

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 23（2011）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 22（2010）年 8 月 24 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っ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。

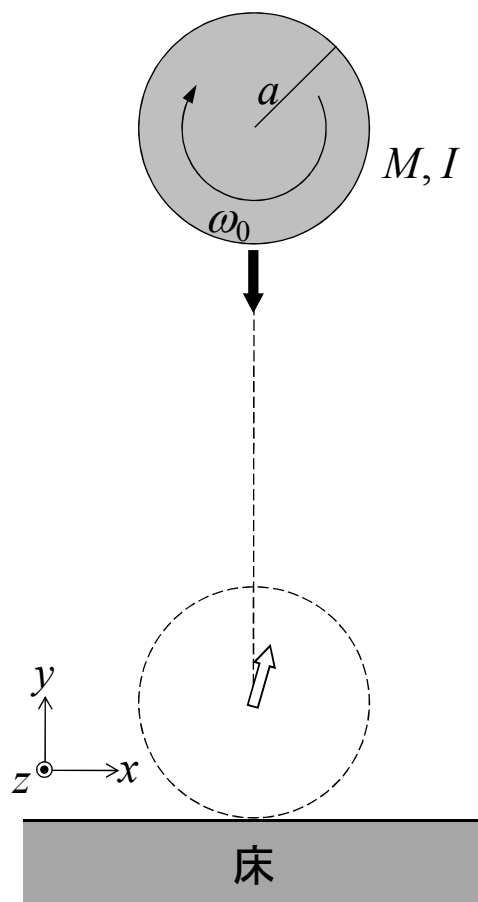
## 第 1 問

図のように、半径  $a$ 、質量  $M$ 、慣性モーメント  $I (= \frac{2Ma^2}{5})$  の均質なよく弾む球形のボールが真下に落下しており、水平な床で弾む。ボールが床に接触する直前で、ボールの重心の速度が下向きに  $v_0 (> 0)$  であるとする。また、ボールはその重心を通る軸（図の  $z$  軸に平行）の回りに角速度  $\omega_0$  で回転している。床とボールの間には摩擦力が働き、両者が接触している瞬間ですべりはない。摩擦力はボールの重心の水平方向成分（図の  $x$  軸方向の成分）の並進運動とボールの回転に変化を与えるので、ボールは図の白抜矢印で示すように鉛直方向から傾いた方向に弾み、ボールの角速度も変わった。ボールが弾む直前直後でボールの運動エネルギーが保存されるとして、以下の問に答えよ。なお、ボールの変形や空気による抵抗は考えなくてよい。

- (1) ボールが弾んだ直後の重心の速度の鉛直成分  $v_{1y}$  を求めよ。
- (2) ボールが床と衝突する際、摩擦力  $f$  によってボールに働く力積は、微小時間  $\Delta t$  の間に衝突が起こるとすると  $f\Delta t$  である。この力積は、ボールの重心の  $x$  軸方向の運動に関する運動量変化に等しい。ボールが弾んだ直後の重心の速度の  $x$  軸方向の成分を  $v_{1x}$  として、その力積と運動量変化の関係を表す式を示せ。
- (3) ボールが床と衝突する際、(2) で考えた力積に加え、ボールの重心のまわりに摩擦力に起因する力のモーメント  $T$  が生じる。 $T$  を  $f$  および  $a$  を用いて表せ。
- (4)  $T\Delta t$  は、ボールが床と衝突する前後のボールの重心のまわりの角運動量変化に等しい。ボールが弾んだ後の角速度を  $\omega_1$  として、その関係を表す式を符号に注意して示せ。さらに、(2) および (3) の結果を用いて、 $\omega_0$ 、 $\omega_1$  および  $v_{1x}$  が満たす関係式を導け。
- (5)  $\omega_1$  を  $\omega_0$  で表せ。また、 $v_{1x}$  を  $\omega_0$  および  $a$  を用いて表せ。

ボールは、最初に床と衝突して弾んだ後、再び床と衝突して弾む。

- (6) 2 回目にボールが弾んだ後の角速度  $\omega_2$  を求めよ。また、その弾む方向を答えよ。その後もボールは床と衝突し弾んでゆくが、そのときのボールの運動の特徴を説明せよ。



## 第2問

図1のように、異なる屈折率を持つ等方的で吸収のない物質1（屈折率  $n_1$ ）と物質2（屈折率  $n_2$ ）が  $xy$  面（ $z=0$ ）で接している。物質1から物質2へ単色平面波（角振動数  $\omega$ ）が入射角  $\theta_1$  で入射し、界面において反射および屈折が起こる場合を考える。単色平面波の入射面が  $xz$  面であるとき、入射波の電場  $E_i$  は以下のように表される。

$$E_i(x,z,t)=A \cdot \exp\{i(k_1 \sin\theta_1 x + k_1 \cos\theta_1 z) - i\omega t\} \quad \text{①}$$

ここで、 $A$  は電場の振幅、 $k_1$  は波数であり、光速を  $c$  とすると  $k_1 = \frac{n_1 \omega}{c}$  である。屈折角を  $\theta_2$  とし、反射角は入射角  $\theta_1$  に等しいとして、以下の問に答えよ。

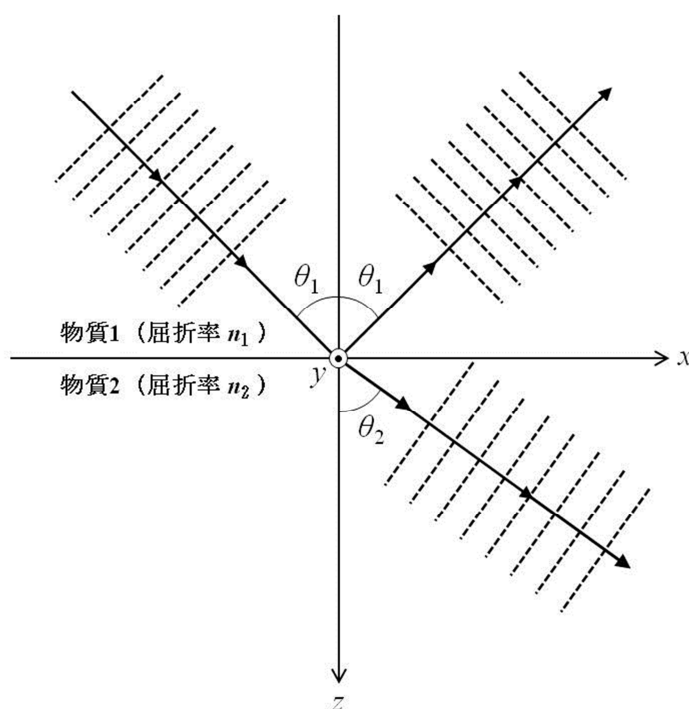


図1：破線は平面波の波面（等位相面）の一部分を模式的に表したものである。

(1) 図1において、以下のスネルの法則が成り立つ。

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$$

入射波と屈折波の波数ベクトルの  $x$  成分が等しいことを用いて、このスネルの法則を導け。

(2)  $n_1 > n_2$  のとき、入射角  $\theta_1$  を大きくしていくと、ある角度  $\theta_c$  から全反射が生じる。この  $\theta_c$  を、 $n_1$  と  $n_2$  で表せ。また、 $n_1 < n_2$  の場合、全反射が生じないことを示せ。

