

平成30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

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5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, (II))
- 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)～(3)の間に答えなさい。

(1) 次の①～④の文章について、下線部に誤りがある場合には訂正して正しく書き、誤りがない場合には「訂正なし」と書きなさい。

- ①カルコゲン元素の最外殻電子配置は s^2p^5 である。
- ②ハロゲン (F, Cl, Br, I) の水素化物の中で最も沸点が高いのは HI である。
- ③水素スペクトルのバルマー系列の最大波数のエネルギーは水素原子のイオン化エネルギーに等しい。
- ④液体酸素は磁石に引きつけられる。この現象はルイス構造式を用いて説明できる。

(2) 次の錯イオン(a)～(e)に関する下記の①～④の間に答えなさい。

- (a) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (b) $[\text{TiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ (c) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (e) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

ただし、en はエチレンジアミン。

- ①光学異性体が存在する錯イオンの記号を書きなさい。
- ②シス・トランス異性体が存在する錯イオンの記号を書きなさい。
- ③中心金属イオンの d 軌道に最も多く電子をもつ錯イオンの記号を書きなさい。
- ④最も大きな有効磁気モーメントをもつ錯イオンの記号を書きなさい。

(3) 次の文章中の空欄に当てはまる適当な語句、記号あるいは式を書きなさい。

結晶の単位格子内の原子配列を表す重要な式に結晶構造因子の式がある。これは次式で表される。

$$F(hkl) = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{a})$$

ただし、 N は単位格子内の原子数、 f_j は j 番目の原子の原子散乱因子、 x_j, y_j, z_j は j 番目の原子の(分率)座標である。この構造因子は回折 X 線の $\boxed{\hspace{1em}}$ (b) を表しているので、その二乗は回折 X 線の $\boxed{\hspace{1em}}$ (c) を表している。ここで、CsCl 結晶を考えてみよう。この結晶は $\boxed{\hspace{1em}}$ (d) 晶系で、単位格子内に原子座標 $\boxed{\hspace{1em}}$ (e) の Cs 原子と原子座標 $\boxed{\hspace{1em}}$ (f) の Cl 原子を含んでいる。Cs 及び Cl 原子の原子散乱因子をそれぞれ f_{Cs} と f_{Cl} とし、 $f_{\text{Cs}} + f_{\text{Cl}} = A$ および $f_{\text{Cs}} - f_{\text{Cl}} = B$ とすると、この結晶の(100)、(110)および(111)の指数を持つ回折 X 線強度はそれぞれ $\boxed{\hspace{1em}}$ (g)、 $\boxed{\hspace{1em}}$ (h) および $\boxed{\hspace{1em}}$ (i) に比例することになる。

専門科目（分析化学）

[II] 次の(1)～(5)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) $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸カリウム (K_2SO_4) 水溶液がある。次の①、②の間に答えなさい。

- ① 上記の水溶液中のイオン強度を求めなさい。
- ② 上記の水溶液中の K^+ および SO_4^{2-} の活量係数をそれぞれ計算して、 10^{-a} (a は実数) の形で表しなさい。なお、 K^+ および SO_4^{2-} のイオンサイズパラメーターは、それぞれ 3 および 4 \AA とする。必要なら、 $3^{1/2} = 1.73$ を用いなさい。

(2) シュウ酸カルシウム (CaC_2O_4) の溶解度積 K_{sp} を 2.5×10^{-9} とし、次の①、②の間に答えなさい。

- ① 飽和水溶液中における CaC_2O_4 の溶解度を求めなさい。
- ② $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液中における CaC_2O_4 の溶解度を求めなさい。

(3) 下記の(a)～(c)の手順で、河川水の COD (化学的酸素要求量) を求めた。次の①、②の間に答えなさい。必要なら、 $\text{O} = 16.0$ を用いなさい。

