

平成23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

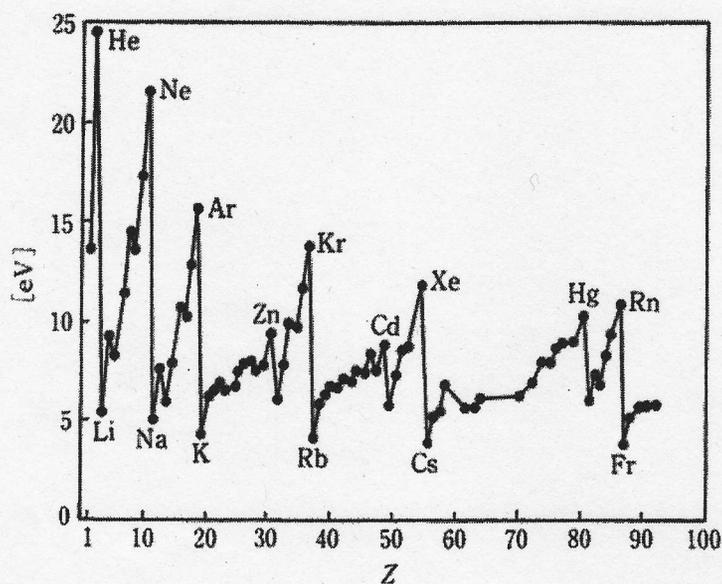
- 1) 6科目の中から3科目を選択し、解答すること。
- 2) 有機化学、生物化学の問題用紙は各3枚、無機化学、物理化学、分析化学は各4枚、構造化学は5枚である。
「はじめ」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の指定欄に、受験科目名、問題番号、受験番号および氏名を記入すること。採点時に点線の箇所で切り離すので、科目名と問題番号は必ず上下2ヶ所の所定欄に記入すること。科目名は、無機化学、有機化学、構造化学、物理化学、分析化学、生物化学のいずれかを記入する。記入漏れがある場合、採点できず零点になることがあるので注意すること。
- 4) 解答用紙は、各科目、以下の枚数である。
無機化学：3枚、有機化学：3枚、構造化学：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、分析化学の問題3は指定された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10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. 以下の設問(a)~(f)に答えよ。

(a) 下図は横軸に原子番号をとり、縦軸に第一イオン化エネルギーを示したものである。次の(1)~(4)の問いに答えよ。

- (1) Na原子の外殻電子とNe原子の外殻電子に対する有効核電荷はどちらが大きい値となるか、元素記号で示せ。
- (2) 同一周期の元素では、第一イオン化エネルギーは原子番号が増加するにつれて増加する傾向がみられる。その理由を述べよ。
- (3) その一方で、Bのイオン化エネルギーはBeのイオン化エネルギーより低い。その理由を述べよ。
- (4) Oのイオン化エネルギーはNのイオン化エネルギーより低い。その理由を述べよ。



- (b) 固体の Na は 3s バンドが部分的に電子で満たされている。一方、固体の Mg の 3s バンドはすべて電子で満たされている。バンド図を用いて Mg が導電性である理由を説明せよ。
- (c) 真空中において Na と Cl が孤立原子として存在している場合と、 Na^+ イオンと Cl^- イオンとして存在している場合のエネルギー準位図を図示せよ。
- (d) NaCl イオン結晶中におけるエネルギーバンド図をバンドの幅に注意して図示せよ。このとき、伝導帯と価電子帯を構成する原子軌道も書き添え(例 $\text{Cl}^- 1s$)、さらにフェルミ準位を示せ。電子で満たされている部分は斜線で塗ること。伝導帯と価電子帯のバンド幅に相違がある場合は、その理由を述べよ。
- (e) Cl^+ と Na^- で構成されるイオン結晶が形成されない理由についてエネルギー準位図を用いて説明せよ。
- (f) 固体の MgB_2 の中で、B は sp^2 混成軌道を形成している。 MgB_2 中で B はどのような構造をとるか説明せよ。また、 MgB_2 が導電性をもつ理由を述べよ。

2. 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。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) モノシラン (2) 次亜リン酸(ホスフィン酸) (3) ニフッ化酸素
(4) 四塩化ヨウ素酸イオン (5) 三酸化キセノン

(b) 無水の CaCl_2 と BaCl_2 の固体を水に溶かすといずれも水温が上昇し、 CaCl_2 と BaCl_2 の結晶の格子エネルギーと水への溶解エンタルピーはいずれも CaCl_2 の方が大きい。 CaCl_2 の水に対する溶解エンタルピーが BaCl_2 より大きい理由を次のカッコ内の語句を使って述べよ (格子エネルギー、溶解エンタルピー、水和エネルギー)。

(c) 常温常圧下で四フッ化硫黄は水と反応して速やかに加水分解されるが六フッ化硫黄は水と反応しない。次の(1)~(3)の問いに答えよ。

(1) 四フッ化硫黄と水との反応の化学反応式を書け。

(2) 四フッ化硫黄と六フッ化硫黄の反応性が異なる理由を分子構造の観点から述べよ。

(3) 六フッ化硫黄が水と反応しない理由を次のカッコ内の語句を使って述べよ。
(自由エネルギー変化 (ΔG)、反応速度)

3. 以下の設問(a)~(e)に答えよ。

(a) 硝酸イオンの構造と結合について説明せよ。

(b) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $\text{Pt}(\text{PMe}_3)_4$ について、それぞれ構造と d 軌道のエネルギー準位図を描け。
ここで、 PMe_3 はトリメチルホスフィンである。

(c) *cis*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ と *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の合成経路について、トランス効果を用いて説明せよ。

