

平成17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) 無機化学、有機化学の問題用紙は3枚、構造化学の問題用紙は4枚、物理化学、分析化学の問題用紙は3枚、生物化学の問題用紙は2枚である。  
「始め」の合図の後に、問題用紙の枚数を確認すること。
- 3) 解答用紙の各欄に受験科目名、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、などとする。記入漏れがある場合、採点できず零点になることがある。
- 4) 整理番号欄には何も記入しないこと。
- 5) 無機化学、有機化学、構造化学、物理化学、および分析化学の解答用紙は3枚である。問題1～問題3を問題毎にそれぞれ別の解答用紙に解答すること。構造化学の問題1は専用の解答用紙に解答すること。生物化学の解答用紙は2枚である。問題1と問題2はそれぞれ別の解答用紙に解答すること。
- 6) 配布された解答用紙10枚(うち1枚は構造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. 以下の文章(a) ~ (c)を読み、問(1) ~ (7)に答えよ。

- (a) 炭素の化合物と残りの 14 族元素の化合物の間には  $\text{CO}_2$  や  $\text{SiO}_2$  あるいは  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  や  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  などのように化学量論的には類似性があるが、それらの間には構造的にも化学的にも類似性はない。
- (b)  $\text{SiO}_2$  は、フッ化水素酸を除いては、酸には浸されない。一方強アルカリ性の水溶液には徐々にケイ酸イオンとなって溶ける。 $\text{SiO}_2$  を  $\text{NaOH}$  溶液に溶かすと、オルトケイ酸イオンが生成するが、濃度が高くなるにつれて粘性が増し、水アメ状となる。これは水ガラスと呼ばれ、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  の組成をもつ。
- (c) 亜硫酸ナトリウムの濃水溶液に固体の硫黄を加えて沸騰させていると、硫黄が溶け、冷却するとチオ硫酸ナトリウム五水和物の結晶が析出してくる。チオ硫酸ナトリウム水溶液に難溶性の塩化銀を加えると溶解する。
- (1)  $\text{CO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  の構造をわかるように図示し、その特徴を簡潔に説明せよ。
- (2)  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  と  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$  を比べたとき、どちらが強いプロトン酸か予測せよ。また、その理由を簡潔に述べよ。
- (3)  $\text{SiO}_2$  がフッ化水素酸により溶解する化学反応式を示せ。
- (4) ケイ酸化合物の構造は  $\text{Si} : \text{O}$  比により規定される。たとえば 1 : 4 の場合はオルトケイ酸である。水ガラスが  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  の組成とした場合の構造を予測せよ。
- (5) 亜硫酸ナトリウムと硫黄との反応からチオ硫酸ナトリウムが生成する反応での、硫黄の酸化数の変化について説明せよ。
- (6) チオ硫酸イオンの構造を原子間の結合がわかるように示せ。
- (7) (c)の後半の反応で、塩化銀が溶解した結果生成する錯イオンの構造を原子間の結合がわかるように示せ。また、銀イオンがなぜそのような結合を作ると考えたのか、理由を説明せよ。

2. 以下の問(1) ~ (4)に答えよ。

(1) 次の(a) ~ (i)の錯イオンや錯体に関する(ア) ~ (エ)の問いに答えよ。

- (a)  $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$  (en = エチレンジアミン) (b)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$   
(c)  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  ( $\text{H}_2\text{ox}$  = シュウ酸) (d)  $[\text{Co}(\text{gly})_3]$  (Hgly = グリシン)  
(e)  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  (f)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   
(g)  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  (Hacac = アセチルアセトン) (h)  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$   
(i)  $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$  (en = エチレンジアミン)

(ア) 幾何異性体が存在するもの 2 つを(a) ~ (i)の記号で答え、各異性体の化学式(配位式)を書いて構造を配位子の結合の様子と立体配置がわかるように図示せよ。

(イ) 上問(ア)の幾何異性体を含めて光学異性体が存在するものを(a) ~ (i)の記号で答えよ。(ア)の幾何異性体のうち一方だけに光学異性体が存在する場合は、記号の後にその幾何異性体の化学式(配位式)を書くこと。

