

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

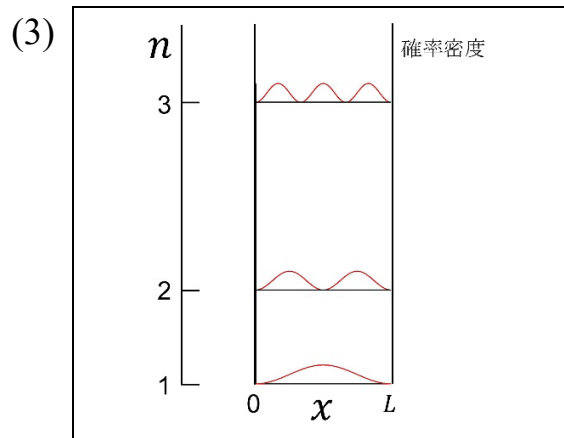
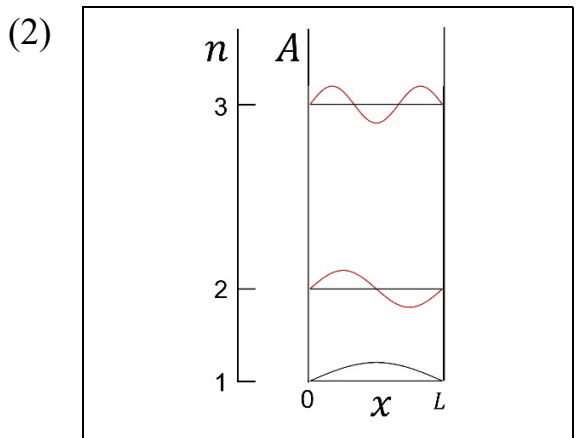
化学 第1問
--------

採点欄	
-----	--

(1 枚目)

問 1

(1) 波動関数



(4)  $x=0$  のとき  $\psi=0$  であるため、 $\psi=C \sin(kx)$   
 $x=0$  と  $x=L$  のとき  $\psi=0$  であるため、 $k=\frac{n\pi}{L}$   
したがって、 $\psi=C \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$   
規格化条件  $\int_0^L \psi^* \psi dx = |C|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = 1$   
ここで、 $\frac{n\pi}{L}x = z$  とおくと、 $\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = \frac{L}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2(z) dz = \frac{L}{n\pi} \int_0^{n\pi} \frac{1-\cos(2z)}{2} dz =$   
 $\frac{L}{n\pi} \left[ \frac{z}{2} - \frac{1}{4} \sin(2z) \right]_0^{n\pi} = \frac{L}{n\pi} \left( \frac{n\pi}{2} \right) = \frac{L}{2}$   
したがって、 $|C|^2 \frac{L}{2} = 1$  より  $C = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}$   
以上より、 $\psi = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第1問
--------

採点欄	
-----	--

(2枚目)

問1

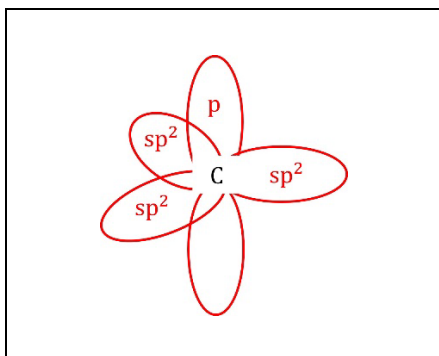
(5)

$$\begin{aligned}
 E_n &= \int_0^L \psi^* H \psi \, dx = \int_0^L \psi^* \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + 0 \right) \psi \, dx \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \int_0^L \left\{ \left( \frac{2}{L} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \right\} \frac{d^2}{dx^2} \left\{ \left( \frac{2}{L} \right)^{\frac{1}{2}} \sin \left( \frac{n\pi}{L} x \right) \right\} dx = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2}
 \end{aligned}$$

したがって、 $E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_e L^2}$

問2

(1)



(2)

p 軌道

(3)

