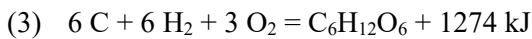
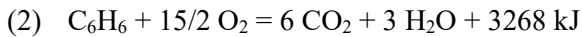


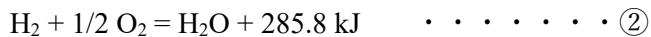
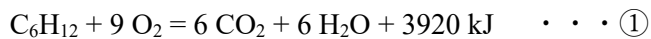
専攻名	物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)
試験科目名	専門科目 化学 科目群 A:I 理論化学

I 問1

- (1) ア: 燃焼      イ: 生成      ウ: 中和      エ: 溶解      オ: 単体  
 カ: 溶媒(水)    キ: 格子      ク: 溶媒和(水和)



(4) 各物質の燃焼に対する熱化学方程式は次のように表せる。



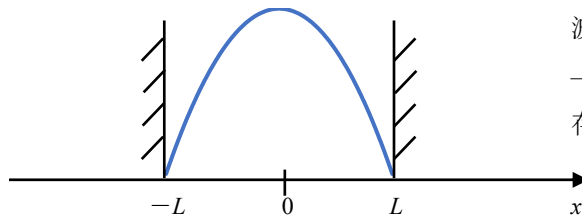
したがって、 $6 \times \textcircled{2} + 6 \times \textcircled{3} - \textcircled{1}$ より、 $6 \times 285.8 + 6 \times 393.5 - 3920 = 155.8$ なので

$6 C + 6 H_2 = C_6H_{12} + 156 \text{ kJ}$ となる。よって生成熱は  $156 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

問2

(1)

$\psi(x) = N(L^2 - x^2)$



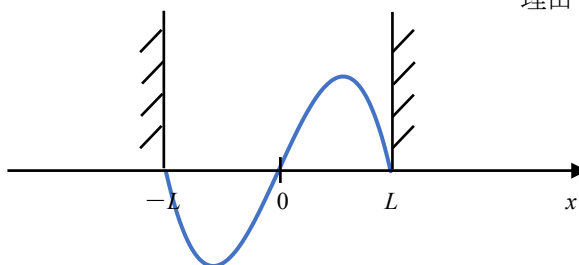
理由: 境界である  $x = -L$  および  $L$  の部分で波動関数が0になっている。また、 $-L < x < L$  の領域にノードとなる点が存在しない。

(2)  $N = \frac{1}{4L^2} \sqrt{\frac{15}{L}}$

(3)  $E = \frac{5\hbar^2}{4mL^2}$

(4)

$\psi'(x) = N'x(L^2 - x^2)$



理由: ポテンシャル中央にノードが一つ存在する。問い(1)の基底波動関数と直交している。

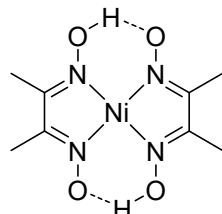
解答例

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A: II 無機・錯体化学

II 問1

(1)



(2) 平面四角形の配位子場において、 $d^8$ のニッケル(II)の電子配置は右図のようになり、すべてのd電子が電子対を形成して不対電子を持たないため。



問2

(1)  $Ti^{4+}$

(2)  $MnO_4^-$

問3

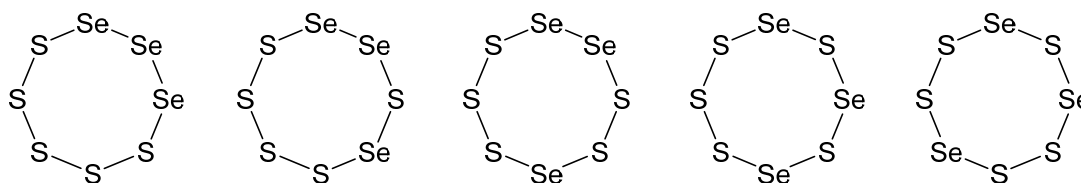
(1) エチレンジアミン錯体 $[Co(en)_3]^{3+}$ は低スピン  $d^6$  電子配置のコバルト(III)イオンを含み、八面体配位子場による非常に大きな配位子場安定化がある。このため、置換不活性となり、エチレンジアミン配位子が一旦解離して再結合する経路によるラセミ化を起こしにくい。また、配位子の解離を伴わない経路によるラセミ化についても、遷移状態に至る際に八面体配位子場による安定化を失うことによる大きな活性化エネルギーを要するために進行しにくい。

