

問題用紙

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 化学基礎	

A 化学英語

1

次の化学関連用語から10個を選択し、英語で記せ。

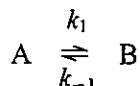
- | | | | |
|------------|-----------|-----------|------------|
| 1) 遺伝暗号 | 2) 塩析 | 3) 活量係数 | 4) 過冷却 |
| 5) 還元的脱離 | 6) 求電子剤 | 7) 伸縮振動 | 8) 対イオン |
| 9) タンパク質 | 10) 断熱過程 | 11) 電解質 | 12) 点群 |
| 13) 電子環状反応 | 14) 電子親和力 | 15) 配位子 | 16) 表面張力 |
| 17) 溶解度積 | 18) 理想気体 | 19) 両性酸化物 | 20) 六方最密充填 |

B 物理化学

2

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

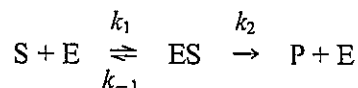
- (1) シス-トランス異性化のような一分子可逆反応は、一般に次の反応式によって示される。ここで k_1 は物質 A から B へ、 k_{-1} は物質 B から A への反応速度定数である。下の(a)~(c)の問いに答えよ。



- (a) 物質 A と B の濃度[A]および[B]に対する反応速度式を、 k_1 と k_{-1} を用いて記せ。
(b) 物質 A と B の初期濃度がそれぞれ A_0 および 0 の場合、濃度[A]および[B]を時間 t の関数として、それぞれ求めよ。
(c) 反応速度定数に対して次の(i), または(ii)の関係が成り立つ場合、物質 A と B の初期濃度がそれぞれ A_0 および 0 として、濃度[A]および[B]の時間依存性を、(i)と(ii)の違いが分かるように、それぞれ図示せよ。



- (2) 酵素 E を用いて基質 S から生成物 P を得る酵素触媒反応は、一般に次の反応式によって示される。ここで ES は基質-酵素錯合体であり、反応中は中間体として常に微量に存在する。また、 k_1 は基質から中間体へ、 k_{-1} はその逆反応の、 k_2 は中間体から生成物への反応速度定数である。下の(a)~(d)の問いに答えよ。



- (a) 中間体 ES の濃度[ES]に対する反応速度式を、 k_1 , k_{-1} および k_2 を用いて記せ。
(b) 酵素は触媒として作用するため、その総量は変化しない。このことから定常状態の近似を用い、中間体の濃度[ES]を酵素の初期濃度 E_0 と基質濃度[S]および k_1 , k_{-1} , k_2 によって記せ。
(c) 実験的研究によれば、多くの酵素触媒反応における反応速度式は、ミカエリス定数 K_m および定数 k を用いて、次のように表せる。上記の酵素触媒反応の反応式に対する K_m および k を、 k_1 , k_{-1} および k_2 を用いて、それぞれ記せ。

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k[S]}{K_m + [S]} E_0$$

- (d) 酵素触媒反応において、一定時間後の生成物濃度[P]の基質濃度[S]依存性を、図を用いて説明せよ。

C 分析・放射化学

3

次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) NaOH 水溶液を調製する場合、高純度の試薬を用いても正確な濃度の溶液を調製することは難しく、中和滴定などに用いる際には濃度を標定する必要がある。その主な理由について説明せよ。
- (2) 酸性側と塩基性側で異なる色を呈する酸塩基指示薬 HIn の水溶液について、一方の濃度が他方の 10 倍以上になると高濃度の化学種の色を呈すると仮定する。HIn の変色域の pH を酸解離定数 K_a の関数で示せ。
- (3) 0.20 mol dm^{-3} の酢酸を 0.20 mol dm^{-3} の NaOH 水溶液で中和滴定するとき、当量点における pH を求めよ。また、メチルレッドとフェノールフタレインのうち、この滴定の酸塩基指示薬として適切なものはどちらか、理由を付して答えよ。ただし、水のイオン積 K_w は $10^{-14.00}$ 、酢酸の pK_a は 4.76、メチルレッドとフェノールフタレインの変色域の pH はそれぞれ 4.2～6.3 および 8.3～10.0 とし、近似などの計算過程も示すこと。
- (4) 0.10 mol dm^{-3} の弱酸 (HA) 水溶液にそのナトリウム塩 (NaA) を加えて pH 5.00 の緩衝溶液を調製する場合について、次の(a)～(c)の問いに答えよ。ただし、ギ酸、安息香酸、酢酸の酸解離定数 K_a はそれぞれ 1.8×10^{-4} 、 1.0×10^{-4} および 1.8×10^{-5} とする。
- (a) ギ酸、安息香酸、酢酸のうちで緩衝能が最も強くなる HA はどれか、理由を付して答えよ。
- (b) 問い(a)で選択した HA を用いるとき、緩衝溶液の調製に必要な NaA の濃度を求めよ。ただし、NaA の添加による水溶液の体積変化は生じないと仮定し、近似などの計算過程も示すこと。
- (c) 緩衝溶液を水で希釈しても pH がほとんど変化しない理由を説明せよ。

