

筆答専門試験科目 化学系

30 大修

時間 13:30~16:00

問題1~3は共通問題である。問題1~3についてすべて解答せよ。
問題4~11は選択問題である。問題4~11のうち、2題を選択して解答せよ。

注 意 事 項

1. 5枚すべての解答用紙の受験番号欄に受験番号を記入せよ。
2. 解答は1題ごとに別々の解答用紙に記入せよ。
3. 各解答用紙の試験科目名の欄に、その用紙にて解答する問題番号を記入すること。
4. 解答用紙の裏側に解答する場合には、その表側にその旨を明記せよ。
5. 英語で解答してもよい。

共通問題

1. 以下の問 a)~c)に答えよ。

a) つぎの文章を読み、問 i)、ii)に答えよ。

$M^{n+} + ne^{-} \rightleftharpoons M$ で表される半反応の電極電位 E は、気体定数を R 、温度を T としてつぎの式で与えられる。

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

この式は【ア】の式と呼ばれ、 E° は【イ】、 F は【ウ】定数をそれぞれ表す。 $a_{M^{n+}}$ は化学種 M^{n+} の【エ】である。

i) 文中の【ア】～【エ】に当てはまる語句を答えよ。

ii) $ZnSO_4$ と $CuSO_4$ を用いてダニエル電池を作製した。このときの $ZnSO_4$ と $CuSO_4$ の濃度は、それぞれ $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ だった。標準状態 ($T = 298 \text{ K}$) におけるこの電池の起電力 ΔE を計算せよ。必要に応じて、標準状態における以下の半反応データと計算値を使用せよ。ただし、 $a_{M^{n+}}$ は化学種 M^{n+} の濃度に等しいとする。



$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.060 \text{ V}$$

b) つぎの文中の【オ】～【コ】に当てはまる最も適切な語句あるいは数字を答えよ。ただし、語句は下記の語群から適切なものを選び、記入せよ

分子の形は原子価殻電子対反発モデル(VSEPR モデル)によって予測することができる。例えば、水分子 H_2O は酸素原子に【オ】個の孤立電子対をもち、【カ】となる。二酸化硫黄 SO_2 は硫黄原子に【キ】個の孤立電子対をもち、【ク】となる。三フッ化塩素 ClF_3 は塩素原子に【ケ】個の孤立電子対をもち、【コ】となる。

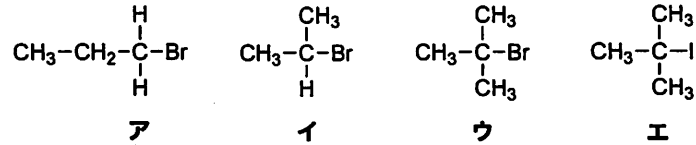
【語群】直線状、折れ曲り形、平面三角形、三角錐形、T字形、三方両錐形、四角錐形

c) S、Cl、Se を第一イオン化エネルギーが大きい順に並べ、そのようになる理由を2~3行で説明せよ。

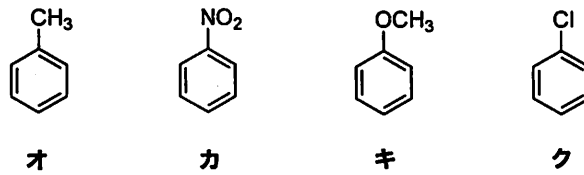
共通問題

2. 以下の問 a)~e)に答えよ。

a) つぎに挙げた化合物ア~エを、 S_N1 反応における反応性が高い順に左から並べ、記号(ア~エ)で答えよ。

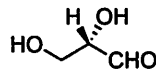


b) つぎに挙げた化合物オ~クを、芳香族求電子置換反応の反応性の高い順に左から並べ、記号(オ~ク)で答えよ。

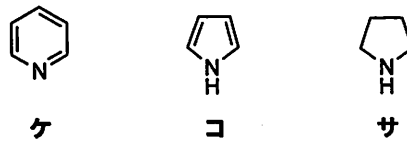


c) (*R*)-2-プロモブタンの構造を、例にならい立体化学がわかるように示せ。

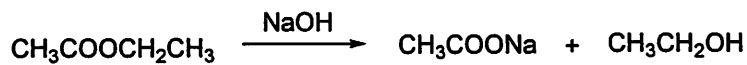
例)