- (3)  $n_1 > n_2$  のとき、 $\theta_1 > \theta_c$  で全反射が生じる場合を考える。ここでは、入射波と反射波の電場は、入射面に垂直であるものとする。反射波（電場  $E_r$ ）は、全反射の際に生じる位相変化が無視できるものとする、以下のように表すことができる。

$$E_r(x, z, t) = A \cdot \exp\{i(k_1 \sin \theta_1 x - k_1 \cos \theta_1 z) - i\omega t\} \quad (2)$$

このとき、物質 1 内には、入射波（電場  $E_i$  : ①式）と反射波（電場  $E_r$  : ②式）によって定在波（電場  $E_s$ ）が生じる。電場  $E_s$  が  $E_s = F_s(z)G_s(x, t)$  の形で表せることを示せ。ここで、 $F_s(z)$  は座標  $z$  の関数であり、 $G_s(x, t)$  は時間  $t$  と座標  $x$  の関数である。

- (4) (3) で考えた電場  $E_s$  の二乗の周期長（節と節の間の距離、もしくは、腹と腹の間の距離）を  $\theta_1$  と  $k_1$  を用いて表せ。

- (5) (3) で考えた全反射条件において、物質 2 にしみ出す波（電場  $E_e$ ）が存在することが知られている。電場  $E_e$  は、全反射の際に生じる位相変化が無視できるものとする、以下のように表すことができる。

$$E_e(x, z, t) = A_e \cdot \exp\{i(k_{ex}x + k_{ez}z) - i\omega t\} \quad (3)$$

ここで、 $A_e$  は電場の振幅であり、 $k_{ex} = \frac{n_1 \omega}{c} \sin \theta_1$  である。この波に関する屈折率が  $n_2$  であることに注意して、 $k_{ez}$  を  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $\omega$ 、および、 $\theta_1$  を用いて表せ。

- (6) (5) の  $k_{ex}$ 、 $k_{ez}$  の表式を③式に代入することにより、電場  $E_e$  が  $E_e = F_e(z)G_e(x, t)$  の形で表せることを示せ。ここで、 $F_e(z)$  は座標  $z$  の関数であり、 $G_e(x, t)$  は時間  $t$  と座標  $x$  の関数である。この波の等位相面と等振幅面の向きを答えよ。また、この波の性質を  $x$  方向と  $z$  方向のそれぞれについて説明せよ。

必要ならば、以下の三角関数の公式を用いよ。

$$\cos \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} \{ \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta) \}$$

$$\sin \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} \{ \sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta) \}$$

### 第3問

以下のようなポテンシャル  $V(x)$  からなる幅  $L$  の量子井戸（図1）を考える。

$$\begin{aligned} V(x) &= \infty & (x < 0) \\ V(x) &= 0 & (0 < x < L) \\ V(x) &= \infty & (x > L) \end{aligned}$$

質量  $m$  の粒子が、この量子井戸の中で運動する。粒子の運動は、 $x$  軸方向に限られるものとする。井戸の中（ $0 < x < L$ ）での粒子のシュレディンガー方程式は、以下の式で与えられる。

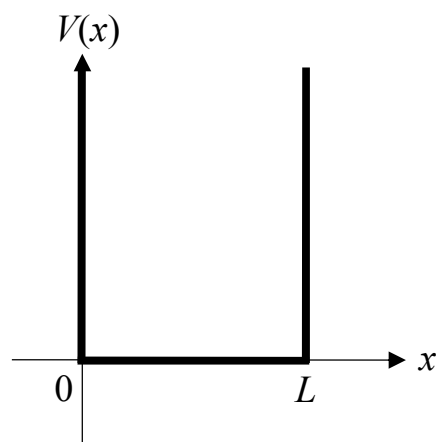


図1

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E \phi(x)$$

ここで、 $\phi(x)$  は粒子の波動関数、 $E$  は粒子のエネルギー、 $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割ったものである。井戸の中での粒子の波動関数は、 $n$  を量子数として以下の規格化された固有関数  $\phi_n(x)$  で与えられる。

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

- (1) 固有関数  $\phi_n(x)$  に対応する固有エネルギーを求めよ。 $n = 1$  が、最低の固有エネルギーを与える基底状態であることを示せ。
- (2) 上で与えられた固有関数が互いに直交することを示せ。

次ページの図2(a)、(b)のように、この量子井戸の  $0 < x < L$  の領域に、ポテンシャル  $V'(x) = V_1 \cos\left(\frac{2\pi}{L} x\right)$  が加わった。 $V_1$  は定数であり、図2(a)は  $V_1 > 0$  の場合、図2(b)は  $V_1 < 0$  の場合である。このポテンシャルは摂動として取り扱えるものとする。

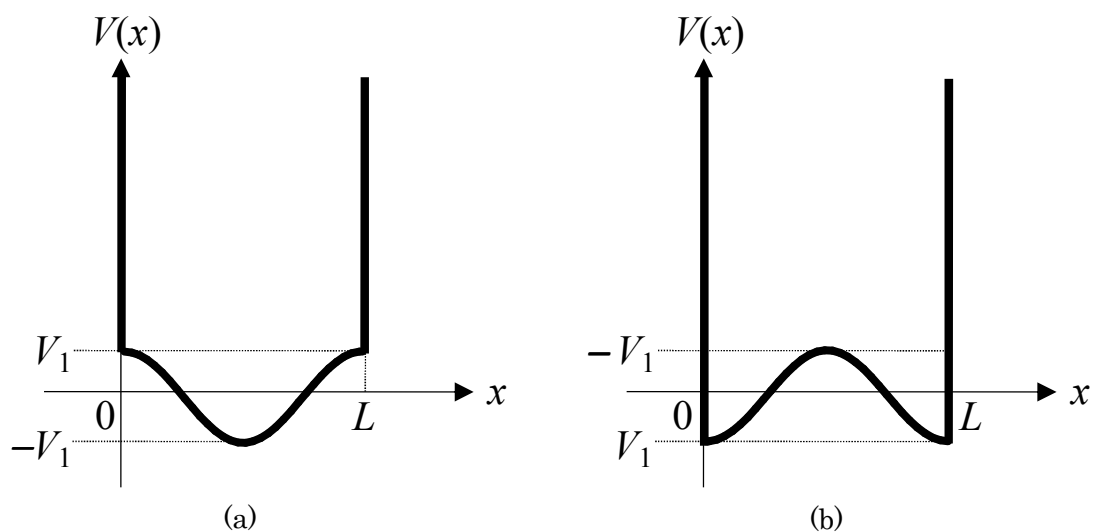


図 2

- (3)  $V_1 > 0$  (図 2(a))、および、 $V_1 < 0$  (図 2(b)) のそれぞれの場合の基底状態のエネルギーは、ポテンシャル  $V'(x)$  が無い場合 (図 1) に比べどのように変化するか、定性的に答えよ。またその理由を簡単に説明せよ。
- (4) 基底状態のエネルギーを、一次の摂動エネルギーを計算することにより求めよ。
- (5) 基底状態の波動関数を、一次の摂動により求めよ。ただし、波動関数は規格化しなくて良い。
- (6) 基底状態のエネルギーを、二次の摂動エネルギーまで計算することにより求めよ。

必要ならば、以下の三角関数の公式を用いよ。

$$\sin \alpha \cdot \sin \beta = \frac{1}{2} \{ \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta) \}$$

$$\sin \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} \{ \sin(\alpha + \beta) + \sin(\alpha - \beta) \}$$

