

平成24年度 総合化学院修士（博士前期）課程

入学試験問題

専門科目 A群（時間 9:30～12:00）

- 注意（1） 「物理化学」(A2-1), 「生物化学」(A2-2), 「有機化学」(A2-3)  
「分子生物学」(A2-4), 「無機化学」(A2-5)  
「物理学」(A2-6), 「分析化学」(A2-7) (各2問)  
の合計7科目, 14問が出題されている。  
上記の科目の中から2科目, 合計4問を選択して解答しなさい。  
3科目以上解答した場合, 全科目採点されない。
- (2) 配点は1科目100点である。
- (3) 解答はそれぞれ各設問につき1枚の答案用紙に書きなさい。  
また, 各答案用紙には科目名, 設問番号および受験番号を必ず記入しなさい。解答を答案用紙の表面に書ききれない場合は, 同じ答案用紙の裏面に記入してもよい。ただしその場合は, 裏面に記入があることを明記すること。
- (4) 答案用紙は全部で4枚ある。4枚ともすべて提出しなさい。
- (5) 草案用紙は全部で2枚あり, 1枚にはマス目が印刷されている。草案用紙は提出する必要はない。

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-1 (1/4)	試験科目	物理化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 多電子原子に関する以下の問(1)~(3)に答えなさい。

(1)

- (ア) 水素原子とヘリウム原子の第一イオン化ポテンシャルは、それぞれ 13.6 eV, 24.6 eV である。このように、同一周期内の原子のイオン化ポテンシャルは、原子番号の増加とともに大きくなる傾向が見られる。多電子原子の1電子軌道のエネルギーが次式で近似できるものとして、この理由を50字程度で説明しなさい。

$$E_n = -\frac{m_e e^4 Z_{\text{eff}}^2}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2}$$

ただし、 $h$  はプランク定数、 $m_e$  は電子の質量、 $e$  は電荷素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $Z_{\text{eff}}$  は実効原子番号、 $n$  は主量子数である。

- (イ) ヘリウム原子の実効原子番号  $Z_{\text{eff}}$  を有効数字2桁で答えなさい。求め方も示すこと。
- (ウ) 上記(イ)で求めたヘリウム原子の実効原子番号  $Z_{\text{eff}}$  が2からずれる理由を、50字程度で説明しなさい。

(2)

- (エ) ナトリウムランプからのオレンジ色の発光はD線と呼ばれ、ナトリウム原子の3p軌道に励起された電子が3s軌道に遷移するときのものである。このように多電子原子では、主量子数が同じ軌道のエネルギーの縮退が一部解けている。ナトリウム原子の3s軌道と3p軌道を例に挙げ、「動径分布関数」と「浸透」という言葉を使って、この理由を100字程度で説明しなさい。
- (オ) 分光器を使ってナトリウムのD線を観測すると、2本に分裂していることがわかる。スピン軌道カップリングの内容を含めて、この理由を100字程度で説明しなさい。

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-1 (2/4)	試験科目	物理化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

(3)

(カ) ヘリウム中で放電すると、ヘリウム原子の電子状態は様々な状態へと励起される。励起エネルギーの低い順に第一、第二励起状態とすると、それぞれの項(a), (b)と電子配置(c), (d)を、下表の基底状態の例にならって答えなさい。

状態/エネルギー (eV)	項	電子配置
基底状態/0.00	(例) $1^1S_0$	(例) $1s \uparrow \downarrow$ 2s — 2p — — —
第一励起状態/19.82	(a)	(c)
第二励起状態/20.62	(b)	(d)

(キ) 上記(カ)の励起状態のうち、準安定ヘリウム原子としてさまざまな分子のイオン化のために利用されているのはどちらか答えなさい。また、その理由を「選択律」と「寿命」という言葉を使って100字程度で答えなさい。

化学2 日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

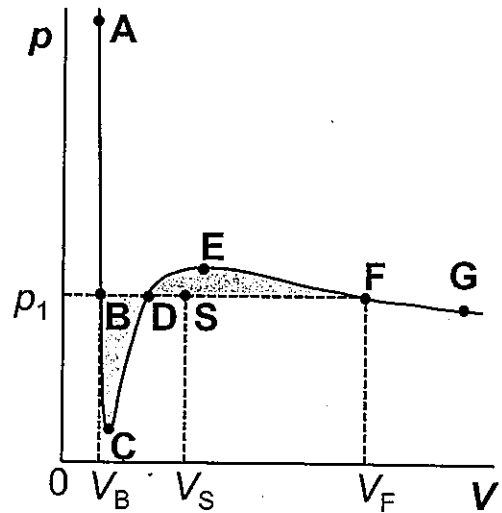
科目記号	A 2 - 1 (3 / 4)	試験科目	物理化学
------	-----------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問2 臨界温度  $T_c$  以下において, van der Waals の状態方程式

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

によって圧力  $p$  と体積  $V$  の等温線をかくと、右図のようなグラフとなる。ここで、 $R, T, V_m$  はそれぞれ、気体定数、温度、物質のモル体積であり、 $a, b$  は van der Waals 定数である。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



- (1) 状態AからGに変化させたとき、体積  $V_B$  から  $V_F$  において物質は2相共存となる。そのため、実際の等温線はグラフに示したような曲線にならず、圧力が  $p_1$  で一定のBFを通る直線となる。曲線 AB, 直線 BF, 曲線 FG における相の状態を (a) ~ (f) の中から選び記号で答えなさい。

- (a) 気相 (b) 固相 (c) 液相  
(d) 気相—液相共存 (e) 気相—固相共存 (f) 固相—液相共存

- (2) 直線BFにおいて、分子間の引力と反発力の関係を50字程度で説明しなさい。また、その状態における van der Waals の状態方程式の第1項と第2項について、(a) ~ (c) の中から最も適切な関係を選び記号で答えなさい。

- (a)  $\frac{RT}{V_m - b} \ll \frac{a}{V_m^2}$  (b)  $\frac{RT}{V_m - b} \approx \frac{a}{V_m^2}$  (c)  $\frac{RT}{V_m - b} \gg \frac{a}{V_m^2}$

