

平成14年度
広域科学専攻修士課程入試問題
関連基礎科学系 専門科目

(平成13年8月28日 9:00 ~ 12:00)

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下さい。

1. 本冊子は、関連基礎科学系を第一志望とする受験者のためのものである。
2. 本冊子の本文は27ページである。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 第1問～第16問から4問を選択して解答すること。
4. 渡された4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、科目名（基礎科目、専門科目等の区別）と解答した問題の番号、氏名、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

受験科目名	問題別	氏名	受験番号
専門科目	第○問	○○○○	No. ○○○

6. 本冊子の最後の2枚は草稿用紙である。切り離して使用してもよい。
7. 試験の開始後は、中途退場を認めない。
8. 本冊子、解答用紙、草稿用紙は持ち帰ってはならない。
9. 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 專門科目

目 次

第 1 問	数学 (1)	1
第 2 問	数学 (2)	2
第 3 問	物理学 (1)	3
第 4 問	物理学 (2)	4
第 5 問	物理学 (3)	5
第 6 問	物理学 (4)	6
第 7 問	化学 (1)	7 ~ 8
第 8 問	化学 (2)	9 ~ 11
第 9 問	化学 (3)	12 ~ 13
第 10 問	化学 (4)	14 ~ 21
第 11 問	科学史・科学哲学 (1)	2 2
第 12 問	科学史・科学哲学 (2)	2 3
第 13 問	科学史・科学哲学 (3)	2 4
第 14 問	科学史・科学哲学 (4)	2 5
第 15 問	生物学	2 6
第 16 問	宇宙地球科学	2 7

第1問 数学(1)

(1) e^{iz}/z の $z=0$ のまわりでのローラン展開を求めよ.

(2) $\gamma_\varepsilon = \{\varepsilon e^{i\theta} \mid 0 \leq \theta \leq \pi\}$, ($\varepsilon > 0$) とおいて,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{\gamma_\varepsilon} \frac{e^{iz}}{z} dz$$

を求めよ.

(3) 上の結果を用いて,

$$\int_0^\infty \frac{\sin x}{x} dx$$

の値を求めよ.

第 2 問 数学 (2)

$n \times n$ 行列全体のなす n^2 次元線型空間を V とする. $A \in V$ とする. V 上の線型変換 L_A を

$$L_A(\mathbf{x}) = A\mathbf{x}, \quad (\mathbf{x} \in V)$$

により定める.

(1) $n = 2$ とし, V の基底を $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ ととる. この時

$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ に対応する L_A の行列表示を書け.

- (2) 一般の n と $A = (a_{i,j})_{1 \leq i,j \leq n}$ に対し, V の基底を適当に選んで L_A の行列表示を与えよ.
- (3) 一般の n に対し, $\text{rank}(L_A)$ を $\text{rank}(A)$ を用いて表せ.
- (4) 一般の n に対し, $\det(L_A)$ を $\det(A)$ を用いて表せ.

第3問 物理学 (1)

1個の質点(質量 m) が円周状(半径 R) の細い線に沿って量子力学に従って運動しているとみなせる系があるとする。円周を角度変数 θ を用いて表す。動径方向については考慮しなくてよいとする。

1. 最初、質点には円周に沿って力が働いていないとして以下の問に答えよ。
 - (1) エネルギー固有値のスペクトル, および対応するエネルギー固有状態の波動関数(固有関数)をすべて与えよ。また, その特徴を簡潔に述べよ。
 - (2) 時刻 $t = 0$ に質点の位置は $\theta = 0$ に確定した状態にあった。時間 T が経過したときの波動関数をエネルギー固有関数を用いて表せ。
 - (3) 前問の条件のもとで, 時間 T が十分経つと, 質点の位置に関する確率は円周上でほぼ一樣になる。この過程を定性的に特徴づける時間の大きさ T_0 を m, R, \hbar を用いて表せ。また, その理由をできるだけ明確に説明せよ。
2. 次に, 円周に沿ってごく弱い力が加わり, そのポテンシャルが以下の式で近似できるものとする。ポテンシャルとしては次の二つの場合を考える。場合(1)は

$$V^{(1)}(\theta) = \begin{cases} \ell, & \text{if } -\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2 \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

また, 場合(2)は

$$V^{(2)}(\theta) = \begin{cases} -\ell, & \text{if } -\pi/2 \leq \theta < 0 \\ \ell, & \text{if } 0 < \theta \leq \pi/2 \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

である。 ℓ は十分小さいとして, 力が働いていないときに比べてエネルギースペクトルがどれだけずれるかをそれぞれの場合に示し, その特徴をポテンシャルの性質と関係させて論ぜよ。

平成14年度修士課程入学試験問題

相関基礎科学系 専門科目

第4問 物理学(2)

スピン $1/2$, 磁気モーメントの大きさ μ の粒子が強さ H の磁場の中におかれると, 磁気モーメントの向きは磁場の向きに対して平行または反平行になり, そのときの磁場との相互作用エネルギーは, $-\mu H$ または μH になる。このような粒子 N 個からなる系が, 一様な磁場の中におかれている。ボルツマン定数を k_B として, 以下の設問に答えよ。ただし, 粒子間の相互作用を無視し, スピン自由度以外の自由エネルギーの寄与を $F_0(T)$ とする。

1. 温度 T , 磁場の強さ H の平衡状態での全体としての磁気モーメント $M(T, H)$ を求めよ。
2. 温度 T , 磁場の強さ H の平衡状態での系のエントロピーを $S(T, H)$ とする。 $\mu H \ll kT$ の条件では, 近似的に

$$S(T, H) - S(T, 0) = a \left(\frac{H}{T} \right)^2$$

と書くことができる。 a を求めよ。

3. 磁場の強さ H を一定に保ったまま, 系の温度を T から微小量 ΔT だけ上昇させるのに必要な熱量を $C(T, H)\Delta T$ と書く。 $C(T, H) - C(T, 0)$ を求めよ。ただし, 前問の近似式を使ってもよい。
4. 系の温度 T を固定したまま, 磁場の強さをゆっくり 0 から H まで変化させた。このとき, 系は発熱するのか, あるいは, 吸熱するのか。また, その理由を簡潔に述べよ。
5. 最初, 系の温度が T_0 だったとする。断熱条件で磁場の強さをゆっくり 0 から H まで変化させると, 系の温度が T_1 になった。 T_1 と T_0 の大小関係を答えよ。また, その理由を簡潔に述べよ。

第5問 物理学(3)

z -方向の一様な静磁場 B 中で運動する質量 m , 素電荷 e を持つ荷電粒子に角振動数 ω の振動電場, $E \operatorname{Re}\{\exp(i\omega t)\}$, を x -方向に加える。(ただし $\operatorname{Re}\{Z\}$ は, Z の実部を表す。) この際, 荷電粒子が摩擦力を受け, そのために運動量緩和時間が τ で与えられる場合について以下の設問の順序に従って考えよう。ただし, z -方向の初期速度をゼロとして各設問に答えよ。また, 表記の記号としてサイクロトロン角振動数, $\omega_c = eB/m$, を用いてよい。

