

令和2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、表紙を含めて全部で7ページある。問題は、無機化学・分析化学分野[1][2]，有機化学・生化学分野[3][4]，物理化学分野[5][6]の計3分野6題ある。これら6題の中から4題を選択し解答せよ。ただし、各分野から必ず1題以上を選択すること。
- 3 解答用紙は全部で4枚ある。解答は、問題ごとに指定された解答用紙にそれぞれ記入すること。また、選択した問題番号（[1]～[6]）を○で囲み、受験番号を各解答用紙の指定された欄内に必ず記入すること。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 エチレンジアミン四酢酸 (EDTA, $H_4\text{edta}$) を用いる Ca^{2+} と Mg^{2+} の分別滴定の操作に関する次の問い (1) から (4) に答えよ。

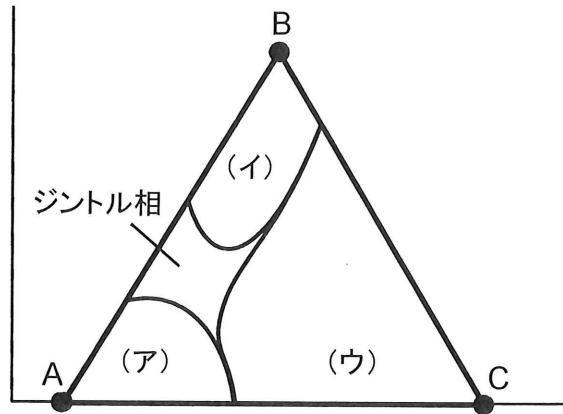
操作 A : Ca^{2+} と Mg^{2+} を含む試料水溶液の pH を 10 に調整し, BT 指示薬を用いて滴定すると, Ca^{2+} と Mg^{2+} を合わせた濃度が得られる。

操作 B : 試料水溶液に KOH を加えて pH を 13 にすると Mg^{2+} は水酸化物として沈殿する。NN 指示薬を用いて滴定すると, Ca^{2+} のみの濃度が得られる。

- (1) キレート滴定では溶液の pH 調整が重要である。滴定中の溶液内に存在する化学種の例を示して理由を述べよ。
- (2) 0.01 mol dm^{-3} の EDTA 標準溶液を用いて 0.01 mol dm^{-3} 程度の未知試料の滴定を行う場合, 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下限の値を求めよ。滴定に伴う体積変化を無視して良い。
- (3) 試料水溶液の pH が, 10.0 と 13.0 のときの副反応係数 $\alpha_{\text{H}}(\text{edta})$ の値を求めよ。EDTA の酸解離定数は, $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.0$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 2.8$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 6.0$, $\text{p}K_{\text{a}4} = 10.0$ とする。
- (4) 操作 B において, $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ の Mg^{2+} を 99.9% 以上沈殿させるために必要な $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積の上限の値を求めよ。 $[\text{Mg}(\text{OH})]^+$ の生成は無視して良い。

[2]

問1 下の図はケテラーの三角形とよばれ、二元化合物を結合様式によって分類するとき用いられる。次の問い(1)から(3)に答えよ。



- (1) 元素 X および Y の電気陰性度を $\chi(X)$ および $\chi(Y)$ として、図の縦軸および横軸をそれぞれ電気陰性度を用いて表せ。
- (2) 図の (ア), (イ), (ウ) に対応する結合様式をそれぞれ書け。
- (3) 三角形の頂点 A, B, C に対応する物質は何か書け。そのように選んだ理由も記せ。

問2 次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 電子捕獲壊変 (EC 壊変) では、特性 X 線が必ず放出され、核種によっては γ 線が放出される場合がある。これらの電磁波が放出される原理をそれぞれ説明せよ。
- (2) 質量数 A の核種が α 壊変したときに解放されるエネルギー (Q) と放出される α 線のエネルギー (E_α) との関係を示せ。求めた過程も示せ。ただし、原子質量は質量数に等しいとしてよい。
- (3) β^+ 壊変核種を含む物質からは、0.511 MeV のエネルギーをもつ 2 つの γ 線が互いに反対方向 (180°) に放出される。この理由を説明せよ。
- (4) 単一エネルギーで方向のそろったある強度の γ 線を物質に照射すると、入射方向と同一方向に通過する γ 線は、エネルギーを変化させずに強度が減少する。この理由を説明せよ。

[3]

問1 グリセルアルデヒド (2,3-ジヒドロキシプロパナール) について, 次の問い (1) から (4) に答えよ。

- (1) 構造式を書き, 不斉炭素を*で示せ。
- (2) 不斉炭素に結合する四つの異なる置換基について, Cahn-Ingold-Prelog 則により順位を付けよ。
- (3) 二つの光学異性体を Fischer 投影式で書き, それぞれの R,S 配置を示せ。
- (4) 二つの光学異性体を (+) と (-) で区別することもある。それぞれの違いを簡潔に説明せよ。

問2 AlCl_3 を触媒とし, ベンゼンと 1-クロロブタンの Friedel-Crafts 反応を 0°C で行くと, 2-フェニルブタンと 1-フェニルブタンが生成する。生成物が二種類となる理由を書け。

問3 シクロヘキサノールを SOCl_2 と反応させると, $\text{S}_\text{N}2$ 反応が進行してクロロシクロヘキサン, SO_2 , HCl が生成する。曲がった矢印を用いて, この反応の機構を書け。

[4]

