

平成28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27年7月18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)	13~16
第8問	化学 (3)	17~20
第9問	化学 (4)	21~22
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 28 年度修士課程入学試験問題  
相関基礎科学系 総合科目

第 1 問 数学

次の問 I ~ IV に答えよ.

I. 行列  $M = \begin{pmatrix} 4 & 4 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$  について以下の間に答えよ.

(1)  $UMU^{-1}$  の左下成分が 0 になるような  $2 \times 2$  の正則行列  $U$  の例を一つ与えよ.

(2) 正の整数  $n$  に対して  $M^n$  を求めよ.

(3) 行列  $M$  の指数関数  $\exp M = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{M^n}{n!}$  を求めよ. ただし,  $M^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  とする.

II. 次の定積分を求めよ.

$$(1) \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{a + \cos \theta} \quad (a > 1), \quad (2) \int_0^{\infty} \frac{x^{\alpha-1} dx}{x+1} \quad (0 < \alpha < 1).$$

III.  $z$  の関数  $y = y(z)$  に対する次の線形常微分方程式を考える.

$$(1 - z^2) \frac{d^2 y}{dz^2} - z \frac{dy}{dz} + p^2 y = 0.$$

ここで  $p$  は定数である. 変数変換  $z = \sin \theta$  を用いて一般解  $y(z)$  を求めよ.

IV. 変数  $x$  の 2 次以下の多項式  $f(x)$  全体のなす複素線形空間を  $V$  とする.

(1)  $V$  上の線形写像  $F$  を  $F: f(x) \mapsto f(3x-1)$  により定める.  $V$  の基底  $\{1, x, x^2\}$  に関する  $F$  の表現行列を求めよ.

(2)  $a$  をパラメーターとし,  $V$  上の線形写像  $G_a$  を  $G_a: f(x) \mapsto (x \frac{d^2}{dx^2} + x \frac{d}{dx} - a) f(x)$  により定める.  $G_a$  の核とは  $\text{Ker } G_a = \{v \in V \mid G_a(v) = 0\}$  で定義される線形空間である. 核の次元  $\dim(\text{Ker } G_a)$  が  $\dim(\text{Ker } G_a) \geq 1$  を満たす  $a$  の値を全て求め, その各々について  $\text{Ker } G_a$  を求めよ.

平成 28 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, III に答えよ。ただし、 $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割った定数である。また、結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 質量  $m (> 0)$ , 角振動数  $\omega (> 0)$  の 1 次元調和振動子を考える。正準交換関係  $[\hat{q}, \hat{p}] = i\hbar$  を満たす位置演算子  $\hat{q}$  と運動量演算子  $\hat{p}$  を用いて、演算子  $\hat{a}$  を

$$\hat{a} \equiv \alpha\hat{q} + i\beta\hat{p}, \quad \alpha \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}, \quad \beta \equiv \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \quad (\text{a})$$

にて定義すると、ハミルトニアン  $\hat{H}$  は次式で与えられる：

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}). \quad (\text{b})$$

また、演算子  $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger\hat{a}$  の固有値  $n$  は非負整数値  $0, 1, 2, \dots$  をとり、その規格化された固有ベクトル  $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$  は、正規直交基底をなす。

- (1) 状態ベクトルが  $|n\rangle$  であるとき、位置の期待値と運動量の期待値をそれぞれ求めよ。
- (2) 任意の状態ベクトル  $|\psi\rangle$  について  $\Delta\hat{q} \equiv \hat{q} - \langle\psi|\hat{q}|\psi\rangle$ ,  $\Delta\hat{p} \equiv \hat{p} - \langle\psi|\hat{p}|\psi\rangle$  とおくと、任意の実数  $\lambda$  に対してベクトル  $(\Delta\hat{q} + i\lambda\Delta\hat{p})|\psi\rangle$  の自分自身との内積は非負である。このことを利用して不確定性関係

$$(\delta q)^2(\delta p)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \quad (\text{c})$$

を導け。ただし、 $(\delta q)^2 \equiv \langle\psi|(\Delta\hat{q})^2|\psi\rangle$ ,  $(\delta p)^2 \equiv \langle\psi|(\Delta\hat{p})^2|\psi\rangle$  である。

- (3) 状態ベクトルが  $|n\rangle$  であるとき、 $(\delta q)^2$  と  $(\delta p)^2$  をそれぞれ求めよ。また、 $|n\rangle$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) の中に式 (c) の等号を満たす状態があるかどうか答えよ。もしあるとしたらどの状態かも答えよ。

II. ある量子系のハミルトニアン  $\hat{H}$  の固有値  $E_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) と規格直交化された固有ベクトル  $|n\rangle$  が、全て求まっているとする。

- (4) この系の任意の時刻  $t$  における状態ベクトル  $|\psi(t)\rangle$  は、適当な展開係数  $c_n(t)$  を用いて

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t)|n\rangle \quad (\text{d})$$

と展開できる。 $c_n(t)$  を  $t, \hbar, E_n, c_n(0)$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) で表せ。

平成 28 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 2)

(5)  $\Omega$  を正定数として,  $E_n = n\hbar\Omega$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) であるとする. そして初期状態は

$$|\psi(0)\rangle = \frac{|2\rangle + |5\rangle + |8\rangle}{\sqrt{3}} \quad (\text{e})$$

とする. 時刻  $t (> 0)$  の状態  $|\psi(t)\rangle$  における全ての可観測量 (オブザーバブル) の期待値が初期状態における期待値と同じ値を持つような  $t$  の 最小値 を求めよ.

III. 半導体の中に電子と正孔 (ホール) のペアを 1 組作ったとする. 正孔は電荷が素電荷  $e (> 0)$  で質量が  $m_h$  の粒子のように, 電子は電荷が  $-e$  で質量が  $m_e$  の粒子のようにふるまい, 両者の間にはたらくポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  ( $\mathbf{r}$  は相対座標) は, 半導体の誘電率を  $\epsilon$  (正定数とする) として,

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (r = |\mathbf{r}|) \quad (\text{f})$$

で与えられると仮定する. スピンを無視して以下の問いに答えよ. ただし, 電子と正孔は, 質量やポテンシャルの違いをのぞくと水素原子の中の電子 (質量  $m$ ) と陽子 (質量  $M$ ) のように扱えりとし, 水素原子についての次の結果を用いてよい. 水素原子の電子と陽子の相対座標  $\mathbf{r}$  に対するシュレディンガー方程式は, ラプラシアンを  $\nabla^2$ ,  $\epsilon_0$  を真空の誘電率とすると

$$\left[ -\frac{\hbar^2(M+m)}{2Mm}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (r = |\mathbf{r}|) \quad (\text{g})$$

であり, 基底状態のエネルギー  $E_1$  と波動関数  $\psi_1(\mathbf{r})$  は

$$E_1 = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a}, \quad \psi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad \text{ただし } a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2 (M+m)}{Mme^2}. \quad (\text{h})$$

(6) 電子と正孔の束縛状態で, 最も低いエネルギーをもつものの束縛エネルギーを求めよ.

(7) 問 (6) の束縛状態の空間的広がりを目安として,  $r$  の期待値  $\langle r \rangle$  を求めよ.

(8) 実際には, 電子と正孔にはたらく実効的なポテンシャルは,  $r$  の小さいところでは式 (f) からずれている. 簡単のため,  $\lambda$  を正の定数,  $\delta(\mathbf{r})$  を 3 次元のデルタ関数として,

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r} + \lambda\delta(\mathbf{r}) \quad (\text{i})$$

のように見なせるとしよう. この式の右辺第 2 項により, 最も低いエネルギーをもつ束縛状態の束縛エネルギーがどれだけ変化するかを  $\lambda$  についての 1 次摂動で求めよ.

(9) 水素原子では  $M \simeq 2000m$ ,  $E_1 \simeq -14 \text{ eV}$ ,  $a \simeq 5 \times 10^{-11} \text{ m}$  である.  $m_e \simeq m/20$ ,  $m_h \simeq m/5$ ,  $\epsilon \simeq 10\epsilon_0$  のとき, 問 (6) の束縛エネルギーと問 (7) の  $\langle r \rangle$  の値は, それぞれ何 eV, 何 m になるか, 有効数字 1 桁で答えよ. (eV は「電子ボルト」というエネルギーの単位である.)

