

## 物質科学専攻 専門科目

### 問題冊子

#### 注意事項

1. 解答開始の合図があるまで、問題冊子・解答冊子の中を見てはいけない。それまで、この注意事項をよく読んでおくこと。
2. 監督者の指示があれば、解答冊子の表紙の受験番号欄・氏名欄にそれぞれ自分の受験番号・氏名を書くこと。
3. この問題冊子は、数学3問、物理3問、化学3問の合計9問で構成されている。解答開始の合図の後、まず中を開いてこのことを確認すること。
4. これら9問のうちから任意の3問を選択して解答すること。
5. 解答冊子は28枚（表紙1枚、解答用紙27枚）からなる。表紙の受験番号欄に自分の受験番号を、氏名欄に自分の氏名を、選択マーク欄には選択した問題に○印を記入すること。  
2枚目以降の解答用紙については以下の指示に従うこと。
  - (1) どの科目についてもあらかじめ問題番号が指定された解答用紙に解答すること。
  - (2) 解答した用紙には、受験番号と氏名を記入すること。
  - (3) 解答用紙の受験番号欄、氏名欄の下にある横線以下に解答すること。解答用紙の余白が足りない場合は裏面を使用しても良い。裏面を使う場合、表の横線以下の部分を使うこと。横線より上の部分に書いた解答は採点されないので注意すること。
6. 選択マーク欄に○印を付ける問題は3問を越えてはいけない。○印を付けた問題の解答用紙だけが採点の対象となる。なお、○印は試験終了までに記入すること。
7. 問題冊子の余白は適宜計算などに使用してよい。
8. 解答冊子は、どのページも切り離してはいけない。
9. 試験中に、問題冊子や解答冊子の印刷の不明瞭、汚れ、ページの落丁、乱丁などに気がついた場合や、体調が悪くなった場合には、手を挙げて監督者に知らせること。
10. 試験終了後、問題冊子は持ち帰ること。

物質科学専攻 専門科目

数学第 1 問

$\mathbb{R}[x]_3$  を,  $x$  を変数とする 3 次以下の実係数多項式全体の集合に, 通常の和と実数倍を定義することによって得られるベクトル空間とする.  $\mathbb{R}[x]_3$  の内積  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  を  $f(x), g(x) \in \mathbb{R}[x]_3$  に対して,

$$\langle f(x), g(x) \rangle = \int_{-1}^1 f(x)g(x) dx$$

とおくことで定義する.  $a_1, a_2, a_3 \in \mathbb{R}[x]_3$  を  $a_1 = 1, a_2 = x, a_3 = 3x^2 - 1$  とする.  $a_4$  を  $a_1, a_2, a_3$  と直交するベクトルで  $\langle a_4, a_4 \rangle = 8/7$  であり,  $\mathbb{R}[x]_3$  の基底  $(1, x, x^2, x^3)$  から基底  $(a_1, a_2, a_3, a_4)$  への変換行列の行列式が正であるものとする. 次の問いに答えよ.

- (1) 線形写像  $F: \mathbb{R}[x]_3 \rightarrow \mathbb{R}[x]_3, F(f(x)) = xf'(x) + f(x)$  の, 基底  $a_1, a_2, a_3, a_4$  についての表現行列を求め, この表現行列の固有値と固有ベクトルを求めよ.
- (2)  $G: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$  を,  $G(y_1, y_2) = \langle F(y_1a_1 + y_2a_3), (y_1^2 - y_2) + 3y_2x^2 \rangle$  で定義する時,  $G$  に極小値, 極大値が存在すればそれを求め, 存在しない場合はそれを示せ.

数学第 2 問

集合  $X$  の部分集合  $O_1, O_2, O_3$  は  $O_1 \cap O_2 \cap O_3 \neq \emptyset, O_1 \cup O_2 \cup O_3 \neq X$  であると仮定する.  $O_1, O_2, O_3$  を開集合とする  $X$  の位相で最弱のものを  $\mathcal{O}$  とする.  $X$  の部分集合  $S$  に対しその補集合を  $S^c$  と書く. 次の問いに答えよ.

