

平成 31 年度 大学院入学試験問題 化 学

(応用化学専攻受験者用)

午前 9:00 ~ 11:00

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、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. 7問のうち、修士課程出願者は5問、博士課程出願者は4問を選んで解答すること。
4. 解答用紙は、修士課程出願者へは5枚、博士課程出願者へは4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。必要があれば、解答用紙の裏面を用いてもよい。
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、正しく切り取ること。したがって、解答用紙1枚につき2ヶ所切り取ることとなる。
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。

第 1 問 基礎物理化学

I. 1 mol の理想気体で満たされた図 1.1 のようなピストン-シリンダー装置がある。この装置は閉鎖系であり、可逆的に変化する。以下の問いに答えよ。ただし、気体の圧力を p 、体積を V 、温度を T とする。また気体定数 R は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。必要であれば以下の数値を利用せよ。

$$\ln 2 = 0.693, \quad \ln 3 = 1.10, \quad \ln 5 = 1.61, \quad \ln 10 = 2.30$$

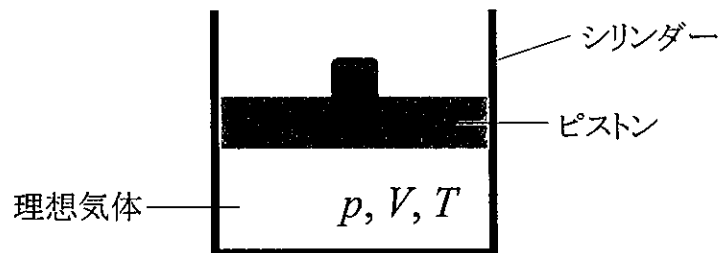


図 1.1

- 理想気体の状態方程式を示せ。また $V = 100 \text{ L}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした場合の圧力 p (kPa) を求めよ。ただし、 $1 \text{ kPa} = 1 \text{ J L}^{-1}$ である。
 - $T = 300 \text{ K}$ において、圧力 p を 200 kPa から 400 kPa へ増加した場合の理想気体になされた仕事量 ΔW (kJ) とエントロピー変化 ΔS ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) を求めよ。
 - 圧力一定または体積一定の場合の熱容量をそれぞれ C_p と C_v とする。 C_p と C_v の関係式を示せ。
 - 温度を T_i から T_f に上昇させたときの、圧力一定におけるエントロピー変化量と体積一定におけるエントロピー変化量をそれぞれ ΔS_p 、 ΔS_v とする。 $\Delta S_p / \Delta S_v$ を C_p と C_v を用いて表せ。またその答えに至る過程も示せ。
- II. 粒子が図 1.2 のような無限大のポテンシャルエネルギー障壁をもった長さ L の一次元箱に閉じ込められている。以下の問いに答えよ。ただし、ポテンシャルエネルギーを U 、波動関数を $\psi(x)$ 、プランク定数を h 、 $\hbar = h / 2\pi$ とする。

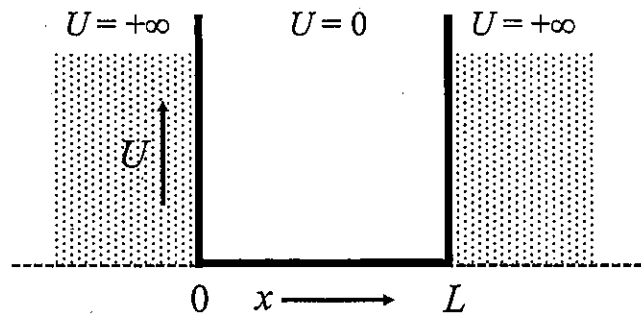


図 1.2

1. 粒子の全エネルギー E を粒子の質量 m と運動量 p を用いて表せ。
2. シュレディンガー方程式 $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$ を $m, \hbar, x, \psi(x)$ を用いて表せ。ここで、 \hat{H} はハミルトニアン演算子、 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ は運動量演算子である。
3. シュレディンガー方程式を解くことにより、固有関数 $\psi_n(x) = C \sin \frac{n\pi x}{L}$ が得られる。 n は量子数 ($n = 1, 2, 3, \dots$)、 C は定数である。量子数 $n = 1$ における固有関数 $\psi_1(x)$ を図示せよ。またポテンシャルエネルギー障壁が有限の場合の $\psi_1(x)$ を図示し、その障壁が無限の場合と比べて $\psi_1(x)$ はどのように異なるか説明せよ。

