

平成29年度千葉大学大学院理学研究科博士前期課程

入学試験学力検査問題

(基盤理学専攻 化学コース)

(専 門 科 目)

試験時間 180分

<注意事項>

1. この冊子は表紙を除いて全部で12ページあります。
2. この冊子は監督者から解答を始めるように合図があるまでは開かないこと。
3. 受験者は本冊子にある8題中から7題を自由に選択し、解答すること。
4. 解答用紙は8枚配布されるので、選択した問題の解答用紙の上部に受験番号を正確に記入して(氏名は記入しない)、8枚すべてを提出すること。ただし選択しない問題については、解答用紙右下の合計欄に大きく×を記すこと。
5. 実施上の注意は、監督者より指示があるので、それに従うこと。

化学 - 1

次の設問（問 1～3）に答えよ。

問 1 定温（298 K）・定圧で、気体 i ($i = 1, 2, \dots$) を混合するとき、エンタルピー、エントロピー、およびギブスエネルギー変化を考える。ただし、生じる混合物は理想混合気体である。また、温度 T 、標準状態との圧力比 P 、標準状態での化学ポテンシャル μ° として、理想気体および理想混合気体中成分 i の化学ポテンシャルはそれぞれ

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln P$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i$$

で表される。 p_i は P に対する成分 i の分圧、 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $\ln 2 = 0.693$ 、 $\ln 5 = 1.61$ とする。

- (1) 成分 i の物質質量およびモル分率をそれぞれ n_i および x_i とするとき、混合ギブスエネルギー変化を R, T, n_i および x_i で表せ。
- (2) (1)と同様に、混合エントロピー変化を R, n_i および x_i で表せ。
- (3) 窒素 4.0 mol と酸素 1.0 mol を混合するときの、エンタルピー、エントロピー、およびギブスエネルギー変化を計算せよ。

問 2 一辺の長さ a の立方体の容器に酸素 1 mol が入っているときの圧力を考える。ただし、 k は Boltzmann 定数で、酸素は理想気体として振る舞い、容器の壁で熱を発生しないものとする。

- (1) 酸素 1 分子が立方体のいずれかの面におよぼす圧力を、その質量 m および面に垂直方向での速度 v 、立方体の体積 V を用いて表せ。
- (2) さらに N 個の原子についての圧力を考え、 v^2 の平均値を $\overline{v^2}$ とする。この圧力と平均の運動エネルギー $N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right)$ との関係を示せ。
- (3) 酸素分子 1 個の並進運動のエネルギーが $\frac{3}{2} kT$ となることを導け。

(次頁に続く)

問3 図1は二原子分子ABが表面に吸着する際の、ABと表面との距離 r および解離した原子A,Bと表面との距離 r とポテンシャルエネルギー $V(r)$ との関係を示す。

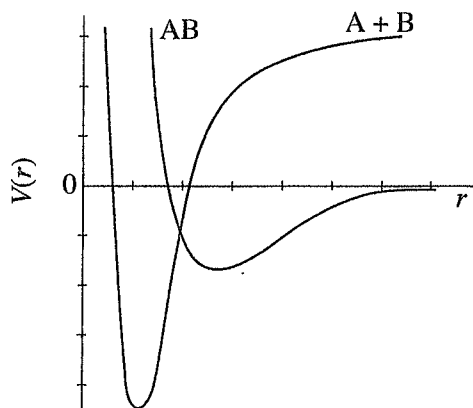


図1

- (1) 物理吸着および化学吸着の状態は図中のどこに対応するか、を示せ。
- (2) 吸着時の表面へのエネルギー移行について、簡潔に説明せよ。
- (3) 物理吸着の状態から化学吸着の状態へのエネルギー変化について、図をもとに説明せよ。
- (4) 二原子分子を表面に吸着させる実験で、図1および図2の場合ではどのような違いがみられると考えられるか、を説明せよ。

