

## 専門科目（午後）

21 大修

時間 13:30 ~ 16:00

物質電子化学

物質科学創造（化学系）

材料物理学（化学系）

「解答はじめ」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題をこえて解答した場合は、すべ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. 解答用紙には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、それぞれに対する解答をともに記入せよ。

1. 以下の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 以下の問い(1)、(2)に答えよ。

(1) 以下に挙げる測定機器ないし物品(a)～(f)で用いられている電磁波の波長は、図中の(ア)～(オ)のどの領域中に含まれるか、記号で答えよ。

	波長	領域
(a) 赤外分光光度計	10 [fm]	(ア)
(b) 紫外可視分光光度計	100 [fm]	
(c) X線光電子分光光度計	1 [pm]	(イ)
(d) ガンマ線透過撮影装置	10 [pm]	
(e) 電子レンジ	1 [nm]	(ウ)
(f) レーザーポインタ	10 [nm]	
	100 [nm]	(エ)
	1 [μm]	
	10 [μm]	(オ)
	100 [μm]	
	1 [mm]	(オ)
	10 [mm]	
	100 [mm]	
	1 [m]	

(2) 真空中で  $2.00 \times 10^{-19}$  J のエネルギーを有する光子の振動数 (単位 Hz)、波長 (単位 m) および波数 (単位  $\text{cm}^{-1}$ ) を求めよ。また、このエネルギーを eV の単位に換算するといくらになるか。

必要に応じて以下の物理定数を用いよ。

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 :  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

電気素量 :  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

(問題 1 は次のページに続く)

[2] 以下の問い(1)、(2)に答えよ。

水素型原子（水素類似原子）は原子核のまわりに電子が1個ある単純な系である。 $e$ を電気素量、 $m_e$ を電子の静止質量、 $Z$ を原子番号、 $h$ をプランク定数 ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )、 $a_0$ をボーア半径とし、原子核の質量は電子の質量よりはるかに大きいものと見なす。また、 $\nabla^2 = (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2})$ である。極座標は  $r, \theta, \varphi$  で表されるものとする。

(1) 水素型原子（水素類似原子）の例を2つ挙げよ。（ $Z=1$ を除く）

(2) 以下、 $Z=1$ の水素原子について、空欄に適切な語句、数式、数字を入れよ。

水素原子のハミルトニアンは、原子核と電子の間の距離を  $r$  とすると、 $\nabla^2$ を用いて

①  で表され、シュレディンガー方程式

$$\hat{H}\phi = E\phi$$

の固有関数は次式で与えられる。

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

このとき、量子数  $n$  を  ② 、 $l$  を  ③ 、 $m$  を  ④  と呼び、 $n=1, 2, 3, \dots$ 、 $l =$   ⑤ 、 $m =$   ⑥  という値をとる。

エネルギー固有値は  $E_n =$   ⑦  で与えられ、いわゆるボーアモデルと一致した結果となる。エネルギー  $E_n$  は  ⑧  だけで決まり、 $n=1$  の場合を除き、一般に  ⑨  重に縮重している。

一方、s 軌道の角度部分は  $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$  で表され、全空間で一定の値を持つ。 $R_{10}(r)$  まで含めた水素原子の 1s 軌道の波動関数は

$$\phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

となる。水素原子の中心からの距離が  $r$  と  $r + \Delta r$  の間の領域に電子を見出す確率  $P_r$  は

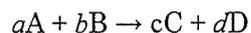
$$P_r dr = R_{nl}^2(r) r^2 dr$$

で与えられるから、 $P_r$  が最大となるのは  $r =$   ⑩  のときである。

2. 以下の問い[1]、[2] に答えよ。

[1] 以下の問い(1)~(3)に答えよ。

(1) 次のような化学反応を考える。



化学種 A, B, C, D の標準生成エンタルピーをそれぞれ  $\Delta H_A^\circ$ 、 $\Delta H_B^\circ$ 、 $\Delta H_C^\circ$ 、 $\Delta H_D^\circ$  と表すとき、これらを用いてこの反応の標準反応エンタルピー変化  $\Delta H^\circ$  を表せ。

