}^{-1}$) よりも、 $4d^6$ の Ru(II) 錯体の Δ_0 の値はさらに大きいものとする。
 - (ii) 光吸収して励起状態になるとき、まず基底状態と同じ $S=0$ となるか (励起一重項状態), $S=1$ となるか (励起三重項状態) について、それが従うルールの名称も示して答えよ。

B[無機材料] 設問すべてについて解答すること。

I 以下の文章を読み、(1)～(3)の問いについて答えよ。

表面積は吸着材や触媒などの表面を機能の場とする材料にとって重要な物性の一つである。表面積の測定は気体分子の吸着現象を利用する方法が一般的であり、窒素を吸着質として得られる(①)線から表面積を求める方法が広く利用されている。この場合、液体窒素温度で窒素の吸着量を測定するが、この条件では表面の性質によらず BET 式に従った吸着挙動をとる。BET 理論は、固体表面に単分子層で吸着した分子の上に、さらに吸着が起こる(②)吸着の理論である。吸着質の沸点付近の吸着に広く適用される(③)式で、次式で表される。

$$V = (C \cdot V_m \cdot x) / [(1-x)(1-x+C \cdot x)] \cdots \cdots (i)$$

ここで、 V_m は単分子層を形成するのに必要な吸着量(飽和吸着量)、 x は相対圧(吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧 P_0 と平衡圧 P の比: $x = P/P_0$)、 C は定数である。式(i)に $x = P/P_0$ を代入して変形すると、(ii)式が得られる。

$$P/[V(P_0 - P)] = \boxed{\text{④}} + \boxed{\text{⑤}} (P/P_0) \cdots \cdots (ii)$$

左辺を P/P_0 に対してプロットしたものを BET プロットとよび、傾きと切片から飽和吸着量 V_m と定数 C が算出できる。

BET プロットは相対圧 P/P_0 が(⑥)～(⑦)の範囲でよく適合するが、平衡圧を変えて数回の測定を行う必要があるため、測定に時間と手間がかかる。これを簡便にするために BET 一点法が考案された。(ii)式において、 C の値は一般におよそ 50～200 と大きいため、切片(④)をゼロに近似できる。したがって、(ii)式は簡略化して、(iii)式のように表される。

$$V_m = \boxed{\text{⑧}} \cdots \cdots (iii)$$

一点法で測定する場合は BET 式が成立する範囲で平衡圧が大きい方がよい近似を与え、通常は相対圧 P/P_0 が(⑨)～(⑩)の範囲で測定する。

(1) 文中の空欄①～⑩に適切な語、式または数値を記入せよ。

(2) 固体材料の単位重量あたりの表面積 S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を、吸着質が単分子層で吸着した量 V_m (cm^3) と吸着質分子の断面積 σ (m^2)、アボガドロ定数 N_A 、サンプル重量 W (g) を用いて式で表せ。
なお、気体分子 1 mol の体積は 22400 cm^3 とする。

(3) アルミナの表面積を求めるため、吸着質として窒素を使用し、液体窒素温度で吸着量を測定した。アルミナを 0.5 g 使用して測定した結果、平衡圧 $P = 250 \text{ mmHg}$ において、吸着量 $V = 36 \text{ cm}^3$ という結果が得られた。窒素の飽和蒸気圧 $P_0 = 760 \text{ mmHg}$ 、アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、窒素分子の断面積 $\sigma = 0.16 \text{ nm}^2$ として、アルミナ 1 g あたりの表面積 S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を、小数点 1 桁目を四捨五入して求めよ。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 図1にアルミナのゼータ電位曲線を示す。図中に矢印で示した表面の帯電がゼロになる pH を何と呼ぶか、答えよ。

(2) 図1の矢印の pH において酸化物表面は $M-OH$ の状態で安定化する。この pH よりも酸性側および塩基性側で安定化されている酸化物の表面状態を示せ。

(3) 図1のゼータ電位曲線を示すアルミナに白金を担持した触媒 (Pt/Al_2O_3) を調製したい。溶液中でのアルミナ表面の電荷状態を利用すると、純水にアルミナ

を懸濁させた溶液に適当な白金原料を添加するだけで白金を担持することができる。白金原料として塩化白金酸 (H_2PtCl_6)、テトラアンミン白金ジクロライド ($[Pt(NH_3)_4]Cl_2$) が手元にある場合、どちらの原料を使うのが適切か、アルミナ粒子表面の電荷状態も含めて説明せよ。なおアルミナの懸濁液の pH は7で、pH を調整する操作は行わない。

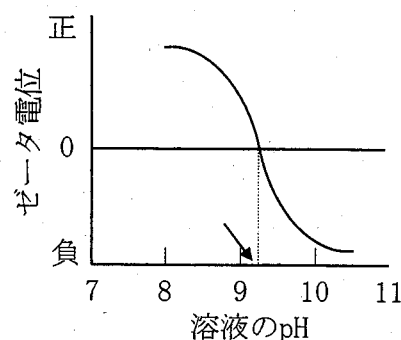


図1 アルミナのゼータ電位曲線

III 吸着に関する以下の文章を読み、(1)～(3)の問いについて答えよ。

吸着とは、気相または液相にある物質が、その相と接触する固体（または液体）との界面に濃縮される現象である。とくに固体表面では、(①) を下げるために分子やイオンの吸着が自発的に起こる。また、(A)吸着は発熱現象であり、吸着する分子 1 mol あたりの発熱量を (②) という。

固体表面への吸着は吸着力の性質に応じて二種類に分けられる。(③) はファンデルワールス力による弱い相互作用で起こり、吸着の特異性が小さいことから粉体の表面積や細孔の測定に利用される。一方、(④) は分子または原子と固体表面の間での電子の授受にともなう (⑤) の形成による強い相互作用で起こる。(B) (④) は表面の化学的性質に敏感なので、触媒表面などのキャラクタリゼーションによく利用される。

(1) 定圧下での吸着によるギブス自由エネルギー変化 ΔG の式を示し、文中の下線(A)を説明せよ。

(2) 文中の空欄①～⑤に適切な語を記入せよ。

(3) 文中の下線(B)に記述したキャラクタリゼーションとして、酸化物担体に担持した金属の分散度を測定する方法がある。「金属の分散度」とは、触媒に含まれる担持金属原子の中で、表面に露出している原子の割合を示すものであり、全ての原子が表面に露出していると 1.0 になる。金属原子 1 個に 1 分子の CO が不可逆的に吸着することを利用し、CO 吸着量から表面金属原子数が求められる。今、アルミナに白金を担持した触媒を 1.0 g 使用し、1 気圧、25 °C において測定した CO の吸着量が 0.9 cm^3 であった。気体分子 1 mol の体積は 22400 cm^3 、白金の原子量は 195、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ として、白金の分散度を有効数字を 2 桁として求めよ。なお、白金の担持量は全触媒量に対して 1 wt% である。

問題5 A[有機化学], B[高分子合成]

