

## 2021年度 総合化学院修士課程

### 入学試験問題

#### 専門基礎科目 A群 (時間 9:30~12:00)

(総合基礎科目と合わせて、2時間30分で解答のこと)

#### 注意

科目記号	試験科目
A1-1	基礎物理化学
A1-2	基礎有機化学
A1-3	基礎無機化学
A1-4	基礎分析化学
A1-5	基礎生物化学
A1-6	基礎分子生物学

- (1) 上記の試験科目の中から**合計4科目**を選択して解答しなさい。
- (2) 配点は1科目50点、合計200点である。
- (3) 解答は各試験科目につき1枚の答案用紙に書きなさい。  
また、各答案用紙には**科目記号**、**試験科目**および**受験番号**を必ず記入しなさい。解答を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	A 1-1 (1 / 2)	試験科目	基礎物理化学
------	---------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次の文を読んで、以下の問(1)～(6)に答えなさい。ただし、気体定数を  $R$  とする。

熱力学第二法則が確立される以前、自発的な変化の方向は、系の持っているエネルギーが減少する方向、つまり、発熱反応のように熱としてエネルギーが外界に放出される過程が自発的方向と考えられていた。しかし、(ア) 気体の真空中への膨張や、(イ) 気体の混合過程など、エネルギーがほとんど放出されない過程でも自発的かつ不可逆に起こることから、エネルギー以外にも変化の自発的方向を決める因子があると考えられるようになった。これらの過程はいずれも系の乱れの大きさが増大する過程であり、この乱雑さを反映する熱力学的量として、以下の式で定義されるエントロピー  $S$  が導入された。

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}, \quad (q_{\text{rev}} \text{は可逆過程で移動した熱, } T \text{は温度}) \quad (\text{i})$$

この式(i)から、1モルの完全気体が定温下で体積  $V_i$  から  $V_f$  へ膨張するときの気体のエントロピー変化は、熱力学第一法則から

$$\Delta S = \boxed{\text{あ}} \quad (\text{ii})$$

となる。

また、エントロピー  $S$  については、以下のクラウジウスの不等式が成立する。

$$dS \geq \frac{dq}{T}, \quad (q \text{は不可逆過程を含む過程で移動した熱}) \quad (\text{iii})$$

一定圧力のもとで熱としてエネルギーが運ばれ、膨張の仕事のほかに仕事が行われな  
ない場合、エンタルピーを  $H$  とすると、 $dq = dH$  となるので、式(iii)は以下のように書き直することができる。

$$dH - TdS \leq 0 \quad (\text{iv})$$

ここで、 $G = H - TS$  としてギブズエネルギーを定義すると、定温かつ定圧条件下で起こる変化の自発的な方向は

$$dG \leq 0 \quad (\text{v})$$

を満たす方向となる。

(1) 空欄  に当てはまる式を、その導出過程とともに答えなさい。

(2) 完全気体について、下線部(ア)の過程が定温下で起こる場合には熱の出入りがないことを、熱力学第一法則を用いて示しなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙 1 枚)。

- (3) 実在気体について、下線部 (ア) の過程が断熱変化の場合、気体の温度が変化する可能性がある。気体分子間に引力相互作用が働くとき、温度がどのように変化するか、理由とともに答えなさい。
- (4) 下線部 (イ) について、圧力と温度の等しい 2 種類の完全気体それぞれ 1 モルが、定温かつ定圧下で混合する過程では、エントロピーが増加することを示しなさい。
- (5) 下線部 (イ) について、液体の混合過程では、水と油の混合を試みたときのように、自発的な変化が、均一な混合状態ではない方向に向かう場合もある。その理由を気体と液体の物理的性質の違いとギブズエネルギーの変化 ( $\Delta G$ ) を用いて答えなさい。
- (6) ある温度では、状態 A から状態 B への反応が自発的に進行した。温度を上昇させると、この反応は進みにくくなり、ある温度で反応は見かけ上停止した。さらに温度を上昇させると、逆に状態 B から状態 A への反応が自発的に進行した。これらの結果から、状態 A から状態 B への反応のエントロピー変化  $\Delta S$  やエンタルピー変化  $\Delta H$  の正負の符号を決めることができるか、簡潔な理由とともに答えなさい。反応のエントロピー変化やエンタルピー変化の温度依存性は無視できるものとする。

