

受 験 番 号					

東京大学大学院新領域創成科学研究科

物質系専攻

平成 31 (2019) 年度大学院入学試験問題

修士課程・博士後期課程共通

専 門 科 目

平成 30 (2018) 年 8 月 21 日 (火)

13 : 30 ~ 16 : 30 (180 分)

注意事項

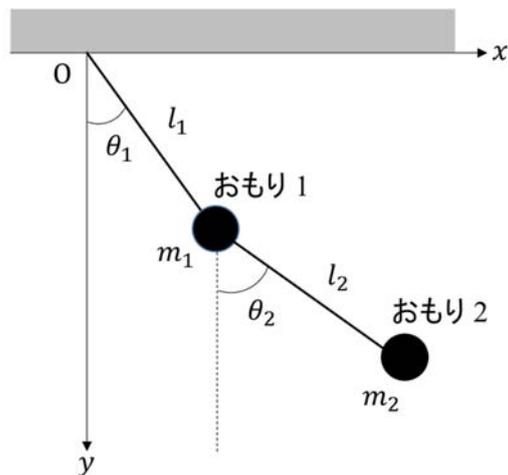
1. 試験開始の合図があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. 本冊子の総ページ数は 26 ページです。落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所などがあつた場合には申し出て下さい。
3. この問題冊子の中にある第 1 問から第 13 問までの中から 4 問を選択し、解答して下さい。各 1 問につき解答用紙 1 枚を使って下さい。必要ならば裏面を使用しても構いません。その場合、裏面に続くことを明記して下さい。
4. 解答には必ず黒色鉛筆（または黒色シャープペンシル）を使用して下さい。
5. 解答は日本語または英語で記入して下さい。
6. 配布された解答用紙（4 枚）の指定箇所に、受験番号とその解答用紙で解答する問題番号を必ず記入して下さい。
7. この問題冊子にも必ず受験番号を記入して下さい。問題冊子は試験終了後に回収します。
8. 試験開始後は、たとえ棄権する場合でも退室することはできません。





## 第1問

図に示すように、質量が無視できる延伸しない棒の先に、大きさの無視できる2つのおもりを取り付け、二重振り子を作る。 $x$  軸の正の方向が水平右向きに、 $y$  軸の正の方向が鉛直下向きになるような直交座標系を設定する。原点  $O$  を二重振り子の支点とし、 $O$  から質量  $m_1$  のおもり1までの棒の長さを  $l_1$ 、おもり1から質量  $m_2$  のおもり2までの棒の長さを  $l_2$  とする。また、図に示すように、それぞれの棒の鉛直線とのなす角度を  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  とする。この振り子は、



$xy$  平面内を運動する。ある物理量  $X$  の時間  $t$  に関する微分を  $\dot{X}$  で表し、重力加速度の大きさを  $g$  とする。摩擦の影響は無視してよい。以下の問いに答えよ。

- (1) おもり1の  $xy$  平面内での位置  $(x_1, y_1)$  を  $l_1, \theta_1$  を用いて表せ。
- (2) おもり2の  $xy$  平面内での位置  $(x_2, y_2)$  を  $l_1, \theta_1, l_2, \theta_2$  を用いて表せ。
- (3) おもり1の運動エネルギー  $T_1$  を  $l_1, \theta_1, m_1$  を用いて表せ。
- (4) おもり2の運動エネルギー  $T_2$  を  $l_1, \theta_1, l_2, \theta_2, m_2$  を用いて表せ。
- (5) おもり1の位置エネルギー  $U_1$  を  $g, l_1, \theta_1, m_1$  を用いて表せ。ただし、 $O$  を  $U_1$  の基準にとることとする。
- (6) おもり2の位置エネルギー  $U_2$  を  $g, l_1, \theta_1, l_2, \theta_2, m_2$  を用いて表せ。ただし、 $O$  を  $U_2$  の基準にとることとする。
- (7) 二重振り子のラグランジュの運動方程式を  $g, l_1, \theta_1, m_1, l_2, \theta_2, m_2$  を用いて表せ。ただし、ラグランジアン  $L$  は、運動エネルギー  $T$  と位置エネルギー  $U$  を用いると、 $L = T - U$  で表される。また、ラグランジュの運動方程式は、一般化座標を  $q$  として、

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0$$

と表される。

次に、 $|\theta_1|$ 、 $|\theta_2|$ 、及び  $|\theta_1 - \theta_2|$  が 1 より十分小さい場合を考える。以下では、微小角  $\theta$  に対して、 $\cos\theta \approx 1$ 、 $\sin\theta \approx \theta$  と近似し、また、 $\dot{\theta}_i^2$  ( $i = 1, 2$ ) の項は無視してよいものとする。

(8) おもり 1、おもり 2 が同一の角振動数で振動する運動を固有振動と呼ぶ。固有角振動数を  $\omega$  とした場合の、おもり 1、おもり 2 の運動の一般解は、それぞれ  $\theta_1 = A_1 \sin(\omega t + \varphi_1)$ 、 $\theta_2 = A_2 \sin(\omega t + \varphi_2)$  で与えられる。ここで、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$  は定数である。下記 (a)、(b) の場合において、(7) で求めた運動方程式を解き、 $\omega^2$  を求めよ。

(a)  $m_1 = m_2$ 、 $l_1 = l_2$  の場合。

(b)  $m_2 > m_1$  の場合。

## 第2問

真空の透磁率を  $\mu_0$  として以下の問いに答えよ。

- (1) 無限に広く厚さが無視できる薄い導体板を  $xz$  平面に置き、図1のように面電流密度  $i$  の定常電流を  $z$  軸の正方向に流す。点  $P(0, R, 0)$  に生じる磁束密度  $\mathbf{B}$  をベクトル表示で答えよ。ただし  $R > 0$  とする。

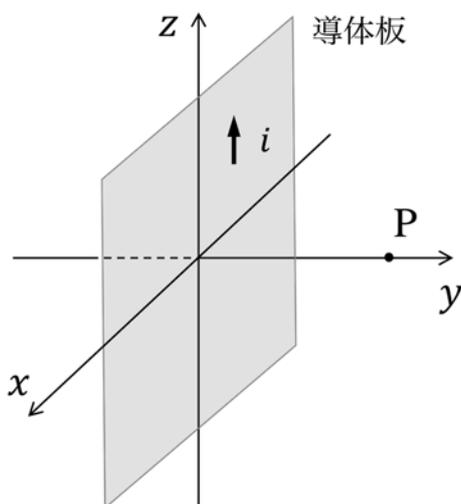


図1

- (2) 無限に長い太さの無視できる導線が図2のように  $y$  軸と平行に置かれ、 $z$  軸と  $z = h (> 0)$  で交わっている。導線には定常電流  $I$  が  $y$  軸の正方向に流れている。また、長方形の閉回路を  $xy$  平面上に置く。回路の中心座標は  $(x, 0, 0)$  であり、回路の長軸は  $y$  軸に平行で長さ  $L$ 、短軸は  $x$  軸に平行で長さ  $b$  である。
- 回路の中心座標における磁束密度  $\mathbf{B}$  をベクトル表示で示せ。
  - 回路の中心座標における磁束密度  $\mathbf{B}$  の  $z$  成分の  $x$  依存性を  $-3h < x < 3h$  の範囲で図示せよ。
  - 回路を貫く磁束  $\Phi$  を求めよ。

次に、回路が一定の速さ  $v$  で  $x$  軸の正方向に移動している場合を考える。

- 回路に生じる誘導起電力  $V_1$  を  $x$  の関数として求めよ。
- 回路に生じる誘導起電力の大きさ  $|V_1|$  が最大値をとるときの回路の中心座標  $(k, 0, 0)$  及び、最大値  $V_m$  を求めよ。ただし、 $h, L \gg b > 0$  である。

