

専門科目（午後）

20 大修

時間 午後1時30分 - 4時

物質電子化学専攻

物質科学創造専攻C

材料物理科学専攻D

「解答始め」の合図があるまでこの問題冊子を開いてはいけません。

注意事項

1. 次の9題の中から5題選んで解答せよ。解答する問題は5題をこえてはならない。
5題こえて解答した場合は全て無効となる場合があるので注意すること。
2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。なお、解答用紙の最初の2行をあげ、3行目から記入すること。解答用紙の裏面を使用する場合は表面と同じ高さから記入すること。
3. 解答用紙は1枚ごとに、問題番号および受験番号を必ず記入せよ。
4. 空欄を埋める形式の問題に解答する場合には、解答用紙に欄の番号または記号とそれぞれに対応する解答をともに記入せよ。

1. 次の問い [1]、[2]に答えよ。

[1] 以下の(1)から(3)の問いに答えよ。ただし、必要に応じて下の物理定数を用いよ。

(1) 青色発光ダイオードの波長として適当なのは以下の波長のうちどれか。

(a) 248 nm (b) 470 nm (c) 1200 nm

(2) 630 nm の波長の光子 1 個あたりのエネルギーと 1 mol あたりのエネルギーをジュール (J) で求めよ。

(3) 上記光源から光電変換効率 (= 発生電気エネルギー/照射光エネルギー) が 0.5 である光電変換素子に毎秒 500 光子の光を照射した場合、発生する電気エネルギーは 1 秒あたり以下のいずれになるか選択し、計算式を示せ。

(a) 100 eV (b) 500 eV (c) 1000 eV

光速 (真空中) : $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

プランク定数 : $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

ファラデー定数 : $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

アボガドロ定数 : $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ボルツマン定数 : $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

(問題 1 は次のページに続く)

[2] 水素分子イオン (H_2^+) は、2 個の水素原子核、1 個の電子からなる系である。

この系のハミルトニアンは

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R} \quad (\text{a})$$

となる。ただし、添字 a, b は各原子核を表し、電子の質量を m 、核 a, b と電子との距離を r_a, r_b 、核間距離を R 、電気素量を e 、プランク定数 h を 2π で割った量を $\hbar$ と置いた。この系の規格化された波動関数 ψ を、水素原子 a, b の規格化された 1s 波動関数 ϕ_a, ϕ_b の線形結合で

$$\psi = c_a\phi_a + c_b\phi_b \quad (\text{b})$$

のように表す。この近似では、

$$S = \int \phi_a \phi_b dv, \quad H_{aa} = \int \phi_a H \phi_a dv, \quad H_{ab} = \int \phi_a H \phi_b dv \quad (\text{c})$$

を用いて水素分子イオンの波動関数、エネルギー期待値を表すことができる。た

だし、 $\int dv$ は全座標空間での積分を表す。以下の (1) から (4) の問いに答えよ。

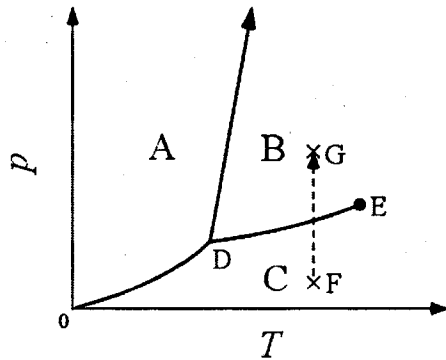
- (1) 式 (b) による近似法を何というか。また、式 (c) で表される S, H_{aa}, H_{ab} はそれぞれ何と呼ばれる量か。
- (2) 対称性を保った状態 ($c_a^2 = c_b^2$) の $c_a (> 0)$ の値を S を用いて表せ。
- (3) (2) で求めた状態のエネルギー期待値を S, H_{aa}, H_{ab} を用いて記述せよ。
- (4) 電子の静止質量は $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ である。水素原子核と電子の静止質量比を求めよ。また、この質量比の値は、ハミルトニアン (a) において暗に仮定されている内容が正当であることを示す。この仮定内容を答えよ。

2. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 状態図（相図）に関して以下の問いに答えよ。

- (1) 図は二酸化炭素 (CO_2) の圧力 (p) - 温度 (T) 状態図（相図）の概略を示したものである。文中の空欄〔ア〕から〔カ〕を埋めよ。

図中の領域 A は〔ア〕、領域 B は〔イ〕、
領域 C は〔ウ〕の状態を示す。また点 D は
〔エ〕、点 E は〔オ〕という。固体の二酸化炭素（ドライアイス）は大気中で融解せず、昇華するが、これは点 D の圧力が大気圧より〔カ〕いことによる。



- (2) 図中の点 F から点 G に向かって動かす（つまり温度一定で、圧力を増す）実験は、シリンダーに二酸化炭素を封入してピストンを押すことで実現できる。この過程を、圧力 (p) を縦軸に、体積 (V) を横軸にとって描け。
- (3) クラウジウス-クラペイロンの式は次式のように与えられる。

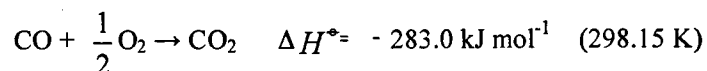
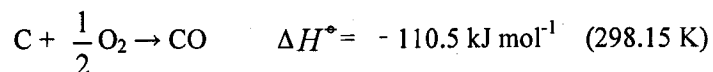
$$dp/dT = \Delta S / \Delta V = \Delta H / (T_f \Delta V)$$
 ここで、 ΔS 、 ΔV 、 ΔH 、 T_f は何か。
- (4) 氷が融解したときの体積変化量を求めよ。水の三重点の圧力は 0.0061 気圧、温度は 273.16 K、また融解熱は 6.01 kJ mol^{-1} である。1 気圧下の融点を 273.15 K とし、1 気圧 = 101.3 kPa とせよ。

[2] 以下の問いに答えよ。

- (1) 二酸化炭素の分子内振動を無視し、分子全体の運動のみを考える。このとき、定容モル熱容量 (C_V)、定圧モル熱容量 (C_p) はいくらか。また、両者の差 ($C_p - C_V$) はいくらか。それぞれ気体定数 R を使って答えよ。ただし、エネルギー等分配則を仮定し、理想気体と考える。

(問題 2 は次のページに続く)

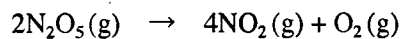
- (2) 以下のグラファイトおよび一酸化炭素の酸化反応式から CO_2 の標準生成エンタルピーの値を示せ。また、ダイヤモンドとグラファイトの 298.15 K における標準エンタルピー差は $\Delta H^\circ = 1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。ダイヤモンドの燃焼熱はいくらか。



- (3) 398.15 K におけるグラファイトの燃焼熱はいくらか。グラファイトの C_p は、298.15 K からこの温度まで $8.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で一定とする。また、酸素の C_p は $29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、二酸化炭素については問い(1)の値を用い、いずれも一定とする。また、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。
- (4) ダイヤモンドの 298.15 K における標準生成ギブズ（自由）エネルギーは 2.87 kJ mol^{-1} である。298.15 K でダイヤモンドとグラファイトが平衡となる圧力はいくらか。ダイヤモンドとグラファイトの密度は、 3.52 g cm^{-3} および 2.25 g cm^{-3} とし、それぞれの密度は圧力により変化しないとする。

3. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 次の気相分解反応



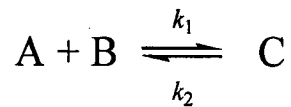
について、以下の(1)から(4)の問いに答えよ。

ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、自然対数 $\ln 2 = 0.693$ 、 $\ln 3 = 1.10$ 、 $\ln 5 = 1.61$ 、とする。

