

## 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:I 理論化学

I

問1

$$(1) \quad \underline{\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}} \quad [\text{JK}^{-1}]$$

- (2) 温度一定であるから,  $dG = VdP$   
理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  より, 圧力変化に伴うギブズエネルギーの変化は

$$\underline{\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}} \quad [\text{J}]$$

問2

- (1) 演算子  $\hat{s}^2$  の固有値は  $s(s+1)\hbar^2$  である。よって  $\underline{\lambda = s(s+1)}$
- (2) 電子のスピン量子数は  $\underline{s = 1/2}$  である。  
電子のスピン磁気量子数  $\underline{m_s}$  は  $\underline{-1/2}$  と  $\underline{1/2}$  の二つの値をとりうる。
- (3)  $\underline{S = 1, 0}$   
一つの電子のスピン量子数が  $s = 1/2$  であるから,  $S$  は  $1/2 + 1/2 = 1$  と  $1/2 - 1/2 = 0$  の二つの値をとりうる。

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:I 理論化学

問3

$$(1) \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$(2) \quad (a) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2ax^2} dx = \frac{1}{\sqrt{2a}} N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x'^2} dx' = N^2 \sqrt{\frac{\pi}{2a}} = 1$$

$$(x' = \sqrt{2a}x)$$

$$N = \sqrt[4]{\frac{2a}{\pi}} \quad \left( N = \left( \frac{2a}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} \right)$$

(b)  $\psi = Ne^{-ax^2}$ について

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -2aNe^{-ax^2} + 4a^2x^2Ne^{-ax^2} \quad (1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad \text{に(1)式を代入して両辺を } \psi \text{ で割ると}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}(-2a + 4a^2x^2) + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

$$\left( \frac{\hbar^2}{\mu}a - E \right) + \left( -2\frac{\hbar^2a^2}{\mu} + \frac{1}{2}k \right)x^2 = 0 \quad (2)$$

(2)式が任意の  $x$  で成り立つには

$$2\frac{\hbar^2a^2}{\mu} = \frac{1}{2}k, \quad E = \frac{\hbar^2}{\mu}a$$

よって  $a^2 = \frac{\mu k}{4\hbar^2}$ ,  $a = \pm \frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar}$  負の場合,  $x$  無限大で波動関数が発散するので

$$a = \frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar}$$

(c) (b)より,

$$E = \frac{\hbar^2}{\mu} \frac{\sqrt{\mu k}}{2\hbar} = \frac{1}{2}\hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

(d) (c)の結果と問題文の(ii)式より,  $n=0$

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

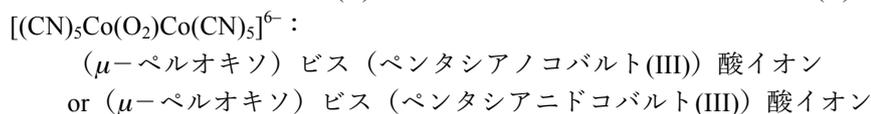
- (1) F, Cl, Br, I の順に原子のサイズが大きくなり、水素原子との結合距離が長くなるとともに、水素原子との軌道間のエネルギー差が大きくなり、相互作用が小さくなるため。
- (2) H と Cl の電気陰性度の差のために、共有結合にイオン性の寄与がでてくるため。
- (3) F 原子は小さく、F 原子上の非共有電子対間の反発が大きくなるため。

問2

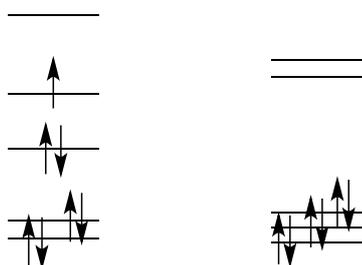
- (1)  $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{SiO}_4$
- (2)  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} > [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- (3)  $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$

問3

- (1)  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ :  
 ペンタシアノコバルト(II)酸イオン or ペンタシアニドコバルト(II)酸イオン



- (2)  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ :  $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ :



- (3) 酸素分子の結合次数は2であるが、酸素錯体  $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$  では酸素分子の二つの半充填された反結合性の  $\pi^*$  軌道にそれぞれ1電子入ってくるため、 $\text{O}_2^{2-}$  となり、結合次数は1となる。したがって、酸素錯体  $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$  の酸素-酸素結合距離は、酸素分子よりも長くなり、酸素-酸素伸縮振動の振動数は酸素分子よりも小さくなる。

