

平成25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 13:30～16:00）

- 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。

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 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

(1) 図1は、スズ(Sn)の $T-p$ 状態図である。 $\alpha$ -Snと $\beta$ -Snは固相であり、それぞれダイヤモンド型格子と正方晶系の構造を持っている。また、十分高温でSnは熔融し、液相となる。 $\alpha$ -Snから $\beta$ -Snへの相変化に伴うエンタルピー変化を $\Delta H$ 、体積変化を $\Delta V$ とする。

ア)  $\alpha$ -Snと $\beta$ -Snの相境界線は、Clausius-Clapeyronの式で記述される。式の導出過程を示しなさい。

イ)  $\alpha$ -Snと $\beta$ -Snの相境界線と $\beta$ -Snと液相の相境界線は、圧力変化に対する傾きが異なっている。その理由を説明しなさい。

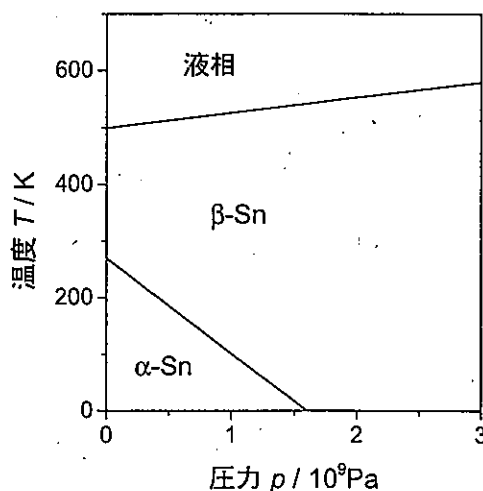


図1. スズ(Sn)の $T-p$ 状態図

(2) 2成分系の相平衡について考える。金属Aと金属Bは、液相と固相の両方において、すべての組成で溶けあい、2元合金ABとなる。この時、温度と組成の平衡状態図は図2のようになる。

ウ) A:B=40:60の組成比にある混合液体を、温度 $T_1$ から準静的に冷却する。温度 $T_2$ と $T_3$ において、混合物はどのような状態にあるか。図2を答案用紙に写して、答えを図中に示しなさい。また、そのように考えられる理由を説明しなさい。

エ) 相平衡の条件を考慮し、2成分系の状態図に液相線や固相線が現れる理由を説明しなさい。

オ) 固体結晶状態における2元合金ABのモルギブズエネルギー $G$ が、純物質AとBのモルギブズエネルギー $G_A$ および $G_B$ を用いて、式(i)のように表されるとき、どのような条件を満たす必要があるか。説明しなさい。ただし、 $\chi_A$ と $\chi_B$ はAとBのモル分率である。

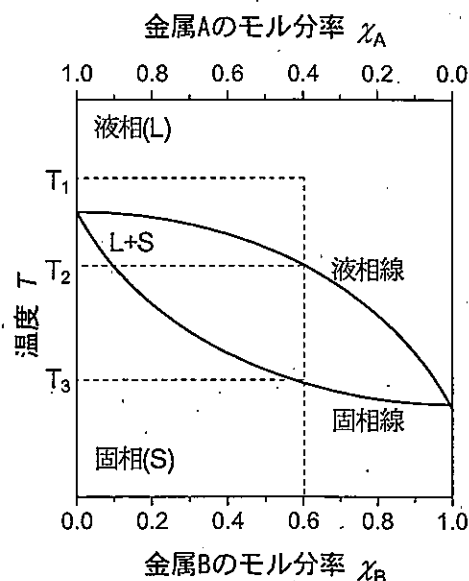


図2. 2元合金ABの温度-組成状態図

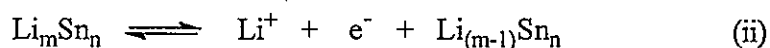
$$G = \chi_A G_A + \chi_B G_B + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad (i)$$

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) 金属リチウム(Li)は反応性が高く、そのまま電池に用いると安全性に問題がある。そこで、Li電極を固溶体  $\text{Li}_m\text{Sn}_n$  に置き換えた電池として、式(ii)と(iii)からなる電池反応を考える。この電池では、固溶体電極中のSnは酸化還元反応に関与せず、Liイオンのみが自由に結晶中から出入りするものとする。



- カ) 反応式(ii)は、 $m=1$ かつ $n=0$ において金属リチウム電極の酸化還元反応と一致する。この時、(ii)と(iii)の標準酸化還元電位は、標準水素電極電位に対して  $E^\circ(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.03 \text{ V}$  と  $E^\circ(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0.44 \text{ V}$  である。電池を回路につないだとき、自発的な電子の流れはどちら向きか。説明しなさい。
- キ) 固溶体  $\text{Li}_m\text{Sn}_n$  のモルギブズエネルギー  $G_{(\text{Li}_m\text{Sn}_n)}$  が、問(2)の式(i)を用いて表されるとき、Liのモル分率によって起電力がどのように変化するかを示しなさい。ただし、Snの結晶構造は、Liの固溶濃度によらず $\beta$ -Sn構造をとるものとする。

科目記号	A2-1 (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 気相状態のヨウ素  $I_2$  と水素  $H_2$  が反応して気相の生成物 HI を生じる反応は次の式 (i) で与えられる。この反応は、 $I_2$  と  $H_2$  についてそれぞれ一次であり、全体として二次反応で扱われる。また、その速度定数を  $k$  とする。以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。



