

令和4年度第1次募集（令和3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、表紙を含めて全部で7ページある。問題は、無機化学[1]，分析化学[2]，有機化学[3]，生化学[4]，量子化学[5]，化学統計力学[6]の計6題ある。これら6題の中から4題を選択し解答せよ。
- 3 解答用紙は全部で4枚ある。選択した問題ごとに解答用紙1枚を使用し、すべての解答用紙の所定の欄に、選択した問題番号（[1]～[6]）と受験番号を必ず記入すること。必要な場合、裏面を使用してもよい。
- 4 解答時間は9:00～11:00の120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 固体の電子状態に関するバンド理論について、次の問い(1)から(5)に答えよ。

- (1) バンドについて簡潔に説明せよ。
- (2) エネルギーバンドギャップについて簡潔に説明せよ。
- (3) フェルミ準位について簡潔に説明せよ。
- (4) 価電子帯および伝導帯について簡潔に説明せよ。
- (5) 金属および絶縁体のバンドとフェルミ準位の関係について、相違が明確になるよう説明せよ。

問2 典型元素の水素化物の構造に関する次の記述(1)と(2)について、混成軌道と原子価殻電子対反発則(VSEPR則)に基づいて、その理由を述べよ。

- (1)  $\text{PH}_3$ のH-P-H角 $93.3^\circ$ は、 $\text{NH}_3$ のH-N-H角 $106.8^\circ$ より小さい。
- (2)  $\text{OH}_2$ のH-O-H角 $104.5^\circ$ は、 $\text{NH}_3$ のH-N-H角より小さい。

問3  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  および  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  の構造を答え、その構造をとる理由を簡潔に述べよ。

## [2]

問1 電解質溶液中のイオンの濃度とその活量の関係について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

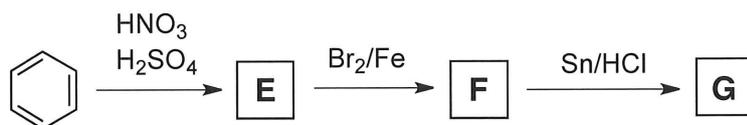
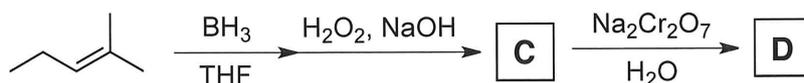
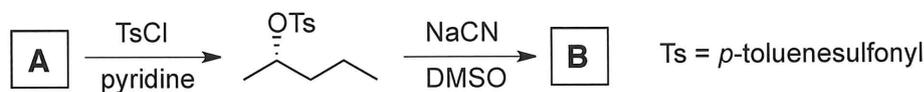
- (1) 溶液内のイオンの活量と分析濃度が異なる理由を説明せよ。
- (2) 電解質濃度が極めて低いときに成立する Debye-Hückel 極限式を導く際に用いられるイオンおよび溶媒に関する仮定を、それぞれ答えよ。
- (3) Debye-Hückel 極限式が成立しない高濃度では、電荷の等しいイオンが同じ濃度であっても、活量係数が異なることがある。その理由を書け。

問2 酸  $H_3A$  の酸解離反応に関する次の問い(1)から(4)に答えよ。ただし、解離可能な水素および水素イオンの全濃度は  $C_H$ 、 $A$  の全濃度は  $C_A$ 、逐次酸解離定数は、 $K_{a1}$ 、 $K_{a2}$  および  $K_{a3}$  とする。化学種濃度は  $[A]$  のように表し、電荷の表記は省略してよい。全ての活量係数は1とする。また、気体定数と絶対温度、Faraday 定数は、それぞれ  $R$ 、 $T$  および  $F$  とする。

- (1) 解離可能な水素および水素イオンに関する物質収支の式、および、 $A$  に関する物質収支の式を、それぞれ書け。ただし、溶媒の自己解離反応は無視してよい。
- (2) 平均プロトン付加数  $n$  の定義を示し、水素イオン濃度の関数として表せ。
- (3) 水素イオンだけに応答する適切な電極を用いる電位差滴定を考える。電極電位  $E$  を与える式を書け。ただし、見かけの標準電極電位は  $E_0$  とする。
- (4) (3) の電位差滴定実験により得られたデータから逐次酸解離定数を決定する方法について、簡潔に述べよ。

# [3]

問1 次の反応式の空欄AからGに入る最も適切な化合物の構造式を書け。AとBについては立体化学が分かるように書け。なお、各官能基の変換に必要な試薬量は十分加えてあるものとする。

