

平成28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 酢酸 AcOH の希薄溶液について、次の問い(1)から(5)に答えよ。ただし、化学種の電荷は省略して、酢酸イオン AcO の濃度は[AcO]、活量は  $a_{\text{AcO}}$ 、活量係数は  $\gamma_{\text{AcO}}$ 、標準状態における  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  あたりの化学ポテンシャルは  $\mu_{\text{AcO}}^\circ$  のように表せ。また、 $R$  および  $T$  は、それぞれ気体定数および絶対温度である。

- (1) 酢酸の活量  $a_{\text{AcOH}}$  を用いて酢酸の化学ポテンシャル  $\mu_{\text{AcOH}}$  を表せ。  
 (2) 酢酸の濃度[AcOH]を  $a_{\text{AcOH}}$  および  $\gamma_{\text{AcOH}}$  を用いて表せ。  
 (3) 酢酸の酸解離反応の標準 Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  は、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(a_{\text{AcO}} \cdot a_{\text{H}} / a_{\text{AcOH}})$$

であることを示せ。ただし、 $\Delta G^\circ = \mu_{\text{AcO}}^\circ + \mu_{\text{H}}^\circ - \mu_{\text{AcOH}}^\circ$  である。

- (4) 濃度を用いた酸解離定数  $K_a^\circ$  を用いて、熱力学的酸解離定数

$$K_a^T = a_{\text{AcO}} \cdot a_{\text{H}} / a_{\text{AcOH}}$$

を表せ。

- (5)  $K_a^\circ$  が定数となるための熱力学的および実験的な条件をそれぞれ述べよ。

問2 中和指示薬 HIn について、次の問い(1)から(5)に答えよ。ただし、化学種の電荷は省略して濃度は[In]のように表せ。

- (1) HIn および In のモル吸光係数  $\varepsilon_{\text{HIn}}$  および  $\varepsilon_{\text{In}}$  を用いて、吸光度  $A$  を HIn および In の濃度の関数として表せ。ただし、光路長を  $l$  とする。  
 (2) HIn の酸解離定数  $K_a$  を [HIn]、[In] および pH の関数として表せ。  
 (3) [HIn] = [In] となる pH 値が、 $\text{p}K_a$  値に等しいことを示せ。  
 (4) 中和指示薬の全濃度  $C$  を [HIn] および [In] の関数として表せ。  
 (5)  $A$  の最大値  $A^{\text{MAX}}$  と最小値  $A^{\text{MIN}}$  の中点  $A^{1/2}$  を与える pH 値が、 $\text{p}K_a$  値に等しいことを示せ。ただし、 $\varepsilon_{\text{HIn}} > \varepsilon_{\text{In}}$  とする。

[1]は次ページへつづく

問3 ある中性の原子から電子を1個取り去り、1価の陽イオンにするときに必要なエネルギーを、第1イオン化エネルギーという。また、中性の原子に電子を1個与え、1価の陰イオンにするとき生じるエネルギーを電子親和力という。これらエネルギーについて、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 同族元素の第1イオン化エネルギーは、周期の増加にしたがってどのように変化するか、理由とともに述べよ。
- (2) 同一周期の典型元素の第1イオン化エネルギーは、原子番号の増加にしたがってどのように変化するか、理由とともに述べよ。
- (3) ほとんどの元素の電子親和力は正の値である。この理由を述べよ。
- (4) 無限に離れて存在するLi原子とCl原子から、 $\text{Li}^+$ と $\text{Cl}^-$ からなるLiCl分子が生成するときのエネルギー変化は発熱か吸熱か、値を示して答えよ。ただし、Li原子のイオン化エネルギーを $8.6 \times 10^{-19}$  J、Cl原子の電子親和力を $5.8 \times 10^{-19}$  J、LiClの結合距離を $2.0 \times 10^{-10}$  m、電気素量を $1.6 \times 10^{-19}$  C、真空の誘電率を $8.9 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>とする。

問4 同じ電磁波であるエックス線(X線)とガンマ線( $\gamma$ 線)の違いについて述べよ。

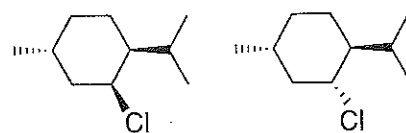
## [2]