- (3) グラフにおいてグレーで示されている BCDB と DSFED で囲まれる部分の面積が意味する物理量及び、それらの2つの物理量の大小関係を100字程度で説明しなさい。説明には式を用いてもよい。また式は、説明文の字数には含めなくてよい。

化学2日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 2 - 1 (4 / 4)	試験科目	物理化学
------	-----------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

- (4) 点Sにおいて共存する二つ相のモル分率比を  $V_B, V_S, V_F$  を用いて示しなさい。
- (5) 理想溶液としてふるまう物質X, Yの2成分系を考える。各成分の分圧を  $p$ , 純粋な物質の蒸気圧を  $p^*$ , モル分率を  $x$  とすると全蒸気圧  $p_{\text{total}}$  は下記の式で与えられる。

$$p_{\text{total}} = p_X + p_Y = x_X p_X^* + x_Y p_Y^*$$

ここで  $x_X = 0.20$ ,  $x_Y = 0.80$ ,  $p_X^* = 2.8 \text{ kPa}$ ,  $p_Y^* = 6.0 \text{ kPa}$  とする。液体の状態から圧力を下げた場合, 気化が開始する圧力  $p_{\text{liq}}$ , 気化が完了する圧力  $p_{\text{gas}}$  を答えなさい。

化学2 日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-2 (1/3)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 次の文章を読み、以下の問(1)～(7)に答えなさい。

ATPは細胞内で様々な反応のエネルギー通貨として働く重要な化合物である。ATPは、食事によって取込まれた糖質、脂質、タンパク質を分解することで得たエネルギーを用いて合成される。糖質は単糖のグルコースまで異化された後、解糖系に入る。1分子のグルコースは、細胞質において解糖系の一連の反応によって、2分子の A に代謝される。細胞内小器官であるミトコンドリアに入った A は、酸化されて代謝系の鍵となる分子である B になった後、C と縮合しクエン酸を生成することによってクエン酸サイクルと呼ばれる反応系に入る。クエン酸サイクルが回転すると、電子受容体の  $\text{NAD}^+$  及び  $\text{FAD}$  が、それぞれ  $\text{NADH}$  と  $\text{FADH}_2$  に還元される。その後、 $\text{NADH}$  と  $\text{FADH}_2$  からの電子は、ミトコンドリア内膜内の電子伝達系分子の間を、次々に低いエネルギー準位に移っていく。この伝達に共役して、ミトコンドリア内膜の内側(マトリックス)と外側(外膜との膜間部)でプロトンの濃度勾配が形成される。こうしてできたプロトン駆動力によって、 $\text{ADP}$  と  $\text{P}_i$  から  $\text{ATP}$  が合成される。

- (1) A ～ C に入る適切な語句を答えなさい。
- (2) 解糖系の反応のうち、(a) リン酸化、(b) 異性化が起こる反応の例を、その反応を触媒する酵素と共にそれぞれ一つずつ答えなさい。
- (3) 解糖系からクエン酸サイクルにかけての一連の反応で、グルコース1分子あたり、何分子の  $\text{NADH}$  と  $\text{FADH}_2$  が生成するかを答えなさい。
- (4) 図1に  $\text{NAD}^+$  と  $\text{FAD}$  の構造式の一部を示す。それぞれの還元型である  $\text{NADH}$  及び  $\text{FADH}_2$  の構造式の一部を記しなさい。

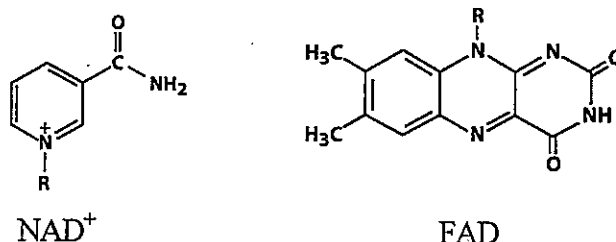


図1

- (5) プロトン駆動力  $\Delta p$  は膜電位  $\Delta \phi$  と膜内外の  $\text{pH}$  の差を使って次式のように表される。

$$\Delta p = \Delta \phi - \frac{2.303RT}{F} \Delta \text{pH}$$

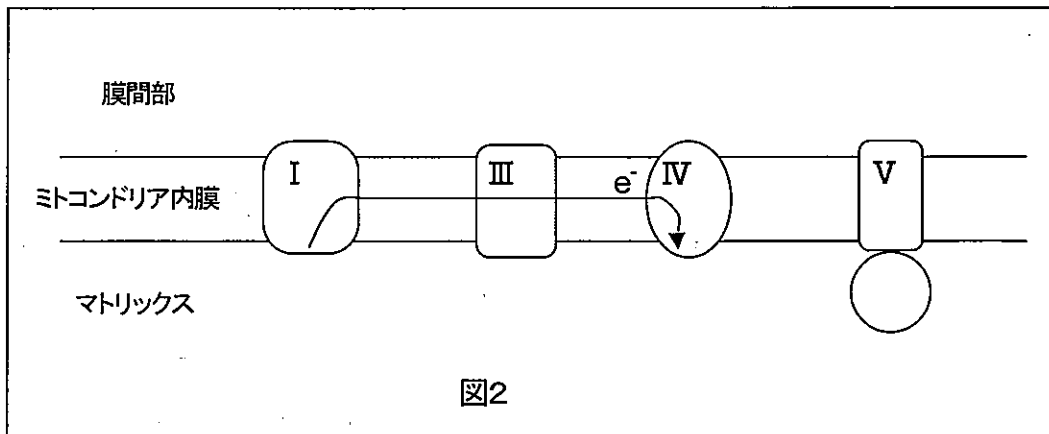
化学2 日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-2 (2/3)	試験科目	生物化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

