物質科学 I (Materials Science I)

問題 1

以下の問い(問 1～問 6)に答えなさい。

問 1 変数x, y, zの関数 $u(x,y,z)=\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$ に関して, Δuを計算しなさい。但し, $\Delta\equiv\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$であり, $(x,y,z)\neq(0,0,0)$とする。

問 2 xの関数$y(x)$に関する次の微分方程式の一般解を求めなさい。

(i) $\frac{d^2y}{dx^2}+3\frac{dy}{dx}+2y=0$

(ii) $\frac{d^2y}{dx^2}+3\frac{dy}{dx}+2y=e^x$

問 3 次の二重積分を求めなさい。

$$\int_0^a dx\int_0^x xy(x-y)\,dy$$

問 4 次の行列Aに対して, 適当な行列Pを用いると$B=P^{-1}AP$は対角行列になった。得られた対角行列Bと行列Pを求めなさい。

$$A=\begin{pmatrix}-1 & 6\\ -1 & 4\end{pmatrix}$$

問 5 $\boldsymbol{A}=(2,-3,-1)$, $\boldsymbol{B}=(1,4,-2)$ のとき次のものを求めなさい。

(i) $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$

(ii) $(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})^2+(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})^2$

問 6 $E+A$が正則であるような行列Aに対して, $B=(E-A)(E+A)^{-1}$とおく。

(i) $E+B$は正則であることを示しなさい。

(ii) $A=(E+B)^{-1}(E-B)$を示しなさい。

注: 変数: variable, 関数:function, 微分方程式:differential equation, 一般解:general solution,
二重積分: double integral, 行列:matrix, 対角行列:diagonal matrix, 正則:regular

物質科学 I (Materials Science I)

問題 2

以下の問い(問 1～問 4)に答えなさい。

必要があれば, プランク定数: 6.6×10^{-34} J s, ファラデー定数: 9.7×10^{4} C mol^{-1}, 真空中の光速度: 3.0×10^{8} m s^{-1}, 電気素量: 1.6×10^{-19} C, 気体定数: 8.3 J mol^{-1} K^{-1}, アボガドロ定数: 6.0×10^{23} mol^{-1}, 水のイオン積 $K_w = 1.0\times10^{-14}$ mol^{2} L^{-2} (298.15 K), $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$, 原子量 H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0 を用いなさい。また, 化学種 A のモル濃度は [A] で表すこととする。

問 1　298.15 K の HCl 水溶液について, 以下の設問 (1)～(4) に答えなさい。ただし, HCl は強酸であり, 活量係数は 1 と近似してよい。

(1)　この HCl 水溶液の電荷バランスを表す式を書きなさい。

(2)　0.1 mol L^{-1} HCl 水溶液の pH を有効数字 1 桁で求めなさい。計算過程も示しなさい。

(3)　1×10^{-10} mol L^{-1} HCl 水溶液の pH を有効数字 1 桁で求めなさい。計算過程も示しなさい。

(4)　(3) の水溶液の pH を実際に測定するとすれば, どういう点に注意するべきか説明しなさい。

問 2　1 mol の物質 G がある。物質 G は純物質であり, 温度 T_0, 圧力 P_A, 体積 V_A で気体状態にある。図 1 は, 物質 G をこの状態から温度 T_0 を保ったままゆっくり圧縮した際の, 圧力 P と体積 V の関係を記録したものである。以下の設問 (1)～(3) に答えなさい。

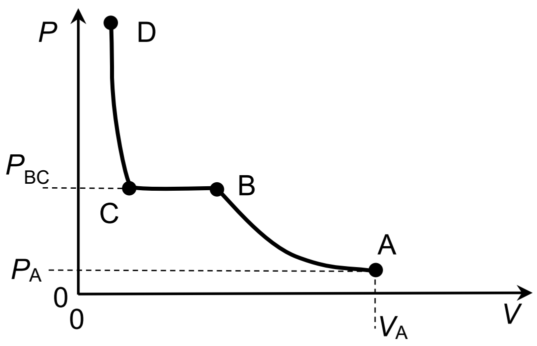


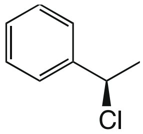
図 1

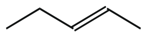
(1)　この結果は, 物質 G が理想気体として扱えないことを意味している。物質 G が理想気体であった場合, この曲線はどのようになるはずか。圧力 P_A, 体積 V_A から圧縮した場合の曲線の概略を解答用紙の図に記入しなさい。

