

## 専門科目（午前）

23 大修

時間 9 : 30 ~ 12 : 00

物質電子化学  
物質科学創造（化学系）  
材料物理学（化学系）  
化学環境学

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

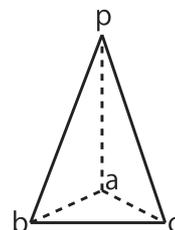
### 注意事項

1. 次の7題の問題の中から4題を選んで解答せよ。なお、解答する問題は、4題をこえてはならない。
2. 解答は、1題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の最初の2行を空け、3行目から記入すること。解答が答案用紙の裏面におよぶ場合は、裏面の上部より4分の1は使用しないこと。
3. 答案用紙には、1枚ごとに問題の番号および受験番号を記入せよ。
4. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、答案用紙に空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに記入せよ。

1. 対称性と群に関する以下の各問に答えよ。

[1] 以下の文中の空欄ア～コに適切な語句、記号、数字を入れよ。

対称操作とは、図形などの対象に演算してもその対象が不変な操作を指す。たとえば、底面が正三角形  $abc$  の三角錐には以下の対称操作が存在する。ただし、頂点  $p$  から底面に下ろした垂線は正三角形  $abc$  の中心を通る。



E: 恒等操作

A: 辺  $pa$  と、辺  $bc$  の中点を含む平面による鏡映操作

B: 辺 ア と、辺 イ の中点を含む平面による鏡映操作

C: 辺  $pc$  と、辺  $ab$  の中点を含む平面による鏡映操作

D: 頂点  $p$  と三角形  $abc$  の中心を通る軸周りの、頂点  $p$  から見て 120 度反時計回り回転

F: 頂点  $p$  と三角形  $abc$  の中心を通る軸周りの、頂点  $p$  から見て ウ 度反時計回り回転

これらの対称操作を元とする集合  $G = \{E, A, B, C, D, F\}$  は以下の公理(I)～(IV)を満たし、群を成している。2つの操作の積は、右から左へ操作を連続して行うことと定義する。

(I) 集合  $G$  は積に関して閉じている。

第一行の操作を先に行うとした場合の元の乗法表は以下の通りであり、積に関して閉じていることが証明できる。

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	<span style="border: 1px solid black; padding: 0 5px;">エ</span>	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	<span style="border: 1px solid black; padding: 0 5px;">オ</span>	B
D	D	<span style="border: 1px solid black; padding: 0 5px;">カ</span>	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

(問 1 は次ページに続く)

(II) 結合律が成り立つ。たとえば、 $(CA)D = \boxed{\text{キ}} = F$ 、 $C(AD) = \boxed{\text{ク}} = F$  である。

(III) 単位元が存在する。この場合、単位元は  $\boxed{\text{ケ}}$  である。

(IV) 任意の元に対して逆元が存在する。たとえば  $D$  の逆元は  $\boxed{\text{コ}}$  である。

[2] [1] で取り扱った対称操作の集合  $G$  に関して、以下の間に答えよ。

(1) 頂点  $a, b, c$  に球  $X, Y, Z$  を置く。その状態を  $(X, Y, Z)$  と表す。対称操作はこの基底を変換するものと考えることができる。たとえば  $A(X, Y, Z) = (X, Z, Y)$  と表現できる。これを用いて集合  $G$  の元を行列で表現せよ。

(2) (1) で求めた行列の指標を求めよ。

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$A_1$	1	1	1
$A_2$	1	1	-1
E	2	-1	0

(3) (1) で求めた表現を規約表現に分解せよ。

なお、右に示す  $C_{3v}$  点群の指標表を用いても良い。

2. 以下の各問に答えよ。

周期  $2\pi$  をもつ周期関数  $f(x)$  のフーリエ級数は次の式で表わされる。

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

$$a_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \cos nx \, dx \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \sin nx \, dx \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

[1] 基本周期が次の式で定義された周期  $2\pi$  の関数  $y = g(x)$  を図示せよ。

$$g(x) = \begin{cases} 0 & (-\pi < x \leq 0) \\ x & (0 < x \leq \pi) \end{cases}$$

