

平成29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）

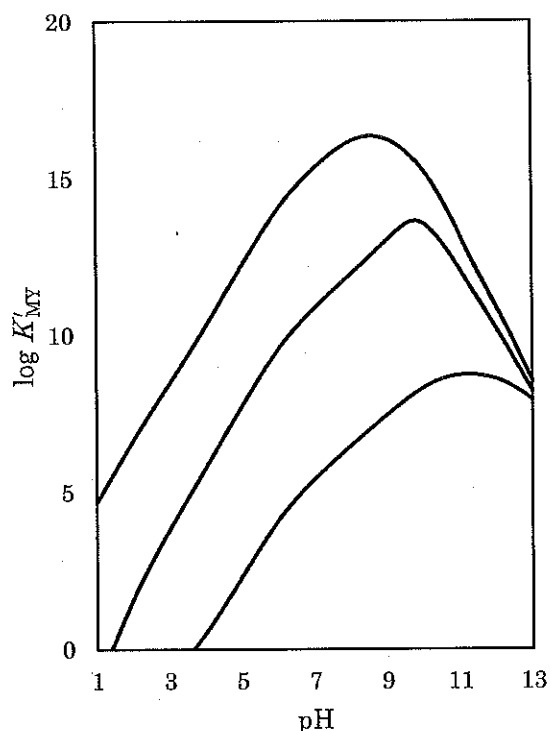
注意事項

- 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, 間4用, [2]の間1, 間2, 間3用, [2]の間4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 金属-EDTA キレート生成反応を用いた滴定法について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

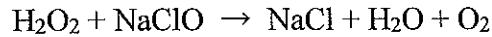
- (1) 濃度 0.01 mol dm^{-3} の金属イオン標準溶液を用いて 0.01 mol dm^{-3} のキレート標準溶液を標定するとき、滴定誤差を 0.1% 以下にするために必要な条件生成定数の値を求めよ。
- (2) 金属-ニトリロ三酢酸 (NTA) の生成定数は、金属-EDTA のそれに比べて大きい小さいか、理由とともに答えよ。
- (3) いくつかの金属-EDTA キレートの条件生成定数 (K'_{MY}) の pH 依存性の例を右図に示す。条件生成定数は、ある pH で最大で、それより酸性でも塩基性でも、値は小さくなる。条件生成定数がこのように変化する理由を説明せよ。



問2 Brønsted の強酸の水平化効果を、溶媒陽イオン (リオニウムイオン) または溶媒陰イオン (リエートイオン) を用いて説明せよ。

[1]は次ページへつづく

問3 過酸化水素と次亜塩素酸ナトリウムの反応

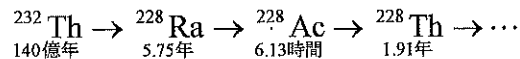


では、微弱な発光が観測される。次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 化学反応に伴う発光のことを何というか書け。
- (2) この反応における発光は、第一励起状態の酸素分子が生成することに起因する。この励起状態の酸素分子を何というか書け。また、この酸素分子における分子軌道の電子配置の特徴を基底状態の酸素分子と比較して説明せよ。
- (3) 第一励起状態の酸素分子を生成する他の方法として、光増感剤を用いたものがある。この方法について、どのような原理に基づくものか説明せよ。

問4 トリウム系列は ${}^{232}_{90}\text{Th}$ からはじまる天然放射壊変系列である。以下の問いに答えよ。

- (1) トリウム系列の最終生成核種で、原子番号が82、中性子数が魔法数の核種は何か書け。また、 ${}^{232}\text{Th}$ から最終生成核種までに α 壊変と β 壊変はそれぞれ何回起こるか求めよ。計算の過程も示せ。
- (2) トリウム系列に属するトリウムは ${}^{232}\text{Th}$ と ${}^{228}\text{Th}$ のみで、以下のような壊変をする(核種の下は半減期)。



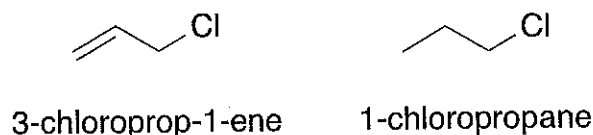
永続平衡が成り立っているトリウム系列を含む試料からトリウムのみを分離したとき、トリウムフラクションに含まれる ${}^{228}\text{Th}$ の放射能は経過時間とともにどのように変化するか説明せよ(正確な放射能を計算する必要はない)。

- (3) 天然に存在する ${}^{232}\text{Th}$ を含む十分古い試料であっても永続平衡が成り立っていない場合がある。考えられる原因を2つ挙げてそれぞれ説明せよ。

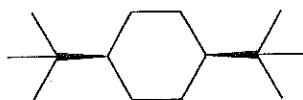
[2]

問1 求核置換反応に関する次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 脱離基 Cl, Br, I を脱離能の大きい順に並べよ。その理由を説明せよ。
- (2) 3-クロロプロパ-1-エンは1-クロロプロパンに比べて、 S_N1 反応の反応速度が速い。発生する中間体の構造をそれぞれ書き、その理由を説明せよ。