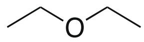
(2)　図 1 の B-C 間では体積の減少に伴って圧力は P_{BC} のまま変化していない。このとき観察される現象を説明しなさい。

(3)　物質 G の分解等が起こらない範囲で, 温度を T_0, T_1, T_2, …と高くするにつれてこの曲線はどのように変化していくか, 曲線の変化の概略を解答用紙の図に記入し, 説明しなさい。

問 3　下記の化合物の構造の名称を英語で答えなさい。立体についても明示しなさい。また，化合物の名称に対してはその構造を図示しなさい。

（1） 

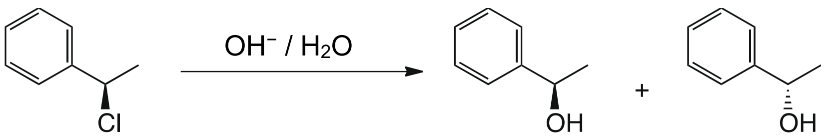
（2） 

（3） 

（4）　acetylsalicylic acid

（5）　phenol

問 4　化合物 A に水酸化アルカリを作用させると，次の反応式のように化合物 B および化合物 C の 2 つの生成物を B : C = 43.5 : 56.5 のモル比で生成する。



化合物 A　　化合物 B　　化合物 C

この反応は，S_N1 機構と S_N2 機構が混在し，S_N1 機構が主経路である。以下の設問（1）～（4）に答えなさい。

（1）　2 つの反応機構のうち，S_N1 反応の反応中間体の構造を図示しなさい。

（2）　反応中間体の反応点となる炭素原子がとる混成軌道を答えなさい。

（3）　S_N1 反応は，反応全体の何%を占めているか答えなさい。計算過程も示しなさい。

（4）　化合物 A の求核置換反応において，S_N1 反応が主経路となる理由を答えなさい。

注：プランク定数：Planck constant，ファラデー定数：Faraday constant，真空中の光速度：speed of light，電気素量：elementary charge，気体定数：gas constant，アボガドロ定数：Avogadro constant，水のイオン積：ionic product of water，原子量：atomic weight，強酸：strong acid，活量係数：activity coefficient，有効数字 1 桁：one significant figure，理想気体：ideal gas，分解：decomposition，立体：stereo，生成物：product(s)，機構：mechanism，主経路：main pathway，中間体：intermediate，混成軌道：hybrid orbital，求核置換：nucleophilic substitution

物質科学 I (Materials Science I)

問題 3

以下の問い(問 1～問 2)に答えなさい。

問 1　一定の重力下で，比例定数が$\kappa\,(>0)$である速さに比例する抵抗を受けながら落下する物体の運動について考える。時刻をt，物体の質量をm，重力加速度をgとする。また，座標軸は，鉛直方向にx軸をとり，下方(落下する向き)をxの正方向とする。以下の設問(1)～(5)に答えなさい。(1)以外は計算の途中経過を記すこと。なお，落下以外の物体の運動(回転，振動など)は考えなくてよい。

(1)　時刻tでの物体の位置$x(t)$が従う運動方程式を書きなさい。

(2)　(1)の運動方程式の定数項を 0 とした微分方程式の一般解を求めなさい。

(3)　$x(t) = \frac{mg}{\kappa}t$が，(1)の運動方程式の解であることを示しなさい。

(4)　初期条件$x(0) = 0,\ \left.\frac{dx}{dt}\right|_{t=0} = 0$の下で，時刻$t$での物体の速度を求めなさい。

(5)　充分時間が経過した後の物体の速度(終端速度)を求めなさい。

問 2　真空中に置かれた電荷に関する以下の設問(1)～(5)に答えなさい。ただし，真空の誘電率をε_0，原点からの距離をrとし，重力は考えなくてよい。

最初に，原点に電荷量qを持つ正の点電荷が置かれている状況を考える。

(1)　ガウスの法則を用いて，この点電荷が作る電場の大きさを，rの関数として求めなさい。

更に，電荷量$-q'$(ただし，$q' < q$)の負の電荷量を持つ点電荷を無限遠から運んでくる。

(2)　qが$-q'$に及ぼすクーロン力を，rの関数として求めなさい。

(3)　$-q'$の電荷を無限遠から$r = R$の点までゆっくりと持ってくるのに必要な仕事を，(2)で求めた力を積分することにより求めなさい。

(4)　$r = R$の点に持ってきた$-q'$の電荷を，原点を中心とする半径Rの球殻(厚さは無視できる)に一様に分布させた。$0 < r < R$(球殻の内側)の場合と$r > R$(球殻の外側)の場合に分けて電場の大きさを求めなさい。

