

平成29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：3枚、有機化学：3枚、構造化学：5枚  
物理化学：3枚、分析化学：3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：3枚、有機化学：3枚、構造化学：4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。
- 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11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.  $\text{NH}_3$  と  $\text{NF}_3$  に関する以下の設問 (a) ~ (f) に答えよ。

(a)  $\text{NH}_3$  と  $\text{NF}_3$  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) (a) の分子構造がもつ対称要素をすべて答えよ。

(c)  $\text{NF}_3$  の結合角は  $\text{NH}_3$  の結合角より小さい。VSEPR 則からその理由を述べよ。

(d) ルイス塩基性はどちらが強いのか、理由とともに答えよ。

(e) 電気双極子モーメントはどちらが大きいのか、理由とともに答えよ。

(f)  $\text{NF}_3$  の沸点は  $\text{NH}_3$  よりも低い。その理由を述べよ。

2. 無機化合物に関する以下の設問(a)～(c)に答えよ。

(a) 次の(1)～(5)の分子やイオンの化学式を書き、立体構造を図示せよ。

(1) ジボラン

(2) 五塩化アンチモン

(3) 三酸化硫黄

(4) 塩素酸イオン

(5) ニフッ化クリプトン

(b) 次の問(1)～(3)に答えよ。

(1) 窒化リチウムの加水分解反応の化学反応式を書け。

(2) 水中のオゾンとヨウ化カリウムの反応の化学反応式を書け。

(3) ホスホン酸の互変異性の化学平衡式を示性式を用いて書け。

(c) ホウ酸の水溶液が酸性を示す理由を説明せよ。

3. 錯イオンに関する以下の設問(a)～(d)に答えよ。

(a)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、および $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の立体構造をそれぞれ図示し、金属イオン周りの立体構造の呼び名も記せ。

(b)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、および $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の、中心金属イオンの3d軌道の配位子場分裂を表すエネルギー準位図をそれぞれ図示し、基底状態の電子配置を示してスピン量子数の総和とスピン多重度も記せ。

(c) IUPAC命名法を用いて英語で $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、および $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の名称をそれぞれ書け。名称には金属イオンの酸化数も記せ。

(d) 水中の $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の電子移動反応を立体構造を表す構造式を用いた反応式で図示せよ。反応式中にはその反応経路を記すとともに、金属イオンの酸化数も記せ。さらに、そのような経路をとる理由も述べよ。

# 有機化学

1. 以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) 次の化合物の構造式を記せ。立体異性体が存在する場合は、立体化学を明確に示せ。

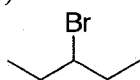
(1) ethyl (*S*)-3-hydroxybutanoate      (2) (*E*)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol

(3) cyclopentanecarboxylic propanoic anhydride

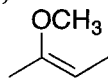
(4) 1,1,7-tris(1-methylethyl)cyclododecane

(b) 次の化合物を IUPAC 命名法で命名せよ(日本語でもよい)。必要があれば立体化学も示せ。

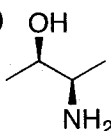
(1)



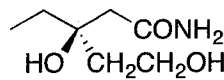
(2)



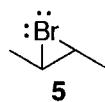
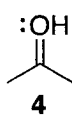
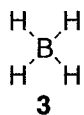
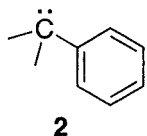
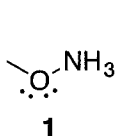
(3)



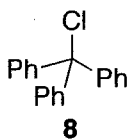
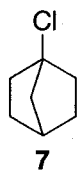
(4)



(c) 次の電荷をもつ化学種 **1**~**5** の構造式は形式電荷が示されておらず完全でない。形式電荷を付した完全な構造式を示せ。

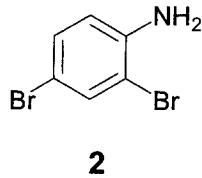
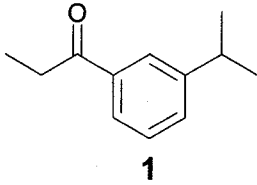


(d) 次の化合物 **6**~**8** の水(10%)–エタノール(90%)混合溶媒中の加溶媒分解反応について、反応速度が速い順に左から並べ、その理由を説明せよ。