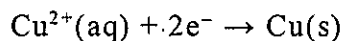
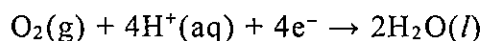
第 2 問 基礎無機化学

I. 次の物質の下線部の原子の酸化数を答えよ。



II. 中性条件において、過酸化水素と過マンガン酸カリウムを反応させた場合の半反応式と全反応式を記せ。

III. 以下の半反応式に基づく銅の酸化に関する以下の問いに答えよ。



1. 全反応式を記せ。
2. 銅の酸化と pH との関係を簡潔に述べよ。
3. 銅でできた屋根では、上述した反応は実際にはあまり進行しない。その理由を簡潔に述べよ。

IV. 窒素酸化物に関する以下の問いに答えよ。

1. NO の分子軌道のエネルギー準位を電子配置とともに図示せよ。
2. NO と NO⁺ の結合次数を示せ。
3. NO と NO⁺ の磁性について、簡潔に述べよ。

V. ハロゲン化物に関する以下の問いに答えよ。

1. HF, HCl, HBr, HI を、沸点が高い順に並べ、その理由を簡潔に述べよ。
2. HF, HCl, HBr, HI を、同じ濃度の水溶液の pH が小さい順に並べ、その理由を簡潔に述べよ。

VI. 置換オキソ酸に関する以下の問いに答えよ。

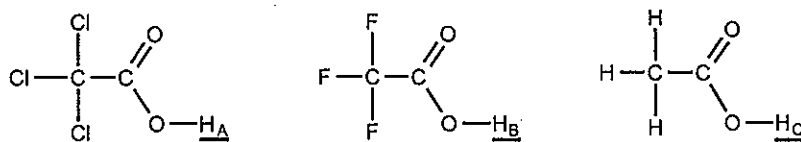
1. フルオロ硫酸 O₂SF(OH) は、硫酸 O₂S(OH)₂ よりも強い酸である理由を簡潔に述べよ。
2. アミド硫酸 O₂S(NH₂)(OH) は、硫酸 O₂S(OH)₂ よりも弱い酸である理由を簡潔に述べよ。

第3問 基礎有機化学

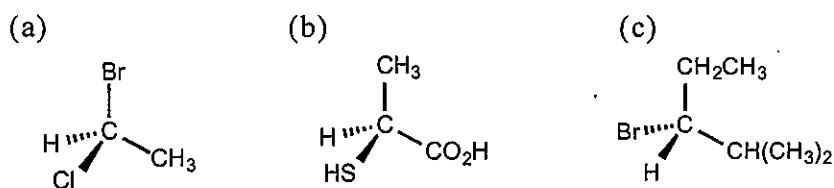
I. 次の汎用的な有機溶媒の構造式を描け。

- (a) アセトン (b) ジエチルエーテル (c) テトラヒドロフラン
 (d) ジメチルスルホキシド (e) *N,N*-ジメチルホルムアミド

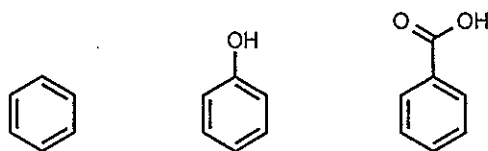
II. 次の下線が引かれた3つの水素 (H_A , H_B , H_C) を pK_a が大きい順に並べよ。また、その理由を述べよ。