(5)　同様に$0 < r < R$の場合と$r > R$の場合に分けて，静電ポテンシャルϕを求めなさい。ただし，無限遠を基準($\phi = 0$)にとる。

注：　重力：gravity，比例定数：proportional constant，重力加速度：gravitational acceleration，鉛直方向：vertical direction，運動方程式：equation of motion，定数項：constant term，微分方程式：differential equation，一般解：general solution，電荷：electrical charge，真空の誘電率：vacuum permittivity，ガウスの法則：Gauss's law，クーロン力：Coulomb force，電場：electric field，静電ポテンシャル：electrostatic potential，無限遠：infinity

物質科学 II (Materials Science II)

問題 1

以下の問い(問 1～問 4)に答えなさい。

必要があれば，プランク定数：6.6×10^{-34} J s，ファラデー定数：9.7×10^{4} C mol^{-1}，真空中の光速度：3.0×10^{8} m s^{-1}，電気素量：1.6×10^{-19} C，気体定数：8.3 J mol^{-1} K^{-1}，アボガドロ定数：6.0×10^{23} mol^{-1}，水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ mol^2 L^{-2}（298.15 K），$\log_{10} 2 = 0.30$，$\log_{10} 3 = 0.48$，$\log_{10} 7 = 0.85$，原子量 H = 1.0，C = 12.0，N = 14.0 を用いなさい。また，化学種 A のモル濃度は [A] で表すこととする。

問 1　等核二原子分子に関する以下の設問(1)～(5)に答えなさい。

(1)　水素分子 H_2 の分子軌道に関する次の文章を読み，(①)～(④)に当てはまる語を語群から選択して答えなさい。

水素の分子軌道は，水素の原子軌道の(①)で考えることができる。水素原子の 1s 軌道がそれぞれ合わさることで新しい 2 つの分子軌道が生じるが，その軌道は水素原子の 1s 軌道よりエネルギーの低い(②)軌道とエネルギーの高い(③)軌道に分かれる(図 1)。基底状態の水素分子における電子は，(④)に従って，(②)軌道にその電子のスピンを逆向きに占有することになる。

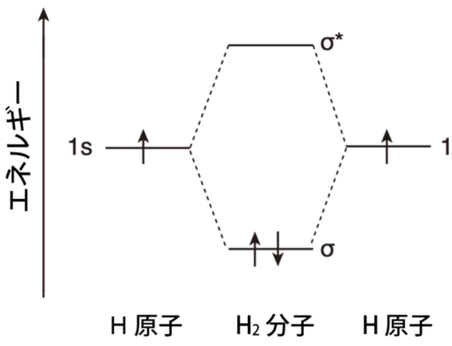


図1

《語群》

非線形結合，　線形結合，　結合積分，　シュレーディンガー方程式，　反応性，　結合性，　非結合性，　反結合性，　ボルツマン分布，　フントの規則，　パウリの排他原理，　ガウス分布，　ローレンツ分布

(2)　仮想的なヘリウム分子 He_2 の結合次数を求めなさい。

(3)　実際にはヘリウム分子 He_2 は存在せず，ヘリウムは単原子状態で存在する。その理由をエネルギーの観点から説明しなさい。

(4)　酸素原子 O および酸素分子 O_2 の電子配置を，図 1 の電子配置の記法を例に解答欄の図に矢印を書いて示しなさい。

(5)　酸素で満たした風船を試験管に接続し，液体窒素(77 K)に試験管を浸し冷却すると，風船は徐々にしぼみ，試験管内に少量の淡青色の液体が得られた。この液体の入った試験管に強い磁石を近づけると，液体が磁石に引き寄せられる現象が観察された。一方，液体窒素が入った試験管に同様に磁石を近づけても，液体が磁石に引き寄せられる現象は起こらなかった。これらの液体の示した現象の違いは何に起因するのかを，それぞれの分子の電子配置を元に説明しなさい。

