

解答例

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A: I. 理論化学

(1/10)

問1

$$(1) \int \psi \hat{F} \phi dq = \int \phi \hat{F}^* \psi dq$$

$$(2) \int \psi \hat{p}_x \phi dx = \int \psi \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi dx = \left[\frac{\hbar}{i} \psi \phi \right]_{-\infty}^{\infty} - \int \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \phi dx = \int \phi \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi dx = \int \phi \hat{p}_x^* \psi dx$$

ここで、波動関数は無限遠で0となる条件を使用した。

(3) エルミート演算子 \hat{F} の固有値と固有関数をそれぞれ f と ψ とすると、 $\hat{F}\psi = f\psi$ が成り立つ。

上式の両辺の複素共役をとると、 $\hat{F}^*\psi^* = f^*\psi^*$ が成り立つ。

次に固有状態で \hat{F} の期待値を計算すると、 $\int \psi^* \hat{F} \psi dq = \int \psi^* f \psi dq = f$ となる。

ここで固有関数は規格化されているとする。エルミート演算子の性質から、

$$\int \psi^* \hat{F} \psi dq = \int \psi \hat{F}^* \psi^* dq = \int \psi f^* \psi^* dq = f^*$$

従って $f = f^*$ が成り立つので、エルミート演算子の固有値は実数である。

(4) エルミート演算子 \hat{F} の固有値と固有関数が f と ψ の組と、 g と ϕ の組があるとする。

つまり、 $\hat{F}\psi = f\psi$ と $\hat{F}\phi = g\phi$ が成り立っている。ここで二つの固有値 f と g は異なる。

次にエルミート演算子 \hat{F} を ϕ^* と ψ で挟んで積分すると、 $\int \phi^* \hat{F} \psi dq = f \int \phi^* \psi dq$ となる。

エルミート演算子の性質より、 $\int \phi^* \hat{F} \psi dq = \int \psi \hat{F}^* \phi^* dq = g \int \psi \phi^* dq$ も成り立つ。

よって $f \int \phi^* \psi dq = g \int \psi \phi^* dq$ となるので、積分の対称性から $(f - g) \int \phi^* \psi dq = 0$ が成り立つ。

$f - g \neq 0$ なので、常に $\int \phi^* \psi dq = 0$ となる。従って異なる固有値に対応する固有関数は直交する。

問2

(1) 1s軌道はノードが0個。2s軌道はノード1個で、 $r = 2$ の位置に存在する。

3s軌道はノード2個で、 $r = \frac{3}{2}(3 \pm \sqrt{3})$ の位置に存在する。

(2) $r \sim r + dr$ の間の電子の存在確率は、波動関数 ψ_{1s} を用いて $|\psi_{1s}|^2 r^2 dr$ と表せる。

ψ_{1s} は規格化定数 N を用いて Ne^{-r} なので、確率密度関数は $N^2 r^2 e^{-2r} dr$ となる。

密度関数を r で微分すると $N^2(2r - 2r^2)e^{-2r} dr = N^2 2r(1 - r)e^{-2r} dr$ となり、

$r = 1$ の位置が密度の最大値となる。

(3) 2s軌道の波動関数は、規格化定数 N を用いて表すと $\psi_{2s} = N(2 - r)e^{-r/2}$ である。

波動関数の絶対値の二乗を全空間で積分すると1となる条件より、

$$\iiint |\psi_{2s}|^2 dv = N^2 \int (2 - r)^2 e^{-r} r^2 dr \iint \sin \theta d\theta d\phi = 4\pi N^2 \int_0^\infty (4r^2 - 4r^3 + r^4) e^{-r} dr = 32\pi N^2 = 1$$

であるから、 $N = (4\sqrt{2\pi})^{-1}$ となる。

解答例

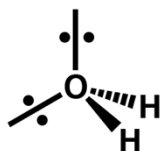
専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A：II. 無機・錯体化学

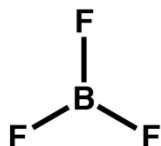
(2 / 10)

