

平成30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29年7月22日 13:00~16:30)

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30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	

相關基礎科学系 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)	13~15
第8問	化学 (3)	16~19
第9問	化学 (4)	20~23
第10問	生物学 (1)	24~25
第11問	生物学 (2)	26
第12問	科学史・科学哲学 (1)	27
第13問	科学史・科学哲学 (2)	28
第14問	科学史・科学哲学 (3)	29
第15問	科学史・科学哲学 (4)	30

平成 30 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

I. 実変数 t の関数 $x = x(t)$ に対する次の常微分方程式の一般解を求めよ.

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = x(1-x)$$

$$(2) \quad \frac{d^2x}{dt^2} - 2\frac{dx}{dt} + x = e^t$$

II. 次の積分 I_1, I_2 の値を求めよ.

$$(1) \quad I_1 = \int_0^{\infty} \frac{dx}{(x^2+1)^2(x^2+4)}$$

$$(2) \quad I_2 = \int_0^{\infty} e^{ix^2} dx$$

III. パラメーター s に依存する行列 $\Lambda(s)$ を次の様に定義する.

$$\Lambda(s) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^s + e^{-s} & e^s - e^{-s} \\ e^s - e^{-s} & e^s + e^{-s} \end{pmatrix}$$

行列 $\Lambda(s)$ は, ある定数行列 X により一意的に $\Lambda(s) = e^{sX}$ と表される.
 その様な X を求めよ.

IV. 実変数 t, x の関数 $y(t, x)$ に対する次の偏微分方程式を考える.

$$i \frac{\partial}{\partial t} y(t, x) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} y(t, x) = 0$$

$t = 0$ における初期条件

$$y(0, x) = e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

を満たす解 $y(t, x)$ ($t \geq 0$) を求めよ.

V. 実変数 x, q の関数 $f(x, q)$ を次の様に定義する.

$$f(x, q) = \prod_{j=0}^{\infty} (1 - xq^j)$$

ただし $0 \leq x < 1, 0 \leq q < 1$ とする.

(1) 実関数 $\log f(x, q)$ の $x = 0$ におけるべき級数展開を $\log f(x, q) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(q)x^n$ とする. 係数 $a_n(q)$ を求めよ.

(2) $b_n = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon a_n(e^\epsilon)$ を求めよ.

(3) $c = \frac{1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} b_n$ は有理数になる. c の値を書きなさい. 必要であれば, 三角関数 $\sin x$ の無限乗積展開

$$\sin x = x \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{x^2}{(n\pi)^2}\right)$$

を用いるとよい.

平成30年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第2問 物理学(1) (その1)

以下の問I、IIに答えよ。ただし、プランク定数を 2π で割った定数を \hbar とする。

I. 1次元のポテンシャル中の質量 m の粒子を量子力学的に取り扱う。粒子の座標を x とし、ポテンシャルを $V(x)$ とする。 a と V_0 を正の定数として、図1のように $|x| > a$ の領域で $V(x) = V_0$ で $|x| \leq a$ の領域で $V(x) = 0$ のとき、 V_0 の値を小さくしていったところ、 $V_0 < V_*$ のときに束縛状態が一つだけになった。

- (1) 図2のように V_0 が無限大のとき、すなわち $|x| > a$ の領域で $V(x)$ が無限大で $|x| \leq a$ の領域で $V(x) = 0$ のとき、基底状態のエネルギーおよび第1励起状態のエネルギーを求めよ。
- (2) 図1のポテンシャルで $V_0 > V_*$ のとき、基底状態の波動関数および第1励起状態の波動関数の概形を描け。
- (3) 図1のポテンシャルで $V_0 > V_*$ のときを考え、基底状態のエネルギーと第1励起状態のエネルギーをそれぞれ E_0, E_1 とする。このポテンシャルを、図3のように、 $x < 0$ の領域では $V(x)$ が無限大となるように変更する。変更後の系の基底状態のエネルギー \tilde{E}_0 を E_0 と E_1 のうちの必要なものを用いて表せ。
- (4) V_* を求めよ。
- (5) 図4のように、 $|x| < 3a$ の領域および $|x| > 5a$ の領域で $V(x) = V_*/2$ で $3a \leq |x| \leq 5a$ の領域で $V(x) = 0$ のとき、束縛状態の数を答えよ。厳密に導出する必要はないが、根拠を簡潔に記すこと。またすべての束縛状態の波動関数の概形をエネルギーが小さい順に描け。

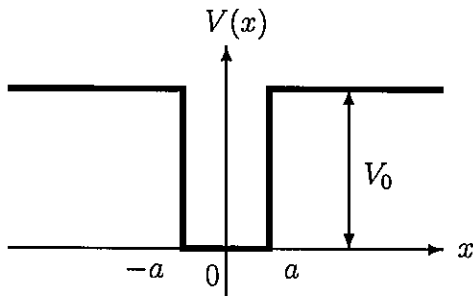


図1

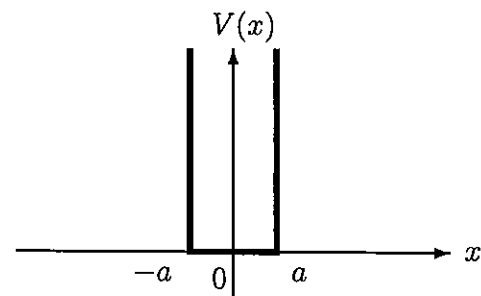


図2

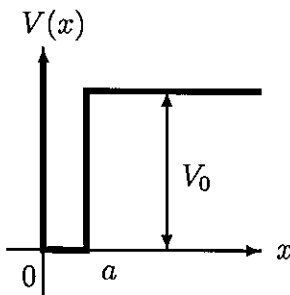


図3

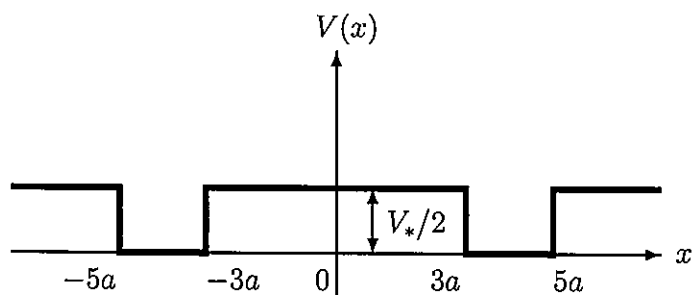


図4

平成 30 年度修士課程入学試験問題
 関連基礎科学系 総合科目

第 2 問 物理学 (1) (その 2)

II. 質量 m 、角振動数 $\omega (> 0)$ の 1 次元調和振動子について考える。この系の定常状態に対するシュレーディンガー方程式は以下のように与えられる：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (\text{i})$$

この式は

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\ell \frac{d}{dx} + \frac{x}{\ell}\right), \quad a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(-\ell \frac{d}{dx} + \frac{x}{\ell}\right), \quad \ell = \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{ii})$$

を用いて

$$\hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{iii})$$

と書き直せる。

(6) 基底状態のエネルギー E_0 と波動関数 $\psi_0(x)$ を求めよ (規格化しなくてよい)。

(7) 第 1 励起状態のエネルギー E_1 と波動関数 $\psi_1(x)$ を求めよ (規格化しなくてよい)。

次に 3 次元調和振動子を考える。この系の定常状態に対するシュレーディンガー方程式は以下のように与えられる：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + \frac{m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2)}{2}\right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z). \quad (\text{iv})$$

(8) 基底状態のエネルギー E_0 を \hbar, m, ω のうち必要なものを用いて表せ。

(9) 第 1 励起状態の縮退度 D を求めよ。

(10) 第 1 励起状態で

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}\right) \quad (\text{v})$$

の固有状態である D 個の線型独立な波動関数を

$$\psi_1^{(1)}, \dots, \psi_1^{(D)} \quad (\text{vi})$$

と書く。式 (vi) の関数の具体形 (規格化しなくてよい) と L_x に対する固有値を求めよ。

平成 30 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 に答えよ。結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 絶対温度 T 、体積 V の光子気体は、 σ を正の定数として $P = \sigma T^4/3$ の輻射圧を持つ。

(1) S をエントロピー、 U を内部エネルギーとして、以下の熱力学関係式 (a), (b) を導出せよ。

$$(a) \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (b) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

(2) 光子気体の内部エネルギーが $U(T, V) = \sigma T^4 V$ であることを示せ。ただし、 $V = 0$ で $U = 0$ とせよ。

(3) 光子気体を、はじめ温度が T_1 、体積が V_1 である状態から、準静的断熱過程で体積を V_2 に変えたとき、最終の温度 T_2 を求めよ。

光子気体を用いたカルノー・サイクルを考察する。高温熱源、低温熱源の温度をそれぞれ T_H, T_L とする ($T_H > T_L$)。はじめ温度と体積が (T_H, V_a) の状態から、①準静的等温過程で体積を $V_b (> V_a)$ にし、②次に準静的断熱過程で (T_L, V_c) の状態にする。③その後、準静的等温過程で体積を V_d まで圧縮し、④最後に準静的断熱過程ではじめの状態 (T_H, V_a) に戻す。過程①で高温熱源から $Q_H (> 0)$ の熱量を吸収し、過程③で低温熱源に $Q_L (> 0)$ の熱量を捨てる。

(4) Q_H を求めよ。また、光子気体が①-④の間に外部に行う仕事 W を、 $\sigma, V_a, V_b, V_c, V_d, T_H, T_L$ のうちの必要なものを用いてあらわせ。

(5) 熱効率 $\eta = W/Q_H$ を、 $\sigma, V_a, V_b, T_H, T_L$ のうちの必要なものを用いてあらわせ。

(6) 光子気体のかわりに、理想気体や他の物質を用いて上記と同じ①-④のサイクルを構成しても、同じ熱効率となる。しかも、温度 T_H, T_L の熱源を用いたサイクルのなかで最大の熱効率を達成する。これをカルノーの定理という。カルノーの定理を、熱力学第二法則にもとづいて導け。熱力学第二法則としては、例えば以下のようなものがある：
 トムソンの原理「任意のサイクルで、単一熱源から正の仕事を取り出すことはできない」、
 クラウジウスの原理「系に何の変化も残さず、熱を低温物体から高温物体に移すことはできない」、
 エントロピー増大則「断熱系では、エントロピーは下がることはない」。