## 第4問

以下の括弧内に入る適切な数式、または、語句を答えよ。(1)は適切な語句を選択せよ。(2)～(9)、(11)については数式で答え、その導出過程も示せ。

一種類の磁性原子が周期的に並んだ強磁性体を考える。全ての原子は結晶学的に等価な位置にある。ここで、磁性原子の持つ磁気モーメントの大きさを $\mu$ とし、原子 $i$ の磁気モーメントをベクトル表示で $\mu_i$ と表す ( $|\mu_i| = \mu$ )。原子 $i$ と原子 $j$ の磁気モーメントの間に働く相互作用は、交換エネルギー  $-A(\mu_i \cdot \mu_j)$  で与えられ、相互作用は隣接する磁気モーメント間에만働くものとする。今、この相互作用は強磁性的であるので、 $A$ の値は(1. 正、負、ゼロ)である。以下では、このモデルにおいて、分子場近似の考え方を用いて、強磁性の転移温度(キュリー温度)より十分に高い温度での磁化率の温度依存性を求めることにする。

ある一つの原子の磁気モーメント $\mu_0$ に注目し、その原子に隣接する原子の磁気モーメントを $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_z$ とする。ここで、 $z$ は隣接原子数である。このとき、外部磁場 $H$ の下で、磁気モーメント $\mu_0$ について“磁場によるポテンシャルエネルギー”と“隣接する原子の磁気モーメントとの交換エネルギー”の和 $U$ を考える。このエネルギー $U$ は、数式を用いて表すと、 $U = (2) - A \sum_{i=1}^z (\mu_0 \cdot \mu_i)$ となる。ここで、 $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_z$ の平均を $\mu_m$ とすると、系の磁化 $M$ は、原子の数密度を $n$ として、(3)と表され、この $M$ を用いて $U$ を書き直すと(4)と表せる。このことから、各原子の磁気モーメントは、外部磁場 $H$ に加えて分子場 $H'$ の下にあるとみなすことができ、 $H'$ は $M$ を用いて(5)となる。

今、磁気モーメント $\mu_i$ の方向が磁場に平行か反平行のみであるとする。また、 $|\mu_m| = \mu_m$ 、 $|M| = M$ 、 $|H| = H$ 、 $|H'| = H'$ とする。ある一つの原子の磁気モーメントに関する温度 $T$ における分配関数 $Z$ は、 $H$ 、 $H'$ 、 $\mu$ 、 $T$ 、および、ボルツマン定数 $k_B$ を使って(6)で与えられる。また、これを用いて、上で考えた平均磁気モーメントの大きさ $\mu_m$ は、(7)と求められる。さらに、温度がキュリー温度よりも十分に高温で $\mu(H+H') \ll k_B T$ が成り立つとき、強磁性体の磁化 $M$ の期待値を $H'$ の1次の項まで展開すると(8)が得られる。この式を、(5)の関係をj用いて整理し、磁化率 $M/H$ を求めると(9)となる。

(9)は、(10)の法則と呼ばれる。 $M/H$ が発散する温度から、この近似の範囲内でキュリー温度 $T_C$ を(11)と見積もることができる。



## 第5問

極低温における金属の熱的性質の多くは、伝導電子系のフェルミ準位における状態密度に支配される。伝導電子系を相互作用のない自由電子からなると考えて、銀の伝導電子系の状態密度のおよその値を評価しよう。

- (1) 銀は格子定数  $4.1 \times 10^{-10} \text{ m}$  の面心立方格子構造を持つ。原子 1 個あたり 1 個の伝導電子を供給すると考えて、伝導電子の数密度を有効数字二桁で求めよ。
- (2) 一辺  $L$  の立方体における自由電子の波動関数の周期的境界条件を考えて、フェルミ波数  $k_F$  を伝導電子の数密度  $n$  を用いて表せ。また、伝導電子の状態密度  $D$  を、系の体積  $V$ 、電子の質量  $m$ 、 $k_F$ 、プランク定数  $h$  を用いて表せ。
- (3) 銀 1 原子あたりのフェルミ準位における伝導電子の状態密度を、有効数字一桁で求めよ。ただし、 $m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $h = 7 \times 10^{-34} \text{ Js}$  とする。

比熱測定は、物質の素励起について有用な情報を与える。温度 3K 以下の極低温における銀の比熱  $C$  を温度  $T$  を変えながら測定し、縦軸に  $C/T$ 、横軸に  $T^2$  を取ってプロットした結果を図 1 に示す。この結果は、比熱が温度に比例する項と温度の 3 乗に比例する項の和で表わされることを示している。

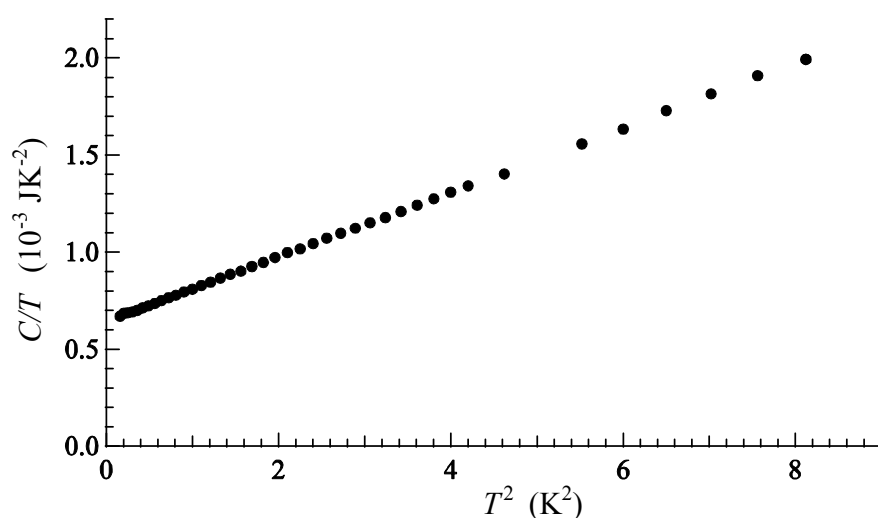


図 1

- (4) 音響型フォノンによる比熱が、極低温で温度の 3 乗に比例することを示せ。  
ヒント：長波長の音響型フォノンの振動数が波数に比例することに留意し、プランクの分布関数を用いて内部エネルギーを評価せよ。
- (5) 伝導電子系による比熱が、温度に比例することを示せ。ただし、伝導電子系の状態密度  $D$  はフェルミ準位付近でエネルギーに依らない一定値をとり、化学ポテンシャルは温度に依存しないと仮定せよ。

(4)、(5) においては、定積分  $\int_0^A \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ 、および、 $\int_0^A \frac{x}{e^x + 1} dx$  が、 $A$  を無限大としたときにそれぞれ一定値に収束することを用いてよい。

## 第6問

2成分混合系について考える。体積一定の容器内で、 $n_1$ モルの気体1、 $n_2$ モルの気体2の理想気体を混合したときの混合エントロピー $\Delta S$ は、

$$\Delta S = -R[n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2] \quad \text{①}$$

である。ここで、 $R$ は気体定数、 $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれの成分のモル分率である。

- (1) 窒素 80 mol%と酸素 20 mol%の混合ガス 1 モルの混合エントロピー $\Delta S$ を求めよ。ここで、気体定数  $R = 8.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $\ln 2 = 0.69$ 、 $\ln 10 = 2.30$  とする。

