

【問 3】化学	第 1 志望 コース		受験 番号	
---------	---------------	--	----------	--

(1) 以下の文章を読んで、その後の各問に答えなさい。計算には必要に応じて次の値を用いなさい。プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 、 $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ 、 $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$ 、電子の静止質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、光速 $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、 $(1.8)^{1/2} = 1.3$ 、 $(3.5)^{1/2} = 1.9$ 、 $(9.1)^{1/2} = 3.0$

振動数 ν を持つ光子のエネルギー E は、プランク定数 h を用いて $E = \boxed{\text{(ア)}}$ と表される。この式は光の $\boxed{\text{(A)}}$ 性を示す。一方、アインシュタインの質量とエネルギーの等価性の関係から、質量 m の物体が持つエネルギーは、光速 c を用いて、 $E = \boxed{\text{(イ)}}$ と表される。この式は光の $\boxed{\text{(B)}}$ 性を示す。

これらの式から、光の波長 λ を用いると、 $mc = \boxed{\text{(ウ)}}$ と表される。

ド・ブロイは、光子以外の粒子についても、質量 m 、速さ v で運動する粒子に対して、 $\boxed{\text{(エ)}} = \boxed{\text{(ウ)}}$ という式が成り立つと考えた。ここで、 $\boxed{\text{(エ)}}$ は粒子の $\boxed{\text{(C)}}$ を示す。

原子核を取り囲む電子の波は定常波であるため、電子の軌道半径を r 、電子の波長を λ_e とすると、 $\lambda_e = \boxed{\text{(オ)}}/n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) と表される。したがって、電子の軌道角 $\boxed{\text{(C)}}$ は、 $m_e v r = \boxed{\text{(カ)}} \times n$ と表される。

(a) 文中の空欄を埋めなさい。なお、(ア) ~ (カ) には数式、(A) ~ (C) には用語が入り、同じ記号には同じ数式または用語が入る。

(b) 光の (A) 性と (B) 性を示す現象をそれぞれ 1 つ挙げ、それぞれがどのような現象かを簡潔に説明しなさい。

(c) 下記の値を、〔 〕内に指定した単位で計算しなさい。計算過程も記述すること。

(i) 電子の静止質量 [MeV]

(ii) 電位差 1.0 kV で加速された電子が獲得する運動エネルギー (1.0 keV) に相当する波長 [nm]

(d) 波長 530 nm (緑色)、650 nm (赤色) のレーザーポインターの光の出力がいずれも 1.0 mW の場合、それぞれのレーザーポインターから 1 秒間に放出される光子の数 N はどちらが何倍多いか、根拠となる式を示した上で答えなさい。

以下に記入すること

(1)

(a)

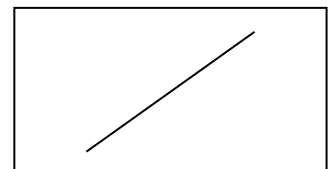
(ア)	(イ)	(ウ)
(エ)	(オ)	(カ)

(A)	(B)	(C)
-----	-----	-----

(b)

光の性質	現象	現象の説明
光の (A) 性		
光の (B) 性		

【裏面につづく】



以下に記入すること

(c)

(i)

(ii)

以下に記入すること

(d)

【問 3】化学	第 1 志望 コース		受験 番号	
---------	---------------	--	----------	--

(2) 以下の文章を読んで、その後の問に答えなさい。なお、太字 (ボールド体) はベクトルを表す。

結晶における X 線の回折現象を考える。間隔 d の 1 組の平行な格子面があるとする。波が図 1 のように角度 θ で入射し反射するとき、光路差が波長 λ の整数 (n) 倍になると、干渉して強め合う。これは (ア) の法則と呼ばれ、 λ 、 d 、 θ 、 n を用いると、(イ) という関係式で表される。

