

平成22年度
九州大学大学院理学府
化学専攻
入学試験問題

化 学

(13:30 ~ 16:30)

注意事項

- 1) 6科目の中から3科目を選択し、解答すること。
- 2) 構造化学、有機化学の問題用紙は各3枚、無機化学、物理化学、分析化学、生物化学は4枚である。
「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の各欄に、受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。採点時に点線の箇所ですり離すので、科目名と問題番号は必ず上下2ヶ所の所定欄に記入すること。科目名は、無機化学、有機化学、構造化学、物理化学、分析化学、生物化学のいずれかを記入する。記入漏れがある場合、採点できず零点になることがある。
- 4) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 5) 解答用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：3枚、有機化学：3枚、構造化学：3枚、物理化学：3枚
分析化学：4枚、生物化学：2枚
問題ごとにそれぞれ別の解答用紙に解答すること。
物理化学の問題3の3A、3Bは選択問題であるので注意すること。
また、生物化学の問題1は指定された解答用紙に解答すること。
- 6) 配布された解答用紙1枚は、白紙も含めてすべて提出すること。
- 7) 解答用紙の裏には何も書かないこと。

無機化学

1. 次の文章を読んで以下の設問に答えよ。

単体の金属結晶では、金属を構成する原子は三次元的な周期性をもって配列している。その結晶は単一の原子から構成されており、その配列の仕方は同じ大きさの球で三次元空間を最も密に詰めた時のものである。これを(1)構造と呼ぶ。原子が一定の配列をつくるのは原子間に結合力が働いているからである。金属結晶を形成する結合を①金属結合という。原子と原子の間の距離を原子間距離と言ひ、最近接原子間距離の半分を金属結合半径と呼ぶ。②この距離が金属の性質と関係している。

イオン結晶は、陽イオンと陰イオン間のイオン結合により形成されている。③イオン結晶の構造はイオン半径比((陰イオン半径)/(陽イオン半径))により決まるために、イオン半径を見積もることは極めて重要である。イオン半径を見積もるためには、まずイオン結晶中で陽イオンと陰イオンがどれほど接近しているかを決定し、ついでこのような距離がそれら二つのイオンの半径の和に等しいと仮定することで初めて可能となる。次に、その距離を陽イオンと陰イオンにどのように割り当てるかを決定する。この問題は、厳密には解決できないが、ポーリングは実質的な解決法を提案した。それは、④最外殻にある電子が感じる核の電荷が大きいとイオン半径は小さくなるというものである。また、Shannon と Prewitt はイオン半径が十分に加減性を満足し、陽イオンと陰イオンのイオン半径の和がイオン間距離に等しいとした。さらにイオン半径は配位数によって変化するものの、構造によっては基本的に変化しないと仮定して、6配位の(2)のイオン半径 1.40 \AA を基準にして他のイオンのイオン半径を求めた。

原子番号 57 番の La から 71 番の Lu のランタノイドは 4f 軌道に電子が充填される元素群である。これらの 3 価の陽イオンのイオン半径は原子番号の増加とともに減少する。このイオン半径の減少を⑤ランタノイド収縮という。

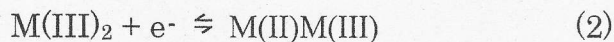
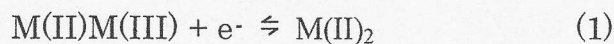
(a) (1)と(2)に適切な語およびイオン式を記入せよ。

(b) 下線①に関連して、金属が電気および熱の良導体である理由を説明せよ。

- (c) 下線②に関連して、アルカリ金属の金属結合半径はLiからCsに向かって増加する。それと関連してアルカリ金属の硬度はどのようになるか、考察せよ。
- (d) 下線①と②に関連して、K, Ca, Scの順に金属結合半径が減少する。それと関連してこの3つの金属の融点はどのようになるか、考察せよ。
- (e) 下線部③に関連して、イオン半径比が4.44の場合はZnS型構造となる。しかし、イオン半径比が4.44より大きくなると結晶は比較的不安定となる。炭酸リチウムのイオン半径比は4.44よりも大きく、熱的に不安定である。すなわち熱分解する。その化学反応式を示し、そのように分解する理由を考察せよ。
- (f) 下線部④に関連して、NaFにおける Na^+ およびF⁻イオンのイオン半径を計算せよ。ただし、 Na^+ 及びF⁻の有効核電荷の値は6.85および4.85とし、両イオン間の距離は2.31 Åとする。
- (g) 下線部⑤のランタノイド収縮が起こる理由を説明せよ。

