

令和5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
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 問題冊子は、表紙を含めて全部で7ページある。
- 3 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。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]～[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。
- 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 原子の性質について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) Mulliken の電気陰性度の定義式を書け。式に用いた物理量の意味も書くこと。
- (2) 周期表の第2周期の元素のうち、第2イオン化エネルギーの最も大きい元素を書け。また、そのようになる理由を説明せよ。
- (3) ランタノイド収縮とはどのような現象か書け。また、この現象が起こる理由を簡潔に説明せよ。

問2 無機化合物の構造について、次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) NO_2^+ , NO_2^- の構造を NO_2 との違いが分かるように書け。また、そのような構造をとる理由を説明せよ。
- (2) XeF_6 はゆがんだ八面体構造をとる。その理由を Xe と F の結合様式を踏まえて説明せよ。

問3 次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 横軸を原子核の中性子数、縦軸を陽子数としたとき、天然に存在する核種の分布の概略図を描け。また、補助線として、陽子数と中性子数が等しい線も描け。
- (2) (1)の図を基に、 $^{235}\text{U} + \text{n}$ の反応で核分裂が起こった時、生成する核種のほとんどが放射性である理由を説明せよ。

[2]

問1 吸光光度法について、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 透過率 T および吸光度 A を、入射光強度 I_0 および透過光強度 I を用いて単位とともに書け。
- (2) 分析目的成分の濃度を c としたとき、 A と c の関係式を書け。ただし、モル吸光係数および光路長は、それぞれ ε および l とする。
- (3) c が高い場合、(2) の関係が成立しないことがある。この原因を 50 字程度で簡潔に書け。
- (4) 検量線を用いる定量法の名称を二つ挙げ、それぞれを 50～75 字程度で簡潔に説明せよ。

問2 電解質溶液中のイオンについて、次の問い(1)から(4)に答えよ。

- (1) 電解質溶液中のイオン種 i の活量 a_i と濃度 c_i の関係を書け。ただし、活量係数は、 f_i とする。
- (2) f_i の塩濃度依存性をイオン雰囲気に基づいて 50 字程度で簡潔に説明せよ。
- (3) Debye-Hückel の極限則におけるイオン強度 I を与える式を書け。ただし、 i の電荷は z_i とする。
- (4) イオン強度を一定に保つ方法を 50 字程度で簡潔に書け。

[3]

問1 共役アルケンについて、次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 1,3-シクロペンタジエンは炭化水素としては異常に高い酸性度を示す。シクロペンタジエンの共役塩基の構造式を示し、その理由を書け。
- (2) 1,3,5-シクロヘプタトリエンと臭素分子の反応では、付加生成物は不安定なため、容易に臭化水素が脱離してイオン性化合物へ変化する。イオン性化合物の構造式を対イオンとともに書け。

問2 1,3-ブタジエンへの臭化水素の付加反応では、低温では1,2-付加体が、高温では1,4-付加体が優先的に得られる。次の問い(1)と(2)に答えよ。

- (1) 反応は二段階で進行する。反応機構を書き、どこが律速段階か示せ。
- (2) 1,2-付加体と1,4-付加体は、どちらが熱力学支配の生成物で、どちらが速度論支配の生成物か答えよ。

問3 Williamson 合成法を用いて *tert*-ブチルエチルエーテルを作るための原料として、適切な化合物の組み合わせを(A)と(B)から一つ選び、その理由を書け。

- (A) ナトリウム *tert*-ブトキシドとヨードエタン
- (B) ナトリウムエトキシドと2-ブロモ-2-メチルプロパン

問4 1,2-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンと臭化水素の反応、および1,2-エポキシ-1-メチルシクロヘキサンと臭化メチルマグネシウムとのGrignard反応の反応機構をそれぞれ書け。なお、Grignard反応では、反応後の酸加水分解の過程も書け。また、各生成物の構造式は立体化学がわかるように書け。

[4]

問1 細胞膜と細胞膜タンパク質の構造と機能について、次の問い(1)から(5)に答えよ。

- (1) 細胞膜に多く含まれる C_{18} の脂肪酸であるステアリン酸とリノール酸は、それぞれ $18:0$ 、および $18:2n-6$ と表記される。ステアリン酸とリノール酸の構造式を書け。
- (2) 生体膜に含まれるステアリン酸とリノール酸について、どちらの脂肪酸の融点が高いか答えよ。また、その理由について説明せよ。
- (3) C_{16} 脂肪酸であるパルミチン酸と結合して細胞膜に局在するタンパク質がある。パルミチン酸が結合するアミノ酸残基の名称とその結合名を記せ。
- (4) 細胞膜上の7回膜貫通型タンパク質について、膜貫通領域の二次構造の名称を書け。また、膜貫通領域に多く含まれるアミノ酸残基の特徴を答えよ。
- (5) イオンチャネルとイオンポンプは、細胞膜のイオン輸送に関与するタンパク質である。イオンチャネルとイオンポンプにおけるイオン輸送の特徴についてそれぞれ説明せよ。

