

平成30年度第1次募集（平成29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7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, 問2用, [1]の間3用, [2]の間1, 問2, 問3用, [2]の間4, 問5用, [3]の間1用, [3]の間2, 問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9:00～11:00の120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 EDTAを用いる金属イオンのキレート滴定では、溶液を最適な pH に保つために種々の緩衝溶液を加える。滴定の際、次の(1)と(2)のように誤った操作をした場合、影響を受ける副反応とその影響、その結果、条件生成定数がどのように変わるかを説明せよ。

- (1) 最適 pH より高い pH で滴定を行った。
- (2) 緩衝溶液を加えすぎて滴定を行った。

問2 水溶液中でのシュウ酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$) 沈殿の生成について、次の問い(1)から(3)に答えよ。必要があれば、次の値を使え。

シュウ酸カルシウムの溶解度積： $\log K_{\text{sp}} = -8.5$

シュウ酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) の酸解離定数： $\text{p}K_{\text{a1}} = 1.3$, $\text{p}K_{\text{a2}} = 4.3$

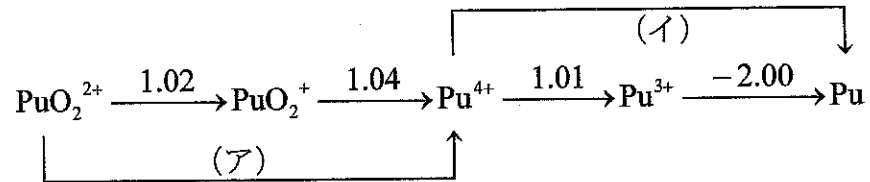
$\log 2 = 0.30$, $\log 3 = 0.48$, $\log 5 = 0.70$

- (1) シュウ酸溶液の pH が 4.0 のときの、シュウ酸イオン ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) に対するプロトン付加の副反応係数を求めよ。
- (2) (1) の溶液中のシュウ酸イオンの生成分率を求めよ。
- (3) 総濃度が $0.030 \text{ mol dm}^{-3}$ のシュウ酸を含む、pH が 4.0 の溶液に溶けるカルシウムイオンの濃度を求めよ。

[1]は次ページへつづく

問3 プルトニウムに関する、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 下の図はプルトニウムの酸性水溶液中での還元反応の標準電極電位(V)を表した図(Latimer図)である。図の(ア)と(イ)にあてはまる値をそれぞれ有効数字3桁で求めよ。計算の過程も示せ。



- (2) PuO_2^+ の不均化反応のイオン反応式を書け。また、この反応の標準ギブズエネルギー変化を有効数字3桁で求めよ。計算の過程も示せ。ただし、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ を用いよ。
- (3) PuO_2^+ の不均化反応について、300 Kにおける平衡定数 K の常用対数 $\log K$ の値を有効数字2桁で求めよ。ただし、気体定数は $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 10 = 2.3$ を用いよ。
- (4) ${}^{241}_{94}\text{Pu}$ は半減期14.3年で、壊変により ${}^{241}_{95}\text{Am}$ となる。この壊変様式の名称を書け。また、 ${}^{241}\text{Pu}$ のみがあり、その放射能が A_0 であったとき、14.3年経過後の ${}^{241}\text{Am}$ の放射能を A_0 を用いて表せ。計算の過程も示せ。ただし、 ${}^{241}\text{Am}$ の半減期は ${}^{241}\text{Pu}$ の30倍とし、 ${}^{241}\text{Am}$ の壊変による減少は無視してよい。必要があれば、 $\ln 2 = 0.69$ を用いよ。

[2]

問1 次の問い(1)と(2)に答えよ。

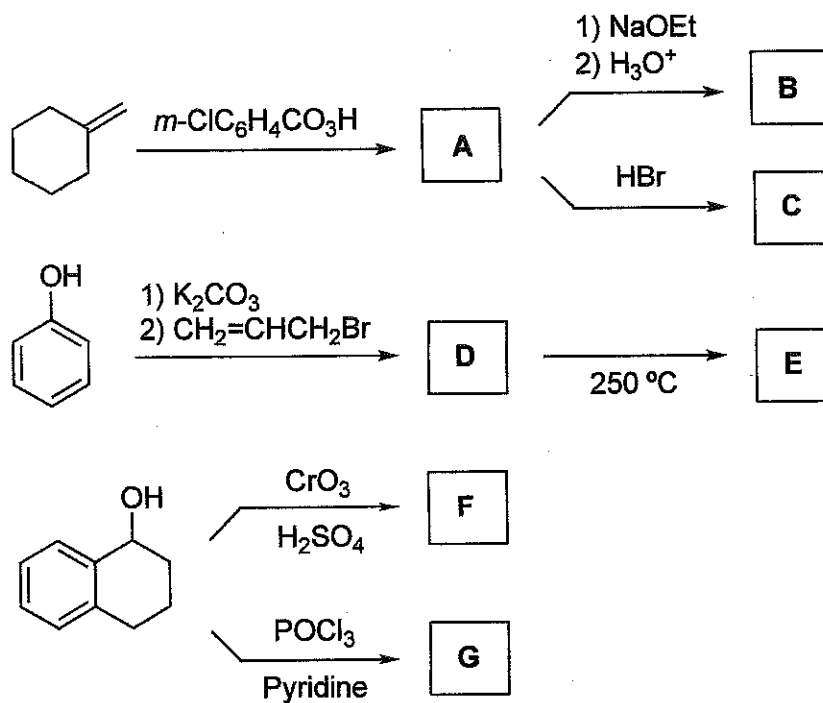
- (1) トルエンのベンゼン環のパラ位の水素原子が脱離してできるラジカルA (フェニル型ラジカル) とメチル基から水素原子が脱離してできるラジカルB (ベンジル型ラジカル) の構造式を書け。AとBはどちらがより安定なラジカルか答え、その理由を説明せよ。
- (2) ビニルシクロヘキサンのHBrの反応により1-ブロモ-1-エチルシクロヘキサンの生成した。構造式を使って反応機構を書け。