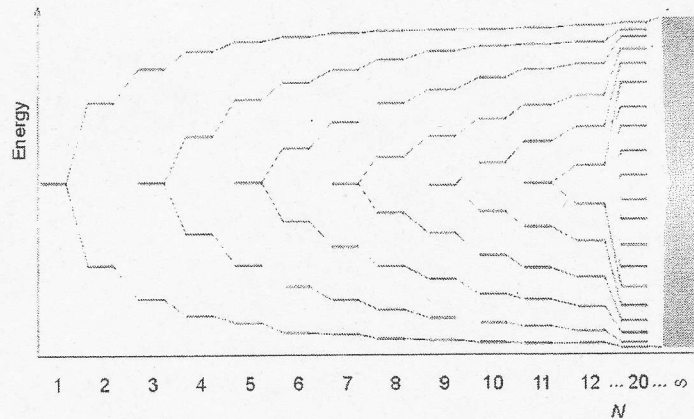
2. 以下の設問に答えよ。

- (a) 窒素分子の分子軌道のエネルギー準位図を示し、その結合について説明せよ。
- (b) d-d 遷移がラポルテ禁制の遷移であることについて説明せよ。また、禁制が解けて遷移が観測される理由について説明せよ。
- (c) 八面体場における d^5 高スピン錯体と低スピン錯体に対し、それぞれ、d 軌道のエネルギー準位図を示せ。この際、高スピン錯体の d-d 遷移吸収帯に対する吸光係数が低スピン錯体のそれに比べて極めて小さくなる理由を説明せよ。
- (d) キレート錯体が熱力学的に安定である理由について説明せよ。
- (e) ある金属イオン M の二核錯体について式(1)および式(2)の酸化還元平衡を仮定する。その際、式(1)および式(2)に対する酸化還元電位が、それぞれ E_1 および E_2 であると仮定する。式(3)で表わされる平衡を考えると、その平衡定数を E_1 および E_2 で表わす式を導け。



3.

右図は、水素原子が一次元直鎖状に等間隔（格子間隔を a とする）で並んでいる場合の、水素の原子軌道から H_N の分子軌道、無限鎖水素 (H_∞) の結晶軌道（エネルギーバンド）形成に至る軌道エネルギー図である（電子配置は省略）。水素の $1s$ 軌道のみを取り扱うものとする。以下の設問に答えよ。

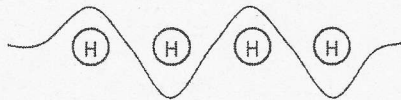


(a) N が無限大の場合は、分子軌道がエネルギー的に連続していることからエネルギーバンドと呼ばれる。電子はバンドのどこまで充満しているか。

(b) 共鳴積分を β とすると水素分子 ($N=2$) のエネルギー分裂幅はおよそいくらになるか。また、無限鎖 ($N=\infty$) の場合のバンド幅はおよそいくらになるか。

(c) N が 4 の場合の、2 番目に安定な軌道の波動関数を例にならって図示せよ。

(例)



(d) 無限鎖 ($N=\infty$) の場合の、非結合性軌道と一番不安定な軌道の波動関数の波長をそれぞれ答えよ。

(e) 無限鎖 ($N=\infty$) の場合に、エネルギーバンド中に縮退している軌道が有るか無いかについて述べよ。

(f) 無限鎖の水素の電気伝導性について予想されることを理由も含めて述べよ。

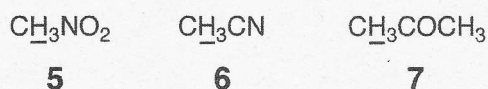
有機化学

1. 以下の設問(a)~(e)に答えよ。

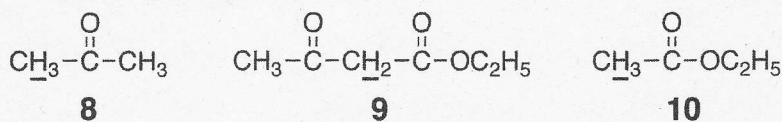
(a) 化合物 **1**~**4** の構造式を記せ。立体異性体が存在する場合は、化合物の立体化学が明確になるように記せ。

1: methyl 4-(hydroxymethyl)benzenecarboxylate **2**: (*Z*)-4-chloro-5-methyl-3-hepten-2-one
3: (*S*)-2-amino-3-phenylpropanoic acid **4**: 3-methoxybenzenecarbonitrile

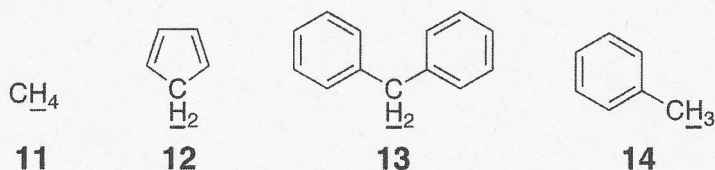
(b) 次の化合物 **5**~**7** について、下線を引いた水素の pK_a が小さなものから順に並べよ。



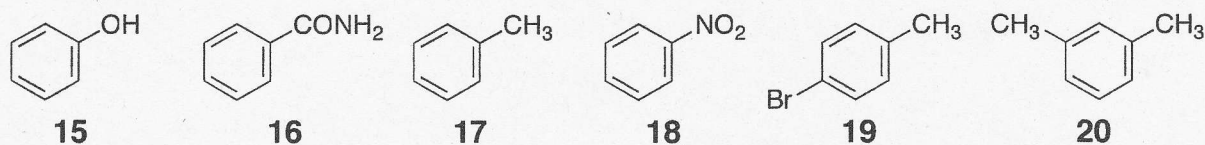
(c) 次の化合物 **8**~**10** について、下線を引いた水素の pK_a が小さなものから順に並べよ。