(ウ) 反磁性を示すもの 4 つを(a) ~ (i)の記号で答えよ。

(エ) 電子吸収スペクトルに  $d-d$  吸収帯を全く示さないもの 1 つを(a) ~ (i)の記号で答えよ。

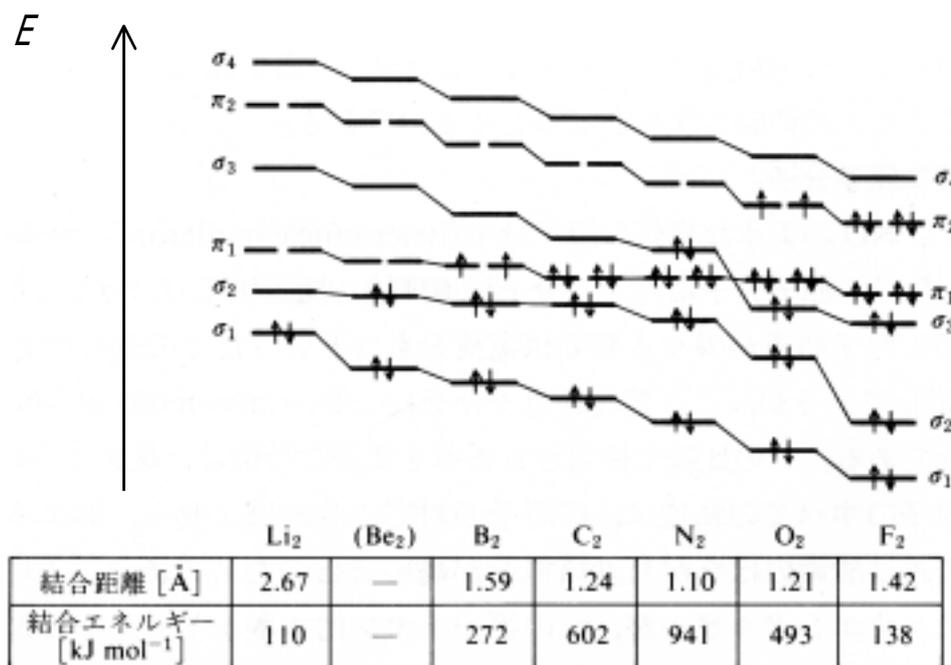
(2)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  の固体を 250 でアンモニアが発生しなくなるまで熱して生成した錯体の構造を配位子の結合の様子と立体配置がわかるように図示し、その錯体が生成する理由を簡潔に述べよ。

(3) 酸性水溶液中で  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  と  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  の 2 つの錯イオン間の電子移動反応によって生成する 2 つの錯イオンの化学式(配位式)を書け。

(4) 上問(3)の反応終了後の溶液を放置して生じる最終生成物の 2 つの錯イオンの化学式(配位式)を書け。

3. 下図は  $\text{Li}_2$  分子から  $\text{F}_2$  分子までの系列の L 殻の軌道エネルギーと電子配置を表している。結合距離と結合エネルギーも併せて図の下に示してある。以下の問(1)～(8)に答えよ。

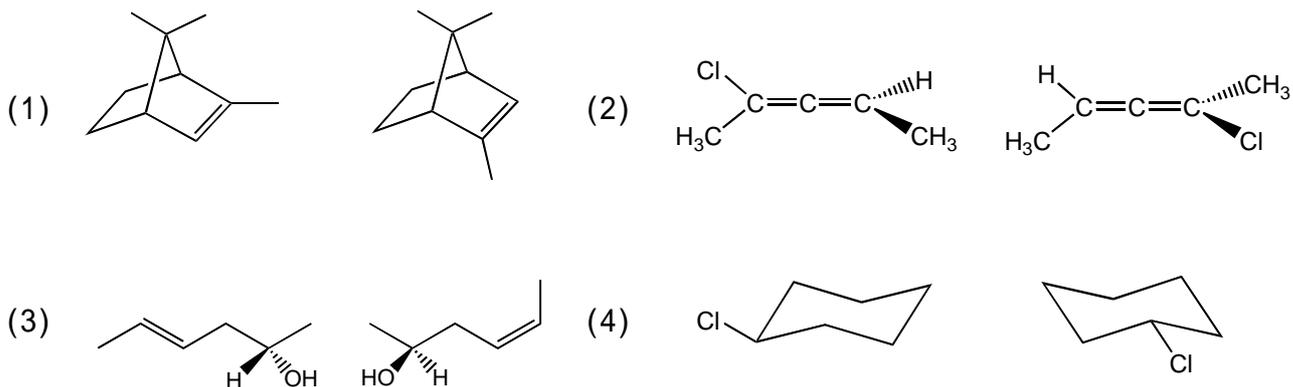
- (1)  $\text{Be}_2$  について結合距離と結合エネルギーが空欄になっているのは分子が形成されないことによるが、 $\text{Be}_2$  分子が形成されない理由を述べよ。
- (2)  $\sigma_{1g}^*$ 、 $\pi_{1g}^*$  の分子軌道のうち、反結合性軌道をすべてあげよ。
- (3)  $\sigma_{1g}^*$ 、 $\pi_{1g}^*$  の分子軌道のうち、主たる波動関数成分が  $p$  軌道であるものをすべてあげよ。
- (4)  $\text{C}_2$  の結合次数はいくつか。
- (5)  $\text{N}_2$  では最も結合距離が短く結合エネルギーが最大となるが、その理由を述べよ。
- (6) この系列の分子の中で常磁性を示す分子は何か。
- (7)  $\text{Li}_2$  と  $\text{F}_2$  の結合は両者とも単結合であるが、 $\text{Li}_2$  の方が結合エネルギーは小さい。その理由を述べよ。
- (8)  $\text{F}_2$  はこの系列中で  $s-p$  混成の度合いが最も弱く、逆に  $\text{Li}_2$  は  $s-p$  混成の度合いが最も強い。このことは、 $\text{N}_2$  から  $\text{O}_2$  の間において  $\sigma_{1g}$  軌道と  $\sigma_{2g}$  軌道のエネルギーが交差することに現れている。系列中で  $\text{Li}_2$  が  $s-p$  混成の度合いが最も強い理由を、 $s-p$  軌道間のエネルギー差と、 $2s$  軌道と  $2p$  軌道が感じる有効核電荷の違いの両者から説明せよ。