(2) コバルト(III)により水が酸化され、酸素が発生する。

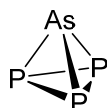


問4

(1)  $Se_3S_5$  は八員環構造を持ち、下記5種の異性体がある

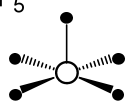


(2)  $AsP_3$  は四面体構造のため異性体は存在しない。

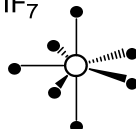


(3) 構造

(a)  $IF_5$



(b)  $IF_7$



○: ヨウ素  
●: フッ素

ヨウ素の酸化数

+5

+7

解答例

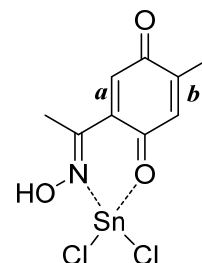
専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A: III 有機化学

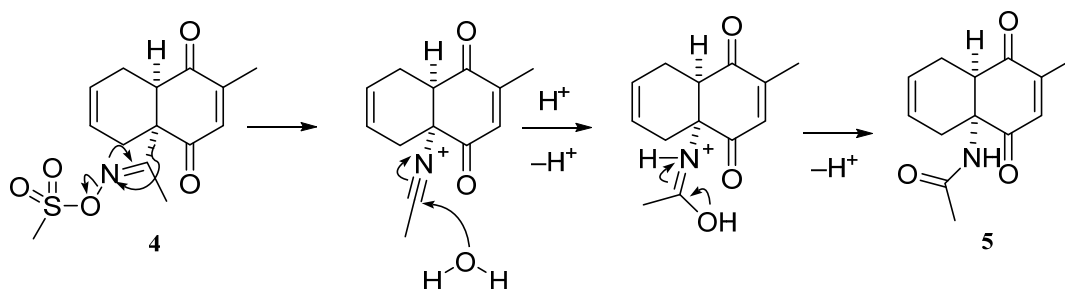
III 問1

(1) 9個

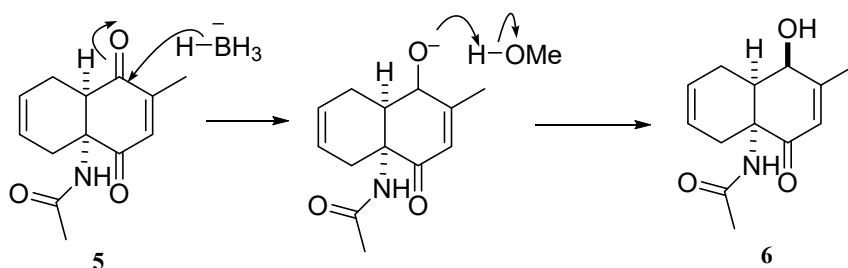
(2) 化合物 **2** において、オキシムは電子供与基として機能し、一般的には二重結合 **b** で優先的に付加環化反応が進行する。しかし、右図のようにオキシムとケトンが Lewis 酸である  $\text{SnCl}_2$  に配位することにより LUMO のエネルギーが低下し、二重結合 **a** での反応が優先する。



(3)

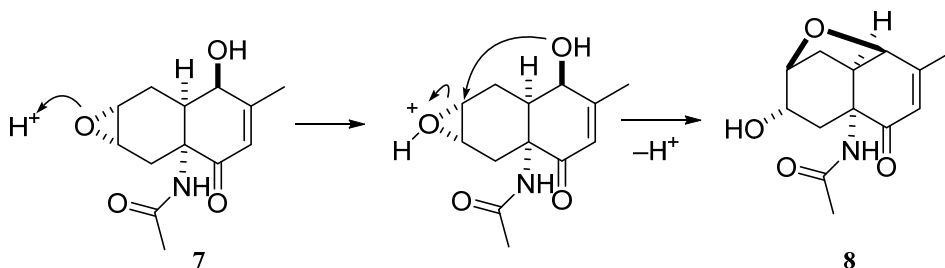


(4)