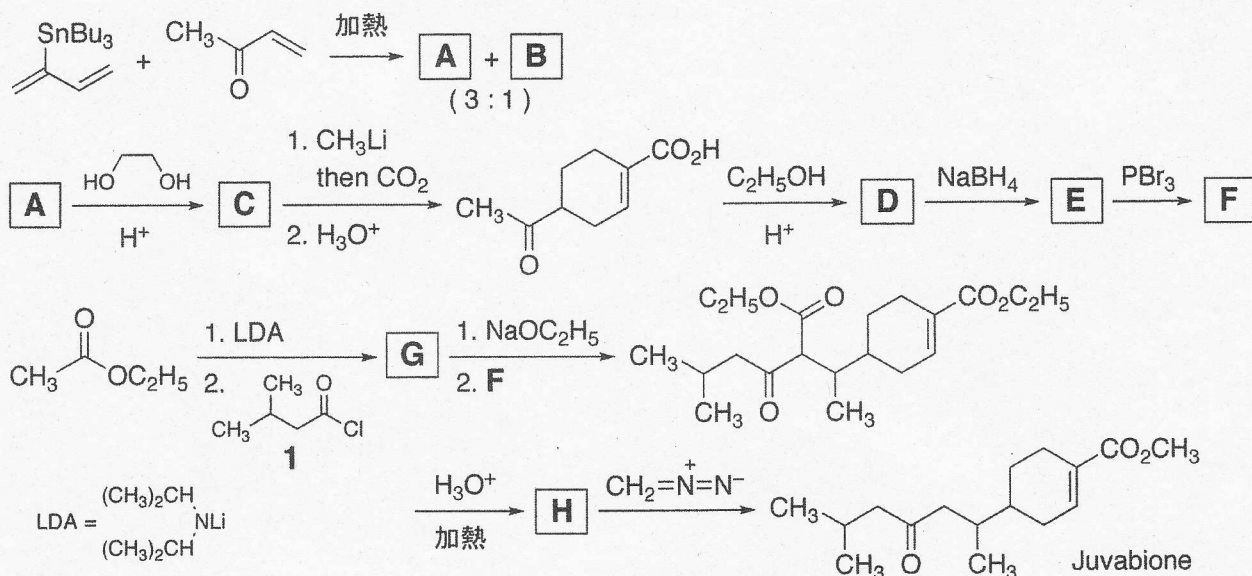
(d) 次の化合物 **11**~**14** について、下線を引いた水素の pK_a が小さなものから順に並べよ。



(e) 次の化合物 **15**~**20** について、芳香族求電子置換反応の反応性が大きい順に並べよ。また、化合物 **19** と **20** について、求電子置換反応を受けやすい位置を→で示し、その理由を説明せよ。



2. Juvabione は、ある昆虫の幼虫の正常な生育を阻害する化合物である。下に示すこの化合物の合成経路について、以下の設問(a)~(d)に答えよ。

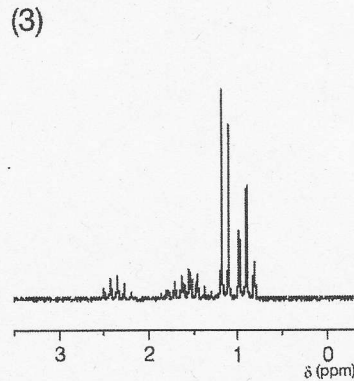
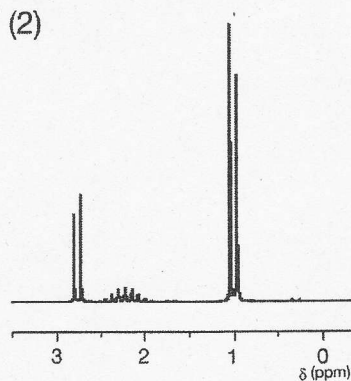
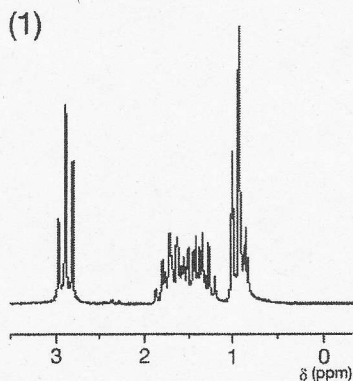
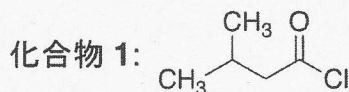


