

平成31年度第1次募集（平成30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 問題冊子は、表紙を含めて全部で8ページある。問題は、無機化学・分析化学分野[1][2]、有機化学・生化学分野[3][4]、物理化学分野[5][6]の計3分野6題ある。これら6題の中から4題を選択し解答せよ。ただし、各分野から必ず1題以上を選択すること。
- 3 解答用紙は全部で4枚ある。解答は、問題ごとに指定された解答用紙にそれぞれ記入すること。また、選択した問題番号（[1]～[6]）を○で囲み、受験番号を各解答用紙の指定された欄に必ず記入すること。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 酸 HA の酸解離反応  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  に関する次の問い (1) から (4) に答えよ。

- (1)  $H^+$  および  $A^-$  の全濃度を、それぞれ  $C_H$  および  $C_A$  として物質収支式を書け。ただし、各化学種の濃度は  $[HA]$  のように表せ。また、溶媒の自己解離反応は無視できる。
- (2) この酸解離反応の平衡定数を  $K_a$  とする。質量作用則に基づいて  $K_a$  を定義せよ。
- (3) この酸解離反応の解離度を  $\alpha$  とする。 $\alpha$  を  $[H^+]$  の関数として表せ。
- (4)  $\alpha > 0.990$  では HA が全て解離したと考えてよい。このときの pH の値と有効数字の桁数を答えよ。ただし、 $pK_a = 5.00$  であり、 $1/99.0 \approx 1/100$  と近似できる。

問2 化合物の構造と化学結合に関する次の問い (1) から (4) に答えよ。

- (1) 水の HOH 角が  $109.5^\circ$  より小さい理由を原子価殻電子対反発則に基づいて説明せよ。
- (2) d 軌道の形状を模式的に書き、それぞれの名称を付せ。
- (3) 八面体型 6 配位の結晶場における d 軌道の分裂について説明せよ。
- (4) 八面体 6 配位構造の Fe(II) の高スピン錯体および低スピン錯体について、結晶場理論に基づいて Fe(II) の d 軌道の電子配置をそれぞれ答えよ。

## [2]

問1 電気陰性度に関する次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 第一イオン化エネルギー $I_1$ と電子親和力 $A$ の定義をそれぞれ示し、これらを用いた R. S. Mulliken による電気陰性度 $\chi_M$ の定義式を書け。
- (2) A. L. Allred と E. G. Rochow は電気陰性度を以下のように定義した。

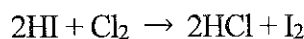
$$\chi_{AR} = a \frac{Z_{\text{eff}}}{r^2} + b$$

$a$  および  $b$  は定数である。 $Z_{\text{eff}}$  および  $r$  は何を表すか示し、この定義式から、貴ガスを除く第2周期の元素の電気陰性度は族とともにどのように変化するか、理由とともに説明せよ。

- (3) L. Pauling は電気陰性度 $\chi_P$ を以下のように定義した。

$$k(\chi_{PA} - \chi_{PB})^2 = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$$

$E_{AB}$  は元素 A と元素 B との結合における結合エネルギー、 $k$  は正の定数である。この定義式から、次の化学反応



が発熱反応か吸熱反応かを推定せよ。理由も記せ。ただし、 $\chi_{P,H} = 2.20$ ,  $\chi_{P,Cl} = 3.16$ ,  $\chi_{P,I} = 2.66$ とする。

問2 14族元素に関する次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 炭素以外の14族元素は、同種の元素同士の多重結合を形成しにくい。その理由を簡潔に説明せよ。
- (2) ケイ素やゲルマニウムの単体は半導体である。半導体の電気伝導度は温度に対してどのような依存性を示すか。理由とともに説明せよ。
- (3) 天然に存在する鉛の安定同位体のうち $^{204}\text{Pb}$ 以外のものを3つ書け。
- (4) 鉱物中の鉛の安定同位体の天然存在比は、鉱物に含まれる鉛以外の元素の組成により大きく異なる場合がある。その理由を説明せよ。