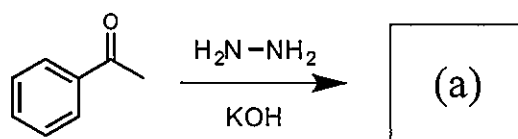
III. 次の3つの分子のキラル中心の *R/S* 配置を示せ。

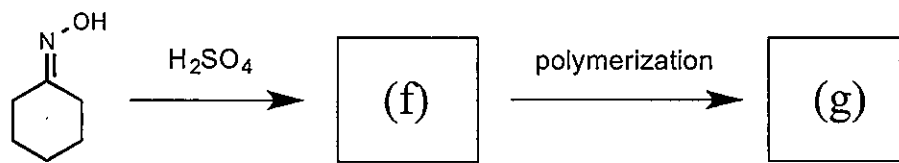
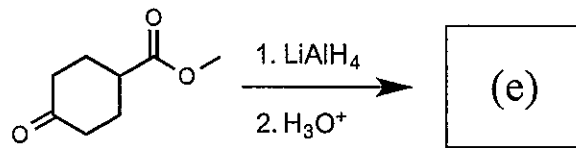
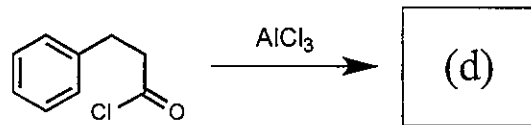
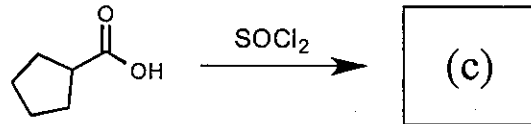
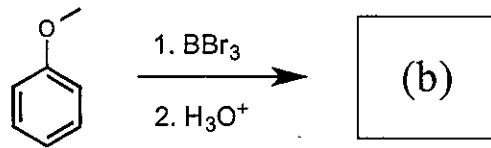


IV. 次の3つの分子を芳香族求電子置換反応における反応性が高い順に並べよ。また、その理由を述べよ。

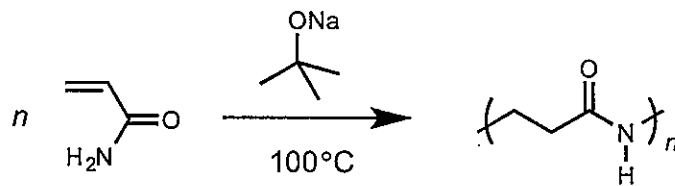


V. 以下の反応における主生成物(a)~(g)の構造式を描け。





VI. アクリルアミドをナトリウム *tert*-ブトキシド存在下 100 °C で重合したところ、ポリ(β-アラニン)が得られた。反応機構を示せ。



第 4 問 物理化学

水溶液中における酵素に関する以下の反応を考える。



k_1, k_{-1}, k_{11} : 各反応の速度定数

ここで、EH はプロトン化した酵素、S は基質、P は生成物である。酵素-基質複合体 ESH は、次式に従って速やかにプロトン化または脱プロトン化し平衡状態にあると仮定する。



K_{a1}, K_{a2} : 平衡定数

以下の問いに答えよ。

- I. 平衡定数 K_{a1}, K_{a2} を濃度 $[\text{H}^+], [\text{ES}^-], [\text{ESH}], [\text{ESH}_2^+]$ (mol L^{-1}) を用いて表せ。ただし活量係数は 1 とする。
- II. ESH の生成速度 $\frac{d[\text{ESH}]}{dt}$ を $[\text{EH}], [\text{S}], [\text{ESH}], k_1, k_{-1}, k_{11}$ を用いて表せ。
- III. 酵素の全濃度 $[\text{E}]_T$ (mol L^{-1}) は $[\text{E}]_T = [\text{EH}] + [\text{ESH}_2^+] + [\text{ESH}] + [\text{ES}^-]$ によって与えられる。 $f = \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right)$ として、
 $[\text{E}]_T = [\text{EH}] + f[\text{ESH}]$ を示せ。
- IV. 酵素の水溶液に時間 $t = 0$ で基質 S を加えたところ、図 4.1 に示す濃度 $[\text{P}]$ の時間変化が観測された。このときの濃度 $[\text{ESH}]$ の時間変化の概形を図 4.1 と同じ時間範囲で示せ。

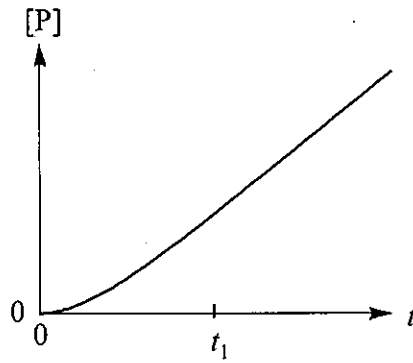


図 4.1

V. 図 4.1 の $t > t_1$ における生成物 P の生成速度 $\frac{d[P]}{dt}$ を v とする。

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_{II}}{k_1} \text{ として, } v = \frac{k_{II}[E]_T[S]}{K_M + [S]f} \text{ を示せ。}$$

