

基礎科目

時間 9 時 30 分～10 時 30 分

「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。

この問題冊子の出題科目は、数学(P.2～4)、物理(P.5～7)、化学(P.8～12)、物理化学(P.13～17)の4科目から構成されている。

---

注意事項

1. 数学、物理、化学、物理化学より1科目を選んで解答せよ。2科目以上を解答してはならない。
2. 各科目は以下のように2つの問題から構成されている。選択した科目は 2つ の問題両方を解答せよ。  
数学：[数学 1], [数学 2]                      物理：[物理 1], [物理 2]  
化学：[化学 1], [化学 2]                      物理化学：[物理化学 1], [物理化学 2]
3. 解答は1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙は最初の2行を空け、3行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、裏面の上部より4分の1は使用してはならない。
4. 答案用紙には、1枚ごとに科目名、問題の番号および受験番号を記入せよ。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。

(基礎科目) 数学

- [数学 1], [数学 2] の両方を解答せよ.

## [数学1]

以下の問に答えよ. 解答には導出過程も示せ.

(1)  $x > 0$ において,  $\frac{x}{1+x} < \log(1+x) < x$ であることを示せ. ただし,  $\log$  は自然対数を表すものとする.

(2) 閉領域  $D = \{x^2 + y^2 \leq 1, x \geq 0, y \geq 0\}$ において, 次の重積分の値を求めよ.

$$\iint_D \frac{1-x^2-y^2}{1+x^2+y^2} dx dy$$

(3) ① 常微分方程式  $\frac{dy}{dx} + 2y \tan x = 0$  の一般解を求めよ. ただし,  $y$  は実変数  $x$  の関数である.

② 常微分方程式  $\frac{dy}{dx} + 2y \tan x = \sin x$  の一般解を求めよ. ただし,  $y$  は実変数  $x$  の関数である.

## [数学2]

3次の正方行列

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -2 \\ -1 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

について、以下を求めよ。解答には導出過程も示せ。

- (1) 行列式  $|A|$  の値
- (2) 逆行列  $A^{-1}$
- (3) 行列  $A$  の全ての固有値
- (4) 行列  $A$  の各々の固有値に対応する固有ベクトル
- (5) 行列  $B^2$
- (6) 行列  $B$  と可換な全ての3次の正方行列  $C$
- (7) 行列式  $|AB|$  の値
- (8) 6次の行列式  $\begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix}$  の値

(基礎科目) 物理

- [物理 1], [物理 2] の両方を解答せよ.

## [物理1]

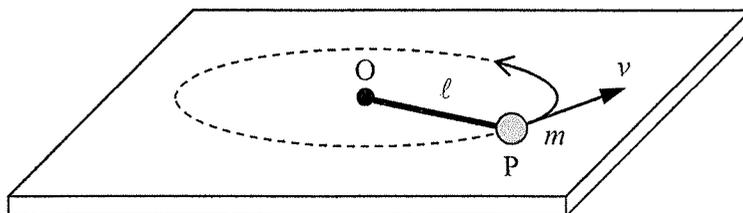
長さ  $l$  で質量の無視できる、まっすぐで変形しない細い棒の端に質量  $m$  の質点 P をとりつけ、反対側の端を水平面上の点 O にとりつけて、図に示すように O を中心として水平面上を回転させた。このときの質点 P の、半径  $l$  の円運動について、以下の (1), (2) それぞれの場合を考える。円の接線方向の速度の大きさを  $v$ 、O の周りの角速度の大きさ及び角運動量の大きさを、それぞれ  $\omega$  及び  $L$ 、重力加速度の大きさを  $g$  とする。また、時刻  $t=0$  における  $v$  を  $v_0$  とする。棒が受ける空気抵抗力や水平面との摩擦力、点 O での摩擦は、無視してよい。

(1) 質点が  $v$  に比例した、大きさ  $\gamma v$  の空気抵抗力を受ける場合を考える。以下の問①, ②に答えよ。ただし、 $\gamma$  は正の定数である。質点と水平面との間の摩擦は無視してよい。解答には導出過程も示せ。

- ①  $L$  の時間変化  $dL/dt$  を、 $L$  を含む式で表せ。
- ②  $L$  が、 $t=0$  での値の  $1/e$  になるために要する時間を求めよ。ただし、 $e$  は自然対数の底である。

(2) 質点が水平面から摩擦力を受け、空気抵抗力が無視できる場合を考える。質点は摩擦力を受けて減速し、時刻  $t=0$  での位置から O の周りをちょうど 1 回転したところで静止した。静止するまでの摩擦力の大きさは、質点の速度によらず一定であったとして、以下の問①, ②, ③に答えよ。水平面の動摩擦係数は  $\mu'$  とせよ。解答には導出過程も示せ。

- ①  $t=0$  から静止するまでにおける、 $\omega$  の時間変化  $d\omega/dt$  を求めよ。
- ②  $t=0$  から静止するまでの時間を、 $v_0$  を含む式で表せ。
- ③  $v_0$  を、 $l$  を含む式で表せ。

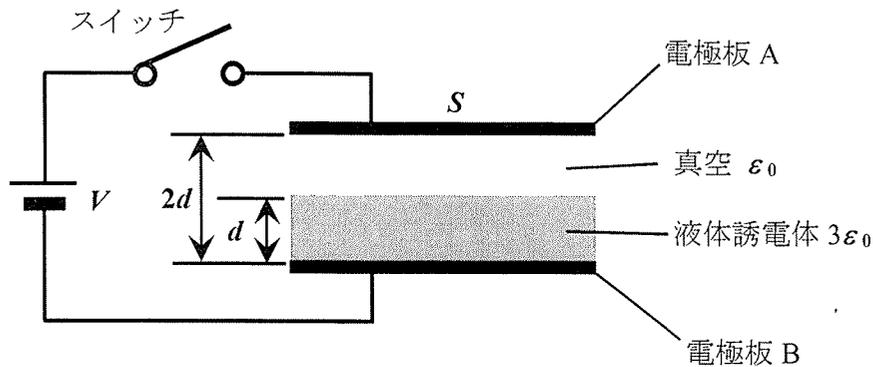


図

## [物理2]

図に示すように、面積  $S$  で同形の 2 枚の電極板 A, B を間隔  $2d$  で平行に配置した平行平板コンデンサを真空中に固定する。底面が、電極板と同面積、同形で、液体を入れることのできる容器を電極板間に挿入し、その中に誘電率  $3\epsilon_0$  の液体誘電体を厚さ  $d$  になるまで入れた。このコンデンサに起電力  $V$  の電池をスイッチを介して接続した。以下の間に答えよ。ただし、コンデンサ端部、電極板間に挿入した液体を入れる容器の電気的な影響は無視できる。また、この液体誘電体は、コンデンサに電圧を印加しても、その厚さは変化せず、相変化もなく誘電率  $3\epsilon_0$  の一様な誘電体として振舞うものとする。真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とする。

- (1) スイッチを閉じ、コンデンサを充電した。電極板 A, B に蓄えられた電荷をそれぞれ求めよ。また、電極板 A, B 間に蓄えられた静電エネルギーを求めよ。
- (2) (1)の後、スイッチを開いた。その後、液体誘電体を追加して厚さを  $x$  だけ増加させた。電極板 A, B に蓄えられた電荷をそれぞれ求めよ。また、電極板 A, B 間の電位差を求めよ。
- (3) (2)の後、再びスイッチを閉じた。電極板 A, B に蓄えられた電荷をそれぞれ求めよ。また、電極板 A, B 間に蓄えられた静電エネルギーを求めよ。
- (4) (3)の後、スイッチを閉じたままで、液体誘電体の一部を抜きとって厚さを  $d$  に戻した。誘電体の厚さを  $d$  に戻す前後での電極板 A に蓄えられた電荷の変化量を求めよ。



図

(基礎科目) 化学

- [化学1], [化学2] の両方を解答せよ.

## [化学1]

以下の設問 (1), (2) に答えよ.

(1) つぎの文章を読んで, 以下の各問に答えよ.

ブレンステッド酸はプロトン  $\boxed{\text{(a)}}$ , ブレンステッド塩基はプロトン  $\boxed{\text{(b)}}$  である. 例えば塩化水素 (HCl) はブレンステッド  $\boxed{\text{(c)}}$  としてはたらき,  $\text{H}_2\text{O}$  にプロトンを与える. アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) はブレンステッド  $\boxed{\text{(d)}}$  の一例で,  $\text{H}_2\text{O}$  からプロトンを受け取ることができる. 酸の  $\boxed{\text{(e)}}$  とはプロトンを失った残りの化学種であり, HCl と  $\text{H}_2\text{O}$  の反応における  $\boxed{\text{(f)}}$  である.

ルイス酸は電子受容体であり, ルイス塩基は電子供与体である. (i) 金属イオン ( $\text{M}^{n+}$ ) はルイス酸であり, ルイス塩基と複合体を形成することができる. (ii) 酸化物のなかには, 酸と塩基のいずれとも反応するものがある. このような酸化物は両性酸化物と呼ばれる.

① 空欄  $\boxed{\text{(a)}}$  ~  $\boxed{\text{(f)}}$  に当てはまる適切な語句を次の語群より選べ. ただし, 語句は一度のみ使用すること.

語群:

塩基, 還元体, 共役塩基, 共役酸, 供与体, 酸, 酸化体, 受容体,  
H,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{Cl}^+$ , Cl,  $\text{Cl}^-$

② 下線部(i)において, ルイス塩基として作用する物質が  $\text{H}_2\text{O}$  のとき, この反応を特に何と呼ぶか答えよ.

③  $\text{Ti}^{3+}$  や  $\text{Al}^{3+}$  を金属イオンとして用いると, ②の反応によって, ブレンステッド酸としての性質が生じる. この理由を, 次の語群の語句をすべて用いて 3 行程度で説明せよ.

語群: 電荷, 配位, 分極

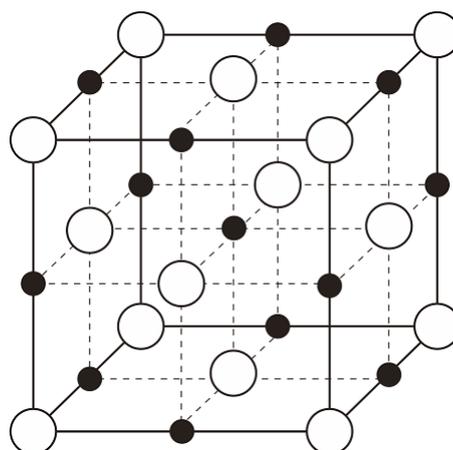
④ 下線部(ii)について,  $\gamma$  型酸化アルミニウム ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) は酸や塩基と反応し, 水溶性のイオン性化合物を形成する両性酸化物である. 水中における酸化アルミニウムと  $\text{H}_3\text{O}^+$  および  $\text{OH}^-$  との反応式をそれぞれ示せ.

⑤ 塩化銀 ( $\text{AgCl}$ ) の 298 K における水への溶解度は  $1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  である.  $\text{AgCl}$  の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  を求めよ. また, 濃度  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  の HCl 水溶液への  $\text{AgCl}$  の溶解度を求めよ. 解答はいずれも有効数字 3 桁で示せ.

(問題は次ページに続く.)

(2) つぎの文章を読み以下の各問に答えよ。

常温常圧でパラジウムの単体は、右図に実線で描かれた単位格子の白丸の位置に Pd 原子が規則的に配置された (a) を構成する。Pd 原子の間には小さな空間が存在し、黒丸で図示した Pd 原子 ((b)) 個に囲まれた八面体間隙のほか、Pd 原子 ((c)) 個に囲まれた四面体間隙がある。



図

Pd の原子数と同数存在する八面体間隙には水素 (H) 原子がひとつ吸蔵される。H 原子は Pd 原子が作る格子の配列を変えずに膨張させながら、Pd 原子間に存在する間隙サイトを占める。室温で水素の分圧を高めていくと、(i) H 原子はすべての八面体間隙を占めたところで一旦飽和し、四面体間隙への H 原子の吸蔵

はほとんど起こらない。水素を吸蔵した状態のパラジウムは Pd 原子と H 原子の (d) 固溶体とみなすことができる。

① 空欄(a)～(d)に当てはまる語句または整数をつぎの選択肢から選べ。

選択肢：

単純格子，面心立方格子，体心立方格子，六方最密充填，侵入型，置換型，2，4，6，8，10

② 水素分子がパラジウムの単体 1.06 g に吸蔵され下線部(i)の状態となった。吸収された水素分子のモル数を答えよ。ただし、Pd の原子量は 106 とする。解答は有効数字 2 桁で示せ。

③ 下線部(i)の状態のパラジウムを水素との化合物としてとらえたとき、単位格子の原子配列が同様であるイオン結晶をつぎの選択肢からすべて選べ。

選択肢：CsCl, NaCl, NiAs, ZnS

④ H 原子が八面体間隙に吸蔵されるが、四面体間隙には吸蔵されにくい理由を 2 行程度で説明せよ。

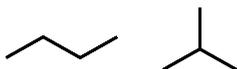
## [化学2]

以下の設問 (1), (2), (3) に答えよ.

(1) 分子の構造と性質に関するつぎの問①～④に答えよ.