# [3]

問1 エタン, エタノール, 酢酸に関する次の問い(1)と(2)に答えよ。

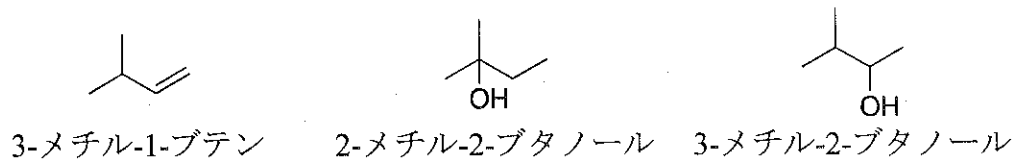
(1) 沸点の大きい順に並べよ。その理由を説明せよ。

(2)  $pK_a$ の大きい順に並べよ。その理由を説明せよ。

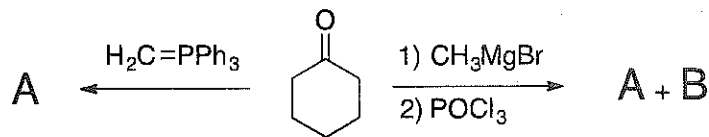
問2 アルケンの付加反応に関する次の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 3-メチル-1-ブテンを水溶液中, 硫酸触媒で処理したところ, 得られた化合物は2-メチル-2-ブタノールであった。この反応の機構を示せ。

(2) 3-メチル-1-ブテンから 3-メチル-2-ブタノールを選択的に合成する方法(試薬)を示せ。なぜ選択的に合成できるか, 中間体の構造を書いて, 理由を説明せよ。



問3 シクロヘキサノンにメチレントリフェニルホスホランを反応させたところ, 化合物 A のみが得られた。一方, 臭化メチルマグネシウムを作用させた後,  $POCl_3$  を用いて脱水反応を行ったところ, 二種類の化合物 A と B が 1:9 の割合で生成した。A と B の構造式を記せ。



## [4]

問1 5000 bp (base pairs, 塩基対)の直鎖状 DNA を, 制限酵素を用いて処理しアガロース電気泳動で解析した。次の問い(1)から(5)に答えよ。

- (1) 5000 bp の DNA の G 塩基数は 21%であった。この DNA を構成する各塩基数の数を答えよ。
- (2) 制限酵素には I, II, および III 型があり, II 型制限酵素がよく使われる。その理由を述べよ。
- (3) II 型制限酵素が作用する DNA 内の化学構造と触媒する反応を答えよ。
- (4) アガロース電気泳動で DNA は塩基対の大きさに従い分離されていた。その理由を説明せよ。
- (5) 分子量が等しい 2 種類の RNA はアガロース電気泳動で移動度が異なっていた。その理由を説明せよ。