12

(4)

$L = (12 - 1) \times 140 \text{ pm} = 1540 \text{ pm} \approx 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}$

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

## 物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第1問
--------

採点欄	
-----	--

(3枚目)

## 問2

(5)

HOMO-LUMO間の電子遷移が $\pi$ - $\pi^*$ 遷移であることから、HOMOおよびLUMOは共に $\pi$ 軌道である。問1(3)より $\pi$ 電子は12個であることを考慮すると、HOMOおよびLUMOは一次元の箱の中の粒子に見立てた場合の $n=6$ および $n=7$ の軌道である。また、問2(4)より $L=1.5 \times 10^{-9} \text{ m}$ である。

問1(5)より $E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e L^2}$ であるため、HOMO-LUMO間のエネルギー差は、

$$E_7 - E_6 = \frac{h^2}{8m_e L^2} (7^2 - 6^2) = \frac{(6.6 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times (1.5 \times 10^{-9} \text{ m})^2} (7^2 - 6^2)$$

$$= 3.47 \times 10^{-19} \text{ J}^2 \text{ s}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-2} = 3.47 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 3.5 \times 10^{-19} \text{ J}$$

(6)

問2(5)より $E_7 - E_6 \approx 3.5 \times 10^{-19} \text{ J}$

このエネルギーをもつ光の波長は、 $\frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{3.5 \times 10^{-19} \text{ J}} \approx 5.66 \times 10^{-7} \text{ m}$

表1から566 nmの光の色は黄であるため、レチナールの光異性化反応を起こすために必要なエネルギーをもつ光の色は黄(色)であると予想される。

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問
--------

採点欄	
-----	--

(1枚目)

問1

(1)	$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{[H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]}$
-----	--

(2)	<p> <math>K_{a4} = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{[HY^{3-}]}</math> より, <math>[HY^{3-}] = \frac{[Y^{4-}][H^+]}{K_{a4}}</math>  <math>K_{a3} = \frac{[HY^{3-}][H^+]}{[H_2Y^{2-}]}</math> より, <math>[H_2Y^{2-}] = \frac{[Y^{4-}][H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}}</math>  <math>K_{a2} = \frac{[H_2Y^{2-}][H^+]}{[H_3Y^-]}</math> より, <math>[H_3Y^-] = \frac{[Y^{4-}][H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}}</math>  <math>K_{a1} = \frac{[H_3Y^-][H^+]}{[H_4Y]}</math> より, <math>[H_4Y] = \frac{[Y^{4-}][H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}</math> </p> <p>よって,</p> $\alpha_4 = \frac{1}{\frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + 1}$ $= \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$
-----	--

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

## 物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問
--------

採点欄	
-----	--

(2枚目)

(3)	$\text{HY}^{3-}$ と $\text{Y}^{4-}$
-----	------------------------------------

(4)	<p><math>\alpha_4 = 0.50</math> なので、おもに存在する化学種は <math>\text{HY}^{3-}</math> と <math>\text{Y}^{4-}</math> である。</p> <p>よって、</p> $\alpha_4 = \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K_{a4}} + 1} = 0.5$ <p>となる。</p> <p><math>[\text{H}^+] = K_{a4} = 4.0 \times 10^{-11}</math> なので、</p> <p><math>\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 11 - 0.3 \times 2 = 10.4</math></p>
-----	--

(5)	$\alpha_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{EDTA}]}$ <p><math>\text{M}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{MY}^{2-}</math> の生成定数は、</p> $K_f = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}]\alpha_4[\text{EDTA}]}$ $K'_f = \alpha_4 K_f = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}][\text{EDTA}]}$
-----	--

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問
--------

採点欄	
-----	--

(3枚目)

(6)	<p><math>M^{2+}</math>の物質量は <math>C_M V_M</math> mmol, 加えた EDTA の物質量は <math>C_Y V_Y</math> mmol                  残る <math>M^{2+}</math>の物質量は <math>C_M V_M - C_Y V_Y</math> mmol, 溶液量は <math>V_M + V_Y</math> mL だから</p> $\frac{C_M V_M - C_Y V_Y}{V_M + V_Y} \text{ mol/L}$
-----	--

