

平成24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) 問題用紙は、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：5枚  
物理化学：3枚、分析化学：4枚、生物化学：3枚  
「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の指定欄に、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。採点時に太い線の箇所で切り離すので、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ので注意すること。
- 4) 解答用紙は、各科目、以下の枚数である。  
無機化学：4枚（うち専用解答用紙2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。  
ただし、無機化学の問題3(a)~(c)と問題3(d)は、それぞれ専用の解答用紙に解答すること。
- 5) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 6) 配布された解答用紙12枚（うち2枚は無機化学の専用解答用紙）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. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。

- (a) フッ化銀結晶中の銀(I)イオンとフッ化物イオン間の距離は 246 pm である。また、それぞれのイオン半径の和は  $r(\text{Ag}^+) + r(\text{F}^-) = 115 + 133 = 248 \text{ pm}$  である。一方、塩化銀結晶中の銀(I)イオンと塩化物イオン間の距離は 277 pm である。また、イオン半径の和は  $r(\text{Ag}^+) + r(\text{Cl}^-) = 115 + 181 = 296 \text{ pm}$  であって、結晶中のイオン間距離よりかなり長い。これらのことより、フッ化銀および塩化銀の水に対する溶解度について考察せよ。
- (b) 周期表 4 族のジルコニウムとハフニウムは、それぞれ第 5 周期と第 6 周期に位置する元素である。ジルコニウムは天然では  $\text{ZrO}_2$  として主に産するが、常に少量のハフニウムを含む。この事実を  $\text{Zr}^{4+}$  および  $\text{Hf}^{4+}$  の電子構造に基づいて考察せよ。
- (c) 炭素はカテナーションが頻繁に起こるが、ケイ素の化合物ではまれにしか起こらない。その理由を表の結合エネルギーから推論せよ。

炭素の結合	結合エネルギー (kJ/mol)	ケイ素の結合	結合エネルギー (kJ/mol)
C—C	346	Si—Si	222
C—O	358	Si—O	452

- (d) 自然界では、 $\text{CO}_2$  は分子として存在するのに対し、 $\text{SiO}_2$  は三次元網目構造を有するポリマーとして存在する。その理由を表の結合エネルギーから推論せよ。

炭素の結合	結合エネルギー (kJ/mol)	ケイ素の結合	結合エネルギー (kJ/mol)
C—O	358	Si—O	452
C=O	799	Si=O	642

2. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。

(a) 次の(1)~(4)のイオンや分子の化学式を書き、立体構造を図示せよ。なお、立体構造の図には多重結合や電荷を示さなくてよい。

(1) テトラヒドリドアルミン酸イオン

(2) 十硫化四リン

(3) 亜ジチオン酸イオン

(4) 六フッ化キセノン

(b) 次の(1)~(4)を化学反応式で示せ。

(1) 塩基性水溶液中の次亜塩素酸イオンの不均化反応

(2) 沸騰水中の亜硫酸イオンと硫黄の単体との反応

(3) 水中のホスフィン酸の電離

(4) 過酸化ナトリウムと水との反応

(c) 重水 ( $D_2O$ ) の製造法を簡潔に書き、その方法が用いられる物理化学的な理由を述べよ。

(d) 16族元素の第2周期の酸素と第3周期の硫黄は原子が取り得る原子価(形式酸化数)の数と最大配位数が異なる。このような違いが生じる主な要因について述べよ。

3. 以下の設問(a)~(d)に答えよ。なお、この問題では専用の解答用紙2枚が用意されているので、所定の用紙に解答せよ。指定通り、設問(a)~(c)と設問(d)の解答を別紙とせよ。

(a) スーパーオキシドイオン( $O_2^-$ )の分子軌道について、そのエネルギー準位図を用いて説明せよ。その際、酸素原子間の結合と磁性についても説明せよ。

(b)  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  ( $bpy = 2,2'$ -bipyridine) の吸収スペクトルは、主として MLCT (Metal-to-Ligand Charge Transfer)、MC (Metal-Centered)、および LC (Ligand-Centered)の3種の電子遷移からなる。これらの電子遷移について、分子軌道のエネルギー準位図を用いて説明せよ。

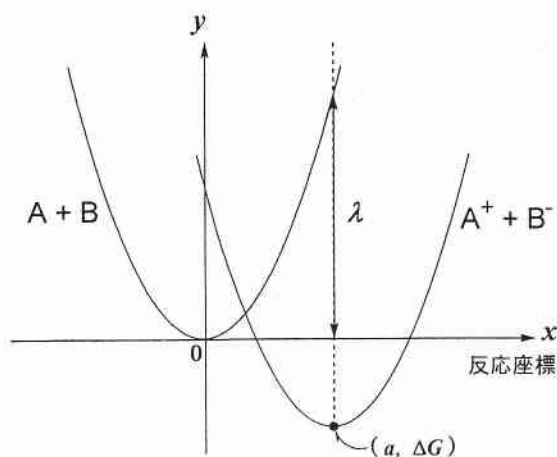
(c) 中心金属に Pt(II)をもつ、ある平面正方形の白金錯体の配位子置換反応が、5配位中間体を經由して進行すると仮定する。この機構について説明せよ。また、この機構は何と呼ばれるか答えよ。さらに、この機構で進行することを確認するためには、どのような実験を行い、どのような結果を得ることが必要となるか説明せよ。

(d) 電子移動反応  $A + B \rightarrow A^+ + B^-$  に関し、電子移動の前後で系の自由エネルギーは反応座標に沿って下図に示す放物線上にあると仮定することができる。図では縦軸  $y$  が自由エネルギー( $G$ )に相当し、横軸  $x$  が反応座標に相当する。また、反応系  $A + B$  は  $y = x^2$  上にあり、生成系  $A^+ + B^-$  は同一の線形をもち頂点が  $(a, \Delta G)$  の放物線上にあるとする。これについて、以下の問いに答えよ。

(1) この電子移動反応の駆動力(driving force)はどのような大きさで表されるか答えよ。

(2) この電子移動反応の障壁( $\Delta G^\ddagger$ )は、 $\Delta G$  と  $\lambda$  の関数として表すことができる。 $\Delta G^\ddagger$ を表す式を導け。

(3) (2)の結果を用いて、水溶液中における  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  の間で電子移動が起こるときの反応障壁の大きさを導き、この電子移動反応が障壁を乗り越えるために必要となる要因について説明せよ。