(a) 化合物 **A**~**H** の構造式を記せ。

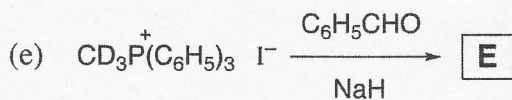
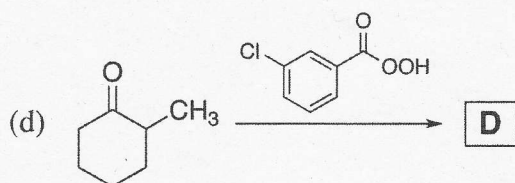
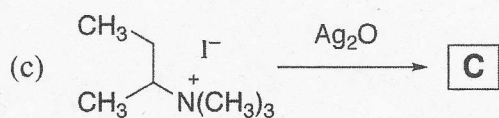
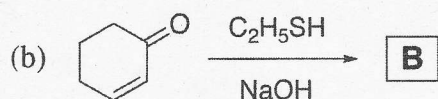
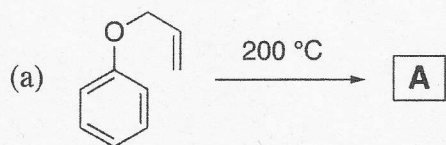
(b) Juvabione には 2 個の不斉炭素原子が存在する。天然から産出される Juvabione の不斉炭素原子上の絶対配置は両方とも *R* である。立体化学が明確になるようにその構造式を記せ。

(c) 化合物 **D** から **E** への反応について、 NaBH_4 のかわりに LiAlH_4 を用いた場合、どのような化合物が主に生成すると予想されるか、構造式を記せ。

(d) 次のスペクトル(1)~(3)のうち、化合物 **1** の $^1\text{H NMR}$ (90 MHz, CDCl_3) スペクトルとして最も適切なものを選び、その番号を記せ。

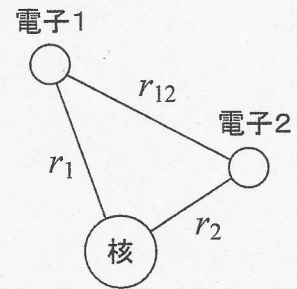


3. 以下の人名反応(a)~(e)について、主生成物 **A**~**E** の構造式を記せ。また、それぞれの反応の名称を記せ。



構造化学

1. He 原子について以下の設問 (a) ~ (e) に答えよ。ただし、電気素量を e 、真空の誘電率を ϵ_0 、Planck 定数を h 、原子核および電子の質量をそれぞれ M および m とする。また、各粒子間の距離を右図のように定義する。



- (a) Hamilton 演算子 \hat{H} は次式で与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_M - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + \boxed{\phantom{\hspace{10em}}} \quad (1)$$

ただし、 $\hbar = h/2\pi$ であり、 Δ_M 、 Δ_1 、 Δ_2 はそれぞれ原子核、電子1、電子2についての Laplace 演算子である。空欄にあてはまる式を記せ。ただし SI 単位系を用いること。

- (b) 電子状態を求めるときには、通常、式(1)の右辺第1項を無視する。この近似を何とよぶか答えよ。また、無視できる理由を簡単に説明せよ。
- (c) 設問 (b) の近似の下であっても、Schrödinger 方程式 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ を解析的に厳密に解くことはできない。その理由を簡単に説明せよ。
- (d) 厳密には解けない Schrödinger 方程式を近似的に解く方法として、摂動法および変分法がある。それぞれがどのような方法か簡単に説明せよ。
- (e) 電子配置が $(1s)^1(2s)^1$ である 2^3S 状態に励起された He 原子の寿命は長く、すぐに光を放出して基底状態に戻ることはない。その理由を簡単に説明せよ。

2. イオン HeH^+ の結合について考察する。水素原子の 1s 軌道を χ_{H} 、ヘリウム原子の 1s 軌道を χ_{He} とする。LCAO 近似により、 HeH^+ の分子軌道 φ を χ_{H} 、 χ_{He} を用いて

$$\varphi = c_{\text{H}}\chi_{\text{H}} + c_{\text{He}}\chi_{\text{He}}$$

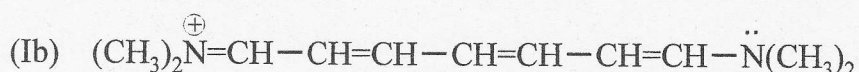
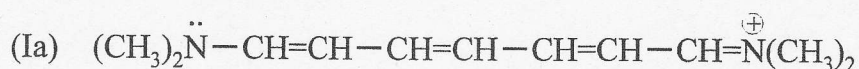
と表現する。さらに、単純 Hückel 法を用い、 χ_{H} に対するクーロン積分 α_{H} 、 χ_{He} に対するクーロン積分 α_{He} 、 χ_{H} と χ_{He} の組に対する共鳴積分 β をそれぞれ以下のように定義する。

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{H}} &= \int \chi_{\text{H}} \hat{h} \chi_{\text{H}} \text{d}\mathbf{r} \\ \alpha_{\text{He}} &= \int \chi_{\text{He}} \hat{h} \chi_{\text{He}} \text{d}\mathbf{r} \\ \beta &= \int \chi_{\text{H}} \hat{h} \chi_{\text{He}} \text{d}\mathbf{r} = \int \chi_{\text{He}} \hat{h} \chi_{\text{H}} \text{d}\mathbf{r}\end{aligned}$$