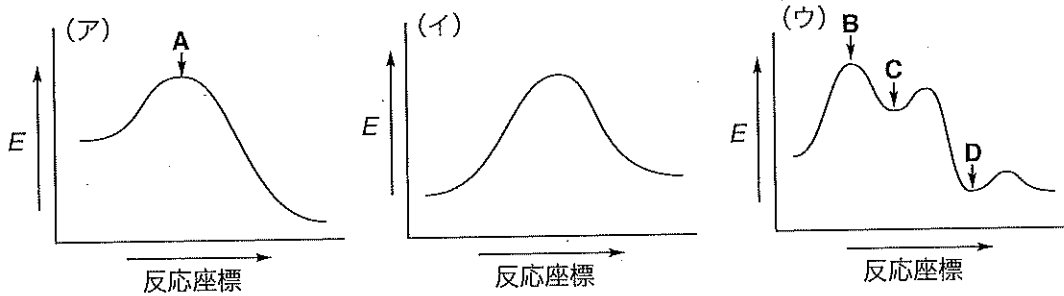
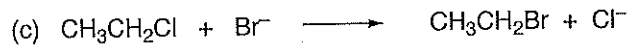
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-2 (1/2)	試験科目	基礎有機化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

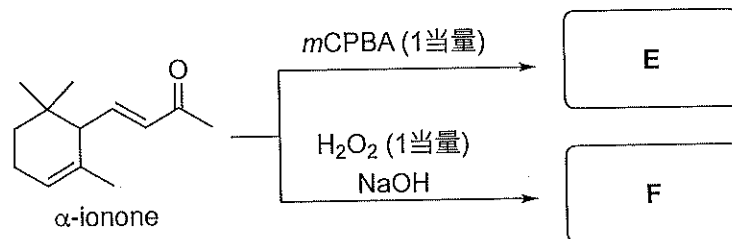
設問 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) 反応式 (a) ~ (c) のそれぞれが反応座標図 (ア) ~ (ウ) のどれかに一つずつ対応する場合について、問1), 2) に答えなさい。



- 1) 反応式 (a) ~ (c) の反応座標図として最もふさわしいものをそれぞれ (ア) ~ (ウ) の中から選び、その記号を記しなさい。
- 2) エネルギー曲線に示された A ~ D に対応する化学種の構造を記しなさい。

- (2) 下記の  $\alpha$ -ionone の酸化反応では反応剤によって主生成物が異なる。それぞれの主生成物 E および F の化学構造式を記しなさい (立体異性体は考慮しない)。



- (3) フェニルアセチレンを出発物質として (Z)-1-フェニルプロペンを合成する方法を反応式で記しなさい。

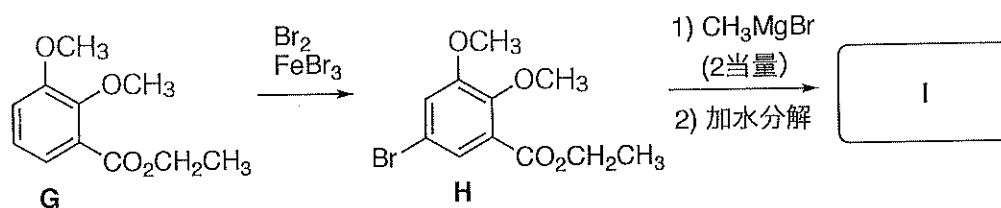
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-2 (2/2)	試験科目	基礎有機化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(4) 下記の反応について問1)～3)に答えなさい。



- 1)  $\text{FeBr}_3$  はLewis酸触媒として **G** の臭素化反応を促進する。この臭素化反応の機構を電子の流れを表す曲がった矢印で記しなさい。
- 2) IUPAC命名法に従い化合物 **G** および **H** の名称を記しなさい。
- 3) 空欄 **I** に当てはまる化学構造式を記しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 1-3 (1/2)	試験科目	基礎無機化学
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下の問1) ~5) に答えなさい。

- 1) 第三周期に属する4つの元素 Al, Si, P, S について, 第一イオン化エネルギーが小さいものから順に例にならって並べなさい。また, その理由についても答えなさい。  
例)  $Al < Si < P < S$
- 2) Al, Si, P, S について第三イオン化エネルギーが小さいものから順に例にならって並べなさい。また, その理由についても答えなさい。  
例)  $Al < Si < P < S$
- 3) Si, P, S, Cl について電子親和力が最も小さい原子はどれか。その理由とともに答えなさい。
- 4) 16族に属する O, S, Se, Te について電子親和力が最も大きいのはどれか。その理由とともに答えなさい。
- 5) 一般に, 同族の場合, 周期が増加すると原子半径は増加するが, 2種類の5族元素 Nb (第5周期) と Ta (第6周期) は, ほぼ同じ原子半径をもつ。その理由を答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-3 (2/2)	試験科目	基礎無機化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 以下の問1)～5)に答えなさい。