- (2) メタン(CH<sub>4</sub>)、ホルムアルデヒド(HCHO)、メタノール(CH<sub>3</sub>OH)およびギ酸(HCOOH)のそれぞれについて、298.2 K、標準状態において二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)へ完全燃焼させた場合のエンタルピー変化を計算し、1 モルあたりの発熱量の大きい順に並べよ。ただし、CH<sub>4</sub>(g)、HCHO(g)、CH<sub>3</sub>OH(l)、HCOOH(l)、CO<sub>2</sub>(g)、H<sub>2</sub>O(l)、O<sub>2</sub>(g) の 298.2 K における標準生成エンタルピーをそれぞれ-74.40、-108.7、-239.1、-425.1、-393.5、-285.8、0 kJ mol<sup>-1</sup> とする。また、g、l はそれぞれ気体、液体を表す。
- (3) 水素(H<sub>2</sub>)で二酸化炭素をメタンに還元する反応を書き、298.2 K、標準状態におけるエンタルピー変化を求めよ。また、この反応は発熱反応か、それとも吸熱反応かを示せ。

(問題 2 は次のページに続く)

[2] 内部エネルギー  $E$ 、エンタルピー  $H$ 、ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$ 、ギブズの自由エネルギー  $G$  などの熱力学関数は、温度  $T$ 、エントロピー  $S$ 、体積  $V$ 、圧力  $p$  のうちの2つの状態量によって定まる。たとえば  $E$  の微小変化は、熱力学第一法則から

$$dE = TdS - pdV$$

と書くことができ、ここでは2つの状態量  $S$  と  $V$  が独立変数となる。また、

$$dE = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$

であるから、状態量である  $T$  と  $p$  はそれぞれ、 $dV=0$  のとき  $\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V$ 、 $dS=0$  のとき  $-\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$  と書き表すことができる。ここで、カッコの右下の添字はその変数が一定であることを意味している。以下の問い(1)~(3)に答えよ。

(1) エンタルピー  $H$  は、 $H = E + pV$  で書き表される。この全微分をとると

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

となる。上述の  $dE$  をこの式に代入し、 $T$  と  $V$  を  $H$  の偏微分を用いて書き表せ。

(2) 圧力一定 ( $dp=0$ ) のもとでは、加えられた熱量  $dQ$  は、全てエンタルピーの増加分 ( $dH$ ) となる。このとき、定圧モル熱容量  $C_p$  を  $H$  の偏微分を用いて書き表せ。

(3) ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  は  $F = E - TS$ 、ギブズの自由エネルギー  $G$  は  $G = F + pV$  で書き表される。これらの全微分から、 $S$  と  $V$  を  $G$  の偏微分を用いて書き表せ。

3. 以下の問い[1]、[2]に答えよ。

[1] 以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 濃度を  $\text{mol dm}^{-3}$ 、時間を  $\text{s}$  の単位でそれぞれ表すとき、1次反応、2次反応、 $n$ 次反応のそれぞれについて速度定数の単位を導け。

(2) 活性化エネルギーが  $166.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  である反応の反応速度は、温度を  $307 \text{ K}$  から  $298 \text{ K}$  に下げると何倍になるかを導け。ただし、気体定数を  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、自然対数の底を  $e$  とし、 $e^1 = 2.718$ 、 $e^2 = 7.389$ 、 $e^5 = 148.4$  とする。

(3) 時間  $t$  に対するアゾメタンの分圧  $p$  の変化を温度  $600 \text{ K}$  で追跡して、次表の結果を得た。

$t$	0	$1.00 \times 10^3$	$2.00 \times 10^3$	$3.00 \times 10^3$	$4.00 \times 10^3$
$p$	$1.09 \times 10^1$ ( $= p_0$ )	7.62	5.32	3.71	2.59
$\ln(p/p_0)$	0	$-3.58 \times 10^{-1}$	$-7.17 \times 10^{-1}$	-1.08	-1.44
$1/p - 1/p_0$	0	$3.95 \times 10^{-2}$	$9.62 \times 10^{-2}$	$1.78 \times 10^{-1}$	$2.94 \times 10^{-1}$

ただし、 $p_0$  はアゾメタンの初期分圧を表し、 $p$  および  $p_0$  の単位は  $\text{Pa}$ 、 $t$  の単位は  $\text{s}$  である。

次式で表されるアゾメタンの分解反応が、アゾメタンについて何次反応かを説明せよ。

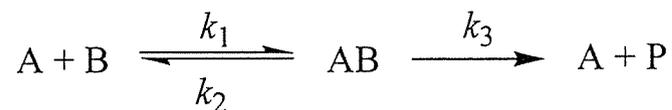


また、 $600 \text{ K}$  での反応速度定数を導け。

(問題3は次のページに続く)

