

平成25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
一般選抜

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、表紙を除いて全部で6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用、[2]の間3用、[3]の間1, 間2用、[3]の間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9:00～12:00の180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 を用いて Zn^{2+} を滴定するとき、エリオクロームブラック T (BT 指示薬) を用いて終点を決定する方法では、溶液の pH を約 10 に保って行うためにアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液が用いられる。このキレート滴定に関し、次の問い (1) から (3) に答えよ。化学種の電荷は書かなくて良い。

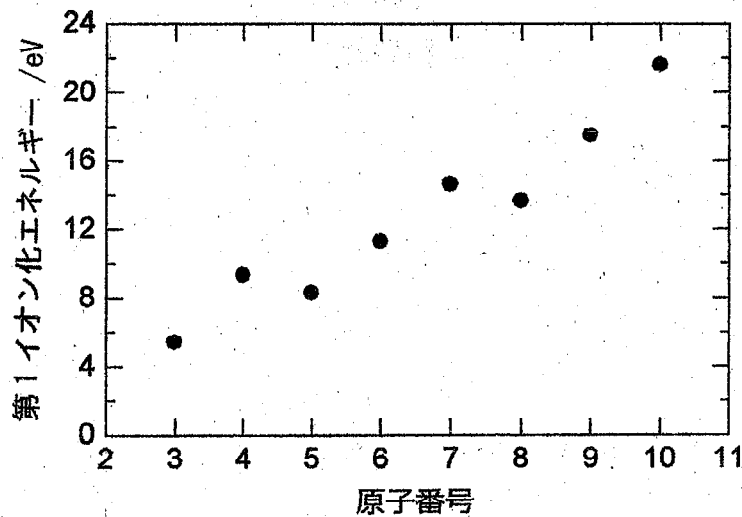
- (1) 主反応の反応式を示せ。
- (2) 金属イオン、配位子、生成したキレートのそれぞれについて、最も考慮しなければならない副反応の反応式を示せ。
- (3) 滴定の際に緩衝溶液を加えすぎるとは、滴定にどのような影響を与えるか、理由を示して答えよ。

問2 物質の定量法には、被定量物質に関連した基本的な物理量を直接測定する絶対分析法と、被定量物質と標準物質から得られる信号強度の比率を用いる相対分析法がある。絶対分析法の例を一つあげ、その分析法の原理を簡潔に説明せよ。

[1]は次ページへつづく

問3 イオン化エネルギーに関する次の問いに答えよ。

- (1) イオン化エネルギーの測定法のひとつである光電子スペクトロスコピーについて、原理を簡潔に説明せよ。
- (2) 下の図は、周期表の第2周期の元素について第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットしたものである。この図を基に、これらの元素の第2イオン化エネルギーは原子番号とともにどのように変化するか述べよ。



問4 原子核に関する次の問いに答えよ。

- (1) 原子核の密度は質量数によらずほぼ一定であることを示せ。
- (2) あるひとつの核種を想定し、その核種がEC壊変、 β^- 壊変および α 壊変によって生成するとき、核図表上でどのように位置が変化するか描け。
- (3) (2)で想定した核種が、偶数個の陽子と奇数個の中性子をもち安定な核であるとした場合、一般にこの核種の同重体にこの核種以外の安定核種は存在しないことを説明せよ。

[2]

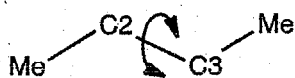
問1 次の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 次の IUPAC 名を持つ化合物の構造式を書け。なお、立体化学を記述すべきところは立体化学がわかるように書くこと。

① (2*E*,6*R*)-3,6-dimethyloct-2-ene

② (3*S*)-3-chloro-4,4-dimethyl-1-nonen-6-yne

(2) 下図に示すブタンの C2-C3 軸の回転によって生じる配座異性体のうち、①から④の条件にあう配座異性体をそれぞれ Newman 投影式で書け。



① 最も安定な配座

② 2番目に安定な配座

③ 2番目に不安定な配座

④ 最も不安定な配座

問2 次の問い(1)から(3)に答えよ。

(1) フッ化ベンジル、塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジルを S_N2 反応条件下で反応させた時、反応性の高い順に並べ、その理由を答えよ。