$R, T, F$ はそれぞれ、気体定数 ( $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), 絶対温度 (K), ファラデー定数 ( $96,500 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) である。37 °Cでミトコンドリア内膜の外側 (膜間部) のpHが内側 (マトリックス) より1.4低く、膜電位が0.12 V (外側が正) のときのプロトン駆動力を求めなさい。

- (6) 図2はミトコンドリア内膜における電子伝達とATP合成の共役の仕組みを模式的に表そうとしているが、①プロトン ( $\text{H}^+$ ) が移動する部位とその方向, ②NADHが酸化される部位, ③ $\text{O}_2$ が $\text{H}_2\text{O}$ に還元される部位, ④ATPが生成する部位が、まだ示されていない。答案用紙に図2を書き写し、そこに①～④を矢印等によって書き加えて、模式図を完成しなさい。



注:ローマ数字は複合体の番号を示している。

- (7) ATPは、加水分解によって大きな自由エネルギーを放出する“高エネルギー”結合をもつ。それはどのような結合か、また、その結合が“高エネルギー性”をもつ理由を150字程度で説明しなさい。図を用いて説明してもよい。

設問2 次の文章を読み以下の問(1)～(7)に答えなさい。

生体内で機能するタンパク質の一部は様々な形で他の物質を認識・結合する。その代表的な例として、酵素・基質間の結合や抗体 (免疫グロブリン, IgG)・抗原間の結合がある。

酵素はその基質と特異的に結合した後           A           と呼ばれる部分の官能基の並びにより遷移状態の           B           を下げることで基質から生成物を生じる化学反応を触媒する。酵素は基質と結合するだけで触媒作用が強まるが、その(1)大きな要因として近接効果と配向効果がある。さらに、(2)遷移状態優先結合と呼ばれる酵素の性質も触媒作用に大きく寄与している。(3)この性質に基づき酵素に対する阻害剤の開発がおこなわれる。

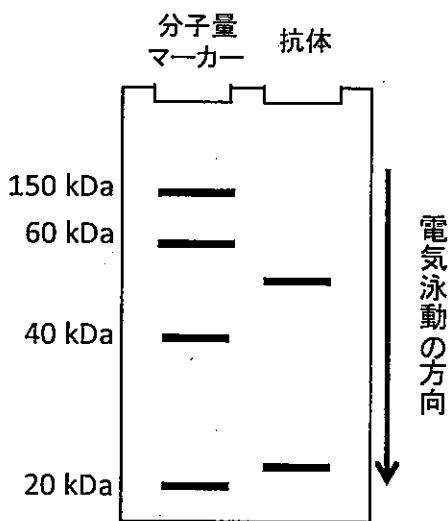
抗体は非常に高い特異性で抗原に結合する。(4)抗体 (IgG) の多くは約23 kDaの           C           二つと53～75 kDaの           D           二つからなる4量体である。(5)抗体はその高い特異性を利用してタンパク質の検出に応用されている。

化学2日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 2-2 (3/3)	試験科目	生物化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

- (1)  ~  に入る適切な語句を答えなさい。
- (2) 下線部(ア)の近接効果, 配向効果をそれぞれ60字程度で説明しなさい。
- (3) 下線部(イ)の遷移状態優先結合がなぜ触媒作用を促進するのか60字程度で説明しなさい。
- (4) 下線部(ウ)について酵素の阻害剤としてどのような構造をもつ物質が適しているか30字程度で答えなさい。
- (5) ある酵素に下線部(ウ)のような阻害剤  $7.5 \mu\text{M}$  加えたところ見かけのミカエリス定数( $K_M$ )が阻害剤が無いときの4倍になったが、反応の最大速度( $V_{\text{max}}$ )は変化しなかった。この阻害剤の阻害定数( $K_i$ )を求めなさい。
- (6) 下線部(エ)について、抗体を $\beta$ メルカプトエタノールあるいはジチオスレイトール(DTT)を含む溶液に入れ  $95^\circ\text{C}$ , 1分間処理後, SDS ポリアクリルアミドゲルで電気泳動すると下図のような泳動パターンを得た。そのような処理をしないで, 同じ分子量マーカータンパク質とともに泳動した場合はどのような泳動パターンになるか答案用紙に下図にならって書きなさい。またそのようなパターンになる理由を150字程度で述べなさい。



SDSポリアクリルアミド電気泳動

- (7) 下線部(オ)の抗体の特異性を利用したタンパク質精製法の内容を200字程度で説明しなさい。



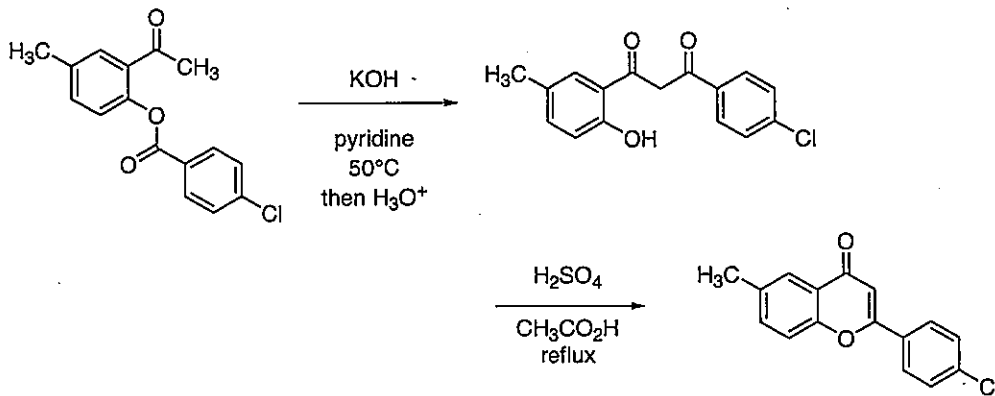
化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-3 (1/2)	試験科目	有機化学
------	------------	------	------