[2] 物質 A と物質 B とが反応し、中間体 AB を経て生成物 P ができる反応がある。この反応では、P の生成速度は A の濃度に依存するが、A は反応の前後で正味の変化を受けないことがわかっている。

ここで、反応機構が、



と提案された。中間体 AB に対し定常状態近似が適用できるものとして、以下の問い(1)~(5)に答えよ。ただし、 $k_1 \sim k_3$  は各反応の速度定数である。

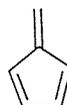
- (1) 物質 A の濃度[A]と物質 B の濃度[B]および速度定数を用いて、中間体 AB の濃度 [AB]を表せ。
- (2) 反応開始時における物質 A の濃度[A]<sub>0</sub> と[A]を用いて、[AB]を表せ。
- (3) [A]<sub>0</sub> と[B]および速度定数を用いて、[AB]を表せ。
- (4) [A]<sub>0</sub> と[B]および速度定数を用いて、生成物 P の生成速度式を表せ。
- (5)  $(k_2 + k_3)/k_1$  が[B]に比べて無視できるほど小さいとする。このとき、生成物 P の生成速度が[B]に対してどのような依存性を示すかを説明せよ。

4. 以下の問い[1]~[5]に答えよ。

[1] 次の化合物 **1** および **2** は大きな双極子モーメントをもつ。この双極子モーメントの方向を示し、大きな双極子モーメントが現れる理由を考察せよ。



**1**

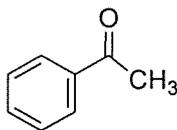


**2**

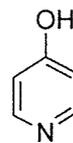
[2] *m*-キシレンおよび *p*-キシレンのニトロ化の主生成物を構造式で示せ。また、どちらの化合物のニトロ化の反応速度が大きいかを理由とともに述べよ。

[3] 1,3-ブタジエンの分子軌道のうち、最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) を図で示せ。

[4] 次の化合物 **3** および **4** の互変異性体の構造を示せ。



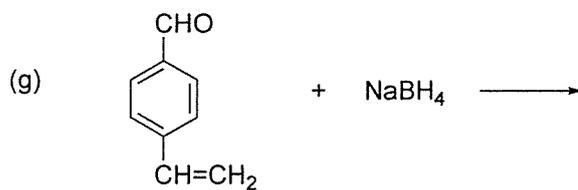
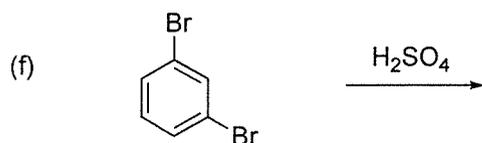
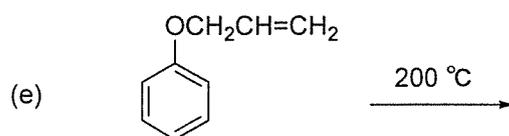
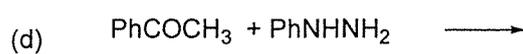
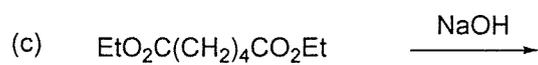
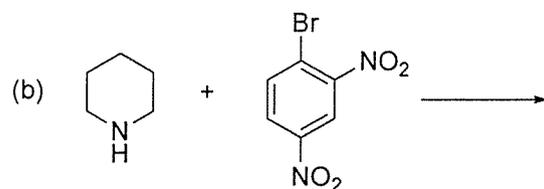
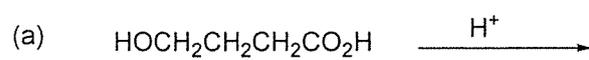
**3**



**4**

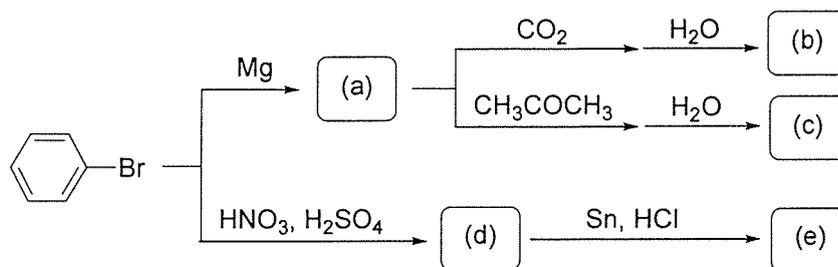
(問題4は次のページに続く)