- (1) この反応の標準ギブズエネルギー  $\Delta G^\circ$  を有効数字2桁で求めなさい。ただし、 $I_2$  と HI の標準生成ギブズエネルギーは、それぞれ  $+19.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  と  $+1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。
- (2) 式 (i) の速度定数  $k$  は、 $I_2$  および  $H_2$  の初濃度をそれぞれ  $[I_2]_0$  と  $[H_2]_0$ 、時間  $t$  における濃度を  $[I_2]$  と  $[H_2]$  とすると式 (ii) で表される。

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{[H_2]_0 - [I_2]_0} \ln \left[ \frac{([H_2])}{[H_2]_0} \right] / \left[ \frac{[I_2]}{[I_2]_0} \right] \quad (ii)$$

400°C の環境下で、 $[I_2]_0$  が  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $[H_2]_0$  が  $7.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  で、1 時間後には  $[I_2]$  が  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  であった。速度定数  $k$  を有効数字2桁で求めなさい。

- (3) 式 (i) の速度定数  $k$  は、 $H_2$  と  $I_2$  の衝突頻度  $Z$  に比例すると考えられる。図3に示す剛体球衝突モデルから、一つの  $H_2$  が  $I_2$  と衝突を起こす衝突断面積は、 $H_2$  および  $I_2$  の直径をそれぞれ  $d_{H_2}$  と  $d_{I_2}$  とすると、 $\pi \{(d_{H_2} + d_{I_2})/2\}^2$  と表される。一つの  $H_2$  が時間  $dt$  の間で飛行する距離は、 $H_2$  の速度を  $u$  とすると  $udt$  と表されるため、 $dt$  内で  $H_2$  が  $I_2$  に衝突する円筒(衝突円筒)の体積は  $a$  となる。従って、衝突頻度  $Z$  は、 $I_2$  の分子密度を  $\rho_{I_2}$ 、 $H_2$  の分子密度を  $\rho_{H_2}$  として式 (iii) で表すことができる。

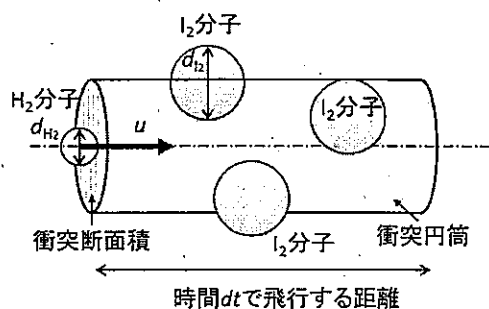


図3.  $H_2$  分子が  $I_2$  分子群の中を飛行する剛体球衝突モデル。

$$Z = \pi \left( \frac{d_{H_2} + d_{I_2}}{2} \right)^2 u \rho_{H_2} \rho_{I_2} \quad (iii)$$

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-1 (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)。

式(iii)中の速度  $u$  は、実際の気体運動を考慮して、式(iv)に示す Maxwell 分布から求めた相対平均速度  $\langle u_{\text{rel}} \rangle$  に置き換える必要がある。

$$\langle u_{\text{rel}} \rangle = \left( \frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \mu = \frac{m_{\text{I}_2} m_{\text{H}_2}}{m_{\text{I}_2} + m_{\text{H}_2}} \quad (\text{iv})$$

ただし、 $T$  は絶対温度、 $k_B$  (Boltzmann 定数)  $= 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、 $\mu$  は換算質量、 $m_{\text{I}_2}$  と  $m_{\text{H}_2}$  はそれぞれ  $\text{I}_2$  と  $\text{H}_2$  の質量である。

- ア) 文章中の空欄 a にあてはまる式を書きなさい。  
 イ) 相対平均速度  $\langle u_{\text{rel}} \rangle$  を用いる理由を 100 字以内で説明しなさい。  
 ウ) 式(i)の反応における相対平均速度  $\langle u_{\text{rel}} \rangle$  および衝突頻度  $Z$  を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、温度は  $400^\circ\text{C}$  で、 $\text{H}_2$  および  $\text{I}_2$  の直径と質量、分子密度は下記の表のとおりである。

	$\text{H}_2$ 分子	$\text{I}_2$ 分子
直径 (nm)	0.27	0.43
質量 (kg)	$3.35 \times 10^{-27}$	$4.22 \times 10^{-25}$
分子密度 ( $\text{m}^{-3}$ )	$2.43 \times 10^{25}$	$2.43 \times 10^{25}$

- エ) 剛体球衝突モデルの衝突頻度  $Z$  から、式(i)の速度定数  $k$  を理論的に求めると、 $6.30 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であり、(2) で求めた実測値と比べ 13 桁も大きい。この理由について、Arrhenius 式(v)を考慮し、「活性化エネルギー」と「分子配向」という言葉を用いて 120 字以内で説明しなさい。ただし、 $A$  および  $E_a$  は頻度因子と活性化エネルギーである。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{v})$$

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (1/4)	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)～(5)に答えなさい。

動物は、生きていくのに必要な燃料分子を摂食によってしか得ることができない。そこで、動物は、燃料分子の供給量の変化に適応して、エネルギー摂取と消費のバランスを維持する調節メカニズムをもっている。

食後に血中のグルコース濃度が上昇すると、膵臓のβ細胞から  が分泌され、筋肉と脂肪組織でのグルコースの取り込みを促す。その結果、グリコーゲンやトリアシルグリセロール等の貯蔵燃料の合成が促進される。さらに、 は肝臓でグリコーゲンの分解と <sup>(\*)</sup>糖新生を抑えることで、肝臓でのグルコース産生を抑制する。

