

令和2年度第1次募集（令和元年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7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内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 イオン対抽出による分離について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 水溶液中の陰イオン A^{2-} , B^{2-} は、有機溶媒に溶かしたアルキルアンモニウム塩 $Q^+ \cdot X^-$ により、無電荷のイオン対 $(Q^+)_2 \cdot A^{2-}$, $(Q^+)_2 \cdot B^{2-}$ として有機溶媒へ抽出される。 $(Q^+)_2 \cdot A^{2-}$ の抽出定数 $K_{ex,A}$ の式を書け。有機相の化学種には下付き添え字‘org’を用いよ。
- (2) 有機相中の $Q^+ \cdot X^-$ 濃度を変えたときの A^{2-} の分配比の変化について、横軸に有機相中の $Q^+ \cdot X^-$ 濃度の対数値を、縦軸に分配比の対数値をとった図を描け。また、そのような図になる理由を説明せよ。
- (3) 抽出操作を行った後、 A^{2-} の抽出率 E_A が 99 % 以上で B^{2-} の抽出率 E_B が 1 % 未満である時、両イオンは分離できたものとする。水相と有機相の体積が等しい場合、両イオンの分離に $K_{ex,A}$, $K_{ex,B}$ にどのような関係が必要か説明せよ。ただし、 $Q^+ \cdot X^-$ は A^{2-} , B^{2-} に対して大過剰であり、水相での $[Q^+ \cdot A^{2-}]$, $[Q^+ \cdot B^{2-}]$ の生成、 $(Q^+)_2 \cdot A^{2-}$, $(Q^+)_2 \cdot B^{2-}$ の水相への分配は無視できるものとする。

問2 電解質水溶液中のイオンの活量係数に関する Debye-Hückel 理論について、次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 電解質濃度が高くなると、極限則が成り立たなくなる。この理由を説明せよ。
- (2) 拡張式では同一電荷のイオンであっても、活量係数の濃度依存性は異なることを説明せよ。

[2]

問1 ハロゲンに関する次の表について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

	F	Cl	Br	I
原子の電子親和力 / kJ mol	328	349	325	295
分子の蒸発エンタルピー / kJ mol	6.32	20.41	30.7	46.7
分子の結合エネルギー / kJ mol	154.6	239.2	190.1	148.8

- (1) ハロゲン原子の電子親和力が周期に対してこのような変化をする理由を説明せよ。
- (2) ハロゲン分子の蒸発エンタルピーが周期に対してこのような変化をする理由を説明せよ。
- (3) ハロゲン分子の結合エネルギーが周期に対してこのような変化をする理由を説明せよ。

問2 次の問い(1)から(4)に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

	質量 / u	質量過剰 / MeV
N	1.0087	8.07
¹ H 原子	1.0078	7.29
² H 原子	2.0141	13.13

- (1) 質量過剰(質量偏差)の定義を示し、¹H 原子の質量過剰を統一原子質量単位で求めよ。計算の過程も示せ。
- (2) 質量欠損の定義を示し、²H 原子核の質量欠損を統一原子質量単位で求めよ。計算の過程も示せ。
- (3) ²H 原子核の結合エネルギーを MeV 単位で求めよ。計算の過程も示せ。
- (4) ¹H の分子には 2 種類の核スピン異性体が存在する。これらはどのようなものか説明せよ。また、室温におけるこれらの異性体の存在比を求めよ。求めた過程も示せ。

[3]

問1 光学異性体の表示法について、*d*と*l*の定義を簡潔に説明せよ。

問2 ベンゼンを液体アンモニアとエタノールの混合溶媒中、金属リチウムで処理すると、Birch還元により1,4-シクロヘキサジエンが得られる。この反応は中間体AからCを経由して進行する。次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) ベンゼンの金属リチウムによる一電子還元で生成する中間体Aを構造式で書け。
- (2) 中間体Aがエタノールでプロトン化されて生成する中間体Bを構造式で書け。
- (3) 中間体Bの金属リチウムによる一電子還元で生成する中間体Cを構造式で書け。

問3 シクロヘキセンから、*cis*-1,2-シクロヘキサンジオールと *trans*-1,2-シクロヘキサンジオールを立体選択的に合成する方法を、それぞれ書け。用いる試薬を示すこと。2段階以上の反応が必要なこともある。

問4 *cis*-1,2-ジフェニルエテンの臭素付加で得られる二臭素化体を、塩基で処理してE2脱離を進行させたところ、生成物であるアルケンが単一の異性体で得られた。生成物の構造式を書き、その立体化学をEZ表示法で示せ。また、単一の異性体を得られる理由を、図を用いて説明せよ。

[4]

問1 生体触媒として機能する酵素の反応初速度 v_0 は、次の①式で表される。

$$v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{K_M + [S]} \quad \text{①}$$

ここで、 $[S]$ は基質濃度である。次の問い(1)から(5)に答えよ。

- (1) V_{\max} および K_M の名称、ならびにそれぞれの実験的定義を述べよ。
- (2) 酵素の回転数を表す触媒定数 k_{cat} は V_{\max} と全酵素濃度 $[E]_T$ を用いて表すことができる。 k_{cat} の式を求めよ。また、 k_{cat}/K_M の式が表す意味を述べよ。
- (3) 酵素 E が基質 S と反応した際、①式の Lineweaver-Burk プロットは図1の直線 m のようになった。一方、酵素阻害剤 I を加えて同様の反応を行ったところ直線 n のようになった。以下の問い a) から d) に答えよ。