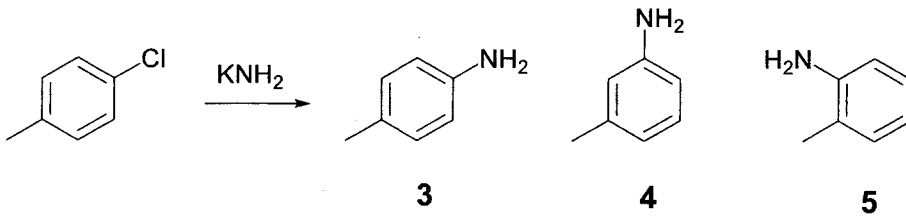


2. 以下の設問(a)~(c)に答えよ。

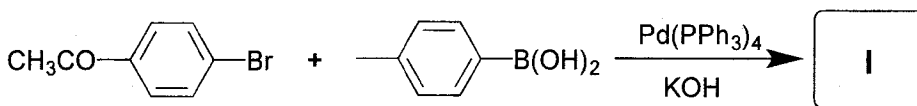
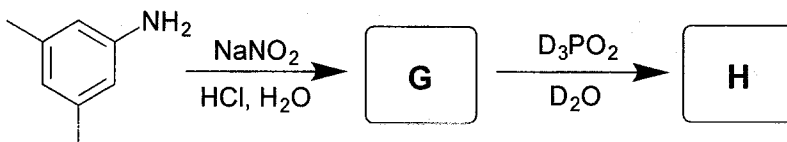
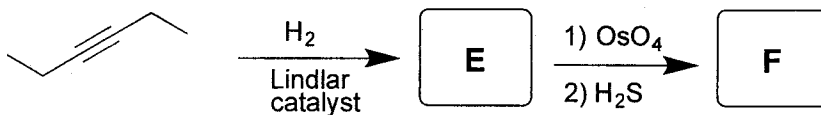
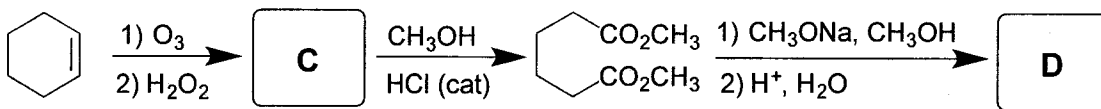
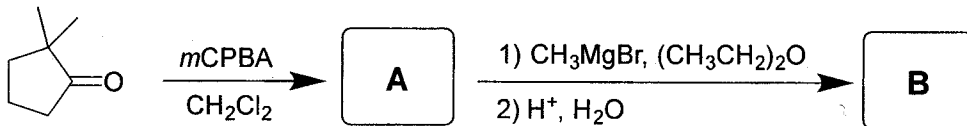
(a) ベンゼンから化合物 **1** および **2** への合成経路を示せ(必要な試薬、反応条件、および合成中間体の構造を示すこと)。



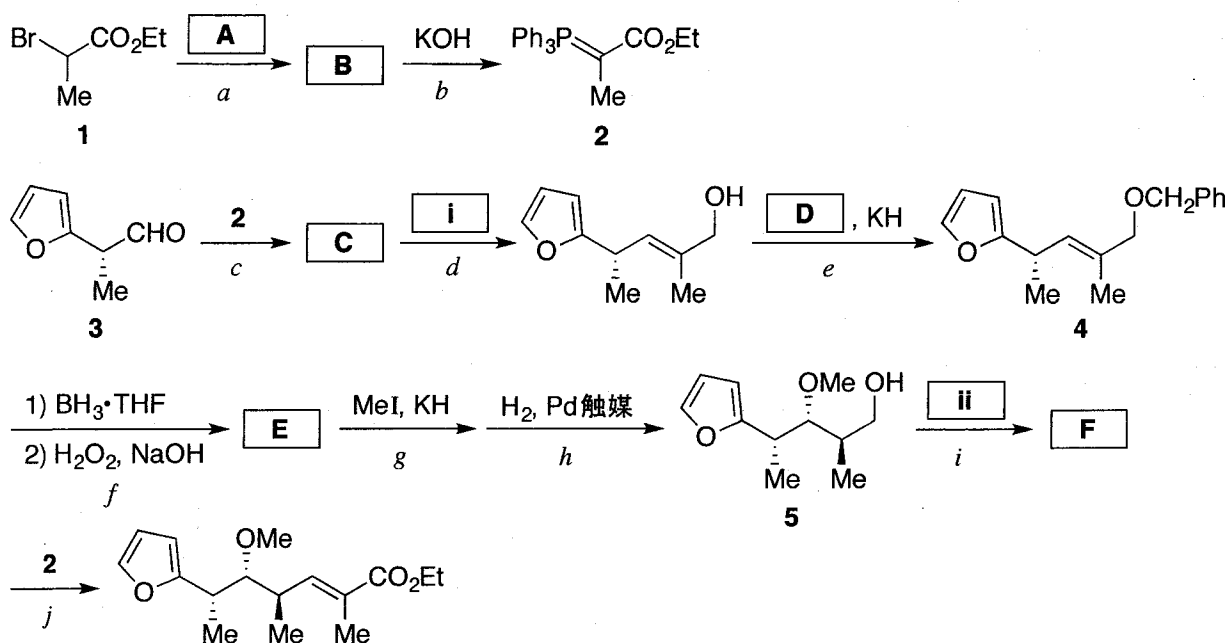
(b) 次の反応において生成する可能性が低い化合物はどれか、番号で答えよ。また、反応中間体を構造式で示せ。