d) つぎに挙げた化合物ケ~サを、塩基性の強い順に左から並べ、記号(ケ~サ)で答えよ。また、そう考えた理由を簡単に説明せよ。



e) つぎの反応の機構を、電子対の動きを示す曲がった矢印(↷)を用いて記せ。



共通問題

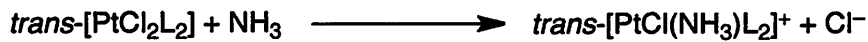
3. 以下の事項 a)~c)について説明せよ。ただし、それぞれ括弧内に挙げたキーワードをすべて用い、さらに必要な用語を適宜用いよ。(図を用いて説明してもよい。また、自分で記号を定義して数式を用いて説明してもよい。)

- a) 平衡条件 (エントロピー、Gibbs エネルギー、最大、最小)
- b) σ 軌道と π 軌道 (分子軌道、2p 原子軌道、分子軸)
- c) 反応速度定数の温度依存性 (反応座標、エネルギー、衝突)

選択問題：無機・分析化学分野

4. 以下の問 a)~d)に答えよ。

- a) つぎの問に答えよ。ただし、M は第 4 周期の 3 族から 12 族の d ブロック金属元素である。また、すべての錯イオンは八面体構造であり、 Δ_0 はその配位子場分裂パラメーターである。
- i) 錯イオン $[M(H_2O)_6]^{2+}$ の不対電子の数は 4 つである。この金属 M を全てあげよ。
 - ii) 錯イオン $[M(CN)_6]^{3-}$ の不対電子の数は 3 つである。この金属 M を全てあげよ。
 - iii) カルボニル錯体 $[M(CO)_6]$ の金属の価電子数は 18 である。この金属 M を全てあげよ。
 - iv) 錯イオン $[M(H_2O)_6]^{2+}$ の配位子場安定化エネルギーの大きさは $0.8\Delta_0$ である。この金属 M を全てあげよ。
 - v) 錯イオン $[M(H_2O)_6]^{2+}$ を含む水溶液は無色である。この金属 M を全てあげよ。
- b) 錯イオン $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ を含む水溶液の電子スペクトルでは、d-d 遷移に帰属される幅広い吸収帯が 1 つ観測される。このような電子スペクトルが観測される理由を 2~3 行程度で説明せよ。
- c) 錯イオン $[M(H_2O)_6]^{3+}$ の水溶液において、配位している水分子と溶媒である水分子の交換速度は、中心金属 M が $Co > Rh > Ir$ の順に減少する。その理由を 2~3 行程度で説明せよ。
- d) 下記の反応について、つぎの問に答えよ。ただし、下記の反応は会合機構で進行し、L は中性配位子とする。



- i) この反応で推定される中間体を示せ。
- ii) この反応における中間体の寿命が十分に長いとき、上記のトランス体とそのシス体の混合物が生成する。シス体が生成する機構を示せ。

選択問題：無機・分析化学分野

5. ハロゲンを含む化合物に関し、以下の問 a)～e)に答えよ。

a) トリメチルアミンとの反応において、Lewis 酸性の強い順につきの化合物を左から右へ並べよ。また、そのように考えた理由を 3～4 行程度で説明せよ。



b) HClO 、 HClO_2 、 HClO_3 、 HClO_4 に関し、つぎの間に答えよ。

i) 各化合物中における Cl の酸化数を答えよ。

ii) 酸性度が最も高いものはどれか。2～3 行程度の理由とともに答えよ。

c) HF 、 HCl 、 HBr 、 HI に関し、つぎの間に答えよ。

i) H-X ($\text{X} = \text{F}$ 、 Cl 、 Br 、 I) 結合において、イオン結合性の寄与の大きい順に、左から右へ並べよ。

ii) 酸性度の高い順に、左から右へ並べよ。

iii) $1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ の HCl 水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を計算せよ。ただし、水の自己プロトリス定数 K_w を 1.00×10^{-14} 、 $\sqrt{5} = 2.24$ として、解答に至るまでの過程も明示せよ。

d) F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 に関し、つぎの間に答えよ。

i) 常温常圧で気体であるものを選び答えよ。

ii) 常温常圧で F_2 、 Cl_2 はそれぞれほぼ無色、黄緑色である。このように、 F_2 と Cl_2 とで色が異なる理由を、分子軌道の観点から簡潔に説明せよ。