物質科学 II (Materials Science II)

問 2 次の文章を読んで, 以下の設問 (1)～(5) に答えなさい。

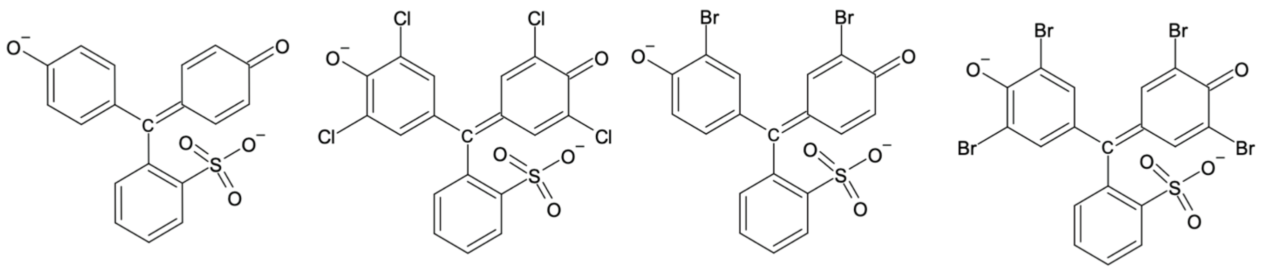
置換フェノールスルホフタレイン色素 A～D(図 2)は, 濃い NaOH 水溶液中で水酸化物イオン OH^{-} と反応して無色になる。色素 A と色素 B を用いて, ①初濃度 1.0×10^{-5} mol L^{-1} で 3.0 mol L^{-1} NaOH 水溶液中, 300 K において 30 分間反応させたとき, この退色反応の速度をそれぞれ測定したところ, 次の結果 (a), (b) を得た。

(a) 反応はいずれも色素濃度に対して 1 次だった。

(b) 速度定数は色素 B の方が大きかった。

また, NaOH 水溶液の濃度を 1.0×10^{-2} mol L^{-1} にして, 300 K において 30 分間同様の実験を行ったところ, 次の結果 (c) を得た。

(c) 色素 A の退色はほとんど観測できなかった。



A　B　C　D

図 2

(1) 色素 A について, この反応の速度式を書きなさい。必要な記号については任意に用いてよいが, その定義を明示しなさい (例: k 速度定数)。

(2) 下線部①の反応速度の測定には分光光度計を用いた。(a), (b) に述べられた結果を得るためにはどのような実験方法と解析方法を取ればよいか, 説明しなさい。分光光度計以外の実験装置については, 必要性が分かるような記述があれば利用できるものとする。ただし, ビーカーなどのような一般的なガラス器具等については説明する必要はない。

(3) (a)～(c) に述べられた結果から, これらの色素の退色反応機構についてどのようなことが予想できるか, 反応速度論および分子構造の観点から説明しなさい。必要に応じて図を使って説明してもよい。

(4) A～D の 4 つの色素について, 下線部①の実験を行った場合の反応速度定数の序列を予想しなさい。その理由も説明しなさい。

(5) この反応によって色素が無色になる理由を電子状態の観点から説明しなさい。必要に応じて, 図を使ってもよい。

問 3 次の文章を読んで，以下の設問（1）〜（3）に答えなさい。

pH 指示薬色素 E−H は弱酸としての性質を示し，その解離平衡を次のように表す。

$$\mathrm{E{-}H} \rightleftharpoons \mathrm{E^- + H^+}$$

図 3 は E−H 水溶液の可視吸収スペクトルを異なる pH で測定したものである。すべての測定は同一の光学セルを用いて行った（光路長 $l = 1.0$ cm）。色素濃度 c はどの溶液も等しく，溶液の pH は，600 nm 付近の吸光度の高い方から順に，9.4（実線），8.0（破線），7.2（実線），6.6（点線），6.0（実線），5.3（破線），4.4（実線，ただし 600 nm での吸光度はほぼ 0）であった。

（1） 弱酸としての色素 E−H の酸解離定数 K_a を表す式を書きなさい。

（2） 等吸収点の生ずる理由を Lambert-Beer 則を用いて説明しなさい。必要な記号については任意に用いてよいが，その定義を明示しなさい（例：K_a 酸解離定数）。