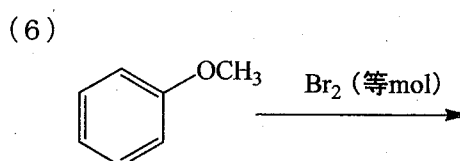
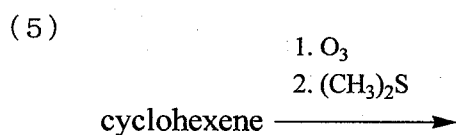
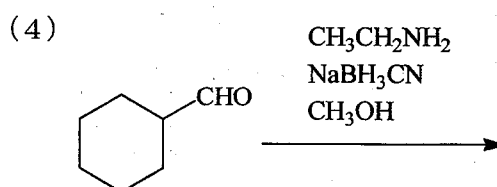
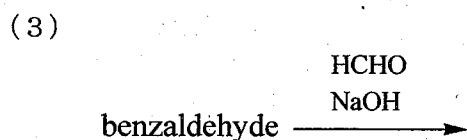
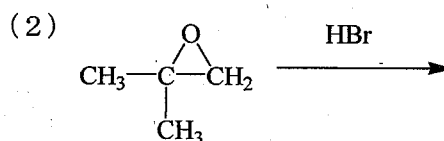
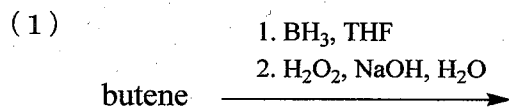
AまたはBの設問のどちらかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択したAまたはBの記号を記入すること。

A[有機化学] 設問すべてについて解答すること。

I 以下の化合物の構造式を記せ。ただし、立体中心の立体配置は示さなくてよい。

- (1) 3-クロロ-2-エチル-1-ペンテン (3-chloro-2-ethyl-1-pentene)
- (2) (*E*)-3-ブロモ-4-メチル-3-ヘキセン ((*E*)-3-bromo-4-methyl-3-hexene)
- (3) 2-シクロヘキシル-2-ブタノール (2-cyclohexyl-2-butanol)

II 以下の反応において、左に示す原料はどのような生成物を与えるか。最も多く生じると考えられるもの(1つ)の構造を記せ。



III 1-フェニル-1-プロパノール(1-phenyl-1-propanol)を合成する時、使用する carbonyl 化合物と Grignard 反応剤の組み合わせを示せ。ただし Grignard 反応剤は臭素を含むものとする。

IV benzaldehyde と 2-propanone とを、それぞれ等 mol 用いて塩基触媒存在下で加熱して反応させた。

- (1) この時、生じる主な生成物の構造式を示せ。
- (2) ここで使用したものと同量の 2-propanone をフェニルヒドラジン(phenylhydrazine)に反応させた結果、3.70 g の誘導体を生じた。この誘導体の構造式を示せ。また、この結果をもとに上の反応で使用した benzaldehyde の量(g)を求めよ。必要であれば次の値を用いよ。

原子量 H : 1.00 C : 12.0 O : 16.0 N : 14.0

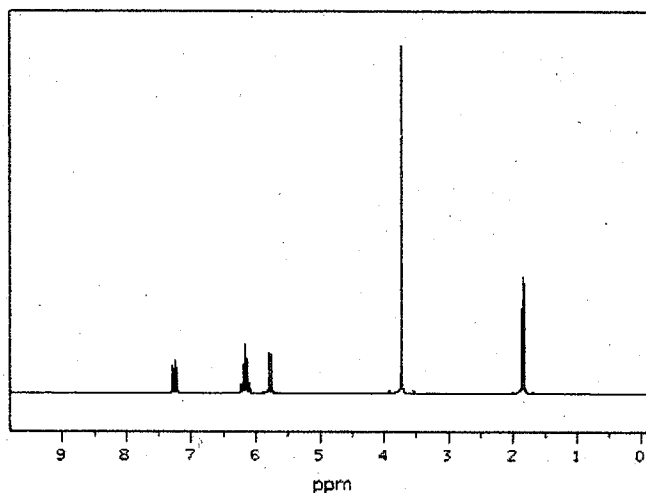
B [高分子合成] 設問すべてについて解答すること。

I 以下の文章を読み、次の(1)～(5)の問いに答えよ。

ソルビン酸(*trans, trans*-体)は保存料として使用されているア 脂肪酸であり、IUPAC 名は 2,4-ヘキサジエン酸(2,4-hexadienoic acid) である(組成式 $C_6H_8O_2$, 分子量 112.13)。かまぼこやソーセージなど食用製品などに対しては遊離酸として、スープ、果実酒、乳酸飲料にはカリウム塩として使用される。ソルビン酸メチル(ソルビン酸のメチルエステル)は、二重結合が開裂しながら次々につながって重合体になる(連鎖重合)。なかでも、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤に用いるとイ 重合し、①4つの異なる繰り返し単位からなる重合体をあたえる。一方、②*n*-ブチルリチウムを開始剤に用いるとウ 重合し、1,4-*trans* 付加体を繰り返し単位とする重合体をあたえる。

(1) 空欄 ア からウ に当てはまる適当な語を記せ。

(2) ソルビン酸メチル(*trans, trans*-体)の 1H NMR スペクトルを右図に示す。その構造式を記せ。また、5群の各シグナルのうち、高磁場側にある2つのシグナルに帰属される H に下線を記せ。



(3) 下線①に関して、4つの異なる繰り返し単位をモノマーの繰り返しができるように記せ。

(4) $Br-CH_2-COOCH_3$ と $CH_3-CH=CH-CH=O$ (*trans* 体)から Wittig 反応を使ってソルビン酸メチルを合成する反応式を記せ。ただし、電子の流れを表す矢印を使って反応機構および中間体も含めて記せ。

(5) 下線②を活用するとソルビン酸メチルを原料として、頭一頭(尾一尾)の結合様式を有するプロピレンとアクリル酸メチルの交互共重合体を合成することができる。その重合体の合成法を化学構造式を用いて簡単に記せ。

II 次の(1)～(3)の問いに答えよ。

(1) グラフト共重合体の合成法を3つ記せ。

(2) ポリエチレンの光分解反応(Norrish I型)について100字以内で簡単に記せ。必要ならば化学構造式を用いてもよい。

(3) ポリペプチドの固相合成法(Merrifield 法)について100字程度で説明せよ。

問題6 A[高分子材料], B[生体高分子], C[生化学]

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

A[高分子材料] 設問すべてについて解答すること。

- I アミノ酸の一種であるグリシン, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, が数個重合した化合物を考える。分子量が 189 のものと, 228 のものについて, それぞれの構造式を書け。ここで, 原子量は $\text{C}=12$, $\text{H}=1$, $\text{N}=14$, $\text{O}=16$, とする。
- II あるポリエチレンの末端間距離の二乗平均の平方根を調べたところ, 7.5 nm であった。C-C 結合距離は 0.154 nm として, 自由連結鎖を仮定し分子量を求めよ。原子量は問 I と同じ値を用いて計算すること。
- III ポリジメチルシロキサン, $\text{—[Si(CH}_3)_2\text{O]}_n\text{—}$, の両末端に *N*-プロピルマレイミド基, $\text{C}_4\text{H}_2\text{NO}_2\text{—C}_3\text{H}_6\text{—}$, を化学修飾し, ^1H NMR スペクトルを観測した。0.05 ppm 付近に巨大なピークが, 6.90 ppm 付近に微小なピークが観測された。積分値を求めたところ, 両者の強度比は 120 であった。 n の値を求めよ。なお, 6.90 ppm 付近のピークと同強度のピークは他に 3 つ観測されている。
- IV 1,2 置換のビニレン型モノマーの重合体, $\text{—[CHR—CHR']}_n\text{—}$, では, タクチシチーの種類が増える。トレオジイソタクチック, エリトロジイソタクチック, ジシンジオタクチックについて, それぞれ模式図を書いて説明せよ。
- V 次の場合に系のエントロピーはどのように変化するか。「増える」, 「減る」, 「変わらない」, のいずれかで答えよ。
- ①結晶が融解するとき ②ゴムを急速に伸長するとき ③気体を断熱膨張させたとき
- VI ポリエチレンは室温では斜方晶系(直方体で表現できる形)の結晶構造をとる。一軸延伸配向試料の X 線回折データを解析したところ, 各格子定数は, $a=0.74\text{ nm}$, $b=0.50\text{ nm}$, $c=0.25\text{ nm}$ と決定された。一方, ポリエチレン結晶部の密度は 1.0 g/cm^3 と推定されている。これらの値と, アボガドロ定数 $6.0\times 10^{23}\text{ [mol}^{-1}\text{]}$ を用いて, 単位格子に含まれる炭素原子および水素原子の個数をそれぞれ求めよ。原子量は問 I と同じ値を用いて計算し, 計算過程も明記すること。
- VII 下記の事項を調べるのに最適な測定手法をそれぞれ一つずつ提案せよ。
- ①ポリペプチドの二次構造 ②共重合体の組成 ③十分成長した球晶の大きさ

