

平成26年度
東京大学大学院総合文化研究科
広域科学専攻修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 総合科目

(平成25年8月27日 13:30~17:00)

試験開始の合図があるまで問題冊子を開いてはいけません。開始の合図があるまで、下記の注意事項をよく読んでください。

1. 本冊子は、相関基礎科学系を志望する受験者のためのものである。
2. 本冊子の本文は29ページである。落丁、乱丁又は印刷不鮮明の箇所があった場合には、手を挙げて申し出ること。
3. 第1問~第15問から3問を選択して解答すること。
4. 配付された3枚の解答用紙(両面使用可)は、問題ごとに1枚を使用すること。
5. 解答用紙の上の欄に、解答した問題の番号、科目名、氏名及び受験番号を、次の記入例のように記入すること。なお、氏名、受験番号を記入していない答案は無効である。

記入例

問題番号	科目名	氏名	受験番号
第5問	物理学(4)	○ ○ ○ ○	No.○○○○

6. 特に指定がない限り日本語または英語で解答すること。
7. 本冊子の最後の3枚は草稿用紙である。切り離して使用してもよい。
8. 試験の開始後は、中途退場を認めない。
9. 本冊子、解答用紙及び草稿用紙は持ち帰ってはならない。
10. 次の欄に受験番号と氏名を記入せよ。

受験番号	
氏名	

相関基礎科学系 総合科目

目次

第1問	数学	1
第2問	物理学(1)	2~3
第3問	物理学(2)	4~5
第4問	物理学(3)	6~7
第5問	物理学(4)	8~9
第6問	化学(1)	10~12
第7問	化学(2)	13~14
第8問	化学(3)	15~18
第9問	化学(4)	19~22
第10問	生物学(1)	23~24
第11問	生物学(2)	25
第12問	科学史・科学哲学(1)	26
第13問	科学史・科学哲学(2)	27
第14問	科学史・科学哲学(3)	28
第15問	科学史・科学哲学(4)	29

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 1 問 数学

次の問 I ~ V に答えよ.

I. 次の関数 $f(x), g(x)$ の $x = 0$ におけるべき級数展開 $\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n$ の係数 c_0, c_1, c_2, c_3 を求めよ.

$$(1) f(x) = \tan x \qquad (2) g(x) = \frac{x}{e^x - 1}.$$

II. 実変数 t の関数 $x = x(t)$ に対する次の微分方程式の一般解を与えよ.

$$t \frac{dx}{dt} = 2t^3 + x.$$

III. 任意の実数 x に対して $f(x) = f(x+2)$ を満たし, $f(x) = x$ ($-1 \leq x < 1$) により定義される関数 $f(x)$ のフーリエ級数を与えよ.

IV. 次の積分 I_1, I_2 を計算せよ.

$$(1) I_1 = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{dz}{z + z^{-1} + 3} \qquad (2) I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikr} dk}{e^k + e^{-k}}.$$

ここで C は複素平面内の原点を中心とする半径 1 の円を反時計向きに 1 周する径路, r は実数とする.

V. n を正の整数として, n 次複素正方行列に関する以下の問に答えよ.

(1) 正方行列 A がユニタリー行列による相似変換で対角化されるならば A は正規行列であること, すなわち関係式

$$AA^\dagger = A^\dagger A$$

を満たすことを示せ. ここで A^\dagger は A のエルミート共役である. 逆に, 正方行列 A が正規行列であるならば A はユニタリー行列による相似変換で対角化されることを示せ. ただし, 必要があれば, 次の事実を用いてよい.

任意の正方行列 A に対して, あるユニタリー行列 U が存在し, A の U による相似変換 $U^{-1}AU$ が上三角行列になる.

(2) 正方行列 A, C および I (単位行列) の間に次の関係が成り立つとする.

$$\begin{aligned} AC + CA &= 2ACA \\ A^\dagger &= CAC \\ C^\dagger &= C, \quad C^2 = I. \end{aligned}$$

(a) A は正規行列であることを示せ.

(b) A の固有値は複素平面上のある円の円周上に分布する. この円の半径と中心を求めよ.

(c) ψ_λ を A のある固有値 λ に属する固有ベクトルとする. λ が実数でないとき, 内積 $(\psi_\lambda, C\psi_\lambda)$ はゼロになることを示せ. ただし, n 次複素ベクトル $a = {}^t(a_1, a_2, \dots, a_n)$, $b = {}^t(b_1, b_2, \dots, b_n)$ の内積 (a, b) は $(a, b) = \sum_{i=1}^n a_i^* b_i$ と定義する. ここで t は転置を表わし, a_i^* は a_i の複素共役である.

第 2 問 物理学 (1) (その 1)

デジタルカメラは、撮像素子で光を電気信号に変換して記録する。最近の撮像素子は低ノイズ化が進み、通常の撮影条件では、熱ゆらぎや電子回路のノイズはほとんど無視できる。それにもかかわらず、撮像素子から出てくる受光信号には、ノイズが混じっている。その由来は光の量子ゆらぎである。そのことを大胆に単純化したモデルで調べる。以下の I, II, III の問いに答えよ。結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 後で述べるように、光を量子論で扱おうと、調和振動子の集まりと見なすことができる。そこでまず、調和振動子の量子力学を復習しよう。

- (1) 質量 m の質点が角周波数 $\omega (> 0)$ で振動する調和振動子は、消滅演算子 \hat{a} と生成演算子 \hat{a}^\dagger で記述できる。これらの演算子と、質点の位置演算子 \hat{q} 、運動量演算子 \hat{p} との関係は、プランク定数の $1/(2\pi)$ 倍を \hbar として、

$$\hat{q} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \quad \hat{p} = -i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \quad (\text{a})$$

である。 \hat{a} と \hat{a}^\dagger が次の交換関係を満たすことを示せ：

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (\text{b})$$

- (2) $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$ を「数演算子」と呼ぶ。 \hat{n} と \hat{a} 、および、 \hat{n} と \hat{a}^\dagger の交換関係を、それぞれ求めよ。
- (3) \hat{n} の固有値 n は非負整数 $(0, 1, 2, \dots)$ になる。固有値 n に対応する (属する) 規格化された固有ベクトルを $|n\rangle$ とすると、その全体 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$ を基底とする線形空間 (ヒルベルト空間) で調和振動子の量子状態は記述できる。これらの基底ベクトルの位相因子を適当に選ぶと、

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (n \geq 1), \quad (\text{c})$$

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad (n \geq 0) \quad (\text{d})$$

となることを示せ。

- (4) 基底状態 $|0\rangle$ における、位置と運動量の期待値 $\langle q \rangle, \langle p \rangle$ を、それぞれ求めよ。
- (5) 基底状態における、位置と運動量の量子ゆらぎ (標準偏差)

$$\delta q = \sqrt{\langle 0 | (\hat{q} - \langle q \rangle)^2 | 0 \rangle}, \quad \delta p = \sqrt{\langle 0 | (\hat{p} - \langle p \rangle)^2 | 0 \rangle} \quad (\text{e})$$

をそれぞれ求めよ。

第 2 問 物理学 (1) (その 2)

II. 特定の波数と偏光方向を持つ光だけを考えることにすれば、光は、(b) 式と同じ交換関係を満たす演算子 \hat{a}, \hat{a}^\dagger を用いて記述でき、その量子状態は、 $\hat{n} (= \hat{a}^\dagger \hat{a})$ の固有ベクトルを基底とするヒルベルト空間で記述できる。 \hat{n} の固有値 $n (= 0, 1, 2, \dots)$ は光子の数 (光子数) と解釈でき、 $|n\rangle$ は光子数が n 個の「 n 光子状態」を表す。光子数 n が多いほど光の強度が大きい状態である。

(6) 光の量子状態は、 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$ の重ね合わせ状態で表せる。とくに、理想的な古典光源から出てくる光の状態は、次の量子状態で近似できる：

$$|\alpha\rangle \equiv K \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (f)$$

ここで、 α は複素パラメータであり、 $K \equiv e^{-|\alpha|^2/2}$ は規格化因子である。(c) 式を用いて、これが演算子 \hat{a} の固有ベクトルであることを示し、その固有値を求めよ。

(7) 状態 $|\alpha\rangle$ にある光を撮像素子で受けると、光子数が測れる。光子数の期待値 $\langle n \rangle$ はいくらになるか？ただし、撮像素子は誤差がなく、たとえば n 光子状態 $|n\rangle$ を測れば、正しく n 個という結果が得られるとせよ。また、撮像素子は、実際にはたくさんの画素を持つが、ここでは 1 個の画素だけ考える。

(8) このとき、光子数の量子ゆらぎ (標準偏差) δn はいくらになるか？

III. 正しい画像を写すには、撮像素子からは、平均光強度に比例した信号を得たい。光子数が多いほど強度が大きい光なのだから、撮像素子からは、ちょうど $\langle n \rangle$ に等しい値の信号を得たい。ところが実際には、光の量子ゆらぎのために、信号は $\langle n \rangle$ のまわりに、 δn 程度ばらつく。これがノイズとなり、撮影画像が荒れる。従って、信号の期待値とノイズとの比は $\langle n \rangle / \delta n$ であり、この比が大きいほどきれいな画像になる。

(9) II の結果を用いて $\langle n \rangle / \delta n$ を求め、きれいな画像を得るためには、光の強度は大きい方がいいか小さい方がいいか、理由を付して答えよ。

(10) 以上の分析では、光は理想的な古典光源から出てくる状態 $|\alpha\rangle$ にあると仮定した。しかし、 $(|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots)$ を基底とするヒルベルト空間で記述される) 光の量子状態はそれ以外にもいろいろある。よりきれいな画像を得るために、他の量子状態を光源に用いる可能性について、簡単に論ぜよ。