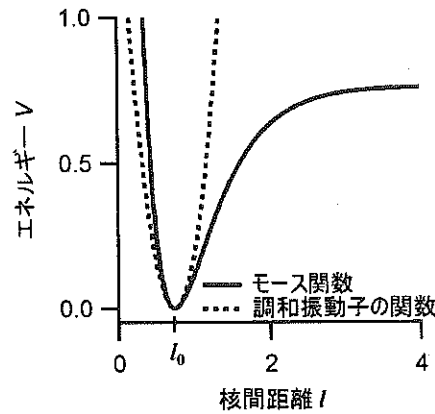
[4]は次ページへつづく

問2 ポリメラーゼ連鎖反応法（PCR 法）によりクローニングした遺伝子を用い、タンパク質の発現と精製の実験を行った。次の問い（1）から（5）に答えよ。

- (1) PCR 法は 1980 年代に開発された技術であり、あるタンパク質を用いることにより DNA 増幅効率が飛躍的に改善された。このタンパク質の名称と改善された理由を答えよ。
- (2) タンパク質をコードしている DNA 鎖の 5'末端側と 3'末端側の 12 塩基配列をプライマーとして作製し、PCR 法を行なった。しかし、目的の二本鎖 DNA を増幅できなかった。増幅できなかった理由を答えよ。
- (3) クローニングした遺伝子を用い目的のタンパク質の生産が検出できなかったため、DNA 配列を解析した。その結果タンパク質をコードする DNA の 5'末端側から 7 番目の塩基が失われていることがわかった。この結果から目的のタンパク質が生産されなかった理由を説明せよ。
- (4) 目的のタンパク質はあるリガンドに特異的に結合することがわかっている。このリガンドを用いて細胞から抽出したタンパク質混合液から目的タンパク質を精製する方法の一般名称と、精製方法を簡潔に述べよ。
- (5) 目的のタンパク質を細胞から抽出する時、抽出溶液に 8M 尿素を加えたところ、リガンドに結合できなくなった。理由を説明せよ。

# [5]

問1 下図の二原子分子の核間ポテンシャルに関する次の問い(1)から(3)に答えよ。



(1) 核間距離  $l$  に対するポテンシャル  $V(l)$  は、①式のモーソ関数

$$V(l) = D \left[ 1 - \exp\{-\beta(l-l_0)\} \right]^2 \quad \text{①}$$

を用いて表すことができる。ここで、 $D$ 、 $\beta$ 、 $l_0$  は分子に依存したパラメーターである。 $D$  が、分子のどのようなエネルギーに対応するか答えよ。

(2)  $l > l_0$  の領域 (長距離領域) において  $l$  が長くなると、エネルギーは緩やかに高くなる。一方、 $l < l_0$  の領域 (短距離領域) において  $l$  が短くなると、エネルギーは急激に高くなる。短距離領域におけるエネルギーが急激に変化する理由を答えよ。

(3)  $l \approx l_0$  の領域における  $V(l)$  は、②式の調和振動子の関数

$$V(l) = \frac{1}{2} k (l-l_0)^2 \quad \text{②}$$

を用いて近似することができる。ここで、 $k$  は核間に働く力の定数である。 $l \approx l_0$  付近のモーソ関数をテイラー展開することによって、 $D$  および  $\beta$  を用いて  $k$  を表す式を導出せよ。また、モーソ関数をもつ三次の非調和項も導出せよ。テイラー級数の公式 (③式) を用いた導出の過程も示せ。

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left( \frac{d^n f}{dx^n} \right)_{x=x_0} (x-x_0)^n \quad \text{③}$$

# [6]

問1 圧力  $1.01 \times 10^5$  Pa の下、四塩化炭素 1.00 mol が温度 250 K の固体から温度 350 K の気体に変化するときの、エントロピーおよびエンタルピー変化を、それぞれ有効数字 3 桁で求めよ。ただし、必要に応じて以下の熱力学データなどを用いよ。融点と沸点はそれぞれ 250 K と 350 K で、250 K における融解熱は  $2.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、350 K における蒸発熱は  $30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  とする。また、モル定圧熱容量は  $0.130 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  で一定とし、 $\ln 5 \doteq 1.61$ 、 $\ln 7 \doteq 1.95$  である。

問2 理想気体の分子分配関数  $q$  は、次の①式で表される。

$$q = \sum_i \exp(-\beta \varepsilon_i) \quad \text{①}$$

ここで、 $\beta$  は  $(kT)^{-1}$ 、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\varepsilon_i$  は  $i$  番目の準位のエネルギーである。次の問い (1) から (3) に答えよ。

(1) 分子分配関数を用いて、分子の平均のエネルギー  $\langle \varepsilon \rangle$  を表す式を導け。

(2) 体積  $V$  の容器中にある  $N$  個の単原子分子からなる理想気体を系 I とする。分子の並進運動に関する分子分配関数  $q$  が次の②式

$$q = \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \beta^{-3/2} \quad \text{②}$$

で表されるとき、系 I の内部エネルギー  $U$  を求めよ。ここで、 $h$  はプランク定数、 $m$  は原子の質量である。

(3) カノニカル分布に対する分配関数  $Q$  を用いて、系のエントロピー  $S$  は次の③式で表される。

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q \quad \text{③}$$

系 I のエントロピーを求めよ。