- (f)  $V_1$  の  $x$  依存性を  $-3h < x < 3h$  の範囲で図示せよ。また、得られた図と (b) で示した図との関係を述べよ。

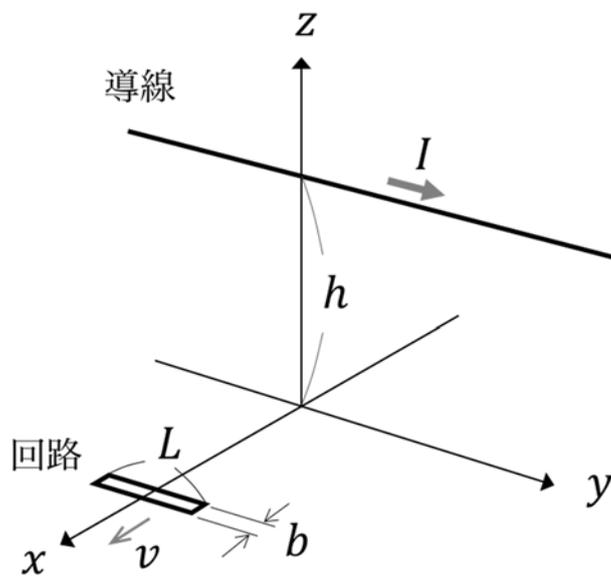


図 2

### 第3問

水素原子を考える。スピンを考慮しない時、質量  $m_e$ 、電荷  $-e$  ( $e > 0$ ) の電子のシュレーディンガー方程式を、原子核の位置を原点とした図のような極座標  $(r, \theta, \phi)$  で表すと

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\mathbf{L}^2}{2m_e r^2} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi) \quad ①$$

となる。ここで、 $\hbar$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\psi$ 、 $E$  はそれぞれ、プランク定数を  $2\pi$  で割った値、真空の誘電率、波動関数、エネルギーである。 $\mathbf{L}$  は角運動量演算子であり、

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad ②$$

が成り立つ。するとシュレーディンガー方程式の解は、3つの量子数  $n, l, m$  で指定できて、 $\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ 、 $E = E_n$  と表せる。ここで、 $n, l, m$  はそれぞれ  $n = 1, 2, \dots$ 、 $l = 0, 1, \dots, n-1$ 、 $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$  のような値をとる整数である。 $R_{nl}(r)$  は動径方向の規格化された波動関数で、ボーア半径  $a_0$  を用いて、

$$R_{10}(r) = \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \quad ③$$

$$R_{20}(r) = \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad ④$$

$$R_{21}(r) = \left( \frac{1}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad ⑤$$

のように書ける。また、 $Y_l^m(\theta, \phi)$  は角度方向の規格化された波動関数であり、

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad ⑥$$

$$Y_1^1(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(i\phi) \quad ⑦$$

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \quad ⑧$$

$$Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(-i\phi) \quad ⑨$$

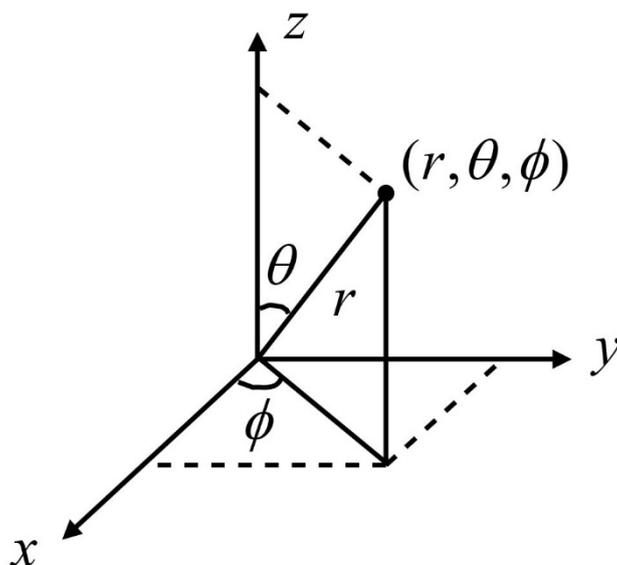
のように書ける。以下の問いに答えよ。ただし、 $a > 0$ 、 $N = 0, 1, 2, \dots$  について成り立つ以下の積分公式を用いてよい。

$$\int_0^\infty x^N \exp(-ax) dx = \frac{N!}{a^{N+1}} \quad ⑩$$

- (1)  $E_1$  を求めよ。
- (2)  $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}$  となることを示せ。
- (3)  $n = 1$  の状態における  $r$  の期待値を求めよ。
- (4)  $n = 1$  の状態において、電子を見いだす確率が最も大きくなる  $r$  の値を求め、(3) で求めた値の何倍になるか答えよ。

次に、水素原子に  $z$  軸の正の方向に一様な電場  $E_z$  をかける。電場は十分弱いとして、その効果を摂動として扱うものとする。

- (5)  $n = 1$  の状態のエネルギーを 1 次摂動の範囲で求めよ。
- (6)  $E_z = 0$  では  $n = 2$  の 4 つの状態は縮退している。摂動ハミルトニアンを  $n = 2$  の 4 つの状態を基底とした  $4 \times 4$  の行列で表すことを考える。  
 $\langle R_{20}Y_0^0 | z | R_{20}Y_0^0 \rangle$ 、 $\langle R_{21}Y_1^m | z | R_{21}Y_1^{m'} \rangle$ 、 $\langle R_{20}Y_0^0 | z | R_{21}Y_1^{\pm 1} \rangle$  がそれぞれ 0 であることを示せ。ただし、 $m$  と  $m'$  はそれぞれ  $m = -1, 0, 1$ 、 $m' = -1, 0, 1$  のような整数を独立にとるとする。なお、角度方向の波動関数のみ考慮すれば十分であることを留意せよ。
- (7)  $\langle R_{20}Y_0^0 | z | R_{21}Y_1^0 \rangle$  を求め、摂動ハミルトニアンを  $n = 2$  の 4 つの状態を基底とした  $4 \times 4$  の行列で表せ。
- (8)  $n = 2$  の状態のエネルギーを 1 次摂動の範囲で求めよ。



## 第4問

異種の元素からなる二原子分子  $N$  個からなる系の分子回転を考える。一つの分子の回転に関する固有状態は二つの量子数  $\ell$  と  $m$  で表される。ここで、 $\ell$  は負でない整数であり、 $m$  は  $-\ell \leq m \leq \ell$  を満たす整数である。結合距離を一定とすると、固有状態の回転エネルギー  $\varepsilon_{\ell m}$  は正の定数  $q$  を用いて

$$\varepsilon_{\ell m} = \ell(\ell + 1)q \quad \text{①}$$

と書ける。以下、量子数  $\ell$  と  $m$  で表される固有状態にある分子の数を  $N_{\ell m}$ 、熱平衡における  $N_{\ell m}$  の平均値を  $\langle N_{\ell m} \rangle$  と表す。ボルツマン定数を  $k$ 、絶対温度を  $T$  として、以下の問いに答えよ。