(5) 二重結合 **d** はカルボニル基と共役しており電子不足であるため *m*CPBA との反応性に乏しい。このため、単純オレフィンであり、より電子豊富な二重結合 **c** での反応が優先する。

(6)



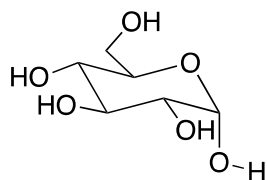
解答例

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

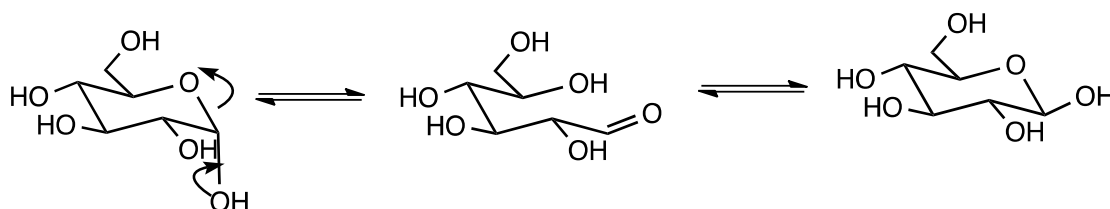
試験科目名 専門科目 化学 科目群 A: III 有機化学

問2

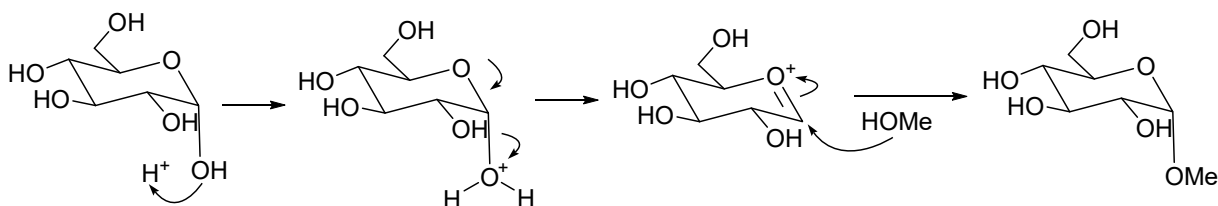
(1)



(2) 開環体を経由して異性化が起こり、 $\beta$ -D-グルコースとの平衡混合物となるため。



(3) アノマー効果のため。すなわち、アノマー位の置換基がアキシアル位に存在する場合、環内酸素原子の孤立電子対の一つが C-OMe 結合の反結合性  $\sigma^*$  軌道と平行になり、軌道の重なりが生じる。その結果、酸素の  $sp^3$  軌道にある電子密度のいくらかが反結合性  $\sigma^*$  軌道に非局在化することにより、分子が安定化される。



専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B: IV 分析化学

#### IV 問1

(1)  $K_{sp,AgCl} = (S_{AgCl})^2 \therefore S_{AgCl} = (K_{sp,AgCl})^{1/2}$

(2) 溶解度積  $AgCl(s) > AgBr(s) > AgI(s)$

理由  $Ag^+$ は軟らかい酸であり、軟らかい塩基と親和性が高い。1価の陰イオンである  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ は原子番号が大きいほどイオン半径が大きく、より軟らかい塩基の性質を示す。したがって、 $Ag^+$ との親和性は  $I^- > Br^- > Cl^-$ の順に高く、より安定な錯体を形成するため、溶解度積は  $AgCl(s) > AgBr(s) > AgI(s)$ となる。

(3) 当量点では  $[Ag^+] = [Cl^-]$ となるので、 $K_{sp,AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2$

$\therefore [Ag^+] = (K_{sp,AgCl})^{1/2} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

(4) 溶液の体積は 200 mL より、 $[CrO_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

イオン積は  $[Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2.0 \times 10^{-10}) \times (5.0 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-12} < K_{sp,Ag_2CrO_4}$