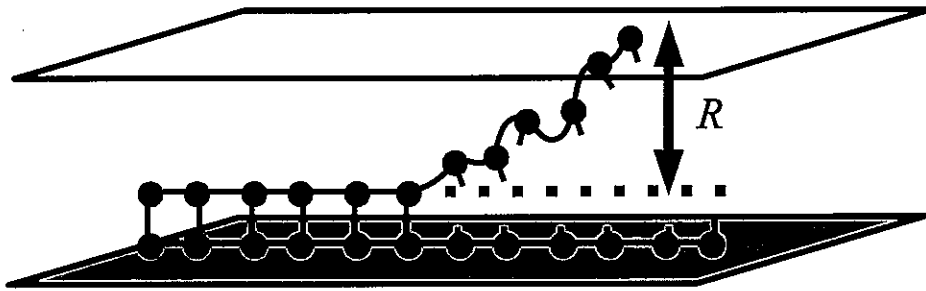
平成 26 年度 修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 3 問 物理学 (2) (その 1)

以下の問 I、II の両方に解答せよ。

DNA は二本の鎖状ポリヌクレオチドが水素結合を介して緩やかに結合することにより、二重鎖構造をなしている。溶媒中の DNA は高温状態にしたり、力を加えると、一本鎖に解離することが知られている。この現象に関する単純化したモデルを用いて、問 I では熱力学的な議論、問 II では統計力学的な考察をする。

- I. 伸縮の無視できる二本のひも状分子を考える。ひも状分子はマクロなスケールの長さを持ち、熱力学的な議論が有用である。下図のように、二本鎖の一方のひもはある面内の直線上に固定され、もう一方のひもは部分的に解離して溶媒中を運動できるとする。この系が温度 T の熱平衡状態にあり、運動できるひもの末端が完全に二重鎖状態である図中の点線から垂直距離 R の面内にあるとき、面に垂直な方向のひもの張力の大きさを $X(T, R)$ とする。面に平行な方向の張力は考慮しなくてよいとする。以下の問いに答えよ。



- (1) 準静的に微小距離 dR だけひもを引っ張るとき、ひもに対して外力のする仕事は $X dR$ となる。ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, R)$ の微小変化 $dF(T, R)$ を

$$dF(T, R) = \boxed{\text{①}} dT + \boxed{\text{②}} dR$$

と表したとき、 $\boxed{\text{①}}$ と $\boxed{\text{②}}$ をエントロピー $S(T, R)$ などを用いて答えよ。

- (2) 張力の大きさ $X(T, R)$ をヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, R)$ を用いて表せ。
 (3) この系の内部エネルギーを $U(T, R)$ とすると、エネルギー方程式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_T = X - T \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_R$$

が成り立つことを示せ。

- (4) 距離 R が分子の全長に比べて十分短いとき、 $X(T, R)$ は R に依存せず、その温度依存性はある温度 T_c を境に以下のように与えられるとする：

$$X(T, R) = \begin{cases} 0, & (T > T_c \text{ のとき}), \\ A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right), & (T < T_c \text{ のとき}). \end{cases}$$

ここで A は正の定数である。このひも状分子を T_c 以下において断熱的に引っ張るとき、ひも状分子の温度は上昇するか下降するかを理由とともに述べよ。ただし、 R 一定の条件での熱容量 C_R は T_c 以下で温度に依らない定数とする。ちなみに針金などの多くの一次元物質では温度は下がり、ゴムでは温度は上がる。

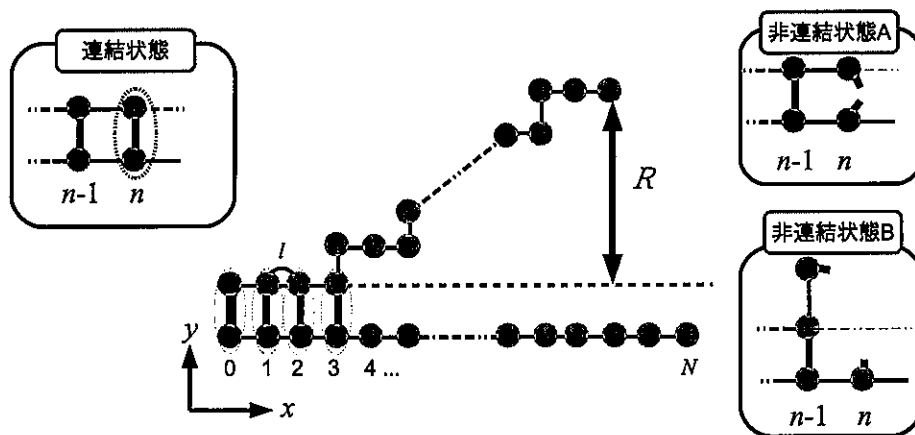
(次のページに続く)

平成 26 年度 修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 3 問 物理学 (2) (その 2)

(前ページから続く)

II. 次に、ジッパーのように単純化したモデルを用いて、統計力学的に考察する。 $N+1$ 個の分子がひも状に並んだ二本の分子鎖を考える。下図に示すように、分子間の長さを l とし、下段の分子鎖は直線上に固定されている。左端の分子を 0 番目として、上段の分子鎖中の n 番目の分子は、下段の n 番目の分子のみと相互作用する。0 番目の分子対は常に連結状態にあり、その他の N 個の分子対は 1 つの連結状態と二種類の非連結状態をとることができる。二種類の非連結状態 A と B は上段の分子がそれぞれ $+x$ 方向と $+y$ 方向へ配向する状態に対応し、このときの分子対のエネルギーは 0 とする。一方、連結状態をとる分子対のエネルギーは $-\epsilon$ ($\epsilon > 0$) とする。また、0 番目から $n-1$ 番目までの分子対が全て連結状態にあるときのみ n 番目の分子対は連結状態をとることができる。これらのモデルの設定から、二本の分子鎖のとりうる状態として、ジッパー状の分子配置のみが許され、途中にループ状の連結状態が形成されることはない。上段の分子鎖が全て連結状態にある図中の破線と上段の分子鎖の N 番目の分子の垂直距離を R とする。この二本の分子鎖が温度 T の熱平衡状態にあるとして、以下の問いに答えよ。ただし、ボルツマン定数は k_B とする。



- (5) 0 番目から N_1 番目までの分子対が連結状態にあり、 $N_1 + 1$ 番目以降が非連結状態にあり、距離 $R = lm$ のときの状態数を $W(m, N_1)$ とする。ただし、 m は非負の整数とする。系の分配関数 $Z(T, m, N)$ を $W(m, N_1)$ を用いて表せ。
- (6) 問 (5) の状態数 $W(m, N_1)$ を N 、 N_1 、 m を用いて表せ。
- (7) 簡単のために距離 R に制限を加えない状況を考える。このときの分配関数 $\tilde{Z}(T, N) = \sum_{m=0}^N Z(T, m, N)$ を計算せよ。
- (8) 問 (7) の状況で、連結状態にある分子対の数 N_1 の期待値 $\langle N_1 \rangle$ を温度 T の関数として求めよ。
- (9) N が十分大きいとき、連結状態にある分子対の割合 $\langle N_1 \rangle / N$ の温度依存性の概形を描いて、その温度依存性の特徴について論ぜよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 4 問 物理学 (3) (その 1)

以下の I、II の両方に解答せよ。

I. 薄いアルミ箔でできたアルミカップ (図 1) を 1 個または複数個重ねたものを初速度ゼロで 2m の高さから落下させ、地面に着くまでの時間 t (落下時間) を測定したところ、表 1 のような結果が得られた。アルミカップは重ねても形状は変わらないものとし、アルミカップの質量 (重ねた場合は合計の質量) を M 、重力加速度の大きさを g として以下の問いに答えよ。

- (1) 速度 v で落下しているアルミカップに働く空気抵抗 f が、① $f = -av$ (粘性抵抗) の場合、② $f = -bv^2$ (慣性抵抗) の場合、それぞれについて終端速度 v_T を求めよ。ただし、 a 、 b は v に依存しない正の係数とする。
- (2) 落下速度が終端速度の $(1 - e^{-1}) \approx 0.63$ 倍に達するのにかかる時間を τ とする。アルミカップに働く空気抵抗が粘性抵抗の場合、 τ は v_T と g を用いてどのように表せるか。
- (3) アルミカップは速やかに終端速度に達する (つまり $\tau \ll t$) と仮定する。アルミカップに働く空気抵抗は粘性抵抗であるとして、表 1 のアルミカップ 1 個のデータから τ の値を有効数字 1 桁で求めよ (重力加速度の大きさは $g = 10 \text{ m/s}^2$ とせよ)。下線の仮定は妥当と言えるか。
- (4) アルミカップに働く空気抵抗が慣性抵抗の場合、問(3)の下線の仮定は妥当と言えるか、理由とともに答えよ。
- (5) 表 1 の実験結果から、アルミカップに働いている空気抵抗は粘性抵抗と慣性抵抗のどちらが支配的と言えるか。必要であればグラフを描いて考察せよ。
- (6) アルミカップに働く空気抵抗の単純なモデルとして、図 2 のように速度 v で落下するアルミカップの底面に、静止している空気分子が完全弾性衝突する状況を考える。空気分子間の衝突やアルミカップの側面に衝突する空気分子の影響は考えない。空気分子の平均質量を m 、空気分子の数密度を n 、アルミカップの底面の面積を S として、空気抵抗 f の大きさを求めよ。
- (7) 実験に用いたアルミカップの質量は 0.23 g 、底面の直径は 5 cm であった。問(6)のモデルは表 1 の実験結果を定量的に再現できるか検討せよ (計算には空気の密度 1.2 kg/m^3 、重力加速度の大きさ 10 m/s^2 を用いよ)。実験結果がモデルに従わない場合は、その理由について考察せよ。