- (1) 内部エネルギー  $E$  を  $N_{\ell m}$  と  $\varepsilon_{\ell m}$  を用いて表せ。
- (2) すべての  $\ell$  と  $m$  の組に対して  $N_{\ell m}$  を指定したときの場合の数  $W$  を  $N!$ 、 $N_{\ell m}!$  を用いて表せ。
- (3) 自由エネルギー  $F$  を  $F \equiv E - TS$  で定義する。ここで、 $S$  はエントロピーである。すべての  $\ell$  と  $m$  の組に対して  $N_{\ell m}$  を指定したときの自由エネルギー  $F$  を  $N!$ 、 $N_{\ell m}$ 、 $N_{\ell m}!$ 、 $\varepsilon_{\ell m}$ 、 $k$ 、 $T$  を用いて表せ。
- (4) 熱平衡状態では、(3)で定義した自由エネルギー  $F$  が最小となるはずである。量子数  $\ell$ 、 $m$  で指定される固有状態にある一つの分子が量子数  $\ell'$ 、 $m'$  で指定される固有状態に移行したときの自由エネルギー  $F$  の変化を考えることにより、 $N_{\ell m}$  や  $N_{\ell' m'}$  が 1 より十分大きければ、

$$\frac{\langle N_{\ell' m'} \rangle}{\langle N_{\ell m} \rangle} = \exp \left[ -\frac{1}{kT} (\varepsilon_{\ell' m'} - \varepsilon_{\ell m}) \right] \quad \text{②}$$

となることを示せ。

任意の量子数  $\ell$ 、 $m$  について②式が成り立つことから、

$$\langle N_{\ell m} \rangle = \frac{N}{Z} \exp \left( -\frac{\varepsilon_{\ell m}}{kT} \right) \quad \text{③}$$

という関係が導かれる。③式の  $Z$  を分配関数と呼ぶ。

- (5) 分配関数  $Z$  を  $\varepsilon_{\ell m}$ 、 $k$ 、および、 $T$  を用いて表せ。

(6)  $\beta = \frac{1}{kT}$  と変数変換すると、熱平衡状態の内部エネルギー  $U$  が

$$U = -\frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \quad \text{④}$$

と書けることを示せ。

以下では、 $kT \gg q$  が成り立つ高温領域における熱平衡状態を考える。

(7)  $\ell$  に関する和を積分で近似することにより、分配関数  $Z$  を  $q$ 、 $k$ 、および、 $T$  を用いて表せ。

(8) 内部エネルギー  $U$  と熱容量  $C$  を求めよ。

(9) エントロピー  $S$  は、定数  $A$ 、 $B$  を用いて、 $S = A + B \ln T$  と書ける。 $B$  を求めよ。

## 第5問

図1のように、角振動数  $\omega$  の直線偏光の光を空気中から透明なガラスに入射する。空気とガラスの境界面は  $xy$  面である。光の入射面は  $xz$  面であり、入射角を  $\alpha$  とする。空気の屈折率は1であるとし、ガラスの屈折率は  $n (> 1)$  とする。空気およびガラスの透磁率は、真空中の透磁率  $\mu_0$  と等しいものとする。入射光、屈折光、反射光の電場（磁場）ベクトルを、それぞれ、 $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{E}'$ 、 $\mathbf{E}''$  ( $\mathbf{H}$ 、 $\mathbf{H}'$ 、 $\mathbf{H}''$ ) とする。これらのベクトルは、以下のように表される。

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= E_0 \sin(k_x x + k_z z - \omega t), & \mathbf{H} &= H_0 \sin(k_x x + k_z z - \omega t) \\ \mathbf{E}' &= E'_0 \sin(k'_x x + k'_z z - \omega t), & \mathbf{H}' &= H'_0 \sin(k'_x x + k'_z z - \omega t) \\ \mathbf{E}'' &= E''_0 \sin(k''_x x + k''_z z - \omega t), & \mathbf{H}'' &= H''_0 \sin(k''_x x + k''_z z - \omega t) \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{E}_0$ 、 $\mathbf{E}'_0$ 、 $\mathbf{E}''_0$  ( $\mathbf{H}_0$ 、 $\mathbf{H}'_0$ 、 $\mathbf{H}''_0$ ) は、電場（磁場）の振幅と向きを表すベクトルであり、その振幅は、それぞれ、 $E_0$ 、 $E'_0$ 、 $E''_0$  ( $H_0$ 、 $H'_0$ 、 $H''_0$ ) である。また、 $k_x$  ( $k_z$ )、 $k'_x$  ( $k'_z$ )、 $k''_x$  ( $k''_z$ ) は、それぞれ、入射光、屈折光、反射光の波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の  $x$  成分 ( $z$  成分) である。この  $x$  成分については、 $k_x = k'_x = k''_x$  の関係が成り立つ。

- (1) 図1のように、屈折角を  $\beta$ 、反射角を  $\gamma$  とする。このとき、以下の関係が成り立つことを示せ。

$$\sin \alpha = n \sin \beta, \quad \gamma = \alpha$$

- (2) 入射光の電場が入射面に垂直であるときの電場の振幅反射率  $r_s = \frac{E''_0}{E_0}$  が以下のように表されることを示せ。

$$r_s = \frac{E''_0}{E_0} = \frac{\sin(\beta - \alpha)}{\sin(\alpha + \beta)}$$

ここで、入射光の電場振幅  $E_0$  と反射光の電場振幅  $E''_0$  は、図2のように  $y$  方向を正にとるものとする。また、光の電場ベクトル  $\mathbf{E}$ 、磁場ベクトル  $\mathbf{H}$  と波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の間に成り立つ以下の関係を用いてよい。

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0 \omega} \mathbf{k} \times \mathbf{E}$$

- (3) 入射光の電場が入射面に平行であるときの電場の振幅反射率  $r_p = \frac{E''_0}{E_0}$  は、以下のように表される。

$$r_p = \frac{E''_0}{E_0} = \frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)}$$

ここで、入射光の電場振幅  $E_0$  と反射光の電場振幅  $E_0''$  は、図 3 に示した矢印の向きを正にとるものとする。 $r_p = 0$  となる入射角を  $\alpha_0$  とするとき、 $\cos \alpha_0$  を  $n$  を用いて表せ。

- (4) 入射光を、その電場ベクトルと入射面とのなす角度  $\theta$  が  $45^\circ$  になるようにして、(3) の場合と同じ入射角  $\alpha_0$  で入射した場合を考える。このとき、エネルギー反射率  $R = \left| \frac{E_0''}{E_0} \right|^2$  を  $n$  を用いて表せ。ここで、 $\theta$  は、入射光の進行方向に向ってその電場ベクトルを見たとき、入射面から反時計回りに測るものとする。例えば、図 2 の  $E_0$  の向きは  $\theta = 90^\circ$  に対応し、図 3 の  $E_0$  の向きは  $\theta = 0^\circ$  に対応する。
- (5) 入射光を、その電場ベクトルと入射面とのなす角度  $\theta$  が (4) と同様に  $45^\circ$  になるようにして、入射角  $\alpha = 45^\circ$  で入射した場合を考える。 $n$  が  $\sqrt{2}$  に等しいとき、反射光の電場ベクトルと入射面とのなす角度  $\varphi$  を求めよ。ここで、 $\varphi$  は、反射光の進行方向に向ってその電場ベクトルを見たとき、入射面から反時計回りに測るものとする。例えば、図 2 の  $E_0''$  の向きは  $\varphi = 90^\circ$  に対応し、図 3 の  $E_0''$  の向きは  $\varphi = 0^\circ$  に対応する。

