

物質科学専攻 専門科目

数学第 1 問

群 G について次の (1)、(2) を示せ。

(1) G の空でない部分集合 H が G の部分群であるための必要十分条件は

“ $a, b \in H \implies ab^{-1} \in H$ ” が成り立つことである。

(2) G の部分群 H, K に対して、 HK がまた G の部分群となるための必要十分条件は

$HK = KH$ が成り立つことである。

数学第 2 問

f が距離空間 X から距離空間 Y への連続写像であるとき、 X の任意の部分集合 A に対して $f(\overline{A}) \subset \overline{f(A)}$ が成り立つことを示せ。ただし \overline{A} は A の閉包を表す。

数学第 3 問

次の問いに答えよ。

(1) \mathbb{R} 上の実数値連続関数は Lebesgue 可測であることを示せ。

(2) Lebesgue の収束定理を用いて次の等式を証明せよ：
$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} \left(1 + \frac{x}{n}\right)^{-n} x^{-1/n} dx = 1.$$

数学第 4 問

$\ell^2 := \{x = (\xi_n)_{n \in \mathbb{N}} \mid \xi_n \in \mathbb{C}, \sum_{n \in \mathbb{N}} |\xi_n|^2 < \infty\}$ とおく。 ℓ^2 の二つの元 $x = (\xi_n)_{n \in \mathbb{N}}$ 、 $y = (\eta_n)_{n \in \mathbb{N}}$ に対し、内積を $(x, y) := \sum_{n \in \mathbb{N}} \xi_n \overline{\eta_n}$ により定義する。このとき $(\ell^2, (\cdot, \cdot))$ はヒルベルト空間になることを示せ。

物質科学専攻 専門科目

物理第1問

1次元ポテンシャル $V(x)$ 中で運動する質量 m の粒子のエネルギー一定常状態を考える。 U_0 はエネルギーの次元を持つ実定数、 $L > 0$ は長さの次元を持つ実定数、 \hbar はプランク定数を 2π で割った値とする。

問1 ポテンシャルが

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ U_0 & 0 < x \end{cases}$$

の場合を考える。エネルギー $E > |U_0|$ の状態の波動関数を

$$\begin{aligned} \Psi_1(x) &= e^{ikx} + Ae^{-ikx} & x \leq 0 \\ \Psi_2(x) &= Be^{ik'x} & 0 < x \end{aligned}$$

とする。

- (1) A, B を k, k' を用いて表せ。
- (2) 確率密度の流れ j を m, \hbar, k, k' を用いて表せ。ただし、波動関数 $\Psi(x)$ に対する j は運動量演算子 p_x を用いて

$$j = \frac{1}{2m} (\Psi(x)^* p_x \Psi(x) - \Psi(x) p_x \Psi(x)^*) \text{ で与えられる。}$$

問2 ポテンシャルが

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0, L \leq x \\ U_0 & 0 < x < L \end{cases}$$

の場合を考える。エネルギー $E > |U_0|$ の状態の波動関数を

$$\begin{aligned} \Psi_1(x) &= e^{ikx} + Ae^{-ikx} & x \leq 0 \\ \Psi_2(x) &= Be^{ik'x} + Ce^{-ik'x} & 0 < x < L \\ \Psi_3(x) &= De^{ikx} & L \leq x \end{aligned}$$

とする。

- (1) A, B, C, D を k, k', L を用いて表せ。
- (2) 透過係数 T を k, k', L を用いて表せ。
- (3) $T = 1$ となる E を m, \hbar, L, U_0 を用いて表せ。
- (4) $T = 1$ の時の $\Psi_1(x), \Psi_2(x), \Psi_3(x)$ を求めよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第 2 問

問 1 図 2-1(a) のように、無限に長い直線電流 I から距離 r の点の磁場 \vec{B} の強さ B は $B = \frac{\mu_0 I}{2\pi r}$ であることを、アンペールの法則を用いて説明せよ。ただし、真空中の透磁率を μ_0 とする。

問 2 図 2-1(b) のように、厚みの無視できる無限に広い導体板が、原点をって x 軸に垂直に置かれている。 y 軸に沿った単位長さあたり j の大きさの電流が、 z 軸の正の方向に導体板中を流れている時、 x 軸上で導体板から距離 d だけ離れた点 P に生じた磁場を計算するため、以下の問いに答えよ。