(7)	<p>当量点に達したとき, EDTA 溶液と <math>Ca^{2+}</math>溶液を同量混合しているので,                  0.1 mol/L の <math>CaY^{2-}</math>溶液となる.                  よって, 形成された <math>CaY^{2-}</math>の濃度が 0.0999 mol/L 以上, 遊離 <math>Ca^{2+}</math>濃度が  <math>10^{-4}</math> mol/L 以下であればよい.</p> $K'_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][EDTA]} < \alpha_4 K_f$ $\alpha_4 > \frac{9.99 \times 10^6}{4.7 \times 10^{10}} = 2.1 \times 10^{-4}$ 表より, pH7 以上.
-----	--

(8)	<p>酸素原子 配位数 4                  窒素原子 配位数 2</p>
-----	---

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問
--------

採点欄	
-----	--

(4枚目)

問2

(1)	酸化還元電位の卑な系で酸化反応が進行する。 $\text{Fe(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu(s)}$
-----	--

(2)	起電力 ( $\Delta E$ ) は、両系の電位差で表される。 $\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - 0.0295 \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - \left( E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} - 0.0295 \log \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$ $= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} - 0.0295 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$ $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] \text{ なので,}$ $\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = 0.77 - (-0.44) = 1.21 \text{ V}$
-----	--

(3)	$\text{Fe}^{2+}$ の濃度を1桁減少させると、起電力は29.5 mV増加する。
-----	--

(4)	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad \Delta G^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -F \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe} \quad \Delta G^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -2F \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe} \quad \Delta G^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -3F \times E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}$ $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 2E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = 3E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}$ $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = (0.77 + 2(-0.44))/3 = -0.11/3 = -0.0366$ $-0.037 \text{ V}$
-----	--

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第2問
--------

採点欄	
-----	--

(5枚目)

(5)	鉄電極表面で、 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ の還元反応と $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ の酸化反応が自発的に進行するから
-----	--

問3

細胞の半径は $10 \mu\text{m}$ である。 $10 \mu\text{m}$ は $10^{-4} \text{ dm}$ である。 よって、細胞の体積は、 $(4/3)\pi \times (10^{-4})^3 \text{ dm}^3$ $\text{Na}^+$ の濃度は $12 \text{ mmol/L}$ なので、物質量は、 $12 \times 10^{-3} \times (4/3)\pi \times 10^{-12} = 1.6\pi \times 10^{-14} \text{ mol}$
---

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

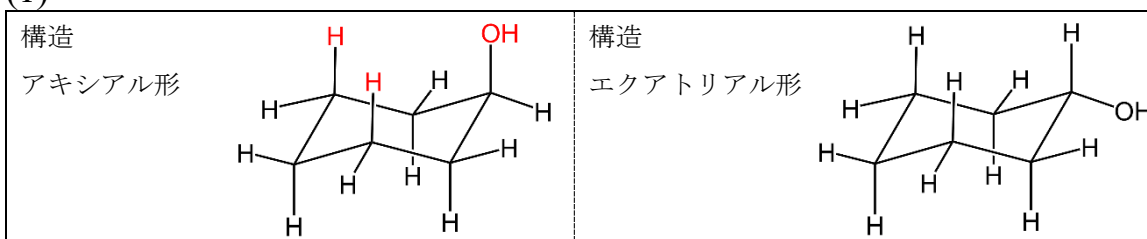
化学 第3問
--------

採点欄	
-----	--

(1 枚目)

問 1

(1)

