

問題 1： 陽子 - 反陽子原子

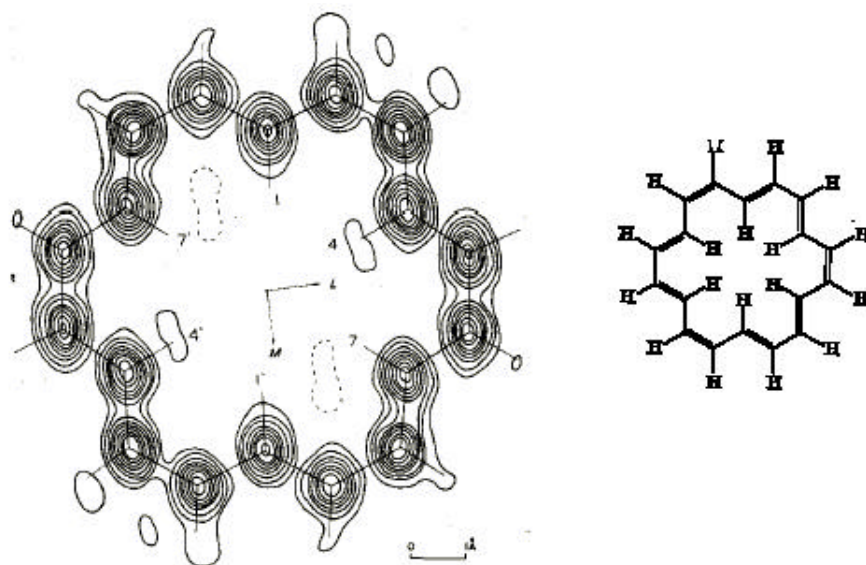
実験的、および理論的研究によると、陽子 (p) や電子 (e) のような素粒子にはそれぞれ、「反粒子」とよばれる粒子が存在する。一般に、反粒子は、対応する素粒子と同一の質量をもっているが、ただ一つの性質において異なっている。例えば、「反電子」(「陽電子」ともいう) は正の電荷をもち、「反陽子」(p-) は負の電荷をもった粒子である。「反物質」とは、これらの反粒子からできている物質をいうが、ごく最近まで、反物質の存在は観測されたことがなかった。ところが、2002 年に、反陽子と陽電子からなる「反水素」が実験室で合成されたと報じられた(雑誌「ネイチャー」419 巻, 456 ページ)。さて、もっと面白い原子は、陽子と反陽子が結合した原子 (pp-) だろう。pp- 原子が水素原子と同じように振舞う原子であると仮定して、以下の問いに答えなさい。

(a) pp- 原子のイオン化エネルギーと Bohr 半径を求めなさい。

(b) pp- 原子の電子的基底状態から第一励起状態への遷移に必要な光の波長を求めなさい。

問題 2： アヌレン

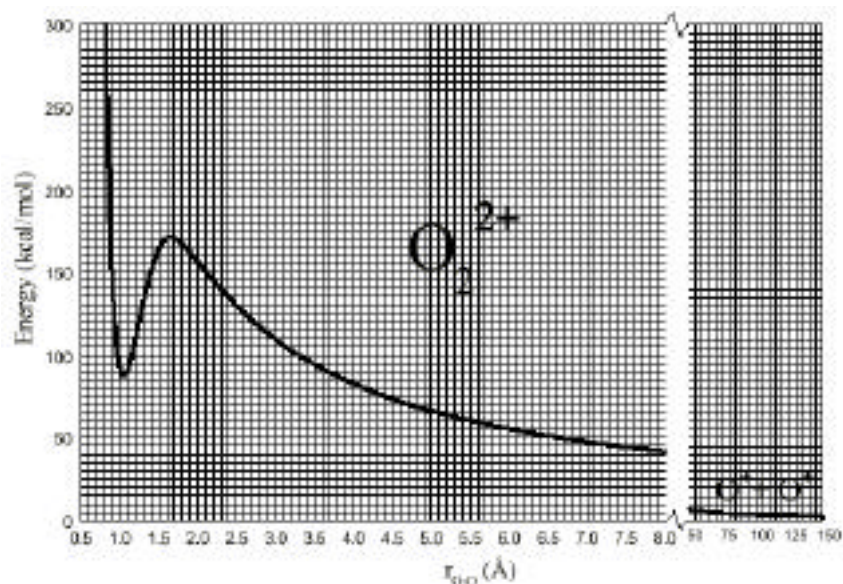
X 線結晶構造解析法という手法によって、[18]アヌレン (C₁₈H₁₈) の結晶構造が決定されている(1965 年刊の雑誌「アクタクリスタログラフィカ」19 巻, 227 ページ)。次の図は、この分子の平均的な分子平面上の電子密度分布を表したものである；図の等高線は、1 電子 / Å³ の間隔で引かれている。