- (1) 上記分解反応の反応次数が N_2O_5 について一次であった。反応速度定数を k 、 N_2O_5 の濃度を $[\text{N}_2\text{O}_5]$ 、 N_2O_5 の初濃度を $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ 、時間を t として、反応速度式を書け。
- (2) 25°C における N_2O_5 の一次の分解反応の速度定数は、 $3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であった。 N_2O_5 の半減期 $t_{1/2}$ が何時間であるかを求めよ。
- (3) 初圧を p_0 としたとき、定容でのこの分解反応の進行により、全圧 p はどのように変化するか記述せよ。さらに、 N_2O_5 のはじめの物質量が半分となったときの全圧 p は初圧 p_0 の何倍になるか答えよ。
- (4) N_2O_5 の分解反応における速度定数の温度依存性を調べた結果、頻度因子 A が $3.38 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。 25°C における分解反応の活性化エネルギー E_a を求めよ。

(問題 3 は次のページに続く)

[2] 次の液相における可逆反応について考える。



ここで、 k_1 、 k_2 は正方向および逆方向の速度定数とする。また、A、B、Cの濃度は、それぞれ[A]、[B]、[C]で表す。Cの生成反応は2次式、分解反応は1次式に従うとして、以下の(1)から(3)の問いに答えよ。

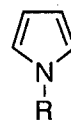
- (1) 反応容器にAとBを入れたところ、Cの生成反応が進行した。Cの濃度変化 $d[\text{C}]/dt$ を式で示せ。
- (2) 反応は平衡状態に達した。平衡状態における濃度 $[\text{C}]_{\text{eq}}$ を式で示せ。
- (3) 反応容器にCのみを入れて、Cの分解反応を観察することにした。Cの初濃度 0.10 mol dm^{-3} において分解反応を観察したところ、初速度 V_0 は $1.8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ で進行し、やがて、反応は平衡に達した。このときの濃度を測定すると、濃度の比は、 $[\text{A}] : [\text{C}] = 1 : 5$ であった。計算式を示し、速度定数 k_1 と k_2 を求めよ。

4. 次の問い[1]～[5]に答えよ。

[1] *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンの2つのいす型配座を書き、どちらの構造が安定であるかを理由と共に述べよ。

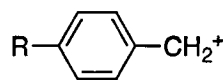
[2] (*Z*)-および(*E*)-2-フェニル-2-ブテンの構造式を示し、どちらが安定であるかを理由と共に述べよ。

[3] ピロールが芳香族性を示す理由を述べよ。また、**1a**と**1b**のどちらが芳香族性が大きいかを理由と共に述べよ。



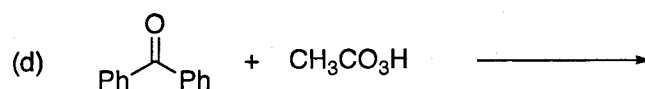
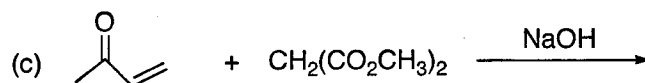
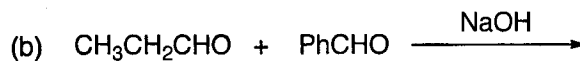
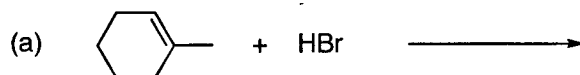
1a: R = Me
1b: R = CO₂Me

[4] ベンジルカチオンは置換基によって安定性が異なる。**2a**と**2b**のどちらが安定であるかを理由と共に述べよ。



2a: R = OMe
2b: R = CN

[5] 次の反応の生成物と反応機構を示せ。



5. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1]以下の合成反応(1)～(7)において、下線(a)～(m)を付したものについて構造式を示せ。なお、生成物として複数の立体異性体のどれかが優先して生成する場合には、主として生成する立体異性体の構造が分かるように表記すること。