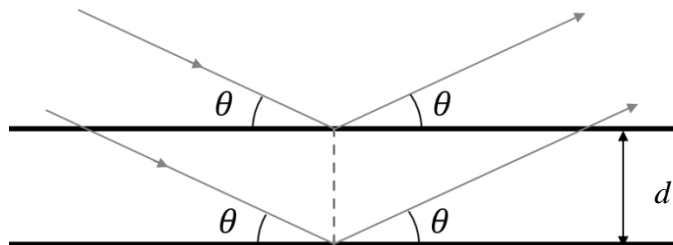


図 1 間隔 d の平行な格子面に入射角 θ で波が入射したときの図

(ア) の法則は、空間格子点による散乱波が干渉して強め合うための条件を表している。一方、結晶では原子が空間上に規則正しく配列しており、X 線は (ウ) によって散乱される。結晶は $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ の形のどのような (エ) 操作を行っても不変である。ここで、 u_1 、 u_2 、 u_3 は整数であり、 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 は基本 (エ) ベクトルである。(ウ) の密度 $n(\mathbf{r})$ を、 \mathbf{G} を用いて以下の通りフーリエ展開することを考える。

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

ここで \mathbf{r} は位置ベクトル、 $n_{\mathbf{G}}$ はフーリエ係数である。 \mathbf{G} は、全ての (エ) 操作 \mathbf{T} に対して $n(\mathbf{r})$ を不変とするようなものでなければならない。 \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 、 \mathbf{b}_3 を結晶格子の基本 (エ) ベクトル \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 を用いて $\mathbf{b}_1 = \text{(オ)}$ 、 $\mathbf{b}_2 = \text{(カ)}$ 、 $\mathbf{b}_3 = \text{(キ)}$ のように定義し、 $\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$ と表すと、式(1)で表される $n(\mathbf{r})$ は操作 \mathbf{T} に対して不変となる。この \mathbf{G} は (ク) ベクトルと呼ばれる。

\mathbf{G} と波の散乱について考える。図 2 に示すように、互いに \mathbf{r} だけ離れた体積素片間において、波数ベクトル \mathbf{k} の入射波の光路差は体積素片間の距離 r と角度 ϕ を用いて (ケ) と表せる。入射波の波長を λ とすると、この光路差は位相角の差 (コ) に相当する。これは、 \mathbf{k} と \mathbf{r} の内積 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ と等しい。また、同様に互いに \mathbf{r} だけ離れた体積素片間における、波数ベクトル \mathbf{k}' の散乱波の位相角の差は \mathbf{r} と \mathbf{k}' を用いて (サ) と表せる。これらの位相角の差の合計は (シ) である。

以下に記入すること

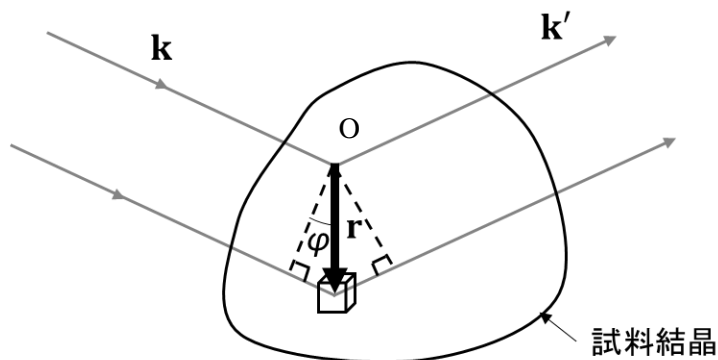


図2 互いに \mathbf{r} だけ離れた体積素片と波数ベクトル \mathbf{k} と \mathbf{k}' 、及び角度 φ の関係

体積 dV の体積素片からの散乱波の振幅はその位置の $n(\mathbf{r})$ に比例すると仮定すると、散乱波間の位相角の差による因子が $\exp[i \text{ (シ) }]$ となることから、 \mathbf{k}' 方向への散乱波の合成振幅は以下の式で表される散乱振幅 F に比例する。

$$F = \int n(\mathbf{r}) \exp[i \text{ (シ) }] dV \quad (2)$$

積分の範囲は試料結晶全体である。 $n(\mathbf{r})$ のフーリエ展開である式(1)を式(2)に代入すると、 F は \mathbf{G} 、 $\Delta\mathbf{k}$ 、 \mathbf{r} を用いて

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int \text{ (ス) } dV \quad (3)$$

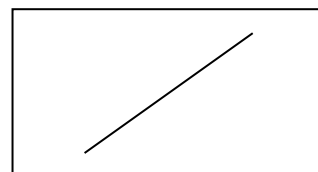
と表される。なお、散乱ベクトル $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = -\Delta\mathbf{k}$ とする。式(3)は、 $\Delta\mathbf{k}$ が \mathbf{G} と次の関係式 (セ) を満たすときに F が極大になることを示している。実際の結晶では、 (セ) の関係を満たさないときは F の値は無視できるほど小さくなる。そのため、 (セ) が回折条件となる。