分子間力が働かない2成分液体系の混合エントロピーは混合ガスの場合と同じく①式で与えられるが、一般には相互作用があるので、混合による自由エネルギー変化 $\Delta G$ は

$$\Delta G = RT[n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2 + A(n_1 + n_2)X_1X_2] \quad \text{②}$$

と書くことができる。ここで  $T$  は絶対温度である。右辺の括弧内第3項は混合によるエントロピー変化の寄与を表し、 $A$  は理想溶液からのずれを表すパラメーターである。 $\mu_1^\circ$  は純成分1（溶媒）の、 $\mu_1$  は溶液中の成分1の化学ポテンシャルである時、溶液の成分1の化学ポテンシャルの変化  $\Delta\mu_1 \equiv \mu_1 - \mu_1^\circ$  は  $\Delta G$  を  $n_1$  で偏微分することにより次式で与えられる。

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln X_1 + AX_2^2] = RT[\ln(1 - X_2) + AX_2^2] \quad \text{③}$$

- (2) 1モル当たりの質量  $M$  の成分2を成分1に溶解し、重量濃度  $C$  の希薄溶液を調製した。この溶液を図1に示すような半透膜で仕切られた2つの容器の右側に適量入れ、同時に左側には成分1のみを液面の高さが同じになるようにして入れたところ、浸透圧によって左側の液面は低下し、右側の方の液面は上昇し、液面高差  $h$  のところで平衡になった。浸透圧を  $\Pi$  としたとき、容器の両側における成分1の化学ポテンシャルと浸透圧の間に成立する関係を溶質のモル分率  $X_2$  および成分1の部分モル体積  $\bar{V}_1$  を用いて示せ。

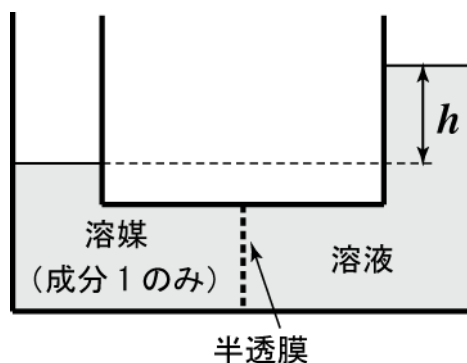


図 1

- (3) 溶液の重量濃度  $C$  は、成分 1、2 のそれぞれの部分モル体積  $\bar{V}_1$ 、 $\bar{V}_2$  を使って

$$C = \frac{n_2 M}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2} \cong \frac{n_2 M}{n_1 \bar{V}_1} \cong \frac{n_2 M}{(n_1 + n_2) \bar{V}_1} \cong X_2 \frac{M}{\bar{V}_1} \quad (4)$$

と近似できる。近似式、 $\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \cong -X_2 - \frac{1}{2}X_2^2 + \dots$  を用いて、浸透圧  $\Pi$  を  $C$  の 2 次の項までの関数で表せ。

- (4) 浸透圧  $\Pi$  を  $CRT$  で割った値  $\Pi/CRT$  の濃度依存性を  $A$  の値で場合分けし、図 2 のように図示して議論せよ。

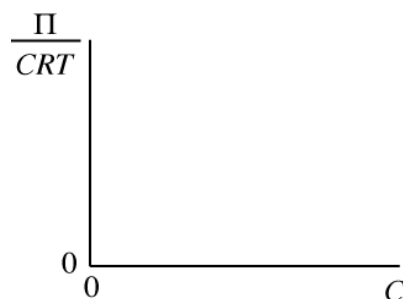


図 2

- (5) 問 (2) で扱った系における成分 1 の活量係数  $\gamma_1$  (活量  $a_1$  とモル分率  $X_1$  の比 ;  $\gamma_1 \equiv a_1 / X_1$ ) を求めよ。
- (6) 3.42 g のショ糖(分子量 342)を水に溶かして 1 リットルの水溶液を調製した。水の密度は  $1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、溶液は十分希薄で理想溶液とみなせるとして、温度  $T = 300 \text{ K}$  での浸透圧[Pa]を求めよ。また水面高差  $h$  を求めよ。ただし重力加速度を  $9.8 \text{ m s}^{-2}$  とする。

## 第7問

エチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) やブタジエン ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) のような不飽和炭化水素は、炭素原子間に  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合から成る二重結合を持つ。このうち  $n$  個の炭素原子間に  $\pi$  結合を形成する分子軌道波動関数 ( $\Psi$ ) は原子軌道関数 ( $\chi_j$ ) の線形結合により、

$$\Psi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j$$

と表わされる。図1には、単純ヒュッケル法で計算したエチレンの  $\pi$  軌道のうち、最高被占分子軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) の分子軌道波動関数がそれぞれ示されている。このような  $\pi$  軌道間の重なりで生じる以下の付加反応について答えよ。

計算に必要なならば、以下の行列式の展開公式を用いてもよい。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nj} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = \sum_{j=1}^n (-1)^{j+1} a_{1j} \begin{vmatrix} a_{21} & \cdots & [a_{2j}] & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \cdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & [a_{nj}] & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

ただし、 $[a_{2j}], \dots, [a_{nj}]$  とあるのはその部分の削除を意味する。

- (1) ブタジエン分子の  $\pi$  軌道波動関数のエネルギー固有値を単純ヒュッケル近似により求め、HOMO と LUMO のエネルギー固有値をそれぞれ示せ。但し、クーロン積分は  $\alpha$  ( $<0$ )、共鳴積分は  $\beta$  ( $<0$ ) とする。また、異なる炭素間の重なり積分はゼロとすること。
- (2) (1) で求めたブタジエン分子の HOMO、LUMO の分子軌道波動関数を図1のように図とともに示せ。この際、分子軌道波動関数の位相が明らかになるように示すこと。
- (3) エチレンやブタジエンのような2個の不飽和分子が結合して環状化合物を形成する反応を付加環化反応と呼ぶ。エチレン同士の付加環化反応 (A)、エチレンとブタジエンの付加環化反応 (B) で生成すると予想される環状化合物の名称と分子構造をそれぞれ示せ。
- (4) A、B の付加環化反応のうち、加熱により容易に反応が進行するのはどちらか。またその理由を、分子軌道を用いて図示しながら説明せよ。この際、以下のキーワード、HOMO、LUMO、位相を用いて説明すること。

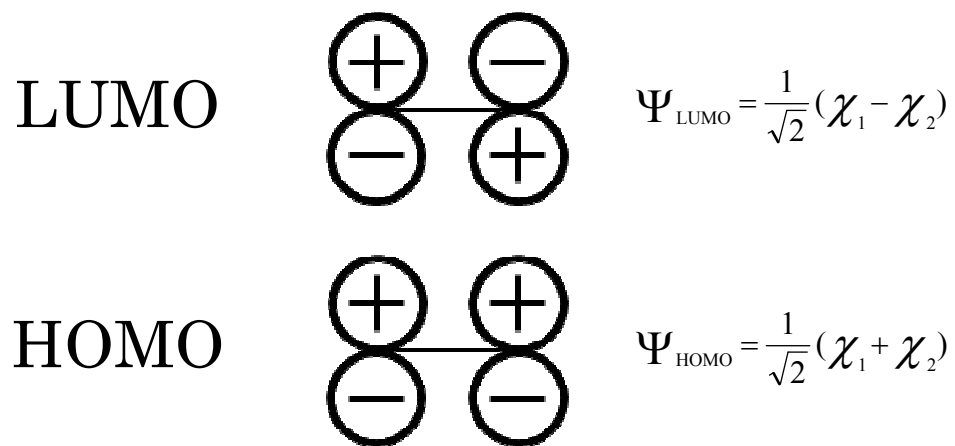


図 1. エチレン分子の HOMO、LUMO の分子軌道波動関数

## 第8問

(1) 周期表において、各原子の原子半径を比較すると次のような傾向がある。

(ア) 例えば、Al から Cl に見られるように、同一周期内では原子番号が増えると原子半径は小さくなる。

(イ) 同一族内では、原子番号が大きくなると原子半径は大きくなる。

このことについて、以下の問に答えよ。

- (a) 傾向 (ア) について、理由を説明せよ。
- (b) 傾向 (イ) に反して、Ag と Au の原子半径はほぼ同じである。これについて理由を説明せよ。