# 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。

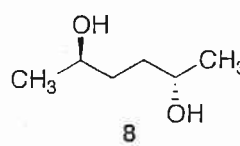
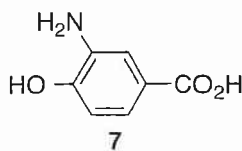
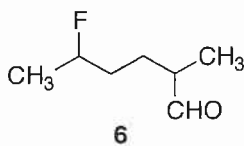
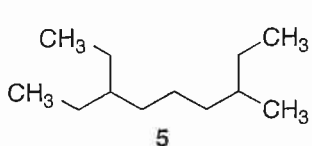
**1**: 5-ethyl-2-methylheptane

**2**: 4-hydroxy-2-butanone

**3**: (*R*)-3-bromo-4-methyl-1-pentanol

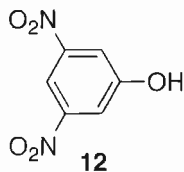
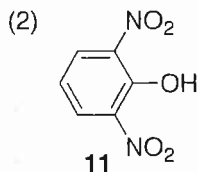
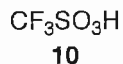
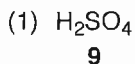
**4**: 2-methylpropyl (*Z*)-2-chloro-4-methyl-2-pentenoate

(b) 化合物 **5**~**8** の IUPAC 名(日本語でもよい)を記せ。

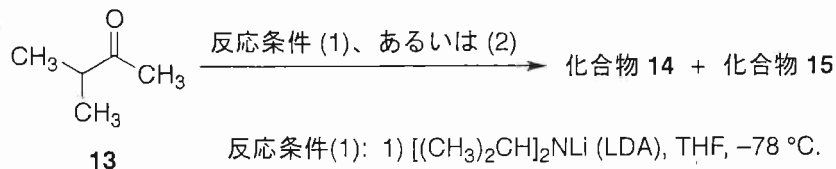


(c) ブレンステッド (Brønsted) 酸とルイス (Lewis) 酸の定義を記し、それぞれについて代表例となる化合物を示せ。ただし、ルイス酸の代表例はブレンステッド酸にならないものに限る。

(d) 次の2種類の酸の組(1)、(2)について、より強い酸を示せ。また、それぞれについて理由を説明せよ。



(e) 次の反応条件(1)、あるいは(2)で、化合物 **13** をヨードメタンと反応させると、2種類の生成物 **14**、**15** が得られる。化合物 **14**、**15** の構造式を記せ。また、それぞれの反応条件でどちらの化合物が主生成物になるか、記せ。

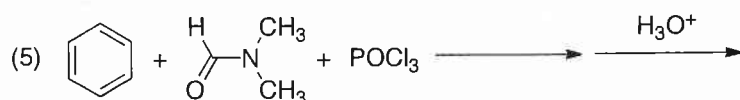
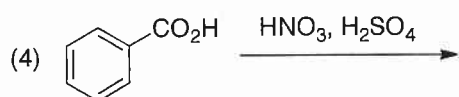
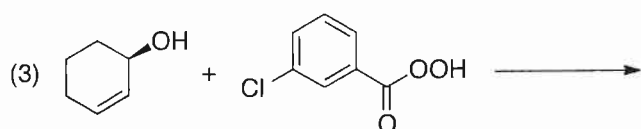
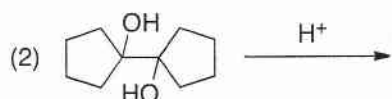
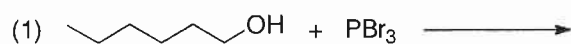


反応条件(1): 1)  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$  (LDA), THF,  $-78^\circ\text{C}$ . 2)  $\text{CH}_3\text{I}$

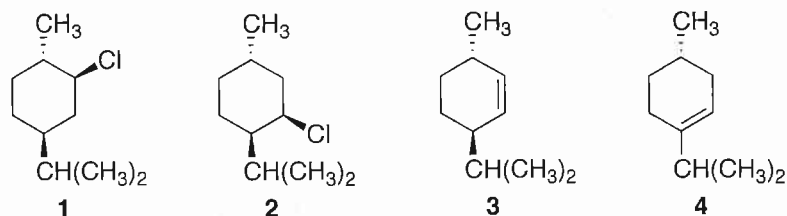
反応条件(2): 1)  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $0^\circ\text{C}$ . 2)  $\text{CH}_3\text{I}$

2. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。

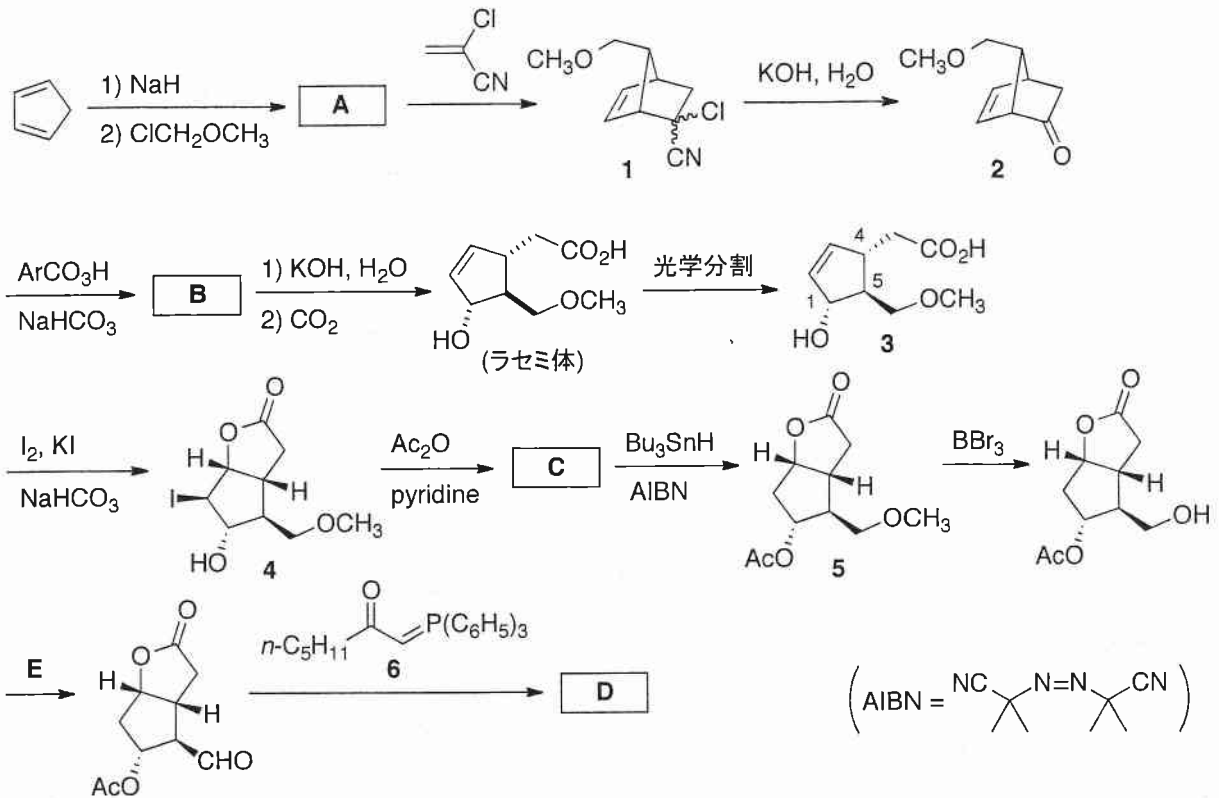
(a) 次の(1)~(5)の反応について、主な生成物の構造式を記せ。なお、(3)については立体化学がわかるように構造式を記せ。