問4

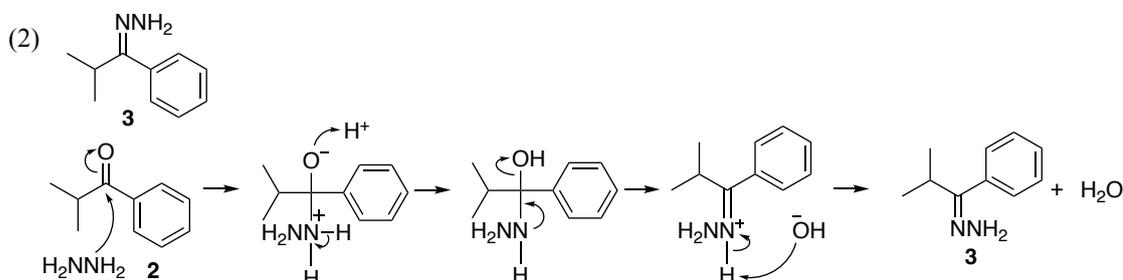
- (1)  $\text{Cu}^{2+}$  は、強い配位子場の場合、平面四角形構造を好む。三つ目のエチレンジアミン配位子が配位して5配位構造(四角錐構造)または6配位構造を形成してもヤーンテラー効果により、結合は弱い。そのため、3段階目の生成定数  $K_3$  は  $K_1$  と  $K_2$  に比べて極端に小さい。
- (2)  $\text{Fe}^{2+}$  は、1,10-フェナントロリンと6配位八面体構造の低スピン型の錯体を形成する。2段階目までは、 $\text{Fe}^{2+}$  は高スピンであるが、3段階目では低スピンとなるため、配位子場安定化エネルギーの寄与が大きい。そのため、3段階目の生成定数  $K_3$  は  $K_1$  と  $K_2$  に比べて極端に大きい。

解答例

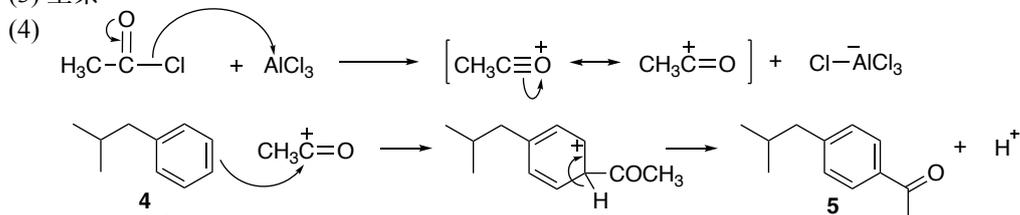
専攻名	物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)
試験科目名	専門科目 化学 科目群 A: III 有機化学

III

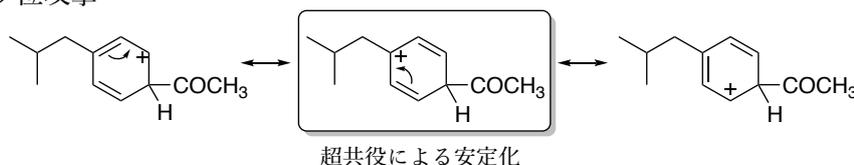
問1 (1) [A] Friedel-Craftsアシル化反応, [B] Wolff-Kishner還元



(3) 窒素

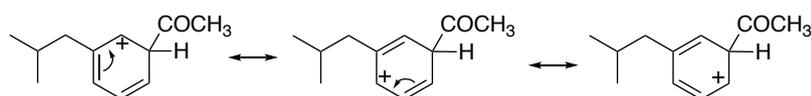


(5) パラ位攻撃



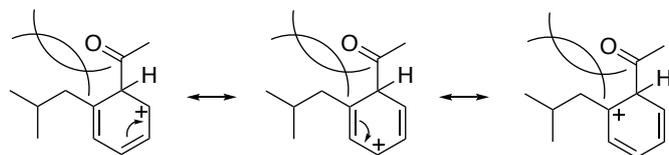
パラ位攻撃では超共役により安定化を受ける共鳴構造が存在するので、より安定なカチオン中間体を与えるため。