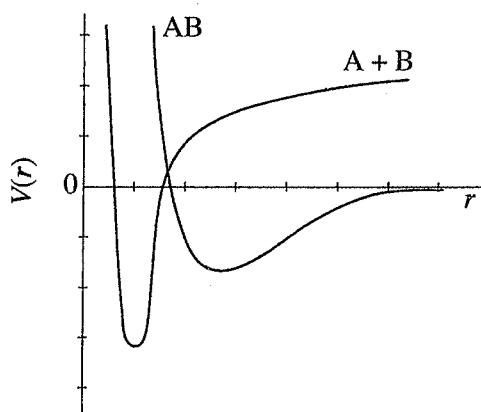


図2

化学－2

次の設問（問1～3）に答えよ。

問1

- (1) 熱力学の第三法則と残余エントロピーを簡潔に説明せよ。また、一酸化炭素の結晶で残余エントロピーが生じる理由を説明せよ。
- (2) 断熱壁で囲まれた容器内の理想気体について断熱自由膨張を考える。体積が $V_1 \rightarrow V_2$ と変化した場合について、熱力学量による巨視的なエントロピー変化 ΔS を求めよ。さらに、温度一定の条件下で、ボルツマンの式にもとづく微視的立場からの ΔS と等しくなることを示せ。計算過程も記述せよ。

問2

- (1) 一次元調和振動子について、質点の質量を m 、バネ定数を k としてハミルトニアン（ハミルトン演算子）を求めよ。
- (2) 調和振動子モデルから、二原子分子の振動エネルギー準位 E_v は以下のよう
に導かれる。

$$E_v = \hbar \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{i})$$

ここで、 $\hbar$ は $h/2\pi$ (h :プランク定数)、 μ は換算質量、 k は調和振動子モデルのバネ定数である。

原子間の結合について、比較として強い結合を有する場合と弱い結合を有する場合について、縦軸と横軸方向にそれぞれエネルギーと質点間距離をとり、量子数 $v=2$ までの調和振動子の確率密度を重ねて描け。その際、ポテンシャルエネルギーの広がりエネルギー準位に注目しながら、結合の強弱での相違がわかるように答えよ。なお、換算質量は同一とする。

(次頁に続く)

問 3

核電荷 Ze をもつ原子番号 Z の水素型原子における $1s$ 軌道の規格化された波動関数は、以下のように表される。

$$\psi_{1s} = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \quad (\text{ii})$$

ここで、 a_0 はボーア半径、 r は原子中心からの距離である。

(1) 式(ii)の $1s$ 軌道について、動径分布関数 ($r \sim r + dr$ の球殻内に電子が存在する確率密度) を求めよ。また、この動径分布関数が最大となる半径を求めよ。計算過程も記述せよ。

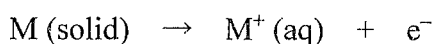
(2) (1) にもとづいて、軽元素と重元素（例えば、水素と鉛など）での $1s$ 軌道の状態の相違について、理由を付して定性的に記述せよ。

化学— 3

次の設問（問1～3）に答えよ。

問1 次の文章を読み、以下の問い(1)～(3)に答えよ。

LiとNaでは、Liのほうがイオン化傾向が大きい。この理由を熱力学的に考察する。固体のアルカリ金属(M)が水中で M^+ イオンになる半反応は、次のように書ける。



イオン化傾向の序列からわかるように、常温でこの反応の標準ギブズエネルギー変化はLi Naである。この反応では、標準エンタルピー変化($\Delta_{\text{ion}}H^\circ$)もLi Naであり、 $\Delta_{\text{ion}}H^\circ$ がこれらの金属のイオン化傾向の違いを支配している。さらに、Mの昇華エンタルピーを Δ_1H° 、気相でのMの第一イオン化エンタルピーを Δ_2H° ^{注)}、 M^+ イオンの水和エンタルピーを Δ_3H° とすると、 $\Delta_{\text{ion}}H^\circ$ は次のように表せる。

$$\Delta_{\text{ion}}H^\circ = \text{I}$$

ここで、 Δ_1H° はLi Na、 Δ_2H° はLi Na、 Δ_3H° は Li^+ Na^+ である。従って、LiとNaのイオン化傾向の序列を決定づける最も重要な因子は、 であるといえる。

注) Δ_2H° はMの第一イオン化エネルギーの値に近い。

(1) ～ に入る適切な記号(>, <, または =)を書け。

(2) に入る適切な式を書け。また、 に入る適切な語句を下の(ア)～(ウ)から一つ選び、記号で答えよ。

- (ア) Mの昇華のしやすさ、(イ) 気相でのMのイオン化のしやすさ、
(ウ) M^+ イオンの水和の強さ

(3) LiはNaよりもイオン化傾向が大きいにもかかわらず、水との反応はより穏やかである。この理由を説明せよ。

(次頁に続く)