問1 ハロゲン化アルキルの反応に関する次の問い(1)から(3)に答えよ。

(1) 次のハロゲン化アルキルを  $S_N1$  反応に対する反応性が高い順に並べよ。



(2) 塩化ネオメンチルの E2 反応で得られるアルケン(主生成物)の構造を書け。



塩化ネオメンチル      塩化メンチル

(3) 塩化メンチルの E2 反応で得られるアルケン(主生成物)の構造を書け。

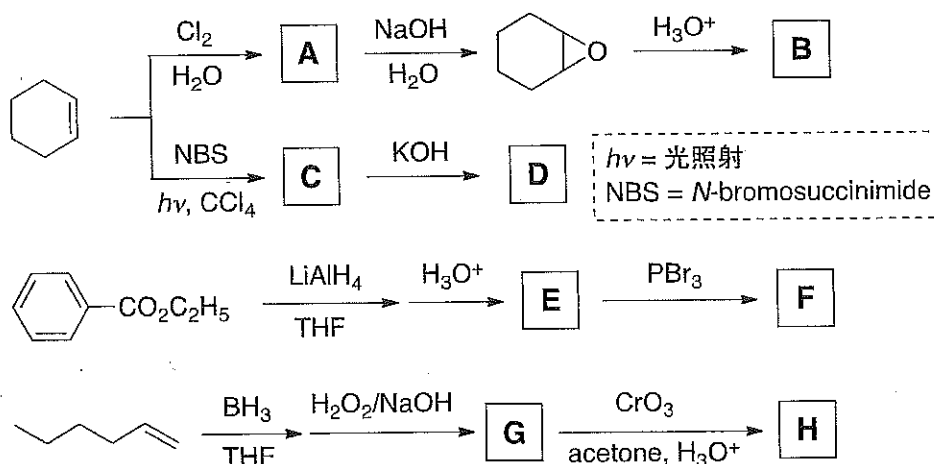
問2 芳香族複素環化合物に関する次の問い(1)から(3)に答えよ。

(1) ピリジン(分子式  $C_5H_5N$ ) とピロール(分子式  $C_4H_5N$ ) はいずれも芳香族性を示す。それぞれの化合物について、 $\pi$ 軌道を構成する p 軌道の図を描き、Hückel の  $4n+2$  則を満たすことがわかるように電子、電子対をそれぞれ「 $\cdot$ 」、「 $:$ 」で書き入れよ。

(2) ピリジンは塩基性を示すのに対し、ピロールは塩基性を示さない。理由を説明せよ。

(3) 複素五員環化合物であるイミダゾール(分子式  $C_3H_4N_2$ ) は塩基性を示すかどうか、理由とともに答えよ。

問3 次の反応で得られる主生成物 A~H の構造を書け。A、B については、立体化学がわかるように書くこと。



[2]は次ページへつづく

問4 タンパク質 A は、球状で分子量の異なる  $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  の 3 種類のサブユニットからなる混成四量体である。次の問い (1) から (3) に答えよ。

- (1) タンパク質の三次構造と四次構造の定義を説明せよ。また分子量が大きなタンパク質は四次構造を形成している場合が多い。四次構造を取ることによって得られる生化学的な利点を述べよ。
- (2) 精製したタンパク質 A の構造を解析したところ、 $\alpha$ 、 $\beta$  および  $\gamma$  サブユニットのモル比は 2:1:1 であること、 $\gamma$  サブユニットの分子量が最小であること、異なるサブユニット間でのみ Cys 残基を介した共有結合が 1 箇所生じていることがわかった。 $\alpha$ 、 $\beta$  サブユニットを同定し、さらに、どのサブユニット間に共有結合が生じているか明らかにするためにはどうすればよいか。その方法を具体的な例をあげて説明せよ。
- (3) 精製した  $\alpha$  サブユニットの 1.00 mg をアミノ酸分析すると 56.5  $\mu\text{g}$  のロイシン (分子量 = 113) および 37.2  $\mu\text{g}$  のトリプトファン (分子量 = 186) が得られた。 $\alpha$  単量体の最小分子量を答えよ。