平成 28 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 1)

以下の問 I, II に答えよ。ただし、絶対温度を  $T$ 、ボルツマン定数を  $k_B$  とする。また、結果だけでなく、導出過程も簡単に記すこと。

I. 粒子数  $N$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  の熱平衡状態にある気体や液体の熱力学に関する以下の問いに答えよ。粒子数  $N$  は一定として、体積の微小変化  $dV$  に伴う微小仕事は、圧力  $p$  を用いて  $-pdV$  と表されるとする。

(1) 温度  $T$  および圧力  $p$  がそれぞれ微小量  $dT$ 、 $dp$  だけ変化したときの体積の微小変化  $dV$  は

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$$

と表される。ここで  $\alpha$  は体積膨張率  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  であり、 $\kappa_T$  は等温圧縮率である。 $\kappa_T$  の表式を答えよ。

(2) 理想気体の状態方程式は  $pV = Nk_B T$  である。理想気体の体積膨張率  $\alpha$  と等温圧縮率  $\kappa_T$  を  $T$ 、 $p$  を用いて答えよ。

(3) 定積熱容量  $C_V$  と定圧熱容量  $C_p$  には次のような関係式が成り立つ。

$$C_p - C_V = \left( p + \square \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$\square$  を内部エネルギー  $U$  を用いて表せ。

(4) ヘルムホルツの式(あるいはエネルギー方程式)  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) \right)_V$  を用いると、

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V V \alpha$$

と表される。一般に、 $\alpha$  は正にも負にもなりえるが、常に  $C_p - C_V \geq 0$  であることを熱力学第二法則と関連づけて説明せよ。

平成 28 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)

II. 固体表面への分子の吸着現象を考える。体積  $V$  の密閉した容器の中に何も吸着していない固体表面と質量  $m$  の同種の気体分子  $N$  個を入れたところ、十分に時間が経過した後にこの系は温度  $T$  の熱平衡状態に達した。分子同士は互いに区別ができず、分子間の相互作用エネルギーは無視できるほど小さく、容器の壁に分子は吸着しないとする。

温度  $T$  は十分高く、図 1 のようにこの系全体を、古典理想気体としてみなせる気体分子の系 A と吸着した分子の系 B の二つに分けて考えることにする。系 B の占める体積は全系の体積  $V$  に比べて無視できるとする。各系を構成する粒子数は十分大きいとして、以下の問いに答えよ。ただし、自然数  $n \gg 1$  に対し、 $\ln n! = n \ln n - n$  が漸近的に成り立つことを利用してよい。

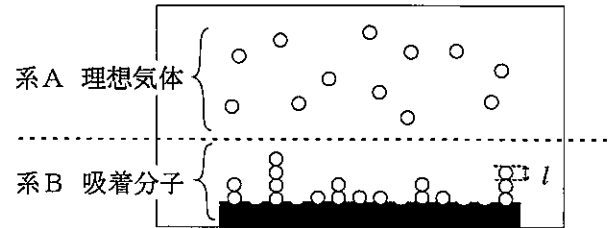


図 1

系 A では、 $N_A$  個の単原子分子からなる理想気体が温度  $T$ 、体積  $V$  の熱平衡状態にある。

(5) 系 A の分配関数  $Z_A$  を  $N_A$ 、 $V$ 、および熱的ド・ブロイ波長  $\lambda_T$  のみを使って表せ。ただし、 $h$  をプランク定数として、 $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$  である。積分公式  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ 、 $a > 0$  を用いてよい。

(6) ヘルムホルツ自由エネルギー  $F_A(N_A, T, V)$  から化学ポテンシャル  $\mu$  と圧力  $p$  を求めよ。

系 B では、 $N_B$  個の吸着分子が温度  $T$  の熱平衡状態にある。固体表面には  $M$  個の吸着し得る点 (吸着点) があり、各吸着点には複数個の分子が重なって吸着できる。図 1 のように、分子が 1 個吸着するごとに吸着点での層の厚さが  $l$  だけ増す。また、吸着している分子の 1 分子あたりのエネルギーは  $\epsilon < 0$  とする。

(7)  $N_B$  個の分子が吸着している微視的な状態の数  $W(N_B)$  を求めよ。

(8) 系 B はカノニカル分布に従うとして、この系の分配関数  $Z_B$  とヘルムホルツ自由エネルギー  $F_B(N_B, T)$  を求めよ。

最後に、系 A と系 B をあわせた全系を考える。 $N$  個ある分子が系 A と系 B にそれぞれ  $N_A = N - X$ 、 $N_B = X$  だけ分配されるとする。

(9) 熱平衡状態における吸着分子数  $X^*$  は、 $F_A(N - X, T, V) + F_B(X, T)$  の停留点により与えられる。吸着分子数  $X^*$  を  $M$ 、 $\epsilon$ 、 $\mu$ 、 $T$  を用いて表せ。ただし、 $M \gg 1$ 、 $X \gg 1$  としてよい。

(10) 問 (6) で求めた理想気体の化学ポテンシャル  $\mu$  は、温度  $T$  と圧力  $p$  の関数として表すことができる。等温条件における吸着層の平均の厚さ  $lX^*/M$  の圧力依存性を求めよ。

平成 28 年度修士課程入学試験問題  
相関基礎科学系 総合科目

第 4 問 物理学 (3) (その 1)

以下の問 I, II, III のすべてに解答せよ。結果だけでなく導出過程も簡単に記すこと。

I. 質量が  $M$  で、半径が  $3a$  の、密度一定で厚みの無視できる剛体円板を考える。重力加速度の大きさを  $g$  として、以下の問いに答えよ。

(1) 円の中心を通り、円板に垂直な軸のまわりの慣性モーメントを求めよ。

この円板に対し、中心  $O$  から  $a$  の位置を中心とする半径  $a$  の円状部分をくり抜いて、図 1 のような板を作製した。この板のくり抜かれた穴の縁を支点に載せて振動運動させる。釣り合いの位置における支点と板の接点は、板を運動させてもずれたり離れたりしないものとする。また、板は支点を中心として板の面に平行な方向にのみ運動でき、空気抵抗や支点との摩擦は無視できるものとする。

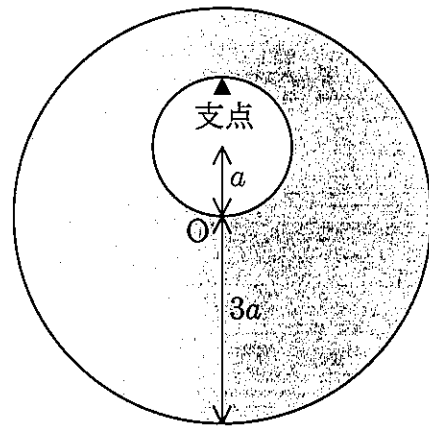


図 1

(2) 支点を通り、板に垂直な軸のまわりの慣性モーメントを求めよ。

(3) この板の運動を記述する方程式を求めよ。

(4) 振動が微小であるとして、振動の周期を求めよ。

II. 真空中で、中性  $\pi$  中間子が 2 個の光子に崩壊する現象を考えよう。真空中の光の速さを  $c$  として、以下の問いに答えよ。

(5) 中間子の静止質量を  $m$  とするとき、中間子の静止系からみて、生成される光子 1 個当たりのエネルギーを求めよ。

(6) 中間子が一定の速度  $v$  ( $0 < v < c$ ) で直線上を動き、崩壊後の光子の運動方向が、いずれもその直線に沿った方向であったとき、前方と後方に射出される光子のエネルギーをそれぞれ求めよ。

III. 真空中に導体があるときの電場や磁場について考えよう。全空間のうち、 $z > 0$  の範囲が真空であり、 $z \leq 0$  の範囲が導体であるとする。真空の誘電率を  $\epsilon_0$ 、真空の透磁率を  $\mu_0$  とする。以下の問いに答えよ。



平成 28 年度修士課程入学試験問題  
 相関基礎科学系 総合科目

第 4 問 物理学 (3) (その 2)

まず、図 2 のように  $(0, 0, h)$  ( $h > 0$ ) の位置に点電荷  $q$  がある場合を考えよう。

- (7) 座標  $(x, y, z)$  ( $z > 0$ ) の静電ポテンシャル  $\phi(x, y, z)$  を求めよ。なお、無限遠点と導体内での静電ポテンシャルは 0 であるとする。
- (8) 導体表面 ( $z = 0$ ) に誘起された電荷の面密度  $s(x, y)$  を求めよ。

次に、図 3 のように角振動数  $\omega$  ( $\omega > 0$ ) の電磁波が  $z$  軸負方向へ平面波として導体に入射する場合を考えよう。

- (9) 真空中での入射波の電場が定数  $E_0$  を用いて

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = (E_0 \cos(\omega t + kz), 0, 0) = (E_0 \operatorname{Re}(e^{i(\omega t + kz)}), 0, 0)$$

のようにあらわされるとき、 $\omega$  と  $k$  の関係を求めよ。また、入射波の磁場を求めよ。なお、 $\operatorname{Re}(\dots)$  は括弧内の実部を取ることを意味している。

- (10) 導体中の電場は、真空中のマクスウェル方程式に電流密度  $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$  ( $\sigma$  は正定数) を代入して得られる方程式