[2]  $a_0, a_n, b_n$  をそれぞれ計算し、周期関数  $g(x)$  のフーリエ級数を求めよ。なお、導出過程も示せ。

[3] フーリエ級数の第  $k$  部分  $S_k(x)$  は次の式で示される。

$$S_k(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^k (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

周期関数  $g(x)$  におけるフーリエ級数の部分和を考える。 $k$  の増加に伴い波形はどのように変化するか簡潔に説明せよ。なお、必要であれば図を用いて説明してもよい。

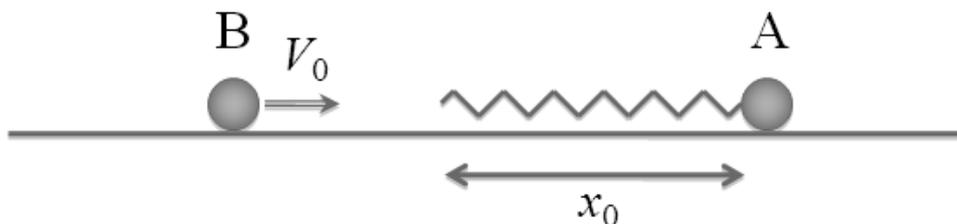
3. 水平な平面上を直線上に移動できる質量  $M$  の球 A と質量  $m$  の球 B について、以下の各問に答えよ。ただし、球 A と球 B は同じ大きさであり、摩擦は無視できるものとする。

- [1] 下図のように、球 B が速度  $V_0$  で進み、静止している球 A と完全弾性衝突をした。以下の問に答えよ。



- (1) 球 A と球 B が衝突した直後の球 A と球 B の速度は、それぞれ  $V_A$  と  $V_B$  であった。衝突前後の運動量の関係を式で表せ。
- (2) 衝突前後のエネルギーの関係を式で表せ。

- [2] 下図のように、静止している球 A の左側に、バネ定数  $k$ 、自然長  $x_0$  の状態にあるバネを結びつける。球 B が速度  $V_0$  で、バネの左端に衝突した。ただし、バネの質量は無視でき、直線上のみを伸縮できるとして、以下の問に答えよ。



- (1) バネが縮んで、その長さが  $x$  になった時、球 A と球 B の速度はそれぞれ  $V_A$  と  $V_B$  であった。この時の運動量と衝突前の運動量の関係を式で表せ。
- (2) バネの長さが  $x$  になった時のエネルギーと衝突前のエネルギーの関係を式で表せ。
- (3) バネの長さが最小になった時の長さを  $x_1$  とする。この時のバネの縮み  $(x_0 - x_1)$  を求めよ。また、この時の球 A と球 B のそれぞれの速度  $V_{A1}$  と  $V_{B1}$  を求めよ。
- (4) 球 B がバネから離れる時のバネの長さ  $x_2$  を求めよ。また、この時の球 A と球 B のそれぞれの速度  $V_{A2}$  と  $V_{B2}$  を求めよ。

4. 以下の各問に答えよ。ただし [1] ~ [3] に関しては、導出過程も記述せよ。

[1] 熱力学の第一法則および第二法則を用いて、次の式を導け。

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$$

ただし、以下の記号を用いるものとする。これら以外は、必要に応じて定義して用いよ。

[ $P$  : 圧力、 $V$  : 体積、 $T$  : 温度、 $G$  : ギブズエネルギー、 $S$  : エントロピー、 $H$  : エンタルピー、 $U$  : 内部エネルギー]

[2] [1] で導いた式を用いて、次のギブズ - ヘルムホルツ式を導け。

$$\Delta H = -T^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right\}_P$$

[3] 温度  $T$  における標準反応ギブズエネルギー  $\Delta G^\circ$  は、反応の平衡定数  $K$  および気体定数  $R$  を用いて、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