(c) 次の各反応の生成物 **A**~**I** の構造式を記せ。立体異性体が存在する場合は立体化学を明確に示すこと。



3. 次の合成経路について、以下の設問(a)~(g)に答えよ。



- (a) 化合物 **A**~**F** の構造式を記せ。立体異性体が存在する場合は立体化学を明確に示すこと。
- (b) 空欄 **i**, **ii** について、適切な反応剤の化学式あるいは名称を記せ。
- (c) C, H, O のみからなる炭素数 3 以下の化合物 (複数でもよい) を出発原料にして、化合物 **1** を得るための合成経路を示せ。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。
- (d) 化合物 **3** の絶対配置を記せ。
- (e) 化合物 **2** と **3** から **C** が生成する反応 (反応 *c*) の機構を記せ。
- (f) 化合物 **4** から **E** への変換反応 (反応 *f*) は、立体選択的かつ位置選択的に進行している。この反応で生じる **E** の位置異性体の構造式を記せ。また、**E** が位置選択的に生成する理由を説明せよ。
- (g) 化合物 **E** から **5** への変換 (反応 *g*, *h*) では、まず、**E** をヨードメタン、水素化カリウムと反応させた後、パラジウム触媒で水素と反応させることによって **5** を得ている。先に **E** を水素と反応させ、続いてヨードメタン、水素化カリウムと反応させた場合、どのような結果になると予想されるか、説明せよ。
- (h) この合成経路では、 $S_N2$  反応が数回利用されている。反応 *a*~*j* から  $S_N2$  反応をすべて選び、記号を記せ。

# 構造化学

問 1、問 2(a)、問 2(b)、問 3 をそれぞれ別の解答用紙 (各 1 枚) に解答すること。

1. 以下の設問に答えよ。ここで、 $e$  は電気素量、 $h$  はプランク定数、 $\hbar = h/2\pi$ 、 $m$  は電子の質量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\lambda$  は波長である。また、Born-Oppenheimer 近似は成立するものとする。

(a) 水素様原子のエネルギー準位は

$$E_n = - \left( \frac{mZ^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

である。ここで  $Z$  は原子番号、 $n$  は主量子数である。

$\text{He}^+$  イオンについて考える。 $\text{He}^+$  の発光スペクトルの波長  $\lambda$  には

$$\frac{1}{\lambda} = R_{(\text{He}^+)} \left( \frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2} \right) \quad n_a = 1, 2, 3, \dots, \quad n_b \text{ は } n_b > n_a \text{ の整数}$$

の関係がある。水素原子のライマン  $\alpha$  (最も波長の長いライマン線) の波長は 121.5 nm である。 $\text{He}^+$  イオンの  $n_a = 1$  の最も波長の長い発光スペクトルの波長を答えよ。解答では計算の過程も示すこと。

(b)  $\text{He}^+$  のハミルトニアンは古典力学における全エネルギーを位置と運動量の関数として表し、運動量を

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad p_y \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad p_z \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

と置き換えると得られる。原子核は原点にあるとし、電子の座標を  $(x, y, z)$ 、原子核と電子間の距離を

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

として  $\text{He}^+$  のハミルトニアンを記せ。



- (c) 次に He 原子を考える。He 原子のハミルトニアンは  $\text{He}^+$  イオンのハミルトニアンを  $H_{\text{He}^+}$  とすると、これを用いて

$$H_{\text{He}} = H_{\text{He}^+}(\text{電子 1}) + H_{\text{He}^+}(\text{電子 2}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}$$

と表される。 $r_{12}$  は電子 1 と電子 2 の距離である。電子 1 と電子 2 の相互作用項

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}}$$

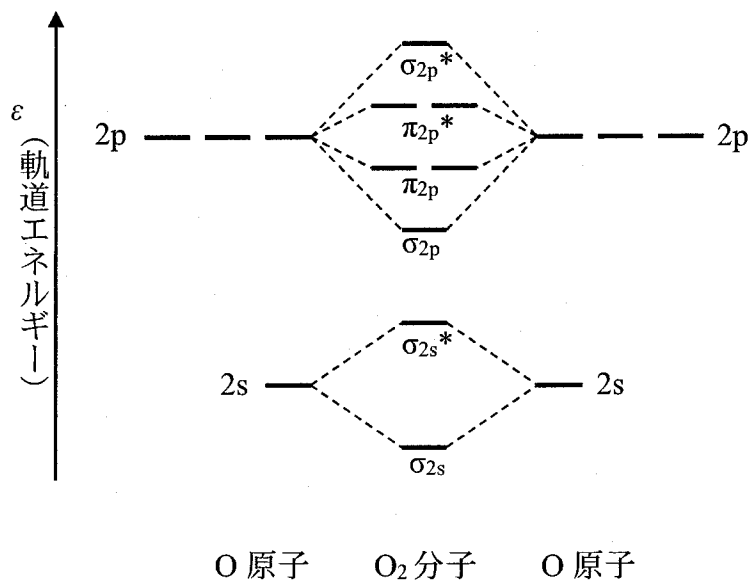
が無視できると仮定して、 $H_{\text{He}}$  の固有値を答えよ。ただし、電子 1、電子 2 の主量子数を  $n_1$ 、 $n_2$  とする。

- (d) He 原子の基底状態  $(1s)^2$  は  $^1S_0$  状態である。1 つの電子が 2s 軌道に励起された  $(1s)^1(2s)^1$  状態にはどのようなスペクトル項 (項記号) があり得るかすべて記せ。
- (e) He 原子の基底状態から 1 つの電子が 2p 軌道に励起された  $(1s)^1(2p)^1$  状態にはどのようなスペクトル項があり得るかすべて記せ。
- (f) He 原子の  $(1s)^1(2s)^1$  電子配置および  $(1s)^1(2p)^1$  電子配置から生じるスペクトル項で表される電子励起状態のうち、最も寿命の長い状態を答えよ。また、その理由を説明せよ。