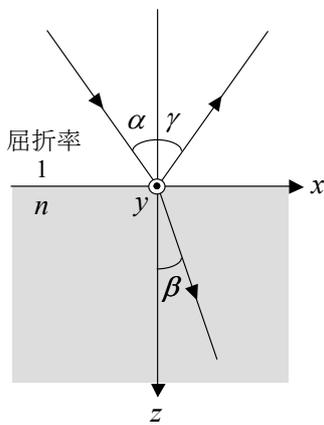


図 1

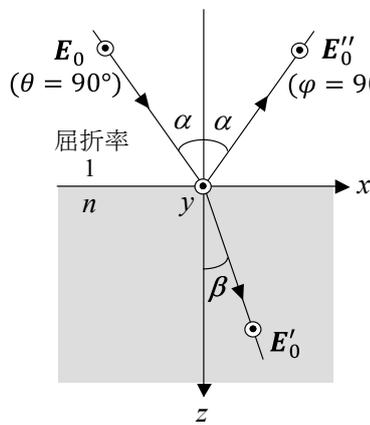


図 2

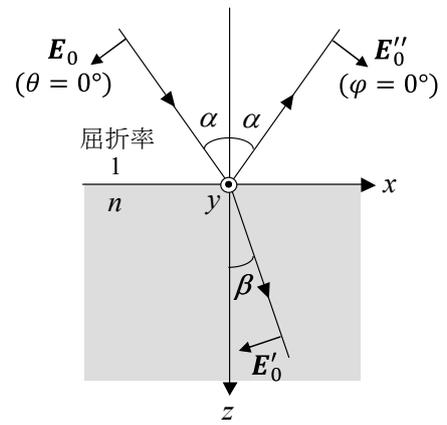


図 3

## 第6問

物質の圧力  $P$ 、体積  $V$ 、絶対温度  $T$  の関係は状態方程式により記述される。特に気体の性質は様々な状態方程式により、比較的よく理解されている。以下の文章を読んで、気体の状態方程式に関する問いに答えよ。

理想気体の状態方程式は、モル当たりの体積  $V_m$  と気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0821 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いて  $PV_m = RT$  と与えられる。一方、実在気体に対する補正を表す圧縮因子  $Z$  を導入すると、実在気体の状態方程式  $PV_m = ZRT$  が得られる。ここで、 $Z$  を  $Z = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots$  のように  $1/V_m$  で冪級数展開して得られるものがビリアル状態方程式であり、 $B$ 、 $C$  をビリアル定数と呼ぶ。ただし、以下では第3項までを考慮する。

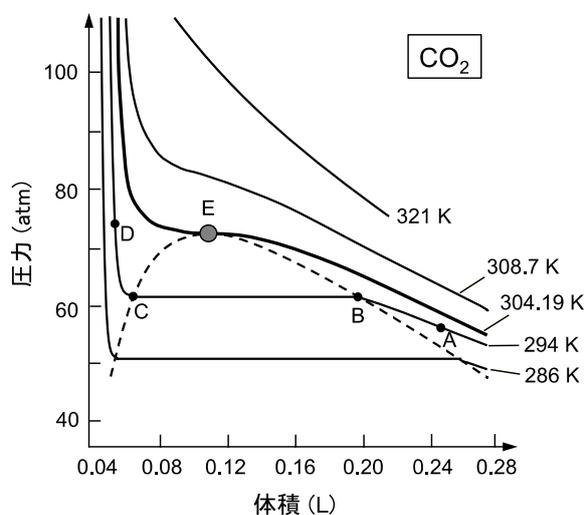
$$PV_m = \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2}\right) RT$$

これに対して、有益な物理描像を与える状態方程式として、ファンデルワールス方程式

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

がしばしば用いられ、この方程式に従う気体をファンデルワールス気体、 $a$ 、 $b$  をファンデルワールス定数と呼ぶ。

右図にいくつかの温度において実験から得られた、1モルの二酸化炭素の等温線を示す。



- (1) 容積 20 L の容器に、2.0 mol の水素と 1.0 mol の窒素を温度 273 K で詰めた。どちらの気体も理想気体とみなし、全圧とそれぞれの分圧を求めよ。
- (2) 理想気体および実在気体に対して、圧縮因子  $Z$  と圧力の関係を模式的にグラフに描け。

- (3) ファンデルワールス方程式を  $1/V_m$  で展開して、ビリアル定数  $B$  および  $C$  を  $a$  と  $b$  を使って表せ。ただし、展開式  $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$  を用いよ。273 K の二酸化炭素において、 $B = -0.118 \text{ L mol}^{-1}$ ,  $C = 1.84 \times 10^{-3} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$  であるとして、ファンデルワールス定数を求めよ。
- (4) (3) で得られたファンデルワールス定数を用いて、容積 0.14 L の容器に入れた 1 mol の二酸化炭素の 313 K および 673 K における圧力を計算せよ。また、二酸化炭素を理想気体とみなして、同一の条件における圧力を計算せよ。2つの温度における圧力の比較をもとに、ファンデルワールス気体と理想気体の違いを議論せよ。
- (5) ファンデルワールス定数  $a, b$  の物理的意味を簡単に記せ。
- (6) 二酸化炭素分子を球と近似して分子体積を計算せよ。ただし、アボガドロ数は  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  とする。
- (7) 図の 294 K における等温曲線において、点 A から D までの圧縮過程で起こる状態の変化を説明せよ。
- (8) 図の 304.19 K における等温曲線には変曲点 E が現れ、これを臨界点と呼ぶ。臨界点における圧力  $P_c$ , モル体積  $V_c$ , 絶対温度  $T_c$  を臨界パラメータと呼ぶ。ファンデルワールス気体における臨界パラメータを  $a, b$  で表し、そこでの圧縮因子  $Z_c$  を求めよ。また、二酸化炭素の臨界パラメータを求めよ。
- (9) メタンの臨界パラメータは、 $P_c = 45.6 \text{ atm}$ ,  $V_c = 0.0987 \text{ L mol}^{-1}$  である。メタンのファンデルワールス定数および  $T_c$  を計算せよ。

## 第7問

(1) 次の語句について、それぞれ 50 字程度以内で説明せよ。

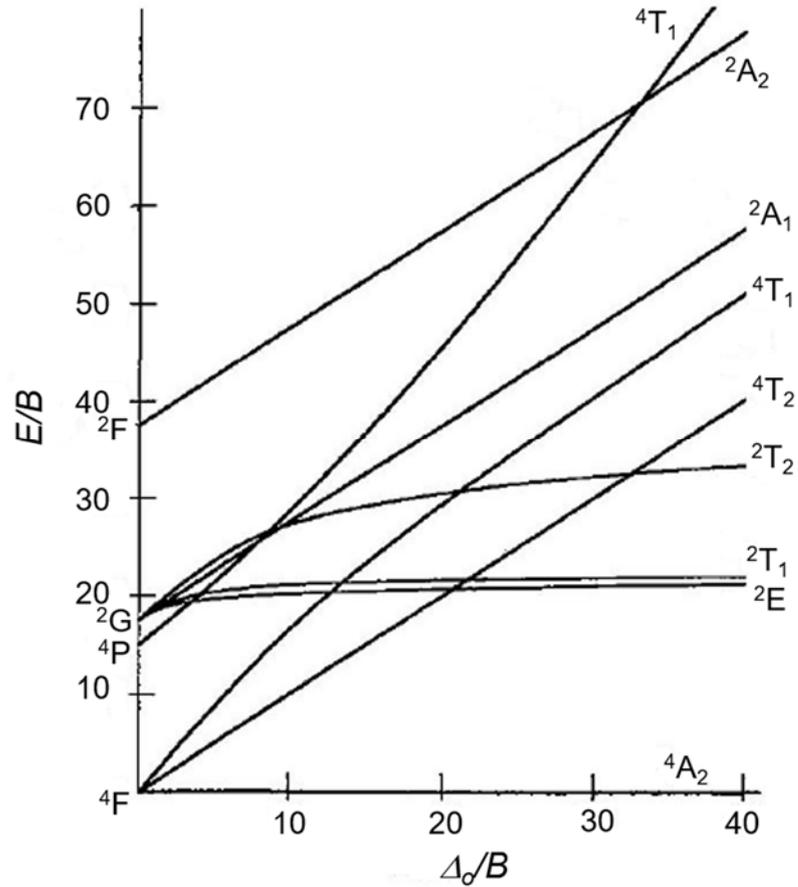
- (a) ルイス酸
- (b) 常磁性
- (c) ゼオライト
- (d) パウリの排他原理

