

平成 29 年 4 月入学及び平成 28 年 9 月入学  
大学院修士課程・専門職学位課程入学試験

理学院 化学系  
筆答専門試験科目  

想 定 問 題
---------

平成 28 年 1 月  
東京工業大学

- ※ 出題される分野、問題数等本想定問題の内容は、実際の試験問題とは異なる場合があります。
- ※ 各系の試験概要については、2月上旬に公表予定です。
- ※ 本入学試験にかかる募集要項は、4月上旬に本学ホームページで公表し、志願票等を含む冊子を5月上旬より配布する予定です。

### 必修問題

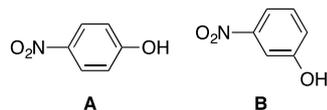
(受験者全員が回答する)

I. 有機化学に関する以下の問いに答えよ。

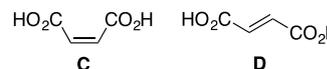
a) 分子式  $C_3H_7NO$  で示されるアミド化合物のうち、沸点が最も低いものの構造式を示せ。

b) 有機化合物の酸性度に関する以下の問いに答えよ。

i) *p*-ニトロフェノール **A** は *m*-ニトロフェノール **B** より強い酸である。この理由を記せ。



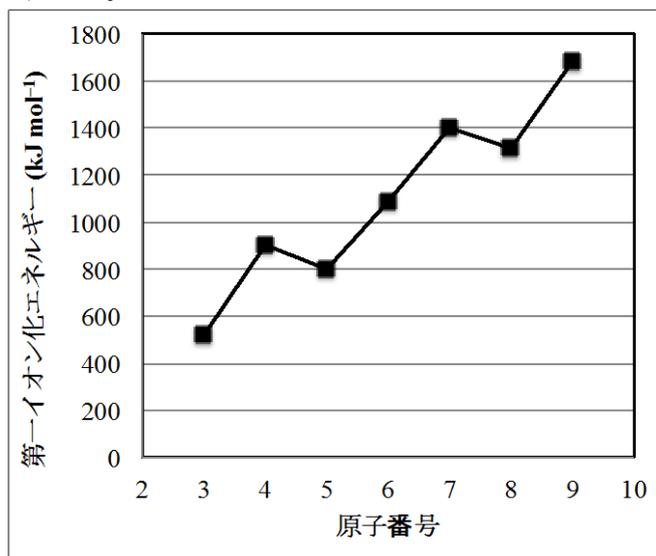
ii) マレイン酸 **C** はフマル酸 **D** より強い酸である。この理由を記せ。



iii) 三種のヨードアルカン **A**~**C** について、 $S_N1$  反応の起こりやすい順序を示せ。同様に、 $S_N2$  反応の起こりやすい順序を示せ。また、それぞれについて、その順序になる理由を簡潔に述べよ。

**A** ヨードエタン                      **B** 2-ヨードプロパン                      **C** 2-ヨード-2-メチルプロパン

II. 以下の図は、第一イオン化エネルギーの変化を原子番号 3 から 9 までの元素についてまとめたものである。つぎの問いに答えよ。



a) 原子番号の増加とともに第一イオン化エネルギーが大きくなる傾向にある理由を説明せよ。

b) 原子番号 5 の元素は 4 に比べて第一イオン化エネルギーが小さくなっており、同様の傾向は 7 と 8 にも見られる。この理由を原子番号 4 と 5、7 と 8 のそれぞれについて、電子配置の違いに着目して説明せよ。

III. 次の i)~iv) のうち 2 つの事項を選び、それぞれ括弧内に挙げたキーワードすべてを用いて

簡潔に説明せよ。

- i) 理想気体 (状態方程式、内部エネルギー、熱容量)
- ii) 熱力学第一法則 (熱、状態量、準静的過程)
- iii) メタンの化学結合 (昇位、混成軌道、結合エネルギー)
- iv) 原子の基底状態における電子配置 (電子スピン、Pauli の排他原理、Hund の規則)