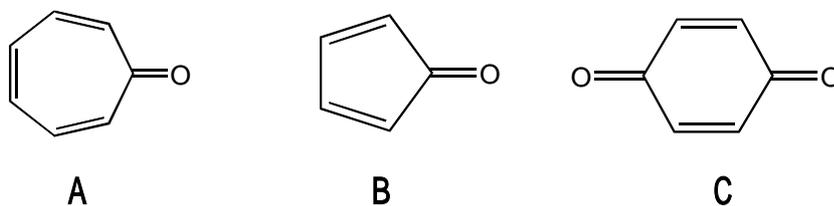
## 有機化学

1. 下の設問(a) ~ (c)に答えよ。

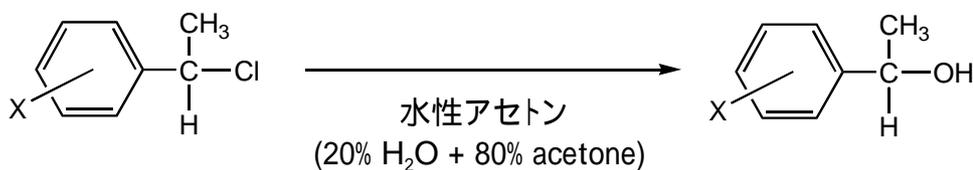
(a) 次の分子の対(1) ~ (4)は、エナンチオマー、ジアステレオマー、構造異性体、同一物の何れの関係にあるか記せ。



(b) 次の化合物A ~ Cについて、双極子モーメントの大きい順に記号を並べよ。その理由も記せ。



(c) 次の化合物A ~ Eの加水分解反応において、その反応性の高い順に記号を並べよ。その理由も記せ。

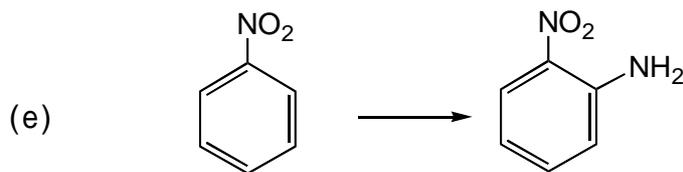
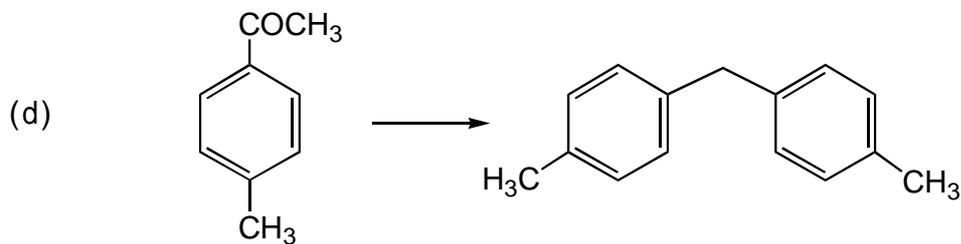
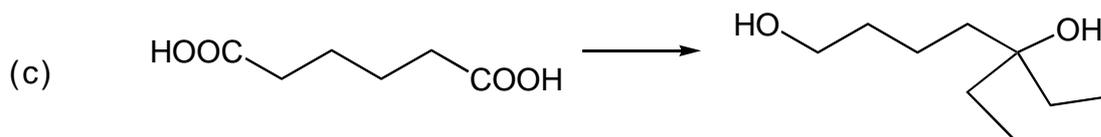
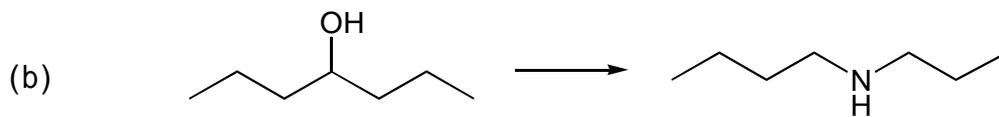
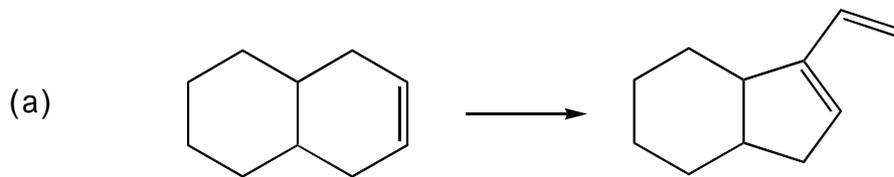
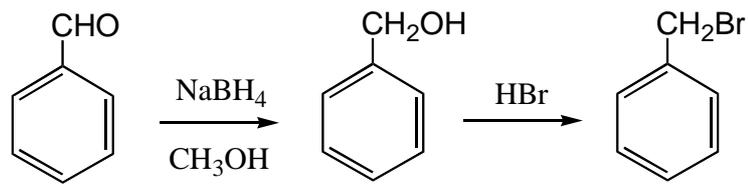
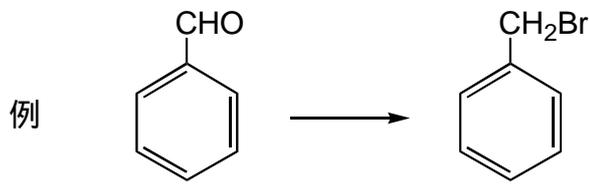


