平成２７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、全部で９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]の問 1, 問 2 用、[1]の問 3, 問 4 用、[2]の問 1, 問 2, 問 3, 問 4 用、[2]の問 5, 問 6 用、[3]の問 1 用、[3]の問 2, 問 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　溶液中のイオンについて、次の問い（１）から（５）に答えよ。ただし、必要があれば、絶対温度、圧力、体積、気体定数および他の成分 j の物質量は、T、P、V、R および n_j を用いよ。

（１）溶液中のイオン i の Gibbs 自由エネルギー G_i および物質量 n_i を用いて i の化学ポテンシャル μ_i を表せ。

（２）i の活量 a_i を用いて μ_i を表せ。ただし、基準状態において $\mu_i = \mu_i^o$ とする。

（３）（２）の基準状態は、一般にどのような状態が用いられるか、その理由とともに簡潔に述べよ。

（４）実在の電解質溶液では、a_i ではなく i の濃度 c_i を用いる。c_i を用いて a_i を表せ。ただし、i の活量係数は γ_i を用いよ。

（５）γ_i の c_i 依存性について簡潔に述べよ。

問２　酸塩基について、次の問い（１）から（３）に答えよ。

（１）Brønsted–Lowry の定義について述べよ。

（２）Lewis の定義について、（１）との相違を明確にして述べよ。

（３）電気陰性度、電荷密度および分極率を用いて HSAB（硬い・柔らかい酸塩基）則について述べよ。

[1]は次ページへつづく

問３　次の問い（１）から（３）に答えよ。

（１）塩化ベリリウムの単量体は、直線構造で共有結合性の分子である。その理由を簡潔に書け。

（２）一塩化アルミニウムの不均化反応の化学反応式を書け。また、この反応を利用したアルミニウムの精製法を簡潔に説明せよ。

（３）擬ハロゲンの例をひとつ挙げ、擬ハロゲンとしての特徴をハロゲンと対比させつつ三つ書け。

問４　ガンマ線と物質との相互作用に関する次の問い（１）と（２）に答えよ。

（１）ガンマ線がある元素の単体に対して光電効果を起こす確率をガンマ線のエネルギーを変化させて測定した。この元素の K 殻電子の結合エネルギー前後で光電効果を起こす確率はどのように変化するか。概略図とそのような変化をする理由を簡潔に書け。

（２）コンプトン散乱前後のガンマ線の波長変化は、

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\theta)$$

と表される。h はプランク定数、m は電子の静止質量、c は光速である。この式を基に、入射ガンマ線のエネルギーが電子の静止エネルギーより十分大きい時、180° 散乱後のガンマ線のエネルギーは入射ガンマ線のエネルギーに関わらずほぼ一定となることを示せ。

[2]

問１　アセトアルデヒドは HCl との反応において Lewis 塩基として働き、中間体を生成する。この中間体の構造式を書け。

問２　アセチレンおよび適切なハロゲン化アルキルから出発して、2-ブロモペンタンを合成する経路を示せ。２段階以上が必要である。

問３　光照射下、等モルの 4, 4-ジメチルシクロヘキセンと *N*-ブロモスクシンイミド（NBS）との反応を行うと、モノブロモ化された複数の生成物が得られる。考えられる生成物の構造を全て書き、複数生成した理由を説明せよ。

問４　$AlCl_3$ 存在下、ベンゼンと塩化アセチルとの Friedel-Crafts 反応により、アセトフェノンが生成する反応機構を書け。

[2]は次ページへつづく

問５　酵素に関する次の問い（１）と（２）に答えよ。

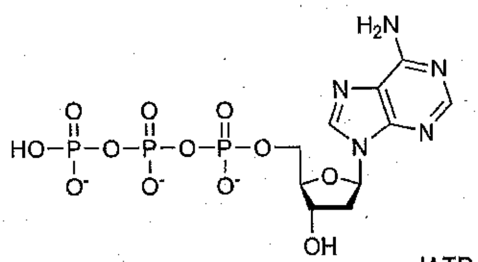
（１）あるペプチドをトリプシンとキモトリプシンでそれぞれ切断した際、以下のような断片が得られた。もともとのペプチド配列を示せ。
トリプシン処理：Ala-Tyr-Asn-Lys, Leu-Glu, Asn-Ala-Trp-Val-Arg
キモトリプシン処理：Asn-Lys-Leu-Glu, Val-Arg-Ala-Tyr, Asn-Ala-Trp