問1 細胞は、細胞膜により外界と仕切られており、細胞内は様々な生体分子により構成されている。今回、形質転換した大腸菌からプラスミド DNA を抽出する実験を行った。次の問い(1)から(5)に答えよ。

- (1) 次の 50 残基からなるアミノ酸配列を含む膜タンパク質が細胞膜に存在する場合、膜貫通 α ヘリックスをつくれる連続する 20 アミノ酸配列は、何番目から何番目のアミノ酸に該当するか答えよ。

1 10 20 30 40 50
RKLYSWWNL I MILLQYFAIM GNLVMNTGDV NELTANTITT LFFTHSVTKF

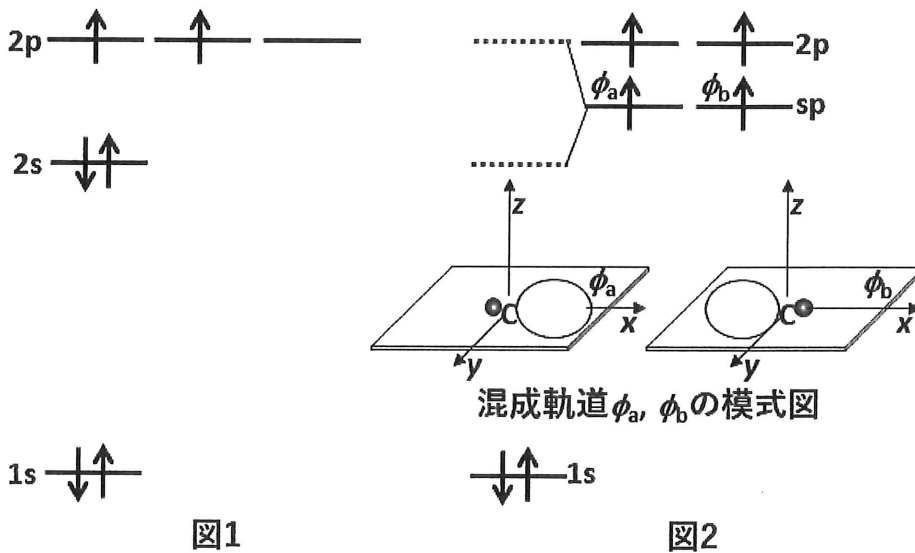
- (2) 大腸菌の懸濁液に、SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)と水酸化ナトリウム混合液を加えた。このとき、SDS が細胞膜に与える影響について説明せよ。
- (3) (2) の操作後、酢酸カリウム緩衝溶液を加えると、ゲノム DNA は沈殿し、プラスミド DNA が可溶化画分に抽出された。ゲノム DNA とプラスミド DNA が分離される理由を説明せよ。
- (4) (3) で得られた可溶化画分に等量のイソプロパノールを加え遠心すると、プラスミドを含む沈殿物が得られた。一方、等量のエタノールを加えても沈殿は生じなかった。イソプロパノールを加えたときのみ沈殿が生じた理由を答えよ。
- (5) (4) で得られたプラスミド DNA をアガロース電気泳動したところ、直鎖状 DNA から予想される分子量より大きいバンドと小さいバンドも検出された。大きいバンドと小さいバンドで検出されたプラスミド DNA が、それぞれどのような状態か説明せよ。

[5]

問1 五種類の分子 Xe, N₂, O₂, CO₂, H₂O の中から, 次の (a) から (e) それぞれに該当する分子をすべて選び, その分子式を書け。

- (a) 無極性分子
- (b) 磁性分子
- (c) ラマン散乱活性な分子
- (d) 赤外吸収活性な分子
- (e) 分子回転に関する三つの慣性モーメントが全部異なる分子

問2 図1は炭素原子の基底状態における電子配置である。また, 図2は炭素原子の sp 混成状態の電子配置ならびに混成軌道の模式図である。炭素原子の混成軌道に関する次の問い (1) と (2) に答えよ。



- (1) 図2にならって, sp²混成状態の電子配置ならびに混成軌道の模式図を書け。
- (2) 混成状態は基底状態ではない。しかし, 炭素原子は, 混成状態を形成して多原子分子をつくる傾向がある。混成状態が炭素の分子形成にとって有利になる理由を述べよ。

[6]

問1 閉じた系で体積変化以外の仕事のない場合について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

(1) 熱力学の基本式 $dU = TdS - PdV$ とエンタルピー H の定義 $H = U + PV$ から、 $dG = VdP - SdT$ を導け。ここで、 U , T , S , P , V , G は、それぞれ、系の内部エネルギー、絶対温度、エントロピー、圧力、体積、ギブスエネルギーを表す。

(2) $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ と $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ を導け。

(3) 理想溶液中の成分 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

で表せる。ここで、 μ_i^* と x_i は、それぞれ成分 i の純粋な液体状態での化学ポテンシャルとモル分率を表し、 R は気体定数である。2成分混合系における、定温かつ定圧下での混合に伴うギブスエネルギー、体積、およびエントロピーの各変化を求めよ。

問2 理想気体の二原子分子の振動運動が調和振動で記述できるとき、振動の分子分配関数 q は

$$q = \sum_{v_n=0}^{\infty} \exp(-\beta v_n h c \nu) = \{1 - \exp(-\beta h c \nu)\}^{-1}$$

で表せる。ここで、 β は $(kT)^{-1}$ 、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 v_n は振動の量子数、 h はプランク定数、 c は光速度、 ν は振動数である。次の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 振動運動の基底状態 ($v_n = 0$) にある分子数の割合を求めよ。

(2) 振動運動のエネルギーの平均値を求めよ。