

平成30年度第1次募集（平成29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

材料生産システム専攻  
素材生産科学・応用化学

B3

専門科目（応用化学）

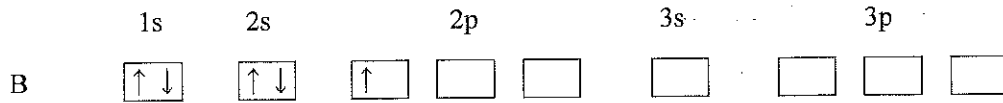
注意事項

- 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6ページある。
- 3 解答は、5科目のうち出願時に届け出た3科目を選択し、解答用紙の指定された箇所に記入すること。
- 4 解答用紙の選択した問題の番号を○で囲むこと。（例、ⅡⅢⅣⅤⅥ
- 5 受験番号は、全ての科目の各解答用紙の指定された箇所に必ず記入すること。
- 6 解答時間は、120分である。
- 7 下書きは、問題冊子の余白を使用すること。

専門科目（無機化学）

[I] 次の(1)～(4)の間に答えなさい。

(1) 下記の例にならい, Al, Si, P の最も安定な電子配置を書きなさい。



(2) ①～③の錯体の英語名と化学式を答えなさい。

- ① ジクロロジアクアコバルト(II)
- ② テトラクロロ白金(II)酸ナトリウム
- ③ ヘキサニトロコバルト(III)酸ナトリウム

(3) ①～⑤のイオンにおける d 電子数を答えなさい。

- ①  $V^{2+}$
- ②  $Cr^{3+}$
- ③  $Cr^{2+}$
- ④  $Cu^{2+}$
- ⑤  $Ga^{3+}$

(4) 下記に示した文章の①～⑩に対し, 括弧内から適切な語句を選び, 答えなさい。

硫化物イオンを含む金属の硫化物は, 同一の金属から成る酸化物よりも共有結合性が(① 高い, 低い) ことが一般的である。これは硫黄の(② 電気陰性度, イオン半径)が酸素よりも(③ 大きい, 小さい) ためである。金属硫化物は, 金属塩の水溶液と(④ 二酸化硫黄, 硫化水素)を反応することにより得られる。硫化カドミウムは鮮やかな黄色の体色を示し, カドミウムイエローという名前の(⑤ 透明導電膜, 顔料)として用いられている。また, バンドギャップが 2.4 eV の(⑥ 半導体, 誘電体)であり, 光センサーとしても用いられる。

複数の価数を取ることのできる遷移金属の硫化物では定比例の法則に従わない化合物が現れることがある。このような化合物を,(⑦ 共有結合性, 非化学量論性)化合物という。例えば, 硫化銅(I)の銅:硫黄の理想的なモル比は(⑧ 1:2, 2:1)であるが, 正確に整数比とはならない。また, 鉄の硫化物は  $Fe_{1-x}S$  で表され, 鉄イオンが存在するサイトの一部は(⑨ 空孔, 格子間原子)となっている。

最近, 層状構造を持つ(⑩ 硫化モリブデン(IV), 硫化亜鉛)が注目されている。この材料は潤滑剤として用いられていたが,(⑪ イオン交換, エクスフォリエーション)により単層にすると, 電子的な機能と光学的な機能の両方を備えた半導体チップを実現できるためである。

## 専門科目（分析化学）

[II] 次の（１）～（６）の間に答えなさい。計算問題に関しては、途中の過程も簡潔に示しなさい。

（１）次の①、②の間に答えなさい。

① 下記の（a）に適切な数値を入れなさい。

$$(4.0 \pm 0.12)(3.0 \pm 0.12) / (5.0 \pm 0.25)(1.0 \pm 0.10) = 2.4 \pm (a)$$

② 血中の Na 濃度 ( $\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) の測定により、４回の測定で 139.1, 139.8, 140.5, 139.4 を得た。これらのデータの中央値、中心点、範囲および平均偏差を求めなさい。

（２） $0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の弱酸の一色指示薬 HIn ( $K_{\text{In}} = 2.0 \times 10^{-10}$ )  $0.10 \text{ cm}^3$  を加えて滴定し、溶液全量が  $100 \text{ cm}^3$  で呈色する pH の値を答えなさい。ただし、呈色は溶液中の  $[\text{In}^-] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  で生じるとする。

