

令和4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、表紙を含めて全部で6ページある。
- 3 問題は、無機化学[1]、分析化学[2]、生化学[3]、量子化学[4]、化学統計熱力学[5]の計5題ある。あらかじめ届け出た専門科目の問題4題を選択し解答せよ。 あらかじめ届け出た専門科目以外の科目に解答した場合、その科目の解答は無効となる。
- 4 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]～[5]）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。
- 5 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。
- 6 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。
- 7 印刷不鮮明な箇所や落丁のある場合は申し出ること。
- 8 問題冊子と下書き用紙（2枚）は持ち帰ること。

[1]

問1 第一イオン化エネルギーについて、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 第一イオン化エネルギーの定義を書け。
- (2) LiからNeまで第一イオン化エネルギーが増加する理由を簡潔に書け。
- (3) 貴ガスの第一イオン化エネルギーが原子番号の増加に伴い減少する理由を簡潔に書け。

問2 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の3d軌道は、八面体型錯体中では安定な t_{2g} 軌道と不安定な e_g 軌道に結晶場分裂し、 t_{2g} 軌道に電子が入ることで結晶場安定化エネルギー(CFSE)が得られる。結晶場理論に基づいて、問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 各イオンが八面体型錯体を形成したときの3d電子の電子配置を示せ。ただし、金属イオンにより異なる電子配置をとる場合は、全ての電子配置を示せ。
- (2) 金属イオンの水和エンタルピーの大きさや錯体の生成定数などの大小関係には、 $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} \leq \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ のようなIrving-Williams系列がみられることがある。このようになる理由を説明せよ。

[2]

問1 物質の定量分析法には、物質と電磁波の相互作用を利用するものと利用しないものがある。次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 紫外可視分光光度法における物質の濃度と吸光度の関係およびその名称を書け。
- (2) 紫外可視分光光度法の感度を高める化学的な方法を述べよ。ただし、濃縮は除く。
- (3) 物質と電磁波の相互作用を利用しない分析法の名称と原理を書け。

問2 金属イオン M と配位子 L からなる錯体 ML の生成反応について、次の問い(1)から(5)に答えよ。ただし、 L は水素イオン H と反応して H_nL を生成する。また、化学種濃度は、例えば $[M]$ のように表せ。

- (1) ML の全生成定数 β を書け。
- (2) 金属イオン全濃度 C_M に関する物質収支の式を書け。
- (3) H_nL の全生成定数を $\beta_n(L)$ として、 L の全濃度 C_L に関する物質収支の式を書け。
- (4) 全副反応係数 α_L を書け。
- (5) β および α_L を用いて条件全生成定数 β' を書け。

[3]

問1 核酸について、次の問い(1)から(6)に答えよ。

- (1) ヌクレオチド内のリン酸と糖の結合により核酸のポリマーが形成される。リン酸により形成される結合の名称を書け。また、リボヌクレオチドからなるジヌクレオチドの構造式を書け。なお、塩基の構造はBと省略してよい。
- (2) 二本鎖DNAを徐々に加熱したところ、260 nmの吸光度が増加して一定となった。加熱後のDNAの状態を書け。
- (3) B型DNAは細胞内でタンパク質と相互作用し、ヌクレオソームを経て30 nmクロマチン繊維を形成する。それぞれの構造体形成の過程で必要なタンパク質の名称を書け。
- (4) 2本鎖DNA内のシトシンは亜硝酸によりウラシルに変化する。シトシンがウラシルに変化する反応機構を書け。また、生じたウラシルをDNAグリコシラーゼを用いて修復するDNA修復機構の名称を書け。
- (5) 開始コドンから終止コドンまでのヌクレオチドの数が1800であるタンパク質のDNAがある。このタンパク質のアミノ酸数を求め、その根拠も述べよ。
- (6) DNAからタンパク質が生じる過程に必要な3種類のRNAの名称と機能を書け。

[4]

問1 2原子分子の運動について、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 2原子分子の運動の自由度の総数を書け。
- (2) 分子の運動を3つに分類した時のそれぞれの名称および自由度の数を書け。
- (3) ${}^1\text{HF}$ の水素原子を重水素 ${}^2\text{H}$ に置換した時の(2)で分類した3つの分子運動モードの変化について、換算質量の変化に基づいて簡潔に説明せよ。
- (4) 原子の量子的調和振動の振幅に関して、古典的運動との違いをトンネル効果の用語を用いて述べよ。

問2 原子間結合について、次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) HF 分子における分極について、分子軌道に参与する各原子軌道とそのエネルギーを用いて説明せよ。
- (2) He_2 分子が安定に存在しない理由を原子軌道の線形結合(LCAO)法による分子軌道内の電子配置と結合次数を用いて説明せよ。

[5]

問1 二酸化炭素の性質について、次の問い(1)から(4)に答えよ。なお、二酸化炭素の三重点の温度と圧力は、それぞれ 217 K と 5.0 bar であり、また、臨界点の温度、圧力、およびモル体積は、それぞれ 304 K, 72 bar, $93.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ である。

- (1) 縦軸を圧力 P , 横軸を絶対温度 T として、三重点と臨界点を含めた状態図の概略を書け。また、状態図に基づいて、純物質としての二酸化炭素の昇華現象を観測するための熱力学的な条件を説明せよ。
- (2) 縦軸を圧力 P , 横軸をモル体積 V_m として、臨界点を中心とした状態図の概略を書き、臨界温度の等温線と超臨界状態の領域を示せ。また、物質の三態と比較した超臨界状態の特徴について説明せよ。
- (3) 一酸化炭素と二酸化炭素の標準生成エンタルピーは、それぞれ -111 kJ/mol と -394 kJ/mol で与えられる。298 K, 1 bar の下で、一酸化炭素が燃焼して二酸化炭素に変化するときの反応熱を求めよ。また、298 K から 2000 K の温度範囲で、各気体のモル定圧熱容量 C_p が絶対温度 T の関数で与えられるとき、その範囲の任意の温度で、1 bar の下、一酸化炭素が燃焼して二酸化炭素に変化するときの反応熱を求める方法を説明せよ。
- (4) 300 K と 2000 K での二酸化炭素のモル定圧熱容量は、それぞれ $37.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ と $61.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ であるのに対して、アルゴンのモル定圧熱容量は $20.8 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ で温度に依存しない。両者の数値および温度依存性のそれぞれの違いについて、分子の運動の自由度と理想気体の各運動モードに対する分子分配関数、および気体定数 $R = 8.31 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ に基づいて説明せよ。