

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 27 (2015) 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 26 (2014) 年 8 月 19 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 1 に示すように、質量 M の質点が、 z 軸から距離 ρ だけ離れて、十分遠方から z 軸の正の向きに速さ v_0 で原点 O に近づいている。質点のポテンシャルエネルギーは、原点 O からの距離を r としたとき、 $U(r) = \frac{C}{r}$ で表される。 C は正の定数である。このとき、質点は原点 O に一度近づいたのち、再び離れていく。この運動について、古典力学の範囲で以下の問いに答えよ。

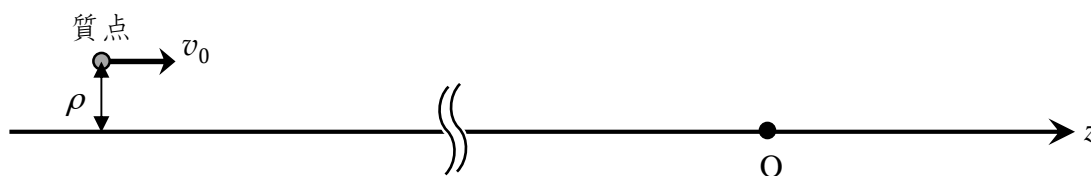


図 1

- (1) 運動の過程で、質点の運動量は保存するか。理由とともに答えよ。
- (2) 運動の過程で、質点の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和は保存するか。理由とともに答えよ。
- (3) 運動の過程で、原点のまわりの質点の角運動量は保存するか。理由とともに答えよ。
- (4) 質点が原点に最も近づいた時の、質点と原点の距離を求めよ。
- (5) 質点に働く力の大きさを、 r を用いて表せ。また、その向きについて簡単に説明せよ。
- (6) 質点がこの運動を通じて受けた力積の大きさと向きを調べたい。何を測定すればよいかを理由とともに答えよ。

第 2 問

中心が原点 O にある半径 a の球を考える。球の内外の誘電率は、いずれも真空誘電率 ϵ_0 に等しいとして良い。

(1) 最初に、この球に電荷を体積密度 $\rho (> 0)$ で一様に分布させた。これを球 A とする。この球 A による電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ を考える。ここで、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ である。

(a) 球 A の外側の電場は、原点にこの球の電荷の総量と同じ量の電荷があるときの電場と等しいことを示せ。また、その電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ の大きさを $r (= |\mathbf{r}|)$ の関数として求めよ。

(b) 球 A の内側の電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ の大きさを、 r の関数として求めよ。

(2) 次に、図 1 のように、球の面上に電荷を面密度 $\sigma \cos\theta$ ($\sigma > 0$) で分布させた。 θ は、 z 軸からの角度である。これを球 B とする。球 B による電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ を以下の手順で考察する。

(a) 半径 a の二つの球を考える。一方の球は、正の電荷を一様に分布させ、その中心が $(0, 0, \frac{\Delta}{2})$ に位置するように置く。もう一方の球は、負の電荷を一様に分布させ、その

中心が $(0, 0, -\frac{\Delta}{2})$ に位置するように置く。二つの球の電荷の体積密度はそれぞれ $\rho_0 (> 0)$ および $-\rho_0$ であり、 $a \gg \Delta > 0$ である。このとき、二つの球の電荷の空間分布の和が、球 B の電荷の空間分布と近似的に等しくなったとする。 ρ_0 を Δ および σ を用いて表せ。

(b) (a) で考えた二つの球がつくる電位の和を計算することによって、球 B の外側の点

\mathbf{r} における電位 $\phi(\mathbf{r})$ を求めよ。ただし、 $\frac{\Delta}{r}$ の 2 次以上の項は無視して良い。

(c) 球 B の内側の点 \mathbf{r} における電場 $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ を求めよ。

(d) 球 B の内側と外側における電気力線の概略を、電場の向きがわかるように図示せよ。

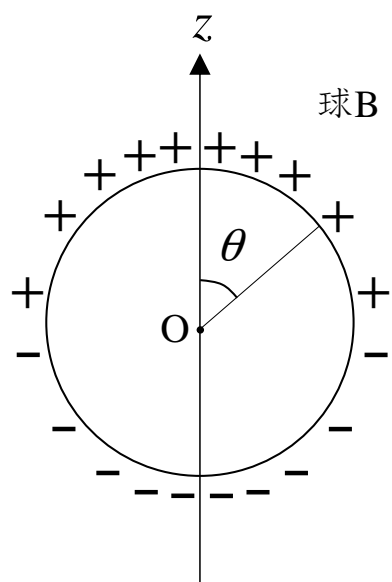


图 1

第 3 問

運動の方向が一次的に x 方向に限られた質量 m の粒子が、高さ V_0 のポテンシャル障壁にエネルギー E で入射する時の透過率 T を、 $0 < E < V_0$ のエネルギー範囲で考える。プランク定数を 2π で割ったものを \hbar として、以下の問いに答えよ。なお、複素数 s に対する複素共役を s^* と表記する。

- (1) 図 1 に示すようなポテンシャル障壁

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0, a < x) \\ V_0 & (0 < x < a) \end{cases}$$

に、左側から粒子を入射する。この場合の粒子の波動関数 $\psi(x)$ は、 $k > 0$ 、 $\gamma > 0$ として次のような形に書くことができる。

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + re^{-ikx} & (x < 0) \\ c_1 e^{\gamma x} + c_2 e^{-\gamma x} & (0 < x < a) \\ te^{ikx} & (x > a) \end{cases}$$

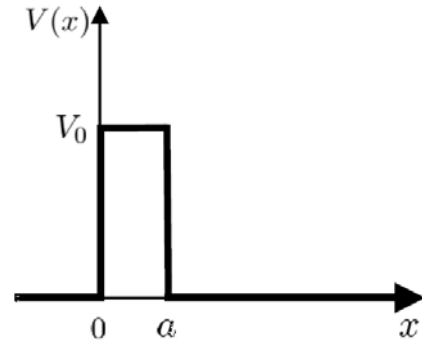


図 1

ここで、係数 c_1 、 c_2 、 r 、 t は複素数であり、左側から入射した粒子に対する反射率 R および透過率 T は、 $R = |r|^2 = rr^*$ 、 $T = |t|^2 = tt^*$ で与えられる。

