

平成30年度第2次募集  
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, 間2用, [1]の間3, 間4用, [2]の間1, 間2, 間3用, [2]の間4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9:00～11:00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 0.010 M ( $\equiv \text{mol dm}^{-3}$ ) の  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Ba}^{2+}$  を含む溶液から  $\text{Ca}^{2+}$  をフッ化物 ( $\text{CaF}_2$ ) として沈殿させ分離したい。このことについて、次の問い (1) から (3) に答えよ。必要があれば、次の値を使え。

$$\text{BaF}_2 \text{ の溶解度積 : } K_{\text{sp},\text{Ba}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}^3$$

$$\text{CaF}_2 \text{ の溶解度積 : } K_{\text{sp},\text{Ca}} = 4.9 \times 10^{-11} \text{ M}^3$$

$$\sqrt{2} = 1.4, \sqrt{3} = 1.7, \sqrt{5} = 2.2, \sqrt{10} = 3.2$$

- (1)  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{CaF}_2$  として 99 % 以上沈殿するのに必要なフッ化物イオンの下限の濃度を求めよ。
- (2)  $\text{Ba}^{2+}$  が  $\text{BaF}_2$  として沈殿する量が 0.1 % 未満であるフッ化物イオンの上限の濃度を求めよ。
- (3) 実際に分離するにあたっては、共同沈殿 (共沈) による汚染を避ける必要がある。共同沈殿の種類を一つあげ、原因と対策を述べよ。

問2 物質の定量法における絶対分析法とはどのような方法か、例をあげて説明せよ。

[1]は次ページへつづく

問3 次の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) Slater 則による Mg の 3s 電子に対する有効核電荷は、

$$Z_{\text{eff,Mg}} = 12 - (1.00 \times 2 + 0.85 \times 8 + 0.35 \times 1) = 2.85$$

と求めることができる。K<sup>+</sup>の 3p 電子に対する有効核電荷を求めよ。

(2) L. Pauling は、1 価のイオンについてイオン半径は最外殻電子に対する有効核電荷に反比例すると考えた。KCl 結晶における K<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>の核間距離が 315 pm であるとき、K<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>のイオン半径をそれぞれ求めよ。有効数字は 3 桁とする。

問4 トリチウム (<sup>3</sup>H, 半減期  $3.8 \times 10^8$  秒) に関する次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) <sup>3</sup>H は自然界に常にほぼ一定量存在する。その理由を説明せよ。
- (2) <sup>3</sup>H の壊変様式の名称を書け。また、そのような壊変をする理由を同重体の安定性の観点から説明せよ。
- (3) 現在の雨水における <sup>1</sup>H と <sup>3</sup>H の原子数比は  $10^{17}$  である。1.0 Bq の <sup>3</sup>H を含む雨水の質量を有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も書け。ただし、アボガドロ定数を  $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、水の分子量を 18、 $\ln 2 = 0.69$  とする。なお、<sup>2</sup>H は存在しないものとしてよい。