B[生体高分子] 設問すべてについて解答すること。

I 次の繊維に関する記述を読み、次の(1)～(5)の各問いについて答えよ。

繊維には綿、絹、羊毛などの三種類の天然高分子とそれらに対応する合成高分子がある。繊維になる合成高分子は(ア)温度が体温以上の(イ)高分子である。その合成高分子を融液状態から冷やすと(ウ)という結晶が成長してしまい、繊維には向かない。そのため、(エ)という操作を行い、(オ)という結晶を成長させる必要がある。その結果、繊維の軸方向の力学的強度が高くなる。

(1) (ア) から (オ) に当てはまる語句を記せ。

(2) 下線の三種類の天然高分子の化合物名とそれらに対応する合成高分子の分子構造式を記せ。

(3) 絹と羊毛はタンパク質からできているが、タンパク質の二次構造が異なる。それぞれの二次構造名と二次構造を形成する主な要因を記せ。

(4) 繊維の力学的強度は理想的な繊維の力学的強度に比べ二桁低いことが知られている。その理由を100字以内で述べよ。その際に、理想的な繊維と実際の繊維の高分子鎖の構造を模式図で示すこと。

(5) アイロンをかけてしわを取る際に霧吹きや水蒸気など水を用いる理由を高分子の熱的性質から60字以内で述べよ。また、その効果が現れない合成高分子名を記せ。

II 脂質二重層の構造や性質は、それを構成する脂質分子の性質の影響を受ける。以下のような脂質分子の場合について、次の(1)～(5)の各問いについて30字以内で簡潔に述べよ。

(1) リン脂質の炭化水素鎖が2本でなく1本の場合、どのような構造に変化するか。

(2) 炭化水素鎖がすべて飽和鎖になった場合、どのように性質が変化するか。

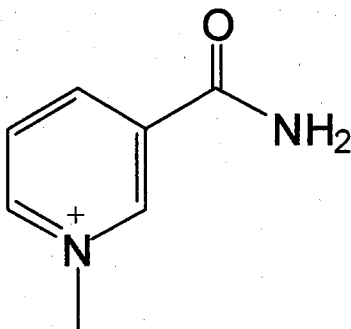
(3) 炭化水素鎖中の不飽和結合数が増加した場合、どのように性質が変化するか。

(4) 炭化水素鎖が炭素数12程度の長さまで短くなった場合、どのように性質が変化するか。

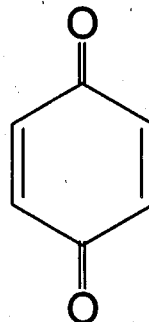
(5) (3)の脂質二重層にコレステロールが添加された場合、どのように性質が変化するか。

III ミトコンドリアの電子伝達鎖で働く補酵素の NAD^+ とユビキノンは2電子の酸化還元反応を行う。酸化還元反応に関与する部位(下図：酸化体)の還元体の構造を次の(1)、(2)についてそれぞれ示せ。

(1)



(2)



C[生化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) 文章の(ア)～(サ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

ヘキソキナーゼはホスホフルクトキナーゼ、ピルビン酸キナーゼとともに解糖系における(ア)である。ヘキソキナーゼには4つのアイソザイム(I～IV)が存在する。動物のヘキソキナーゼIは主に(イ)に多く分布している。この組織では取り込んだ(ウ)を効率よく(エ)に変換し、素早くエネルギーを産生するのに適している。そのため(ウ)に対して(オ)親和性を示す。すなわちKm値(ミカエリス定数)は0.1mMと小さく、最大に近い速度で働いている。この組織ではヘキソキナーゼIとIIは、生成物である(エ)が正常レベルを超えると(カ)調節(阻害)を受ける。ヘキソキナーゼIVは主に(キ)に多く分布しており、ヘキソキナーゼIに比べKm値は10mM*と大きい。このことは血中の(ウ)が高濃度の時、過剰な(ウ)が(キ)に取り込まれることを示している。すなわち血液中の(ウ)が低下した状態でも組織・臓器で(ウ)を奪い合うことはない。一方、(ウ)が過剰な状態においては(キ)に取り込まれる。このようにして血中(ウ)のホメオスタシスが維持されている。

体内でグリコーゲンを多く含む組織・臓器は(イ)と(キ)である。しかしこれらの組織でのグリコーゲンの役割は異なる。(イ)ではエネルギー源としてグリコーゲンを蓄え、必要に応じて分解し、(エ)とし、酸化によりエネルギーを得る。一方、(キ)では自身が必要とするエネルギーの多くは(ク)の分解によって得ており、貯蔵したグリコーゲンは必要に応じて分解し、グルコース1-リン酸から(エ)へ変換してフリーの(ウ)を生成し血中に放出し、全身の細胞に供給する。(ウ)はヘキソキナーゼによって(ケ)されると(コ)に電荷されるために細胞膜を通りにくくなり細胞外に漏れ出さなくなる。(イ)には(サ)の発現がないために(ウ)は合成されず(イ)から他の組織へ(ウ)が供給されることはない。*5mMとの報告もある。

(2) (エ)は複数の代謝経路に関係する重要な中間代謝物である。この物質が関係する代謝経路のうち解糖、グリコーゲン分解、グリコーゲン合成以外の代謝経路を2つあげなさい。(シ)(ス)

II トリアシルグリセロールとグリセロリン脂質について、構造の違いと性質の違いを説明せよ。
(セ)

III アミノ基転移反応について簡単に説明せよ(ソ)。

IV 水に溶けない非極性の脂質は複合体を形成して血液を通して組織(筋肉や脂肪組織)に輸送される。複合体名を書きなさい。(タ)

V 細胞が酸素(O_2)を消費し、炭酸ガス(CO_2)を生成する過程を細胞呼吸という。細胞呼吸は3つの主要な段階で行われ、アデノシン三リン酸を生成する。3つの段階を簡単に説明しなさい。

(チ)(ツ)(テ)

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 酸素分子からの気体オゾンの生成反応 ($T = 298\text{ K}$): $\frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_3(\text{g})$ ((g): 気相) に関して, 以下の設問に答えよ。計算の途中も記入すること。なお, 数値は小数点以下第2位を四捨五入し, 小数点以下第1位まで求めよ。(気体定数: $R = 8.314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)

(1) 標準エントロピー変化 ΔS を $\text{JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ で求めよ。ただし, $\text{O}_2(\text{g}), \text{O}_3(\text{g})$ の標準エントロピーはそれぞれ $205.2\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}, 238.9\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ である。

(2) (1)の結果に基づき, 標準エンタルピー変化 ΔH を kJ mol^{-1} で求めよ。ただし, 標準ギブズエネルギー (ギブズの自由エネルギー) 変化 ΔG は 163.2 kJ mol^{-1} である。