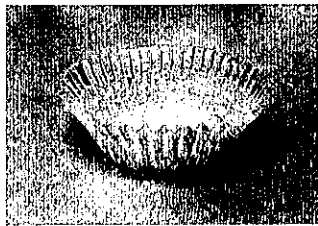


図 1

アルミカップの個数	1個	2個	3個	4個
落下時間 t (s)	1.8	1.3	1.1	1.0
$1/t$ (s^{-1})	0.56	0.77	0.91	1.0
$1/t^2$ (s^{-2})	0.31	0.59	0.83	1.0

表 1

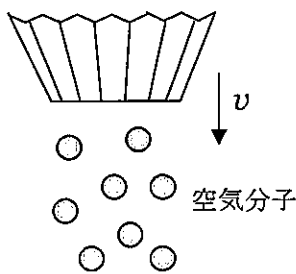


図 2

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 4 問 物理学 (3) (その 2)

II. ネオジム磁石は大変強力であり、互いにくっついた 2 つのネオジム磁石を引き離すのは容易ではない。2 つのネオジム磁石を引き離すために必要な力を計算するために、電場と磁場 (磁束密度) のアナロジーを利用しよう。まず図 3 のように電圧 V の電源で充電された後に電源から切り離された平行平板コンデンサの電極間に働く力を考える。電極の端の影響は無視でき、電極間の電場は一様であるとする。また、電極間の媒質の誘電率は、真空の誘電率 ϵ_0 に等しいとする。電極の面積を S 、電極間の距離を d として以下の問いに答えよ。

- (8) 電極間の電場の大きさ E 、および蓄えられている電荷量 Q を求めよ。
- (9) コンデンサに蓄えられているエネルギー U を E を用いて表せ。
- (10) 電極間の距離を Δd だけ変化させた際、 U はどれだけ変化するか。その結果を用いて電極間に働く力を求めよ。

次に、軸方向に一様に磁化された 2 つの円柱状磁石の一方の N 極と他方の S 極を向かい合わせ、隙間を空けた状況を考える。このときの磁束線の様子を図 4 に示す。隙間の媒質の透磁率は、真空の透磁率 μ_0 に等しいとする。

- (11) 隙間が十分小さければ、隙間の磁束密度はほぼ一様になる。隙間の間隔を d 、磁石の断面積を S 、磁束密度の大きさを B として、隙間に蓄えられている磁場のエネルギーを求めよ。
- (12) 断面積が 1cm^2 の円柱状ネオジム磁石の磁極表面における磁束密度の大きさを測定したところ、 0.7T であった (これは同じ形状のフェライト磁石の約 4 倍である)。このネオジム磁石 2 個を図 5 のように互いにくっつけた。これらを引き離すために必要な力の大きさを kg 重の単位で求めよ。計算には真空の透磁率の値 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{N/A}^2$ 、 $g = 10 \text{m/s}^2$ を用いよ。

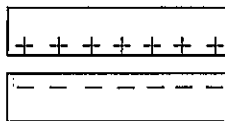


図 3

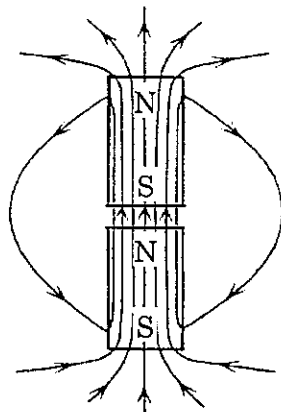


図 4

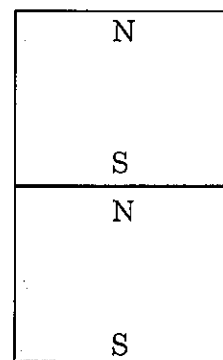


図 5

平成26年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第5問 物理学 (4) (その1)

物質中の電子を自由電子とみなし、電子の電荷を $-e$ ($e > 0$)、質量を m 、単位体積あたりの電子数を n とする。以下の I、II の両方に解答せよ。必要であれば、 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C、 $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg、さらに、ボルツマン定数 $k_B = 1.4 \times 10^{-23}$ J/K、プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}$ Js を用いよ。

I (1) 1 個の自由電子に対する時間に依存しないシュレディンガー方程式を書き下し、固有関数、エネルギー固有値を求めよ。ただし、波動関数 $\varphi(x, y, z)$ は、十分大きな長さ L に対して、周期境界条件 $\varphi(x+L, y, z) = \varphi(x, y, z)$, $\varphi(x, y+L, z) = \varphi(x, y, z)$, $\varphi(x, y, z+L) = \varphi(x, y, z)$ を全ての x, y, z について満たすものとする。

(2) 同様の境界条件を満たす単位体積あたり n 個の自由電子に対して、 $T = 0$ K におけるフェルミ波数 k_F 、フェルミエネルギー E_F を求めよ。

(3) アルミニウムの単位体積あたりの電子数 n は $1.8 \times 10^{29} \text{m}^{-3}$ である。このとき、 $k_B T_F = E_F$ で定義される T_F のおよその大きさを見積もれ (例: 10^{-2} K)。

(4) この量子論的自由電子系の有限温度の振る舞いを以下のように考えよう。すなわち、 E_F 近傍の $k_B T$ 程度のエネルギー幅にある電子のみが、熱エネルギーを持っていると考える。このことから、電子の単位体積あたりの定積比熱 c_v を大まかに見積もれ。

II 次に、電子輸送現象を古典論で考えてみよう。すなわち、物質中の電子を I 同様、自由電子とみなし、その運動を古典力学で表現できるとする。電子は平均時間間隔 τ でイオン等への衝突を繰り返すため、速度 \mathbf{v} に比例する抵抗力 $-m\mathbf{v}/\tau$ を受ける。

(5) 試料に一樣な定常電場 \mathbf{E} がかけられている場合、電子の平均速度 $\langle \mathbf{v} \rangle$ が運動方程式

$$m \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} = -e\mathbf{E} - m \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{\tau} \quad (\text{a})$$

に従うとして、定常状態での平均速度の電場方向成分 v_D を求めよ。但し $\langle \rangle$ は各時刻での速度分布についての平均を表す。

(6) 熱平衡状態では、試料中の電子の速度分布は等方的であり、 $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$ 、 $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ が成り立つ。また温度 T の熱平衡状態における $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle}$ を $V[T]$ とおく。以下、温度勾配の効果を考える。図1(a)のように x 方向に温度勾配があると電子の速度分布が x に依存し、かつ $\langle v_x \rangle \neq 0$ となる。電子は衝突を通してだけ周囲と局所的な熱平衡になると仮定し、衝突直後の速度の大きさはその点における温度のみで決まるとする。時間 τ の間に電子が衝突なしに x 方向に進む平均距離は $V[T(x)]\tau$ で与えられる。したがって点 x における $\langle v_x \rangle \equiv v_T(x)$ は、温度勾配に沿って図1(a)の高温側の点 $x_+ = x + V[T(x)]\tau$ からくる電子と低温側の点 $x_- = x - V[T(x)]\tau$ からくる電子、

平成26年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第5問 物理学(4) (その2)

それぞれの速度の x 成分の平均

$$v_T(x) = \frac{-V[T(x_+)] + V[T(x_-)]}{2} \quad (b)$$

で近似できるとする。 $V[T(x)]\tau$ は温度勾配方向の試料の長さ比べて十分小さく、かつ温度勾配は十分緩やかであると仮定する。このとき以下の式が成り立つことを示せ。

$$v_T(x) = -\frac{\tau}{3m} \frac{d}{dx} \epsilon(x). \quad (c)$$

ここで $\epsilon(x) = \frac{3m(V[T(x)])^2}{2}$ は電子1個の平均的なエネルギーである。

(7) 図1(b)のように、電流の流れない開いた回路のなかで試料に温度勾配をつけた結果、問(6)で考察した機構により試料の両端にたまった電荷によって電場が発生する。電荷の蓄積は、発生する電場による電子の平均ドリフト速度 v_D と温度勾配による電子の平均熱速度 v_T の和がゼロになるまで続く。このように、開いた回路のなかで試料に温度勾配 dT/dx をかけるとその方向に電場 E が発生する現象をゼーベック効果と呼び、

$$E = Q \frac{dT}{dx} \quad (d)$$

のように近似的に表現される。 Q をゼーベック係数と呼ぶ。 Q が

$$Q = -\frac{c_v}{3ne} \quad (e)$$

で与えられることを示せ。ただし、 c_v は単位体積あたりの定積比熱である。

(8) 電子が古典統計に従うとした場合、 Q の大きさを、有効数字1桁で評価せよ。

(9) アルミニウムのゼーベック係数は、 $-2.0\mu\text{V}/\text{K}$ (100°C での値)である。この値と問(8)で評価した値を比較し、さらに問(4)で考察したことも踏まえ、自由にかつ簡潔に議論せよ。ただし、量子論でも(e)式が成り立つとしてよい。