（3） 色素 E−H の酸解離指数 pK_a を推定し，整数または半整数で答えなさい。推定の理由も説明しなさい。

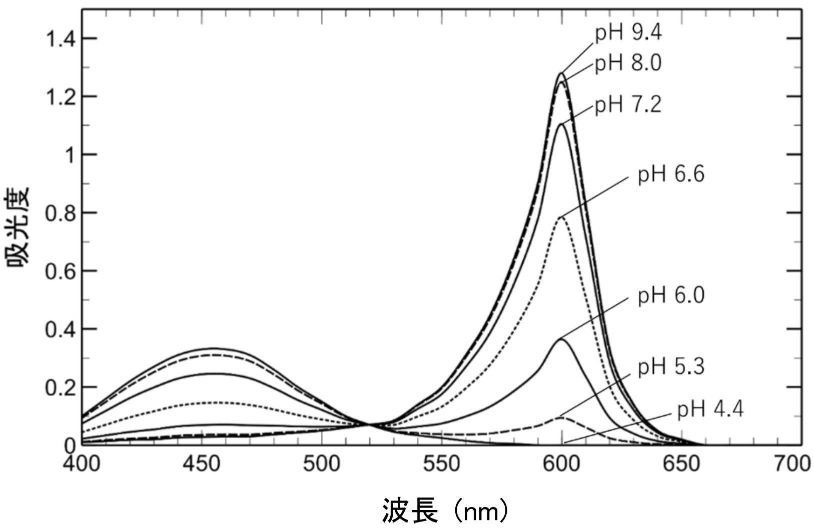


図 3

問 4　常温で液体状態にあるいくつかの物質について，それぞれの沸点付近での蒸発エントロピー $\Delta_v S$ を表 1 に示す。以下の設問（1），（2）に答えなさい。

表 1

物質	$\Delta_v S$ / J K^{-1} mol^{-1}
CCl_4	86
$CHCl_3$	88
トルエン	87
シクロヘキサン	85
水	109
メタノール	104
酢酸	62

（1）　多くの有機溶媒が比較的近い値（85～88 J K^{-1} mol^{-1}）を示すことについて，以下のキーワードを**すべて用いて**説明しなさい。

キーワード：気体状態，液体状態，エントロピー，乱雑さ，分子間力

（2）　水やメタノールは他の物質に比べて明らかに大きな値を示し，酢酸は明らかに小さい値を示す。この理由を（1）の説明と関連させて説明しなさい。

注：プランク定数：Planck constant, ファラデー定数：Faraday constant, 真空中の光速度：speed of light, 電気素量：elementary charge, 気体定数：gas constant, アボガドロ定数：Avogadro constant, 水のイオン積：ionic product of water, 原子量：atomic weight, 等核二原子分子：homonuclear diatomic molecule, 軌道：orbital, 非線形：non-linear, 線形：linear, 積分：integral, シュレーディンガー方程式：Schrödinger equation, 反応性：reactivity, 結合性：bonding, 非結合性：non-bonding, 反結合性：antibonding, ボルツマン分布：Boltzmann distribution, フントの規則：Hund's rules, パウリの排他原理：Pauli exclusion principle, ガウス分布：Gaussian distribution, ローレンツ分布：Lorentz distribution, 仮想：virtual, 速度式：rate equation, 初濃度：initial concentration, 退色反応：bleaching reaction, 速度定数：rate constant, 定義：definition, 分光光度計：spectrophotometer, 実験方法：experimental methods, 解析方法：analysis methods, 指示薬：indicator, 弱酸：weak acid, 解離平衡：dissociation equilibrium, 沸点：boiling point, 蒸発エントロピー：entropy of vaporization, 有機溶媒：organic solvents, 気体状態：gas state, 液体状態：liquid state, エントロピー：entropy, 乱雑さ：randomness, 分子間力：intermolecular forces

問題 2

以下の問い(問 1～問 2)に答えなさい。

問 1　次の文章を読んで，以下の設問(1)～(5)に答えなさい。

x 軸上にある電子が以下の式で表されるポテンシャルに閉じ込められた場合を考える。

$$U(x) = \begin{cases} 0 \ (0 \le x \le L) \\ \infty \ (x < 0, x > L) \end{cases}$$