(3) (2)にある ΔG の値より, $\ln K$ (平衡定数 K の自然対数) の値を求めよ。

(4) O_2 の分子数が反応前に $n\text{ mol}$ あるとき, 反応後の平衡状態で O_2 は $n(1-\alpha)\text{ mol}$ となった。全圧を p として, まず O_3 の分圧を求めよ。次に平衡定数 K を, α と p を用いた式で表せ。

II 純物質に対する相図 (横軸: 温度 T , 縦軸: 圧力 p) において, 相境界線の勾配は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{で示される} (\Delta S: \text{転移エントロピー}, \Delta V: \text{転移体積}).$$

さて, 液相から蒸気相へ移るとき, ΔS は蒸発エントロピーであり, $\Delta H/T$ に等しい (ΔH : 蒸発エンタルピー)。気体の体積は, 液体のときに比べてかなり大きいため, ΔV は気体の体積 $V(\text{g})$ で近似できる。

(1) 気相では 1 mol の理想気体があるとして, 勾配 dp/dT を, $\Delta H, R, T, p$ を用いた式で表せ。

(2) (1)で得られた式で T を含む部分と, p を含む部分に分け, それぞれ積分することによって, 温度 T_1 での蒸気圧 p_1 と, 温度 T_2 での蒸気圧 p_2 との関係を示す式を求めよ。ただし, ΔH は温度や圧力によって変化しないものとする。

(3) 多くの液体では, 沸点での蒸発エントロピーは, $10R$ 程度であるのに対し水はやや大きな値 (約 $13R$) をとる (R : 気体定数)。それは液相で水がやや小さなエントロピーをもち, 蒸発でのエントロピー変化が増加するためである。液相で水がやや小さなエントロピーをもつ理由を 60 字以内で分子論的に説明せよ。

B [材料物理化学] 設問すべてについて解答すること。

次の文章を読んで、(1) ~ (5) の間に答えよ。

絶対温度 0 K, 1 気圧の固体について、その構成原子をばらばらに分解し、電氣的に中性で互いに十分離れた基底状態の孤立原子とするのに必要なエネルギーを (ア) エネルギーと定義する。一般に、金属結晶の (ア) エネルギーは、(イ) が高いほど大きく、また、④アルカリ金属よりも遷移金属の方が大きい。さて、周期表を眺めると、ほとんどの元素は単体では金属である。金属は (ウ) や (エ) の良導体であり、機械的には (オ) や (カ) に富む。金属のこのような性質は、金属結合によって説明することができる。金属結晶において外殻電子は特定の原子に束縛されることなく結晶格子中を自由に動き回ることができる。この外殻電子のことを特に (キ) 電子とよんでいる。金属結合の本質の一面を理解するため、(キ) 電子の (ク) エネルギーについて考えてみる。(ケ) 原理によると、電子が広い範囲に存在すれば⑥電子の (ク) エネルギーが減少し、金属結合に重要な寄与をする。

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

a.イオン化	b.運動	c.延性	d.重い	e.キュリー温度	f.凝集
g.局在	h.結晶化温度	i.交換	j.磁化	k.ぜい性	l.摂動
m.零点	n.相対性	o.展性	p.電気	q.伝導	r.熱
s.粘性	t.速い	u.光	v.不確定性	w.沸点	x.へき開性
y.変分	z.ポテンシャル				

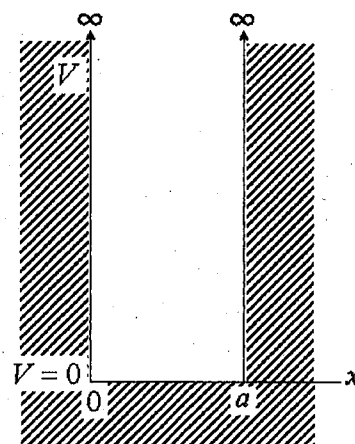
(2) 文中の下線部④について、その理由を簡潔に説明せよ。

文中の下線部⑥に関して、極めて単純化した 1 次元のモデルを用いて説明することを、以下の (3) ~ (5) の間で試みよう。以下の問では、計算過程も記述すること。なお、必要に応じて問題文中にない物理量を使用する場合は、解答用紙にそれを定義すること。

(3) 図のように、幅が a の無限に深い井戸型ポテンシャルの中に電子が 1 個だけ存在する原子のモデルを考える。 $V=0$ のポテンシャルの底で、電子は 1 次元シュレーディンガー方程式、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E\phi(x), \quad (0 \leq x \leq a)$$

に従う。このときの電子のエネルギー固有値 E を求めよ。ただし、 m は電子の質量、 $\hbar = h/(2\pi)$ 、(h : プランク定数) である。



【次ページに続く】

- (4) (3) で求めたエネルギー固有値は、孤立原子の電子のエネルギーに相当する。いま、 N 個の原子が互いに十分離れて存在し、全て基底状態にあるとする。このとき、全体のエネルギー E_A を求めよ。
- (5) 次に、これらの原子が隣接し、金属結晶となって電子が特定の原子に束縛されことなく自由に動き回ることができる状態を想定する。つまり、ポテンシャルの幅が $a \times N$ の無限に深い井戸型ポテンシャルの中に N 個の電子が入っているとする。電子は互いに相互作用せず、基底状態にある。また、電子のスピンを考慮し、1つの量子状態に2個電子が入るとする。 N が無限大の極限において、全体のエネルギー E_M は (4) で求めた E_A の何倍になるか答えよ。

以上から、 N 個の原子が孤立している状態より、金属結合によって固体を形成した方が、電子のエネルギーが低くなることがわかる。

C[高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の文章を読み、(1)～(3)の問いについて答えよ。

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

(1) 文章中のAとBに当てはまる語句を記せ。

(2) i 成分の分子量が M_i で、その分子が N_i 個存在する(A)高分子の混合物を考える(ただし、 i は1から j までの値である)。このとき数平均分子量及び重量平均分子量を表す式を記せ。

(3) 分子量 5.00×10^2 , 1.00×10^3 , 1.50×10^3 の(A)高分子をそれぞれ 5.00 g, 10.0 g, 30.0 g 混合した。この高分子の数平均分子量及び重量平均分子量を求めよ。

II 次の文章を読み、(1)～(3)の問いについて答えよ。

高分子を絶対温度 T にて、溶媒に溶かした。この溶解に伴うエントロピー変化、 ΔS_{mix} , は(i)式で示される。ここで、 n_1 および n_2 はそれぞれ溶媒及び高分子のモル数、 v_1 および v_2 はそれぞれ溶媒及び高分子の体積分率、 R は気体定数である。

$$\Delta S_{mix} = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \cdots \cdots (i)$$

一方、溶解に伴うエンタルピー変化、 ΔH_{mix} , は高分子のセグメントと溶媒の接触に基づくエンタルピー変化、 $\Delta h_{1,2}$, とセグメントの最近接座席数、 z , の関数である相互作用パラメータ、 $\chi_{1,2}$, を用い、(ii)式で示される。

$$\Delta H_{mix} = RT\chi_{1,2}n_1v_2 \quad \chi_{1,2} = z \cdot \Delta h_{1,2} / kT \quad (k \text{ はボルツマン定数}) \cdots \cdots (ii)$$

これら、(i) 及び (ii) 式より、溶解に伴う自由エネルギー変化、 ΔG_{mix} , が求められる。

(1) v_1 及び v_2 を、高分子のセグメント数、 x , 及び n_1 , n_2 を用いて表せ。また、 x は通常、高分子のどのようなパラメータが用いられるか答えよ。

(2) ΔG_{mix} の式を記せ。また、いかなる温度においても高分子が溶媒に溶解する条件を、 ΔG_{mix} の値から、各パラメータを用いて説明せよ。加えて、このような溶媒はなんと呼ばれるか答えよ。