問2 K^+ イオンと 18-クラウン-6 (L) は水溶液中で 1 : 1 のモル比で反応し、錯イオン (KL^+) を形成する。ある温度で、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の KCl と 0.10 mol dm^{-3} の L を含む水溶液を調製し、溶液中の錯化していない K^+ イオンの濃度 $[\text{K}^+]$ を測定したところ、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。同じ温度で、KCl の濃度は変えずに、L の濃度を 0.50 mol dm^{-3} にしたとき、 $[\text{K}^+]$ の値がいくらになるか求めよ。計算過程も示せ。

問3 オルトリン酸 H_3PO_4 (**A**)、ホスホン酸 H_3PO_3 (**B**)、ホスフィン酸 H_3PO_2 (**C**) について、以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 化合物 **A** ~ **C** の構造式を書け。ただし、互変異性体は考えなくて良い。
- (2) 水溶液中で、**A**, **B**, **C** はそれぞれ三塩基酸、二塩基酸、一塩基酸としてふるまう。この理由を説明せよ。
- (3) これらの化合物の酸としての強さは **A** < **B** < **C** の順である。この理由を説明せよ。

化学一 4

次の設問（問 1，2）に答えよ。

問 1 15 族元素 X (N, P, As, Sb) の水素化合物 XH_3 の性質に関する以下の問い (1)～(3) に答えよ。

- (1) 沸点は X の原子番号の増加に伴って $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{SbH}_3$ のように変化する。この理由を説明せよ。
- (2) 塩基性 (H^+ との親和性) は $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3$ の順に弱くなる。この理由を説明せよ。
- (3) 結合角 $\angle\text{HXH}$ は NH_3 とその他の水素化合物で明瞭に異なる。どのように異なるかを述べよ。

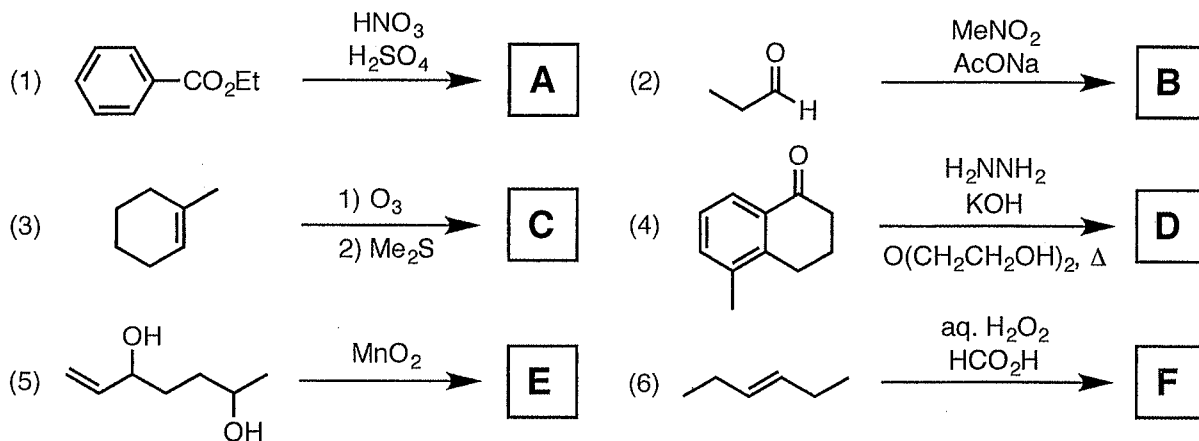
問 2 酸塩基指示薬のプロモクレゾールグリーン (BCG) を一定濃度で含む pH 2 から pH 8 の水溶液を調製し、各水溶液の吸収スペクトルを測定したところ、波長 510 nm において等吸収点が観測された。また、別のある波長 (x nm) において吸光度と pH の関係を調べたところ、吸光度は pH 2～3 で一定値 (A_1) となり、pH 3～6 で大きく変化し、pH 6～8 で再び一定値 (A_2) となった。以下の問い (1)，(2) に答えよ。

- (1) 等吸収点の存在から示唆されることを述べよ。
- (2) x nm における吸光度が $(A_1 + A_2)/2$ となるときの pH は、BCG の酸解離指数 (pK_a) に一致することを証明せよ。