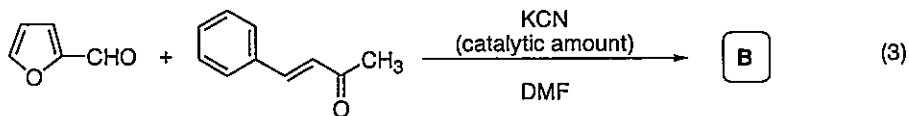
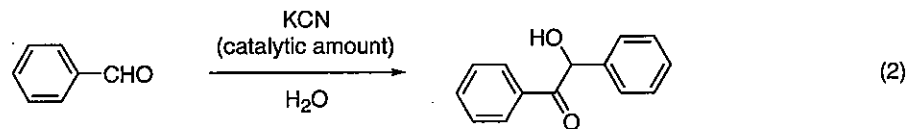
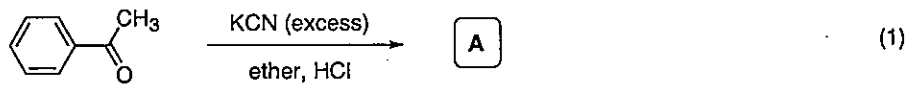
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 次の問(1)および(2)に答えなさい。

(1) 次の合成経路について、各段階の反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。



(2) 次に示した反応式(1)~(3)について、問(a)~(e)に答えなさい。



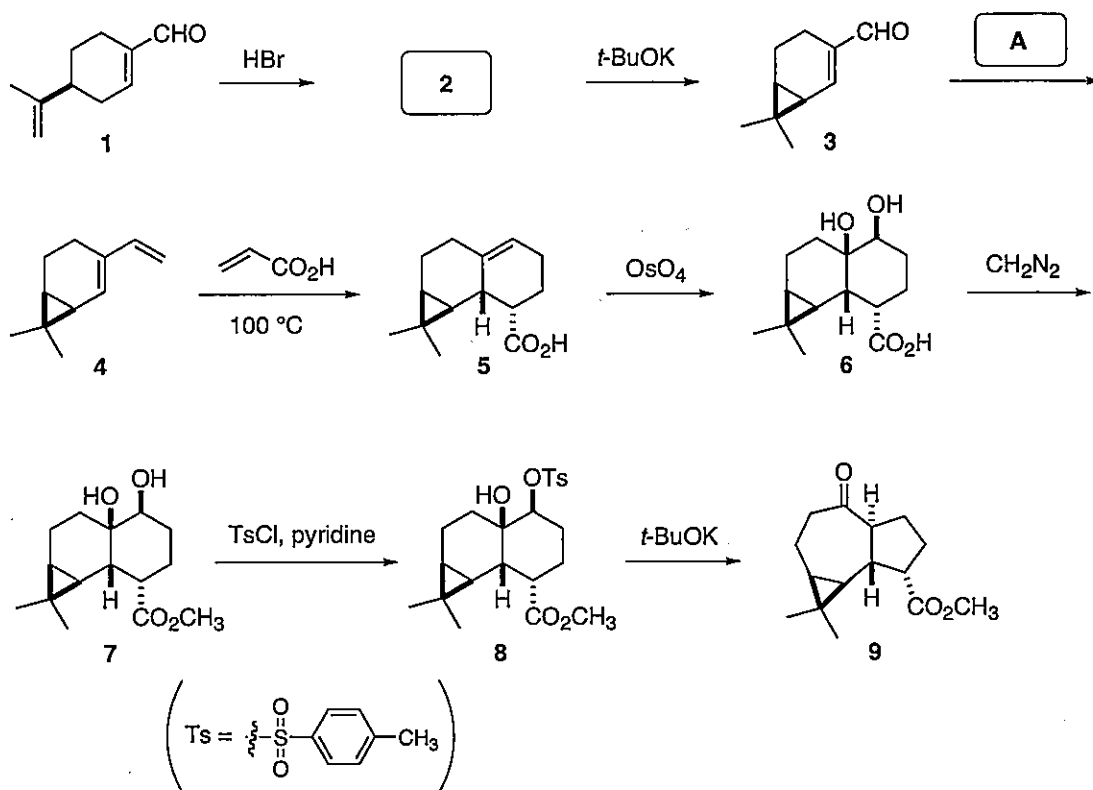
- 式(1)の反応生成物Aの構造式を記しなさい。
- 式(1)の反応で、生成物を安全かつ効率良く得るには、原料とKCNの混合溶液にゆっくりとHClを添加することが望ましい。このような手順で実験を行う理由を記しなさい。
- 式(2)の反応は、芳香族アルデヒドでは進行するが、脂肪族アルデヒドではうまく進行しない。その理由を記しなさい。
- 式(2)の反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- 式(3)の反応生成物Bの構造式を記しなさい。

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-3 (2/2)	試験科目	有機化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 次の反応スキームについて、問(1)～(6)に答えなさい。



- (1) 化合物2の構造式を記しなさい。
- (2) 化合物3から4を合成するために用いる試薬Aの化学構造式を記し、その反応機構を曲がった矢印を用いて説明しなさい。
- (3) 化合物4から5が立体選択的に生成する理由を説明しなさい。必要ならば、図を用いてもよい。
- (4) 化合物6から7が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて説明しなさい。
- (5) 化合物6から7を合成することができる別の試薬、または試薬の組み合わせを1つ記しなさい。
- (6) 化合物8から9が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて説明しなさい。

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 2-4 (1/2)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

**設問1** DNA マイクロアレイに関する次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

DNA マイクロアレイとは、スライドガラスやシリコン上に数万から数十万種類のプローブと呼ばれる DNA 断片を高密度に配置・固定化したもの (DNA チップ) を利用して、遺伝子の発現パターンを網羅的に解析する手法である。例えば、ヒトの遺伝子断片をプローブとして固定化したものを用意して、ヒトの細胞から抽出した (ア) mRNA を (イ) 逆転写酵素で相補的な DNA に変換したものを (ウ) ハイブリダイゼーションさせることで、ヒト細胞に発現している遺伝子情報を網羅的に検出することが可能である。近年ではプローブとして固定化する DNA とハイブリダイゼーションに用いる DNA を工夫することで遺伝子の発現解析以外にも利用されるようになってきている。例えば、全ゲノム DNA 配列をカバーするプローブを固定化した DNA チップとクロマチン免疫沈降法 (Chromatin immunoprecipitation : ChIP) を組み合わせると、(エ) 転写因子などが結合する部位を網羅的に解析することが可能である。