(3) 高分子溶液中の溶媒の化学ポテンシャルは、 ΔG_{mix} を温度、圧力、高分子のモル数一定で、溶媒のモル数で偏微分することで得られる。高分子溶液を、半透膜を介しその純溶媒と接触させると、純溶媒相に浸透圧、 π , がかかり、高分子溶液相と純溶媒相の溶媒の化学ポテンシャルが等しくなる。このとき、浸透圧、 π , は高分子の濃度 c [g/mL], 高分子の比容 \bar{v}_2 [mL/g], 溶媒のモル体積 \bar{V}_1 [mL/mol], 高分子の分子量 M を用い、

$$\pi = RT \left[\frac{c}{M} + \frac{(c\bar{v}_2)^2}{\bar{V}_1} \left(\frac{1}{2} - \chi_{1,2} \right) \right] \text{ となる。実験的に浸透圧から高分子の分子量を求める方法を}$$

をグラフを用いて説明せよ。また得られる分子量は、問 I (2) のいずれの分子量か答えよ。

問題 8 A[分析化学], B[無機構造解析], C[結晶物性]

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

A[分析化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

- (1) 100°C において, 水の自己プロトシス定数 (K_w) は, 5.0×10^{-13} である。この温度における純水の pH を有効数字二桁で求めよ。なお, 必要であれば $\log 50 = 1.698$ を用いよ。
- (2) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ の反応はどちらに進むか, その理由とともに答えよ。ただし, $E^\circ_{\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$ および $E^\circ_{\text{Cu}} = +0.337 \text{ V}$ (ともに vs. SHE) である。
- (3) 固体 AgBr の溶解度積 (K_{sp}) は, $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ のように表される。以下の標準酸化還元電位から, 298 K における AgBr の溶解度積 K_{sp} の対数 $\ln K_{\text{sp}}$ を有効数字三桁で求めよ。なお $1 \text{ eV} = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また $RT = 2478 \text{ J mol}^{-1}$ とする。
 $\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^- \quad E^\circ = +0.0711 \text{ V} \qquad \text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad E^\circ = +0.799 \text{ V}$
- (4) 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液において, H^+ イオンあるいは OH^- イオンが増えた場合, どのような反応によって除去されるか, それぞれ反応式を示せ。
- (5) ネルンストの式において, 溶液中の酸化体と還元体の濃度比を変化させた場合と, 系に印加する電位を変化させた場合, それぞれどのようなことが起こるか, 式に基づいて説明せよ。

II 次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

- (1) ドデシル硫酸ナトリウム-ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) における, SDS の役割を説明せよ。
- (2) クロマトグラフィー分析を行ったところ, 溶出時間 200 秒と 210 秒にピークが得られ, また, この二つのピークの分離係数 α は 1.1 であった。この条件におけるカラムに保持されない成分の溶出時間 t_0 を求めよ。
- (3) ジクロロジベンゾジオキサン ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$) の質量分析を行った。分子イオンピークに関してどのようなマススペクトルが得られるかを, 概略図を示しながら説明せよ。
- (4) 紫外・可視分光分析法においては, しばしば等吸収点を示す波長で検量線が作製される。等吸収点とは何かも含めて, この理由を説明せよ。
- (5) 定量分析では検量線法が汎用されている。絶対検量線法に対する, 標準添加法の利点を述べよ。

B[無機構造解析] 設問すべてについて解答すること。

I 結晶の対称性に関する次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 結晶は(①)種類の晶系、(②)種類のブラベー格子、(③)種類の点群、(④)種類の空間群に分類できる。①から④に当てはまる数字を答えよ。

(2) 一つの2回回転軸をもつブラベー格子は、(⑤)晶系に属する。また(⑥)晶系、(⑦)晶系、(⑧)晶系に属するブラベー格子は、それぞれ一つの4回回転軸、一つの3回回転軸、四つの3回回転軸で特徴づけられる。⑤から⑧に当てはまる語を答えよ。

(3) 空間格子の格子点は三次元の周期性をもって配列しているので、並進を伴う対称要素が存在する。その対称要素とは「(⑨)軸と並進操作を組み合わせた(⑩)軸」と、「(⑪)面と並進操作を組み合わせた(⑫)面」である。⑨から⑫に当てはまる語を答えよ。

II 空間群に関する次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

(1) 空間群 $P2_12_12_1$ は(ア)晶系に属し、対称心は存在しない。 $2_12_12_1$ は a 軸と b 軸、 c 軸にそれぞれ平行な(イ)軸を示す。単位格子内には4個の同価点が存在する。それらの座標を全て列挙すると、 (x, y, z) と(ウ)、(エ)、(オ)である。アとイに当てはまる語、およびウからオに当てはまる座標を答えよ。

(2) 図1は空間群 $P2_12_12_1$ における対称要素の配置図で、International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry に記載されている。図2に同価点を書き加えてこの空間群における同価点の配置図を完成し、解答用紙に書き写せ。

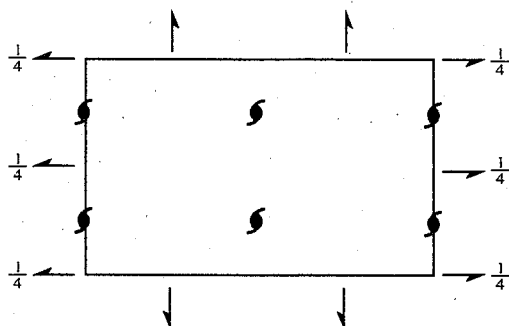


図1

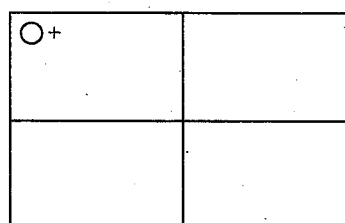


図2

III A原子とX原子からなる結晶があり、その化学式はAXで表される。この結晶に関する次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 結晶構造をX線回折法などで決定する場合、化学式数(Z)の値は重要な情報を与える。化

【次ページに続く】

学式量を M 、密度を ρ (g/cm^3)、単位格子の体積を V (nm^3) とする。 Z を表す式を記せ。ただしアボガドロ定数を N_A (mol^{-1}) とする。

(2) $M = 120.4$ 、 $\rho = 2.41$ 、 $V = 0.332$ である。 Z の値を求めよ。必要であれば次の数値を用いよ。 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (mol^{-1})

(3) この結晶の構造を決定したところ、空間群は $F\bar{4}3m$ で、A原子とX原子の分率座標はそれぞれ $(1/4, 1/4, 1/4)$ と $(0, 0, 0)$ であった。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。

(4) A原子とX原子の最近接原子間距離を V を用いて記せ。

C [結晶物性] 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) 立方晶の $(\bar{3}10)$ 面に垂直な方位を二つ書け。
- (2) 立方晶の (310) 面に垂直な面は複数存在するが、その内の5つをミラー指数にて示せ。なお互いに平行でない面を5つ示すこと。
- (3) 立方晶の (210) 面と (110) 面の間の角度で、小さい方を θ_1 、大きい方を θ_2 とする。 $\cos\theta_1$ および $\cos\theta_2$ の値を求めよ(解に平方根があらわれる場合は、平方根のままでよい)。
- (4) ラウエの回折条件式は、 $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/\lambda = \mathbf{H}_{hkl}$ にて与えられる。 \mathbf{H}_{hkl} は (hkl) 面の逆格子ベクトル、 \mathbf{s}_0 と \mathbf{s} はそれぞれ入射X線と回折X線の方角を示す単位ベクトルで、 λ はこれらX線の波長である。ラウエの回折条件式に、ある制限を加えることによって、ブラッグの条件式を導出できる。この制限について説明するとともに、ラウエの回折条件式からブラッグの条件式を導け(導出過程も示すこと)。ただし (hkl) 面の面間隔を d_{hkl} 、回折角を θ 、また回折の次数 n を $n=1$ とする。
- (5) ブラッグの条件式を用いて、回折角 θ の測定誤差 $\Delta\theta$ と、格子面間隔 d_{hkl} の変化率 $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ の間の関係式を求めよ(導出過程も示すこと)。なお試料取り付け位置に関する誤差や、X線ビームの広がり起因する誤差等は無視するものとする。