- (a) この粒子が従うシュレーディンガー方程式から、 k および γ を \hbar 、 m 、 E 、 V_0 を用いて表せ。
- (b) $x = 0$ における境界条件から、 r を消去することにより、 c_1 、 c_2 、 k 、 γ の間に成り立つ関係式を求めよ。
- (c) $x = a$ における境界条件を用い、 c_1 、 c_2 を k 、 γ 、 t 、 a によって表せ。
- (d) t が

$$t = \frac{2iky e^{-ika}}{(k^2 - \gamma^2) \sinh(\gamma a) + 2ik\gamma \cosh(\gamma a)}$$

で与えられることを示せ。

- (e) 透過率 T を求め、 $T < 1$ となることを示せ。

- (2) 次に、図 2(I) に示すような、図 1 の障壁と同じ形状を持つ 2 つの障壁 A と B が間隔 b で連なった形のポテンシャル

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0, a < x < a+b, 2a+b < x) \\ V_0 & (0 < x < a, a+b < x < 2a+b) \end{cases}$$

を考える。図 2(II) に示すように、障壁 j ($j = A$ or B) について (1) と同様に、左(右)から入射した e^{ikx} (e^{-ikx}) の波動関数で記述される粒子に対して係数 r_j 、 t_j (r'_j 、 t'_j) を定めることにより、反射波、透過波の波動関数を表すことができる。この 2 重障壁に対し、障壁 A の左から e^{ikx} の波動関数で記述される粒子が入射し、障壁 B の右側に透過する過程を考える。

- (a) この過程において、障壁 B および障壁 A において n 回ずつ反射する経路を考える。この n 回ずつ反射する経路を通った透過波の波動関数が、障壁 B の右側で $t_n e^{ikx}$ と表されるとしたとき、係数 t_n を n および t_A 、 t_B 、 r'_A 、 r_B を用いて表せ。
- (b) この 2 重障壁に対して左から入射した粒子について、全経路を考慮した場合の透過波に対する係数 $t_{A+B} = \sum_{n=0}^{\infty} t_n$ を求めよ。なお、必要があれば、複素数 $s (\neq 1)$ に対して成り立つ以下の関係式を用いてよい。

$$1 + s + s^2 + s^3 + \cdots + s^{l-1} = \frac{1 - s^l}{1 - s} \quad (l: \text{正の整数})$$

- (c) 各障壁 j の反射率が入射する方向によらず $|r_j|^2 = |r'_j|^2 = R$ であることを使って、この 2 重障壁全体における透過率 $T_{A+B} = |t_{A+B}|^2 = t_{A+B} t_{A+B}^*$ の最大値が 1 に等しくなり得ることを示せ。

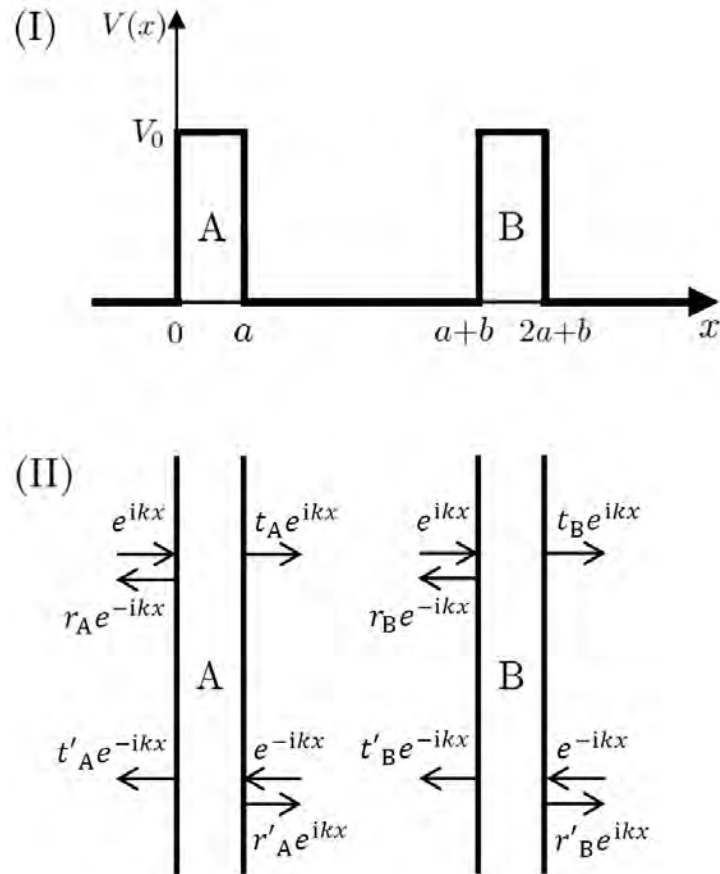


図 2

第 4 問

熱源から熱量 ΔQ を受け取り、外部に対して仕事 ΔW をする装置を熱機関という。理想的な熱機関はカルノーサイクルと呼ばれ、等温過程と断熱過程を交互に組み合わせることにより運転される。 R を気体定数として、以下の問いに答えよ。

図 1 に示すようなピストンのついたシリンダーの内部に物質量 n の単原子分子の理想気体を封じ込めた装置を考える。理想気体の圧力を P 、体積を V とする。この装置のカルノーサイクルは、以下の 4 つの過程からなり、それらの過程を通して、理想気体の状態が $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ と変化する。これらの過程の PV 図を、模式的に図 2 に示す。ただし、理想気体の内部エネルギー U の変化 ΔU は、 $\Delta U = -\Delta W + \Delta Q$ と表すことができる。

- ① 等温膨張過程 ($A \rightarrow B$): 温度 T_H の高温熱源とシリンダーを接触させながらピストンを動かすことで、理想気体の体積を V_A から V_B に増加させる。
- ② 断熱膨張過程 ($B \rightarrow C$): 高温熱源を離し断熱材とシリンダーを接触させながらピストンを動かすことで、理想気体の体積を V_C に増加させ、理想気体の温度を T_L にする。
- ③ 等温圧縮過程 ($C \rightarrow D$): 温度 T_L の低温熱源とシリンダーを接触させながらピストンを動かすことで、理想気体の体積を V_D に減少させる。
- ④ 断熱圧縮過程 ($D \rightarrow A$): 低温熱源を離し断熱材とシリンダーを接触させながらピストンを動かすことで、理想気体の体積を V_A に減少させ、理想気体の温度を T_H にする。