(注) クロマチン免疫沈降法とは

タンパク質に対する特異的抗体を用いてタンパク質と DNA との結合を研究する方法の一つであり、特定のタンパク質が結合する DNA の領域とその配列を明らかにする方法である。

実験方法の概略

- i) 細胞をホルムアルデヒドなどで処理し、タンパク質-DNA 複合体を固定化する。
- ii) 細胞から DNA を抽出する。
- iii) DNA を断片化する。
- iv) 特定のタンパク質に対する特異的抗体によってタンパク質を免疫沈降する。
- v) プロテアーゼ処理してタンパク質を分解して、DNA-タンパク質複合体に含まれた DNA を分離する。

- (1) 下線部 (ア) の mRNA 以外に細胞内に含まれる RNA 分子を2個あげ、それぞれの機能について100字以内で説明しなさい。
- (2) 下線部 (イ) の逆転写酵素は通常の細胞には存在しない。この酵素の自然界での役割について100字程度で説明しなさい。
- (3) 下線部 (ウ) について、DNA-DNA ハイブリダイゼーションの原理について200字程度で説明しなさい。
- (4) 下線部 (エ) の転写因子について、具体的な例を一つあげ、機能について100字以内で説明しなさい。
- (5) 化合物 A を細胞に作用させると細胞の形態が大きく変化する。この細胞応答の過程で転写因子 B が関与して、多くの遺伝子の発現量が調節されていることが示唆されている。DNA マイクロアレイと ChIP 法を用いて転写因子 B の関与で発現量が調節されている遺伝子を同定する実験をデザインしなさい。なお、転写因子 B に対する特異的抗体と必要となる DNA チップは利用できるものとする。

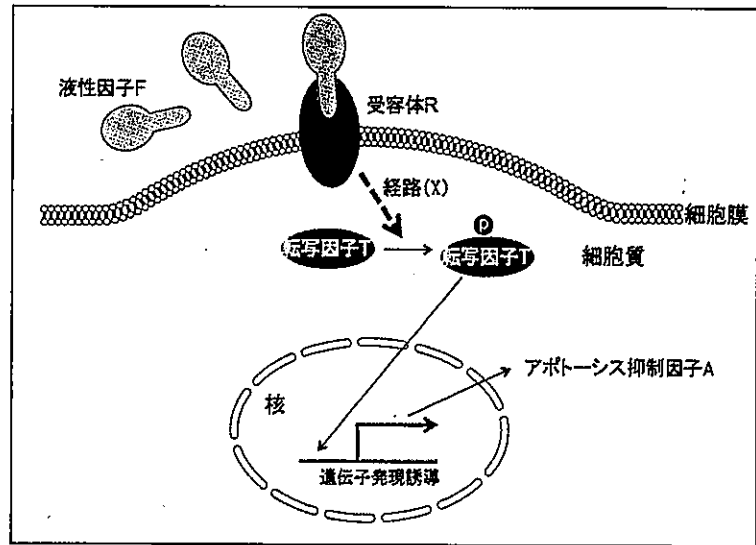
化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-4 (2/2)	試験科目	分子生物学
------	------------	------	-------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 次の文章を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

生体の恒常性の維持は、様々な細胞応答に依存している。(ア) 内的あるいは外的ストレスを受けた際に、生体はそれを認識し、適切な細胞応答を誘導することで恒常性を保つ。右下図は、あるストレスを受けた場合に発現誘導されることが知られているタンパク質液性因子Fの細胞への作用機構を示したモデル図である。液性因子Fは、特異的なキナーゼ活性をもたない受容体Rを介して細胞内へシグナルが伝達されることがわかっている。さらにその下流で転写因子Tがチロシンリン酸化によるタンパク質修飾を受けて活性化されることで、核移行し、転写因子Tの結合配列を介してアポトーシス誘導を抑制する作用のあるタンパク質因子Aの発現が誘導される。その結果、細胞はアポトーシスに抵抗性を示すようになる。



- (1) 下線部 (ア) に関連する細胞応答の例 (内的あるいは外的ストレスいずれの例でもよい) を1つあげなさい (30字程度)。
- (2) 転写因子Tの核移行を検出するための方法について1つあげて説明しなさい (100字程度)。
- (3) 受容体下流の転写因子Tが活性化されるまでの経路(X)がまだ明らかにされていない。この経路に関わるチロシンキナーゼを同定するための実験の進め方について、方法を含めて300字程度で記述しなさい。
- (4) ある先天性の遺伝病において受容体Rをコードする遺伝子に変異があることが報告されており、原因遺伝子であることが知られている。この遺伝病とほぼ同じ症状を示す患者由来の細胞における受容体Rのタンパク質発現をウエスタンブロッティング法で確認したところ、健常人コントロールと変わらず発現している結果が得られた。この結果についての解釈とさらに詳細を検討するための方法を300字程度で記述しなさい。

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 2-5 (1/2)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (2) に答えなさい。

(1) 単純金属である Cu は面心立方格子をとる。

(a) 単位格子中の Cu の数を答えなさい。

(b) Cu の結晶構造因子  $F_{hkl}$  を求め、消滅則を導きなさい。ただし、結晶構造因子は、

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \text{ で表される。}$$

(2) Cu の 25% を Au で置換した合金  $\text{Cu}_3\text{Au}$  は、室温で図1に示したような立方格子をとり、Cu が面心位置を、Au が頂点位置を占める。

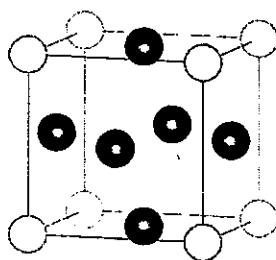


図1  $\text{Cu}_3\text{Au}$  の結晶構造

(a)  $\text{Cu}_3\text{Au}$  において、Au 原子に近接する Cu 原子の数、および Cu 原子に近接する Au 原子の数を答えなさい。