[5] 次の反応の主生成物を構造式で示せ。



5. 以下の問い[1]～[3]に答えよ。

[1] 次の反応式の空欄(a)～(e)に適した構造式を記入せよ。



[2] 化学物質の合成プロセスの一部は、安全性、資源の有効利用、環境保護などの面で問題点を有しており、改善のための研究は益々重要になっている。以下の合成反応(1)～(5)から3つを選び、それぞれの反応式を示せ。また、選んだ反応について、上記の観点からどのような問題点を含んでいるかをそれぞれ100字以内で述べよ。

- (1) 塩化ベンジルからのフェニルアセトニトリルの合成
- (2) ヨウ化メチルによるフェニルアセトニトリルの $\alpha$ -メチル化反応
- (3) ビスフェノールAとホスゲンからのポリカーボナートの合成
- (4) プロピレンからのプロピレンクロルヒドリンを経るプロピレンオキシドの合成
- (5) 塩化アセチルを用いるアニソールのフリーデルクラフツ反応

[3] 石油化学プロセスの基礎原料であるエチレンやプロピレンなどの低級オレフィンのわが国における製造に関し、以下の問い(1)～(3)に答えよ。

- (1) 低級オレフィンの製造プラント（通常エチレンプラントと呼ばれる）において、原料として供給されるパラフィン混合物は通常何と呼ばれるか。また、それはどのような化学プロセスにより得られているかを100字以内で述べよ。

（問題5は次のページに続く）

- (2) エチレンプラント内ではパラフィン混合物の熱分解が行われる。この過程では、主として (a) 炭素間結合の開裂によるラジカルの発生、(b) 発生したラジカルがパラフィン分子の2級炭素から水素を引き抜くことによる新たなラジカルの発生、(c) 上記の (a) や (b) のプロセスで発生したラジカルの $\beta$ -開裂によるオレフィンの生成、(d) ラジカル同士の結合など、ラジカルの関与する種々の反応が同時に進行する。構造が  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  であるパラフィン分子に注目し、その熱分解を考えた場合、(a)、(b)、(c) に相当する反応をひとつずつ反応式で例示せよ。
- (3) エチレンプラントにおける熱分解は吸熱反応であり、原料であるパラフィン混合物の各成分それぞれから、オレフィンを含む各種炭化水素の混合物が分解生成物として得られる。オレフィン成分を効率的に得るため、分解温度を適切に設定するほか、パラフィン混合物と共に水蒸気を反応器に送入する方式（スチームクラッキングと呼ばれる）が一般的に採られている。(a) 分解温度の設定にあたってどのような点を考慮すべきか、(b) スチームクラッキングと呼ばれる方式はパラフィンの熱分解反応にどのような効果があるのかについて、それぞれ 100 字以内で述べよ。

6. 以下の問い[1]～[4] に答えよ。

[1] ラジカル重合の素過程である開始反応、生長反応、停止反応について、ラジカル開始剤を過酸化ベンゾイル、モノマーをスチレンとして反応式で示せ。

[2] ビニルモノマー ( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ) の重合で生成する直鎖状高分子の結合方法には head-to-head 型と head-to-tail 型がある。繰り返し単位の結合がすべて head-to-tail 型である場合の立体規則性について考えられる異性体を図示し、それぞれの構造の呼称を記せ。

[3] 次の文章の空欄 a ～ k に入る適切な言葉を下の語群から選択せよ。

重合反応は大別して逐次重合と連鎖重合に分類される。逐次重合としては、次の重合形式が挙げられる。a は、モノマー中の2種の縮合可能な官能基から水などの小分子の b を繰り返して、高分子が生成する反応である。他方、イソシアナート基と活性水素を持つ化合物との反応のような c 反応の繰り返しによって、b 分子を生成せずに、段階的に高分子が生成する反応を d と呼ぶ。e は、c と f の繰り返しにより高分子が生成する反応である。a により得られる重要なポリマーとしては g や h が、d により得られるポリマーとしては i や j が、e によって得られるポリマーとしては k などが挙げられる。