一方、空腹時に血中のグルコース濃度が減少すると、膵臓のα細胞から  が分泌される。 は肝臓に対してはグリコーゲンの分解により生成するグルコースの放出を促し、<sup>(\*)</sup>脂肪組織に対してはトリアシルグリセロールの分解により生成する脂肪酸の放出を促す。表1に、標準的な体重70 kgの成人男子の各組織内に貯蔵されている燃料分子の利用可能な総エネルギー量を示す。

表1 成人男子の各組織内の貯蔵燃料(エネルギー源)

組 織	利用可能な総エネルギー (kcal)		
	グリコーゲンまたは グルコース	トリアシルグリセロール	タンパク質
C	8	0	0
D	1,200	450	24,000
E	80	135,000	40
F	400	450	400

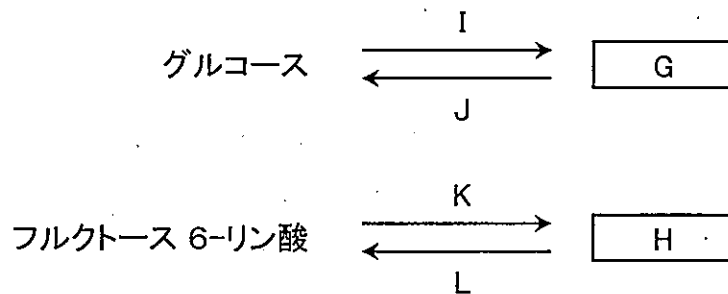
- (1)  と  に入る適切な語句を答えなさい。
- (2) 表1のC, D, E, Fの組織は、それぞれ筋肉、肝臓、脂肪組織、脳のうち、どれに相当するかを答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (2/4)	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)。

- (3) 下線部 (ア) の糖新生は、解糖の逆向きの経路をとおこる。これらが生体内で同時におこらないように、三つの段階でそれぞれの経路が異なる酵素によって調節されている。そのうち、以下の二つの段階の生成物 G , H の名称と構造式をそれぞれ答えなさい。また、それぞれの反応に関与する酵素 I, J, K, L の名称を答えなさい。



- (4) 下線部 (イ) で、脂肪酸を放出するか、または再利用してトリアシルグリセロールを合成するか、どちらにするかを脂肪細胞内で決めている分子の名称と構造を答えなさい。
- (5) 動物は、脂肪酸からグルコースを合成することができない。その理由を 100 字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (3/4)	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 2 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

ヒト細胞表面に発現する膜貫通型の新規タンパク質 X を見出した。解析の結果、このタンパク質 X は、タンパク質リガンドと 1 : 1 で結合する受容体であることが判明した。リガンドには、G1 と G2 の 2 種類の異なったタンパク質があり、いずれも細胞増殖作用をもっていた。

受容体タンパク質 X と G2 とのタンパク質相互作用について調べるため、タンパク質 X に対する 3 種類のモノクローナル抗体を作製した。これら 3 種類のモノクローナル抗体 (mAb1, mAb2, および mAb3) は、ウエスタンブロッティング法において受容体タンパク質 X の検出のため使用できることを確認した。

受容体タンパク質 X を発現しているヒト細胞において、mAb1 の処理のみ (リガンドによる刺激無し) で細胞増殖が促進された。一方、mAb2 あるいは mAb3 の処理のみ (リガンドによる刺激無し) では、細胞増殖に全く影響を及ぼさなかった。いずれの場合も培養液中に各々のモノクローナル抗体を単純に添加するのみで、特別な処理は行っていない。

- (1) 受容体タンパク質 X を一定量発現させた細胞の培養液中に、リガンド G1 あるいは G2 を同じモル濃度で添加して細胞増殖への影響を比較した。その結果、G2 の方がより強力な細胞増殖作用を示した。なお、G1 と G2 のタンパク質の分解速度は、本実験条件において違いはなかった。

これらのリガンドと受容体間のタンパク質相互作用の相違について、予想されることを 50 字程度で記しなさい。

- (2) 受容体タンパク質 X とリガンド G2 とのタンパク質相互作用に対する 3 種類のモノクローナル抗体の影響について、表面プラズモン共鳴現象 (SPR) を用いた解析法によって実験を行った (次ページ 図 1)。

図 1 の結果に基づいて、タンパク質 X とリガンド G2 との相互作用に及ぼす、これら 3 つのモノクローナル抗体の影響について、150 字程度で説明しなさい。



科目記号	A 2-2 (4/4)	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)。

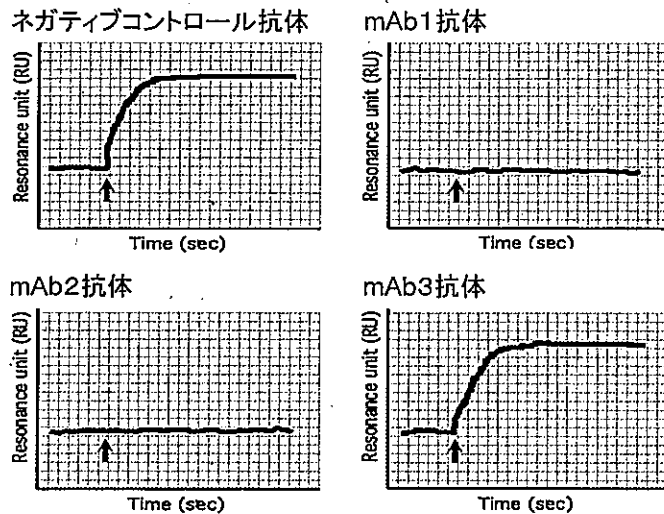


図1 各抗体処理後の SPR 解析の結果

実験では、タンパク質 X を表面に固定化したセンサーチップを、あらかじめ抗体 (ネガティブコントロール抗体, mAb1~mAb3) とインキュベートして処理した。