## [2]

問1 シクロヘキサンの立体配座について、次の問い(1)と(2)に答えよ。

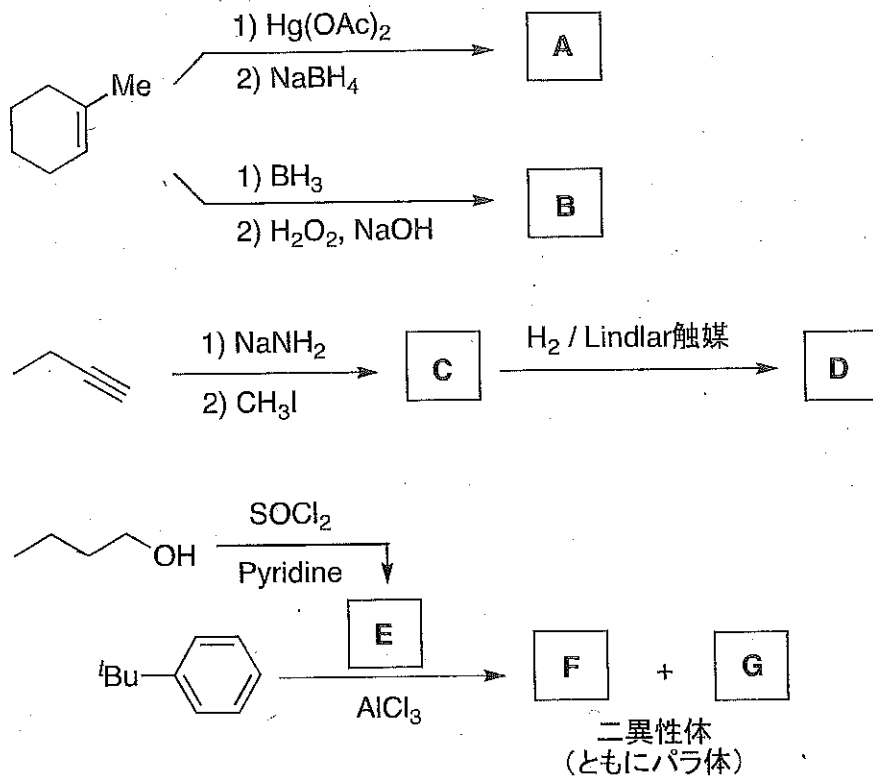
- (1) 一置換シクロヘキサンにおいて、水素との1,3-ジアキシャル相互作用によるひずみエネルギーは、4炭素有する *tert*-ブチル基 (11 kJ/mol) よりも6炭素有するフェニル基 (6 kJ/mol) の方が小さい。その理由を書け。
- (2) *trans*-1-*tert*-ブチル-3-フェニルシクロヘキサンの最も安定ないす形配座と最も不安定ないす形配座を書き、この二つの立体配座のエネルギー差を求めよ。但し、*tert*-ブチル基は<sup>t</sup>Bu、フェニル基はPhと書いてよい。

問2 環状共役アルケンについて、次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 1,3-シクロブタジエンの構造式を書け。4つの炭素-炭素結合の長さは等しいか、異なるか理由とともに答えよ。
- (2) 1,3,5-シクロヘプタトリエンと臭素分子の反応では付加生成物ではなく、臭化物塩が得られた。その構造式と臭化物塩が得られる理由を書け。

[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。また、B と D は立体化学が分かるように書け。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 緑色蛍光タンパク質 GFP は 238 残基のアミノ酸からなるタンパク質である。GFP は、内部の 3 残基のトリペプチドが酸化され図に示す発蛍光基を形成し蛍光を出す。GFP に関する次の問い (1) から (4) に答えよ。

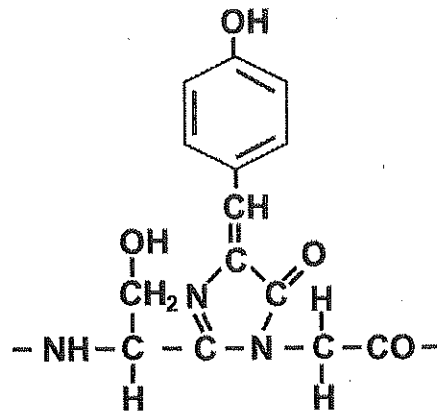


図 GFP の発蛍光基

- (1) 図の発蛍光基を形成する3つのアミノ酸について、それぞれの名称ならびに3文字表記をN末端側から順に答えよ。
- (2) 図の発蛍光基について、修飾を受ける前のトリペプチド配列の構造式を書け。また、そのトリペプチドをキモトリプシン処理したときに切断される結合を矢印で示せ。
- (3) GFPの立体構造はβストランドが集まったβバレル構造により形成される。βストランドには通常プロリン残基はあまり含まれていない。その理由を述べよ。
- (4) GFPにカオトロピック試薬であるグアニジン塩酸塩を加えて放置したら、GFPの蛍光がなくなるとともに280 nmの吸光度は増加した。それぞれについて考えられる理由を述べよ。

# [3]

問1 水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) および水素分子 ( $\text{H}_2$ ) の分子軌道に関する次の問い (1) から (4) に答えよ。