平成 30 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 2)

II. 界面活性剤の効果を統計力学に基づいて解析する。以下の問いに答えよ。

準備として、質量 m の N 個の古典的な粒子が、2次元空間内の 1 辺の長さ R の正方形の領域に束縛された系を考える (図 1)。

- (7) i 番目の粒子の座標を (x_i, y_i) 、運動量を $(p_{x,i}, p_{y,i})$ とし、系のハミルトニアンを H とする。このとき、系の分配関数 Z は

$$Z = \frac{1}{h^{2N} N!} \times \square$$

とかける。ここで h はプランク定数。□ を、温度 T 、ボルツマン定数 k_B 、ハミルトニアン、粒子の座標と運動量を含む積分で表せ。

- (8) 粒子間に相互作用がない場合、この系を 2次元理想気体と呼ぶ。2次元理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー F を、 T, k_B, m, R, h, N を用いて表せ。
- (9) この 2次元理想気体が、化学ポテンシャル μ の粒子浴に接しているとする。この系をグランドカノニカル分布で解析する。(a) 大分配関数、(b) 粒子数の期待値 $\langle N \rangle$ 、(c) 粒子数の揺らぎ $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ を、 T, k_B, m, R, h, μ を用いて表せ。

深さ D 、奥行き W の容器に液体を入れ、左から距離 L の位置に仕切りを入れる。そして容器の左側に界面活性剤を入れる (図 2)。このとき、仕切りにかかる正味の力 Π を測定する。

- (10) 界面活性剤分子は液面に浮遊する。そこで界面活性剤分子を質量 m の N 個の古典的な粒子からなる 2次元理想気体としてモデル化し、この系をカノニカル分布で解析する。界面活性剤の液体への影響は無視する。仕切りにかかる正味の力 Π を、 T, k_B, m, W, D, L, h, N のうちから必要なものを用いて表せ。さらに、 Π を L の関数として図示せよ。
- (11) 実際に Π を測定すると、 L が十分大きいところでは前問の答えどおりの結果が得られたが、 L を小さくしていくと、 Π が L に依存しない領域が現れた。まず、何が起きているか考察せよ。そして、この現象を記述するには、モデルをどのように変更すればよいか述べよ。ただし、界面活性剤分子の液中への溶解は無視できるとする。

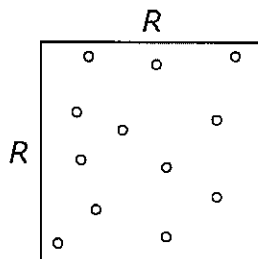


図 1

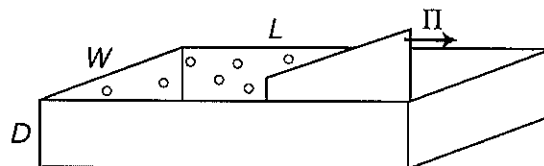


図 2

平成30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)

以下の問I、IIに答えよ。

また、結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 長さの異なる紐をもつ二つの振り子の問題を考える。図1のように x 軸の正の方向を鉛直下向きとし、振り子の支点は z 軸上にあるとする。それぞれの振り子につけられている質量 m のおもりは鉛直下向きに重力を受け、 z 軸に垂直な面内を運動する。紐の長さはそれぞれ l_1, l_2 であり、 $l_1 > l_2$ とする。おもりの大きさや紐の質量は無視でき、運動の際に紐はたるまないとする。重力加速度を g とし、以下の問いに答えよ。

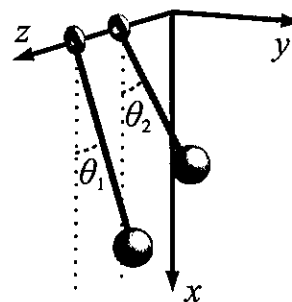


図1

まず、支点でのまさつの効果は無視し、二つの振り子が独立に運動する場合を考える。紐の長さが l_1, l_2 の振り子の振れ角を、図1のように支点を通る鉛直下向きの軸となす角度として、それぞれ θ_1, θ_2 とする。

- (1) 紐の長さが l_1 の振り子の z 軸まわりの角運動量 L_z を求めよ。
- (2) z 軸まわりの角運動量 L_z の時間微分の満たす方程式を示せ。
- (3) θ_1 が十分小さい微小振動のときの固有角振動数 ω_1 を求めよ。

次に、二つの振り子の角度間に線形の相互作用がある系を考えよう。すなわち、 J を定数として、角度 θ_1, θ_2 の運動方程式が

$$\frac{d^2}{dt^2}\theta_1 = -\omega_1^2\theta_1 + J(\theta_2 - \theta_1), \quad \frac{d^2}{dt^2}\theta_2 = -\omega_2^2\theta_2 + J(\theta_1 - \theta_2),$$

と表せるとする。ここで ω_1 と ω_2 は相互作用がないときの振り子の固有角振動数である。

- (4) $\theta_1(t=0) > 0, \theta_2(t=0) = 0$ から静かに運動を始めるとき、その後の運動を基準振動の考え方を用いて定性的に説明せよ。

振り子の角度 θ を振幅 A と位相 ϕ を用いて $\theta = A \cos \phi$ と表すと、単振動は、 $\frac{dA}{dt} = 0, \frac{d\phi}{dt} = \omega$ と表される。二つの振り子間に非線形相互作用があるとき、二つの振り子の位相 ϕ_1 と ϕ_2 の時間発展は上記の ω_1 と ω_2 を用いて次のように表せるとする：

$$\frac{d}{dt}\phi_1 = \omega_1 + K \sin(\phi_2 - \phi_1), \quad \frac{d}{dt}\phi_2 = \omega_2 + K \sin(\phi_1 - \phi_2).$$

ここで K は定数とする。二つの位相の差 $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ が時間依存せず一定の値をとることを「位相が同期する」という。

- (5) 位相が同期するときの位相差 $\Delta\phi^*$ と固有角振動数の差 $\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1$ の関係を求めよ。
- (6) 位相が同期するときの振り子の角振動数 ω^* を求めよ。
- (7) 位相差 $\Delta\phi$ が $\Delta\phi^*$ から微小にずれても、十分時間が経った極限で位相が同期する条件を導き、その条件を K と $\Delta\omega$ を軸とする平面上の領域として図示せよ。

平成30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. 図2に示す装置で点電荷(質量 m 、電荷 $q > 0$)の位置 x と運動量 p_x を測定することを考える。導体板 A、B は平板(面積 S) であり間隔 d で真空中に平行に配置されている。最初、2枚の導体板 A、B には電荷が溜まっていないとし、電気定数(真空の誘電率)を ϵ_0 とする。

(8) スイッチが開いているときの周囲の電場の様子を、電気力線で示せ。図3を解答用紙に写し、12本の電気力線の定性的な様子がわかるように実線で描くこと。

ここで定量的な議論を進めるために「大胆な簡略化」を行う。図4のように、点電荷を導体板 A、B に平行に置かれた厚さの無視できる薄い平面導体シート P(面積 S) の両面に、各面内では均一に分布した電荷の集合と考える。また、導体板は十分に大きく、端の効果は無視できるものとする。

(9) スイッチが開いているときの導体板 A、B の電位を q, x, d, S, ϵ_0 を使って表せ。ただし、電位の基準点はシート P の位置とする。

(10) スイッチを閉じてから十分に時間が経ったとき、導体板 A、B、シート P の両面の面電荷密度 ($\sigma_{A1}, \sigma_{A2}, \sigma_{B1}, \sigma_{B2}, \sigma_{P1}, \sigma_{P2}$) を q, x, d, S, ϵ_0 を使って表し、導体板 A に蓄えられた電荷 Q_A を測定することにより点電荷の位置 x がわかることを示せ。

(11) 点電荷の位置 x を測定する目的に限り、ここでの「大胆な簡略化」の妥当性を議論せよ。数行程度で簡潔に答えること。

(12) 導体板 A、B に蓄えられる電荷の違いにより点電荷には力 F がはたらき、点電荷は運動を始め、回路には電流が流れる。点電荷が x 軸に沿ってゆっくり運動するときの、電流 I と点電荷の運動量 p_x との関係を求めよ。

参考: この問題は、1930年に Heisenberg がその著書“The Physical Principles of the Quantum Theory”の中で、電磁波の電場と磁場の不確定性関係について論及したことを題材としている。

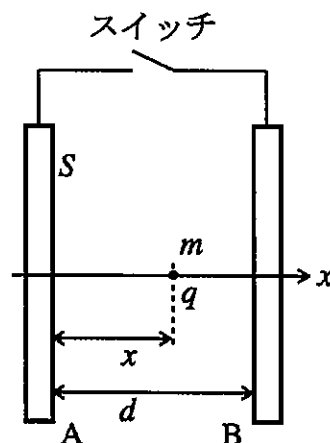


図2

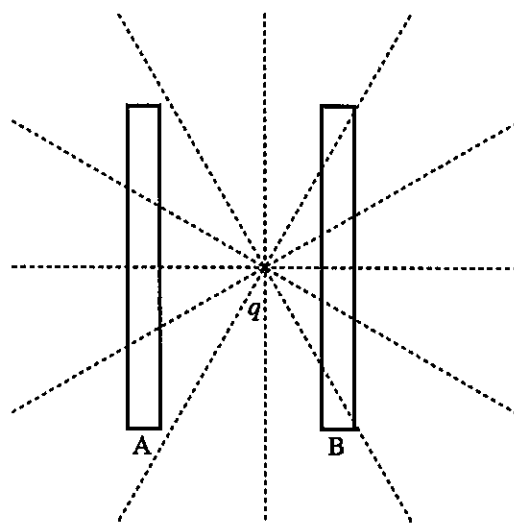


図3

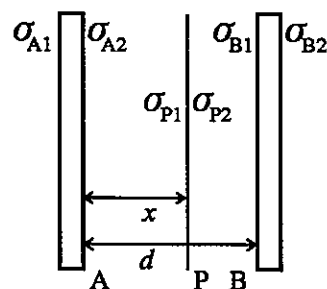


図4

平成 30 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)