ただし、 \hat{h} はそれぞれの電子に対する Hamilton 演算子であり、その具体形を考える必要はない。以下の設問に答えよ。

- (a) 水素原子とヘリウム原子では、どちらのイオン化エネルギーが大きいか、理由とともに答えよ。
- (b) 設問(a)に対する解答から、クーロン積分 α_{H} 、 α_{He} について、どのようなことが言えるか、答えよ。
- (c) 軌道エネルギー ε を定める方程式を書け。
- (d) 設問(c)の方程式を解いて軌道エネルギーを求め、 HeH^+ の電子配置を含む軌道準位図を描け。
- (e) 設問(d)で求めた軌道エネルギー ε をもとにして、 HeH^+ が He と H^+ になるときの解離エネルギーを、 α_{H} 、 α_{He} 、 β を用いて表せ。ただし、 α_{H} 、 α_{He} 、 β は、He と H の原子間距離に依存せず一定であるとする。また、 HeH^+ の零点振動エネルギーは考慮しなくてよい。
- (f) 水素分子 H_2 は、 HeH^+ と同じように、2 つの電子を含む 2 原子分子である。 H_2 の解離エネルギー ($439.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) は、 HeH^+ の解離エネルギー ($178.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) と比べて著しく大きい。この理由を説明せよ。なお、問題文中に示されていない事実を用いてもよいが、その場合には説明の中でそれを明示すること。

3. 下式のシアニンカチオンには4つの共役系2重結合と窒素原子上に1つの電子対がある。この分子の2つの極限構造 Ia と Ib は対称となっている。したがって、各2重結合に関係した10個の π 電子は、分子軸方向には自由に動けるが、無限大のポテンシャル障壁によって分子から離れることができない一次元のポテンシャル箱中の自由粒子とみなされる。



以下の設問に答えよ。

- (a) Schrödinger 方程式を解いてシアニンカチオンの π 電子のエネルギーを表す式を導け。ただし、 π 電子系の長さを L 、電子の質量を m 、量子数を n とする。
- (b) 設問(a)の結果を使って、シアニンカチオンの下から6番目までの準位についてエネルギー準位図を描き、量子数 n の値を併記せよ。また、最高占有軌道(HOMO)と最低非占有軌道(LUMO)に対応する準位に、波動関数 ψ_{HOMO} と ψ_{LUMO} を書き入れよ。
- (c) シアニンカチオンのHOMO \rightarrow LUMO遷移に対応する吸収スペクトルの極大波長(λ_{max})を求めよ。有効数字は2桁とし、ナノメートル(nm)単位で答えよ。ただし、炭素-炭素間距離(d_0)を0.14 nm、 $L = 10d_0$ とする。必要ならば、 $h = 6.62 \times 10^{-34}$ Js、 $m = 9.10 \times 10^{-31}$ kg、 $c = 3 \times 10^8$ m s $^{-1}$ を用いよ。
- (d) 低温(77 K以下)に冷却されたシアニンカチオンを S_1 状態に光励起すると、励起された分子はどのような過程を経て基底状態に戻るか、起こりうる過程について簡潔に記せ。

物理化学

1. N_2 気体の状態は van der Waals 方程式

$$[p + a(n/V)^2](V - nb) = nRT$$

でよく記述できることが知られている。ここで p は圧力、 V は体積、 T は温度、 R は気体定数、 n は物質量を表し、 a および b は物質に特有の定数である。以下の設問に答えよ。

(a) 理想気体の状態方程式にはない項が導入されている理由を述べよ。また、 a および b の符号を書け。

(b) 気体を等温可逆的に体積 V_1 から V_2 に圧縮した。

(1) 理想気体になされた仕事 W_i および N_2 気体になされた仕事 W_v を求めよ。

(2) 理想気体が吸収した熱 q_i および N_2 気体が吸収した熱 q_v を求めよ。次の式 $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$ を用いてよい。

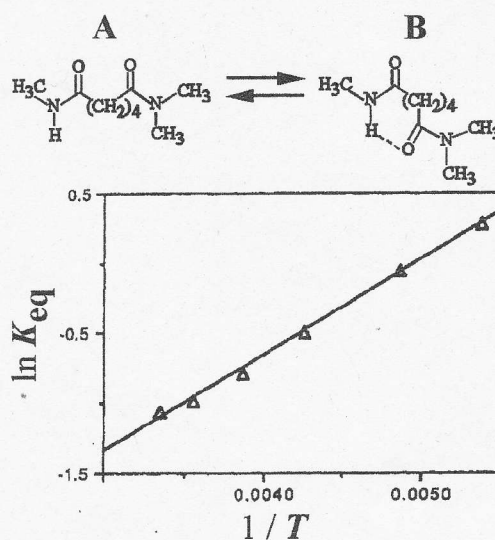
(3) q_i と q_v の大小関係を導け。また、なぜそのようなになると考えられるか、理由を簡単に述べよ。

2. 共に非電解質である溶媒 A に溶質 B が溶けた二成分溶液がある。溶液は理想希薄溶液であり、溶質 B は不揮発性である。また、考えている濃度範囲において溶質 B は凝固しないとして以下の設問に答えよ。

