

平成31年度第1次募集（平成30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
外国人留学生特別入試

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、 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)～(4)の間に答えなさい。

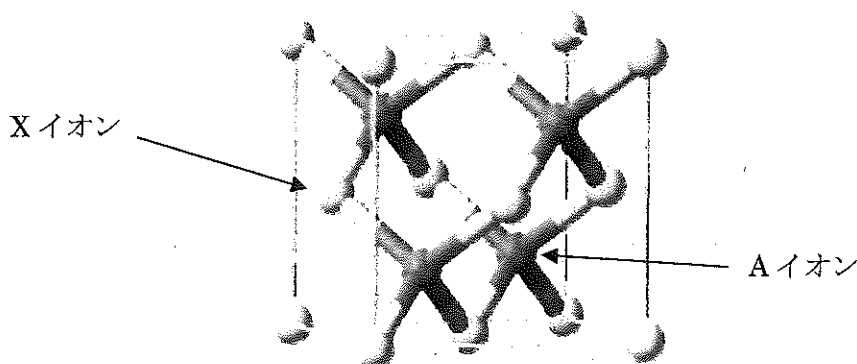
- (1) 理想的なペロブスカイト構造を持つ仮想的な化合物 ABX_3 における陰イオン X のイオン半径 r_X に対する小さな陽イオン B のイオン半径 r_B の比 r_B/r_X を答えなさい。各イオンは剛体球で、最も近いイオンは互いに接していると仮定する。
- (2) 次の文章の①～④について適切なものを2つの選択肢から答えなさい。正しいものに○をつけること。

原子番号 21, 39 と 57～71 までの計 17 元素を (① 遷移金属元素, 希土類元素) と呼ぶ。これらの特徴づけるのは (② 4f, 3d) 軌道であり, 7つの電子軌道からなっている。そのため, 最大で (③ 7, 14) 個の電子を収容することができる。この軌道は, 外殻電子により遮蔽されているので周囲の環境の影響を受けにくい。そのため, 線状の効率的な発光スペクトルを示すことから (④ 青色 LED, 蛍光体) に利用されている。

- (3) 以下の結晶における陽イオンの配位数を答えなさい。

- ① CaF_2 中の Ca^{2+}
- ② $NaCl$ 中の Na^+
- ③ $CsCl$ 中の Cs^+
- ④ TiO_2 中の Ti^{4+}
- ⑤ $SrTiO_3$ 中の Ti^{4+}
- ⑥ $SrTiO_3$ 中の Sr^{2+}

- (4) 下記の図は, せん亜鉛鉱 (ZnS) 構造を持つイオン結晶性の化合物 AX の結晶構造を示している。濃い灰色の丸で示す A イオンの価数は 2+ として白色の丸で示す X イオンの価数は 2- である。図を参考にして①および②に答えなさい。



- ① AX における X^{2-} の配列を考えたとき, その配列は体心立方格子 bcc または面心立方格子 fcc のいずれであるか答えなさい。
- ② AX は, 3.5 eV 以上のバンドギャップを持つ半導体であった。バンド間遷移のみで光吸収が起き, 不純物や欠陥を含まない場合の AX の粉末は, どのような色であるか答えなさい。

専門科目（分析化学）

[II] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の酢酸および $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の酢酸ナトリウムからなる緩衝溶液 1.00 dm^3 がある。

以下の①～⑤の間に答えなさい。酢酸の酸解離定数は $\text{p}K_a = 4.7$ とする。

- ① 酢酸の酸解離定数 (K_a) はどのような式で表すことができるか答えなさい。
- ② この緩衝溶液中に存在する陽イオンと陰イオンを全て列挙しなさい。
- ③ この緩衝溶液中における電気的中性（電荷均衡）の条件の式を書きなさい。
- ④ この緩衝溶液中における物質収支（物質均衡）の条件の式を書きなさい。
- ⑤ 酢酸と酢酸イオンの濃度が等しくなるときの pH を求めなさい。

(2) ある実験で得られたデータは、0.1014, 0.1019, 0.1013, 0.1012, 0.1016, 0.1015 であった。0.1019 は、棄却すべきかどうか、Q test による検定を行って判断しなさい。ただし、測定度数 6 では、棄却係数 Q (信頼限界 90%) : $Q_{0.90} = 0.56$ とする。