- (a) 300 ml コニカルビーカーに河川水を 50.0 cm^3 測り取り、純水を加えて 100 cm^3 とした。これに $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の H_2SO_4 10 cm^3 と Ag_2SO_4 粉末 1 g とを加え、よく振り混ぜて数分間放置した。
 - (b) 上記のコニカルビーカーに $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の KMnO_4 標準液 (ファクター $f = 1.01$) 10.0 cm^3 を正確に加え、沸騰水浴中に入れ 30 分間加熱後、水浴から取り出し、直ちに $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 10.0 cm^3 を加え振り混ぜた。液温を $60 \sim 80^\circ\text{C}$ に保ちながら、先の KMnO_4 標準液で逆滴定し、紅色が 30 秒以上保つところを終点とした。この時の滴定値は 6.57 cm^3 であった。
 - (c) 河川水の代わりに純水を用いて同じ操作を行い、ブランク値を求めたところ 1.03 cm^3 であった。
- ① 操作(a)において、 AgNO_3 粉末を加える理由を答えなさい。
 - ② 上記の河川水の COD ($\text{mg O} \cdot \text{dm}^{-3}$) を求めなさい。

(4) 原子吸光分析法に関する次の①、②の間に答えなさい。

- ① 上記の分析法の原理および光源として用いるランプの名称について答えなさい。
- ② フレームを用いないで試料を原子化させるフレームレス方式がある。フレームレス方式の利点および代表的な方法の名称を答えなさい。

(5) 次の①、②の間に答えなさい。

- ① 代表的な放射線である α 線、 β 線、 γ 線、中性子線に関して、それぞれの放射線を遮蔽するための遮蔽材を、下記の語群から最も適当な記号を重複しないで一つ選んで答えなさい。

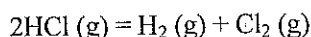
[語群] (ア) 紙 (イ) 鉛 (ウ) 水 (エ) アルミニウム

- ② 体内に摂取された放射性物質は核種により集積する臓器が異なる。 ^{90}Sr 、 ^{131}I 、 ^{222}Rn について、それぞれの核種の親和性臓器を、下記の語群から最も適当な記号を一つ選んで答えなさい。

[語群] (オ) 肺 (カ) 肝臓 (キ) 腎臓 (ク) 骨 (ケ) 甲状腺

〔Ⅲ〕 次の（１），（２）の間に答えなさい。

（１）全圧 1.00 bar の定圧容器内で、塩化水素（気体）が、ある温度で分解反応



により分解し、平衡に達した。容器内の分解前の塩化水素（気体）の物質量は 10.00 mol、水素（気体）と塩素（気体）はそれぞれ 0.00 mol であった。一方、分解反応が平衡状態に達したときの容器内の塩化水素（気体）の物質量は 6.00 mol であった。容器内には、塩化水素（気体）、水素（気体）、塩素（気体）以外はないものとして、以下の①～③の間に答えなさい。気体は理想気体として扱うこと。求める過程も簡潔に書きなさい。

- ① 平衡時の分解反応の反応率 α を求めなさい。
- ② 平衡状態での各成分の分圧を求めなさい。
- ③ 圧平衡定数 (K_p°) を求めなさい。

（２）下記の文章の①～⑥に適当な記号、あるいは式を入れなさい。ただし、必要ならば解答には下記の記号を用いてよい（全て 1bar の定圧下での値として扱ってよい）。また、微分、積分の記号は自由に用いて構わない。