1. 振動電場が存在しない場合 ($E=0$) をまず考える。
 - (1) 摩擦力が無いとしたとき ($\tau = \infty$) の運動方程式を書き下し, 粒子の速度の x -成分と y -成分を時間の関数として求めよ。ただし, 初期速度を $\boldsymbol{v}_0 = (v_{x0}, v_{y0}, 0)$ とする。
 - (2) 上記の粒子の運動の特徴を2行ほどで簡単に記せ。
 - (3) 摩擦力を考慮したとき, 粒子の速度は時間とともにどのように変化するか? また十分時間が経過した後どうなるか? とともに定性的に考察して2-3行ほどで簡単に記せ。

2. 摩擦力を考慮し, かつ振動電場の振幅が有限の場合を考える。
 - (1) 運動方程式を書き下せ。
 - (2) 十分時間が経過した後の粒子の運動は定常的な振動となる。その際の速度の x -成分を時間の関数として求めよ。ただし, 実部を表すのに $\operatorname{Re}\{Z\}$ の記号を用いてよい。
 - (3) $\omega_c \tau \gg 1$ の場合, 粒子が単位時間あたりに吸収するエネルギーは電場の角振動数 ω に対して共鳴的に変化する。共鳴振動数の近似値を求めよ。
 - (4) 共鳴条件下で単位時間あたりに吸収されるエネルギーを上記の間と同じ近似のもとで求めよ。

第6問 物理学 (4)

半導体中の電子系を考える。不純物の無い半導体では電子状態はエネルギー帯の区別と、運動量 $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$ で指定される。伝導電子帯のエネルギーは

$$E_c(\vec{p}) = \frac{1}{2m_c}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

であり、価電子帯のエネルギーは

$$E_v(\vec{p}) = -E_G - \frac{1}{2m_v}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

で与えられる。但しここでエネルギーギャップ E_G は正である。このような系について以下の問いに答えよ。必要であれば、次の公式を用いよ。

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{1}{a}\right)^{3/2}$$

1. 不純物の無い半導体では絶対零度では、価電子帯のエネルギー状態はすべて電子で占有され、伝導電子帯には電子は存在しない。低温では少数の電子が価電子帯より伝導電子帯に励起されている。

(1) 低温での化学ポテンシャルの値は $m_v = m_c$ の場合と $m_v = 2m_c$ の場合ではどう違うかを簡単な理由をつけて答えよ。

(2) この定性的な結果は具体的に式で示すこともできる。 $k_B T \ll E_G$ のときの化学ポテンシャル μ を m_v, m_c, E_G を用いて近似的に表せ。但し、 k_B はボルツマン定数である。

2. 半導体の構成元素よりも1個電子を多く持った原子で半導体の原子を入れ替えた不純物をドナーと言う。このとき余分の電子は伝導電子帯に入ることになる。この電子は1価のイオンとなったドナーとクーロン相互作用をするので、ちょうど水素原子のようにドナーの回りに負のエネルギー準位が形成される。

(1) 水素原子の1s軌道のエネルギーは-13.6eVであるが、このことを利用してドナーの回りの最低エネルギー準位 E_D の値を求めよ。但し、真空中の電子質量を m_0 として、 $m_c = 0.07m_0$ 、半導体の比誘電率を13とする。結果はまずeVを単位として求め、これを更にKを単位として表せ。(ヒント：次元解析を用いると良い。)

(2) ドナーの束縛状態には(a)電子がない、(b)上向きスピンの電子がいる、(c)下向きスピンの電子がいる、の3つの可能性しかない。化学ポテンシャル μ と温度 T の関数として、ドナーのエネルギー準位 E_D に束縛された電子数の平均値を表せ。

第7問 化学(1) その1

以下の問題1、2の両方に答えよ。

1. 水分子について、以下の間に答えよ。

- 1) 図1に示したように、水分子は屈曲した構造をもつ。水分子のもつ対称要素をすべて記せ。
- 2) 100 °C、1 atmにおける水蒸気の熱容量比 $\gamma (=C_p/C_v)$ は1.32である。この結果から、水分子は直線形でなく、屈曲形であると推定できるが、その根拠を述べよ。ただし、水蒸気は理想気体の条件を満たし、分子振動は熱容量に寄与しないものとする。
- 3) 水分子の分子軌道 ($\psi_1 \sim \psi_5$) を、酸素原子の $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 軌道と、2個の水素原子の軌道 ϕ_1 、 ϕ_2 との線形結合で組み立てよう。ただし、

$$\phi_1 = 1s_A + 1s_B$$

$$\phi_2 = 1s_A - 1s_B$$

であり、 $1s_A$ 、 $1s_B$ は水素原子 A、B の $1s$ 軌道を表す。また O $2p$ 軌道は ϕ_1 や ϕ_2 軌道に比べてエネルギーが低いと仮定する。図2はこのような近似のもとに得られた、エネルギーの最も低い分子軌道 ψ_1 の概形である。

- a) $\psi_1 \sim \psi_5$ 軌道の定性的なエネルギー準位を図示せよ。
 - b) $\psi_2 \sim \psi_5$ 軌道の概形を図2にならって描け。
 - c) 基底状態における水分子の電子配置を記せ。
- 4) 水イオン (H_2O^+) の構造について次のことが知られている。軌道 a から電子が放出されてできたイオンは、 $\angle HOH = 110^\circ$ 、 $r_{OH} = 0.100 \text{ nm}$ であり、水分子とほぼ同じ構造をもつ。また、軌道 b から電子が抜けてできたイオンは、 $\angle HOH \sim 180^\circ$ とほぼ直線形である。軌道 a、b は上記の分子軌道のどれに該当するか、理由をつけて答えよ。

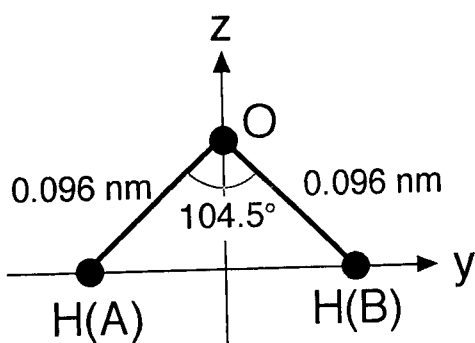


図1

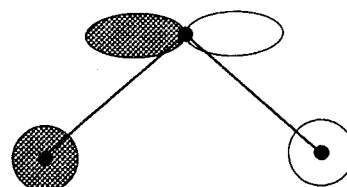


図2

第7問 化学(1) その2

2. 電波望遠鏡で観測された星間に存在する分子のスペクトルを図3に示す。CSや HC_3N は直線分子であり、その回転エネルギーは、

$$E/h = BJ(J+1)$$

と表すことができる。ここで、 B は回転定数、 J は回転の量子数である。

- 1) 回転遷移の選択則を記せ。また回転遷移の周波数を与える式を導け。
- 2) CS分子の回転遷移は49.0 GHzに観測され、これよりも低い周波数領域には観測されない。この分子の回転定数を求めよ。
- 3) 図3で観測された HC_3N 分子の2つの遷移は、それぞれどのような回転状態間の遷移に対応するか、理由をつけて答えよ。
- 4) $\text{HC}\equiv\text{CH}$ や CO_2 などの直線分子は、たとえそれらが星間に存在していても、電波望遠鏡では観測できない。その理由を述べよ。