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}$$

に従うとする。問 (9) と同様に入射波の電場が

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = (E_0 \operatorname{Re}(e^{i(\omega t + \beta z)}), 0, 0)$$

のように表されるとき、 $\beta$  を複素数として  $\beta^2$  を  $\omega, \sigma, \epsilon_0, \mu_0$  を用いて表せ。

- (11) 問 (10) で  $\sigma \gg \omega \epsilon_0$  であるとき、導体内での電場の減衰の様子を簡単に記述せよ。

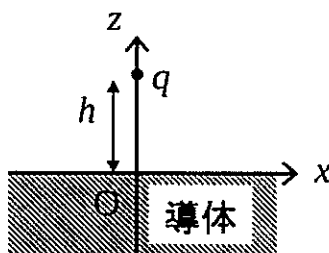


図 2

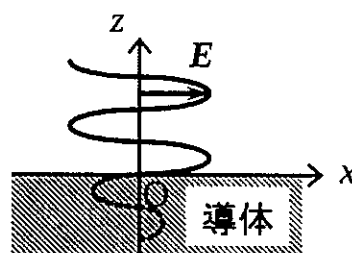


図 3

平成 28 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 の両方に解答せよ。

I. 金属中の電子のモデルとして、一辺が  $L$  の十分大きな立方体の箱の中に閉じ込められた自由電子の集団を考える。電子はスピンに関する縮退があり、一電子の位置の波動関数  $\psi(x, y, z)$  は周期的境界条件  $\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = \psi(x, y, z)$  を満たすものとする。電子の質量を  $m$ 、ボルツマン定数を  $k_B$ 、プランク定数を  $2\pi$  で割った定数を  $\hbar$  とする。以下の問いに答えよ。

- (1)  $\psi$  の従う時間に依存しないシュレディンガー方程式を書き下し、固有値、固有関数を求めよ。
- (2) 単位体積当たりの電子数が  $n$  個の場合の絶対零度における化学ポテンシャル (フェルミエネルギー)  $\epsilon_F$  を求めよ。
- (3) エネルギー  $\epsilon$  における一電子状態密度  $D(\epsilon)$  が、 $\sqrt{\epsilon}$  に比例することを示せ。
- (4) 温度  $T$  において電子がエネルギー  $\epsilon$  の状態を占める確率は、フェルミ分布関数

$$f(\epsilon) = \frac{1}{\exp(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}) + 1}$$

に従う。ただし、 $\mu$  は化学ポテンシャルである。十分低温 ( $0 < k_B T \ll \epsilon_F$ ) での分布関数の概形を描け。

- (5)  $\mu, \epsilon_F \gg k_B T$  が成り立つ十分低温では、 $g(\epsilon) = \epsilon^\alpha$  ( $\alpha$  は任意の正定数) に対して、次のような近似式が成り立つ。

$$\int_0^\infty g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \approx \int_0^\mu g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{dg(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\mu}$$

これを用いて低温の化学ポテンシャルを  $D(\epsilon_F)$  と  $D'(\epsilon_F)$  を含む式で表せ。ただし、

$$D'(\epsilon_F) = \left. \frac{dD(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F}$$

である。

- (6) 問 (5) の近似を用いて、 $\mu, \epsilon_F \gg k_B T$  のときの電子比熱を  $D(\epsilon_F)$  を含む式で表せ。

平成 28 年度修士課程入学試験問題  
相関基礎科学系 総合科目

第 5 問 物理学 (4) (その 2)

II. 以下の問 (7)-問 (11) から 三つを選び, それぞれの問いに対して 10 字から 100 字程度を目安として簡潔に答えよ.

- (7) 太陽の表面温度を測る方法を一つ挙げ, その原理を含めて説明せよ.
- (8) ドライアイスの温度を測る方法を一つ挙げ, その原理を含めて説明せよ.
- (9) 発光ダイオードの色を決めている要因は何か説明せよ.
- (10) 磁性を示す物質の多くが遷移元素や希土類元素を含む理由を説明せよ.
- (11) 半導体のキャリアの種類や数を制御する方法を一つ挙げ, 説明せよ.

平成 28 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 ~ IV に答えよ。

I. Na原子 (原子番号11) の第一励起状態 (励起状態のうち最もエネルギーの低い状態) からの発光はナトリウムD線と呼ばれる。以下の間に答えよ。ただし、光速  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、エネルギーの単位換算  $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$  とせよ。

(1) Na原子の基底状態および第一励起状態の電子配置を例にならって答えよ。

例)  $(1s)^2(2s)^1(3p)^1$

(2) ナトリウムD線は、励起状態の微細構造分裂により、波数の極めて近い2本のスペクトル線からなる。2本のスペクトル線の波数は  $16956.2 \text{ cm}^{-1}$  および  $16973.4 \text{ cm}^{-1}$  である。励起状態の微細構造分裂のエネルギー幅は何eVか、有効数字2桁で答えよ。

(3) 微細構造分裂の原因となる相互作用の名称を答えよ。

II. リチウム4量体  $\text{Li}_4$  の安定構造を単純ヒュッケル法にもとづいて推定する。次の構造 A, B を考える。



A. 2個の3員環が縮合した平面構造



B. 正四面体構造

Li原子の 2s 軌道を考慮した単純ヒュッケル法にもとづいて、構造 A, B のそれぞれについて、軌道エネルギー、電子配置、価電子の全エネルギーを求め、どちらの構造がより安定であるか答えよ。ただし、クーロン積分を  $\alpha$ 、共鳴積分を  $\beta$  と記せ。また、以下を用いてよい。

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 1 & 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = (x+3)(x-1)^3$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x(x-1)(x^2+x-4)$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^2(x+2)(x-2)$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = (x^2+x-1)(x^2-x-1)$$

平成 28 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

III. 直線型分子  $\text{CO}_2$  の赤外吸収スペクトルの計測を常温にて行った.  $\text{CO}_2$  は 3 つの異なる基準振動数を持つが (そのうち 1 つは縮重した基準振動), 赤外吸収スペクトルには, 2 つの吸収バンドが  $667 \text{ cm}^{-1}$  および  $2349 \text{ cm}^{-1}$  にあらわれた. 以下の間に答えよ.

- (1)  $667 \text{ cm}^{-1}$  の吸収バンドは, 縮重した基準振動に由来する. この基準振動の名称を答えよ. もしくは, 振動の変位の様子を図示してもよい.
- (2)  $2349 \text{ cm}^{-1}$  の吸収バンドに対応する基準振動の名称を答えよ. もしくは, その基準振動の変位の様子を図示してもよい. そのように帰属した理由も答えよ.
- (3) 3 つの異なる基準振動数のうち, 観測されなかった基準振動の振動数を知るための実験方法を 1 つ答えよ.
- (4)  $\text{CO}_2$  とは異なり,  $\text{N}_2\text{O}$  の常温での赤外吸収スペクトルには, 3 つの強い吸収バンドが観測された. この結果より,  $\text{N}_2\text{O}$  分子が直線型か屈曲型であるかを決定できるか, 理由とともに答えよ. 決定できない場合は, どのような実験方法によって決定できるか答えよ.

IV. 図 1 のように, 2 種類の気体 A, B が壁で隔てられた容器に入っている. 気体 A の物質量は  $\alpha \text{ mol}$  ( $\alpha < 1$ ), 気体 B の物質量は  $(1-\alpha) \text{ mol}$  であり, どちらの気体も圧力  $P = 10^5 \text{ Pa}$ , 温度  $T = 298.15 \text{ K}$  に保たれている. 今, 気体 A, B を隔てている壁を取り払うと, 気体は混じり合って圧力  $10^5 \text{ Pa}$ , 温度  $298.15 \text{ K}$  の均一な混合気体となる. 気体 A, B はともに理想気体であるとして, 以下の間に答えよ.

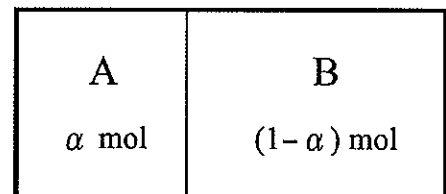


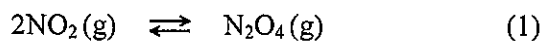
図 1

- (1) この混合過程のエントロピー変化  $\Delta S$  を  $\alpha$  を用いた式で表せ. ただし, 圧力  $P = 10^5 \text{ Pa}$  の理想気体  $1 \text{ mol}$  が等温膨張によって圧力  $P = p \times 10^5 \text{ Pa}$  ( $p < 1$ ) となる過程のエントロピー変化は  $-R \ln p$  で与えられる. ここで  $R$  は気体定数,  $\ln$  は自然対数である.
- (2) この混合過程のギブズエネルギー変化  $\Delta G$  を表す式を求め, この過程が自発変化であることを示せ.
- (3) どのようなモル比で気体 A, B を混合するとギブズエネルギー変化の大きさ  $|\Delta G|$  が最大となるか.  $|\Delta G|$  が最大となるモル比を求め, そのモル比で  $|\Delta G|$  が最大となる理由を考察せよ.