したがって、赤色沈殿は生成しない。

(5) 酸性条件： $CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$ ,  $2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ の反応によって  $CrO_4^{2-}$ の濃度が低下し、 $Ag_2CrO_4(s)$ の沈殿生成による終点の検出が不明瞭となるため。

塩基性条件： $Ag^+ + OH^- \rightleftharpoons AgOH$ ,  $2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$ の反応によって  $Ag^+$ の濃度が低下し、正確な滴定ができなくなるため。

#### 問2

(1) 中空陰極（ホロカソード）ランプ

分析対象元素の金属または合金を中空陰極管に含んでおり、電圧を印加し放電させた際に、対象元素の原子吸収線よりも細い輝線の発光スペクトルが得られる。

(2) 分析対象元素を既知の濃度含む標準溶液を複数用意し、それぞれの吸光度を測定する。Y軸には吸光度、X軸に濃度をプロットした検量線を作成する。試料の吸光度を測定し、検量線から対象元素の濃度を算出する。

(3) カルシウムイオンの場合、ケイ酸やリン酸イオンなど試料中の共存イオンと難解離性塩を形成することで、原子化効率および検出感度が低下する（化学干渉）。添加したストロンチウムイオンが共存イオンと反応することで干渉を抑制し、検出感度を向上させることができる。

## 解 答 例

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B: IV 分析化学

## 問3

- (1) 弱酸の酸解離定数 ( $K_a$ ) と pH との関係式であり,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

で表される。弱酸とそのアルカリ金属塩の仕込み濃度 ( $C_{\text{HA}}, C_{\text{A}^-}$ ) に関して,  $C_{\text{HA}} \approx [\text{HA}]$ ,  $C_{\text{A}^-} \approx [\text{A}^-]$  が成り立つとき、近似的に pH を求めることができる。

- (2) 複数回測定して得られたデータの中に他と明らかに離れた値を示すデータがあった場合、その値を異常値と認めて除外できるか統計学に基づき判定する方法。
- (3) 検量線用の標準試料および未知試料のそれぞれに内標準物質を一定量添加し、対象成分と内標準物質の信号強度比を用いて検量線を作成することで、対象成分の定量を行う方法。多元素同時分析が可能な原子スペクトル法などで用いられる。
- (4) 蛍光物質の発光効率を表す指標であり、吸光された光子数に対する蛍光放出された光子数の比で表される。

解答例

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B: V 放射・核地球化学

V 問1

- (1)  $^{235}\text{U} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{236}\text{U} \rightarrow {}^{137}\text{Cs} + {}^{95}\text{Rb} + 4{}^1_0\text{n}$
- (2)  $^{133}\text{Xe} \rightarrow {}^{133}\text{Cs} + \text{e}^- + \bar{\nu}_e$        $^{133}\text{Cs} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{134}\text{Cs}$
- (3)  $^{134}\text{Cs}$  の核分裂収率は極めて小さく、核分裂収率の大きい親核種も存在しない。よって核実験での  $^{235}\text{U}$  核分裂のみでは、 $^{134}\text{Cs}$  はほとんど生成されない。

問2

- (1)  $t_{1/2}$  を見かけ上の半減期とすると、

$$X(t) = X(0) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\left(\frac{t}{t_{1/2}}\right)}$$

$$1 = 3 \left(\frac{1}{2}\right)^{\left(\frac{25}{t_{1/2}}\right)}$$

したがって、

$$\log_2 3 = \log_2 \left(2^{\left(\frac{25}{t_{1/2}}\right)}\right) = \frac{25}{t_{1/2}}$$