問1

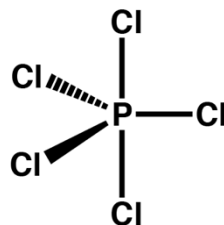
(1)



(2)

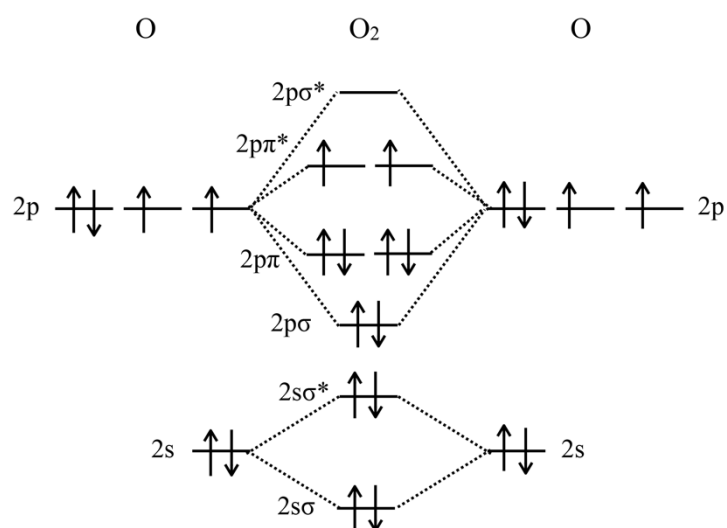


(3)



問2

(1)



(2) 2.0

問3

(1) 正極：銅板 負極：亜鉛板

(2) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

$$E^\circ_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} - E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = +0.337 - (-0.763) = 1.100 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 1.100 \times 9.65 \times 10^4 = -212 \text{ kJ mol}^{-1}$$

解答例

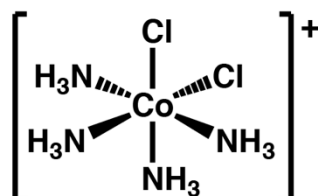
専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A：II. 無機・錯体化学

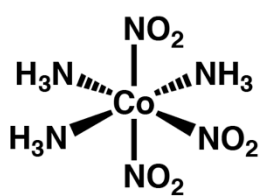
(3 / 10)

問4

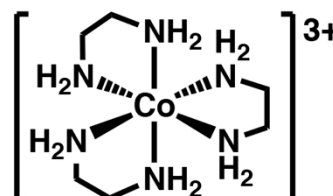
(1)



(2)



(3)



問5

(1) $[\text{NiBr}_4]^{2-}$: 四面体, $[\text{PdBr}_4]^{2-}$: 平面正方形

(2) $[\text{NiBr}_4]^{2-}$

$[\text{PdBr}_4]^{2-}$

— $d_{x^2-y^2}$

$\uparrow\downarrow$ d_{xy}

$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow d_{xy} d_{yz} d_{xz}

$\uparrow\downarrow$ d_{z^2}

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$

$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ d_{yz} d_{xz}

(3) $\sqrt{8} = 2\sqrt{2} = 2.82 \mu_B$

問6

(1) $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-} > [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{CrCl}_6]^{3-}$

分光化学系列が $\text{CN}^- > \text{NH}_3 > \text{Cl}^-$ の順となっているため。

(2) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} > [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

より酸化状態が高い Co^{3+} は Co^{2+} よりも配位子場分裂が大きく、同族の Rh^{3+} と Co^{3+} では、より高周期の Rh^{3+} の方が配位子場分裂が大きいため。

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A：III. 有機化学

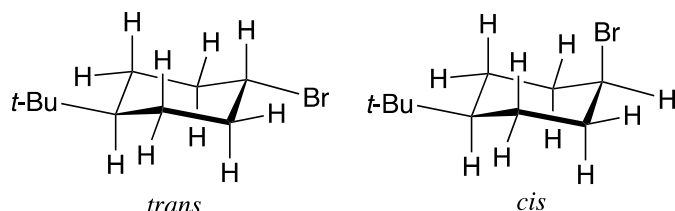
(4 / 10)