弾性散乱においては、 \mathbf{k} と \mathbf{k}' の大きさは等しい。このとき、回折条件を \mathbf{k} 、 \mathbf{G} とベクトル \mathbf{G} の大きさ $|\mathbf{G}|$ を用いて (ソ) と表すことができる。

(a) (ア) ~ (ソ) に入る単語もしくは数式を解答欄に記入しなさい。なお、(ア)、(ウ)、(エ)、(ク) には単語を、その他には数式を記入すること。

(b) 式(1)で表される $n(\mathbf{r})$ が、いかなる操作 \mathbf{T} に対しても不変であることを証明しなさい。

【裏面につづく】



以下に記入すること

(2)

(a)

(ア)	(イ)	(ウ)
(エ)	(オ)	(カ)
(キ)	(ク)	(ケ)
(コ)	(サ)	(シ)
(ス)	(セ)	(ソ)

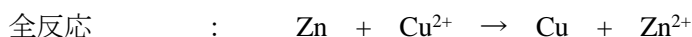
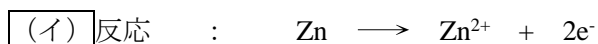
以下に記入すること

(b)

【問 3】化学	第 1 志望 コース		受験 番号	
---------	---------------	--	----------	--

(3) 以下の問に答えなさい。計算問題においては、その過程も示すこと。

一次電池とは、放電すると充電によって元の状態に戻すことのできない、使い切りタイプの電池のことである。1836 年に開発されたダニエル電池では、(ア)側には硫酸銅水溶液が、(イ)側には硫酸亜鉛水溶液が用いられており、両者の間はセパレーターで仕切られている。この電池における各電極の反応は、次のように表される。



なお、 Cu^{2+} と Zn^{2+} の 25.0°C における標準還元電位はそれぞれ $+0.337\text{ V}$ と -0.763 V である。一次電池において、電子が外部回路に流れるもとになる力は起電力と呼ばれる。起電力が(ウ)の値であれば反応が自発的に進行し、(エ)の値であれば進行しない。

これを、熱力学第(オ)法則の観点から考える。定温定圧下において自発的な変化が進行するためには、ギブズ自由エネルギー変化 ΔG が(カ)の値でなければならない。絶対温度 T における ΔG は、エンタルピー変化 ΔH とエントロピー変化 ΔS の二つを組み合わせ、以下の式(1)で表される。

$$\Delta G = \text{(A)} \quad (1)$$

ΔH が(キ)でありしかも ΔS が(ク)のとき、どんな温度においても自発的に変化が起こる。一次電池では、この ΔG を電気的な仕事で利用している。電気的な最大仕事を W_{\max} とした場合、 ΔG と W_{\max} は以下の関係式で表される。

$$\Delta G = \text{(B)} \quad (2)$$

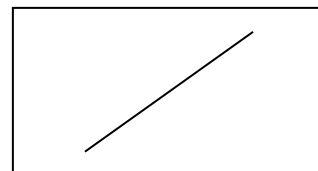
ここで、電池から得られる電気化学的な仕事に着目する。電気化学反応に寄与する電子数を n 、起電力を E 、ファラデー定数を F とした場合、 W_{\max} は以下の式(3)で表すことができる。

$$W_{\max} = \text{(C)} \quad (3)$$

以下に記入すること

- (a) 空欄（ア）～（ク）について、解答欄中の選択肢のうち、適切な用語に○をつけなさい。
- (b) 空欄（A）～（C）に適切な数式を入れなさい。
- (c) 下線部で示されたセパレーターとして素焼き板が用いられている。セパレーターが担っている役割について、簡潔に説明しなさい。
- (d) ダニエル電池の全反応について、 25.0°C における標準起電力 E° の値を求めなさい。
- (e) ダニエル電池の全反応について、標準ギブズエネルギー変化 ΔG° を求めなさい。なお、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

【裏面につづく】



以下に記入すること

(3)

(a)

(ア) 正極 ・ 負極	(イ) 正極 ・ 負極	(ウ) 正 ・ 負
(エ) 正 ・ 負	(オ) 一 ・ 二 ・ 三	(カ) 正 ・ 負
(キ) 正 ・ 負	(ク) 正 ・ 負	

(b)

(A)	
(B)	
(C)	

(c)

(d)

以下に記入すること

(e)