- (1) プロピレンオキシド_(a)を臭化メチルマグネシウムと反応させると、生成物_(b)が得られる。
- (2) ボランに対して、少なくとも3当量の1-ヘキセンを反応させ、得られる中間体_(c)を水酸化物イオンの存在下に過酸化水素で酸化すると、生成物_(d)が得られる。
- (3) cis-スチルベン_(e)に臭素を付加させると、生成物_(f)が得られる。
- (4) エタノール中で塩化ベンジル_(g)にナトリウムエトキシドを反応させると、生成物_(h)が得られる。
- (5) エタノール中で臭化 *tert*-ブチルにナトリウムエトキシドを反応させると、生成物_(i)が得られる。
- (6) p-メチルアニリン_(j)を亜硝酸ナトリウムと硫酸を用いてジアゾ化し、発生する中間体_(k)にヨウ化カリウムを反応させると、生成物_(l)が得られる。
- (7) *p*-クロロニトロベンゼンを銅粉と共に加熱すると、生成物_(m)が得られる。

[2]工業薬品の合成方法について次の中から2つを選び、反応式で示せ。

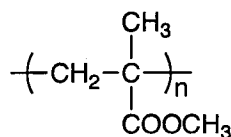
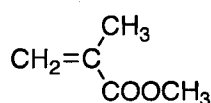
- (a) エチレンを原料の1つとして用いるスチレンの合成
- (b) シクロヘキサノンからの ϵ -カプロラクタムの合成
- (c) ベンゼンとプロピレンからのフェノールの合成
- (d) エチレンからの塩化ビニルの合成

6. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1]以下の(a)～(j)から5つを選び、各々の化合物の構造式を示せ。また、それらの化合物をモノマーとして得られる、工業製品となっている高分子を1つずつ例にならい構造式で示せ。

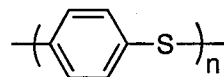
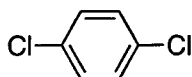
例1) メタクリル酸メチル

(答)



例2) 1,4-ジクロロベンゼン

(答)



(a) アクリロニトリル

(b) 二塩化テレフタロイル

(c) アジピン酸

(d) クロロプレン

(e) メラミン

(f) 酢酸ビニル

(g) テレフタル酸

(h) エチレンオキシド

(i) フェノール

(j) ホスゲン

[2]以下の語群から(1)～(4)に関連深いものをそれぞれ2つ選び、記号で示せ。

(1) 配位重合 (2) 開環重合 (3) 重縮合 (4) 高分子反応

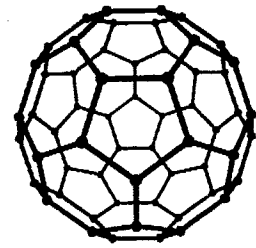
[語群]

- (a) 高分子効果、 (b) 高密度ポリエチレン、 (c) ナイロン-6、
(d) β -プロピオラクトン、 (e) ポリエチレンテレフタレート、
(f) 酢酸セルロース、 (g) ゲル効果、 (h) ナイロン-6,6、
(i) Ziegler-Natta 触媒、 (j) 低密度ポリエチレン

7. 次の問いに答えよ。.

[1] 炭素の同素体に、ダイヤモンド、黒鉛（グラファイト）、フラーレン（ C_{60} ）がある。以下の問いに答えよ。

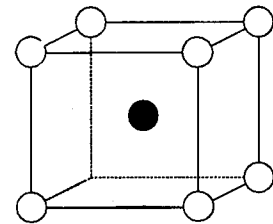
- (1) ダイヤモンドと黒鉛の結晶構造をそれぞれ描け。
- (2) 黒鉛は軟らかく、ダイヤモンドは硬い。この理由を炭素原子の結合形態から説明せよ。
- (3) 黒鉛は良好な異方的導電体である。それに対し、ダイヤモンドの導電率は、黒鉛の $1/10^{18}$ にすぎない。同じ炭素のみからできているにもかかわらず、なぜ黒鉛が導電性を示すかを説明せよ。
- (4) フラーレンは、黒鉛・ダイヤモンドと比較して化学的安定性が低い。この理由をその構造及び結合形態から説明せよ。