X = H : A  
*p*-OCH<sub>3</sub> : B  
*p*-NO<sub>2</sub> : C  
*p*-Cl : D  
*m*-Cl : E

2. 下の設問(a) ~ (e)に答えよ。

- (a) 1-ブテンへの臭化水素の付加反応では、適切な反応条件を用いると位置異性体を作り分けることができる。それぞれの反応条件を示し、その理由を記せ。
- (b) 1-ブテンへの塩化水素の付加反応では、(a)のような作り分けはできない。この場合の主生成物を示し、その理由を記せ。
- (c) 1-ヨードヘプタンを炭酸水素ナトリウム存在下、ジメチルスルホキシド中で加熱したところ、ヘプタナールが生成した。この反応の機構を推測し説明せよ。
- (d) ヘプタナールの質量スペクトル(EI-MS)を測定したところ、 $m/z$  44にフラグメントイオンピークが観測された。どのようなフラグメンテーションによると考えられるか説明せよ。
- (e) 光学活性な4-メチル-3-ヘプタノンをナトリウムエトキシドを含むエタノール中に放置すると、光学活性が失われる。その理由を記せ。

3. 下の変換(a) ~ (e)を行うための可能な合成経路を次の例にならって示せ。  
 合成中間体の構造を示し、工程毎に必要な試薬や条件を記すこと。



## 構造化学

1. 以下の文章の(a)-(k)の空欄に適切な式または言葉を入れよ。ただし、式の単位は MKS 単位系で書け。

ボーアは、陽子の周りを一定距離で円周運動する電子について、それまでの古典力学ではなかった考えを付け加えることで、水素原子のエネルギー準位を表す式を導くことに成功した。電子の質量を  $m$ 、電荷を  $e$  とし、陽子の質量は十分に重く静止しているとし、電子が陽子を中心にして半径  $r$ 、速度  $v$  で円運動するとき、クーロンの法則による電氣的引力が円運動の向心力となるため、式 [ (a) ] が成り立つ。ここで、ボーアは、電子の軌道角運動量がプランク定数  $h$  の整数倍になる量子条件 [ (b) ] が満たされる場合にのみ、安定な定常状態になると考えた。この条件と(a)式から、定常状態の電子の軌道半径は [ (c) ] と書け、またその軌道を周る電子の速度は [ (d) ] で与えられる。電子の全エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で、(c)式、(d)式を使い、それぞれ、運動エネルギーは [ (e) ]、ポテンシャルエネルギーは [ (f) ] と表せる。従って水素の束縛電子の全エネルギーは [ (g) ] で与えられることが分かった。このエネルギー式は後に厳密な量子力学的取り扱いから得られるエネルギー式と一致することが示された。

ボーアは定常状態にある電子は電磁波を放出しないが、異なったエネルギー準位の間で遷移をするときにだけ、電磁波の吸収・放出が起きると仮定し、その電磁波は量子化され、振動数  $\nu$  の光子エネルギー  $h\nu$  を持つとした。従って、原子によって吸収される振動数  $\nu$  の光子は、原子の初期状態と最終状態のエネル

ギー保存則から[ (h) ]と表せ、この式をボーアの振動数関係と呼ぶこともある。この式と、(g)式から、エネルギー準位が始状態  $E_i$  と終状態

$E_f$  との間の遷移に対応するスペクトル線の振動数は、 $\nu = [ (i) ] \times$

$\left( \frac{1}{n_f} - \frac{1}{n_i} \right)$ と書け、ここで (i)式はバルマー・リドベルグ(Balmer-Rydberg)が半経