(2) ホウ素のハロゲン化物である  $\text{BF}_3$  について、以下の問に答えよ。

- (a) B の電子配置を考慮し分子軌道法の立場から  $\text{BF}_3$  の幾何構造を説明せよ。
- (b)  $\text{BF}_3$  の B-F 結合距離は 130 pm である。この結合距離は、B と F の共有結合半径  $R_{\text{B}} = 80 \text{ pm}$ 、 $R_{\text{F}} = 72 \text{ pm}$  の和 152 pm に比べて短い。この理由を説明せよ。ただし、 $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$  である。

(3) 3d 電子で特徴づけられる遷移金属について、以下の問に答えよ。

- (a) Cr、 $\text{Fe}^{2+}$  の電子配置を例にならって示せ。

例：Ar  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

- (b) 遷移金属イオンは、様々な配位子と結合して錯体を作る。正八面体錯体  $\text{MX}_2\text{Y}_2\text{Z}_2$  について、異性体の一つを図 1 に示した。ここで、M は中心の遷移金属イオンを、X、Y、Z は配位子を、それぞれ表している。図 1 にならって、これ以外の異性体を全て図示せよ。ただし、遷移金属イオンと配位子はすべて構造を持たない点と見なすものとする。
- (c)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  は、八面体構造の錯イオンである。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  溶液は赤色を示すのに対し、 $[\text{FeF}_6]^{3-}$  溶液は無色である。それぞれの場合について、鉄 3d 準位の配位子場分裂の様子とスピン配置を述べ、この色の違いを説明せよ。

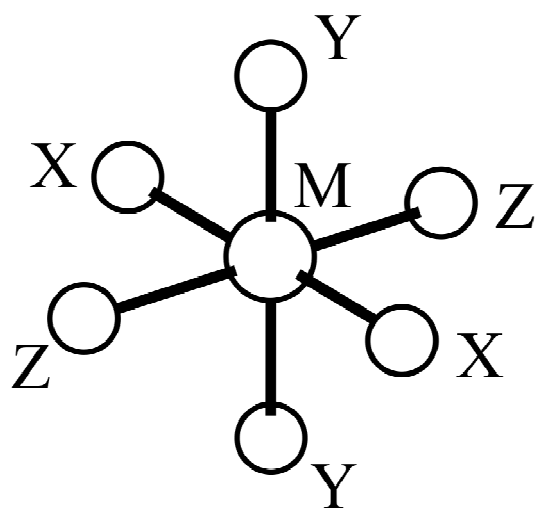


图 1

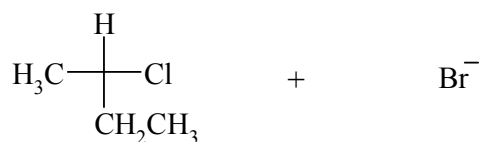


## 第9問

以下の問に答えよ。

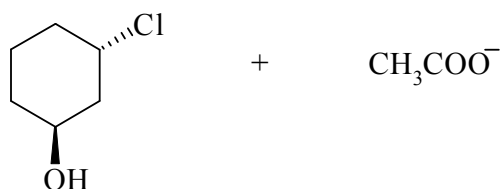
- (1) 2-メチルペンタン (2-methyl pentane) の C3-C4 結合の回転に関して以下の問に答えよ。
- (a) C3-C4 結合の回転角  $\theta$  に対してポテンシャルエネルギー  $E$  を定性的に図示せよ。
- (b) (a)の図中の全ての極小値の配座を Newman 投影式により示し、最小のエネルギーを与える配座に○印を付けよ。
- (2) 次の  $S_N2$  反応において生成物を示し、出発物質と生成物の立体中心が  $R$  か  $S$  かを表記せよ。(a)、(b)それぞれ出発物質と同じ書式で表せ。

(a)



(Fischer 投影式)

(b)

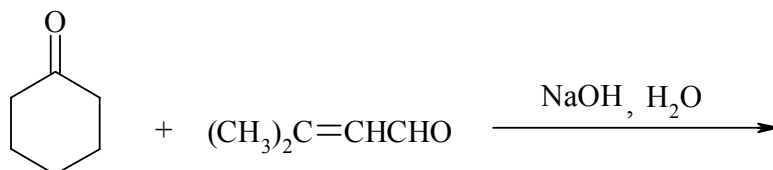


- (3) 次の反応で得られる主生成物の構造式を書け。

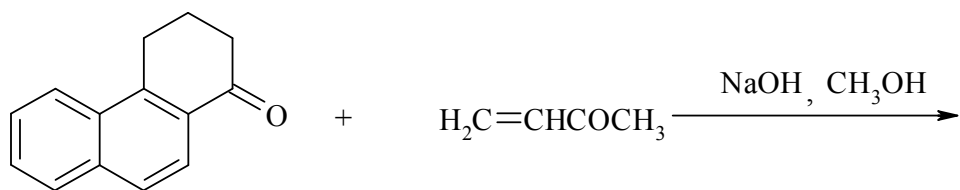
(a)



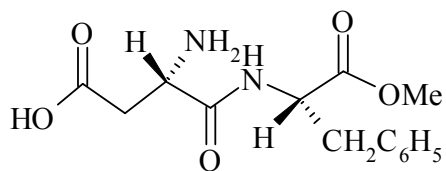
(b)



(c)

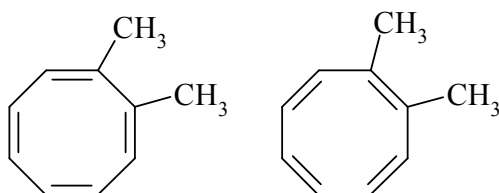


- (4) 甘味料として用いられているアスパルテーム (Aspartame、Asp-Phe- $\text{OCH}_3$  構造式参照) は、アスパラギン酸 (aspartic acid, Asp) とフェニルアラニン (phenylalanine, Phe) のメトキシ化物( $\text{Phe-OCH}_3$ )から直接合成することはできない。その理由を説明し、合成するための方法を示せ。



アスパルテーム (Aspartame)

- (5) 次の二つの構造式は同一の分子を表しているか否か答えよ。また、その理由を述べよ。



## 第 10 問

A—B 二元系に関する状態図について、以下の問に答えよ。

- (1) (a) ギブスの相律について説明せよ。  
 (b) 図 1 はギブスの相律に反する状態図である。誤りを指摘してその理由を説明せよ。
- (2) (a) 図 2 の状態図は、何と呼ばれる状態図であるか答えよ。  
 (b) 図 2 において、温度  $T_1$  における、液相 (L 相)、 $\alpha$  相、 $\beta$  相の 1 モルあたりのギブス自由エネルギーの関係は、図 3 のように模式的に表される。図 3 にならって、温度  $T_2$ 、 $T_3$ 、および、 $T_4$  における液相 (L 相)、 $\alpha$  相、 $\beta$  相の 1 モルあたりのギブス自由エネルギーの関係を、それぞれ模式的に図示せよ。
- (3) (a) 図 2 において、組成  $X_1$ 、 $X_2$ 、および、 $X_3$  の液相を温度  $T_1$  から  $T_4$  まで平衡状態を保ちながら十分にゆっくりと冷却する。それぞれの組成について冷却過程における材料組織の変化を説明せよ。  
 (b) この状態図における現実の冷却過程では、非平衡状態が生じやすい。その理由を説明せよ。