平成 28 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

二酸化窒素  $\text{NO}_2$  は 2 量体である四酸化二窒素  $\text{N}_2\text{O}_4$  と平衡にある。



ここで(g)は気体の状態であることを表している。

今、容器に入った  $2(1-x)$  mol の  $\text{NO}_2$  と  $x$  mol の  $\text{N}_2\text{O}_4$  の混合気体を考える。変数  $x$  は式(1)の右向き反応の進行度を表すパラメータであり、 $0 \leq x \leq 1$  である。この混合気体が常に圧力  $P = 10^5$  Pa, 温度  $T = 298.15$  K に保たれているとして、この系のギブズエネルギー  $G$  を  $x$  に対してプロットすると、図2のようになる。これに関して以下の間に答えよ。ただし、この平衡反応に関与する化合物の標準生成エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$ 、標準生成ギブズエネルギー  $\Delta_f G^\circ$  を表1に示した。

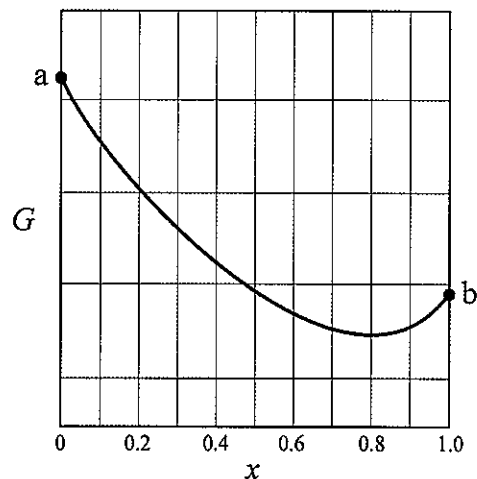


図 2

表 1.  $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  の  $\Delta_f H^\circ$  および  $\Delta_f G^\circ$  ( $T = 298.15$  K)

	$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta_f G^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\text{NO}_2$	33.2	51.3
$\text{N}_2\text{O}_4$	9.2	97.9

- (4) 図 2 の点 a, b の  $G$  の値をそれぞれ求めよ。ただし、 $G$  の値は標準状態における成分元素の単体を基準とする。
- (5) 図 2 にもとづいて  $T = 298.15$  K における反応(1)の圧平衡定数  $K_p$  を求めよ。
- (6)  $T = 298.15$  K では、右向き反応が完全に進行して全てが  $\text{N}_2\text{O}_4$  となる状態は実現せず、 $\text{NO}_2$  と  $\text{N}_2\text{O}_4$  とが共存し、平衡が成立する。その理由を考察せよ。

平成 28 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 ~IV に答えよ。必要なら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	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

I. 次の問に答えよ。理由も簡潔に記すこと。

- (1) Ne の第 1 イオン化エネルギーと Na の第 2 イオン化エネルギーでは、どちらが大きいのか。
- (2) NaCl と KCl では、どちらの格子エネルギーが大きいのか。
- (3) Co と Ni では、どちらが宇宙における存在度が高いか (原子の数が多いか)。
- (4) Kr の結晶構造は、体心立方格子と面心立方格子のどちらか。
- (5)  $\text{La}^{3+}$  と  $\text{Lu}^{3+}$  では、どちらのイオン半径が大きいのか。

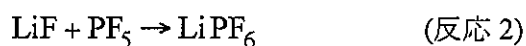
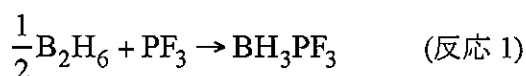
(化学 (2) の問題は次ページに続く)

平成 28 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. ルイス酸・ルイス塩基に関する以下の問に答えよ。

- (1) ルイス酸, ルイス塩基とは何か. 定義を記せ.
- (2) リンのフッ化物  $\text{PF}_3$  および  $\text{PF}_5$  はいずれも無色の気体であるが, それらの反応性は大きく異なっている. 以下の反応 1 および 2 において,  $\text{PF}_3$  および  $\text{PF}_5$  はそれぞれルイス酸として働いているか, ルイス塩基として働いているか. (1) で答えた定義に基づいて答えよ.



- (3) ルイス酸・ルイス塩基は硬い酸・塩基と軟らかい酸・塩基に分類される. そして硬い酸は硬い塩基とより安定な化合物を形成し, 軟らかい酸は軟らかい塩基とより安定な化合物を作ることが知られている (hard and soft acids and bases (HSAB) 則). 以下の問 (a) および (b) に答えよ.

(a) 硬い酸・塩基と軟らかい酸・塩基の違いを, 中心原子のサイズ・電荷・分極のしやすさの観点から述べよ.

(b) 錯形成反応  $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$  に対して, 生成定数  $\beta_n$  は  $\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$  で定義される. 図 1

はハロゲン化物イオンが配位した銅錯体の生成定数  $\beta_1 \left( = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \right)$  の対数値を示してい

る. ここで M は  $\text{Cu}^+$  または  $\text{Cu}^{2+}$  を, L はハロゲン化物イオンを表す. 図 1 において, A および B のプロットは, それぞれ  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  のどちらの生成定数を表したものが. 推定した理由とともに答えよ.

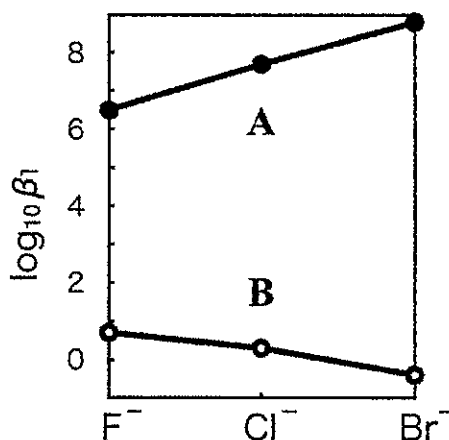


図 1. ハロゲン化物イオンが配位した銅錯体の生成定数



平成 28 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.  $\text{Co(III)}$ イオンの正八面体錯体である $[\text{CoF}_6]^{3-}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は、それぞれ高スピン状態と低スピン状態をとることが知られている。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ について、以下の問に答えよ。

(1)  $\text{Co}^{3+}$ イオンの電子配置を例にならって記せ。

例  $\text{H}:(1s)^1$

(2)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の d 電子配置をそれぞれ記せ。d 軌道のエネルギー準位図を用いて、電子スピンの違いを上向きと下向きの矢印で明示すること。

(3)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の電子スピン状態から予想される磁気モーメントの大きさとして最も適当なものを、次のうちから 1 つ選べ。なお、 $\mu_B$ はボーア磁子を表す。

(a) 0 (b)  $\sqrt{6}\mu_B$  (c)  $2\sqrt{5}\mu_B$  (d)  $2\sqrt{6}\mu_B$  (e)  $4\sqrt{5}\mu_B$

(4)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ と同様に、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ は 6 個の陰イオンが配位した正八面体錯体である。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の配位子場分裂は、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ の配位子場分裂よりも小さい。その原因を金属の d 軌道と配位子の $\pi$ (または p) 軌道の間の相互作用に基づいて説明せよ。なお、次の語句を使い、配位子の電子配置や軌道エネルギーを参考にする事。

語句

$t_{2g}$  軌道, 結合性軌道, 反結合性軌道

配位子の電子配置

$\text{F}^-:(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

$\text{CN}^-:(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0$

軌道エネルギー

$E(\text{F } 2p) < E(\text{Co } 3d) < E(\text{CN } 2\pi)$

(5)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は橙色を示す。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の配位子場分裂  $\Delta$ として最も適当なものを、次のうちから 1 つ選べ。また選んだ理由も述べる事。

(a)  $230 \text{ cm}^{-1}$  (b)  $2300 \text{ cm}^{-1}$  (c)  $23000 \text{ cm}^{-1}$  (d)  $230000 \text{ cm}^{-1}$

平成 28 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 4

IV. ニフッ化キセノン ( $\text{XeF}_2$ ) 分子に関する以下の間に答えよ。

- (1)  $\text{XeF}_2$  分子のルイス構造を記せ。共有電子対を “-” で、孤立電子対 (非共有電子対) を “:” で示すこと。
- (2)  $\text{XeF}_2$  分子は直線型である。その理由を VSEPR (valence shell electron pair repulsion) モデルに基づいて説明せよ。
- (3) 分子軌道法に基づいて  $\text{XeF}_2$  分子の結合を考える。図 1 のように座標系をとり、結合には F の  $2p_z$  軌道と、Xe の  $5p_z$  軌道が関与するとする。まず 2 つの F の  $2p_z$  軌道から、対称的な軌道  $\phi_1$  と反対称的な軌道  $\phi_2$  を構成し(図 2), これらと Xe の  $5p_z$  軌道との相互作用を考える。以下の間(a)と(b)に答えよ。