物質の温度： T 物質の絶対零度でのモルエントロピー： $S(0)$

物質の融点： T_{fus} 物質の沸点： T_{vap}

物質が固体のときの定圧モル熱容量： $C_p(\text{s})$ 物質が液体のときの定圧モル熱容量： $C_p(\text{l})$

物質が気体のときの定圧モル熱容量： $C_p(\text{g})$

物質のモル融解エンタルピー： ΔH_{fus} 物質のモル蒸発エンタルピー： ΔH_{vap}

気体の任意の温度における標準モルエントロピー S_m を求める式を導く。1モルの物質について一定圧力下（1bar）における絶対零度から温度 T までのエントロピー変化を考える。まず、物質が固相単一相のとき、絶対零度から融点までの物質のエントロピー変化は温度 T の積分で（①）と書ける。同様に物質が液相単一相のとき、融点から沸点までのエントロピー変化は（②）と書ける。さらに気相単一相での沸点から任意の温度 T までのエントロピー変化は（③）と書ける。一方、相転移でのエントロピー変化は融点と沸点でそれぞれ（④）、（⑤）と書ける。以上の総和が1モルの物質を絶対零度から温度 T の気体へ加熱したときのエントロピー変化である。これに（⑥）を加えれば、任意の温度における気体の標準モルエントロピーを表す式となる。熱力学第三法則より、固相が絶対零度のとき完全結晶であるとすれば（⑥）の値は0（ゼロ）とすることができる。

専門科目 (高分子化学)

[IV] 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。

高分子は低分子と比べると、構成する ① の数が非常に多い。このため、一次構造が同じでも取りうる ② の数も多くなり、その大きさは ③ の自乗平均や実測可能な ④ の自乗平均であらわす。高分子溶液の熱力学について、⑤ は ⑥ モデルを用いて解き明かした。この結果から、溶質の体積分率が同じ溶液ならば、低分子に比べ高分子の方が、⑦ が小さいため、混合による ⑧ が小さくなり、溶媒に対する溶解性が ⑨ ことが分かる。一方、混合による ⑩ も小さい方が高分子の溶解度が ⑪ ので、相互作用係数が ⑫ に近く、高分子と ⑬ 構造の溶媒が良溶媒となりやすい。また、⑭ モデルを用いると ⑮ も説明できる。⑥ 中に高分子のセグメントを順に入れて酔歩鎖を作成すると、同じ ⑥ 中にセグメントが重なる場合がある。実在の高分子鎖は重なることは無いので、実在の高分子鎖は ⑮ により酔歩鎖よりも ⑮ 。

語群

- (ア) 原子, (イ) 電子, (ウ) 陽子, (エ) コンフォメーション, (オ) コンフィギュレーション,
 (カ) 回転半径, (キ) 結合角, (ク) 結合長, (ケ) 両末端間距離, (コ) H. Staudinger,
 (サ) M. Szwarc, (シ) P. J. Flory, (ス) 自由回転鎖, (セ) 束縛回転鎖, (ソ) 格子, (タ) 分子量,
 (チ) 分子数, (ツ) エントロピー変化, (テ) エンタルピー変化, (ト) 変わらない, (ナ) 低い,
 (ニ) 高い, (ヌ) 0, (ネ) 1, (ノ) 異なった, (ハ) 似た, (ヒ) 排除体積効果, (フ) ジュール効果,
 (ヘ) 縮まる, (ホ) 拡がる

(2) 次の文章を読んで、①~④の間に答えなさい。

二重結合が反応する重合反応には、一般的なビニルモノマーの付加重合の他に遷移金属触媒を用いた重合がある。① (ア) 触媒を用いると (i) 立体規則的にプロピレンを重合できる。金属カルベンを経て重合する反応は ② (イ) 重合と呼ばれ、ジビニルモノマーを重合すると ③ (ウ) が脱離する。一方、(ii) ノルボルネンの重合の場合、脱離基が無く、④ (エ) ⑤ (イ) 重合と呼ばれ、一般的な ⑥ (エ) 重合、例えば、(iii) テトラヒドロフランの重合のような ⑦ (エ) 重合とは反応機構が異なる。

- ① 空欄 ① (ア) ~ ⑤ (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)に関して、イソタクチックポリマーとシンジオタクチックポリマーの部分化学構造式(モノマー4単位)について、立体規則性が判るように書きなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、モノマーと得られるポリマーの化学構造式を書きなさい。末端構造は省略してよい。
- ④ 下線部(iii)に関して、カチオン重合の反応例を開始反応から書きなさい。

(3) 高分子に関する次の①~④の用語について、簡単に説明しなさい。

- ① ガラス状態
- ② ゴム状態
- ③ 結晶性高分子
- ④ 高分子液晶