II 置換型二元系固溶体における溶質原子の拡散について、次の(1)～(5)の問いに答えよ。

- (1) 一次元拡散を表現するフィックの第一法則を記せ。位置 x における溶質原子のモル分率を $c(x)$ 、拡散流束を J 、および拡散係数を D とする(D は定数とする)。
- (2) 設問(1)のフィックの第一法則の式を用いて、一次元拡散におけるフィックの第二法則を導け。導出過程も示すこと(拡散係数 D は定数とする)。
- (3) 三次元の位置ベクトルを $\mathbf{r} = (x, y, z)$ とし、位置 \mathbf{r} における溶質原子のモル分率を $c(\mathbf{r})$ とする。拡散係数 D が $c(\mathbf{r})$ の関数 $D(c(\mathbf{r}))$ である場合、三次元拡散に関するフィックの第二法則はどのように表現できるか。ナブラ記号: $\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$ を用いて示せ(導出過程は不要)。
- (4) 一次元拡散において、時間 t および位置 x における溶質原子のモル分率 $c(x, t)$ の一般解は、

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} c(x', 0) \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4Dt}\right] dx'$$

にて与えられる(拡散係数 D は定数とする)。時間 $t=0$ の初期条件として、 $x=0$ の原点にのみ溶質が集中しており(つまり $c(x, 0) = \delta(x)$ で、 $\delta(x)$ はディラックのデルタ関数である)、時間の進行に伴い溶質が周辺に拡散していく場合を考える。上式を用いて、この場合における $c(x, t)$ の解析解を求めよ(導出過程も示すこと)。

【次ページに続く】

(5) $c(x, t)$ は, 位置 x および時間 t に溶質原子を見出す確率でもある。したがって, 上の設問

(4) において, 溶質原子の, 原点からの平均拡散距離: $\bar{x}(t)$ は, $\bar{x}(t) = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 c(x, t) dx}$ に

与えられる。この式を, 設問 (4) の解を用いて計算し, $\bar{x}(t)$ を t の関数として求めよ (導

出過程も示すこと)。なお $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$ である。

問題9 A[高分子物性], B[無機材料物性], C[材料物理]

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

A[高分子物性] 設問すべてについて解答すること。

I 右の図は、無定形高分子の緩和弾性率の温度依存性の模式図である。領域Aでは、高分子鎖の (a) 運動は凍結しているが、温度上昇と共に凍結されていた分子鎖の運動は解放され、領域Bでは、セグメントの (a) 運動が始まり、弾性率は数 MPa まで大きく低下する。領域AからBへの急激な変化がガラス転移である。ガラス転移温度を境に (b) 弾性から (c) 弾性の転換が起こる。さらに温度が上昇する

と、分子量の (d) 高分子などでは弾性率が温度に依存しない領域Cが現れる。この領域よりも高温の領域Dでは、高分子鎖の (e) がほぐれはじめ、分子鎖の運動が激しく起こり、さらに弾性率が低下し始める。この領域では、分子鎖間の相対位置を変化させる (f) 運動が起こり始め、高分子は粘稠な流動性を示すようになる。領域Bは分子量がある臨界値より大きければ分子量と分子量分布には依存しないが、領域CとDは分子量と分子量分布の影響を大きく受ける。時間-温度換算則により横軸を周波数と読み直せば、高温領域は (g) 周波数領域となる。同一温度で動的粘弾性を測定した場合、(h) 周波数を使った測定に対してはより高い弾性率を示すことになる。

次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

(1) 図中の弾性率変化を特徴づける4つの温度領域A～Dを表す適当な語句を記せ。

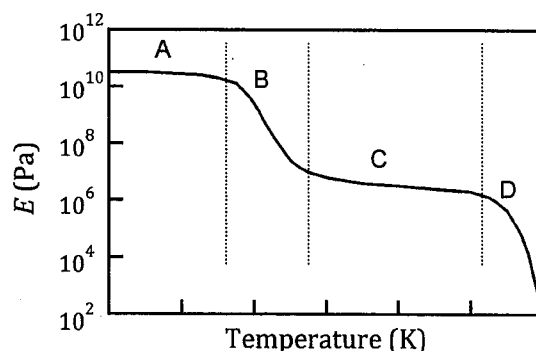
(2) a～hに入る適当な語句を記せ。

(3) 下線文について、分子量変化に伴う緩和弾性率変化の様子について説明せよ。

(4) 領域Bでは、ガラス転移温度 T_g を基準温度としたとき、シフトファクター a_T と温度 T の関係を表すWLF式が成立し、弾性率 $E(t)$ は $t^{-1/2}$ (t は時間) に比例する。ガラス転移温度 T_g での弾性率に比べ、弾性率が二桁減少したとき、温度は何℃上昇したか計算せよ。

$$\text{WLF 式 } \log a_T = \frac{-17.4 (T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad \text{弾性率の時間依存性 } E(t) \propto t^{-1/2}$$

(5) 動的粘弾性測定した場合、領域Dにおいて、貯蔵弾性率および損失弾性率は角周波数に対してどのような挙動を示すか述べよ。



II 結晶性高分子について次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) ポリエチレン結晶の融解熱 ΔH_f を示差走査熱量計で求めたところ、 $\Delta H_f = 123 \text{ J/g}$ であった。ポリエチレン完全結晶の融解熱が $\Delta H_f^0 = 290 \text{ J/g}$ であるとき、重量分率(wt%)による結晶化度はいくらになるか求めよ。また体積分率(vol%)による結晶化度にも換算せよ。但し、ポリエチレンの結晶の密度 $\rho_c = 1.00 \text{ g/cm}^3$ 、非晶の密度を $\rho_a = 0.900 \text{ g/cm}^3$ として計算せよ。

- (2) 分子鎖方向の厚さ l_c の結晶の融点 T_m に対して、ホフマン-ビークスの式が与えられている。

$$\frac{T_m}{T_m^0} = 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f^0 \rho_c l_c}$$

ポリエチレンの平衡融点 $T_m^0 = 419 \text{ K}$ 、 $\sigma_e = 0.100 \text{ J/m}^2$ 、 $\Delta H_f^0 = 290 \text{ J/g}$ として $l_c = 12.0 \text{ nm}$ の厚みの結晶の融点 T_m を求めよ。 σ_e は分子鎖を横切る結晶界面の単位面積で規格化された界面エネルギーである。ポリエチレンの結晶の密度 $\rho_c = 1.00 \text{ g/cm}^3$ とする。

- (3) ポリエチレンの結晶弾性率は実験値 240 GPa 、理論値 347 GPa である。一方、イソタクチックポリプロピレンの結晶弾性率は実験値 42 GPa 、理論値 50 GPa である。この違いを結晶の骨格構造の観点から考察せよ。

