

令和5年度第1次募集（令和4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 選 抜

数理物質科学専攻

化学

A 2

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]，化学統計熱力学[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 イオン結晶に関する次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) イオン結晶における格子エンタルピーの定義を書け。
- (2) NaF と MgO はともに NaCl 型の結晶構造をとり、格子定数はほとんど同じである。NaF の格子エンタルピー 923 kJ mol^{-1} から、MgO の格子エンタルピーを推定せよ。求めた過程も示せ。
- (3) X^+ と Z^- とからなるイオン結晶の格子エンタルピー $\Delta_L H$ を理論的に推定できるとき、 $X(g) + Z(g) \rightarrow XZ(s)$ の反応のエンタルピー変化 $\Delta_r H$ を見積もる方法を説明せよ。

問2 次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 周期表における元素の化学的性質に関する「対角類似性」とは何か、対角類似性を示す元素の組をひとつ挙げ、具体的な化学反応式を示して説明せよ。
- (2) p ブロック元素では、同じ族でも周期が大きくなると安定な酸化数が異なることがある。具体例をひとつ挙げ、どのように酸化数が変化するか簡潔に説明せよ。

問3 原子核に関する次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 質量数 A の原子核の質量を $A \text{ u}$ (u は統一原子質量単位) とするとき、原子核の密度を kg cm^{-3} の単位で求めよ。有効数字は2桁とし、計算の過程も示せ。ただし、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、核半径パラメータは 1.5 fm とせよ。
- (2) ある核種 ${}^A_Z X$ の原子質量を M 、水素原子の質量を m_H 、中性子の質量を m_n としたとき、この核種の原子核の結合エネルギー E_B を求める式を書け。光速は c とせよ。ただし、軌道電子の結合エネルギーは無視してよい。

[2]

問1 Ag/AgCl 電極について、次の問い(1)から(4)に答えよ。ただし、化学種 A の濃度は[A]のように表せ。全ての活量係数は1とする。また、気体定数、絶対温度および Faraday 定数は、それぞれ、 R 、 T および F とする。

- (1) Ag/AgCl 電極の半電池反応の反応式を書け。
- (2) (1) の半電池反応の電位 E に対する Nernst 式を書け。ただし、Ag/AgCl 電極の標準電極電位は、 $E^\circ_{\text{Ag/AgCl}}$ とする。
- (3) Ag 電極の半電池反応の反応式を書け。ただし、Ag 電極の標準電極電池は $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ とする。
- (4) $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ および AgCl の溶解度積 K_{SP} を用いて $E^\circ_{\text{Ag/AgCl}}$ の式を書け。

問2 指示薬 In は、プロトン付加して HIn^+ を生じ、吸収極大波長が大きく変化する。次の問い(1)から(6)に答えよ。ただし、In の全濃度は C_{In} とし、化学種 A の濃度は[A]のように表せ。全ての活量係数は1とする。また、ある波長における In および HIn^+ のモル吸光係数は、それぞれ ϵ_{In} および ϵ_{HIn} とする。

- (1) In の酸解離定数 K_{a} の式を書け。
- (2) $[\text{In}] = [\text{HIn}^+]$ である pH を書け。
- (3) pH が十分に低い、十分に高い、および、その中間における吸光度 A_{Low} 、 A_{High} および A を書け。ただし、全ての吸光度は単位長さで規格化されている。
- (4) $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{HIn}} - \epsilon_{\text{In}}$ としたとき、 $\Delta\epsilon$ を用いて $A_{\text{Low}} - A$ および $A - A_{\text{High}}$ を書け。
- (5) pH に対して $\log(A - A_{\text{High}})/(A_{\text{Low}} - A)$ をプロットした傾きと切片を書け。
- (6) (5) により K_{a} を求める場合、望ましい $\Delta\epsilon$ の条件を書け。

[3]

問1 アルケンの安定性について、次の問い(1)と(2)に答えよ。

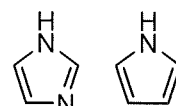
(1) 2-ブテンのシス体とトランス体の水素化熱として適切なものを、次の値からそれぞれ選び、その値の大小関係の理由を書け。

-115 kJ/mol

-119 kJ/mol

(2) 2-メチル-2-ブテンと 3-メチル-1-ブテンはどちらがより安定か答え、その理由を書け。

問2 右図からピロールとイミダゾールを選び、構造式に窒素の非共有電子対が存在する軌道の形と名称を書き加えよ。またピロールとイミダゾールはどちらが強い塩基か答え、その理由を書け。



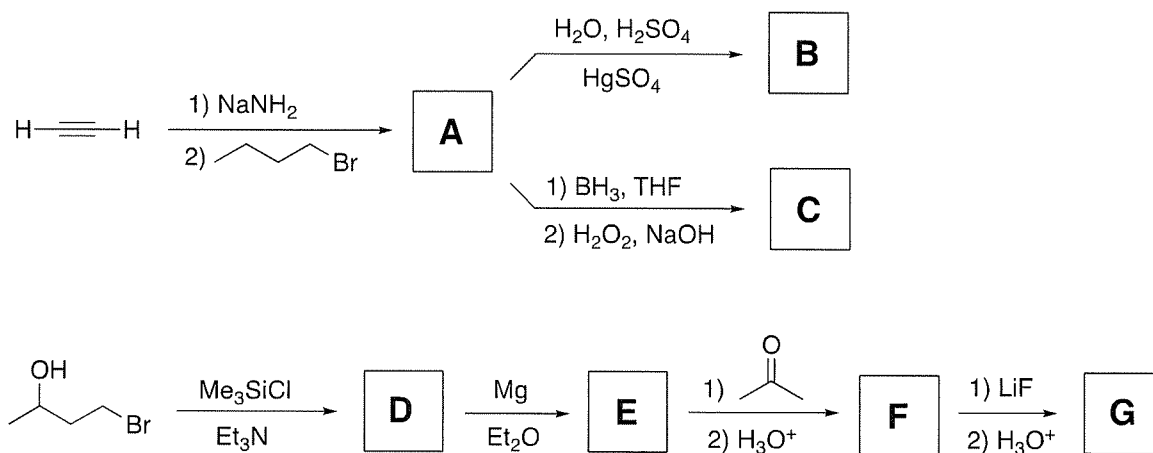
問3 芳香族求電子置換反応を利用して 2-ブロモ-4-ニトロトルエンを一段階で合成したい。その原料として最も適切なものを次の中から一つ選び構造式を書け。また、選んだ理由と合成に用いる試薬を書け。