- 1) NaCl に対して X 線源として Cu K $\alpha$ 線を用いて結晶構造解析を行ったところ、以下の表のような結果が得られた。Cu K $\alpha$ 線の波長を有効数字4桁で答えなさい。また、(あ)にあてはまる面間隔を有効数字4桁で答えなさい。

回折線	1	2	3	4	5
$2\theta/^\circ$	27.28	31.61	45.30	53.69	56.29
面間隔 / pm	326.6	282.9	200.0	(あ)	163.3
$hkl$	(い)	(う)	(え)	311	222

- 2) 問1)の表の(い)～(え)にあてはまる Miller 指数をそれぞれ答えなさい。
- 3) KCl は NaCl 型構造をとるが、問1)の表の1～5に対応する回折線のうちいくつかは観測されない。観測されない回折線を1～5から選び、すべて答えなさい。
- 4) NaCl 中の第二近接および第三近接イオンの数をそれぞれ答えなさい。また、第三近接まで考慮した Madelung 定数を有効数字3桁で答えなさい。
- 5) Born-Haber サイクルを用いて、NaCl の格子エンタルピーを有効数字3桁で答えなさい。ただし、以下の表に示した値 (単位は  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を用いること。

$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ$	$\Delta_{\text{dis}} H^\circ$	$\Delta_{\text{ion}} H^\circ$	$\Delta_{\text{eg}} H^\circ$
-411	+108	+244	+495	-349

$\Delta_f H^\circ$ は標準生成エンタルピー、 $\Delta_{\text{sub}} H^\circ$ はNaの標準昇華エンタルピー、 $\Delta_{\text{dis}} H^\circ$ はCl $_2$ の標準解離エンタルピー、 $\Delta_{\text{ion}} H^\circ$ はNaのイオン化エンタルピー、 $\Delta_{\text{eg}} H^\circ$ はClの電子取得エンタルピー

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-4 (1/2)	試験科目	基礎分析化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問(1)～(4)に答えなさい。

- (1) ある岩石標準物質の銅の保証値は、 $43.4 \mu\text{g g}^{-1}$ である。この岩石をサンプリングして分析したところ、測定値 $45.2 \mu\text{g g}^{-1}$ が得られた。以下の問1)～3)に答えなさい。
- 測定値の絶対誤差と相対誤差をそれぞれ有効数字2桁で答えなさい。
  - 測定値の誤差は、系統誤差と偶然誤差に大別される。系統誤差と偶然誤差の違いは何か答えなさい。
  - 偶然誤差の性質から確率論や統計学でよく用いられる平均値付近に集積し、左右対称な連続型の確率分布の名称を答えなさい。

(2) 電解質中のイオン強度や活量に関する以下の問1), 2)に答えなさい。

- 濃度  $0.030 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{K}_2\text{SO}_4$  水溶液のイオン強度を有効数字2桁で答えなさい。
- イオン強度が  $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$  以上  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$  以下の溶液の平均活量係数は、式 (i) のデ바이ーヒュッケルの拡張式から見積もることができる。

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{A|Z_+Z_-|\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}} \quad (\text{i})$$

ここで、 $\gamma_{\pm}$ は平均活量係数、 $Z_+$ と $Z_-$ はそれぞれ陽イオンと陰イオンの電荷、 $a$ はイオン直径パラメータ、および $\mu$ はイオン強度である。濃度 $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{KCl}$ 水溶液の平均活量係数を有効数字2桁で答えなさい。ただし、定数 $A$ は $0.51 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$ 、定数 $B$ は $0.33 \times 10^9 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{1/2}$ 、 $\text{K}^+$ および $\text{Cl}^-$ のイオン直径パラメータ $a$ は $3.0 \times 10^{-9} \text{ dm}$ とする。

(3) キレート滴定に用いられるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)キレートに関する以下の文章において、空欄 [ア] ~ [ウ] に入る数字をそれぞれ答えなさい。

