

平成31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 金属イオン M^{2+} と配位子 L の錯生成反応 $M^{2+} + nL \rightleftharpoons ML_n^{2+}$ に関する次の問い (1) から (4) に答えよ。

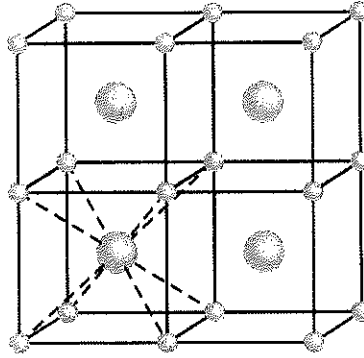
- (1) M^{2+} および L の全濃度 C_M および C_L に関する物質収支式を書け。ただし、各化学種の濃度は $[M^{2+}]$ のように表せ。
- (2) 質量作用則に基づいて逐次生成定数 K_n および全生成定数 β_n を定義せよ。
- (3) ML_n^{2+} の生成分布関数 x_n を $[L]$ の関数として表せ。
- (4) L の平均配位数 n_{av} を $[L]$ の関数として表せ。

問2 分子軌道の考え方に基づいて次の問い (1) と (2) に答えよ。

- (1) N_2 と O_2 の磁性について簡潔に説明せよ。
- (2) 内部軌道錯体と外部軌道錯体について簡潔に説明せよ。

[2]

問1 下図は CsCl の結晶構造の一部を示しており，大きい球が Cs^+ ，小さい球が Cl^- を表す。次の問い (1) から (3) に答えよ。



- (1) 結晶がアボガドロ定数 N_A 個のイオン対からなるとき，静電ポテンシャル E_C を表せ。ただし，イオンの最近接距離を r ，マーデルング定数を M とし，他に定数を使用する場合は適宜示せ。
- (2) ある Cs^+ に着目すると，第一近接位置には Cl^- ，第二，第三近接位置には Cs^+ が存在する。このことを基に，CsCl 型結晶におけるマーデルング定数を第三項までで表せ。計算の過程も示せ。
- (3) イオン同士が接近したときの反発エネルギーを br^{-n} (b は定数， n はボルン定数) として，格子エネルギーを表す式を求めよ。

問2 次の問い (1) から (3) に答えよ。

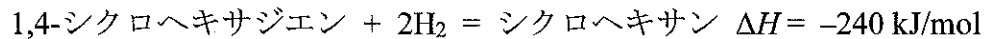
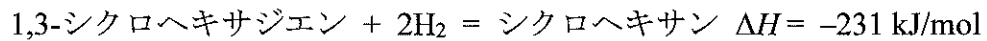
- (1) 統一原子質量単位の厳密な定義を書け。
- (2) ^{12}C 原子核の核子 1 個当たりの結合エネルギーを MeV 単位で有効数字 2 桁で求めよ。ただし，水素原子の質量を 1.00794 u ，中性子の質量を 1.00867 u ， 1 u に相当するエネルギーを 931.5 MeV とせよ。計算の過程も示せ。
- (3) 天然に存在する核種について，核子 1 個当たりの結合エネルギーは質量数に対してどのように変化するか説明せよ。

[3]

問1 酢酸の pK_a は 4.76 であるのに対し、フルオロ酢酸の pK_a は 2.66 と小さく、酪酸の pK_a は 4.86 と大きい。なぜこのような大小関係になるのか、その理由を説明せよ。

問2 ブタンの回転異性体のうち、最も安定な構造と、最も不安定な構造のニューマン投影図をそれぞれ書け。

問3 1,3-シクロヘキサジエンの水素化熱 (ΔH) は、1,4-シクロヘキサジエンの ΔH に比べて 9 kJ/mol 大きい。その理由を説明せよ。



問4 シクロヘキサンが二つ縮合したデカリン ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}$) の二つの異性体に関する次の問い (1) と (2) に答えよ。

(1) 安定な異性体と不安定な異性体の構造式を書け。

(2) 重水素化クロロホルム溶液中、室温でプロトン NMR を測定した場合、3種類の磁氣的に等価なプロトンが観測されるのはどちらか。なぜ3種類の磁氣的に等価なプロトンが観測されるのか、理由を書け。

[4]

問1 生命の化学進化に関する次の問い(1)から(5)に答えよ。

- (1) 化学進化の過程では、単位分子同士が結合し、高分子が生じた。タンパク質の単位分子の名称を書け。また、高分子を作るために重要な2種類の官能基の名称と構造を書け。
- (2) 生じた高分子は、相補的な官能基をもつ高分子が複製に有利となる。その理由を説明せよ。
- (3) 生じた高分子は、「仕切り」により外界から切り離された小胞となり、現在の細胞の原型となったと考えられている。この「仕切り」を作る分子として両親媒性物質が知られている。両親媒性を説明し、両親媒性物質が水溶液中で形成する規則的な構造の名称を2つ書け。
- (4) 高分子を「仕切り」により外界から分けることの利点を説明せよ。
- (5) 分子生物学のセントラルドグマには相補性を原理とした反応が3つある。それらの名称を答え、相補性を踏まえて内容を簡単に説明せよ。