また，[18]アヌレンの吸収スペクトルも研究されている．この分子の吸収極大の位置は「環内の粒子」模型を用いて推定することができる．すなわち，円形の井戸の中を運動する粒子のエネルギーは， $E_n = \frac{h^2 N^2}{2m_e L^2}$ で与えられる．ここで， h はプランク定数， m_e は電子の質量， L は電子が運動する円周の長さである．また， N は量子数とよばれ，整数値 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ をとる．（同じエネルギーを与える量子数が n 個ある場合，そのエネルギーレベルは「 n 重に縮重」しているというが，）円形の井戸の中を運動する粒子の場合，エネルギーがゼロのレベルを除いて，それぞれのエネルギーレベルは2重に縮重している．炭素原子間の平均結合距離が 1.40 \AA に等しいとして，[18]アヌレンの最も低い電子遷移に必要な光の波長を決定しなさい．

問題 3： 化学結合：分子性カチオン O_2^{2+}

O_2^{2+} は，そのような分子の存在は期待できないことから，一風変わった分子といえる．二個の O^+ カチオンが接近すれば互いに反発するに違いないので，系全体のエネルギーは上昇し O_2^{2+} の生成は不可能であると思うのもっともなことだろう．ところが，1960 年代初頭にはすでに，分子性カチオン O_2^{2+} が実験的に観測されている．このことは，クーロン反発力は短い距離において重要ではあるが，共有結合力は非常に強く，実際に系全体を安定化させていることを意味している．それぞれの O^+ 上にある 3 個の不对 p 電子の結合によって三重結合が形成され， $[O \ O]^{2+}$ となっている．この分子のポテンシャルエネルギー曲線を下のグラフに示したが，その特殊な形から，しばしば「火山型ポテンシャル」と呼ばれている．

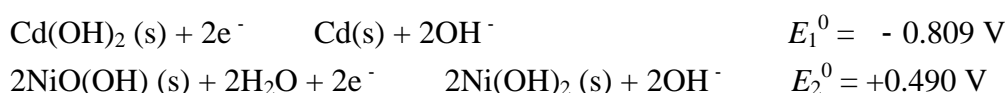


次の問いに答えなさい。

1. 2個の O^+ カチオンが衝突して O_2^{2+} を生成するために必要な運動エネルギーの最小値はいくらか。
2. O_2^{2+} は熱力学的に安定であるか？ はい いいえ
3. O_2^{2+} は速度論的に安定（準安定）であるか？ はい いいえ
4. O_2^{2+} を解離させるために必要なエネルギーはいくらか？
5. O_2^{2+} はエネルギー貯蔵のために用いることができるだろう，とされている。それが本当ならば， O_2^{2+} 一分子あたりに貯えられるエネルギーはいくらか？
6. $O^+ - O^+$ 結合の長さはいくらか？
7. 2個の O^+ カチオンが O_2^{2+} を生成するためには， O^+ カチオンはどのくらいまで接近する必要があるか？

問題 4：電気化学：ニッカド電池

密閉型 Ni - Cd 電池（ニッカド）は，コードレス電気器具，携帯電話，デジタルビデオカメラ，電卓などの携帯用機器に広く用いられている。Ni - Cd 電池は経済的であり，寿命も長く，低温あるいは高温でも優れた性能を発揮する。また，維持管理の必要もなく，2000 回も再充電することができる。典型的な密閉型 Ni - Cd 電池は，次の2つの半電池から成り立っている：



ここで， E_1^0 ， E_2^0 は 25 における標準還元電位である。次の問いに答えなさい。

1. 正極ではどちらの反応が起こるか？ その電位を表すネルンストの式を書きなさい。
2. 負極ではどちらの反応が起こるか？ その電位を表すネルンストの式を書きなさい。
3. 電池が放電する時に自発的に起こる反応を表す化学反応式を書きなさい。
4. 25 における電池の起電力 E を計算しなさい。
5. 名目上の容量が 700 mAh である携帯電話の Ni - Cd 電池に含まれる Cd の質量はいくらか。