(1)  $\text{H}_2^+$  の結合性分子軌道 ( $\phi_B$ ) は、核  $k$  の  $1s$  原子軌道 ( $\phi_{1s}^k$ ) の線形結合

$$\phi_B = C_B (\phi_{1s}^a + \phi_{1s}^b) \quad \text{①}$$

で近似できる。ここで  $C_B$  は規格化定数である。①式にならって、 $\text{H}_2^+$  の反結合性軌道 ( $\phi_A$ ) を  $\phi_{1s}^k$  の線形結合で表せ。

(2)  $\text{H}_2^+$  の  $\phi_B$  の軌道エネルギーが  $\phi_{1s}$  よりも低くなる主な理由を述べよ。

(3)  $\text{H}_2$  の基底状態の分子軌道 ( $\Psi(1,2)$ ) を、 $\text{H}_2^+$  の  $\phi_B$  と電子スピン関数 ( $\alpha, \beta$ ) を用いて表せ。なお、括弧内の番号 1 と 2 は電子を表現している。

(4)  $\Psi(1,2)$  のエネルギーとして最も適切なポテンシャル曲線を、下図の中から選び記号で答えよ。

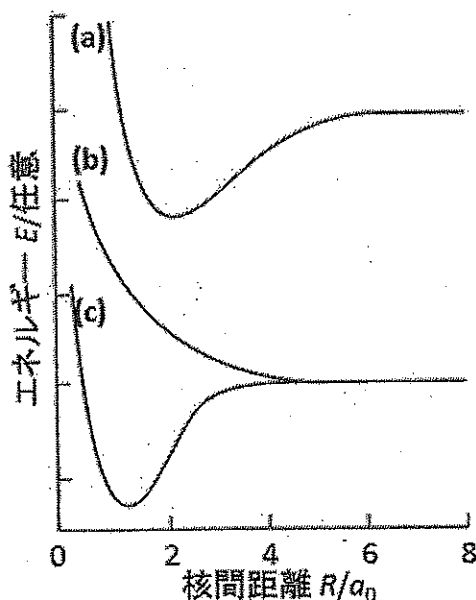
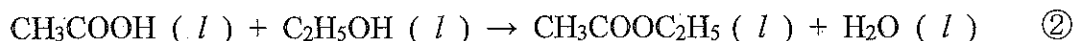


図 水素分子における異なる電子状態のエネルギー ( $E$ ) の核間距離 ( $R$ ) 依存性。 $a_0$  はボーア半径。

[3]は次ページへつづく

問2 298.15 Kにおける②式の化学反応について、下表のデータに基づいて、以下の問い(1)から(3)に答えよ。計算の過程も示せ。



- (1) 標準反応エンタルピーを求めよ。
- (2) 標準反応エントロピーを求めよ。
- (3) 標準反応ギブス自由エネルギーを求めよ。

表 ②式の化学反応に関する物質の298.15 Kにおける  
標準生成エンタルピー $\Delta H_f^\circ$ と標準モルエントロピー $S_m^\circ$

	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COOH} (l)$	-483.5	158.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (l)$	-277.6	159.9
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 (l)$	-479.9	259.4
$\text{H}_2\text{O} (l)$	-285.8	69.9

問3 理想気体の二原子分子の振動運動が調和振動で記述できるとき、振動の分子分配関数 $q$ は③式で表すことができる。

$$q = \{1 - \exp(-\beta h c \nu)\}^{-1} \quad \text{③}$$

ここで、 $\beta$ は $(kT)^{-1}$ 、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度、 $h$ はプランク定数、 $c$ は光速、 $\nu$ は振動数である。また、モル定積熱容量 $C_V$ は、分子分配関数 $q$ を用いて次式のように表される。

$$C_V = N_A \left( \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \right)_V \quad \text{④}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = - \frac{1}{q} \left( \frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V \quad \text{⑤}$$

ここで、 $N_A$ はアボガドロ定数、 $V$ は系の体積を表す。系の温度が $h c \nu / k$ より十分高い( $kT \gg h c \nu$ )とき、③式から⑤式を用いて、この振動運動の寄与によるモル定積熱容量が気体定数 $R$ に等しいことを示せ。なお、必要に応じて $\exp(x) = 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \dots$ を用いてよい。計算の過程も示せ。