- (1) 過程①において、外部に対して行った仕事 ΔW_{AB} を、 n 、 T_H 、 R 、 V_A 、 V_B を用いて表せ。
- (2) 過程②において、 α を定数とすると、 PV^α が一定であることを示せ。また、 α を求めよ。
- (3) 高温熱源から受け取る熱量 ΔQ_H と低温熱源へ排出する熱量 ΔQ_L の比 $\left(\frac{\Delta Q_H}{\Delta Q_L}\right)$ を、 T_H 、 T_L を用いて表せ。
- (4) ①から④の過程において、外部に対して行った仕事を ΔW_T とするとき、装置の効率 $\left(\frac{\Delta W_T}{\Delta Q_H}\right)$ を、 T_H 、 T_L を用いて表せ。

体積 V の空洞の箱内の輻射を考える。輻射は熱平衡にある。輻射の内部エネルギーを U 、圧力を P 、温度を T としたとき、 U と P は、 $U = \sigma VT^4$ および $P = \frac{1}{3}\sigma T^4$ と表すことができる。ここで、 σ は正の定数である。

- (5) 輻射の体積を断熱的に変化させる。 β を定数とすると、 PV^β が一定であることを示せ。また、 β を求めよ。
- (6) P を縦軸、 V を横軸にとり、① 等温膨張、② 断熱膨張、③ 等温圧縮、④ 断熱圧縮の4つの過程からなる輻射のカルノーサイクルを、図2にならって模式的に示せ。

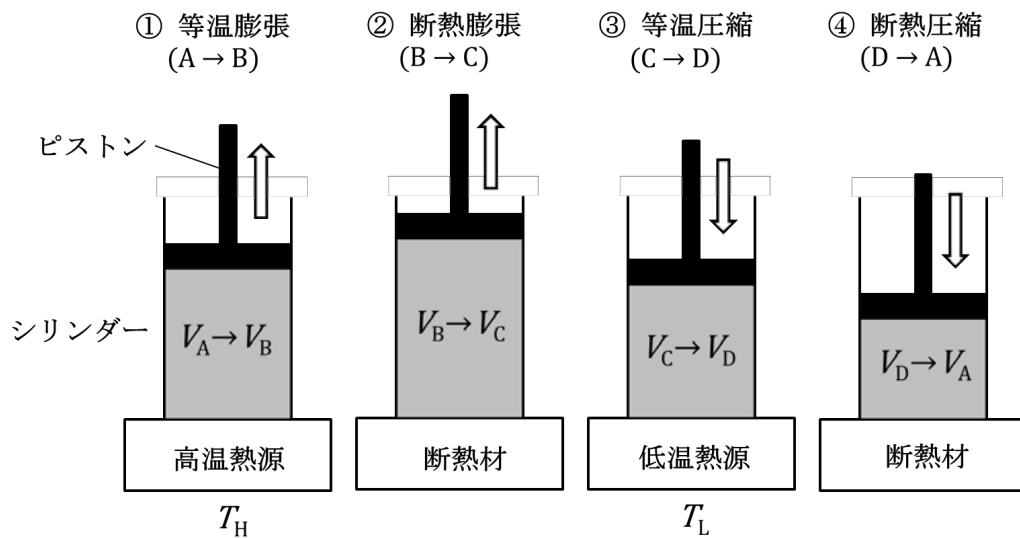


図 1

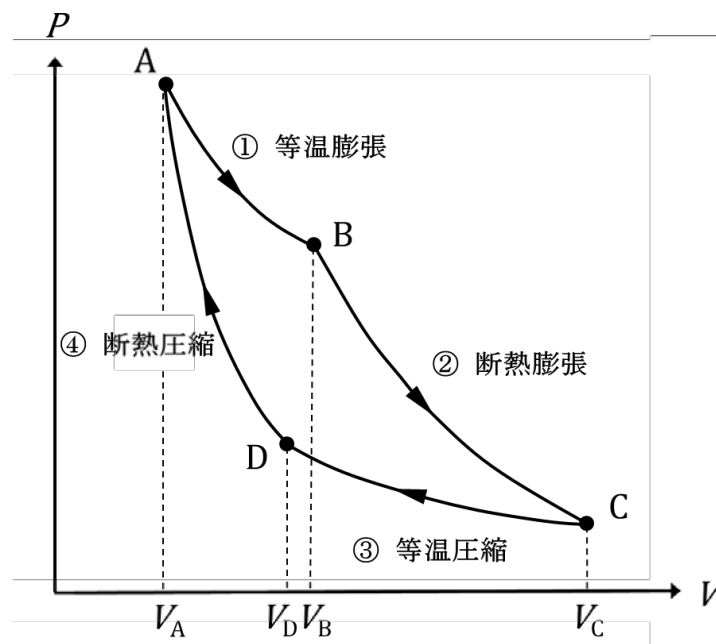


図 2

第 5 問

図 1 のように N 個の原子が y 軸方向に並んだ 1 次元格子を考える。この 1 次元格子に、 x 軸方向に進む波長 λ の平行 X 線を入射すると、前方に回折ピークが生じる。 xy 平面内の y 軸から十分離れた位置に 1 次元検出器を y 軸に平行に置くことにより、これらの回折ピークを検出することができる。以下の問いに答えよ。ここで、波長 λ は原子間隔に比べて十分小さく、 X 線の偏光方向は xy 面に垂直である。また、 N は十分に大きい偶数である。

なお、必要があれば、複素数 s ($\neq 1$) に対して成り立つ以下の関係式、

$$1 + s + s^2 + s^3 + \cdots + s^{l-1} = \frac{1 - s^l}{1 - s} \quad (l: \text{正の整数})$$

および、以下の関係式、

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\sin az}{\sin z} = a$$

を用いよ。

- (1) 図 2 (I) は、電子数 q を持つ同一種類の原子が等間隔 d で並んでいる 1 次元格子である。この 1 次元格子について、図 1 の実験を行った。1 次元格子から生じる散乱角 θ 方向への散乱の複素振幅 A は、各原子からの散乱の複素振幅の和となり、以下の式①で記述される。

$$A = C(q + qe^{i\varphi} + qe^{i2\varphi} + \cdots + qe^{i(N-1)\varphi}) \quad \text{①}$$