問題 5： ボイラー

中規模のアパートには、寒い時季に温水を供給するために加熱炉（ボイラー）が備え付けられている。このボイラーの加熱出力は 116 kW である。建物には加熱用の油を貯蔵するタンクが付属しており、その貯蔵容量は 4 m^3 である。その油は主に重い液体の飽和炭化水素から成っているが、その燃焼エンタルピー（燃焼熱）は 43000 kJ/kg であり、密度は約 0.73 g/cm^3 である。

1. タンクをいっぱいにすると、ボイラーはどのくらい連続して運転できるか？
A. 5 時間 B. 2.2 日 C. 12 日 D. 3.3 週間 E. 2.1 ヶ月
2. ボイラーを運転している時、発生して大気に放出される CO_2 の量は、一時間あたりおよそいくらか？
A. 300 g B. 1 kg C. 5 kg D. 10 kg E. 30 kg

問題 6： 硝酸アンモニウム

化学入門者向けの初歩的なデモンストレーションのひとつに、熱的に孤立した容器中で水と硝酸アンモニウムを混合する実験がある。この問題では、初期温度がいずれも 0°C の水 1 kg と硝酸アンモニウム 80 g を混合する。系の最終的な状態を決定せよ。

以下の数値が与えられている：液体状態の水の熱容量 $76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，水の融解エンタルピー変化 6.01 kJ mol^{-1} ，硝酸アンモニウムが水に溶解するときのエンタルピー変化 $25.69 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，水の凝固点降下定数 $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ 。

[訳者註：硝酸アンモニウム(固体)，硝酸アンモニウム溶液(液体)の熱容量は水と同じであるものとする。]

最終的な温度は次のうちどれか：

- A. 1.86 K , B. 3.72 K , C. 3.72 , D. 1.86 , E. -3.72 , F. -3.72 K , G. 1.86 K , H. -1.86 , I. -3.83 .

最終的な系の状態はどのようになっているか：

- A. 一つの液相と一つの固相 , B. 一つの液相と二つの固相 , C. 一つの液相 , D. 一つの固相 , E. 二つの液相 , F. 二つの固相 , G. 二つの液相と一つの固相 .

混合過程は次のうちどのようなものか(該当するものすべてを選べ)：

誘導過程，瞬間過程，可逆過程，不可逆過程，いかなる方法によっても成分の分離が不可能な過程，断熱過程，非断熱過程，等圧過程，等温過程，等容過程，等エンタルピー過程，等エネルギー過程。

系のエントロピー変化 (ΔS) は次のどれか：

A. >0 . B. $=0$, C. <0 , D. 決定不可能 .

問題 7 : 二酸化炭素

CO₂ 消火器は 1 気圧よりも高い圧の CO₂ が入っている円筒形の缶である .

CO₂ について以下の数値が与えられている [NIST Webbook of Chemistry, CRC より引用] : 臨界点 $P_c = 73.75 \text{ bar}$, $T_c = 304.14 \text{ K}$; 三重点 $P_3 = 5.1850 \text{ bar}$, $T_3 = 216.58 \text{ K}$. 室温を 25 と仮定せよ .

1. 消火器中で固体の CO₂ と液体の CO₂ が共存するのに必要な圧力はいくらか? :

A. 2 bar, B. 5.185 bar, C. 20 bar, D. 73.8 bar, E. どんな圧力でも不可能 .

2. 消火器中で気体の CO₂ と液体の CO₂ が共存するのに必要な圧力はいくらか? :

A. 約 2 bar, B. 5.1850 bar, C. 約 20 bar, D. 約 63 bar, E. 73.8 bar, F. 約 100 bar, G. どんな圧力でも不可能 .

問題 8 : 鉄の結晶

-Fe として知られる鉄の結晶構造は , 辺の長さが 2.87 の体心立方(bcc)単位格子を持つ . この 25 における密度は 7.86 g/cm^3 である . -Fe は , より高温で見られる別の結晶構造で , 辺の長さが 3.59 である面心立方(fcc)単位格子を持つ .

(a) -Fe 中の鉄原子が体心対角線において互いに接していると仮定して , -Fe 中の鉄の原子半径を計算し , アボガドロ数を概算するのに上に示した数値を用いよ .

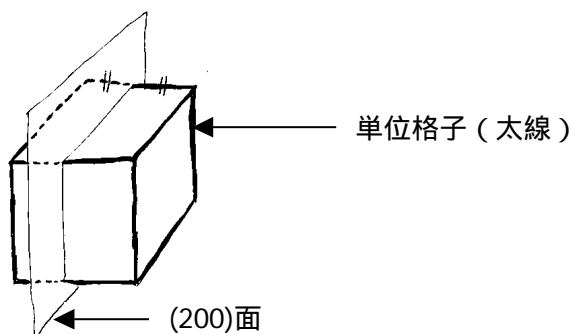
(b) -Fe 中の鉄原子が面对角線において互いに接していると仮定して , -Fe 中の鉄の原子半径および -Fe の密度を計算せよ .