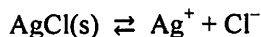
e) AgF 、 AgCl 、 AgBr に関し、つぎの間に答えよ。

i) これらはいずれも立方晶系に属し、岩塩型構造をとる。格子定数の大きい順に、左から右へ並べよ。

ii) これらの結晶中における Ag^+ の配位数を答えよ。

iii) 格子エンタルピーのより大きいものから、左から右へ順に並べよ。また、そのように考えた理由を 2～3 行程度で説明せよ。

iv) AgCl は難溶性の塩であり、水溶液中では以下の溶解平衡が成り立っていると考えることができる。



AgCl の溶解に伴う標準 Gibbs エネルギー変化を ΔG_s° としたとき、 AgCl の溶解度積 K_{sp} を、 ΔG_s° 、系の温度 T 、気体定数 R を用いて表せ。

選択問題：有機化学分野

6. 以下の問 a)~c)に答えよ。

a) 下の各問に答えよ。

i) C、Hのみからなり環構造をもつ飽和炭化水素のうち、キラルでありかつ最も分子量が小さいものの構造を示せ。ただし、同位体は考慮しないものとする。一方の鏡像異性体のみを、立体化学がわかるように示すこと。

ii) 分子式 $C_5H_{10}O$ のアルコールで、メソ形であるものをすべて示せ。立体化学がわかるように示すこと。

b) つぎの文章を読み、下の各問に答えよ。

化合物 **A**、**B** はいずれも分子式 $C_9H_{10}O$ のアルコールであり、ベンゼン環をもつ。**A** は不斉炭素原子をもち、その立体配置は(*R*)である。**B** は不斉炭素原子をもたない。**A**、**B** それぞれに硫酸を作用させたところ、いずれの反応においても炭化水素 **C** が生成物として得られた。**C** の接触水素化を行ったところ、炭化水素 **D** が得られた。また、**A**、**B** それぞれを酸化したところ、対応するケトン **E**、**F** が得られた。このとき炭素-炭素結合の開裂は起こらなかった。

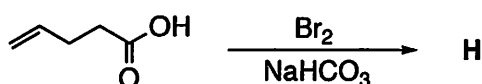
i) 化合物 **A**~**D** の構造を書け。ただし、**A** については立体化学がわかるように示すこと。

ii) 炭化水素 **C**、**D** のうち、酸性度がより高いものの記号を理由とともに示せ。

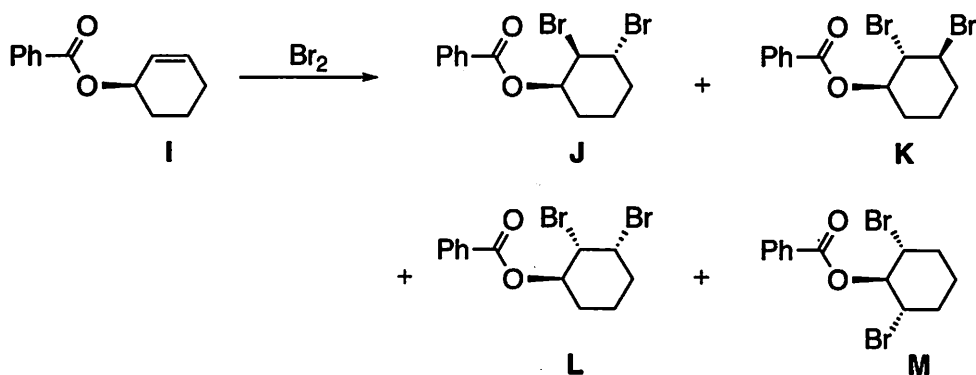
iii) $C_9H_{10}O_2$ の分子式をもつカルボン酸 **G** に濃硫酸を作用させたところ、ケトン **E** が得られた。**G** の構造を書け。