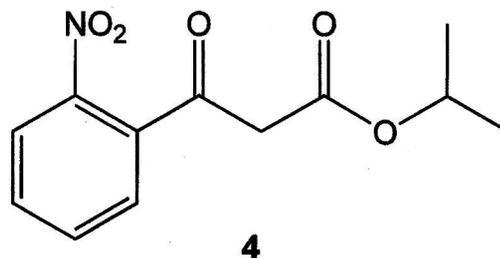
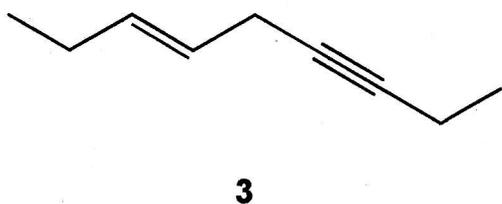
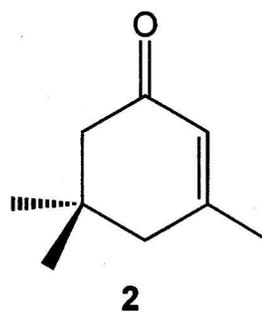
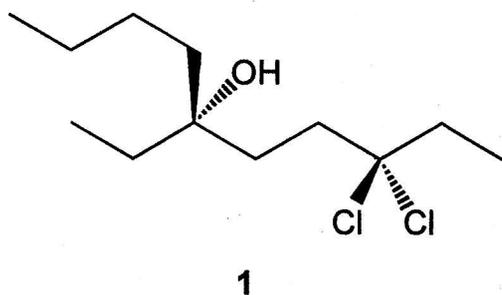
(d) ヤーン・テラー (Jahn-Teller) の歪みについて、例を挙げて説明せよ。

(e) 金属カルボニル錯体の CO 伸縮振動エネルギーは、遊離の CO 分子に比べて高いか、それとも低いかな。理由とともに答えよ。

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 IUPAC 名 (日本語でもよい) を記せ。ただし、立体異性体が存在する場合は化合物の立体化学がわかるように記せ。



(b) 次のアルケンを臭化水素の付加反応が起こりやすい順に並べ、その理由を述べよ。

2-ブテン

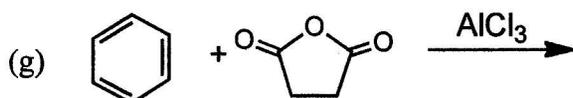
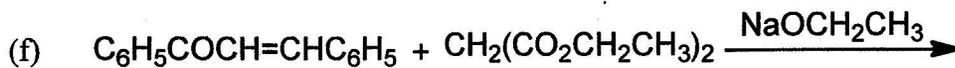
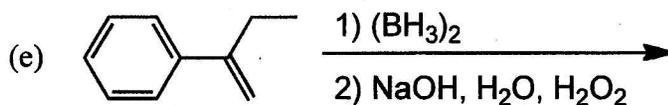
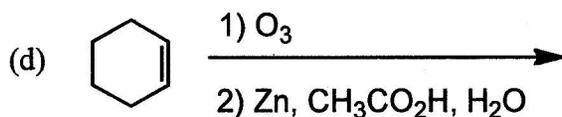
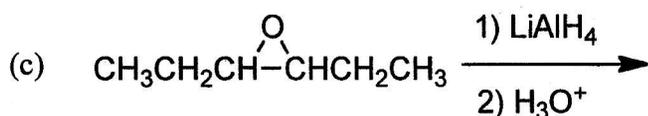
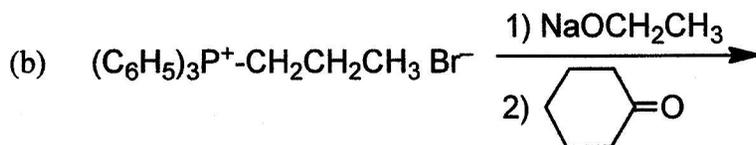
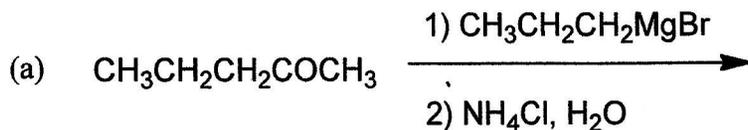
クロロエテン

エテン

2-メチルプロペン

(c) 臭素と2,4-ヘキサジエンを1:1のモル比で反応させると、主に二つの構造異性体が生成する。それぞれの構造式を示し、反応機構を説明せよ。

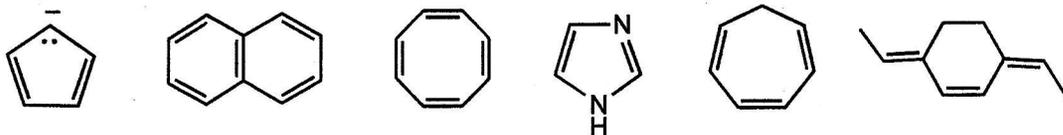
2. 次の (a)~(g) の反応について、主な生成物の構造式を記せ。また、設問(h)~(j)に答えよ。



(h) アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、ピロールを塩基性度の大きい順に並べ、その理由を説明せよ。