問1

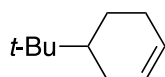
- (1) (あ) *S* (い) *S* (う) *R* (2) **A, D**

問2

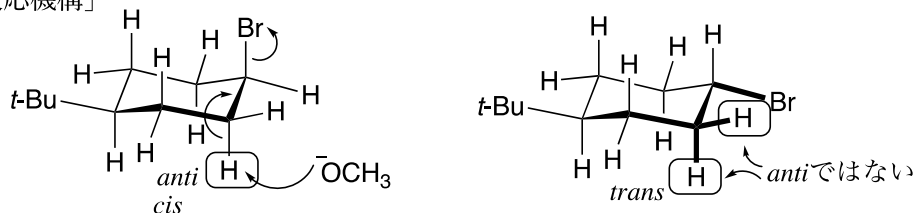
(1)



(2) [生成物]



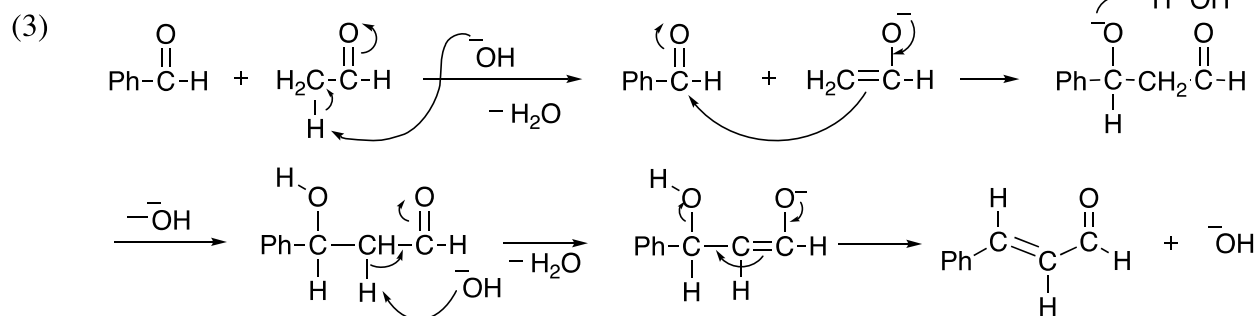
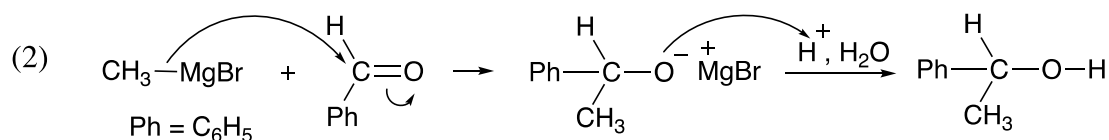
[反応機構]



[説明] *cis*体は、*anti*の位置にHが存在して*anti*脱離できるのに対し、
*trans*体は、*anti*の位置にHが存在しないので*anti*脱離できない。
 よって、*cis*体の方が進行しやすい

問3

(1) 求核反応剤



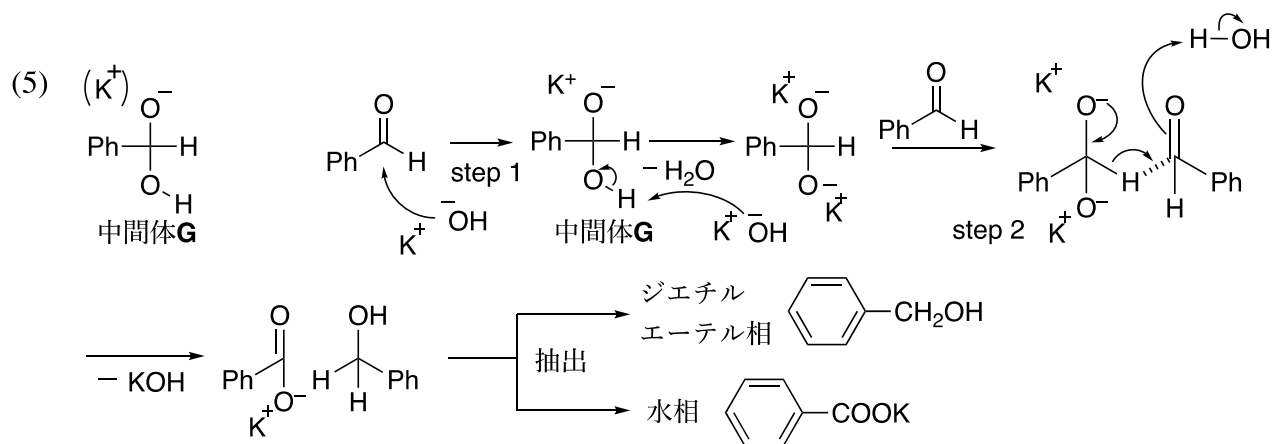
(4) E: F:

解答例

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A：III. 有機化学

(5 / 10)



(6) 化合物F

解答例

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B：IV. 分析化学

(6 / 10)

問1

(1) 水酸化物沈殿はゲル状のために定量的な回収が難しいのに対して、Hq を用いた場合は疎水性の Alq₃ 沈殿を定量的に生成するため、ろ過による回収が容易である。また、秤量形である Alq₃ と Al₂O₃ に関する重量分析係数（求める成分の式量（または原子量）と秤量形の式量（または分子量）の比）は、(Al/Alq₃) < (2Al/Al₂O₃) となり、秤量形の分子量が大きな Hq を用いた場合、より微量の定量が可能となる。

(2) 全濃度： $C_{\text{Hq}} = [\text{H}_2\text{q}^+] + [\text{Hq}] + [\text{q}^-] = [\text{Hq}][\text{H}^+]/K_{a1} + [\text{Hq}] + K_{a2}[\text{Hq}]/[\text{H}^+]$

$$\text{モル分率} : \frac{[\text{Hq}]}{C_{\text{Hq}}} = \frac{1}{[\text{H}^+]/K_{a1} + 1 + K_{a2}/[\text{H}^+]}$$

$$\therefore \frac{[\text{Hq}]}{C_{\text{Hq}}} = \frac{1}{10^{1.00} + 1 + 10^{-6.00}} = 0.0909 = 0.091$$

(3) 有機相化学種の濃度を下付 org で表すと、

$$K_{D,\text{Hq}} = [\text{Hq}]_{\text{org}}/[\text{Hq}]$$

$$D_{\text{Hq}} = \frac{[\text{Hq}]_{\text{org}}}{[\text{H}_2\text{q}^+] + [\text{Hq}] + [\text{q}^-]} = \frac{K_{D,\text{Hq}}}{[\text{H}^+]/K_{a1} + 1 + K_{a2}/[\text{H}^+]}$$

$$\therefore D_{\text{Hq}} = 160/(10^{1.00} + 1 + 10^{-6.00}) = 14.5 = 15$$

(4) 有機相化学種の濃度を下付 org で表すと、

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cuq}_2]_{\text{org}}[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Hq}]_{\text{org}}^2}$$

$$\therefore D_{\text{Cu}} = \frac{[\text{Cuq}_2]_{\text{org}}}{[\text{Cu}^{2+}]} = K_{\text{ex}} \frac{[\text{Hq}]_{\text{org}}^2}{[\text{H}^+]^2}$$

(5) $\text{pH}_{1/2} = -\log [\text{Hq}]_{\text{org}} - (1/2) \log K_{\text{ex}}$

問2

(1) 試料溶液に EDTA との生成定数が高い妨害金属イオンが共存する場合、妨害金属イオンと選択的に錯体を形成するマスキング剤を添加することにより、EDTA と妨害金属イオンの反応が起こらないようにする。このとき、妨害金属イオンと形成される錯体の安定度は、マスキング剤 > EDTA となる条件を選ぶ。