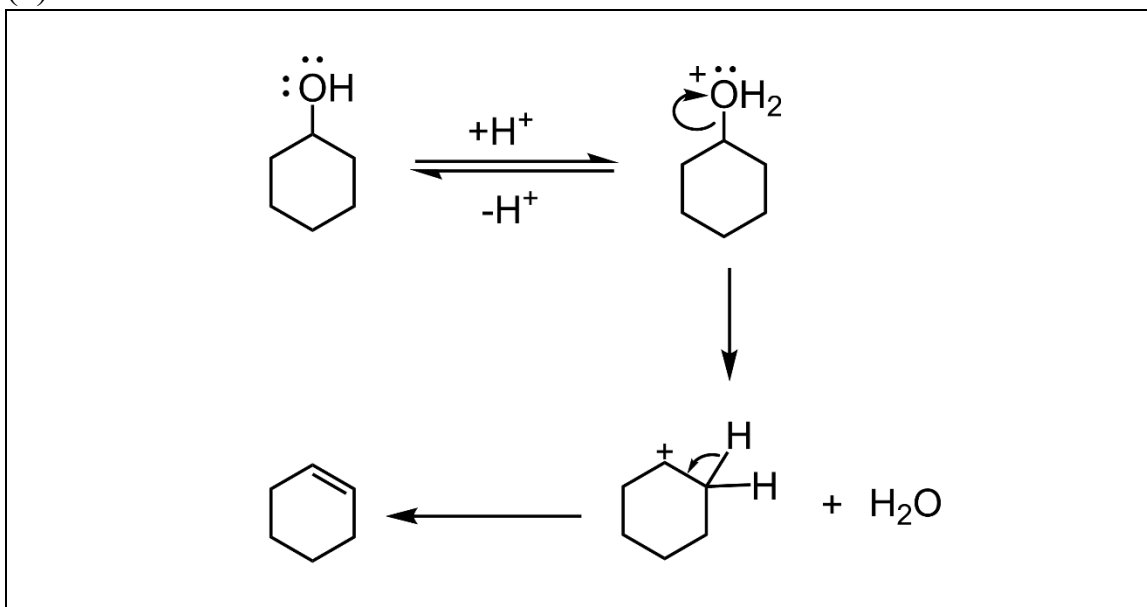


安定な構造の名称：エクアトリアル形

理由

アキシアル異性体では、C1 位のアキシアル位に結合したヒドロキシ基がと C3 位と C5 位のアキシアル水素原子が接近し、1,3-ジアキシアル相互作用とよばれる立体ひずみが生じる。この立体ひずみを解消するために、ヒドロキシ基は優先的にエクアトリアル位を占めるようになる。

(2)



受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

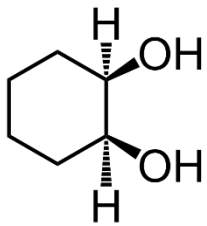
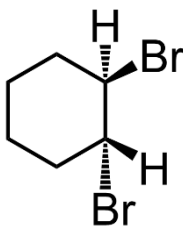
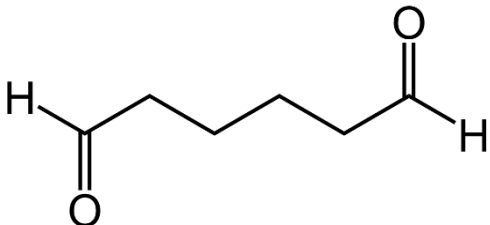
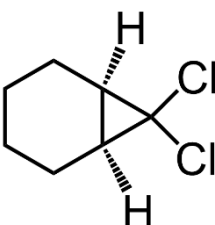
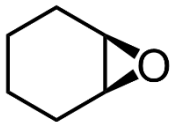
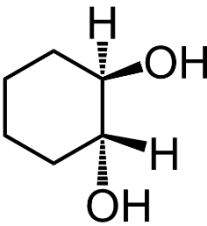
物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第3問
--------

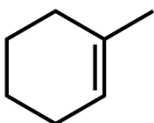
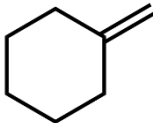
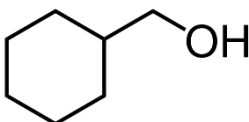
採点欄	
-----	--