ここで、 φ は隣り合う二つの原子からの散乱角 θ 方向への散乱波の位相差であり、 C は定数である。

- (a) 式①を用いて、散乱強度 $I = AA^*$ を求めよ。ここで A^* は A の複素共役である。
- (b) 散乱角 $\theta = 0$ の回折ピークを 0 次回折ピークと呼ぶ。その隣の回折ピークから数えて n 番目の回折ピークを n 次回折ピークと呼び、その散乱角を θ_n とする。 $\sin \theta_n$ と n 次回折ピークの強度を求めよ。
- (2) 図 2 (II) の 1 次元格子では、電子数 q_1 と q_2 を持つ原子が等間隔 d で交互に並んでいる。このような 1 次元格子に対して図 1 の実験を行うと、(1) で得られた n 次回折ピーク以外に、 n 次回折ピークと $(n+1)$ 次回折ピークの中点付近に新たな回折ピークが生じる。
- (a) この 1 次元格子による散乱角 θ 方向への散乱の複素振幅 A を求めよ。ただし、 A には比例定数を含めてよい。

(b) n 次回折ピークの強度に対する、新たに生じる回折ピークの強度の比を求めよ。

(3) 図 2 (III) の 1 次元格子では、電子数 q を持つ同一種類の原子が $d+\Delta d$ と $d-\Delta d$ の間隔で交互に並んでいる。この 1 次元格子に対して、図 1 の実験を行ったときに現れる一連の回折ピークは、(1) で得られた回折ピークと比べてどのように異なるか、簡潔に述べよ。

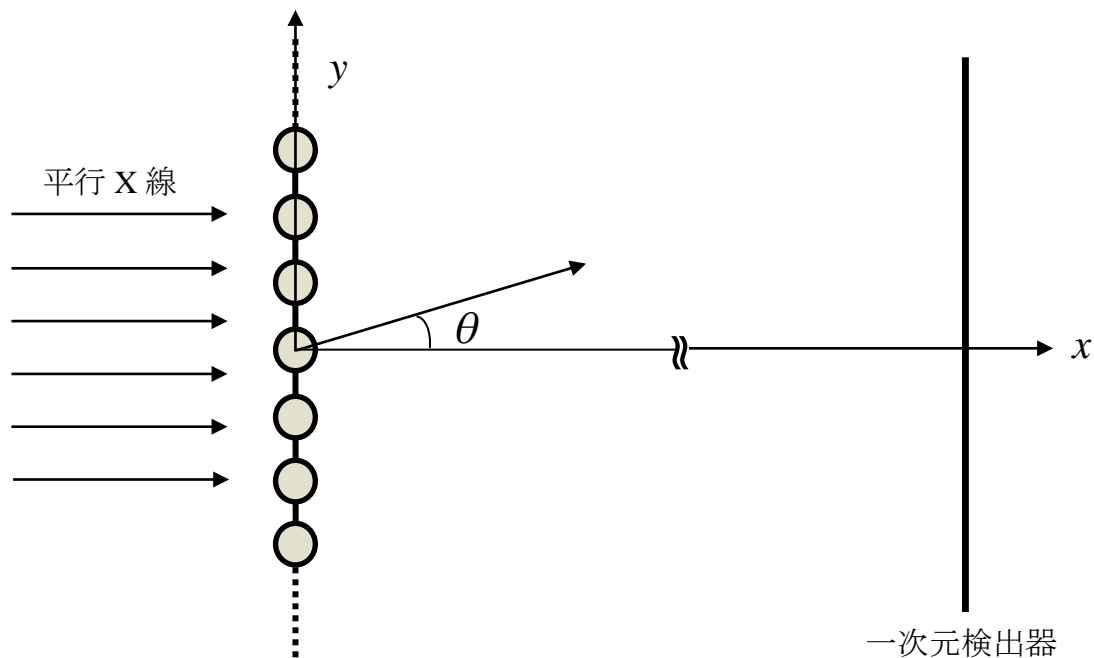


図 1

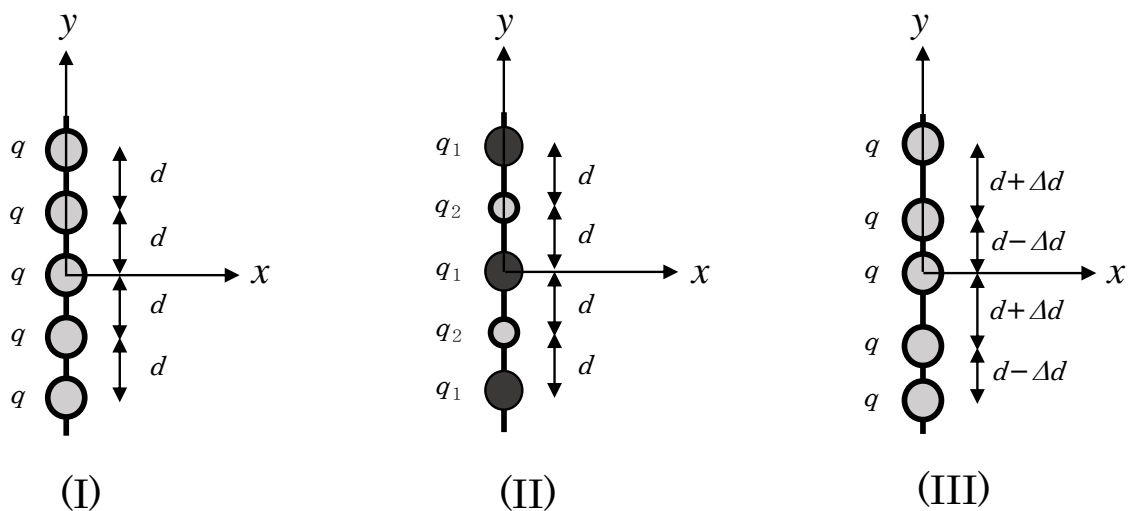


図 2

第 6 問

- (1) 原子価殻電子対反発 (Valence Shell Electron Pair Repulsion; VSEPR) モデルを使って、以下の分子およびイオン種の取り得る立体構造を議論し、最も安定と考えられる構造を図 1 (アンモニア NH_3) にならって図示せよ。ここで、分子およびイオン種の中心原子に下線を引いた。