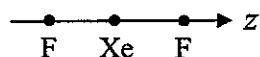


図 1.  $\text{XeF}_2$  分子の座標系

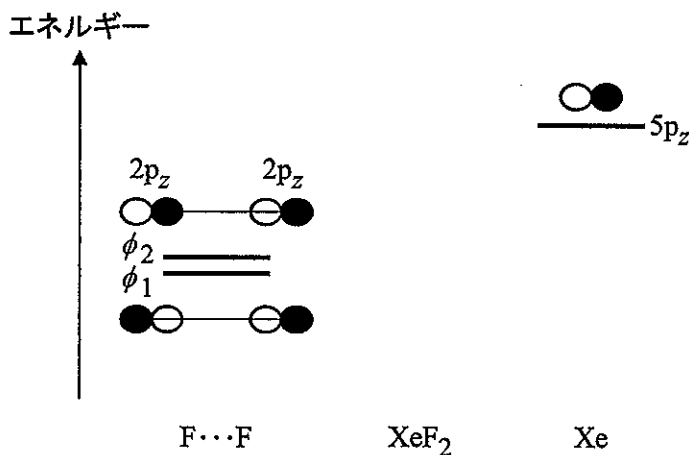
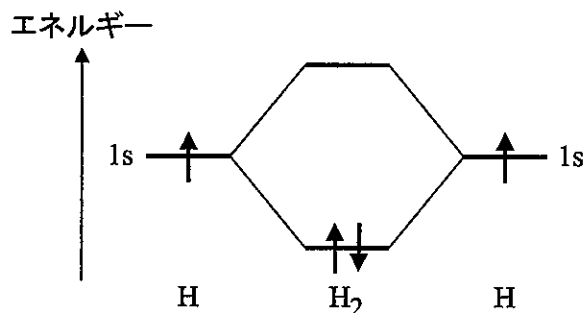


図 2.  $\text{XeF}_2$  分子のエネルギー準位図

- (a)  $\phi_1$  と  $\phi_2$  のうち、一方は Xe の  $5p_z$  軌道と相互作用して結合性軌道と反結合性軌道を形成し、もう一方は相互作用せずに非結合性軌道となる。 $\phi_1$  と  $\phi_2$  はそれぞれどちらに対応するか、理由とともに答えよ。
- (b) 図 2 のエネルギー準位図を下の例にならって完成させよ。また  $\text{XeF}_2$  分子が安定に存在する理由を述べよ。



例.  $\text{H}_2$  分子のエネルギー準位図

平成 28 年度修士課程入学試験問題  
 相関基礎科学系 総合科目

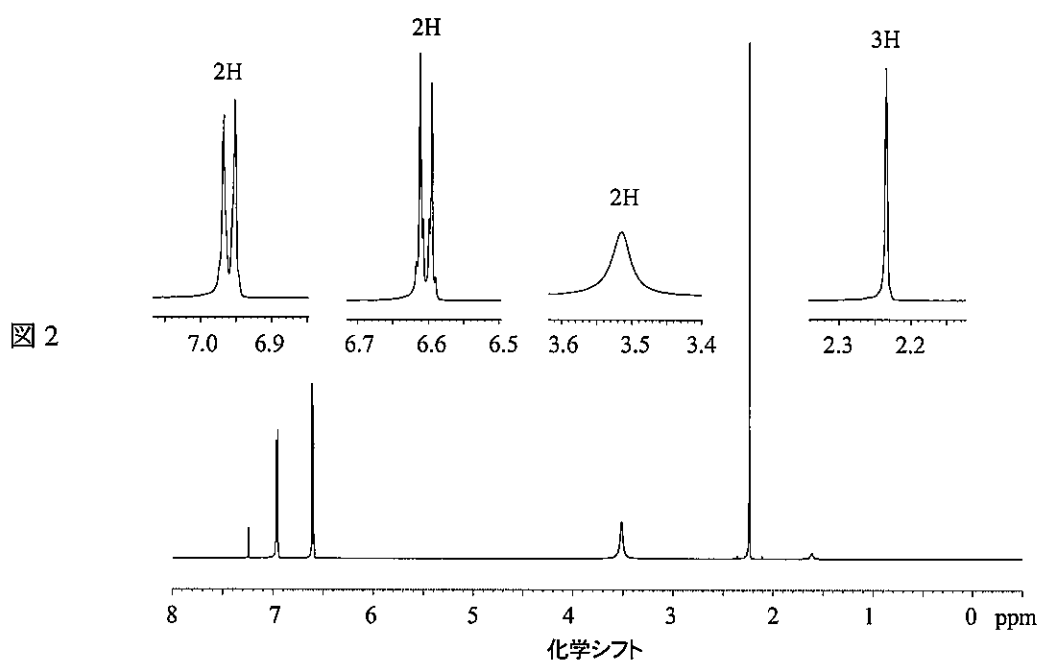
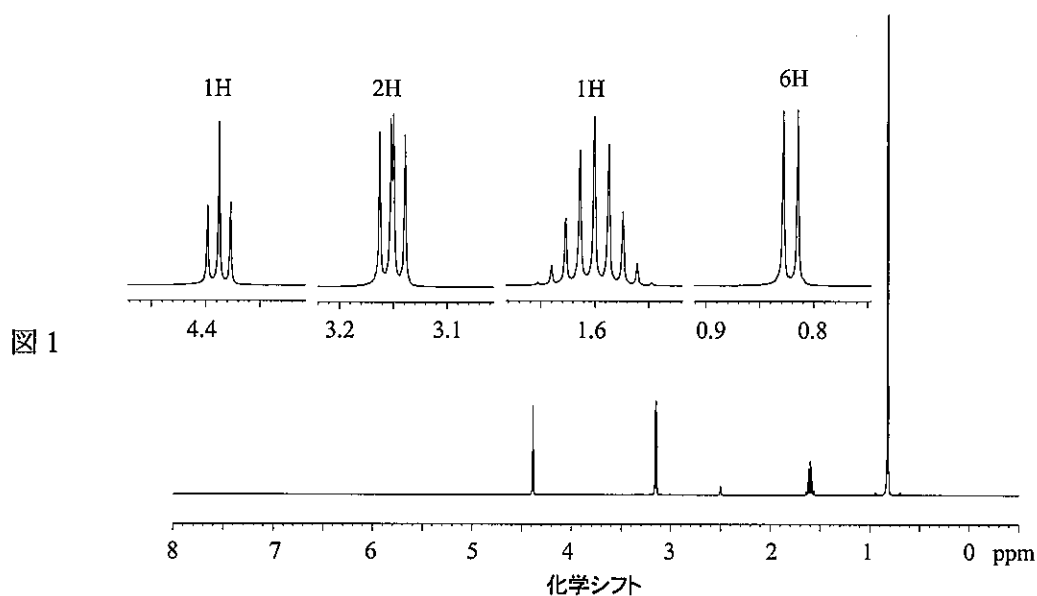
第 8 問 化学 (3) その 1

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。なお、図 1~3 中の 1H, 2H などとはそれぞれのシグナルの相対的な積分強度を表している。

(1) 化合物 A は分子式  $C_4H_{10}O$  をもつ液体であり、硫酸存在下で  $CrO_3$  と反応させるとカルボン酸を与える。A の  $^1H$  NMR スペクトル (500 MHz,  $(CD_3)_2SO$ ) を図 1 に示した。A の構造式を描け。