m-ブロモニトロベンゼン

o-ブロモトルエン

p-ニトロトルエン

問4 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。なお、各官能基の変換に必要な試薬量は加えてあるものとする。



[4]

問1 細胞が機能するためにギブスエネルギーを取り出して利用する過程全体を「代謝」と呼ぶ。代謝について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) グルコースがピルビン酸まで分解される生体内代謝経路において、代謝の方向性を決めている3種類の酵素を記せ。また、これらの反応の逆反応が生理的条件下の心筋では生じない理由を述べよ。
- (2) 解糖系で得られるATPは、高エネルギー化合物として知られる。ATP内に存在する高エネルギー結合の名称を記すとともに、その結合が高エネルギーである理由を述べよ。
- (3) グルコースが無機リン酸と反応してグルコース 6-リン酸を生じる反応は吸エルゴン反応であり進行しない。しかし、解糖系ではATPを利用してグルコースのリン酸化反応が進む。その理由を説明せよ。

問2 生体内で働く酵素について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 酵素の活性中心において、以下に示すアミノ酸は共有結合触媒(求核触媒)として機能する場合がある。これらのアミノ酸側鎖の求核基として機能する官能基の名称を答えよ。
a) セリン b) ヒスチジン c) リシン d) システイン
- (2) セリンプロテアーゼに分類されるキモトリプシンとズブチリシンは配列相同性が低く、立体構造も保存されていない。それにもかかわらずこれらの酵素はよく似た触媒機構を示す。その理由を述べよ。また、このような進化の名称を答えよ。
- (3) トリプシンの活性中心残基に含まれる102位アスパラギン酸をアスパラギンに置換した際、a)基質結合、ならびにb)触媒能にどのような影響が出るかそれぞれ答えよ。

[5]

問1 原子の電子状態について、次の問い(1)から(5)に答えよ。

- (1) 水素原子における主量子数が n の軌道のエネルギー (E_n) は、①式で表される。

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}, \quad n=1,2,\dots \quad \text{①}$$

①式の m と e は、それぞれ電子の質量と電気素量である。また、 ε_0 と h は、それぞれ真空の誘電率とプランク定数である。水素原子の $n = n_h$ の軌道に存在する電子が、 $n = n_l$ の軌道へ遷移するときに発する光の波長 (λ) を、①式から導け。ただし、光速を c で表せ。

- (2) 励起状態の水素原子が発するバルマー系列は、電子が $n=2$ の軌道へ遷移するときの発光であり、364.6 nm 以上の波長領域に現れる。バルマー系列で最長波長に現れる輝線の波長を計算せよ。
- (3) ある水素類似原子 X における $n=3$ の軌道のエネルギーは、水素原子の 1s 軌道のエネルギーに等しい。X をイオン式で書け。
- (4) 電子配置が $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$ のナトリウム原子の電子エネルギーは、電子配置が $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ のナトリウム原子の電子エネルギーよりも高い。このエネルギー差は、3s 軌道と 3p 軌道のエネルギーの違いが原因である。ナトリウム原子の 3p 軌道と 3s 軌道のエネルギーが異なる理由を述べよ。
- (5) 励起状態のナトリウム原子の発光スペクトルにおける D 線は、3p 軌道に存在する電子が 3s 軌道へ遷移するときに放出される輝線である。ナトリウム原子の D 線が波長の僅かに異なる二本線 (589.0 nm の輝線と 589.6 nm の輝線) に分裂する理由を述べよ。

[6]

問1 ギブス自由エネルギー G の圧力変化を表す①式に基づいて、次の問い(1)から(3)に答えよ。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{①}$$

ここで、 P は圧力、 V は体積、 T は絶対温度である。

- (1) 理想気体の化学ポテンシャル $\mu^{\text{id}} = \mu_0^{\text{id}} + RT \ln(P/P_0)$ を導け。ここで、上付の添字 id は理想気体、下付の添字 0 は基準となる状態を表し、 R は気体定数である。
- (2) 理想気体に分子の排除体積を考慮した状態方程式 $P(V_m - b) = RT$ に対して、(1)と同様にして、化学ポテンシャルの表式を導け。ここで、 V_m は 1 mol あたりの体積、 b は排除体積に関係したパラメータである。
- (3) 実在気体の化学ポテンシャルの表式を $\mu = \mu_0 + RT \ln(f/P_0)$ とするとき、(2)で示した状態方程式に従う気体のフガシティー f の表式を求めよ。

問2 理想気体中の分子の速さ v に対するマクスウェル分布 (②式)

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad \text{②}$$

について、次の問い(1)と(2)に答えよ。ここで、 k_B はボルツマン定数、 m は分子の質量である。

- (1) 確率密度関数 $f(v)$ が最大となる速さを求めよ。
- (2) 確率密度関数 $f(v)$ のグラフの概形を描け。また、温度が上昇するにつれてグラフの概形がどのように変化するか説明せよ。