(2 枚目)

(3)

A		B	
C		D	
E		F	

(4)

G		H	
I			

受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

物質科学専攻 専門科目 解答用紙

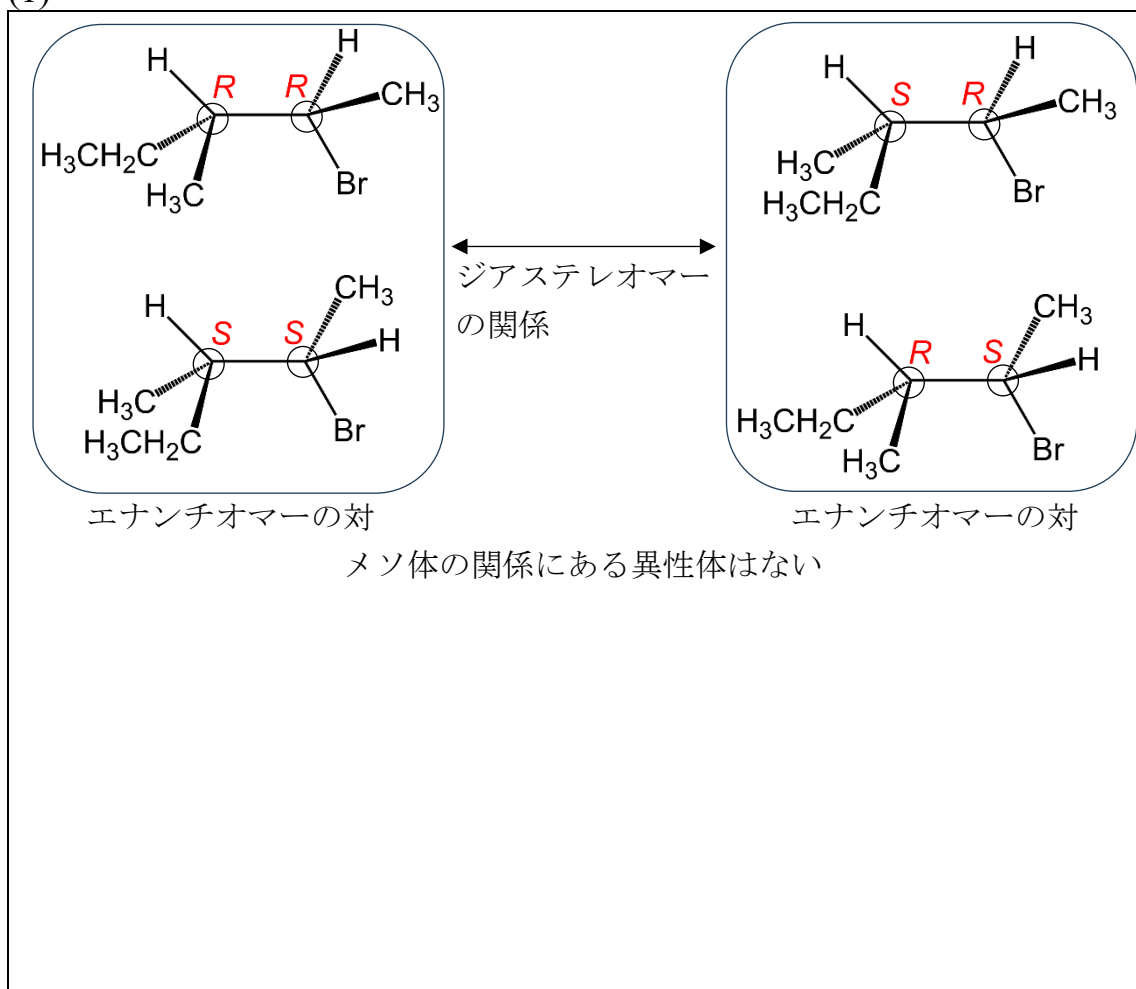
化学 第3問
--------

採点欄	
-----	--

(3 枚目)