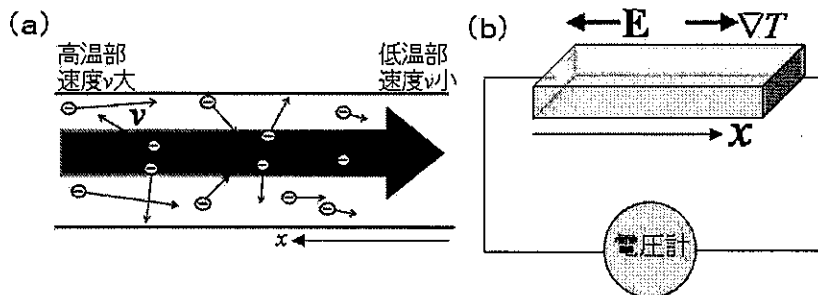


図1 (a) 温度勾配下の電子の速度分布 (b) 開いた回路中の試料のゼーベック効果

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) その 1

次の問 I~IV に答えよ。

I. 水素原子の電子波動関数は動径関数 $R_{nl}(r)$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ の積の形

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

で表される。ただし、 (r, θ, φ) は原子核の位置を原点とする球座標 (3 次元極座標) である。次の問に答えよ。

- (1) 図 1 に水素原子の 2s, 2p, および 3s 状態の動径関数のグラフを示した。ただし、横軸は r/a_0 で、 a_0 はボーア半径である。(A), (B), (C) のそれぞれがどの状態の動径関数かを答えよ。
- (2) 水素原子の $2p_z$ 状態の $|\psi_{nlm}(x, y, z)|^2$ が最大となるのは 3 次元空間内のどこか。図 1 のグラフを参考にし、原子核の位置を原点とするデカルト座標 (x, y, z) を用いて、例にならって答えよ。
 例 : $(a_0, 2a_0, 3a_0)$ および $(-3a_0, -2a_0, -a_0)$

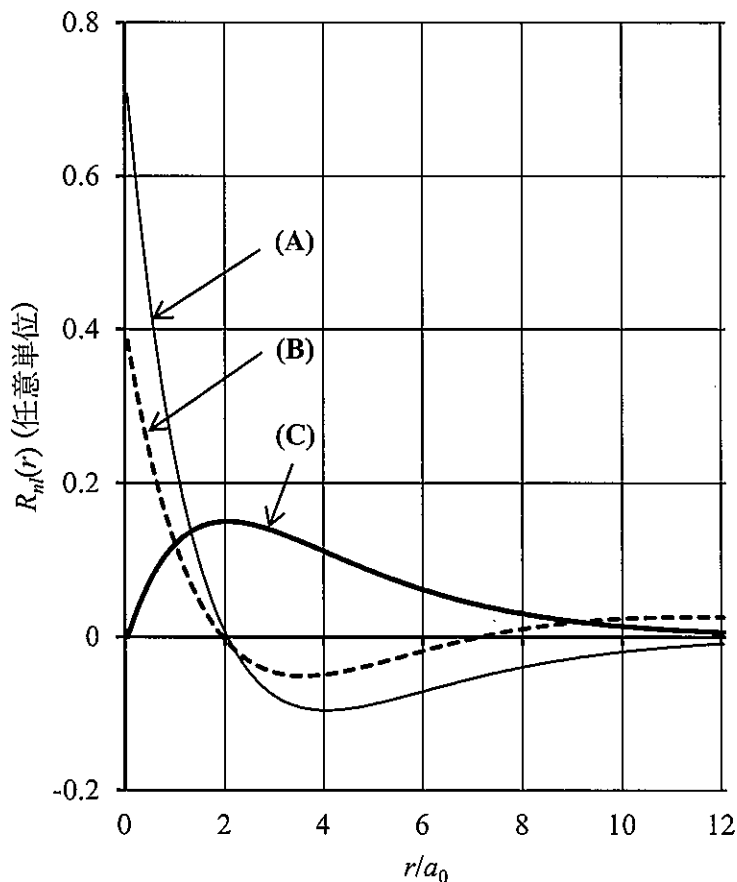


図 1

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) その 2

II. Li 原子の状態遷移 $(1s)^2(2s)^1 \leftrightarrow (1s)^2(2p)^1$ に対応するスペクトルの遷移波数は $1.490 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ である。また、系列 $(1s)^2(2p)^1 \leftrightarrow (1s)^2(nd)^1$ ($n = 3, 4, 5, \dots$) の遷移波数は良い精度で式

$$\tilde{\nu} = A - \frac{R}{n^2} \quad (n = 3, 4, 5, \dots) \quad (1)$$

に当てはまる。ただし、 $A = 2.858 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 、 R はリュードベリ定数 $1.097 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ である。下の問に答えよ。ただし、 $\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$ のとき $hc\tilde{\nu} = 1.240 \times 10^{-4} \text{ eV}$ であるとせよ。 h はプランク定数、 c は光速である。

- (1) 定数 A はどのような量に対応しているか答えよ。
- (2) Li 原子のイオン化エネルギー (単位 eV) を求めよ。
- (3) 式(1)が良い精度で当てはまる理由を説明せよ。

III. LiH 分子の極性について調べるために、ヒュッケル近似にもとづく分子軌道計算を行った。軌道エネルギーの低い順に

$$\begin{aligned} \phi_{1\sigma} &= 1.0 \chi(\text{Li}1s) \\ \phi_{2\sigma} &= 0.8 \chi(\text{H}1s) + 0.6 \chi(\text{Li}2s) \\ \phi_{3\sigma} &= 0.6 \chi(\text{H}1s) - 0.8 \chi(\text{Li}2s) \end{aligned}$$

という結果を得た。ただし、 $\chi(\text{Li}1s)$ 、 $\chi(\text{Li}2s)$ 、 $\chi(\text{H}1s)$ はそれぞれ Li 1s, Li 2s, H 1s 原子軌道を表す。次の問に答えよ。

- (1) LiH の電子配置を例にならって答えよ。例： $(1\sigma)^2(2\sigma)^1(3\sigma)^2$
- (2) 2σ 軌道の電子は Li と H 原子のどちらの側にどれだけ偏って存在しているか。原子軌道にかかる係数の値から算出し、例にならって答えよ。
例： Li 側：H 側 = 49 : 51
- (3) 全電子を考慮し、LiH の分極は $\text{Li}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ 、 $\text{Li}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ のどちら向きか答えよ。
- (4) 電荷の偏りの大きさ $|\delta|$ を答えよ。ただし、完全なイオン結合 Li^+-H^- または Li^--H^+ であった場合に $|\delta| = 1$ であるとする。

平成26年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第6問 化学(1) その3

IV. BF_3 分子は平面正三角形構造をとる。この分子に関する以下の文章を読み、問に答えよ。

BF_3 分子の赤外吸収スペクトルの計測を行った。観測された吸収バンドの遷移波数とその帰属を表1に示す。基準振動は図2に示したように、全対称伸縮振動(ν_1)、面外振動(ν_2)、縮重伸縮振動(ν_3)、縮重変角振動(ν_4)であり、それぞれの振動量子数を $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ とする。観測された全ての吸収バンドは振動基底状態からの遷移であった。例えば、 480 cm^{-1} の吸収バンドは、 $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) = (0, 0, 0, 1) \leftarrow (0, 0, 0, 0)$ の遷移によるものである。

表1. 吸収バンドの遷移波数とその帰属 $(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) \leftarrow (0, 0, 0, 0)$

$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$	$(0, 0, 0, 1)$	$(0, 1, 0, 0)$	$(1, 0, 0, 1)$	$(0, 0, 1, 0)$
遷移波数 (cm^{-1})	480	720	1370	1500

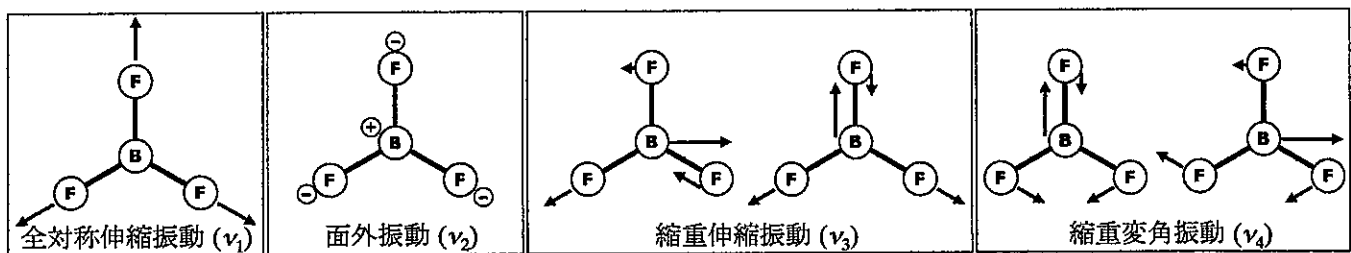


図2. BF_3 分子の基準振動。⊕と⊖は紙面外への逆位相の振動を表す。

- BF_3 分子の振動の自由度はいくつか答えよ。
- $(1, 0, 0, 0) \leftarrow (0, 0, 0, 0)$ の遷移は禁制である。その理由を答えよ。
- 表1から振動準位 $(1, 0, 0, 0)$ と $(0, 0, 0, 0)$ のエネルギー差を波数単位 (cm^{-1}) で求めよ。
- BF_3 分子の回転の自由度はいくつか答えよ。
- 基底状態における BF_3 分子の純回転遷移は禁制である。その理由を答えよ。
- B原子を通り分子平面に垂直な軸をz軸とする。z軸回りの慣性モーメント I_z を、B原子の質量 m_B , F原子の質量 m_F , B-F間距離 r_{BF} , F-F間距離 r_{FF} を用いて表せ。ただし、全ての記号を用いるとは限らない。
- 表1にある 720 cm^{-1} の吸収バンドは、多数のピークからなる。これらのピークの解析から、z軸回りの回転定数は、振動基底状態よりも振動励起状態のほうが大きいことが分かった。その理由を答えよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 7 問 化学 (2) その 1