- (a) S Cl_2
 (b) Xe F_4
 (c) Cl F_3
 (d) [Cl O_4] $^-$



図 1

- (2) 次の気体分子の並進、回転、振動の自由度がそれぞれいくつかを答え、全ての基準振動モードを図示せよ。さらに、各振動モードが赤外活性・赤外不活性のどちらであるか答えよ。

- (a) H_2O
 (b) CO_2

- (3) 分子軌道法において単純ヒュッケル近似を適用し、以下の問いに答えよ。

- (a) H_3^+ イオンにおいて直鎖型構造 $[\text{H}-\text{H}-\text{H}]^+$ を仮定し、3つの水素 1s 原子軌道の線形結合で構成される分子軌道のエネルギー固有値を求めよ。クーロン積分を α 、共鳴積分を β (<0) とし、重なり積分を 0 とする。
- (b) H_3^+ イオンにおいて三角型構造 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} - \text{H} \end{array} \right]^+$ を仮定し、(a) と同様の方法で分子軌道のエネルギー固有値を求めよ。
- (c) H_3^+ は、直鎖型か三角型か、どちらの構造が安定かを、理由とともに答えよ。
- (d) H_3^- は、直鎖型か三角型か、どちらの構造が安定かを、理由とともに答えよ。

第 7 問

ライナス・ポーリング博士は、初期の研究において化学結合に関する理解を深め、1954 年に「化学結合の本性、ならびに複雑な分子の構造研究」によりノーベル化学賞を受賞した。博士は、イオン結晶の構造原理に関する以下の 2 つの法則を提案した。

ポーリングの第 1 法則：

各陽イオンは配位する陰イオンの作る多面体（配位多面体）で囲まれる。陽イオンと陰イオンの距離はイオン半径の和で定まり、配位数は半径比で決定される。

ポーリングの第 2 法則：

各陰イオンの原子価（イオン電荷）は、隣接する陽イオンからの静電ボンド強度の和にほぼ等しい。 i 番目の陽イオンからの静電ボンド強度 s_i は、その陽イオン上の電荷 n_i と配位数 k_i の比として定義される。

$$s_i = \frac{n_i}{k_i} \quad \text{①}$$

j 番目の陰イオンが a 個の陽イオンにより配位されている時、その陰イオンの電荷 z_j は

$$z_j \approx - \sum_{n=1}^a s_i \quad \text{②}$$

となる。これは、イオン結晶における静電荷が各イオンの周りで局所的に可能な限り均等に分布することを述べている。

(1) SrTiO_3 は、図 1 に示すような立方晶単位胞をもつペロブスカイト構造をとる。

- (a) イオン半径 (Ti^{4+} : 60.5 pm、 O^{2-} : 140 pm) を用いて、ポーリングの第 1 法則に基づいて格子定数を求めよ。この場合の Sr^{2+} イオンのイオン半径を求めよ。
- (b) 配位数と半径比の関係を簡単に述べよ。
- (c) Sr^{2+} 、 Ti^{4+} イオンの静電ボンド強度はそれぞれいくらか。これを用いて酸化物イオンの電荷を計算し、ポーリングの第 2 法則が成り立つことを確かめよ。

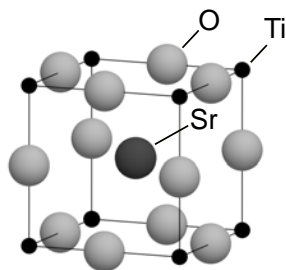
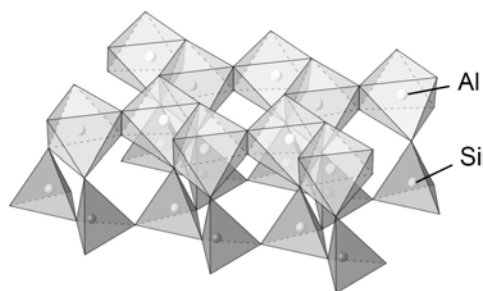


図1 SrTiO₃の結晶構造

(2) ポーリングの第2法則について以下の問いに答えよ。

- (a) ポーリングの第2法則に基づいて、金属元素 M とハロゲン元素 X からなる化合物 MX_2 の構造を考える。各 M イオンが X イオンで作られる八面体中にある時、 X イオンはいくつの陽イオンに配位されているか。
- (b) (a)と同様に八面体配位を有する金属ハロゲン化物 MX_4 において、ポーリングの第2法則に基づいて a の値を求めよ。また、最も単純な構造を推測し、これを模式的に示せ。ただし、 X 原子のサイトは1種類とは限らないことに注意せよ。
- (c) カオリナイトは組成式 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ をもつ層状鉱物であり、酸化物イオンと水酸化物イオンの2種類の陰イオンを含む。通常の結晶構造解析に用いられるX線回折法では軽い水素原子の位置を決定することは容易でなく、酸化物イオンと水酸化物イオンを明確に識別することは困難である場合が多い。これに対し、ポーリングの第2法則は有効な指針を与える。図2に示すように、カオリナイトの1つの層において、 Al 原子は八面体配位を、 Si 原子は四面体配位をとり、 $O(1)-Al-O(2)-Si-O(3)$ のように結合している。 $O(1)$ 、 $O(2)$ 、 $O(3)$ 原子の配位数はそれぞれ $a=2$ 、 3 、 2 である。ポーリングの第2法則から



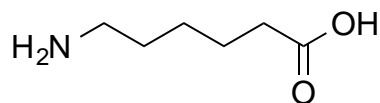
各酸化物イオンの電荷を求め、水酸化物イオンの位置を特定せよ。

図2 カオリナイトの結晶構造

第 8 問

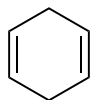
(1) 次の化合物(a)～(c)の IUPAC 名を示せ。

解答例：

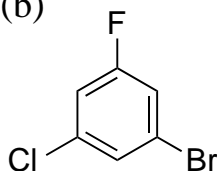


6-アミノヘキサン酸

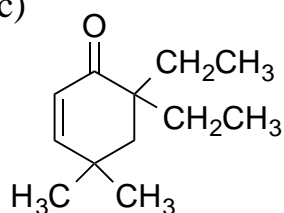
(a)