以下の問 I、II に答えよ。プランク定数を h ($\hbar = h/2\pi$)、ボルツマン定数を k_B 、電子の質量を m 、電気素量を e 、電気定数(真空の誘電率)を ϵ_0 とする。

I. 物質中の電子状態を量子力学的に扱う最も簡単な方法の一つが自由電子モデルである。このモデルについて、電子のスピンも考慮して、以下の設問に答えよ。

- (1) 空間次元が 2 次元と 3 次元の自由電子モデルを考える。一辺の長さ L の正方形(2 次元)、立方体(3 次元)の容器の中に N 個の電子があるとしよう。 L が十分に大きいとき、2 次元、3 次元のそれぞれの場合についてフェルミエネルギー E_F における 1 電子状態密度 $D(E_F)$ を求めよ。
- (2) 自由電子はフェルミ分布に従い、一般には化学ポテンシャル μ は温度 T の関数となる。 $k_B T \ll E_F$ のとき、図 1 に示すようにフェルミ分布関数 $f(E)$ (E はエネルギー) は $E = E_F$ 付近で 1 から 0 へ変化する。絶対零度から $k_B T \ll E_F$ の有限温度になったときの μ の温度依存性は、2 次元の場合と 3 次元の場合でどのように異なるか。問(1)の解答を踏まえ、理由を含めて定性的に述べよ。(例: 有限温度で $\mu = E_F$ のまま変化しない、 E_F より大きくなる、小さくなる、など)

現実の結晶中では、電子は結晶の並進対称性を反映した周期的ポテンシャルと相互作用する。このような電子の波動関数はブロッホの定理に従い、電子状態は結晶運動量を指標の一つとして表すことができる。

- (3) 自由電子の運動量と結晶運動量の違いについて 3、4 行程度で述べよ。
- (4) 空間次元が 1 次元で格子定数が a の結晶格子の中の電子を考えよう。自由電子の場合と弱い周期的ポテンシャルがある場合それぞれについて、(結晶)運動量 k に対するエネルギー E の関係を、還元ゾーン方式で第 3 ブリルアンゾーンまで示せ。
- (5) 問(4) の結晶格子 1 格子あたり電子が 1 個、または 2 個あるとき、この物質は絶対零度で金属伝導を示すか。それぞれの場合について、ここまでの設問の解答を踏まえて理由を含めて答えよ。なお、電子間相互作用はないとする。

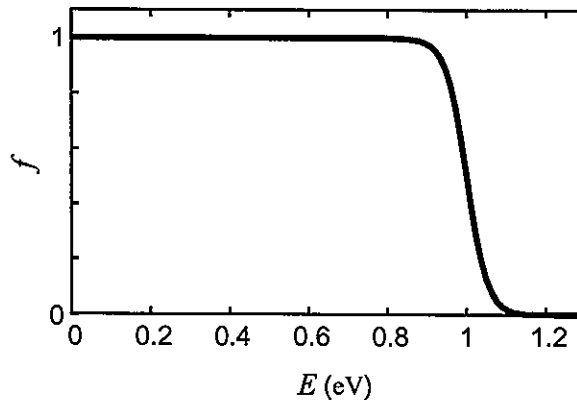


図 1 $E_F = 1 \text{ eV}$, $T = 300 \text{ K}$ のときのフェルミ分布関数 $f(E)$

平成 30 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)

II. 機能性材料への応用が近年広がっている銀ナノ粒子は、図 2 に示すように波長 400 nm 付近の光を強く吸収する性質がある。この性質を説明するために、振動する外部電場と半径 a の導体球との相互作用を考える。導体球内の自由電子の運動を、一様な負の電荷密度 $-\rho$ を持つ半径 a の球の運動としてモデル化する。一様な正の電荷密度 $+\rho$ を持つ、銀イオンからなる半径 a の球の中心は、座標の原点に固定されているとする。自由電子からなる半径 a の球の中心は、 x 軸上のみを運動し、その x 座標は常に半径 a に比べて十分小さいとする。全ての媒質の誘電率は、電気定数 (真空の誘電率) ϵ_0 に等しいとして、以下の問いに答えよ。

(6) まず外部電場がない状況を考える。図 3 に示すように、自由電子の球の中心が x 軸上の点 $x_p = (x_p, 0, 0)$ にあるとき、i) 銀イオンの球、および ii) 自由電子の球が、導体内の位置 r に作る電場を、それぞれ求めよ。

(7) 前問より、導体球内部には一様な電場が存在することがわかる。その x 成分を $E = \alpha x_p$ と表したとき、 α に当てはまるものを以下から選べ。

(ア) $\frac{\rho}{\epsilon_0}$ (イ) $\frac{\rho}{2\epsilon_0}$ (ウ) $\frac{2\rho}{\epsilon_0}$ (エ) $\frac{\rho}{3\epsilon_0}$ (オ) $\frac{3\rho}{\epsilon_0}$ (カ) $\frac{3\rho}{4\pi\epsilon_0}$ (キ) $\frac{4\pi\rho}{3\epsilon_0}$

(8) 前問で求めた電場から自由電子の球が受ける力の x 成分は $F = \beta x_p$ と書ける。 β を求めよ (前問で定義した α を解答に用いてよい)。

(9) 前問より、自由電子の球は固有角振動数 ω_p を持つことがわかる。 ω_p を e, ρ, m, ϵ_0 を用いて表せ。

(10) 次に x 軸方向に角振動数 ω で振動する外部電場 $\mathbf{E} = (E_0 \cos \omega t, 0, 0)$ (ただし $\omega \neq \omega_p$) がある状況を考える。この外部電場によって、自由電子の球の中心の x 座標が $x_p = x_0 \cos \omega t$ と表される定常的な振動をしているとする。 x_0 を求めよ。

(11) 図 2 の吸収特性を持つ銀ナノ粒子が浮遊する溶液は白色光源の下で色を呈するが、それは何色か。一方、目に見えるサイズの銀粒子は、白色光源の下では銀色に見える。なぜ銀粒子はそのサイズによって色が変わるのか、その理由を定性的に説明せよ。

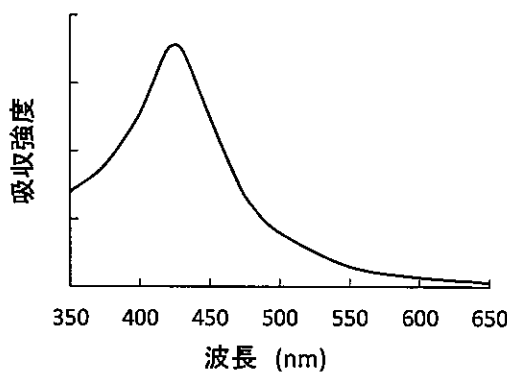


図 2

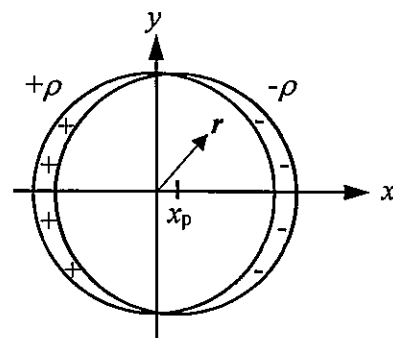


図 3

平成 30 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) (その 1)

次の問 I ~ III に答えよ。

I. 水素原子の波動関数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ は以下のように表される。

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

ここで、 n, l, m はそれぞれ主量子数、方位量子数、磁気量子数であり、 (r, θ, φ) は原子核を原点とした電子の極座標をあらわし、 $R_{nl}(r)$ は動径部分の波動関数、 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は角度部分の波動関数である。3s 軌道、3p 軌道、3d 軌道それぞれの $R_{nl}(r)$ を図 1 に示す。以下の問に答えよ。

- (1) 原子中の電子の状態を指定するために n, l, m に加えてさらに必要な量子数の名称を答えよ。
- (2) 3p 軌道の n および l の値を答えよ。
- (3) 3s 軌道の動径部分の波動関数は、図 1 中の a, b, c のどれに対応するか理由とともに答えよ。

関数 $P_{nl}(r)$ を次式で定義する。

$$P_{nl}(r) = r^2 R_{nl}(r)^2$$

水素原子の 1s 軌道、2s 軌道、2p 軌道それぞれの $P_{nl}(r)$ を図 2 に示す。以下の問に答えよ。

- (4) 関数 $P_{nl}(r)$ はどのような物理的意味があるか答えよ。
- (5) リチウム原子の電子基底状態における電子配置は $(1s)^2(2p)^1$ ではなく、 $(1s)^2(2s)^1$ である。この事実を、図 2 を参考にして説明せよ。