(2) 以下の金属錯体に関する文章を読んで、下記の問いに答えよ。

第一遷移金属の正八面体錯体における電子構造について考える。金属イオンが孤立している状態では  $3d$  軌道は縮重しているが、6 個の配位子が中心金属に結合することで、その縮重が解け、エネルギー準位の高い 2 つの  $\boxed{\text{A}}$  軌道および、低い 3 つの  $\boxed{\text{B}}$  軌道に分裂する。この際これらの軌道間のエネルギー差  $\Delta_0$  は  $\boxed{\text{C}}$  と呼ばれる。 $\Delta_0$  は分光化学系列に則り、配位子の種類により規則的に変化をする。例えば、①  $\text{I}^-$  や  $\text{Br}^-$  といったハロゲン系配位子で錯形成すると、 $\Delta_0$  は小さな値を示し、 $\text{CN}^-$  や  $\text{CO}$  を用いると大きな値を示す。また、同じ金属でも高酸化状態の方が、低酸化状態のもの比べ、金属-配位子間の結合距離が  $\boxed{\text{D}}$  なるため、配位子が持つ孤立電子対と金属イオンの  $d$  電子との間に働く  $\boxed{\text{E}}$  が大きくなり、 $\Delta_0$  の絶対値が  $\boxed{\text{F}}$  なる。このような金属錯体の電子スペクトルは、② スペクトル項 のエネルギーを  $\Delta_0$  およびラカーパラメータ ( $B$ ) の関数として表した③ 田辺・菅野ダイアグラム を用いて解析することができる。

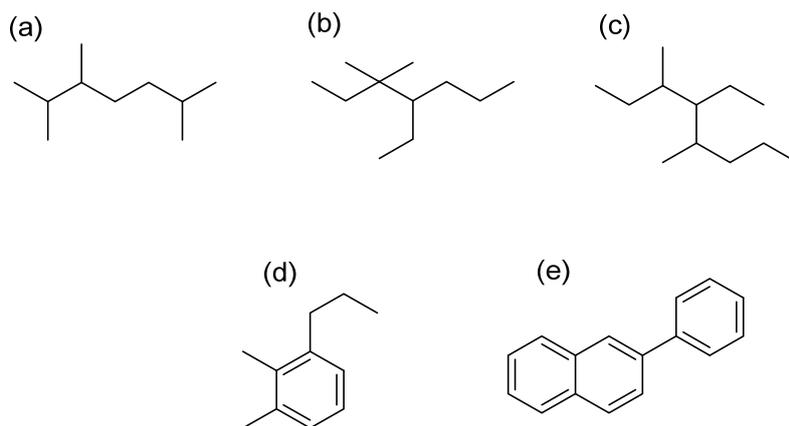
- (a) A から F に入る適当な記号もしくは語句を答えよ。
- (b)  $(3d)^4$  錯体である  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  の配位子場安定化エネルギーを  $\Delta_0$  を用いて表せ。
- (c) 下線部①に関して、その理由を配位子場理論を用いて説明せよ。
- (d)  $\text{Pt(II)}$  や  $\text{Pd(II)}$  イオンは平面四角形錯体を形成することが多い。電子配置を示しながらその理由を説明せよ。
- (e) 下線部②に関して、 $d^2$  電子配置における基底項を示せ。
- (f) 下線部③に関して、次のページに  $d^3$  電子配置の田辺・菅野ダイアグラムを

示す。ダイアグラム中にある各スペクトル項の左上の添え字はスピン多重度を示すが、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ において低エネルギー側に観測される2つのスピン許容吸収バンドのエネルギー( $E$ )を求めよ。その導出過程もあわせて示せ。ただし、 $\Delta_0 = 21780 \text{ cm}^{-1}$ 、 $B = 660 \text{ cm}^{-1}$ とする。



## 第 8 問

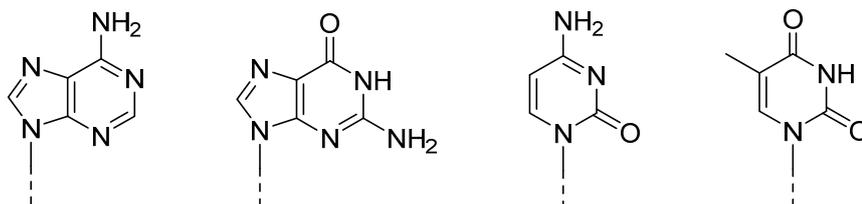
- (1) 非対称アルケン 2-methyl-2-butene に対する HBr の付加反応の選択性を、カルボカチオンが関与するルートで、カルボカチオンの安定性から説明せよ。
- (2) 次の化合物を IUPAC 命名法に基づき命名せよ (光学異性体は考慮しなくてよい)。



- (3) 下記の四つの高分子の合成を、(i) 連鎖重合と (ii) 逐次重合に分類し、それぞれのモノマーとポリマーの構造式を示せ。

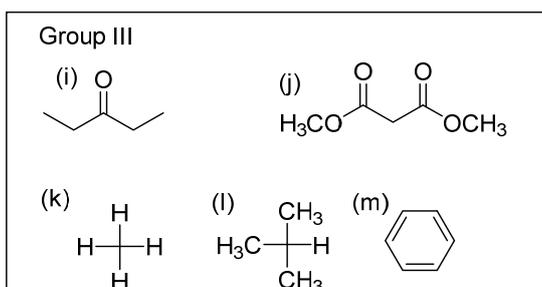
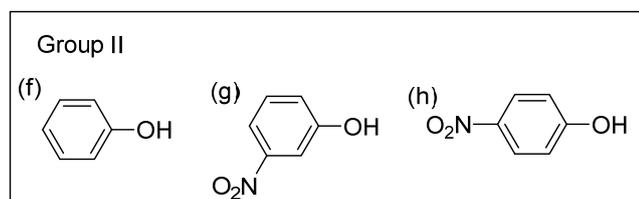
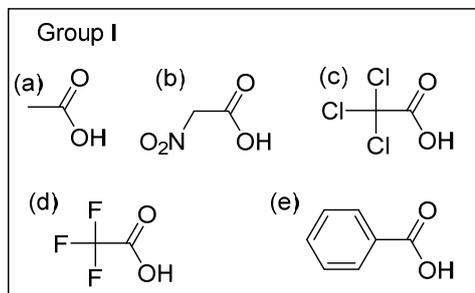
- (a) ポリスチレン  
 (b) ナイロン 6,6  
 (c) PET 樹脂  
 (d) テフロン

- (4) DNA の二重らせん構造形成において、アデニンはチミンと、グアニンはシトシンと塩基対を作る。下記の構造式からそれぞれの対を選び、どのように塩基対を作るか、相互作用様式がわかるように下記の構造式を組み合わせせて示せ。ただし、以下の構造式は当該核酸塩基の塩基対形成部分のみを抜き出して表している。

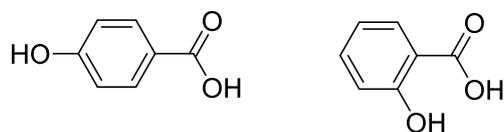


(5) 次の (a)~(m) の分子の水中での酸解離定数  $pK_a$  が表のように報告されている。(A)~(M) に対応する分子を (a)~(m) から選べ。

	$pK_a$	Group
$H_3O^+$	-1.7	
(A)	-0.25	I
(B)	0.65	I
(C)	1.68	I
(D)	4.2	I
(E)	4.76	I
(F)	7.1	II
(G)	8.4	II
(H)	9.95	II
(I)	13	III
$H_2O$	15.7	
(J)	19-20	III
(K)	43	III
(L)	48	III
(M)	53	III