(b)



(c)



(2) 以下の 2 つの分子の組み合わせについて、(a) 融点、(b) 沸点、(c) 振動スペクトルにおける $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動数 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$) の違いをそれぞれ説明せよ。

(a) ヒドロキシベンズアルデヒドのパラ体 (融点：約 117°C) とオルト体 (融点：約 2°C)

(b) ニトロソメタン (沸点： -16°C) とニトロメタン (沸点： 101°C)

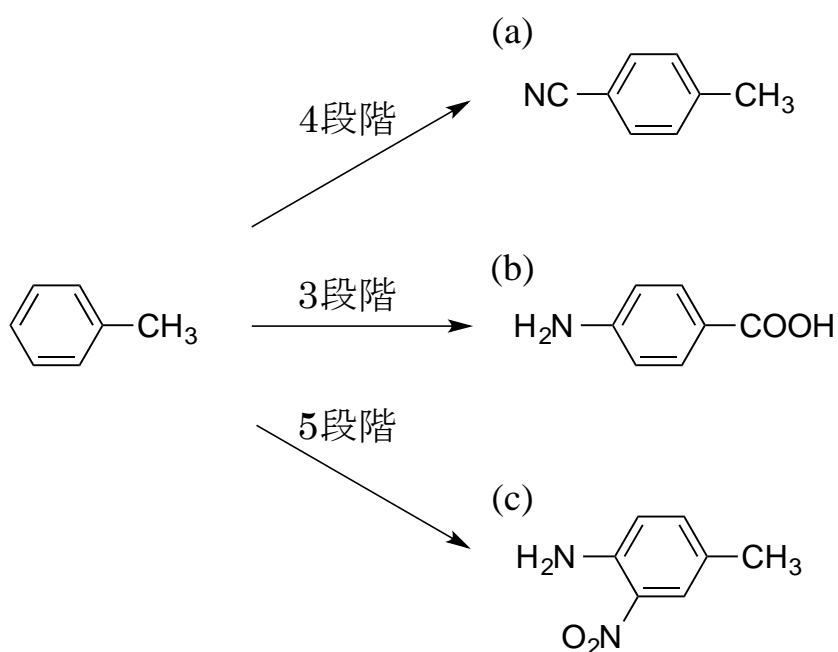
(c) 4'-ジメチルアミノアセトフェノン ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1655 cm^{-1}) と 4'-ニトロアセトフェノン ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1702 cm^{-1})

(3) *tert*-ブチルラジカル、イソプロピルラジカル、エチルラジカル、メチルラジカルをラジカル安定性の高い順番に並べ、その順序の根拠を「超共役」という概念を用いて説明せよ。

(4) トルエンを出発物質として、以下のそれぞれの化合物の合成経路を①～⑦の反応試薬と条件を用いて段階的に示し、反応式を完成させよ。ただし、反応試薬と条件は何度用いてもよい。

- ① $\text{NaNO}_2, \text{HCl}$, ② Ac_2O^* , ③ KMnO_4 (加熱), ④ $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$,
 ⑤ Sn, HCl , ⑥ CuCN , ⑦ H_3O^+ (加熱)

*Ac-: $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{--}$



第 9 問

現在の先端物質研究において、多くの情報を定性定量的に解析できる様々な計測手法が利用されている。試料特性と分析目的によって利用される計測手法は多岐に渡る。下記の問いに答えよ。尚、計測手法名の解答はすべて下記の括弧内に示されている略称で答えよ。

計測手法（括弧内は略称）：

原子吸光スペクトル分析法 (AAS), 電子スピン共鳴法 (ESR), フーリエ変換型赤外吸収法 (FTIR), 誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MAS), 低速電子回折法 (LEED), ラザフォード後方散乱分光法 (RBS), 核磁気共鳴法 (NMR), 走査型電子顕微鏡法 (SEM), 走査型トンネル顕微鏡法 (STM), 全反射蛍光 X 線分析法 (TXRF), X 線光電子分光法 (XPS)

- (1) 上記の計測手法の中から、下記に該当する計測手法を各 1 つ選択せよ。
(a) 構造解析法 (b) 組成・化学種分析法 (c) 振動分光法
- (2) 上記の計測手法の中から、2 つの計測手法を選択し、その原理について 200 字以内で説明せよ。
- (3) 上記の計測手法の中から、放射光を利用できる計測法が複数含まれている。その中で 1 つの計測手法を選択し、放射光利用の利点を簡単に説明せよ。
- (4) 図 1 のような金単結晶基板表面に飽和量で分子を吸着させた試料を計測する。

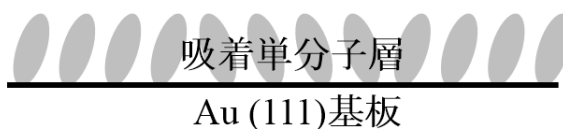


図 1

- (a) 図 1 において不均一性を含めた最表面構造を観察したい。上記の計測手法の中から利用できる計測手法を 1 つ選択し、なぜ試料最表面を選択的に計測できるか理由を 100 字以内で説明せよ。

- (b) 図 1 において、Au(111)基板表面の構造評価をしたい。上記の計測手法の中から利用できる計測手法を 1 つ選択し、このような単結晶周期構造が決定できる理由を 100 字以内で説明せよ。
- (c) 図 1 において、吸着分子の平均的な分子配向状態を計測したい。上記の計測手法の中から利用できる計測手法を 1 つ選択し、分子配向に関する情報が得られる理由を 100 字以内で説明せよ。

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。原子量は、O : 16.0、S : 32.1、K : 39.1、Mn : 54.9、Fe : 55.8、Cu : 63.5 である。

- (1) (a) 反応①の Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG を、反応①の反応物 $\text{Me}^{(m+n)+}$ イオンと生成物 Me^{m+} イオンとの間の電位差 E およびファラデー定数 F を用いて表せ。また、一般に酸化還元反応の Gibbs 自由エネルギー変化と電位差の関係を示す、この式の名称を答えよ。



- (b) 絶対温度 T において、 Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンを含む水溶液の酸化還元電位 V は

$$V = V^\circ + \frac{2.303RT}{F} \log_{10} \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad \text{②}$$