[5]

問1 原子について、次の問い(1)から(3)に答えよ。

- (1) 図1(A)のa~cの中から、H, He^+ , Li^{2+} 原子の1s軌道の動径成分 $R(r)$ として最も適切なグラフを選び、それぞれの $R(r)$ のアルファベットを書け。また、図1(B)のd~fの中から、H原子の2s, 2p, 3d軌道の $R(r)$ として最も適切なグラフを選び、それぞれの $R(r)$ のアルファベットを書け。

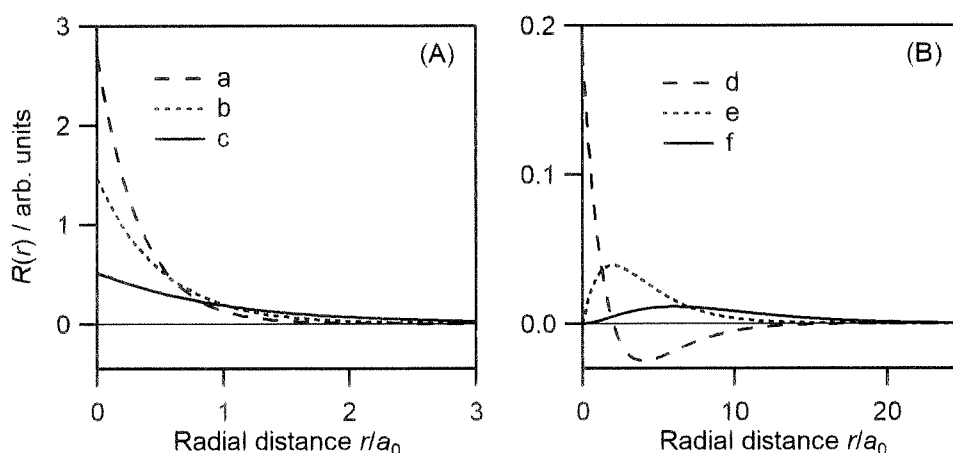
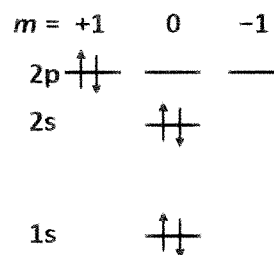


図1 (A)H, He^+ , Li^{2+} 原子の1s軌道の動径成分。(B)H原子の2s, 2p, 3d軌道の動径成分。 a_0 はボーア半径である。

- (2) 原子核と電子からなる原子は、起源の異なるいくつかの角運動量をもつ。それぞれの角運動量の名称を書け。

- (3) $1s^2 2s^2 2p^2$ の電子配置をもつC原子の電子状態には、 1D_J , 3P_J , 1S_J の項記号で表される三種類の状態がある。ここで、 J は全角運動量量子数である。図2に示した電子状態を表す項記号を、最も適切な J の数値とともに書け。



また、電子エネルギーが最も低い状態を表す項記号を、最も適切な J の数値とともに書け。

図2 C原子の電子配置。 m は磁気量子数である。

問2 水素分子、水、アンモニア、三フッ化ホウ素、クロロメタン、ベンゼンの分子構造を表す点群として最も適切なものを次の選択肢から選び、それぞれの分子構造を表す記号を書け。

選択肢: C_{2v} , C_{3v} , $C_{\infty h}$, D_{3h} , D_{6h} , $D_{\infty h}$, T_d , O_h

[6]

問1 1 atm, 0 °C の状態にある 1 mol の氷を, 1 atm, 100 °C の状態にある水蒸気に変化させた。この状態変化について, 次の問い (1) から (3) に答えよ。必要ならば下表の数値を用いよ。ただし, 水のモル定圧熱容量は, 温度に関わらず一定であるとする。

表

1 atm, 0 °C における氷のエントロピー	41.4 J K ⁻¹ mol ⁻¹
1 atm, 0 °C における氷の融解熱	6.0 kJ mol ⁻¹
1 atm, 100 °C における水の蒸発熱	40.7 kJ mol ⁻¹
水のモル定圧熱容量	75.3 J K ⁻¹ mol ⁻¹

- (1) エンタルピー変化を求めよ。計算の過程も示せ。
- (2) エントロピー変化を求める方法を説明し, 計算式を書け。
- (3) Gibbs エネルギー変化を求める方法を説明し, 計算式を書け。

問2 窒素分子などの等核二原子分子の回転運動の分子分配関数 q^R は, 近似的に次の①式で表される。

$$q^R = \frac{kT}{2hcB} \quad \text{①}$$

ここで, k はボルツマン定数, T は絶対温度, h はプランク定数, c は光速, B は回転定数である。この分子の回転運動のエネルギーの平均値, およびこの分子から成る理想気体のモル定積熱容量への回転運動の寄与を求めよ。