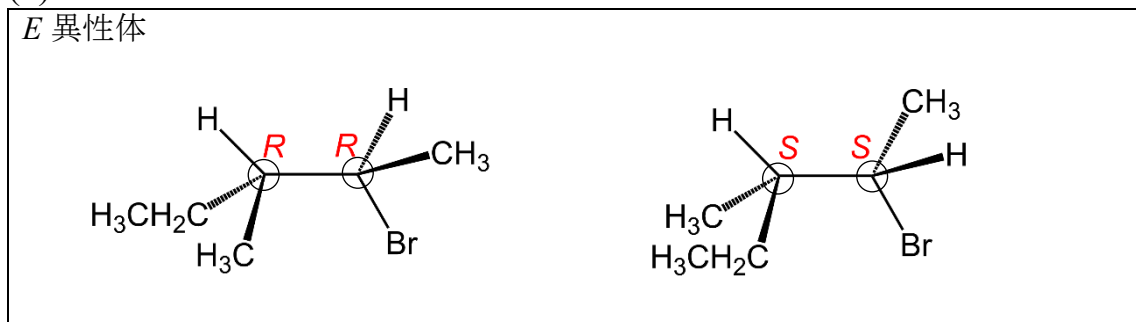
問 2

(1)



(2)

*E* 異性体



受験番号					
------	--	--	--	--	--

氏名	
----	--

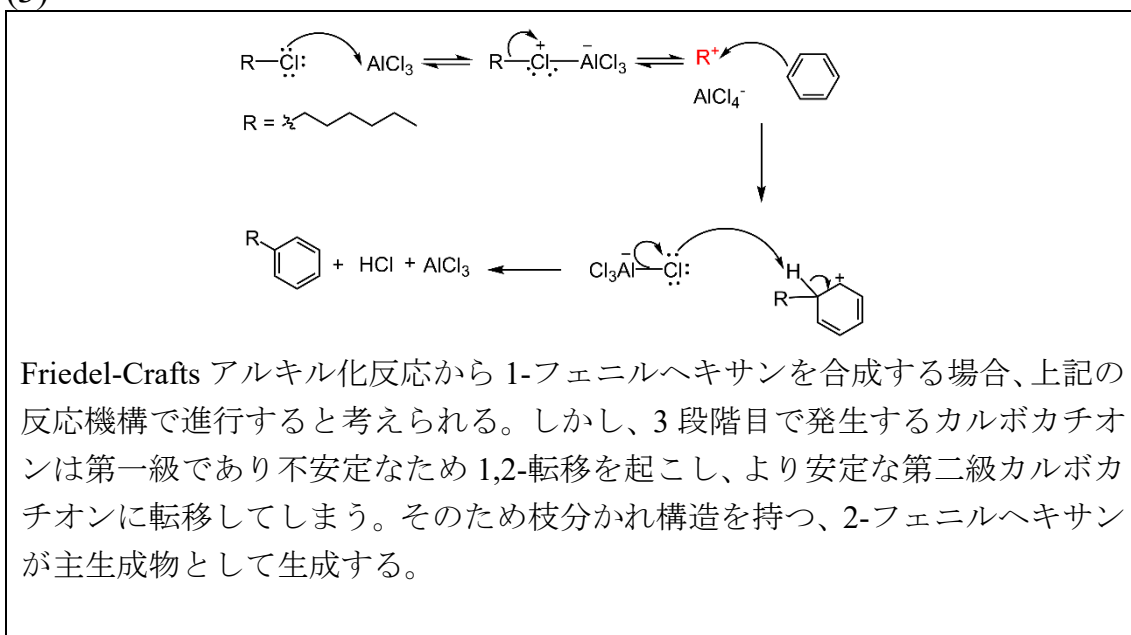
物質科学専攻 専門科目 解答用紙

化学 第3問
--------

採点欄	
-----	--

(4枚目)

(3)



(4)