（３）乾燥した H 型イオン交換樹脂  $0.850 \text{ g}$  をカラムに充填し、溶出液が中性になるまで NaCl 溶液を通じた。その後、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH 溶液で滴定したところ、全溶出液を中和するのに  $17.00 \text{ cm}^3$  要した。この樹脂の比交換容量（乾燥樹脂  $1 \text{ g}$  あたりの交換容量）を求めなさい。

（４） $100 \text{ cm}^3$  の水に溶けている  $\text{OsO}_4$  をクロロホルムで抽出し、 $\text{OsO}_4$  を 99.8% 以上回収したい。最低何回の抽出を行ったらよいか答えなさい。ただし、使用するクロロホルムの量は 1 回につき  $10.0 \text{ cm}^3$  とし、分配比は 20.0 とする。必要なら、 $\log 3 = 0.477$ ,  $\log 2 = 0.301$  を用いなさい。

（５）ICP 発光分析 (ICP-AES) および ICP 質量分析 (ICP-MS) に関する次の①、②の間に答えなさい。

① ICP 分析において用いられるアルゴンガスの役割について答えなさい。

② ICP 質量分析の特徴（利点）および応用例（主な用途）について簡潔に答えなさい。

（６）放射化学（原子核関連）に関する次の①～③の間に答えなさい。

① 質量数大きいウランが核分裂すると大きなエネルギーが放出される。発電用の原子炉において、通常燃料に用いられているウランの同位体の質量数を答えなさい。

② 安定な原子核の質量は構成核子の質量の総和よりも小さく、両者の質量差が原子核の結合エネルギーになっている。この質量差のことを何と呼ぶか答えなさい。

③  ${}^4\text{He}$  の原子核質量の実測値は  $4.001510 \text{ u}$  ( $\text{u}$ : 原子質量単位) である。これより、 ${}^4\text{He}$  の原子核の核子 1 個あたりの結合エネルギーを MeV 単位で求めなさい。ただし、中性子の質量 =  $1.008665 \text{ u}$ , 陽子の質量 =  $1.0072765 \text{ u}$ ,  $1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$  とする。

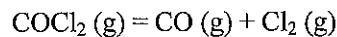
## 専門科目（物理化学）

〔Ⅲ〕 次の（１），（２）の間に答えなさい。

- （１）ギブズエネルギー $G$ と系に与えられる非膨張仕事（膨張の仕事以外の仕事）の関係について下記のように証明した。（①）～（⑧）に適当な式を入れなさい。ただし， $U, S, T, P, V$ はそれぞれ系の内部エネルギー，エントロピー，温度，圧力，体積を示し， $w, q$ はそれぞれ系に与えられる仕事と熱を示す。

【証明】定温定圧下の微小変化を考える。このときの系の内部エネルギー変化 $dU$ は，系に与えられる仕事 $dw$ と熱 $dq$ を用いて，熱力学第一法則より（①）と書ける。クラウジウスの不等式より $dq, T, dS$ には（②）の関係があるから，①式と②式より $dq$ を消去すると（③）となる。 $G$ は $G=U-TS+PV$ で定義されることから，定温定圧下では $dG=$ （④）と書ける。この式と③式から $dU$ を消去すると不等式（⑤）が得られる。ここで， $dw$ を系に与えられる膨張の仕事 $dw_{PV}$ と非膨張仕事 $dw_{nonPV}$ に分けて考える。 $P_{ex}$ を外圧とすると $dw_{PV}=$ （⑥）であるからこれを⑤式に代入すると（⑦）が得られる。さらに定圧変化では始状態と終状態で外圧と系の圧力が等しくなるから⑦式で $P_{ex}=P$ と扱っても支障がない。よって $dG$ と $dw_{nonPV}$ の間には不等式（⑧）の関係があることが導かれる。

- （２） $\text{COCl}_2$ の分解反応



の圧平衡定数 $K_p$ は1200 K, 1 barで $K_p=250$ であった。下記の①，②の間に答えなさい。気体は理想気体として扱い，気体定数 $R$ は $R=8.31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ として計算しなさい。 $\ln 2=0.70$ ,  $\ln 5=1.6$ ,  $\ln 10=2.3$ とし，答えは有効数字2桁にすること。計算の過程も書きなさい。