- (1)  $\mathcal{O}$  を求めよ.
- (2)  $x \in O_1 \cap O_2 \cap O_3^c$  のとき,  $\{x\}$  の閉包を求めよ.
- (3)  $\mathcal{O}$  に関して連続で全射な写像  $f: X \rightarrow X$  に対して,  $\emptyset \subsetneq A \subsetneq X$  で  $f^{-1}(A) \subset A$  となる閉集合  $A$  が存在することを示せ.

### 数学第3問

4次対称群  $S_4$  に対し, 次の問いに答えよ。

- (1)  $H$  を  $(1\ 2)$  と  $(1\ 2\ 3)$  で生成される部分群とする. この時, 左剰余類  $S_4/H$  の完全代表系を一つ求めよ.
- (2) クラインの4群  $V_4 = \{e, (1\ 3)(2\ 4), (1\ 2)(3\ 4), (1\ 4)(2\ 3)\}$  ( $e$  は恒等置換) が  $S_4$  の正規部分群となることを示せ.

# 物質科学専攻 専門科目

## 物理第1問

真空の誘電率  $\epsilon_0$  として、以下の問いに答えよ。ただし、解答については計算の過程が分かるように記せ。

問1 図1-1のように、無限に広い平板に電荷が一様な面密度  $\sigma (> 0)$  で分布しているとする。図にあるような、底面が半径  $a$  の円、高さ  $2b$  の円柱を考えて、その表面にガウスの法則を適用することで、平板から高さ  $b$  の位置の電場の向きと大きさを求めよ。

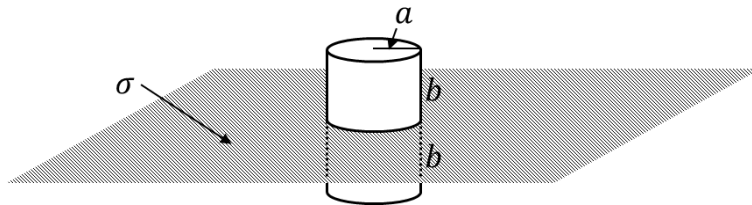


図1-1

問2 問1で求めた電場は、平板を分割した各部分の電荷がつくる電場を重ね合わせることで、求めることができる。まず、図1-2のように、電荷が一様な面密度  $\sigma (> 0)$  で分布している半径  $R$  の円板を考え、その円板が水平な  $x-y$  面内にあり、円板の中心軸が  $z$  軸に一致しているとする。この円板の一部で、中心軸が  $z$  軸、半径  $r$ 、幅  $\Delta r$  の円環を考え、そこから中心角  $\Delta\theta$  で切り出された部分のもつ電荷は、 $\Delta r$ 、 $\Delta\theta$  が充分小さいとき、 $\sigma r \Delta\theta \Delta r$  で表される。この電荷が  $z$  軸上の点  $P(0, 0, z)$  の位置につくる電場の大きさ、及びその電場の  $z$  軸方向と  $z$  軸に垂直な方向の成分を求めよ。