選択問題：物理化学

(2つのパターンを示す。従って、これらを合わせると実際の問題の約2倍の分量である)

1. 以下の問 a)、b)に答えよ。

a) 熱力学第二法則は、ある始状態から終状態への過程(C)について(1)式で表される。

$$\Delta S \geq \int_C \frac{d'q}{T} \quad (1)$$

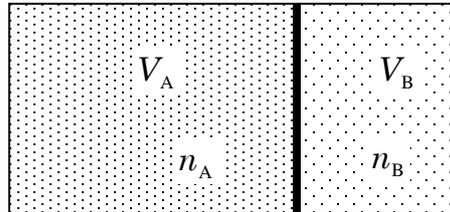
ここで、 $q$ 、 $\Delta S$  はそれぞれ過程(C)にかかわる熱、エントロピー変化であり、等号は可逆過程の場合、不等号は不可逆過程の場合である。また、 $d'x$  は移動量  $x$  の微小量である。一方、 $n$  mol の理想気体のエントロピー変化  $\Delta S$  は(2)式で与えられる。

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2)$$

ただし、 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $V_1$ 、 $V_2$  はそれぞれ状態変化の前後の理想気体の温度および体積であり、 $C_V$  は定容熱容量である。つぎの問に答えよ。

i) 熱力学第一法則および熱力学第二法則を用いて(2)式を導け。

ii) 下図に示すように、断熱壁で囲まれた体積  $V$  の容器の内部を壁で体積  $V_A$  と  $V_B$  の二つの領域に分け ( $V=V_A+V_B$ )、それぞれに  $n_A$  mol、 $n_B$  mol の異なる種類の理想気体を入れた。ここで、内部の壁を取り除いて、2種類の気体を混合させる。この混合操作による理想気体の状態変化は可逆過程であるか不可逆過程であるか、理由とともに答えよ。ただし、混合前後で理想気体の圧力、温度は変化しないものとする。



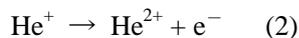
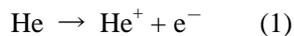
b) He 原子の 2 つの 1s 軌道電子は、各々以下の式で与えられるエネルギー  $E$  をもつ。

$$E = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} (Z - \sigma)^2$$

ただし、 $m_e$  は電子の質量、 $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $h$  はプランク定数、 $Z$  は He 原子核の陽子数である。この式を用い、つぎの問 i)、ii) に答えよ。

i)  $\sigma$  は何を表す項か、3 行程度で説明せよ。

ii) He および He<sup>+</sup> イオンの基底状態について、以下のような電子脱離反応



を考える。これらの反応 (1)、(2) が起こるのに必要なエネルギーは、それぞれ 23.0 eV、54.4 eV とする。He 原子の  $\sigma$  の値を有効数字 1 桁で答えよ。解答では、値を導く考

え方も記述すること。

2. 以下の問 a)、b)に答えよ。

a) つぎの逐次一次反応に関する以下の問に答えよ。



ただし、C は反応最終生成物であり、 $k_1$ 、 $k_2$ は反応速度定数である。また、A, B, C の濃度はそれぞれ[A], [B], [C]と表し、時間  $t = 0$  において  $[A] = [A]_0$ 、 $[B] = [C] = 0$  であるとする。

- i) (1)式の反応の速度式を表せ。
- ii) 問 i)の速度式を解いて A の濃度を時間  $t$  の関数として表せ。
- iii)  $k_1 \ll k_2$  であるとき、[C]を時間の関数として表し、(1)式の反応における律速段階について説明せよ。

b) 2 原子分子の振動エネルギーは調和振動子を仮定して

$$E_{vib}(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (v = 0, 1, 2, \dots)$$