- (1) z 軸に平行で原点から距離 y だけ離れた幅 Δy の導体の二本の帯部分を流れる電流が、点 P に作る磁場 $\Delta \vec{B}$ の大きさと向きを答えよ。ただし、 Δy は d に比べて十分小さく、二本の帯に流れる電流を直線電流と見なしてよい。
- (2) 導体板を流れる電流が作る磁場 \vec{B} の大きさと向きを答えよ。
- (3) 前問で求めた答を、アンペールの法則を用いて求めよ。

問 3 さらに、図 2-1(c) のように、前問と同様のもう一枚の無限に広い導体板を点 P をって x 軸に垂直に置き、 z 軸の負の向きに y 軸に沿った単位長さあたり j の大きさの電流を流す。

- (1) 原点と P 点を除く x 軸上の点 $(x, 0, 0)$ における磁場 $\vec{B}(x)$ の向きと大きさを答えよ。
- (2) 図のように、二枚の導体板間で幅 a 、長さ b 、厚み d の空間に蓄えられた磁場のエネルギーを計算せよ。

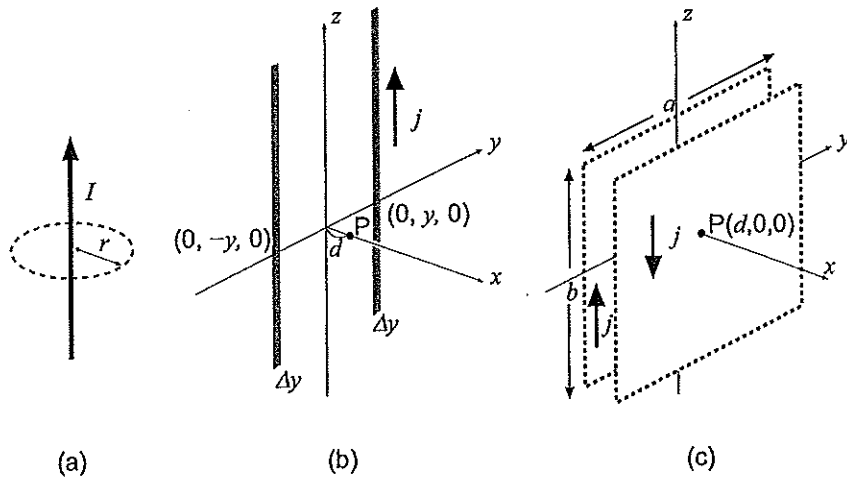


図 2-1

物質科学専攻 専門科目

物理第3問

温度が T で化学ポテンシャルが μ である熱浴と平衡状態にある同種のフェルミ粒子を含む系について、その熱力学的な性質に関する以下の問いに答えよ。2つの成分 ($\sigma = \pm 1/2$) を有するスピンの内部自由度の存在により、粒子の取り得る状態は各成分に対応する2つの状態に限られるものとする。状態のエネルギーは外部からの磁場 B により、成分 σ の符号に応じて $\varepsilon \mp \mu_B B$ の準位に分裂する。ただし、 μ_B はボーア磁子を表し、ボルツマン定数を記号 k_B で表す。

- 問1 外部磁場 B が存在する場合の系の分配関数 $Z(T, \mu, B)$ を、 T と B , μ の関数として求めよ。得られた結果を用い、さらに自由エネルギー $F(T, \mu, B)$ を求めよ。
- 問2 $B = 0$ の場合について、各スピン成分の粒子数 n_σ の和として定義される系の全粒子数の熱平均値 $n(T, \mu) = \langle n_{1/2} + n_{-1/2} \rangle$ と、前問の自由エネルギーとの間に成り立つ関係について述べよ。ただし、 $\langle \dots \rangle$ は熱平均値を表す。その関係を利用して $n(T, \mu)$ を、 T と μ についての関数として求めよ。
- 問3 問2と同様に $B = 0$ の場合、エントロピー $S(T, \mu)$ と自由エネルギー F との間に成り立つ関係を答えよ。その関係を用い、 $S(T, \mu)$ を T と μ の関数として求めよ。さらに、高温極限 ($|\varepsilon - \mu|/k_B T \ll 1$) における最低次の項を求めよ。
- 問4 外部磁場 B が存在する場合について、問1の自由エネルギーを用いてスピン成分別の粒子数 n_σ の差の熱平均値 $m = \langle n_{1/2} - n_{-1/2} \rangle$ を求めよ。さらに比 m/B について、高温極限 ($|\varepsilon \pm \mu_B B - \mu|/k_B T \ll 1$) における最低次の項を T と μ , B の関数として求めよ。