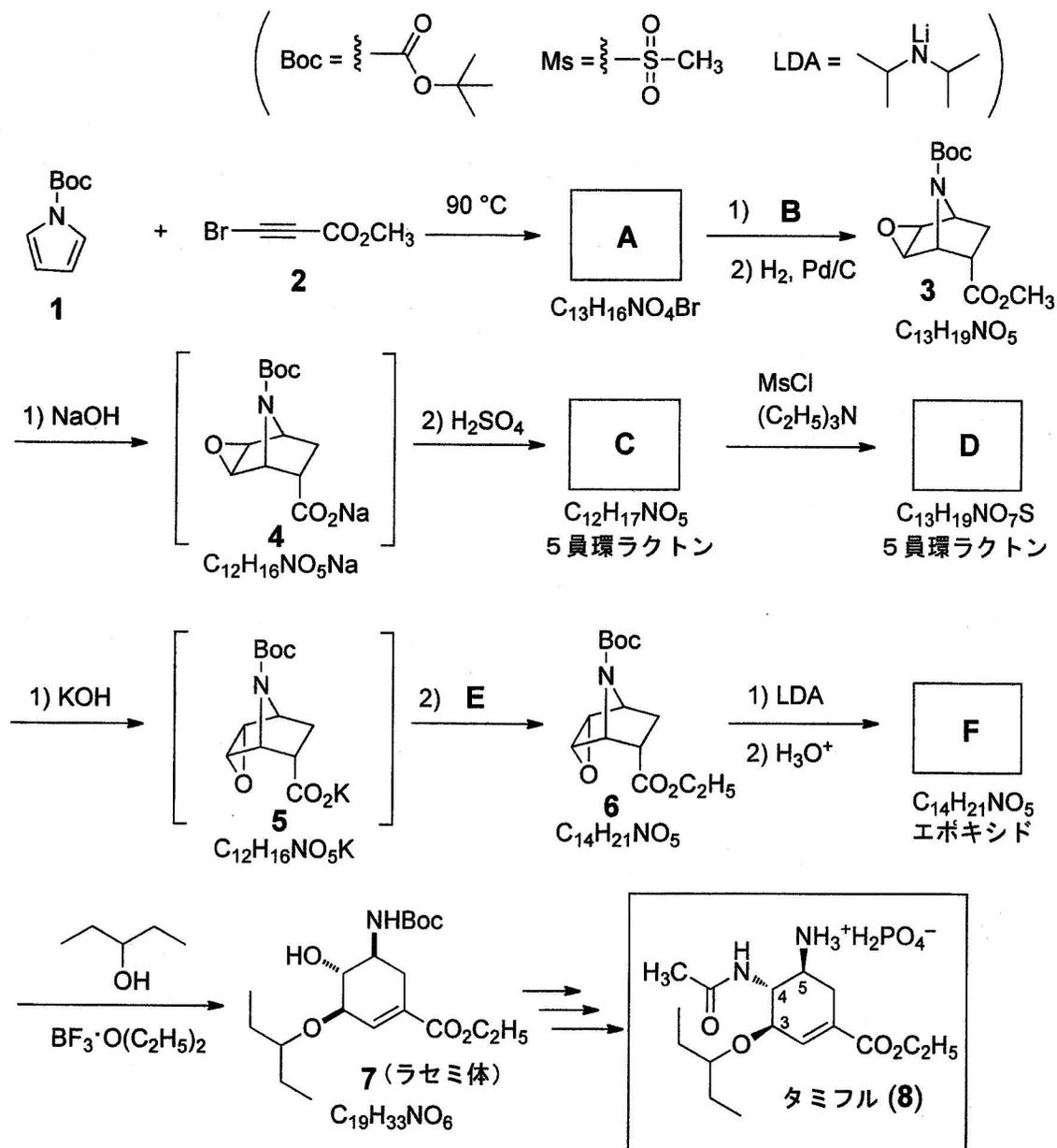
(i) フェノール、4-ニトロフェノール、エタノールを酸性度の大きい順に並べ、その理由を説明せよ。

(j) 以下の化合物のうち芳香族性を有するものを記せ。



3. タミフル(8)は、インフルエンザ治療薬である。下に示すタミフルの合成中間体 7(ラセミ体)の合成に関する設問に答えよ。

- (a) 化合物 **A**, **C**, **D**, **F** の構造式および試薬 **B**, **E** (いずれも有機化合物) 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** と **2** から **A** が生成する反応の名称を記せ。
- (c) 化合物 **D** から **5** が生成する反応の機構を記せ。
- (d) 化合物 **6** を LDA (リチウムジイソプロピルアミド) で処理した時に起こることを 50 字程度で説明せよ。
- (e) タミフルの 3 位, 4 位, 5 位の絶対配置 (*RS* 表示) をそれぞれ記せ。



構造化学

1. CO₂分子のO原子の番号と座標を図1に示す。伸縮振動運動のハミルトニアン \hat{H} は、調和振動子近似(変位の二次までを考える近似)を用いると次式となる。

$$\hat{H} = hc\omega_1 \left(q_1^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} \right) + hc\omega_3 \left(q_3^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} \right)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 ω_j は振動波数である。 q_1 は対称伸縮振動(ν_1)、 q_3 は逆対称伸縮振動(ν_3)に対応する無次元の変位(基準座標)である。
以下の問いに答えよ。

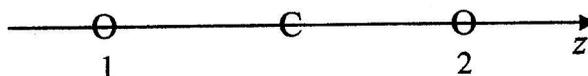


図1.

- (a) 基準振動 ν_1 , ν_3 についてそれぞれ次式の関係がある。

$$hc\omega_1 \left(q_1^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} \right) \varphi_{\nu_1}(q_1) = hc\omega_1 \left(\nu_1 + \frac{1}{2} \right) \varphi_{\nu_1}(q_1) \quad \nu_1 = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$hc\omega_3 \left(q_3^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_3^2} \right) \varphi_{\nu_3}(q_3) = hc\omega_3 \left(\nu_3 + \frac{1}{2} \right) \varphi_{\nu_3}(q_3) \quad \nu_3 = 0, 1, 2, 3, \dots$$

ここで、 ν_1 , ν_3 はそれぞれ ν_1 , ν_3 基準振動の振動量子数であり、 $\varphi_{\nu_1}(q_1)$ と $\varphi_{\nu_3}(q_3)$ にはそれぞれ以下の規格直交関係が成り立つ。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{\nu_j}(q_j)^* \varphi_{\nu_j'}(q_j) dq_j = \delta_{\nu_j \nu_j'} \quad j = 1 \text{ または } 3$$

\hat{H} のエネルギー固有値を答え、これと対応する固有関数を $\varphi_{\nu_1}(q_1)$ および $\varphi_{\nu_3}(q_3)$ を用いて表せ。

- (b) ν_1 および ν_3 振動は C 原子および O 原子のどのような変位に対応しているか図示せよ。
- (c) $\omega_1 = 1330 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3 = 2350 \text{ cm}^{-1}$ である。ポテンシャル極小より 6000 cm^{-1} 以下にあるすべての伸縮振動準位およびその準位の量子数と波数を図示せよ。
- (d) ν_1 および ν_3 振動はそれぞれ赤外活性か、ラマン活性か、答えよ。

- (e) CO₂ の分子軸方向の双極子モーメントを μ_z とする。 μ_z を平衡位置 ($q_1 = q_3 = 0$) の周りで座標 q_1, q_3 の関数としてテーラー展開すると次のようになる。

$$\mu_z = \mu_z^e + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial q_1}\right)_e q_1 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial q_3}\right)_e q_3 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_1^2}\right)_e q_1^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_3^2}\right)_e q_3^2 + \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_1 \partial q_3}\right)_e q_1 q_3 + \dots,$$