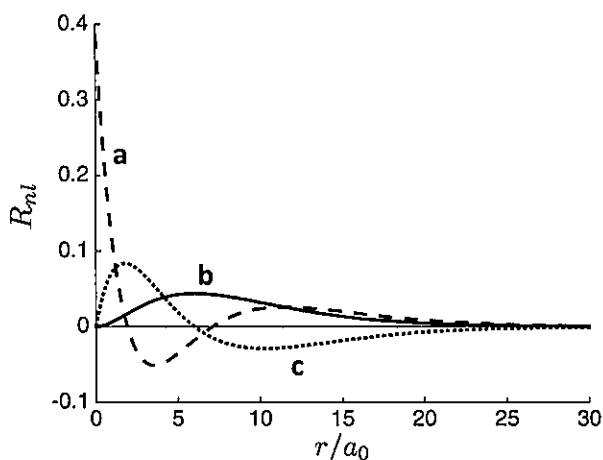


図 1 3s 軌道、3p 軌道、3d 軌道の $R_{nl}(r)$.
 a_0 はボーア半径を表す。

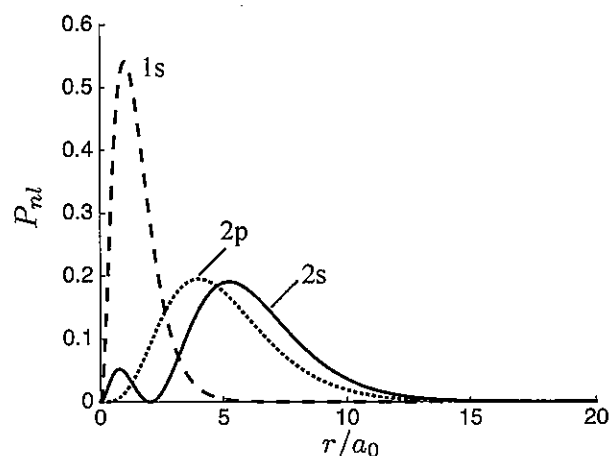


図 2 水素原子の 1s 軌道、2s 軌道、2p 軌道の $P_{nl}(r)$. a_0 はボーア半径を表す。

平成 30 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) (その 2)

II. 等核二原子分子を考える。以下の問に答えよ。

(1) 各原子の 1s 軌道から形成される分子軌道と 1s 軌道の相関図を図 1 に示す。電子基底状態にある H_2 , He_2 およびそれらの分子イオンに関する以下の問(a), (b)に答えよ。

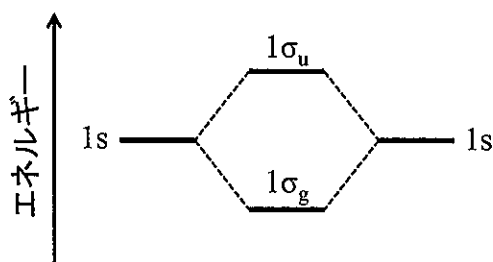


図 1 原子軌道と分子軌道の相関図

- (a) He_2 が化学結合を形成しない理由を図 1 を用いて説明せよ。
 (b) He_2^+ の結合長および結合エネルギーは、以下のデータにあるように H_2 と比べて H_2^+ の値に近い。この理由を分子軌道の観点から答えよ。

	H_2^+	H_2	He_2^+
結合エネルギー / eV	2.65	4.48	2.47
結合長 / pm	105	74	108

(2) O_2 の分子軌道のエネルギー準位の模式図を図 2 に示す。

電子基底状態の O_2 に関する以下の問(a), (b), (c)に答えよ。

- (a) O_2 の電子配置を、図 2 のエネルギー準位図を解答用紙へ描きスピンの向きが分かるように答えよ。
 (b) O_2 の結合次数を理由とともに答えよ。
 (c) O_2 は常磁性を示すか反磁性を示すか理由とともに答えよ。

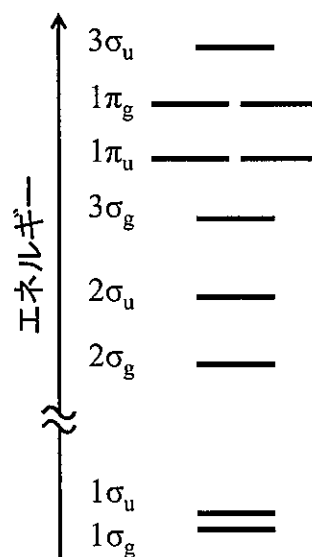


図 2 O_2 の分子軌道のエネルギー準位の模式図

平成 30 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 6 問 化学 (1) (その 3)

III. 気相中の様々な分子のマイクロ波吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルの測定データを表 1 に示した. 分子の振動および回転に関する以下の間に答えよ. 必要があれば次の数値を用いよ. プランク定数 $h=6.63 \times 10^{-34}$ J s, 真空中の光速度 $c=3.00 \times 10^8$ m s⁻¹

表 1 観測されたマイクロ波吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルのピーク位置

分子種	マイクロ波吸収スペクトルのピーク位置 / cm ⁻¹	赤外吸収スペクトルのピーク位置 / cm ⁻¹
CO	3.85, 7.69, 11.53, 15.37	2170
CF ₂	0.72, 0.97, 1.48, 1.59, 2.58, 2.64, 2.72, 2.83	668, 1110, 1230
CS ₂	観測されない	396, 1535

- (1) COがマイクロ波を吸収することにより, 回転, 振動, 電子のどの状態が変化するか答えよ. 複数の状態が変化する場合は, 全て答えよ.
- (2) COが赤外線を吸収することにより, 回転, 振動, 電子のどの状態が変化するか答えよ. 複数の状態が変化する場合は, 全て答えよ.
- (3) COの回転定数 B をジュール(J)単位で求めよ. ただし, 回転エネルギーは $E = BJ(J+1)$ で表されることを用いてよい. $J = 0, 1, 2, \dots$ は回転量子数を表す.
- (4) COのラマンスペクトルを波長 500 nm の光を用いて測定した. ラマン散乱光の波長を求めよ.
- (5) CF₂の分子構造は直線型か屈曲型かデータにもとづき理由とともに答えよ. ただし, CF₂の原子の並びは F-C-F としてよい.
- (6) CF₂の並進, 回転それぞれの自由度の数を答えよ.
- (7) CS₂の二つの C-S 結合の長さは等しいか, 等しくないかデータにもとづき理由とともに答えよ. ただし, CS₂の原子の並びは S-C-S の順としてよい.
- (8) CS₂のラマンスペクトルを計測したところ, 658 cm⁻¹ のラマンシフトが得られた. これは, 何という基準振動に由来するか基準振動名を理由とともに答えよ.

平成 30 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

第 7 問 化学 (2) (その 1)

以下の問 I ~ III に答えよ。必要であれば次の周期表を参照せよ。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	ランタノイド	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	アクチノイド	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
			ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

I. 以下の問に答えよ。

- 次の組み合わせの 2 つの元素について、原子の第 1 イオン化エネルギーが大きいのはどちらか。理由とともに答えよ。
 (a) K と Ca (b) Ne と Ar (c) Mg と Al (d) N と O
- ClF_3 のルイス構造を描き、VSEPR (原子価殻電子対反発) モデルに基づいて立体構造を推定せよ。共有電子対を“-”で、孤立電子対 (非共有電子対) を“:”で示すこと。
- 天然において、Cu は硫化物、Al は酸化物の鉱石として産する。これを硬い酸・塩基と軟らかい酸・塩基 (hard acid, hard base; soft acid, soft base) の概念に基づいて説明せよ。
- 炭素の同位体 ^{12}C は安定同位体であり、 ^{14}C は半減期 5730 年の放射性同位体である。生きている動植物の体内の炭素の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、大気中の炭素との交換により 1.2×10^{-12} に保たれているが、その動植物が死ぬと、大気との炭素の交換は停止する。ある動物の骨の、現在の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比が 7.5×10^{-14} であるとき、この動物は何年前に死んだと考えられるか。有効数字 2 桁で求めよ。答だけでなく過程も示すこと。

平成 30 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

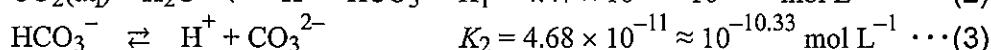
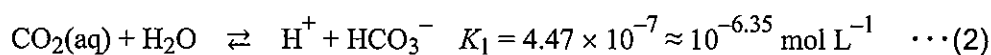
第 7 問 化学 (2) (その 2)

II. 二酸化炭素が溶解した雨水及び海水に関する以下の問に答えよ。

- (1) 雨水は、大気中の二酸化炭素が溶け込んでいるため酸性を示す。雨水中の溶存二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ の濃度 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ と、大気中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ の分圧 P_{CO_2} は式(1)の比例関係にあり、その比例定数をヘンリー定数 K_{H} と呼ぶ。ただし大気圧は $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{P_{\text{CO}_2}} = 3.46 \times 10^{-2} \approx 10^{-1.46} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \quad \dots(1)$$

さらに溶存二酸化炭素から、式(2)、(3)のように炭酸水素イオンと炭酸イオンが生じる。ここで K_1 と K_2 は、それぞれの反応の平衡定数である。



ただし反応 $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{B}^-$ の平衡定数 K は、溶媒中における化学種 X の濃度を $[\text{X}]$ と表したとき、式(4)で定義される。

$$K = \frac{[\text{A}^+][\text{B}^-]}{[\text{AB}]} \quad \dots(4)$$

大気中の二酸化炭素濃度を体積分率で $4.00 \times 10^{-4} \approx 10^{-3.40}$ としたとき、その大気と平衡にある雨水の $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ を有効数字 2 桁で求めよ。ただし答だけでなく過程も示すこと。また活量係数は 1 としてよい。

- (2) 海水中では、強電解質陽イオン (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ など) と、強電解質陰イオン (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- など) 及び弱電解質陰イオン (HCO_3^- , CO_3^{2-} など) との間で電気的中性が保たれている。海水は中性に近い弱アルカリ性であり、式(5)が成り立っているとする。

$$[\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = 2.30 \times 10^{-3} \approx 10^{-2.64} \text{ mol L}^{-1} \quad \dots(5)$$

問(1)で与えた二酸化炭素濃度の大气と平衡にある海水の pH を、有効数字 2 桁で求めよ。ただし水のイオン積は $K_{\text{W}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とし、答だけでなく過程も示すこと。

平成30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3)

III. 正八面体型金属錯イオン $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ に関する以下の問に答えよ。

- (1) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯イオンと $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯イオンにおけるd電子数を記せ。
- (2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯イオンは反磁性を示す。この錯イオンにおけるd電子配置を例にならって記せ。
 例： $(t_{2g})^1(e_g)^1$
- (3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯イオンの吸収スペクトルには、 21550 cm^{-1} に吸収帯が観測される。この吸収帯のエネルギーから配位子場分裂の大きさをeV単位で求めよ。必要なら、次の物理定数や単位換算を用いよ。
 プランク定数 $h = 6.6 \times 10^{-34}\text{ J s}$, 真空中の光速 $c = 3.0 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$
 エネルギーの単位換算 $1\text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}\text{ J}$

