

令和2年度
九州大学大学院理学府
化学専攻
入学試験問題

化学

(12:30 ~ 15:30)

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：4枚、有機化学：4枚、構造化学：6枚
物理化学：6枚、分析化学：4枚、生物化学：4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、有機化学：4枚、構造化学：3枚、
物理化学：3枚（うち専用解答用紙1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、物理化学の問題1は、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13枚（うち1枚は物理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)~(c)に答えよ。

(a) 有効核電荷について説明せよ。

(b) フッ化水素の分子軌道のエネルギー準位図と電子配置を図示せよ。また、フッ化水素の結合次数について説明せよ。

(c) Mn 原子の基底状態における原子軌道のエネルギー準位図と電子配置を図示せよ。また、過マンガン酸カリウムに関して、Mn の酸化数、および特徴的な紫色を示す要因となる強い吸収がどのような遷移に帰属されるかを答えよ。

2. OF_2 と Cl_2O に関する以下の設問(a)~(f)に答えよ。

(a) OF_2 と Cl_2O は同様の分子構造をもつ。この構造が属する点群を答えよ。

(b) OF_2 と Cl_2O の化合物名を答えよ。

(c) OF_2 と Cl_2O を比べると、酸素の酸化数が異なる。その理由を軌道のエネルギーの観点から説明せよ。

(d) OF_2 を水に溶かすと気体 A が発生し、化合物 B の水溶液が得られる。A および B の化学式とそれぞれの構造が属する点群を答えよ。

(e) Cl_2O を水に溶かすと反応して化合物 C の水溶液が得られる。C の化学式とその構造が属する点群を答えよ。

(f) OF_2 の結合角は Cl_2O の結合角より小さい。その理由を説明せよ。

3. 無機化合物に関する以下の設問(a)~(c)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。

(1) テトラヒドロキシドホウ酸(1-)イオン

(2) 気体の塩化スズ(II)

(3) 次リン酸

(4) 塩素酸イオン

(b) 次の(1)~(3)の反応の化学反応式を書け。

(1) 酸化アルミニウム(III)とフッ化水素の反応

(2) 水中のチオ硫酸イオンと三ヨウ化物(1-)イオンの反応

(3) ゲルマニウムの単体を用いた塩化ゲルマニウム(IV)の還元

(c) フラーレン C_{60} の粉末と黒鉛の粉末をそれぞれ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱すると， C_{60} は昇華するが黒鉛は固体状態を保っている。その理由を述べよ。

4. Ni 及び Co の錯体に関する以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) Ni(II)イオンの電子配置を書け (例: He の場合, $(1s)^2$ と書く)。

(b) Co(II)の八面体形錯体がとり得るスピン状態をすべて記せ。解答では, 各スピン状態に対する d 軌道のエネルギー準位図を描き, それぞれについてスピン量子数の総和 (S), 並びにスピン多重度を記せ。

(c) Ni(II)の低スピン錯体を一例あげ, その立体構造を図示せよ。

(d) Ni(II)の八面体形錯体を一例あげ, d 軌道の電子配置を図示し, そのような電子状態を与える理由について簡単に説明せよ。

(e) $[\text{Co}(\text{dien})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ に対する IUPAC 命名法に基づく英語の化合物名を記すとともに, 異性体の構造を全て図示せよ。ただし, dien = diethylenetriamine, bpy = 2,2'-bipyridine とする。

有機化学

1. 以下の設問 (a)~(c)に答えよ。

(a) 次の化合物 **1**~**4** の構造式を示せ。立体中心の構造が明確になるように書くこと。

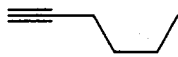
1: (*S*)-2-methyl-3-oxopropanoic acid

2: (*S*)-2-formylbutanoic acid

3: (*R*)-2-(hydroxymethyl)butanal

4: (*R*)-cyclohex-2-ene-1-carbaldehyde

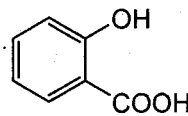
(b) 次の化合物 **5**~**10** について、酸性度が最も高い水素原子を示せ。また、およその pKa 値も示せ。