図 1 において、酸素原子 1, 2 を交換する対称操作 P_{12} (名前付けの交換) により z 軸の方向が反転し、双極子モーメント μ_z の符号が変わる。また座標 q_1 および q_3 は次のように変換する。

$$P_{12} \mu_z = -\mu_z, \quad P_{12} q_1 = q_1, \quad P_{12} q_3 = -q_3,$$

ここで、

$$\mu_z^e = 0, \quad \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial q_1}\right)_e = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_1^2}\right)_e = 0, \quad \text{および} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_z}{\partial q_3^2}\right)_e = 0$$

となることを証明せよ。

- (f) $2 \nu_1$ 状態 ($v_1 = 2, v_3 = 0$)、 $2 \nu_3$ 状態 ($v_1 = 0, v_3 = 2$)、 $\nu_1 + \nu_3$ 状態 ($v_1 = 1, v_3 = 1$) のうちで、基底状態 ($v_1 = 0, v_3 = 0$) からの赤外吸収が観測される状態はどれか、理由とともに記せ。ここで、調和振動子の固有関数には下記の関係がある。

$$q_j \varphi_{v_j}(q_j) = \sqrt{\frac{v_j}{2}} \varphi_{v_j-1}(q_j) + \sqrt{\frac{v_j+1}{2}} \varphi_{v_j+1}(q_j), \quad j = 1 \text{ または } 3$$

- (g) CO 結合の力の定数を k とおき、CO 結合の伸縮によってもう一方の CO 結合の力の定数は影響を受けないと仮定すると、振動波数 ω_1, ω_3 、力の定数 k 、換算質量 μ の間には次の関係がある。

$$\omega_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_0}}$$

$$\omega_3 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

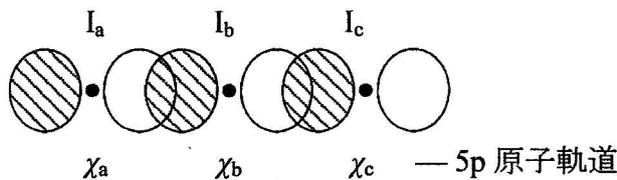
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_C}$$

ここで、 m_0 と m_C は酸素原子及び炭素原子の質量である。この近似を用いると、 ω_3 は ω_1 の何倍になるか。 $m_0 = 16 \text{ amu}$ 、 $m_C = 12 \text{ amu}$ として有効数字 2 桁で計算し、もっとも適当な値を次の選択肢より選べ。

(選択肢) 1.6 倍, 1.7 倍, 1.8 倍, 1.9 倍, 2.0 倍

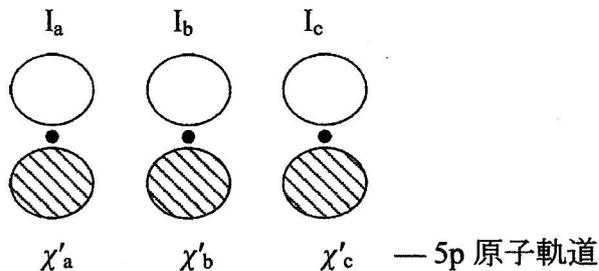
2. I_3^- イオンは直線構造を持つ。 I_3^- の電子状態に関する以下の問いに答えよ。

- (a) 下図の3つの5p軌道を原子軌道として用い、軌道エネルギーを単純ヒュッケル法によって求め、軌道準位図を描け。ただし、クーロン積分として α 、共鳴積分として β を用いよ。なお、 π 電子系の単純ヒュッケル法の場合とは異なり、 $\beta > 0$ であることに注意せよ。



- (b) 占有分子軌道を求め、その形状をエネルギーの低い順に図示せよ。
- (c) 各原子の電子密度を求めよ。ただし、考慮している4つの電子以外は無視してよい。
- (d) 5p軌道からできる I_3^- イオンの分子軌道には、この他に、軸に垂直な6つの π 軌道があり、すべて電子が満たされている。これら6つの π 軌道を含む軌道準位図を描け。ただし、 π 軌道のエネルギー、軌道係数を軌道準位図中に記す必要はない。

なお、もし必要があれば、 π 軌道のエネルギーは、クーロン積分を α_π 、共鳴積分を β_π とすると、(a)と同一の方程式により、(a)の軌道エネルギーとまったく同じように求めることができることを利用してもよい。ただし、クーロン積分 α_π は(a)の α と等しい ($\alpha_\pi = \alpha$) が、共鳴積分 β_π は(a)の β とは異なり、 $|\beta_\pi| < |\beta|$ 、 $\beta_\pi < 0$ が成り立つ。



- (e) I_3 分子の構造は、 I_3^- イオンと比較してどのように異なるか、推測して根拠とともに答えよ。

3. 気体の H_2 分子を波長 58.4 nm (21.2 eV) の電磁波によって励起すると、 H_2^+ イオンが生成し、電子が放出される。 H_2 のイオン化エネルギー (E_i) と励起エネルギー ($h\nu$)、放出された電子の運動エネルギー (E_k) の間には、 $E_i = h\nu - E_k$ の関係がある。検出されたイオンのカウント数を E_i に対してプロットすることにより H_2 の光電子スペクトル (図1) が得られた。イオン化過程においては、さまざまな振動状態の H_2^+ ($v'=0, 1, 2, \dots$) が生成する。 E_i が最小エネルギーのバンドは、 H_2 の基底状態のゼロ点振動準位 ($v=0$) から H_2^+ の基底状態のゼロ点振動準位 ($v'=0$) への遷移 ($0-0$ 遷移) であり、解離極限の近傍まで振動バンドが観測されている。以下の問いに答えよ。