- (4) アンモニア(NH_3)分子の座標を図1のようにとり、電子状態を計算した結果、エネルギーの低い順に次の分子軌道が得られた。

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \phi_1 \\ \psi_2 &= 0.74\phi_2 + 0.14\phi_3 + 0.15(\phi_6 + \phi_7 + \phi_8) \\ \psi_3 &= 0.59\phi_3 + 0.25(2\phi_6 - \phi_7 - \phi_8) \\ \psi_4 &= 0.59\phi_4 + 0.43(\phi_7 - \phi_8) \\ \psi_5 &= -0.45\phi_2 + 0.89\phi_3 + 0.12(\phi_6 + \phi_7 + \phi_8) \\ \psi_6 &= 1.27\phi_2 + 0.56\phi_3 - 0.71(\phi_6 + \phi_7 + \phi_8) \\ \psi_7 &\text{以降は省略。} \end{aligned}$$

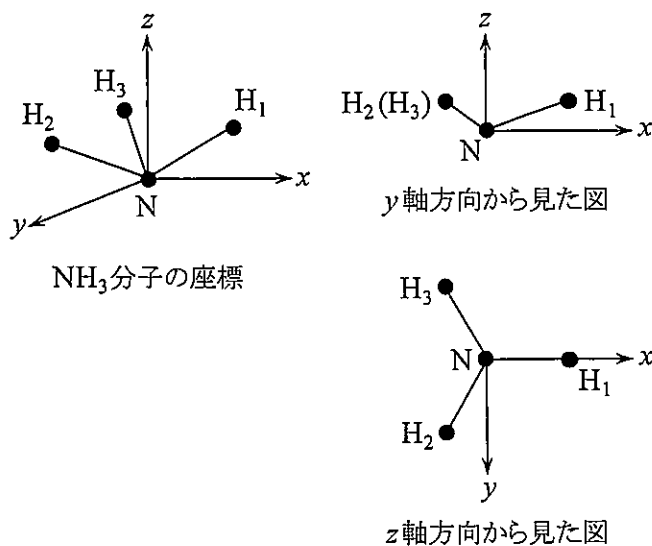


図1. NH₃分子。

ここで、 $\phi_1 \sim \phi_5$ はそれぞれN原子の1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z軌道、 $\phi_6 \sim \phi_8$ はそれぞれH₁, H₂, H₃原子の1s軌道を表す。なお、 ψ_3 と ψ_4 は二重に縮重している。

- (a) 分子軌道 $\psi_1 \sim \psi_6$ の概形として最も適当なものを図2のA~Fから選べ。
- (b) 分子軌道 $\psi_1 \sim \psi_6$ の特徴を簡潔に説明せよ。必要なら、下記の語句を用いよ。
 結合性軌道 反結合性軌道 非結合性軌道 内殻軌道
- (c) 金属イオンとの配位結合に関与するのは、 $\psi_1 \sim \psi_6$ の内どの分子軌道か。

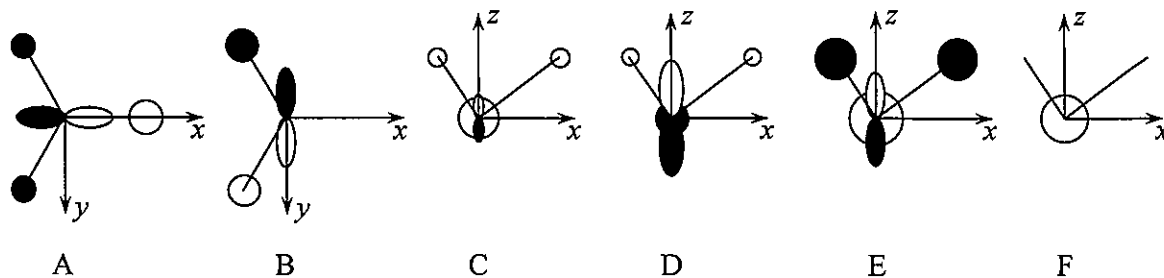


図2. 分子軌道の概形。なお、円や楕円の大きさは各軌道係数の大小、白黒は位相の違いを表す。

平成 30 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 1)

次の問 I ~ III に答えよ。

I. 有機化合物の構造と反応に関する次の問に答えよ。

(1) 以下の文章を読み、問(a)~(d)に答えよ。

酢酸エチル $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ に対して、ある臭化アルキル **A** から調製した過剰量のグリニャール試薬を反応させ、続いて希薄な酸で処理したところ、主生成物として化合物 **B** を得た。**B** の分子量は 102.2 であり、 CDCl_3 中で測定した $^1\text{H NMR}$ データは以下の通りであった。

$^1\text{H NMR}$ (δ , ppm) 0.90 (6H, t, $J=7$ Hz), 1.13 (3H, s), 1.49 (4H, q, $J=7$ Hz), 1.53 (1H, s).

ここで、 δ は化学シフト、 J は結合定数を意味し、6H, 3H などそれぞれのシグナルの相対的な積分強度を表している。また、t, q はシグナルがそれぞれ三重線、四重線に分裂していることを示し、s はシグナルが単一線であることを意味する。① **B** の溶液に少量の D_2O を加えてよく振った後、 $^1\text{H NMR}$ を測定すると δ 1.53 ppm のシグナルは消失した。次に、化合物 **B** を硫酸 H_2SO_4 で処理すると、分子式 C_6H_{12} をもつ化合物 **C** が異性体の混合物として得られた。

- (a) CDCl_3 中で測定した酢酸エチルの $^1\text{H NMR}$ スペクトル (500 MHz) を図 1 に示す。酢酸エチルの異性体であるプロピオン酸メチル $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ の $^1\text{H NMR}$ スペクトルにおいても、三重線、四重線、および単一線が現れるが、それぞれの化学シフトは図 1 とは異なっている。プロピオン酸メチルにおける単一線の化学シフト値は、図 1 に示された単一線の化学シフト値よりも大きいのか、それとも小さいのか。判断した理由とともに記せ。
- (b) 臭化アルキル **A** の構造式を示せ。
- (c) 下線部①の実験は、化合物 **B** にある官能基が存在することを示している。その官能基の名称と、シグナルが消失した理由を説明せよ。
- (d) 化合物 **C** として可能性のあるすべての化合物の構造式を示せ。

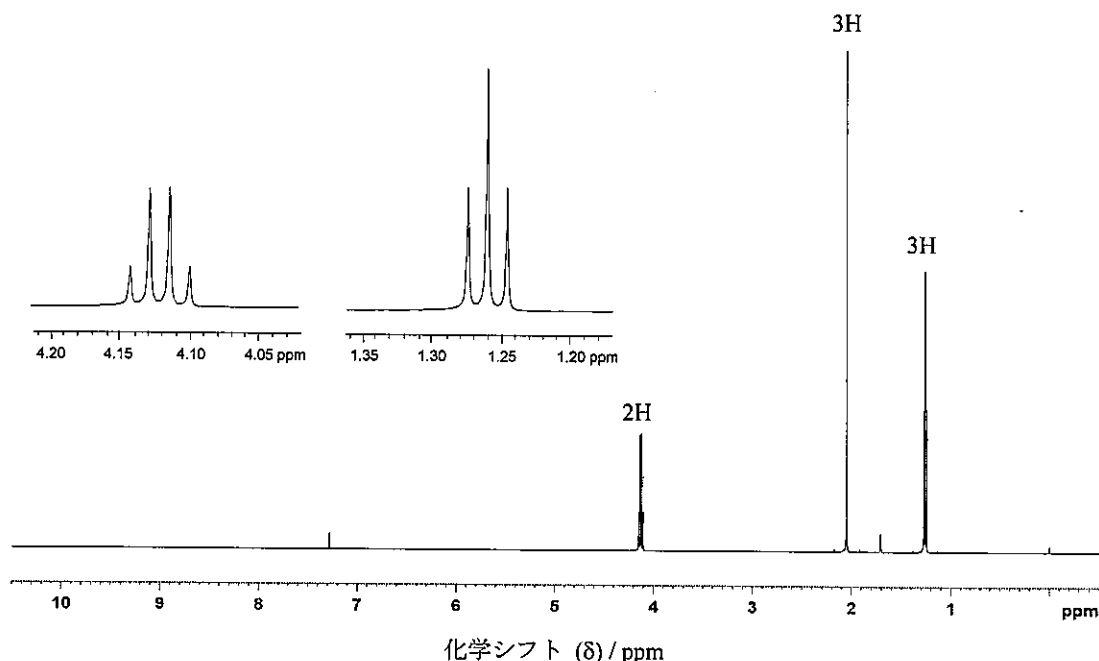
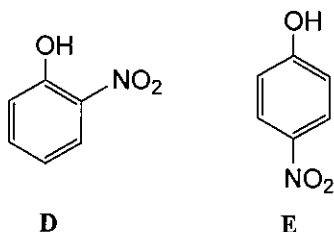


図 1 酢酸エチルの $^1\text{H NMR}$ スペクトル (δ 1.7, 7.3 付近のシグナルはそれぞれ溶媒に含まれる H_2O , CHCl_3 に由来する)

第 8 問 化学 (3) (その 2)

(2) ニトロフェノールの 2 種類の異性体 **D** および **E** について、問(a)~(d)に答えよ。



(a) 図 2 は異性体のうちの一方について、 CDCl_3 中で測定した ^1H NMR スペクトル (500 MHz) の芳香族領域を示したものである。 **D**、**E** どちらのスペクトルであるか。判断した理由とともに記せ。