エチレンジアミン四酢酸イオンは [ア] 座配位子であり、金属イオンと [イ] 員環の安定なキレート化合物を生成する。マグネシウムイオン $\text{Mg}^{2+}$ のEDTAキレート化合物における [ア] つの配位原子は、金属イオンの [ウ] 面体型配位位置を占める。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-4 (2/2)	試験科目	基礎分析化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(4) 分光分析やクロマトグラフィーに関する以下の問1), 2)に答えなさい。

1) 以下の(ア)～(ウ)の機器分析法は, (a) 超短波・極超短波, (b) 中・遠赤外光, (c) 紫外・可視・近赤外光, (d) ミリ波の内, いずれの電磁波を主に利用しているか, それぞれ(a)～(d)の中から一つ選んで記号で答えなさい。

(ア)原子吸光分析法, (イ)蛍光分光法, (ウ)核磁気共鳴分光法

2) 以下の(ア)～(エ)の記述や式が正しいか正しくないかそれぞれ答えるとともに, 正しくない場合はどのように間違っているか修正点も含めて答えなさい。

(ア)リン光寿命は蛍光寿命に比べ数桁以上長寿命であるが, これはスピン選択律により励起三重項から基底一重項状態への遷移がスピン許容遷移となるためである。

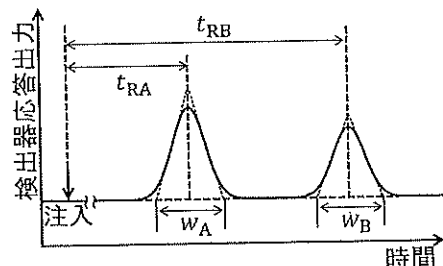
(イ) 電位差測定法の応用であるpH測定では, 水素イオン活量に応答する特殊なガラス膜で作られた参照電極 (ガラス電極) とpHに無関係の一定の電位を示す作用電極間に発生した電位差を電位差計 (pH 計) で測定することでpHが決定される。

(ウ) クロマトグラフィーで用いられるカラム効率の評価には理論段数が用いられる。理論段数 $N$ は, 実測のクロマトグラム中にみられる溶離バンドのベースラインにおけるバンド幅 $w$ と, このバンドが検出器に現れるまでの時間である保持時間 $t_R$ を用いて式(ii)から求められる。

$$N = 16 \left( \frac{w}{t_R} \right)^2 \quad (\text{ii})$$

(エ) クロマトグラム中に観測される2つの溶離バンド(下図), バンドAとバンドBの相対的な分離の程度を示す分離度 $R$ は, ベースラインにおけるバンドAとバンドBのバンド幅 $w_A$ と $w_B$ , バンドAとバンドBの保持時間 $t_{RA}$ と $t_{RB}$ を用いて式(iii)のように表される。

$$R = \frac{2(t_{RB} - t_{RA})}{w_A + w_B} \quad (\text{iii})$$



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-5 (1/1)	試験科目	基礎生物化学
------	------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下のRNAに関する文章を読み、問(1)～(6)に答えなさい。

真核生物の細胞は核を有している。核の内部は、クロマチン部分とリボソームRNA (rRNA) 生合成などに関与する **ア** に分けられる。**ア** は膜を持たない構造体であり、(a) RNA と塩基性の天然変性領域を持つタンパク質間の相互作用による液-液相分離の原理により形成されている。 リボソームは、複数の rRNA と多数のリボソームタンパク質よりなる大きな複合体である。例えば、大腸菌では70S リボソームであり、50S 大サブユニットと **イ** 小サブユニットより構成される。RNA は、核酸塩基、糖である **ウ**、リン酸の3つが結合した **エ** を構成成分とする。RNA と DNA の核酸塩基にはともに2種の **オ** 誘導体と2種のピリミジン誘導体の合計4種があり、このうち3種は同じであるが (b) ピリミジン誘導体のうち1種は異なる。 リボソームタンパク質の多くは、球状ドメインと (c) 塩基性アミノ酸残基の割合が多い尾部 からなる。

