

平成25年度第2次募集

新潟大学大学院自然科学研究科博士前期課程入学者選抜試験問題

一般入試

材料生産システム専攻

機能材料科学コース 開発系

B2

専門科目（電気化学・物理化学）

注意事項

- 1 この問題冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはならない。
- 2 問題冊子は、表紙を除いて全部で1ページある。
- 3 解答は、すべて解答用紙の指定された箇所に記入すること。
- 4 受験番号は、各解答用紙の指定された箇所に必ず記入すること。
- 5 解答時間は、120分である。
- 6 下書きは、問題冊子の余白を使用すること。

平成25年度第2次募集
新潟大学大学院自然科学研究科博士前期課程入学試験問題
一般入試

材料生産システム専攻
機能材料科学コース 開発系
B2

専門科目 (電気化学・物理化学)

1/1 頁

I 次の I - (1) から I - (3) の設問に答えよ。

I - (1) 以下の問①と②に答えよ。

- ① 分子軌道法を用いて、酸素分子が常磁性であることを示せ。
- ② 結晶場理論を説明し、正八面体型金属錯体の d 軌道分裂を示せ。

I - (2) 以下の問①～③に答えよ。

- ① 次に記載する用語 (a) ~ (e) のうち任意の3つを選択し、その内容や特徴を日本語で簡単に説明せよ。必要であれば数式を用いても良い。目安は100字程度だが字数は問わない。
(a) 消光剤、(b) 光電子増倍管、(c) パウリの排他原理、(d) 光触媒、(e) ブラッグの式 (ブラッグの条件)
- ② 光反応における反応の量子収率を定義し、次の反応の量子収率を求めよ。365 nm における吸光度 (A) が2.0である溶液に、 $5.0 \times 10^8 \text{ einstein s}^{-1}$ の強度を有する365 nmの光を1500秒間照射したところ、 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ の生成物を得た。ただし生成物は365 nmの光を吸収せず、反応に伴う365 nmの吸光度変化は無視せよ。
- ③ 次の問 (i) ~ (iv) に答えよ。なお、ボルツマン定数 (k) を $1.4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ とする。必要であれば、真空中の光速 (c) を $3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 、プランク定数 (h) を $6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、 $\ln x = 2.3 \log x$ を用いよ。
 - (i) 絶対温度を T 、基底状態と励起状態のエネルギー差を ΔE 、基底状態および励起状態をとる分子の数をそれぞれ N_1 、 N_2 としたとき、 $N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/kT)$ の関係が成立する。このような基底状態と励起状態の分布を一般的に何と呼ぶか答えよ。
 - (ii) 真空中において198 nmの波長を有する光のエネルギーを答えよ。なお、単位も併せて記載すること。
 - (iii) 198 nmの吸収を有する材料を考えたとき、 $T=300 \text{ K}$ および $T=5000 \text{ K}$ における、 $\ln(N_2/N_1)$ の値をそれぞれ計算せよ。
 - (iv) (iii)の結果から、室温程度の条件では励起状態がほとんど存在しないことを説明せよ。

I - (3) 以下の問①～④に答えよ。なお、気体定数 (R) を $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、ファラデー定数 (F) を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、 n を電子数、 $\ln x = 2.30 \log x$ 、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ 、 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ における標準電極電位 (E°) を $1.23 \text{ V vs 標準水素電極 (SHE)}$ とする。

- ① 酸化体 (Ox) と還元体 (Red) 間の電子授受平衡 ($\text{Ox} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$) が成立する際の電極電位 E は、次のネルンスト式で表せる。

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

a_{Ox} および a_{Red} をそれぞれ Ox および Red の活量とする。水の酸化反応の理論電位 (vs SHE) を、 E° と pH を用いてネルンスト式から導け。ここで、酸素の活量を分圧、 H^+ の活量をモル濃度 $[\text{H}^+]$ で代用でき、かつ水の活量を1、酸素分圧を 1 atm 、温度 (T) を 298 K とする。

- ② Ni を作用電極として水の酸化反応を進行させる場合、理論電位よりも大きな電圧が必要となる。これを何というか。日本語、英語の両方で答えよ。
- ③ Ni の基底状態における電子配置を、例にならって答えよ。
(例: Rh の場合、 $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$)
- ④ 水 1 mol を電気分解する際のギブズの自由エネルギー変化を計算せよ。