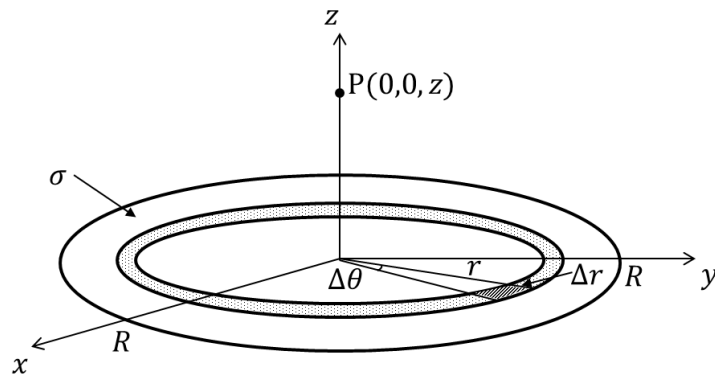


図1-2

- 問3 円環全体が点  $P(0, 0, z)$  の位置に作る電場の大きさと方向を求めよ。ただし、 $\Delta r$  に関して1次の項まで求めればよい。
- 問4 円環の作る電場を足し合わせるにより、半径  $R$  の円板が点  $P(0, 0, z)$  の位置に作る電場の大きさと方向を求めよ。
- 問5 問4で求めた電場は、円板が無限に広い平板となったとき ( $R \rightarrow \infty$ )、問1の答に一致することを示せ。
- 問6 図1-3のように、正の電荷  $q$  を持つ質量  $m$  の小球が、図1-2と同じ半径  $R$  の円板の上方にあり、 $z$  軸に沿って自由に動くことができる状態にある。小球は点  $Q(0, 0, z_0)$  の位置にあるときに、電気力と重力がつりあったとすると、問4で求めた電場の  $z$  軸方向の成分を  $E(z)$ 、重力加速度を  $g$  として、 $qE(z_0) = mg$  と表される。小球を  $(0, 0, z_0 + \Delta z)$  の位置に移動させたときに、小球が  $z$  軸方向に受ける力を、 $\Delta z$  に関して1次の項まで求めよ。ただし、 $E(z_0 + \Delta z) \approx E(z_0) + \left. \frac{dE}{dz} \right|_{z=z_0} \Delta z$  ( $|\Delta z| \ll 1$ ) の近似式を用いてよい。また、小球が  $(0, 0, z_0)$  付近で微小な振幅で行う振動が単振動と見なせるとき、その周期を求めよ。

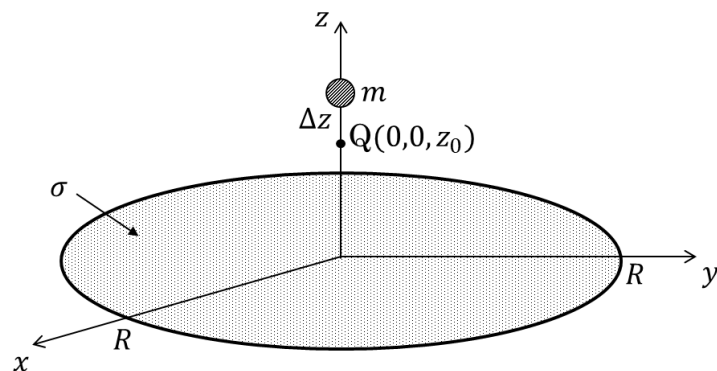


図1-3

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第2問

サイズが数ナノメートルの量子ドットの中の量子状態を考える。ここでは、量子ドットの形状を、 $x, y, z$  方向の長さがそれぞれ、 $a, b, c$  である直方体とする。この空間に閉じ込められた質量  $m$  の電子についての時間を含まないシュレーディンガー方程式を

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x, y, z)\right)\phi(x, y, z) = \varepsilon\phi(x, y, z) \quad (2.1)$$

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \left(\text{領域 I: } |x| < \frac{a}{2}, \text{ かつ } |y| < \frac{b}{2}, \text{ かつ } |z| < \frac{c}{2}\right) \\ \infty & \left(\text{領域 II: 領域 I 以外}\right) \end{cases} \quad (2.2)$$

で与える。ここで、 $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ,  $\varepsilon$  はエネルギー固有値である。

領域 I について、以下の問いに答えよ。

問1  $\phi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$  とおくと、(2.1) は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} \right) = \varepsilon \quad (2.3)$$

と変形できることを示せ。

問2 関数  $X(x)$  を

$$X(x) = A(e^{in_x\pi x/a} - (-1)^{n_x} e^{-in_x\pi x/a}) \quad (2.4)$$

で与える。ここで、 $A(>0)$  は定数、 $n_x$  は正の整数である。

- (1) 関数  $X(x)$  は偶関数または奇関数であることを示せ。
- (2) 境界条件  $X(a/2) = X(-a/2) = 0$  を満たすことを示せ。
- (3) (2.4) が方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \varepsilon_x X(x) \quad (2.5)$$

