

平成28年度第1次募集（平成27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、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, 問2用、[1]の間3, 問4用、[2]の間1, 問2, 問3用、[2]の間4, 問5用、[3]の間1, 問2用、[3]の間3, 問4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 濃度  $C_{HA}$  の弱酸 HA と濃度  $C_{MA}$  の塩 MA を含む溶液について、次の問い (1) から (5) に答えよ。ただし、化学種濃度は  $[A^-]$  のように表せ。

- (1) M および  $A^-$  に関する物質収支の式を書け。
- (2) HA の質量作用則を書け。ただし、酸解離定数を  $K_a$  とせよ。
- (3) 電荷収支の式を書け。
- (4)  $[HA] = C_{HA}$  および  $[A^-] = C_{MA}$  と近似できる条件を書け。
- (5) (4) の条件下で、 $pH = pK_a + \log(C_{MA}/C_{HA})$  となることを示せ。

問2 金属イオン  $M^{2+}$  と塩化物イオン  $Cl^-$  の錯形成反応について、次の問い (1) から (4) に答えよ。ただし、 $M^{2+}$  および  $Cl^-$  のいずれも副反応がないものとする。また、化学種濃度は  $[M^{2+}]$  のように表せ。

- (1)  $M^{2+}$  と  $Cl^-$  の全濃度  $C_M$  と  $C_{Cl}$  および遊離塩化物イオン濃度  $[Cl^-]$  を用いて  $Cl^-$  の  $M^{2+}$  に対する平均配位数  $n'$  を表せ。
- (2)  $n'$  が金属イオン濃度に依存しない場合、生成する錯体の化学量論についてわかることを書け。
- (3) 錯体  $[MCl_n]^{(2-n)+}$  の全生成定数  $\beta_n$  の定義式を書け。
- (4)  $n'$  を  $\beta_n$  および  $[Cl^-]$  を用いて表せ。

[1]は次ページへつづく

問3 結晶場理論によれば、正八面体型錯体  $ML_6$  中の金属イオンの d 軌道は 2 つのエネルギー準位に分裂する。次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) 自由金属イオンの縮重した d 軌道のエネルギーと、金属錯体中で分裂した d 軌道のエネルギーがわかるようにエネルギー準位の略図を描け。このとき、分裂の大きさを  $\Delta_o$  として、それぞれのエネルギー準位を  $\Delta_o$  を用いて表せ。また、金属イオンの d 軌道が分裂する理由を説明せよ。
- (2) コバルト (原子番号 27) の正八面体型錯体  $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$  と  $[Co^{III}F_6]^{3-}$  の電子配置は、それぞれ低スピン状態、高スピン状態である。各錯体の d 電子の配置を図示し、各錯体の磁性について説明せよ。
- (3) 配位子が異なることで (2) のような電子配置になる理由を説明せよ。

問4 ホスフィンおよびその誘導体 ( $PX_3$ ,  $X = H, F, CH_3, C(CH_3)_3, C_6H_5$  など) の P 原子が金属イオンに配位するとき、 $PX_3$  の配位子としての強さは、置換基 X の種類によって複雑に変わる。この理由を、配位子の電子的要因と立体的要因をもとに説明せよ。

## [2]

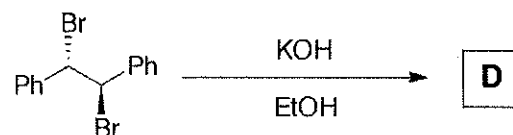
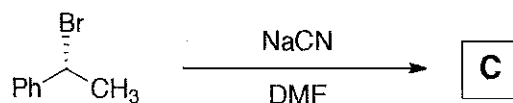
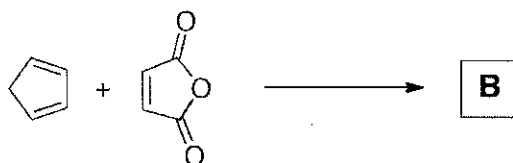
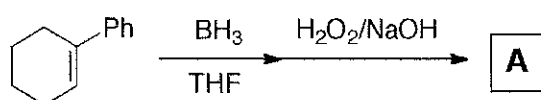
問1 Friedel-Crafts 反応に関する次の問い (1) と (2) に答えよ。

- (1)  $\text{AlCl}_3$  存在下、ベンゼンと1-クロロプロパンから *n*-プロピルベンゼンを選択的に合成することはできない。その理由を説明せよ。
- (2) Friedel-Crafts アシル化を利用すれば、ベンゼンから *n*-プロピルベンゼンを2段階で合成することができる。反応スキームと必要な試薬を書け。

問2 1,3-シクロペンタジエンの酸性度は炭化水素として比較的高い ( $\text{p}K_a = 16$ ) のに対し、1,3,5-シクロヘプタトリエンの酸性度は低い ( $\text{p}K_a = \text{約} 36$ )。次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) 1,3-シクロペンタジエンと1,3,5-シクロヘプタトリエンの構造を書け。
- (2) 1,3-シクロペンタジエンと水酸化ナトリウムとの反応で生じるシクロペンタジエニルアニオンの  $\pi$  電子の数を答えよ。
- (3) 2つの炭化水素の酸性度に大きな差が生じる理由を説明せよ。