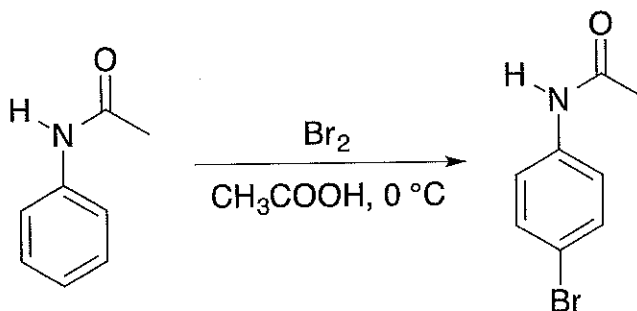


問2 *cis*-1,4-ジ-*tert*-ブチルシクロヘキサンの安定配座はねじれ舟形である。*cis*-1,4-ジ-*tert*-ブチルシクロヘキサンの椅子型配座と舟形配座の図を書き、その理由を説明せよ。



問3 芳香族求電子置換反応に関する次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) ベンゼンは臭化鉄などのルイス酸がないと臭素と反応しないが、フェノールはルイス酸が無くても臭素と速やかに反応する。この反応性の違いを説明せよ。
- (2) アセトアニリドの臭素化は、位置選択的に進行し、4-ブロモアセトアニリドが得られる。この位置選択性が発現する理由を説明せよ。



[2]は次ページへつづく

問4 DNA ポリメラーゼ I を用いた DNA の塩基配列決定法について、次の問い(1) から (6) に答えよ。

- (1) 鋳型 DNA と対合したプライマーの 3'-OH に DNA ポリメラーゼ I が付加させる基質の名称と、反応により形成される共有結合の名称を答えよ。
- (2) ジデオキシ法で用いられる (1) の分子の類似分子について、その名称と (1) の分子との構造の違いを答えよ。
- (3) (2) の分子を加えた時に DNA ポリメラーゼ I による反応はどのようになるか、理由とともに答えよ。
- (4) DNA ポリメラーゼ I で合成された DNA をそのままゲル電気泳動法を用い解析した。塩基配列の分析は可能かどうか、理由とともに答えよ。
- (5) DNA ポリメラーゼ I は PCR (polymerase chain reaction) を併用した塩基配列決定法に使用できるかどうか、理由とともに答えよ。
- (6) 得られた塩基配列を用いタンパク質をコードする領域を解析したい。タンパク質をコードする領域を判定する基準を説明せよ。

[3]

問1 水素分子イオン H_2^+ の分子軌道について、次の問い (1) から (3) に答えよ。なお、プランク定数を h , $\hbar = h/2\pi$, 電気素量を e , 電子質量を m_e , 水素原子核の質量を M , 真空の誘電率を ϵ_0 でそれぞれ表すものとする。

(1) H_2^+ のハミルトニアン \hat{H} は①式のように書ける。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}(\nabla_A^2 + \nabla_B^2) - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad \text{①}$$

ただし、 ∇_A^2 , ∇_B^2 および ∇_e^2 はそれぞれ水素原子核 A, B および電子のラプラシアン, r_A および r_B は水素原子核 A および B と電子との距離, R は核間距離を表す。①式の第 1~5 項各々に対応するエネルギーを説明せよ。また、分子軌道法の原点となるボルン-オッペンハイマー近似下でのハミルトニアンを示し、なぜ近似が成り立つか簡潔に説明せよ。

(2) H_2^+ の分子軌道 ψ の試行関数を、水素原子 A, B の $1s$ 軌道 $1s_A$, $1s_B$ の線形結合

$$\psi = c_A 1s_A + c_B 1s_B \quad \text{②}$$

とした場合、①式および変分原理から③式が導き出される。

$$\begin{aligned} c_A(E_{1s} + J - E) + c_B(E_{1s}S + K - ES) &= 0 \\ c_A(E_{1s}S + K - ES) + c_B(E_{1s} + J - E) &= 0 \end{aligned} \quad \text{③}$$

ただし J , K , S および E_{1s} はクーロン積分, 交換積分, 重なり積分および $1s$ 軌道のエネルギーである。③式からエネルギー E の 2 つの解が

$$E_{\pm} = E_{1s} + \frac{J \pm K}{1 \pm S} \quad \text{⑤}$$

となることを示せ。

(3) ⑤式の E_{\pm} それぞれに対応する分子軌道は、適当な係数 c を用いて $\psi_{\pm} = c(1s_A \pm 1s_B)$ のように書ける。 J , K および S の解析解から $E_+ < E_{1s}$ および $E_- > E_{1s}$ となるが、 ψ_+ および ψ_- のうち、どちらが結合性, および反結合性軌道かを述べよ。また、それぞれ結合軸方向における波動関数および電子密度の概形を解答用紙の図中に示せ。

[3]は次ページへつづく

問2 ファンデルワールスの状態方程式 $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$ について、次の問い(1)～(4)に答えよ。ここで、 P は圧力、 V_m はモル体積、 T は絶対温度、 R は気体定数、 a と b はパラメーターである。

- (1) 理想気体の状態方程式との相違点を、パラメーター a と b の物理的意味とともに説明せよ。
- (2) ファンデルワールスの状態方程式を変形して圧縮因子 $Z = PV_m/RT$ を表す式に書き直せ。
- (3) (2) で求めた式に級数展開

$$(1 - b/V_m)^{-1} = 1 + b/V_m + (b/V_m)^2 + (b/V_m)^3 + \dots$$

を適用し、第2ビリアル係数 $B(T)$ が近似的に $B(T) = b - a/RT$ で表されることを示せ。

- (4) $B(T) = b - a/RT$ の温度依存性に基づいて、低圧領域での圧縮因子 Z の圧力依存性が温度によってどのように変化するか説明せよ。

問3 理想気体中の分子の速さ v に対するマクスウェル分布

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

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

- (1) 分子の速さ v とその2乗 v^2 について、それぞれ平均値を求めよ。なお、次の定積分を用いてよい。

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

- (2) (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。