で与えられる。ただし  $\mu$  は換算質量、 $k$  は力の定数である。

- i) 2 原子分子の振動状態について、エネルギー間隔、ゼロ点振動、トンネル効果、をキーワードとして説明せよ。ただし説明は、10 行以内の文章および図を用いて行うこと。
- ii) 室温における気体の  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  と  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  の赤外線吸収スペクトルでは、どちらの方が吸収する赤外線波数が大きいのか、理由とともに答えよ。ただし D は重水素である。

選択問題：無機・分析化学

(2つのパターンを示す。従って、これらを合わせると実際の問題の約2倍の分量である)

1. 鉄の酸化還元に関する以下の問 a)~d)に答えよ。ただし、 $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0.060 \text{ V}$  ( $R$ 、 $T$ 、 $F$ はそれぞれ気体定数、温度、ファラデー定数)とする。また水のイオン積は  $1.0 \times 10^{-14}$ 、活量係数は1とし、標準酸化還元電位 ( $E^\circ$ ) および溶解度積 ( $K_{sp}$ ) にはつぎの値を用いよ。

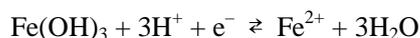


a)  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の半電池反応に対応する Nernst 式を書け。

b) 標準状態で  $\text{H}_2$  を用いて  $\text{Fe}^{2+}$  を  $\text{Fe}$  に還元できるか説明せよ。

c)  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$  の  $E^\circ$  を求めよ。

d) つぎの半電池の標準酸化還元電位を求めよ。



2. 以下の問 a)~d)に答えよ。

a)  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  と  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]^{3-}$  の電子配置の違いをスピン対形成エネルギーと配位子場の強さの観点から説明せよ。

b) 八面体型錯体  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  を例に Jahn-Teller 効果をつぎのキーワードをすべて用いて説明せよ。(d 軌道・縮重・歪み)

c)  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$  および  $\text{H}_2\text{O}$  分子における結合角 ( $\text{H-C-H}$ 、 $\text{H-N-H}$ 、 $\text{H-O-H}$ ) の違いを原子価殻電子対反発則 (VSEPR 則) の観点から説明せよ。

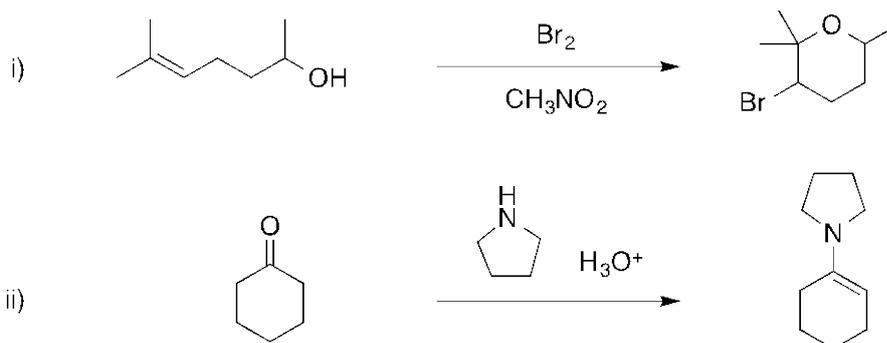
d)  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{HgO}$  を塩基性の強い順に並べよ。また、その理由を1~2行程度で説明せよ。

選択問題 有機化学

(2つのパターンを示す。従って、これらを合わせると実際の問題の約2倍の分量である)

1. 有機化学に関する以下の問いに答えよ。

a) つぎの反応 i)、ii)について、反応機構を示せ。



b) 臭化物 **A**, **B** に塩基を作用させて E2 反応を行った。それぞれの主生成物の構造を示せ。またそのように考えた理由を述べよ。



c) つぎの事象の理由を説明せよ。

i)  $\text{FeBr}_3$  触媒存在下、ベンゼンに 2-ブロモプロパンを反応させるとき、用いる 2-ブロモプロパンの物質量がベンゼンの物質量以下であっても、一置換ベンゼンだけでなく二置換ベンゼンが生成する。

ii) 水酸化ナトリウム水溶液中、塩化 *tert*-ブチルを反応させると *tert*-ブチルアルコールと 2-メチル-1-プロペンが生じる。*tert*-ブチルアルコールの生成速度は、水酸化ナトリウムの濃度を高くしても増大しない。一方、2-メチル-1-プロペンの生成速度は、水酸化ナトリウムの濃度を高くすると増大する。