なお波動関数 $\varphi(x)$，エネルギー固有値 E，プランク定数 $h = 2\pi\hbar$，電子質量 m，主量子数 n を用いて解答しなさい。

(1) ポテンシャルの壁の中に閉じ込められた電子のシュレーディンガー方程式を記述しなさい。

(2) 波動関数 $\varphi(x)$を $\varphi(x) = C_1 \cos ax + C_2 \sin ax$ と仮定した際，境界条件と規格化条件より C_1，C_2および a をそれぞれ求め，$\varphi(x)$を示しなさい。

(3) シュレーディンガー方程式に波動関数を代入し，エネルギー固有値を求めなさい。

(4) $n = 1$, $n = 2$ と $n = 3$ のエネルギー準位を太い直線で解答用紙に図示しなさい。
また，$n = 1$, $n = 2$ と $n = 3$ における波動関数を解答用紙の指定の位置に図示しなさい。

(5) ポテンシャルの大きさが∞でなく有限であるとき，波動関数の様子はポテンシャルの大きさが∞の時と比較してどのように変わるか，簡潔に説明しなさい。

問 2　次の文章を読んで，以下の設問(1)～(9)に答えなさい。

面心立方(fcc)構造の結晶を考える。

(1) fcc 構造の単位格子(x, y, z 軸に沿った慣用的な単位格子)を示し，その中に含まれる原子配置を図示しなさい。ただし，原子は ○ で示しなさい。なお格子定数は a とする。原子配置を示した図中に，矢印（↔）で格子定数 a の距離がどこの長さに当たるのかを示しなさい。

(2) 単位格子内の(1 1 1)面の原子配置を，解答用紙の原子○の周囲に○を書き加えて図示しなさい。また最隣接原子間距離を格子定数 a を用いて求め，同じく図中に示しなさい。

（3） 格子定数$a = 0.361$ nmとして，(1 1 1)面の面間距離 d を求めなさい。必要であれば$\sqrt{3} = 1.73$を用いてよい。

（4） 単位格子の並進ベクトルを$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$としたとき，ミラー指数 ($h\ k\ l$) を係数とする逆格子ベクトル $\boldsymbol{G}_{hkl} = h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3$が($h\ k\ l$)面と垂直に交わっていることを，(1 1 1)面を例にして示しなさい。ここで，$\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$の関係を用いてよい。ただし，$\delta_{ij}$はクロネッカーデルタである。

（5） fcc 構造の原子の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}_j = x_j\frac{\boldsymbol{a}_1}{a} + y_j\frac{\boldsymbol{a}_2}{a} + z_j\frac{\boldsymbol{a}_3}{a}$ と記述する際，(1)の設問の原子配置を参考にして，単位包内に含まれる全て（14 個）の原子の座標 (x_j, y_j, z_j) を示しなさい。

（6） fcc 構造の構造因子S_Gを求めなさい。なお，構造因子は次のように記述できる：$S_G = \sum_j f\exp(-i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}_j)$。ここで，$f$は原子形状因子，$\boldsymbol{G} = h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3$ (h, k, lは整数)とする。

（7） 設問(6)の構造因子から，X 線回折が生じないミラー指数の条件を示しなさい。

（8） fcc 格子の基本並進ベクトルを$\boldsymbol{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{\boldsymbol{y}} + \hat{\boldsymbol{z}}), \boldsymbol{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{z}}), \boldsymbol{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{\boldsymbol{x}} + \hat{\boldsymbol{y}})$と取ったとき($\hat{\boldsymbol{x}}$, $\hat{\boldsymbol{y}}$, $\hat{\boldsymbol{z}}$は単位ベクトル)，逆格子の基本ベクトル$\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$を示しなさい。

（9） 設問(8)の結果より，fcc 格子の逆格子にはどのような特徴があるか，簡単に説明しなさい。

注： ポテンシャル:potential，波動関数：wave function，エネルギー固有値：eigenvalue，プランク定数：Planck constant，電子質量：electron mass，シュレーディンガー方程式：Schrödinger equation，境界条件：boundary condition，規格化：normalization，結晶構造：crystal structure，面心立方：face-centered cubic，慣用的：conventional，原子配置：atomic arrangement，最隣接原子間距離：distance between nearest neighboring atoms，格子定数：lattice constant，面間距離：inter-layer distance，ミラー指数：Miller index，逆格子：reciprocal lattice，クロネッカーデルタ：Kronecker delta，単位胞; unit cell，構造因子： structure factor，X 線回折：X-ray diffraction