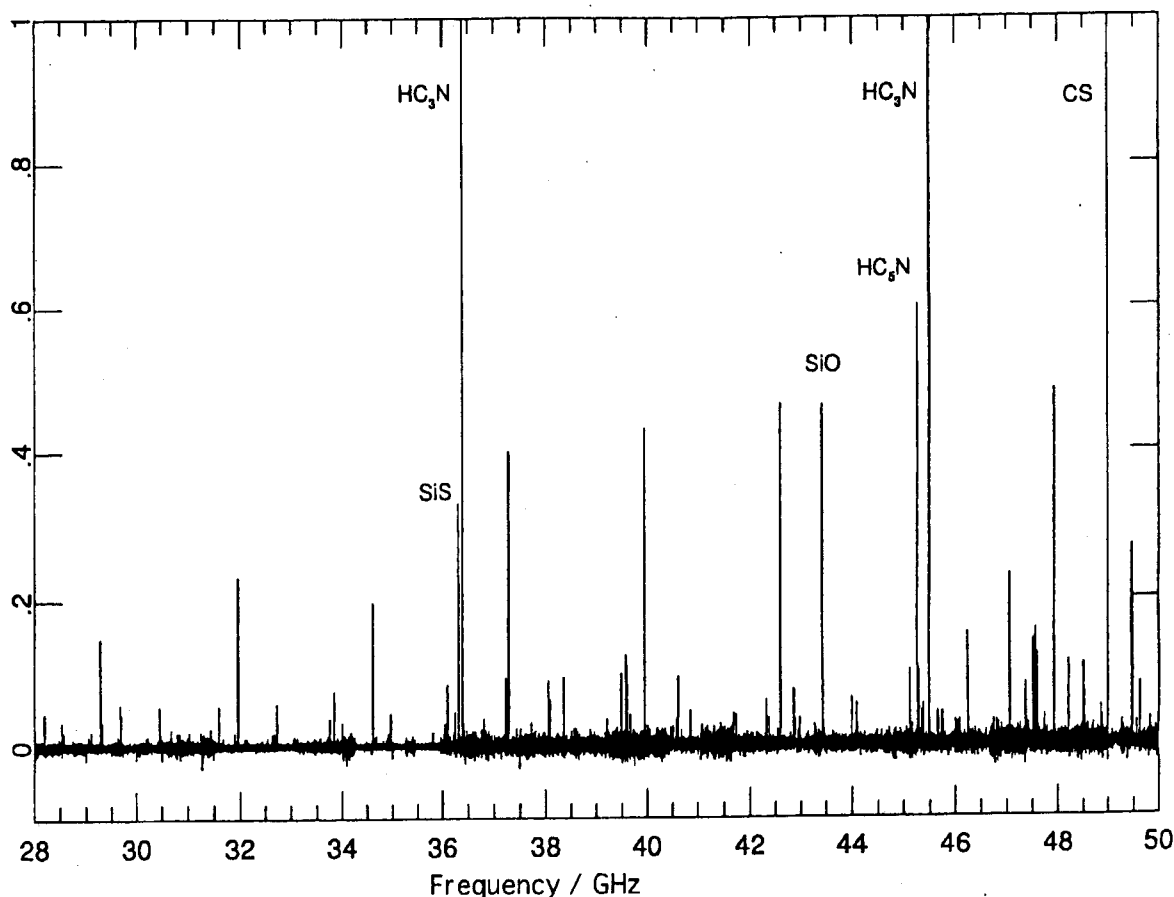


図3

第8問 化学(2) その1

以下の問題1、2の両方に答えよ。

1. 宇宙における元素の存在度に関連して1) - 5)に答よ。

図1は宇宙における元素の相対存在度を表したものである。実際には太陽系の元素存在度を用いて、宇宙における元素存在度としている。図2は安定核種の質量欠損量をその核種の質量数で割った値をプロットしたものである。また図3は安定同位体の陽子数と中性子数の関係をプロットしたものである。元素は約150億年前のビッグバンにおいて水素とヘリウムが生成したあと、さまざまなプロセス(恒星での核融合や核分裂など)を経て現在の組成になっており、太陽系は約50億年前に形成されたと考えられている。

- 1) 図1から読みとれる、宇宙における元素の存在度の特徴を3つ以上記せ。
- 2) 原子の安定性について図2および図3から読みとれることを記せ。
- 3) 太陽系の元素組成を知るには、太陽系の大部分の質量を保持している太陽の元素組成を知る必要がある。具体的にはどのような方法を用いることによりそれを知ることができるか。
- 4) 3)の方法で存在度を求められない元素はどのような元素か。そのような元素の存在度は何を用いて求めたらよいか。
- 5) 原子の安定性と元素生成のプロセスを元に、図1の解釈を記せ。