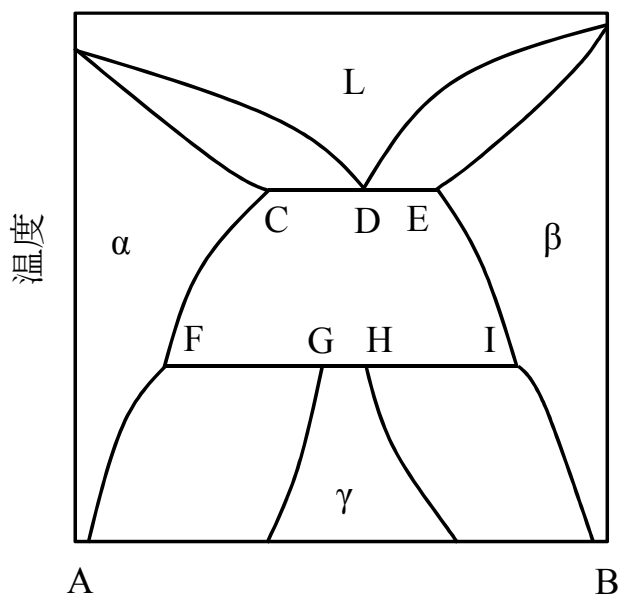


図 1

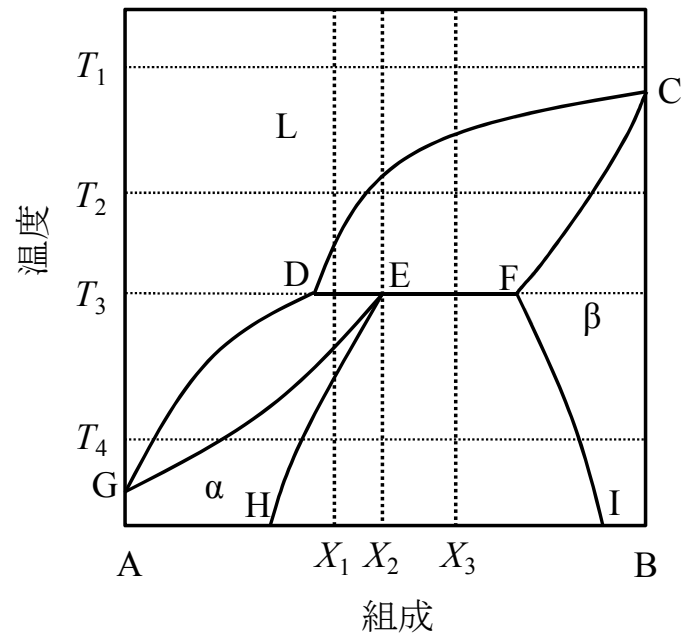


図 2

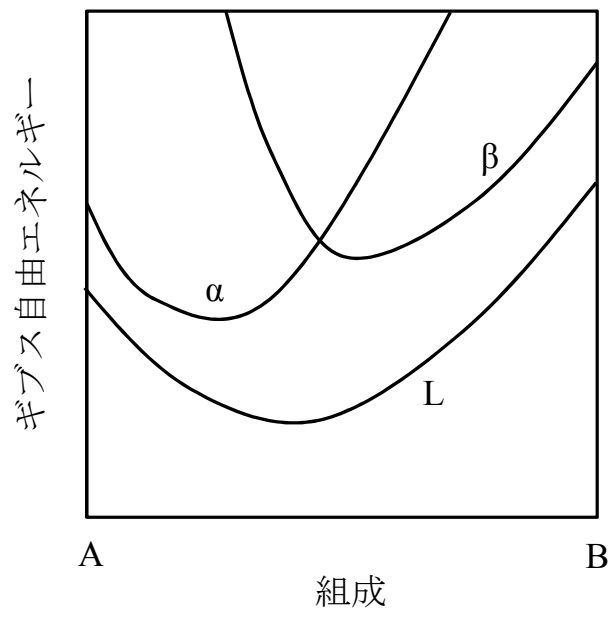


図 3

## 第 11 問

以下の問に答えよ。式の導出過程、計算過程を示すこと。

- (1) 温度  $T$  での反応の標準ギブス自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  と平衡定数  $K$  の間の関係は

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \text{①}$$

である。 $R$  は気体定数である。

- (a) ①式から、反応の標準エンタルピー変化  $\Delta H^\circ$  と平衡定数  $K$  の間の関係

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{②}$$

を導出せよ。

- (b) 反応  $2\text{Al(l)} + \frac{3}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$  の平衡は、高温ほど反応が右向き、左向きのどちらに進むか理由をつけて述べよ。括弧内の s、l、g はそれぞれ固相、液相、気相を表す。

- (2) ある原子または分子を A とし、反応  $\text{A}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{A(g)}$  について考える。全圧を  $P$  とする。気体は理想気体とする。

- (a) はじめ  $\text{A}_2$  が  $n$  モルあり、反応が割合  $\alpha$  だけ進行し  $\alpha n$  モルの  $\text{A}_2$  が A に変化し、平衡状態にある。このときの平衡定数を  $K$  とする。 $\alpha$  を全圧  $P$  と平衡定数  $K$  で表せ。
- (b) (a) で得られた結果を用いて、圧力が大きくなると、反応  $\text{A}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{A(g)}$  はどのように変化するか説明せよ。

- (3) 図 1 は酸化鉄を CO ガスで還元するときの安定相領域および反応  $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$

$$\rightleftharpoons 2\text{CO(g)} \text{ の } \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}} \text{ と温度 } T \text{ の関係を模式的に示す。} P_{\text{CO}}、P_{\text{CO}_2} \text{ は CO、}$$

$\text{CO}_2$  の分圧である。気体定数は  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

- (a) 温度  $T = 1273 \text{ K}$ 、 $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1.0 \text{ atm}$  のとき、 $P_{\text{CO}} = 0.5 \text{ atm}$  および  $0.9 \text{ atm}$  での安定相はそれぞれ何かを表 1 のデータを用いて計算して示せ。

- (b) 図 1 中の破線 L は、全圧  $1 \text{ atm}$  での反応  $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$  の

$$\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}} \text{ と温度 } T \text{ の関係を示す。全圧が大きくなると破線 L はどのように変}$$

化するか説明せよ。

表1

反応	標準ギブス自由エネルギー変化
$2\text{Fe(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{FeO(s)}$	$\Delta G^\circ = -527000 + 128\,T \text{ Jmol}^{-1}$
$3\text{Fe(s)} + 2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4\text{(s)}$	$\Delta G^\circ = -1102000 + 307\,T \text{ Jmol}^{-1}$
$4\text{Fe(s)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)}$	$\Delta G^\circ = -1628000 + 501\,T \text{ Jmol}^{-1}$
$\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO(g)}$	$\Delta G^\circ = -114400 - 85.77\,T \text{ Jmol}^{-1}$
$\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$	$\Delta G^\circ = -395300 - 0.54\,T \text{ Jmol}^{-1}$

