

平成29年度第1次募集（平成28年10月入学含む）
新潟大学大学院自然科学研究科博士前期課程入学者選抜試験問題
一般入試

数理物質科学専攻
化学
A2

専門科目（化学）

注意事項

- 1 この問題冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはならない。
- 2 問題は、全部で6ページある。全ての問題（[1]～[3]）に解答すること。
- 3 解答用紙は全部で6枚ある。解答は、問題ごとに指定された解答用紙（[1]の間1, 間2用, [1]の間3, 間4用, [2]の間1, 間2, 間3用, [2]の間4, 間5用, [3]の間1用, [3]の間2, 間3用）にそれぞれ記入すること。また、受験番号を指定された枠内にそれぞれ必ず記入すること。必要な場合、裏面を使用してもよい。
- 4 解答時間は9:00～12:00の180分である。その間は退出することができない。
- 5 下書きは、下書き用紙（2枚）および問題冊子の余白を使用すること。
- 6 印刷不鮮明な箇所や落丁のある場合は申し出ること。
- 7 問題冊子と下書き用紙（2枚）は持ち帰ること。

[1]

問1 水相中の金属イオン A^{2+} , B^{2+} は、有機相中のキレート試薬 HR_{org} と反応してキレート錯体 $AR_{2,org}$, $BR_{2,org}$ として有機相に抽出される。ここで下付添字“ org ”は有機相に存在する化学種を示す。この抽出反応について、次の問い(1)から(4)に答えよ。ただし、水相と有機相は等体積、 HR 濃度は両金属イオンに対して大過剰であり、 HR , AR_2 , BR_2 の水相への分配、 MR_2 型キレート以外の生成は無視できるものとする。

- (1) AR_2 の抽出反応式と抽出定数の式を書け。
- (2) A の分配比の対数 $\log D_A$ は、 pH に対してどのように依存するか示せ。
- (3) 0.10 mol dm^{-3} の HR を用い抽出を行ったところ、 A の半抽出 pH ($pH_{1/2}$) は 5.5 であった。 AR_2 の抽出定数の値を求めよ。
- (4) A^{2+} と B^{2+} を抽出分離するためには、 $pH_{1/2}$ の差はいくつ以上でなければならないか。ここで分離とは、一方の金属の抽出率が 99% 以上のとき、他方の抽出率が 1% 以下のことを示す。

問2 機器分析法で用いられる標準添加法について、次の問い(1)と(2)に答えよ。

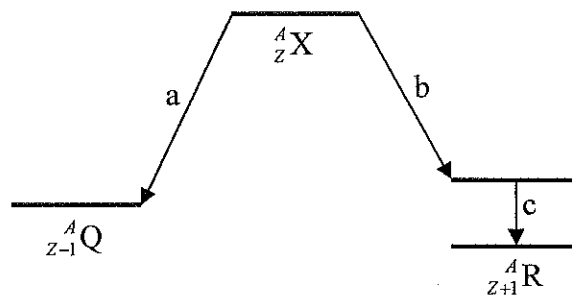
- (1) 標準添加法の操作を、試料の準備と解析法について簡単に述べよ。
- (2) 標準添加法はどのような試料に用いられるか、理由とともに述べよ。

[1]は次ページへつづく

問3 無機化合物の分子の構造について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) ホウ酸 (H_3BO_3) と亜リン酸 (H_3PO_3) について、それぞれの分子の構造を書き、酸としての性質についてそれぞれ簡潔に説明せよ。
- (2) 窒素を除く15族(Eとする)の水素化物におけるH-E-Hの角度は元素によらず同程度である。およその角度を書き、そのようになる理由を簡潔に説明せよ。
- (3) 四フッ化キセノン (XeF_4) は平面正方形の構造をとる。このような構造をとる理由を説明せよ。

問4 下図は放射性核種である ${}^A_Z\text{X}$ が放射壊変により ${}^A_{Z-1}\text{Q}$ および ${}^A_{Z+1}\text{R}$ になる時の壊変図である。次の問い(1)から(3)に答えよ。ただし、 A は質量数、 Z は原子番号とする。