(6) 次の二つの分子の  $pK_a$  はどちらが低いか、構造式を用いて説明せよ。



## 第9問

(1) 分子量分析法について以下の問いに答えよ。

(a) Gel Permeation Chromatography (GPC)あるいは Size Exclusion Chromatography は分子量分析法の一つである。GPC はゲルが充填されたカラムを分子が通過する時間（溶出時間）を利用した分析法である。

(i) 高分子量体と低分子量体で、溶出時間の短いのはどちらか、理由とともに答えよ。

(ii) GPC の溶出時間から求められるのは相対分子量である。溶出時間から絶対分子量を測定するにはどうしたらよいか答えよ。

(b) 質量分析法は、物質を各種方法でイオン化し、その質量と数を測定することで、物質の同定や定量を行う方法である。表1に、ある未知物質 X の質量分析結果を示す。ただし、 $m$  はイオンの質量、 $z$  はイオンの電荷数であり、X は表2に挙げた元素のみを含んでいる。

(i) X の分子量を概算せよ。そのように計算する理由も答えよ。

表1

$m/z$	Intensity
15	1.6
26	2.5
27	1.4
37	3.5
38	5.7
39	41.7
40	4.6
41	100
42	3.3
120	15.3
122	14.8

表2

Element	Atomic mass
H	1.008
B	10.81
C	12.01
F	19.00
P	30.97
S	32.07
Cl	35.45
Br	79.90

(ii) 未知物質 X の分子量よりも小さな質量に相当するシグナルがなぜ現れるのか説明せよ。

(iii) 未知物質 X の分子式を推測せよ。

(iv) 表 1 の質量分析結果にて、最大強度を与えている物質は何か答えよ。

(c) 高分子量の物質の測定に GPC と質量分析ではどちらが適当か、理由とともに答えよ。

(2) 水溶液中における沈殿の生成に関する以下の問いに答えよ。

(a) AgCl の溶解度に対して、以下の物質がどのように影響するか説明せよ。

(i) AgNO<sub>3</sub>

(ii) NH<sub>3</sub>

(iii) NaCl

(b) 0.001 M の CaCl<sub>2</sub> 溶液に C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンを加え、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が沈殿を始める C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度を求めよ。ただし、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の溶解度積は  $2.6 \times 10^{-9} \text{ M}^2$  である。

(c) (b)において、Ca<sup>2+</sup>の 99.9%を沈殿させるには、C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度をいくらにしたらよいか答えよ。

(d) Ba<sup>2+</sup> と Ca<sup>2+</sup> が、それぞれ 0.010 M 溶解している混合液に、F<sup>-</sup> を加えて分別沈殿を行うことを考える。BaF<sub>2</sub> 及び CaF<sub>2</sub> の溶解度積は、それぞれ  $2.4 \times 10^{-5} \text{ M}^3$  及び  $1.7 \times 10^{-10} \text{ M}^3$  である。Ba<sup>2+</sup>が沈殿を始める時点での Ca<sup>2+</sup>濃度を求めよ。

## 第10問

以下の問いに答えよ。式の導出過程、計算過程を示すこと。気体定数は  $R = 8.31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  である。

- (1) 絶対温度  $T$  での化学反応  $A + B \rightarrow C + D$  を考える。この反応のギブスエネルギー変化を  $\Delta G$  とする。成分  $X$  ( $X: A, B, C, D$ ) の化学ポテンシャル  $\mu_X$  は純物質の場合の  $X$  の化学ポテンシャル  $\mu_X^\circ$  および  $X$  の純物質基準の活量  $a_X$  を用いて、 $\mu_X = \mu_X^\circ + RT \ln a_X$  で表される。 $\ln$  は自然対数を表す。
- 反応の平衡定数  $K$  を各成分の活量を用いて表し、反応の標準ギブスエネルギー変化  $\Delta G^\circ$  と反応の平衡定数  $K$  の関係を導出せよ。

- (2) 図1は  $\text{Cu-S-O}$  系の  $1473 \text{ K}$  での化学ポテンシャル図である。縦軸および横軸の  $P_{\text{O}_2}(\text{atm})$ 、 $P_{\text{S}_2}(\text{atm})$  はそれぞれ酸素分圧、硫黄分圧である。

(a) 領域 (A)、(B) で安定な化合物の化学式をそれぞれ示せ。

(b) 線 [C]、[D]、[E] に対応する化学反応式をそれぞれ示せ。

また、線 [C] の傾きを化学反応式から計算して求めよ。

傾きは、定数  $\alpha$  および  $\beta$  を用いた式

$$\log_{10} P_{\text{O}_2} = \alpha \log_{10} P_{\text{S}_2} + \beta$$

の  $\alpha$  である。

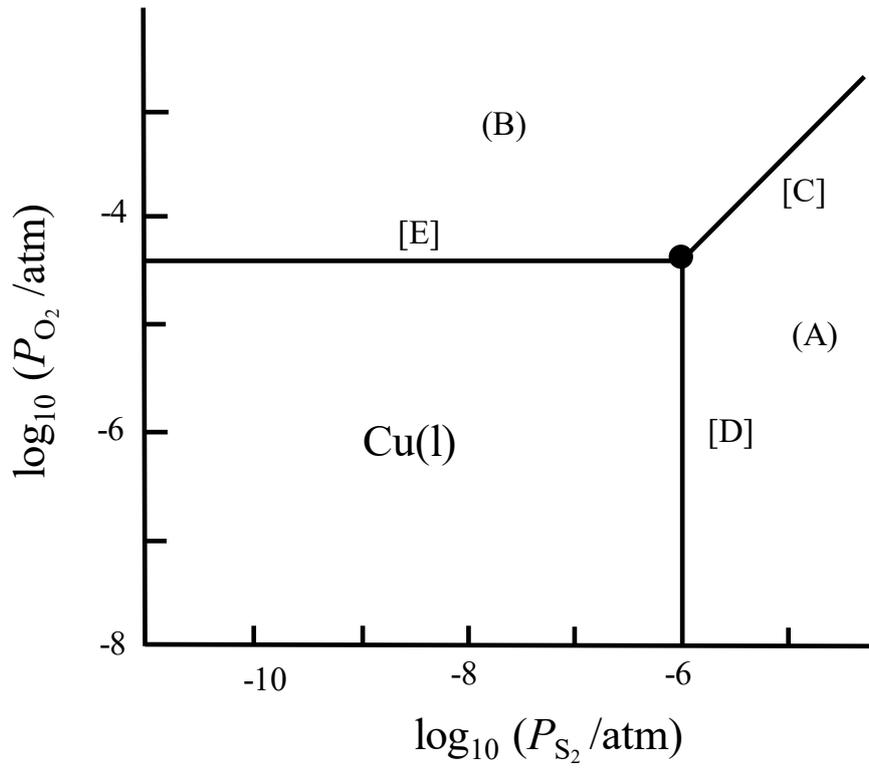
(c) 図1に示す酸素分圧、硫黄分圧の値から、 $1473 \text{ K}$  での、領域 (A) で安定な化合物、および領域 (B) で安定な化合物の標準生成ギブスエネルギーを求めよ。

(d)  $\text{SO}_2$  の分圧が  $0.20 \text{ atm}$  のとき、以下の式を用いて  $1473 \text{ K}$  で  $\text{Cu}$  が安定に存在する酸素分圧の範囲を対応する硫黄分圧とともに求めよ。



