

平成26年度第1次募集（平成25年10月入学を含む）  
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、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用、[2]の間1, 間2, 間3用、[2]の間4, 間5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9:00～12:00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。



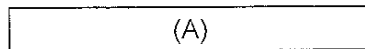
# [1]

問1 次の文章を読み、以下の問い(1)から(4)に答えよ。

二酸化炭素は、水中で次の平衡反応により炭酸を生じる。



また、水溶液中の  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の第一酸解離反応は、



である。 $\text{H}_2\text{CO}_3$  の見かけの第一酸解離定数  $K_{a1}'$  は、水溶液中の全ての  $\text{H}_2\text{CO}_3$  が反応に関与すると考えて定義される。

- (1) 空欄(A)の反応式と第一酸解離定数  $K_{a1}$  の定義式を書け。
- (2)  $K_{a1}'$  の定義式を書け。
- (3)  $K_{a1}'$  を  $K_{a1}$  および ①式の平衡定数  $K = [\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]$  を用いて表せ。
- (4)  $K_{a1} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  および  $K = 2.0 \times 10^{-3}$  として  $K_{a1}'$  を求めよ。  
ただし、計算の過程も示せ。

問2 紫外・可視吸光光度法による定量分析について、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 入射光強度  $I_0$  と透過光強度  $I$  を用いて、透過率  $T$  と吸光度  $A$  を表せ。
- (2) モル吸光係数  $\epsilon$ 、吸光成分濃度  $c$  および光路長  $L$  を用いて  $A$  を表せ。また、 $c$  および  $L$  の単位を、それぞれ  $\text{mol dm}^{-3}$  および  $\text{cm}$  として、 $\epsilon$  の単位と  $A$  の次元を書け。ただし、質量、長さ、時間および電流の次元は、それぞれ  $M$ 、 $L$ 、 $T$  および  $I$  とする。
- (3) Beer 則からのずれについて、この要因を簡潔に述べよ。
- (4)  $c$  の誤差を小さくするためには、 $\epsilon$  が大きな値を与える波長で  $A$  を測定することが望ましい。この根拠を誤差伝播則の立場から簡潔に述べよ。

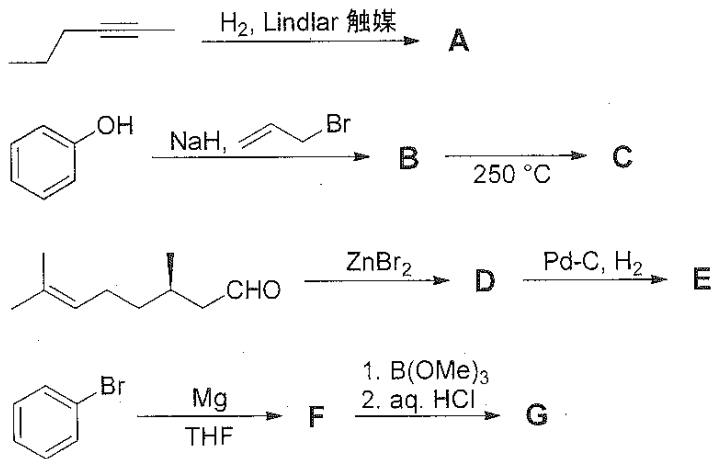
[1]は次ページへつづく

問3 放射壊変で生じるエネルギーについて、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1)  $^{238}\text{Pu}$  は半減期 90 年の  $\alpha$  壊変核種で、5.5 MeV のエネルギーの  $\alpha$  線を放出し  $^{234}\text{U}$  となる。このとき、 $^{234}\text{U}$  は一定の運動エネルギーで運動するが、この現象を何と言うか答えよ。また、 $^{234}\text{U}$  の運動エネルギーはいくらか、有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も示せ。
- (2) ある量の  $^{238}\text{Pu}$  の  $\alpha$  壊変により生じるエネルギーを熱エネルギーとして効率 100 % で取り出したところ、熱出力が 140 W だった。この  $^{238}\text{Pu}$  の放射能はいくらか、有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も示せ。ただし、 $^{238}\text{Pu}$  は 100 %  $\alpha$  壊変するものとし、 $^{238}\text{Pu}$  以外の核種の壊変は考慮しなくともよい。また、電気素量を  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  とせよ。
- (3)  $^{90}\text{Sr}$  は半減期 30 年の  $\beta$ -壊変核種で、半減期 63 時間の  $^{90}\text{Y}$  を経て安定な  $^{90}\text{Zr}$  となる。この際、合計で 2.8 MeV のエネルギーが解放される。 $^{238}\text{Pu}$  と  $^{90}\text{Sr}$  の質量あたり、1 秒間に放出されるエネルギーの比を有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も示せ。ただし、 $^{90}\text{Sr}$  と  $^{90}\text{Y}$  とは常に永続平衡にあるものとし、 $^{90}\text{Sr}$  に対して  $^{90}\text{Y}$  の質量は無視できるものとする。
- (4)  $^{90}\text{Sr}$  の放射壊変で生じるエネルギーをすべて熱エネルギーとして取り出すことは困難である。その理由を、放射線と物質との相互作用の観点から説明せよ。