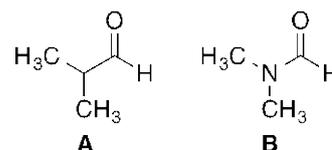
d) 化合物 **C** から化合物 **D** を合成するための方法を考えよ。何段階の反応でもよく、またどのような反応剤を用いてもよい。



2. 有機化学に関する以下の問に答えよ。

a) 分子式  $C_6H_{12}$  で示される環状化合物のうち、旋光性を示しうるものの構造を全て示せ。ただし、相対立体配置の異なる異性体が複数存在する場合には、該当する異性体の相対立体配置が明確になるように示せ。また、互いに鏡像異性体の関係にあるものは一つと見なし、いずれか一方のみを示すこと。

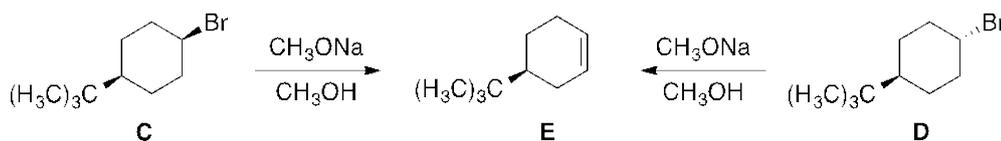
b) 2-メチルプロパナール **A** の核磁気共鳴スペクトル ( $^1H-NMR$ ) を室温で測定すると、2つのメチル基のシグナルは等価に観測されるのに対し、*N,N*-ジメチルホルムアミド **B** を同条件で測定すると、メチル基に由来するシグナルが2種類観測される。この理由を説明せよ。



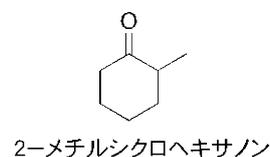
c) 以下のそれぞれの含窒素化合物について、その窒素原子が  $sp$  混成、 $sp^2$  混成、 $sp^3$  混成のいずれであるか記せ。

- i) トリエチルアミン ( $Et_3N$ )
- ii) アセトニトリル ( $CH_3CN$ )
- iii) アセトアミド ( $CH_3CONH_2$ )
- iv) アゾベンゼン ( $C_6H_5N=N C_6H_5$ )
- v) ピロール ( )

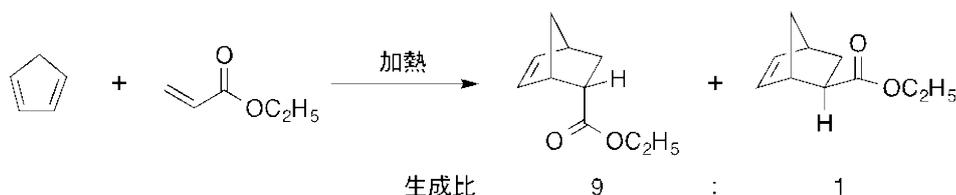
d) つぎに示す臭化物 **C**, **D** をそれぞれ塩基で処理すると同一の生成物 **E** が得られる。このとき、**C** からの反応は、**D** からの反応に比べかなり速い。その理由を簡潔に説明せよ。



e) 光学活性な (*S*)-2-メチルシクロヘキサノン酸を酸で処理すると、2-メチルシクロヘキサノンのラセミ体が生成する。( *S* )-2-メチルシクロヘキサノンのラセミ化の機構を示せ。



f) 以下に示すシクロペンタジエンとアクリル酸エチルとの Diels-Alder 反応の結果を分子軌道の考えに基づいて説明せよ。



### 選択問題：物理

(2つのパターンを示す。従って、これらを合わせると実際の問題の約2倍の分量である)