と表せる。次の式（ファンツホッフの式）を導け。ここで  $\Delta G^\circ$  は、圧力に依存しないものとする。

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

ここで、 $\Delta H^\circ$  は温度  $T$  における標準反応エンタルピーである。

[4] 温度を上げた場合に反応がより進行するのは、吸熱反応と発熱反応のどちらの場合かを答えよ。またその理由を、ファンツホッフの式を用いて説明せよ。

5. 以下の各問に答えよ。

- [1]  $x \leq 0$  および  $x \geq L$  の領域でポテンシャルエネルギー  $U = \infty$ 、 $0 < x < L$  の領域で  $U = 0$  であるようなポテンシャルを「1次元の井戸型ポテンシャル」という。その中の質量  $m$  の粒子のエネルギーは、

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

で表せる。

エチレンの中の  $\pi$  電子を1次元の井戸型ポテンシャル中の粒子と見なすことができる。電子は1つのエネルギー準位に2個までしか入らないとする。エチレンについて以下の問に答えよ。ただし、光速度  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、電子の質量  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、 $n$  は量子数とする

- (1) エチレンの  $\pi$  電子の数を答えよ。
- (2) 基底状態の LUMO (最低空軌道) の量子数  $n$  を答えよ。
- (3) エチレンの炭素-炭素結合の距離を  $1.34 \text{ \AA}$  として、最小の励起エネルギー (J) を求めよ。
- (4) エチレンの紫外可視吸収スペクトルのうち、最も長波長の吸収帯 (nm) を求めよ。

- [2] 2原子分子について、以下の問に答えよ。

- (1) 酸素分子を酸化して  $\text{O}_2^{2+}$  にすると、結合エネルギーが増加する。その理由を答えよ。
- (2) 周期律表の第2周期の元素がつくる中性の等核2原子分子のうち、 $\text{O}_2^{2+}$  と同じ結合次数をもつ分子を答えよ。
- (3)  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{B}_2$ 、 $\text{F}_2$  の中から常磁性を示すものを全て選び答えよ。

(問5は次ページに続く)

[3] ベンゼンとトルエンのモル比 1:2 の混合溶液を閉じた系に入れ、圧力を蒸気圧以下にすることによって、この溶液を沸騰させた。以下の間に答えよ。ただし、ベンゼンとトルエンの混合溶液を理想溶液として扱い、蒸発速度は十分小さく、系の温度は  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  で一定であるものとする。また、ベンゼンとトルエンの蒸気圧は、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ  $9.9\text{ kPa}$ 、 $2.9\text{ kPa}$  である。解答には計算の過程も示せ。

- (1) 沸騰が始まるときの圧力を求めよ。
- (2) 沸騰が始まるときの蒸気中のベンゼンのモル分率を求めよ。
- (3) この混合溶液が完全に蒸発する直前の蒸気圧を求めよ。

6. 以下の各問に答えよ。

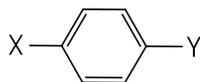
[1] 炭化水素  $C_4H_8$  が関わる反応 (1) ~ (5) について、( ) 内に示す法則や反応名から考えられる反応式を書け。また、下の語群から最も適切な語句をひとつ使って、反応機構を 1 ~ 2 行で説明せよ。ただし、選択した語句を二回以上使用してはならない。

- (1) 硫酸の付加後、加水分解 (Markovnikoff 則)
- (2) 臭化水素の付加反応 (逆 Markovnikoff 則)
- (3) 水酸化カリウムによる脱臭化水素 (Saytzeff 脱離)
- (4) アセトアルデヒドの生成 (1,3-双極子付加)
- (5) カルボニル基の還元 (Wolff-Kishner 反応)