VI. 速度 v の濃度 $[S]$ 依存性として正しい曲線を図 4.2 の (a)~(f) の中から選べ。また, v の最大値 V_{max} を $[E]_T, k_{II}, f$ を用いて表せ。

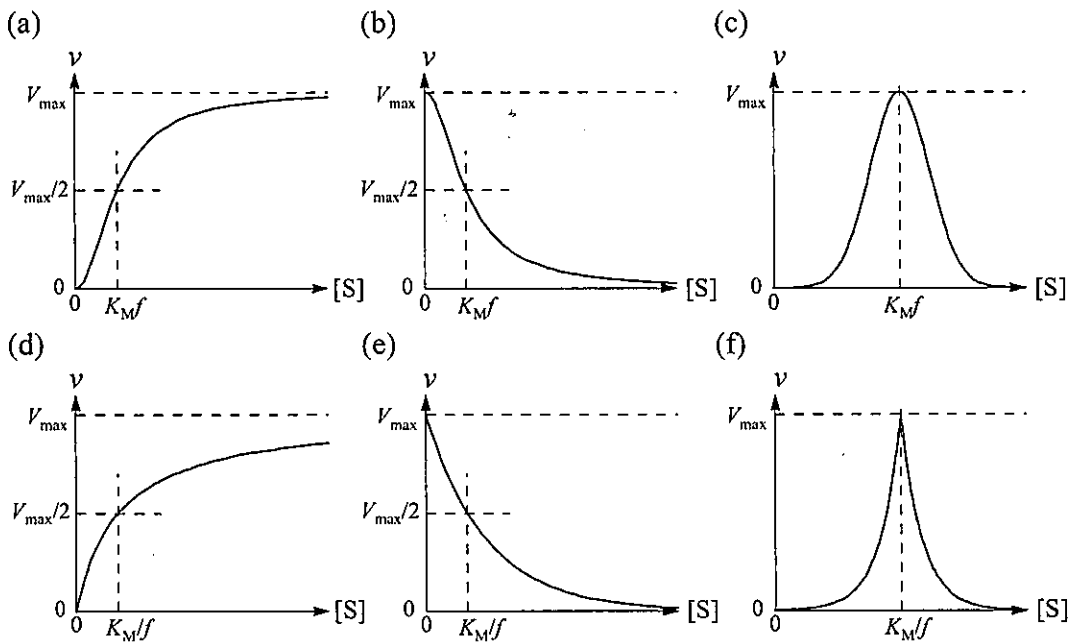


図 4.2

VII. V_{max} の pH 依存性について, 以下の問いに答えよ。

1. $\text{pH} = x$ のとき, V_{max} を $\text{p}K_{a1}, \text{p}K_{a2}$ を用いて, x の関数として表せ。

2. $pK_{a1} = 3.0$, $pK_{a2} = 9.0$ の場合を考える。 $pH = 3.0$ において $V_{max} = 5.0 \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ であるとき, V_{max} を pH の関数としてプロットしたグラフの概形を描け。

VIII. 多くの場合, 酵素はある pH 範囲でのみ活性を示す。その理由を論ぜよ。

第 5 問 無機化学

塩化ナトリウム型の結晶構造をもつ無機化合物 (MX, 図 5.1) に関する以下の問いに答えよ。ここで, M は金属元素, X は酸素属元素もしくはハロゲン元素, a は格子定数である。反応式において, 固体には(s)を, 液体には(l)を, 気体には(g)を, 水溶液には(aq)を明示せよ。必要であれば, 次に示す原子量を用いよ: Ca, 20; Ti, 22; Mn, 25; Ni, 28。

I. (i) ~ (xiii) の空欄を適切な語句, 記号, または数字で埋めよ。

(i) エンタルピー $\Delta_L H^\circ$ とは, 固体が解離して気体のイオンになる反応の標準モルエンタルピー変化である。この反応は常に (ii) 反応であるから, $\Delta_L H^\circ$ は正の値をとる。与えられた条件下で取り得る最も安定な結晶構造は, (iii) 項を無視すれば, $\Delta_L H^\circ$ が最も大きい構造である。M イオンと X イオンのクーロン相互作用により MX が形成されるという仮定で計算した $\Delta_L H^\circ$ が測定値とよく一致するならば, MX は (iv) 化合物と考えられる。食い違いがあれば, その程度は (v) 結合が寄与している度合いを示している。