- (a) 溶媒成分 A の化学ポテンシャル μ_A を、純溶媒成分 A の化学ポテンシャル μ_A^* と溶液中の溶媒成分 A のモル分率 x_A を用いて書き表し、その温度微分の符号を答えよ。
- (b) 一般に、溶質の存在による沸点あるいは凝固点の変化は、沸点に比べ凝固点の方が大きいことが知られている。この理由を、純溶媒成分 A の化学ポテンシャル μ_A^* - 温度 T 曲線、および、溶液中の溶媒成分 A の化学ポテンシャル μ_A - 温度 T 曲線の概略図を描いて説明せよ。
- (c) 沸点上昇や凝固点降下は束一的性質である。“束一的性質”の意味を、凝固点降下を例にとり、適切な式を導き説明せよ。ただし、純溶媒 A および溶液の凝固点をそれぞれ T_f^* 、 T_f とし、溶液中の溶質 B のモル分率を x_B ($x_B \ll 1$) とする。また、融解のエントルピー $\Delta_{\text{fus}}H$ およびエントロピー $\Delta_{\text{fus}}S$ の温度依存性は無視できるとする。

3. 次の問題の 3A と 3B のうち、どちらか一方に答えよ（解答用紙の問題番号欄に選択した問題番号を 3A あるいは 3B と記入すること。）

3A. *N,N,N'*-Trimethylhexanediamide (右図参照) は CH_2Cl_2 中で、分子内水素結合を形成していない状態(A)と水素結合 (図中破線) を形成した状態(B)の間で平衡が成り立っている。状態(A)はエネルギー準位 ε_A にあり、縮重度 (同じエネルギー準位にある状態の数) が n_A であり、状態 (B) はエネルギー準位 ε_B にあり、縮重度が n_B である。また、1 分子の状態確率と溶液中の総分子数の積は、その状態にある溶液中での分子数を与える。必要に応じて、 n_A 、 n_B 、 ε_A 、 ε_B 、 ε_H ($\varepsilon_H = \varepsilon_A - \varepsilon_B$) の記号を用い、Boltzmann 定数を k と記し、次の設問に答えよ。

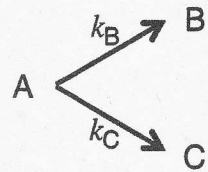


- (a) 溶液中で状態(A)である分子数の割合を α 、状態(B) の分子数の割合を β と表す。Gellman らは、比 $K_{eq} = \beta/\alpha$ の温度依存性を測定し、上図のような van't Hoff プロットを得た。図中の直線は、 $\ln K_{eq} = (X/T) + Y$ と書ける。この X と Y の解釈に関連する、次の文章の空欄ア～オに適切な式を入れよ。

$\alpha =$ 、 $\beta =$ と与えられるので、これらを $K_{eq} = \beta/\alpha$ に代入すると、 $K_{eq} =$ となり、これから、 $X =$ 、 $Y =$ であることがわかる。つまり、 X と Y から n_A 、 n_B 、 ε_H に関する情報が得られる。

- (b) 1 分子分配関数 z_1 を n_A 、 n_B 、 ε_A 、 ε_B の関数として記せ。また、 z_1 から温度 T における 1 分子の平均エネルギー E_1 を求め、その E_1 が上記の α と β を代入した式 $E_1 = \alpha\varepsilon_A + \beta\varepsilon_B$ と一致することを示せ。

3B. 右図の不可逆並発反応について以下の設問に答えよ。ここで、 $A \rightarrow B$ と $A \rightarrow C$ はそれぞれ 1 次反応であり、速度定数をそれぞれ k_B 、 k_C とする。



- (a) A、B、C のモル濃度をそれぞれ $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、時間を t とし、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ の変化速度をモル濃度と速度定数を用いて表せ。
- (b) (a) の三つの速度式を解いて、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ を時間の関数として表す式を導き、B と C のモル濃度の比が $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_B}{k_C}$ となることを示せ。ただし、A の初期濃度を $[A]_0$ 、B と C の初期濃度はともに 0 とする。
- (c) k_B と k_C のどちらについても Arrhenius の式が成り立つとし、それぞれを $k_B(T)$ 、 $k_C(T)$ と表記する。 $A \rightarrow B$ の活性化エネルギー E_B と $A \rightarrow C$ の活性化エネルギー E_C が異なる値をもつとき、反応の温度を調節することにより、B あるいは C のどちらかを選択的に多く得ることができる。 $E_B > E_C$ のとき、 $T_1 > T_2$ である二つの温度 T_1 と T_2 における B と C のモル濃度の比を比較することによってこのことを示せ。ただし、頻度因子をそれぞれ A_B 、 A_C とし、気体定数を R とせよ。

分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は1とする。計算問題の場合には、数値の導出過程がわかるように解答すること。数値は特に指定しない限り有効数字2桁で示せ。また、単位を必要とする場合には、単位を明記すること。