以下の問 I から V に答えよ。必要であれば表 1 の周期表を用いよ。

表 1. 周期表の抜粋

族番号	4	5	6	7	8	9	10	11
元素	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

I. アジ化水素 HN_3 について以下の問に答えよ。

- (1) HN_3 分子における原子の配列は $\text{HN}^1\text{N}^2\text{N}^3$ である。 HN_3 分子のルイス構造を書け。共有電子対を「-」で、孤立電子対を「••」で示すこと。共鳴も考慮すること。
- (2) VSEPR (原子価殻電子対反発) を用いて HN_3 分子の立体構造を説明せよ。
- (3) N^1 と N^2 間、 N^2 と N^3 間の結合長はどちらが長いと推測できるか、理由とともに答えよ。

II. 2 種類のイオン A と B からなるイオン性結晶がある。その結晶の単位格子の構造は、A のつくる立方最密充填構造のすべての四面体孔に B が入ったものである。晶系は立方晶系 ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) である。以下の問に答えよ。

- (1) この結晶の単位格子は、単純格子、体心格子、面心格子のうちのどれか。
- (2) A, B は単位格子中にそれぞれいくつ存在するか。
- (3) A, B の配位数はそれぞれいくつか。
- (4) A と B の最近接距離を、格子定数 a を用いてあらわせ。

III. ルイス酸に関する以下の問に答えよ。

- (1) 以下の反応の生成物 C, D を立体構造が分かるように示せ。

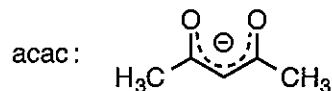
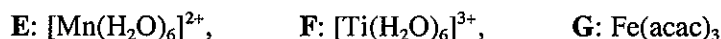


- (2) SiX_4 (X はハロゲン) のルイス酸としての強さが $\text{SiF}_4 > \text{SiCl}_4 > \text{SiBr}_4 > \text{SiI}_4$ の順になる理由を説明せよ。
- (3) BX_3 (X はハロゲン) のルイス酸としての強さが $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$ の順になる理由を説明せよ。
- (4) BCl_3 と AlCl_3 のどちらが硫化ジメチルに対して強いルイス酸となるか理由とともに答えよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 7 問 化学 (2) その 2

IV. 八面体型錯体 E から G に関する以下の問に答えよ.



- (1) 錯体 E から G の中でキラリティーを持つ錯体を全て列挙せよ.
- (2) 結晶場理論に基づき, 正八面体型錯体の d 軌道のエネルギー準位図を示せ.
- (3) 錯体 E から G について, 金属イオンの酸化数と d 電子数を答えよ.
- (4) 錯体 E, F の d-d 遷移に基づく吸収のモル吸光係数(ϵ)がそれぞれ $0.04, 4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である事実をもとに, 錯体 E, F の d 電子の電子配置を示し, その根拠を述べよ.

V. 直線型 ML_2 錯体(M は金属イオンを示し, L は σ 結合性の配位子とする)の分子軌道を正八面体型 ML_6 錯体の分子軌道から作成する. ML_6 の分子軌道のうち d 軌道の寄与の大きな分子軌道は図 1 に示す反結合性の a, b と非結合性の c, d, e である. 以下の問に答えよ.

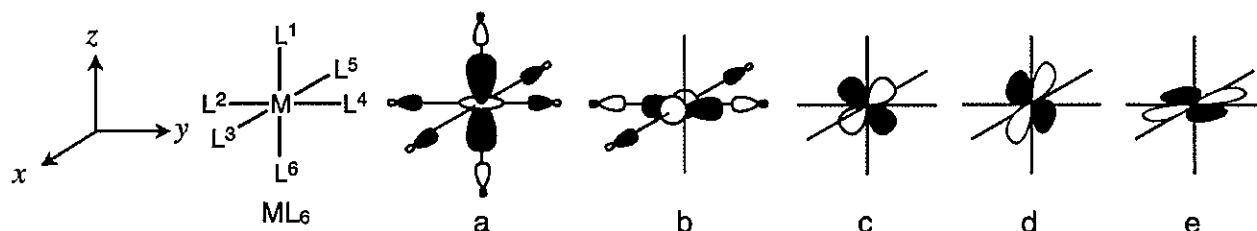


図 1. ML_6 錯体の模式図と d 軌道の寄与の大きい分子軌道(a から e)の模式図.

- (1) ML_6 錯体の xy 平面上の 4 つの配位子を取り除き直線型 ML_2 錯体にする. ML_2 錯体の d 軌道の寄与の大きな 5 つの分子軌道の模式図を図 1 にならって示せ.
- (2) ML_2 錯体の d 軌道の寄与の大きな分子軌道のエネルギー準位図を ML_6 錯体のエネルギー準位図と並べて示せ.
- (3) 実際には金属イオンの一部の d 軌道は s 軌道と混成する. このとき, s 軌道が配位子の軌道と結合的に相互作用した結果得られる分子軌道を図示せよ. 図のみで説明しにくければ, 分子軌道のどこに変化が起こったか, 言葉も使って示して良い.
- (4) 問(3)の混成の結果を考慮したエネルギー準位図を問(2)の結果と並べて示せ.
- (5) 問(4)の結果をもとに, 表 1 の周期表にある遷移金属の中から直線型錯体の形成が有利な 1 価の遷移金属イオンを示し, その根拠を述べよ.

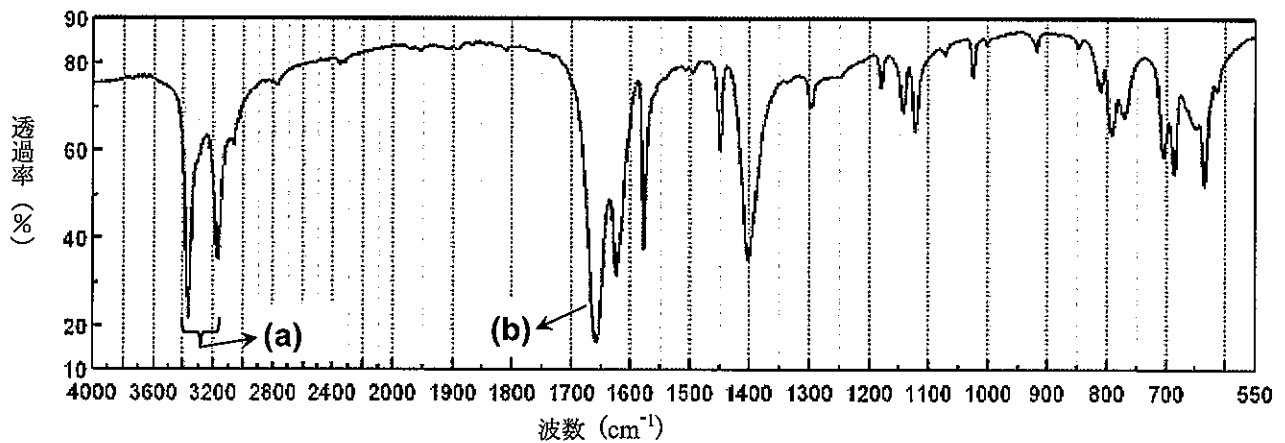
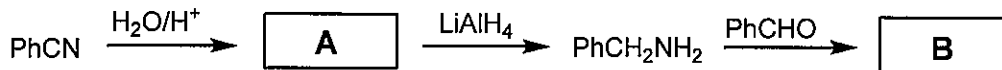
平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 1

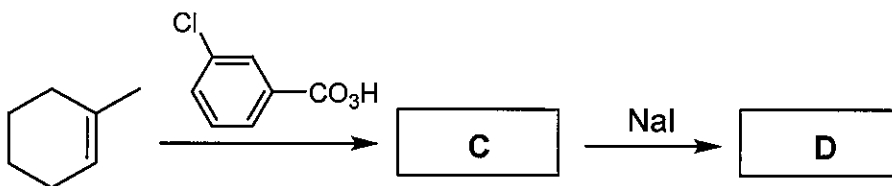
問題 I~IV に答えよ。

I. (1), (2)の間に答えよ。

(1) 次の反応における主生成物 **A**, **B** の構造式を書け。立体異性体が考えられる場合は立体配置がわかるように表せ。なお、**A** の赤外吸収スペクトルを下に示す。赤外吸収帯 (a) 及び (b) は何の官能基によるものか答えよ。