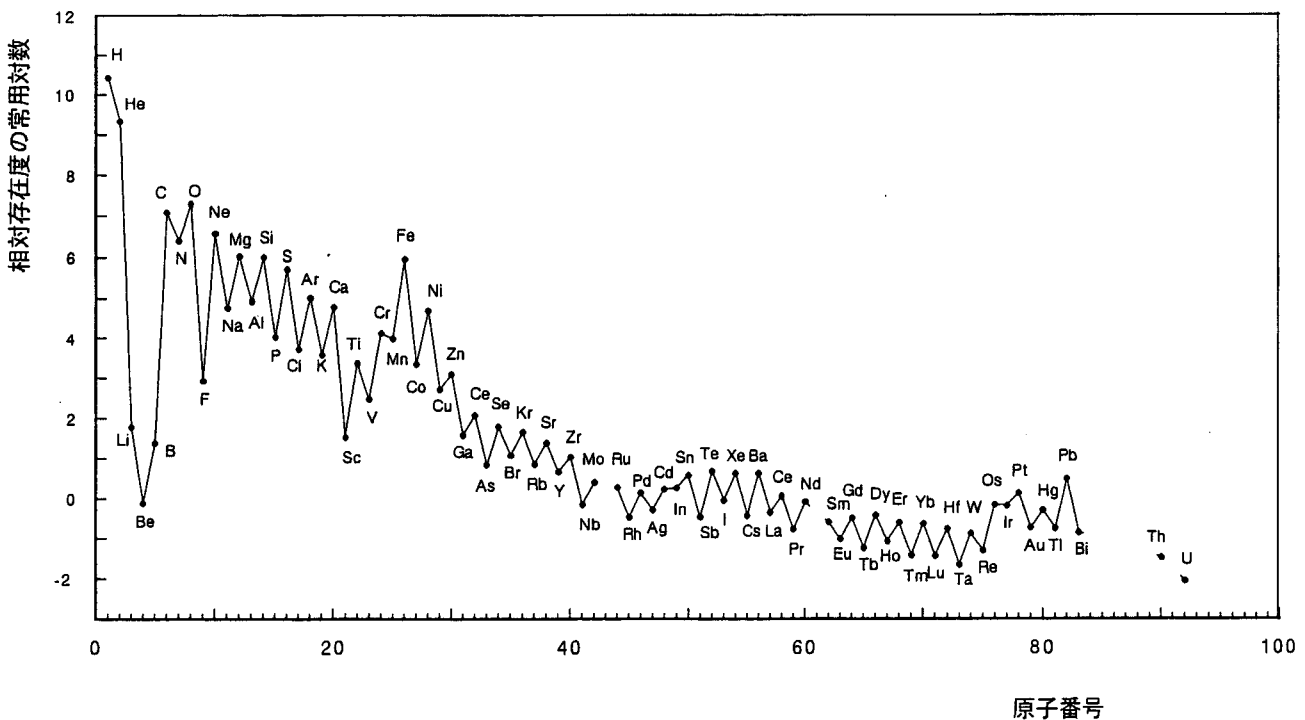


図1

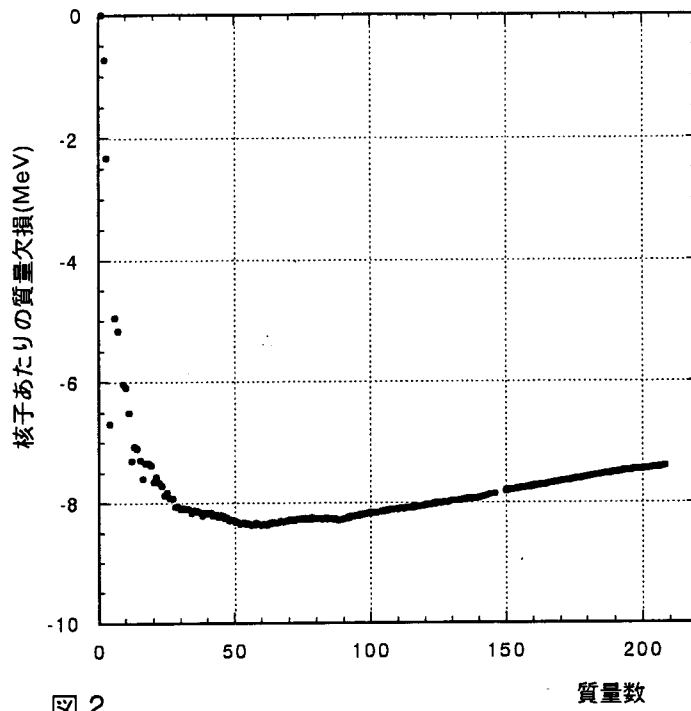


図2

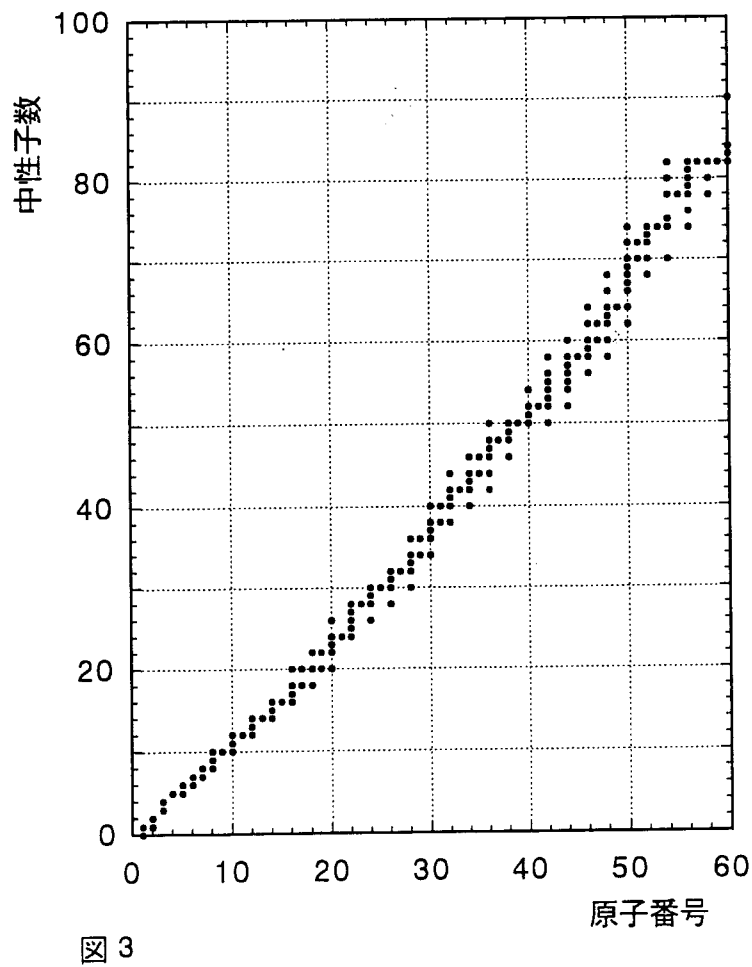


図3

第 8 問 化学 (2) その 3

2. 地球上で元素は均一に存在するのではなく、その性質により異なった分布をする。たとえば、金属元素は主としてケイ酸塩鉱物として産出するもの（親石元素）、硫化物として産出するもの（親銅元素）、主に地球の核に金属状態で存在するもの（親鉄元素）に分類される。下の表は 1 族および 11 族、2 族および 12 族の酸化物、硫化物の標準生成エンタルピーと、標準生成 Gibbs エネルギーを示している（単位はいずれも kJ mol^{-1} ）。空欄は信頼すべきデータがないものである。この表に基づき 1) から 4) に答よ。

	ΔH°	ΔG°		ΔH°	ΔG°
Li_2O	-597.9	-561.2	Li_2S	-441.4	
Na_2O	-414.2	-375.5	Na_2S	-364.8	-349.8
K_2O	-361.5		K_2S	-380.7	-364.0
Rb_2O	-339		Rb_2S	-360.7	
Cu_2O	-168.6	-146.0	Cu_2S	-79.5	-86.2
Ag_2O	-31.1	-11.2	Ag_2S	-32.6	-40.7
BeO	-609.6	-580.3	BeS	-234.3	
MgO	-601.7	-569.4	MgS	-346.0	-341.8
CaO	-635.1	-604.0	CaS	-482.4	-477.4
SrO	-592.0	-561.9	SrS	-472.4	-467.8
BaO	-553.5	-525.1	BaS	-460	-456
ZnO	-348.3	-318.3	ZnS	-192.6	
CdO	-258.2	-228.4	CdS	-161.9	-156.5
HgO	-90.8	-58.6	HgS	-58.2	-50.6