4

次に示した、放射性の核種 A~E の情報を用いて、下の (1) および (2) の問いに答えよ。

核種 A : 質量数は 90 である。最大エネルギー 0.52 MeV の e^- (陰電子) 放出 (放出確率 0.01%) による壊変で、1761 keV の γ 遷移によって脱励起する。または最大エネルギー 2.28 MeV の e^- 放出 (放出確率 99.9%) によって壊変する場合は基底状態に壊変する。

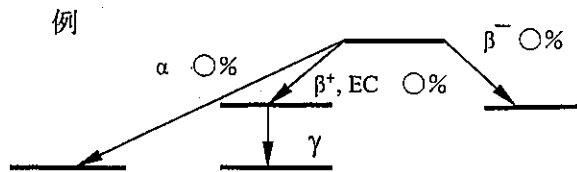
核種 B : 質量数は 241 である。5.58 MeV の α 線放出による壊変で 59.5 MeV の γ 線放出を伴う。

核種 C : 質量数は 18 である。0.51 MeV (放出確率 200%) の電磁放射線が観測される。ただし、これは一次放射線ではない。Q 値は 1.66 MeV である。

核種 D : 質量数は 40 である。分岐してアルカリ土類元素、または希ガス元素に属する核種のいずれかに壊変する。 β^- 壊変 (分岐比 89%) と EC 壊変 (分岐比 11%) が主な壊変過程である。EC 壊変の場合は 1461 keV の γ 線放出を伴う。Q_{EC} は 1.50 MeV で Q _{β^-} は 1.31 MeV である。半減期は 12.8 億年である。

核種 E : 質量数は 14 である。 e^- のみ放出する核種で β 線最大運動エネルギーは 156 keV であり、半減期は約 6000 年である。

(1) 核種 A, C および D について、次の例に従って分岐比やエネルギー関係などを再現するように、できるだけ正確な壊変図式を図示せよ。



(2) 核種 A~E は次に示す (イ) ~ (ホ) のいずれかに重複なく対応している。それぞれの核種に最も適する説明を次の選択肢の中から選べ。また、選んだ根拠についても併せて記せ。

- (イ) アクチニド核種
- (ロ) 原子炉中の核分裂生成物
- (ハ) 陽電子放出核種
- (ニ) 近世から数万年前までの年代測定に利用される核種
- (ホ) 岩石の年代測定に利用される核種

D 無機・錯体化学

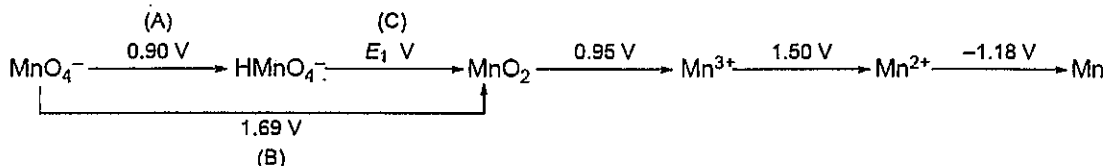
5

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 次の(a)~(e)の問いに答えよ。

- (a) ハロゲン化水素 HF, HCl, HBr, HI の結合エネルギーは、周期表を下がるにしたがって、 $H-F > H-Cl > H-Br > H-I$ の順に小さくなる。この理由を述べよ。
- (b) H-Cl の結合エネルギーは 432 kJ mol^{-1} であり、H-H の結合エネルギー 436 kJ mol^{-1} と Cl-Cl の結合エネルギー 242 kJ mol^{-1} の平均 339 kJ mol^{-1} よりも大きい。この理由を述べよ。
- (c) $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ の結合エネルギーは、周期表を下がるにしたがって、 $\text{Cl-Cl} > \text{Br-Br} > \text{I-I}$ の順に小さくなる。しかし、 F_2 の結合エネルギーは、 Cl_2 よりも小さい。この理由を述べよ。
- (d) 三ハロゲン化ホウ素 BX_3 (X : ハロゲン) の構造を示せ。また、その対称性を点群記号で記せ。
- (e) 三ハロゲン化ホウ素 $\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{BBr}_3$ のルイス酸としての相対的な強さを、不等号 (>) を用いて示せ。また、その理由を述べよ。