の解になっていることを示せ。また、エネルギー固有値  $\varepsilon_x$  を  $\hbar, m, n_x, \pi, a$  のうち必要なものを用いて表せ。

問3  $\phi(x, y, z)$  に対するエネルギー固有値  $\varepsilon$  を求めよ。なお、式 (2.4) に対応する  $Y(y)$  および  $Z(z)$  の関数形での正の整数の表記を、それぞれ、 $n_y, n_z$  とせよ。

問4  $a = b = 10 \text{ nm}, c = 3 \text{ nm}$  のとき、零点エネルギーの大きさ (単位 J) を有効数字 1 桁で求めよ。なお、以下の値を使ってよい。

$$\hbar = 1 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \quad m = 9 \times 10^{-31} \text{ kg}.$$

問5  $n_x = 1$  の場合について、以下の問いに答えよ。

- (1) 波動関数  $X(x)$  を三角関数を用いて表せ。なお、規格化することにより  $A$  も求めること。
- (2)  $x$  の期待値  $\langle x \rangle$ 、および、運動量  $p_x \left( = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)$  の期待値  $\langle p_x \rangle$  を求めよ。
- (3)  $p_x^2$  の期待値  $\langle p_x^2 \rangle$  を  $a, \hbar, \pi$  のうち必要なものを用いて表せ。
- (4)  $\Delta x (= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2})$  および、 $\Delta p_x (= \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2})$  について、 $\Delta x \cdot \Delta p_x > \frac{\hbar}{2}$  が成り立つことを示せ。  
なお、 $x^2$  の期待値  $\langle x^2 \rangle$  が  $\left( \frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2} \right) a^2$  であることを用いてよい。

全領域 (領域 I, II) に関して、以下の問いに答えよ。

問6 式(2.2)の領域 II で、 $V(x, y, z)$  が有限の値  $V_0 (> 0)$  であるとき、零点エネルギーおよびその波動関数は、 $V(x, y, z) = \infty$  の場合と比べてどのようなか、その理由と共に数行で述べよ。

## 物質科学専攻 専門科目

## 物理第3問

温度  $T$  において、大きさ  $B$  の外部磁場中におかれた  $N$  個のスピンが作る磁気モーメントを考える。変数  $\sigma_i = \pm 1$  とボーア磁子  $\mu_B$  を用いて、それぞれのスピンの独立に振舞うときの磁気モーメントは  $\mu_B \sigma_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) と表される。ボルツマン定数を  $k_B$  とし、温度  $T$  の熱浴と熱平衡にある閉じた部分系は、カノニカル分布に従い、エネルギー  $E_n$  をもつ  $n$  番目の状態の出現確率が  $P_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$  となる。ここで、 $Z$  は規格化定数を与える分配関数であるが、それは系の自由エネルギー  $F$  と  $Z = \exp\left(-\frac{F}{k_B T}\right)$  の関係で結ばれる。

問1 この系のエネルギーが

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mu_B \sigma_i B$$

により求めることができたとして、以下の問いに答えよ。

- (1) このときの系の分配関数を求めよ。
- (2) 系の自由エネルギーを求めよ。
- (3) 系全体の磁気モーメント  $M = -\frac{\partial F}{\partial B}$  を温度  $T$  の関数として求めよ。
- (4)  $B$  が小さい極限での系の帯磁率  $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$  を求めよ。予め  $M$  を  $B$  についての1次までの近似式を得てから  $\chi$  を求めてもよい。

問2  $N = 2$  の場合を考える。2つのスピンの間に相互作用  $J$  が働いていて、そのハミルトニアンが次式で表されたとする。

$$\mathcal{H} = -J\sigma_1\sigma_2 + \sum_{i=1}^2 \mu_B \sigma_i B$$

- (1) スピンの配置  $(\sigma_1, \sigma_2)$  は、4通りある。系のエネルギー  $E(\sigma_1, \sigma_2)$  をそれぞれの場合について列挙して示せ。
- (2) 外部磁場  $B$  が0の場合に、 $\sigma_1$  に対して相対的に見た  $\sigma_2$  の向きを、 $\sigma'_2 = \sigma_1\sigma_2$  により表してみよう。すると、系のエネルギー  $E$  を  $E = -J\sigma'_2$  と与えることができる。 $\sigma_1$  の向きに関する場合分けも考慮して、このときの系の分配関数を求めよ。