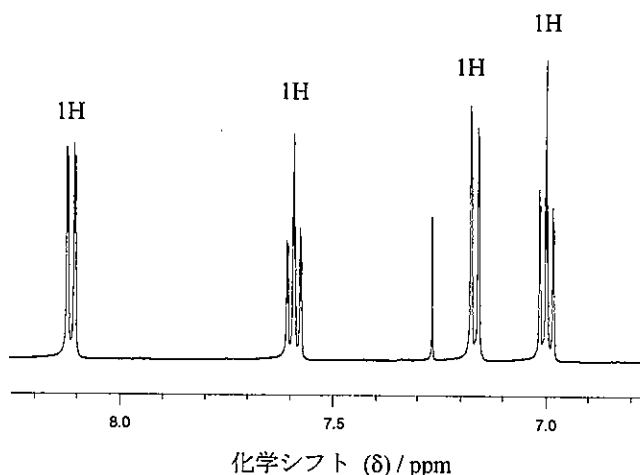
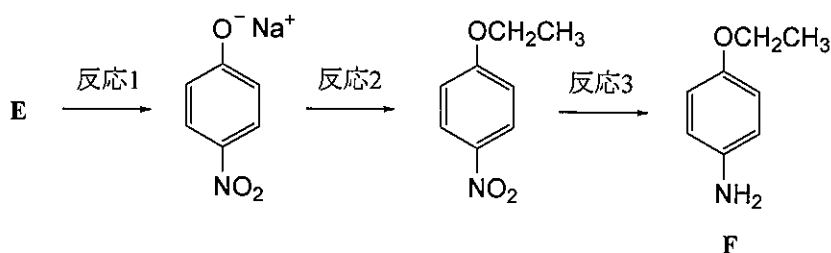


図 2 異性体 **D** あるいは **E** の ^1H NMR スペクトル
($\delta 7.3$ 付近のシグナルは溶媒に含まれる CHCl_3 に由来する)

- (b) 異性体 **D**、**E** は水に対する溶解度に著しい差があり、室温における水 100 g に対する溶解度は、一方が 1.7 g であるのに対し、もう一方は 0.2 g である。水に対する溶解度が小さい異性体は **D**、**E** のどちらか。判断した理由とともに記せ。
- (c) 水中、 25°C で測定した **E** の $\text{p}K_a$ は 6.90 であり、母体のフェノール ($\text{p}K_a$ 9.82) よりも酸性が強い。 **E** がフェノールよりも強い酸性を示す理由を共鳴構造式を用いて説明せよ。
- (d) *p*-フェネチジン (**F**) は染料や医薬品の合成原料として重要な化合物であり、**E** から以下の経路によって合成される。反応 1~反応 3 に用いられる試薬の化学式をそれぞれ記せ。



平成 30 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)

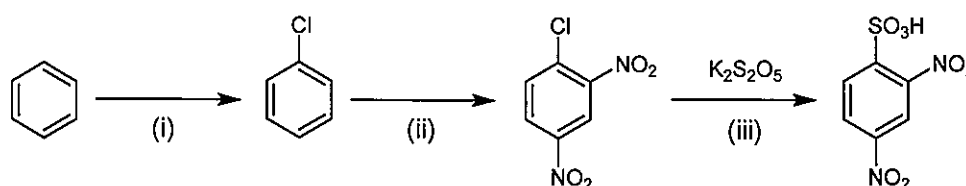
II. 芳香族化合物のニトロ化では、通常、濃硫酸と濃硝酸を混合して発生するニトロニウムイオン (NO_2^+) を芳香族化合物に作用させる。以下の間に答えよ。

- (1) ニトロベンゼンをニトロ化すると、*m*-ジニトロベンゼンが二置換体として得られ、*p*位と*o*位の二置換体はあまり得られない。*p*位で考える反応中間体の共鳴構造式を示し、*p*位の二置換体を得られない理由を説明せよ。
- (2) ベンゼンのモノニトロ化の反応速度を1とした時に、ハロゲン置換ベンゼンのモノニトロ化の反応速度 (相対値) は表1の通りであり、このニトロ化では*p*位 (主生成物) と*o*位 (副生成物) の生成物が得られる。このときの反応速度は、反応中間体の安定性をもとに説明できる。

表1. ハロゲン置換ベンゼンのモノニトロ化の反応速度の相対値
 (*ベンゼンのモノニトロ化の反応速度を1とする)

化合物	モノニトロ化の反応速度の相対値*
クロロベンゼン	0.064
ヨードベンゼン	0.12

- (a) クロロベンゼンが*p*位でモノニトロ化される反応中間体の共鳴構造式を示し、クロロベンゼンのモノニトロ化がベンゼンより遅い理由を説明せよ。
- (b) ヨードベンゼンのモノニトロ化がクロロベンゼンよりも速い理由を説明せよ。
- (c) フルオロベンゼンのモノニトロ化は、表1からクロロベンゼンやヨードベンゼンよりも遅いと予測されるが、実際にはこれらより速いことが知られている。反応中間体における軌道の相互作用に基づいて、どのように説明できるか述べよ。
- (3) 免疫細胞の活性化を誘導する試薬 2,4-ジニトロベンゼンスルホン酸を、ベンゼンを出発物質として次の反応(i)~(iii)により合成する。

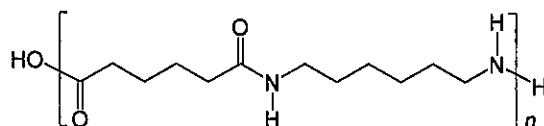


- (a) 反応(i)に必要な反応試薬の化学式を記せ。
- (b) ベンゼンをスルホン化した後にニトロ化するという合成経路ではなく、上記の合成経路が選ばれる理由を、ベンゼン一置換体の求電子置換反応の配向性の観点から簡潔に説明せよ。
- (c) 反応(iii)では、二亜硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) が触媒の存在下で SO_3H^- となり作用する。この SO_3H^- を用いて、反応(iii)の反応機構を示せ。電子対の動きは巻矢印で示すこと。

平成 30 年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

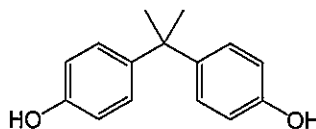
第 8 問 化学 (3) (その 4)

Ⅲ. フェノールを用いた機能性材料の合成に関する以下の問に答えよ。
 なお、高分子の構造式は下記の例に従い、両末端の構造も示せ。



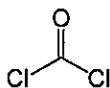
6,6-ナイロン

- (1) 酸性条件下、フェノールはアセトンと反応しビスフェノールAを与える。この反応機構を示せ。
 なお、電子対の動きは巻矢印で示すこと。



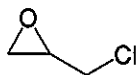
ビスフェノールAの構造式

- (2) ビスフェノールAはホスゲンと化学量論比 1 : 1 で共重合し、共重合体 (ポリカーボネート) を与える。この高分子の構造式を示せ。



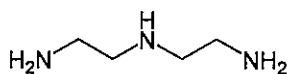
ホスゲンの構造式

- (3) 酸性条件下、フェノールはホルムアルデヒドと反応すると、ポリカーボネートと異なり三次元網目構造を有するベークライトを与える。この様にポリカーボネートと異なる高分子構造体を与える理由を説明せよ。
- (4) 塩基性条件下、炭素数 2 のエポキシドに極微量のフェノールを添加すると、エポキシドの重合反応が開始し、ポリエチレングリコール鎖を有する高分子を与える。この高分子の構造式を示せ。
- (5) 塩基性条件下、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応を化学量論比 1 : 1 で行うと、高重合度の高分子を与える。一方、化学量論比 1 : 2 まで増加させると重合度は低下し、エポキシ樹脂を与える。この高分子の構造式を示せ。



エピクロロヒドリンの構造式

- (6) エポキシ樹脂の硬化剤としてジエチレントリアミンを用いると、強力な接着性を発現する。どのような反応を経て高分子が形成し、強い接着性を示すか説明せよ。



ジエチレントリアミンの構造式

平成30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)

次のIからIIIの間に答えよ。

I. 次の文章を読み、以下の間に答えよ。

ディールス・アルダー反応は、炭素-炭素不飽和化合物と共役ジエンとの間の反応である。ディールス・アルダー反応の反応機構は炭素-炭素不飽和化合物と共役ジエンの π 分子軌道間の相互作用により説明され、通常、炭素-炭素不飽和化合物の と共役ジエンの が相互作用し、一段階で進行する。このような一段階の反応を と呼ぶ。 π 分子軌道間の相互作用を考えると、炭素-炭素不飽和化合物に 性の置換基を、共役ジエンに 性の置換基を導入すると、反応の活性化エネルギーが低下し、温和な条件でも反応が進行するようになる。

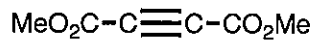
(1) 空欄 , に入る適切な分子軌道の名称を、空欄 , , に入る最も適切な語を答えよ。

(2) エチレンと1,3-ブタジエンとのディールス・アルダー反応の生成物の構造式を示せ。

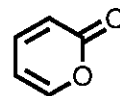
(3) エチレンにおける空欄 と1,3-ブタジエンにおける空欄 に相当する π 分子軌道の模式図を示し、これを用いて遷移状態の模式図も示せ。分子軌道における各軌道係数の相対的な大きさを考慮しなくてよい。なお、 π 分子軌道は以下のp軌道を組み合わせて示せ。



(4) 化合物 **A** と **B** を混合し加熱すると、ディールス・アルダー反応が進行し中間体 **C** を与え、さらに加熱すると、気体 **D** の発生を伴って芳香族化合物 **E** が得られた。化合物 **C, D, E** の構造式を示せ。



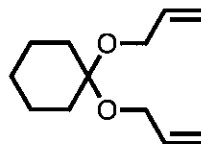
A



B

(5) (a) ディールス・アルダー反応以外に空欄 のタイプの有機反応の一例を反応名称もしくは一般的な反応式で示せ。

(b) 空欄 のタイプの有機反応として、化合物 **F** に対する一連の反応を考える。



F

化合物 **F** を酸触媒の存在下、加熱すると、化学式が $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ である化合物 **K** が得られた。反応機構を説明した下記の文章をもとに、化合物 **G, H, I, J, K** の構造式を示せ。

はじめに化合物 **F** の酸素原子にプロトンが付加した **G** からアセタールが分解し、オキソニウムカチオン **H** とアルコール **I** を生成する。つづいて **H** の互変異性により生じる電氣的に中性な化合物 **J** において、炭素骨格の転位が一段階で起こり **K** が生成する。

平成 30 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 2)

II. 気相反応に関する以下の問に答えよ.

オゾン O_3 は、熱で分解して、酸素分子 O_2 と酸素原子 O を生成する.