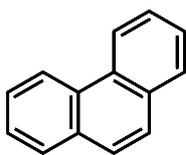
① 分子式  $C_6H_{14}$  のアルカンの構造異性体を例にならってすべて記せ.

(例)  $C_4H_{10}$  の場合:



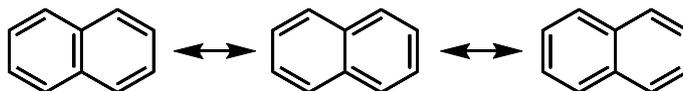
② *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンの最安定配座を記せ. また, その理由について 2 行程度で説明せよ. ただし, 図を用いてもよい.

③ 下記のフェナントレンの共鳴構造を例にならってすべて記せ.

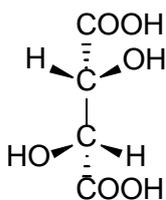


フェナントレン

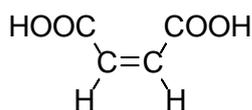
(例) ナフタレンの場合:



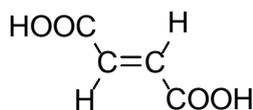
④ 下記の酒石酸の立体異性体をすべて記せ. また, その中で, アキラルな構造には“アキラル”と記せ.



(2) マレイン酸とフマル酸は同じ分子量であるが, 融点はそれぞれ  $130\text{ }^\circ\text{C}$  と  $287\text{ }^\circ\text{C}$  と大きく異なる. フマル酸の方が高融点である理由について, 2 行程度で説明せよ. ただし図を用いてもよい.



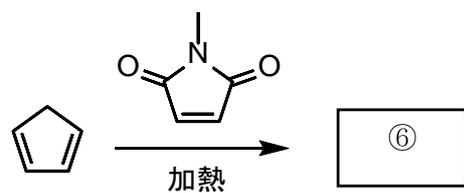
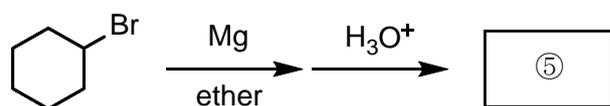
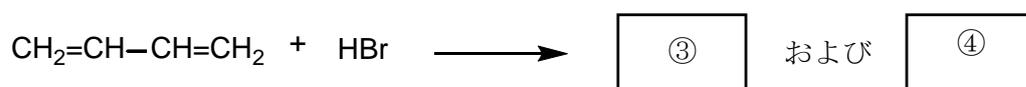
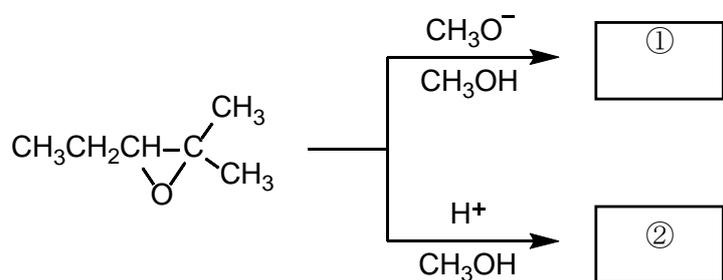
マレイン酸



フマル酸

(問題は次ページに続く.)

(3) つぎの反応の主生成物①～⑥の構造を記せ. 立体異性体は考慮しなくてよい. ただし, ⑥に関しては立体構造がわかるように描くこと.



(基礎科目) 物理化学

- [物理化学 1], [物理化学 2] の両方を解答せよ.

# [物理化学1]

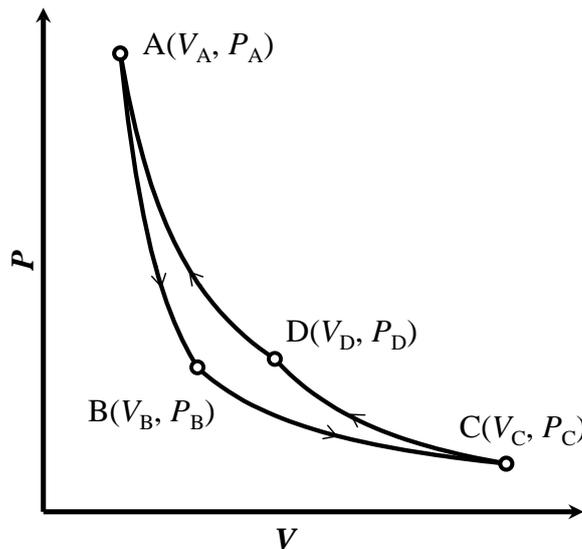
以下の設問 (1), (2) に答えよ.

(1) 1 mol の理想気体を使って, 図のような 4 つの過程を経て可逆的に循環する系を考える. 過程  $A \rightarrow B$  は断熱膨張,  $B \rightarrow C$  は一定温度  $T_L$  での膨張,  $C \rightarrow D$  は断熱圧縮,  $D \rightarrow A$  は一定温度  $T_H$  での圧縮であり,  $A \sim D$  の各状態における圧力  $P$  と体積  $V$  が図中に示してある. 仕事  $W$  を, この系が外部に対して仕事をしたときに正の値, 外部から仕事をされたときに負の値をとるものと定義する. 定容モル熱容量を  $C_V$ , 気体定数を  $R$  とするとき, 以下の問に答えよ.

- ① 過程  $A \rightarrow B$  における, この系の内部エネルギー変化  $\Delta U_{A \rightarrow B}$  を求めよ.
- ② 過程  $B \rightarrow C$  において, この系が外部に対してする仕事  $W_{B \rightarrow C}$  を求めよ.
- ③ 各過程におけるエントロピー変化  $\Delta S_{A \rightarrow B}$ ,  $\Delta S_{B \rightarrow C}$ ,  $\Delta S_{C \rightarrow D}$ ,  $\Delta S_{D \rightarrow A}$  をそれぞれ求めよ.

また,  $\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$  であることを示せ.

- ④ このサイクルが 1 周したときの仕事  $W_{\text{cycle}}$  は結果として負の値をとる. これは仕事  $-W_{\text{cycle}}$  を外部から加えることによって, 低温熱源 ( $T_L$ ) から高温熱源 ( $T_H$ ) へ熱  $Q$  を移動したとみなすことができる. このときの熱エネルギーの移動効率  $\epsilon$  は  $\epsilon = \frac{Q}{-W_{\text{cycle}}}$  と表わされる.  $W_{\text{cycle}}$ ,  $Q$  および  $\epsilon$  をそれぞれ求めよ.



図

(問題は次ページに続く.)

- (2) 二酸化窒素  $\text{NO}_2$  (気体) と四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  (気体) の平衡について以下の間に答えよ。  
数値は有効数字 3 桁で求めよ。



- ① 右向き反応の 300 K における標準反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ$  を求めよ。  
ただし、 $\text{NO}_2$  (気体) および  $\text{N}_2\text{O}_4$  (気体) の標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  は 300 K においてそれぞれ  $33.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  および  $9.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  とせよ。
- ② 右向き反応の 300 K における標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^\circ$  を求めよ。  
ただし、 $\text{NO}_2$  (気体) および  $\text{N}_2\text{O}_4$  (気体) の 300 K における標準エントロピー  $S^\circ$  はそれぞれ  $240 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  および  $304 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  とせよ。
- ③ 右向き反応の 400 K における標準反応ギブズエネルギー  $\Delta_r G^\circ$  を求めよ。  
ただし、 $\text{NO}_2$  (気体) および  $\text{N}_2\text{O}_4$  (気体) の標準定圧熱容量  $C_p^\circ$  は温度で変化しないものとし、それぞれ  $38.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  および  $76.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  とせよ。また、必要であれば  $\ln(4/3) = 0.288$  として計算せよ。
- ④ 二酸化窒素  $\text{NO}_2$  (気体) と四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  (気体) の平衡について、理想気体近似のもとで、それぞれの分圧と反応ギブズエネルギーとの関係を表す式を表せ。その際、必要な記号があれば定義して使用せよ。
- ⑤ 二酸化窒素  $\text{NO}_2$  (気体) と四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  (気体) の平衡状態について、それぞれの気体の存在比の 300 K と 400 K とでの違いを、理由とともに 2 行程度で説明せよ。

## [物理化学2]

以下の設問 (1), (2) に答えよ.

(1) つぎの文章を読んで, 問①~⑤に答えよ.

$N$  個の原子からなる分子の自由度の数は全部で (a) 個ある. 二原子分子では, 回転の自由度は (b) 個あり, 並進の自由度を除いた残りの (c) 個が振動の自由度である. 一方, 直線三原子分子では, 振動の自由度は (d) 個あるが, 非直線三原子分子では (e) 個である. これは, 直線型分子と非直線型分子では, 回転の自由度の数が異なるためである. 直線三原子分子およびイオンでは, 互いに独立した分子振動が同じ振動エネルギーをもつものが存在し, それらの状態を (ア) しているという.

① 文章中の空欄(a)~(e)にあてはまる英数字を答えよ.

② 文章中の空欄(ア)にあてはまる語句を答えよ.

③ 文章中の下線部に関して, その理由を 2 行程度で簡単に説明せよ.

④ つぎに挙げる二原子分子の中から, 赤外吸収分光法で分子振動が明瞭に観測されるものをすべて選んで答えよ. また, 赤外吸収が起こる原理を 3 行程度で簡単に説明せよ.

選択肢: 水素( $\text{H}_2$ ), 重水素化水素( $\text{HD}$ ), 塩化水素( $\text{HCl}$ ), 酸素( $\text{O}_2$ ), 塩素( $\text{Cl}_2$ ),  
一酸化炭素( $\text{CO}$ )

⑤ つぎに挙げる三原子分子およびイオンの中から, 基底状態における形状が非直線型のものをすべて選んで答えよ.

選択肢: 水( $\text{H}_2\text{O}$ ), 二酸化炭素( $\text{CO}_2$ ), 二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ ), オゾン( $\text{O}_3$ ),  
チオシアン酸イオン( $\text{SCN}^-$ ), 三ヨウ化物イオン( $\text{I}_3^-$ ), アジ化物イオン( $\text{N}_3^-$ )

(問題は次ページに続く.)

(2) A と B から C を生成する均一系での下記の不可逆反応について、時間  $t$  におけるそれぞれの濃度を  $[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$  とし、A と B の初濃度を  $[A]_0$  および  $[B]_0$  とする。また、反応速度は  $[A]$  および  $[B]$  について、一次で表すことができる。



① A と B の初濃度が等しく  $[A]_0 = [B]_0 = a$  のとき、時間  $t$  における A の濃度  $[A]$  を、速度定数  $k$ ,  $a$  および  $t$  を用いて表せ。

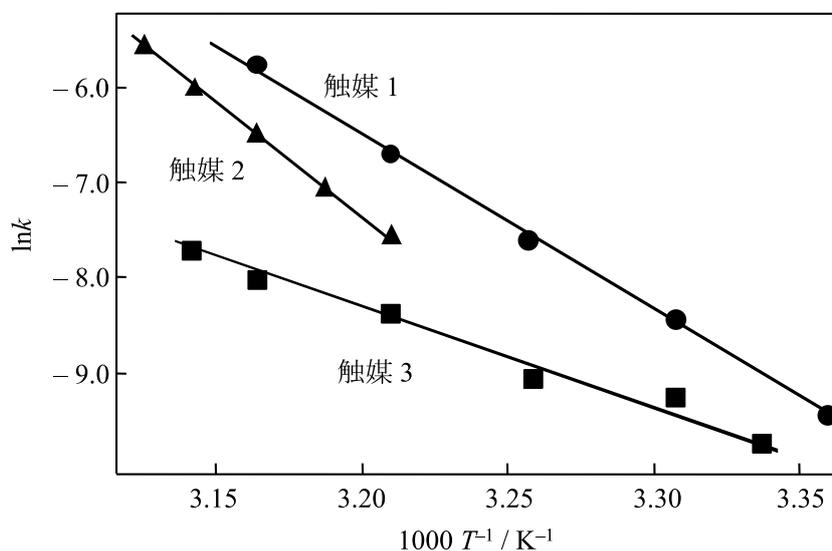
② ①において、 $[A]$  が初濃度  $a$  の半分になるまでの時間を半減期 ( $t_{1/2}$ ) という。  $t_{1/2}$  を  $a$  および  $k$  で表せ。

③ A に対して B が大過剰にある時の A の濃度  $[A]$  を、  $[A]_0$ ,  $[B]$ ,  $k$  および  $t$  を用いて表せ。

④ 図は、3 種類の触媒 1-3 を用いて、①の条件でそれぞれ反応を行った際に得られたアレニウスプロットである。各プロットの点は、様々な温度において  $[C]$  の時間変化を測定し、速度定数を求めて算出した。

(a) 触媒 1~3 の中で、活性化エネルギーが最も小さい触媒を答えよ。

(b) 触媒 1~3 の中で、313 K における反応速度が最も大きい触媒を答えよ。



図

専門科目

時間 13 時 30 分～15 時 30 分

「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. 13 題の問題の中から 4 題を選んで解答せよ。5 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。 答案用紙は最初の 2 行を空け、3 行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、裏面の上部より 4 分の 1 は使用してはならない。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに問題の番号および受験番号を記入せよ。
4. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。
5. この問題冊子の問題の出題分野は以下の通りである。