験的に導出した定数と同じ値になっている。この式で  $n_f=1$  で  $n_i=2, 3, 4, \dots$ か

らの遷移で見られスペクトル線は[ (j) ]と呼ばれ、 $n_f=2$  で

$n_i=3, 4, 5, \dots$ の遷移からのスペクトル線は[ (k) ]と呼ばれる。

2. 2原子分子 AB に関する次の問に答えよ。

a) 調和振動数  $\omega_e$  および平衡回転定数  $B_e$  を次の値を用いて記せ。

平衡核間距離  $r_e$ 、力の定数  $k$ 、原子 A、B の質量  $m_A$ 、 $m_B$

また、 $H_2$  分子の調和振動数を  $\omega_H$ 、平衡回転定数を  $B_H$  とするとき、

$D_2$  分子の調和振動数および平衡回転定数を記せ。

b) 回転エネルギーおよび振動エネルギーを、調和振動数  $\omega_e$  および

平衡回転定数  $B_e$ 、回転の量子数  $J$  および振動の量子数  $v$  を用いて表せ。

また、回転遷移および振動遷移それぞれの、最も小さい周波数とその遷移の量子数を示せ。

c)  $H_2$  および HF 分子の、回転および振動遷移の電磁波を用いた観測は可能か、理由と共に答えよ。

d) AB 分子のポテンシャル曲線を描き、以下の項目の意味をポテンシャル曲線との関連が分るように記せ。

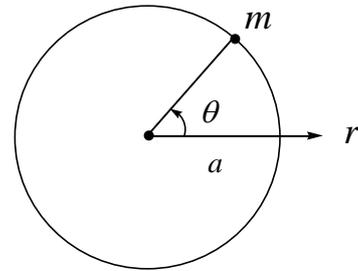
平衡核間距離、力の定数、零点エネルギー、解離エネルギー

3. 環状分子の電子エネルギーを推定する。まず、そのモデルとして、半径  $a$  の円環上を自由に運動する1個の電子を考える。電子の質量を  $m$ 、ポテンシャルエネルギーを  $U$  とすると、Schrödinger 方程式は次のようになる。

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2ma^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + U \right) \Psi(\theta) = E\Psi(\theta)$$

この方程式の固有関数は  $\Psi(\theta) = Ne^{in\theta}$  で与えられる。

以下の問(a) ~ (e)に答えよ。次に、ベンゼン分子の6個の電子が独立に振る舞うと仮定して、問(f)、(g)に答えよ。必要であれば公式  $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$  を利用してもよい。



- (a) 題意に適合するように  $U$  を設定せよ。
- (b) 境界条件はどのように表されるか。
- (c)  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  でなければならない理由を説明せよ。
- (d) 規格化定数が  $N = 1/\sqrt{2\pi}$  となることを示せ。
- (e) エネルギー固有値  $E_n$  を求めよ。
- (f) エネルギー準位図を描き、(i)基底状態、(ii)最低励起状態の電子配置を示せ。
- (g) 基底状態から最低励起状態への遷移エネルギー  $\Delta E$  を与える式を導け。

## 物理化学

1. 次の問いに答えよ。

- (a) 反応  $A \longrightarrow P$  (生成物)において、この反応が一次反応の場合、半減期  $t_{1/2}$  と速度定数  $k_1$  の関係式を導出せよ。
- (b) 反応が二次反応の場合、半減期  $t_{1/2}$  と速度定数  $k_2$  の関係式を導出せよ。
- (c) 二次反応の場合、20%が分解するのに10分を要した。このときの半減期  $t_{1/2}$  を求めよ。

2. 系の温度とエントロピーを  $T$  と  $S$ 、系に供給される熱を  $q$  とすると

$$dS \geq dq/T$$

が成り立つ。等号は可逆過程、不等号は不可逆過程を表す。

- (a) 式は孤立系ではどのようなになるか。
- (b) 温度  $T$  と圧力  $p$  が一定である閉鎖系の自発変化の条件は、ギブズ(自由)エネルギー  $G$  に関して  $dG < 0$  であることを式から示せ。仕事は膨張仕事のみであるとせよ。
- (c)  $T$ 、 $p$  および第1成分と第2成分の物質量( $n_1$ と $n_2$ とする)が一定である2成分2相系を考える。この系の相平衡の条件は式から  $dG = 0$  であることがわかる。これから

$$\mu_1^A = \mu_1^B$$

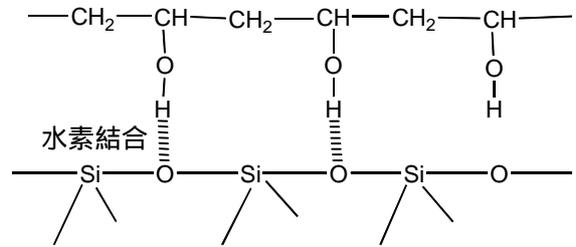
および

$$\mu_2^A = \mu_2^B$$

であることを示せ。ここで、たとえば  $\mu_1^A$  は第1成分の相A中での化学ポテンシャルである。

- (d) 相Aは第2成分のモル分率が  $x_2$  である理想希薄溶液、相Bは第1成分のみからなる固体相であるとする。式を利用して、溶液の凝固点  $T$  および凝固点降下  $T_1^0 - T$  を表す式を求めよ。ここで  $T_1^0$  は純粋な第1成分の凝固点である。第1成分のモルエンタルピーとエントロピーは温度に依存しないと考えてよい。

