

平成26年度第2次募集（平成26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）

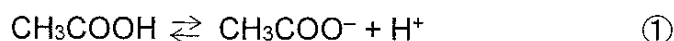
注意事項

- 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7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、間3、間4用、[2]の間5、間6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。

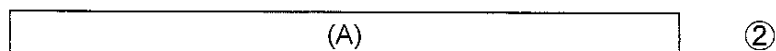
[1]

問1 次の文章を読み、以下の問い(1)から(4)に答えよ。

水溶液中の酢酸の酸解離平衡反応は、次式で表される。



濃度 $c \text{ mol dm}^{-3}$ の酢酸水溶液を、水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定することを考える。当量点近傍では、②式で表される酢酸イオンの加水分解反応が溶液の pH に影響する。



- (1) 空欄(A)の反応式を書け。
- (2) 酢酸の酸解離定数 K_a の定義式を書け。
- (3) 酢酸の加水分解定数 K_h を K_a および水の自己解離定数 K_w を用いて表せ。
- (4) 当量点における pH を K_a 、 K_w および c を用いて表せ。ただし、 $c \gg [\text{OH}^-]$ とする。

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(3)に答えよ。

- (1) 透過率が 1.00 % であるときの吸光度を答えよ。
- (2) ある吸光化学種の濃度が $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の水溶液について、光路長 1.0 cm のセルを用いて測定した吸光度は 0.20 であった。この吸光化学種のモル吸光係数の値を単位とともに答えよ。計算の過程も示せ。ただし、他に吸光化学種は共存せず、分光光度計は校正されている。
- (3) 吸光度測定について、主たる誤差の要因をいくつか示し、誤差を低減する方法を説明せよ。

[1]は次ページへつづく

問3 Pauling が提唱した次の式について、以下の問い(1)から(3)に答えよ。

$$k(\chi_A - \chi_B)^2 = E_{AB} - \frac{1}{2}[E_{AA} + E_{BB}]$$

ただし、A および B は任意の元素を表し、 k は比例定数である。

- (1) この式中の χ および E が何を表しているか名称を書け。
- (2) この式の意味するところを、「イオン結合性」という語を用いて説明せよ。
- (3) Mulliken は χ を Pauling とは異なる定義で表した。この定義はどのようなものか説明せよ。

問4 下の表は、現在の地球に存在するウラン同位体の半減期と存在比をまとめたものである。以下の問い(1)と(2)に答えよ。

核種	半減期	存在比(原子数比)
^{234}U	2.4×10^5 年	(ア)
^{235}U	7.0×10^8 年	0.70 %
^{238}U	4.5×10^9 年	99.30 %

- (1) 現在の ^{234}U の天然存在比(ア)を有効数字2桁で求めよ。求めた過程も示せ。
- (2) 地球ができてから現在まで ^{235}U の半減期の6.5倍の時間が経っており、地殻1gには 1.0×10^{-8} mol のウランが存在しているとする、 ^{235}U の壊変の結果生じた ^{207}Pb の質量は地殻1gあたり何gになるか有効数字2桁で求めよ。求めた過程も示せ。ただし、 $\sqrt{2} = 1.4$ とし、 ^{235}U の壊変生成物はすべて ^{207}Pb になっているものとせよ。

[2]

- 問1 1-メチルシクロペンテンのヒドロホウ素化と、その後の酸化を行うと、ほぼ単一の生成物が得られる。反応式を書き、この結果を説明せよ。
- 問2 1-ペンチンおよび必要なハロゲン化アルキルから出発して、*cis*-2-ヘキセンを合成する経路を示せ。2段階以上が必要である。
- 問3 (*R*)-2-ブロモブタンの酢酸イオン (CH_3CO_2^-) による $\text{S}_\text{N}2$ 反応の出発物と生成物の構造を書け。
- 問4 混酸を用いてフェノールを室温でニトロ化すると、オルト位もしくはパラ位が置換されたニトロフェノールが主に生成し、メタ位が置換されたニトロフェノールはほとんど生成しない。この理由をニトロイルイオン (NO_2^+) との反応で生じる中間体の共鳴構造式を書き、説明せよ。

[2]は次ページへつづく

問5 アミノ酸であるグルタミン酸 ($C_5H_9N_1O_4$) の pK_a は 2.10, 4.07, 9.47 である。次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) pH 1, 3, 8, 10, および 12 の溶液中でのグルタミン酸の構造式を示せ。また各溶液に電場をかけるとグルタミン酸は陰極、陽極いずれの方向に移動するか、または移動しないか、それぞれ答えよ。
- (2) グルタミン酸の等電点を上記 pK_a より求めよ。求め方も説明すること。
- (3) 生化学における標準状態の溶液中で、折りたたまれたポリペプチド鎖内にあるグルタミン酸の側鎖が他のアミノ酸側鎖と形成する非共有結合的な相互作用の内、もっとも強い相互作用を答えよ。

問6 糖について次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) 単糖類はカルボニル基の種類により 2 種類に分類される。カルボニル基と単糖類の名称をそれぞれ答えよ。
- (2) 加水分解されると D-グルコースのみ生じるホモグリカンの名称を 3 つ答えよ。
- (3) 核酸内に含まれている糖の名称と役割について答えよ。