(2) キレート滴定は EDTA の錯形成能力が高い塩基性条件で実施されることが多いが、定量目的の金属イオンが加水分解によって水酸化物沈殿を生じることがある。EDTA よりも錯形成能力の低い補助錯化剤を添加することにより、金属イオンを安定度の低い錯イオンとして保護することができる。

(3) 試料に過剰の EDTA を加えて定量目的の金属イオンとキレート形成させた後、適切な金属イオン標準溶液を用いて未反応の EDTA 量を滴定（逆滴定）により決定する。初めに加えた EDTA 量と逆滴定で求めた未反応の EDTA 量の差から、目的金属イオンの量を定量する。

解 答 例

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B：IV. 分析化学

(7 / 10)

問3

- (1) 滴定に用いる滴定剤の作用の強さを表し、標定によって決定された実際の濃度と名目上の濃度の比（=実際の濃度／名目上の濃度）として表される。
- (2) 緩衝液の緩衝作用の大きさを定量的に表す尺度であり、溶液の pH を 1 変化させるために必要な強塩基や強酸の物質質量として表される。加えた強塩基または強酸の容量モル濃度をそれぞれ $C_{\text{塩基}}$ 、 $C_{\text{酸}}$ とすると、 $\beta = dC_{\text{塩基}}/dpH = -dC_{\text{酸}}/dpH$ で表され、pH が緩衝液に用いられる弱酸の pK_a のとき最大となる。
- (3) 試料を分析するとき、試薬の純度、器具や操作に起因する誤差、滴定誤差等を補正するために、試料を用いずに同じ分析操作を行うこと。
- (4) 荷電粒子や電極の表面において形成される二層構造であり、表面の正または負の電荷を持った層に対して、逆の符号を有するイオンが集まって配列した層を形成する。コロイド粒子の分散・安定性や種々の電気化学現象で重要な役割を持つ。

解答例

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B：V. 放射・核地球化学 (8 / 10)

問1

- (1) $^{196}\text{Hg}(\text{n}, \gamma) \xrightarrow{\text{EC}} ^{197}\text{Au}$
- (2) $N = N_0 \exp(-f\sigma t)$
- (3) 原子数が半分になる時間 T は $f\sigma$ を壊変定数とした場合の壊変式の半減期に相当するので、次のように求められる。
- $$T = 0.69 / (3 \times 10^{13} [\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}] \times 3 \times 10^{-21} [\text{cm}^2])$$
- $$= 7.7 \times 10^6 [\text{s}] = 8 \times 10^6 [\text{s}] (\text{約 } 90 [\text{d}])$$
- (4) 核異性体, $^{197\text{m}}\text{Hg}$

問2

- (1) 原子質量単位：各核種の原子に用いられる質量単位で記号は u を使う。炭素 12 の原子 1 個の質量を $12u$ とし、その 12 分の 1 が単位となり、約 $1.66054 \times 10^{-27} \text{kg}$ に相当する。天然に存在する同位体の同位体存在度と原子質量をかけて足し合わせた原子質量の平均値が原子量である。
- (2) ラジウム：ラジウムは原子番号 88 番の天然放射性元素である。もっとも有名な同位体は半減期 1600 年の ^{226}Ra であり、この核種は α 線を放出してラドン (^{222}Rn) に壊変する。化学的にはアルカリ土類元素の性質を持ち、バリウムに似ている。
- (3) 反跳エネルギー：反跳エネルギーは、 α 壊変において α 粒子が放出される際に運動量保存則に従って、放出方向と逆方向に残留核が持つ運動エネルギーである。 β 壊変の場合は放出粒子が電子であり、質量（運動量）が小さいために比較的小さい。
- (4) 過渡平衡：過渡平衡は親核種（祖先核種）とその壊変で生成する娘核種（子孫核種）の間にかかる放射平衡の 1 種であり、放射能比および原子数比が時間によって変化しなくなる（一定になる）。特に親核種の半減期は娘核種より大きいとそれほど離れていない場合で、娘核種の放射エネルギーが親核種の放射エネルギーを追い越して比が一定になり、親核種の半減期で減衰しているように見える場合をこのように称する。
- (5) 宇宙における元素合成：これは自然界の元素はもともと宇宙の初期のビッグバンの後に生成した陽子と中性子からはじまり、恒星の中の核反応（核融合など）によってヘリウムより重い元素の合成がされたという仮説を指す。中性子捕獲と β 壊変によって原子番号が大きくなっていく s プロセスや、超新星爆発などによって、鉄より重い元素が生成する r プロセスがある。