この状態で、グラフ中の矢印「↑」時にリガンド G2 の添加を開始し、X と G2 との相互作用を SPR 測定装置を用いて分析した。

なお、各グラフの縦軸は相対的な Resonance unit 値であり、この値が高くなるにつれて、X と G2 間の結合量が増加していることを示している。

- (3) 受容体タンパク質 X を発現しているヒト細胞において、mAb2 を処理した後にリガンド G2 で刺激した際の細胞増殖への影響について予想し、150 字程度で記しなさい。
- (4) mAb3 を用いて、通常の方法で細胞表面のタンパク質に対する蛍光免疫染色を行ったところ、全く蛍光シグナルが検出されなかった。一方、mAb1 および mAb2 についても同様の実験を行ったところ、膜表面が染まるパターン (membranous pattern) でシグナルが検出された。この細胞蛍光染色の結果と (2) の SPR の結果の両方に基づき、mAb3 の認識部位 (エピトープ) について 150 字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

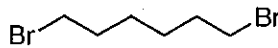
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) シクロヘキセンから化合物 **A** を多段階合成する方法を示しなさい。各段階の生成物と反応剤を明示すること。

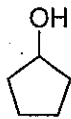


シクロヘキセン

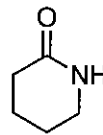


**A**

- (2) シクロペンタノールから化合物 **B** を多段階合成する方法を示しなさい。各段階の生成物と反応剤を明示すること。

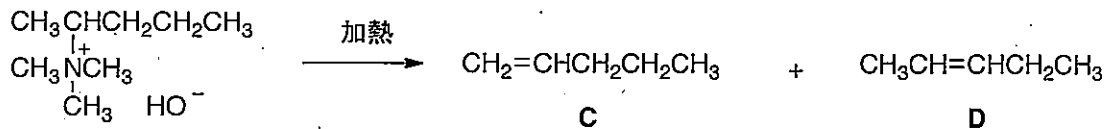


シクロペンタノール



**B**

- (3) 次の反応の主生成物は、化合物 **C** と **D** のうちどちらか。記号を記しなさい。また、その理由を説明しなさい。

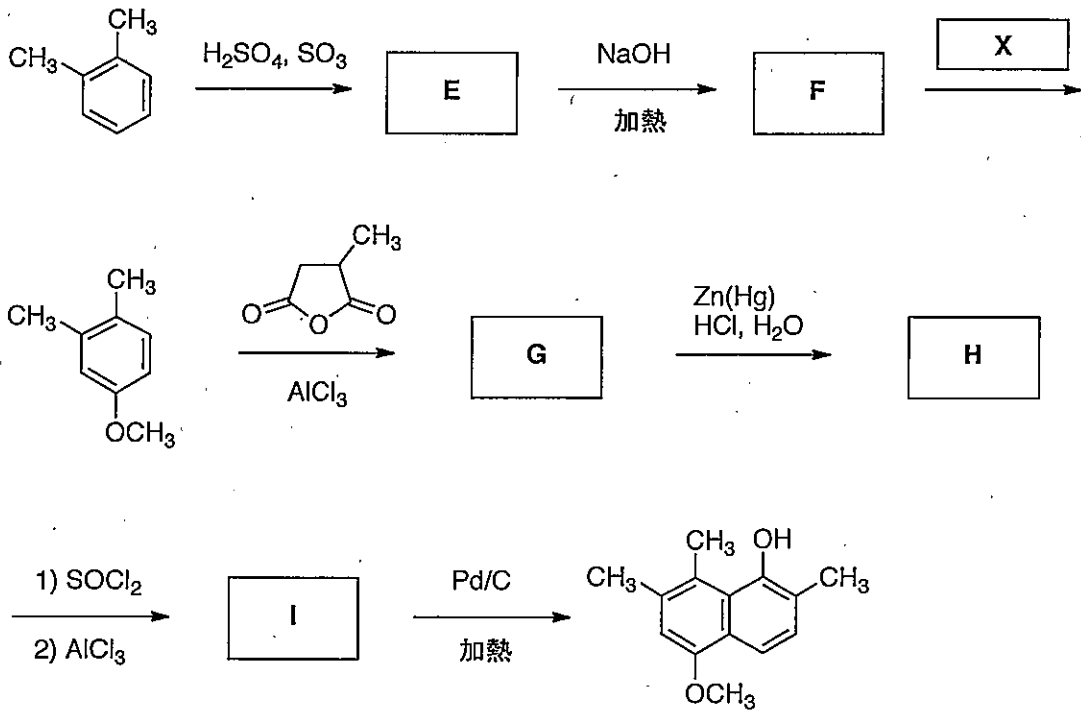


総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-3 (2/3)	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)。