M のイオン半径が小さくなると, $\Delta_L H^\circ$ は大きくなる一般的傾向にある。一方, MO (X = O) において, Ti^{2+} は Mn^{2+} よりも大きなイオン半径をもつにもかかわらず, TiO は MnO よりも大きな $\Delta_L H^\circ$ を示す。酸素八面体結晶場の配位子場分裂パラメータを Δ_o とすると, 配位子場安定化エネルギーは, TiO では (vi), MnO では (vii) と見積もられる。従って TiO の大きな $\Delta_L H^\circ$ は (viii) に由来する。

ボルン・マイヤー式は, イオン固体の $\Delta_L H^\circ$ の推定に用いられる。 a が同程度である NaCl と MgO では, MgO の $\Delta_L H^\circ$ は NaCl の (ix) 倍程度になる。X が F, Cl, Br, I と原子番号が大きくなるに従い, 実験値とボルン・マイヤー式から見積もった推定値とのずれは (x) なる。このずれは X の大きな (xi) に起因する。

一般に, アルカリ金属ハロゲン化物は水溶性であるが, LiF の水への (xii) は低い。これは, Li^+ のイオン半径が小さく, その大きな $\Delta_L H^\circ$ が (xiii) エンタルピーによって補償できないためである。

II. 水素化ナトリウム $NaH(s)$ と水 $H_2O(l)$ との反応式を示せ。また, $NaH(s)$ が水と反応して燃えると, その火を消すのは容易ではない。 $NaH(s)$ に起因する火災で, 実質的かつ有効な消火方法を 1 つあげ, その理由を簡潔に述べよ。

III. 金属酸化物($X = O$)に関する以下の問いに答えよ。

1. 単純なイオンモデルでは、 CaO は Ca^{2+} と O^{2-} から構成されていると見なせる。 Ca^{2+} と O^{2-} の電子配置を示せ。
2. 絶縁性を示す CaO の電子バンド構造 (図 5.2) において、価電子帯上端近傍の電子状態を形成する主要な元素とその軌道、および伝導帯下端近傍の電子状態を形成する主要な元素とその軌道を示せ。
3. TiO における Ti^{2+} の電子配置を示せ。また、 TiO が金属的電気伝導性を示す理由を簡潔に述べよ。
4. 定比組成の NiO は絶縁体である。価電子帯上端近傍の電子状態を形成する主要な元素とその軌道、および伝導帯下端近傍の電子状態を形成する主要な元素とその軌道を示せ。
5. 一般に NiO は不定比性を示す化合物であり、その組成は Ni_{1-x}O で表される。 Ni_{1-x}O 組成の化合物において、① Ni 空孔が電子バンド構造に及ぼす影響、② Ni 空孔が電気伝導性に及ぼす影響を簡潔に述べよ。