(2) ベンゼン、トルエン、フェノール、ニトロベンゼンを混酸 (HNO_3 , H_2SO_4) で処理した時、ニトロ化しやすい順に並べ、その理由を答えよ。

(3) 1-ヘキセンから 1-ヘキサノールを選択的に合成したい。どのような試薬を用いたら良いか。またどうしてそのような選択性が出るのか説明せよ。

[2]は次ページへつづく

問3 糖について次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) アルドヘキソース ($C_6H_{12}O_6$) が鎖状構造をとっているとき、何種類の立体異性体が存在するか説明せよ。
- (2) D-グルコースのアノマーを立体構造がわかるように示せ。
- (3) 複合糖質を2種類あげよ。また、それらの構成成分を答えよ。

[3]

問1 結晶 NaCl (面心立方格子の格子定数 $a=0.564\text{nm}$) について次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) 結晶 NaCl がもつ岩塩構造について、構成イオンの配置を中心にその特徴を簡単に説明せよ。
- (2) $E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a}$ とおく。 e は電子の電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率である。 NaCl の構成イオン 1 個が最隣接の反対電荷のイオンから受ける静電ポテンシャルの合計を E を用いて表せ。
- (3) 結晶 NaCl について X 線回折測定をおこなうとき、Ni の $K_{\alpha 1}$ 特性 X 線を用いると、Cu の $K_{\alpha 1}$ 特性 X 線を用いた場合に比べて各回折線の回折角は大きくなるかそれとも小さくなるか、理由とともに答えよ。

問2 次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) 容器中の理想気体が次の (ア) から (ウ) の変化をするときに気体のエントロピーが変化しないものを選んで記号で答えよ。
 - (ア) 温度一定で準静的に膨張する。
 - (イ) 断熱・準静的に膨張する。
 - (ウ) 断熱容器の中で、外部に仕事をせずに膨張する。
- (2) 水の圧力 1bar における沸点を T_v 、1mol あたりの気化熱を ΔH_v とする。水が温度 T_v で平衡を保ちながら液体から気体に変化するとき、1mol あたりのエントロピー変化 ΔS_v および自由エネルギー変化 ΔG_v を求めよ。
- (3) 理想混合溶液について、混合の自由エネルギーが負である理由を簡単に説明せよ。

[3]は次ページへつづく

問3 原子と分子の性質と電子状態について、次の問い(1)～(4)に答えよ。
必要であれば、 $\sqrt{2}=1.414$ 、 $\sqrt{3}=1.732$ を用いよ。

(1) 次の4種のイオンについて、それらの電子配置を示し、イオン半径の大きい順に並べ、そうなる理由を説明せよ。



(2) 混成軌道の考え方に基づいて、シス-1,2-ジフルオロエテン ($\text{CHF}=\text{CHF}$) 分子と 1,1-ジフルオロエテン ($\text{CF}_2=\text{CH}_2$) 分子の双極子モーメントを、それぞれ求めよ。ただし、 $\text{H}\rightarrow\text{C}$ と $\text{C}\rightarrow\text{F}$ の結合モーメントをそれぞれ $1.08 \times 10^{-30} \text{ C m}$ および $3.56 \times 10^{-30} \text{ C m}$ とする。

(3) 温度が同じ場合、ヘリウム原子の平均速度は酸素分子の平均速度のおよそ何倍か。次の中から選べ。

1/8 倍 1/4 倍 1/3 倍 1/2 倍 1 倍 2 倍 3 倍 4 倍 8 倍

(4) 単純 Hückel MO 法について、次の用語に最も関係の深いものを A 群と B 群から選び、それぞれ記号で答えよ。

重なり積分 クーロン積分 共鳴積分

[A 群] α β γ ε λ H S T U

[B 群]

- (a) 原子のイオン化エネルギーの符号を変えたものに等しい。
- (b) 原子の電子親和力の符号を変えたものに等しい。
- (c) 結合性軌道では負の値をとり、反結合性軌道では正の値をとる。
- (d) 結合性軌道では正の値をとり、反結合性軌道では負の値をとる。
- (e) 異なる軌道間の積分を 0 とする。
- (f) 隣接原子間についてのみ考慮し、それ以外の原子間の積分を 0 とする。