

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。

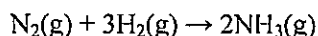
- |           |           |          |             |
|-----------|-----------|----------|-------------|
| 1) 吸収     | 2) 反結合性軌道 | 3) 赤外線   | 4) 活性化エネルギー |
| 5) 熱伝導    | 6) 中和     | 7) 変色域   | 8) イオン強度    |
| 9) 光電子増倍管 | 10) 後方散乱  | 11) 不均化  | 12) 酸素      |
| 13) 硫酸    | 14) 逆供与   | 15) 生成定数 | 16) 閉環反応    |
| 17) 求核剤   | 18) 二量体   | 19) 不斉合成 | 20) 変異体     |

## B 物理化学

2

次の(1)～(4)の問いに答えよ。ただし、気体はすべて理想気体として扱う。また、標準状態は 298 K, 1 atm とする。

(1) アンモニアの生成反応は次式のように表される。



ここで、記号 g は気体を表す。 $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$ の標準生成エンタルピーは、それぞれ  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-46.11 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。また、 $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$ の標準エントロピーは、それぞれ  $191.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $192.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。また、気体定数は  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。次の(a)および(b)の問いに答えよ。

- (a) アンモニアの生成反応の標準自由エネルギー変化は何  $\text{kJ mol}^{-1}$  となるか、有効数字 3 桁で答えよ。
- (b) アンモニアの生成反応において、標準状態での平衡定数を  $K$  とする。このとき、 $\ln K$  の値を有効数字 3 桁で答えよ。

(2) ある物質の定圧モル熱容量を  $C_p$  [ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ] とする。定圧でこの物質 1 mol を加熱し、温度を  $T_1$  [K] から  $T_2$  [K] まで上昇させたときのエントロピー変化  $\Delta S$  [ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ] を、 $C_p$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  を用いて答えよ。ただし、この温度領域では  $C_p$  は一定であるとする。

(3) 位置と運動量の演算子はそれぞれ  $\hat{x} = x$ ,  $\hat{y} = y$ ,  $\hat{z} = z$ ,  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ ,  $\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dy}$ ,  $\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dz}$

と表される。次の(a)～(c)について交換関係を求め、これらの物理量が同時に決定できるか答えよ。

- (a)  $[\hat{x}, \hat{p}_x]$   
(b)  $[\hat{z}, \hat{p}_y]$   
(c)  $[\hat{p}_y, \hat{p}_z]$

(4) 水素原子の軌道は、主量子数  $n$ , 方位量子数  $l$ , 磁気量子数  $m$  で表される。このとき、次の(a)および(b)の問いに答えよ。

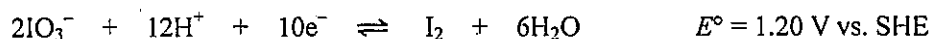
- (a) 3d 軌道の磁気量子数  $m$  の値をすべて答えよ。  
(b) 主量子数  $n$  のエネルギー準位は何重に縮重しているか、 $n$  を用いて答えよ。

## C 分析・放射化学

3

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) ヨウ素還元滴定に関する下の(a)~(c)の問いに答えよ。計算には次の標準電極電位( $E^\circ$ )を用い、必要ならファラデー定数  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\ln x \approx 2.30 \log_{10} x$  の関係を用いよ。



- (a) ヨウ化物イオンとヨウ素酸イオンの反応式を示せ。また、その平衡定数の対数值( $\log K$ )を計算し、有効数字2桁で答えよ。
- (b) ヨウ素還元滴定は、ヨウ化物イオンによる定量目的成分の還元と、生成したヨウ素のチオ硫酸ナトリウムによる滴定からなっている。滴定剤であるチオ硫酸ナトリウム水溶液の標定には、一次標準物質としてヨウ素酸カリウムが用いられる。標定の計算において必要なチオ硫酸イオンとヨウ素酸イオンの当量関係をモル比で示せ。
- (c) チオ硫酸ナトリウム水溶液による滴定の終点検出に用いられる指示薬を一つあげ、終点における色の変化を答えよ。