(4) 以下の空欄 E ~ I に適した構造式をそれぞれ1つ記しなさい。また、空欄 X に適した反応剤または反応剤の組み合わせを記しなさい。

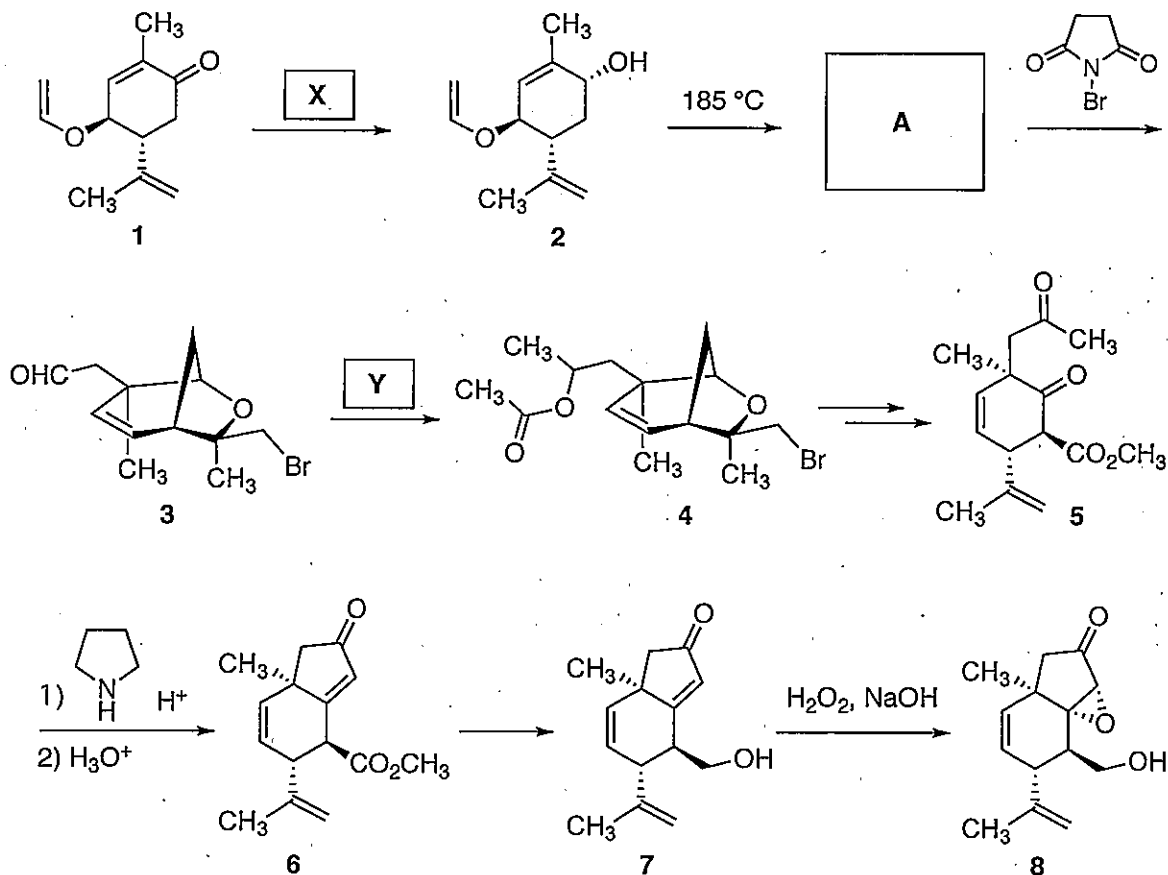


総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-3 (3/3)	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) 空欄 X に適した反応剤または反応剤の組み合わせを記しなさい。
- (2) 空欄 A に適した構造式を1つ記しなさい。
- (3) 空欄 Y に適した反応剤または反応剤の組み合わせを記しなさい。  
ただし、反応は1段階とは限らない。
- (4) 化合物 5 から 6 が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて示しなさい。
- (5) 化合物 6 から 7 を合成する方法を示しなさい。必要な反応剤と各段階で生じる生成物の構造式を明示すること。
- (6) 化合物 7 から 8 へのエポキシド生成反応において、他の炭素-炭素二重結合がエポキシ化されない理由を説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-4 (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 次の文章を読み、以下の問(1)、(2)に答えなさい。

多細胞生物においては、様々な種類の細胞がお互いにコミュニケーションを取り合うことにより、組織あるいは個体の正常な構造と機能を維持している。増殖因子(growth factor)はそのような細胞同士の情報交換に大きな役割を果たしている。(ア) 増殖因子が細胞表面のレセプターに結合するとレセプターの細胞質ドメインの複数のチロシン残基がリン酸化される。そして、リン酸化チロシン残基に様々なタンパク質が結合することにより、その下流のシグナル伝達経路が活性化される。(イ) 低分子量GTP結合タンパク質Rasは増殖因子の下流で機能するシグナル伝達分子の一つであり、その活性化は細胞の増殖・接着・遊走など様々な細胞プロセスに影響を及ぼす。細胞のがん化の過程において、増殖因子レセプターやRasなどの細胞間コミュニケーションに関わる分子の変異が頻繁に起こっていることが知られている。すなわち、がん化とは細胞の「社会性の喪失」ととらえることができる。

(1) 下線部(ア)について

- 1) 増殖因子(growth factor)とそのレセプターであるレセプター型チロシンキナーゼの組み合わせ例を2つ挙げなさい。
- 2) リガンドである増殖因子がレセプター型チロシンキナーゼに結合した後、どのようにしてレセプターの細胞質ドメインがリン酸化されるかについて70字程度で説明しなさい。