(2) 次の反応における主生成物 **C**, **D** の構造式を書け。立体異性体が考えられる場合は立体配置がわかるように表せ。



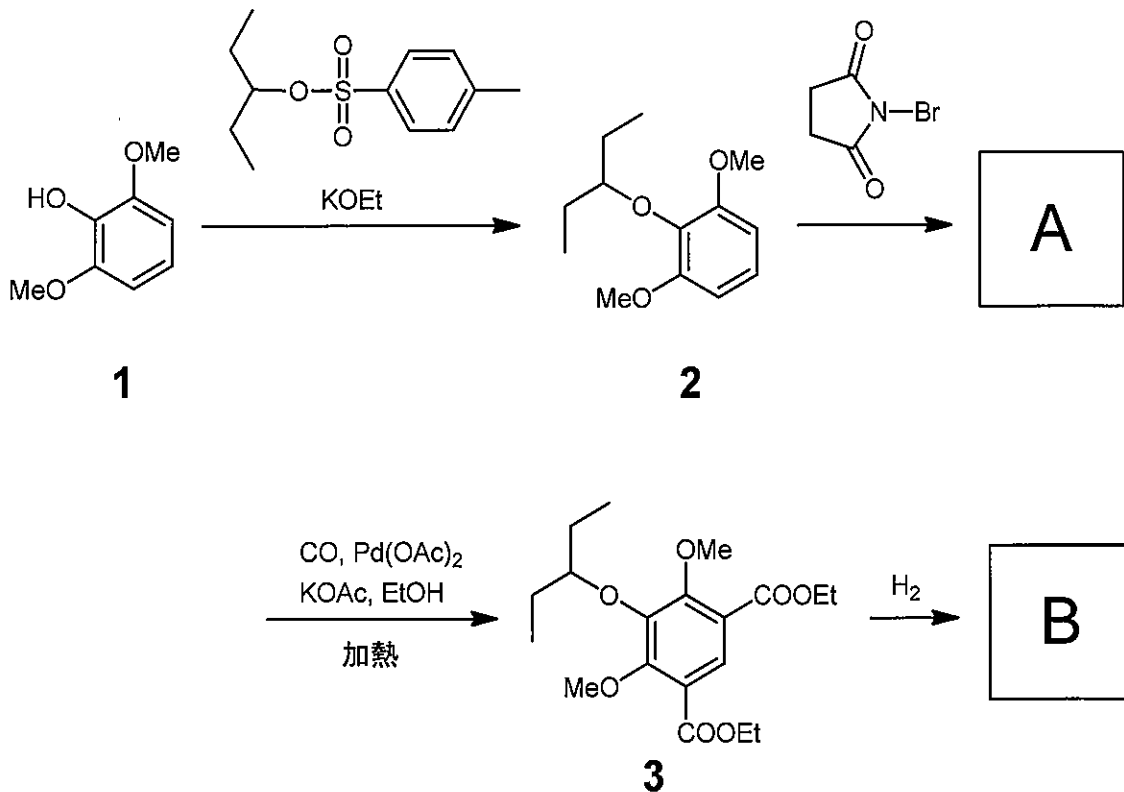
II. (1)~(3)の間に答えよ。

	①	②	問
(1)			①と②中の H はどちらの酸性が強いか。なぜそう判断したかも説明せよ。
(2)	$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	①と②中の H はどちらの酸性が強いか。なぜそう判断したかも説明せよ。
(3)			①と②中の H は $^1\text{H-NMR}$ においてどちらが低磁場 (高 δ 値) に現れるか。その理由も説明せよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 2

Ⅲ. 次の合成経路に関して、以下の間に答えよ。



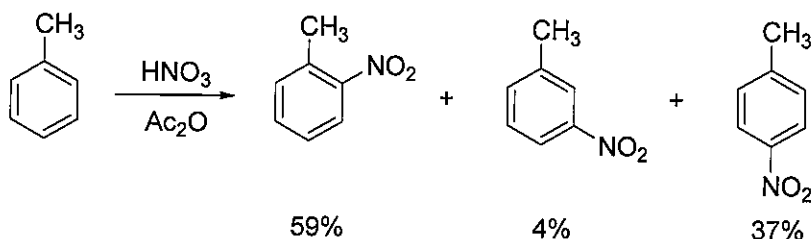
- (1) 化合物 **1** から **2** を合成する反応の機構を説明せよ。
- (2) 化合物 **A** の構造式を書け。
- (3) 化合物 **3** を金属触媒下で水素添加すると、すべての水素がベンゼン環平面の片側から付加して、シクロヘキサン骨格をもつ化合物 **B** が得られる。**B** の最安定配座を、シクロヘキサン骨格をいす形にして書け。
- (4) **B** のすべての不斉炭素の立体配置を *RS* 表示せよ。
- (5) **B** の鏡像異性の有無について説明せよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 3

IV. 芳香族化合物の性質は、芳香環に置換基を導入することによって著しく変化する。次の間に答えよ。

(1) トルエンを無水酢酸中 25 °C で硝酸と反応させるとニトロ化が進行し、以下に示す生成物分布が得られた。また、この反応は、同条件下におけるベンゼンの反応よりも速やかに進行し、ベンゼンの速度定数に対するトルエンの相対的な速度定数は 22 であった。以下の間に答えよ。



(a) トルエンの反応が、ベンゼンの反応に比べて速やかに進行した理由を、ニトロ化の反応機構に基づいて説明せよ。

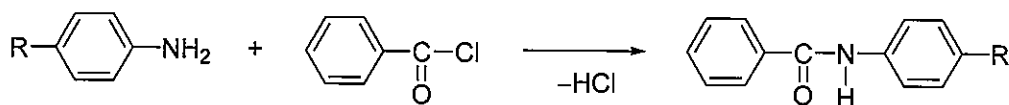
(b) トルエンの *o*-位の一つにおけるニトロ化反応の速度定数は、ベンゼンの一つの位置における速度定数の何倍になるか。有効数字 2 桁で答えよ。解答が得られる過程も示すこと。なお、生成物の生成比は、それぞれの生成物を与える反応の速度定数の比に等しいものとする。

(2) 1930 年代に米国の化学者 L. P. Hammett は、*m*-および *p*-置換ベンゼン誘導体の反応速度に及ぼす置換基の効果を定量化するために式 1 を提案した。

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \log \frac{K_a}{K_{a0}} \quad \text{式 1}$$

ここで、 k と k_0 はそれぞれ、注目する反応における置換基がある場合とない場合（置換基は水素原子）の速度定数、 K_a と K_{a0} はそれぞれ、対応する置換基をもつ安息香酸と非置換の安息香酸の酸解離定数である。また、 ρ は反応の種類と条件によって決まる定数である。

(a) ベンゼン中 25 °C における、様々な置換基をもつアニリンと塩化ベンゾイルとの反応も式 1 を満たす。



① アニリン ($R = H$) と塩化ベンゾイルとの反応の機構を説明せよ。

② この反応における定数 ρ の符号は正、負のいずれか。判断した理由とともに述べよ。

(b) 反応によっては式 1 を満たさない場合もある。例えば、ベンゼン中、*p*-位に置換基をもつ塩化ベンゾイルとトリメチルアミンとの反応について、 $\log \frac{K_a}{K_{a0}}$ に対して $\log \frac{k}{k_0}$ をプロットすると図 1 のようになり直線関係が得られない。

(第 8 問 化学 (3) その 4 に続く)

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 4



塩化 *p*-置換ベンジルとトリメチルアミンとの反応が、図のような曲線を与える理由を反応機構に基づいて説明せよ。

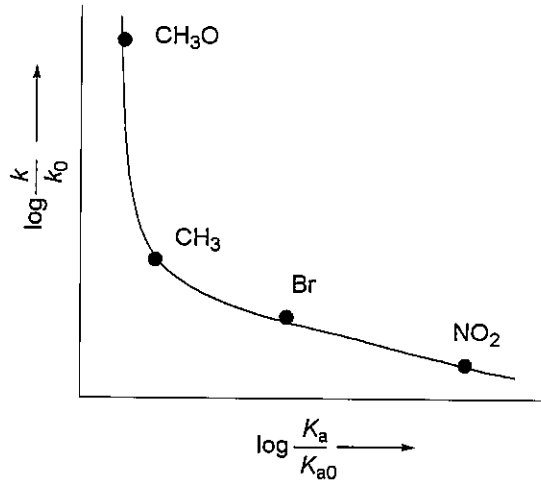


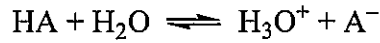
図 1. 塩化 *p*-置換ベンジルとトリメチルアミンとの反応における $\log(k/k_0)$ と $\log(K_a/K_{a0})$ のプロット。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 9 問 化学 (4) その 1

化学平衡に関する以下の問 I~III に答えよ。

- I. 酸塩基は化学全般におけるもっとも基本的な概念の一つである。酸の水中でのイオン解離は、次式のように表され、



酸 HA の強さは、酸解離定数 K_a または酸解離指数 $\text{p}K_a$ で表される。

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

一方、塩基の水中でのイオン解離は、次式のように表され、



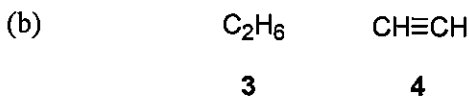
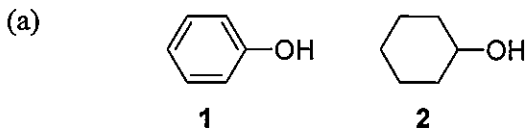
塩基 B の強さは、塩基解離定数 K_b または塩基解離指数 $\text{p}K_b$ で表される。

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

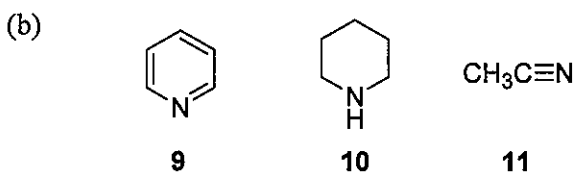
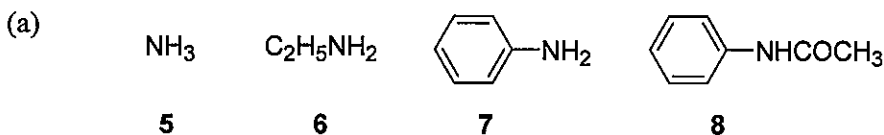
$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

有機化合物の酸・塩基の強さについて、以下の問(1)から(5)に答えよ。

- (1) 次の各グループの化合物で、酸としてより強いものはどちらか、理由も述べよ。



- (2) 次の各グループの化合物を、塩基としての強さが増大する順に並べ、その理由を説明せよ。

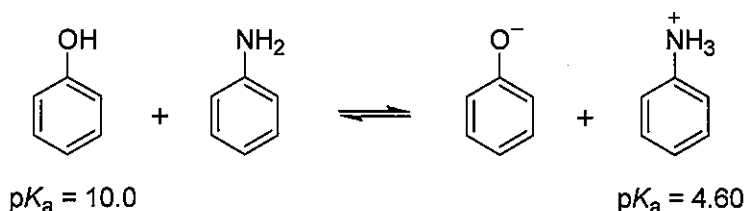


平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 9 問 化学 (4) その 2

(3) 塩基 B の強さは、その共役酸 BH^+ の pK_a で表すことも多い。アンモニア ($pK_b=4.75$) について、その共役酸の水中におけるイオン解離の式を書き、 pK_a の式を示せ。そのうえで、 pK_a の値を求めよ。