メタ位攻撃

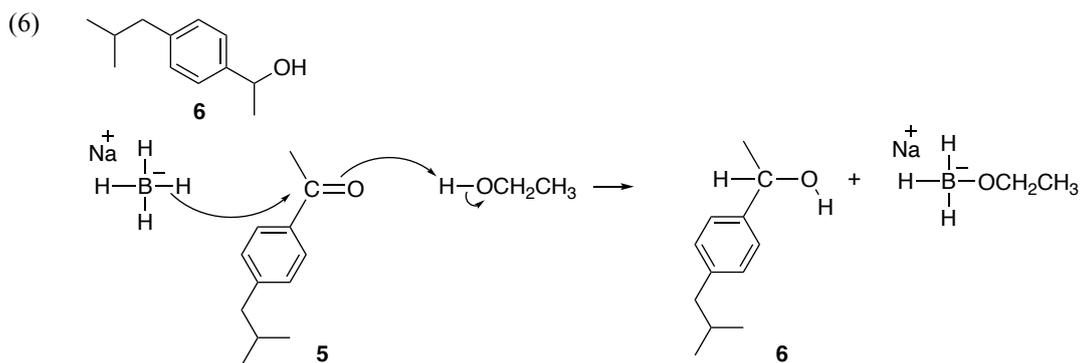


メタ位攻撃では安定化を受ける共鳴構造が存在しない。

オルト位攻撃



オルト位攻撃でもパラ位攻撃と同様の共鳴構造が存在するが、立体障害が大きいためパラ位攻撃の方が優先する。

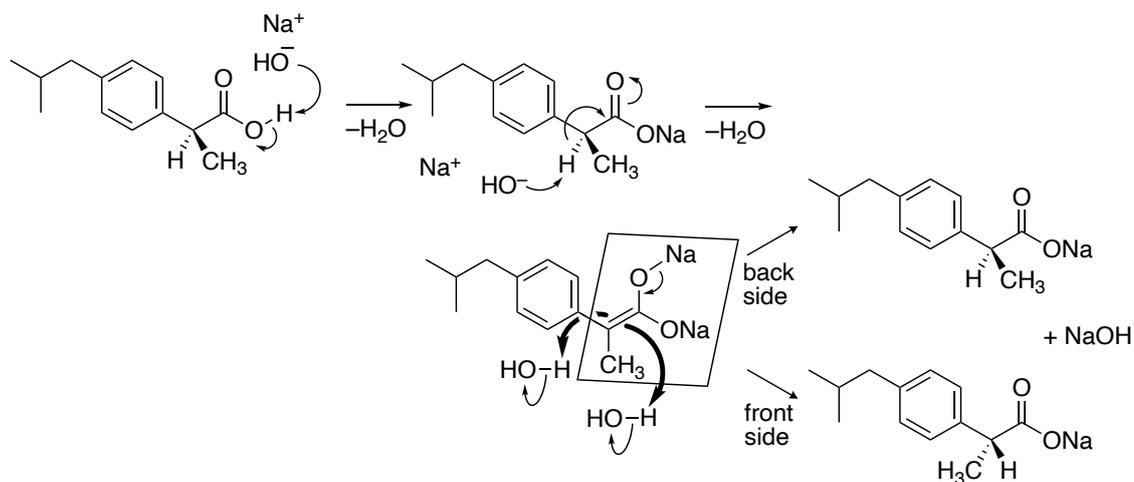


解答例

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: III 有機化学

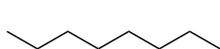
(7) S

(8)



問2

(1) オクタン



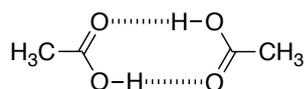
オクタン  
126 °C



2,2,3,3-テトラメチルブタン  
106 °C

直鎖アルカンは、対応する分枝アルカンに比べて表面積が大きい。  
その結果、分枝アルカンよりもLondon力が大きく、沸点が高くなる。

(2) 酢酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$  > エタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  > ジメチルエーテル $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  > プロパン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$   
118.2 °C                      78.5 °C                      -23.0 °C                      -42.1 °C



水素結合を形成した二量体として存在するため。

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

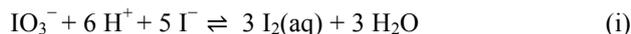
IV

問1

- (1) (a), (b) × 5 より  $\text{IO}_3^-$  と  $\Gamma^-$  の以下の反応式が得られる。



従って、イオン反応式は



- (2) イオン反応式(i)における  $\text{IO}_3^-$  と  $\text{I}_2$  の化学量論比は 1:3

(b), (c) より  $\text{I}_2$  と  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  のイオン反応式は以下となる。