(b)  $\text{Cu}_3\text{Au}$  について、Cu の原子散乱因子を  $f_{\text{Cu}}$ 、Au の原子散乱因子を  $f_{\text{Au}}$  とし、結晶構造因子  $F_{hkl}$  を求めなさい。

(c) Cu と  $\text{Cu}_3\text{Au}$  について粉末 X 線回折測定を行うと、Cu では見られなかった Bragg 反射が、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  では観測される。これらの Bragg 反射について、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  の格子定数を  $a = 3.753 \text{ \AA}$  として、面間隔の大きい順に3つ、面指数を記し、面間隔を有効数字3桁まで求めなさい。

(d) イオン性結晶であるペロブスカイト型酸化物  $\text{ABO}_3$  の結晶構造は理想的には立方晶で、図1の Au 位置をカチオンである A イオンが、Cu 位置をアニオンである  $\text{O}^{2-}$  イオンが占める。このとき、カチオンである B イオンは A-O 格子のどのような間隙を占めるか。図1を答案用紙に写して、間隙の位置を×印で描き入れなさい。また、その位置を選んだ理由について、以下の語句をすべて用いて説明しなさい。

「四面体間隙」、「八面体間隙」、「静電反発」

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 2-5 (2/2)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

自由な金属イオンの電子状態は、電子間の相互作用を考慮した<sup>(ア)</sup> スペクトル項により表すことができる。このような自由イオンに対し、多くの d ブロックの金属イオンは非共有電子対を有する単座配位子 (X) と六配位の<sup>(イ)</sup> 八面体錯体 ( $[MX_6]$ ) を形成する。また二種類の単座配位子 (X, Y) との錯形成により、<sup>(ウ)</sup> 八面体錯体 ( $[MX_nY_m]$ ) も形成する。錯体の構造は八面体形以外にも<sup>(エ)</sup> 四面体錯体や平面四角形錯体が知られている。このような錯体の構造は反応性や磁性、分光学的性質を支配する重要な因子となる。

(1) 下線部(ア)に関し、以下の電子配置を有する自由イオンの基底項をラッセル・ソルンダース結合と仮定し、答えなさい。また (c)、(e) については導出過程も示しなさい。

(a)  $s^1$       (b)  $p^1$       (c)  $s^1p^1$       (d)  $d^1$       (e)  $d^2$

(2) 下線部(イ)に関し、以下の問に答えなさい。

- (a)  $d^3$  電子配置を有する金属イオンが八面体錯体 ( $[MX_6]$ ) を形成したときの d 軌道のエネルギー準位図を描きなさい。また配位子場分裂パラメーター ( $\Delta_o$ ) を用いて配位子場安定化エネルギーを求めなさい。
- (b)  $d^6$  電子配置を有する金属イオンが八面体錯体 ( $[MX_6]$ ) を形成したときに取り得るスピン状態を、その理由とともに答えなさい。

(3) 下線部(ウ)に関し、以下の問に答えなさい。

- (a) 八面体錯体 ( $[MX_2Y_4]$ ) が取り得る異性体の構造を、それらを区別する記号とともに図示しなさい。
- (b) 八面体錯体 ( $[MX_3Y_3]$ ) が取り得る異性体の構造を、それらを区別する記号とともに図示しなさい。
- (c) 八面体錯体 ( $[MX_2Y_2Z_2]$ ) (Z: 単座配位子) が取り得る異性体の数を答えなさい。

(4) 下線部(エ)の四面体錯体および平面四角形錯体における d 軌道のエネルギー準位図を図示しなさい。

(5) 次の用語について100字程度で説明しなさい。

- (a) 両座配位子      (b) 電子雲膨張パラメーター      (c) スピン禁制遷移

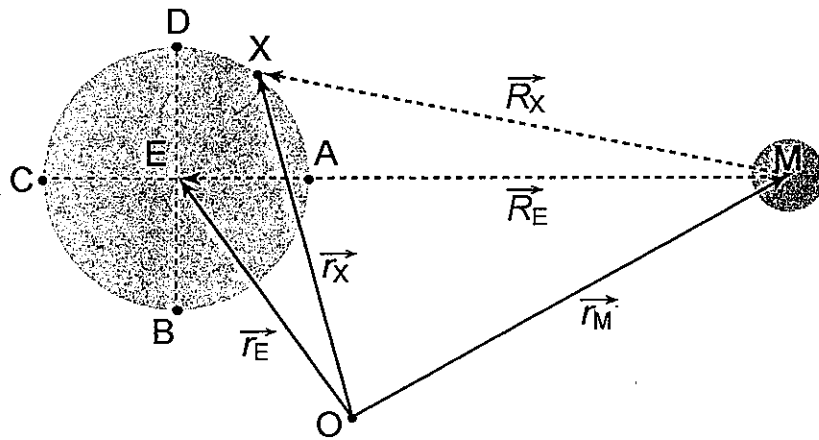
化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-6 (1/2)	試験科目	物理学
------	------------	------	-----

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 次の文章を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

地球と月がそれぞれ質量 $m_E$ および $m_M$ を持ち、これらの質量は下図に示すようにそれぞれ地球と月の中心EとMにあるとする。また、地表には下図に示すように物体Xがあり、その質量を $m_X$ とする。慣性系の原点Oから測った地球と月の中心位置をそれぞれ $\vec{r}_E$ ,  $\vec{r}_M$ とし、Oから測った物体Xの位置は $\vec{r}_X$ とする。地球の自転は無視できるものとして、3者の相対的な運動について考える。なお、図中のA, B, C, Dは地表の位置を示す印であり、Aは月に最も近い地点、Cは最も遠い地点を表す。AとCを結ぶ直線とBとDを結ぶ直線は互いに直交している。