(3) クロム酸銀を飽和させた水溶液中の銀イオンおよびクロム酸イオンの濃度をそれぞれ求めなさい。ただし、クロム酸銀の溶解度積 (K_{sp}) は 4.0×10^{-12} とする。

(4) 機器分析の検出器として用いられる①光電子増倍管、②電気伝導度検出器について、それぞれ簡単に説明しなさい。

(5) 以下の一連の(a)～(c)の操作により、Ni 中に含まれる不純物の Co を定量した。下記の文章の(①)～(⑦)にあてはまる適当な語句、数値または式を記しなさい。

(a) Ni 試料 1.0000 g を原子炉で中性子照射した。

(b) 照射済み試料の 200.0 mg を秤り取って HCl に溶かし、この中に非放射性的の Co 10.0 mg を加え、イオン交換法で Co を一部純粋に分離した。その質量は 8.6 mg 、 ^{60}Co の放射能は 10320 cpm であった。

(c) 照射済みの同一試料から別に 200.0 mg を取って HCl に溶かし、非放射性的の Co 20.0 mg を加え、イオン交換法で Co を一部純粋に分離した。その質量は 9.1 mg 、 ^{60}Co の放射能は 6916 cpm であった。

上記の分析法は、(①) と呼ばれる。(b)の操作後に得られた試料の比放射能は、 $S_1 =$ (②) cpm/mg 、(c)の操作後に得られた試料の比放射能は、 $S_2 =$ (③) cpm/mg と計算される。そこで、Ni 中に含まれる不純物の Co の質量を $X \text{ (mg)}$ 、 ^{60}Co の比放射能を $S_0 \text{ (cpm/mg)}$ とすると、 $S_0 X =$ (④) $=$ (⑤) と表すことができる。これより、 S_0 が未知の場合でも、 $X =$ (⑥) mg と求めることができ、Ni 中に含まれる不純物の Co (重量%) は、(⑦) % と求めることができる。

専門科目（物理化学）

[Ⅲ] 次の（１），（２）の間に答えなさい。

（１）500 K の定温において，ボンベ内（定容）で 2.00 mol の CO を酸素で完全燃焼させると，566 kJ の熱が周囲に放出された。下記の①～⑤の間に答えなさい。ただし，気体は完全（理想）気体として扱ってよいものとする。

- ① 反応による気体全体の物質量変化 (Δn_g) はいくらか答えなさい。
- ② このときの内部エネルギー変化 (ΔU) を求めなさい。
- ③ エンタルピー変化 (ΔH) は， ΔU ， Δn_g ，気体定数 R ，および系の温度 T でどのように書けるか答えなさい。
- ④ エンタルピー変化 (ΔH) はいくらになるか，求めなさい。 $R=8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ として計算しなさい。
- ⑤ 2.00 mol の CO の完全燃焼を，今度は定容ではなく，500 K において定圧下で行った。この場合，系から周囲に放出される熱はいくらになるか答えなさい。

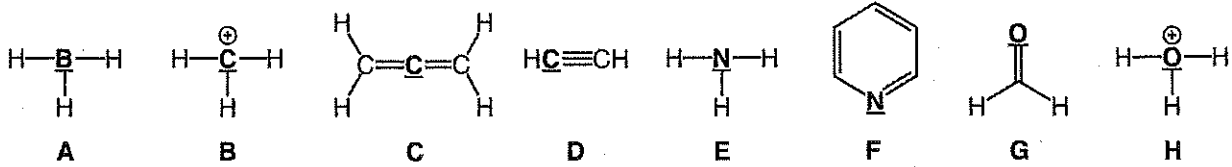
（２）物質 A の分解反応を考える。この反応は不可逆二次反応であり，速度定数を k とする。物質 A の初濃度を $[A]_0$ ，時間 t における物質 A の濃度を $[A]$ とする。 $[A]_0 = 1.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき，30 分で物質 A が 40 % 分解した。下記の①～④の間に答えなさい。

- ① 不可逆二次反応の積分形速度式は， $[A]_0$ ， $[A]$ ， t ， k を用いてどのように書き表せるか。導く過程も書きなさい。
- ② この反応の速度定数 k を計算しなさい。
- ③ この反応の半減期 $t_{1/2}$ を求めなさい。
- ④ 初濃度 $[A]_0 = 1.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のとき，25 % 分解するのに要する時間を求めなさい。