3. ポリビニルアルコール膜とガラス板間の接着状態を次のように単純化して考える。ガラス板表面、ポリビニルアルコール膜上で、 $-\text{SiO}-$  単位と、 $-\text{CH}_2\text{CHOH}-$  単位は、右図に示すように1対1の水素結合を形成できるような配置になっている。対の数は  $N$  個あり、 $0 \text{ K}$  では全ての  $\text{SiO} \cdot \text{CH}_2\text{CHOH}$  対間に水素結合が形成される。水素結合による  $\text{SiO}$  と  $\text{CH}_2\text{CHOH}$  の運動性への影響は無視する。接着面の温度を  $T$  とし、 $\text{SiO}$  のみに着目し、状態がカノニカル分布で記述されるとして次の問いに答えよ。



ガラス板表面、ポリビニルアルコール膜上の  $\text{SiO}$  と  $\text{CH}_2\text{CHOH}$  の配置

- (a) 水素結合によって  $\text{SiO}$  の状態エネルギーが  $E$  から  $E - \varepsilon$  に変化するとし、ガラス表面  $\text{SiO}$  1個の分配関数  $Z_1$  を  $E, \varepsilon, T$  の関数として記せ。
- (b) ガラス表面  $\text{SiO}$  全系の分配関数  $Z_N$  を  $E, \varepsilon, T, N$  の関数として記せ。
- (c) 水素結合形成総数が  $N_1$  となる確立  $\text{Pr}(N_1)$  を  $\varepsilon, T, N$  の関数として記せ。
- (d)  $\text{SiO}$  が水素結合している確率  $\theta \equiv \langle N_1 \rangle / N$  が  $\theta = \frac{e^{\varepsilon/kT}}{1 + e^{\varepsilon/kT}}$  で与えられることを示せ。ただし、 $\langle N_1 \rangle$  は  $N_1$  の平均値である。
- (e)  $\varepsilon = kT$  のときの  $\theta$  を求めよ。ただし、 $e = 2.72$  として計算せよ。

## 1. 解答例

a)

一次反応の場合

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t),$$

$$[A] = 1/2[A]_0$$

$$\ln 2 = k_1 t_{1/2},$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_1$$

半減期は速度定数  $k_1$  のみに依存し、初濃度  $[A]_0$  には依存しない。

b)

二次反応の場合

$$-\int \frac{d[A]}{[A]^2} = k_2 \int dt$$

$$\left[ \frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = k_2 t$$

$$[A] = 1/2[A]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 [A]_0}$$

半減期は速度定数  $k_2$  と初濃度  $[A]_0$  の両方に依存する。

c)

二次反応の場合の半減期

$$\frac{1}{[A]_0} \left( \frac{1}{0.8} - 1 \right) = k_2 \times 10$$

$$\frac{1}{[A]_0 k_2} = 40$$

$$t_{1/2} = 40(\text{min.})$$

## 2. 解答例

(a)

孤立系なので  $dq=0$ 、したがって  $dS \geq 0$ 。

(b)

エンタルピーを  $H$  とすると、一定圧力下では  $dq=dH$ 。  $dS \geq dq/T$  より自発変化に対しては、 $TdS > dH$  となる。さらに一定温度の条件を課すと  $0 > d(H-TS)$ 。ギブズエネルギーは  $G = H - TS$  なので、 $0 > dG$  となる。

(c)

2 相系のギブズエネルギー変化は、 $dn_1^A = -dn_1^B \equiv dn_1$  および  $dn_2^A = -dn_2^B \equiv dn_2$  とおくと

$$\begin{aligned} dG &= \mu_1^A dn_1^A + \mu_1^B dn_1^B + \mu_2^A dn_2^A + \mu_2^B dn_2^B \\ &= (\mu_1^A - \mu_1^B)dn_1 + (\mu_2^A - \mu_2^B)dn_2 \end{aligned} \quad [1]$$

である。常に  $dG=0$  であるためには

$$\mu_1^A = \mu_1^B \quad \text{および} \quad \mu_2^A = \mu_2^B \quad [2]$$

でなければならない。

(d)