- (1) 地球の中心Eからみた地表の物体Xの位置 $\vec{r}$ を図中のベクトルを用いて表しなさい。
- (2) 慣性系の原点Oに対する地球および物体Xの運動を表す方程式を導出過程も含めて示しなさい。ただし、 $m_X \ll m_E, m_M$ であり、物体Xが地球や月に及ぼす影響は無視できるものとする。また、地球および物体Xは、月に対して $\vec{R}_E$ と $\vec{R}_X$ の相対的位置にあり、万有引力の定数はGとする。
- (3) (2)の結果を用いて、地球の中心Eに対する物体Xの相対運動を表す方程式を導出過程も含めて示しなさい。
- (4) (i) 物体Xが地表を覆っている海水の一部であると考えた時、(3)で求めた運動方程式はどのような現象を表すか、答えなさい。  
(ii) 図中に記した位置A, B, C, Dにおいて、(3)で求めた運動方程式で物体Xが受ける力のうち月の質量に依存する成分について、そのベクトルの向きと相対的な大きさを推定し、解答用紙にA, B, C, Dの各点が分かるような図を描き、それぞれ力のベクトルを矢印で示しなさい。また、そのように考えられる理由についても説明しなさい。

化学 2 日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 2 - 6 (2/2)	試験科目	物理学
------	---------------	------	-----

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

設問 2 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。ただし、答案には結果だけでなく、途中の導出過程も記しなさい。また、必要ならば以下の積分公式を使ってもよい。

$$\int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

ビリアル定理によると、相互作用がクーロン力である原子系や分子系では全エネルギー  $E$ 、運動エネルギー  $\langle \hat{T} \rangle$ 、ポテンシャルエネルギー  $\langle \hat{V} \rangle$  の間に

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \hat{V} \rangle}{2}, \quad \langle \hat{T} \rangle = -\frac{\langle \hat{V} \rangle}{2}$$

の関係が成り立つ。ただし、式中の  $\langle \hat{O} \rangle$  は物理量  $O$  の期待値を表わす。

水素原子におけるハミルトニアン  $\hat{H}$  を原子単位系を使って極座標  $(r, \theta, \phi)$  で表わすと、

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \right] - \frac{1}{r}$$

である。このとき試行関数を

$$\psi(r, \theta, \phi) = \exp(-\alpha r)$$

とする。ただし  $\alpha$  はパラメータである。

- (1) 試行関数を規格化しなさい。
- (2) 試行関数による運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの平均値  $\langle \hat{T} \rangle$ ,  $\langle \hat{V} \rangle$  をパラメータ  $\alpha$  の関数として求めなさい。
- (3)  $\langle \hat{T} \rangle$  と  $\langle \hat{V} \rangle$  がビリアル定理を満すようにパラメータ  $\alpha$  を決定しなさい。
- (4) (3) で決定したパラメータ  $\alpha$  の値は、全エネルギーを最小になるように決めたパラメータ  $\alpha$  の値と一致することを示しなさい。
- (5) 以上のように決定された試行関数がハミルトニアンの固有関数であることを示しなさい。

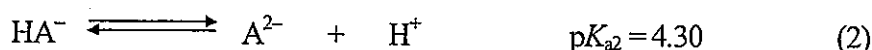
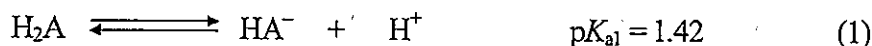


化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-7 (1/3)	試験科目	分析化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

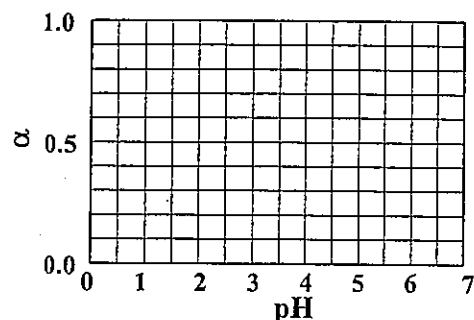
設問1 二塩基酸であるシュウ酸 ( $(\text{COOH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{A}$  と略す) は以下のような二段階の酸解離平衡を示し、その酸解離定数  $pK_a$  ( $pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$ ) 値は式に示す通りである。以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。



(1) シュウ酸の  $pK_{a1}$  値と  $pK_{a2}$  値を比べると、 $\text{HA}^-$  の酸解離定数の数値は  $\text{H}_2\text{A}$  の値から予想されるより大きい。その理由を30字程度で答えなさい。

(2)  $\text{H}_2\text{A}$  の全濃度に対する  $\text{H}_2\text{A}$ ,  $\text{HA}^-$  および  $\text{A}^{2-}$  の分率をそれぞれ  $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$ ,  $\alpha_{\text{HA}^-}$ ,  $\alpha_{\text{A}^{2-}}$  とする。 $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$  を与える式を導きなさい。

(3)  $\alpha_{\text{H}_2\text{A}}$ ,  $\alpha_{\text{HA}^-}$  および  $\alpha_{\text{A}^{2-}}$  の pH 依存性を示す図を、右のグラフ (横軸 pH=0~7, 縦軸  $\alpha=0\sim 1.0$ ) にならって答案用紙に描きなさい。細かい数値計算を行って図を描く必要はなく、分率の pH 依存性の特徴が分かるように、必要に応じて式を示すなどして論理的に答えること。



(4) 酸化還元滴定において用いられる過マンガン酸カリウム ( $\text{KMnO}_4$ ) 溶液の標定には、第一次標準試薬 (primary standard) としてシュウ酸ナトリウム ( $(\text{COONa})_2$ ) が用いられる。以下の問 ア) ~ イ) に答えなさい。

ア) 第一次標準試薬として求められる条件を5項目以上、箇条書きで答えなさい。

イ) シュウ酸ナトリウム (式量 134) 0.3350 g を精秤し、イオン交換水 250 mL に溶解した。このシュウ酸ナトリウム水溶液 20.0 mL を硫酸酸性下において過マンガン酸カリウム水溶液により滴定したところ、終点まで 18.06 mL 要した。滴定反応の化学反応式を示し、過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を答えなさい (有効数字3桁)。