問3  $N$  個のスピンが鎖状の1次元列をなして並んでいる場合を考える。そのハミルトニアンが次式で表されたとする。

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1}$$

ただし、外部磁場  $B$  は0であり、 $J > 0$  であるとする。



- (1) このときの系の分配関数を求めよ。
- (2) 系の内部エネルギー  $U$  を温度  $T$  の関数として与えよ。系のエントロピー  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  から  $F = U - TS$  が成り立つとして与えても良い。
- (3) 系の比熱  $C$  を求めよ。
- (4) 温度を絶対零度に近づけていったときに、比熱がどのような値に近づくかを述べよ。

物質科学専攻 専門科目

化学 第1問

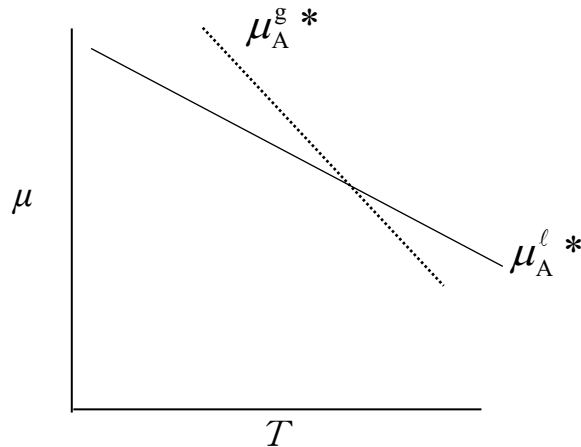
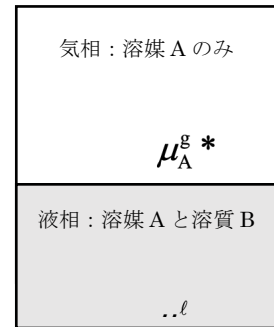
問1. 自由エネルギーと化学ポテンシャルに関する下記の問いに答えよ。

(1) ギブスの自由エネルギーとヘルムホルツの自由エネルギーの違いを、適用する系の違いに基づいて説明せよ。

(2) 溶媒の化学ポテンシャルは、希薄溶液の方が純溶媒より低い。この低下量から、モル沸点上昇係数  $K_b$  ( $\text{K}\cdot\text{kg}/\text{mol}$ )を算出することができる。①～④の設問に答えよ。

① 右図のように、希薄溶液の溶質は不揮発性であり、気相には溶媒の蒸気のみが存在するとする。

下の図は温度  $T$  に対する純溶媒Aの化学ポテンシャルを、気相 ( $\mu_A^g$ ) と液相 ( $\mu_A^l$ ) について表している。この図を利用して、希薄溶液で沸点上昇が起こることを示せ。



② 純溶媒の化学ポテンシャル  $\mu_A^l$ , 気体定数  $R$ , 温度  $T$ , 溶媒のモル分率

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (n_A \text{ と } n_B \text{ は, それぞれ溶媒 A と溶質 B の液相中の物質質量) を$$

使って,  $\mu_A^g$  を表せ。

③ 蒸発時の1モル当たりのギブスエネルギー変化  $\Delta G_{\text{vap},m}(T)$  は

$$\Delta G_{\text{vap},m}(T) = \mu_A^g - \mu_A^l$$

で与えられる。ギブス-ヘルムホルツの式

$$\frac{d(\Delta G_{\text{vap},m}(T)/T)}{dT} = -\frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{T^2}$$