有機化学 [1], [2]

高分子化学 [9],[10]

無機化学 [3], [4]

工業化学 [11]

物理化学 [5], [6]

材料科学 [12], [13]

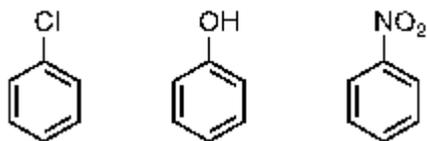
化学工学 [7], [8]

[1]

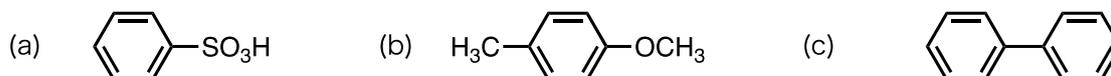
以下の設問に答えよ。

(1) 混酸(硝酸/硫酸)を用いた置換ベンゼンのニトロ化反応について、以下の問①～③に答えよ。

① 次の3つの化合物に示した化合物のニトロ化反応に対する反応性の順を、不等号を用いて記せ。



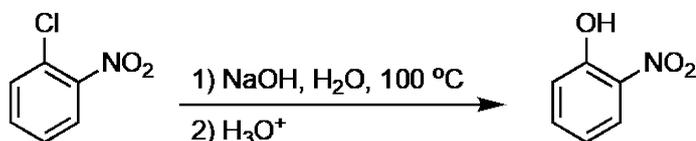
② 次の化合物 (a)～(c) をモノニトロ化 (ニトロ基を 1 個だけ導入) したときに、得られる主生成物の構造を記せ。



③ 混酸を用いてアニリンのニトロ化を行ったところ、反応が円滑に進行して *m*- および *p*-ニトロアニリンの混合物が得られた。この反応で *m*-ニトロアニリンが生成する理由を 3 行以内で記せ。

(2) ハロゲン化アールの反応に関する以下の問①～③に答えよ。

① 下式の反応条件において、*o*-クロロニトロベンゼンに水酸化ナトリウムを作用させると、置換反応が進行し、*o*-ニトロフェノールが得られた。この反応の機構を記せ。



② *m*-クロロニトロベンゼンでは、①と同じ条件で、同様な置換反応は進行しなかった。この理由を、化学式を用いて 2 行以内で記せ。ただし、化学式は行数に含まない。

③ *p*-クロロトルエンを、NaOH と高温高压条件下 (340 °C, 170 気圧) で反応させると、2 種類のフェノール誘導体  および  が、1:1 の比で生成した。

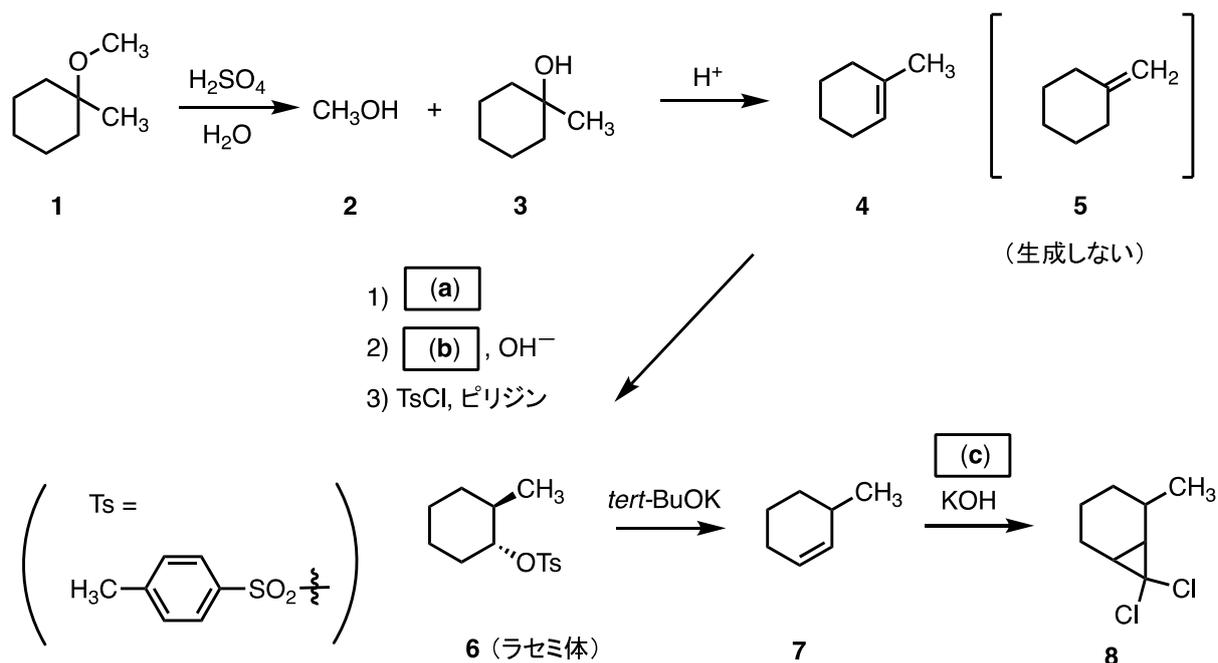
(a)  および  の構造を記せ。

(b) これらの化合物が生成する反応の機構を記せ。



(問題は次のページに続く。)

(3) 下のスキームに関する以下の問①～⑦に答えよ.

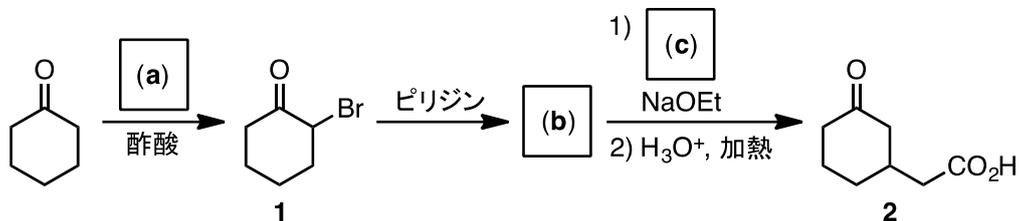


- ① 化合物 **1** から化合物 **2**, **3** への変換を <sup>18</sup>O で標識された H<sub>2</sub>O 中で行ったとき, <sup>18</sup>O が導入される化合物の番号を記せ.
- ② 化合物 **2**, **3** のうち, pK<sub>a</sub> が大きい方の番号を記せ. また, その理由を共役塩基の安定性に着目して, 2 行以内で記せ.
- ③ 化合物 **3** の酸性条件下での脱離反応では, 化合物 **5** ではなく, 超共役により安定化された化合物 **4** が得られた. この「超共役」とはどのような相互作用によるものであるか, 2 行以内で記せ.
- ④ 化合物 **4** から化合物 **6** を得る反応に用いる, 試薬  および  を記せ.
- ⑤ 化合物 **6** から化合物 **7** が得られる反応の遷移状態を立体的に記せ.
- ⑥ 試薬  を記せ.
- ⑦ 化合物 **7** から化合物 **8** が生成する反応の機構を記せ. ただし, 生成物の立体化学は考慮しなくてよい.

[2]

以下の設問に答えよ。

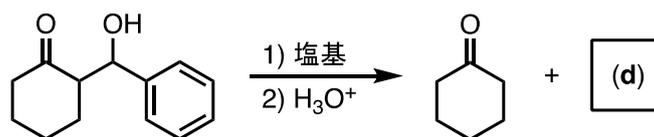
(1) シクロヘキサノンから化合物 **2** の合成に関する以下の問①および②に答えよ。



① 試薬 **(a)** と **(c)** を記せ。また、化合物 **(b)** の構造式を記せ。

② シクロヘキサノンから化合物 **1** が生成する反応の機構を記せ。

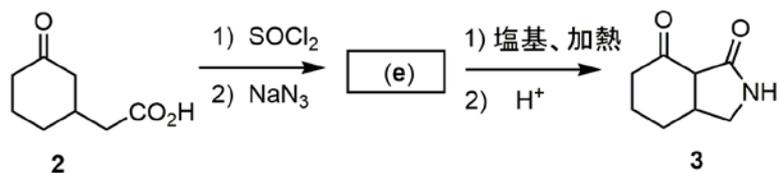
(2) 次に示す反応に関する以下の問①および②に答えよ。



① 化合物 **(d)** の構造式を記せ。

② この反応の機構を記せ。

(3) 化合物 **2** から化合物 **3** の合成に関する以下の問①および②に答えよ。

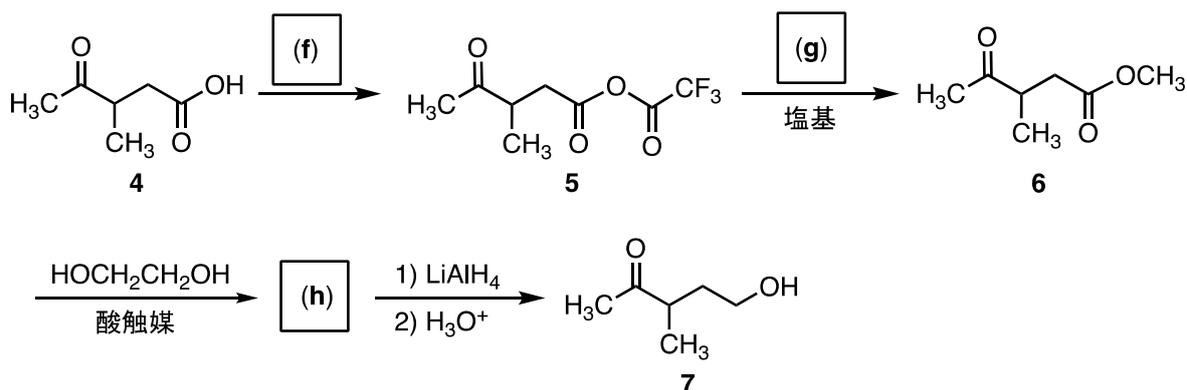


① 化合物 **(e)** の構造式を記せ。

② 化合物 **(e)** から Curtius 転位を経由して、化合物 **3** が生成する反応の機構を記せ。

(問題は次のページに続く.)

(4) ケトカルボン酸 **4** からケトアルコール **7** の合成に関する以下の問①および②に答えよ。



- ① 試薬 **(f)** と **(g)** を記せ. また, 化合物 **(h)** の構造式を記せ.  
 ② この反応では **6** が単一生成物として得られる. その理由を, 次に示すキーワードをすべて用いて 2 行以内で記せ.

脱離能    電気陰性度    非局在化

(5) マススペクトルにおいて  $m/z$  180 に分子イオンピークをもち, 次ページに示す  $^1\text{H}$  NMR (測定溶媒: 重クロロホルム) および  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル (測定溶媒: 重ジメチルスルホキシド) を示す有機化合物について, 以下の問①~③に答えよ.