語群：

エポキシド、オキシム、オゾニド、カルボアニオン、カルボカチオン、  
速度論的安定性、炭素ラジカル、熱力学的安定性、ヒドラゾン、  
ブロモニウムイオン

[2] 次に示す化合物について、以下の問に答えよ。

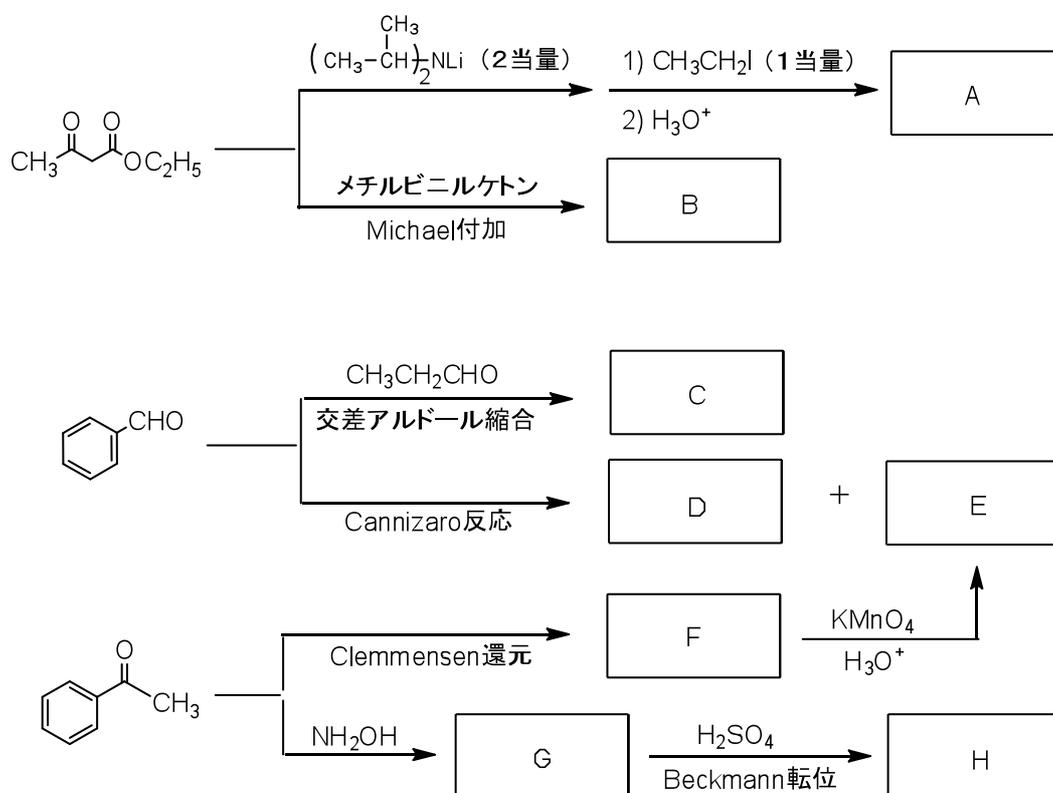


X: H, Cl, Br, COOH, CH<sub>3</sub>  
Y: H, Cl, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>

- (1) 塩基性が最も大きい化合物の構造式を示せ。
- (2) 酸性が最も大きい化合物の構造式を示せ。
- (3) 双性イオンの構造式をひとつ示せ。

(問 6 は次ページに続く)

[3] 次の反応式中の化合物 A~H の構造式を書け。



## 7. 以下の各問に答えよ。

[1] 次の文章を読んで、以下の問に答えよ。

一般に、タンパク質は (ア) 種類のアミノ酸が a) 特定の結合 を繰り返してできている。このため、4つのアミノ酸の並び方ですら、理論上 (イ) 通りになる。実際には、タンパク質は数十個以上のアミノ酸で形成されている場合がほとんどであるため、個々のタンパク質を構成するアミノ酸の並び方は様々である。したがって、タンパク質の研究では、その並び方を調べるのが非常に重要である。アミノ酸の並び方が明らかになれば、場合によっては b) 2種類の規則性を持った構造、すなわち (ウ) 構造と (エ) 構造を取り得る領域を見つけ出す ことができる。しかし、この方法は予測にすぎないため、最終的には、実際の c) タンパク質全体の立体構造を解き明かす ことによって検証する必要がある。

- (1) (ア) ~ (エ) に適切な語、あるいは数字を答えよ。
- (2) 下線 a) の結合の名称を答え、その結合様式を化学構造式で示せ。
- (3) 下線 b) の方法を何と呼ぶか。次の中から選べ。  
一次構造予測、二次構造予測、三次構造予測、四次構造予測
- (4) 下線 c) を実現するために用いられる代表的な方法を次の中から2つ選べ。  
電子顕微鏡観察、X線回折、赤外分光、質量分析、核磁気共鳴、  
原子間力顕微鏡観察、レーザー分光
- (5) タンパク質の立体構造を変化させる (これを変性という) 主な要因を2つ挙げよ。