で表されることを示せ。ここで、 R は気体定数、 a_i は化学種 i の活量、 V° は標準酸化還元電位である。

- (2) 銅を製造するための原料である銅精鉱に含まれる鉄の濃度を決定するために、銅精鉱に様々な処理を施して、鉄の化学種として Fe^{2+} イオンのみを含む塩酸酸性の水溶液を準備する。この水溶液にジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウムを指示薬として加えたのちに、濃度が既知の KMnO_4 水溶液を用いて滴定する。このとき、 MnO_4^- イオンは Fe^{2+} イオンを酸化して Mn^{2+} イオンになる。

- (a) 滴定時に、水溶液中で生じる酸化還元反応の反応式を示せ。
(b) 酸化還元指示薬としてジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウムを選ぶ理由を簡潔に述べよ。
(c) 銅精鉱 0.2140 g から作製した、鉄の化学種として Fe^{2+} イオンのみを含む塩酸酸性の水溶液 10 mL を $2.000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ の KMnO_4 水溶液で滴定したところ、滴定に要した KMnO_4 水溶液の量は 10.86 mL であった。さらに別の測定より、銅精鉱は CuFeS_2 、 Cu_2S 、および 6.35 mass% の SiO_2 のみを含むことが明らかになった。銅精鉱中の銅濃度 (mass%) を計算せよ。

- (3) 銅精鉱より乾式製錬によって製造された粗銅には不純物として Fe、Ni、Ag、Au、Pb 等が含まれる。粗銅を精製するために、硫酸水溶液を用いた電解精錬が行われ、純度 99.99 % 以上の純銅 (電気銅) が製造される。

- (a) 銅の電解精錬における、アノード主反応の反応式およびカソード主反応の反応式をそれぞれ答えよ。
- (b) 銅の電解精錬によって Fe、Ni、Ag、Au および Pb が除去される機構をそれぞれ簡潔に述べよ。
- (c) 0.3 V の電解電圧で 1 t の電気銅を製造したところ、消費電力量は 264.4 kWh であった。電気銅の純度を 100 % と仮定した場合の電力量利用効率（消費電力量のうち、カソード反応に利用された電力量の割合）を計算せよ。ファラデー定数は $9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ である。

第 1 1 問

(1) 図 1、図 2 は物質 A および B から構成される大気圧下での二元系平衡状態図である。図中の L は液相、 α 、 β 、 γ は固相を表す。以下の問いに答えよ。

- (a) それぞれの相が c 種の成分からなり、 p 個の相から構成される多相系を考える。この系の独立に変えることのできる示強変数の数 f は自由度と呼ばれる。この多相系がある温度、圧力で平衡状態にあるとき、自由度 f は、 $f = c + 2 - p$ で表されることを導け。
- (b) 図 1 は共晶系の状態図である。共晶点での自由度を求め、共晶点は図の点 E の一点に決まることを説明せよ。
- (c) 図 2 (a) および図 2 (b) について誤りを指摘せよ。

(2) 物質 A および B から構成される二元系物質について考える。わずかに物質 B (濃度 C_0) を含む融液を、図 3 のように一方向に凝固させる。以下の問いに答えよ。ただし、 C_s 、 C_L は、固相中および液相中における物質 B の濃度を表し、 f_s 、 f_L は固相および液相の割合を表し、 $f_s + f_L = 1$ となる。また、 k_0 は平衡分配係数 ($\equiv C_s / C_L$) を表し、ここでは一定の値とする。

- (a) この二元系物質の固相と液相が平衡状態で凝固する場合、 C_s は以下の式①で表されることを導け。

$$C_s = \frac{k_0 C_0}{1 - (1 - k_0) f_s} \quad \text{①}$$

- (b) この二元系物質中で、物質 B の固相中拡散は無視でき、液相中では濃度は均一である状態を考える。このような場合の凝固において、 C_s は以下の式②で表されることを導け。

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad \text{②}$$

- (c) (a) と (b) の場合の凝固組織の違いを比較して説明せよ。

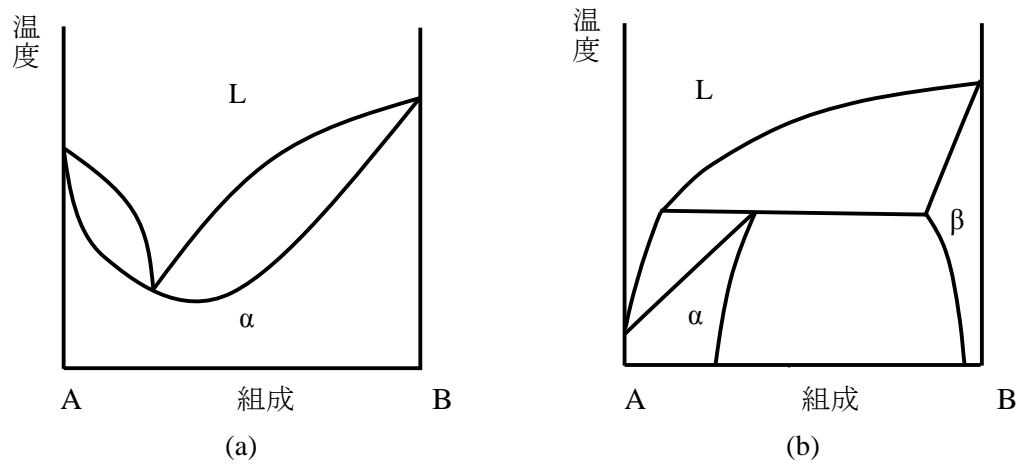
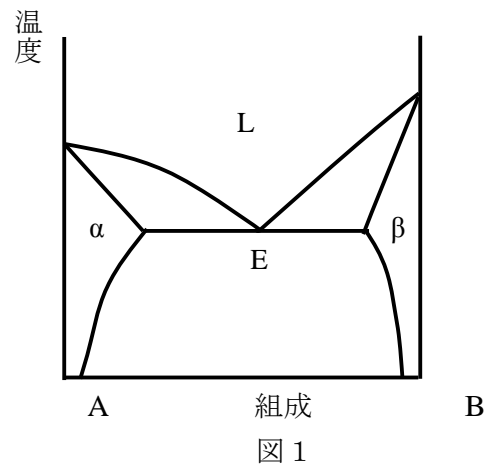