(4) 酸塩基反応は、 pK_a がわかると、どちらに片寄るかが予想できる。水溶液中における以下の反応について、平衡定数を 10^x の形で示し、どちらに片寄るかを述べよ。



(5) 飽和炭素原子に結合した水素原子は、通常はプロトンとして解離しにくい、カルボニル基の α 位にある場合には、プロトンとして解離しやすい。アセトアルデヒドに水酸化ナトリウム溶液を作用させたときに得られる生成物を、構造式で示せ。また、その生成機構を示せ。

II. 一定温度のもと、気相中の一酸化炭素が固体表面に吸着するとき、その吸着量と気相中の一酸化炭素の圧力 p_{CO} の関係を考える。吸着・脱離過程は以下の反応式で与えられる。



ここで、 CO(g) は気相中の CO 分子、 S は固体表面の吸着サイト、 $\text{CO(ads)} \cdot \text{S}$ は表面に吸着した分子を表す。表面の吸着サイトの総数は決まっており、気相分子によって占められたサイトには、ほかの分子は吸着できない。吸着サイトが、分子によって占められている割合を被覆率 θ といい、

$$\theta = \frac{\text{吸着分子で占有された吸着サイトの数}}{\text{固体表面の吸着サイトの総数}} \quad (2)$$

で与えられる。吸着サイトの総数を σ_0 とすると、 CO 分子の吸着速度 v_a は

$$v_a = k_a(1 - \theta)\sigma_0 p_{CO} \quad (3)$$

脱離速度 v_d は

$$v_d = k_d\theta\sigma_0 \quad (4)$$

で与えられる。ただし、 k_a 、 k_d はそれぞれの反応の速度定数である。

(1) 吸着の速度式 (3) について、 $(1 - \theta)\sigma_0$ は何を意味するかを簡潔に述べよ。

(2) CO の吸着と脱離が平衡状態にあるとする。このときの θ を、平衡定数 $K_{ads} = k_a/k_d$ を用いて表せ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 9 問 化学 (4) その 3

- (3) θ と $K_{\text{ads}}p_{\text{CO}}$ の関係をもその特徴がわかるようにグラフで表せ。また、気相の CO の圧力によって θ がどのように変化するかを 50 字程度で述べよ。
- (4) 固体表面の吸着サイトの数を求めるためには、次のような実験を行う。ある圧力 p_{CO} で吸着と脱離を平衡状態にする。表面に吸着した CO のみを取りだして、 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における体積 V として測定する。すべての吸着サイトが CO 分子によって占められたとき、つまり $\theta = 1$ のときの体積を V_m とおく。 $1/V$ と $1/p_{\text{CO}}$ の関係を、 V_m と K_{ads} を用いて表せ。
- (5) 1 g の炭素に吸着した CO の体積 V は、以下の表 1 のようになった。

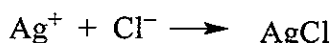
表 1. 気相中の CO の圧力 p_{CO} と体積 V

p_{CO}/Pa	1000	5000
V/cm^3	40.0	62.5

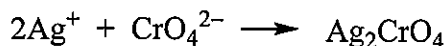
この実験結果から、この炭素にある吸着サイトの総数を求めよ。ただし、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。

III. 試料溶液中の塩化物イオン (Cl^-) の濃度を、以下に説明する塩化銀 (AgCl) とクロム酸銀 (Ag_2CrO_4) の水への溶解度の差を利用した滴定実験 (モール法) により求めたい。試料溶液にはあらかじめ指示薬として、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) の濃度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ となるように、クロム酸カリウム (K_2CrO_4) が加えてある。

塩化物イオンの濃度が未知の試料溶液が $2.0 \times 10^1 \text{ mL}$ ある。試料溶液に $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液を滴下すると、次式のように、 Ag^+ が Cl^- と反応してすぐに白色沈殿 (塩化銀) が生成した。



硝酸銀水溶液の滴下量の増加に伴い白色沈殿の量も増加し、ある時点で、次式のように、赤褐色沈殿 (クロム酸銀) が生成した。



赤褐色沈殿が生成し始めた点を滴定の終点とした。5 回実験を行った結果、滴定の終点までに平均して $1.6 \times 10^1 \text{ mL}$ の硝酸銀水溶液を要した。実験はすべて 25°C で行った。以下の問(1)から(4)に答えよ。計算問題は有効数字 2 桁で答えよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 相關基礎科学系 総合科目

第 9 問 化学 (4) その 4

必要であれば、以下に示す無機塩類の溶解度積 (25 °C) を使用せよ。

$$K_{sp1} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

$$K_{sp2} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.2 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$$

また、計算に必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ を用いよ。

- (1) この滴定実験は、試料溶液の pH が 6-10 程度の間で行う必要がある。考えられる理由を答えよ。
- (2) 滴定の終点までに滴下した硝酸銀の物質質量 (mol) を計算せよ。
- (3) 滴定の終点において、試料溶液中に溶解している銀イオンの物質質量を計算せよ。
- (4) (2)の解答から(3)の解答をひき算して得られた値は、終点までに沈殿した塩化銀の物質質量である。終点において、試料溶液中の塩化物イオンはほぼ塩化銀として沈殿したと仮定し、滴定前の試料溶液の塩化物イオンの濃度を計算せよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 10 問 生物学 (1) (その 1)

I. シナプスの働きについて、以下の問い答えよ。

- (1) シナプスの基本機能について、興奮性シナプス後電位 (EPSP) と抑制性シナプス後電位 (IPSP) の役割に触れながら説明せよ。
- (2) 脳の神経回路における抑制性シナプスの意義を述べよ。もし、抑制性シナプスが存在しなかったら脳はどのようになるだろうか。
- (3) 脳の神経回路では、「脱抑制 (disinhibition)」と呼ばれる、抑制作用を抑制する効果が知られている。興奮性ニューロンと抑制性ニューロンからなる回路を図示し、脱抑制が実際にどのように働くかを説明せよ。また、脱抑制による制御が脳機能に役立つ具体例を 1 つ挙げて説明せよ。

II. ショウジョウバエの初期胚における遺伝子発現について、以下の問い答えよ。

初期胚は多核の巨大な一細胞であり、転写因子 'X' が胚の前端でのみ生成され、図 1 のように、濃度勾配 $X(r, t)$ が形成されている。胚は長軸 r 方向の 1 次元空間で近似でき、核が長軸方向に Δr の間隔で配置されている (図 1 の o)。それぞれの核では 'X' によって別の転写因子 'Y' の発現が促進され、その結果 'Y' の濃度 Y は図 2 のように、ある位置を境に鋭く変化する。核の数や位置は時間的に一定で、核の大きさは無視でき、分子は核膜を自由に通過できるとする。

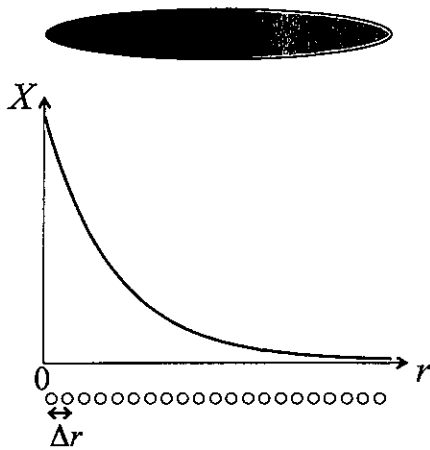


図 1

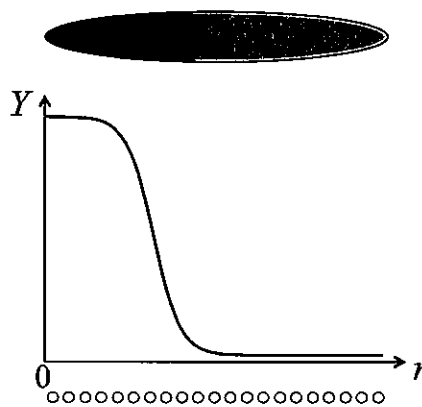


図 2

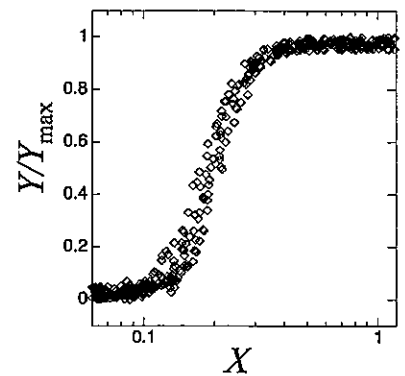


図 3

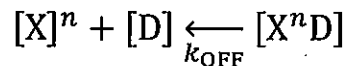
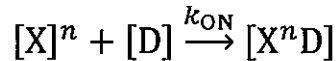
- (1) X は、単位時間あたりの速度係数 $k (> 0)$ に比例して分解される。前端 $r = 0$ で $X = X_0$ (一定値) であるとし、後端に向かって減衰するような、定常状態における $X(r, t)$ を求めよ。ただし、後端の境界の影響は無視する。また、'X' の拡散係数を D として、系の時空間発展は、以下の偏微分方程式に従うとする。

$$\frac{\partial X(r, t)}{\partial t} = -kX(r, t) + D \frac{\partial^2 X(r, t)}{\partial r^2}$$

第 10 問 生物学 (1) (その 2)