物質科学専攻 専門科目

物理第 4 問

図 4-1 は、固体試料の比熱 C を測定する装置の模式図である。サンプル台には、試料、試料の温度を測るための温度計、試料を加熱するためのヒーターが備え付けられている。サンプル台は外部から隔離され、熱の流入はない。試料の温度 T_S は均一で、サンプル台、ヒーター、温度計の比熱は無視できる。

問 1 ヒーターから、微小時間 dt の間に熱量 dQ_{in} を加えたとき、サンプル台の温度の変化が dT_S となった。 C 、 dQ_{in}/dt 、 dT_S/dt の間に成り立つ関係式を示せ。

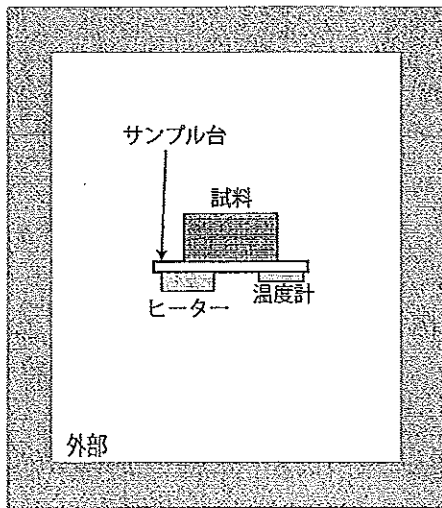


図 4-1

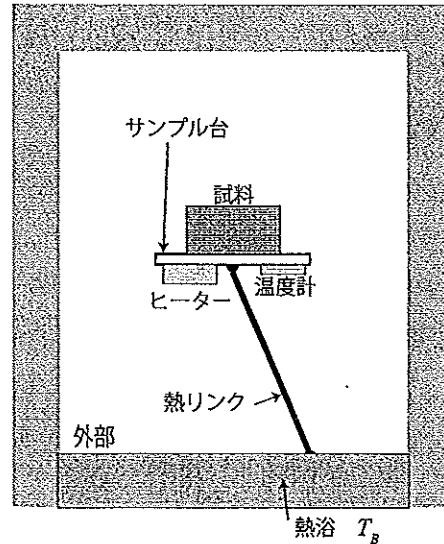


図 4-2

次に図 4-2 に示すようにサンプル台と熱浴 (温度 T_B) の間に、金属でできた棒状の熱リンクで熱接触を取った。熱リンクの断面積 A は一定で長さ L であり、比熱は無視できるとする。熱浴の温度は常に一定であるとしてよい。試料の温度 T_S がわずかに T_B より高いとき ($T_S > T_B$) に熱リンクを通して試料台から熱浴に流れ出る熱流 dQ_{out}/dt は、熱リンクに用いた金属の熱伝導率 K を使って、 $dQ_{out}/dt = KA(T_S - T_B)/L$ と表される。 T_S 、 T_B の温度差 $\Delta T = T_S - T_B$ は常に小さい ($\Delta T \ll T_B$) とする。一般に熱伝導率 K は温度に依存するが、 $\Delta T \ll T_B$ では一定とみなしてよい。

問 2 ヒーターから微小時間 dt の間に熱量 dQ_{in} を与えた際の熱量に関するつりあいの式を ΔT 、 A 、 L 、 C 、 K を用いて表せ。

問 3 ヒーターから熱流を時間に依らず一定の割合 $dQ_{in}/dt = \dot{Q}$ で加えた。十分時間が経った後の $\Delta T = \Delta T_{const}$ を測定すれば、温度 T_B での熱リンクの熱伝導率 K が求まることを示せ。