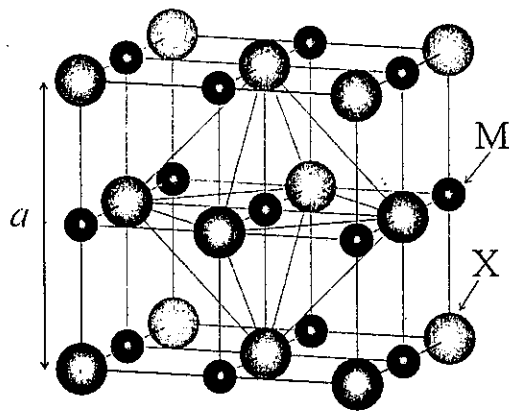


図 5.1

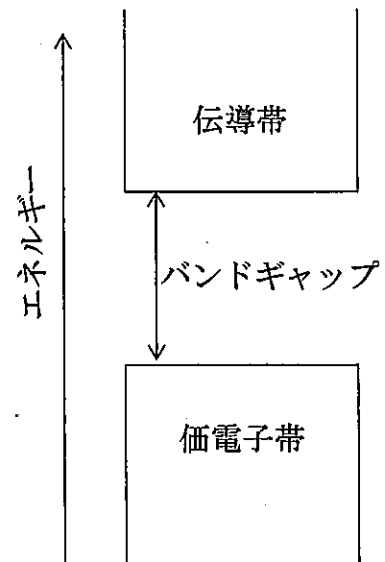
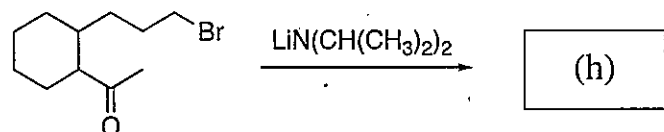
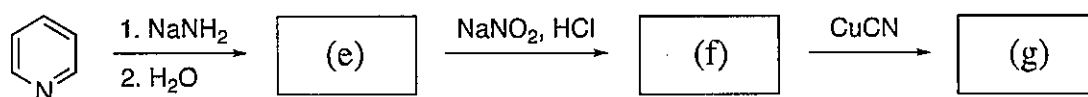
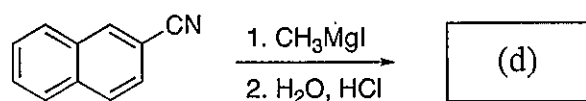
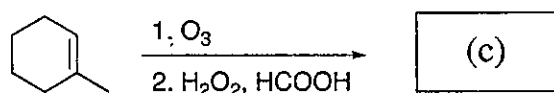
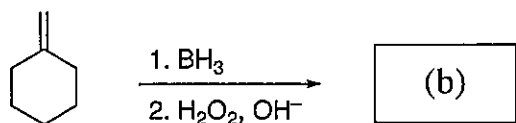
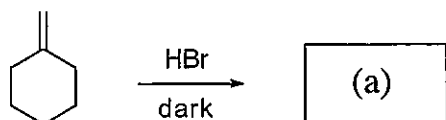


図 5.2

第 6 問 有機化学

I. 以下の反応における主生成物(a)~(h)の構造式を描け。

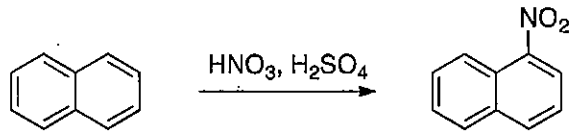


II. 酸塩基性に関して以下の問いに答えよ。

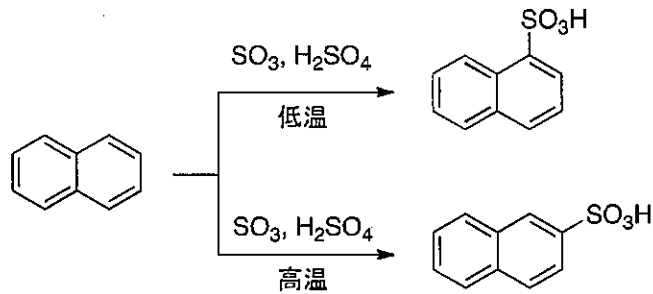
- フェノール, *p*-ニトロフェノール, *m*-ニトロフェノールを酸性が強い順に並べよ。また, その理由を説明せよ。
- ピリジンとピロールは, どちらが強い塩基性を示すか, 理由とともに答えよ。
- 1,8-ビス(ジメチルアミノ)ナフタレンと *N,N*-ジメチルアニリンは, どちらが強い塩基性を示すか, 理由とともに答えよ。

III. ナフタレンの置換反応に関して以下の問いに答えよ。

1. ナフタレンのニトロ化では、1-ニトロナフタレンが主生成物として得られる。その理由を説明せよ。

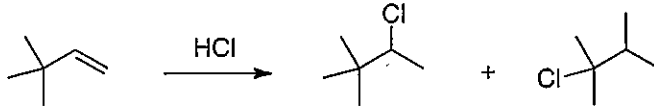


2. ナフタレンのスルホン化では、低温では1-ナフタレンスルホン酸、高温では2-ナフタレンスルホン酸が主生成物として得られる。その理由を説明せよ。

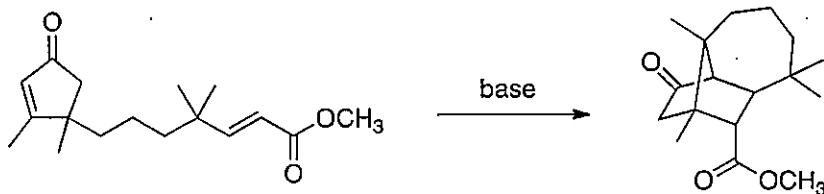


IV. 以下の反応の機構を示せ。

1.