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A 2-7 (2/3)	試験科目	分析化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

**設問2** 電気化学的に生成する酸化還元種の紫外・可視吸収スペクトル測定には、図1に示したような薄層電解セルを用いる。このセルでは、2枚の透明ガラス板に挟んだ白金メッシュ電極を作用電極 (WE) とし、これを試料溶液に浸すことにより毛細管現象により試料溶液を作用電極まで引き上げる。ガラス間の試料溶液の液膜の厚さ (吸収測定の光路長 =  $l$  に等しい) はガラス板に挟んだスペーサーで設定する。電解セルには Ag/AgCl <sub>a)</sub> 参照電極 (RE) と Pt 対電極 (CE) を挿入している。電解を行う前に薄層電解セルを透過した光強度  $I_0$ 、十分に試料溶液を電解した後に薄層電解セルを透過した光強度  $I$  を測定し、ある波長における吸光度を決定する。波長を掃引しながら同様な実験を行うことにより、電解生成物の紫外・可視吸収スペクトルを測定することができる。一例として 0.1 M (= mol dm<sup>-3</sup>) KCl の <sub>b)</sub> 支持電解質を含むメチルピオローゲン二塩化物水溶液 (MV<sup>2+</sup>, 25°C) を電解して得られる MV<sup>2+</sup> の一電子還元体 (MV<sup>+</sup>, メチルピオローゲンラジカルカチオン) の吸収スペクトルを、MV<sup>2+</sup> の化学構造とともに図2に示す。薄層電解セルの各電極は適切に外部の電気化学測定装置に接続されているとともに、試料溶液はあらかじめ脱酸素しており、正しい測定が行われているものとする。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

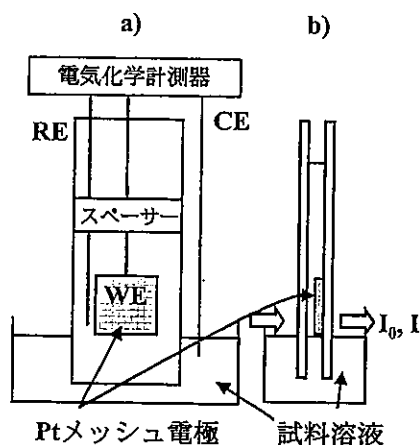


図1 薄層電解セルの a) 正面および b) 横方向からの見取り図

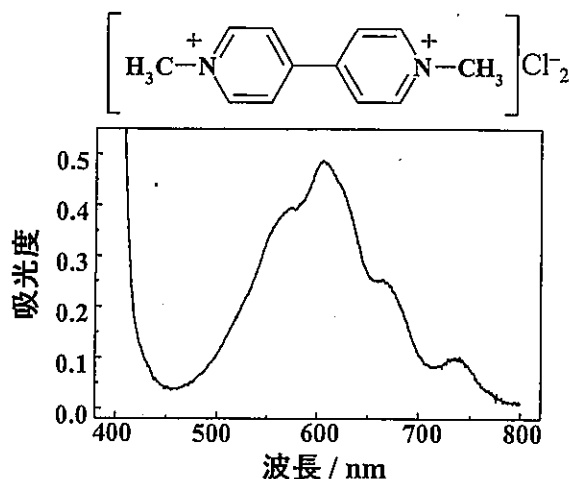


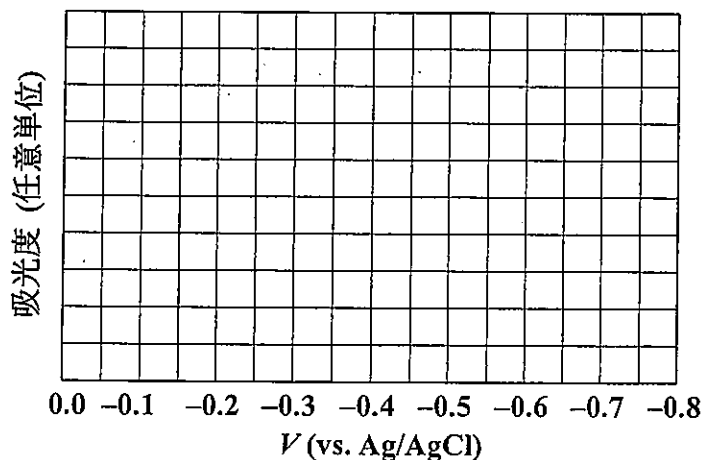
図2 MV<sup>2+</sup> の化学構造と MV<sup>+</sup> の吸収スペクトル

化学2日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	A2-7 (3/3)	試験科目	分析化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

- (1) 下線部 a) に関し, 電解セルにおける参照電極の役割を 30 字程度で答えなさい。
- (2) 下線部 b) に関し, 支持電解質を加える理由を 20 字程度で答えなさい。
- (3) Ptメッシュ電極の電位を0から-0.80 Vまで掃引しながら $MV^{2+}$ の一電子還元体の603 nmの吸光度を測定した。 $MV^{2+}$ の標準酸化還元電位 ( $E^0$ ) は-0.40 Vとする。電極電位と603 nmにおける吸光度の関係を下のグラフの横軸-縦軸の表示法にならって答案用紙に答えなさい。また, そのような形状になる理由を, 必要に応じて式を示すなどして説明しなさい。



- (4) 光路長  $l=0.2$  mm の薄層電解セルを用いて  $[MV^{2+}]=0.20$  M 水溶液を完全に電解したとき, 603 nm における一電子還元体の吸光度は0.48であった。一電子還元体の603 nmにおけるモル吸光係数を, 単位を含めて答えなさい。
- (5)  $MV^{2+}$ の $MV^+$ への電気化学還元のような化学量論的な反応に伴う紫外・可視吸収スペクトル変化には, 一般的に等吸収点が見れる。このような場合に等吸収点が見れることを, 数式を用いて説明しなさい。