(b) 次のシクロヘキサン誘導体 **1** および **2** のいす形配座(それぞれ2種類)を記し、より安定な配座を四角で囲め。この化合物をエタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )中でナトリウムエトキシド( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ )と反応させたところ、**1**からは**3**のみが、**2**からは**3**および**4**が生成した。その理由を100字程度で説明せよ。



3. 次の合成経路について、以下の設問(a)~(g)に答えよ。なお、合成経路中の Ac ならびに Ar はそれぞれ、アセチル基、*m*-クロロフェニル基を示す。



- (a) 化合物 **A**~**D** および反応剤 **E** の構造式を記せ。不斉炭素が存在する場合は、立体化学がわかるように記せ。
- (b) 化合物 **1** から **2** が生成する反応の機構を記せ。電子の動きを曲がった矢印で示すこと。
- (c) この合成経路では化合物 **B** をアルカリ性水溶液中で反応させた後、二酸化炭素を吹き込んでいる。二酸化炭素を吹き込む理由を 25 字以内で説明せよ。
- (d) 化合物 **3** から **4** が生成する反応の機構を記せ。電子の動きを曲がった矢印で示すこと。
- (e) 化合物 **3** の 5 位の絶対配置を記せ。
- (f) 化合物 **C** から **5** が生成する反応では、AIBN をラジカル開始剤、トリブチルスタナン ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ) を還元剤として用いることにより、ヨウ素を水素に置換している。ヨウ素から水素への置換は  $\text{LiAlH}_4$  を用いても可能であるが、この場合は適切でない。その理由を 20 字以内で説明せよ。
- (g) 1-ブロモブタンから化合物 **6** を得るための可能な合成経路を示せ。合成中間体の構造を示し、工程ごとに必要な反応剤を記すこと。

# 構造化学

1. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。

(a) 半径  $r$  の円周上にある質量  $m$  の粒子を考える。この粒子の波動関数とエネルギーはシュレーディンガー方程式を解くことによって求めることができるが、エネルギーに限れば、ド・ブロイの物質波の考えによって、シュレーディンガー方程式を解くことなく求めることができる。以下の文中の (ア) ~ (キ) にあてはまる数式もしくは数値を答えよ。ただし、プランク定数を  $h$ 、電気素量を  $e$  ( $e > 0$ )、真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とし、国際単位系 (SI) を用いよ。

ド・ブロイの物質波の考えによれば、粒子の運動量  $p$  は、波長  $\lambda$  をもつ波と  $p = h/\lambda$  の関係式によって結びつけられる。円周上の粒子を波と考えると、円周上で波が干渉して消失しないための条件は、 $n$  を自然数とすると (ア) である。ド・ブロイの関係式とあわせると粒子の運動エネルギー  $T$  は (イ)、また、円周上では粒子は自由に運動するため、ポテンシャルエネルギー  $V$  は (ウ) である。したがって、円周上の粒子の量子化されたエネルギー  $E$  は (エ) となる。

次に、円周上にある粒子を電子とし、このモデルを用いて水素原子を考察する(ただし、陽子は質量無限大で動かないものとする)。水素原子では、電子-陽子間のクーロン力と遠心力との間に力の釣り合い (オ) が成り立ち、これによって  $r$  が一定に保たれていると考えることができる。この力の釣り合いの式を用いて、円周上の粒子(電子)の運動エネルギー  $T$  を表す式から  $r$  を消去すると、電子の運動エネルギー (カ) を得る。これと、クーロン力によるポテンシャルエネルギーとの和をとり、水素原子のエネルギー (キ) を求めることができる。

(b) シュレーディンガー方程式を解いて求めた水素原子の基底状態の波動関数は、 $\Psi_{1s} = \sqrt{1/(\pi a_0^3)} \exp(-r/a_0)$  である。ただし、 $a_0$  はボーア半径  $a_0 = \epsilon_0 h^2 / (\pi m e^2)$  である。以下の問いに答えよ。なお、必要に応じて公式  $\int_0^\infty r^k \exp(-\alpha r) dr = k! / \alpha^{k+1}$  ( $\alpha > 0; k = 0, 1, 2, \dots$ ) を用いてよい。

- (1) 波動関数  $\Psi_{1s}$  に対する動径分布関数  $D(r)$  を求めよ。さらに、 $r = 0$  付近、および、 $r = \infty$  での形状に留意して、 $D(r)$  の概形を図示せよ。
- (2) ポテンシャルエネルギーの平均値  $\langle V \rangle = \langle -e^2 / (4\pi\epsilon_0 r) \rangle$  を計算せよ。
- (3) 原子番号  $Z$  の原子 ( ${}_Z X$ ) と水素原子の核電荷を  $Z$  倍した水素様原子 ( ${}_Z X^{(Z-1)+}$ ) とを比較し、原子軌道の形状とエネルギーの観点で、異なる点を簡潔に述べよ。



2. 直線3原子分子の1次元運動について、基準振動の振動数と、各振動モードにおける原子の運動を考える。

具体的には、図1に示したCS<sub>2</sub>分子の模型を考える。ここでC原子、S原子の質量をそれぞれ  $m$ 、 $M$ とし、C-S間の力の定数を  $k$ とする。

さらに、原子1、2、3の平衡位置からの変位をそれぞれ  $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_3$ とすると、各原子の運動方程式は次のように書ける。