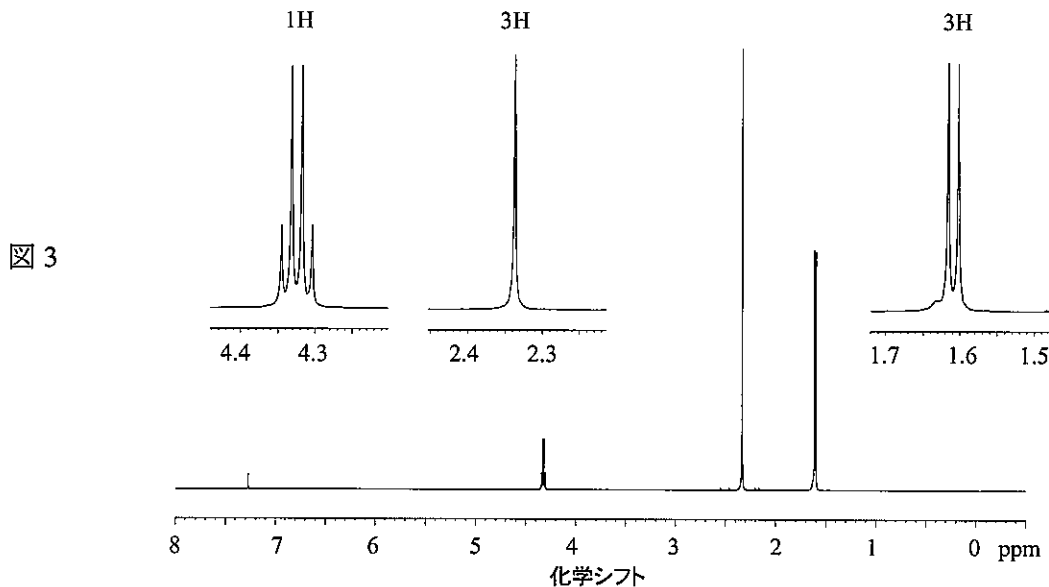
(2) 化合物 B は分子式  $C_7H_9N$  をもつ固体であり、シクロヘキサン中で 290 nm 付近を極大とする紫外吸収を示す。B の  $^1H$  NMR スペクトル (500 MHz,  $CDCl_3$ ) を図 2 に示した。B の構造式を描け。



平成 28 年度修士課程入学試験問題  
 相關基礎科学系 総合科目

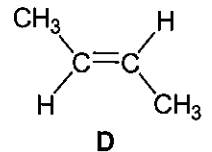
第 8 問 化学 (3) その 2

- (3) 化合物 C は分子式  $C_4H_7OCl$  をもつ液体であり、液膜法で測定すると  $1724\text{ cm}^{-1}$  に強い赤外吸収を示す。C の  $^1H$  NMR スペクトル (500 MHz,  $CDCl_3$ ) を図 3 に示した。C の構造式を描け。



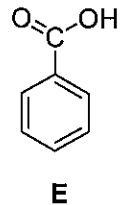
- (4) アルケン D に関する次の問(a), (b)に答えよ。

- (a) D を IUPAC 命名法に従って命名せよ。立体配置は *EZ* 表記法を用いて表すこと。
- (b) D に臭素  $Br_2$  を付加させて得られる生成物の構造式を、その立体構造がわかるように描け。

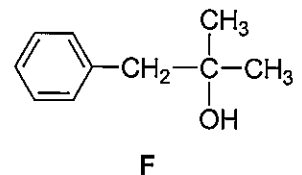


- (5) 芳香族カルボン酸 E に関する次の問(a), (b)に答えよ。

- (a) E を濃硝酸と濃硫酸とともに加熱すると、分子式  $C_7H_5NO_4$  をもつ化合物が得られた。この分子式をもつ生成物のうち、おもに生成する化合物の構造式を描け。
- (b) E を塩化チオニル  $SOCl_2$  と反応させた後、メタノールと反応させると、分子式  $C_8H_8O_2$  をもつ化合物が得られた。得られた化合物の構造式を描け。



- (6) グリニャール試薬とカルボニル化合物からアルコール F を合成したい。出発物質として用意すべきグリニャール試薬とカルボニル化合物の構造式を描け。3つの組み合わせを解答せよ。



平成 28 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

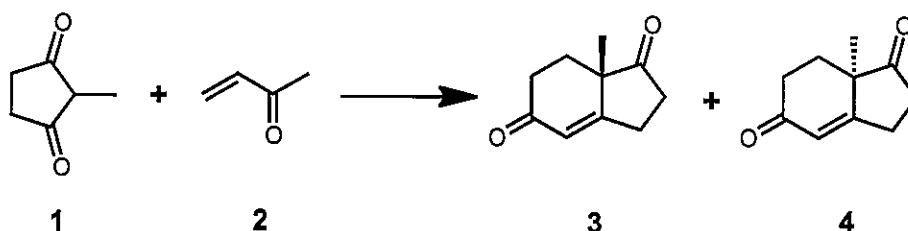
II. 次の問に答えよ.

有機化合物の分子骨格を作るのに、カルボニル化合物のアldール反応や $\alpha, \beta$ -不飽和カルボニル化合物へのマイケル反応(共役付加反応, 1,4-付加反応ともよばれる)がしばしば利用される.

- (1) プロピレン, 一酸化炭素および水素から製造されているブタナール(ブチルアルデヒド)を原料に, Aldール反応も利用して, ポリ塩化ビニル用の可塑剤の原料として大量に必要な2-エチル-1-ヘキサノールが作られる. ブタナールから2-エチル-1-ヘキサノールに至る一連の反応の機構と, 反応に必要な試薬を示せ.

ステロイド化合物特有の環構造が縮合した骨格を作り上げる際にも, Aldール反応やマイケル反応が利用される. たとえば, 化合物1, 2から, マイケル反応とAldール反応を組み合わせて, 6員環と5員環が縮合環化した化合物3および4を合成できる.

- (2) 化合物1, 2から, ラセミ体生成物3と4を生じる反応機構と, 反応に必要な試薬を示せ.



- (3) 化合物3中の不斉炭素の絶対配置を, (R)か(S)で表せ.

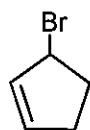
- (4) 光学純度の高い化合物3を必要としたときに, どのような手段をとったらよいか, 2通りの方法を具体的に示せ.

平成 28 年度修士課程入学試験問題  
 相關基礎科学系 総合科目

第 8 問 化学 (3) その 4

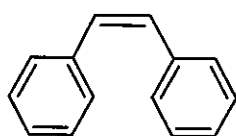
Ⅲ.  $\pi$ 共役系をもつ有機化合物の化学反応について、以下の間に答えよ。

- (1) 3-ブロモ-1-シクロペンテン(**1**)に塩基(水酸化ナトリウム)を作用させて化合物 $C_5H_6$ を得ようとしたところ、化合物 $C_{10}H_{12}$ が得られた。この反応で生成しうる化合物 $C_{10}H_{12}$ の構造式を全て、立体構造がわかるように描け。またこの反応機構を示せ。



1

- (2) *cis*-スチルベン(**2**)は紫外光により電子環状反応が起こり、ジヒドロフェナントレンを生成する。この時に生成するジヒドロフェナントレンの構造式を、立体構造がわかるように描け。この反応はウッドワード-ホフマン則に従うことがわかっている。図1に示してある、ヒュッケル分子軌道法による1,3,5-ヘキサトリエンの $\pi$ 分子軌道の概形(ローブの大きさは、分子軌道における各軌道係数の大小、白と黒は位相の違いを示している)を利用して、その立体構造となる理由を説明せよ。



2

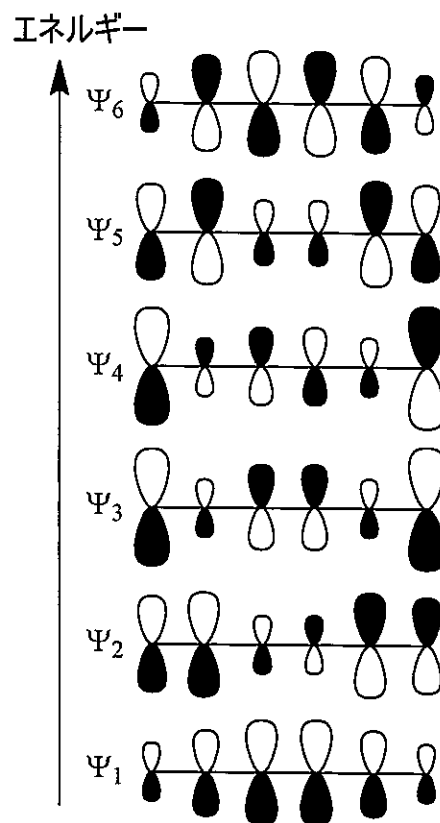
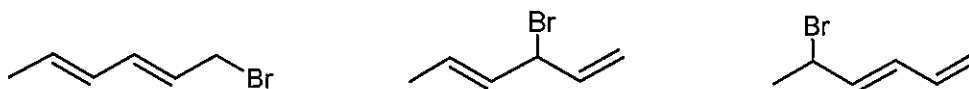


図 1 1,3,5-ヘキサトリエンの $\pi$ 分子軌道の概形。

- (3) 1,3,5-ヘキサトリエンに等モルの臭化水素を作用させたときに生成すると考えられる次の3つの異性体について、問(a)~(c)に答えよ。



- (a) 3つの異性体を生成物として与える反応中間体を、共鳴構造で描け。  
 (b) 3つの異性体のうち熱力学的に最も安定なものの構造式と、そのように判断した理由を答えよ。  
 (c) (b)で答えた熱力学的に最も安定な異性体を、収率よく得るために必要な反応条件を簡潔に説明せよ。