2. 二原子分子  $O_2$ 、 $NO$  の軌道準位と電子配置に関する以下の設問に答えよ。

問 2(a) と 問 2(b) は別々の解答用紙（各 1 枚）に解答すること。

(a) 下図は  $O_2$  分子の軌道準位の図である。ただし、 $1s$  軌道からなる分子軌道は省いてある。



- (1) 二つの O 原子の  $2p$  軌道が相互作用して分子軌道になる際のエネルギー分裂の幅 ( $\Delta\epsilon_\sigma = \epsilon_{\sigma 2p^*} - \epsilon_{\sigma 2p}$  および  $\Delta\epsilon_\pi = \epsilon_{\pi 2p^*} - \epsilon_{\pi 2p}$ ) は、 $\sigma$  軌道の方が  $\pi$  軌道よりも大きい。その理由を答えよ。
- (2) 上図に電子を配置して、O 原子および  $O_2$  分子の基底状態の電子配置を図示せよ。ただし、電子は  $\uparrow$  と  $\downarrow$  で表せ。また、解答用紙に記す際には、上図の軌道の名称は省いてよい。

(b) 次に NO 分子について考察する。NO 分子は、 $O_2$  と同じく、 $2s$  軌道と  $2p$  軌道の相互作用が小さく、 $\sigma_{2p}$  軌道と  $\pi_{2p}$  軌道のエネルギー準位の逆転が起こらないことが知られている。

(1)  $O_2$  分子の例に倣い、N 原子、O 原子、NO 分子の軌道準位と電子配置を書け。

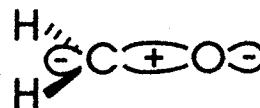
(2)  $2p$  軌道からできる、NO 分子の六つの準位に対応する分子軌道の概形を図示せよ。ただし、縮退している複数の軌道はそのうちの一つの軌道を図示すればよい。また、 $2s$  軌道との相互作用は無視してよい。

(3) NO 分子の未対電子は、N 原子、O 原子のいずれの原子で存在確率が大きいのか、簡単な理由とともに答えよ。

(4)  $O_2^+$  イオンと  $NO^+$  イオンではどちらの結合エネルギーが大きいと考えられるか、簡単な理由とともに答えよ。

3. ホルムアルデヒド分子  $\text{H}_2\text{CO}$  は  $C_{2v}$  点群に属する。下の表は  $C_{2v}$  点群の指標表である。ただし、座標軸は下の図のようにとる。以下の設問(a)~(g)に答えよ。

(a) 基底状態の電子配置は、低エネルギーの軌道を省略すると  $\dots(1b_1)^2(2b_2)^2(2b_1)^0$  である。ここで、 $1b_1$  軌道は CO 間の  $\pi$  軌道、 $2b_2$  軌道は主として O 原子の 2p 軌道からなる非結合性軌道、 $2b_1$  軌道は CO 間の  $\pi^*$  軌道である。これら 3 種類の分子軌道の概略図を右の例にならって描け。立体配置がわかるようにし、波動関数の符号も示すこと。



例: CO 間の  $\sigma$  軌道

(b) 基底状態はどの対称種に属するか、スピン多重度も含めた記号を用いて答えよ。

(c) 電子配置が  $\dots(1b_1)^2(2b_2)^1(2b_1)^1$  の励起状態が属する対称種を、次のそれぞれの場合について、スピン多重度も含めた記号を用いて答えよ。(1) 基底状態と同じスピン多重度をもつ状態、(2) 基底状態と異なるスピン多重度をもつ状態。

(d) 設問(c)の(1)の状態から(2)の状態への無放射遷移過程を何と呼ぶか、また、その過程を引き起こす相互作用は何か答えよ。

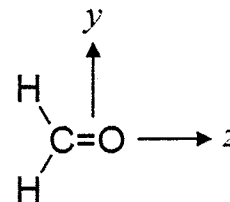
(e) 基底状態と設問(c)の(1)の励起状態との間の遷移は、電気双極子禁制であることを示せ。また、振動状態の変化をともしう場合は、許容となり得ることを示せ。

(f) ホルムアルデヒドの蒸気とエタノール溶液の吸収スペクトルを比較する。設問(e)の遷移に起因する吸収帯がより長波長側に観測されるのはどちらの吸収スペクトルか、理由とともに答えよ。

(g) 設問(c)の励起状態の分子構造を基底状態と比較する。どの部分にどのような構造変化がみられるか、電子配置にもとづいて説明せよ。

$C_{2v}$  点群の指標表

$C_{2v}$	$E$	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z, xx, yy, zz$
$A_2$	1	1	-1	-1	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, yz$



ホルムアルデヒドの座標軸  
( $yz$  面が分子面)