(2) 下線部(イ)について

- 1) レセプター型チロシンキナーゼのリン酸化がRasの活性化を引き起こす分子機構について、下記のキーワードを用いて100字程度で説明しなさい。  
(SH2ドメイン, アダプタータンパク質)
- 2) Rasの下流のシグナル伝達経路を1つ挙げ、Rasの活性化がそのシグナル伝達経路に与える影響について150字程度で説明しなさい。
- 3) あるタンパク質(X)が活性化型Rasに特異的に結合するエフェクタータンパク質であるかについて免疫沈降法を用いて調べたい。どのような実験系を用い、どのようなコントロールをとればよいか、150字程度で説明しなさい。
- 4) ある細胞株Aを用いて恒常的に活性変異型Rasを発現する細胞株Bを樹立した。これらの細胞株を用いて、活性変異型Ras発現がもたらす遺伝子発現の変化を網羅的に解析するにはどうすればよいか、その手法について100字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (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、以下の下線部に対応する問 (1) ~ (5) に答えなさい。

DNA の複製や転写過程および<sup>①</sup>転写後の mRNA の成熟過程での誤りにより、ヌクレオチドが置換・欠失・挿入されることでフレームシフトが起こって終止コドンが生じることがある。<sup>②</sup>ヒト遺伝病の約3分の1は、このようなコード配列を中断させてしまう未成熟終止コドンによるナンセンス変異が原因である。細胞には、このような未成熟終止コドンを正常な終止コドンと明確に区別し、未成熟終止コドンを持つ mRNA を選択的に分解する<sup>③</sup>ナンセンス変異依存分解 (Nonsense-mediated mRNA decay: NMD) という機構が存在する。そのため、<sup>④</sup>短いポリペプチド鎖が合成されることはあまりない。通常終止コドンは、最終エキソンまたは最終のエキソン-エキソン境界の近くに存在することが知られている。NMD の分子機構では、mRNA 成熟過程でのスプライシングに伴ってエキソンとエキソンのつなぎ目にタンパク質の複合体が結合する。この複合体は mRNA 成熟後も mRNA に結合したままで、これを介して NMD 関連因子が mRNA 上へ集まる。翻訳過程でリボソームが未成熟終止コドンで停止すると、変異の3'側に結合する NMD 関連因子との相互作用を通じて未成熟終止コドンを持つ mRNA だけが選択的に分解されることが<sup>⑤</sup>実験的に証明されている。

- (1) 真核生物の mRNA の転写後の mRNA の成熟過程について下記のキーワードを用いて150字程度で説明しなさい。  
(一次転写産物, ポリ(A), エキソン)
- (2) ナンセンス変異による遺伝病は、通常劣性遺伝する。理由を100字程度で説明しなさい。
- (3) RNA 干渉も NMD と同様に特定の mRNA を積極的に分解する機構である。RNA 干渉について、200字程度で説明しなさい。
- (4) 細胞は NMD によって短いペプチド鎖が合成されることを防いでいるが、もし NMD が働かないために短いペプチド鎖が大量に合成された場合、細胞にとってどのような不都合が生じるか100字程度で解説しなさい。
- (5) NMD においては、終止コドンと最終エキソン-エキソン境界との位置関係が重要であると考えられている。そこで mRNA の分解速度が、終止コドンと最終エキソン-エキソン境界との位置関係に依存することを示す実験をデザインしなさい。図等を用いてもよい。

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) ~ (3) に答えなさい。

- (1) NaF 結晶の全ポテンシャルエネルギー  $E(r)$  は、イオン間のクーロン相互作用によるポテンシャル (引力) と、イオンが近づきすぎると働く電子雲の重なりによる反発力の和として

$$E(r) = \frac{N_A z_{\text{Na}} z_{\text{F}} e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot M + B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $z_{\text{Na}}$ 、 $z_{\text{F}}$  はそれぞれ Na、F イオンの電荷、 $r$  は両イオン間距離、 $\epsilon_0$  は真空中の誘電率、 $M$  はマーデルング定数、 $B$  は反発力の大きさを決める定数、 $\rho$  は圧縮率から計算される定数である。

- (a) マーデルング定数  $M$  は何によって決まるか、20 字以内で答えなさい。
- (b) NaF 結晶の最近接イオン間距離  $r$  が平衡値  $r_0$  である時、 $E(r)$  は最小値をとる。式(1)を微分し、 $B$  を求めなさい。
- (c) (b) で得られた  $B$  を用いて、式(1)から  $B$  を消去し、格子エネルギー  $U$  を与える式を求めなさい。
- (d) NaF と同じ電子配置をもつ酸化物を答えなさい。
- (e) (d) の酸化物の格子エネルギーは NaF の格子エネルギーとどの程度異なるか、10 字以内で答えなさい。ただし、この酸化物の最近接イオン間距離は NaF の  $r_0$  と同じと仮定しなさい。
- (2) 格子エンタルピーはボルン-ハーバーサイクルを用いて熱力学データから求めることができる。Na(s) の昇華エンタルピーを  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ 、Na(g) から  $\text{Na}^+(\text{g})$  へのイオン化エンタルピーを  $\Delta_{\text{ion}}H^\circ$ 、 $\text{F}_2(\text{g})$  の解離エンタルピーを  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ$ 、F(g) の電子取得エンタルピーを  $\Delta_{\text{eg}}H^\circ$ 、NaF(s) の生成エンタルピーを  $\Delta_{\text{f}}H^\circ$  とし、NaF の格子エンタルピー  $\Delta_{\text{L}}H^\circ$  を与える式を求めなさい。
- (3) (a) NaCl の X 線回折実験を行った際、測定される回折線はどの面の反射にあたるか、一番低角度に測定される回折線から順に、3つの回折線に指数付けしなさい。
- (b) KCl も NaCl 型構造をとるが、(a) で一番低角度に測定される回折線は観測されない。その理由を述べなさい。