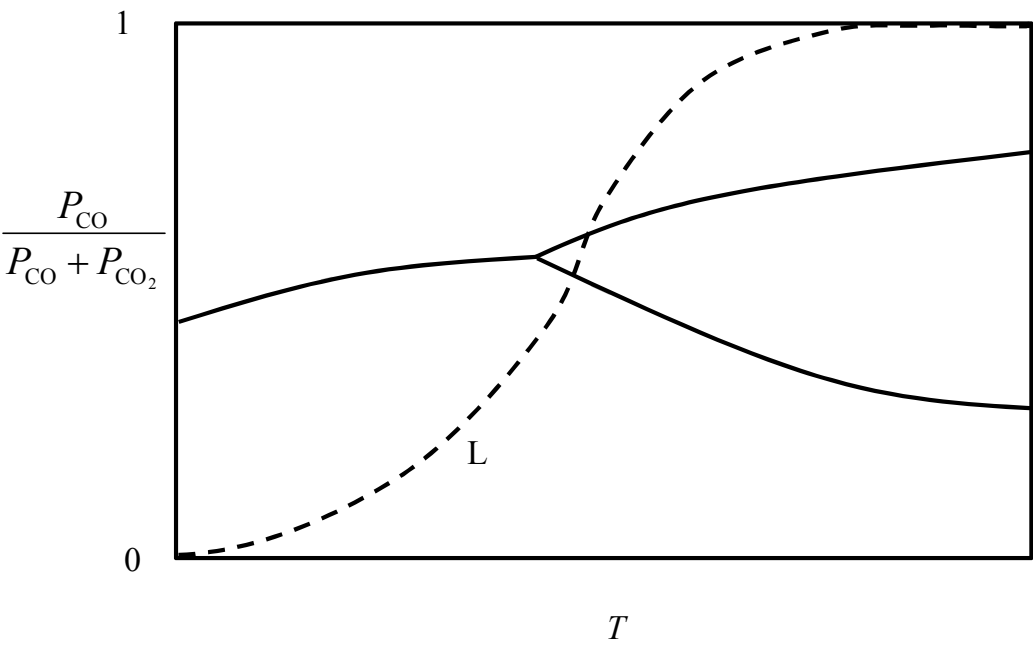


図 1

## 第 12 問

結晶粒界の構造は、隣り合う結晶粒の方位関係に依存して変化する。任意の方位関係を有する隣り合う二つの結晶粒において、回転操作により、互いの結晶格子を完全に一致させることのできる共通回転軸および回転角度が定義できる。単純立方格子（格子定数は $a$ ）において、共通回転軸として $[001]$ を有する対称傾角粒界に関する以下の間に答えよ。

- (1) 回転角度 $\theta$ がおおよそ  $15^\circ$  以下の範囲では、図 1 に示すように、粒界に等間隔に転位が導入される。この転位が刃状転位であり、そのバーガースベクトルの大きさは格子定数 $a$ に等しい。転位の間隔を $D$ とする。
  - (a)  $\theta$ が増加すると、 $D$ がどう変化するかを簡潔に説明せよ。
  - (b)  $\theta$ と $D$ の関係式を求めよ。
  - (c) このような粒界の名称を答えよ。
- (2) 結晶粒界の構造を考えると、隣り合う結晶粒の結晶格子を互いに延長して重ね合わせた時に得られる貫通格子がしばしば利用される。回転角度がおおよそ  $15^\circ$  以上の範囲になると、ある回転角度においてこの貫通格子中に、互いに一致する格子点が現れる。この格子点のことを対応格子点、対応格子点で構成される格子のことを対応格子とそれぞれ呼ぶ。
  - (a) 図 2 は、格子点 $X$ を中心として、格子 $\alpha$ における格子座標 $(1,2)$ の格子点が、もう一方の格子 $\beta$ における格子座標 $(2,1)$ の格子点に重なるように回転させたときの貫通格子を模式的に示している。このときの回転角度、および $\Sigma$ 値を求めよ。ここで $\Sigma$ 値は、単位胞の体積を $V_0$ 、対応格子の単位胞の体積を $V_c$ とするとき、 $\Sigma = \frac{V_c}{V_0}$ で与えられる。なお、図 2 において白丸は対応格子点を示している。
  - (b) 図 2 を答案用紙におおよそ書き写し、対応格子点の密度がもっとも大きくなる対称傾角粒界の位置を記入せよ。
  - (c)  $\Sigma$ 値が 13 となるときの回転角度を求めよ。また、対応格子点の密度がもっとも大きくなる対称傾角粒界の面指数を求めよ。ただし、このときの面指数は格子 $\alpha$ を基準として示せ。
- (3) 粒界では、その原子構造の乱れに起因して、単結晶では得られない物性がしばしば発現する。このような物性を一つあげて、その物性について説明せよ。また、その物性の粒界構造依存性について対応格子点の観点から説明せよ。