ポリウレタン、付加縮合、フェノール樹脂、平衡、ABS樹脂、付加、アニオン重合、エポキシ樹脂、脱離、付加重合、縮合、ナイロン66、重付加、重縮合、PET、ポリスチレン

[4] 次の語句(1)～(6)から3つを選び、それぞれ200字以内で説明せよ。必要なら説明に図や反応式を用いてもよい(図や反応式は字数に含めない)。

- (1) 線状低密度ポリエチレン
- (2) グラフト共重合体
- (3) 塊状重合
- (4) 再生セルロース繊維
- (5) Ziegler-Natta 触媒
- (6) ガラス転移温度

7. 以下の問い[1]、[2] に答えよ。

[1] 希ガスと同じ電子構造をもつイオンを下の図に示す。この図では、イオン半径と分極率の大きさをあわせて示している。以下の問い(1)~(5)に答えよ。

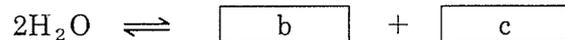
	(A) ←	イオン半径		→ (B)			
	(C) ←	分極率		→ (D)			
(E) ↑	(G) ↑	ア	イ	ウ	エ	オ	カ
イオン半径 ↓	分極率 ↓				(He)	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>
		N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	(Ne)	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
		P <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	(Ar)	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
		As <sup>3-</sup>	Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	(Kr)	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
		Sb <sup>3-</sup>	Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	(Xe)	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
(F) ↓	(H) ↓						La <sup>3+</sup>

- イオン半径の大小について、(A) と (E) に当てはまる「大」もしくは「小」の文字を、その理由と共に記せ。
- 分極率の大小について、(C) と (G) に当てはまる「大」もしくは「小」の文字を、その理由と共に記せ。
- 図中に、ウ、エ、オの記号で表した族の総称名を述べよ。
- この図に示した元素の単体もしくはその組み合わせからなる下記の化合物①~⑥について、どのような化学結合で形成されるか、その結合の種類を述べよ。さらにその電気的性質（金属か絶縁体かなど）を、その理由と共に述べよ。  
 ① P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> ② Sb 単体 ③ Na 単体 ④ LaF<sub>3</sub> ⑤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ⑥ Li<sub>3</sub>N
- 塩化物において、陽イオンが高電荷の化合物は、陽イオンが低電荷の化合物より融点や沸点が低い（たとえば、AlCl<sub>3</sub>: 融点 192℃; NaCl: 融点 808℃）。その理由を、構成元素の結合の種類、および分極率の大小をもとにして、簡単に記せ。

(問題7は次のページに続く)

[2] 次の文章中の空欄 a ～ o に適切な化学式、または語句を入れよ。

水やアルコールなどは a 性溶媒であり、これらの溶媒は自己解離する特徴を持つ。  
例えば、水の解離反応を最も簡単に書くと



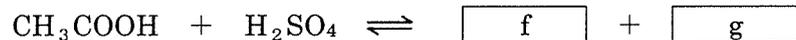
であり、b とアンモニアは等電子構造を持つ。

水のイオン解離のより一般的な式は



である。ここで  $x$ 、 $y$  は自己解離したイオン種それぞれの水和水の数をあらわす。

ブレンステッド-ローリーの酸と塩基の定義は、全ての a 性溶媒に適用することができる。この定義によれば、酸とは a を供給する物質であり、塩基とは a を受容する物質である。例えば、酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  は水中で酸であるが、硫酸を溶媒にしたときには、以下のイオン解離の式にしたがい、塩基として働く。

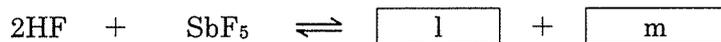


ルイスの定義によれば、酸は h であり、塩基は i である。この定義はプロトンを含まない多くの系に適用可能である。例えば、次の反応



も酸-塩基反応であり、この場合、ClF は塩基であり、 $\text{BF}_3$  は酸である。

また、次の反応



では、左辺の n が酸であり、o が塩基である。

8. 以下の問い[1]～[3] に答えよ。

[1] 硫黄を含む物質の重量分析では、硫黄を酸化して硫酸イオンとし、これをバリウムイオンと反応させて  $\text{BaSO}_4$  の沈殿として秤量する。以下の問い(1)～(4)に答えよ。