ここで (g) は気相を示し、 $T(\text{K})$  は絶対温度である。

(e) 図1を参考にして、銅精鉱から粗銅を得る製錬プロセスについて説明せよ。



(l) は液相を示す

図 1

## 第 11 問

一定圧力での状態図に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 図 1 に示す A-B 二元系状態図に関する以下(a) ~ (d)の問いに答えよ。L は液相、 $\alpha$ 、 $\beta$  は固相である。各点 a ~ k での B のモル分率  $x_B$  を  $x_a \sim x_k$  と表すものとする。

(a) 点 d の名称を述べよ。

- (b) モル分率  $x_b$ 、温度  $T > T_1$  にある液相を矢印①に沿って平衡状態を保ちながらゆっくりと冷却した。温度  $T_2$  直上において存在する全ての相を示し、その中の  $x_B$  を示せ。また、相の存在割合を示せ。

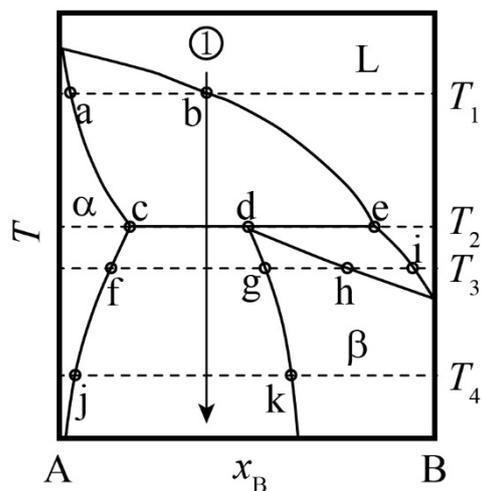


図 1

- (c) 上記の冷却過程において、温度  $T_2$  直上から  $T_2$  直下までの組織変化を模式的に示せ。模式図の一例を図 2 に示す。

- (d) 温度  $T_2$  および  $T_3$  における L、 $\alpha$ 、 $\beta$  各相の単位モル当たりのギブスエネルギー  $G^L$ 、 $G^\alpha$ 、 $G^\beta$  の  $x_B$  依存性の概略を、 $T_2$  においては  $x_c$ 、 $x_d$ 、 $x_e$ 、 $T_3$  においては  $x_f$ 、 $x_g$ 、 $x_h$ 、 $x_i$  との関係が明確となる様、 $T_4$  における図 3 にならって図示せよ。

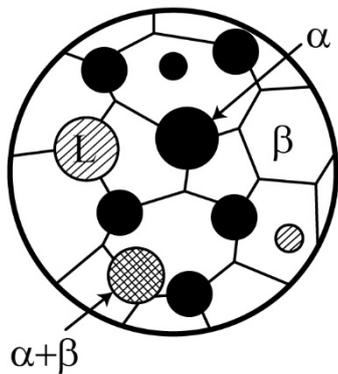


図 2

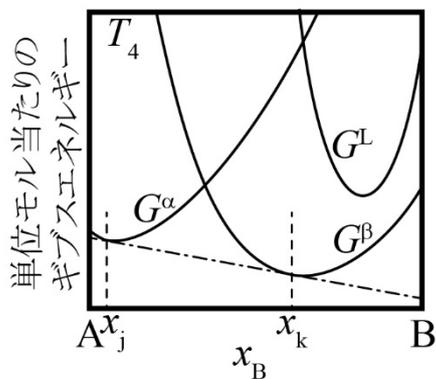


図 3

- (2) 固溶体を形成しない A-B-C 三元共晶系状態図を図 4 に示す。液相面上の等温曲線を実線で示し、数値の温度単位は K である。三元共晶温度は 1150 K で、純物質 C の融点は 1480 K である。以下(a)~(e)の問いに答えよ。

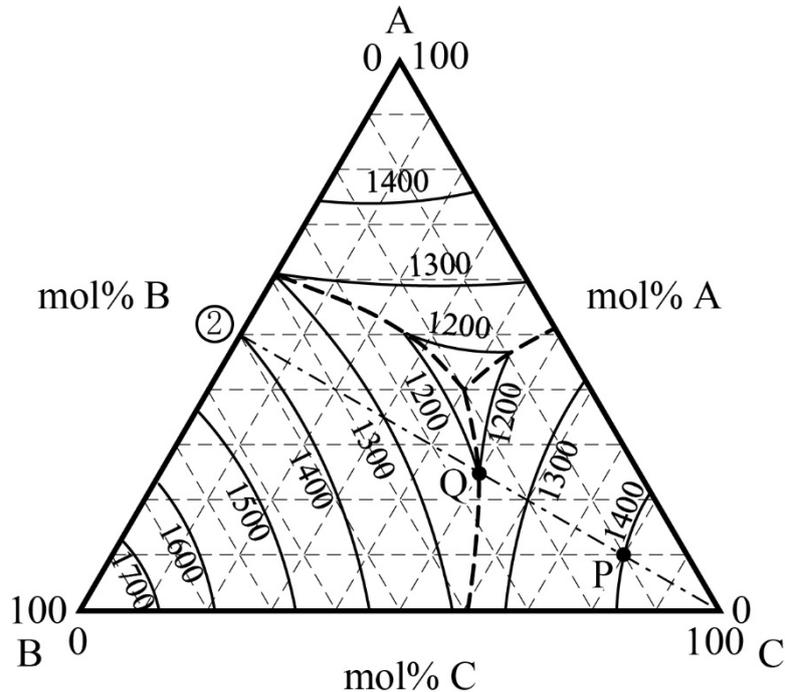


図 4

- (a) P 点であらわされる組成を持ち 1600 K にある液相を、平衡状態を保ちながらゆっくりと冷却した際、固相としては C 相のみが存在する温度範囲を示せ。
- (b) 上記(a)の温度範囲から平衡状態を保ちながら更に冷却していくと、液相が消滅した。消滅する直前の液相の組成を示せ。
- (c) Q 点であらわされる組成を持ち 1600 K にある液相を、平衡状態を保ちながらゆっくりと 1000 K まで冷却した際、共存する相は温度とともにどのように変化するか記述せよ。
- (d) (50 mol% A – 50 mol% B) – C 擬二元系状態図(一点鎖線②を横軸、温度を縦軸とする状態図)において、固相としては B 相のみが存在する最低温度を、その時の C のモル%とともに示せ。C のモル%の求め方も示すこと。
- (e) (50 mol% A – 50 mol% B) – C 擬二元系状態図を描け。横軸を C のモル%、縦軸を温度とする。液相を L と表記し、全ての領域において、共存する相(A+C+L 等)を明記すること。交点を結ぶ曲線の厳密性は問わないが、各交点の温度および C のモル%は明記すること。

## 第 12 問

(1) 金属融液をゆっくりと冷却すると、融液は融点  $T_m$  よりも低い温度 ( $T_m - \Delta T$ ) で凝固を開始し、そののち全体が固相化した。

(a) 融点よりも低い温度まで凝固が開始されず冷却されるこの現象は何と呼ばれるか答えよ。

(b) 固相が生成する過程において、液相中に半径  $r$  の球状の固相が生成する均一核生成を考える。この場合の臨界半径  $r^*$  が式①で表されることを導け。

$$r^* = \frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_V} \quad \text{①}$$

ただし、 $\sigma_{SL}$  は固相と液相の界面の単位面積当たりの界面エネルギー、 $\Delta G_V$  は単位体積の固相がそれに対応する体積の液相に変態する場合のギブスエネルギーの変化量とする。

(c)  $\Delta T$  が大きくなるにつれて、臨界半径  $r^*$  はどのように変化するか。式①を用いて 100 字程度で説明せよ。

(2) 図 1 に状態図を示す金属 Y と金属 Z から構成される二元系合金について、金属 Z をわずかに含む融液 (濃度  $C_0$ ) を、図 2 のように一定の速さ  $V$  で一方向凝固させる。ただし、固相中での Z の拡散は無視でき、液相中では拡散のみを考え、攪拌による混合は考えない。液相中での拡散係数  $D$ 、および、平衡分配係数  $k_0$  は、一定の値をとり、また、 $D/V$  は、試料の長さ (初期の融液全体の長さ) に対して非常に小さいとする。