[2] 次の文章を読んで、以下の問に答えよ。

単量体で働く酵素 A、B、C は、いずれも基質 S を生成物 P に変換する反応を触媒する。酵素 A、B、C をそれぞれ同じモル濃度に溶解した水溶液を調製し、基質濃度に対する反応速度を調べたところ、ミカエリス・メンテンの式に従うことが分かった。その際の最大反応速度は、酵素 A と酵素 B は同じであったが、酵素 C は酵素 A の値の半分であった。また、基質濃度が酵素 A のミカエリス定数と等しいとき、それぞれの酵素が示す反応速度  $v$  の比は、 $v_A : v_B : v_C = 3 : 2 : 1$  であった。

- (1) ミカエリス・メンテンの反応速度式を書け。ただし、反応速度を  $v$ 、基質濃度を  $[S]$ 、最大反応速度を  $V_{\max}$ 、ミカエリス定数を  $K_m$  とすること。
- (2) 酵素 A の最大反応速度  $V_{\max}$  が  $a$ 、ミカエリス定数  $K_m$  が  $b$  のとき、次ページの表の (ア) ~ (エ) はどのように表されるか、答えよ。

(問7は次ページに続く)

酵素	$V_{\max}$	$K_m$	$V_{\max}/K_m$
A	a	b	a/b
B	a	(ア)	(イ)
C	a/2	(ウ)	(エ)

(3) 酵素 A、B、C は、基質 S に対する親和性がどのように異なるか、親和性の高低を例にならって答えよ。

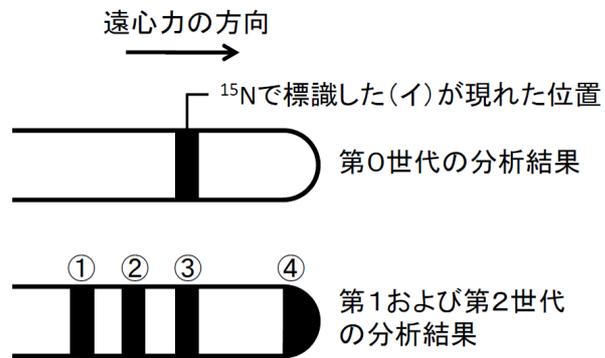
【例】酵素 P=酵素 Q>酵素 S

(4)  $V_{\max}/K_m$  の値からどのようなことがわかるか、簡単に説明せよ。

[3] 次の文章を読んで、以下の間に答えよ。

メセルソンとスタールは、 $^{15}\text{N}$  で標識された塩化アンモニウムを窒素源として含む培地で (ア) を培養し、細胞内の (イ) を  $^{15}\text{N}$  で標識した (第 0 世代)。次に、この (ア) を  $^{14}\text{N}$  を含む培地に移して

培養を継続した (第 1 世代および第 2 世代)。そして、各世代の (ア) から (イ) を抽出し、(ウ) 溶液を用いた遠心法によって (イ) が集まる位置を調べた。最初に  $^{15}\text{N}$  存在下で培養した第 0 世代の (イ) が現れた位置を基準にすると、 $^{14}\text{N}$  存在下で 1 回分裂した第 1 世代から得られた (イ) は【A】の位置に現れた。さらに、培養を継続した結果、第 2 世代では、【B】と【C】の位置に (イ) が現れた。



- (ア) ~ (ウ) に適切な語を次の語群からそれぞれひとつ選び、答えよ。  
 (ア) アカパンカビ、インフルエンザウイルス、クロレラ、大腸菌、ピロリ菌  
 (イ) 小胞体、タンパク質、葉緑体、DNA、RNA  
 (ウ) 塩化セシウム、塩化ナトリウム、グリセロール、ショ糖、尿素
- 【A】 ~ 【C】 にあてはまる図の番号 (①~④) を、それぞれ答えよ。同じ番号を二度用いても構わない。
- 下線部の実験に用いられた遠心法は何か、その名称を答えよ。また、この方法によって物質が分離されるのはどうしてか、その理由を説明せよ。
- この研究によって、(イ) についてどのようなことが明らかになったのか、その概略を説明せよ。図を用いてもよい。