$$t_{1/2} = 25/1.58 = 16 \quad \text{見かけ上の半減期は 16 年}$$

- (2) 物理学的半減期に従う減少に加え、海水中では溶存性の  $^{90}\text{Sr}$  を含む海水の拡散、混合を反映する希釈が寄与したため。

問3

- (1)  $^3\text{H}$ （半減期 12.3 年）は、天然では窒素、酸素からの宇宙線生成核種として生成する。液体シンチレーションカウンター（ $\beta$ 線）で測定される。地下に浸透後  $^3\text{H}$  は壊変を続けることから、降水との  $^3\text{H}$  濃度比較により、地下水の滞留時間が求まる。ただ降水の  $^3\text{H}$  濃度は、過去の原爆実験の影響により一定ではない。
- (2)  $^{14}\text{C}$  は宇宙線生成核種であり、加速器質量分析計（古くは  $\beta$ 線測定）により測定される。植物や動物の  $^{14}\text{C}$  の取り込み停止後その半減期を反映し減少を続けることから考古学試料や地球科学試料の年代測定に利用される。
- (3) カリウムの同位体、 $^{40}\text{K}$ （半減期  $1.25 \times 10^9$  年）の EC 壊変により  $^{40}\text{Ar}$  が生じる。試料中の全カリウム含有量は、原子吸光法などにより、 $^{40}\text{Ar}$  量は質量分析計で求める。岩石の形成時には気体のアルゴンはほとんど含まれないため、マグマ結晶後の  $^{40}\text{K}$  に対する  $^{40}\text{Ar}$  の成長度合いより、岩石年代（気体保持年代）を求める。
- (4)  $^{87}\text{Rb}$  は天然放射性核種であり  $\beta$ 壊変（半減期  $4.88 \times 10^{10}$  年）により  $^{87}\text{Sr}$  が生じる。表面電離型質量分析計などにより  $^{87}\text{Rb}$  および  $^{87}\text{Sr}$  量を測定し、 $^{87}\text{Rb}$  に対する  $^{87}\text{Sr}$  の成長度合いより、隕石・岩石の生成・固化年代を求める（アイソクロン法）。

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B: VI 生物化学

## VI 問1

- (1) (a) ヌクレオソーム  
(b) Lys, Arg
- (2) ミトコンドリア, 葉緑体  
ミトコンドリア・葉緑体は, 太古に細胞内共生した原核生物に由来すると考えられており (Lynn Margulis の内部共生説), このため自分の DNA とリボソームなどを持つ。
- (3) 反応液: 鋳型 DNA, dNTP 混合物, 一組のオリゴヌクレオチドプライマー,  
耐熱性 DNA ポリメラーゼ  
反応温度: 熱変性 95 °C, アニーリング 52 °C, 伸長 72 °C
- (4) DNA ポリメラーゼ
- (5) ①, ③, ⑦, ⑨
- (6) アセチルコリン, アドレナリンなど  
シナプス間隙に神経伝達物質 (アドレナリンなど) が放出され, シナプス後膜上の神経伝達物質受容体 (リガンド依存ナトリウムチャンネル) に結合すると, チャンネルのゲートが開き  $\text{Na}^+$  が細胞内に流入する。このイオンの膜輸送で局所的に電位が脱分極に向かい, 活動電位が発生する。

## 問2

- (1) ラギング鎖は, DNA 複製の際, 複製フォークの進行方向と逆方向に, 岡崎断片を作りながら不連続に複製される娘鎖のこと。遅行鎖とも呼ぶ。
- (2) 基材にブチル基やフェニル基を結合した疎水性樹脂 (固定相) を用い, タンパク質と固定相の疎水性相互作用を利用して分離・精製するクロマトグラフィー。高塩濃度の移動相下で吸着させ, 塩濃度を下げることで溶出させる。
- (3) AlphaFold2 は, DeepMind 社が提供するタンパク質立体構造予測ソフトウェアである。AI による機械学習を使ってアミノ酸配列からその立体構造を高い精度で予測できる。
- (4) Luria-Bertani Broth は, 大腸菌の培養に一般的に使われる栄養培地である。1 L 中, ペプトン 10 g, 酵母エキス 5 g, NaCl 10 g を含む中性培養液。
- (5) HTH モチーフは, 原核生物の転写制御因子の DNA 結合部位に見られるモチーフの一種で, 二本の  $\alpha$  ヘリックスが約 120° に交差した構造を取る。二量体を形成し, それぞれの第二ヘリックスを DNA の主溝に対称に挿入することで, 比較的長い回文配列を認識する。