問3 次の反応で得られる主生成物 A~D の構造を立体化学がわかるように書け。



( THF = tetrahydrofuran  
DMF = *N,N*-dimethylformamide )

[2]は次ページへつづく

問4 Sodium dodecyl sulfate (SDS) ポリアクリルアミドゲル電気泳動法を用いてタンパク質の分子量を解析した。次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 分子量の解析にポリアクリルアミドゲルのどのような特性を用いているか書け。また SDS で処理したタンパク質試料はポリアクリルアミドゲル内をどちらの電極に向かって移動するか、説明せよ。
- (2) SDS のみで処理したタンパク質 A の分子量は 100000 と測定された。タンパク質 A を SDS とメルカプトエタノールで処理した場合は 60000 の分子量に相当するタンパク質 B のみが検出された。タンパク質 A の構造を化学的に推定せよ。
- (3) アミノ酸の平均分子量を 100 とした場合、タンパク質 B のオープンリーディングフレームをコードしている RNA の塩基の長さを求めよ。

問5 生化学の標準状態(温度 298 K、pH 7.0、NaCl 濃度 0.15 M)で、DNA は二重らせん構造を形成している。次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 溶液中の NaCl は DNA 二重らせん構造の安定性にどのように作用するか説明せよ。
- (2) 溶液の pH を 11 としたとき、DNA 二重らせん構造はどのようにになるか説明せよ。
- (3) RNA も部分的に二重らせん様構造を形成する。この構造の名称を書け。また主要な 3 種類の RNA のうち、この構造を 3 つ有するもっとも低分子な RNA の名称と機能を説明せよ。

# [3]

問1 1,3-シクロブタジエン(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)について、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) クーロン積分、共鳴積分および  $\pi$  電子の軌道エネルギーをそれぞれ  $\alpha$ 、 $\beta$  および  $E$  として Hückel の永年行列方程式を書け。
- (2) 単純 Hückel 法より  $\pi$  電子の軌道エネルギーを求めよ。計算の過程も示せ。ただし、次の①式を用いても良い。

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{21} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} \\ + a_{31} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - a_{41} \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{32} & a_{33} & a_{34} \end{vmatrix} \quad \text{①}$$

- (3) 基底状態の  $\pi$  電子の電子配置図を書け。
- (4) 1,3-シクロブタジエンは4回軸を1つ、2回軸を4つ持つ。それぞれの回転軸を分子構造に対して図示せよ。

問2 原子の電子状態を表記する方法として原子の項の記号が使われる。項の記号は、全軌道角運動量  $L$ 、全スピン角運動量  $S$ 、および  $L$  と  $S$  をベクトルの足し合わせた全角運動量  $J$  に基づいて表記される。次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 基底状態のパナジウム原子(原子番号23)の項の記号は  $^4F$  と表される。このときの  $L$  および  $S$  の量子数をそれぞれ示せ。
- (2) ナトリウム原子の発光スペクトルにおいて、最低励起状態から基底状態への遷移を解析すると、2本の信号を観測することができる。その理由を項の記号に基づいて説明せよ。
- (3) ナトリウム原子の発光スペクトルにおいて、第二励起状態から基底状態への遷移は観測されない。その理由を項の記号に基づいて説明せよ。

[3]は次ページへつづく

問3 ②式で示される、閉じた系のギブス自由エネルギー $G$ の微分を表す式について、以下の問い(1)と(2)に答えよ。

$$dG = VdP - SdT \quad \text{②}$$

ここで、 $V$ は体積、 $P$ は圧力、 $S$ はエントロピー、 $T$ は絶対温度である。

(1) ある金属のモル定圧熱容量 $C_p$ の温度依存性は、低温領域( $T \geq 0$  K)で近似的に③式で表される。

$$C_p = aT^3 + bT \quad \text{③}$$

ここで、 $a$ と $b$ は定数である。このとき、定圧下でのエントロピーとギブス自由エネルギーの温度依存性を表す式を求めよ。

(2) 純物質の融点が圧力に依存することを、②式に基づいて、固体と液体の化学ポテンシャルの温度と圧力依存性の観点から説明せよ。

問4 カノニカル分布に対する分配関数 $Q$ は、系のある状態 $i$ でのエネルギー $E_i$ によって次の④式で表される。

$$Q = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \text{④}$$

ここで、 $\beta$ は $(kT)^{-1}$ 、 $k$ はボルツマン定数である。次の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 系の平均のエネルギー $\langle E \rangle$ が、次の⑤式で表されることを示せ。

$$\langle E \rangle = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad \text{⑤}$$

(2) 体積 $V$ の容器中にある $N$ 個の単原子分子からなる理想気体において、分子分配関数 $q$ は次の⑥式で表される。

$$q = \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \beta^{-3/2} \quad \text{⑥}$$

ここで、 $h$ はプランク定数、 $m$ は原子の質量である。系の平均のエネルギー $\langle E \rangle$ と定積熱容量を求めよ。