# 物理化学

1. 純物質の相転移に関して以下の設問 (a)~(e) に答えよ。必要であれば以下の定数、式、および値を用いよ。

$$\text{気体定数} : R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$1.00 \text{ bar} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad 1.00 \text{ J} = 1.00 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3, \quad \ln 2 = 0.693$$

- (a) この物質のモルギブスエネルギー  $G_m$  を温度  $T$  と圧力  $p$  の関数とみなした場合の全微分式を記せ。
- (b) 縦軸に  $G_m$ 、横軸に  $T$  をとり、一定圧力下での  $G_m - T$  曲線を、気体、液体、固体のそれぞれについて模式的に示し、温度の上昇とともに(気体) → 液体 → (固体)の順に相転移が起こることを説明せよ。ただし、図中には融点と沸点の位置も示し、気体、液体、固体それぞれの、 $G_m - T$  曲線の勾配の違いについて説明を加えること。
- (c) 温度が一定の条件の下で、圧力を  $p_i$  から  $p_f$  まで増加させたときの  $G_m$  の変化量を表す式を、凝縮相（液体と固体）と気相のそれぞれについて答えよ。ただし、凝縮相の体積は圧力に依存しないものとし、気相中の分子は完全気体として振る舞うものとする。
- (d) この物質が固体状態にあるときのモル体積を  $20.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  として圧力を  $1.00 \text{ bar}$  から  $2.00 \text{ bar}$  に上昇させた場合、 $G_m$  はいくら増加するか答えよ。同様に気相を完全気体として  $300 \text{ K}$  で圧力を  $1.00 \text{ bar}$  から  $2.00 \text{ bar}$  に上昇させた場合の  $G_m$  の増加量を示し、通常の実験条件では凝縮相の  $G_m$  の圧力依存性は気相の  $G_m$  の圧力依存性に比べて無視できることを示せ。
- (e) 融点は圧力に依存しないものと仮定し、問 (b) で描いた  $G_m - T$  図の条件を出発点として、三重点を出現させるためにはどのような操作を加えたらよいか模式的な図を描いて説明せよ。

## 2. 気相反応 (I)



が、以下に示す素反応 (II)、(III) によって進行するものとする。



ここで、 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_{-2}$ 、 $k_3$  は反応速度定数であり、また反応 (II)、(III) は発熱反応であるとする。以下の設問 (a)~(e) に答えよ。

- (a) M の濃度  $[M]$  の時間変化  $d[M]/dt$  を  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_{-2}$ 、 $k_3$ 、 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[X]$ 、 $[M]$  を用いて示せ。
- (b) M が定常状態に達したときの X の生成速度  $d[X]/dt$  を  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_{-2}$ 、 $k_3$ 、 $[A]$ 、 $[B]$  を用いて示せ。
- (c) X の生成反応が 3 次反応となる条件を示せ。また、その条件下において、温度を上げた時に X の生成速度はどのように変化するか述べよ。
- (d) 反応 (II) の正反応、逆反応、および反応 (III) の活性化エネルギーをそれぞれ  $E_2$ 、 $E_{-2}$ 、 $E_3$  とする。このとき、問 (c) で求めた条件下において、反応 (I) の見かけの反応速度定数  $k_1$  をアレニウスの式を用いて示すことにより、反応 (I) の活性化エネルギー  $E_1$  を  $E_2$ 、 $E_{-2}$ 、 $E_3$  を用いて表せ。
- (e) 反応系から生成系にいたるエネルギープロファイルを、横軸に反応座標、縦軸にエネルギーを用いて描き、図中に  $E_2$ 、 $E_{-2}$ 、 $E_3$  を示せ。

3. 単原子分子理想気体からなる系を考える。この系は、質量  $m$  の分子  $N$  個 ( $N \gg 1$ ) が体積  $V$  の容器に入っており、温度  $T$  の熱浴と接して熱平衡状態にある。この理想気体におけるいくつかの化学ポテンシャルを求めたい。以下の設問 (a)~(e) に答えよ。なお、Boltzmann 定数を  $k_B$  とし、物質量の単位は「個」を用いることとする。また、必要であれば、以下に示す積分公式および近似式を用いてよい。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \ln N! \simeq N \ln N - N = N \ln \left( \frac{N}{e} \right)$$

- (a)  $i$  番目の分子の運動量を  $p_i = (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$  とする。この理想気体のハミルトニアン (全エネルギー)  $H_N$  を答えよ。
- (b) 各分子の位置及び運動量に関する積分を実行して、この古典系のカノニカル分配関数  $Z_N$  とヘルムホルツの自由エネルギー  $F(T, V, N)$  を答えよ。
- (c) (b) の理想気体系に同種の理想気体分子を 1 個加えて分子数  $N + 1$  個の気体系にした場合のヘルムホルツの自由エネルギーを  $F(T, V, N + 1)$  とする。この操作に必要な準静的仕事は、ヘルムホルツの自由エネルギーの差

$$\Delta F = F(T, V, N + 1) - F(T, V, N)$$

で求めることができる。系の大きさが無限大の極限では、この  $\Delta F$  が、問 (b) で求めた  $F(T, V, N)$  を物質量で微分して得られる化学ポテンシャル  $\mu = \partial F / \partial N$  に一致する事を示せ。