化学 - 5

次の設問（問1～5）に答えよ。

問1 次の各反応における主生成物 **A**～**F** の構造式をかけ。必要に応じて，立体化学がわかるように示せ。



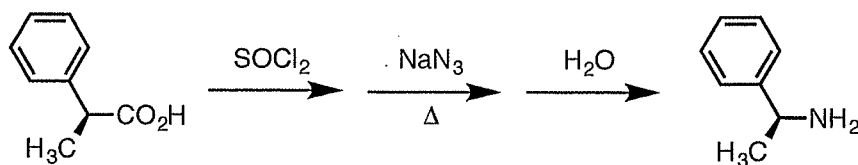
問2 次の化合物を酸性の強い順に不等号を用いて並べよ。

マロン酸ジエチル，アセト酢酸エチル，アセチルアセトン，酢酸エチル，アセトン

問3 Williamson エーテル合成によって，非対称エーテル $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ を合成したい。適切な原料の組み合わせは以下の(a)と(b)のどちらかであるか答えよ。また，その理由についても答えよ。



問4 次の一連の反応について，反応機構をかけ。



問5 以下に示す機器分析データを与える化合物の構造式をかき，赤外吸収スペクトル (IR)と核磁気共鳴スペクトル (^1H -NMR)の下線部の値をすべて帰属せよ。

質量スペクトル: $m/e = 256$ (97.3%)と 254 (100.0%) (共に分子イオンピーク)

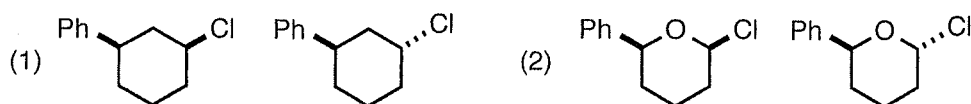
IR: 1705, 1100 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): δ (ppm) 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 4.25 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.38 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.50 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H).

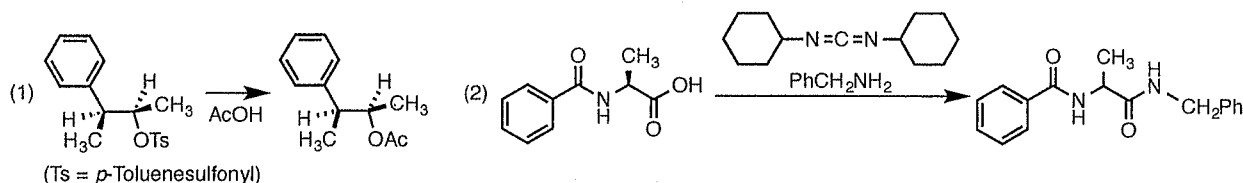
化学 - 6

次の設問（問1～4）に答えよ。

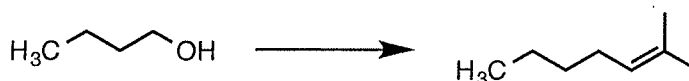
問1 以下の(1)および(2)について、2つの異性体を比べ、より安定な化合物を示し、その理由を説明せよ。



問2 以下の(1)および(2)の反応で、目的化合物の光学純度が低下する理由を答えよ。



問3 次の反応で、左の化合物を原料として右の化合物を合成したい。反応に必要な試薬を明記し、適切な合成法をかけ。



問4 以下の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

1,3-ジエンとアルケンが反応する Diels-Alder 反応は、アな付加環化反応の代表的なものである。しかし、常に反応が円滑に進行するわけではない。例えば、a)最も単純な 1,3-ブタジエンとエチレンの Diels-Alder 反応は、 高圧・高温を必要とする。一方、b)ジシクロペンタジエンを熱分解して得られるシクロペンタジエンと無水マレイン酸の反応は、イ反応であり、速やかにウ生成物が得られる。c)得られた生成物である酸無水物を加水分解した後、塩基性条件下で臭素と反応させると化合物 X が生じる。

(1) 文章中のア～ウについて、適切な語句を選べ。

ア：逐次的，協奏的 イ：吸熱，発熱 ウ：速度論的，熱力学的

(2) 1,3-ブタジエンとエチレンの Diels-Alder 反応について、遷移状態を HOMO と LUMO を用いて図示せよ。

(3) 下線部 a)について、1,3-ブタジエンとエチレンの Diels-Alder 反応が高圧・高温を必要とする理由を答えよ。

(4) 下線部 b)について、シクロペンタジエンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応で得られる生成物の構造を答え、なぜそのウ生成物が主に得られるかの理由を説明せよ。