問4 問3の測定の後、ヒーターを時刻 $t=0$ でオフにしたところ、 ΔT が $\Delta T(t) = \Delta T_{const} \exp(-t/\tau)$ の形で緩和していくのが見られた。緩和時間 τ を A, L, C, K を用いて表せ。問3の測定から熱伝導率 K がわかるので、 τ の測定値から、比熱 C が求まる。

問5 熱リンクの金属内で、熱流は主に伝導電子が担うと考えてよい。十分低温で金属の熱伝導率 K はどのような温度依存性を示すと考えられるか。以下の(ア)～(エ)から選び、その理由を記せ。ただし、伝導電子の速度を v 、単位体積あたりの比熱を C_e 、平均自由行程を l とすると、 $K = C_e v l / 3$ と表される。

(ア) $K(T) = aT$, (イ) $K(T) = aT^3$, (ウ) $K(T) = aT^2 - b$, (エ) $K(T) = aT + b$
ただし、 a, b は定数である。

問6 金属の比熱を測定したところ、図4-3のような温度 T に依存する比熱が測定された(図中の黒丸)。図中の実線は、測定データを直線回帰したものである。直線の傾き、左の縦軸との交点は、それぞれ金属の何からの比熱への寄与を表すか、簡潔に記せ。

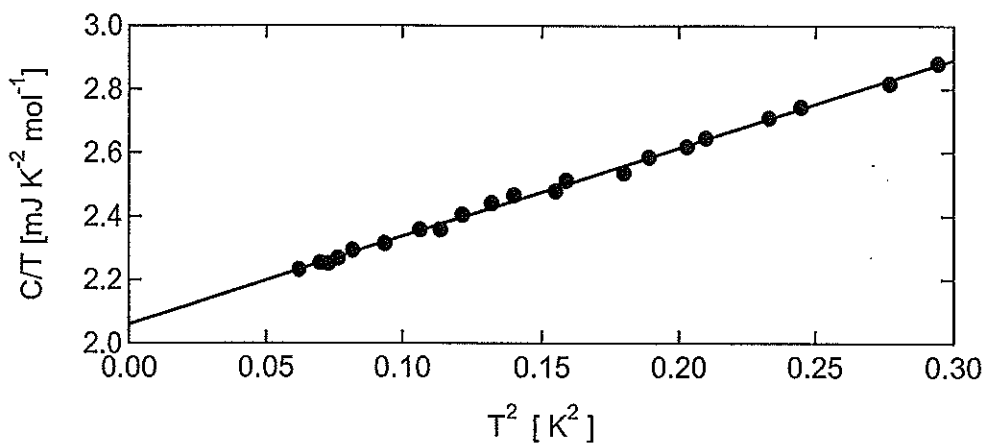


図4-3

物質科学専攻 専門科目

化学第1問

問 1. 1 atm、25°C で気体の水素 1 mol と気体の酸素 0.5 mol が反応して液体の水 1 mol が生じるとき、285.83 kJ の熱量が発生する。各気体を理想気体と仮定して、25°C でこの反応の内部エネルギー変化(ΔU)を求めよ。なお、液体の体積は小さいので無視できる。また、気体定数 R は 8.31 J/(K·mol) とする。

問 2. 定積熱容量: C_V が $2.5R$ の理想気体 1 mol を作業物質として使い、圧力が 1 気圧、温度が T_1 K の始状態から次の a) \rightarrow b) \rightarrow c) の 3 の過程でサイクルを行なわせた。次の各設問に答えよ。なお、 R は気体定数である。

- a) 定圧の下で加熱し、最初の体積の 2 倍になるまで可逆的に膨張させる。
- b) 次に、最初の温度に戻るまで断熱可逆膨張させる。
- c) その後、最初の圧力に戻るまで等温可逆圧縮させる。

(1) 各過程について、気体に加えられた熱量(q)と仕事(w)そしてエントロピー変化(ΔS)を求めよ。

(2) このサイクルの効率 e を有効数字 3 桁の数値で求めよ。場合によっては自然対数 $\ln 3=1.099$ 、 $\ln 5=1.610$ 、 $\ln 6=1.792$ 、 $\ln 10=2.303$ を用いよ。