- (d) (b) の理想気体系に、質量  $m$  の異なる種類の分子を 1 個付け加える。ただし、この異分子も理想気体分子の性質を持つとする。この異分子を 1 個付け加えた気体系のカノニカル分配関数  $Z_{N,1}$  とヘルムホルツの自由エネルギー  $F(T, V, N, 1)$  を答えよ。
- (e) 問 (c) で求めた  $F(T, V, N + 1)$  と問 (d) で求めた  $F(T, V, N, 1)$  の値は異なっている。 $F(T, V, N + 1)$  と  $F(T, V, N, 1)$  の大小関係を計算で示し答えよ。また、その物理的な理由を簡潔に述べよ。なお、 $N$  は十分に大きく、問題文中の  $\ln N!$  に関する近似は十分に正しいと考えて良い。

# 分析化学

注意：すべての化学種の活量係数は1、温度は特に指示のない限り25°Cとする。  
数値計算では、計算過程を示し、有効数字に注意せよ。必要な単位を明記せよ。  
なお、 $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ 、 $\log 2 = 0.30$ 、 $\log 5 = 0.70$  とせよ。

1. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。

(a)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NH}_3$  水溶液について以下の問いに答えよ。

ただし、 $\text{NH}_3$  の塩基解離定数は  $K_b = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 、水の自己解離定数は  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  とする。

(1) この水溶液の pH を答えよ。

(2) このアンモニア水溶液  $100 \text{ cm}^3$  に  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  の塩酸を加えて、水溶液の pH を 10.0 にした。塩酸を何  $\text{cm}^3$  加えればよいか答えよ。

(b) 硫化物の沈殿生成について、以下の問いに答えよ。

(1) pH を一定に保った緩衝溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを通じて飽和させた。硫化水素の逐次酸解離定数  $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$ 、および緩衝溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  を用いて、この溶液中の  $\text{S}^{2-}$  濃度  $[\text{S}^{2-}]$  を表す式を求めよ。ただし、硫化水素を常に通じているので、溶液の pH によらず  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  で一定とする。

(2) 次に、 $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  をそれぞれ  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  含む緩衝溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを通じた。 $\text{Ni}^{2+}$  も  $\text{Mn}^{2+}$  も硫化物として沈殿しない pH の範囲を答えよ。ただし、 $\text{H}_2\text{S}$  の解離定数は  $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$ 、溶解度積は  $K_{sp}(\text{NiS}) = 1.0 \times 10^{-19} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ 、 $K_{sp}(\text{MnS}) = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  とし、 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  で一定としてよい。

(3) (2)と同じ条件で、一方の金属イオンのみが99%以上沈殿し、もう一方の金属イオンは沈殿を生じない pH の範囲を答えよ。また、どちらの金属イオンが沈殿するか答えよ。



2. 以下の設問(a)、(b)に答えよ。ただし、(a)と(b)は別々の解答用紙に解答せよ。

(a) 濃厚な塩化鉄(III)溶液の濃度を測定するには重量分析が適している。ある重量分析では塩化鉄(III)溶液の  $10.0 \text{ cm}^3$  にアンモニア水を加え、( A ) を完全に沈殿させ、それを定量ろ紙でろ別した。沈殿をろ紙ごと磁性ろつぼに入れ、ろ紙を焼いた後、ろつぼが恒量になるまで加熱した。恒量になった後のろつぼの内容物の秤量値は  $159.7 \text{ mg}$  であった。以下の問いに答えよ。

(1) ( A ) に適切な化学式を記入せよ。

(2) もとの塩化鉄(III)溶液の容量モル濃度を計算せよ。ただし、鉄、酸素、水素の原子量を  $55.845$ 、 $15.999$ 、 $1.0079$  とする。

(b) 次に示す半電池 I と半電池 II を塩橋で接続した電池 A について以下の問いに答えよ。なお、半電池 I と半電池 II の標準電位はそれぞれ  $E_{\text{Fe}}^\circ = 0.771 \text{ V}$  と  $E_{\text{Ce}}^\circ = 1.61 \text{ V}$  とする。数値は有効数字 2 桁で答えよ。

半電池 I  $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} (0.150 \text{ mol dm}^{-3}), \text{Fe}^{3+} (3.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})$

半電池 II  $\text{Pt} | \text{Ce}^{4+} (5.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}), \text{Ce}^{3+} (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})$

電池 A 半電池 I | 塩橋 | 半電池 II

(1) 半電池 I と半電池 II それぞれにおける半反応の Nernst 式を示せ。

(2) 電池反応が開始する前の電池 A のセル電圧  $E_{\text{cell}}$  を求めよ。

(3) 電池反応が平衡に達した時の半電池 I と半電池 II それぞれの電位  $E_{\text{Fe}}$ 、 $E_{\text{Ce}}$  を求めよ。

3. 次の文章を読み、以下の設問(a)～(f)に答えよ。

原子核の持つエネルギーは燃焼エネルギーと比較して非常に大きい。これは核子どうしの結合エネルギーが、化学結合エネルギーより大きいためである。①原子核の結合エネルギー $E_b$  (MeV)は下に示す(ア)の質量公式で半経験的に求めることができる。

$$E_b = 14.1A - 13A^{2/3} - 0.595Z^2A^{-1/3} - 19(N-Z)^2A^{-1} + 34\delta A^{-3/4} \quad (1)$$