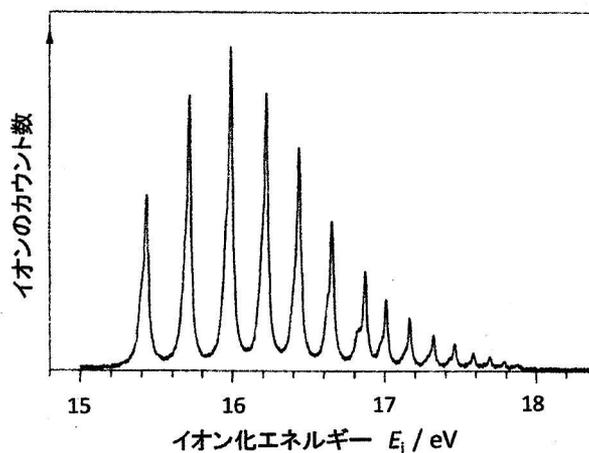


図1 H_2 の光電子スペクトル

- (a) H_2^+ の $v'=1$ と $v'=0$ の振動エネルギーの差は光電子スペクトルから得られる。一方、 H_2 の基底状態の $v=1$ と $v=0$ の振動エネルギーの差は 0.55 eV と報告されている。これらの振動エネルギーの値と光電子スペクトルに現れている振動構造をもとに、ポテンシャル曲線の形状と平衡核間距離の違いを考慮して H_2 と H_2^+ のポテンシャル曲線を描き、 H_2 ($v=0$) から H_2^+ ($v'=0, 1, 2$) への遷移を矢印で示せ。
- (b) H_2 の垂直イオン化エネルギー(eV)を求めよ。
- (c) H_2^+ の解離エネルギー(eV)を求めよ。
- (d) H 原子のイオン化エネルギーは 13.60 eV である。光電子スペクトルから得られた H_2 分子の断熱イオン化エネルギーおよび H 原子のイオン化エネルギーの値から H_2 分子の解離エネルギー(eV)を求めよ。

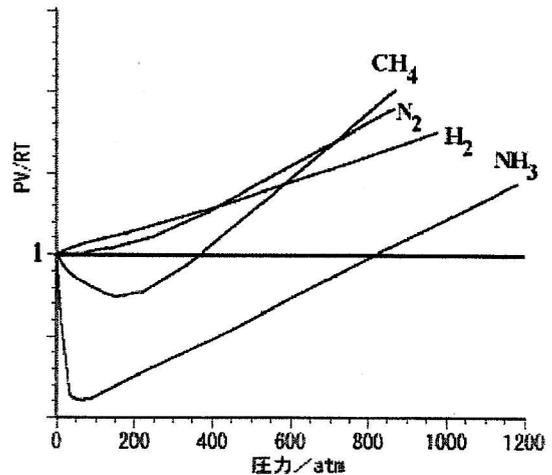
- (e) 2原子分子を調和振動子として近似すると、振動数 ν 、力の定数 k 、換算質量 μ の間には $\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$ の関係が成り立つ。同位体置換によって k の値は変わらない。 D_2 分子のイオン化エネルギーを見積り、 H_2 分子のイオン化エネルギーとの差を求めよ。
- (f) H_2 分子の基底状態における振動数はどのような分光法を用いると測定できるか。

物理化学

1. 一定温度 ($T = 273 \text{ K}$) で、圧力 P を変えながら、 N_2 、 H_2 、 CH_4 、 NH_3 の各気体分子1モルの体積 V を測定し、 PV/RT を圧力 P の関数として求め、それを図に示した。実在気体 1 モルの状態方程式が

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{(b/V)}{1 - (b/V)} - \frac{1}{RT} \left(\frac{a}{V} \right) \quad (1)$$

と書けるとして、以下の設問(a)~(d)に答えよ。ただし、 a 、 b は気体固有の定数であり、また、 $P = 1 \text{ atm}$ 、 $T = 273 \text{ K}$ における理想気体 1 モルの体積は 22.4 dm^3 である。



- (a) PV/RT が 1 以上となっている気体 N_2 、気体 H_2 の a/b と RT と b/V の間に成り立っている関係を不等式で示せ。

- (b) $RT \leq (a/b)$ 、 $V > b$ の時、 PV/RT が 1 以下の場合、 CH_4 と NH_3 の各気体分子1モルの体積 V が不等式 $V \geq \frac{b}{1 - (b/a)RT}$ を満たしていることを示せ。

	a $\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$	b $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
気体 A	4.17	0.037
気体 B	0.245	0.027

- (c) 表に示した a 、 b の値を持つ気体 A、気体 B は、 NH_3 か H_2 である。気体 A、気体 B の (a/b) の値と $T = 273 \text{ K}$ における RT の値の間の大小関係を記し、それから推定される気体 A、気体 B の分子名を記せ。

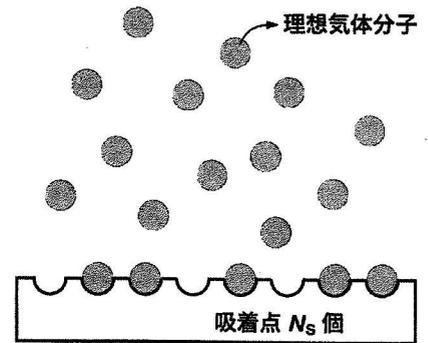
- (d) 気体であると同時に液体でもある状態を臨界状態というが、式(1)で記述される気体の臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c は、各々、 $T_c = \frac{8}{27} \times \frac{a}{bR}$ 、 $P_c = \frac{1}{27} \times \frac{a}{b^2}$ である。臨界体積 V_c を a 、 b の関数として求めなさい。

2. 温度 T_1 、大気圧下で、ともに非電解質である2つの成分 A と B を混合した溶液がある。この溶液を温度 T_2 まで冷やしたところ、成分 A のみが発熱を伴いながら固体となって析出した。溶液は理想溶液(完全溶液)であると仮定し、以下の設問(a)~(d)に答えよ。