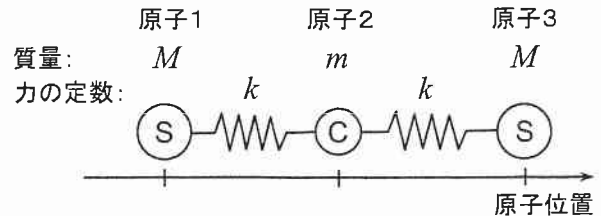


図1 CS<sub>2</sub>分子の模型

$$\text{原子1: } M \frac{d^2}{dt^2} q_1 = k(q_2 - q_1)$$

$$\text{原子2: } m \frac{d^2}{dt^2} q_2 = k\{(q_3 - q_2) - (q_2 - q_1)\}$$

$$\text{原子3: } M \frac{d^2}{dt^2} q_3 = -k(q_3 - q_2)$$

以下の設問(a)~(g)に答えよ。

(a) 原子1、2、3の振動の振幅を  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ とし、振動数を  $\omega$ とする。つまり、

$$q_1 = A_1 \exp(i\omega t), \quad q_2 = A_2 \exp(i\omega t), \quad q_3 = A_3 \exp(i\omega t)$$

とおく。このとき、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ が満たすべき連立方程式を書け。

(b) (a)の連立方程式が自明でない解を持つ条件、つまり、 $(A_1, A_2, A_3) = (0, 0, 0)$ 以外の解を持つ条件から、振動数  $\omega$ を求めよ。なお、ここで得られた3つの解を  $\omega_0$ 、 $\omega_1$ 、 $\omega_2$  ( $\omega_0 < \omega_1 < \omega_2$ )とする。

(c) 振動数  $\omega_1$ の振動について、振動の振幅  $A_2$ 、 $A_3$ を、それぞれ  $A_1$ を変数として表せ。あわせて、この関係から各原子の運動を考え、この振動の名称を答えよ。

(d) (c)と同様に、振動数  $\omega_2$ の振動について、 $A_2$ 、 $A_3$ を、それぞれ  $A_1$ を変数として表せ。あわせて、この振動の名称を答えよ。

(e)  $\omega_2$ は  $\omega_1$ の何倍か。  $m = 12 \text{ amu}$ 、 $M = 32 \text{ amu}$ とし、有効数字2桁で答えよ。ただし、amuは原子質量単位である。

(f) 力の定数  $k$  を  $800 \text{ N/m}$  と仮定し、 $\omega_1$  を波数単位 ( $\text{cm}^{-1}$ ) で求めよ。ただし、 $1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 、光速は  $3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$  とし、有効数字2桁で答えよ。

(g) 振動数  $\omega_0$  の運動は振動運動には該当しない。この運動について、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  の間の関係を示し、運動の名称を答えよ。

3. 図2にO<sub>2</sub>のポテンシャルエネルギー曲線が描かれている。図3にO<sub>2</sub>の吸収スペクトルを示す。以下の設問(a)~(g)に答えよ。

(a) 図2において、(ア)はO<sub>2</sub>の基底電子状態、(イ)と(ウ)はO<sub>2</sub>の励起電子状態のポテンシャルエネルギー曲線である。これら三つの状態に対応する電子配置を比べると、基底電子状態(ア)で電子によって占有されている分子軌道(MO)のうち最もエネルギーの高いMOの電子配置が、励起電子状態(イ)、(ウ)では異なっている。どの電子配置のエネルギーが低いかについてはフントの規則が成り立つ。電子状態(ア)~(ウ)に対応する電子配置をエネルギー準位図で示せ。電子スピンの向きには矢印を用い、 $\sigma_g 1s$ 、 $\sigma_u 1s$ 、 $\sigma_g 2s$ 、 $\sigma_u 2s$ のMOを除いてよい。

(b) (ア)~(ウ)から常磁性を示す電子状態を選び、常磁性を示す理由を記せ。

(c) 基底電子状態の電子によって占有されているMOのうち最もエネルギーの高いMOの形状を描き、図の中に波動関数の符号+、-を入れよ。

(d) 図2に対称性の記号 ${}^3\Sigma_u^+$ が用いられている。3、 $\Sigma$ 、u、+はそれぞれ何を示しているか、答えよ。

(e) 励起電子状態(イ)の寿命は約50分である。状態(イ)の寿命が著しく長い理由を答えよ。

(f) 図3の吸収スペクトルは基底電子状態(ア)から励起電子状態(エ)への遷移による。図中に振電バンドの帰属( $\nu', 0$ ) [ $\nu' = 2-7$ ]が与えられており、 $\nu'$ と0はそれぞれ励起電子状態(エ)の振動量子数と基底電子状態(ア)のゼロ点振動準位を示す。(3,0)バンドと(4,0)バンドのピーク波長の差から電子状態(エ)の1量子に対応するおよその振動数が得られる。この振動数を波数単位( $\text{cm}^{-1}$ )で答えよ(有効数字2桁)。

(g) 図3の吸収スペクトルでは $\nu'$ が増えるにつれて吸収強度が大きくなっている。一方、隣接する振電バンドの間隔は、 $\nu'$ が増えるにつれて次第に狭くなっている。吸収スペクトルにこのような特徴が現れる理由を答えよ。

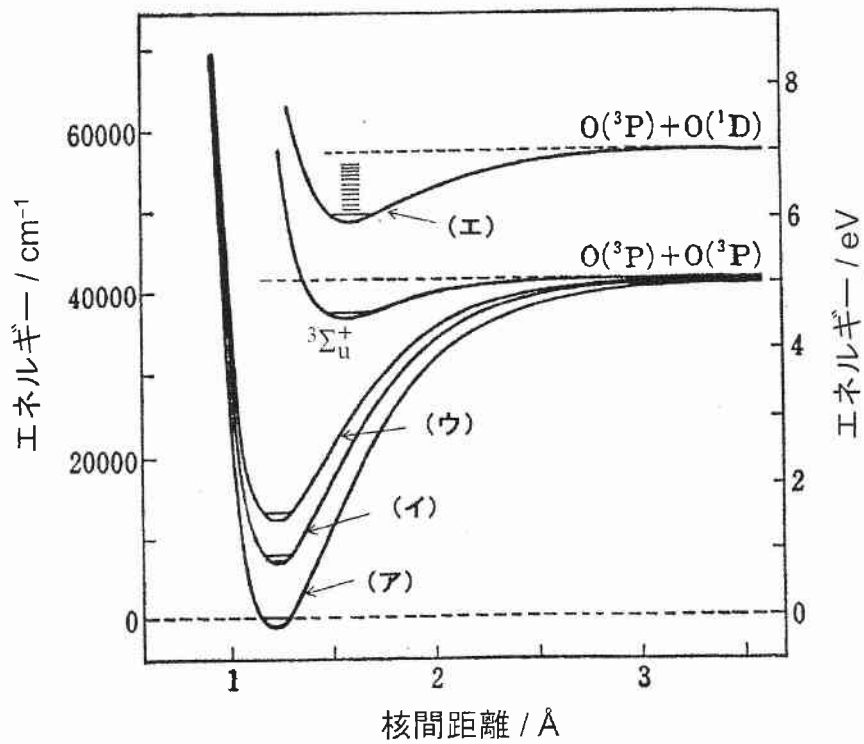


図2  $O_2$  のポテンシャルエネルギー曲線

[出典: 徳丸克己編「酸素の化学」共立出版(1973). (一部改変)]