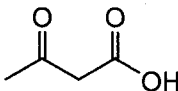
5



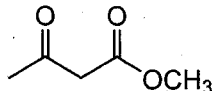
6



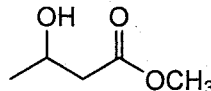
7



8



9



10

(c) 具体的な分子や反応の例を挙げて、次の用語を説明せよ。

(1) 立体選択的反応と立体特異的反応

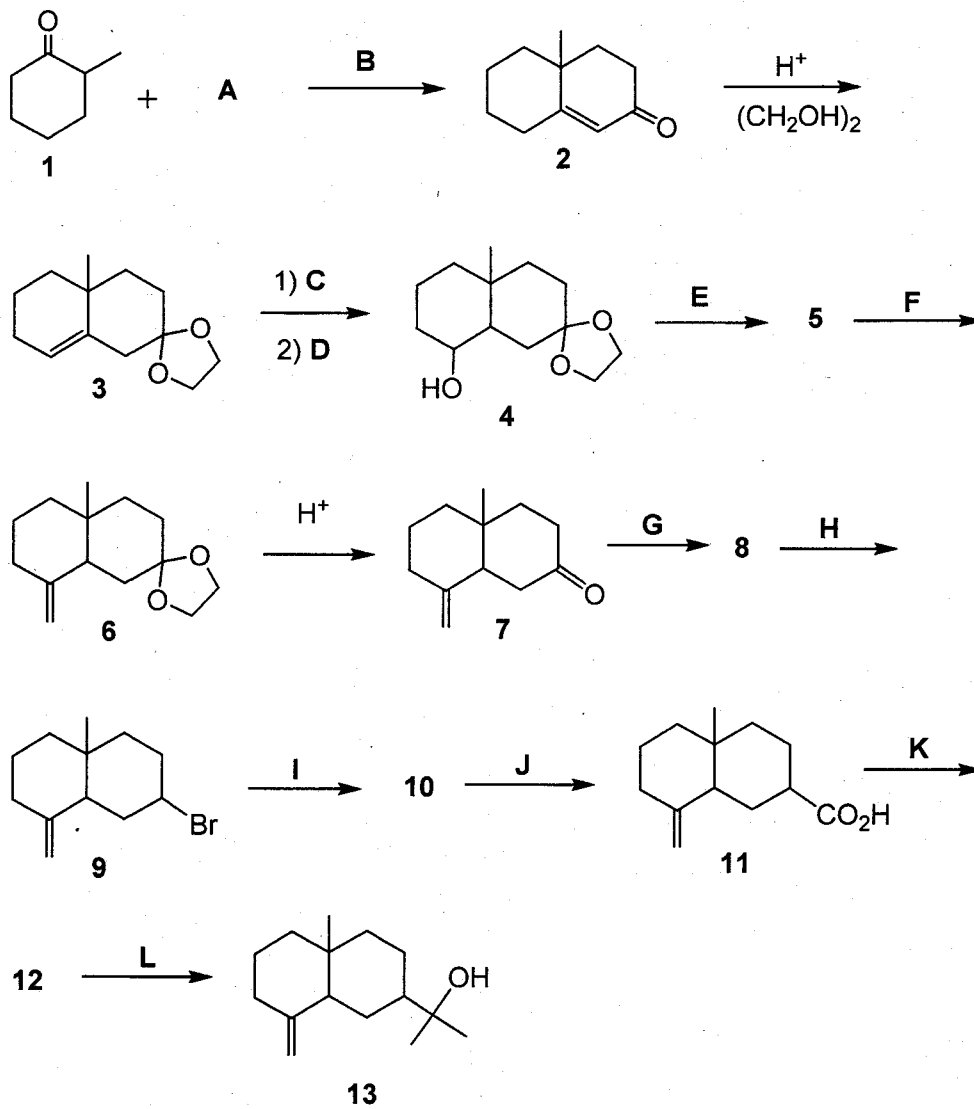
(2) 芳香族, 非芳香族, 反芳香族

2. 次の合成経路について、以下の設問(a)~(c)に答えよ。

(a) 合成中間体 **5, 8, 10, 12** の構造式を示せ。

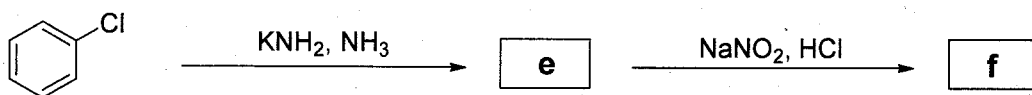
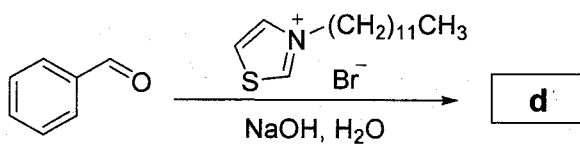
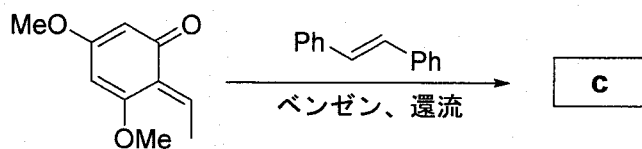
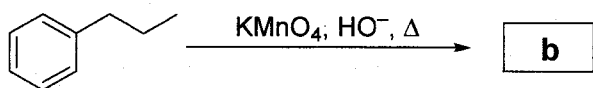
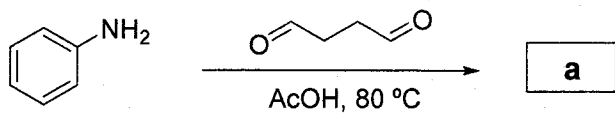
(b) 試薬 **A~L** の構造式あるいは名称を示せ。