問5 糖について次の問い (1) から (3) に答えよ。

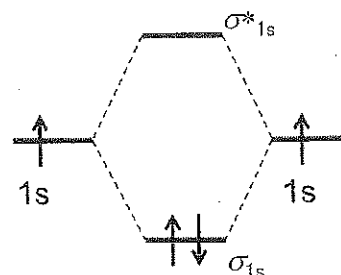
- (1) グルコースの C6 の水酸基を酸化しグルクロン酸を得た。 $\beta$ -D-グルクロン酸の構造式を書け。
- (2) グルコースの C2 の水酸基をアミノ基に置換した分子がグルコサミンである。 $\beta$ -D-グルコサミンの構造式を書け。
- (3) グルコサミンのアミノ基がアセチル化されると N-アセチルグルコサミンとなる。この分子が  $\beta$ -1,4 結合したポリマーの名称と構造式、および生物学的機能を書け。

### [3]

問1 原子および分子の電子状態について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

(1) シュレディンガー方程式から得られる量子状態は、主量子数  $n$ 、方位量子数  $l$ 、磁気量子数  $m$ 、スピン磁気量子数  $m_s$  の4つの量子数によって定義される。 $n=4$  の場合の全状態数を求めよ。また計算の過程も示せ。

(2) 等核二原子分子  $H_2$  の分子軌道エネルギー準位図は右図のように書ける。等核二原子分子  $Be_2$  および  $C_2$  を考えた場合、分子軌道エネルギー準位図を、軌道の記号( $\sigma_{1s}$  など)と共に書け。また、それぞれの結合次数も示せ。



(3) 等核二原子分子  $C_2, N_2, F_2$  の解離エネルギーの大きさの順序を理由と共に示せ。

図1.  $H_2$  分子の分子軌道エネルギー準位図

問2  $H_2O$  分子は  $C_{2v}$  対称性を持ち、その対称要素は  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$  となることが知られている。次の問い(1)および(2)に答えよ。

(1) 対称要素は  $3 \times 3$  の行列  $T$  として表記することもできる。つまり、ある点  $(x_1, y_1, z_1)$  は対称操作  $T$  により  $(x_2, y_2, z_2)$  に移動することになる。上記のそれぞれの対称要素に対応する  $T$  を示せ。

表1.  $C_{2v}$  対称性の群の掛け算の表

第二の操作	第一の操作			
	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma_v'$
$E$	$E$			
$C_2$		$E$		
$\sigma_v$			$E$	
$\sigma_v'$				$E$

(2) 表1に示した  $C_{2v}$  対称性の群の掛け算の表を完成させよ。

[3]は次ページへつづく

問3 物質量  $n_A$  の液体 A と物質量  $n_B$  の液体 B を混合した溶液の絶対温度  $T$  における体積  $V$  が次式で与えられている。

$$V = \alpha n_A + \beta n_B + \gamma \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} \quad \text{①}$$

ここで、 $\alpha, \beta, \gamma$  は定数である。次の問い (1) と (2) に答えよ。

(1) 混合溶液中の成分 A と B の各部分モル体積、および液体 A と B のモル体積をそれぞれ求めよ。

(2) 混合溶液中の成分 A と B の各部分モル体積を  $V_A$  と  $V_B$  で表すとき、

$$V = n_A V_A + n_B V_B \quad \text{②}$$

の関係が成り立つことを示せ。

問4 カノニカル分布に対する分配関数  $Q$  を用いて、系のエントロピー  $S$  は次の③式で表される。

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q \quad \text{③}$$

ここで、 $U$  は内部エネルギー、 $T$  は絶対温度、 $k$  はボルツマン定数である。次の問い (1) から (4) に答えよ。

(1) ヘルムホルツ自由エネルギー  $A$  の定義を示し、 $Q$  を用いて  $A$  を表せ。

(2)  $A$  を  $T$  と体積  $V$  の関数とみなして、 $A$  の全微分の式を示せ。

(3)  $A$  を用いて圧力  $P$  を表わせ。

(4) 系を理想気体として、その分子分配関数  $q$  が次の④式で表されるとき、 $V$  と  $T$  を用いて  $P$  を表す式を求めよ。計算の過程も示せ。

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{④}$$

ここで、 $\Lambda$  は熱波長である。