

平成31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

素材生産科学コース・応用化学系

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。

[I] 次の（１）～（４）の間に答えなさい。

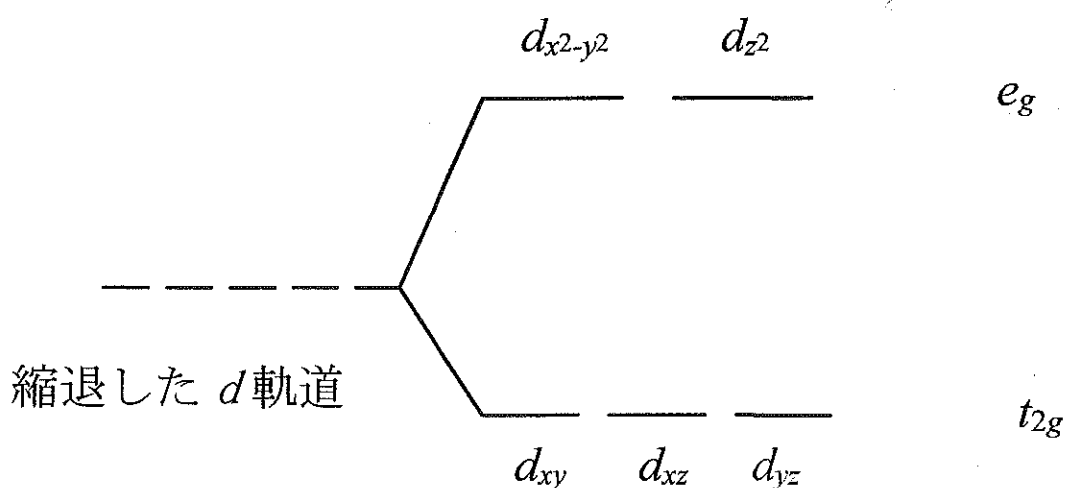
（１）以下の結晶における陽イオンの配位数を答えなさい。

- ① ZnS
- ② MgO
- ③ NaCl
- ④ CsCl
- ⑤ SiO<sub>2</sub>
- ⑥ TiO<sub>2</sub>

（２）SiO<sub>2</sub>とSiでは、どちらの電気伝導度が高いか。またその理由をバンド構造の観点から簡潔に答えなさい。

（３）立方晶系ペロブスカイトの格子定数が3.80 Åであるとする。この化合物における(002)面のd値を答えなさい。

（４）八面体配位環境において3d軌道は下図のような二つのグループに分裂する。八面体配位のd電子を五つ持っているMn<sup>2+</sup>イオンの高スピン状態における電子配置を図中に示しなさい。（スピン量子数の違いがわかるように示すこと）



## 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）次の①～④の文の（ ）の中に最も適当な語句を、それぞれの語群から選び記号で答えなさい。ただし、同じ語句は重複して使わないこと。

① 酸・塩基の定義のうち、Brønsted の定義によると、「酸とは (a) 供与体で、塩基とは (a) 受容体」である。一方、Lewis の定義によると、「酸とは (b) 受容体で、塩基とは (b) 供与体」である。

[語群] (ア) 電子対 (イ) 陽イオン (ウ) 陰イオン (エ) プロトン (オ) 水酸化物イオン

② 陽イオンの系統的な定性分析において、第二属および四属の分属試薬はいずれも (c) であるが、二属に含まれる陽イオンは、(d) 性条件下で上記の分属試薬と反応して沈殿を作る。

[語群] (ア) 塩酸 (イ) アンモニア水 (ウ) 硫化水素 (エ) 酸 (オ) 中 (カ) 塩基

③ 結晶性二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) の構造解析には、(e) が、試料表面の形状観察には (f) が一般に用いられる。また、放射性セシウムの定量には、(g) が用いられる。

[語群] (ア) X線回折装置 [XRD] (イ) 蛍光 X線装置 [XRF] (ウ) 走査型電子顕微鏡 [SEM]

(エ)  $\gamma$ 線スペクトロメトリー (オ) 液体シンチレーションカウンター

④  $\alpha$ 線の実体は (h) であり、一般的に (i) で遮蔽できる。また  $\beta$ 線の実体は (j) であり、一般的に (k) で遮蔽できる。 $\gamma$ 線の実体は (l) であり、一般的に (m) で遮蔽できる。