c) アルケンと臭素との反応に関する下の各問に答えよ。

i) つぎの反応を行ったところ、主生成物として $C_5H_7BrO_2$ の分子式をもつ化合物 **H** が得られた。**H** の構造を書け。



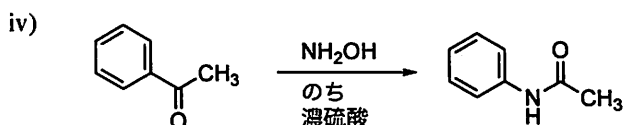
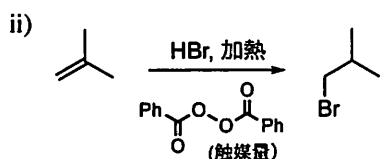
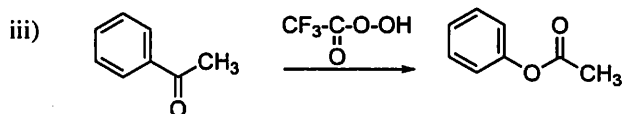
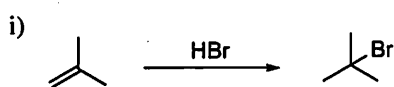
ii) 化合物 **I** を臭素と反応させると、臭素がアンチ付加した化合物 **J**、**K** に加えて、化合物 **L**、**M** が生成した。化合物 **L**、**M** が生成する反応機構を示せ。



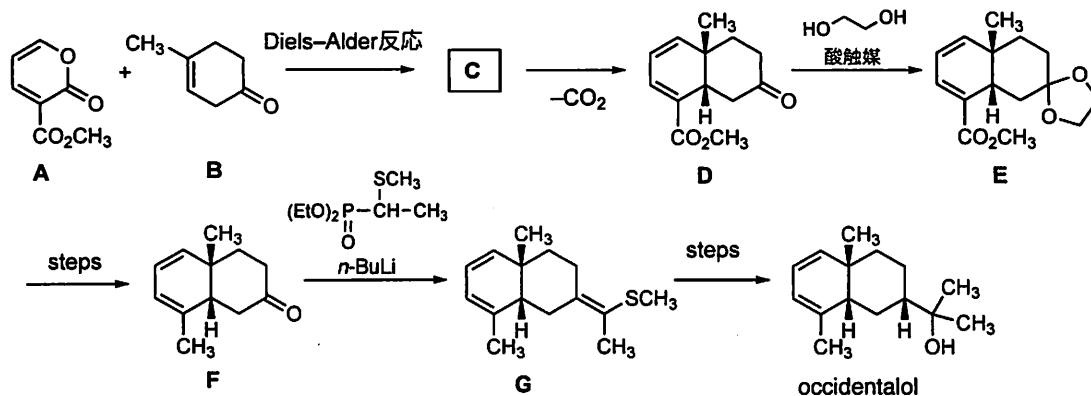
選択問題: 有機化学分野

7. 以下の問 a)、b)に答えよ。

a) つぎに示す反応, i)~iv) の機構を示せ。

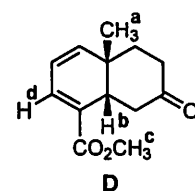


b) セスキテルペンの一種、occidentalol の合成経路を下に示した。以下の問 i)~v) に答えよ。



i) **C** の構造を示せ。ただし、立体化学は考慮しなくてよい。

ii) **D** に含まれる水素原子 a~d (右図) を ¹H-NMR の化学シフト値(δ) が大きいものから順に並べよ。



iii) **D** から **E** を得る反応の機構を示せ。反応に関係のない部分の構造は省略して書いてもよい。

iv) **E** から **F** への変換には多段階を要する。この変換の各工程に必要な反応剤を、次のア)~コ)の中から選び、反応を行う順に左から並べて記号で示せ。同じ反応剤を複数回用いてもよい。

ア) H₂, Pd/C, イ) MnO₂, ウ) LiAlH₄, エ) H₂O, H₂SO₄, オ) Br₂

カ) PhSO₂Cl, pyridine, キ) O₃, ク) CH₃Li, ケ) CH₃MgBr, コ) H₂O₂, NaOH

v) **F** から **G** を得る反応の機構を示せ。形成される二重結合の立体化学は考慮しなくてよい。なお、反応に関係のない部分の構造は省略して書いてもよい。