- a) 直線 m の V_{\max} および K_M がそれぞれ $V_{\max 1}$, K_{M1} であるとき、Y 軸ならびに X 軸との交点を求めよ。
- b) 阻害剤 I の阻害様式の名称を書け。
- c) 阻害剤 I の阻害様式について、酵素 E, 基質 S, 阻害剤 I を用いて説明せよ。
- d) 阻害剤 I を加えたとき、見かけ上の最大速度、ならびに酵素-基質の親和性はそれぞれどのような影響を受けるか記せ。

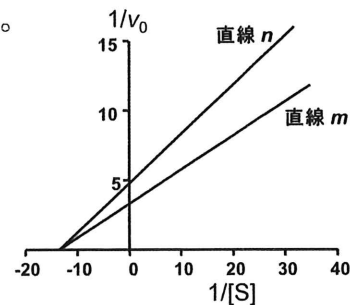


図1

- (4) 生体内のある酵素は、リン酸化による翻訳後修飾により V_{\max} や K_M が変化する。生体内においてリン酸化される3つのアミノ酸の名称を挙げよ。また、それらすべてのアミノ酸の側鎖に含まれる官能基の名称を答えよ。
- (5) 生体触媒として機能する酵素と無機触媒との反応における共通点、および相違点をそれぞれ記せ。相違点については、複数挙げよ。

[5]

問1 図1は、水素原子 (H) の原子軌道の概略図と電子配置である。図2は、結合方向を x 軸としたときの水素分子 (H_2) の分子軌道の模式図とエネルギー準位および電子配置である。なお、軌道のそばの記号+と-は波動関数の位相を表す。これらの図を参考に、フッ素の電子構造に関する次の問い (1) から (4) に答えよ。

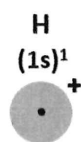


図1

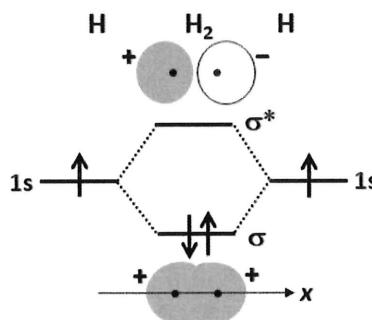


図2

- (1) 図1にならって、フッ素原子 (F) の電子配置を書け。ただし、軌道の概略図は省略せよ。
- (2) 図2にならって、フッ素の等核二原子分子 (F_2) に関して、Fの $2p$ 軌道によって形成される分子軌道の電子配置を図示せよ。ただし、軌道の概略図は省略せよ。
- (3) フッ素が F_2 を形成する理由を、分子軌道の考え方をを用いて説明せよ。
- (4) 共有結合形成にとって、原子軌道の重なり積分が重要な役割を果たす。仮に結合方向を x 軸としたとき、一方の F の $2s$ 軌道と他方の F の $2p_z$ 軌道の重なりが、 F_2 の結合形成において無視できる理由を述べよ。なお、Fの $2s$ 軌道と $2p_z$ 軌道の波動関数 (ψ_{2s} , ψ_{2p_z}) は、以下に示す水素類似原子の関数に等しいと考えて良い。

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \quad \text{①}$$

$$\psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \cos \theta \quad \text{②}$$

ここで、 Z と a_0 はそれぞれ原子番号とボーア半径である。また、 r と θ はそれぞれ原子核を原点とする極座標系の動径距離と偏角である。

[6]

問1 圧力と温度が一定の下、二つの成分 A と B をそれぞれ溶媒と溶質とする希薄溶液系において、成分 A の部分モル体積が $V_A = a + cx^2$ として表されるとき、次の問い (1) と (2) に答えよ。ここで、 a と c は定数、また $x = n_B/n_A$ であり、 n_A と n_B はそれぞれ成分 A と B のモル単位の物質を表す。

- (1) 部分モル体積に対するギブス-デュエムの式 $n_A dV_A + n_B dV_B = 0$ を用いて、成分 B の部分モル体積 V_B を表す式を導出せよ。なお、成分 B のモル体積を定数 b で表す。
- (2) 系の体積 V を、定数 a , b , c , および物質 n_A と n_B を用いて表わせ。

問2 理想気体中の分子の速度の x 成分 v_x に対するマクスウェル分布

$$f(v_x)dv_x = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\beta m v_x^2/2) dv_x \quad \text{①}$$

について、次の問い (1) と (2) に答えよ。ここで、 $\beta = (k_B T)^{-1}$ で k_B はボルツマン定数、 m は分子の質量である。

- (1) v_x とその 2 乗 v_x^2 の平均値をそれぞれ求めよ。また、この分布の分散を求めよ。必要に応じて次の定積分の結果を用いて良い。

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

- (2) 気体の速度分布の等方性と (1) の結果に基づいて、単原子分子からなる理想気体 1 mol の内部エネルギーを求めよ。また、内部エネルギーの温度依存性に基づいて定積熱容量を求めよ。