(ii)における  $\text{I}_2$  と  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の化学量論比は 1:2

従って、はじめの  $\text{IO}_3^-$  の物質量と滴定で使用した  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の物質量の比は 1:6 となる。

$$E_{\text{I}_2(\text{aq})/\Gamma^-} = E_{\text{I}_2(\text{aq})/\Gamma^-}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\Gamma^-]^2}{[\text{I}_2(\text{aq})]}$$

$$E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}$$

平衡時には  $E_{\text{I}_2(\text{aq})/\Gamma^-} = E_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$  となるため

$$0.62 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\Gamma^-]^2}{[\text{I}_2(\text{aq})]} = 0.08 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}$$

$$\therefore \log K = \log \frac{[\Gamma^-]^2 [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{I}_2(\text{aq})] [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{(0.62 - 0.08)}{(0.059/2)} = 18.3 = 18$$

- (3) 硝酸が酸化剤となって  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  と反応することで、正確な滴定ができなくなるため。

- (4) (要因) 水溶液中の  $\Gamma^-$  が空気酸化によって  $\text{I}_2$  を生成するため。

(補正方法) 空試験, すなわち目的成分であるヨウ素酸カリウムを含まない水溶液に対して同様にチオ硫酸ナトリウムを用いた滴定を実施し, 本滴定で得られた滴定値から空試験での滴定値を減算する。

## 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2

$$\begin{aligned}
 (1) \quad C_T &= [\text{H}_2\text{QS}] + [\text{HQS}^-] + [\text{QS}^{2-}] \\
 &= \frac{[\text{HQS}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} + [\text{HQS}^-] + \frac{K_{a2}[\text{HQS}^-]}{[\text{H}^+]} \\
 \frac{[\text{HQS}^-]}{C_T} &= 1 / \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right) \\
 K_{a1} &= 10^{-4.00}, K_{a2} = 10^{-9.00}, [\text{H}^+] = 10^{-7.00} \text{ より,} \\
 \frac{[\text{HQS}^-]}{C_T} &= \frac{1}{0.001 + 1 + 0.01} = 0.989 = 0.99
 \end{aligned}$$

- (2) 塩基性の pH では亜鉛の水酸化物  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  またはヒドロキソ錯体  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  が生成することで、蛍光性錯体  $\text{Zn}(\text{QS})_2^{2-}$  の生成が阻害されるため。
- (3) 蛍光励起スペクトル測定では、励起波長を変化させながら蛍光検出波長を一定にした状態で蛍光強度を検出し、縦軸が蛍光強度、横軸が励起波長となるスペクトルを得る。蛍光強度は吸光によって生じた励起状態の化学種の濃度に比例するため、蛍光励起スペクトルと吸収スペクトルは類似した形状を示す。
- (4) 吸光分析では試料の吸収による光強度の減少量を計測するのに対して、蛍光分析では光強度がゼロの状態から発光強度の増加量を計測する。吸光度が非常に小さい試料の場合、透過光強度の減少量を計測することは困難になるが、発光強度は微弱でも計測することができる。そのため、蛍光分析ではより高感度に試料を定量することが可能である。

## 問3

- (1) キャピラリー電気泳動において起こる、泳動液全体が移動する現象。溶融シリカキャピラリーの場合、負に帯電したキャピラリー内表面と泳動液内の陽イオンが電気二重層を形成し、高電圧印加時には、電気二重層内および近傍の陽イオンが周囲の水分子を引き連れて動くことで泳動液全体が陰極方向に移動する。
- (2) キレート配位子を滴定剤として用い、キレート錯体の形成を利用して試料に含まれる金属イオン濃度を定量する滴定法。金属指示薬をあらかじめ加えた試料液に滴定剤を滴下し、金属指示薬を用いて検出する終点までの滴下量から金属イオン濃度を定量する。主な滴定剤としてエチレンジアミン四酢酸が用いられ、 $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  をはじめとする様々な金属イオンの定量に利用されている。
- (3) 固体の分離剤を用いて溶液中の化学成分を捕捉する分離分析法であり、試料の前処理法として、目的成分の前濃縮や共存成分との分離に利用される。溶媒抽出と比較した際に、濃縮効率が高い、有機溶媒の使用量が少ない、分離が迅速である、などの利点を備えている。
- (4) pH 指示薬などの目的成分を含む溶液を同じ濃度かつ異なる溶液状態で吸収スペクトルを測定したときに、それぞれの吸収スペクトルが1点で交差し、同じ吸光度を示す点。目的成分が2つの化学形を持つ場合に多く見られ、モル吸光係数が等しい波長に相当する。