選択問題：物理化学分野

8. N 個の同種の原子からなる結晶の比熱について、以下の問に答えよ。ただし、結晶の比熱には格子振動しか寄与せず、格子振動は単一の振動数 ν をもつ $3N$ 個の区別できる独立な調和振動子の集まりで近似できるものとする (Einstein モデル)。また Planck 定数を h 、Boltzmann 定数を k_b 、系の温度を T とする。

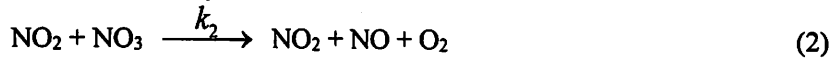
- a) 振動の量子数が i の時、一個の調和振動子のエネルギーを表せ。ただし零点振動も考慮すること。
- b) 一つの調和振動子の分子分配関数 q を h 、 ν 、 T 、 k_b を用いて示せ。
- c) $3N$ 個の調和振動子からなる結晶における系の分配関数 Z を N 、 h 、 ν 、 T 、 k_b を用いて示せ。
- d) 内部エネルギー U は系の分配関数 Z を用いて $U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}$ と表せることを示せ。ただし

$$\beta = \frac{1}{k_b T} \text{ とする。}$$

- e) 結晶の内部エネルギーを N 、 h 、 ν 、 T 、 k_b を用いて示せ。
- f) 結晶の比熱を N 、 h 、 ν 、 T 、 k_b を用いて示せ。
- g) $\frac{h\nu}{k_b T} \ll 1$ および $\frac{h\nu}{k_b T} \gg 1$ の条件が成り立つ時、結晶の比熱をそれぞれ求めよ。
- h) 室温において、銅の結晶では比熱に格子振動は寄与するが、気体の水素分子では比熱に振動はほとんど寄与しない。その理由を数行で説明せよ。

選択問題：物理化学分野

9. 以下の問 a)~c)に答えよ。ただし、 $[X]$ は時刻 t における化学種 X の濃度を表すものとする。
- a) 一次反応 ($A \rightarrow$ 生成物) および二次反応 ($A + A \rightarrow$ 生成物) における A のそれぞれの半減期を示せ。ただし、いずれの場合も速度定数を k 、反応物 A の初期濃度を $[A]_0$ とする。
- b) N_2O_5 の分解反応 $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ は以下に示す3つの素反応から成り立っている。



この反応に関するつぎの間に答えよ。ただし、 k_1 、 k_2 、 k_3 はそれぞれ反応(1)~(3)の正反応の速度定数であり、 k_{-1} は反応(1)の逆反応の速度定数である。

- i) $[NO]$ 、 $[NO_3]$ および $[N_2O_5]$ の変化速度を k_1 、 k_2 、 k_3 および k_{-1} を用いて表せ。
- ii) NO 、 NO_3 は反応中間体である。定常状態近似を用いて N_2O_5 の分解反応の速度が一次の速度式で表せることを示せ。
- c) 水素類似原子は原子核と1個の電子からなる原子であり、He 類似原子は原子核と2個の電子からなる原子である。これらの原子に関するつぎの間に答えよ。ただし、原子核および電子は、それぞれ質量 M および m の質点とし、 $M \gg m$ である。また、Planck 定数を h 、電気素量を e 、真空の誘電率を ϵ_0 とし、原子番号が Z の水素類似原子およびHe 類似原子の基底状態のエネルギーをそれぞれ E_{H-Z} 、 E_{He-Z} とする。

i) 原子番号が Z の水素類似原子のハミルトニアン \hat{H}_{H-Z} を記せ。ただし、原子核と電子の距離を r とし、ラプラス演算子には ∇^2 を用いよ。

ii) 原子番号が Z のHe 類似原子のハミルトニアン \hat{H}_{He-Z} を記せ。ただし、図1で示すように、2つの電子と原子核の距離をそれぞれ r_1 、 r_2 、2つの電子間の距離を r_{12} とする。また、2つの電子のラプラス演算子にはそれぞれ ∇_1^2 および ∇_2^2 を用いよ。