1. 以下の問いに答えよ。各問できるだけ簡潔に200字以内で説明すること。

a) 粗い斜面（水平となす角度は $\theta$ とする）を、密度一様な物質で出来た球が、滑らずに転がり上る場合を考える。初速度を $V$ とすると到達できる高さ $h$ は、 $\frac{V^2}{2g}$ ではなく、 $\frac{7V^2}{10g}$ となる。その理由を説明せよ。

b) 様々な波長が入り混じった光を波長ごとに分ける装置として分光器がある。その分光器には、プリズムを用いるものと回折格子を用いるものがある。両者が光を波長ごとに分ける原理の違いを説明せよ。

c) 無限に長く、十分に細い直線の電線に電流 $I$ が流れている。この電線の周りの磁場は、電線からの距離を $r$ とすると $\frac{I}{2\pi r}$ と与えられることがよく知られている。このような式となる理由を説明せよ。

2. 以下の3つの項目から2つを選び、その意味と温度依存性(0K-300K)について100字程度で説明せよ。ただし、説明に際しては()に記された用語をすべて用いること。

a) 自由電子の比熱（フェルミディラック分布、パウリの排他原理、フェルミエネルギー）

b) 結晶の比熱（フォノンの量子化、デューロン・プチの法則、アインシュタインモデル）

c) パウリの常磁性（スピン、自由電子、ゼーマンエネルギー）

## 選択問題：生化学

1. タンパク質に関するつぎの問に答えよ。
- a) タンパク質を構成する20種類のアミノ酸は、側鎖の化学的性質により4グループに分類される。各グループの側鎖の化学的性質の特徴を1行以内で述べ、属するアミノ酸を2つずつ挙げよ。
  - b) タンパク質の構造には、一次構造から四次構造の4つの階層がある。それぞれについて、各2行以内で説明せよ。
  - c) タンパク質の高次構造を安定化させる非共有結合性の相互作用について、2つ例を挙げて4行以内で説明せよ。
  - d) Edman 分解は、ペプチドのアミノ酸配列を決定するための一手法である。ペプチドにフェニルイソチオシアネート ( $C_6H_5-N=C=S$ ) を作用させると、ペプチドのN末端のアミノ基と反応し、化合物 **1** が生成する。これを酸加水分解すると、フェニルチオヒダントイン誘導体 **2** とN末端のアミノ酸が除去されたペプチドが生成する。Asn-Gly-Val のトリペプチドを用いた場合の化合物 **1** と誘導体 **2** の構造を示せ。
  - e) タンパク質の精製に関して、クロマトグラフィーに用いられる担体の性質、分離の原理、タンパク質を分別溶出する方法について、2つ例を挙げ、それぞれ5行程度で述べよ。
  - f) セリンプロテアーゼであるキモトリプシンは、Ser, His, Asp を触媒三残基としてペプチド結合を加水分解反応する。キモトリプシンのペプチド加水分解反応の反応機構を示せ。
  - g) キモトリプシン型セリンプロテアーゼの1つであるトリプシンは、正電荷をもつアミノ酸残基を認識し、そのC端側のペプチド結合を加水分解する。また、キモトリプシンは芳香族アミノ酸を認識し、そのC端側のペプチド結合を加水分解する。つぎのアミノ酸配列をもつペプチドをトリプシンおよびキモトリプシンで分解した場合に得られる可能性のあるペプチドをそれぞれ答えよ。

Ile-Ser-Gln-Ala-Phe-Val-Lys-Gly-Tyr-Asn-Arg-Leu-Glu-Trp-Asn-Gly-Asp