(c) この合成経路で用いられている人名反応の名称を三つ記せ。



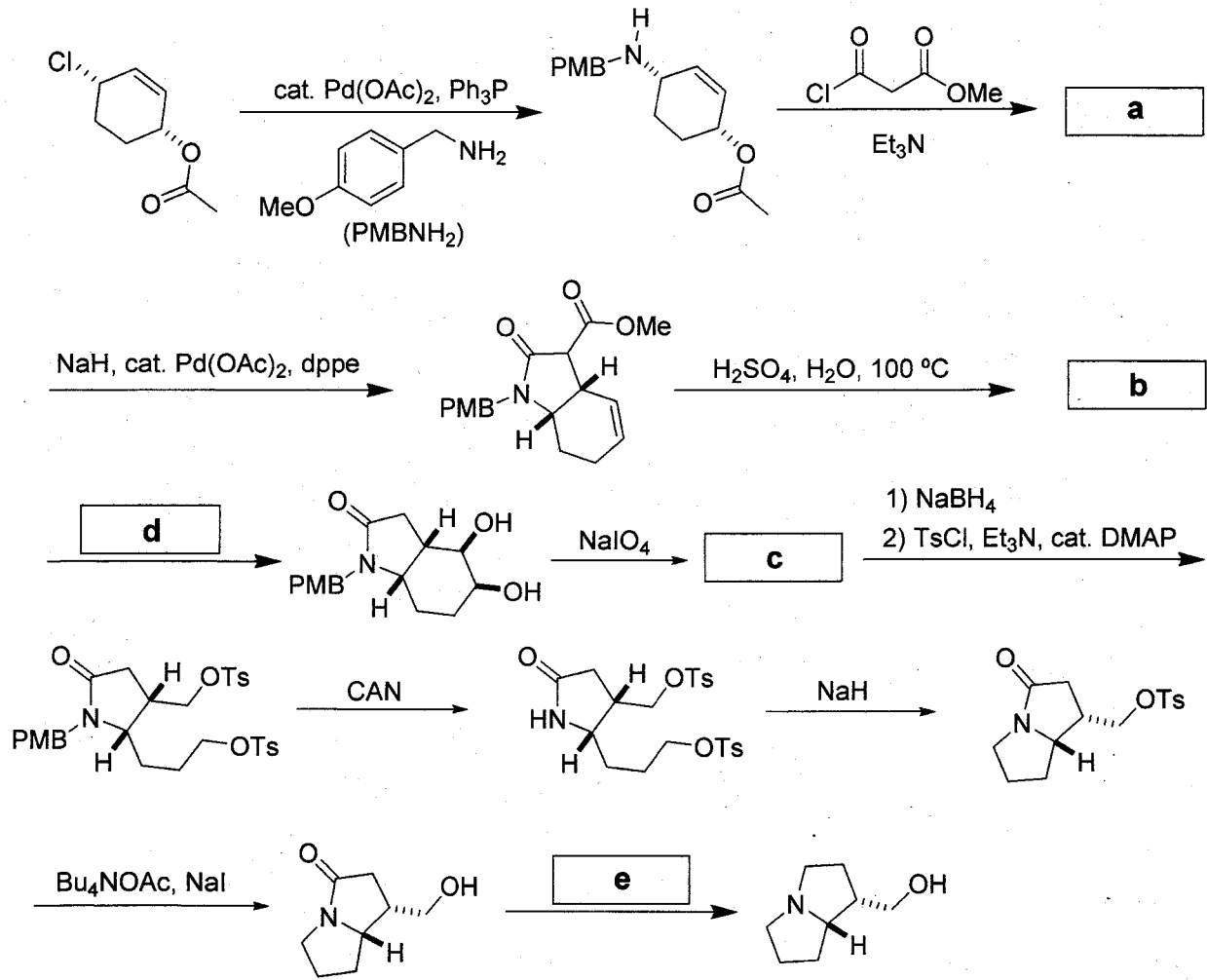
3. 以下の設問に答えよ。

以下の反応の反応生成物 **a**~**f** の構造を図示せよ。



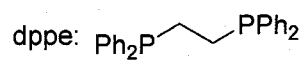
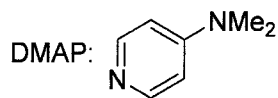
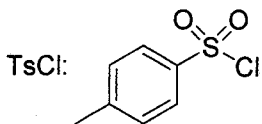
4. 以下は (±)-Isoretronecanol の合成経路を示している。設問 (a)~(b)に答えよ。

- (a) 空欄 **a**~**c** に当てはまる化合物の構造を図示せよ。
 (b) 空欄 **d** および **e** に適切な反応剤を記入せよ。



CAN: 硝酸アンモニウムセリウム(IV)

cat.: 触媒量の



構造化学

注意： 換算プランク定数(プランク定数 h を 2π で割った値)を \hbar とする。

1. Li^+ イオンおよび Li 原子について、以下の設問(a)~(g)に答えよ。

まず Li^+ イオンについて考える。

- (a) Li^+ イオンの基底状態のスペクトル項を答えよ。
- (b) $1s$ 軌道関数を φ とすると、 Li^+ イオンの基底状態の波動関数 $\Psi(1, 2)$ は次のスレーター行列式で与えられる。

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi(1)\alpha(1) & \varphi(1)\beta(1) \\ \varphi(2)\alpha(2) & \varphi(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

() 内の数字は電子の座標を表す。

この波動関数が電子 1 と 2 の交換(名前づけの交換)に対して反対称である(パウリの原理を満たす)ことを示せ。

次に、Li 原子について考える。

- (c) Li 原子の基底状態のスペクトル項を答えよ。
- (d) Li 原子の $2s$ から $2p$ 軌道へ1電子励起された状態のスペクトル項を答えよ。
- (e) Li 原子の設問(d)の状態は、スピン軌道相互作用により分裂している。
電子の合成軌道角運動量 L 、合成スピン角運動量 S 、合成全角運動量 $J=L+S$ として、波動関数は量子数 J, L, S でラベルされる関数 $\Gamma_{J,L,S}$ となり、下記の関係が成立する。

$$\begin{aligned} J^2 \Gamma_{J,L,S} &= \hbar^2 J(J+1) \Gamma_{J,L,S} \\ L^2 \Gamma_{J,L,S} &= \hbar^2 L(L+1) \Gamma_{J,L,S} \\ S^2 \Gamma_{J,L,S} &= \hbar^2 S(S+1) \Gamma_{J,L,S} \end{aligned}$$

スピン軌道相互作用のハミルトニアンを,

$$\hat{H}_{\text{SO}} = A \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

とする。 A はスピン軌道相互作用定数である。スピン軌道相互作用のエネルギーが

$$\frac{A}{2} \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}$$

となることを示せ。

- (f) Li 原子の設問(d)の状態は, 2p 軌道に入っている電子が半分以下のため, 順多重項($A > 0$)と呼ばれる分裂を示す。どのスペクトル項がエネルギーが低いか答えよ。
- (g) Li 原子の基底状態から設問(d)の状態への遷移が, $14903.622 \text{ cm}^{-1}$ および $14903.957 \text{ cm}^{-1}$ に観測された。スピン軌道相互作用定数 A を求め, 波数 (cm^{-1}) 単位で答えよ。

2. 次の文を読み、以下の設問(a)~(g)に答えよ。

図1のように、 xy 平面上を質量 μ の粒子が半径 r の円周上を回転運動している ($r^2 = x^2 + y^2$)。この場合、粒子のハミルトニアン \hat{H} は、以下のように書ける。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

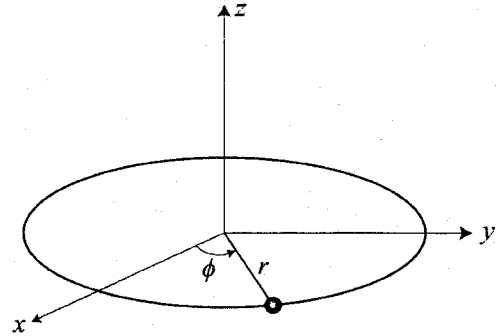


図1. 半径 r の円周上を回転運動する粒子

以下では、図1で定義される r と ϕ を変数にした座標系を用いて粒子の円運動を量子力学的に取り扱う。

(a) x および y を、 r と ϕ を用いて表せ。

(b) r が一定という条件から、 $\frac{\partial}{\partial x}$ および $\frac{\partial}{\partial y}$ は、以下のように変換できる。

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\sin \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

このことから、ハミルトニアン \hat{H} が以下のように書けることを示せ。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