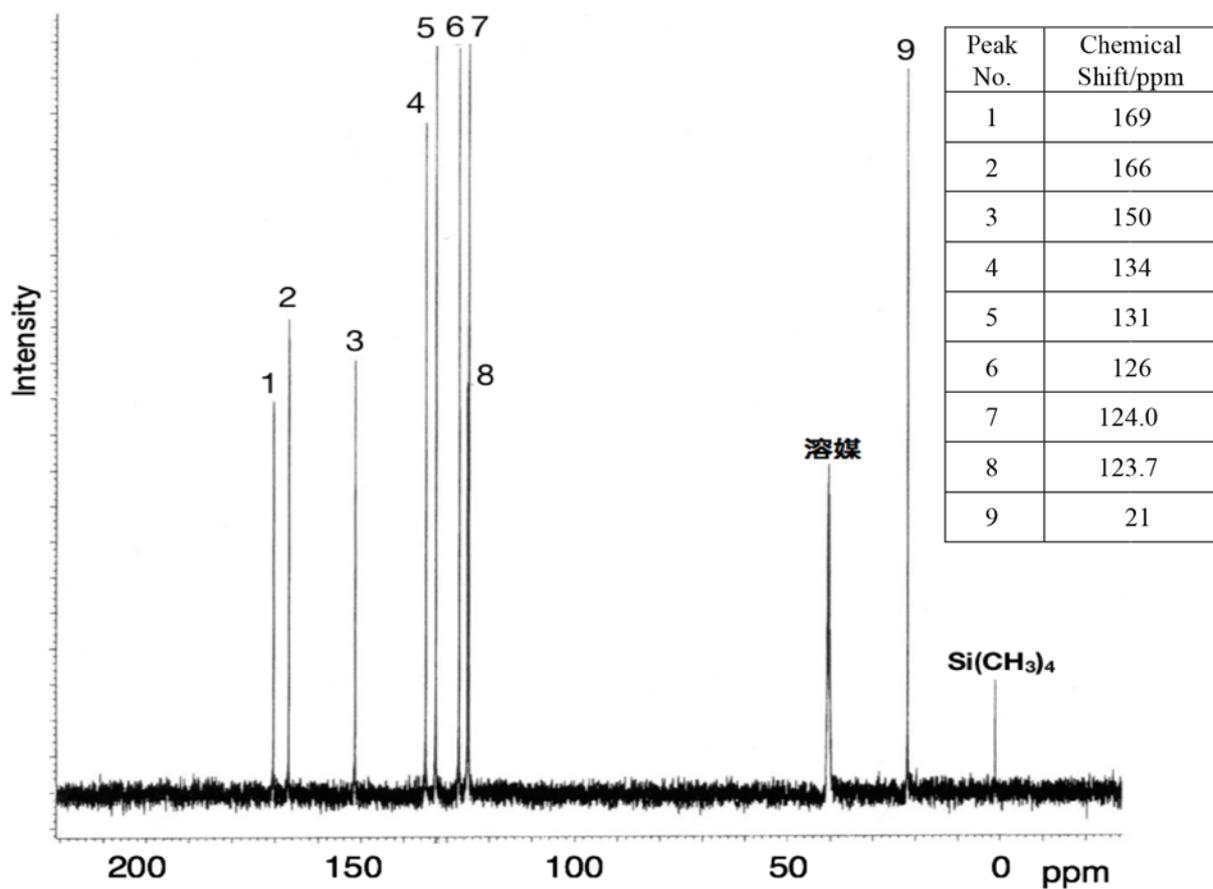
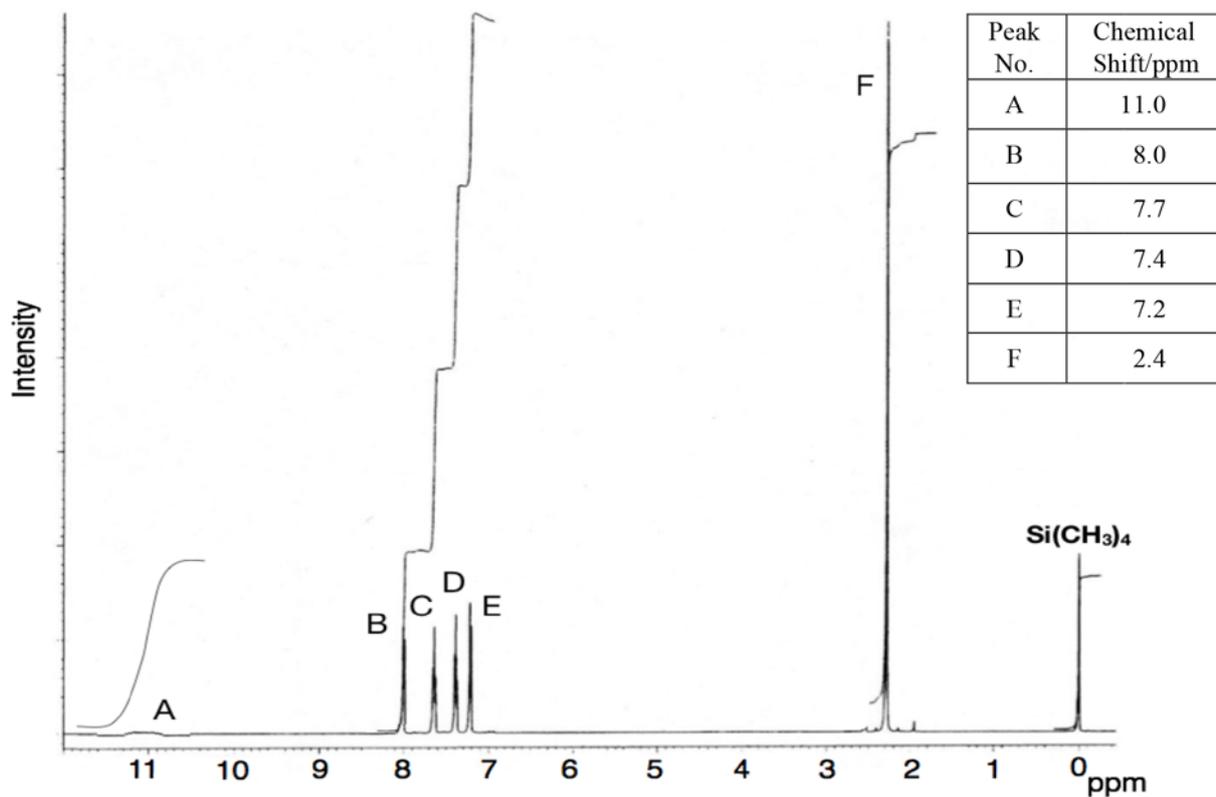
- ① この化合物は,  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおいて 11.0 ppm (Peak No. A) に幅広いピークをもち, IR スペクトルにおいて  $3200\sim 2500\text{ cm}^{-1}$  に幅広い吸収をもつ. これらのデータから, 化合物分子中に存在が推測される官能基の名称を記せ.  
 ② 最も単純なケトンであるアセトンは, IR スペクトルにおいて  $1715\text{ cm}^{-1}$  にカルボニル基に由来する鋭い吸収をもち,  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにおいて 206 ppm のピークをもち. 一方, この化合物は 2 つのカルボニル基 X と Y をもち, 右の表に示す IR 吸収と  $^{13}\text{C}$  NMR ピークをもつ. 2 つのカルボニル基に結合していると推測される原子および原子団を, 次に示す候補からそれぞれ 2 つずつ選び記せ. ただし, 同じものを 2 つ選んでもよい.

	IR / $\text{cm}^{-1}$	$^{13}\text{C}$ NMR / ppm
カルボニル基 X	1753	169
カルボニル基 Y	1695	166

アルキル基    酸素原子    炭素-炭素多重結合

- ③ この化合物の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルにおけるピーク B~E は, それぞれ 5 Hz 以上の結合定数で 1 つ以上のプロトンとスピン-スピン結合している. この化合物の構造式を記せ.

(問題は次のページに続く.)

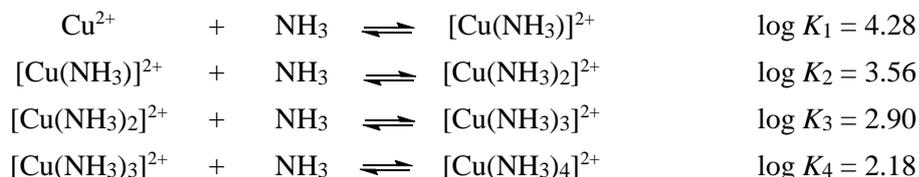


# [3]

以下の設問に答えよ.

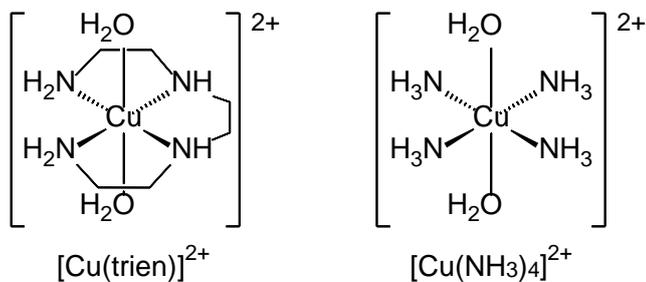
(1) 水溶液中での錯体化学に関する以下の問①～④に答えよ. ただし, ①の構造式中の水和水は省略してある.

① 水溶液中での  $\text{Cu}^{2+}$  とアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) の錯形成反応は, 次のように逐次的に進行する.



各式末尾の  $\log K_n$  ( $n = 1 \sim 4$ ) は,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$  錯体 ( $n = 1 \sim 4$ ) の, それぞれの逐次安定度定数である.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  それぞれに対応する全安定度定数  $\log \beta_1$ ,  $\log \beta_2$ ,  $\log \beta_3$ ,  $\log \beta_4$  の値を求めよ.

② 以下の図に示すように,  $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$  錯体は, 窒素原子間が架橋されていることを除き,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  とよく似た錯体構造をもつ. しかし,  $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$  の安定度定数 ( $\log K = 20.40$ ) は,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  の全安定度定数 ( $\log \beta_4$ ) よりも極めて大きい. その理由を 2 行以内で簡潔に記せ. 必要に応じて反応式を示してもよい. ただし, 反応式は行数に含まないものとする. また, この効果の名称を答えよ.

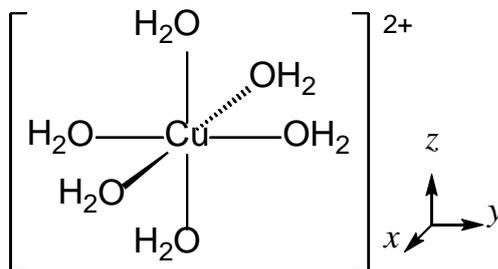


(問題は次のページに続く.)

- ③  $\text{Cu}^{2+}$  錯体に関する次の文章について、空欄 (a) ~ (h) に最も適切な語句を下記の語群から選べ。ただし、同じ語句を繰り返し用いてもよい。

6 個の水分子が  $\text{Cu}^{2+}$  に配位すると、八面体アクア錯体  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (下図) が生成する。この構造において、 $z$  軸に沿った 2 つの  $\text{Cu}-\text{O}$  結合距離は、他の 4 つの  $\text{Cu}-\text{O}$  結合距離と比較して (a) なる。この現象は、(b) と呼ばれる。

$\text{Cu}^{2+}$  は (c) 電子配置をもち、 $xy$  平面上の  $\text{Cu}-\text{O}$  結合軸に沿って配向する (d) 軌道に (e) 個、 $z$  軸方向の  $\text{Cu}-\text{O}$  結合軸に沿って配向する (f) 軌道に (g) 個の電子が入る。この電子配置に基づき、各  $\text{Cu}-\text{O}$  結合軸上で生じる (h) の度合いが異なるため、 $\text{Cu}-\text{O}$  結合距離に差が生じると説明できる。



語群 : 1 2 3 4  $d^7$   $d^8$   $d^9$   $d^{10}$   $3d_{xy}$   $3d_{xz}$   $3d_{yz}$   $3d_{x^2-y^2}$   $3d_{z^2}$   
 共通イオン効果 水平化効果 静電反発 電子親和力 トランス効果  
 長く 短く 立体障害 ヤーン・テラー歪み

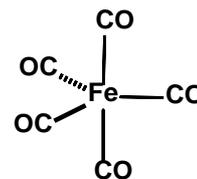
- ④ 銅錯体  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  が高い置換活性を示すのに対し、同じ八面体アクア錯体である  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  は置換活性をほとんど示さなかった。その理由を  $\text{Cr}^{3+}$  の電子配置を考慮して 3 行以内で記せ。

(問題は次のページに続く。)

(2) 遷移金属錯体に関する以下の問①～③に答えよ。

① 次に示す遷移金属錯体 (a)～(d) について、錯体の立体構造がよくわかるように、それぞれの構造を例にならって図示せよ。また、中心金属の価電子数を答えよ。

- (a) *trans*-PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>      (b) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>  
 (c) *mer*-MoCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>      (d) [Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



例 : Fe(CO)<sub>5</sub>  
(18 電子)

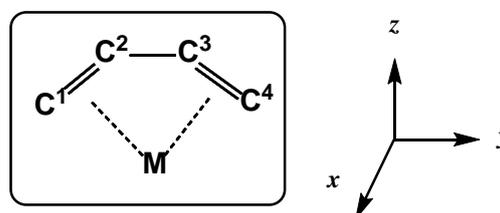
② 白金錯体 Pt(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PR<sub>3</sub>) (R: シクロヘキシル) の2種類のオレフィン配位子のうち、炭素-炭素結合が長いのはどちらか答えよ。また、その理由を2行以内で記せ。

③ η<sup>4</sup>-配位したブタジエン配位子に関する以下の問 (a)～(d) に答えよ。

(a) ブタジエンの π 電子系の分子軌道を右に示す。

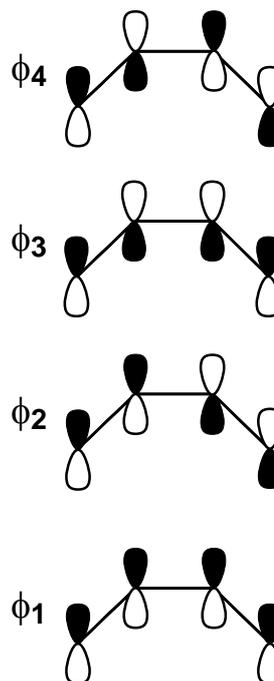
φ<sub>1</sub>, φ<sub>2</sub>, φ<sub>3</sub>, φ<sub>4</sub> のうち、ブタジエンの HOMO と LUMO に相当する分子軌道をそれぞれ答えよ。

(b) 右図の座標軸にしたがい、φ<sub>1</sub>, φ<sub>2</sub>, φ<sub>3</sub>, φ<sub>4</sub>と相互作用が可能な金属の d 軌道を、それぞれ答えよ。



(c) φ<sub>1</sub>, φ<sub>2</sub>, φ<sub>3</sub>, φ<sub>4</sub>との相互作用を考慮したとき、非結合性軌道となる d 軌道を答えよ。

(d) 金属中心の電子密度が増加するにしたがい、ブタジエン配位子の C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup> および C<sup>2</sup>-C<sup>3</sup> 結合長は、それぞれどのように変化するか。ブタジエンの分子軌道と金属の d 軌道との相互作用を考慮し、3行以内で記せ。