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群B：VI. 生物化学

(9 / 10)

問1

- (1)・tRNA（転位 RNA）：70 nt 前後の小分子 RNA で、受容ステムとアンチコドンループを両端とする L 字型の共通構造を持つ。受容ステムの 3'末端に、アミノアシル化を受け、アミノ酸をリボソームに運ぶ。リボソームでは、tRNA のアンチコドンが mRNA のコドンと対合し、翻訳のアダプター因子として機能する。
- ・rRNA（リボソーム RNA）：タンパク質合成装置であるリボソームを構成する RNA。原核生物リボソームには3種類 5S, 16S, 23S の rRNA が含まれる。23S-rRNA がペプチジルトランスフェラーゼ反応を触媒する。
 - 他に、siRNA（低分子干渉 RNA）、miRNA（マイクロ RNA）、snRNA（核内低分子 RNA）などがある。
- (2)・5'末端：Cap 構造， mRNA の 5'末端にキャッピング酵素の働きで、7-メチルグアノシン残基が 5'-5'三リン酸架橋で結合したもの。5'末端からのエキソヌクレアーゼ分解を防ぐ。
- ・3'末端：ポリ A 尾部， 転写終結後の mRNA の 3'末端にポリ A ポリメラーゼにより約 200 nt のポリアデニル化を受けた部位。ポリ A 尾部にはポリ A 結合タンパク質が結合し， 3'末端からのエキソヌクレアーゼ分解を防ぐ。
 - ・酵素：リボヌクレアーゼ
- (3) グリセロリン脂質， スフィンゴミエリン， コレステロール
- (4) リボソーム：リボソームは大小二つのサブユニットからなるリボ核タンパク質。原核生物のリボソーム大サブユニットは， 23S-rRNA， 5S-rRNA と約 30 種類のタンパク質， 小サブユニットは， 16R-rRNA と約 20 種のタンパク質で構成され， サブユニット界面に3つの tRNA 結合部位と mRNA の結合溝がある。大サブユニットの中央にペプチジルトランスフェラーゼ活性中心が存在するが， タンパク質は無く， 23S-rRNA が反応を触媒する。
- (5) ELISA（酵素結合免疫吸着法）， イムノアッセイ（免疫定量法）， 免疫沈降法（IP）， 免疫染色法， ウェスタンブロット法などがある。
- (6)・RNA 依存性 DNA ポリメラーゼ（逆転写酵素）
- ・耐熱性 DNA ポリメラーゼ

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群B:VI. 生物化学 (10/10)

問2

- (1) IMAC： Ni^{2+} 、 Co^{2+} などの二価金属イオンを担体に固定化した樹脂を充填したカラムを用い、ポリヒスチジンなどの金属キレート基をN末端またはC末端に付加したタンパク質を、金属イオンに結合させて精製するアフィニティークロマトグラフィー。
- (2) ブロモシアン分解：タンパク質中のメチオニン残基のC末端側でペプチド結合を特異的に切断できる方法。ブロモシアンがMetのチオエーテルに付加し、環化しホモセリンラクトンとして切断される。
- (3) タンパク質のドメイン構造：40～200残基のポリペプチド鎖からなる球状クラスター構造で、同一ポリペプチド鎖内で構造的に独立した単位として振る舞う。
- (4) 制限酵素：特定の配列を認識しDNAをポリヌクレオチド鎖内部で切断するエンドヌクレアーゼ。特にII型制限酵素は認識配列の内部で切断するため、切断部が揃い遺伝子操作に利用しやすい。
- (5) 競合阻害：酵素の基質結合部位に対して正常な基質と阻害剤が直接競合して結合する阻害形式。