ここで、 $I = \mu r^2$ (慣性モーメント) である。

(c) (b)のハミルトニアンを用いて、回転運動に対する定常状態のシュレーディンガー方程式を書け。波動関数を ψ 、エネルギー固有値を E とせよ。

(d) (c)のシュレーディンガー方程式の一般解(波動関数 ψ)は, 量子数 m を使って,

$$\psi = Ae^{im\phi} + Be^{-im\phi}$$

と書ける。この時, エネルギー固有値 E は, 以下のように表されることを示せ。

$$E = \frac{m^2 \hbar^2}{2I}$$

(e) 周期境界条件から, 量子数 m が $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ となることを示せ。

(f) 波動関数 ψ を, 以下のように ψ_+ と ψ_- に分ける。

$$\psi_+ = Ae^{im\phi}, \quad \psi_- = Be^{-im\phi}$$

波動関数 ψ_+ および ψ_- に対して, z 軸回りの角運動量の固有値を求めよ。

(g) 1次元の箱の中の粒子(質量を μ とする)について, そのエネルギー固有値 E' は, 箱の長さを L , 量子数を n ($n = 1, 2, 3, \dots$)とすると,

$$E' = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2\mu L^2}$$

で与えられる。この E' は, (d)で示したエネルギー固有値 E と同様に, 量子数の二乗に比例している。一方で, 両者のエネルギー準位については異なる特徴がある。その特徴を二つ挙げ, 簡潔に述べよ。

3. 次のハミルトニアンで表される1次元調和振動子について、以下の設問(a)~(f)に答えよ。

$$\hat{h}(x) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

ここで、 μ , k , x はそれぞれ、換算質量、力の定数、座標を表す。解答にあたって、以下の公式を用いて良い。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a^3}}$$

まず、変分法を用いて1次元調和振動子の基底状態について考える。

(a) 基底状態の波動関数の試行関数を

$$\phi_0(x) = B \exp(-cx^2) \quad (c > 0)$$

として、規格化定数 B を求めよ。

(b) この試行関数を用いた場合のエネルギー期待値を表す式を、 ϕ_0 および \hbar を用いて書け。

(c) c を変分パラメーターとし変分法を用いて、基底状態のエネルギー近似値および対応する波動関数を求めよ。

ここで得られたエネルギー近似値と対応する波動関数は、ハミルトニアン \hat{h} の基底状態の真の固有値および固有関数になっている。

次に、1次元調和振動子が摂動を受けた場合について考える。

(d) この1次元調和振動子がポテンシャル λx^2 による摂動を受けたとき、基底状態の1次の摂動エネルギーを求めよ。ただし、 λ は摂動パラメーターとする。

次に、2つの1次元調和振動子からなる系について考える。

- (e) 1次元調和振動子2つからなる系が、次のハミルトニアンで表されるとき、基底状態の固有値および波動関数を求めよ。ここで、 x_1, x_2 はそれぞれ調和振動子1, 2の座標を表す。

$$\hat{H}_0(x_1, x_2) = \hat{h}(x_1) + \hat{h}(x_2)$$

- (f) この系に対し次式のように摂動が加わった場合、 λ を摂動パラメーターとして、1次の摂動エネルギーを求めよ。

$$\hat{H}(x_1, x_2) = \hat{H}_0(x_1, x_2) + \lambda x_1^2 x_2^2$$

物理化学

1. 以下の文章を読んで設問 (a)~(g) に答えよ。解答は専用の解答用紙を用いよ。なお、気体定数を $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。また、以下の近似値を用いて良い。

$$\ln 2 = 0.69, \ln 3 = 1.1, \ln 4 = 1.4, \ln 5 = 1.6, \ln 6 = 1.8, \ln 7 = 1.9$$

2 種類の液体 A, B を混合した平衡状態の溶液について考える。その溶液は気相とも平衡状態になっているとする。温度 T における純粋な A, B の液体の蒸気圧をそれぞれ P_A^* , P_B^* とする。これらが混合された液体はラウールの法則に従う理想溶液であるとする。

- (a) 混合時の A のモル分率を X_A として、混合液体の蒸気圧全圧の A の分圧 P_A がどの様に見えるかを式で答えよ。
- (b) 混合溶液の蒸気圧全圧 P および A, B それぞれの分圧 P_A と P_B の X_A 依存性を解答用紙のグラフに図示せよ。この図では $P_A^* > P_B^*$ とした。なお、どの線が P , P_A および P_B であるか判別できる様に記入する事。

次に、物質量 N_A mol の純溶媒 A と物質量が不明の純溶媒 B を混合して出来た温度 T の混合溶液について考える。圧力については、この混合溶液の蒸気圧全圧だけを測定できるものとする。

- (c) 混合溶液の蒸気圧全圧を測定したところ P であった。この時の A のモル分率 X_A を、 P , P_A^* , P_B^* を用いて答えよ。
- (d) A の物質量と B の物質量の合計である全物質量 N mol を N_A , P , P_A^* , P_B^* を用いて答えよ。
- (e) A と B の混合過程に伴う混合のギブズの自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$, 混合のエントロピー $\Delta_{\text{mix}}H$ および、混合のエントロピー $\Delta_{\text{mix}}S$ を、 N_A , P , P_A^* , P_B^* を用いて答えよ。

(f) 混合のエントロピー $\Delta_{\text{mix}}S$ が最大となる P を, P_A^* , P_B^* を用いて答えよ。

(g) 5.0 mol の A に物質量が不明の B を注ぎ入れたところ, 蒸気圧全圧は 3.5×10^4 Pa であった。この時の混合のエントロピーを有効数字 2 桁で求めよ。ただし, $P_A^* = 4.5 \times 10^4$ Pa, $P_B^* = 2.5 \times 10^4$ Pa であるとする。

2. 以下の文章を読んで設問 (a), (b) に答えよ。

(a) 成層圏でのオゾン生成に対し、1930年 Chapman は以下のような反応機構を提唱した。酸素原子からなる化学種のための反応 (i)~(iv) から構成され、純酸素モデルと呼ばれている。



ここで、M は第三体分子、 $h\nu$ は光子エネルギー、 λ は光の波長である。また、 J_1 , J_2 は紫外線吸収によってそれぞれ O_2 , O_3 が光分解する速度定数、 k_1 , k_2 はそれぞれ反応 (ii), 反応 (iv) の速度定数である。以下の問 (1)~(3) に答えよ。