- 1) 酸化物と硫化物の安定性の違いの傾向を上を表をもとに記せ。
- 2) 親石元素と親銅元素の違いの由来を酸塩基の HSAB (Hard and soft acids and bases) 理論と関連づけて記せ。
- 3) 上の表の化合物の内、水素還元により熱力学的に金属を生成しうるものはどれか。根拠と共に記せ。ただし、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の ΔH° 、 ΔG° はそれぞれ -241.8 、 $-228.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、また $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ の ΔH° 、 ΔG° はそれぞれ -20.6 、 $-33.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。
- 4) 酸化物から金属を精錬する方法として炭素による還元が用いられることが多い。一般に高温では、水素還元より炭素還元の方が有利であると言われている。水素による還元と炭素による還元の違いを、 Cu_2O を例にとり熱力学的に考察して述べよ。ただし、 CO_2 の ΔH° 、 ΔG° はそれぞれ -398.5 、 $-394.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

第9問 化学(3) その1

以下の問題1、2の両方に答えよ。

1. 共役二重結合をもつ炭化水素は特徴ある電子構造をもつため、その光学的、電気・磁氣的性質に興味をもたれている。

鎖状の共役二重結合をもつ炭化水素の π -電子系の分子軌道エネルギーは、Hückel分子軌道法によると、式(1)のように表される。ここで、 n は共役系の炭素原子数、 j は整数(1~ n)とする。

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right) \dots (1)$$

ペンタジエニルラジカル(炭素数5個)の電子構造について、下記の表を参考にして問1)~4)に解答せよ。

- 1) ペンタジエニルについて、式(1)を用いて、各分子軌道のエネルギーを求め、エネルギーの低い方から順に書き下せ。
- 2) 問1で求めた各分子軌道と、表に示す $\psi_a \sim \psi_e$ とを対応付けよ。
- 3) 電子が占有している分子軌道の中で、エネルギーが最も高いものはどれか。また、その分子軌道の形を、例にならって図示し、分子軌道および軌道エネルギーの特徴を記せ。なお図示する際、原子核の位置を黒丸で示すこと。
- 4) 各炭素上の不対電子密度を求めよ。ただし、炭素 i の $2p_\pi$ 軌道の電子密度は、 C_i^2 で表されるとする。

表) ペンタジエニルの分子軌道の係数

	C_{1j}	C_{2j}	C_{3j}	C_{4j}	C_{5j}
ψ_a	0.50	-0.50	0	0.50	-0.50
ψ_b	0.50	0.50	0	-0.50	-0.50
ψ_c	0.29	-0.50	0.58	-0.50	0.29
ψ_d	0.58	0	-0.58	0	0.58
ψ_e	0.29	0.50	0.58	0.50	0.29

$$\psi_j = \sum_i C_{ij} \phi_i$$

ϕ_i は炭素 i の原子軌道

例) エチレン

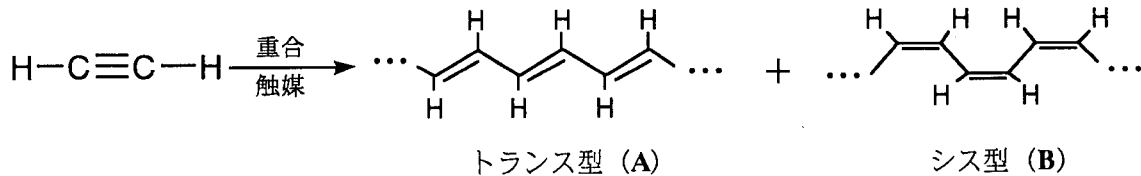
	C_1	C_2
ψ_1	0.71	0.71
ψ_2	0.71	-0.71



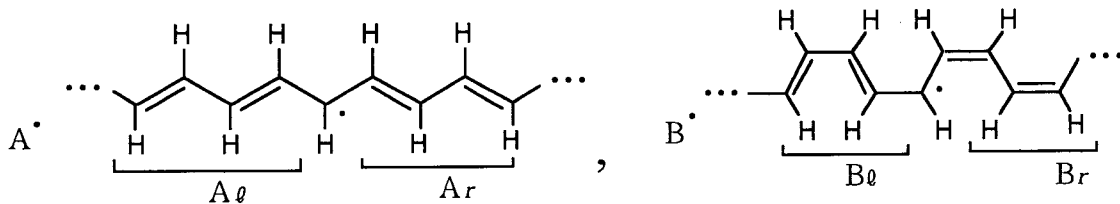
黒丸は原子核の位置を示す。

第9問 化学(3) その2

2. 白川英樹博士は良質のポリアセチレンフィルムの合成法を発見し、2000年のノーベル化学賞を受賞した。ポリアセチレンは、アセチレンをZiegler-Natta触媒を用いて重合することにより、トランス型(A)およびシス型(B)の混合物として得られる。



- 1) 二重結合に挟まれた単結合に関する安定配座には、s-トランス型およびs-シス型がある。
- a) 1,3-ブタジエンを例にとり、それぞれの配座を構造式で示せ。
- b) それぞれの配座は、ほぼ平面形で存在する。その理由を述べよ。
- 2) ポリアセチレンのトランス型およびシス型について、不対電子が生じた構造(A[•]、B[•])を想定し、不対電子を担った炭素を境に、それぞれ左右の部分構造をA_l、A_rおよびB_l、B_rと表す。



- a) それぞれの部分構造(A_l、A_r)および(B_l、B_r)について、二重結合および、二重結合に挟まれた単結合の置換様式を、それぞれトランス、シス、s-トランス、s-シスに分類し、下のような表にして解答せよ。

	二重結合	単結合
A _l		
A _r		
B _l		
B _r		

- b) トランス型ポリアセチレンでは、不対電子が生じやすいことが実験的にも確かめられている。その理由を、問a)の結果を参考にして記せ。

- 3) トランス型ポリアセチレンは、ヨウ素で容易に酸化される。またその結果、高い電気伝導度を示す。問1の3)で考察したペンタジエニルラジカルが、不対電子を担ったトランス型ポリアセチレンの部分構造のモデルとみなせるとして、上記の性質を分子軌道の特徴に基づき考察せよ(100字程度)。

第10問 化学(4) その1

A (物理化学)、B (無機化学)、C (有機化学) から1題を選択し、それに解答せよ。

- ・ A、B、Cのうち、いずれを選択したかを明示すること。
- ・ 複数を選択した場合は、無効とする

A (物理化学選択問題) 以下の文章を読んで設問1)~4)に答えよ。

19世紀末、ドイツの化学者 Bodenstein は H_2 と I_2 との反応、およびその逆反応である HI の分解反応

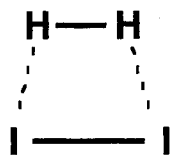


を詳細に調べ、正反応および逆反応の速度がそれぞれ

$$v_+ = k_+ [\text{H}_2] [\text{I}_2] \quad (2)$$

$$v_- = k_- [\text{HI}]^2 \quad (3)$$

となることを明らかにした。それ以来、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ の反応機構は H_2 分子と I_2 分子とが直接に反応し、構造 1 のような四中心の遷移状態を経由する典型的な 2 分子反応であると考えられていた。



