

平成 26 年 度

大 学 院 入 学 試 験 問 題

化 学

午後 1 : 00 ~ 3 : 00

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開かないこと。
2. 本冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 3 問すべてに解答すること。
4. 解答用紙 3 枚が渡される。1 問ごとに必ず 1 枚の解答用紙を使用すること。解答用紙に書ききれないときは、裏面にわたってもよい。
5. 解答用紙上方の指定された箇所に、受験番号およびその用紙で解答する問題番号を忘れずに記入すること。また、上方にある「くさび型マーク」のうち、記入した問題番号および修士課程と博士課程の区別に相当する箇所を、試験終了後に監督者の指示に従い、はさみで正しく切り取ること。したがって、解答用紙 1 枚につき 2 ケ所切り取ることになる。
6. 草稿用白紙は本冊子から切り離さないこと。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 解答用紙および問題冊子は持ち帰らないこと。

受験番号	No.
------	-----

上欄に受験番号を記入すること。

草 稿 用 白 紙

第1問

I. 図 1.1 は立方晶ダイヤモンド型構造を表したものである。アボガドロ数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ で、C (炭素), O (酸素), Si (ケイ素) の原子量はそれぞれ 12.0, 16.0, 28.1 である。以下の問いに答えよ。

1. 図 1.1 に示した格子内にある原子数, および, ある原子の最近接原子の数を答えよ。
2. ダイヤモンド型構造を有する C, Si の格子定数 a はそれぞれ 0.357 nm, 0.543 nm である。C と Si の密度および最近接原子間距離をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
3. ダイヤモンドは導電性に乏しく, 黒鉛は導電性に優れる。この違いについて理由を 100 字程度で述べよ。
4. ダイヤモンド型構造の純粋な Si 単結晶は真性半導体である。これに微量の B (ホウ素) をドーピングしたとき, p 型半導体になるか n 型半導体になるか説明せよ。また, 電子の準位を表す模式図を用いて導電機構を解説せよ。
5. 問 4 のように B をドーピングした Si の導電に寄与するキャリア数 x の温度依存性について, 横軸を絶対温度の逆数 $1/T$, 縦軸を $\log x$ とした極低温から高温の範囲の概念図を描け。
6. 最も安定な Si の酸化物を化学式で記せ。また, 純粋な Si 結晶を酸化した場合, その酸化物に完全に变化したことを知る方法を一つ示せ。

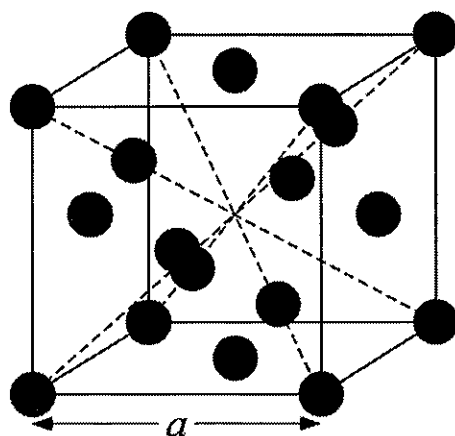
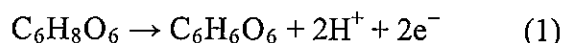


図 1.1 ダイヤモンド型構造

II. 清涼飲料水中のアスコルビン酸（ビタミンC）の量を酸化還元滴定で測定した。以下の問いに答えよ。なお清涼飲料水中のアスコルビン酸以外の物質の影響は無視できるものとする。H（水素）、C（炭素）、O（酸素）の原子量はそれぞれ 1.0, 12.0, 16.0 である。

1. アスコルビン酸 ($C_6H_8O_6$) は、(1)式に示す半反応に従って酸化される。酸化剤としてヨウ素 (I_2) を用いた際のアスコルビン酸との酸化還元反応を、化学反応式で示せ。



2. アスコルビン酸標準水溶液に指示薬としてデンプンを入れ、正確なヨウ素濃度を決定する酸化還元滴定を行った。反応の終点での色の変化を述べよ。
3. 濃度が $4.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ のアスコルビン酸標準水溶液 10.00 mL を使った上記の滴定で、終点までにヨウ素溶液が 0.80 mL 必要であった。ヨウ素溶液のモル濃度を求める計算式を示し、そのモル濃度を求めよ。
4. 清涼飲料水 10.00 mL 中に含まれるアスコルビン酸を全て酸化するのに必要なヨウ素溶液は 0.25 mL であった。用いたヨウ素溶液は問3と同じヨウ素溶液である。清涼飲料水中のアスコルビン酸の重量パーセントを求めよ。このとき、清涼飲料水の密度は 1.00 g cm^{-3} とする。
5. アスコルビン酸の濃度は他の方法でも測定できる。液体クロマトグラフィーを用いた場合の分離原理について 100 字程度で説明せよ。