[語群] (ア) 電子 (イ) 電磁波 (ウ) ヘリウム原子核 (エ) アルミニウム (オ) 紙 (カ) 鉛

（２）分析化学に関連する次の①～⑥の学術用語を英語に直しなさい。

① 有効数字 ② 標準偏差 ③ 酸・塩基 ④ 酸化・還元 ⑤ 滴定 ⑥ 平衡定数

（３）濃硫酸（密度 =  $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，質量パーセント = 98%）のモル濃度を求めなさい。ただし、濃硫酸の分子量 = 98 とする。また、この濃硫酸から、 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の希硫酸  $1.00 \text{ dm}^3$  を調製するには、濃硫酸は何  $\text{cm}^3$  必要になるか答えなさい。

（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て、 $\text{OsO}_4$  を 99.8 % 以上回収したい。最低何回の抽出を行ったらいいか答えなさい。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） $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  の鉄（II）溶液  $100 \text{ cm}^3$  を  $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  のセリウム（IV）溶液で滴定した。滴定液を ①  $50.0 \text{ cm}^3$ ，②  $100 \text{ cm}^3$ ，③  $200 \text{ cm}^3$  滴下した時の溶液の電位をそれぞれ求めなさい。ただし、半反応式  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  の標準酸化還元電位を  $E^\ominus_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.771 \text{ V}$ ， $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$  の標準酸化還元電位を  $E^\ominus_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = +1.61 \text{ V}$  とする。

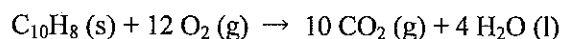
## 専門科目（物理化学）

[Ⅲ] 次の（１），（２）の間に答えなさい。

（１）温度 300 K, 圧力 20.0 bar の完全（理想）気体を体積 1.00 dm<sup>3</sup> から 15.0 dm<sup>3</sup> まで可逆的に等温膨張した。下記の①～⑤の間に答えなさい。ただし、気体定数は  $R = 8.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  として計算しなさい。必要ならば  $\ln 2 = 0.700$ ,  $\ln 3 = 1.10$ ,  $\ln 5 = 1.60$  を計算に用いなさい。計算の過程も書きなさい。

- ① 気体が外界に対してする仕事 ( $\Delta w$ ) を求めなさい。
- ② 内部エネルギー変化 ( $\Delta U$ ) を求めなさい。
- ③ エンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) を求めなさい。
- ④ エントロピー変化 ( $\Delta S$ ) を求めなさい。
- ⑤ ギブズエネルギー変化 ( $\Delta G$ ) を求めなさい。

（２）下記はナフタレン(固体)の燃焼反応の式である。

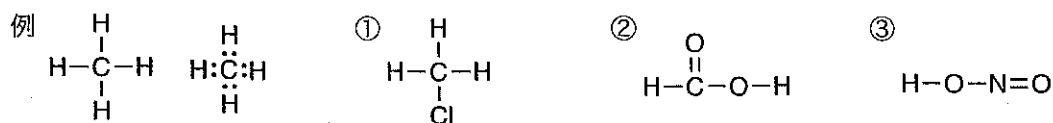


温度 300 K, 定圧において、この燃焼反応を行ったときの発熱量はナフタレン 1 モル当たり 5157 kJ であることが分かっている。この燃焼反応を、定圧ではなく、温度 300 K においてボンベ内（定容）で行ったときのナフタレン 1 モル当たりの発熱量を求めなさい。気体は完全（理想）気体として扱って良いものとし、液体と固体の体積は気体に比べて無視できるものとする。ただし、気体定数は  $R = 8.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  として計算しなさい。計算の過程も書きなさい。

専門科目 (有機化学)

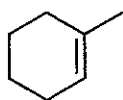
[IV] 次の (1) ~ (5) の間に答えなさい。

(1) 例にならって、次の①~③の化合物をルイス式 (エレクトロン・ドット式) で示しなさい。



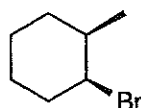
(2) 1,2-ジクロロエタンの C-C 結合を回転させた時、エネルギーの異なる立体配座異性体が存在する。Cl-C-C-Cl の 2 面角が 0, 60, 120, 180 度の時の立体配座を Newman 投影式で示し、各々の立体配座名を答えなさい。また、2 面角を 0~180 度の間で回転させた時に連続的に変化する相対的エネルギー(E)を図示しなさい。

(3) 1-メチル-1-シクロヘキセンに HBr を反応させたところ、求電子付加反応が進行した。位置選択性を説明した反応機構を示しなさい。また、ここでの位置選択性は一般的に何則と呼ばれるか答えなさい。