(c) 鉄以外の格子間原子が -Fe の立方格子面の中心[すなわち , $(1/2, 0, 1/2)$ という小数座標の位置]にちょうどはまり , 単位格子の中心にある鉄原子の表面にちょうど接触すると仮定する . この格子間原子の半径はいくらか?

(d) (c)と同様の方法で -Fe の単位格子の中心にちょうどはまる格子間原子の半径を計算せよ .

(e) 炭素原子の半径は 0.077 nm であるが , 問題(c)および(d)で計算された格子間原子の半径と比べてどの程度大きいのか?

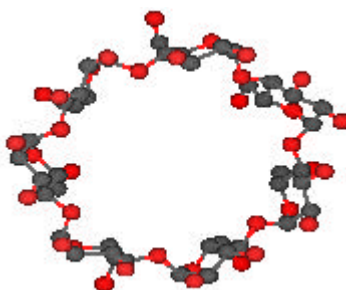
(f) 立方構造の(200)格子面は，その軸の辺の中央で切り取った面に一致する(図を参照せよ)．ある単色光の X 線を $\alpha\text{-Fe}$ の結晶に照射したところ，(200)面による回折角が 32.6° となった．この X 線の波長を求めよ．



図．立方晶の(200)面

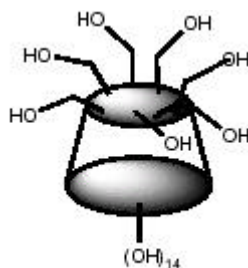
問題 9： シクロデキストリン

シクロデキストリンは通常 6,7 または 8 個のグルコース単位が環状になった糖類の一種で，それぞれ α ， β ，および γ -シクロデキストリンと呼ばれている．



- シクロデキストリン(酸素原子は赤で，炭素原子は黒で示してある)

これらの形状は先端を切り落とされた円錐状であり，内部の疎水性の孔と，水酸基が並ぶ親水性の外部からなる．



多くの疎水性分子がこの内部の孔にはまりこんで，包接化合物を作る．



Dacus Olea のフェロモンを包接したシクロデキストリンの構造

シクロデキストリンは、それ自体が天然物由来であることと、水に可溶であるという特性から、多くの用途、特に医薬品のキャリアに適した候補であると考えられている。

シクロデキストリン包接化合物は結晶となり、X 線結晶解析により分子構造が決定できる。実験により、化学式が $C_{42}H_{70}O_{35} \cdot C_{12}H_{12}N_2 \cdot 12H_2O$ だと求まっている。シクロデキストリン包接化合物の結晶について考える。結晶は $P2_1$ の空間群に含まれる。単位格子の大きさおよび結晶角は、 $a = 15.394(7)$ Å, $b = 31.995(12)$ Å, $c = 15.621(7)$ Å で $\beta = 103.738(15)^\circ$, ($\alpha = \gamma = 90^\circ$) である。この単位格子には包接化合物が 4 分子含まれている(非対称単位に 2 分子が含まれている)。この包接化合物の分子容積[Å³]と結晶の密度を求めよ。

問題 10： 赤外線分光法

1. 単一の CO 分子, H₂O 分子, ベンゼン分子, C₆₀ 分子はそれぞれいくつの振動モードを持っているか。それぞれの分子について最も適切な答えを次の中から選べ。

A. 1, B. 2, C. 3, D. 4, E. 約 30, F. 54, G. 120, H. 174, I. 720, J. 与えられた情報に基づいて決定することは不可能。

2. 二つの未知の二原子分子について、電磁波分光の赤外線領域で単一の振動吸収のピークが観察された。分子 XY は分子 WZ よりも高い周波数で吸収が起こる。次に述べられた文章のうち正しいものはどれか? A から P の中より選びなさい。

1. XY と WZ は異なる核の分子である。
2. XY は WZ よりも結合が強い。
3. XY は WZ よりも質量が大きい。

4. XY の固有振動周波数は WZ よりも高い .

A. 1 , B. 2 , C. 3 , D. 4,

E. 1 と 2 , F. 1 と 3 , G. 1 と 4 , H. 2 と 3 , I. 2 と 4 , J. 3 と 4 ,

K. 1 と 2 と 3 , L. 1 と 2 と 4 , M. 1 と 3 と 4 , N. 2 と 3 と 4 ,

O. 1 と 2 と 3 と 4 ,

P. どれも正しくない.

問題 11: 放射能と化学的な反応性

以下の設問に「はい」または「いいえ」で答えよ .