2.



第7問 分析化学

以下の問いに答えよ。ただし温度 T は 298 K である。必要であれば以下の値を用いてよい。

気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, $\ln 10 = 2.30$

- I. Fe(II)塩の溶液を Ce(IV)塩の溶液で滴定しようとした。この実験では指示薬を使わずに電位差計によって滴定の状態を検出する。2つのビーカーを用意し、図 7.1 の装置を組み立てた。しかし、この装置では電位を正しく測定できなかった。そこで、ある部品を加えたところ測定できるようになった。以下の問いに答えよ。ここでは、以下に示す半反応以外は考えなくてよい。

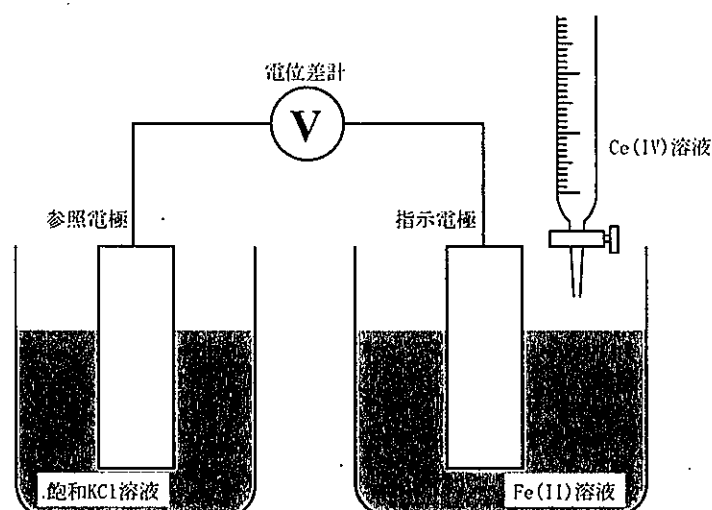
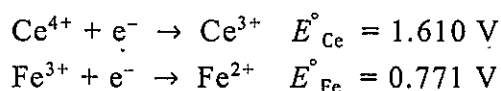


図 7.1

- 図 7.1 の装置に加えた部品の名称を答えよ。また、それが必要な理由も簡潔に示せ。
- このような滴定を何というか。
- 滴定において進行する反応の反応式を示せ。
- 上記の反応の平衡定数を K とする。 $\log_{10} K$ の値を答えよ。答えに至る過程も示せ。

5. 上記の滴定の当量点における電位を求めよ。答えに至る過程も示せ。

II. 免疫グロブリン (IgG) のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) ポリアクリルアミドゲル電気泳動を行った。以下の問いに答えよ。

1. 50 kg mol^{-1} と 25 kg mol^{-1} の位置にバンドが現れることを想定していたが、実験の結果、 50 kg mol^{-1} より大きな位置にバンドが1本だけ見られた。その原因を記せ。また、想定どおりの結果を得るための方法について、その目的に一般的に用いられる試薬名とともに答えよ。
2. 泳動開始地点がアルカリ性で終端が酸性という pH 勾配を持った SDS の入っていないポリアクリルアミドゲルを用いて、以下の4種のオリゴペプチドを電気泳動により分離した。①～④のオリゴペプチドを泳動距離の長い順に並べよ。また、泳動距離が異なる理由を pK_a と pH という語句を用いて説明せよ。オリゴペプチドの分子量は泳動距離に影響しないものとする。

① Arg-Glu-Lys-Ala-Asp-Gly

② Ala-Lys-His-Gly-Ser-Lys

③ Arg-Lys-Ala-Arg-Gly-Arg

④ Glu-Gly-Ala-Asp-Glu-Asp

III. 以下の問いに答えよ。

1. 直径 10 nm, 深さ 20 nm の微細な孔を持つ固体表面を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察した。得られたデータから、孔の直径と深さを求めると、実際より小さい値であった。その原因を説明せよ。また、より正確な値を得るための方法を示せ。
2. 均一な粒径の微細な粉末を X 線回折法で分析したところ、同じ素材からなる単結晶基板と比べて、ピークの幅が広がった。その原因を説明せよ。