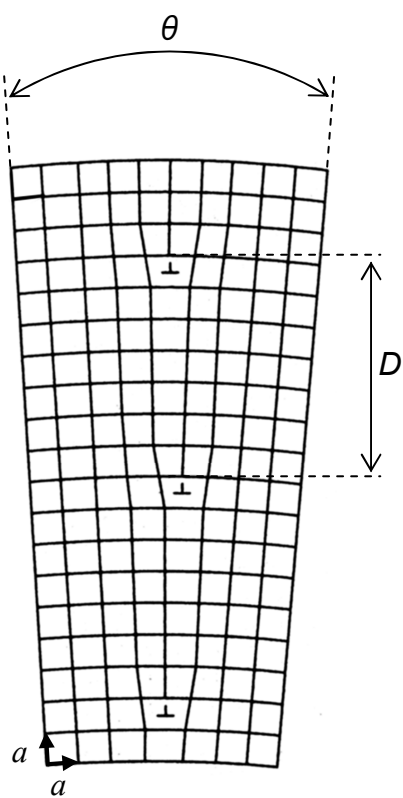


图 1

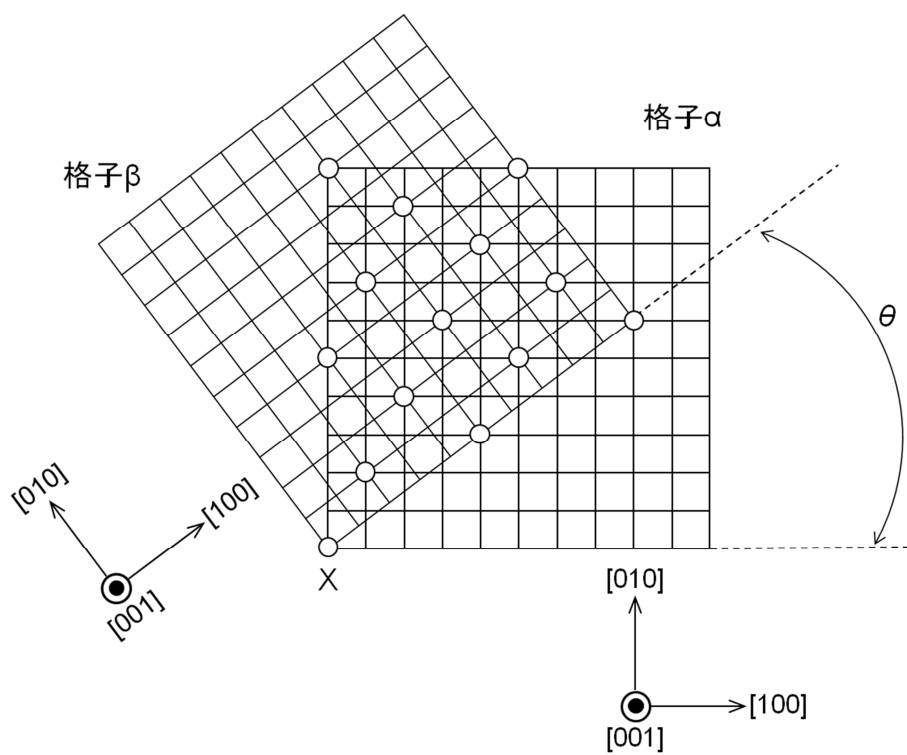


图 2



### 第 13 問

固体の熱伝導率に関する以下の問に答えよ。

- (1) 室温  $T_0$  から  $1000^\circ\text{C}$  程度の温度まで上げたり下げたりして、繰り返し使う炉のエネルギー効率を大きくするための炉壁材料を選定したい。

炉のヒーターのスイッチを入れてから時間  $t$  の間に、炉内の温度は室温から時間に比例して温度  $T$  まで上昇する。炉の外壁の温度は上がらないと仮定する。この間に、厚さ  $w$  の炉壁を通して外部に失われる熱量  $Q_1$  は、単位面積当たり

$$Q_1 = \kappa \left( \frac{T - T_0}{2w} \right) t$$

となる。ここで、 $\kappa$  は炉壁材料の熱伝導率である。一方、炉壁材料の温度が上がるために吸収される熱量  $Q_2$  は、単位面積当たり

$$Q_2 = C_p w \left( \frac{T - T_0}{2} \right)$$

である。ここで、 $C_p$  は炉壁材料の単位体積当たりの比熱である。上記において、 $\kappa$  や  $C_p$  の温度依存性は無視している。

- (a) 時間  $t$  までの間に単位面積当たり消費される全エネルギー  $Q = Q_1 + Q_2$  を最小にする炉壁の厚さ  $w$  を求めよ。また、そのときの  $Q$  を求めよ。
- (b) (a)の結果と図 1 から、 $Q$  をできるだけ小さくする炉壁材料を選択したい。図 1 にどのような直線を引けば、材料選択のよい指針となるかを答えよ。ただし、図 1 の縦軸は熱伝導率  $\kappa$ 、横軸は熱拡散率  $a$  であり、 $\kappa = C_p a$  という関係がある。
- (c) (b)の結果から選択される炉壁材料を答えよ。

- (2) 次に、放熱板やヒートシンクの材料を選定したい。

- (a) 図 1 から、材料として相応しいもので、熱伝導の機構が異なるものを 2 つ挙げよ。選択した理由と、機構がどのように異なるかを答えよ。
- (b) 自由電子近似において、熱伝導率  $\kappa$  とある物理量  $b$  の比は、下記のように物質に依らない定数と温度で書ける。

$$\frac{\kappa}{b} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数 ( $1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )、 $e$  は電気素量 ( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) である。 $b$  は何か、また、この法則を何と呼ぶかを答えよ。

- (c) (a) で選んだ 2 つの材料の内、1 つについて、図 1 から読み取った値を使って、室温 (300 K) における  $C_p$  と  $b$  を有効数字 1 桁で求めよ。

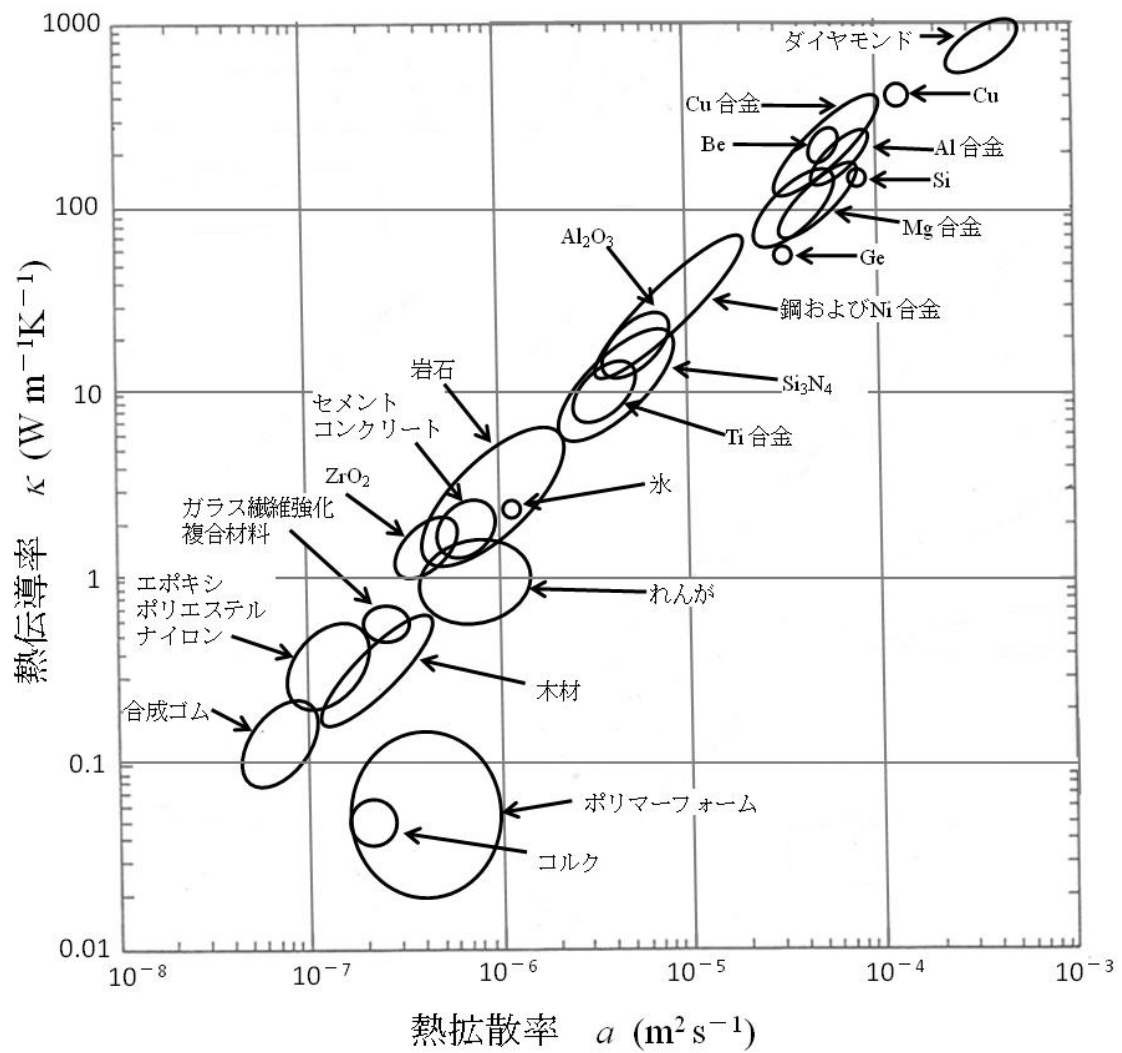


図 1 様々な工業用材料の熱伝導率と熱拡散率