(2) 次の図は酸性溶液 ($\text{pH} = 0$) におけるマンガンの Latimer 図である。下の(a)~(e)の問いに答えよ。



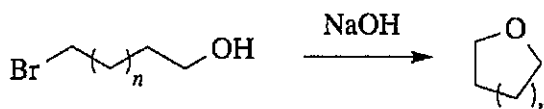
- (a) 過程(A)および過程(B)の半反応式をそれぞれ書け。
- (b) 過程(C)の半反応式を書け。また、この過程の標準電極電位 E_1 を求めよ。
- (c) Mn^{3+} イオンの不均化反応の反応式を書け。また、この不均化反応が起こり得るかどうか、理由を付して答えよ。
- (d) Latimer 図における化学種のうち、最も安定な化学種は何か答えよ。
- (e) Mn^{3+} イオンおよび Mn^{2+} イオンが、いずれも高スピン八面体型錯体を形成する場合、Jahn-Teller 効果によって構造がひずむ可能性のある錯体は、どちらのイオンの錯体か、理由を付して答えよ。

E 有機・生物化学

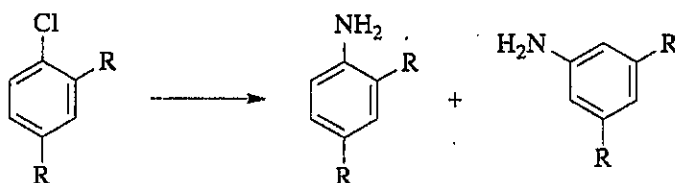
6

次の(1)～(4)の問いに答えよ。

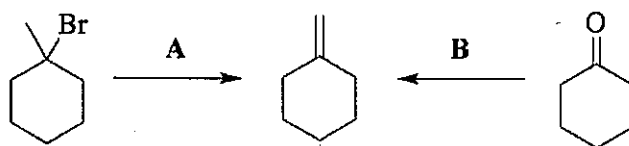
- (1) 次のアルコール化合物 (n : 整数) を用いる環状エーテル化合物の合成において, n が 3 以上の場合に副反応が進行しやすくなる。その理由を述べよ。



- (2) 次の反応式のように, R が Me のクロロベンゼン誘導体と KNH_2 を反応させると, 二つの位置異性体混合物を与える。また, R が NO_2 のクロロベンゼン誘導体と NH_3 を反応させると, どちらかの位置異性体を単一の生成物として与える。それぞれの反応について, 反応機構を説明せよ。

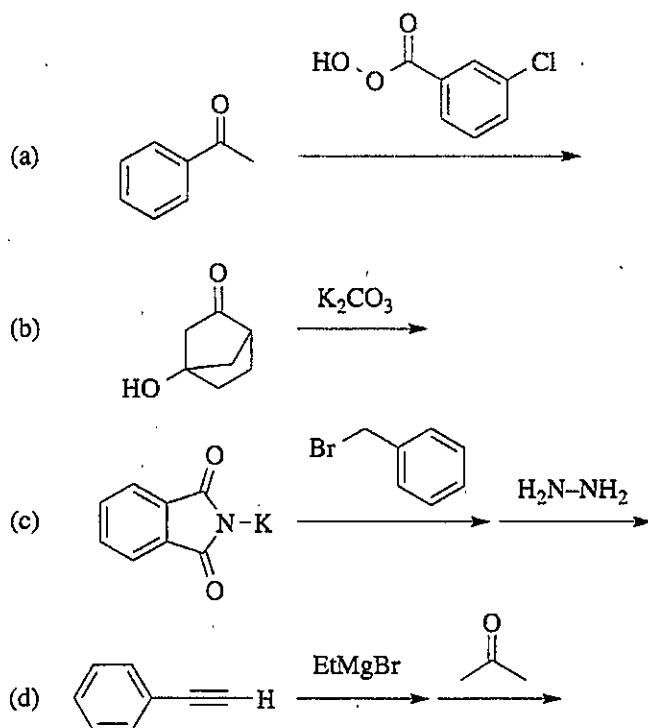


- (3) 次の methylenecyclohexane の合成において, 1-bromo-1-methylcyclohexane, または cyclohexanone を出発原料として用いた。反応に用いる適切な試薬 A と B の例を挙げよ。また, それぞれの反応について, 反応機構を説明せよ。



(次ページにつづく)

(4) 次の(a)~(d)の反応において、主として生成する有機化合物の構造式を示せ。また、その反応機構を説明せよ。



7

次の(1)~(4)の問いに答えよ。

- (1) 四つのジペプチド Asp-Asp, Ala-Ala, Ala-Lys, Lys-Lys を含む混合物を陽イオン交換カラムで分離する。pH 7 の溶離液を用いた場合、最初に溶出されるジペプチドはどれか答えよ。また、その理由を述べよ。
- (2) 問い(1)と同じ四つのジペプチド Asp-Asp, Ala-Ala, Ala-Lys, Lys-Lys を含む混合物を pH 1 の溶離液を用いて、陽イオン交換カラムで分離した。このとき、ほぼ同時に溶出する可能性が高いジペプチドはどれか、すべて答えよ。また、その理由を述べよ。
- (3) AMP を構成する三つの成分の名称を記せ。
- (4) リン脂質が水中でミセルやリポソームを形成するのはなぜか、50 字以内で説明せよ。