(1) 反応に関わる化学種のうち O_2 に比べて O および O_3 の反応性が高い。このとき、O および O_3 に定常状態近似を適用し、それぞれの定常状態の条件式を求めよ。

(2) $J_1 \ll J_2$ であるとき、問 (1) の結果を用いて以下の式を導け。

$$[\text{O}] = \frac{J_2[\text{O}_3]}{k_1[\text{O}_2][\text{M}]}$$

(3) 問 (1) および (2) の結果を用いて、定常状態における O_3 の濃度が以下の式で表されることを示せ。

$$[\text{O}_3] = \left(\frac{J_1 k_1 [\text{M}]}{J_2 k_2} \right)^{1/2} [\text{O}_2]$$

(b) Chapman の純酸素モデルから予想されるオゾン密度の高度分布と観測結果を比較すると、オゾン密度が極大となる高度より上層では計算値が観測値のほぼ 2 倍となる。この事実は、純酸素モデルの反応 (iii) および (iv) 以外のオゾン分解反応機構が存在することを示唆している。その後の研究から、成層圏に存在する極微量の活性種が関与するオゾン分解反応が見出された。その活性種の一つが水素酸化物 HO_x であり、水酸化ラジカル HO と過酸化水素ラジカル HOO が触媒として働き、以下に示すような 2 つの素反応からなる機構でオゾン O_3 を分解することが明らかにされた。



反応 (v), (vi) の温度 220 K における 2 次反応速度定数 k_3 , k_4 の値は、それぞれ

$$k_3 = 2.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_4 = 1.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

である。上記 (v), (vi) 以外の反応は無視できるものとして、以下の問 (1)~(3) に答えよ。

- (1) 水酸化ラジカルに定常状態近似を適用して、水酸化ラジカル濃度 $[\text{OH}]$ を k_3 , k_4 および過酸化水素ラジカル濃度 $[\text{HOO}]$ を用いて表せ。また、温度 220 K におけるラジカル濃度比 $[\text{HO}]/[\text{HOO}]$ を計算せよ。
- (2) 水素酸化物の総濃度を $[\text{HO}_x]_0 (= [\text{HO}] + [\text{HOO}])$ で表すとき、過酸化水素ラジカル濃度 $[\text{HOO}]$ を k_3 , k_4 および $[\text{HO}_x]_0$ を用いて表せ。
- (3) オゾン分解反応の全反応速度 v を k_3 , k_4 , $[\text{O}_3]$ および $[\text{HO}_x]_0$ を用いて表せ。

3. 以下の文章を読んで設問 (a)~(g) に答えよ。なお、ボルツマン定数を k_B とする。また、以下の公式、近似式を用いて良い。

等比級数の和の公式：
$$\sum_{n=0}^{\infty} a_0 r^n = \frac{a_0}{1-r} \quad (\text{ただし } r < 1 \text{ の場合})$$

スターリングの式：
$$\ln N! = N \ln N - N \quad (\text{ただし } N \gg 1 \text{ の場合})$$

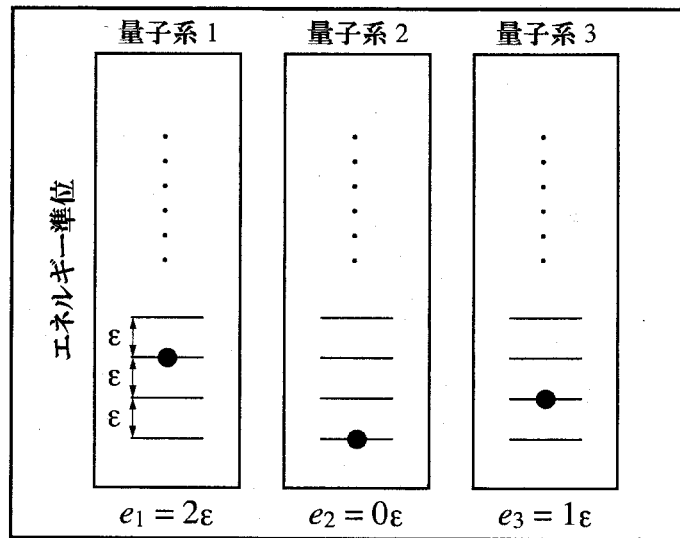


図 1. 孤立状態にある $N = 3$ の量子系が $E = 3\varepsilon$ の場合にとる状態の一例

まず、3 個の同等な量子系 ($j = 1, 2, 3$) からなる孤立系を考える。図 1 にそのエネルギー配置の一例を示す。それぞれの量子系の持つエネルギー準位 e_j は、等エネルギー間隔 ε に離散化されている。すなわち、量子系 j が持つエネルギー e_j は非負の整数 n_j ($= 0, 1, 2, \dots$) を用いて、 $e_j = n_j \varepsilon$ のように書ける。

(a) 系全体のエネルギー E が 3ε ($E = 3\varepsilon$) の場合について考える。等重率の原理を仮定して、1 番目の量子系 ($j = 1$) のエネルギーが $e_1 = 0$ となるエネルギー配置状態の出現確率 $P(e_1 = 0)$ を答えよ。

(b) 1 番目の量子系 ($j = 1$) が持つエネルギーの平均値 $\langle e_1 \rangle$ を答えよ。

次に、量子系の数を3個から N 個 ($j = 1, 2, \dots, N$) にして、温度 T の熱浴に接触させる。図2にそのエネルギー配置状態の一例を示す。等温系なのでエネルギー配置状態ごとに系全体のエネルギーは異なる。そこで、エネルギー配置状態 ν に対応する系のエネルギーを E_ν と書くことにする。