1. 以下の設問に答えよ。

(a) 弱酸 HA と強塩基 BOH の塩 BA の水溶液について以下の設問に答えよ。ただし、BA の総濃度は C_{BA} とする。

(1) BA 水溶液で成立する物質収支および電気的中性の関係を式で表せ。

(2) 酸 HA の解離定数 K_a は近似的に次の関係式で表されることを示せ。

$$K_a = \frac{[H^+](C_{BA} - [OH^-])}{[OH^-]}$$

(3) $K_a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、 $C_{BA} = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ の BA 水溶液の pH を求めよ。ただし、水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とする。

(b) 金属イオン M の水溶液がある。この溶液に溶質 A を加えると難溶性沈殿 MA が生成する。また、この溶液に配位子 L を加えると、1:1 錯体 ML が生成する。副反応は無視できるとして、以下の設問に答えよ。ただし、MA の溶解度積を $K_{sp} = [M][A] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、ML の生成定数を $K_{ML} = [ML]/([M][L]) = 1.0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ 、金属イオンの総濃度を C_M 、A と L の総濃度をそれぞれ C_A 、 C_L とする（電荷は省略）。

(1) M の水溶液に、 $C_M = C_A$ となるように A を加えたところ沈殿が生じた。[M] を求めよ。

(2) M の水溶液に、 $C_M = 2 C_L$ となるように L を加えた。錯体の生成定数が大きいことを考慮して、[M] と [ML] の関係を示せ。

(3) M と L を含む水溶液に $C_A = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ となるように A を加えたとき、 $C_M = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ であった。沈殿 MA が生成しないようにするための C_L の最小値を次の手順に従って求めよ。

(3-1) $C_A = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の溶液で、沈殿 MA が生成しないための [M] の最大値を求めよ。

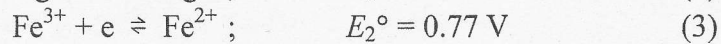
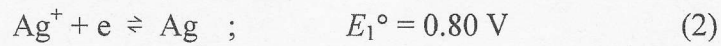
(3-2) M の水溶液に L を添加して [M] を (3-1) と同じ濃度に保つときに成立する [ML] と [L] の関係式を示せ。ただし、 $C_M = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

(3-3) 沈殿 MA が生成しないようにするための C_L の最小値を求めよ。

2. 次の酸化還元反応に関して以下の設問に答えよ。



ただし、気体定数を R 、Faraday 定数を F 、温度 T を 298 K とし、 $(RT/F)\ln 10 = 0.060$ V とする。また、以下の標準電位を用いよ。



- (a) 反応(1)の Gibbs エネルギー ΔG° と電位 E° の関係を示せ。
- (b) 溶液中の各イオンの濃度を 1.0 mol dm^{-3} としたとき、反応(1)は自発的にどちらの方向に進むか、電位 E の値に基づいて説明せよ。
- (c) 反応(1)の平衡定数 K を $\log K$ 値 (有効数字 1 桁) で示せ。
- (d) $[\text{Ag}^+] = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.0020 \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ であるとき、反応(1)は自発的にどちらの方向に進むか、電位 E の値に基づいて説明せよ。

3. 吸光性化学種の濃度と光の吸収量の関係は Beer の法則とよばれる。吸光度法により決定される吸光性化学種の濃度 c の誤差 Δc は、測光誤差 ΔI に基づき、Beer の法則から考えることができる。以下の設問に答えよ。
- (a) 濃度 c の吸光性化学種の溶液に強度 I_0 の光を入射した場合の透過光強度を I とする。 I 、 I_0 および c の関係を示せ。ただし、比例定数には、 k を用いよ。
- (b) 吸光度 A はモル吸光係数 ϵ および光路長 l を用いて $A = \epsilon cl$ と定義される。 I_0 および A を用いて I を表せ。
- (c) 吸光度の誤差 ΔA が $\Delta A = -\Delta I / (2.3I)$ で表されることを示せ。ただし、 $\ln 10 = 2.3$ とする。
- (d) ΔI 、 I_0 および A を用いて濃度の相対誤差 $\Delta c/c$ を表せ。ただし、 $\Delta c/c = \Delta A/A$ である。
- (e) 相対誤差が 2.0% 以下の正確さで濃度を決定するのに適している吸光度の値は 1.0、2.0 および 3.0 のうちいずれか、それぞれの $\Delta c/c$ の絶対値に基づいて述べよ。ただし、 $\Delta I/I_0$ は 0.10% とする。

4. 次の(a)~(d)から3項目を選び、それぞれ100~200字程度にまとめて説明せよ。

(a) 陽イオン交換樹脂を利用した硝酸ナトリウム水溶液の容量分析

(b) 沈殿滴定における当量点検出法の一例とその原理

(c) 参照電極の一例とその半電池の構成

(d) β 線の検出器の一例とその原理

生物化学

1. 酵素タンパク質の構造と機能に関する以下の設問に答えよ。

- (a) 酵素にはその活性が最大となる温度、すなわち、最適温度が存在する。この理由を簡潔に説明せよ。
- (b) 酵素にはその活性が最大となる pH、すなわち、最適 pH が存在する。この理由を簡潔に説明せよ。
- (c) 一般的な酵素反応の初速度 v と基質濃度 $[S]$ の関係をグラフに表すと下図のようになる。