- (a) 共存する溶液(L)および固体(S)状態における成分 A の化学ポテンシャル μ_A^L および μ_A^S の全微分を書け。ただし、溶液中における成分 A のモル分率は x_A とする。
- (b) 溶解度 x_A^{sat} の温度 T に対する依存性を表す関係式を導け。温度が上昇すると、成分 A の溶解度はどのように変化するか、答えよ。
- (c) この系の x_A^{sat} と T の関係を示す溶解度曲線 (T vs. x_A^{sat} 曲線) は、共融混合物の相図中で成分 A の固体と平衡にある液体相の温度 T とモル分率 x_A の関係を表す曲線と同じである。相図中のこの曲線を表す関係式を導け。ここで、純成分 A の凝固点を T_A^* とし、融解熱は温度に依存しないものとする。
- (d) 成分 A に成分 B を少量溶かした場合 (成分 B のモル分率: $x_B \ll 1$)、純成分 A の凝固点降下 ΔT と x_B の間に成り立つ関係式を導け。

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. 気体分子1個を吸着しうる吸着点 N_s 個を有する固体表面がある。これが圧力 p 、温度 T で定められる化学ポテンシャル μ をもつ理想気体と接触し、熱平衡状態にあるとする(右図)。ここで、気相にある分子のエネルギーをゼロとすると、1つの吸着した理想気体分子は $-\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) のエネルギーをもつものとする。気体分子の吸着に関する以下の問いに答えよ。



- (a) 図に示した1つの吸着点について、大きな分配関数 Ξ_1 を求めよ。
- (b) 各吸着点は互いに独立であるとするとき、 N_s 個の吸着点に対する大きな分配関数 Ξ_s を求めよ。また、吸着している分子数 N の平均値 $\langle N \rangle$ を求めよ。
- (c) 問い(b)の結果を用いて、固体表面の吸着点のうち、理想気体によって占められているものの割合(被覆比) θ を求めよ。
- (d) 理想気体の化学ポテンシャル μ が次式で与えられる場合、被覆比 θ と圧力 p の関係を求めよ。また、温度一定条件下で被覆比 θ の圧力 p に対する変化の概略図を示せ。

$$\mu = k_B T \ln \left\{ \frac{p}{k_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right\}$$

3B. 設問(a)~(c)に答えよ。ただし、濃度としてモル濃度を用い、化合物Jの濃度を $[J]$ と記述せよ。また、時間を t とする。

- (a) 可逆反応 $A + B \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} P$ を考える。ここで、この可逆反応の正反応と逆反応はどちらも素過程であり、 k_f と k_b はそれぞれの反応の速度定数である。また、この正反応は発熱反応とする。問い(1)と(2)に答えよ。

(1) P の生成速度についての速度式を示せ。

(2) ある温度において平衡状態にある系の温度を素早く上昇させ系の温度を T とした。各成分の濃度は新しい平衡状態へ向かって変化し始めた。温度 T における A、B、P の平衡濃度をそれぞれ $[A]_{\text{eq}}$ 、 $[B]_{\text{eq}}$ 、 $[P]_{\text{eq}}$ とし、それぞれの成分濃度の平衡濃度からのずれを x とする。温度上昇直後の濃度のずれを x_0 とすると、 x が小さいとき、 x の時間変化は $x = x_0 e^{-t/\tau}$ で与えられることを示すとともに、緩和時間 τ を求めよ。

(b) 不可逆気相反応 $A + B \rightarrow P$ の速度式が $v = k[A][B]$ と書けるとする。ここで v は反応速度、 k は速度定数である。A、B の初期濃度をそれぞれ $[A]_0$ 、 $[B]_0$ とし、 $[A]_0 = [B]_0$ の初期濃度の条件下における A の半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。

(c) 遷移状態理論によると、問い(b)の反応は、活性錯合体 C^\ddagger が A と B から急速な前駆平衡によって生じ、これに続いて C^\ddagger が 1 分子的に分解して生成物 P に変化すると考えることができ、 $A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \rightarrow P$ のように書くことができる。前駆平衡 $A + B \rightleftharpoons C^\ddagger$ の濃度平衡定数を K^\ddagger とすると、反応 $A + B \rightarrow P$ の速度定数は $k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$ で与えられる。ここで k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 T は温度である。問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 濃度平衡定数 K^\ddagger が通常の平衡定数として熱力学的に取り扱えると仮定し、 K^\ddagger と活性化ギブズエネルギー ΔG^\ddagger の関係式および ΔG^\ddagger と活性化エントロピー ΔS^\ddagger と活性化エンタルピー ΔH^\ddagger の関係式を用いて、速度定数 k と ΔS^\ddagger と ΔH^\ddagger の関係を表す式を導出せよ。

(2) 一般化したアレニウス式によると $E_a = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_v$ によって活性化エネルギー E_a を得ることができる。 E_a と ΔH^\ddagger の関係を与える式を導出せよ。ただし、各成分は理想気体の状態方程式に従うとする。必要があれば、活性化内部エネルギーを ΔU^\ddagger 、活性化ヘルムホルツエネルギーを ΔA^\ddagger とせよ。

分析化学

注意: 全ての化学種の活量係数は 1、温度は 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 桁で示せ。必要であれば、単位を明記せよ。

1. 以下の問いに答えよ。

(a) 鉛(II)塩に関する次の問いに答えよ。ただし、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ とし、水酸化鉛(II)の溶解度積は $1.0 \times 10^{-20} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$ とする。

(1) 硫酸鉛(II)の飽和水溶液 1.0 dm^3 中の溶質の質量は 0.045 g である。

(1-1) 硫酸鉛(II)の溶解度積を求めよ。ただし、副反応はおきかないとする。また、O、S、Pb の原子量はそれぞれ 16、32、207 とする。

(1-2) 0.10 mol dm^{-3} 硫酸ナトリウム水溶液に対する硫酸鉛(II)の溶解度 (mol dm^{-3}) を求めよ。

(1-3) 硫酸鉛(II)の溶解度を増加させる方法について簡潔に述べよ。

(2) $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ 硝酸鉛(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加える。ただし、体積の変化は無視できるとする。

(2-1) 水酸化鉛(II)の沈殿が生成し始める時の水素イオン濃度を求めよ。

(2-2) 99.99 % 以上の鉛(II)が沈殿する水酸化物イオン濃度の最低値を求めよ。

(b) 三塩基酸 H_3A は次の (i)~(iii) 式にしたがって酸解離する。 H_3A のそれぞれの逐次解離定数は、 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-12} (\text{mol dm}^{-3})$ である。以下の問いに答えよ。