(2) 沈殿に関する次の(a)~(c)の問いに答えよ。

- (a) 難溶性塩  $\text{M}_2\text{A}_3$  の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  を用いて、 $\text{M}_2\text{A}_3$  の溶解度( $S [\text{mol L}^{-1}]$ )を式で表せ。ただし、MとAはそれぞれ陽イオンと陰イオンであり、 $\text{M}_2\text{A}_3$  は強電解質とする。
- (b) 共沈とはどのような現象か答えよ。また、その原因を三つあげ、それぞれを簡潔に説明せよ。
- (c) 共沈を防ぐ方法を一つあげ説明せよ。

(次ページにつづく)

4

トリウム系列, ならびにこの系列に属する  $^{212}\text{Pb}$  (半減期: 11 時間) および  $^{212}\text{Bi}$  (半減期: 1.0 時間) に関する下の (1) ~ (4) の問いに答えよ。計算問題については計算過程を示し, 有効数字 2 桁で答えよ。必要に応じて次の近似値を用いてもよい。

$$140 \text{ 億年} = 4.4 \times 10^{17} \text{ 秒}, \quad \ln 2 = 0.69$$

- (1) この放射壊変系列をつくる天然同位体存在度 100%のトリウム同位体 (半減期: 140 億年) の核種名を答えよ。
- (2) 化学分離によって 1 kg の花コウ岩から得られたトリウムの質量を測定したところ, 20 mg であった。このトリウムの放射能強度 [Bq] を求めよ。ただし, 同じ壊変系列中の他のトリウム同位体や, 異なる壊変系列に属するトリウム同位体の量は無視できるものとする。
- (3) 放射能強度が 100 Bq である間 (1) のトリウム同位体が系列内の核種と放射平衡に達している。このトリウム中に存在する  $^{212}\text{Pb}$  の放射能強度 [Bq] を求めよ。ただし,  $^{212}\text{Pb}$  に壊変するまで壊変の分岐はない。
- (4)  $^{212}\text{Pb}$  は放射壊変によって  $^{212}\text{Bi}$  になる。このことについて次の(a)および(b)の問いに答えよ。
- (a) この放射壊変は次のうちどの壊変現象であるか, 一つ選べ。
- $\alpha$  壊変,  $\beta$  壊変,  $\beta^+$  壊変, EC 壊変,  $\gamma$  転移 ( $\gamma$  壊変), 内部転換
- (b) 核反応によって生成された  $^{212}\text{Pb}$  が  $^{212}\text{Bi}$  と放射平衡に達している。 $^{212}\text{Pb}$  および  $^{212}\text{Bi}$  の原子数をそれぞれ  $N_{\text{Pb}}$  および  $N_{\text{Bi}}$  として,  $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Pb}}$  を求めよ。

## D 無機・錯体化学

5

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) ケイ素のフッ化物に関して、次の(a)~(e)の問いに答えよ。

- (a) 四フッ化ケイ素の構造を、立体構造がわかるように図示せよ。
- (b) 四フッ化ケイ素を $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{F}^-$ と反応させると $[\text{PhCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{SiF}_5]^-$ が得られる。この反応を、ルイス酸・塩基の立場で説明せよ。
- (c) 原子価殻電子対反発 (VSEPR) モデルに基づいて $[\text{SiF}_5]^-$ 部分の構造を推定し、立体構造がわかるように図示せよ。
- (d) ジクロロメタン溶液中、室温における $[\text{SiF}_5]^-$ の $^{19}\text{F}$  NMR スペクトルでは、一種類のシグナルが観測される。この実験事実から、 $[\text{SiF}_5]^-$ 中のフッ素原子の環境についてわかることを述べよ。
- (e) 四フッ化ケイ素を加水分解すると、ヘキサフルオロケイ酸およびケイ酸が生成する。この反応を化学反応式で表せ。ただし、ケイ酸の組成は $\text{H}_2\text{SiO}_3$ とする。