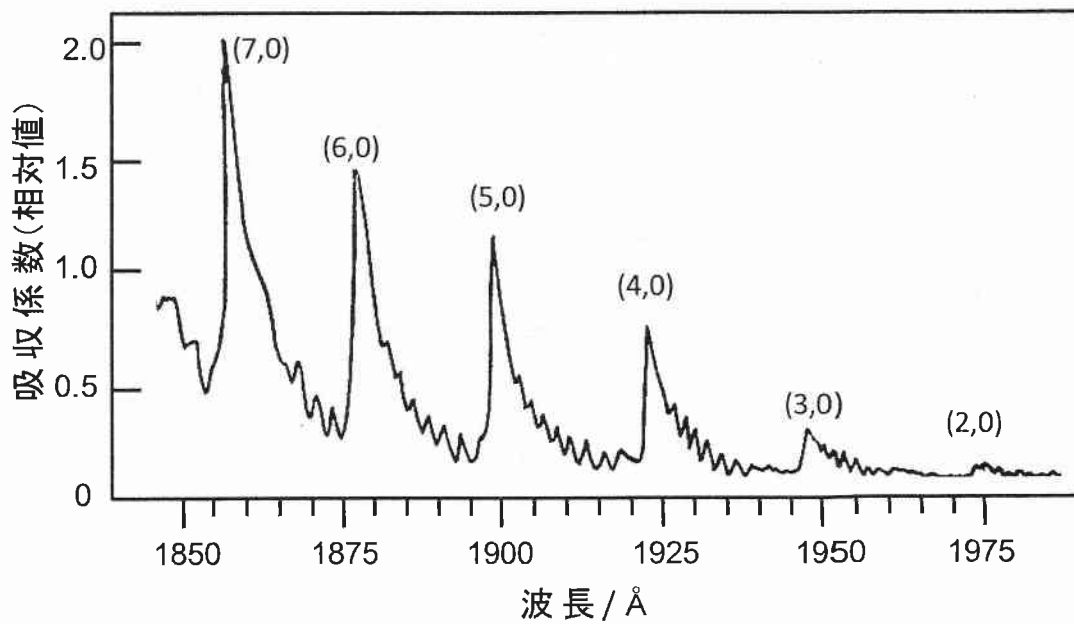
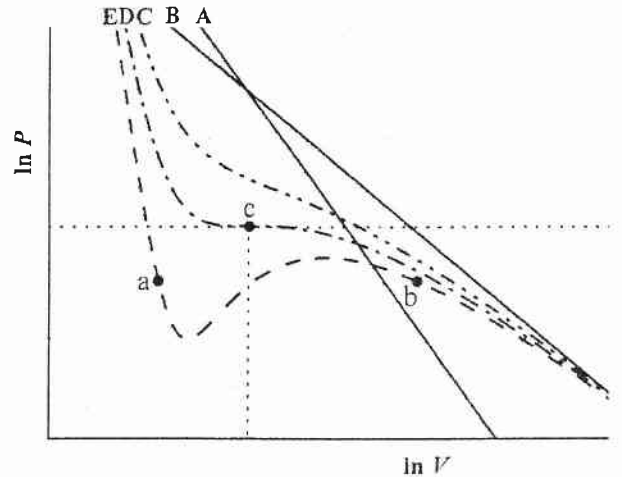


図3  $O_2$  の吸収スペクトル

[出典: 徳丸克己編「酸素の化学」共立出版(1973). (一部改変)]

# 物理化学

1. 気体分子 1 mol の圧力  $P$  と体積  $V$  の関係を示す下図（両対数表示）に関する以下の設問 (a)~(c) に答えよ。ただし、図中の a、b、c の各状態における圧力と体積を a について  $P_a$  と  $V_a$ 、b について  $P_b (=P_a)$  と  $V_b$ 、c について  $P_c$  と  $V_c$  とする。



- (a) 温度  $T$  における理想気体 1 mol の  $P$  と  $V$  の間の関係を表す式を記せ。ただし、気体定数を  $R$  と記せ。

- (b) 理想気体 1 mol の体積  $V$  を断熱的に  $dV$  だけ変化させると、温度  $T$  も  $dT$  だけ変化する。この時

$$\frac{dT}{T} = (1-\gamma) \frac{dV}{V} \quad ; \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

の関係が成り立つ。ここで、 $C_P$  と  $C_V$  はそれぞれ理想気体 1 mol の定圧熱容量と定積熱容量である。

- (1) 断熱変化において  $P$  と  $V$  の間に成り立つ関係式を導出せよ。
- (2) 定温状態と断熱状態における理想気体の  $P$  と  $V$  の関係が、実線 A と B で図に示されている。断熱状態の理想気体の  $P$  と  $V$  の関係を示しているのは、実線 A と B のどちらか、答えよ。また、そう考えた理由も簡単に記せ。
- (3) 図から  $\gamma$  の値を見積ったところ 1.4 であった。He、 $N_2$ 、 $NH_3$  の中で、 $\gamma=1.4$  である気体はどれか、答えよ。

- (c) 実在気体 1 mol の状態方程式は

$$\left( P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - \beta) = RT$$

と書ける。図中の二点鎖線 C、一点鎖線 D、破線 E は、それぞれ一定温度  $T_C$ 、 $T_D$ 、 $T_E$  においてこの状態方程式で記述される  $P$  と  $V$  の関係を表している。

- (1)  $T_C$ 、 $T_D$ 、 $T_E$  の中で最も高い温度はどれか、答えよ。
- (2) 温度  $T_E$  で  $V_b$  より大きな  $V$  にある実在気体をゆっくりと圧縮したところ、体積が  $V_b$  のときに気体が凝縮しはじめた。体積が  $V$  から  $V_b$  に変化するときと  $V_b$  から  $V_a$  に変化するときに対し、圧力  $P$  がどのように変化するかについて記せ。
- (3)  $T_D$  は臨界温度である。図中の  $P_c$  と  $V_c$  を  $\alpha$ 、 $\beta$  の関数として記せ。