- (1) 核種 ${}^A_Z\text{X}$ の壊変に伴いQおよびRの特性X線が発生するとき、図のa, b およびcに当てはまる壊変様式を書け。また、特性X線が発生する理由をそれぞれ簡潔に書け。
- (2) (1)で解答した壊変様式aおよびcには、それぞれ競争する過程がある。これらの過程の名称を書け。
- (3) この壊変図から、質量数 A および原子番号 Z の偶奇を予想し、その理由を説明せよ。

[2]

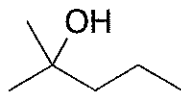
問1 次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) エタン, エチレン, アセチレンを pK_a の大きい順に並べよ。その理由を説明せよ。
- (2) 1,3-ブタジエンの C2-C3 単結合は 147 pm で, ブタンの C2-C3 単結合の長さ 153 pm と比較して 6 pm 短い。この理由を説明せよ。

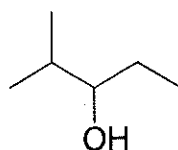
問2 *cis*-1,3-ジメチルシクロヘキサンと *trans*-1,3-ジメチルシクロヘキサンの安定な椅子型配座を書け。どちらがより安定であるか, 理由とともに説明せよ。

問3 次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) ヨードメタンの塩化物イオンによる S_N2 反応の反応速度は, メタノール中よりも *N,N*-ジメチルホルムアミド中では 100 万倍以上速い。この理由を説明せよ。
- (2) 次の化合物 A と B を硫酸酸性水溶液中で反応させたところ, どちらも同じ生成物が主生成物として得られた。A と B から主生成物が得られる反応機構を書け。また A と B のどちらの反応性が高いか, 理由とともに説明せよ。



化合物A



化合物B

[2]は次ページへつづく

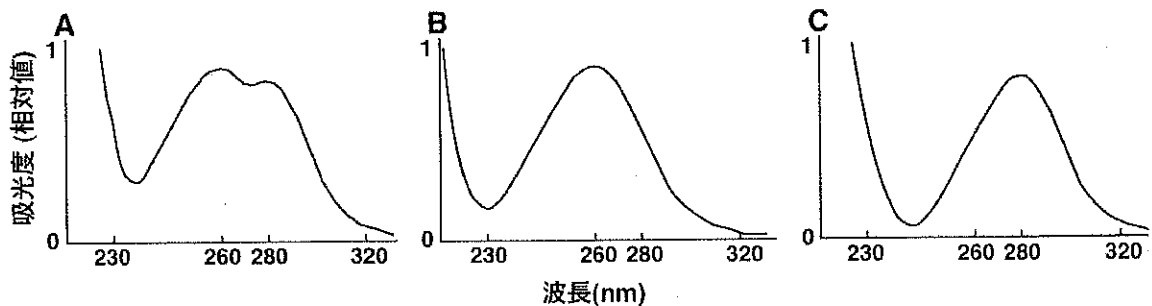
問4 次の文章を読み問い(1)から(3)に答えよ。

パルミチン酸やリン脂質であるフォスファチジルコリンは(a)を持つ分子である。この性質により、水溶液中でフォスファチジルコリンは細胞の原型とも考えられている(b)を形成し、パルミチン酸は(c)を形成する。このような構造の形成は疎水効果に起因する。

- (1) 空欄(a)～(c)にあてはまる最も適切な語句を答えよ。
- (2) 文中の疎水効果について説明せよ。
- (3) パルミチン酸を含む水溶液に ${}^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ と $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$ を加えた。それぞれどこに分布するか理由とともに答えよ。

問5 大腸菌より精製した環状二本鎖 DNA を分光光度法とアガロース電気泳動法を用いて分析した。以下の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 精製した環状二本鎖 DNA 水溶液の吸光スペクトルを A, B, および C から選び、理由も説明せよ。



- (2) アガロース電気泳動法の原理を説明せよ。また DNA がどちらの電極に移動するか理由とともに答えよ。
- (3) 環状二本鎖 DNA を一カ所のみ切断する制限酵素で処理したサンプルと未処理のサンプルを準備し電気泳動した。2つサンプルの移動度は異なっていた。どのような結果が得られたと考えられるか理由とともに答えよ。

[3]