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) 質量数:  $A$  原子番号:  $Z+1$
- (2)  $-86.55 - (-87.73) = 1.18 \text{ MeV}$
- (3)  $\beta^-$ 壊変では、親核から $\beta^-$ 線と共に反ニュートリノが同時に放出される。反応のエネルギー $Q_{\beta^-}$ は両者に分配され、壊変によって分配の割合が異なるため、 $\beta^-$ 線のエネルギーは分布をもつ。
- (4)  $D = \lambda N$  ( $D$ :放射能強度,  $\lambda$ :壊変定数 ( $= \ln 2 / T_{1/2}$ ),  $T_{1/2}$ :半減期,  $N$ :核種数)より,  

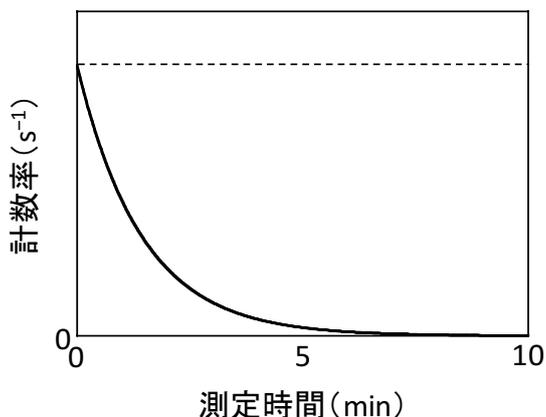
$$N = D / \lambda = 10 \times 1000 / (\ln 2 / (6.9 \times 3600)) = 3.6 \times 10^8 \text{ 個}$$
- (5) 検出器に入射した1050 keVの $\gamma$ 線と検出器中の電子とのコンプトン散乱によって散乱 $\gamma$ 線が検出器外に散逸する。散乱 $\gamma$ 線のエネルギーは散乱角に依存して連続的に変化する。その結果、入射 $\gamma$ 線の光電ピークよりも低エネルギー側に連続するエネルギー帯(コンプトン帯)としてスペクトルに現れる。(1050 keVの $\gamma$ 線のコンプトン帯)
- (6) 1050 keVの $\gamma$ 線が検出器の結晶内で消滅すると同時に電子対を生成する。電子対の一方の陽電子が結晶内でエネルギーを減衰し、最終的に近傍の電子と対消滅して2本の511 keVの光子を放出する。その光子の一方が検出器外に散逸し、入射 $\gamma$ 線の光電ピークよりも511 keV低エネルギー側にシングルエスケープピークとして現れたものが539 keVのピークである。(1050 keVの $\gamma$ 線のシングルエスケープピーク)
- (7) 13.8時間はXの2半減期に相当するので、13.8時間で壊変したXの個数は、(4)より  

$$3.6 \times 10^8 \times (1 - 1/4) = 2.7 \times 10^8 \text{ 個}$$
 である。この壊変で1050 keVの準位からの脱励起によって放出された $\gamma$ 線と内部転換電子 $e^-$ の数をそれぞれ $N_\gamma$ および $N_e$ とすると、両者の総数は、分岐比10%より、  

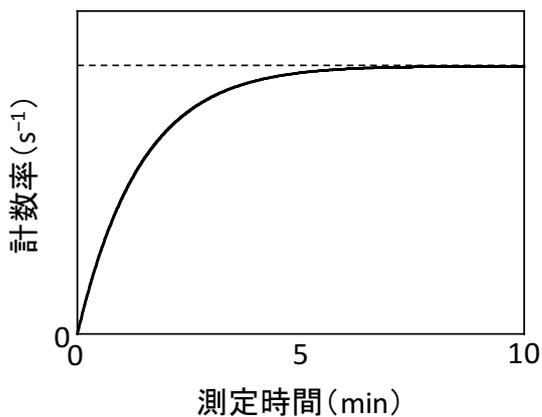
$$N_\gamma + N_e = 2.7 \times 10^8 \times 0.10 = 2.7 \times 10^7$$
 となる。よって内部転換係数( $N_e / N_\gamma$ )は、 $\gamma$ 線の計数効率1.0%より、  

$$N_e / N_\gamma = (N_e + N_\gamma) / N_\gamma - 1 = (2.7 \times 10^7) / [(2.2 \times 10^5) / 0.010] - 1 = 0.23$$
- (8)