$A$ : 質量数、 $Z$ : 原子番号、 $N$ : 中性子数、 $\delta$ : 核子数の偶奇性に依存する係数 ( $A$ が奇数のときは0)。

② $\beta$ 壊変では電子または陽電子を放出し、原子番号のみ変化する。③通常 $E_b$ の大きい核種に向かって $\beta$ 壊変が連続的に進む。 $\beta^+$ 壊変で放出される陽電子は④周囲の原子に存在する電子と結合し、(イ)と呼ばれる状態を短時間形成する。

(a) (ア)、(イ)に入る適切な語句を答えよ。

(b) 下線部①において、核子一個あたりの結合エネルギーの実際の値がこの式で予想される値よりも大きくなる場合がある。どのような場合か、その理由とともに答えよ。

(c) 下線部②において、横軸にエネルギー、縦軸に放出割合をとって $\beta$ 壊変の壊変エネルギーをグラフ化した場合、どのようなグラフになるか説明し、その理由を述べよ。

(d) 下線部③に関連して、 $^{140}\text{Ba}$ は半減期12.8日で $^{140}\text{La}$ に $\beta^-$ 壊変し、さらに $^{140}\text{La}$ は半減期1.68日で $^{140}\text{Ce}$ に $\beta^-$ 壊変する。十分に時間がたち $^{140}\text{Ba}$ — $^{140}\text{La}$ 間に平衡が成立しているとき、 $^{140}\text{Ba}$ と $^{140}\text{La}$ の核種の原子数比( $N_{\text{La}}/N_{\text{Ba}}$ )および壊変率の比( $D_{\text{La}}/D_{\text{Ba}}$ )を有効数字3桁で答えよ。

(e) 下線部③について、質量数が125の場合における $\beta$ 壊変の最終生成核種の原子番号を求めよ。ただし、計算して求めた $Z$ の値を四捨五入して整数で答えること。

(f) 下線部④の後、どのような反応が起こるかを説明せよ。

# 生物化学

1. 次の文を読んで、以下の設問(a)~(c)に答えよ。

生体高分子であるタンパク質の構成単位は、アミノ酸である。タンパク質は、遺伝子の転写、翻訳によりつくられ、通常、[ ① ]種の標準アミノ酸からなる。これらのアミノ酸のうち[ ② ]以外はみな同じ炭素原子に第一級アミノ基とカルボキシ基がついた[ ③ ]-アミノ酸である。一方で、カルボキシ基が結合した炭素の隣の炭素に第一級アミノ基が結合したものは<sub>A</sub>[ ④ ]-アミノ酸という。通常の生体内のpHの範囲では、アミノ基とカルボキシ基はイオン形で存在する。すなわち、アミノ酸は酸・塩基の両方として働く[ ⑤ ]イオンである。

また、標準アミノ酸のうち[ ⑥ ]以外は全て光学活性であり、[ ⑦ ]炭素原子をもつ。そのため、例えば、アラニンには2種類の立体異性体が存在する。これらは、鏡に写り合う関係にあるので、[ ⑧ ]異性体の関係にあるという。標準アミノ酸の中には、1分子の中にふたつ以上の[ ⑦ ]炭素原子を持つアミノ酸が2種類存在する。すなわち[ ⑨ ]とイソロイシンである。例えば、イソロイシンには立体異性体が[ ⑩ ]種類存在し、[ ⑧ ]異性体が2組ある。[ ⑧ ]の関係にある場合、旋光性以外の物理的、化学的性質は同じである。一方で、[ ⑧ ]の関係ではない場合では、全く別の物性を示す。このような異性体を[ ⑪ ]という。

アミノ酸のアミノ基とカルボキシ基の脱水縮合により[ ⑫ ]結合が形成される。アミノ酸が2個つながったものはジペプチド、3個つながったものはトリペプチド、多数縮合すればポリペプチドと呼ぶ。タンパク質は1本または複数のポリペプチド鎖を含む。

(a) [ ① ] ~ [ ⑫ ] に該当する語句を答えよ。

(b) 分子量 226 のジペプチドがある。このジペプチドを塩酸加水分解し、アミノ酸組成分析を行ったところ、ヒスチジンとあるアミノ酸Xが得られた。また、ヒドラジン分解により、遊離アミノ酸としてヒスチジンが得られた。図1にヒスチジンの構造式を示す。ただし、原子量はH:1.0、C:12、N:14、O:16とする。