問 3. 同一体積の 2 つ容器がコックで連結され、一方に気体の He が 2 mol、他方に気体の H_2 が 1 mol 入っている。容器全体は温度 T の恒温槽に浸してある。コックを開いた後、平衡状態にした。この過程におけるエントロピー変化を求めよ。ただし He と H_2 は理想気体とする。

問 4. (1) 下記の熱力学状態式を導け。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

(2) 等温圧縮率を κ_T 、体膨張率を α とするとき、右辺第 1 項の熱圧力は以下のよう表されることを示せ。

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha T}{\kappa_T}$$

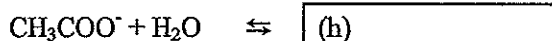
物質科学専攻 専門科目

化学第 2 問

注意：化合物 X の濃度は [X] で表すこととする。なお、計算問題および式の導出問題においては、答えを導くために必要な計算過程を記すこと。また、単位を必要とする場合には単位を明記すること。有効数字を 3 桁とする。

問 1. 次の文章を読んで、以下の問いに答えなさい

0.10 M 酢酸 100 mL を 0.10 M 水酸化ナトリウムで滴定する場合を考える。水酸化ナトリウムを 10 mL 加えると、酢酸は (a) mmol の水酸化物イオンと反応し、(b) mmol の酢酸イオンを生成する。よって、残存する酢酸は、(c) mmol となる。さらに、この溶液中の酢酸濃度は、(d) M、酢酸イオンの濃度は、(e) M となる。酢酸の酸解離定数 K_a を各種成分の濃度で表わすと、 $K_a = (f)$ であるから、溶液の pH を pK_a および成分濃度で表わすと、 $pH = (g)$ となる。さらに、水酸化ナトリウムを加え、全部で 100 mL を加えた。この場合、初期酢酸量と加えた水酸化ナトリウム量が等しいため、すべての酢酸が酢酸イオンに変化する。しかし、酢酸イオンは、加水分解して



のように反応するため、(i) を示す。よって、酢酸イオンの加水分解定数 K_H を、各種成分の濃度で表わすと、 $K_H = (j)$ となる。この加水分解定数を用いて、pH を算出できる。

(1) (a)~(j) に当てはまる数字、記号等を答えよ。

(2) 0.10 M 酢酸 100 mL に、0.10 M 水酸化ナトリウムを 50 mL 加えた場合の pH を求めよ。酢酸の酸解離定数 pK_a を 4.76 とせよ。

(3) 下線部に示した pH を、酢酸の酸解離定数 K_a 、水の解離定数 K_w および酢酸イオンの濃度を用いて表せ。

(4) 指示薬を用いてこの滴定を行う場合、フェノールフタレイン (pH 変色域は、およそ pH 8-10) は適当であるが、メチルオレンジ (pH 変色域は、およそ pH 3-5) は不適当である。この理由を、「半当量点」および「酢酸の酸解離定数 ($pK_a = 4.76$)」を用いて説明せよ。

問2. 次の問いに答えなさい。

(1) 銀イオンはアンモニアと反応し、安定な 1 : 2 錯体を形成する。この錯形成反応式を書け。

(2) 0.010 M の銀イオン 10 mL に 0.030 M のアンモニア 40 mL を加えた。平衡状態における銀イオン濃度を求めよ。ただし、生成定数は、 $K = 5.0 \times 10^7$ とする。

(3) この溶液にヨウ化カリウム溶液を加えると、10 mL 加えた時に沈殿が観測された。このヨウ化カリウム溶液の濃度を求めよ。ただし、ヨウ化銀の溶解度積 K_{sp} を 8.5×10^{-17} とする。

物質科学専攻 専門科目

化学第3問

問1. 3種類のコバルト錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 、 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ を含む結晶の色を調べた。3つの結晶の色は、青色、橙黄色、淡赤色であった。どの結晶がどの色であるか分からないとして、以下の問いに答えよ。ただし、コバルトは27番元素である。また、青色、橙黄色、淡赤色の補色は、それぞれ橙色、青紫色、青緑色である。