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

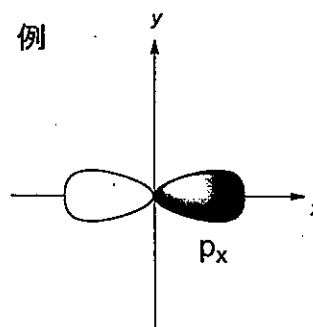
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 次の文章を読み、以下の問(1)～(3)に答えなさい。

3d金属イオン(M)と配位子(L)からなる八面体型錯体( $ML_6$ )を考える。八面体型錯体の形成により、自由イオンの際には縮重していた①d軌道が分裂する。分裂により生じたd軌道のエネルギー間隔( $\Delta_0$ )に相当する光の吸収によりd電子が励起され、多くの錯体が発色する。次に、電子配置に着目すると、②あるd電子数を有する八面体型錯体においては、配位子により二つの異なるd電子配置が可能となる。一方、3d金属イオンが形成する③四面体型錯体( $ML_4$ )でのd軌道の分裂( $\Delta_T$ )は八面体型錯体に比べ小さいため、四面体型錯体は  スピン型錯体を形成する。

(1) 下線部①について以下の問に答えなさい。

- すべての3d軌道を、例にならって略号と共に図示なさい。
- 八面体型錯体における配位子場分裂を図示し、分裂を引き起こす理由を100字以内で答えなさい。
- 八面体型錯体と異なる $ML_6$ 型錯体の基本構造を図示なさい。



(2) 下線部②に記した二つのd電子配置を与うるd電子の数を、すべて答えなさい。

(3) 下線部③について以下の問に答えなさい。

- 空欄  に入る適切な語句を記しなさい。
- 四面体型錯体における配位子場分裂を図示し、 $d^4$ 錯体における配位子場安定化エネルギーを $\Delta_T$ を用いて求めなさい。



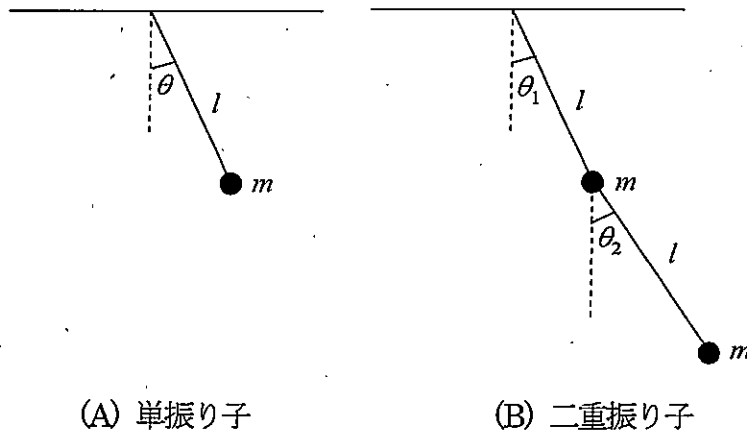
総合化学院 総合化学専攻

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)～(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すこと。

天井から長さ  $l$  の糸を使って質量  $m$  のおもりをつるし、微小振動をさせる。(A) は単振り子、(B) は二重振り子を示す。糸の鉛直方向からのずれの角度を  $\theta, \theta_1, \theta_2$  で表し、重力加速度を  $g$  とする。



(A) 単振り子

(B) 二重振り子

- (1) 単振り子について、鉛直下方向に  $x$  軸、水平右方向に  $y$  軸を取り、糸の支点の座標を  $(0, 0)$ 、おもりの座標を  $(x, y)$  としたとき、おもりの  $x$  方向、 $y$  方向に関する運動方程式を書きなさい。ここで糸の張力を  $T$  とすること。
- (2) 単振り子について、(1) で導いた方程式から  $T$  を消去して  $\theta$  に関する運動方程式を導きなさい。 $\theta$  が微小である時  $\sin \theta \approx \theta$  と近似してよい。このとき  $\theta$  の一般解を答えなさい。
- (3) 二重振り子について、上のおもりの座標を  $(x_1, y_1)$ 、下のおもりの座標を  $(x_2, y_2)$  としたとき、ラグランジアンを  $x_1, y_1, x_2, y_2$  で書きなさい。
- (4) 二重振り子について、ラグランジアンを  $\theta_1, \theta_2$  で書きなさい。
- (5) 二重振り子について、運動方程式は  $\theta_1, \theta_2$  に関する連立方程式となるが、 $\theta_1, \theta_2$  の線形結合を取って座標を適切に選ぶと、各座標の運動方程式に分離することができる。その物理的意味について説明しなさい。

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) ~ (4) に答えなさい。ただし、答案には結果だけではなく、途中の導出過程も記すこと。

軌道角運動量  $(\hat{l}_x, \hat{l}_y, \hat{l}_z)$  は直交座標系において、

$$\hat{l}_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{l}_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

と表わされ、以下の交換関係を満たす。

$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar \hat{l}_x, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar \hat{l}_y$$