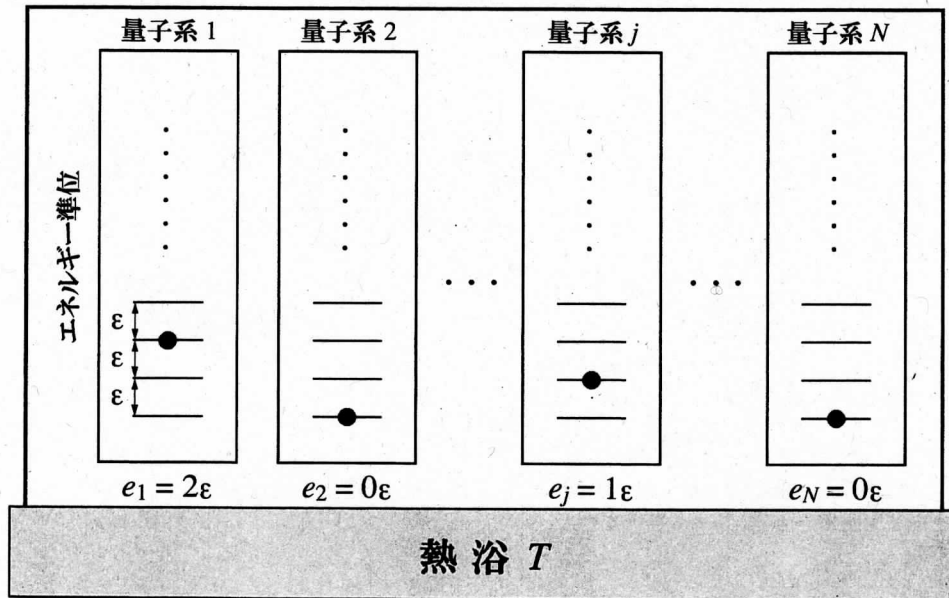


図2. N 個の量子系からなる等温系 (温度 T) がとる状態の一例

- (c) この等温系が、あるエネルギー配置状態 ν である場合の系のエネルギー E_ν を N, n_j, ϵ, j を用いて書け。
- (d) この等温系のカノニカル分配関数 Z_N を k_B, T, E_ν を用いて式で答えよ。
- (e) 前問 (d) の ν に関する総和 \sum_ν のとり方を言葉で説明せよ。
- (f) ヘルムホルツの自由エネルギー $A[T, N]$ を Z_N を用いて書け。
- (g) この等温系の $A[T, N]$ が次式で表されることを示せ。

$$A[T, N] = Nk_B T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right]$$

分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は1，温度は特に指定のない限り 25°C とする。数値計算では，答えに至る過程も示せ。必要な場合は単位を明示せよ。体積および濃度の単位として， $\text{L} = \text{dm}^3$ ， $\text{mL} = \text{cm}^3$ ， $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ と定義する。

1. 以下の設問(a), (b)に答えよ。

(a) 0.10 M 塩酸 100 mL に 0.10 M 水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和滴定を行った。水酸化ナトリウム水溶液を $x \text{ mL}$ 加えたときの水溶液中のイオンについて，以下の問(1)~(3)に答えよ。ただし，この水溶液中の水素イオン濃度を $[\text{H}^+]$ ，塩化物イオン濃度を $[\text{Cl}^-]$ ，ナトリウムイオン濃度を $[\text{Na}^+]$ ，水酸化物イオン濃度を $[\text{OH}^-]$ とする。

(1) この水溶液中の $[\text{Na}^+]$ および $[\text{Cl}^-]$ をそれぞれ x を用いて表せ。

(2) 電荷平衡の式を記せ。

(3) 中和滴定曲線を描くために必要な pH と x の関係を示す式を導け。ただし，水の自己解離定数を K_w とする。

(b) 0.10 M 塩化ナトリウム水溶液 100 mL に 0.10 M 硝酸銀水溶液を $x \text{ mL}$ 加えた。塩化銀の沈殿生成について，以下の問(1)~(4)に答えよ。

(1) x および水溶液中の塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ を用いて，生成した塩化銀の沈殿の物質量を求める式を導け。

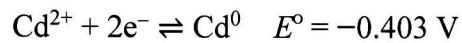
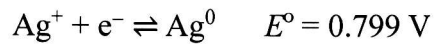
(2) x および水溶液中の銀イオン濃度 $[\text{Ag}^+]$ を用いて，生成した塩化銀の沈殿の物質量を求める式を導け。

(3) 水溶液中の $[\text{Ag}^+]$ が $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ のとき， x はいくつになるか。有効数字2桁で答えよ。ただし，塩化銀の溶解度積は $1.0 \times 10^{-10} \text{ M}^2$ とする。

(4) 沈殿滴定曲線を描くために必要な pCl ($= -\log[\text{Cl}^-]$) と x の関係を示す式を導け。ただし，式中で塩化銀の溶解度積は K_{sp} を用いよ。

2. 以下の電気化学に関する設問(a), (b)に答えよ。

(a) 次の半反応の組合せにおいて起こる反応を示せ。また、そのセル電圧を求めよ。ただし、全ての化学種の活量を1とする。



(b) 実際の電池におけるセル電圧は各化学種の濃度に依存する。問(a)の反応において、 Ag^+ の濃度が 0.50 M, Cd^{2+} の濃度が 0.010 M の場合のセル電圧をネルンストの式を用いて求めよ。ただし、25 °Cにおける $(RT/F) \ln 10 = 0.060 \text{ V}$ (R : 気体定数, T : 温度, F : ファラデー定数), および $\log 0.5 = -0.301$ を用いよ。

3. 以下の分光分析に関する設問(a)~(f)に答えよ。

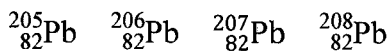
- (a) ある化合物の $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液の吸光度を光路長 0.2 cm のセルを用いて測定したところ波長 300 nm において 0.8 であった。この化合物の 300 nm におけるモル吸光係数を求め、単位とともに答えよ。
- (b) 分子内に存在する下記の電子のなかで、紫外光の吸収に寄与するものを全て答えよ。
非結合外殻電子対(n 電子), 共有単結合電子(σ 電子), 内殻電子,
二重結合の π 軌道電子(π 電子),
- (c) 可視光を吸収する分子を作るためにはどのようにすれば良いか, 1つ答えよ。
- (d) 赤外分光法は, 分子の定性的な情報を得るために有用である。しかし, 分子が赤外光を吸収するためには, ある特定の性質を有していなければならない。それは何か答えよ。
- (e) 分子を光励起した後, 発光するまでに分子内で起こる過程を2つ答えよ。
- (f) 回折格子およびプリズムが, 光を波長分解できる理由をそれぞれ説明せよ。