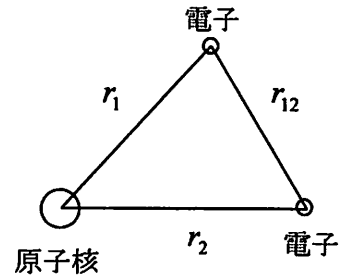


図1

iii) 2つ以上の電子を有する原子では、原子の波動関数を1電子の波動関数の積で表すことが多い。原子番号が Z のHe 類似原子の基底状態の波動関数 $\Psi_Z(1,2)$ を、原子番号が Z の水素類似原子の基底状態の波動関数 $\phi_Z(1)$ および $\phi_Z(2)$ を用いて $\Psi_Z(1,2) = \phi_Z(1)\phi_Z(2)$ と表すとき、1次の摂動論にもとづき、 E_{He-Z} を E_{H-Z} を用いて表せ。ただし、He 類似原子において、2つの電子の間の反発を摂動 \hat{H}_{12} とするととき、1次の摂動論による摂動エネルギー $E^{(1)}$ は次式のようにになる。

$$E^{(1)} = \int \phi_Z(1)^* \phi_Z(2)^* \hat{H}_{12} \phi_Z(1) \phi_Z(2) d\tau_1 d\tau_2 = -\frac{5}{4Z} E_{H-Z} \quad (4)$$

iv) 多電子原子では、原子の波動関数を1電子の波動関数の積で表すことが多いが、厳密ではない。どのようなときに良い近似となるか、1~2行程度で簡潔に論ぜよ。

選択問題：生化学分野

10. 以下の問 a)~c)に答えよ。

a) 遺伝子発現に関する以下の問 i)~iii)に答えよ。

i) 分子生物学のセントラルドグマを、括弧中のキーワードを用いて数行で説明せよ。

(複製、転写、翻訳)

ii) 生体内でのタンパク質合成を、括弧中のキーワードを用いて数行で説明せよ。

(mRNA、tRNA、リボソーム)

iii) DNA 配列の決定法として知られている Sanger シークエンス法について、括弧中のキーワードを用いて数行で説明せよ。

(DNA ポリメラーゼ、プライマー、2',3'-ジデオキシヌクレオシド三リン酸)

ただし、2',3'-ジデオキシヌクレオシド三リン酸を ddNTP と略すこと。

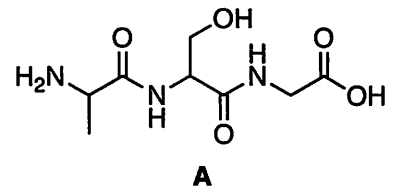
b) タンパク質に関する以下の問 i)~iii)に答えよ。

i) 下のア)~コ) に示したアミノ酸のうち、タンパク質を構成する 20 種のアミノ酸以外のものを全て挙げよ。

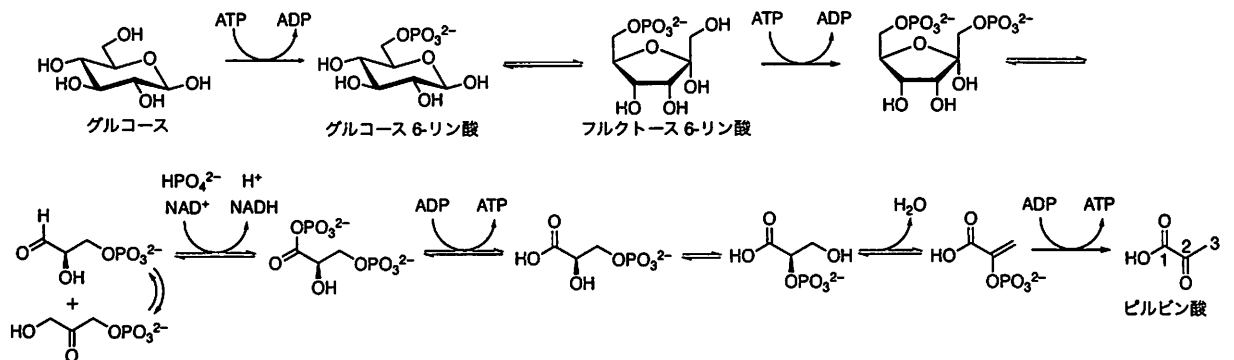
ア) アルギニン、イ) イソロイシン、ウ) オルニチン、エ) グリシン、オ) シトルリン、カ) チロシン、キ) トリプトファン、ク) トレオニン、ケ) プロリン、コ) ロイシン