(1)  $\text{BaSO}_4$  の溶解反応式を記述し、その溶解度積  $K_{\text{sp}}$  を定義せよ。

(2)  $\text{BaSO}_4$  の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  は  $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  (室温) である。 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{BaSO}_4$  を室温の純水  $1 \text{ dm}^3$  に加えたとき、溶液中には投入量の何%の  $\text{BaSO}_4$  が溶けているか答えよ。

(3) できる限り  $\text{SO}_4^{2-}$  を沈殿として分離するために、小過剰の沈殿剤を加える。これはどのような現象を利用しているか説明せよ。また、 $\text{SO}_4^{2-}$  を精度良く定量するのに有効な沈殿剤の例 (試薬名) をひとつあげよ。

(4)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{BaSO}_4$  を室温の純水  $1 \text{ dm}^3$  に加えた後、その溶液に沈殿剤を加えて  $\text{Ba}^{2+}$  の濃度を  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  だけ過剰とした。残存する  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度を答えよ。

[2] つぎの (a)、(b) について以下の問い(1)、(2)に答えよ。ただし、ファラデー定数を  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とせよ。

(a) 塩化亜鉛水溶液に一对の炭素電極を挿入し、 $500 \text{ mA}$  の直流電流を  $10$  分間通じると陽極では  が  mol、陰極では  が  mol 生成した。

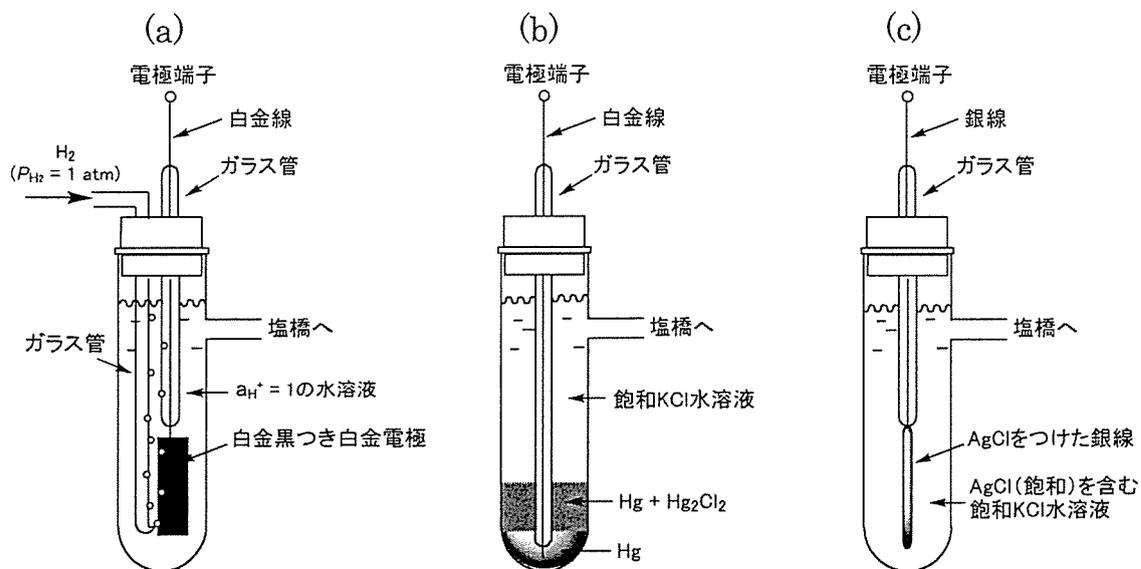
(b) 純粋な銅板を陰極に使い、銀および亜鉛を不純物として含んでいる粗銅板を陽極に用いて、硫酸銅(II)水溶液を低い電圧で電気分解すると、陽極板は薄くなり陰極板は純粋な銅の析出によって厚くなった。銅電極に代え、一对の炭素電極を用いて同じ溶液を同じ条件で電気分解すると、陽極では主に  が、陰極では主に  が生成した。

(1) 空欄のア～カにあてはまる物質名または数字を記せ。

(2) (b)における下線部の電気分解は粗銅の工業的な精錬法の一つである。この方法でなぜ粗銅が純粋な銅に精錬されるのか、その理由を説明せよ。

(問題 8 は次のページに続く)