4. 放射化学に関して以下の設問(a)~(f)に答えよ。

(a) 以下の文章中の (ア) ~ (カ) に適切な語句を答えよ。

放射線が人に与える影響の度合いを表す単位は (ア) である。通常、電離放射線は細胞内の DNA を直接切断するのではなく、主に細胞内の水を分解する。これは水の (イ) と呼ばれる。(イ) によって生成した (ウ) は反応性に富み、DNA を切断することができる。放射線の人体への影響には二種類あり、脱毛や白内障などが (エ) 的影響の例である一方で、癌や白血病は (オ) 的影響と分類されて (カ) 値を設定できない。

(b) 天然に存在するウランには ^{235}U 、 ^{238}U 、微量の ^{234}U が含まれている。 $^{235}_{92}\text{U}$ と $^{238}_{92}\text{U}$ の壊変系列の最終生成物である鉛の同位体は次のうちどれか、それぞれ選び答えよ。



(c) $^{235}_{92}\text{U}$ と $^{238}_{92}\text{U}$ が壊変して最終生成物である鉛の同位体になるまでに、 α 壊変と β 壊変が何回ずつ起きるか、例にならってそれぞれ答えよ。

例 ^{235}U : α 10 回、 β 20 回、 ^{238}U : α 20 回、 β 30 回

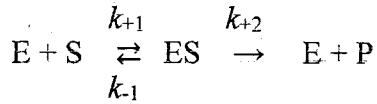
(d) 二酸化ウラン UO_2 (化学式量 270) に含まれる $^{238}\text{U} / ^{235}\text{U}$ 同位体比が 138 であるとする。この二酸化ウラン 2.70 g から放出される ^{235}U と ^{238}U の放射能 (Bq) を有効数字 3 桁でそれぞれ求めよ。ただし、U は ^{235}U と ^{238}U のみから構成されるとして、壊変定数はそれぞれ $\lambda_{235} = 3.12 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ 、 $\lambda_{238} = 4.92 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ とする。必要であれば $1/139 = 7.19 \times 10^{-3}$ 、 $138/139 = 9.93 \times 10^{-1}$ を用いよ。

(e) (d) と同じ二酸化ウラン 2.70 g 中で放射平衡が成立している時、 ^{210}Po の原子数を有効数字 3 桁で求めよ。 ^{210}Po の壊変定数を $5.80 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ とする。

(f) (d) と同じ二酸化ウラン 2.70 g の中で、1.00 秒間に生成する α 粒子の総数 (個数/秒) を有効数字 3 桁で求めよ。

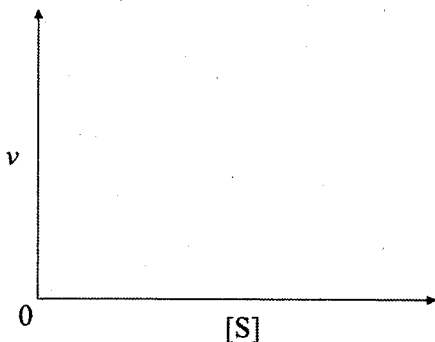
生物化学

1. 酵素反応と阻害に関する以下の設問(a)~(i)に答えよ。
なお、次の反応式に従って酵素反応が進むと仮定する。

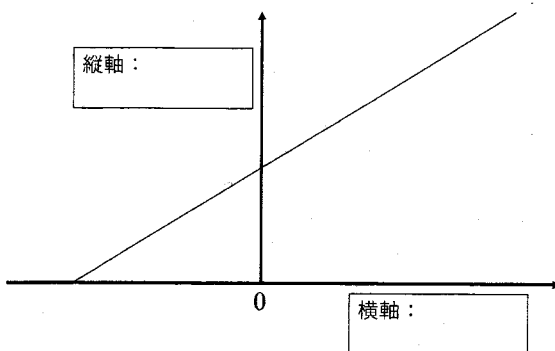


(Eは酵素, Sは基質, ESは酵素基質複合体, Pは生成物を示す。)

- (a) 酵素反応が定常状態であると仮定したときの、酵素の反応速度 v を与えるミカエリス・メンテン式を記せ。なお、酵素反応における基質飽和時の最大速度を V_{\max} , 基質濃度は $[S]$, ミカエリス定数を K_m とする。
- (b) ミカエリス・メンテン式において、反応速度 v と基質濃度 $[S]$ の関係を表すグラフを、下図を参考にして解答用紙に記せ。なお、図中に最大速度 V_{\max} とミカエリス定数 K_m を示すこと。



- (c) 理論的には、最大速度 V_{\max} を求めるためには無限大の基質濃度が必要となるが、実際の実験では、ラインウェーバー・バークプロットなどの線形プロットを用いることで V_{\max} を見積もることができる。ラインウェーバー・バークプロットにおける縦軸、および、横軸には何を取るか、下図のグラフを基にして解答用紙に記せ。また、このプロットから K_m を求める方法を簡潔に述べよ。



- (d) ある酵素 ($K_m = 5 \text{ mM}$)がミカエリス-メンテン式に従い基質を分解するとき、基質濃度 $[S] = 0.5 \text{ mM}$ の場合に初速度 $v_0 = 150 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ であった。この酵素の V_{\max} を求めよ。
- (e) 2つの酵素 A と B の酵素反応の速度定数を次の表に表す。これらから、それぞれの酵素の K_m を求めよ。さらに、どちらの酵素が基質に対して親和性が高いか、A か B で答えよ。なお、計算過程を解答用紙に記すこと。

	k_{+1} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)	k_{-1} (sec^{-1})	k_{+2} (sec^{-1})
酵素 A	5×10^7	4×10^4	1×10^4
酵素 B	1×10^7	6×10^4	5×10^3