B [無機材料物性] 設問すべてについて解答すること。

蛍石型構造を有する金属酸化物 MO_2 のうち ZrO_2 や CeO_2 などは、①イオン性結合で構成されるイオン性固体である。②このようなイオン性固体の純物質 MO_2 では、化学量論的組成が変化しない場合でも結晶格子中に点欠陥と呼ばれる不規則性が現れ、酸素の空格子点（酸素空孔）などが生成する。しかし、このようにして形成される酸素空孔の濃度は一般に低い。③一方、 CaO や Y_2O_3 などの不純物をドーピングすることで空孔濃度を、酸素のサイト数に対して数%まで導入することができる。特に不純物をドーピングする方法で製作した高濃度の酸素空孔を含む材料は、高い酸化物イオン伝導性を示すことで注目されており、酸素センサーや燃料電池などの固体電解質材料への応用が検討されている。また、④ CeO_2 のように金属イオンが還元しやすい材料では、酸素分圧を制御することによって不定比化合物 CeO_{2-x} を得ることができる。このような材料では、酸化物イオンと電子の両方が伝導する混合伝導体になり、燃料電池電極や酸素透過膜などの用途に注目されている。

⑤酸化物イオンは二つの安定なサイト間のエネルギー障壁 ΔE_m をホッピングすることによって伝導するため、高いイオン伝導性を得るためにはエネルギー障壁を低減する材料設計が必要である。

- (1) 下線①に関連して CeO_2 と CaF_2 はどちらも立方晶の蛍石型構造を有するイオン性固体である。融点はどちらのほうが高いと考えられるか。またその理由についても述べよ。
- (2) 下線②について、化学量論的組成 MO_2 が欠陥生成前後で変化することなく酸素空孔が生成する反応として考えられるものを Kröger-Vink の表記法を用いて2つ例示せよ。なお、生成する酸素空孔は V_O とする。また、それぞれの反応について格子定数が変化しない場合、固体の密度の増減についても答えよ。
- (3) 下線③について、組成式 MO_2 で表される材料に酸化イットリウムを添加したところ、電子伝導性の顕著な変化なしに酸素空孔 V_O を導入することができた。この場合、考えられる欠陥生成反応式を Kröger-Vink の表記法を用いて1つ例示せよ。
- (4) 下線④について、設問(a)と(b)について答えよ。
 - (a) 金属種 M によっては、低酸素分圧下において M^{4+} の金属イオンが還元し M^{3+} になることによって酸素空孔 V_O が発生する。このとき考えられる欠陥生成反応式を Kröger-Vink の表記法を用いて1つ例示せよ。
 - (b) (a)で示した反応によって電子伝導性が発現すると考えられる。電子伝導に寄与する電子濃度 n の常用対数 ($\log n$) は酸素分圧 P_{O_2} の常用対数 ($\log P_{\text{O}_2}$) に対して、ある傾きをもった直線となる。導出過程を示し、傾きの値を求めよ。
- (5) 下線⑤に関連して、表1はある材料の 727°C と 927°C における酸化物イオンの拡散係数 D を測定した結果である。電子伝導は十分に低く、サイト間ホッピングのエネルギー障壁 ΔE_m のみが活性化エネルギーに寄与するとして、 ΔE_m を導出せよ。なお解答の単位は kJ mol^{-1} 、気体定数 $R=8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とし、必要であれば $\ln 10 = 2.30$ と近似せよ。

表 1 酸化物イオンの拡散係数 D の測定結果

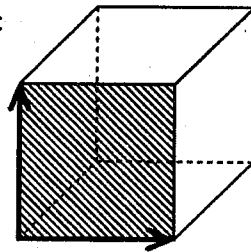
測定温度 / °C	拡散係数 / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
727	$10^{-7.0}$
927	$10^{-6.6}$

C [材料物理] 設問すべてについて解答すること。

I 結晶のすべり変形に関する次の(1)～(5)の問いについて答えよ。

- (1) 体心立方型金属のすべり方向の方位指数 $\langle uvw \rangle$ を答えよ。
- (2) 体心立方型金属にはすべり面が3種類ある。3種類全ての面指数 $\{hkl\}$ を答えよ。
- (3) 例に倣って格子図を描き、3種類のすべり面をそれぞれ図示せよ。さらに、すべり面に平行な全てのすべり方向(反平行のものを除く)をすべり面内に矢印で示せ。ただし、1つの格子図には1つのすべり面のみを描くこととし、3つの格子図を描くこと。図は明確に描き、必要があれば交点の位置や線の長さなどを数値で示しても良い。

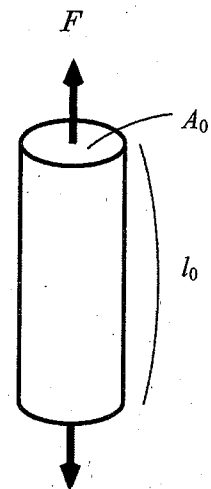
例:



- (4) 体心立方型金属にはすべり系はいくつあるか。3種類のすべり面ごとに、すべり系の数をそれぞれ答えよ。
- (5) 体心立方型金属の単結晶をすべり変形させると試料側面に折線状や波線状のすべり線が観察されることがある。この理由を簡潔に説明せよ。

II 断面積が A_0 、長さが l_0 の多結晶金属に外力 F を与え、単軸引張試験を行った。次の(1)～(6)の問いについて答えよ。

- (1) 試料にはたらく引張応力(公称応力) σ_n を求めよ。
- (2) 試料の長さは $l=l_0+\Delta l$ となった。このときの伸びひずみ(公称ひずみ) ϵ_n を求めよ。
- (3) 変形が進むにつれて断面積は変化する。試料は一様に変形し、変形前後で体積は変化しないものとして、長さが $l=l_0+\Delta l$ のときの試料の断面積 A を求めよ。
- (4) 試料の長さが $l=l_0+\Delta l$ のときに試料にはたらく真応力 σ を、 σ_n と ϵ_n を用いて表せ。
- (5) 試料の長さが l から $l+dl$ に変化する瞬間の微小ひずみ $d\epsilon$ を求めよ。
- (6) 試料の長さが l_0 から l まで変形したときの真ひずみ ϵ を、公称ひずみ ϵ_n を用いて表せ。



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 平滑円管内にニュートン流体が流れている。管内壁側の伝熱係数 h [$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$] は, 管内径 D [m], 流速 u [m/s], 流体の密度 ρ [kg/m^3], 粘度 μ [$\text{Pa} \cdot \text{s}$], 定圧比熱 C_p [$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$], 熱伝導度 k [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$] に関係するものとして次元解析を行え。ただし, 重力は無視するものとする。
- II 内径 2 cm の平滑円管内を粘度 1.25 mPa \cdot s, 密度 1000 kg/m³ の流体が体積流量 11,300 L/h で流れている。管内摩擦係数 f を求めよ。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。
- III ある燃焼炉の炉内表面温度が 1100°C, 炉外表面温度が 100°C であった。このときの熱流束が 1kW/m² であった。熱流束を減少させるために厚さ 10cm, 熱伝導度 0.1W/(m \cdot K) の断熱材を張付けたところ炉内表面温度は変化しなかったが, 炉外表面温度は 80°C になった。熱損失は何%減少したか有効数字 2 桁で求めよ。
- IV 質量流量 60kg/min で流れている 60°C のオイル ($C_p=1$ kJ/(kg \cdot K)) を, 10°C の冷却水を用いて二重管式熱交換器で 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 $U=0.1\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 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, どちらを用いた方が有利かを示せ。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] 下記の文章を読んで、設問すべてについて解答すること。