2. 純物質の液体および溶液の沸点に関する以下の設問(a)~(c)に答えよ。

- (a) 非電解質である純物質 A の沸点  $T_A$  は圧力を増大させるとどのように変化するか、液体 (L) と蒸気 (G) のそれぞれについての化学ポテンシャル  $\mu_A$  - 温度  $T$  曲線を描いて説明せよ。ただし、 $\mu_A$  は温度とともに直線的に変化するものとする。なお、純物質 A の  $\mu_A$  の  $T$  依存性および圧力  $P$  依存性がそれぞれモルエントロピー  $S_A$  およびモル体積  $V_A$  を与えることに注意せよ。
- (b) この純物質 A の液体 (L) と蒸気 (G) の相境界を表す蒸気圧  $P_A$  - 沸点  $T_A$  曲線の勾配  $dP_A/dT_A$  を与える関係式を導け。なお、この純物質 A の液体状態および蒸気状態の化学ポテンシャルをそれぞれ  $\mu_A^L$ 、 $\mu_A^G$  と表記せよ。
- (c) 純物質 A (成分 A) に少量の不揮発性の非電解質 B (成分 B) を溶かした溶液 (I) を調製した。ここで溶液は理想溶液であるとする。一定圧力においてこの溶液の沸点  $T_A^I$  は純物質 A の沸点  $T_A$  に比べ高くなるかそれとも低くなるか、溶液中の成分 A の化学ポテンシャル  $\mu_A^I$  -  $T$  曲線を描いて説明せよ。ただし、溶液中の成分 A および B のモル分率をそれぞれ  $x_A$  および  $x_B$  とし、 $\mu_A^I$  は温度とともに直線的に変化するものとする。

3. 化合物 B は気相可逆反応  $2B \rightleftharpoons C$  によって二量体 C を形成する。温度  $T$  において、容積  $V$  の容器にモル濃度が  $[B]_0$  となるように化合物 B のみを入れ、経時変化を観測したところ、C が生成し、十分な時間が経過した後に平衡状態に達した。以下の設問(a)~(c)に答えよ。なお、時刻  $t$  における容器中の B と C のモル濃度をそれぞれ  $[B]$  と  $[C]$  とし、平衡状態 ( $t = \infty$ ) におけるモル濃度をそれぞれ  $[B]_{eq}$  と  $[C]_{eq}$  とする。また、アボガドロ数を  $N_A$ 、ボルツマン定数を  $k$  とする。

(a)  $N_B$  個の B と  $N_C$  個の C からなる系の分配関数は  $Q = \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} \cdot \frac{q_C^{N_C}}{N_C!}$  で与えられる。 $q_B$  と  $q_C$  は

それぞれ B と C の分子分配関数であり、 $q_B = Vq_B^* \exp\left[-\frac{D_e}{2kT}\right]$  と  $q_C = Vq_C^*$  で与えられる。

ここで、 $q_B^*$  と  $q_C^*$  は温度のみの関数であり、 $D_e$  は C の解離エネルギーである。時刻  $t$  における容器中の B と C の分子当りの化学ポテンシャル  $\mu_B$  と  $\mu_C$  について、それぞれ  $q_B^*$ 、 $q_C^*$ 、 $D_e$  を用いて表す式を導出せよ。なお、濃度としてモル濃度を用い、導出の過程でスターリングの近似  $\ln N! = N \ln N - N$  を用いよ。

(b) 設問(a)で得られた分子当りの化学ポテンシャル  $\mu_B$  と  $\mu_C$  を用いて、気相可逆反応  $2B \rightleftharpoons C$  の濃度平衡定数  $K_c$  と  $q_B^*$ 、 $q_C^*$ 、 $D_e$  の関係を表す式を導出せよ。

(c) 気相可逆反応  $2B \rightleftharpoons C$  の正反応は 2 次、逆反応は 1 次である。それぞれの速度定数を  $k_f$ 、 $k_r$  とする。C の濃度の平衡状態からのずれを  $x$  とし、この濃度のずれが小さく  $x^2$  の項が無視できるとして、緩和時間  $\tau$  を求めよ。

## 分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は1、温度は特に指定がなければ25°Cとする。数値計算の場合には、導出の過程を示し、解答の数値は有効数字2桁で記せ。必要であれば、単位を明記せよ。

1. 溶質 HA の  $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$  水溶液 (I) がある。この水溶液 (I) について以下の設問(a) ~ (c) に答えよ。ただし、 $K_w$  は水の自己解離定数であり、 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol}^2 \text{ dm}^{-6})$  である。必要であれば、 $\sqrt{5} = 2.4$ 、 $\sqrt{50} = 7.1$ 、 $\sqrt{9.1} = 3.0$ 、 $\sqrt{91} = 9.5$  を用いよ。

(a) HA が強酸である場合、水溶液 (I) の水素イオン濃度を求めよ。

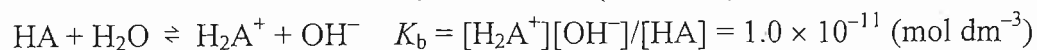
(b) HA が  $K_a = 1.0 \times 10^{-6} (\text{mol dm}^{-3})$  の弱酸である場合、次の問いに答えよ。なお、 $K_a$  は HA の酸解離定数である。

(1) 水溶液 (I) の水素イオン濃度を求めよ。

(2) 水溶液 (I)  $100 \text{ cm}^3$  に  $0.0050 \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液を  $100 \text{ cm}^3$  加えて十分に混合した。このときの水素イオン濃度を求めよ。

(3) 水溶液 (I)  $100 \text{ cm}^3$  に  $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液を  $100 \text{ cm}^3$  加えて十分に混合した。このときの水素イオン濃度を求めよ。

(c) HA が両性物質であり、水溶液中では次のように酸としても塩基としても作用する場合、以下の問いに答えよ。なお、 $K_a$  と  $K_b$  はそれぞれ HA の酸解離定数と塩基解離定数である。



(1) 水溶液中で成立する HA に関する物質収支の式と電荷収支の式を示せ。

(2) 水溶液中の水素イオン濃度が次の関係式で表されることを示せ。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w(K_w + K_a[\text{HA}])}{K_w + K_b[\text{HA}]}}$$