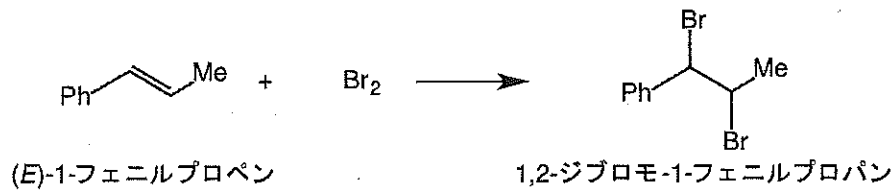
専門科目 (有機化学)

[IV] 次の (1) ~ (3) の間に答えなさい。

(1) 次の化合物 A~H 中の下線で示された原子の混成軌道を答えなさい。

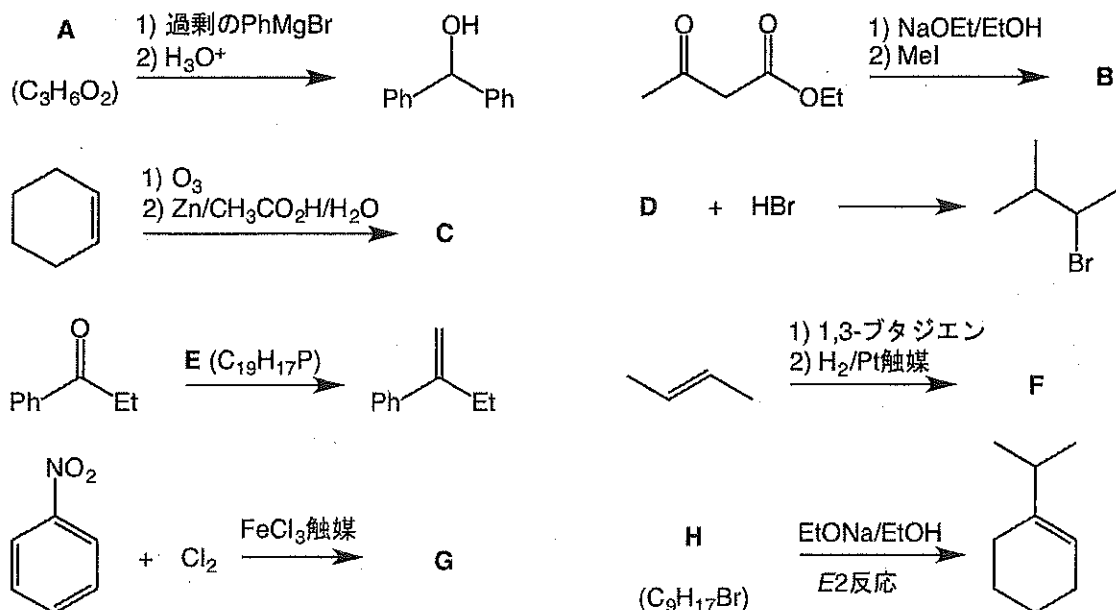


(2) ある反応条件下で(E)-1-フェニルプロペンへの臭素付加反応を行ったところ、1,2-ジブロモ-1-フェニルプロパンが単一のジアステレオマーとして得られた。以下の①~⑥の間に答えなさい。なお、解答に鏡像異性体が存在する場合は、一方のみを示せばよい。



- 生成した 1,2-ジブロモ-1-フェニルプロパンを、立体配置を明示して構造式で示しなさい。
- 反応機構を示し、生成物が単一のジアステレオマーとして得られた理由を説明しなさい。
- 反応条件を変えたところ、今度は①で答えた生成物に加えて、そのジアステレオマーも副生成物として得られた。副生成物を、立体配置を明示して構造式で示しなさい。
- ③の副生成物が生成する反応機構を示しなさい。
- 反応条件をどのように変更しても、(E)-1-フェニルプロペンからは③の副生成物を主生成物として得ることはできない。その理由を説明しなさい。
- ③の副生成物を主生成物として得るにはどうすればよいか提案しなさい。