近年、環境エネルギー分野で様々な応用を目指したセラミックス多孔体の研究開発が活発化している。具体的な応用としては自動車の排ガス浄化に用いられる触媒や、脱臭に使用される吸着材があげられる。多孔体を構成する孔は、直径 2 nm 未満の細孔を [(イ)] 孔、直径 2 nm から 50 nm の細孔を [(ロ)] 孔、直径 50 nm より大きい細孔を [(ハ)] 孔と IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)の規定で定義されている。

[(イ)] 多孔体としては天然にも多く存在する [①] がある。この材料は、四面体四配位のケイ素とアルミニウムが酸素を共有して骨格を形成しており、その骨格構造に応じて固有の形と大きさの [(イ)] 孔を有している。この [(イ)] 孔は非常に大きな表面積を有しており、多量の物質を吸着することが可能なことから吸着材として利用できる。また、この材料の骨格構造中では、[(ニ)] 価のケイ素と [(ホ)] 価アルミニウムが [(ヘ)] 価の酸素を互いに共有するため、ケイ素の周りは電氣的に中性となるが、アルミニウムの周りは [(ト)] 価となる。この負電荷を補償するために、骨格中にナトリウムなどの陽イオンが必要となる。この陽イオンは、他の [②] と容易に交換できることから、[③] と同じような使い方ができる。さらに、この材料を触媒として用いると、そのサイズより小さな分子である水やメタン、[④] 等だけが孔の中に入ることができることを利用して、これらの小さな分子のみを選択的に反応させることができる。

一方、[(ロ)] 多孔体は比較的大きな細孔サイズを利用して、より多くの種類の化合物を孔の中に導入することができる。従って、触媒としての利用では、より多様な [⑤] としての応用が考えられる。[(ロ)] 多孔体は、[⑥] プロセスによって、金属アルコキシドなどの [⑦] と、界面活性剤などの [⑧] の混合液から形成される。たとえば、水と界面活性剤の系では、濃度や温度などの材料合成条件を制御することにより、界面活性剤が [⑨] を形成して、さらに数ナノメートルから数百ナノメートルの大きさを有する集合体を形成する。この集合体が構造規定剤として機能して、[(ロ)] 多孔体が形成される。

多孔体の重要な物性の一つに比表面積があり、その代表的な測定方法の一つとして、大きさの分かった [⑩] を吸着させ、その量から求める吸着法がある。この測定方法では、通常は [⑪] を一定として圧力と吸着量の関係、すなわち吸着等温線を測定して、この [⑫] から吸着の状態が判別される。代表的な吸着の型としては、[⑬] 型と呼ばれる I 型や、BET 型と呼ばれる II 型がある。I 型では、吸着量は圧力の増加とともに一定値となる。これは固体表面が吸着分子によって覆われて単分子層を完成すると吸着は飽和するためと考えられている。一方、II 型では、吸着量は圧力の増加とともに [⑭] 傾向を示す。これは、単分子層の吸着では飽和せず、多分子層を形成するためと考えられている。

【次ページに続く】

I. 文章中の (イ) ~ (ト) について、適切な語および、+ または - を付記した数値を答えなさい。

II. 文章中の ① ~ ④ に対して、適当な語句を下記のボックス内より選んで答えなさい。

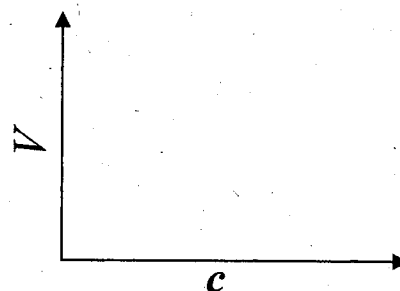
モノマー、ポリマー、アミノ酸、ポリ乳酸、ゼオライト、ベンゼン、ナフタレン、原子、クラスター、分子、金属イオン、イオン交換樹脂、イオン導電体、イオン液体、前駆体、ラジカル重合、光重合、自己組織化、電場、磁場、反応場、水溶性物質、脂溶性物質、難溶性物質、両親媒性物質、ミセル、エマルジョン、温度、体積、細孔容積、表面粗さ、傾き、形状、性質、Henry、Langmuir、Wurtz、固定層、拡散層、飽和、過飽和、増加、減少

III. 文章中の下線部分の I 型では単分子層が完成したときの吸着量 (V_m) と定数 b を用いると、下記 (1) 中の式 (I) の関係が導かれる。この式 (I) を基に実験データを解析することで V_m を求めることができる。また、簡易法として吸着量 (V) と濃度 (c) の関係から得られる吸着等温線から V_m を求めることができる。

(1) 下記の式 (I) について、(ア) および (イ) を導出しなさい。

$$c/V = [\text{(ア)}] + [\text{(イ)}] \quad (\text{I})$$

(2) 右図にしたがって、吸着等温線を解答用紙に図示しなさい。そして、簡易法で求められる V_m をその図中に示しなさい。



C [材料プロセス工学] 設問すべてについて解答すること。なお、解答の導出過程も記すこと。

I 実用金属として大量に使用されている Fe や Al などは、一般に水溶液中では電位が低ければ (ア) _____ 領域、一方電位が高く pH が低くければ (イ) _____ 領域また pH が高くなれば (ウ) _____ 領域となる。今、同様な性質を持つ金属 M の 27℃における水溶液中での安定な化学種として M, $M(OH)_3$, M^{3+} が存在するとする。次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。なお、 M^{3+} の濃度が 10^{-6} mol/L 以上の領域を M^{3+} の安定な領域とする。また、参考データは適宜使用せよ。

(参考データ) $M(OH)_3 \rightleftharpoons M^{3+} + 3OH^-$ $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-33}$ ただし、 K_{sp} は溶解度積

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ただし、 K_w は水の自己プロトシス定数

$M^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons M$ $E^\circ = -1.66 \text{ V}$ ただし、 E° は標準電極電位

$\log_{10} e = 0.434$ ただし、 e は自然対数の底

ファラデー定数: 96500 C/mol ガス定数: $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- (1) 問題文中の (ア) ~ (ウ) の領域名を答えよ。またそれぞれの領域が金属 M のどの化学種に対応するか答えよ。
- (2) M と M^{3+} が共存する時の電極電位を求めよ。
- (3) $M(OH)_3$ と M^{3+} が共存する時の溶液の pH を求めよ。
- (4) M と $M(OH)_3$ が共存している時の電極電位を pH の関数として求めよ。
- (5) $1 \leq \text{pH} \leq 8$, $-3 \text{ V} \leq E \leq 0 \text{ V}$ の範囲において金属 M の電位-pH 図の概略を示せ。

II ナフィオンは完全なプロトン (H^+) 伝導性高分子膜であることが知られている。今、100℃においてナフィオンを固体電解質として以下の電池を構成した。次の (1) ~ (4) の問いについて答えよ。なお、解答に必要なデータは設問 I のものを適宜使用せよ。

$\text{Pt}, H_2 (P(H_2) = 1 \text{ atm}) \mid \text{ナフィオン} (H^+ \text{伝導体}) \mid H_2 (P(H_2) = 0.001 \text{ atm}), \text{Pt}$

- (1) 両方の電極端子間に抵抗値の大きい負荷をつないで 193000 C の電気量を放電させた。この時カソードおよびアノードでどのような反応で何がどれだけ生じるか述べよ。
- (2) 上記の反応に伴うギブズエネルギーの変化を求めよ。
- (3) エネルギーの保存則よりこの電池に生じている起電力を求めよ。
- (4) この電池の内部抵抗が 5Ω あったとする。外部に負荷を繋げて電流を流した時に得られる最大の電力およびその時の電極間の端子電圧を求めよ。なお、リード線の抵抗は無視せよ。