(3) HA が酸あるいは塩基として弱いことを考慮して、水溶液 (I) の水素イオン濃度を求めよ。



2. 次の文を読み、以下の設問(a)~(e)に答えよ。

金属イオン  $M^{3+}$ 、 $M^{2+}$  は配位子  $L$  とそれぞれ 1 : 1 錯体  $ML^{3+}$ 、 $ML^{2+}$  のみを生成する。錯体  $ML^{3+}$  と  $ML^{2+}$  の生成反応はそれぞれ(1)式と(2)式で表される。また、酸化還元対  $M^{3+}/M^{2+}$  と  $ML^{3+}/ML^{2+}$  の反応はそれぞれ(3)式と(4)式で表される。反応(1)と反応(2)の生成定数および反応(3)と反応(4)の標準電極電位は、それぞれ  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $E_3^\circ$ 、 $E_4^\circ$  で表される。なお、温度  $T$  を 298 K とし、その他の反応は起こらないとする。また、気体定数を  $R$ 、Faraday 定数を  $F$  とする。必要であれば、 $(RT/F) \ln 10 = 0.060 \text{ V}$  を用いよ。



- (a) 反応(1)の標準 Gibbs エネルギー変化  $\Delta G_1^\circ$  と  $K_1$  の関係を式で示せ。
- (b) 反応(3)と反応(4)に対応する Nernst 式をそれぞれ示せ。
- (c) 反応(3)と反応(4)の標準 Gibbs エネルギー変化をそれぞれ  $\Delta G_3^\circ$  および  $\Delta G_4^\circ$  としたとき、 $\Delta G_3^\circ$  と  $E_3^\circ$  の関係および  $\Delta G_4^\circ$  と  $E_4^\circ$  の関係を式で示せ。
- (d) 反応(2)の標準 Gibbs エネルギー変化を  $\Delta G_2^\circ$  としたとき、 $\Delta G_2^\circ$  を  $K_1$ 、 $E_3^\circ$  および  $E_4^\circ$  を含む式で示せ。
- (e)  $K_1 = 1.0 \times 10^{10} (\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3)$ 、 $E_3^\circ = 0.75 \text{ V}$ 、 $E_4^\circ = 0.50 \text{ V}$  のとき、 $\log K_2$  を求めよ。

3. 次の文を読み、以下の設問(a)~(f)に答えよ。

試料溶液に強度  $I_0$  の光を照射したときの透過光強度を  $I$  とすると、透過率  $T$  は  $I_0$  と  $I$  を用いて  $T = ( \quad \text{ア} \quad )$  と表すことができる。一方、吸光度  $A$  は  $T$  を用いて  $A = ( \quad \text{イ} \quad )$  と定義され、 $I_0$  および  $I$  を用いると  $A = ( \quad \text{ウ} \quad )$  と表すことができる。試料溶液中の吸光成分濃度  $c$  を変えて異なる 2 つの波長で吸光度を測定した結果を図 1 に示した。このように吸光度が試料溶液中の吸光成分濃度に比例することを Beer の法則という。吸光度は、試料溶液の光路長  $l$  にも比例し、Lambert の法則という。2 つの法則をあわせると、 $A$  と  $c$  および  $l$  の関係は、(A) 吸光成分のモル吸光係数  $\epsilon$  を用いて  $A = ( \quad \text{エ} \quad )$  と表すことができ、Lambert-Beer の法則とよばれる。Lambert-Beer の法則は、吸光度法による定量分析の基本となる法則である。一般に、吸光度法による定量分析では、試料溶液をガラス製の試料セルに入れて測定を行うが、(B) 試料セルも光を吸収していることに注意を要する。また、(C) 試料溶液の吸光度と吸光成分濃度の関係が直線とならないこと があり、注意を要する。

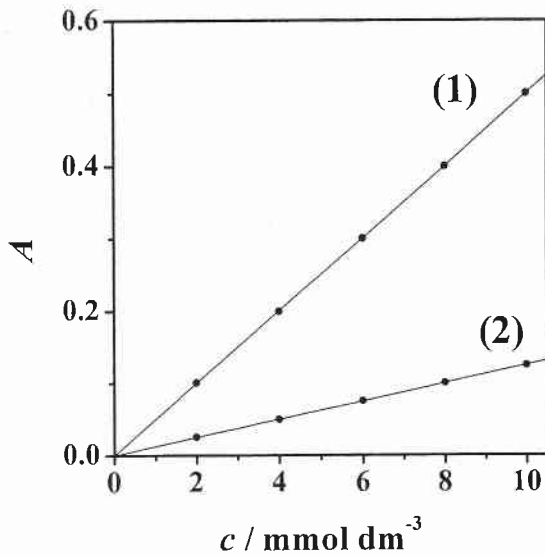


図1

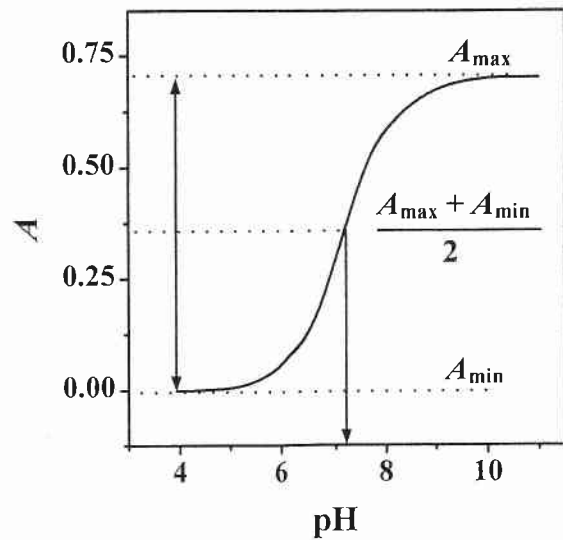


図2

- (a) ( ア ) から ( エ ) に入る適切な式を示せ。
- (b) 下線部(A)に関連して、 $\epsilon$  の単位を答えよ。ただし、長さの単位は dm に統一せよ。
- (c) 下線部(B)に関連して、試料セルによる光の吸収の影響を避ける方法を 200 字程度で答えよ。
- (d) 下線部(C)に関連して、測定した吸光度範囲が適切であっても、 $A$  と  $c$  の関係が直線とならないことがある。この要因について考えられることを簡潔に答えよ。ただし、試料溶液調製と分光光度計に問題はないとする。

- (e) 図1の直線(1)、(2)では、(1)に基づいて試料溶液中の吸光成分濃度を決定することが望ましい。この理由について、 $A$  および  $c$  の誤差をそれぞれ  $\delta A$  および  $\delta c$  として  $\delta A$  と  $\delta c$  の関係を示し、簡潔に答えよ。ただし、 $\delta A$  は  $A$  によらず一定とする。
- (f) 酸解離定数が  $K_a$  である色素の濃度を一定にして吸光度の pH 依存性を調べた。図2はその結果であり、吸光度の最大値を  $A_{\max}$ 、最小値を  $A_{\min}$  とする。吸光度が  $A_{\max}$  と  $A_{\min}$  の平均値となる pH 値が  $pK_a$  値に等しいことを示せ。