① 1200 Kにおける反応の標準ギブズエネルギー変化 $\Delta G^\circ$ を計算しなさい。

② 反応容器内に $\text{COCl}_2, \text{CO}, \text{Cl}_2$ を入れ， $\text{COCl}_2, \text{CO}, \text{Cl}_2$ の分圧はそれぞれ0.10 bar, 0.40 bar,  $2.0 \times 10^{-3}$  barであった。反応容器内には $\text{COCl}_2, \text{CO}, \text{Cl}_2$ 以外の気体はないものとする。1200 Kにおける反応のギブズエネルギー変化 $\Delta G$ を計算し， $\text{COCl}_2$ の分解反応が1200 Kで自発的に進行するか，しないか，理由をつけて判別しなさい。

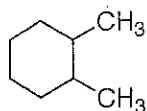
専門科目 (有機化学)

[IV] 次の (1) ~ (5) の間に答えなさい。

(1) 次の①, ②のアニオンの共鳴構造式を答えなさい。



(2) 次の化合物の立体配置異性体について①, ②の間に答えなさい。



① 全ての立体配置異性体を, 不斉炭素の立体配置を *R*, *S* で表示した立体構造式で答えなさい。また, 光学活性であるものに○を記しなさい。

② ①で答えた立体配置異性体のうち, 光学不活性なものを一般に何と呼ぶか答えなさい。

(3) 次の①~③の間に答えなさい。

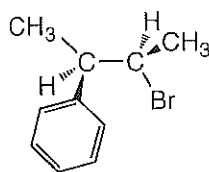
① メチレントリフェニルホスホラン  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2]$  の共鳴構造式を答えなさい。

② ①とシクロヘキサノンとを反応させた。反応機構を説明しなさい。

③ 次のルートにより, ②の生成物と同じ分子式の **B** を合成した。 **A** 及び **B** に当てはまる化合物を構造式で答えなさい。また, **B** の2重結合の位置選択性を説明しなさい。

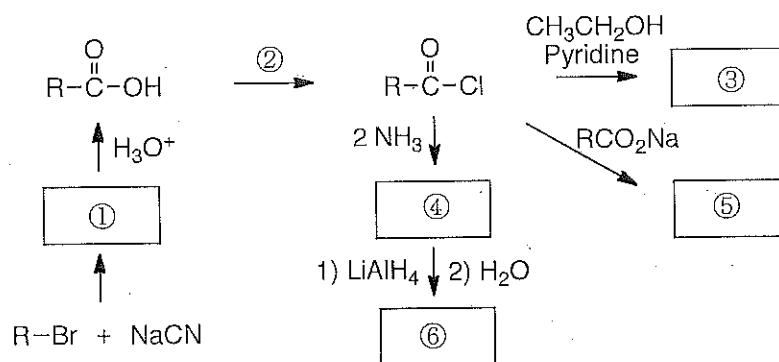


(4) 次の立体配置を有するハロゲン化合物を用いて, E2 および E1 の反応機構で脱離反応を行った。



各々の反応機構で生成するアルケン生成物の幾何配置を説明しなさい。なお, 用いる塩基は, E2 では  $\text{B}^\ominus$ , E1 では  $\text{B}$  と表記すること。

(5) カルボン酸誘導体および関連化合物の一連の変換スキームを示した。①~⑥に当てはまる反応試薬および化合物を答えなさい。



専門科目 (高分子化学)

[V] 次の (1) ~ (3) の間に答えなさい。

(1) 次の文章の空欄 ① ~ ⑮ に最適な語句を語群(ア)~(ホ)から選んで記号で答えなさい。

ただし、同じ語句を異なる番号の空欄に複数回用いることはありません。

ビニル化合物の ① は、典型的な高分子合成方法である。この反応は、生長鎖末端の構造により ② と ③ に大別されるが、基本的には ④, ⑤, ⑥, ⑦ の4つの素反応からなっている。② では、AIBN など ⑧ の分解により生じた ⑨ と ⑩ であるビニル化合物が反応する ④ により生長鎖末端として ⑪ が生じ、ここに ⑩ が次々と反応する ⑤ が速やかに進行し、生長鎖末端間での ⑥ あるいは ⑦ により活性種の失活した高分子が生成される。⑦ では、意図的に ⑫ を加えることで、重合速度を変えずに重合度を低下できる。② では、これら素反応が短時間で繰り返し進行するため、重合率に対して重合度は ⑬。一方、③ において、⑥ と ⑦ が起こらない場合 ⑭ となり、重合率に対して重合度は ⑮。