1. 放射性の物体からのガンマ線は電磁波としての性質を示すか .
2. 原子番号が 83 より大きい非放射性物質は存在するか .
3. 原子番号が 82 より小さい放射性同位体は存在するか .
4. 希ガスは他の元素と化合物をつくるか .
5. Cs は最もイオン化され易い非放射性の元素であるか .

問題 12 : 炭素年代測定

^{14}C は半減期 $t_{1/2} = 5700$ 年で 壊変する放射性同位体である . 宇宙線によって生成した中性子と窒素原子との間の核反応生成物として大気中で連続的に作られるため , 自然界に存在している .

生成速度が数千年にわたって一定であり , 壊変速度と等しいとすると , 大気中の ^{14}C の量は定常状態に到達する . 結果として , 大気中で ^{14}C は安定同位体である ^{12}C および ^{13}C と同様にふるまい , 炭素が含まれる全ての化学反応に , 区別できないような形で関わってくることになる . 酸素とは CO_2 をつくり , 一定の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位対比で有機物分子を標識して , 光合成により生体系に入っていく .

このことは , 生物の死後何らかの形で隔離された生物起源の試料 (例えば , 古代の墓の中の絹 , 毛髪など) の年代測定に応用される . これらの試料の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は一定に保たれるわけではなく , 存在する ^{14}C が連続的に壊変するため , 時間の経過とともに減少していく .

生体系での ^{14}C の比放射能は 0.277 Bq/g (全炭素) である [$1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps}$ (1 秒当りの壊変数)] .

a) $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比が現代の試料の 0.25 倍であるような , 隔離された試料の年代を計

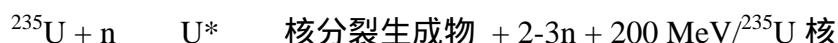
算せよ。

- b) 壊変の際に ^{14}C 原子に起こることは何か。
- c) ^{14}C 原子の壊変の際に，生体中の ^{14}C を含む有機分子(例えば，DNA，たんぱく質など)に起こると予想されることは何か。
- d) 75kg のヒトについて ^{14}C による放射能および体内の ^{14}C 原子の総数を求めよ。ただし，全炭素量は体重の 18.5% であるとする。

問題 13: ウラン

ウラン(U, Z=92)は， ^{238}U (99.3%, $t_{1/2} = 4.47 \times 10^9$ 年)および ^{235}U (0.7%, $t_{1/2} = 7.04 \times 10^8$ 年)として存在する天然放射性元素である。いずれの放射性同位体もアルファ放射体であり，原子核合成の時に生成したものが今も残存している。これらの放射壊変はそれぞれに異なり，連続する複数のアルファ($^4\text{He}^{2+}$)壊変とベータ($^-$)壊変として進行し，中間的な放射性の生成物を經由して，それぞれ ^{206}Pb および ^{207}Pb という安定な鉛の同位体に至る(Pb, Z=82)。これらの放射壊変の順列が，いわゆる二つの(自然界全体では3種)放射壊変系列を構成する。ガンマ線の放出は種々の壊変の際にみられるが，核種の転換に影響するものではない。

^{235}U は ^{238}U に比べて不安定であり，よりたやすく熱中性子と反応して核分裂する。このため， ^{235}U は原子炉の適切な燃料として用いられる。この核分裂反応は次の通りである。



- a) 二つの天然放射壊変系列全体(^{238}U → ^{206}Pb および ^{235}U → ^{207}Pb)で放出されるアルファ粒子とベータ粒子の和を，それぞれの壊変系列について求めよ。
- b) いずれの壊変系列でも，いくつかの元素が複数回表れるが，これはなぜか説明せよ。
- c) 最初(すなわち，原子核合成時)の同位体存在度を二つのウランの同位体について等しい($^{235}\text{U} : ^{238}\text{U} = 1:1$)と仮定し，地球の年代(すなわち，原子核合成からの経過時間)を計算せよ。
- d) 以下の酸化反応の式を用いて，1 g の ^{235}U が完全に核分裂した際に放出されるエネルギーと同等のエネルギーを放出するのに必要な炭素の量(g)を求めよ。