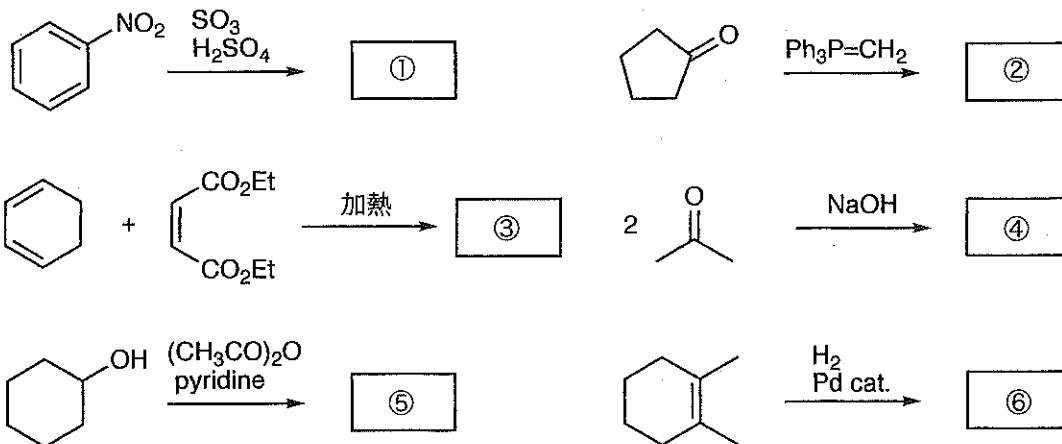


1-メチル-1-シクロヘキセン

(4) 次の化合物に *t*BuOK を作用させたところ E2 反応が進行した。生成する 2 重結合の位置選択性を説明した反応機構を示しなさい。また、ここでの位置選択性は一般的に何則と呼ばれるか答えなさい。



(5) 次の反応の主生成物 ① ~ ⑥ を構造式で答えなさい。必要であれば立体化学を明示しなさい。



## 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。

合成高分子には一般に重量平均分子量、数平均分子量、粘度平均分子量などが定義され、それぞれ ①, ②, ③ の測定から直接求められる。④ の目安として、⑤ が良く用いられ、この値は⑥ 測定から一度に求められる。付加重合などの⑦ は一般に4つの⑧ から成り、その中には⑨ や停止反応という副反応を含む。例えば、⑩ で得られるポリスチレンは、副反応の⑨ などのため、④ が大きくなる。しかし、ポリスチレンでも④ の小さい高分子は、⑪ などの開始剤による⑫ を用いて得られる。⑬ の揃った結晶性の高いポリプロピレンは⑭ 触媒による遷移金属触媒重合あるいは⑮ などによって得られる。

語群

- (ア) 光散乱, (イ) ラマンスペクトル, (ウ) ナトリウム-ナフタレン, (エ) 沸点上昇,  
(オ) 溶液粘度, (カ) 導電率, (キ) 数平均分子量 / 重量平均分子量,  
(ク) 重量平均分子量 / 数平均分子量, (ケ) 粘度平均分子量 / 重量平均分子量,  
(コ) IR, (サ) UV, (シ) GPC, (ス) 配位アニオン重合, (セ) カミンスキー, (ソ) NMR,  
(タ) 分子量分布, (チ) カチオン重合, (ツ) シンジオタクチック, (テ) タクチシチー,  
(ト) チーグラナーナッタ, (ナ) 熔融粘度, (ニ) VPO, (ヌ) 連鎖重合, (ネ) 素反応,  
(ノ) 連鎖移動反応, (ハ) 連鎖反応, (ヒ) 再結合反応, (フ) アニオン重合, (ヘ) 収率,  
(ホ) 重合度

- (2) 次の①~⑥に示した重合体の部分化学構造式をカッコ内の指示に従って書きなさい。

- ① ポリ塩化ビニル (モノマー3単位, 頭尾結合と頭頭結合を含む。末端構造は省略しなさい。)  
② ポリフェニルアラニン (繰り返し2単位, 末端構造も明示しなさい。)  
③ ポリアセチレン (モノマー3単位, 異性構造を4つ, 末端構造は省略しなさい。)  
④ ナイロン-6, 6 (繰り返し1単位, 末端構造も明示しなさい。)  
⑤ シンジオタクチックのポリメタクリル酸メチル (モノマー3単位, 末端構造は省略しなさい。)  
⑥ エチレンオキシドのブチルリチウムによる開環重合体 (モノマー2単位, 開始末端構造も明示しなさい。)

- (3) 次の高分子物質の性質の違いを、一次構造およびその結果生じる高次構造の違いから説明しなさい。ただし、一次構造および高次構造はそれぞれ化学構造式と模式図を明記して説明しなさい。

- ① シス-1,4-ポリブタジエン(1) とトランス-1,4-ポリブタジエン(2)  
② 脂肪族ポリエステル(3) と芳香族ポリアミド(4) (脂肪族と芳香族は任意の構造を選択しなさい。)