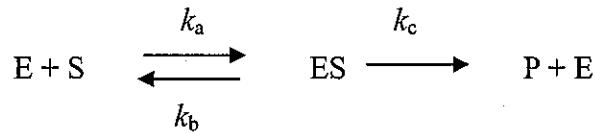
第2問

- I. 温度 T_1, T_2 の2つの熱源をもつ熱機関を以下のプロセスで運転する。 P_n は各段階の気体の圧力, V_n は気体の体積を表す($n=1,2,3,4$)。気体は理想気体とし、いずれの操作も可逆過程とする。以下の問いに答えよ。

	始状態	終状態
第1段階：等温膨張	(T_1, P_1, V_1)	(T_1, P_2, V_2)
第2段階：断熱膨張	(T_1, P_2, V_2)	(T_2, P_3, V_3)
第3段階：等温圧縮	(T_2, P_3, V_3)	(T_2, P_4, V_4)
第4段階：断熱圧縮	(T_2, P_4, V_4)	(T_1, P_1, V_1)

1. この熱機関の圧力と体積の P - V 線図を描き、熱機関が外部にした全仕事量 W_{total} を P - V 線図中に示せ。
2. この熱機関の温度とエントロピーの T - S 線図を描き、高温の熱源から得る熱 Q と W_{total} を T - S 線図中に示せ。
3. この熱機関の熱効率 η を T_1, T_2 を用いて表せ。また、問2で図示した T - S 線図を用いて η の表式について議論せよ。
4. この熱機関をヒートポンプとして運転することを考える。この時、ヒートポンプの成績係数を T_1, T_2 を用いて表せ。また、 T_1 を固定した場合、成績係数の T_2 依存性を説明せよ。

II. 数多くの酵素反応は下記に示す反応機構で説明することができる。なお、E は酵素，S は基質，ES は酵素と基質の結合状態，P は生成物を表す。また k_a, k_b, k_c は各反応の速度定数である。以下の問いに答えよ。



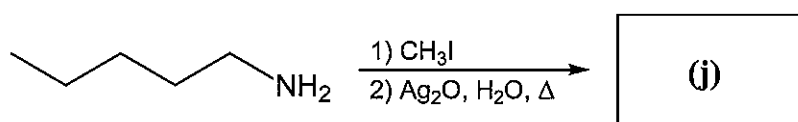
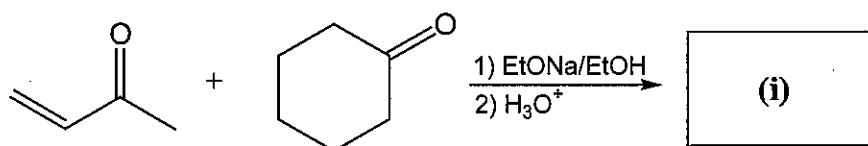
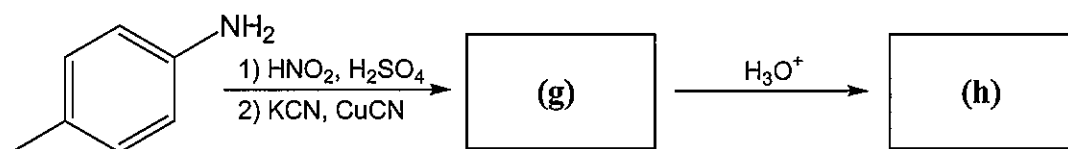
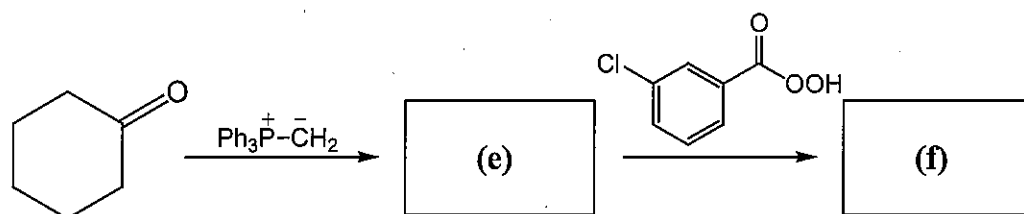
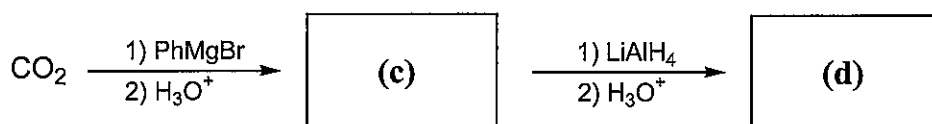
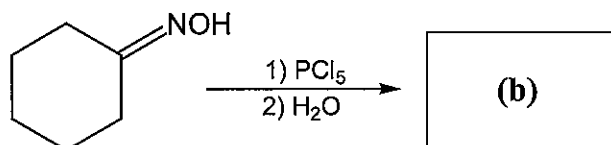
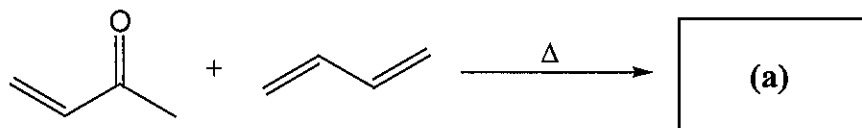
1. $\frac{d[\text{ES}]}{dt}$ を $[\text{E}], [\text{S}], [\text{ES}], k_a, k_b, k_c$ を用いて記せ。
2. 酵素の全濃度を $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}]$ ，定数を $K_M = \frac{k_b + k_c}{k_a}$ として，ある近似のもとに P の生成速度は下式で表せることを示せ。