[3] 代表的な3種類の基準電極（参照電極ともいう）の模型図を下に示した。これらの基準電極について、以下の問い(1)、(2)に答えよ。



- (1) (a)、(b)、(c)に示した基準電極の名称をそれぞれ答えよ。
- (2) (a)、(b)、(c)に示した基準電極の電極反応式をそれぞれ示せ。

9. 次の文を読み、以下の問い(1)~(4)に答えよ。

ただし、水素の原子量を 1.00、炭素の原子量を 12.0、酸素の原子量を 16.0、アボガドロ定数を  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、気体定数を  $8.20 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とせよ。

メタンハイドレートは水分子とメタン分子とからなる氷状の結晶性物質で、大陸棚の海底やシベリアの凍土地帯に大量に存在している。メタンハイドレートはその重量あたり大量のメタンを含み、新たな天然ガス資源としての可能性も検討されている。

メタンハイドレートの結晶は  $a = b = c = 11.8 \text{ \AA}$  の立方晶である。その結晶構造を図1に示す。この構造中で水分子は内部に空隙を持った籠型構造(ケージ)を作る。ケージには図2(a)の12個の正五角形からなる正十二面体( $5^{12}$ ケージ)と、図2(b)の正五角形12面と正六角形2面からなる十四面体( $5^{12}6^2$ ケージ)の2種類がある。ケージの各頂点は水の酸素原子である。 $5^{12}$ ケージは体心立方格子を形成する。2個の $5^{12}6^2$ ケージは、酸素の作る六角形の面を共有してお互いに連結し、単位格子の面心位置に存在する。

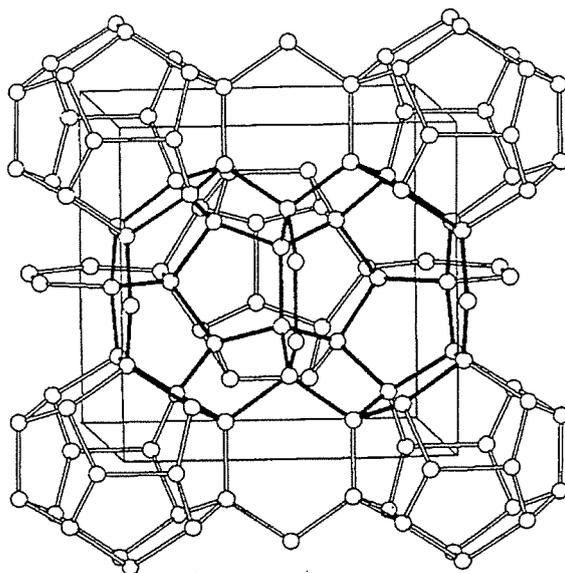
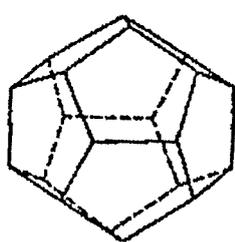
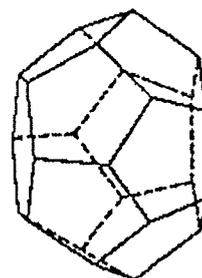


図1 メタンハイドレートの結晶構造  
細線は単位格子を示す



(a)  $5^{12}$ ケージ (正十二面体)



(b)  $5^{12}6^2$ ケージ (十四面体)

図2 メタンハイドレートの2種類のケージの構造

(問題9は次のページに続く)

- (1) 単位格子を構成する  $5^{12}$  ケージは  $m$  個、 $5^{12}6^2$  ケージは  $n$  個である。 $m$ 、 $n$  を求めよ。
- (2) ケージの各頂点は水の酸素原子である。 $5^{12}$  ケージ、 $5^{12}6^2$  ケージを構成する水分子の数はそれぞれ  $x$  個、 $y$  個である。 $x$ 、 $y$  を求めよ。
- (3) ケージを構成している水分子は4つのケージに共有されている。したがって、単位格子を構成する水分子の数は  $(m \times x + n \times y) / 4$  式で計算でき、46 になる。 $5^{12}$  ケージにメタン分子が1個、 $5^{12}6^2$  ケージにメタン分子が1個取り込まれるとすると、単位格子に含まれるメタン分子の数は  $m + n$  個になる。このメタンハイドレート結晶の密度を有効数字3桁で答えよ。
- (4) メタンハイドレート結晶 1.00 kg に含まれるメタンの質量は何 g かを求め、この質量のメタンの 300 K、1.00 atm における体積を求めよ。解は有効数字3桁で答えよ。