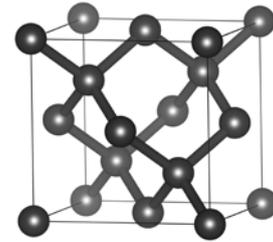


## [4]

以下の文章を読んで、設問に答えよ。

14 族元素には、生命の根本である炭素、エレクトロニクスの根幹を成すケイ素、代表的な蓄電池である鉛蓄電池を構成する鉛など、人間社会で極めて重要な役割を果たす元素が多く含まれる。ここでは、14 族元素の単体および 14 族元素を含む化合物の性質について考える。

炭素の単体において典型的な 2 つの結晶形態である<sup>(ア)</sup>ダイヤモンドとグラファイトは著しく異なる性質を示す。<sup>(イ)</sup>ダイヤモンドの単位格子を右図に示す。この構造では各炭素原子が周囲の炭素原子と単結合を形成している。この結合は  軌道の重なりにより形成され、強固な共有結合性を示す。このことから、電気抵抗が極めて



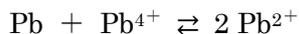
図

。一方、グラファイトは  と呼ばれる炭素のシートが重なり合っていてできている。シート面内の  $\sigma$  結合は  軌道の重なりで形成され、各炭素原子は  個の最近接原子と結合

している。また平面に垂直な p 軌道は、重なり合って  結合を形成し、その電子は面内に非局在化しているため、ダイヤモンドとは異なる電気抵抗特性を有する。<sup>(ウ)</sup>標準状態 (298 K, 100 kPa) におけるダイヤモンドからグラファイトへの変換のギブズエネルギー変化は、約  $-2.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  である。さらにグラファイトは、炭素シートの層間に原子やイオンが入り込んだ<sup>(エ)</sup>層間化合物をつくる特徴を有する。

ケイ素は、同じ原子どうしが鎖状につながる  と呼ばれる現象が見られ、これは炭素と共通する特徴である。一方、<sup>(オ)</sup>標準状態で安定な二酸化物の構造は、炭素とケイ素との間で大きく異なる。立方晶ダイヤモンド構造をとるケイ素は、ドーピングによって p 型や n 型の  となり、メモリやプロセッサなどの集積回路、さらには<sup>(カ)</sup>太陽電池などへ応用されている。

鉛は、他の 14 族元素にはあまり見られない酸化数 +2 が比較的安定であり、<sup>(キ)</sup>鉛蓄電池においては次の反応が用いられている。



(1)  から  に当てはまる言葉をそれぞれ記せ。

(2) 下線(ア)に示す、単体で互いに原子配列が異なる物質の呼称(a)を答えよ。また、ダイヤモンドとグラファイト以外に、炭素の単体で原子配列が異なる物質(b)を一つ答えよ。ただし物質  を除く。

(3) 下線(イ)について、単位格子ひとつに何個の炭素原子が存在するか答えよ。また、図の立方晶単位格子の格子定数を  $a = 3.6 \times 10^{-1} \text{ nm}$  とするとき、ダイヤモンドの密度  $\rho [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$  を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、炭素の原子量を 12、アボガドロ数を  $6.0 \times 10^{23}$  とする。

(問題は次のページに続く。)

- (4) グラファイトからダイヤモンドを製造する際に求められる条件を、下線(ウ)のエネルギー関係があること、グラファイトの密度が約  $2.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  であること、ダイヤモンドはグラファイトと炭素の結合形態が異なること、の3点をふまえて、2行程度で説明せよ。
- (5) 下線(エ)について、波長 $\lambda$ のX線を用いてX線回折法により測定したところ、グラファイトにイオンが入り込むと、シートの層間方向に対応する面間隔 $d$ が広がることがわかった。このとき、回折が起きる条件において、結晶面とX線のなす回折角 $\theta$ は、どのように変化するか。ブラッグの式を用いて1行程度で説明せよ。
- (6) 下線(オ)について、標準状態では、 $\text{CO}_2$ は直線構造をもち、 $\text{SiO}_2$ はSiを中心とする四面体で構成される構造をもつ。この違いが生じる理由を、分子軌道と結合次数の観点から2行程度で説明せよ。
- (7) 下線(カ)について、太陽電池の原理を2行程度で説明せよ。ただし、電子、正孔(ホール)、pn接合という語句を用いよ。また、太陽電池に用いられる半導体のバンドギャップを狭めることにより、どのような効果が期待できるか、1行程度で説明せよ。
- (8) 下線(キ)の反応に関与する物質の標準生成ギブズエネルギーを下の表に示す。これを用いて、(キ)の放電反応式を記せ。また可逆電池としての起電力を有効数字3桁で求めよ。ファラデー定数を  $9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  とする。さらに、この起電力を水の分解電圧  $1.23 \text{ V}$  と比較し、(キ)が水溶液系の実用電池として作動する理由を1行程度で説明せよ。

表

物質	$\text{PbSO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{PbO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
標準生成ギブズエネルギー [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	-813.2	-744.2	-217.4	-237.2

[5]

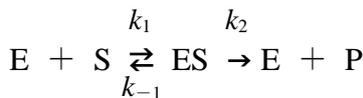
以下の設問に答えよ.

- (1) 酵素反応に関する下の問①～⑤に答えよ.

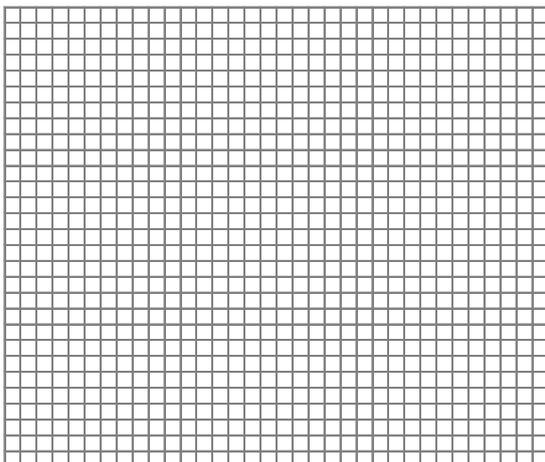
酵素 E の活性部位に基質 S が特異的に結合して酵素-基質複合体 ES を形成する. このとき, ES は E と S にもどるか, 反応生成物 P を生じる. この酵素反応を、以下のように仮定する.

表 基質濃度と初速度の関係

基質濃度 [kmol・m <sup>-3</sup> ]	初速度 [kmol・m <sup>-3</sup> ・min <sup>-1</sup> ]	
	阻害剤なし	阻害剤添加時
0.0020	0.083	0.050
0.0040	0.125	0.083
0.0080	0.167	0.125
0.0200	0.200	0.167



- ① 反応中間体 ES の濃度[ES]に関する速度式に定常状態近似を適用し, [ES]を求めよ.
- ② 全酵素の濃度[E]<sub>0</sub>について[E]<sub>0</sub>=[E]+[ES]が成り立つとして, 生成物 P の生成速度 v が次のように書けることを示せ.  $v = V_{\max} [S] / (K_m + [S])$   
ただし, 基質は酵素に対して十分量存在し, ミカエリス定数 K<sub>m</sub> および最大反応速度 V<sub>max</sub> について,  $K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$ ,  $V_{\max} = k_2 [E]_0$  が成り立つものとする.
- ③ 種々の基質濃度における酵素反応を行ったところ, その初速度が. 上の表の「阻害剤なし」に示す通りに得られた. 速度論的パラメータである K<sub>m</sub>, V<sub>max</sub> を有効数字 2 桁まで求めよ. 必要があれば, 下方の格子を利用して作図し, 答えを導いてもよい.
- ④ 上記の実験系に, この酵素反応を阻害する阻害剤を添加したところ, 表の「阻害剤添加時」に示す結果が得られた. この結果に基づいて, 阻害剤が酵素 E に対してどのような阻害型を示すのか説明せよ.
- ⑤ この酵素を, 多孔性担体内部に均一に吸着させて固定化したところ, 反応速度は溶液中で反応したときと比較して小さくなった. その理由を 3 行程度で説明せよ. なお, 固定化により酵素自体の活性は変化しないものとする.



(問題は次のページに続く.)

(2) 電子移動に関する以下の問①～④に答えよ。

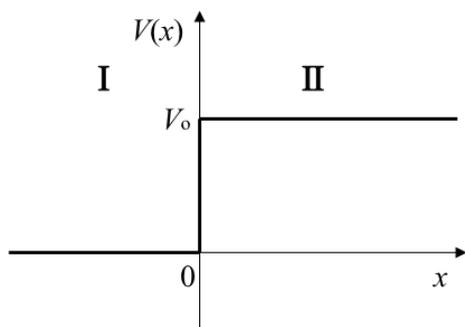


図 1

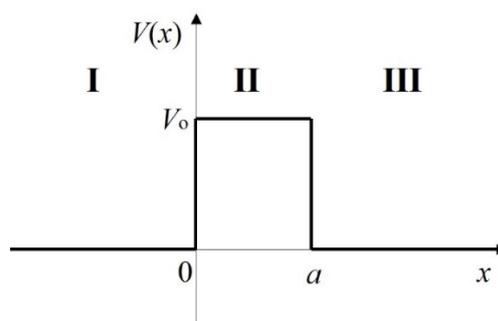


図 2

① 図 1 に示す階段型ポテンシャルにおける電子の反射を考える。2つの領域 (I)  $x < 0$ , (II)  $0 < x$  におけるシュレーディンガー方程式を記せ。ただし、電子のエネルギーを  $E$ , 質量を  $m$ , 各領域の波動関数は  $\varphi_I(x)$ ,  $\varphi_{II}(x)$  とする。また、各領域でポテンシャル  $V$  は、(I)  $V = 0$ , (II)  $V = V_0 > 0$  である。

② それぞれの領域の波動関数は以下の式で表される。

$$\text{I: } \varphi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\text{II: } \varphi_{II}(x) = Ce^{i\beta x}$$

$0 < E < V_0$  のとき、 $k$  と  $\beta$  を①を用いて導出せよ。

③  $x = 0$  における境界条件を用いて、反射率  $|B/A|^2$  を求めよ。また、 $x > 0$  の領域における電子の存在確率について数式を用いて 2 行程度で説明せよ。

④ 次の文章中の空欄 (a)～(e) に入る適切な用語や式を以下の語群の中から選べ。

語群： 固有値, 電子供与体, 電子受容体, トンネル, 波動, ポテンシャル, 零点エネルギー, 粒子, 量子閉じ込め,  $E > V_0$ ,  $E < V_0$

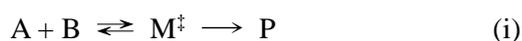
生体内では、さまざまな酸化還元反応が進み、その過程では酵素の助けによって電子のやり取り、すなわち、電子移動が起きている。その現象を図 2 のような単純な 1 次元の系を用いて量子力学的に考える。エネルギー  $E > 0$  を有する電子が、ポテンシャル  $V_0$  のエネルギー障壁の左側から入射する。この際、 $E$  と  $V_0$  の関係が (a) のとき、古典的に考えれば、エネルギー障壁の右側で電子を見出すことは不可能であるが、量子力学的に考えると、障壁の右側に電子が漏れ出しているような現象が起こる。これを (b) 現象と呼ぶ。この現象は電子が (c) としての性質を有するため起こる。領域 (I) に電子を与える (d) が、領域 (III) に電子を受け取る (e) が存在すると電子移動が起こる。

[6]

以下の設問に答えよ。

- (1) 遷移状態理論(活性錯合体理論)に関する以下の文を読み、問に答えよ。ただし、物質 X のモル濃度を [X],  $h$  をプランク定数,  $k$  をボルツマン定数,  $T$  を絶対温度,  $p$  を圧力,  $N_A$  をアボガドロ数とする。

反応物 A と B から P が生成する反応において、遷移状態理論では反応物(A と B)は活性錯合体( $M^\ddagger$ )と平衡になっていると仮定する。



活性錯合体の濃度  $[M^\ddagger]$  を平衡定数  $K^\ddagger$ (無次元)で表すと、

$$[M^\ddagger] = \frac{N_A k T}{p^\ominus} K^\ddagger [A][B] \quad (\text{ただし } p^\ominus = 10^5 \text{ Pa})$$

と表される。また、活性錯合体は遷移状態において振動(振動数  $\nu$ )していると仮定すると、P の生成速度  $d[P]/dt$  は [A] と [B] を用いて

$$d[P]/dt = \kappa \nu \times \boxed{\text{(a)}} = \nu \times \boxed{\text{(a)}} \quad (\kappa \text{ は透過係数, ここでは 1 とする})$$

と表わすことができる。したがって、 $\nu$  と  $K^\ddagger$  がわかると、P の生成速度が求まる。

$M^\ddagger$  は実在の分子ではないため、実験的には平衡定数  $K^\ddagger$  は得られない。そのため(7)分子分配関数を使うことによって求める。 $q_X$  を X の標準モル分配関数とすると、

$$K^\ddagger = \frac{N_A q_{M^\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_0 / N_A k T} \quad \Delta E_0 = E_0(M^\ddagger) - E_0(A) - E_0(B) \quad (\text{零点エネルギーの差})$$

となる。(7)  $q_{M^\ddagger}$  のうち振動運動の分子分配関数を  $q_{vM^\ddagger}$  とすると、

$$q_{vM^\ddagger} \approx \frac{kT}{h\nu} \quad (\text{ii})$$

である。このことから、 $q_{M^\ddagger}$  から振動運動の分子分配関数  $q_{vM^\ddagger}$  を除いたものを  $\bar{q}_{M^\ddagger}$  とすると、

$$K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu} \frac{N_A \bar{q}_{M^\ddagger}}{q_A q_B} e^{-\Delta E_0 / N_A k T}$$

となる。

したがって、(i) 式全体の反応速度定数  $k_{\text{total}}$  を

$$d[P]/dt = k_{\text{total}} [A][B]$$

とすると、

$$k_{\text{total}} = \boxed{\text{(b)}}$$

と求まる。未知の  $\nu$  を含まないこの式は、遷移状態理論の体系化を行った化学者の名前にちなんで  $\boxed{\text{(c)}}$  の式と呼ばれている。

(問題は次のページに続く。)

- ① 文中の **(a)** ~ **(c)** に適切な式または語句を入れよ。
- ② 下線(ア)の分子分配関数について以下の問に答えよ. 分子のエネルギー  $\varepsilon$  が  $\varepsilon = \varepsilon_T + \varepsilon_V + \varepsilon_R$  ( $\varepsilon_T, \varepsilon_V, \varepsilon_R$  はそれぞれ並進, 振動, 回転のエネルギーを示す) であるとき, 並進, 振動, 回転の分子分配関数をそれぞれ  $q_T, q_V, q_R$  とすると, 分子分配関数  $q$  が  $q = q_T q_V q_R$  となることを示せ.
- ③ 下線(イ)について,  $h\nu/kT \ll 1$  であることから (ii) 式が成立する. 以下の小問 (a), (b) に答えよ.
- (a) 振動のエネルギー準位差が  $h\nu$  であるとき, 分子分配関数の定義から振動の分子分配関数  $q_V$  を導出せよ.
- (b) (ii) 式が成立することを示せ. 必要であれば, 近似式  $e^x = 1 + x$  (ただし,  $|x| \ll 1$ ) を用いよ.
- (2) 以下の文を読んで, 問①~④に答えよ.