图 2

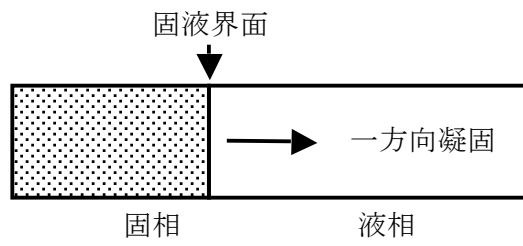


图 3

第 12 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。

(1) 成分 A と B からなる A-B 二元系流体で、成分 A、B の z 方向への一次元拡散を考える。

(a) 成分 A のモル分率を x_A とし、成分 A、B の移動速度を v_A 、 v_B とするとき、モル平均速度 v^* を与えられた記号で表せ。

(b) 流体の単位体積当たりの成分 A と B の物質量の和を c とする。モル平均速度 v^* を基準とした成分 A のモル流束 J_A^* を求めよ。

(c) モル平均速度 v^* を基準とした成分 A のモル流束 J_A^* はフィックの第一法則

$$J_A^* = -cD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z}$$

で表される。このとき、静止座標系を基準とした成分 A と B のモル流束 N_A 、 N_B には式①の関係があることを示せ。 D_{AB} は A-B 二元系流体中の相互拡散係数である。

$$N_A = -cD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} + x_A(N_A + N_B) \quad \text{①}$$

(d) 式①の右辺第 1 項と第 2 項はそれぞれどのような移動現象を表すか、簡潔に説明せよ。

(2) 蒸発物質 A からなる固体の小球が、物質 A の初期モル分率 x_0 の静止した A-B 二元系気相中に吊されている。この小球は蒸発し、やがて消失する。A-B 二元系気相中を物質 A が拡散する。蒸発反応は拡散律速であり、小球表面の気相は物質 A で飽和している。物質 A の飽和モル分率は x_s である。また、蒸発のごく初期を除いて蒸発物質は気相中を半径方向へ定常拡散するとする。定常拡散になったときを時刻 $t = 0$ とし、以下の問いに答えよ。ただし、気相の体積は小球と比べてはるかに大きく、また、気相中の物質の拡散係数は濃度によらず一定である。小球内への物質 B の拡散は無視してよい。

(a) 蒸発物質の小球の半径が R のとき、気相中の蒸発物質 A のモル分率 x を、固体小球の中心を原点とする距離 r の関数として求めよ。

球座標 (r, θ, φ) 系の物質 A の拡散方程式

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_{Ar})}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(N_{A\theta} \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A\varphi}}{\partial \varphi} \right) = R_A$$

を用いてもよい。ここで

c_A : 物質 A のモル濃度

$N_{Ar}, N_{A\theta}, N_{A\varphi}$: それぞれ r 、 θ 、 φ 方向の静止座標系での物質 A のモル
流束

R_A : 物質 A の反応速度
である。

(b) 時刻 $t = 0$ での蒸発物質 A の固体小球の半径を R_0 とすると、小球の半径が

$\frac{1}{2}R_0$ になる時刻を求めよ。流体の単位体積当たりの成分 A と B の物質量の
和を c 、物質 A と B の A–B 二元系流体中の相互拡散係数を D_{AB} 、固体小球
のモル密度を ρ とする。

第 13 問

比熱と電気伝導率について、以下の問いに答えよ。必要なら、表 1 と表 2 の値を用いよ。

- (1) 古典論での自由電子系の比熱 C_{el} は、

$$C_{\text{el}} = \frac{3}{2}nk_{\text{B}} \quad \text{①}$$

となる。ここで、 n は電子密度、 k_{B} はボルツマン定数である。式①は、古典統計力学における、ある法則から導かれる。その法則の名前を答え、式①を導出せよ。

- (2) 量子論で低温 $\left(\frac{k_{\text{B}}T}{\varepsilon_{\text{F}}} \ll 1\right)$ での自由電子系の比熱は、

$$C_{\text{el}} = \frac{\pi^2}{3}D(\varepsilon_{\text{F}})k_{\text{B}}^2T \quad \text{②}$$

となる。ここで、 T は絶対温度、 $\varepsilon_{\text{F}} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2n)^{\frac{2}{3}}$ はフェルミエネルギー、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ で h はプランク定数、 m は電子の質量、 $D(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ は状態密度、 ε はエネルギーである。また、 $\varepsilon_{\text{F}} = k_{\text{B}}T_{\text{F}}$ と書いた時の T_{F} はフェルミ温度である。式②を n に比例する形に変形し、式①とどの程度異なるかを示し、異なる理由を述べよ。

- (3) アルミニウムに対して、 n と、 T_{F} と、10 K での C_{el} の古典論と量子論の値を求めよ。 n と C_{el} の単位は、それぞれ、 cm^{-3} と $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ とせよ。また、密度の温度依存性は無視して良い。

- (4) 一方、古典論での自由電子系の電気伝導率 σ は、

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \text{③}$$

となる。ここで、 e は電気素量、 τ は緩和時間である。

量子論で低温 $\left(\frac{k_{\text{B}}T}{\varepsilon_{\text{F}}} \ll 1\right)$ での自由電子系の電気伝導率 σ は、

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m}\tau\varepsilon_{\text{F}}D(\varepsilon_{\text{F}}) \quad \text{④}$$

となる。自由電子系では、式③と式④が等しくなることを示せ。

- (5) 低温 $\left(\frac{k_{\text{B}}T}{\varepsilon_{\text{F}}} \ll 1\right)$ における自由電子系で、量子論の比熱 (式②) は絶対零度でゼロになるのに対して、電気伝導率 (式④) は、 τ がゼロにならない限り、有限に残る。その理由を定性的に、簡単に述べよ。

- (6) シリコン、金、塩化ナトリウムの、室温での比熱 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) と電気伝導率 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) が、それぞれ大きい順に、物質名を並べて示し、理由を簡単に述べよ。

表 1

アボガドロ定数 (N_A)	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
プランク定数 (h)	$6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
ボルツマン定数 (k_B)	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
電子の質量 (m)	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
電気素量 (e)	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

表 2

物質	原子量	密度 (g cm^{-3})
アルミニウム	27.0	2.70
シリコン	28.1	2.33
金	197	19.3
ナトリウム	23.0	0.97
塩素	35.5	—
塩化ナトリウム	—	2.16