純粋な第 1 成分の凝固点において、

$$\mu_1^{B,0}(T_1^0, p) = \mu_1^{A,0}(T_1^0, p) \quad [3]$$

溶液の凝固点において

$$\mu_1^{B,0}(T, p) = \mu_1^{A,0}(T, p) + RT \ln x_1 \quad [4]$$

エントロピーとエンタルピーは温度に依存しないとしてよいので[3]より

$$h_1^{B,0}/T_1^0 - s_1^{B,0} = h_1^{A,0}/T_1^0 - s_1^{A,0} \quad [5]$$

さらに[4]より

$$h_1^{B,0}/T - s_1^{B,0} = h_1^{A,0}/T - s_1^{A,0} + R \ln x_1 \quad [6]$$

[5]と[6]より

$$(1/T - 1/T_1^0)(h_1^{B,0} - h_1^{A,0}) = R \ln x_1 \quad [7]$$

したがって第 1 成分の凝固エンタルピー  $\Delta h_1 = h_1^{B,0} - h_1^{A,0}$  とすると

$$T = T_1^0 / [1 + (RT_1^0 / \Delta h_1) \ln x_1] \quad [8]$$

また  $\ln x_1 \approx \ln(1-x_2) \approx -x_2$ 、 $1/T - 1/T_1^0 \approx (T_1^0 - T)/(T_1^0)^2$  の近似を用いると凝固点降下は

$$T_1^0 - T = Kx_2$$

ここで  $K = R(T_1^0)^2 / (-\Delta h_1)$  は溶媒の性質だけで定まる定数である。

### 3 . 解答例

$$\text{a) } Z_1 = e^{-E/kT} + e^{-(E-\varepsilon)/kT} \quad (6)$$

$$\text{b) } Z_N = \left( e^{-E/kT} + e^{-(E-\varepsilon)/kT} \right)^N \quad (7)$$

$$\text{c) } \Pr(N_1) = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{e^{-(N-N_1)E/kT} e^{-N_1(E-\varepsilon)/kT}}{\left( e^{-E/kT} + e^{-(E-\varepsilon)/kT} \right)^N} = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{e^{N_1\varepsilon/kT}}{\left( 1 + e^{\varepsilon/kT} \right)^N} \quad (8)$$

d)

$$\begin{aligned} \langle \theta \rangle &= \sum_{N_1=1}^N \frac{N_1}{N} \Pr(N_1) = \sum_{N_1=1}^N \frac{N_1}{N} \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{e^{N_1\varepsilon/kT}}{\left( 1 + e^{\varepsilon/kT} \right)^N} \\ &= \sum_{N_1=1}^N \frac{(N-1)!}{(N_1-1)!(N-N_1)!} \frac{e^{N_1\varepsilon/kT}}{\left( 1 + e^{\varepsilon/kT} \right)^N} = \frac{e^{\varepsilon/kT}}{1 + e^{\varepsilon/kT}} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{e) } \theta = \frac{e}{1+e} = 0.731 \quad (6)$$

## 分析化学

注意：全ての化学種の活量係数は1とする。数値計算の場合には、導出の過程がわかるように解答すること。数値は有効数字2桁で示せ。また、単位を必要とする場合には、単位を明記すること。

1. 以下の問いに答えよ。

(a) 溶液を水で希釈するか2種の溶媒を混合することで、溶液の pH を 4.00 になるようにしたい。次の問いに答えよ。

- (1)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸を水で何倍に希釈すればよいか。
- (2)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  リン酸を水で何倍に希釈すればよいか。ただし、リン酸の逐次酸解離定数は、 $K_{a1} = [\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $K_{a3} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$  とする。
- (3)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  酢酸と  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  酢酸ナトリウム水溶液を混合する場合、その混合比を求めよ。ただし、酢酸の酸解離定数は  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  とする。

(b) 2つの有色物質 A と B からなる3つの溶液の吸収スペクトルを測定したところ、光路長 1.0cm のセルでは次のようなデータが得られた。以下の問いに答えよ。

溶液	成分	濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	吸光度 (450nm)	吸光度 (700nm)
1	A	$5.0 \times 10^{-4}$	0.80	0.10
2	B	$2.0 \times 10^{-4}$	0.10	0.60
3	A + B	未知	0.31	0.92

- (1) 波長  $\lambda$  における溶液の吸光度  $A_\lambda$  を、光路長  $l$  および物質のモル吸光係数  $\epsilon_\lambda$  と濃度  $c$  を用いて表せ。また、この法則の名称を答えよ。
- (2) 有色物質 A と B の波長 450nm および 700nm におけるモル吸光係数  $\epsilon_{450}^A$ 、 $\epsilon_{700}^A$ 、 $\epsilon_{450}^B$  および  $\epsilon_{700}^B$  を求めよ。
- (3) 溶液 3 中の A および B の濃度を求めよ。

2. 以下の問いに答えよ。ただし、298Kにおける  $\frac{RT}{F} \ln 10$  の値は 0.060V とする。

(a) 標準水素電極に対する銀電極の電極電位は、半電池反応 ( $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$ )

を考慮すると、Nernst 式  $E = E_{\text{Ag}^+}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$  で与えられる。次の問いに答えよ。