メタナル (HCHO) の  $\pi$  電子の分子軌道  $\psi$  を, 炭素原子と酸素原子の  $2p_z$  軌道の線形結合で近似すると,

$$\psi = c_C \chi_C + c_O \chi_O$$

と表せる. ここで,  $c_C$  と  $c_O$  は実数の係数であり,  $\chi_C$  と  $\chi_O$  はメタナル分子面に直交し規格化された実関数の  $2p_z$  軌道である. 添字の C, O はそれぞれ炭素原子と酸素原子の係数や軌道であることを表している. この場合のハミルトニアンを  $\hat{H}$  とすると, 分子軌道  $\psi$  は次の固有値方程式を満たす.

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

このときの各積分の値を以下のように定義する.

クーロン積分

$$\int \chi_C^* \hat{H} \chi_C d\tau = \alpha_C$$

$$\int \chi_O^* \hat{H} \chi_O d\tau = \alpha_O$$

共鳴積分

$$\int \chi_C^* \hat{H} \chi_O d\tau = \int \chi_O^* \hat{H} \chi_C d\tau = \beta$$

重なり積分

$$\int \chi_C^* \chi_O d\tau = \int \chi_O^* \chi_C d\tau = S$$

ここで,  $\alpha_C$  と  $\alpha_O$  は, それぞれ炭素原子と酸素原子のクーロン積分の値を表している. ただし,  $\alpha_C < 0$ ,  $\alpha_O < 0$ ,  $\beta < 0$  である. エネルギー  $E$  は次式のように各積分の値で表せる.

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{c_C^2 \alpha_C + 2c_C c_O \beta + c_O^2 \alpha_O}{c_C^2 + c_O^2 + 2c_C c_O S}$$

(問題は次のページに続く.)

- ① エネルギー  $E$  の式に変分原理を適用すると、次の永年方程式が得られることを示せ.

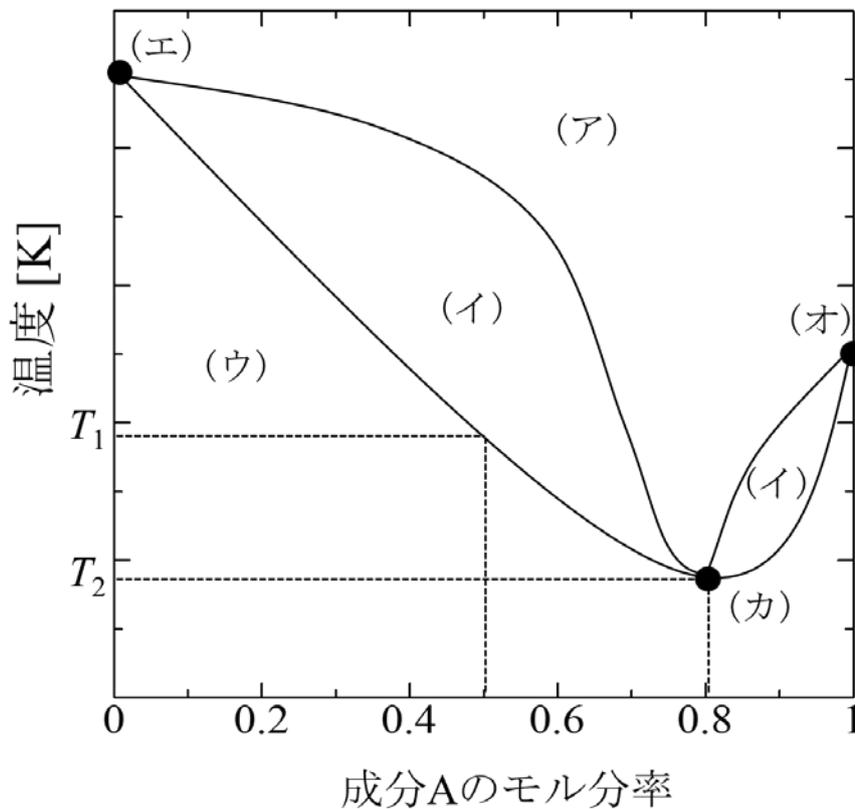
$$\begin{vmatrix} \alpha_c - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_o - E \end{vmatrix} = 0$$

- ② ①の永年方程式にヒュッケル近似とメタナールのクーロン積分の値に  $\alpha_c = \alpha$ ,  $\alpha_o = \alpha + \beta$  を採用して、メタナールの全  $\pi$  電子エネルギーを求めよ.
- ③ メタナールの  $\pi$  結合の特徴を、分子軌道の観点から図に描くとともに、2行程度で説明せよ.
- ④ メタナールとエテン ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) の全  $\pi$  電子エネルギーの和を基準として、2-プロペナール ( $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$ ) の  $\pi$  電子の非局在化エネルギーを求めよ. なお、ヒュッケル近似による 2-プロペナールの  $\pi$  電子エネルギーは  $\alpha + 1.879\beta$ ,  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha - 0.347\beta$ ,  $\alpha - 1.532\beta$ , エテンの  $\pi$  電子エネルギーは  $\alpha + \beta$ ,  $\alpha - \beta$  である.

[7]

以下の設問に答えよ. 問題を解く過程で必要な記号がある場合には, 定義して使用せよ.

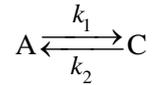
- (1) 図は, 成分 A と B から成る混合物の 100 kPa における気液平衡である. 以下の問①~⑤に答えよ.
- ① 図中の領域 (ア)~(ウ) の相の状態と相の数を答えよ.
  - ② 図中の点 (エ)~(カ) は何を表すかを答えよ.
  - ③ 温度  $T_1$  [K]において, 液相を理想溶液として考える. 成分 A の飽和蒸気圧が 150 kPa である場合, 成分 B の飽和蒸気圧を, 計算過程を含めて答えよ.
  - ④ 温度  $T_2$  [K]において, 液相を実在溶液として考える. 成分 A の飽和蒸気圧が, 成分 B の 3 倍である. 成分 B の液相活量係数は, 成分 A の何倍になるか, 計算過程を含めて答えよ.
  - ⑤ 図のような気液平衡を形成する混合物中の成分を, 蒸留により分離する場合, どのような問題が生じるか答えよ. また, その問題を解決する手段を述べよ.



図

(問題は次のページに続く.)

(2) 等温条件下における液相 1 次可逆反応



について考える.  $k_1$  および  $k_2$  は反応速度定数であり, 平衡定数を  $K (= k_1/k_2)$  とする. 反応開始時には A のみが存在し, その濃度を  $C_{A0}$  とする. 以下の問①および②に答えよ.

① 成分 A の転化率 (=反応率)  $x_A$ ,  $K$ ,  $k_1$ ,  $C_{A0}$  を用いて, 反応速度  $-r_A$  は次式のように表わされる. この式を導出せよ.

$$-r_A = k_1 C_{A0} \left\{ 1 - \left( 1 + \frac{1}{K} \right) x_A \right\}$$

② この反応を連続槽型反応器 (CSTR-1) で実施したところ, 反応器出口における A の転化率は 0.5 であった. なお, 反応器には成分 A のみ供給され, 平衡定数は  $K = 5$  である. 反応器入口条件は変化させないものとして, 以下の小問に答えよ. 解答に必要ながあれば, 自然対数の値として右の表に示した数値を用いよ.

表 自然対数の値	
ln2	= 0.693
ln3	= 1.10
ln4	= 1.39
ln5	= 1.61
ln6	= 1.79
ln7	= 1.95
ln8	= 2.08
ln9	= 2.20
ln10	= 2.30

(a) 体積が異なる連続槽型反応器 (CSTR-2) を用いて, この反応を実施する. CSTR-2 の出口における転化率を 0.8 とするためには, CSTR-2 の体積は CSTR-1 の体積の何倍にすればよいか.

(b) CSTR-1 の後に体積が異なる連続槽型反応器 (CSTR-3) を直列に接続して, この反応を実施する. CSTR-3 の出口における転化率を 0.8 とするためには, CSTR-3 の体積を CSTR-1 の体積の何倍にすればよいか.

(c) CSTR-1 の後に管型反応器 (PFR) を直列に接続して, この反応を実施する. PFR の出口における転化率を 0.8 とするためには, PFR の体積は CSTR-1 の体積の何倍にすればよいか.

(d) (b) の CSTR-3 と (c) の PFR の体積が異なる理由を, それぞれの反応器内の A の濃度分布の差異に基づいて簡潔に説明せよ.

[8]

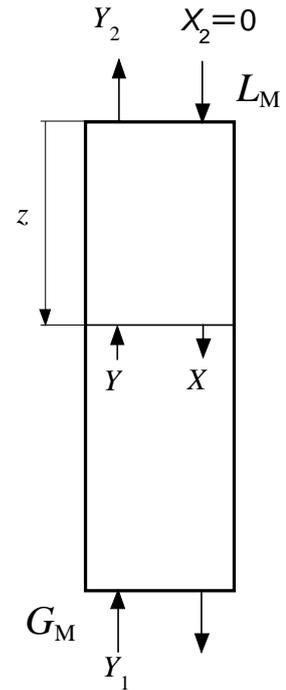
以下の設問に答えよ。

- (1) 図に示す向流式充填塔によるガス吸収において、入口でモル比  $Y_1$  の 2 成分混合ガスを、溶質を含まない吸収液 ( $X_2=0$ ) と接触させ、出口でモル比  $Y_2$  にしたい。この時の同伴ガス流量を  $G_M$  [ $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ], 吸収液流量を  $L_M$  [ $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ]とする。なお、ガス中の吸収される成分は希薄であり、この系の平衡関係は次式で表されるものとする。

$$Y = mX \quad m: \text{定数} \quad (\text{i})$$

ここで、 $X$  は液相におけるモル比 (= 溶質のモル数 / 吸収液のモル数),  $Y$  は気相におけるモル比 (= 吸収される成分のモル数 / 同伴ガスのモル数) であり、下付の 1 および 2 はそれぞれ充填塔の塔底および塔頂を意味する。この操作に関する以下の問①～⑤に答えよ。解答には与えられた記号のみを用いること。

- ① 塔頂と塔頂から距離  $z$  の位置の間で物質収支をとり、操作線の式を求めよ。なお、 $z$  における液相および気相のモル比はそれぞれ  $X$ ,  $Y$  とする。
- ② 同伴ガス流量を  $G_M$  で一定とした場合、必要な最小吸収液流量  $L_{M,\min}$  を求めよ。
- ③ ②の場合の操作線と平衡線の概略を、横軸に  $X$ , 縦軸に  $Y$  をとり描け。
- ④ 気相基準の総括物質移動容量係数を  $K_y a$  [ $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ ]とすると、この分離に必要な充填塔の高さは以下の式で求めることができる。この式の積分の項を計算せよ。なお、 $Y^*$  は  $X$  に平衡な気相のモル比である。



図

$$\text{充填塔高さ} = \frac{G_M}{K_y a} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{1}{Y - Y^*} dY \quad (\text{ii})$$