(2) 次の(a)~(d)の問いに答えよ。

(a) 次の錯体の構造を、立体構造がわかるように図示せよ。



- (b)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ は、結晶中において対カチオンの種類によって多様な構造をとる。平面構造をとる場合の d 軌道の分裂のしかたを表すエネルギー準位図を示し、基底状態における電子配置を矢印(↑および↓)により表せ。
- (c)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は、同様の配位構造をとるが互いにスピン状態が異なる。それぞれの全スピン量子数を示せ。また、それぞれの錯体について d 軌道の分裂のしかたを表すエネルギー準位図を示し、基底状態における電子配置を矢印(↑および↓)により表せ。
- (d)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ が可視部にほとんど吸収を示さないのに対し、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ は赤色を呈する。この違いが生じる理由を説明せよ。

# E 有機・生物化学

6

次の(1)および(2)の問いに答えよ。

(1) 次の文を読んで、下の(a)~(d)の問いに答えよ。

試験管 A にはフェノールのクロロホルム溶液、試験管 B にはベンゼン、試験管 C にはトルエン、試験管 D にはシクロヘキセンが、それぞれ入っている。これらの試験管に、臭素を1滴加えて軽く振った(それぞれの試験管に入っている化合物に比べて、加えた臭素の量は、極少量であるものとする)。その結果、4本の試験管のうち、①2本の試験管では滴下した臭素の色が速やかに消えた。色が消失した2本の試験管口付近に pH 試験紙を近づけたところ、一方の試験管では酸性を示した。

次に、臭素の色が残っている2本の試験管を沸騰するまで加熱したところ、②一方の試験管では徐々に臭素の色が消え、試験管口付近に pH 試験紙を近づけたところ酸性を示した。

- (a) 下線部①において、臭素の色が消え、試験管口付近で酸性を示さなかった試験管はどれか、A~D の記号で答えよ。また、主として得られる有機化合物の構造式を示し、その化合物が生成する反応機構を示せ。
- (b) 下線部①において、臭素の色が消え、試験管口付近で酸性を示した試験管はどれか、A~D の記号で答えよ。また、主として生成する有機化合物の構造式を示せ。
- (c) 下線部②において、臭素の色が消えた試験管はどれか、A~D の記号で答えよ。また、主として得られる有機化合物の構造式を示し、その化合物が生成する反応機構を示せ。なお、加熱するかわりに光によっても同じ反応が進行することが知られている。
- (d) 下線部②の操作で臭素の色が残っている試験管では、どのようなことをすれば臭素との反応が進行すると期待できるか答えよ。また、このとき主として得られると期待できる有機化合物の構造式を示し、その化合物が生成する反応機構を示せ。

(2) 次の(a)~(c)の問いに答えよ。

- (a) アセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$  に低温で少量の薄い水酸化ナトリウム水溶液を加えると、アセトアルデヒドの二量体に相当する化合物が得られる。この反応をアルドール反応と呼ぶ。この反応機構を示し、主として生成する有機化合物の構造式を示せ。ただし、脱水反応は進行しないものとする。

(次ページにつづく)

- (b) アセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$  とプロピオンアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  とのアルドール反応を行った場合に得られる化合物の構造式を示せ。複数の化合物が得られると考えられる場合には、それぞれの構造式を示すこと。ただし、脱水反応は進行しないものとし、化合物の立体異性体は考慮しないものとする。
- (c) ケイ皮アルデヒド  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$  を、2種類のアルデヒドよりアルドール反応を利用して合成しようと考えた。原料となる2種類のアルデヒドの構造式を示せ。(b)で答えたことをふまえて、このアルドール反応の計画の妥当性について、簡潔に説明せよ。

7

次の(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) タンパク質を構成する20種類のアミノ酸のうち、側鎖に複素環を有するアミノ酸を、三文字表記と一文字表記ですべて示せ。また、これらのアミノ酸を非極性側鎖アミノ酸と極性電荷側鎖アミノ酸に分類せよ。

- (2) 次の糖のうち、単糖でないものを一つ選べ。

グルコース、ガラクトース、フルクトース、スクロース、キシロース

- (3) 次の語句のうち、核酸の塩基配列決定法と最も関係の深いものを選び、原理を簡潔に述べよ。

サザンプロット法、ジデオキシ法、フィンガープリント法、エドマン分解、ELISA法

- (4) 次の物質のうち脂質でないものを一つ選べ。

アルドステロン、補酵素Q (ユビキノン)、ビタミンK (フィロキノン)、  
ビタミンE ( $\alpha$ -トコフェロール)、ミオシン