4. 次の設問(a)~(d)から三つ選び答えよ。それぞれ100~200字程度にまとめよ。ただし、4問全てを解答した場合は減点の対象となるので注意すること。

- (a) 可視領域の光を吸収しない分子またはイオンでも、可視分光光度計を用いて定量できる場合がある。その場合の適切な方法を、例を一つ挙げて説明せよ。
- (b) 逐次生成定数と全生成定数について、 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  ( $\text{en} = \text{エチレンジアミン}$ ) の生成を例に用いて説明せよ。なお、副反応は考慮しない。
- (c) X線光電子分光(XPS)と蛍光X線分析(XRF)の二つの測定法について、その違いが明確になるようにそれらの原理を説明せよ。
- (d) セシウムの放射性同位体である  $^{137}\text{Cs}$  は、 $\beta$ 崩壊から  $\gamma$ 崩壊を経て非放射性的の  $^{137}\text{Ba}$  となる。 $^{137}\text{Cs}$  の生成起源、ならびに  $^{137}\text{Cs}$  の  $\beta$ 線の測定法とその原理を説明せよ。

## 生物化学

1. 現在では、タンパク質の諸性質を明らかにするためにさまざまな実験手法が開発され、使用されている。それらの実験手法に関する以下の文 (a)~(d) を読み、それぞれの設問に答えよ。

(a) タンパク質を構成しているアミノ酸の組成を知る方法に、アミノ酸分析がある。

(1) アミノ酸分析に当って、タンパク質をアミノ酸に加水分解する方法を簡潔に記せ。

(2) アミノ酸分析においては、アミノ酸の分離前もしくは分離後に、検出感度を高めるために、アミノ酸の標識や発色を行う。それらの中で、アミノ酸分離後の発色反応に用いられる試薬名を記し、その反応で生じる発色団をどのように検出するか、簡潔に説明せよ。

(b) タンパク質の分子量を決定する実験手法の一つに、SDS・ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) 法がある。(SDS : sodium dodecyl sulfate)

(1) SDS-PAGE 法における SDS の役割を簡潔に説明せよ。

(2) 一般的な SDS-PAGE 法においては、測定に用いるタンパク質試料をあらかじめ  $\beta$ -メルカプトエタノールで処理する。この処理でタンパク質の構造にどのような変化が生じるか、簡潔に説明せよ。

(3) 上記(2)における  $\beta$ -メルカプトエタノール処理を行わない場合、SDS-PAGE の結果はどうか、簡潔に記せ。

(c) 一般的にタンパク質は、それぞれに固有のアミノ酸配列を持つ。

(1) タンパク質の N 末端アミノ酸配列を決定する方法を簡潔に記せ。

(2) 分子量が 2~3 万程度のタンパク質の全アミノ酸配列を決定する手順を簡潔に説明せよ。

(d) あるタンパク質加水分解酵素を精製した。

(1) この酵素の溶液を室温で放置すると、酵素の活性が低下する可能性がある。例を挙げてその理由を説明せよ。

(2) この酵素を保存するときに注意すべき事項を理由とともに三つ挙げよ。

2. 生体には大別して 2 種類のヘキソキナーゼが存在する。ここではそれらを 1 型、2 型とする。1 型、2 型は、その反応においてそれぞれ図 1 のような相対酵素活性 vs. 基質濃度の関係を示す。1 型はほぼ全ての細胞に存在するのに対し、肝臓と膵臓  $\beta$  細胞には 1 型の代わりに 2 型が存在し、機能している。以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

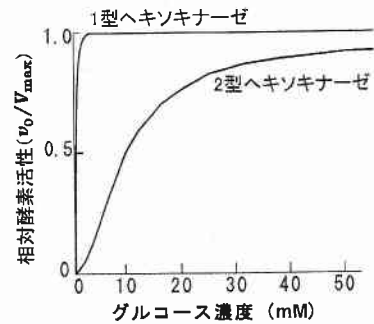
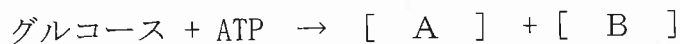


図 1. ヘキソキナーゼの反応における相対酵素活性 vs. 基質 (グルコース) 濃度の関係。縦軸は、初速度  $v_0$  / 最大速度  $V_{max}$  で表される相対酵素活性を示す。

- (a) A、B に化合物名を入れて、次のヘキソキナーゼの反応の反応式を完成せよ。ただし、A は 1 型酵素を強く阻害し、2 型酵素をほとんど阻害しない。



- (b) 生体内では上記 (a) の反応の逆反応は起こらず、A からグルコースへの反応は別の酵素が触媒する。

- (1) A からグルコースへの変換を触媒する酵素の名前を記せ。
- (2) A からグルコースへの変換の反応式を書け。

- (c) ヘキソキナーゼで生成した A は二通りの代謝経路に進む。一つは ATP 産生のための経路、もう一つはエネルギー源の備蓄のための経路である。

- (1) 上記二つの代謝経路名を記せ。
- (2) A が生成されても、直ちには (1) の代謝経路は進行しない。これは、各々の代謝経路に律速段階が存在するためである。どのような律速段階があるか、それぞれについて具体的に述べよ。

- (d) 血液中のグルコース濃度は通常 5 mM 程度に維持されていて、膵臓  $\beta$  細胞は血液中グルコースの濃度が上昇するとインスリンを血液中に放出する。この放出には、2 型ヘキソキナーゼがグルコースセンサーとして働いていると考えられている。この酵素が触媒する反応により、ATP 産生が進み、生成した ATP がインスリン分泌に関与する種々の反応の引き金となるからである。一方、1 型酵素はグルコースセンサーとなり得ない。2 型酵素がグルコースセンサーとなり、1 型がそうならない理由を図 1 に基づいて説明せよ。

- (e) インスリンは血糖値を下げるために、肝臓の 2 型ヘキソキナーゼ、および問 (b) (1) の酵素の遺伝子発現を調節する。
- (1) インスリンにより、それぞれの酵素の遺伝子発現が促進されるか、それとも抑制されるか、答えよ。
  - (2) インスリンはさらに、問 (c) (2) の律速段階の反応を触媒する酵素を含め、糖代謝に関係する種々の酵素の活性や発現を調節する。インスリンが作用することにより、肝臓における糖代謝がどのように変化するか、考察せよ。