- ⑤ ガス吸収操作に関する以下の文章中の空欄 (ア) ~ (エ) に最も適切な語句を下記の語群から選んで解答せよ。

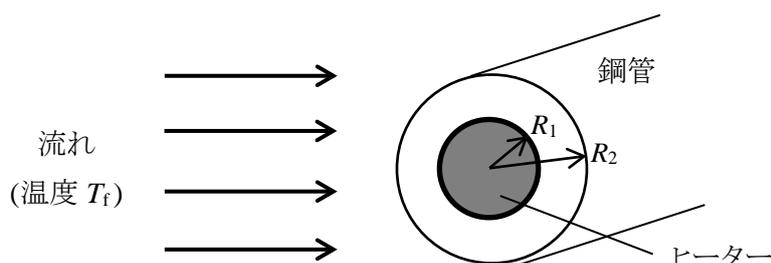
充填塔に供給される吸収液の流量  $L_M$  を一定に保ち、同伴ガスの流量  $G_M$  を増加させ、ある流量に達すると塔内の吸収液の (ア) が増加し、充填塔内の (イ) も急激に増加し始める。このときの状態を (ウ) という。さらに流量を増加させると、ついには吸収液が流下できなくなり塔頂からあふれでてしまう。この状態を (エ) という。

語群：圧力損失、亜臨界状態、温度、温度勾配、還流液量、ストリップング、速度、定常状態、チャネリング、フラッディング、ホールドアップ、臨界状態、ローディング

(問題は次のページに続く。)

- (2) 図のように円柱型のヒーターが挿入された鋼管が、温度  $T_f$  (流体のバルク温度) の一様な流れの中に置かれている場合の熱移動現象について考える。ここで考える系は、軸方向に十分な長さがあり軸方向の温度変化がなく、温度分布は軸対称と仮定できるものとする。鋼管の内表面の温度が常に一定に保たれるようにヒーターの発熱量を操作し、温度分布が定常状態にあるとして、以下の問①～④に答えよ。

なお、ヒーターの中心を原点とする円筒座標系を設定し、 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  はそれぞれ鋼管内表面、外表面の位置と温度を表すものとする。また、鋼管の熱伝導率を  $k_s$  とし、温度に依存しないものとする。解答の過程で必要な記号がある場合は定義して使用してもよいが、各小問の解答には問題文中で定義された記号以外は用いないこと。



- ① 鋼管内半径方向の温度分布を表す関数  $T(r)$  は、次の微分方程式の解で与えられる。

$$\frac{d}{dr} \left( r \frac{dT(r)}{dr} \right) = 0$$

この式を解くことで  $T(r)$  が以下の式で表されることを示せ。

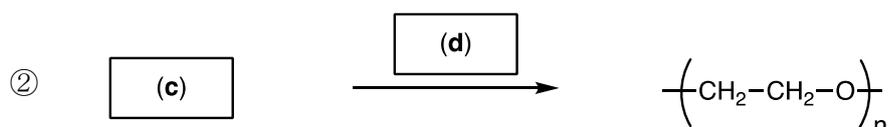
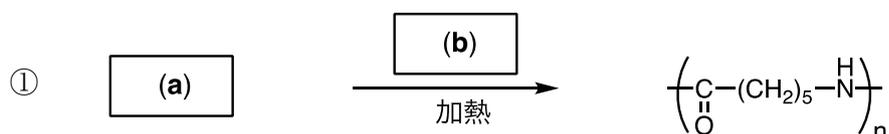
$$\frac{T(r) - T_1}{T_2 - T_1} = \frac{\ln(r/R_1)}{\ln(R_2/R_1)}$$

- ② 鋼管の外表面における熱流束  $q_2$  を  $k_s$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  を含む式で表せ。  
 ③  $q_2$  を鋼管まわりの流体の境膜伝熱係数  $h$  を用いて表せ。  
 ④ ヒーターの単位長さあたりの発熱量  $Q$  を、 $T_2$  を用いずに表せ。

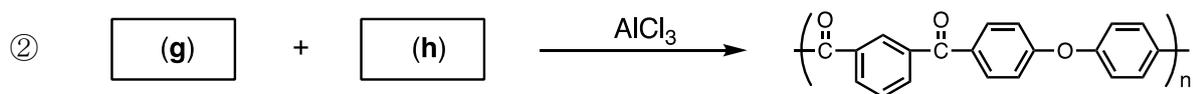
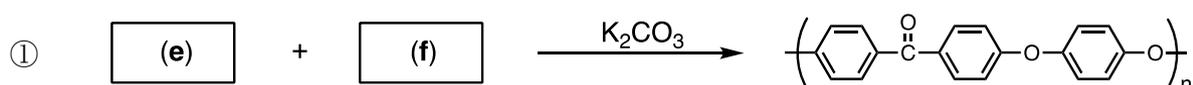
[9]

以下の設問に答えよ。

(1) 以下の①および②の開環重合について、**(a)**～**(d)** に当てはまるモノマーおよび開始剤の構造式を記せ。

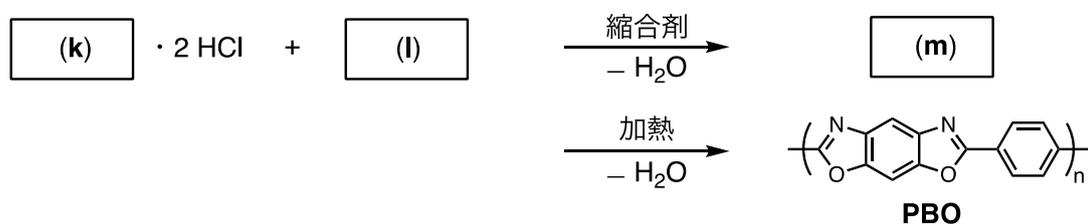


(2) 以下の①～③の重縮合について、**(e)**～**(j)** に当てはまるモノマーの構造式を記せ。



(3) 以下の問①および②に答えよ。

① 下に示すポリ(*p*-フェニレンベンズビスオキサゾール) (PBO) は、縮合剤および加熱による2段階の脱水縮合で合成される。**(k)**～**(m)** に当てはまる、モノマーおよび中間生成物であるポリマー、の構造式を記せ。



② ポリリン酸に PBO を高濃度で溶解した溶液を紡糸すると、銅線を上回る引張弾性率・強度を示す繊維が得られる。その理由を3行以内で説明せよ。

(問題は次のページに続く。)

(4) 以下の文章について、下記の間①～④に答えよ。

1950年代に Szwarc によって発見されたリビング重合は、(n) 反応や (o) 反応が進行しない特殊な連鎖重合である。すべてのモノマーが消費された後も成長末端が重合活性を維持しているため、生成する高分子は (ア) リビングポリマー と呼ばれる。一方、近年の研究により (イ) ドーマント種 を活用するリビング重合という新たな概念がもたらされ、制御が困難な (ウ) ラジカル重合 においても精密重合が可能となっている。

① (n) および (o) に当てはまる語句を記せ。

② 下線 (ア) の例として、*sec*-ブチルリチウムを用いるスチレンのリビングアニオン重合で得られるポリマーの生成機構と構造式を記せ。ただし、生成機構においては電子の流れを表す矢印を示し、リビングポリマーの構造式においては繰り返し単位や両末端の構造を示すこと。

③ 下線 (イ) は「休止種」とも呼ばれ重合不活性であるが、一般に重合条件では活性種との間で速い平衡反応が成立する。リビングラジカル重合では、平衡が圧倒的にドーマント種側に偏っている必要がある。その理由を 2 行以内で説明せよ。

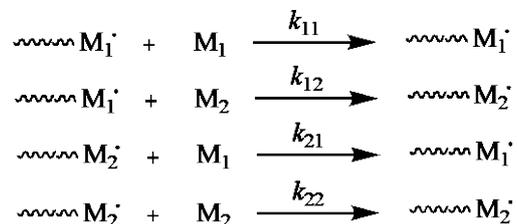
④ 下線 (ウ) に関して、下記 (a)～(e) の記述のうち、正しいものをすべて選べ。

- (a) ビニルモノマーのラジカル重合成長末端は、 $sp^3$ 炭素ラジカルである。
- (b) ラジカル重合成長末端は、空気中の酸素では失活しない。
- (c) ラジカル重合は、懸濁重合や乳化重合で頻繁に利用されている。
- (d) 市販のラジカル重合性モノマーには、偶発的に発生するラジカル種を捕捉して不活性化するために、安定化剤として微量のエタノールが含まれていることが多い。
- (e) 非共役モノマーのラジカル重合では、共役モノマーの場合と比較して、得られる高分子骨格中に頭尾 (head to tail) 構造以外に頭頭 (head to head) 構造が含まれやすい。

(問題は次のページに続く。)

(5) 以下の文章について、下記の間①および②に答えよ。

2種類以上のモノマー混合物の重合は共重合と呼ばれ、複数のモノマー単位を含む共重合体が得られる。例えば、ビニルモノマー  $M_1$  と  $M_2$  のラジカル共重合の成長反応は次のように表される。



ここで、「 $\sim\sim\sim M_1\cdot$ 」と「 $\sim\sim\sim M_2\cdot$ 」は、それぞれ末端が  $M_1$  と  $M_2$  の成長ラジカルを表し、 $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  は各々の反応式における反応速度定数である。

$r_1 = k_{11}/k_{12}$ ,  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  とするとき、 $r_1$  および  $r_2$  はそれぞれのモノマー  $M_1$  と  $M_2$  の反応性比と呼ばれ、共重合のしやすさを示す定数である。反応性比の値によって、生成ポリマー中の共重合組成は大きく変化する。

① 反応性比が (a)~(c) である場合の共重合組成曲線を、それぞれ (a) を実線 (—), (b) を点線 (⋯⋯), (c) を破線 (---) で示せ。ただし、横軸を「仕込み中の  $M_1$  のモル分率 (0~1)」、縦軸を「生成ポリマー中の  $M_1$  のモル分率 (0~1)」として、すべての解答を1つの図中に記入すること。

(a)  $r_1 = 1, r_2 = 1$

(b)  $r_1 < 1, r_2 < 1$

(c)  $r_1 = 0, r_2 = 0$

②  $r_1 = 0, r_2 = 0$  となるモノマーの組み合わせの例を具体的に記せ。また、その組み合わせの特徴を2行以内で説明せよ。

[10]

以下の設問に答えよ。

(1) 以下の文章に関して、下記の間①～④に答えよ。

鎖状高分子からなる半結晶性固体を十分に低温から加熱していくと、温度上昇とともに **(a)** 状態であった非晶(質)部分が軟化し **(b)** 状態となる。ここで、**(c)** 体積の温度変化が **(d)** になる温度はガラス転移点 ( $T_g$ ) と呼ばれ、一般に  $T_g$  の前後で比熱は **(e)** し、弾性率は **(f)** し、誘電率は **(g)** する。さらに昇温を続けると、結晶部分が融解し、この温度は **(h)** ( $T_m$ ) と呼ばれる。

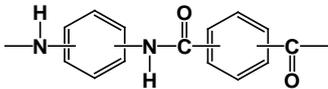
高分子の電氣的、機械的、光学的性質は、一般に  $T_g$  や  $T_m$  において大きく変化するため、高分子材料の実用的な耐熱性の向上には  $T_g$  や  $T_m$  の向上が重要となる。高分子の融解の **(i)** 変化を  $\Delta E$ 、融解のエントロピー変化を  $\Delta S$  とすると  $T_m = \text{**(j)**}$  で表され、分子構造の対称性が高くない場合には  $T_g \doteq \text{**(k)**} \cdot T_m$  の経験則が知られている。

① **(a)** ～ **(i)** に適当な用語、**(j)** に適当な数式、**(k)** に適当な分数を入れよ。なお、用語は下記の語群から選択せよ。ただし、同じ用語を複数回選択してもよい。

語群： 圧力、液晶、エンタルピー、温度、ガラス、過冷却、ギブズエネルギー、ゴム、固有、自由、増加(上昇)、体積、低下(減少)、軟化点、比熱、ファンデルワールス、不連続、ヘルムホルツエネルギー、融点、連続

- ② 高分子の  $\Delta E$  は、おもに分子間相互作用によって支配される。  $\Delta E$  に影響を及ぼすおもな分子間相互作用の具体的な名称を 2 つあげよ。また、それらはどのような作用か、をそれぞれ 3 行程度で説明せよ。
- ③ 下表に全芳香族ポリアミドの 6 種の異性体の  $T_g$  と  $T_m$  を示す。これらのポリアミドにおける  $T_m$  の順序がおおよそ下記のような理由を、  $\Delta E$  と  $\Delta S$  それぞれの要素に基づいて 3～5 行で説明せよ。
- ④ 下表におけるパラ/パラ異性体の  $T_g$  と  $T_m$  を、基本骨格を変えずに顕著に低下させるためには、どのような化学的修飾が有効と考えられるか、その具体的な方法を 2 つあげよ。また、それらが有効である理由をそれぞれ 3 行程度で説明せよ。これまでに報告例のない仮想的修飾でもよい。

表

	$T_g$ (K)	$T_m$ (K)
アミン成分 / 酸成分		
オルト / メタ	533	573
メタ / メタ	543	703
パラ / メタ	573	743
オルト / パラ	533	573
メタ / パラ	563	743
パラ / パラ	793	873

出典：「耐熱・絶縁材料」高分子学会編・共立出版 (1988)

(問題は次のページに続く。)