(2) 上で得られた解をもとに、隣り合う核間における定常状態での X の変化を $\Delta X = X(r, t) - X(r + \Delta r, t)$ とするとき、その変化の割合 $\Delta X/X$ を Δr の関数として求めよ。ただし Δr は十分小さいとして、 Δr の 1 次まで近似せよ。また、具体的に $\Delta r = 10 \mu\text{m}$, $k = 3 \times 10^{-5} / \text{s}$, $D = 0.3 \mu\text{m}^2 / \text{s}$ のとき、 $\Delta X/X$ を求めよ。

(3) 転写因子 'Y' をコードする遺伝子の調節領域 'D' には、'X' が n 個同時に結合したり解離したりするとする。その時の結合速度係数と解離速度係数をそれぞれ k_{ON} と k_{OFF} とする。すなわち、



これを反応速度論で定式化し、未結合の 'D' の濃度を Z 、複合体 'XⁿD' の濃度を C として、定常状態における C を X の関数として求めよ。ただし、 $Z + C = Z_T$ (一定値) として、 $k_{\text{OFF}} / k_{\text{ON}} = K_d^n$ とおくこと。

(4) Y の時間変化が

$$\frac{dY}{dt} = \alpha C - \gamma Y$$

で近似できたとする (α, γ は正の定数)。定常状態における Y を求めよ。また、 Y の最大値を $Y_{\text{max}} = \alpha Z_T / \gamma$ として、 $Y = Y_{\text{max}}$ の時の Z を求めよ。ただし、'Y' の拡散は無視できるとする。

(5) 各核における X と Y を実験的に計測したところ、図 3 のようなデータが得られた。 K_d のおおよその値をグラフより求めよ。

(6) 入力 X に対して Y を出力する入出力装置の不確かさは、一般に、入出力関数 $Y = f(X)$ における誤差伝播に基づき、相対誤差

$$\frac{\Delta Y}{Y} = \frac{\Delta Y / Y_{\text{max}}}{Y / Y_{\text{max}}} = \frac{1}{f(X)} \frac{df(X)}{dX} \Delta X$$

として評価できる。誤差が最も大きくなる変曲点付近の Y の誤差 ΔY を図 3 から読み取り、核で読み取られた X の不確かさを求め、小問(2)の結果から要請される読み取り精度と比較せよ。ただし、 $n=5$ とする。図 3 でみられる誤差は系に内在する精度の限界によるもので、観測者によるデータ測定の誤差は無視する。

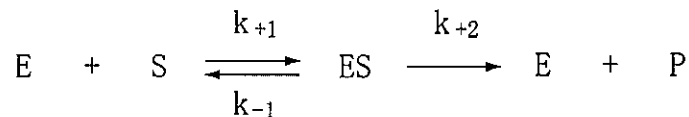
平成 26 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 11 問 生物学 (2)

以下の文を読み、問 I - VI に答えよ。

細胞内に存在する酵素は、主にタンパク質から構成される。ヌクレオチドの加水分解反応を触媒する酵素は、小胞輸送や細胞の支持、情報伝達など多様な生命活動を担っている。細胞内での主な機能が運動や物質輸送であるモータータンパク質は、ATPの加水分解を触媒する側面を持ちあわせ、情報伝達に特化したGタンパク質は、その活性の制御にGTPの加水分解反応が関わっている。

問 I 典型的な酵素反応の定量的な取り扱い、ミカエリス-メンテンの式が利用され、酵素反応を以下のように示す (E、S、Pはそれぞれ酵素、基質、反応生成物とし、速度定数を k_{+1} などとする)。



このとき、S、P、ESの時間に対する変化を一つのグラフにそれぞれ違いが分かるように描け。ただし、グラフの横軸を時間、縦軸をS、P、ESの濃度とせよ。

問 II モータータンパク質の一種であるミオシンは、ATPの加水分解反応を利用し、細胞骨格の一種であるアクチンフィラメント上を移動する。ミオシンの移動速度をATP濃度を変えて計測し、以下のデータを得た。与えられたデータを用いて、ミオシンの最大運動速度 (V_{max}) とミカエリス-メンテン定数 (K_m) のおおよその値を推定せよ。

[ATP] (mM)	0.001	0.004	0.01	0.04	0.1	0.4	1.0	4.0
V ($\mu\text{m/s}$)	0.015	0.042	0.243	0.812	2.007	3.922	4.008	4.007

問 III 筋収縮に関与するミオシンと細胞分裂で機能するミオシンは、ATPの加水分解反応において、それぞれ異なる触媒定数 (k_{cat} 、代謝回転数とも呼ばれる) 及びミカエリス-メンテン定数 (K_m) を有することが知られている。このように異なるモータータンパク質の加水分解反応の触媒効率を評価するのに、 k_{cat}/K_m 値がしばしば使用される。その理由を説明せよ。

問 IV 細胞内にはATPの加水分解反応の産物であるADPが存在し、ミオシンによるATP加水分解反応の阻害剤となり得る。この阻害様式を調べるためには、どのような条件でミオシンのATP加水分解反応を測定し、どのような結果が得られればよいかを説明せよ。

問 V モータータンパク質の多くは、ATP以外にGTPなどのヌクレオチドも加水分解することができ、運動機能などに利用しているが、Gタンパク質の多くは、GTPを特異的に利用している。二つの異なる種類の酵素において、ヌクレオチド特異性の相違が生じる理由は何か。構造的な観点から1~2行程度で説明せよ。

問 VI GTPやATPを加水分解する酵素の作用機構は、「誘導適合モデル」によって説明される場合がある。「誘導適合モデル」による酵素の作用機構を「鍵と鍵穴モデル」と比較して2~3行程度で説明せよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 12 問 科学史・科学哲学（1）

次のA・Bのうち、1題を選び、答えよ。複数解答した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号は解答冒頭に明記すること。

A 知識や技術は複数の人間によって共有される場合と共有されない場合がある。知識や技術が「共有」されるとはどういうことなのか、また共有されない場合の知識や技術はどのようなあり方をしているのか、自由に論ぜよ。（知識と技術のどちらかについて論じても良いし両方について論じても良い。）

B 天文学は、観察にもとづき精緻な数学を用いる学問であり、古代から多くの文化圏に独自のものが存在する。このことをもって、それらの文化圏に科学が存在したと考えてよいか、理由とともに述べよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 13 問 科学史・科学哲学（2）

次のA・Bのうち、1題を選び、答えよ。複数解答した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号は解答冒頭に明記すること。

A 新技術が生み出され、社会に受け入れられた過程について歴史上の事例をとりあげ、技術の体系性に留意しながら論ぜよ。

B 特定の科学知識や技術は社会にとって脅威となる場合がある。そのような知識・技術に対して規制を行うべきか、規制を行うとしたらどのように行うべきか、論ぜよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 14 問 科学史・科学哲学 (3)

次のA・Bのうち、1題を選び、答えよ。複数解答した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号は解答冒頭に明記すること。

A 言葉はいかにして何かをあらわしうるのだろうか。また、志向的な心的状態はいかにして何かを表象しうるのだろうか。これらの問題を互いに比較しつつ論ぜよ。

B 科学的研究の成果は私たちの人間観や社会的実践にどのような影響を及ぼしうるだろうか。また、そのような影響は、本来あるべき影響だろうか。これについて論ぜよ。

平成 26 年度修士課程入学試験問題
 相關基礎科学系 総合科目

第 15 問 科学史・科学哲学（4）

以下のAからPまでの言葉・文章から4つを選択し、科学史的、哲学的、ないし科学技術論的観点から説明せよ。（MからPまでの文章については説明のなかに文章の訳を含めても良い。）5つ以上選択した場合は、すべて無効とする。選択した問題の記号はその解答の冒頭に明記すること。

- | | |
|----------------|-----------------------------------|
| (A) 意志の弱さ | (B) 帰納の問題（ヒュームの問題） |
| (C) 世代間倫理 | (D) クーンの「パラダイム」 |
| (E) ボーアの原子模型 | (F) 大陸移動説 |
| (G) 産褥熱 | (H) Florence Nightingale |
| (I) 尊厳死 | (J) 当事者研究 |
| (K) サイエンス・ウォーズ | (L) 身体化された認知 (embodied cognition) |

(M) Unsere Erkenntnis entspringt aus zwei Grundquellen des Gemüts, deren die erste ist, die Vorstellungen zu empfangen (die Rezeptivität der Eindrücke), die zweite das Vermögen, durch diese Vorstellungen einen Gegenstand zu erkennen (Spontaneität der Begriffe); durch die erstere wird uns ein Gegenstand gegeben, durch die zweite wird dieser im Verhältnis auf jene Vorstellung (als bloße Bestimmung des Gemüts) gedacht. (Immanuel Kant, *Kritik der reinen Vernunft*)

(N) Une intelligence qui, pour un instant donné, connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée, et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvemens des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome : rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir comme le passé, serait présent à ses yeux.

(O) Я живо помню делегатов съезда - солдат, рабочих и крестьян - и на трибуне Владимира Ильича, который, поднимая перед собой план ГОЭЛРО, говорил: «На мой взгляд, это наша вторая программа партии... Коммунизм - это есть Советская власть плюс электрификация всей страны». (Г. М. Кржижановский, «Коммунизм - это есть Советская власть плюс электрификация всей страны», 1949)

(P) 浑天说在计算方法上继承了盖天说的一套,根据地隔千里影差一寸的假说,运用相似三角形对应边成比例原理和勾股定理来计算天之大小、日之高远,这种方法当然是植根于地平大地观念之上。另一方面,浑天说的代表人物张衡说过:“天如鸡子,地如鸡中黄,孤居于天内,天大而地小。”(关增建《中国古代物理思想探索》)

草稿用紙

草稿用紙

草稿用紙