ここで、 M は窒素や二酸化炭素などの第三体の分子を表す. 反応①には逆反応が存在し、 O_2 と O から O_3 が生成する.



また、反応①で生成した O は、 O_3 と反応して 2 個の O_2 を生成する.



反応の第三体の M は、 O_3 に比べて十分濃度が高く、反応①と②の反応速度は M の濃度によらないとしてよい. 反応①-③の反応速度定数をそれぞれ $k_i (i=1, 2, 3)$, 活性化エネルギーを $E_i (i=1, 2, 3)$ とおく.

- (1) 反応①の速度定数と活性化エネルギーを結びつけるアレニウスの式を、前指数因子を A_1 , ボルツマン定数を k_B , 温度を T として書け.
- (2) 反応①について、酸素原子 O の生成速度を表す式を書け.
- (3) 反応①-③について、酸素原子の濃度が一定とみなせるときのオゾンの反応速度を表す式 $-\frac{d[O_3]}{dt}$ を、速度定数と酸素分子の濃度 $[O_2]$ およびオゾンの濃度 $[O_3]$ を用いて書け.
- (4) O_2 が O_3 に比べて十分に高濃度であるとみなせる場合、(3)のオゾンの反応速度式の近似式を求めよ.
- (5) (4)の場合、オゾンの分解反応の見かけの活性化エネルギーを求めよ.
- (6) O_3 が O_2 に比べて十分に高濃度であるとみなせる場合、(3)のオゾンの反応速度式の近似式を求めよ. またこのとき、どの反応過程が O_3 の消失反応の律速過程と考えられるか、理由とともに述べよ.
- (7) 反応①のオゾンの解離反応を考える.
 - (a) オゾン分子の振動自由度はいくつあるか書け.
 - (b) このうちどの振動モードが、解離の反応座標に沿った運動と予想されるか. 原子の動きに基づき理由とともに答えよ.

平成 30 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)

III. 以下の問に答えよ.

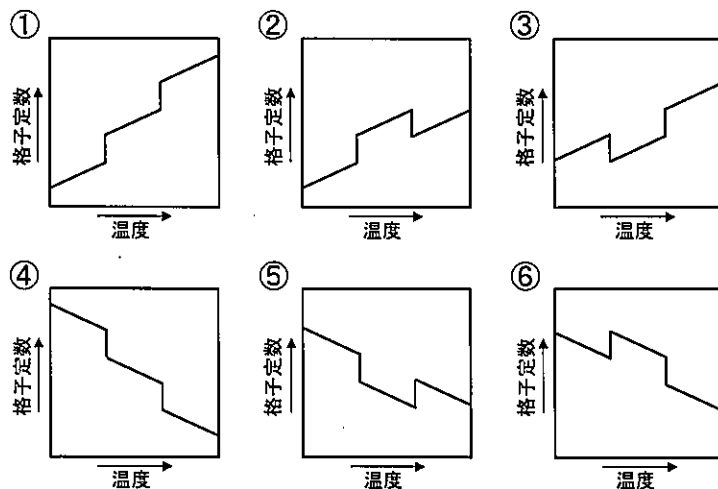
(1) 金属の結晶構造に関する以下の問(a)から(c)に答えよ.

鉄 (原子量 55.9) は常温常圧において体心立方構造 (フェライト相と呼ばれる. 常温常圧における格子定数 $a = 0.286 \text{ nm}$) をとる. 鉄を不活性ガス中で加熱すると, 1184 K で体心立方構造から面心立方構造 (オーステナイト相) へと相転移し, 1667 K で再び体心立方構造 (デルタフェライト相) へと相転移する. フェライト相からデルタフェライト相への相転移に伴い, 格子定数が変化する.

計算に必要であれば, 以下の物理定数や関係式を用いよ.

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\sqrt{2} \approx 1.41$, $\sqrt{3} \approx 1.73$

- (a) 常温常圧における鉄の金属結合半径を有効数字 3 桁で計算せよ.
 (b) 常温常圧における鉄の密度 (g cm^{-3}) を有効数字 3 桁で計算せよ.
 (c) 下線部について, 不活性ガス中で鉄を加熱したときの格子定数の変化の特徴を表すグラフとして最も適切なものを以下の①~⑥の中から一つ選び, その理由を答えよ.



(2) 酸化還元に関する以下の問(a)から(c)に答えよ.

ある中心原子を持つ化学種を酸化数の順に並べ, 各化学種を結ぶ矢印の上に標準状態 (298 K, 気体の圧力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, 溶液の濃度 1.00 mol L^{-1} , 固体の活量 1) における還元電位 E° を示した図をラティマー図と呼ぶ. 図 1 に酸性溶液中のマンガンのラティマー図を示す.

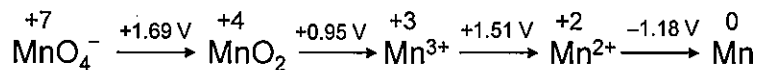


図 1. 酸性溶液中のマンガンのラティマー図 (E° の値は標準水素電極を基準とする).

ある中心原子をもつ化学種について, 熱力学的に安定な化学種を還元電位 E と pH に対して示した図をプルベ図と呼ぶ. 次ページの図 2 にマンガンのプルベ図を示す.

平成 30 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 4)

プルベ図のなかで、酸化数の異なる化学種の境界は横線 (図2 線(a)) で示され、酸化数は同じだが pH に依存する化学種の境界は縦線 (図2 線(b)) で示される。ほとんどの化学種の状態は E と pH の両方に依存し、傾きを持った境界線 (例えば、図2 線(c)) となる。

ある電気化学反応について、還元電位 E と Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG の間には以下の式(1)が成立する。

$$\Delta G = -nFE \quad \dots(1)$$

還元電位 E について、反応温度と活量の依存性を示す以下の式(2) (ネルンストの式) が成立する。

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad \dots(2)$$

式(1)(2)において、 n は反応に関与する電子の数、 T は絶対温度 (K)、 a_{ox} , a_{red} は反応式中の酸化体、還元体の活量である。なお、活量係数は 1 とする。

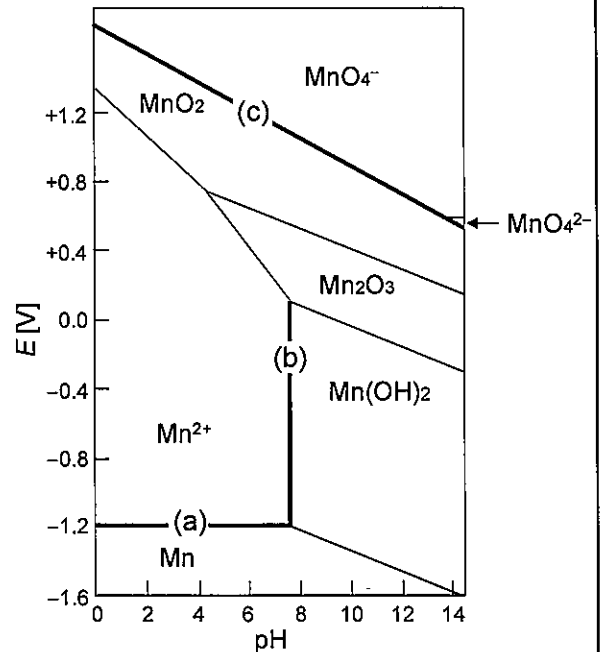


図 2. マンガンのプルベ図。溶液中のマンガン種の濃度は 1.00 mol L^{-1} である。固体の活量は 1 である。

計算に必要であれば以下の物理定数や関係式を用いよ。

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

298 K における水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$

$1 \text{ C} = 1 \text{ J V}^{-1}$, $\ln a \approx 2.30 \log_{10} a$, $\log_{10} 2 \approx 0.301$, $\log_{10} 3 \approx 0.477$, $\log_{10} 5 \approx 0.699$

(a) MnO_2 に関する以下の問(i)(ii)に答えよ。

(i) MnO_2 が Mn^{3+} に還元される半反応式を示せ。

(ii) 標準状態において Mn^{3+} は MnO_2 と Mn^{2+} に不均化するか。図 1 を参考にして、理由とともに答えよ。

(b) 図 2 の線(b)は、 Mn^{2+} が OH^- と反応して Mn(OH)_2 が生成する反応に対応する。 Mn(OH)_2 の溶解度積は $K_{\text{sp}} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2.00 \times 10^{-13} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ である。線(b)が示す pH ($= -\log_{10}[\text{H}^+]$) の値を有効数字 3 桁で計算せよ。

(c) MnO_4^- に関する以下の問(i)(ii)に答えよ。

(i) MnO_4^- が MnO_2 に還元される半反応式を示せ。

(ii) 図 2 の線(c)について、還元電位 E を pH の関数として表せ。

平成 30 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. 細胞内の遺伝子発現産物 (mRNA、タンパク質) の量は、多くの場合、環境条件などに依存して変化する。遺伝子発現に関する以下の設問に答えよ。

- (1) ある遺伝子発現産物 P の時刻 t における細胞内濃度 (発現量) を $p(t)$ とする。 $p(t)$ の時間変化が以下の [式 1] に従うとき、定常状態における $p(t)$ の値 p_s を求めよ。ただし、P の産生率 β 、減衰率 α は正の値で一定と考えてよい。

$$\frac{dp(t)}{dt} = \beta - \alpha p(t) \quad \text{[式 1]}$$

- (2) 今、細胞の体積が成長率一定で指数関数的に増加している。遺伝子発現産物 P の分解率が低い場合、[式 1] の α は近似的に細胞の体積成長による希釈率とみなせる。細胞の体積が 2 倍に成長するのにかかる時間を T_d として、 p_s と T_d の関係を求めよ。