から

$$d \ln x_A = -\frac{\Delta H_{\text{vap},m}}{RT^2} dT$$

となることを示せ。ここで、 $\Delta H_{\text{vap},m}$  は1モル当たりの蒸発熱 (kJ/mol) である。

④  $\Delta H_{\text{vap},m}$  の温度依存性を無視すると、分子量  $m$  の溶媒 1000 g に溶質 B が  $M$  モル溶けている場合、沸点上昇  $\delta T$  (K) はモル沸点上昇係数  $K_b$  (K·kg/mol) を使って  $\delta T = K_b M$  と表すことができる。この時、

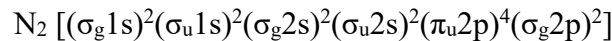
$$K_b \cong \frac{RT_b^{*2}}{\Delta H_{\text{vap},m}} \frac{m}{1000}$$

となることを示せ。ここで、 $T_b^*$  は純溶媒の沸点 (K) である。また、

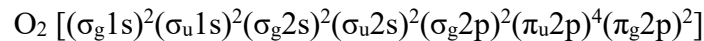
$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \cong -x_B$  ( $x_B$  は溶質のモル分率で  $x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$ ) と近似することができる。

(3) 溶液の束一的性質を「化学ポテンシャル」をキーワードとして説明せよ。

問2. 窒素分子の基底状態の電子配置は



で与えられ、酸素分子の基底状態の電子配置は



で与えられる。これを参考に下記の問いに答えよ。

(1) 一般に  $\pi$  結合は  $\sigma$  結合よりも弱い。この理由を説明せよ。

(2) 酸素分子は常磁性を示す。この理由を基底状態の電子配置から説明せよ。

(3) 酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) の解離エネルギーは、酸素分子イオン ( $\text{O}_2^+$ ) の解離エネルギーより低く、酸素分子の結合は酸素分子イオンの結合よりも弱い。この理由を基底状態の電子配置から説明せよ。

(4) 窒素分子と酸素分子の基底状態の電子配置を参考に、一酸化窒素の基底状態の電子配置を示せ。

(5) 分子の軌道エネルギー (イオン化ポテンシャル) を求める実験方法として光電子分光法がある。今、窒素分子 ( $\text{N}_2$ ) に 58.4 nm の光を当てたところ、運動エネルギー  $8.9 \times 10^{-19}$  J をもった光電子が、光電子分光装置で観測されたとする。この時の窒素分子の軌道エネルギー (J) を求めよ。なお、プランク定数  $h = 6.6 \times 10^{-34}$  (J·s)、光速  $c = 3.0 \times 10^8$  (m/s) とする。

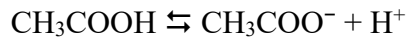
## 物質科学専攻 専門科目

## 化学 第2問

[A]は化学種 A の平衡濃度を示す。  $\log 2 = 0.30$ ,  $\log 3 = 0.48$ ,  $\log 5 = 0.70$  とせよ。

問 1. 次の文章を読み以下の問いに答えよ。

強酸や強塩基は強電解質であるので水中で完全に解離する。よって、1.0 mmol/L の強塩基の pH は  , 1.0 mol/L の強酸の pH は  となる。一方、弱酸や弱塩基はわずかしか解離しない弱電解質であるため、その溶液の pH を求めるためには、解離平衡を考える必要がある。酢酸の酸解離平衡は、



と表せ、その酸解離定数  $K_a$  は、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

と定義される。ここで、酢酸の初期濃度を  $C_1$  とすると、物質収支から

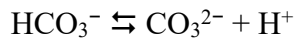
$$C_1 = \text{$$

となり、電荷収支から

$$[\text{H}^+] = \text{$$

となる。

炭酸は、水溶液中で次のように解離する。



第1段解離および第2段解離の酸解離定数を、それぞれ  $K_{a1}$  および  $K_{a2}$  とすると、

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.5 \times 10^{-7}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

である。

ここで、炭酸の初期濃度を  $C_2$  とすると、物質収支から

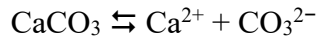
$$C_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

となり、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ および $\text{CO}_3^{2-}$ の存在率、 $\alpha_0$ 、 $\alpha_1$ および $\alpha_2$ はそれぞれ、