平成 28 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 1

次の問 I~III に答えよ。

I. 一酸化窒素 NO に関する以下の間に答えよ。

- (1) NO の化学結合は、等核二原子分子である酸素分子から類推することができる。電子基底状態の NO の半占軌道 (SOMO) の概形を描け。
- (2) NO の平衡核間距離は 115 pm であるが、イオン化した NO<sup>+</sup>では 106 pm になる。平衡核間距離が短くなる理由について、(1)に基づいて 50 文字程度で説明せよ。
- (3) 大気中の NO の濃度を測定するには、オゾン O<sub>3</sub> との反応による化学発光を利用することが多い。まず NO が O<sub>3</sub> と反応して二酸化窒素 NO<sub>2</sub> の励起状態が生成する。これが基底状態に遷移する際の可視から近赤外領域の発光を検出している。一連の反応を、式(1)~(3)に示す。

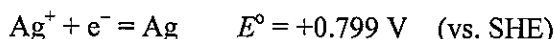


ここで、M は大気中にある水などの分子、NO<sub>2</sub>\* は励起状態の NO<sub>2</sub>、k<sub>1</sub>、k<sub>2</sub>、k<sub>3</sub> はそれぞれの反応の反応速度定数である。生成した励起状態の NO<sub>2</sub>\* は、ある寿命で発光するが (式(2))、同時に周りにいる分子 M と衝突してエネルギーを失い、発光することなく基底状態の NO<sub>2</sub> になる (式(3))。

- (a) NO<sub>2</sub>\* について、その濃度の時間変化を表す反応速度式を示せ。
- (b) 過渡的に生成する NO<sub>2</sub>\* の濃度に関して定常状態近似が成り立つとして、NO<sub>2</sub>\* からの発光強度が、NO の濃度に比例することを示せ。
- (c) 大気中に存在する NO をより高感度に検出するには、発光強度を高めればよい。そのためにはどうすればよいか。(b)の結果に基づいて示せ。

II. 以下の間に答えよ。

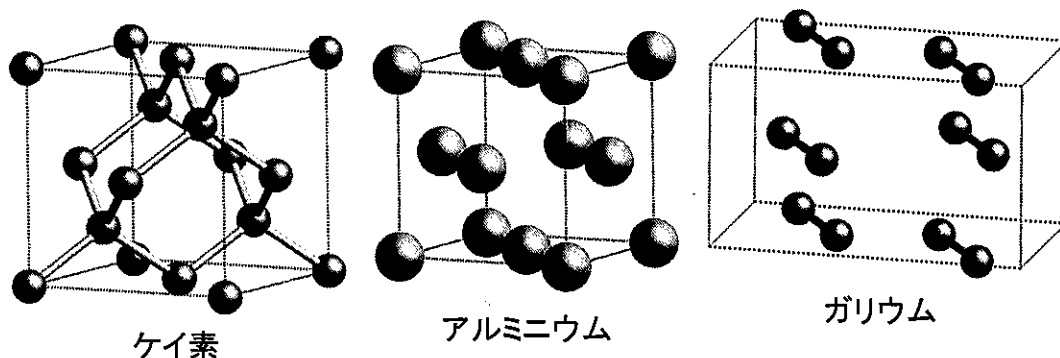
- (1) 次の各グループの化合物を、ブレンステッド酸としての強度が高いものから低いものへと順に並べ、そのように判断した理由を示せ。
  - (a) HF HCl HBr HI
  - (b) [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> [Na(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>
- (2) 難溶性塩の溶解度積の算出に標準電極電位 (E°) を利用できる。以下に示す標準電極電位のデータより、300 K における AgCl の水に対する溶解度積 (K<sub>sp</sub>) の pK<sub>sp</sub> (pK<sub>sp</sub> = -log<sub>10</sub>K<sub>sp</sub>) を有効数字 3 桁で求めよ。計算に必要であれば、ファラデー定数 F = 9.65 × 10<sup>4</sup> C mol<sup>-1</sup>、気体定数 R = 8.31 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>、ln a = 2.30 × log<sub>10</sub> a を用いよ。



平成 28 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

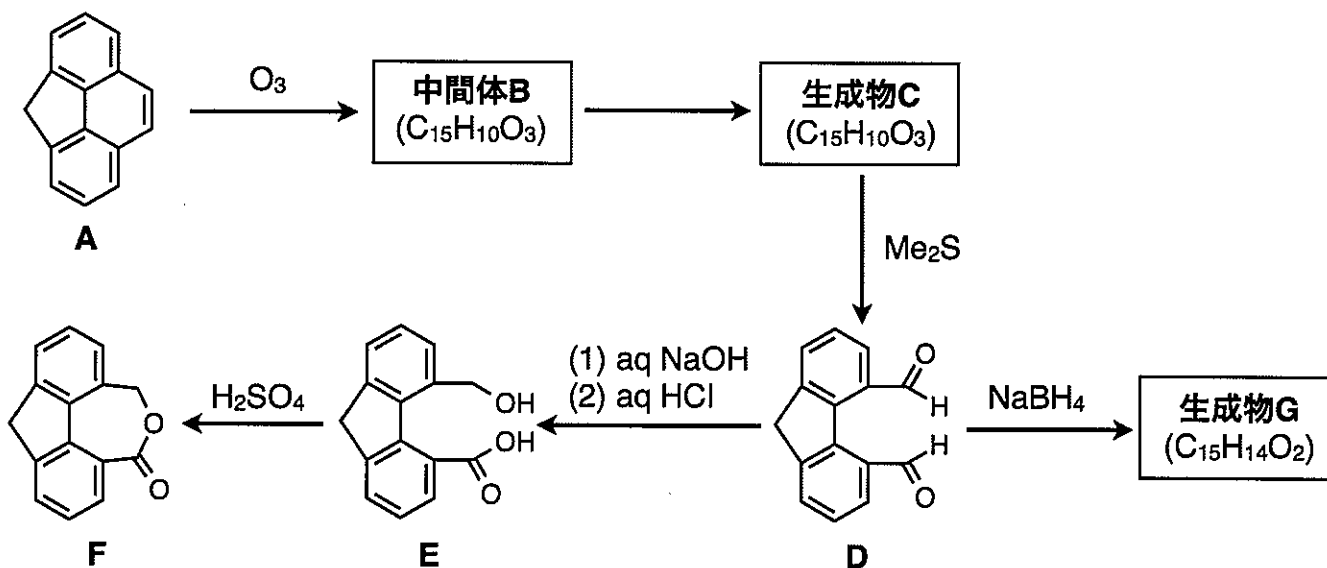
(3) ケイ素, アルミニウム, ガリウムの単体の結晶構造を以下に示す. これら 3 つの単体について, 以下の図を参考にして, 融点が高いものから低いものへと順に並べ, そのように判断した理由を示せ.



(4) カルシウムの単体の結晶構造は, 常温常圧では面心立方構造であるが, 加熱すると相転移して, 体心立方構造をとることが知られている. 常温から出発して相転移の後にカルシウムの単体の密度は何倍になるか答えよ. ただし, 相転移の前後でカルシウムの金属結合半径は変化しないものとする.

III. スキーム 1 に示す反応について以下の問に答えよ.

スキーム 1



- (1)  $O_3$  のルイス構造を描け. 共有電子対を “-” で, 孤立電子対(非共有電子対)を “:” で示すこと.
- (2) 中間体 B の構造式を描け.
- (3) 生成物 C の構造式を描け.
- (4) 生成物 G の構造式を描け.
- (5) D から E へ至る反応機構を示せ. 電子対の動きは巻矢印で示すこと.
- (6) E から F へ至る反応機構を示せ. 電子対の動きは巻矢印で示すこと.
- (7) E から F を生成する反応における硫酸の役割を説明せよ.