語群

- (ア) 段階的重合, (イ) 連鎖重合, (ウ) ラジカル重合, (エ) アニオン重合, (オ) カチオン重合,  
 (カ) イオン重合, (キ) 付加反応, (ク) 連鎖移動反応, (ケ) 停止反応, (コ) 開環反応,  
 (サ) 生長反応, (シ) 転移反応, (ス) 開始反応, (セ) 開始剤, (ソ) 重合禁止剤, (タ) 連鎖移動剤,  
 (チ) アニオンラジカル, (ツ) 一次ラジカル, (テ) ポリマー, (ト) モノマー, (ナ) 対イオン,  
 (ニ) 生長ラジカル, (ヌ) 安定ラジカル, (ネ) 指数関数的に増大する, (ノ) 比例して増大する,  
 (ハ) 一定となる, (ヒ) 急激に減少する, (フ) リビング重合, (ヘ) 共重合, (ホ) 解重合

(2) 次の文章を読んで、①~④の間に答えなさい。

<sup>(i)</sup>ジカルボン酸とジオールから高分子が生成する反応は、(ア) が脱離する (イ) 反応であるため、(ウ) と呼ばれている。一方、<sup>(ii)</sup>ジイソシアナートとジオールから高分子が生成する反応は、(エ) と呼ばれている。これらの反応で<sup>(iii)</sup>高分子量体を得るためには、重合反応する官能基のモル比  $r$  が重要となる。また、<sup>(iv)</sup>重合反応する官能基の反応度  $p$  が高くなければ高分子量体にはならない。

- ① 空欄 (ア) ~ (エ) に適切な語句を入れて文章を完成させなさい。  
 ② 下線部(i)および(ii)に関して、具体的な化学構造式の例をそれぞれ1つ書きなさい。末端構造は省略してよい。  
 ③ 下線部(iii)に関して、 $r < 1$  とすると、一方の官能基が完全に反応したときの数平均重合度はいくつになるか、 $r$  を用いて書きなさい。ただし、副反応および環化反応は起こっていないものとする。  
 ④ 下線部(iv)に関して、数平均重合度を  $p$  と  $r$  を用いて書きなさい。ただし、副反応および環化反応は起こっていないものとする。

(3) 高分子希薄溶液の浸透圧について、次の①~⑥の一連の間に答えなさい。

- ① 半透膜で仕切られた高分子希薄溶液と純溶媒において、溶液中の溶媒の化学ポテンシャル  $\mu_p$ , 純溶媒の化学ポテンシャル  $\mu_s$ , 純溶媒のモル体積  $V_s$  を用いて、浸透圧  $\pi$  を表しなさい。  
 ② 理想溶液において、気体定数  $R$ , 絶対温度  $T$ , 溶質のモル分率  $x_p$  および  $V_s$  を用いて、 $\pi$  を表しなさい。  
 ③ 理想溶液において、溶質の分子量  $M$ , 溶液の質量濃度  $c$  および  $R, T$  を用いて  $\pi$  を表しなさい。  
 ④ 理想溶液とならない高分子希薄溶液について、 $R, T, M, c$  および第二ビリアル係数  $A_2$  を用いて  $\pi/c$  を表しなさい。  
 ⑤ ある高分子について、 $\pi$  (Pa) を 300 K で測定して、 $c$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) に対して  $\pi/c$  ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) をプロットすると、傾きが 0.747, 切片が 3.00 の直線関係が得られた。 $M$  と  $A_2$  を求めなさい。 $R = 8.3$  ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) とし、解答には単位も示すこと。  
 ⑥ ⑤で得られる分子量は平均分子量であるが、どのような平均分子量か答えなさい。