- (f) キモトリプシンは、大きな疎水性のアミノ酸側鎖を認識して切断するセリンプロテアーゼであり、活性中心にアスパラギン酸残基を持つ。この残基は基質に対する触媒反応に直接は関わらないが、これをアスパラギンに置換すると、大きく活性が低下する。その理由を、簡潔に説明せよ。
- (g) 酵素阻害について考える。 V_{\max} は変化せずにそのまま K_m が増大するのは何という阻害形式か、その名称と阻害剤が酵素を阻害する機構を簡潔に述べよ。
- (h) TLCK (*N*-p-Tosyl-L-lysyl chloromethyl keton) と TPCK (*N*-p-Tosyl-L-phenylalanyl chloromethyl ketone)は、セリンプロテアーゼのアフィニティラベリング試薬である。どちらが、キモトリプシンへの親和性が高いと考えられるか。理由と合わせて簡潔に述べよ。また、アフィニティラベリングを受けるアミノ酸残基は何か。アミノ酸の名称で答えよ。
- (i) バクテリアにおける L-イソロイシンの生合成において、L-トレオニンから脱アミノ化反応を触媒して 2-オキシ酪酸にする酵素トレオニンデヒドラターゼは、この反応系の最終産物である L-イソロイシンにより阻害を受ける。反応系における後の反応の生成物が、前段階の酵素活性を低下させる例は、一般に何と呼ばれるか。名称を記せ。また、基質結合部位とは異なる L-イソロイシンの結合部位は、一般に何と呼ばれる部位か記せ。

2. グルコースとフルクトースの代謝に関する以下の設問(a)～(g)に答えよ。

- (a) グルコースがグルコース 6-リン酸になる反応を触媒する酵素の名称と反応式を記せ。
- (b) グルコースの嫌氣的エネルギー産生反応における、グルコース 6-リン酸からフルクトース 1,6-ビスリン酸までの変換過程(可逆か不可逆かも明記して)とそれらを触媒する酵素名を記せ。
- (c) フルクトース 1,6-ビスリン酸は可逆反応を触媒するアルドラーゼにより、ジヒドロキシアセトンリン酸 (DHAP)とグリセルアルデヒド 3-リン酸 (GA3P)に分解される。これらは解糖反応の中間代謝物であるが、一段階の反応で ATP 産生に直接繋がる高エネルギー中間体に変換されるのは一方のみである。それは DHAP, GA3P のどちらかを記せ。また、高エネルギー中間体化合物の名称とその形成を触媒する酵素名を記せ。
- (d) アルドラーゼ反応でできるもう一方の生成物は、どのようにして ATP 産生に使われるか記せ。
- (e) 1 mol のグルコースが嫌気条件で完全分解される経路では、ATP の消費と合成がなされる。嫌氣的 ATP 合成経路における ATP 消費の箇所を明示し、最終的に合成される ATP のモル数を答えよ。
- (f) 哺乳類では細胞にとりこまれたフルクトースは、主にフルクトキナーゼによりフルクトース 1-リン酸に変換される。フルクトース 1-リン酸は、アルドラーゼにより、1 位から 3 位の炭素 (C1, C2, C3)が化合物 A に、4 位から 6 位の炭素 (C4, C5, C6)が化合物 B になる。以下の問(1), (2)に答えよ。
- (1) 化合物 A はグルコースの嫌気代謝と同一反応で ATP 産生に進む。一方で、化合物 B は、トリオキナーゼによりリン酸化を受けることで、グルコースの嫌気代謝と同じ反応経路をたどることができる。化合物 A および化合物 B の名称を記せ。
- (2) 1 mol のフルクトースが嫌気条件で完全分解される経路でも、ATP の消費と合成がなされる。ATP 消費の箇所を明示し、最終的に合成される ATP のモル数を答えよ。

(g) 次の文章を読み、以下の問(1)~(4)に答えよ。

食餌から得られた糖は、小腸管内の上皮細胞で吸収されたのち、血管に放出される。血管に出た糖は、肝臓を経由して全身に行き渡り、各臓器でエネルギー源として代謝される。小腸から吸収された糖が体内でどのような代謝を受けるかを調べるために、グルコースとフルクトースの一方だけ炭素安定同位体(^{13}C)で全炭素を標識した等量混合物をマウスに餌として与えた。
<実験 1> ^{13}C -グルコースを含む混合物を与えたマウスでは、投与後すぐに血中の ^{13}C -グルコース濃度が急激に上昇した。 ^{13}C -グルコース 6-リン酸は、筋肉や肝臓では検出されるものの、小腸ではほとんど検出されなかった。

<実験 2> ^{13}C -フルクトースを含む混合物を与えたマウスでは、血中の ^{13}C -フルクトースはほとんど検出されなかったが、その代わりに ^{13}C -グルコースが血中に検出された。 ^{13}C -フルクトース 1-リン酸が小腸で検出されたが、他の臓器ではほとんど検出されなかった。

(1) <実験 1>より、グルコースは小腸においてどのように処理されると考えられるか、答えよ。

(2) <実験 2>で、血中において検出された ^{13}C -グルコース中の ^{13}C の数は大部分が 3 で、6(全炭素が標識)は少なかった。この結果から、フルクトースは小腸内で嫌氣的 ATP 合成経路のある段階まで進行したのち、グルコースになると考えられた。それは少なくともどの段階までと考えられるか、その段階を触媒する酵素名を記せ。なお、マウスは糖だけではなく通常の食餌も与えられており、小腸上皮細胞中には食餌由来の代謝物も存在することを考慮せよ。

(3) フルクトースの変換過程を明らかにするために、C1 から C3 までが ^{13}C -標識されたフルクトース、または C4 から C6 までが ^{13}C -標識されたフルクトースをマウスに与えたところ、どちらの場合でも ^{13}C -グルコースが血中に検出された。このことから、フルクトースは小腸上皮細胞内で、(g)-(2)で答えた段階からさらに反応が進んでいると考えられた。それはどのような反応か答えよ。

(4) グルコース 6-ホスファターゼ遺伝子を小腸特異的に欠損させたマウスでは、 ^{13}C -フルクトースを与えても血中の ^{13}C -グルコースは全く検出されなかった。同様の結果は、小腸のフルクトキナーゼ遺伝子を欠損させたマウスでも観察された。これら一連の結果より、小腸で吸収されたフルクトースは小腸内でグルコースに変換されて、主に筋肉や肝臓でエネルギー産生に使われていることがわかった。フルクトースがどのような仕組みでグルコースに変換されているかを、簡潔に記せ。またこのような代謝系を総称して何と呼ぶか答えよ。