- (1) それぞれのコバルト錯体の構造を図に描け。
- (2) それぞれのコバルト錯体についてd軌道の配位子場分裂の様子を描け。
また、d電子配置をスピンを含めて記せ。
- (3) それぞれのコバルト錯体について配位子場安定化エネルギーの大きさを求めよ。
また、配位子場分裂の大きさの順にコバルト錯体を並べ、その理由を簡潔に説明せよ。ただし、 $\Delta_T = 4/9 \Delta_0$ とする。
- (4) それぞれのコバルト錯体を常磁性錯体と反磁性錯体に分類せよ。また、常磁性錯体については μ_B を単位として磁気モーメントを求めよ。
- (5) それぞれのコバルト錯体の色を推測せよ。また、そのように推測した根拠を簡潔に答えよ。
- (6) それぞれのコバルト錯体を純水に溶かしたところ、溶液の色が結晶の色から大きく変化したものがあった。どの錯体が、なぜ変化したか、簡潔に答えよ。

問2. チオシアン酸イオン(NCS^-) とエチレンジアミン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) が2つずつ配位したコバルト(III)錯体について、以下の問いに答えよ。

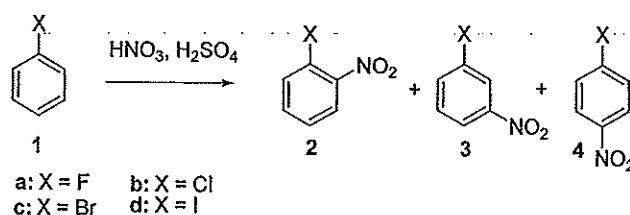
- (1) チオシアン酸イオンの金属イオンへの配位について、硬い酸・塩基と柔らかい酸・塩基の関係から、簡潔に説明せよ。また、コバルト(III)へはどのように配位するか、理由とともに答えよ。
- (2) どのような幾何異性体が考えられるか、すべての幾何異性体の構造を図に描け。
また、それぞれの幾何異性体の名称を答えよ。
- (3) 光学異性体の構造を1つ図に描き、その絶対配置を答えよ。また、そのエナンチオマー(鏡像異性体)を図に描け。
- (4) エナンチオマーを光学分割する一般的な方法について、できるだけ具体的に説明せよ。
- (5) (4)の方法でなぜ光学分割できるか、その理由を簡潔に説明せよ。
- (6) 銅(II)錯体などは光学分割が困難である。光学分割はどのような場合に困難であるか、簡潔に説明せよ。

物質科学専攻 専門科目

化学第4問

問1. 下の表のハロゲン化ベンゼンのニトロ化反応の結果をもとに、以下の問いに答えよ。

- 生成物として、2 と 4 が主に得られ、3 はほとんど生成しない。その理由を、ベンゼンウムイオン中間体の共鳴構造式を示した上で説明せよ。
- 相対反応速度は1よりも小さい。その理由を説明せよ。
- 位置異性体生成物のうち、2 の割合は、フルオロベンゼン 1a よりヨードベンゼン 1d の方が高い。その理由を説明せよ。
- 反応速度は、1b,1cにくらべて 1a,1d の場合に速くなる。このように、U字形になる理由を説明せよ。



substrate	2 : 3 : 4	相対反応速度
1a	13 : 0.6 : 86	0.18
1b	35 : 0.9 : 64	0.064
1c	43 : 0.9 : 56	0.060
1d	45 : 1.3 : 54	0.12

相対反応速度はベンゼンのニトロ化速度を1としたときの値

問2. 有機化合物の構造の決定に、プロトン NMR は重要である。ピークの積分値、化学シフト、そしてスピン結合から構造情報を得られる。溶液中でのジエチルエーテル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) のプロトン NMR について以下の問いに答えよ。

- 何種類のシグナルが観測されるか。
- 以下の点に留意して、プロトン NMR シグナルを図示せよ

横軸を化学シフト ($\delta = 10$ から 0 まで)、縦軸を相対強度とする。

スピン結合によるシグナルの分裂の様子を明記すること。

シグナルの積分値の相対値をシグナルの横に書き入れよ。

ジエチルエーテルのどのプロトンに対応するか明記すること。

問3. 以下の反応の空欄 A-D にあてはまる化合物の構造を示せ。