[3]

問1 炭化水素化合物の π 軌道に関する次の問い(1)から(4)について答えよ。

- (1) 図1は sp^2 混成軌道をもつ炭素同士が近づいたときにできる分子軌道のエネルギー準位図である。 π 軌道における結合性軌道と反結合性軌道のエネルギー差 ΔE_π は、 σ 軌道におけるエネルギー差 ΔE_σ に比べて一般に小さい($\Delta E_\pi < \Delta E_\sigma$)。その理由を書け。

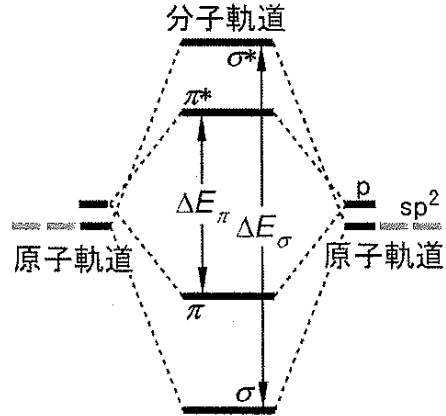


図1 電子の軌道エネルギー概念図

- (2) ベンゼンは図2の共鳴構造をとり、 π 電子は分子全体に非局在化する。 π 電子の非局在化の原因をLCAO分子軌道法の考えで記述せよ。

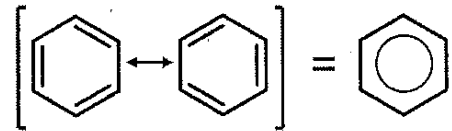


図2 ベンゼンの共鳴構造

- (3) 多原子分子の π 軌道を求めるには、 π 電子近似でシュレーディンガー方程式を解くヒュッケル分子軌道法が有用である。ベンゼンのヒュッケル軌道の固有エネルギー E を求めるために必要な永年行列式を書け。ただし、基底関数は図3に示した6個の炭素の2p軌道を用い、クーロン積分と共鳴積分をそれぞれ α と β とおけ。

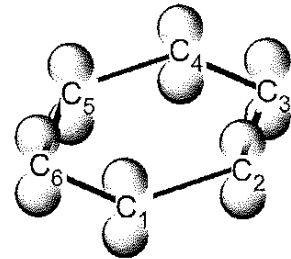


図3 炭素番号と2p軌道

- (4) ベンゼン環全体に非局在化した π 軌道中の電子を、半径 r の円周上を運動する電子と考え、基底状態における π 軌道の電子配置を図示せよ。また、HOMOとLUMOのエネルギー差 ΔE_π を求めよ。ただし、半径 r の円周上を自由に運動する質量 m の粒子の固有エネルギー E_k は①式で与えられる。

$$E_k = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m r^2}, \quad \text{量子数 } k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \dots \textcircled{1}$$

h はプランク定数を表す。

[3]は次ページへつづく

問2 Gibbs の自由エネルギーに関する次の問い (1) から (3) に答えよ。

(1) 下の②式と③式から④式を導出せよ。

(2) 下の④式と⑤式から⑥式を導出せよ。

(3) 原系から生成系への変化が発熱過程であるとき、温度を上げたときに平衡が移動する方向とその理由を、下の⑥式に基づいて答えよ。

$$G = H - TS \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P \quad \dots \textcircled{5}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \dots \textcircled{6}$$

ここで、 G は Gibbs 自由エネルギー、 H はエンタルピー、 S はエントロピー、 T は絶対温度、 P は圧力、 R は気体定数、 K_P は圧平衡定数、をそれぞれ表す。また上付きの○印は標準状態にあることを示す。

問3 ある二原子分子からなる理想気体の回転の分子分配関数 q^R が⑦式で与えられるとき、次の問い (1) と (2) に答えよ。

$$q^R = \sum_{J=0}^{\infty} \frac{2J+1}{2} \exp\left\{-\frac{hcB}{kT} J(J+1)\right\} \quad \dots \textcircled{7}$$

ここで、 J は回転の量子数、 k はボルツマン定数、 c は光速、 B は回転定数、をそれぞれ表す。

[3]は次ページへつづく

(1) ⑦式の右辺の級数における $J=1$ の項について、その温度変化の概略をグラフにせよ。なお、表示する温度領域の下限を 0、上限を $20hcB/k$ とせよ。

(2) 系の温度 T が hcB/k より十分高ければ、 q^R は⑧式のように近似できる。

$$q^R \approx \frac{1}{2\beta hcB} \quad \dots \textcircled{8}$$

ここで、 $\beta=(kT)^{-1}$ である。一般に、モル定積熱容量 C_V は、分子分配関数 q を用いて次式のように表される。

$$C_V = N_A \left(\frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial T} \right)_V \quad \dots \textcircled{9}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V \quad \dots \textcircled{10}$$

⑧式から⑩式を用いて、回転運動が寄与するモル定積熱容量を計算せよ。
 N_A はアボガドロ定数、 V は体積を表す。