沈殿



ろ液



## 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

## 問2

- (1) グレイ (Gy) は吸収線量の単位で物質の単位質量あたりに吸収される放射線のエネルギー [J] 量を示す値で  $\text{J kg}^{-1}$  に相当する。しかし同じ吸収線量であっても放射線の種類によって人体に与える影響は異なる。放射線の種類やエネルギー (中性子の場合) ごとに放射線加重計数を定め、吸収線量に乗じた値として人体への影響を評価する。この尺度の単位がシーベルト (Sv) である。
- (2) 軌道電子捕獲では、主に 1s 軌道の電子が原子核に捕獲され、原子軌道にホールが形成される。この場合、より高エネルギーの軌道の電子がホールに遷移して特性 X 線を放出する過程と、この遷移エネルギーを他の軌道電子に与えて系から放出させる過程が競合する。この放出される電子がオージェ電子である。
- (3) 分岐壊変では、1つの放射性核種が2つ以上の異なる様式で壊変する。それぞれの壊変定数が分岐壊変定数 ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$ ) であり、それらの和が当該核種全体の壊変定数 ( $\lambda$ ) である。部分半減期  $T_n$  は部分壊変定数  $\lambda_n$  と  $T_n = \ln 2 / \lambda_n$  の関係にある。

## 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: VI 生物化学

## VI

## 問1

- (1) (a) ホスファチジルエタノールアミン, ホスファチジルセリン, ホスファチジルイノシトールなど  
(b) カルジオリピン
- (2) 三次構造の名称:  $\beta$  バレル  
三次構造の特徴: 逆並行  $\beta$  シート (通常, 8~22本の  $\beta$  鎖) が巻き上がってできる樽型構造
- (3) シトクロム c, 酸素分子 ( $O_2$ )
- (4) マトリックス  
F<sub>1</sub>F<sub>0</sub>-ATP アーゼは, 呼吸鎖電子伝達系がミトコンドリア内膜に形成するプロトン濃度勾配を利用し, 膜貫通型タンパク質である F<sub>0</sub> が回転し, その回転が  $\gamma$  サブユニットを通じて F<sub>1</sub> の活性部位のコンフォメーション変化を誘発し, ADP と Pi から ATP が合成される。
- (5) ②, ③, ⑦
- (6) SOD は, スーパーオキシドラジカルを  $O_2$  と  $H_2O_2$  へ不均化する酸化還元酵素であり, ミトコンドリアの SOD は活性中心に Mn を含む四量体構造をとる。

## 問2

- (1) 解糖で生じたピルビン酸を嫌氣的に分解する過程であり, 酵母などではピルビン酸デカルボキシラーゼとアルコールデヒドロゲナーゼによる2段階反応で  $CO_2$  とエタノールが生じる。この過程で NADH が  $NAD^+$  に変換されるため, 解糖が継続される。
- (2) 特定のリン脂質と, 界面活性剤で可溶化した膜足場タンパク質を再構成することにより形成される, 円盤状のリン脂質二重層構造体。膜足場タンパク質には, 両親媒性  $\alpha$  ヘリックスに富んだ血清アポリポタンパク質等が用いられ, 直径は 8-16 nm ほどであり, 膜貫通型タンパク質をナノディスク内に再構成することができる。
- (3) 細胞内のタンパク質を分解するための仕組みの一つであり, 酵母からヒトに至るまでの真核細胞に保存されている機構である。リソソームと呼ばれる細胞内区画で行われ, カテプシンに代表される酸性プロテアーゼや, 約 50 種の加水分解酵素が機能し, タンパク質や他の細胞内物質のリサイクルを行う。
- (4) 特定の細胞等に由来する脂質の集合(リポドーム)を, 質量分析計などを用いて網羅的に解析する手法。膜を構成するリン脂質, 糖脂質, コレステロール類を始め, 遊離の脂肪酸, 胆汁酸, トリグリセリド等を分析し, 細胞試料のプロファイリングを行う。
- (5) 生体内のイソプレレン単位を合成する経路の一種。ヒドロキシ-3-メチルグルタリル CoA レダクターゼによりメバロン酸が生じる反応は, コレステロール合成阻害薬であるスタチンのターゲットとなる。その後, 3段階の酵素反応により, イソペンテニル二リン酸が生じ, コレステロール等の前駆体となる。