（２）ある酵素に塩酸を加えたところ、触媒機能が失われた。この現象の名称を書け。また、このとき塩酸が酵素の高次構造に及ぼす影響について説明せよ。

問６　糖について、次の問い（１）と（２）に答えよ。

（１）ヘキソースであるD−グルコースの鎖状構造をフィッシャーの投影式で、また、α型環状構造をハースの投影式で示せ。

（２）DNAの塩基配列決定法として使用されている手法にジデオキシ法がある。ここで使われる手法の原理について、核酸の構成成分の一つである糖の構造の違いから説明せよ。なお、dATPの構造を以下に示す。

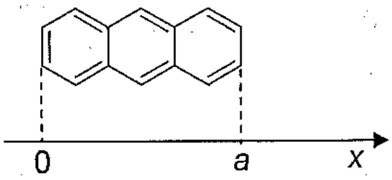


dATPの構造

[3]

問１　ナフタレン、アントラセン、テトラセンの吸収スペクトルに関する以下の問い（１）から（４）に答えよ。

（１）分子の長軸を x とし、x 軸方向の長さを a とする。π電子を $x = 0$ と $x = a$ の間で一次元運動する質量 m の自由粒子と近似した場合、シュレディンガー方程式は



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \qquad ①$$

と書ける。①式中で運動エネルギーに対応するハミルトニアンを、②式に示す運動量演算子から導出せよ。

$$\hat{P}_x = -i\hbar\frac{d}{dx} \qquad ②$$

（２）微分方程式①の一般解は

$$\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx \qquad ③$$

のように書ける。k を $\hbar$、m、および E を用いて表せ。

（３）$\Psi(0) = 0$ および $\Psi(a) = 0$ の境界条件を用いて③式の k が満たすべき条件を示せ。ただし自然数 n を用いよ。また、エネルギー固有値 E_n が、

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \qquad ④$$

と書けることを示せ。

（４）④式のエネルギー準位を用いて、ナフタレン($a = 2b$, 10π電子)、アントラセン（a = 3b, 14π電子）およびテトラセン(a = 4b, 18π電子)の HOMO-LUMO 間エネルギー差 ΔE を計算せよ。ただし、b はベンゼン環１個分の大きさである。ここから、ベンゼン環の個数を増やすことによる吸収波長の変化を説明せよ。

[3]は次ページへつづく

問２　次式の関係で示される定圧熱容量 C_P と定積熱容量 C_V について、以下の問い（１）から（３）に答えよ。

$$C_P - C_V = -T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2 \Big/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \qquad ⑤$$

ここで、T は絶対温度、V は体積、P は圧力である。

（１）C_P と C_V の定義をそれぞれ示せ。

（２）理想気体の状態方程式に分子の排除体積の寄与を考慮した次式について $C_P - C_V$ を求めよ。

$$P(V - nb) = nRT \qquad ⑥$$

ここで、b は排除体積の寄与を表す定数、n は物質量、R は気体定数である。

（３）（２）の結果を、理想気体の場合と比較し、その差異を述べよ。また、その差異の理由について、C_P と C_V の定義および状態方程式の差異に基づいて説明せよ。

問３　理想気体の二原子分子の振動運動が調和振動で表されるとき、振動の分子分配関数 q は次式で表される。

$$q = \sum_{v_n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta v_n hc\tilde{\nu}\right) \qquad ⑦$$

ここで、β は$(kT)^{-1}$、k はボルツマン定数、v_n は振動量子数、h はプランク定数、c は光速度、$\tilde{\nu}$ は振動数である。⑦式の右辺の総和が次式のように表せることを示せ。

$$q = \left\{1 - \exp\left(-\beta hc\tilde{\nu}\right)\right\}^{-1} \qquad ⑧$$