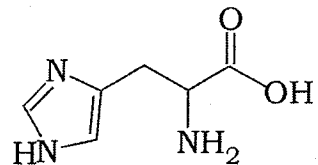


図1 ヒスチジンの構造式

(1) アミノ酸Xは、下線部 A に属するアミノ酸であった。このアミノ酸の名称を答えよ。

(2) このジペプチドの構造を書け。

(3) このジペプチドにはいくつの立体異性体が存在しうるか。

(c) タンパク質 Y とタンパク質 Z がある。いずれもゲルろ過クロマトグラフィーによると、ほぼ同じ分子量を持つタンパク質であった。それぞれのタンパク質をメルカプトエタノールで還元した後に、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を含むポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) をすると、タンパク質 Y では 1 本のバンドが検出されたが、タンパク質 Z では 2 本のバンドが検出された。しかし、メルカプトエタノール処理をせずに SDS-PAGE をおこなうと、タンパク質 Y もタンパク質 Z もともに 1 本のバンドのみが検出された。さらに、ダンシルクロリドを反応させ、タンパク質 Y とタンパク質 Z の N 末端アミノ酸残基の決定を試みたところ、タンパク質 Y では 2 種類の等量のダンシルアミノ酸が同定されたが、タンパク質 Z では 1 種類のダンシルアミノ酸のみが同定された。

(1) ゲルろ過クロマトグラフィーも SDS-PAGE も分子量に基づいてタンパク質を分離する方法である。それぞれの方法で分子量の異なるタンパク質を分離できる原理を述べよ。

(2) 上記の実験結果からタンパク質 Y とタンパク質 Z はどのようなポリペプチド鎖の構造を持つと考えられるか答えよ。

(3) タンパク質の N 末端アミノ酸残基は、ダンシルクロリドを反応させる方法のほか、エドマン分解法でも決定することができる。加えて、エドマン分解法はアミノ酸配列の決定に用いることができる。この理由を簡潔に説明せよ。

2. ATP 合成に関する以下の設問(a)～(e)に答えよ。

(a) 細胞内での ATP 合成には 2 種類あり、ひとつは解糖における [ A ] リン酸化である。もうひとつはプロトン濃度勾配を利用したミトコンドリアでの [ B ] リン酸化である。[ A ] および [ B ] の空欄を埋めよ。

(b) ミトコンドリアで ATP を合成するためには、グルコースの代謝中間体 [ C ] がミトコンドリアに入り、さらにそれがクエン酸回路で酸化される形の化合物 [ D ] に変換される。[ C ] および [ D ] の化合物名を記せ。

(c) クエン酸回路で化合物 [ D ] が酸化され、奪われた電子は NADH または FADH<sub>2</sub> のかたちで電子伝達系に運ばれる。運ばれた電子 (2e<sup>-</sup>) が電子伝達系で最終的にどのように消費されるかがわかるように電子受容体を具体的に示し、化学反応式で答えよ。

(d) ミトコンドリアでの ATP 合成には、電子伝達により形成される内膜を隔てた電気化学的プロトン濃度勾配が利用される。膜間部へのプロトンくみ出しには、図 2 に示すように、NADH-補酵素 Q レダクターゼ (複合体 I)、補酵素 Q-シトクロム c オキシドレダクターゼ (複合体 III)、シトクロム c 酸化酵素 (複合体 IV) が関与し、各複体内を 2 電子が流れるたびに、それぞれ、4、4、2 個のプロトンがくみ出される。コハク酸-補酵素 Q レダクターゼ (複合体 II) はプロトンくみ出しには関与しない。1 分子の ATP 合成には 4 個のプロトンがマトリクスへ流入する必要があると仮定して、(1)、(2) に答えよ。

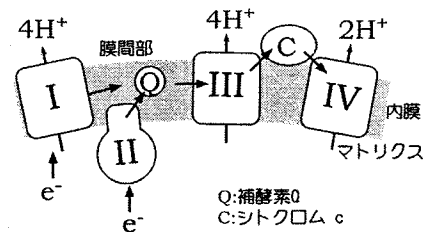


図2 電子伝達複合体

(1) マトリクスで生成した NADH および FADH<sub>2</sub> それぞれ 1 分子から合成される ATP 分子の数を計算過程がわかるように答えよ。

(2) 1 分子のグルコースが完全酸化されるさいには、代謝中間体 [ C ] がクエン酸回路に入るときに 1 分子の NADH、化合物 [ D ] がクエン酸回路を一回転する間に 3 分子の NADH、1 分子の FADH<sub>2</sub>、1 分子の GTP が生じる。解糖反応でできた NADH から NAD<sup>+</sup> の再生はグリセロール 3-リン酸シャトルでおこなわれると仮定した場合、1 分子のグルコースから合成される ATP 分子の数を算出の過程がわかるように答えよ。

(e) 酵母からミトコンドリアを単離し、適切な条件でひとつの反応系にクエン酸を加えたのち、以下の化合物(1)～(4)を順に加えて呼吸活性(酸素消費)を測定した。

- (1) ADP と無機リン酸
- (2) ATP 合成酵素阻害剤であるオリゴマイシン
- (3) 脱共役剤である 2,4-ジニトロフェノール
- (4) 複合体 IV の阻害剤である KCN

クエン酸だけを加えたミトコンドリアでは弱い酸素消費が見られた。(1) ~ (4) の化合物を加えたとき、各段階で、酸素消費は初期の酸素消費速度 (クエン酸添加のみ) と比べどのように変化するかを答えよ。また、そう考えた理由も示せ。ただし、加えた化合物は最後まで同じ効果を保つものとする。