- (1) 空欄 **ア** ～ **オ** にあてはまる最も適切な語句を答えなさい。
- (2) RNA の構成成分である **エ** の構造式を答えなさい。ただし、核酸塩基部分は **Ⓑ** として表し、**ウ** の3'と5'の炭素をわかるように記すこと。
- (3) 下線部 (a) について、RNA の核酸塩基の名称とその構造式を答えなさい。
- (4) 下線部 (b) について、DNA が RNA と異なる核酸塩基を持つ理由を DNA の核酸塩基シトシンの変異とその修復の観点より150字程度で答えなさい。
- (5) 下線部 (c) の塩基性アミノ酸残基リシンとアルギニンについて、問1)、2)に答えなさい。
  - 1) それぞれの三文字表記、一文字表記、アミノ酸残基の構造式(フィッシャー投影式で表し、側鎖は生理的pHにおけるイオン型とする)を答えなさい。
  - 2) リシン残基の翻訳後修飾について、メチル化以外のもの2つをあげ、それらの名称を答えなさい。
- (6) 下線部 (a) において、液-液相分離による液滴形成の塩濃度依存性について *in vitro* 実験を行った場合、塩濃度と液滴形成の関係についてどのようになるか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	A1-6 (1/2)	試験科目	基礎分子生物学
------	------------	------	---------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、問 (1) ~ (6) に答えなさい。

ウイルスは宿主細胞に感染すると宿主細胞のシステムを利用してそのウイルス自身の遺伝情報を増幅するとともに、自身を構成するタンパク質合成も行う。その結果、大量のウイルス粒子が細胞内につくられ、宿主細胞から放出される。ウイルスにはDNAを遺伝情報として持つもの (DNAウイルス) と、RNAを遺伝情報として持つもの (RNAウイルス) がある。ウイルスは疾病の原因となり人類の脅威となる一方で、遺伝子機能の解析のためのツールとして利用されてきた。

1940~50年にかけて遺伝情報を担うのはDNAとタンパク質のどちらかという議論があった。(ア) 1952年ハーシーとチェイスは大腸菌に感染し増殖するDNAウイルスであるT2ファージを使った実験で、DNAがウイルスの遺伝情報の担い手であることを証明した。また、1968年日本の岡崎令治らは、大腸菌内でT4ファージDNAが宿主タンパク質を使って複製するときの新生DNAを解析し、(イ) 最初に1000~2000塩基の短いDNAが合成され、それがつながって長いDNAとなることを示した。

RNAウイルスはそのRNAの複製様式から二つのタイプに分けることができる。一つはウイルスがコードするタンパク質を使って宿主に侵入したRNAを鋳型にRNAの複製を行うタイプのもので、インフルエンザウイルスやコロナウイルスが含まれる。もう一つのタイプでは(ロ) ウイルスがコードするタンパク質を使ってウイルスRNAから二本鎖DNAを合成しそのDNAが宿主細胞のDNAに挿入される。そして、挿入したDNAから宿主のRNAポリメラーゼを使いRNAを増やす。このタイプはレトロウイルスと呼ばれ、ヒトの後天性免疫不全症候群AIDSをひきおこすHIVが含まれる。

- (1) 下線部 (ア) について、ハーシーとチェイスはウイルスのDNAとタンパク質を異なる放射性同位元素を使って別々に標識して、感染する時にどちらが宿主大腸菌内に侵入するかを調べた。DNA、タンパク質の標識に用いた元素をそれぞれ元素記号で答えなさい。
- (2) 下線部 (ア) について、問 (1) 同様の実験をインフルエンザウイルスを用いて行っても、RNAとタンパク質のどちらが遺伝情報を担うか決めることは難しいことが予想される。その理由をそれぞれのウイルスの感染メカニズムの観点から100字程度で答えなさい。
- (3) 下線部 (イ) について、この最初に合成される短いDNAは何と呼ばれるか答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A1-6 (2/2)	試験科目	基礎分子生物学
------	------------	------	---------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (4) 下線部 (イ) について, この短いDNAは, 複製の時に巻き戻された二本鎖DNAの一方の鎖を鋳型として新生DNAが合成される際に作られる。もう一方の鋳型鎖上では連続して長いDNAが合成される。このように, DNA合成の様式が二本の鋳型鎖で異なる理由を, DNAポリメラーゼの性質を考慮して説明しなさい。図を用いても良い。
- (5) 下線部 (ウ) について, RNAを鋳型にしてDNA合成を行う酵素の名前を答えなさい。
- (6) コロナウイルスなどのRNAウイルスの検出には, ウイルス由来のRNAを Polymerase Chain Reaction (PCR) 法を用いて増幅検出する方法が用いられる。通常のDNAを増幅するPCRとの違いについて100字程度で説明しなさい。