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C_2}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_2}, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_2}$$

と定義できる。①これらの式を用いると3つの化学種の存在率は、すべて $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$ および $[\text{H}^+]$ で表すことができる。

純水に炭酸カルシウムを溶かしたところ、少し溶け残った。このときの溶解平衡と溶解度積 $K_{sp}$ は、



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

と表される。炭酸カルシウムのモル溶解度 $S$ は $[\text{Ca}^{2+}]$ に等しい。溶解反応により生成する $\text{CO}_3^{2-}$ は  であるため、解離反応が進行し $\text{CO}_3^{2-}$ の一部が $\text{HCO}_3^-$ と $\text{H}_2\text{CO}_3$ になる。よって、② $[\text{CO}_3^{2-}]$ および溶解度 $S$ は $\text{CO}_3^{2-}$ の存在率 $\alpha_2$ に依存する。

(1)  および  にあてはまる数字を答えよ。

(2)  および  にあてはまる式を答えよ。

(3) 下線部①において、 $\alpha_2$ を $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$ および $[\text{H}^+]$ で表せ。

(4)  $\alpha_0$ と $\alpha_1$ が等しい場合、その溶液のpHを求めよ。有効数字を2桁とする。

(5)  に適切な語句を記せ。

(6) 下線部②において、溶解度 $S$ を $\alpha_2$ および $K_{sp}$ を用いて示せ。

(7) 溶け残った炭酸カルシウムを溶かすために、pHを大きくすればいいか、それとも小さくすればいいかを、その理由とともに記せ。

問2. 次の文章を読み以下の問いに答えよ。

炭酸ナトリウムは酸塩基滴定の一次標準物質として利用されている。0.2173 g の<sup>①</sup>炭酸ナトリウムを約 50 mL の純水に溶かし一次標準溶液を調整した。<sup>②</sup>この一次標準溶液を用いた滴定により塩酸濃度を決定すると、この塩酸を滴定剤として利用できる。

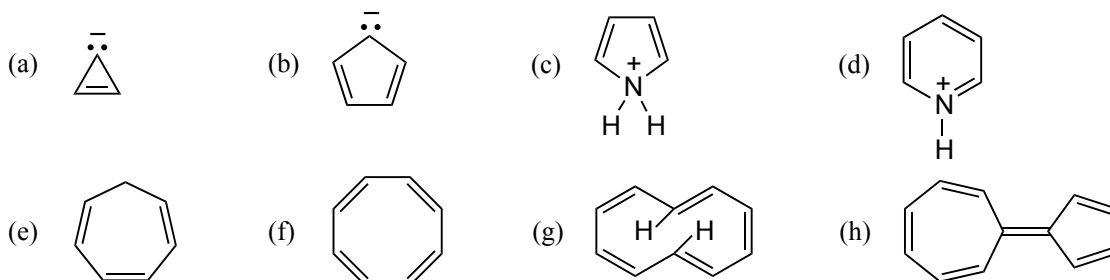
炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウムのうち、2つを含む混合溶液がある。すなわち、<sup>③</sup>この混合液は、(A) 炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウム、(B) 炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウム、(C) 水酸化ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの3通りの可能性がある。この混合溶液を  $x$  mol/L の塩酸で滴定した。フェノールフタレインで示される第一終点までに  $T$  mL を、第一終点を過ぎてからメチルオレンジで示される第二終点までに  $t$  mL を要した。フェノールフタレインを指示薬とすると水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムは同時に終点を示す。ただし、炭酸ナトリウムについては、炭酸水素ナトリウムまでの第一終点である。