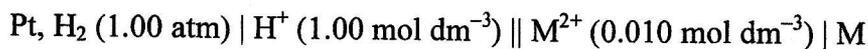
(1) $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ H_3A の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めよ。

(2) それぞれの化学種の濃度比 $[\text{H}_3\text{A}] : [\text{H}_2\text{A}^-] : [\text{HA}^{2-}] : [\text{A}^{3-}]$ を、 $[\text{H}^+]$ と K_{a1} 、 K_{a2} および K_{a3} を用いて示せ。

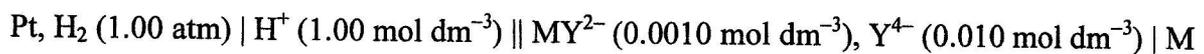
(3) $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ において、最も濃度の高い H_3A 由来の化学種はどれか。化学式で示せ。

2. 2価金属イオン M^{2+} と配位子 Y^{4-} は、錯体 MY^{2-} のみを定量的に生成する。また、 M^{2+} の酸化還元反応は $M^{2+} + 2e \rightleftharpoons M$ で表される。さらに、他の副反応はないものとする。これらの性質を利用して、錯生成反応 $M^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{2-}$ における MY^{2-} の生成定数 K を求めるために、下に示す電池Ⅰと電池Ⅱを作り、それぞれの起電力 E_I 、 E_{II} を測定した。その結果、 $E_I = 0.290 \text{ V}$ 、 $E_{II} = -0.230 \text{ V}$ の値を得た。以下の問いに答えよ。必要ならば、 $2.303RT/F = 0.060 \text{ V}$ を用いよ。

電池Ⅰ



電池Ⅱ



- (a) 電池Ⅰと電池Ⅱそれぞれについて、右側の半電池に対する Nernst 式を示せ。ただし、電池Ⅰと電池Ⅱの標準起電力をそれぞれ E_I^0 および E_{II}^0 とする。
- (b) E_I^0 と E_{II}^0 の値を求めよ。
- (c) K 、 E_I^0 および E_{II}^0 の関係を式で示せ。
- (d) $\log K$ の値を求めよ。

3. 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

紫外・可視領域の光吸収を利用する吸光度法では、検量線を利用して試料中の分析対象成分の濃度を求める。検量線は、分析対象成分の標準溶液を用いて種々の濃度の吸光度を測定し、濃度に対して吸光度をプロットして得られる。Beer の法則が成立していれば、検量線は直線になる。A 正確な分析を行うには、検量線が直線となる領域で定量を行う。

吸光度の濃度依存性が共存成分により影響を受ける場合、以下に述べる標準添加法が用いられる。B 一定体積の試料溶液をいくつか分取し、それぞれに異なる体積の分析対象成分標準溶液を加える。次いで必要な試薬を加えた後、所定の体積とした一連の測定試料溶液を調製する。 C 測定試料溶液について、標準溶液から加えられた分析対象成分の濃度に対して吸光度をプロットすると、 D 試料溶液中に含まれていた分析対象成分の濃度を決定できる。

- 吸光度 A を、モル吸光係数 ϵ 、濃度 c 、および、光路長 l を用いて表せ。
- 下線部 A に関連して、一般に定量分析を行う際の吸光度の測定には、モル吸光係数が大きな波長が望ましい。この理由を簡潔に述べよ。
- 下線部 B に関連して、測定試料溶液の調製には、メスフラスコとホールピペットの組み合わせが適している。この理由を簡潔に述べよ。
- 下線部 C および D に関連して、下の表は、標準添加法による定量分析のデータである。指定の解答紙に吸光度－濃度の関係を作図し、測定試料溶液中の分析対象成分の濃度を示す点を矢印で示せ。
- 下線部 D に関連して、上のプロットの線形回帰による傾きを S 、縦軸切片を I とする。試料溶液中の分析対象成分の濃度を、 S と I を用いて表せ。

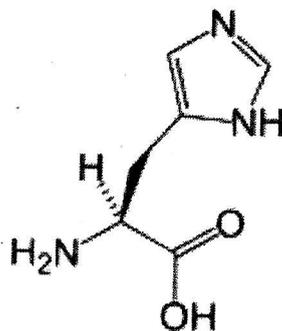
分析条件	加えた標準溶液の体積と吸光度の関係		
	測定試料溶液 No.	体積 / cm^3	吸光度
試料溶液の体積 10 cm^3	1	0.0	0.114
標準溶液の濃度 0.50 mol dm^{-3}	2	1.0	0.186
	3	2.0	0.265
測定試料溶液の体積 100 cm^3	4	3.0	0.339
	5	4.0	0.412

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) 偶然誤差と系統誤差に関連付けて、分析化学における精度と正確さについて述べよ。
- (b) Fe(II)イオンと 1,10-フェナントロリンの錯形成反応の化学量論比を決定するのに適した方法を、例を一つ挙げて説明せよ。
- (c) Cu(II) を含む固体の化合物 A がある。A に含まれる Cu(II) の定量法を、例を二つ以上挙げて説明せよ。なお、A の分子量は既知であり、各種溶媒に可溶とする。
- (d) 放射平衡について、例を一つ挙げて説明せよ。