## [2]

問1 次の反応の主生成物 A~G の構造式を書け。



問2 1,2-ジメチルシクロヘキセンに HCl が付加すると、二つの生成物の混合物ができる。それぞれの立体化学を示し、なぜ混合物ができるのか説明せよ。

問3 クロロベンゼンのオルト、メタ、パラ位が求電子試薬( $\text{E}^+$ )により攻撃されて生じる中間体の共鳴構造式を書き、芳香族求電子置換反応の配向性について説明せよ。

[2]は次ページへつづく

問4 タンパク質に関する次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) アミノ酸は側鎖の性質に基づいて4種類のグループに分類できる。側鎖の性質をすべて答えよ。
- (2) タンパク質の主鎖はアミノ酸の側鎖に関係しない  $-\text{NH}-\text{C}_\alpha\text{H}-\text{CO}-$  のつながりを示している。C-N結合はC-C $_\alpha$ 結合やC $_\alpha$ -N結合と異なり回転の自由度が大きく制限されている。その理由を説明せよ。
- (3) タンパク質を懸濁した溶液がある。この溶液に塩を加えたところ、(a)タンパク質はすべて溶解した。さらに塩を加えたところ、(b)タンパク質が沈殿した。下線部(a)、(b)の現象の名称を答えよ。また、どうしてそのような現象が起きたと考えられるか説明せよ。なお、溶液のpHは中性で一定であるとする。

問5 次に示す24塩基対からなる二種類のポリヌクレオチド(ア)と(イ)を、生理食塩水に溶かしゆっくりと加温したら、(ア)と(イ)ともに一本鎖に分離した。

(ア) 5'-ATGCGCATGTATGAGCGGGCGGTA-3'  
3'-TACGCGTACATACTCGCCCCGCAT-5'

(イ) 5'-GTGAATATGTATTAGTGAAAGAAT-3'  
3'-CACTTATACATAATCACTTTCTTA-5'

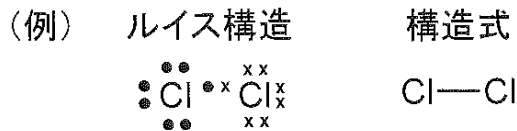
次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) ポリヌクレオチドが一本鎖に分離した理由を説明せよ。
- (2) (ア)と(イ)のどちらが先に一本鎖に分離するか、理由とともに答えよ。

# [3]

問1 等核二原子分子に関する次の問い(1)から(5)について答えよ。

(1) 例にならって、 $N_2$ と $O_2$ のルイス構造と構造式を図示せよ。



(2) 分子軌道は原子軌道の線形結合で表現でき、 $C_2$ の基底状態の電子配置は $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2$ と書ける。分子軌道を用いて、 $N_2$ の基底状態は反磁性であるが、 $O_2$ の基底状態は常磁性となる理由を述べよ。

(3)  $O_2^+$ と $O_2$ と $O_2^-$ の結合長の大小関係を示せ。また、その根拠を結合次数を用いて記述せよ。

(4) 分子振動は、質量  $m$  の二つ原子が力の定数  $k$  の“ばね”で結合したモデル(ばねモデル)で表現できる。等核二原子分子の換算質量と基本振動数を求めよ。



等核二原子分子のばねモデル

(5)  $N_2$ と $O_2$ のばねモデルにおける力の定数は $2200\text{ N m}^{-1}$ と $1100\text{ N m}^{-1}$ である。 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ 分子の基本振動数 $2330\text{ cm}^{-1}$ を用いて、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 分子の基本振動数を計算せよ。ただし、有効数字は2桁とする。必要ならば次の数値を用いて計算せよ。 $\sqrt{2}=1.41$ ,  $\sqrt{3}=1.73$ ,  $\sqrt{5}=2.24$ ,  $\sqrt{7}=2.65$

[3]は次ページへつづく

問2 物質量  $n_A$  の液体 A と物質量  $n_B$  の液体 B を混合した溶液の絶対温度  $T$  における Gibbs 自由エネルギー  $G$  が次式で与えられている。

$$G = n_A \mu_A^\circ + n_A RT \ln x_A + n_B \mu_B^\circ + n_B RT \ln x_B + \alpha \frac{n_A n_B}{n_A + n_B}$$

ここで、 $\mu_A^\circ$  と  $\mu_B^\circ$  は A と B がそれぞれ純粋な液体のときの化学ポテンシャル、 $x_A$  と  $x_B$  はそれぞれ A と B のモル分率、 $R$  は気体定数、および  $\alpha$  は定数である。化学ポテンシャルの定義に基づいて、上の自由エネルギーの式から溶液中の A と B それぞれの化学ポテンシャル  $\mu_A$  と  $\mu_B$  を導き、これらが  $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$  の関係を満たすことを示せ。計算の過程も示せ。

問3 絶対温度  $T$  の理想気体中の質量  $m$  の分子の並進運動の速さ  $v$  の確率分布  $f(v)dv$  は次式で与えられる。

$$f(v)dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp(-mv^2/2kT) dv$$

ここで、 $k$  は Boltzmann 定数である。このとき、分子の速さの平均値  $v_{av}$  と、確率密度  $f(v)$  が最大となるときの速さ  $v_{mp}$  の比  $v_{av}/v_{mp}$  を、整数と  $\pi$  を用いて表わせ。計算の過程も示せ。なお、必要なら次の定積分を用いてよい。

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

$$\int_0^\infty x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^2}, \quad \int_0^\infty x^4 \exp(-ax^2) dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$