ただし、

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad h \text{ はプランク定数}$$

である。

- (1)  $[\hat{l}_x, \hat{l}_y]$  を任意の関数  $g(x, y, z)$  に作用させることにより、 $[\hat{l}_x, \hat{l}_y]$  の交換関係が成り立つことを証明しなさい。ただし、関数  $g(x, y, z)$  の 2 階の偏導関数は微分の順序に依らないものとする。
- (2)  $p_z$  関数を  $zf(r)$  ( $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ,  $f(r)$  は  $r$  だけの関数) と表わす時、 $p_z$  関数は  $\hat{l}_z$  の固有関数であることを示しなさい。また、その時の固有値は何か答えなさい。
- (3)  $p_x$  関数と  $p_y$  関数を  $xf(r)$  と  $yf(r)$  と表わす時、これらの関数は  $\hat{l}_z$  の固有関数ではないことを示しなさい。また、この 2 つの関数の適当な線形結合から  $\hat{l}_z$  の固有関数を 2 つ作り、それぞれの固有値を答えなさい。
- (4)  $\hat{l}_z$  の固有関数  $zf(r)$  による  $\hat{l}_x, \hat{l}_y$  の期待値が 0 になることを交換関係を使って示しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-7 (1/2)	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 問(1)および(2)に答えなさい。

(1) 次のア)およびイ)の実験操作により、どのような反応が起こるかをHSAB原理に基づいて予測しなさい。

ア)  $\text{Cd}^{2+}$ と $\text{Zn}^{2+}$ を含む塩酸酸性の水溶液に硫化ナトリウム水溶液を滴下する。

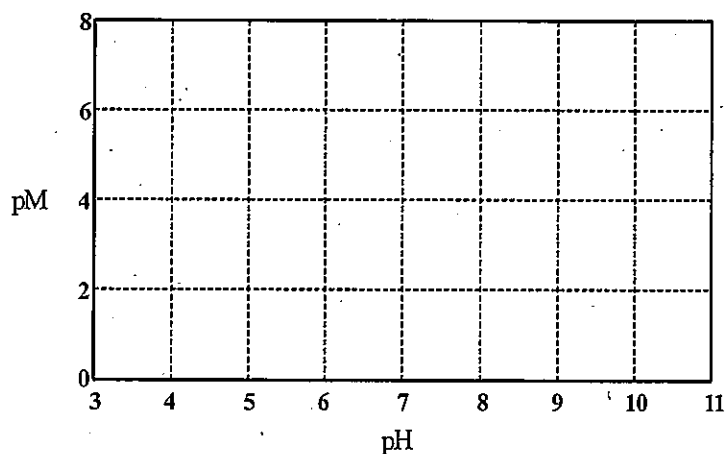
イ)  $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Ag}^+$ とを含む水溶液にフッ化物およびヨウ化物イオン水溶液を滴下する。

なお、酸および塩基の分類は以下のとおりである。

	酸	塩基
Hard	$\text{H}^+, \text{Co}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-$
Medium	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{N}_3^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}$
Soft	$\text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$	$\text{S}^{2-}, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{CN}^-, \text{HS}^-$

(2)  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{Al}^{3+}$  および  $\text{Pb}^{2+}$  を含む水溶液に  $\text{NaOH}$  水溶液を加え、これらの金属イオンをそれぞれ  $\text{Al}(\text{OH})_3$  および  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  として沈殿させることができる。それぞれの水酸化物が沈殿し始める pH および 99.9% が沈殿する pH (有効数字2桁) を、両金属イオンの溶液中の濃度 ( $-\log [\text{M}^{n+}] = \text{pM}$ ) と pH の関係式を導いて答えなさい。また、pM と pH の関係を、以下の図を答案紙に写して描きなさい。

なお、溶解度積は  $K_{\text{sp}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.0 \times 10^{-33}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Pb}(\text{OH})_2) = 1.0 \times 10^{-16}$  とする。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (2/2)	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 原子スペクトル分析法に関する以下の文章を読み、問(1)～(3)に答えなさい。

原子スペクトル分析法においては、試料と燃料ガスを混合してバーナーのフレーム中に投入して試料を [ a ] させる。試料の熱励起により生成する励起原子からの発光を観測する分析法は [ b ] , 基底状態の光吸収を観測する分析法は [ c ] とよばれる。

[ b ] の分析法の検出感度を決めている主要な要因はフレーム温度と発光線(分析線)であり、フレーム温度が [ d ] ほど、また発光線が [ e ] であるほど検出感度は高くなる。 [ b ] の分析法の、より高感度な分光法としてバーナーフレームの代わりに ①アルゴンプラズマトーチを用いた方法が知られている。

[ c ] の分析法では [ f ] を基本として試料の光吸収強度(吸光度)から定量分析を行うため、試料の [ g ] や吸収測定時におけるフレームの大きさを反映した [ h ] が検出感度を決める要因になる。一般的に、 [ h ] の問題や試料量を考慮して ②予混合型バーナーあるいは全消費型バーナーが使われる。

- (1) 文章中の空欄 [ a ] ~ [ h ] にあてはまる用語、あるいは語句を答えなさい。
- (2) 下線部 ①に関連し、これを用いる高感度原子スペクトル分析法の名称と、その特徴を100字程度で答えなさい。図を用いて説明しても良いが、図は100字には含めない。
- (3) 下線部 ②に関連し、予混合型バーナーおよび全消費型バーナーの利点と欠点について、それぞれ60字程度で答えなさい。図を用いて説明しても良いが、図は60字には含めない。