(5) 下線部 c)について、化合物 X の構造を答えよ。

化学-7

次の設問（問 1, 2）に答えよ。

問 1 以下の 1) ～7) に示されたそれぞれの語句を、下の「語群」から少なくとも 2 つの用語を使用して簡潔に説明せよ。なお、説明に使用した用語は下線で示せ。

- 1) ウェスタンブロット法
- 2) DNA 複製における不連続合成
- 3) サイレント変異
- 4) リボザイム
- 5) 細胞膜の流動モザイクモデル
- 6) 酵素反応におけるミカエリス定数
- 7) TCA サイクル

「語群」 翻訳, 同義コドン, ポリアクリルアミドゲル電気泳動, 抗体, 岡崎フラグメント, 複製フォーク, オキサロ酢酸, アミノ酸, RNA, NADH, mRNA, 鋳型, 逆転写酵素, 触媒, ペプチジル転移反応, 脂質二重層, 膜タンパク質, 最大速度 ($V_{\max}$), アセチル CoA, ラインウィーバー・バークプロット, スプライシング, 動的性質

問 2 PCR (ポリメラーゼ連鎖反応) 法に関する以下の問い (1), (2) に答えよ。

(1) PCR 法の原理について簡潔に説明せよ。

(2) 1000 塩基からなる 2 本鎖 DNA 断片を PCR 法により増幅したい。なお、以下に DNA 配列の 1 本鎖の両末端 40 塩基を示す（残りの配列は・・・で省略）。増幅するために必要なプライマー配列を設計し、記載せよ。また、プライマー設計における注意点を 1 つ述べよ。

5'-AGCTGGACCACTGATGATCCATTCTGACTCTTAGCATGCT・・・・・・・・・・
・・・・・・・・・・TACTAGCTACGCAATAATCGTAATATAGACTAGCTACTAG-3'

化学 - 8

線維状蛋白質のコラーゲン、 α ケラチンとフィブロインに関して、下の表（蛋白質 A～C はコラーゲン、 α ケラチン、フィブロインのいずれかである）と末尾の図を参考にして以下の設問（問 1～6）に答えよ。

表 蛋白質 A～C のアミノ酸組成 (%)

アミノ酸	A	B	C
Gly	44.6	32.7	8.1
Ala	29.4	12.0	5.0
Ser	12.2	3.4	10.2
Glu + Gln	1.0	7.7	12.1
Cys	0	0	11.2
Pro	0.3	22.1	7.5
Arg	0.5	5.0	7.2
Leu	0.5	2.1	6.9
Thr	0.9	1.6	6.5
Asp + Asn	1.3	4.5	6.0
Val	2.2	1.8	5.1
Tyr	5.2	0.4	4.2
Ile	0.7	0.9	2.8
Phe	0.5	1.2	2.5
Lys	0.3	3.7	2.3
Trp	0.2	0	1.2
His	0.2	0.3	0.7
Met	0	0.7	0.5

- 問 1 表の蛋白質 A～C それぞれを、含まれる総アミノ酸のモル濃度が同じになるように中性の緩衝液に溶解したとすると、280 nm の吸光度が最も高いものはどれか、A～C の記号で答えよ。また、その理由も説明せよ。
- 問 2 表の蛋白質 A～C はコラーゲン、 α ケラチン、フィブロインのどれか。
- 問 3 コラーゲン、 α ケラチン、フィブロインのそれぞれが含む主要な二次構造を答えよ。
- 問 4 コラーゲン中、 α ケラチン中、フィブロイン中の翻訳後修飾されるアミノ酸を二つ挙げ、その蛋白質構造形成における役割を説明せよ。なお、同じ蛋白質からアミノ酸を二つ挙げても構わない。

（次頁に続く）

問5 コラーゲン， α ケラチン，フィブロインのそれぞれの構造を安定化する主要かつ特徴的な分子間非共有結合をそれぞれ挙げ，説明せよ。また，その役割についても述べよ。

問6 コラーゲン， α ケラチン，フィブロインの中で，ジスルフィド結合が最も豊富に含まれるものを挙げ，そのジスルフィド結合が持つ生理的役割を説明せよ。

図