フラーレンの構造

[2] 結晶構造に関する以下の問いに答えよ。

- (1) Cs イオンを●、Cl イオンを○として塩化セシウムの結晶構造を図示すると右図のようになる。これにならって、塩化ナトリウムの Na イオンと Cl イオンの分布を図示した上で、単位格子を設定せよ。



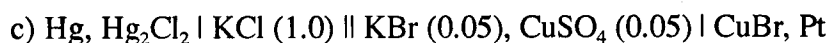
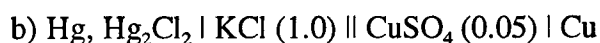
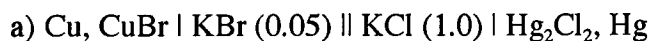
- (2) 塩化ナトリウムの Cl イオンは立方最密充填を形成している。Cl イオンのみからなる面を (1) で解答した図中に示し、そのミラー指数を書け。
- (3) 塩化ナトリウムの Na イオン、塩化セシウムの Cs イオンは、それぞれ単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子のいずれの結晶格子に属するか答えよ。
- (4) 塩化ナトリウムの Na イオン、塩化セシウムの Cs イオンの配位数はそれぞれいくらか。
- (5) 金属酸化物中では、多くの場合金属陽イオンの周りに酸素が配位した多面体が形成される。この時の金属陽イオンの大きさと配位数の関係について 200 字程度で説明せよ。
- (6) NaCl には少量の $CaCl_2$ が固溶し、Ca が Na を置換する。この固溶体の化学式を書け。

8. 以下の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 以下の (1) ~ (4) より 2 つを選び、それぞれ簡単に説明せよ。必要なら関連する式、化合物の構造、模式図などを用いてもよい。

- (1) ネルンスト式
- (2) 電気二重層
- (3) 過電圧
- (4) キレート試薬

[2] 次の電池 a)、b)、c)について以下の問い(1), (2)に答えよ。

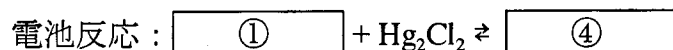
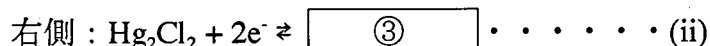
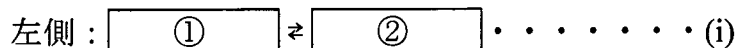


ただし、カッコ内の数値は活量を表すものとする。

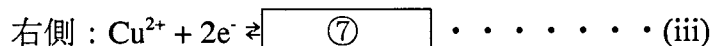
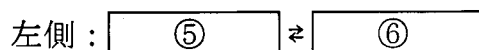
(1) 式中の空欄 ① ~ ⑩ を埋めよ。

a)、b)、c)それぞれの電池における各電極反応式と電池反応式は以下で与えられる。

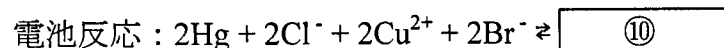
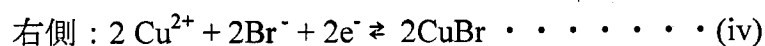
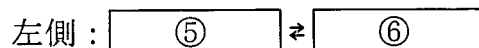
電池 a)



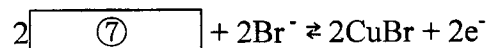
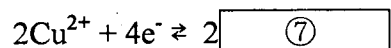
電池 b)



電池 c)



また、電池 c)の右側の電極反応はさらに以下の 2 つの電極反応から構成されている。



(問題 8 は次のページに続く)

(2) 式中の空欄 ～ を埋めよ。

(1)における(i)、(ii)ならびに(iii)式の電極反応の電位をそれぞれ E_1 、 E_2 、 E_3 とすると電池 a)および電池 b)の起電力 E_a および E_b はそれぞれ

$$E_a = E_2 - \text{} \quad \text{および} \quad E_b = \text{} - E_2$$

で与えられる。

また、(iv)式の電極反応の電位 E_4 は

$$E_4 = 2 \text{ } - \text{}$$

で与えられる。したがって、電池 c の起電力 E_c は

$$E_c = 2 \text{ } - \text{} - E_2$$

となるので E_c を電池 a)、b)それぞれの起電力 E_a および E_b を用いて表すと

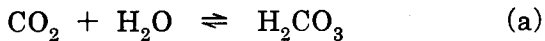
$$E_c = \text{}$$

となる。

9. 次の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 以下の文章の空欄 ① ～ ⑦ に適当な語句および式を入れよ。