(2) 高分子の結晶に関する以下の問①～④に答えよ。

- ① イソタクチックポリプロピレン固体試料の密度を測定したところ、 $0.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  であり、重量分率としての結晶化度は 50 %であった。イソタクチックポリプロピレンの完全結晶の密度が  $0.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  であるとき、非晶の密度を求めよ。なお、計算過程も必ず記すこと。
- ② 密度測定以外で高分子材料の結晶化度を求める測定方法をひとつあげ、その測定に用いる装置の名称を記せ。また、測定手順と結晶化度の算出方法について 2 行程度で説明せよ。
- ③ ポリエチレンのキシレン希薄溶液を高温で調製したのち、 $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  に保ったまま放置すると溶液は白濁して結晶が析出してくる。この結晶の形態について模式図を描き、分子鎖の形状を含め、その特徴を 3 行程度で説明せよ。
- ④ イソタクチックポリプロピレンの分子鎖方向の結晶弾性率は、ポリエチレンに比べ、かなり低い。この理由を結晶中の分子鎖のコンホメーションの観点から 4 行程度で説明せよ。なお、模式図を描いて説明に用いてもよい。

# [11]

以下の設問に答えよ。

(1) 以下の化学プロセスに関する文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

粗製ガソリンとも呼ばれる **(a)** ((炭素数)C5～C12) は、石油化学工業の最も重要な原料である。これは主に原油を **(b)** することで得られる。さらに粗製ガソリンは、重油・軽油成分を FCC と呼ばれる **(c)** 法( **(d1)** ) で処理しても製造される。

エチレンプラントではこの粗製ガソリンを原料として **(e)** ( (ア)850 °C, **(d2)** ) により、低分子の炭化水素 C2～C7をつくる。これらは多数の蒸留塔 ( (イ)-30 °C～150 °C ) により、エチレン、プロピレン、ブテンなどのオレフィン系炭化水素 (別名称は **(f)** ) と、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素に分離され、各々石油化学工業の原料となる。なお沸点の近い炭化水素から芳香族炭化水素を分離するには特別な溶媒を利用した **(g)** が用いられる。

C2 の炭化水素であるエチレンはその生産量の半分以上がポリエチレンの製造に消費されている。歴史的にはまず 1933 年に高压法による製造法が開発された。この製品は **(h1)** ポリエチレンと呼ばれる。しかし 1954 年ころ低压法と呼ばれる方法により製造法が革新された。その製造法 ( **(d3)** ) で得られる製品は **(h2)** ポリエチレンである。用いられる触媒は活性がたいへん高く、微量で済むので、現在の製造法である気相の **(i)** 反応装置による製造法では触媒は除去する必要はなく、製品中に残される。同様の製法が C3 の炭化水素を原料とする **(j)** の製造に用いられている。

天然ゴムの主成分は C5 炭化水素を単位とする **(k)** である。石油化学工業では C4 のブタジエンと C8 炭化水素とから代表的合成ゴムである **(l)** がつくられる。合成方法には有機溶媒中での溶液重合法や、5 °C～50 °C の水中での **(m)** 法 ( (ウ)0.3 MPa～0.5 MPa ) がある。

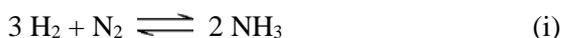
[触媒] : 触媒は使用しない, ゼオライト触媒, チーグラール・ナッタ触媒, 鉄系触媒

[製品] : 高密度, 低密度, 発泡

- ① 文中の空欄 **(a)** ～ **(m)** に適切な用語を記せ。なお **(d1)** ～ **(d3)** 欄は [触媒], **(h1)** ～ **(h2)** 欄は [製品] の選択肢から選び記せ。
- ② 高分子物質 **(k)** の構造式を書け。
- ③ 下線部(ア)～(ウ)は各操作の温度や圧力の操作条件を例示している。(ア)は 850 °C の高温が特徴であり, (イ)は低温と広い温度範囲が特徴であり, (ウ)は 0.3 MPa～0.5 MPa の圧力が特徴である。これらの操作条件が選ばれる理由を各 1 行で説明せよ。

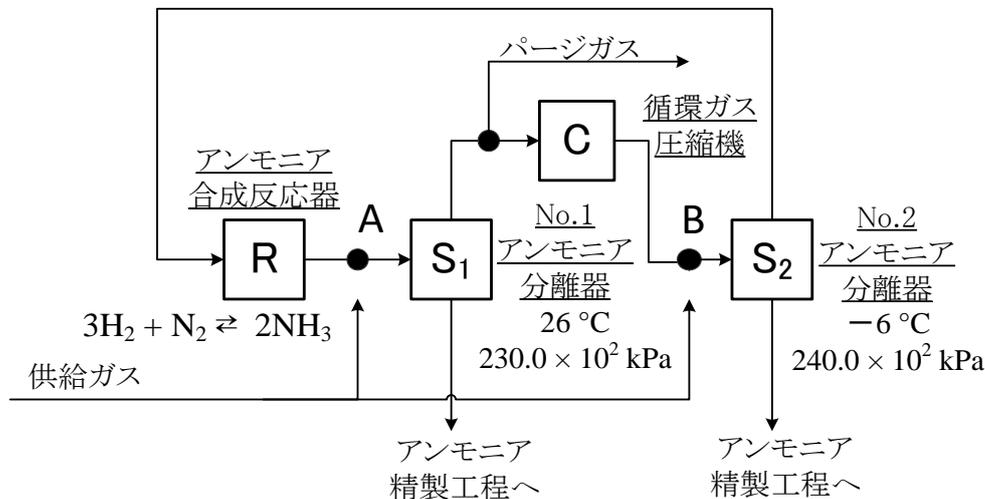
(問題は次のページに続く。)

(2) 下図は、あるアンモニア製造プロセスの合成ループにおける、主要操作とそれらのつながりを表したフロー図である。アンモニア合成反応器 R では、式 (i) に示す反応のみが起こり、水素の単通転化率は0.4とする。反応器Rで合成されたアンモニアは、操作温度、操作圧力がそれぞれ26 °C、 $230.0 \times 10^2$  kPa、-6 °C、 $240.0 \times 10^2$  kPa の二つのアンモニア分離器 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub> で分離される。合成ループへの供給ガスの成分流量はメタン： $36 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 、水素： $3,180 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 、窒素： $1,060 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 、アルゴン： $36 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$  であり、ごく少量 (物質収支としては無視できる量) の水分が含まれる。水分は反応器 R の触媒を被毒するため、供給ガスは、分離器 S<sub>1</sub> または S<sub>2</sub> の上流に接続され、ごく少量の水分は、アンモニア水として分離される。分離器 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub> では、アンモニアだけが凝縮し、ガス側の組成はドルトンの法則に従うものとする。アンモニアの飽和蒸気圧は 26 °C、-6 °C でそれぞれ  $10.0 \times 10^2$  kPa、 $3.0 \times 10^2$  kPa とし、パージ比率 (パージガス流量\* / 分離器 S<sub>1</sub> 出口ガス流量) は 0.04 とする。以下の問①および②に答えよ。



\*パージガス：系外に排出されるガス

- ① 供給ガスの適切な接続ポイントを、フロー図中の A、B より選び、その理由を簡潔に説明せよ。
- ② 合成ループの物質収支を計算し、反応器 R の入口、出口の成分流量 [ $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ ] を求めよ。ただし、小数点以下は四捨五入せよ。また、計算の過程も示せ。



図

[12]

以下の設問に答えよ。

結晶に波長 $\lambda$ をもつ単色 X 線の平面波が入射している。結晶中の電子は、入射 X 線の ① により振動させられ、入射 X 線と ② 波長をもつ散乱 X 線を ③ 方向に放射する。原子 1 個からの散乱 X 線は、原子を構成する ④ からの散乱 X 線が重ね合わされたものであり、その強度は原子散乱因子 $f$ で与えられる。散乱方向と入射 X 線の進行方向がなす角を $2\theta$ とすると、 $f$ は $\theta=0^\circ$ では ⑤ に比例し、 $\theta$ が増加すると単調に ⑥ する。

実格子の基本ベクトル $a, b, c$ と格子座標 $x, y, z$ により、単位胞内の原子位置は、 $xa + yb + zc$ と表される。一方、逆格子の基本ベクトルは $a^* = b \times c / V, b^* = c \times a / V, c^* = a \times b / V$ と定義され、 $(hkl)$ 面の面間隔 $d_{hkl}$ は ⑦ に等しい。ここで $V$ は単位胞の体積である。

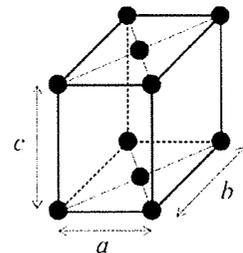
結晶を構成する多数の原子からの散乱 X 線が重ね合わされる場合、 $d_{hkl}, \lambda, \theta$ が ⑧ を満たすとき、回折 X 線が生じる。結晶の単位胞が、原子散乱因子が $f$ である原子 $n$ 個からなり、 $j$ 番目の原子の格子座標を $x_j, y_j, z_j$ とすると、 $(hkl)$ 面による回折の結晶構造因子 $F_{hkl}$ は次式で表される。

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

(1)以上の文中の ① ~ ⑧ に入る語句または数式として、正しいものを⑦~⑧の中から選べ。同じものを複数回選んでもよい。なお解答にあたっては  内の番号を明記せよ。

- ⑦ 最外殻電子, ⑧ 磁場, ⑨ 等しい, ⑩ 異なる, ⑪ 非弾性散乱, ⑫ 増加, ⑬ 減少, ⑭ 特定の, ⑮ 電場, ⑯ 中心力場, ⑰ 全電子, ⑱ あらゆる, ⑲ イオン価数, ⑳ 原子番号, ㉑ 比例, ㉒ 反比例, ㉓ 比電荷, ㉔ 不完全内殻, ㉕  $|ha^* + kb^* + lc^*|^{-1}$ , ㉖  $|ha^* + kb^* + lc^*|$ , ㉗  $|ha^* + kb^* + lc^*|^2$ , ㉘  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$ , ㉙  $2d_{hkl} \sin 2\theta = \lambda$

(2)図は、黒丸で示した単一元素からなる底心斜方構造である。この結晶からは 200, 040, 003 回折がいずれも $2\theta = \zeta$ において生じるとして、以下の問に答えよ。



図

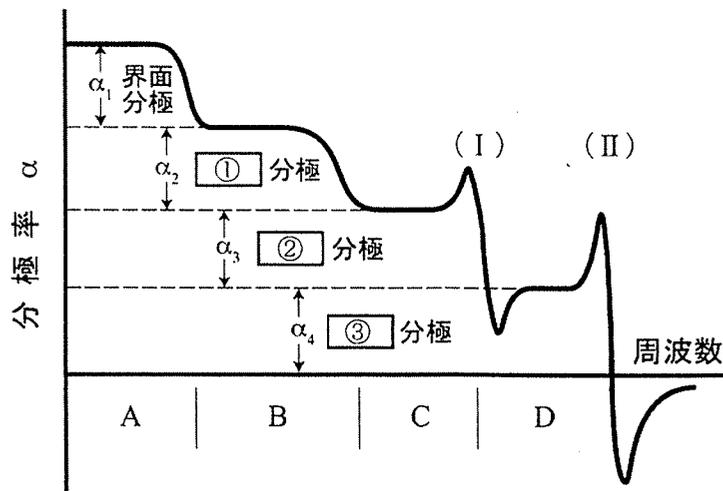
- ①  $d_{hkl}$ を $a, b, c, h, k, l$ を用いて表せ。
- ②  $(110)$ 面の法線と $[110]$ がなす角を $\phi$ とする。 $\cos \phi$ を求めよ。
- ③  $\zeta = 90^\circ$ として $a, b, c$ および $\lambda$ を求めよ。ただし $V = 24 \text{ \AA}^3$ とせよ。
- ④  $F_{hkl}$ を、 $f$ と $h, k, l$ を用いて表せ。また $F_{hkl} = 0$ となる条件を示せ。
- ⑤  $F_{201}$ と $F_{202}$ を、 $f$ を用いて表せ。またそれらの絶対値の大小関係を理由と共に示せ。

[13]

以下の設問に答えよ。

物質に電場を作用させると分極が生じる。下図は、物質に電場を作用させた際に生じる分極率 $\alpha$ の周波数依存性の模式図である。下記の文章を読み、下の問(1)~(4)に答えよ。

- (1) 物質に作用させる電場の周波数が低い場合(図中 A), 分極率は大きく4つの因子 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ の和と考えることができる。図中の空欄①~③に最も適する言葉を入れよ。
- (2) 液体で $\alpha_2$ の大きい物質は, Bの周波数領域で電場に対してどのように振る舞うかを, 模式図と文章で説明せよ。
- (3) AからCの周波数領域で生じる分極を利用したさまざまな素子がある。固体物質でこれらの分極を用いている素子の一つ挙げ, その機能は物質の持つどのような分極特性から生じるのかを, 模式図と文章で説明せよ。
- (4) 周波数が大きな領域(図中 D)では, 極大と極小を持った大きな変化が二つの周波数領域で観測される(図中の I と II)。この領域の周波数で振動する電場は電磁波であり, 光学的現象と密接に関係している。I と II はそれぞれどのような現象によって生じるのか。それぞれの現象を表す名前とそれぞれの機構を塩化ナトリウムまたはダイヤモンドを例として説明せよ。



図