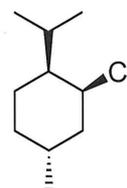


問2 次の問い(1)と(2)に答えよ。

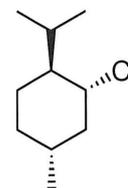
- (1) ベンゼンからプロピルベンゼンを合成する際、ベンゼンと塩化プロピルとの Friedel-Crafts 反応を用いることは適切ではない。その理由を説明せよ。
- (2) ベンゼンからプロピルベンゼンを選択的に合成するための適切な方法を反応式で書け。

問3 次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 塩化ネオメンチルは、エトキシドイオンとの反応で塩化メンチルより 200 倍速く HCl の脱離 (E2) 反応を行う。塩化ネオメンチルと塩化メンチルのそれぞれについて HCl が脱離する際の立体配座を書き、その理由を説明せよ。



塩化ネオメンチル



塩化メンチル

- (2) 塩化ネオメンチルの E2 反応で得られる主生成物の構造を書け。

問4 フェノールの  $pK_a$  値は 9.89 であるのに対し、*p*-ニトロフェノールの  $pK_a$  値は 7.15 である。なぜこのような大小関係になるのか、*p*-ニトロフェノールの共役塩基の共鳴構造を書いて、その理由を説明せよ。

## [4]

問1 タンパク質で見られる4つの連続したアミノ酸残基からなる逆ターンについて、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) タンパク質の2次構造の名称を答えよ。
- (2) 逆ターンの2番目のアミノ酸残基のほとんどがプロリンである。その理由を述べよ。
- (3) II型逆ターンの3番目のアミノ酸残基はグリシンであることが多い。その理由を述べよ。

問2 水溶液中のグリセロリン脂質のみからなる脂質2分子膜について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) グリセロリン脂質が脂質2分子膜を形成する理由を、熱力学的性質とグリセロリン脂質分子の形態的な特徴にもとづいて述べよ。
- (2) 転位温度以下での脂質2分子膜の状態について書け。また、脂質2分子膜の転位温度を高くするグリセロリン脂質の構造的な特徴を述べよ。
- (3) 転位温度以上の脂質2分子膜にコレステロールを加えると、脂質2分子膜の流動性はどのように変化するか、理由とともに述べよ。

## [5]

問1 電子の波動性について次の問い(1)から(3)に答えよ。ただし、プランク定数、電子の質量および光速を  $h$ ,  $m$  および  $c$  とせよ。

- (1) 電子が波動としての性質を持つと考えられる現象名を一つ書け。また、その現象が電子の波動性の根拠と考えられる理由を簡潔に説明せよ。
- (2) 電子の物質波の波長 $\lambda_E$ とその運動エネルギー $E$ との関係を表す関係式を $h$ と $m$ を用いて書け。
- (3) 1,3-ブタジエンの $\pi$ 電子のふるまいは長さ $a$ の井戸型ポテンシャルにより近似される。このとき1,3-ブタジエンが基底状態から第1励起状態へ遷移するときに吸収する光の波長 $\lambda$ を $a$ ,  $h$ ,  $m$ および $c$ を用いて書け。

問2 原子核に束縛されている電子について、以下の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 原子軌道 $3d_{z^2}$ に対応する主量子数、方位量子数および磁気量子数の値を書け。また、この軌道の節面の数を書け。
- (2) 多電子原子において、ある1個の電子の状態を求めるための独立粒子近似について簡潔に説明せよ。

## [6]

問1 状態方程式  $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$  に従う気体のモルエンタルピー  $H_m$  は、低圧領域で次式のように近似される。

$$H_m = (5/2) RT + (bRT - 2a) / V_m$$

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  $b$  は定数である。この式に基づいて、ジュールトムソン係数  $\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$  に関する次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) 定数  $a$  と  $b$  がともにゼロの場合は理想気体となる。この場合について、ジュールトムソン係数を求めよ。
- (2) 定数  $a$  がゼロで  $b$  が正值、すなわち分子間に引力が作用せず斥力だけが作用する場合について、ジュールトムソン係数の符号を、相互作用エネルギーの観点から説明せよ。
- (3) 定数  $a$  と  $b$  がともに正值の場合について、ジュールトムソン係数の符号の逆転温度を求めて、その符号の変化を説明せよ。

問2  $N$  個の互いに区別可能で相互作用のない分子からなる系について、次の問い

(1) と (2) に答えよ。

- (1) ミクロカノニカルアンサンブルについて説明せよ。
- (2) ボルツマン分布について説明せよ。