生物化学

1. タンパク質に含まれる α -アミノ酸の一つであるヒスチジンは、下図に示すような構造を持つ。ヒトの乳幼児において、ヒスチジンは栄養学的には必須アミノ酸と考えられているが、数年経つと非必須アミノ酸となる。 α -アミノ酸、ヒスチジンに関する以下の設問(a)~(g)に答えよ。
- (a) 必須アミノ酸、非必須アミノ酸の判断基準は何か。簡潔に答えよ。
- (b) ヒスチジンを1文字および3文字表記で記せ。また、ヒスチジンの側鎖に存在する複素環式芳香族の名称を記せ。
- (c) 酸性(pH = 1)および塩基性(pH = 13)の水溶液中におけるヒスチジンの構造を記せ。
- (d) ヒスチジンはセリンプロテアーゼの触媒部位で、アスパラギン酸、セリンとともに活性中心を形成している。この触媒部位でのヒスチジンの役割は何か。簡潔に説明せよ。
- (e) TPCK (*N*-tosyl-L-phenylalanyl chloromethyl ketone)はキモトリプシンの触媒部位に存在するヒスチジンに特異的に作用して、キモトリプシンを失活させる。この阻害はどのような機構で起こるか。簡潔に説明せよ。
- (f) ヒスチジンが6個連続した配列は、ヒスチジntagと呼ばれ、遺伝子操作で発現させたタンパク質を精製するために、金属イオンを固定化した樹脂を用いたアフィニティークロマトグラフィーに使用される。ヒスチジntagを用いたアフィニティークロマトグラフィーの原理を簡潔に説明せよ。
- (g) ヒスチジンはヒスチジン脱炭酸酵素によりある生理活性物質に変換される。その化合物の構造式と名称を記せ。

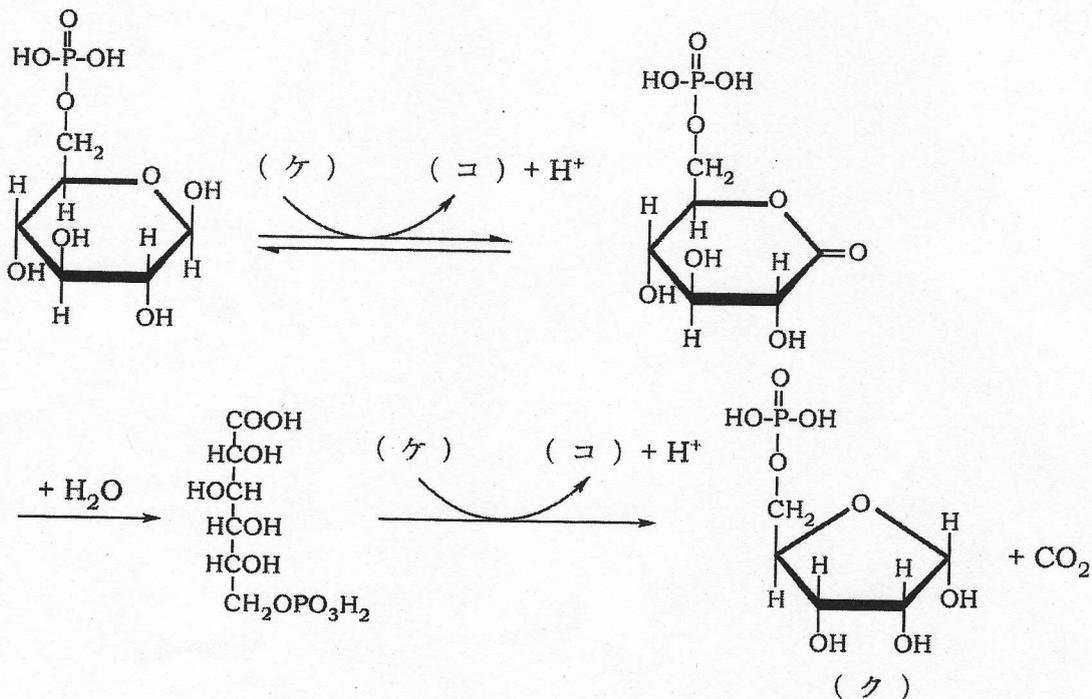


2. 次の文章を読み、設問(a)～(g)に答えよ。

一般に、ガン細胞では酸素が豊富にある環境下でも嫌氣的解糖が顕著に亢進しており、ペントースリン酸経路も亢進している。その結果、ガン細胞は正常細胞に比べグルコースを大量に消費している。この現象をワールブルク効果と呼んでいる。

グルコースは、好氣的解糖で 2 分子のピルビン酸に変換されるが、嫌氣的解糖ではピルビン酸を経て (ア) に変換される。(1)このピルビン酸から (ア) が生じる反応で補酵素 (イ) が (ウ) に酸化される。豊富な酸素を利用できる正常細胞では、好氣的解糖で得られたピルビン酸は、ミトコンドリアで (エ) に変換される。(エ) のアセチル基を構成する炭素は、クエン酸回路により二酸化炭素に変換され、この過程で ATP 合成に用いられる (イ) と (オ) が得られる。ミトコンドリアの電子伝達系では (イ) あるいは (オ) の電子が酸素に受け渡され、これと共役して ATP が合成される。この電子伝達系と共役した ATP 合成は、(カ) リン酸化と呼ばれ、グルコースの完全酸化による ATP 合成の大部分を占める。(カ) リン酸化と対比して高エネルギーリン化合物のリン酸基が ADP に転移されて ATP が合成される過程を (キ) レベルのリン酸化と呼び、(2)解糖において二つの酵素反応がこれに相当する。

ペントースリン酸経路は、酸化的段階と非酸化的段階から構成されている。酸化的段階ではグルコース 6-リン酸が下の反応式のように五炭糖の (ク) に変化し、補酵素 (ケ) が (コ) に還元される。(3)(コ) は、脂肪酸の合成に必要な補酵素である。ペントースリン酸経路の非酸化的段階では、それぞれの細胞の必要性に応じた、糖の相互変換が行われる。



- (a) (ア) から (コ) に適切な化合物名、あるいは語句を入れよ。ただし、化合物名は略号を用いても良い。
- (b) ピルビン酸と (ア) の構造式を書け。ただし、立体化学は考慮しなくて良い。
- (c) 下線部 (1) は、嫌氣的解糖を行うために必須である。その理由を簡潔に述べよ。
- (d) 下線部 (2) の酵素反応のいずれか一つを簡潔に説明せよ。
- (e) (ク) は、重要な生体高分子の構成成分となる。この高分子の名称を書け。
- (f) 下線部 (3) の (コ) が脂肪酸の合成に用いられる反応は二つある。そのいずれか一つを簡潔に説明せよ。
- (g) ガン細胞で (ク) や (ケ) の合成に寄与するペントースリン酸経路が亢進している理由を考察せよ。