[4]は次ページへつづく

問2 糖に関する次の問い(1)から(6)に答えよ。

(1) D-グルコースの構造式を右図に示した。表示法の名称を書け。

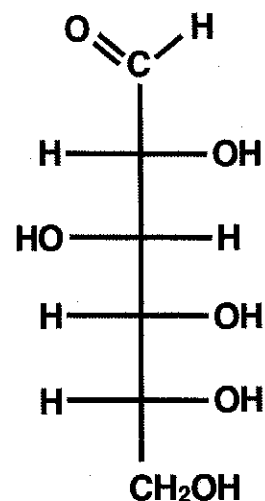
(2) D-グルコースはアルドヘキソースである。単糖の分類法を書け。

(3) D-グルコースは水溶液中で環化する。主要な生成物はD-グルコピラノースである。この環化反応に関わる官能基の名称を書け。また、反応してできる構造の名称も書け。

(4) D-グルコピラノースには2種類の立体異性体が存在する。それぞれの名称を書き、ハース投影式で構造を図示せよ。

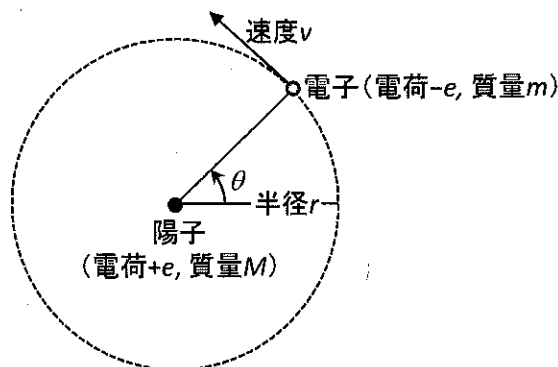
(5) D-グルコピラノースの2種類の立体異性体のどちらが安定か、理由とともに書け。

(6) 二糖であるラクトースは還元糖であるがスクロースは還元糖でない。この理由を説明せよ。



[5]

問1 下図は、陽子を原点とする円軌道上を周回運動する電子を表している。周回運動をする電子に関する次の問い(1)と(2)に答えよ。



(1) 水素原子の古典的モデルでは、電子の周回運動による遠心力が電子と陽子間に働くクーロン引力と釣り合うことで、電子は一定の周回運動をする。次の問い a) と b) に答えよ。

- ボーアは、古典的モデルにある条件(ボーアの量子条件)を追加することで、電子が一定のエネルギーを持ち続ける定常状態を仮定した。追加されたボーアの量子条件を書け。
- ボーアの量子条件から導かれる電子のド・ブローイ波の波長 λ と軌道の円周の関係を書け。

(2) シュレーディンガー方程式を用いて上図の電子の状態を考える。ただし、円軌道上の電子の位置エネルギー U はゼロ、円軌道外の U は無限大とする。この場合の電子のハミルトン演算子 \hat{H} は、

$$\hat{H}(\theta) = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m r^2} \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (1)$$

で与えられる。また、電子の波動関数 Ψ_l は、

$$\Psi_l(\theta) = A \exp(il\theta), \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2)$$

の形をとる。 \hbar はプランク定数を、 l は量子数をあらわす。次の問い a) と b) に答えよ。

- 規格化定数 A を決定せよ。また、電子を見出す確率が θ に依存するか依存しないかを理由とともに書け。
- 電子のエネルギー期待値を計算せよ。

[6]

- 問1 次式の関係で表される定圧熱容量 C_P と定積熱容量 C_V に関する次の問い (1) と (2) に答えよ。

$$C_P - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \text{①}$$

ここで、 T は絶対温度、 V は体積、 P は圧力である。

- (1) 実在気体に対するファン・デル・ワールスの状態方程式は、低圧領域で

$$PV = nRT + nP\{b - a/(RT)\} \quad \text{②}$$

のように近似的に表すことができる。ここで、 n は物質質量、 R は気体定数、 a と b は物質固有の定数である。この式について、 $C_P - C_V$ を求めよ。また、低圧極限で $C_P - C_V$ が圧力にどのように依存するか説明せよ。

- (2) 理想気体の $C_P - C_V$ が圧力に依存しない理由を、 C_P と C_V の定義に基づいて、相互作用の観点から説明せよ。

- 問2 メタンや四塩化炭素などの球対称な剛体回転子の回転運動の分子分配関数 q^R は、次の③式で表される。

$$q^R = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{(2J+1)^2}{\sigma} \exp\{-\beta hcBJ(J+1)\} \quad \text{③}$$

ここで、 J は回転運動の量子数、 σ は対称数、 β 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、 B は回転定数である。次の問い (1) と (2) に答えよ。なお、次の定積分を用いてよい。

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{④}$$

- (1) ③式で J に関する総和を積分で近似すると次式になることを示せ。

$$q^R = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma (\beta hcB)^{3/2}} \quad \text{⑤}$$

- (2) この剛体回転子の回転運動のエネルギーの平均値を求めよ。