問2 次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) (*R*)-2-ブロモ-1-フェニルプロパンとヨウ化ナトリウムのS_N2反応について構造式を使って反応機構を書き、生成物の不斉炭素の立体配置を*R,S*で示せ。また、メタノール中とアセトニトリル中ではどちらの溶媒中でより速く反応が進行するか、理由をつけて答えよ。
- (2) 1,3-ブタジエンの*s*-シス配座と*s*-トランス配座を書き、どちらがDiels-Alder反応に有利か答えよ。1,3-ブタジエンと無水マレイン酸のDiels-Alder反応式を書け。なお、生成物は立体化学がわかるように書け。

[2]は次ページへつづく

問3 次の反応式の空欄 A から G に入る最も適切な化合物の構造式を書け。なお、反応溶媒や後処理操作等は省略してあるが、各官能基の変換に必要な試薬量は十分加えてあるものとする。



[2]は次ページへつづく

問4 細胞組織からイオン交換クロマトグラフィーを用いてタンパク質 A とタンパク質 B を精製した。次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) タンパク質 A の等電点 pI は 8.2 であった。その等電点を示す原因となる最も適切な 2 種類のアミノ酸の名称と三文字表記を書け。
- (2) 塩析により生じたタンパク質 A, B を含む沈殿を可溶化後, $pH 7.4$ の緩衝溶液により透析した。透析する理由を説明せよ。また, タンパク質 A の精製には陽イオン交換体と陰イオン交換体のどちらを用いればよいか理由をつけて答えよ。
- (3) イオン交換クロマトグラフィーを行なった結果, タンパク質 B がタンパク質 A より遅く溶出されていることがわかった。タンパク質 B の電荷状態について, 「等電点」に言及して説明せよ。

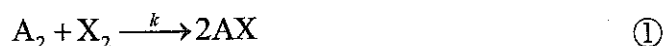
問5 抗体に関する次の問い (1) と (2) に答えよ。

- (1) 抗体の抗原認識部位には, 超可変領域と可変ドメインが存在する。超可変領域と可変ドメインについて, それぞれの二次構造と役割について説明せよ。
- (2) ある抗体を β メルカプトエタノールで処理すると, 抗原認識能が失われた。その理由を説明せよ。

[3]

問1 元素 A と元素 X からなる二原子分子 (A_2 , X_2 , AX) に関する次の問い
(1) から (3) に答えよ。なお、有効数字は2桁とする。

(1) 以下の素反応における生成物 AX の速度式を書け。



ただし、 A_2 , X_2 および AX の濃度をそれぞれ $[A_2]$, $[X_2]$, $[AX]$ で表せ。

(2) 自由回転の二原子分子を剛体回転子で近似すると、分子の回転に関する全エネルギー E_J は②式で与えられる。

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r^2} J(J+1), \quad J=0,1,2,\dots \quad \text{②}$$

J と h はそれぞれ回転量子数とプランク定数 ($6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$) である。また μ と r はそれぞれ二原子分子の換算質量と結合距離を表す。 $^{10}\text{A}^{10}\text{X}$ の基底状態の回転運動エネルギーを計算せよ。計算の過程も示せ。

(3) 基底状態と最も低い回転励起状態のエネルギー差を ΔE とする。 $^4\text{A}^{16}\text{X}$ の ΔE は $^{10}\text{A}^{10}\text{X}$ の ΔE の何倍に当たるかを計算せよ。計算の過程も示せ。

[3]は次ページへつづく

問2 外部磁場 H の下におかれた常磁性物質の内部エネルギー U に関する熱力学の基本式が次の③式のように表されるとき、次の問い(1)から(3)に答えよ。

$$dU = TdS + HdM \quad \text{③}$$

ここで、 T は絶対温度、 S はエントロピー、 M は外部磁場によって生じる磁化の強さをそれぞれ表す。また、内部エネルギーの微小変化は定積モル熱容量 C_V を用いて

$$dU = C_V dT \quad \text{④}$$

と近似できる。また、 M と H の間には

$$dM = \chi dH \quad \text{⑤}$$

の関係が成り立つ。ここで、常磁性物質の磁化率 χ および H はともに正の値を取る。

- (1) ③から⑤式に基づいて、定温過程において外部磁場を増大させるとき、エントロピーが減少することを示せ。
- (2) ③から⑤式に基づいて、定エントロピー過程において外部磁場を減少させるとき、温度が低下することを示せ。
- (3) 外部磁場のある場合とない場合のエントロピーの温度変化のグラフを書け。また、そのグラフに基づいて系の温度を段階的に下げられる原理を説明せよ。

問3 室温程度での理想気体の熱容量において、分子の並進や回転運動のエネルギーに比べて振動運動や電子のエネルギーの寄与が小さいことの原因を説明せよ。