構造 1

しかし、1934年に Rosenbaum と Hogness の実験によって $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ の反応にヨウ素原子が関与する可能性が示され、さらに 1955年には Benson と Srinivasan が 600 K 以上の温度領域で次のようなラジカル反応が関与していることを指摘した。



- 1) 反応 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ が(4a)~(4c)式のような反応機構で進行する場合、ヨウ化水素 HI の生成速度 $d[HI]/dt$ が水素分子の濃度 $[H_2]$ およびヨウ素分子の濃度 $[I_2]$ にどのように依存するかを表す反応速度式を導きたい。式の導出に関して次の問に答えよ。
- a) 反応式(4a)の平衡 $I_2 \rightleftharpoons 2I$ が成立している場合、ヨウ素原子の濃度 $[I]$ を $[I_2]$ を用いて表せ。
- b) 反応式(4b)、(4c)に関与する水素原子の濃度 $[H]$ の時間変化 $d[H]/dt$ を表す反応速度式を書け。
- c) 定常状態近似を用いることにより水素原子濃度 $[H]$ を求めよ。
- d) a)~c)の結果を利用して、 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ の反応における HI の生成速度が反応の初期において

$$\frac{d[HI]}{dt} \approx k'[H_2][I_2]^{\frac{1}{2}}$$

と表せることを示し、 k' を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 を用いて表せ。

- 2) 反応(4a)~(4c)のそれぞれの素過程の反応速度定数が

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$$

と書けるとすると、 $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ の反応全体の活性化エネルギーが

$$E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_{-1})$$

となることを示せ。

- 3) 反応(1)および(4a)~(4c)の各素過程の活性化エネルギーに関する下表のデータを用いて、何故、高温の条件化では反応(4a)~(4c)が重要になるかを述べよ。

各素過程の活性化エネルギー

素過程	速度定数 k_i	E_i/kJmol^{-1}
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	k_+	170
$\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}$	k_1	142
$2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$	k_{-1}	0
$\text{I} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{H}$	k_2	140
$\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$	k_{-2}	6
$\text{H} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HI} + \text{I}$	k_3	0

- 4) 問題文中の「 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ の反応にヨウ素原子が関与する可能性」を示すにはどのような実験が考えられるかを述べよ。

B (無機化学選択問題)

遷移金属イオンが配位結合により錯体を形成するとd電子軌道は分裂するが、この分裂のエネルギー間隔は一般に可視光のエネルギーに相当する。正八面体錯体におけるd軌道の形を図1に示す。下記の設問1. 2. 3. 4. すべてに答えよ。

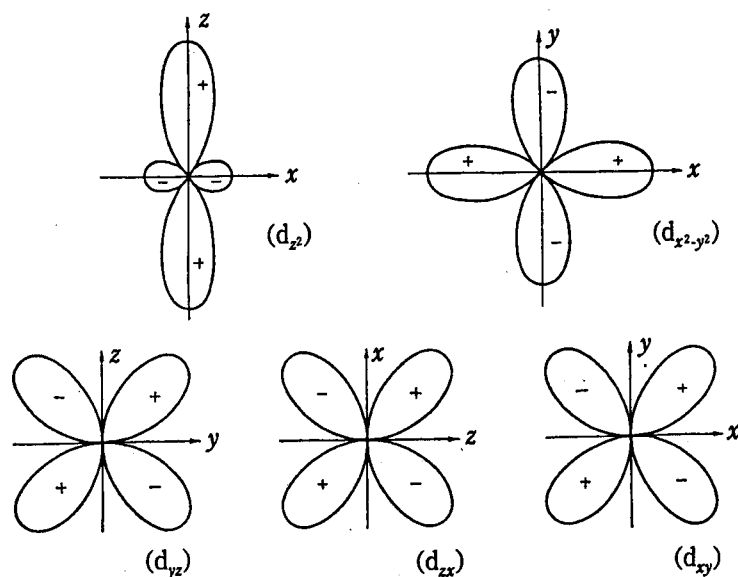


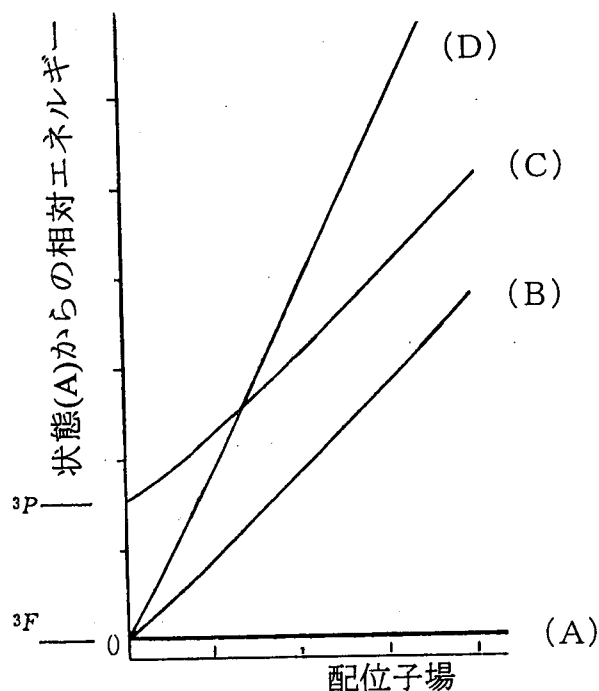
図1 d電子軌道の形

1. 正八面体錯体におけるd軌道のエネルギー準位の分裂の様子を図示せよ。分裂した準位には、 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} を明記せよ。

2. KMnO_4 は強い酸化作用を持つ濃赤紫色の物質であるが、酸性水溶液中で酸化還元反応を行うと反応の終点で殆ど無色になることから、指示薬を兼ねた酸化剤として用いられる。この酸化還元反応では、Mnイオンは Mn^{7+} から Mn^{2+} に変化する。下記の1)、2)に答えよ。ただし、Mn原子の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^2$ である。
 - 1) KMnO_4 が極めて濃い赤紫色を呈する原因を、 Mn^{7+} イオンのd電子数と関係づけて述べよ。
 - 2) KMnO_4 を用いた酸化還元滴定の終点で溶液の吸光度を調べてみると、 Mn^{2+} イオンに起因する可視領域の吸収帯のモル吸光係数が極めて小さいことがわかる。何故 Mn^{2+} イオンの色が殆ど無色になるか、その原因を Mn^{2+} イオンのd電子数およびd電子配置と関係づけて述べよ。