(3) 反応式中の基質、試薬または生成物 A~H を構造式で答えなさい。必要なら立体配置を明記しなさい。分子式が示されている場合は、該当する化合物を答えなさい。なお、解答に鏡像異性体が存在する場合は、一方のみを示せばよい。



[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。

無定形の高分子固体を加熱していくと、①で、高分子鎖の②運動の凍結が解かれ、③状態に変化していく。さらに加熱を続けると、④が形成され、さらなる加熱で④が⑤して、⑥運動により⑦性を示すようになる。③状態から⑦状態にかけて、高分子物質は⑧を示すようになる。⑧の力学モデルとして⑨と⑩が使われ、⑨は、⑪を示し③状態のモデルとなり、⑩は⑫を示し⑦状態のモデルとなる。⑨と⑩を直列につないだモデルは⑬と呼ばれ、一定の変形を加えたままにすると⑭現象が見られる。⑨と⑩を並列につないだモデルは⑮と呼ばれる。

語群

- (ア) ガラス転移温度, (イ) 融点, (ウ) 沸点, (エ) マクロブラウン, (オ) ミクロブラウン,
(カ) 気体, (キ) 溶液, (ク) ゴム, (ケ) 結晶, (コ) 融解, (サ) 沸騰, (シ) 気化, (ス) 流動,
(セ) ガラス, (ソ) 粘性, (タ) 弾性, (チ) 粘弾性, (ツ) 揮発性, (テ) 結晶性, (ト) バネ,
(ナ) ダッシュポット, (ニ) ピストン, (ヌ) フォークト模型, (ネ) 四要素模型, (ノ) 分子模型,
(ハ) マクスウェル模型, (ヒ) 応力緩和, (フ) クリープ, (ヘ) ガフ効果, (ホ) ジュール効果

- (2) 次の文章を読んで、①~④の間に答えなさい。

重合反応を分類すると、(ア)反応で進行する重合と(イ)反応で進行する重合の二種類に分類できる。(i)前者の重合は4つの素反応からなり、(ii)モノマーの反応率はポリマー生成率と一致する。後者の重合では、反応生成物間でさらに反応が進行することでポリマーが得られるので、(iii)線状ポリマーを得るためには、通常モノマーに(ウ)の官能基が必要であり、(ウ)よりも多くの官能基を有するモノマーを含む場合、(エ)が生じ、架橋ポリマーを得ることができる。

- 空欄(ア)~(エ)に適切な語句を入れて文章を完成させなさい。
- 下線部(i)に関して、4つの素反応の名称を答えなさい。
- 下線部(ii)に関して、さらに、モノマーの反応率とポリマーの重合度が比例する場合はどのようなときか答えなさい。
- 下線部(iii)に関して、具体例としてポリマーの構造式を2つ書きなさい。ここで、官能基の反応により生成する構造は異なるものを書くこと。

- (3) 高分子希薄溶液の光散乱について、次の①~⑥の一連の間に答えなさい。

- 入射光強度を I_0 とし、散乱角 θ 、距離 r における高分子希薄溶液単位体積当たりの散乱光強度を $i(\theta)$ としたとき、 I_0 、 r および $i(\theta)$ を用いて、レイリー比 $R(\theta)$ を表しなさい。
- 溶質の分子量を M 、溶液の質量濃度を c とし、 c および θ が極めて小さい値のとき、 M 、 c および比例定数 K を用いて $R(\theta)$ を表しなさい。
- $K_\theta = K(1 + \cos^2\theta)$ として、 M 、 c および第二ビリアル係数 A_2 を用いて $K_\theta c / R(\theta)$ を表しなさい。
- 粒子の大きさが波長の $1/20$ を超える程度の大きさを持つようになると、粒子形状によって定義される粒子散乱因子 $P(\theta)$ を考慮する必要がある。 $P(\theta)$ を考慮して $K_\theta c / R(\theta)$ を表しなさい。
- ある高分子について、極めて小さい θ で $R(\theta)$ を測定して、 c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) に対して $K_\theta c / R(\theta)$ ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) をプロットすると、傾きが 8.0×10^{-4} 、切片が 2.0×10^{-6} の直線関係が得られた。 M と A_2 を求めなさい。解答には単位も示すこと。
- 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。