ただし、 $E_{\text{Ag}^+}^\circ$  は、この半電池の標準電極電位である。

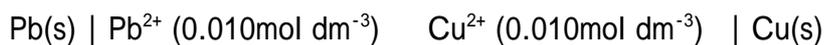
- (1) 銀 - 塩化銀電極は、塩化銀の還元反応に対する電位を与える。この半電池の反応式を記せ。また、この半電池の電極電位を塩化物イオン濃度に依存する Nernst 式で示せ。ただし、この電池の標準電極電位を  $E_{\text{AgCl}}^\circ$  とする。
- (2) 銀 - 塩化銀電極の電極電位を銀イオン濃度に依存する Nernst 式で示せ。ただし、塩化銀の溶解度積を  $K_{\text{sp}} (= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-])$  とする。
- (3) 銀電極と銀 - 塩化銀電極の標準電極電位は、それぞれ 0.80V および 0.20V とする。298K における AgCl の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  を求めよ。

(b) 半電池 (A) と半電池 (B) から構成された電池がある。以下の問いに答えよ。

ただし、半電池反応  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$  と  $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$

の標準電極電位  $E_{\text{Cu}^{2+}}^\circ$  および  $E_{\text{Pb}^{2+}}^\circ$  をそれぞれ 0.35V および -0.13V とする。

また、電池は 298K に保たれているものとする。



半電池 (A)

半電池 (B)

- (1) この電池の起電力 (V) を求めよ。
- (2) この電池における半電池 (A) と半電池 (B) の極性を記せ。
- (3) この電池を短絡して電流を流し、起電力が 0.00V になったときの  $\text{Pb}^{2+}$  と  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度比  $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$  を求めよ。

3. 次の(a)～(d)から3項目を選び、それぞれ100～200字にまとめて説明せよ。

- (a) エネルギーが1 MeV程度のベータ線の測定法とその原理
- (b) 強酸性陽イオン交換樹脂でアルカリ土類金属イオンが分離できる理由
- (c) 塩化ナトリウム水溶液への AgCl の溶解度が塩化物イオン濃度に対して極小値をもつ理由
- (d) キレート滴定の金属指示薬に必要な性質

## 生物化学

1. 遺伝情報発現に係わる物質DNAおよびRNAに関する以下の問いに答えよ。
  - (a) DNA水溶液は、紫外部の波長 260nm 付近の光を強く吸収する。その理由をDNAの構造から説明せよ。
  - (b) (a)のようにDNA水溶液は波長 260nm 付近に吸収極大を持つが、80 に加熱すると波長 260nm の吸光度はもっと大きくなる。この現象は何と呼ばれるか、名称を記せ。また、吸光度が大きくなる理由を簡潔に説明せよ。
  - (c) 加熱したDNA水溶液を徐々に冷やすと、波長 260nm の吸光度は元の値に戻る。この理由を説明せよ。
  - (d) タンパク質合成に係わるRNAには3種類が存在する。それぞれの名称と役割について簡潔に説明せよ。
  - (e) DNAおよびRNAは、 $0.3\text{mol dm}^{-3}$  NaOH で 37 、18 時間処理すると互いに異なる反応性を示す。どのように異なるか答えよ。また、反応性が異なる理由を構造の違いから説明せよ。

2. 以下の文章を読み、下の設問に答えよ。

脱共役タンパク質(UCP)は、ホ乳類の体温維持や痩身(体重減少)に機能している。このタンパク質は、褐色脂肪細胞と呼ばれるミトコンドリアに富んだ細胞のミトコンドリア内膜に存在している。一方、褐色脂肪細胞の周辺には、脂肪貯蔵組織である白色脂肪細胞が存在している。ある神経刺激は、白色脂肪細胞中の脂肪を分解し、遊離脂肪酸生成を促進する。この刺激は同時に、褐色脂肪細胞のUCPの働きを向上させる。(1)糖や脂肪酸の分解により、NADHやFADH<sub>2</sub>が生成するが、これらNADHやFADH<sub>2</sub>が電子伝達系で再酸化される過程で、(2)内膜をはさんだ電気化学ポテンシャルの差による自由エネルギーが蓄えられる。UCPの働きは、(3)このエネルギーを高エネルギー化合物に変えることなく、熱として放出することである。

- (a) 下線部(1)にある糖や脂肪酸の分解によりNADHやFADH<sub>2</sub>が生成する代謝系の名称を3つあげよ。また、これらの代謝系でNADHあるいはFADH<sub>2</sub>が生成する反応を1つ選んで、その反応式を記せ。
- (b) 下線部(2)にある電気化学ポテンシャルを形成する物質は何か。その名称を答えよ。また、電気化学ポテンシャルの形成は電子伝達系とどのように関係しているのか答えよ。
- (c) 下線部(3)にある高エネルギー化合物とは何か。その名称を答えよ。また、この高エネルギー化合物形成にミトコンドリアで働く酵素の名称と、それが触媒する反応の反応式を書け。
- (d) 褐色脂肪細胞のUCPの働きを向上させるには、複数の機構がある。タンパク質機能を向上させる一般的な機構を2つ記せ。
- (e) UCPの働きが向上すると、褐色脂肪細胞における酸素消費速度も大きくなる。この理由を説明せよ。
- (f) ホ乳類においては、上記の神経刺激により体温上昇と体重減少が起こる。この機構を考察せよ。