第 10 問 化学 (4) その 5

3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かすと、Cu イオンはアクア錯イオンを形成し青色を呈する。この水溶液にアンモニア水を滴下すると濃紺色に変化する。この現象について分光化学系列をキーワードにして説明せよ。また、青色から濃紺色への変化を、横軸を光の波長、縦軸を吸光度にして図で説明せよ。但し、いずれの場合も吸収スペクトルは 1 本であり、吸収ピークの吸光度は等しいものとする。また、光の波長と色の関係は下記の通りである。赤：700 - 600 nm、緑：550 - 500 nm、青：470 - 430 nm。
4. d 電子が 2 ~ 8 個の遷移金属錯イオンでは、一般にスピン許容 d-d 遷移による吸収スペクトルが複数現れるが、これは励起状態の電子配置に電子間クーロン反発の差があるためである。このことを $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を例に考えてみよう。V³⁺ イオンには d 電子が 2 個あり、スピンを平行にした d 電子配置の場合の数は、10 通りある。この 10 通りの組み合わせは、孤立した V³⁺ イオンの場合、³P と ³F に分かれる。 $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ のような 6 配位錯体では、³F と ³P は図 2 のように変化する。図 2 において、横軸は配位子場分裂の大きさを表し、縦軸は分裂した d 電子配置の基底状態から励起状態のエネルギーを表す。下記の 1) - 4) に答えよ。

図 2 V³⁺ における d 電子軌道の準位図

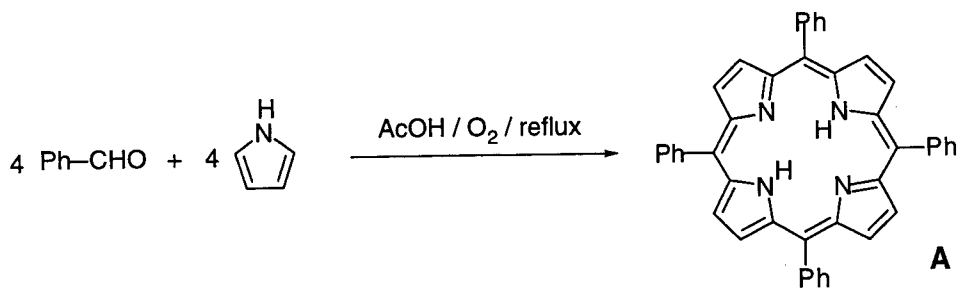
第10問 化学(4) その6

- 1) 図2において、状態(D)の傾きは状態(B)、(C)の傾きの2倍になっている。このことを参考に、状態(A)、(B)、(C)、(D)における電子配置を図で書き表せ。
- 2) 図2において、状態(B)および(C)は光吸収スペクトルとして観測されるが、状態(D)は吸収スペクトルとして一般に観測することができない。この理由を記せ。
- 3) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ において、可視領域に現れる2本の強い吸収スペクトルは基底状態(A)から励起状態(B)、(C)への遷移に帰属される。(B)、(C)の分裂は電子間のクーロン反発の違いによる。このことを参考にして、(B)、(C)の状態におけるd電子軌道の組み合わせをすべて記せ。
- 4) 図2の状態(A)、(B)、(C)、(D)において、それぞれのd電子配置の場合の数を求めよ。

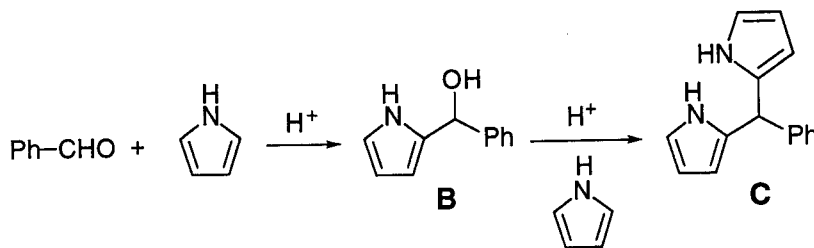
C (有機化学選択問題)

以下の問題1. 2. の両方に答えよ。

1. ベンズアルデヒドとピロールを酢酸に溶かし、空气中で還流すると、*meso*-テトラフェニルポルフィリン (A) が得られる。



- 1) 一般にピロールは求電子試薬と環上の α 位で反応する。*meso*-テトラフェニルポルフィリン (A) を生成する反応過程では、まずピロールとベンズアルデヒドから酸触媒の作用により中間体Bが生じ、さらにもう一分子のピロールと反応し中間体Cが生成する。酸触媒によるこの二つの反応過程を、化学構造式を用いて説明せよ。

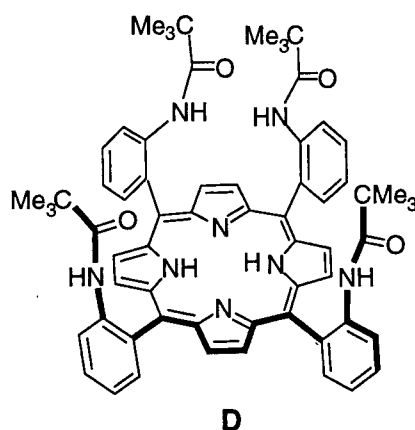


- 2) ポルフィリン環構造において、芳香族性の有無について解説せよ。
- 3) 生成したAを CDCl_3 中で $^1\text{H-NMR}$ 測定を行うと、A中のピロール環の窒素上のプロトンのケミカルシフトは、出発物質のピロールの窒素上のプロトンに比べ、高磁場側にずれて観測される。この原因を説明せよ。

第10問 化学(4) その8

2. 1975年に米国のJ. P. Collmanの研究グループは、ヘモグロビンやミオグロビンに含まれる鉄イオン錯体が示す酸素分子の可逆的吸着過程を人工物で再現するために、鉄イオンの配位子として、ポルフィリン環の片面が置換基で覆われた「picket fence ポルフィリン」と名付けられた化合物**D**を合成し、その鉄錯体の酸素分子の可逆的吸着を調べた。

1. の反応で、ベンズアルデヒドの代わりに*o*-ニトロベンズアルデヒドを用いて、ピロールと同様な反応条件で反応させ、対応するポルフィリン誘導体**E**を得た、次に、①**E**のニトロ基をアミノ基に変換し、**F**を得た。②**F**は異性体の混合物であったが、③そのうちの一つを室温でシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し、④ある化学変換を行って、最終生成物**D**を合成した（化合物**D**の図中の太線は、手前にある結合部分を示している）。



- 1) 下線部①の化学変換をするために必要な試薬を示せ。
- 2) 下線部②において、**F**には何種類の異性体が含まれていると考えられるか。また、このような異性体は一般に何と呼ばれるか。
- 3) 下線部③で、異性体がシリカゲルカラム法で分離できることより、異性体の安定性について考察せよ。
- 4) 下線部④の化学変換をするために必要な試薬を示せ。