- (3) 図 1 は、ある単細胞性細菌を 2 種類の培養液 A, B を用いて、フラスコ中で培養したときの成長曲線を表している。この細菌中で、分解率が低い遺伝子発現産物 P の産生率が培養液の違いに依存せず常に一定であると仮定できるとき、対数増殖期での P の細胞内濃度は、培養液 A 中に比べ培養液 B 中では何倍になるか。(2) の結果を利用して、図 1

からおよその値を求めよ。グラフからどのように数値を読んだか記すこと。ただし対数増殖期では、細胞は全て一定の時間間隔で細胞体積が 2 倍になったときに等分裂し、また P の発現量は定常状態にあると仮定してよい。

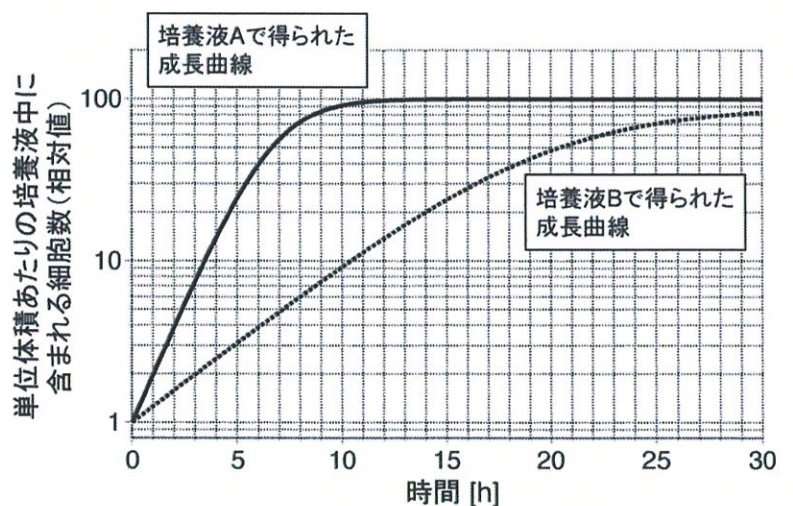


図 1

平成 30 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 2)

- (4) 細胞内の多くの遺伝子発現はフィードバック制御される。ある遺伝子発現産物 Q の時刻 t での細胞内濃度を $q(t)$ とする。 $q(t)$ の時間変化が [式 2] に従うとき、 Q に対するフィードバック制御は促進性か抑制性か簡潔な理由とともに答えよ。 a 、 b 、 K は正の値をとる反応パラメーター、 n は協同性を表すヒル係数 ($n \geq 1$) とする。

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{b}{1 + (q(t)/K)^n} - a q(t) \quad \text{[式 2]}$$

- (5) $(q(t)/K)^n \gg 1$ が常に成り立つとして、 $q(t)$ の定常状態での値 q_s を求めよ。ただし、 a 、 b 、 K 、 n は一定と考えてよい。
- (6) 反応パラメーターの変動によって定常発現量がどの程度変化するか評価したい。今、 b のわずかな相対変化 ($\Delta b/b$) に対して、 q_s の相対変化 ($\Delta q_s/q_s$) を考え、 b に対する q_s の感度を $S(q_s, b) \equiv \lim_{\Delta b \rightarrow 0} \frac{\Delta q_s/q_s}{\Delta b/b} = \frac{b}{q_s} \frac{\partial q_s}{\partial b}$ で定義する。(5)の結果を利用して、 $S(q_s, b)$ を求めよ。この結果から、 q_s の安定性と、フィードバック制御の協同性との関係について簡潔に説明せよ。
- (7) [式 1] の場合について $S(p_s, \beta) \equiv \frac{\beta}{p_s} \frac{\partial p_s}{\partial \beta}$ を計算せよ。この結果を(6)で求めた $S(q_s, b)$ と比較し、フィードバック制御と定常発現量の安定性の関係について簡潔に説明せよ。

II. 神経細胞の静止膜電位は、細胞の内外のイオンの濃度差により生じ、維持されている。これが分極であり、特定のイオンの流れがゼロとなるような、細胞内外の電位差を平衡電位と言う。以下の設問に答えよ。なお、本文中にない物理量は自分で定義して使ってよい。

- (1) 静止膜電位に達している状況で、あるイオン X の細胞内濃度を $[X]_{in}$ とし、細胞外濃度を $[X]_{out}$ とすると、そのイオンの平衡電位はどのような式で与えられるか。また、平衡電位はイオンの種類や温度に対してどのように依存するか。
- (2) 静止膜電位が生じている神経細胞において、ナトリウムイオンの濃度を細胞外と細胞内で比べるとどちらの方が高いか。また、塩素イオンの濃度についてはどうか。これらの濃度の関係がすべての動物の神経細胞に共通である理由について、可能性を 1 つ挙げよ。

平成30年度修士課程入学試験問題
 相関基礎科学系 総合科目

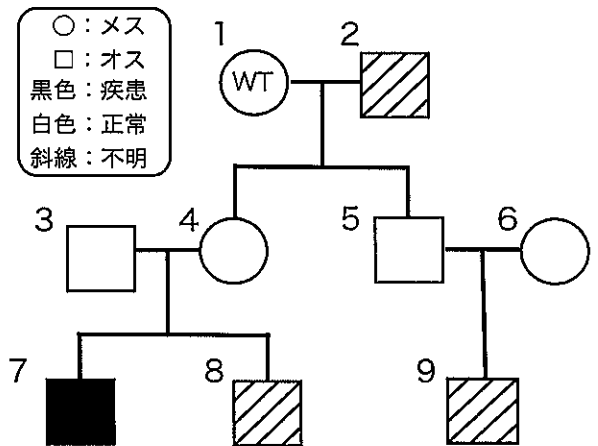
第11問 生物学(2)

次の文を読み、関連する以下の問I～IVに答えよ。

(1) 有性生殖を行う生物では、(2) 多くの形質は「メンデルの法則」に従って雌雄両方の親から子孫へと伝わるが、例外も存在する。その一つが、精子のもつ遺伝情報の影響を受けない母性遺伝または母系遺伝と呼ばれるものであり、(3) ミトコンドリアによる遺伝はその一例である。

問I 下線部(1)について。有性生殖の利点は子孫の遺伝的多様性が増すことにある。遺伝的多様性の増加を引き起こす減数分裂の2つの過程について説明せよ。また、それぞれとキアズマとの関係について説明せよ。

問II 下線部(2)について。右の図はある哺乳類モデル動物の系図であり、ある1つの対立遺伝子を原因とする疾患の発症の有無が示されている。個体2、8、9は疾患の有無も遺伝子型も不明であり、個体1は遺伝子型が野生型であることがわかっている。



- (1) この疾患が常染色体遺伝子の劣性変異が引き起こしたものであるとする。このとき、個体8が疾患を発症する確率を求めよ。また、その理由も述べよ。
- (2) この疾患が伴性劣性遺伝によるものであるとする（キャリアーである確率は25%）。このとき、個体2、8、9が疾患を発症する確率を求め、それぞれ理由を述べよ。
- (3) 個体1と同じミトコンドリアゲノムをもつ個体の番号をすべてあげよ。

問III 下線部(3)について。ミトコンドリアDNAの解析は、英国レスターで発掘された遺骨がリチャード3世のものであることを同定した際に使われるなど、家系の同定に用いられることが多い。

- (1) ミトコンドリアが母系遺伝する理由を述べよ。
- (2) 家系追跡はY染色体の解析でも可能であるが、ミトコンドリアDNAの方が有利な点を述べよ。

問IV 遺伝子Xにコードされるタンパク質は、中和抗体による機能阻害実験からマウスにおいて受精後、4細胞期に至るまでの発生過程に必須であることがわかっている。しかし、遺伝子Xのヘテロ欠損マウスどうしの交配から得られた胚盤胞期胚を調べたところ、ホモ欠損の胚が全体の25%程度存在した。この交配で正常に発生したホモ欠損胚が得られたのはなぜか、仮説と、それを検証する方法を記せ。

平成 30 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、答えなさい。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 技術の各領域における安全基準について、具体的事例を挙げながら論じなさい。

B 科学は演繹的なのであろうか、帰納的なのであろうか。そのいずれでもないのであろうか。この問題に関する歴史上の議論を挙げつつ論じなさい。

平成 30 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、答えなさい。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 人体実験の歴史を概観したうえで、人体実験について自由に論じなさい。
- B 知覚と思考はどのような点で異なり、どのように関係しているのだろうか。自由に論じなさい。

平成 30 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、答えなさい。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 ある事実 (fact) の成立について論争が生じることがある。その論争に決着をつけるために、普通、証拠 (evidence) が持ち出される。このような場合に事実と証拠はどのような関係にあるのだろうか。自由に論じなさい。

B コンピュータ、インターネットやスマートフォンなどのデジタルテクノロジーは、人間の能力を低下させるという批判がある。このような批判に関して自由に論じなさい。

平成 30 年度修士課程入学試験問題
相関基礎科学系 総合科目

第 15 問 科学史・科学哲学（4）

次の 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しなさい。（M、N 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) 共有地の悲劇
- (B) George Gamow
- (C) 万病一毒説
- (D) 医療における shared decision making
- (E) 障害者の権利に関する条約
- (F) 行為功利主義と規則功利主義
- (G) ノージック (Nozick) の経験機械
- (H) フレーゲの Sinn と Bedeutung
- (I) デュエム＝クワイン・テーゼ
- (J) 共通感覚
- (K) 自然弁証法
- (L) 開成所

(M) Daher muß die *Fundamentalontologie*, aus der alle andern erst entspringen können, in der *existenzialen Analytik des Daseins* gesucht werden.

Martin Heidegger, *Sein und Zeit*, 1927.

(N) On dit souvent qu'il faut expérimenter sans idée préconçue. Cela n'est pas possible.

Henri Poincaré, *La Science et l'Hypothèse*, 1902.

(O) Владимир Ильич Ленин, «Материализм и эмпириокритицизм. Критические заметки об одной реакционной философии».

(P) 『渾蓋通憲図説』

草稿用紙

草稿用紙

草稿用紙