ii) タンパク質の一次構造、二次構造、三次構造、四次構造について、それぞれ 1~2 行で説明せよ。

iii) トリペプチド **A** とフェニルイソチオシアナート ($C_6H_5-N=C=S$) を弱塩基性条件下で反応させると化合物 **B** が生成する。これを酸処理すると、フェニルチオヒダントイン誘導体 **C** と N 末端のアミノ酸が除去されたペプチドが生成する (Edman 分解)。 **B** と **C** の構造を示せ。



c) 以下に解糖に関するスキームを示した。解糖に関する以下の問 i)~iii)に答えよ。



i) グルコース 6-リン酸からフルクトース 6-リン酸への異性化機構を示せ。

ii) この解糖が全て進行したときにグルコース 1 mol から得られるピルビン酸、アデノシン三リン酸 (ATP)、還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) の物質量をそれぞれ示せ。

iii) ピルビン酸の 3 位の炭素原子は、グルコースの何位の炭素原子に由来するか示せ。

選択問題：物理分野

11. 以下の問 a)、b)に答えよ。

a) 図 1 のように、 x - z 平面方向に広がった厚さ L の無限に大きな金属板に、均一な密度の電流(電流密度は i とする)を z 軸方向に流す場合を考える。なお図 1 に示すように、座標軸は金属板の中央を原点とし、電流の流れる方向(紙面を下から上に貫く方向)を z 軸正方向とする。以下の問に答えよ。

i) 金属板の外側の磁場 H の方向はどうなるか。

$y > 0$ の場合と $y < 0$ の場合に分けて答えよ。

ii) 金属板外部の磁場 H の大きさを求めよ。

iii) 金属板内部で、 y 軸の値が Y で与えられる

場所 ($-\frac{L}{2} \leq Y \leq \frac{L}{2}$) における磁場 H の大きさを求めよ。

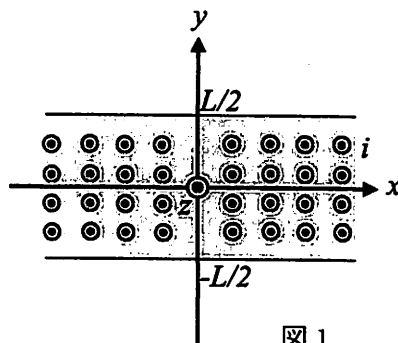


図 1

b) 張力 T で強く張った長さ L の弦を、その張った方向 (x 軸方向とする) と垂直方向 (y 軸方向とする) に微小振動させる。時刻 t 、位置 x における弦の変位を $y(x,t)$ と表す。以下の問に答えよ。ただし、弦の線密度は ρ とし、弦の x 軸方向の振動成分はないものとする。また重力の影響も無視する。

i) この弦の微小部分 PQ (図 2 参照) にかかる力について考える。図 2 の PQ 部分にはたらく力の合力の y 成分は、 $\sin \theta \approx \theta$ の近似を用いると、 $T\Delta\theta$ で与えられることを示せ。

ii) $\theta \approx \tan \theta = \frac{\partial y}{\partial x}$ の近似を用いると、 $\Delta\theta = \frac{\partial y(x+\Delta x, t)}{\partial x} - \frac{\partial y(x, t)}{\partial x}$ となることを用いて、弦の微小部分 PQ に関する運動方程式を書き下し、そこから $y(x,t)$ は 2 階の偏微分方程式に従うことを示せ。

iii) 弦の両端が固定されていて ($y(0,t) = y(L,t) = 0$)、かつ初期条件

$$t=0 \text{ で } y(x,0) = A \sin \frac{\pi x}{L} \quad (A \text{ は定数})$$

$$t=0 \text{ で } \frac{\partial y(x,0)}{\partial t} = 0$$

が成り立っているとき、 $y(x,t)$ を求めよ。

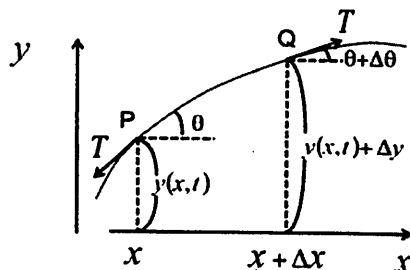


図 2