第11問 科学史・科学哲学（1）

科学や技術は、それらを生んだ社会や文化によって規定されており、現実の科学や技術のなかには社会的・文化的・政治的等々の影響が色濃く現れているとする考え方がある。一方、科学や技術は社会的な要素から切り離された固有の論理や規則を有しており、それに従って展開するという考え方もある。これらのいずれが正しいのだろうか。どちらも正しくないのだろうか。あるいはどちらもある程度は正しいのだろうか。哲学的に論じてよいし、歴史的に論じてよい。

次の設問(A)と(B)からいずれか一つを選んで解答しなさい。

(A) ラッセルの次の主張を読み、あなたの考えを述べなさい。

論理的に言えば、記憶されているできごとが実際には起こっていないくとも、そのような記憶の信念は生じうる。そもそも過去がまったく存在しなくとも、記憶の信念は生じうるのである。世界が5分前に、まさに5分前にそうあったとおりの状態で、そして人々もまたまったく非現実の過去を「覚えている」状態で突然存在し始めたのだという仮説を立てても、この仮説は論理的に不可能ではない。異なった時点のできごとの間にはなんら論理的必然的關係はありはしない。それゆえ、現在および未来において起こるいかなることも、世界が5分前から始まったという仮説を反証しえない。

(B) 近代東アジアの科学思想がたどった経緯について、中国と日本を比較して論じなさい。

次の設問(A)と(B)からいずれか一つを選んで解答しなさい。

(A)「われわれの経験には、志向的なものと非志向的なものの二つがある」。この主張の内容を説明し、それについてあなた自身の考えを述べなさい。

(B) 古代ギリシャで誕生した「合理的精神」が以後の科学史の発展に及ぼした影響について歴史的に論じなさい。

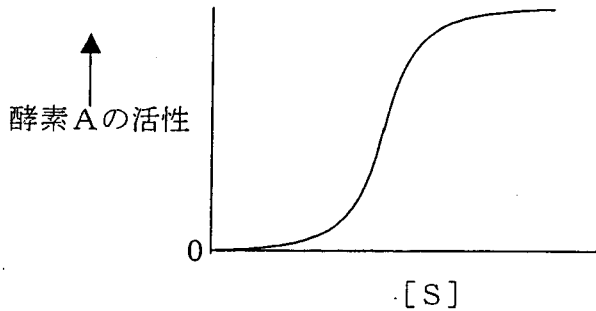
第14問 科学史・科学哲学（4）

以下の用語から四つを選択し、科学史的ないし哲学的観点から簡明に説明しなさい。

- (a) 定言命法
- (b) logical atomism
- (c) possible world semantics
- (d) 科学理論の全体論
- (e) passive Synthesis
- (f) know that と know how
- (g) supervenience
- (h) パリ学派（臨床医学派）
- (i) Werner Heisenberg
- (j) 志筑忠雄
- (k) デジタル・コンピューター
- (l) spiritus animalis
- (m) カロリック
- (n) 『洋算用法』

第15問 生物学

酵母から酵素Aを精製した。精製物はSDSポリアクリルアミドゲル電気泳動でほぼ均一な1本のバンドとなり、その分子量は約90,000であった。精製した酵素Aの酵素活性を基質濃度[S]に対してプロットしたところ、下図のようなS字型の曲線を示した。



- (1) 分子量約90,000のポリペプチドのアミノ酸数はおよそどのくらいと見積られるか。見積もりの根拠とともに答えよ。
- (2) 図のような曲線を示すタンパク質の性質を何と呼ぶか。また、このような性質が現れるメカニズムについて説明せよ。
- (3) (2)で説明した性質をもつタンパク質の性質は生体内でどのような役割をもつと考えられるか。また、生合成経路における酵素の場合には、どのような段階で働いているか説明せよ。

酵素Aの遺伝子をクローニングし、大腸菌の発現ベクターに組み込んで、大腸菌で発現させた。この遺伝子産物を精製したところ、酵素活性は酵母から抽出した酵素Aとほぼ同様な性質を示した。酵素Aの遺伝子を改変し、50番目のアミノ酸であるリシンをグルタミン酸に置換した変異体1と、80番目のチロシンをアラニンに置換した変異体2を大腸菌で発現させた。これらを精製して酵素活性を調べたところ、変異体1ではほとんど酵素活性が見られず、変異体2では最大活性は生体から抽出した酵素Aとほぼ同じであったが、基質濃度依存性はS字型を示さず、基質に対する親和性が2分の1程度に低下していた。

- (4) 一般に、大腸菌で発現させた野生型の酵素が生体から抽出した酵素と異なる性質を示す場合、それはどのような理由によると考えられるか。理由となる可能性を3つ挙げよ。
- (5) 変異体1で酵素活性が見られなくなった原因として、どのようなことが考えられるか。
- (6) 変異体2の酵素活性の基質濃度依存性はどのような曲線を描くか。上図を解答用紙に写し、その上に変異体2の基質濃度依存性を表わすグラフを描け。
- (7) 変異体2がS字型を示さなくなった理由を推察せよ。それを確かめるには、どのような実験を行なったらよいかを記せ。

第16問 宇宙地球科学

星の重力エネルギーと内部熱エネルギーに関して以下の間に答えなさい。

1. 球対称の構造を持つ半径 R の星の重力エネルギー W は

$$W = \frac{1}{2} \int_0^R \phi \rho 4\pi r^2 dr \quad (1)$$

として計算できる。密度一定、半径 R 、質量 M の星の重力エネルギーを求め、 ρ を使わず、 M 、 R 等であらわしなさい。ただし、重力ポテンシャル ϕ は、ポアソン方程式

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = 4\pi G \rho \quad (2)$$

を満たす。ここで、 r は中心からの距離、 ρ は密度、 G は重力定数である。

2. また、内部熱エネルギー U は、

$$U = \int_0^R \frac{3}{2} kT \frac{1}{\mu H} \rho 4\pi r^2 dr \quad (3)$$

で求められる。理想気体の状態方程式

$$P = \frac{kT}{\mu H} \rho \quad (4)$$

と、重力と圧力勾配の釣り合いの式から、内部熱エネルギーを求め、 M 、 R 等であらわしなさい。ここで、 P は圧力、 k はボルツマン定数、 μ は平均分子量、 H は水素原子の質量、 T は絶対温度である。さらに、星の全エネルギー E を導きなさい。

3. 内部には、核融合反応などの熱源は無いものとした場合、星の半径が縮むと、重力エネルギーが解放されることを示し、解放された重力エネルギーがどこに行くのかを論じなさい。

4. 星の中心温度 T_c を M 、 R 、等であらわし、星からエネルギーが奪われると、中心温度が上がることを示しなさい。もし、必要なら、星の表面で圧力がゼロになる条件を使いなさい。

5. 星は、見掛け上「比熱が負」のシステムである。このことから、太陽のような星の内部における核融合反応がなぜ安定なのか論じなさい。