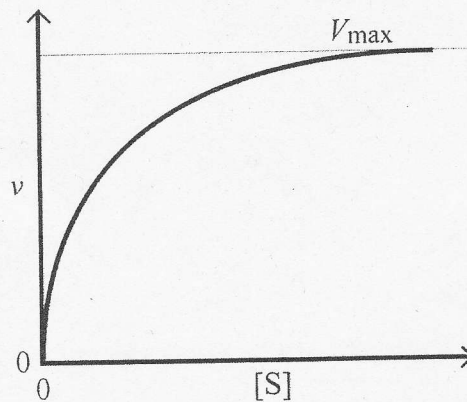


図 酵素反応の初速度 v の基質濃度 $[S]$ 依存性

- (1) 酵素反応速度と基質濃度との関係を表す式、Michaelis-Menten 式を記せ。ただし、Michaelis 定数を K_m とする。
- (2) K_m はグラフにおいて、どのように示されるか。解答欄の図中に記せ。
- (d) セリンプロテアーゼの一種であるトリプシンの活性中心に存在するセリンは触媒活性基である。この活性セリンを同定するには、どのような実験をすると良いか。簡潔に説明せよ。

(e) トリプシンは前駆体トリプシノーゲンとして膵臓で生合成される。不活性なトリプシノーゲンは、膵臓から膵管を通り十二指腸に分泌されると活性化されトリプシンとなる。

(1) このようにトリプシノーゲンは十二指腸において活性化されるが、その生理的意義を簡潔に述べよ。

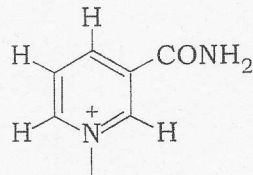
(2) 十二指腸におけるトリプシン活性化の機構を簡潔に説明せよ。

(f) セリンプロテアーゼの触媒機構について、以下の語句をすべて用いて説明せよ。
Michaelis 複合体、四面体形中間体、アシル-酵素中間体、セリン、基質

2. アルコール代謝に関する以下の設問に答えよ。

(a) エタノールは主に肝臓で代謝され、酢酸となる。この代謝反応の主要経路は、アルコール脱水素酵素とアルデヒド脱水素酵素によって構成される。

(1) これら二つの酵素はともに NAD^+ を補酵素として用いる。下図は NAD^+ のニコチンアミド部分の構造である。 NADH のニコチンアミド部分の構造を書け。

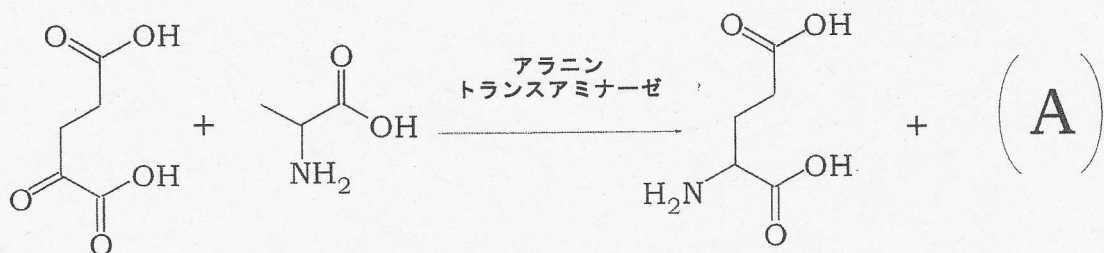


(2) これら二つの酵素が触媒する反応の化学反応式をそれぞれ記せ。

(3) (2)の二つの反応では、反応の進行に伴い NADH が蓄積する。グルコースを乳酸まで分解することで ATP を作り出す解糖系でも NAD^+ が補酵素として使われるが、 NADH は蓄積しない。この理由を述べよ。

(b) グルコースが好氣的に分解されるときには、細胞質でできた NADH はミトコンドリアに電子当量（還元当量）を渡すことによって再酸化される。しかし、 NADH はミトコンドリア内膜を透過できない。どのようにして NADH の電子当量がミトコンドリアに渡されるか、その機構をひとつだけ簡潔に説明せよ。

(c) 肝臓では、グルコースの分解による ATP 生成とともに、血糖値が下がったときに糖新生によるグルコースの供給も重要な働きである。アラニンはアラニントランスアミナーゼによって化合物(A)に変換され、糖新生の経路に入る。化合物(A)の構造式を書き、下記の反応式を完成せよ。また、化合物(A)の名称も記せ。ただし、構造式は反応中の例にならって書け。



(d) アルコール依存症の人では高乳酸血症と低血糖が頻繁に見られ、これらはともに細胞質に過剰なNADHが存在するためであると考えられている。

(1) 乳酸の構造式を書け。

(2) 過剰なNADHの存在と高乳酸血症および低血糖との関係を考察せよ。

(e) アルコール依存症の人では、肝臓で脂肪が蓄積するアルコール性脂肪肝も多く見られる。これは細胞質の過剰なNADHの電子当量がミトコンドリアに渡された結果であると考えられる。肝臓で脂肪が蓄積する理由を考察せよ。