問1 二原子分子の赤外吸収スペクトルについて、次の問い(1)から(4)に答えよ。なお、結合のばね定数を k 、換算質量を μ 、プランク定数を h 、 $\hbar = h/2\pi$ 、ボルツマン定数を k_B 、絶対温度を T でそれぞれ表すものとする。

- (1) 二原子分子の振動を調和振動子と近似した場合のシュレディンガー方程式は、①式のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{①}$$

ポテンシャルエネルギー $V(x)$ を平衡結合距離からの変位 x の関数として表せ。

- (2) ①式を解くと、エネルギー E が②式のようなとびとびの値をとるときに有限な波動関数を得られる。

$$E_\nu = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \text{②}$$

$\nu = 0$ および 1 に対応する波動関数式③および④の概形を、各エネルギー準位とともにポテンシャル曲線上に図示せよ。ただし $\alpha = \sqrt{\frac{k\mu}{\hbar}}$ である。

また、各準位における確率密度関数を計算し、それらの概形をエネルギー準位とともに別のポテンシャル曲線上に図示せよ。

$$\psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\alpha^2 x^2 / 2} \quad \text{③}$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{1/4} x e^{-\alpha^2 x^2 / 2} \quad \text{④}$$

- (3) 赤外線吸収の選択律 $\Delta\nu = \pm 1$ から、吸収する1光子のエネルギーを $h\nu$ 、 μ 、および \hbar を用いて式で示せ。また、一般的な赤外線光子エネルギー $\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ と室温における熱エネルギー $k_B T \sim 2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を比較し、赤外線吸収が主にどの量子数 ν 間の遷移に帰属されるか説明せよ。ただし $e^{10} = 2 \times 10^4$ とせよ。
- (4) HCl, HBr および HI の結合エネルギー E_d は $E_d(\text{HCl}) > E_d(\text{HBr}) > E_d(\text{HI})$ のようになる。3つの分子における赤外吸収波数の大小関係を説明せよ。

[3]は次ページへつづく

問2 純物質の相変化について、次の問い(1)から(3)に答えよ。なお、絶対温度を T 、圧力を P 、体積を V 、エンタルピーを H 、エントロピーを S 、ギブス自由エネルギーを G 、化学ポテンシャルを μ でそれぞれ表すものとする。

- (1) 二相が共存する平衡系において、各相に熱力学の基本式 $dG = VdP - SdT$ を適用し、クラペイロンの式 $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ を導け。
- (2) 液相と気相あるいは固相と気相が共存する平衡系において、クラペイロンの式にいくつかの近似や仮定および熱力学量の関係式を適用するとクラウジウス-クラペイロンの式 $dP/dT = P\Delta H/nRT^2$ が得られる。用いる近似と関係式について説明せよ。
- (3) P - T 状態図として三重点近傍での各二相の共存線の概略を描き、それぞれの傾きの大小関係とその理由を説明せよ。

問3 分子の回転の分配関数 q^R が、回転の量子数を $J(=0, 1, 2, \dots)$ として、 J に対応する各エネルギー ε_J^R と縮退度 g_J^R によって次の⑤式で表されるとき、以下の問い(1)から(3)に答えよ。ここで、 $\beta = 1/k_B T$ で、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

$$q^R = \sum_{J=0}^{\infty} g_J^R \exp(-\beta \varepsilon_J^R) \quad \text{⑤}$$

- (1) ⑤式から回転のエネルギーの平均値 $\langle \varepsilon^R \rangle$ を表す次の⑥式を導け。

$$\langle \varepsilon^R \rangle = -\frac{1}{q^R} \left(\frac{\partial q^R}{\partial \beta} \right)_V \quad \text{⑥}$$

- (2) 異核二原子分子の回転のエネルギー ε_J^R と縮退度 g_J^R はそれぞれ $\varepsilon_J^R = hcBJ(J+1)$ と $g_J^R = 2J+1$ で与えられる。このとき、⑤式における J に関する総和を積分で置き換えると、 $q^R = 1/\beta hcB$ となることを示せ。ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 B は回転定数である。
- (3) (2) で示された分配関数に基づいて異核二原子分子の回転のエネルギーの平均値を求めよ。