平成 28 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. 19 世紀前半に Robert Brown は、顕微鏡を用いて花粉を調べている際、花粉の中から放出された  $1 \mu\text{m}$  程度の微粒子が水に浮かんだ状態でランダムに揺れ動くことに気づき、この運動の詳細を報告した。この現象は「ブラウン運動」と呼ばれ、しばらく原因が不明のままであった。20 世紀に入り Albert Einstein は、熱運動する液体分子の不規則な衝突によって生じる微粒子の運動についての理論を発表した。これを受けて Jean Perrin は、質量密度や大きさを厳密に決めた球形微粒子 (その比重は液体の比重より大きい) を作製し、その運動を顕微鏡で計測することで Einstein の理論を実証することに成功した。以下の問いに答えよ。

(1) Brown は、微粒子の運動が生物に特有の現象かどうかを検証した。この問題について、あなたなら花粉の中から放出された微粒子を用いてどのような実験を行うか。具体的な実験方法を説明せよ。

(2) ブラウン運動のモデルとして、1 次元のランダムウォークを考える。時刻  $t$  における微粒子の位置を  $x(t)$  とおく。微粒子は十分短い時間  $\tau$  ごとに、その場にとどまるか、 $x$  軸上で  $+a$  または  $-a$  だけ移動する。プラス方向に移動する確率を  $q$  とし、マイナス方向に移動する確率も  $q$  とおく ( $0 < q < \frac{1}{2}$ )。

(a) 各ステップにおける微粒子の変位  $\Delta x(t_j) = x(t_{j+1}) - x(t_j)$  (ただし、 $t_j = j\tau$ 、 $j$  は 0 以上の整数) の期待値  $\langle \Delta x(t_j) \rangle$ 、および  $(\Delta x(t_j))^2$  の期待値  $\langle (\Delta x(t_j))^2 \rangle$  をそれぞれ求めよ。

(b) 時刻  $t$  における位置  $x(t)$  の期待値  $\langle x(t) \rangle$ 、および平均二乗変位  $\langle x(t)^2 \rangle$  をそれぞれ求めよ。ただし、 $x(0) = 0$ 、 $D = \frac{qa^2}{\tau}$  を用いよ。

(3) 球形微粒子 (半径  $r$ ) を含む液体 (粘度  $\eta$ ) が容器に入っている。鉛直方向に  $x$  軸をとり、 $x$  軸に垂直な平面では微粒子が一様に分布しているとする。微粒子に外力  $f$  が作用しながら、熱力学的平衡 (温度  $T$ ) にあるとする。これらの微粒子について、位置  $x$  における単位体積あたりの数 (数密度) を  $n(x)$  とする。球形微粒子すべてが占める体積は、液体の体積に比べて十分小さい。

平成 28 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)

(a) 位置  $x$  における浸透圧  $\Pi(x)$  が、 $\Pi(x) = \frac{n(x)}{N} RT$  ( $R, N$  はそれぞれ気体定数、アボガドロ数) で与えられるとする。数密度  $n(x)$  の微粒子に対する外力  $f$  と浸透圧による力のつり合いの式  $n(x)f - \frac{d\Pi(x)}{dx} = 0$  を用いて、 $f$  を  $n(x)$  と  $\frac{dn(x)}{dx}$  で表せ。

(b) 今、外力  $f$  のもとで微粒子が速度  $v$  で移動していたとする。ある位置  $x$  における微粒子の流束密度は、 $n(x)v$  で与えられる。一方、微粒子の無秩序な運動による拡散過程では、移動する微粒子の流束密度が数密度の勾配に比例する (フィックの法則)。

ここで、 $n(x)v - D' \frac{dn(x)}{dx} = 0$  ( $D'$  は拡散係数) と考えよう。(a)の結果を用いて、拡散係数  $D'$  を求めよ。ただし、ストークスの抵抗の法則より、速度  $v$  で移動する球形微粒子にかかる抵抗力は  $-6\pi\eta r v$  で与えられる。

(4) (3)(b)の拡散係数  $D'$  が、(2)(b)の  $D$  と等しいと仮定する。

(a) 細胞質中で球形微粒子がブラウン運動を示しているとして、細胞質の粘度を求めたい。細胞質が均質であると仮定して、どのような実験が考えられるか簡潔に説明せよ。

(b) 細胞内の微粒子の運動は、実際にはブラウン運動から外れる場合が多い。その原因として考えられるものを一つ挙げよ。このとき、平均二乗変位と時間との関係を簡潔に説明せよ。

II. 神経のシナプスには、細胞間のチャネルを無機イオンが流れる「電気シナプス (gap junction)」と、細胞間で神経伝達物質 (neurotransmitter) が放出されて受容体 (receptor) と結合する「化学シナプス」がある。電気シナプスは、無脊椎動物の神経系では一般的だが、脊椎動物の神経系では限定的である。化学シナプスは電気シナプスよりどのような点で優れているか。シナプスの機能と合わせて説明せよ。

平成 28 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)

生体膜に関する以下の問 I - V に答えよ。

- 問 I 真核細胞は細胞膜によって細胞の内と外に仕切られ、また細胞内に存在する細胞小器官も膜によって仕切られている。それらの生体膜は、主に脂質とタンパク質から構築されている。生体膜の基本構造について説明せよ。
- 問 II 生物が生育している通常的环境下では、生体膜は流動的であり、その流動性は膜を構成している脂質（膜脂質）に結合した脂肪酸に依存する。生体膜の流動性に対して、膜脂質に結合している脂肪酸の鎖長や不飽和度（二重結合の数）はどのような影響を及ぼすか、理由も含めて説明せよ。
- 問 III 生体膜は物質の拡散による自由な通過を制限している。そのため、生体膜を横切って特定の物質を輸送する場合には、チャネル、トランスポーター、ポンプと呼ばれる膜タンパク質を利用して輸送しなければならない。チャネル、トランスポーター、ポンプについて、具体的な輸送タンパク質の例を 1 つずつ挙げ、各々の輸送タンパク質による物質輸送の特徴について、輸送の方向性とエネルギー要求性の観点から説明せよ。
- 問 IV 葉緑体は二重の包膜によって仕切られ、その内部にはチラコイド膜と呼ばれる膜が発達している。葉緑体の膜は、他の生体膜とは異なり、リン脂質ではなく糖を結合した糖脂質が主成分であるという特徴をもっている。葉緑体の膜が糖脂質を主成分とすることは、植物が生きて行く上でどのような利点があると考えられるか、理由も含めて説明せよ。
- 問 V 生体膜に存在するタンパク質複合体は、一般に膜の中に一様に分布するのではなく、不均一に分布していることが多く、膜の外層と内層における脂質の分布にも非対称性がある。葉緑体から容易に単離できるチラコイド膜を用いて、タンパク質複合体の分布の不均一性や、脂質の分布の非対称性を調べるには、どのような実験を行えばよいか。各々について説明せよ。

平成 28 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 意識、行為、身体の関係について論じなさい。
- B 近代科学の誕生と機械論のかかわりについて論じなさい。

平成 28 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 主観的な経験と科学（自然科学もしくは人文社会科学）によって得られる客観的な認識との関係について哲学的な観点から論じなさい。
- B 科学に関するコミュニケーションに特徴的な構造について、他の領域におけるコミュニケーションと比較しながら論じなさい。

平成 28 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 進化論・進化思想の歴史について述べなさい。

B 危険・リスクを評価する際に確率を用いることの意義および限界について論じなさい。

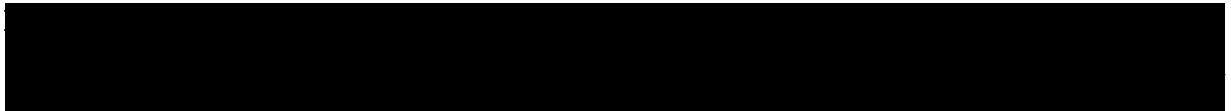
平成 28 年度修士課程入学試験問題  
 相關基礎科学系 総合科目

第 15 問 科学史・科学哲学（4）

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 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) モナド
- (B) 純粹統覚（根源的統覚）
- (C) 世界内存在
- (D) 意識の「ハード・プロブレム」
- (E) 社会脳
- (F) ケイパビリティ・アプローチ
- (G) クサのニコラウス
- (H) 自然物・動植物の原告適格性
- (I) 光行差
- (J) 大森房吉
- (K) EDVAC
- (L) Jan Hendrik Schön

(M)



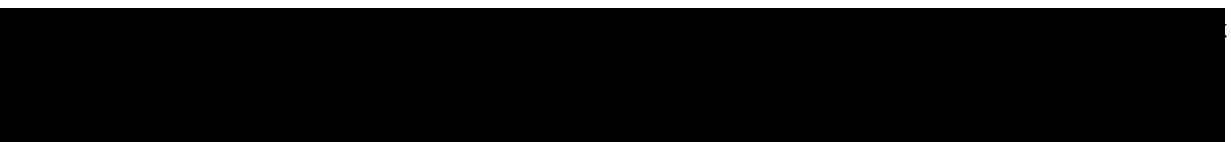
Edmund Husserl, *Cartesianische Meditationen*, Felix Meiner, 1977.

(N)



Michel Foucault, *Les mots et les choses*, Gallimard, 1966.

(O)



Основы строения вещества. Глава 5. Структура периодической системы элементов.  
[http://www.alhimik.ru/stroenie/gl\\_5.html#053](http://www.alhimik.ru/stroenie/gl_5.html#053)

(P)



出典：『九章算術』

# 草稿用紙



# 草稿用紙

# 草稿用紙