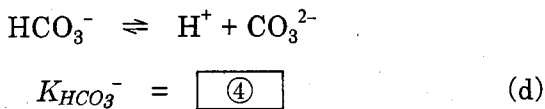
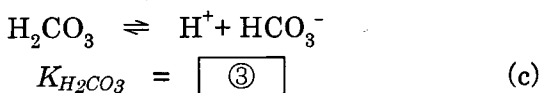
大気中の CO_2 は、その分圧 P_{CO_2} に比例して水に溶解する。これを ① の法則と呼ぶ。
気体 CO_2 の溶解反応を化学式で表すと次のようになる。



(a) 式によって定まる平衡定数を k_{CO_2} とする時、① の法則は、溶解した二酸化炭素の濃度表現 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ および P_{CO_2} を用い次式のようになる。

$$k_{\text{CO}_2} = \text{②} \quad (\text{b})$$

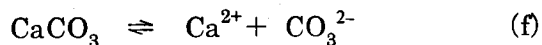
H_2CO_3 は、水中ではさらに次のように解離し、それぞれ平衡定数が (c) および (d) 式のように定義できる。



(b)、(c)、および (d) 式により、 CO_3^{2-} イオン濃度について大気中の CO_2 分圧 P_{CO_2} および水中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ との間に成り立つ (e) 式が得られる。

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{⑤} \quad (\text{e})$$

一方、天然には大量の炭酸カルシウム CaCO_3 が存在し、水中の CaCO_3 が大気中の CO_2 と化学平衡にあるとする。 CaCO_3 は、わずかではあるが水に溶け、(f) 式のように解離する。



この時、炭酸カルシウムの溶解度積 K_{SP} は、 Ca^{2+} および CO_3^{2-} イオンの水中での濃度表現を用いて、

(問題 9 は次のページに続く)

$$K_{SP} = \boxed{\text{⑥}} \quad (\text{g})$$

と表される。

(e) および (g) 式より、大気と平衡にある水中の Ca^{2+} イオン濃度は、大気中の CO_2 分圧 P_{CO_2} および水中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を用いて (h) 式のように表される。

$$[\text{Ca}^{2+}] = \boxed{\text{⑦}} \quad (\text{h})$$

[2] 以下の文章の空欄、 $\boxed{\text{①}}$ ～ $\boxed{\text{⑦}}$ に適切な語句および式を入れよ。

強さ I_0 の単色光が下図に示すように濃度 c 、溶液の厚み l のセルを通過する時、溶液に光が吸収されて入射光の強さが減少する。通過した直後の光の強さを I_t とすれば、 I_0 と I_t の間には $\boxed{\text{①}}$ の法則によって次の関係が成立つ。

$$I_t = \boxed{\text{②}} \cdot 10^{-\epsilon \cdot \boxed{\text{③}}}$$

ただし、 ϵ は、物質、波長、温度などによって決まる比例定数で $\boxed{\text{④}}$ と呼ばれる。

I_0 と I_t との関係において透過率 t は、次式で定義される。

$$t = \boxed{\text{⑤}}$$

透過率の逆数の常用対数は吸光度 E と呼ばれ、吸光度を用いて $\boxed{\text{①}}$ の法則を表すと次式となる。

$$E = \boxed{\text{⑥}}$$

試料溶液に ϵ_A を有する化学種 A および ϵ_B を有する化学種 B が、それぞれ濃度 c_A および c_B で存在する時、同一波長における試料溶液の吸光度は、化学種ごとに加成性が成立ち、次式で表される。

$$E = \boxed{\text{⑦}}$$