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_c [\text{S}][\text{E}]_0}{K_M + [\text{S}]} \quad (1)$$

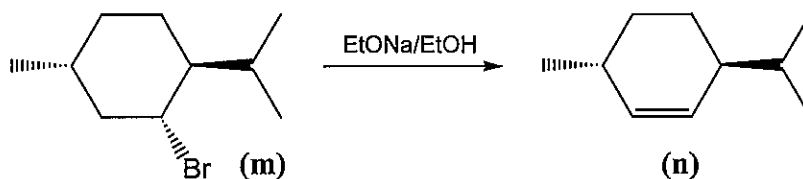
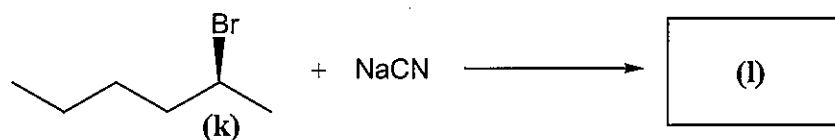
3. S が大過剰に存在し， $K_M \ll [\text{S}]$ と仮定できる時，(1)式を簡略化せよ。さらに P の生成速度の基質濃度依存性を簡潔に論ぜよ。
4. $K_M = 0.035 \text{ mol L}^{-1}$ ， $[\text{S}] = 0.110 \text{ mol L}^{-1}$ の時，P の生成速度は $1.15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ である。S が大過剰に存在する時の P の生成速度を求めよ。

第3問

I. 以下の反応における主生成物 (a)–(j) の構造式を描け。

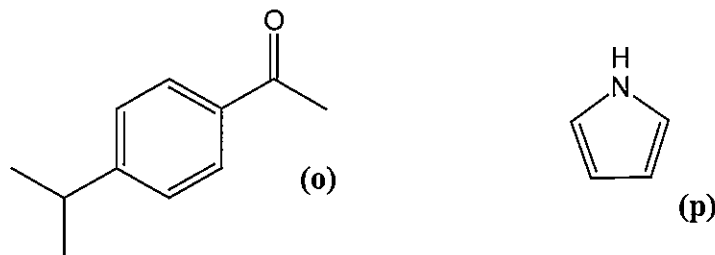


II. 化合物 **(k)** とシアン化ナトリウムの S_N2 反応により化合物 **(l)** が主生成物として得られる。化合物 **(m)** の $E2$ 反応により、化合物 **(n)** が主生成物として得られる。以下の問いに答えよ。



1. 化合物 **(k)** および **(m)** のキラル中心に対し、 R , S 配置を帰属せよ。
2. 化合物 **(l)** の構造式を立体構造がわかるように描け。また、化合物 **(l)** が主生成物として得られる理由を反応機構を示して説明せよ。
3. 化合物 **(n)** が主生成物として得られる理由を反応機構を示して説明せよ。

III. 芳香族化合物に関する以下の問いに答えよ。



1. ベンゼンを出発物質として、化合物 **(o)** を合成する経路を示せ。必要な試薬もすべて示すこと。
2. 化合物 **(p)** のニトロ化反応を行うと、化合物 **(q)** が主生成物として得られる。化合物 **(q)** の構造式を描け。また、化合物 **(q)** が主生成物として得られる理由を反応機構を示して説明せよ。

草 稿 用 白 紙