(a) 凝固開始直後の固液界面での固相中の Z の濃度を、理由とともに与えられた記号で表せ。

(b) 凝固開始からしばらくすると、固液界面近傍の液相中での Z の濃度  $C_L(x)$  が時間に依らず以下の式②に従いながら凝固が進む。

$$C_L(x) = C_0 \left\{ 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{V}{D}x\right) \right\} \quad \text{②}$$

ただし、 $x$  は液相内における固液界面からの距離を表す。式②を導け。

(c) 固液界面近傍での溶質の濃度変化に起因して、実際の液相の温度が溶質濃度に対する液相線の温度よりも低くなること起きる。この現象は何と呼ばれるか答えよ。

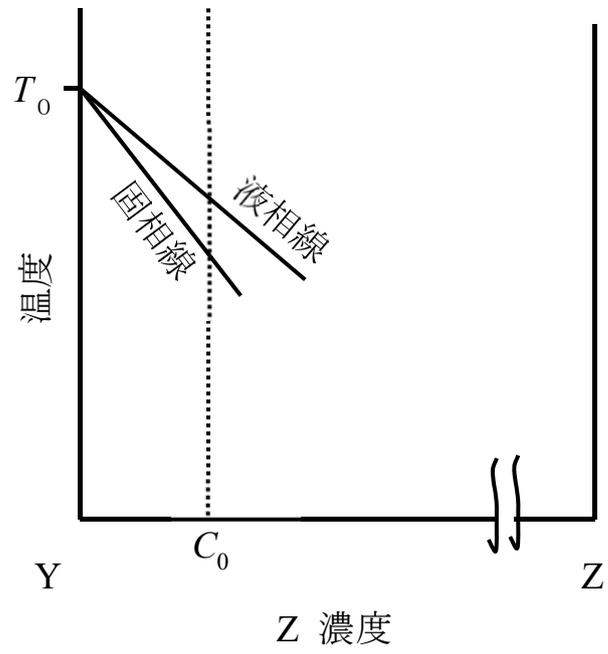


図 1

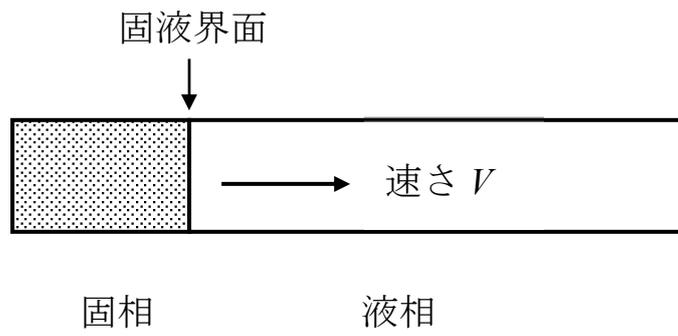


図 2

### 第13問

固体の電気伝導に関して、以下の問いに答えよ。

(1) アルミニウムとシリコンは、それぞれ典型的な金属と半導体であり、電子が電気伝導を担う。

(a) 固体中の電子の状態を記述するのに、断熱近似と、一電子近似を適用した上で成り立つ、自由電子近似がある。自由電子近似では、価電子に対するイオンのクーロンポテンシャルが無視できると考える。断熱近似と、自由電子近似が成り立つ根拠を、それぞれ述べよ。

(b) 自由電子近似の下では、電気伝導率 ( $\sigma$ ) は、下記の物理量を使ってどのような式で書けるか示せ。

$n$  : 価電子の数密度  $e$  : 素電荷  $\tau$  : 電子の緩和時間  $m$  : 自由電子質量

(c) アルミニウムとシリコンの立方晶の格子定数は、それぞれ0.404 nmと0.543 nmである。それぞれの価電子（最外殻電子）の数密度 ( $\text{nm}^{-3}$ ) を求めよ。

(d) 純度の高いアルミニウムとシリコンの室温での電気伝導率の値は、それぞれ約 $10^7 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ 以上と約 $10^{-3} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ 以下である。これだけ大きく違う理由は、(b)、(c)の結果からは説明できないことを示し、電気伝導率が大きく違う理由を述べよ。

(2)  $\text{ZrO}_2$ に適量の $\text{CaO}$ を添加した安定化ジルコニアセラミックスは固体電解質であり、主にイオンが電気伝導を担う。ただし、酸素分圧や温度によっては、イオン伝導とは別の伝導機構が現れる。

(a) イオン伝導が生じる理由を、点欠陥の視点から説明せよ。

(b) 3つの温度A、B、Cにおける電気伝導率 ( $\sigma$ ) の酸素分圧 ( $P_{\text{O}_2}$ ) 依存性を図1に示す。電気伝導率には、酸素分圧に対してほぼ一定の領域と、酸素分圧が下がると共に大きくなる領域が現れる。それぞれの領域でこのような $\sigma$ の $P_{\text{O}_2}$ 依存性となる理由を述べよ。

(c) A、B、Cを温度の高い順に並べ、その理由を述べよ。

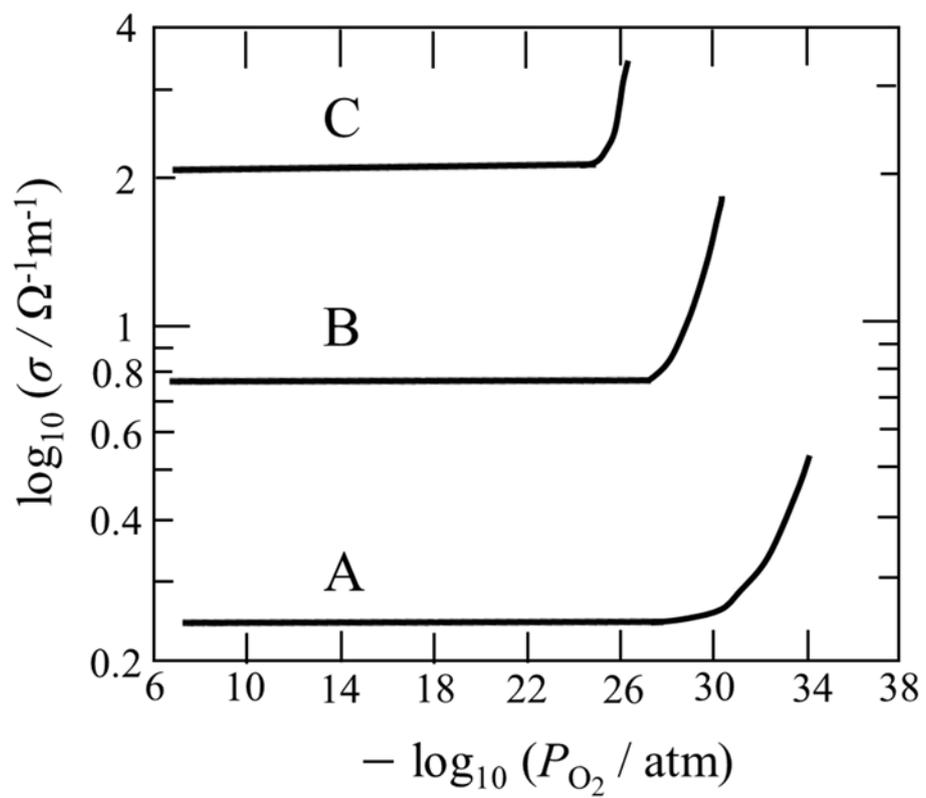


图 1