- (1) 下線部①の操作で作製した炭酸ナトリウムの水溶液の濃度は正確ではない。この溶液を用いて塩酸の濃度を決定できる理由を 20 字以内で書け。
  
- (2) 下線部②の操作を何というか答えよ。
  
- (3) 滴定に 40.00 mL を要したときの塩酸のモル濃度を求めよ。炭酸ナトリウムの分子量を 106.0 とする。
  
- (4) 下線部③において、(A)、(B) および (C) のうち 1 つは混合溶液として共存できない。その組み合わせの番号と共存できない理由を簡潔に述べよ。
  
- (5)  $T > t$  のとき、混合溶液中に含まれる 2 つの物質名を答えよ。その理由を大まかな滴定曲線を描いて説明せよ。
  
- (6)  $T > t$  のとき、2 つの物質の物質量を  $T, t$  および  $x$  を用いて表せ。ただし、単位を mmol とする。

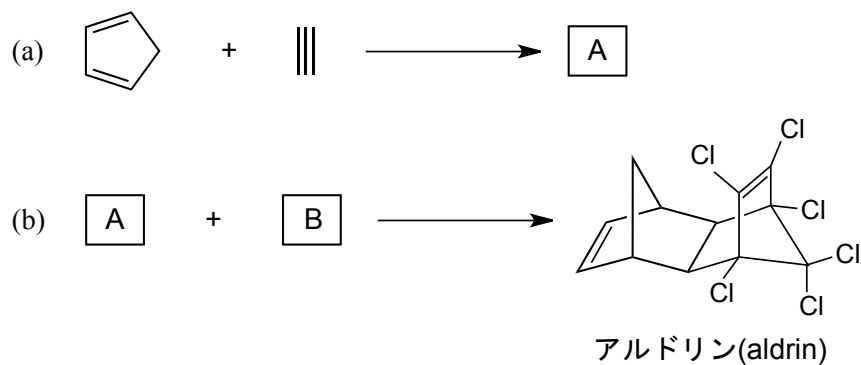
物質科学専攻 専門科目

化学第3問

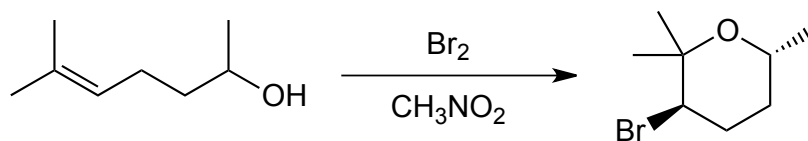
問 1. 次に示した(a)~(h)の化学種は芳香族性を示すか否か、理由とともに答えよ。



問 2. 農薬として開発されたアルドリン(aldrin)は、次に示した Diels-Alder 反応(a)と(b)を連続的に用いて合成された。Diels-Alder 反応(a)によって生成する付加物 A の構造式を書け。また、Diels-Alder 反応(b)における化合物 B の構造式を書け。なお、アルドリンについては、他の多くの有機塩素化合物と同様に、使用が禁止された。



問 3. 次に示した反応の機構を、電子の移動がわかるように巻矢印を用いて説明せよ。中間体の構造式を書くこと。また、生成物の安定ないす形立体配座を書け。



問 4. 芳香族求電子置換反応について、以下の問いに答えよ。

- (1) ベンゼンと 3-クロロ-2-メチルプロペンの反応を硫酸触媒存在下で行うと、主に分子式  $C_{10}H_{13}Cl$  で表される生成物 A が得られ、 $AlCl_3$  触媒存在下で行うと分子式  $C_{10}H_{12}$  で表される生成物 B が主に得られる。生成物 A と B の構造式を、それぞれの反応機構とともに書け。
  
- (2) 三種類のキシレンの異性体をそれぞれ 1 モルずつ含む混合物を Lewis 酸触媒存在下で 1 モルの塩素と反応させると、三種類の異性体のうち、一つだけがモノクロル化され、残りの二つは反応しない。どのキシレンの異性体が反応するか、理由とともに答えよ。また、生成物として考えられるモノクロル化物の構造式をすべて書き、どのモノクロル化物が主生成物となるか、理由とともに答えよ。
  
- (3) トリメチルベンゼンには三種類の異性体がある。それぞれの異性体をモノクロル化すると何種類のモノクロル化物が得られるか、構造式を書いて答えよ。また、どのトリメチルベンゼンの異性体が求電子剤に対して最も反応性が高いか、理由とともに答えよ。