

令和2年度第1次募集（令和元年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4ページある。
- 3 解答は、解答用紙の指定された箇所に記入すること。
- 4 解答時間は、120分である。
- 5 下書きは、問題冊子の余白を使用すること。

専門科目（分析化学）

[I] 次の（1）～（5）の間に答えなさい。

（1）以下の①～③に示す滴定法について、滴定の名称を書きなさい。また各滴定における終点の判別方法について簡単に述べなさい。

- ① 炭酸ナトリウム溶液を塩酸によって滴定する。この時、指示薬としてメチルオレンジを用いる。
- ② 水道水中のカルシウムとマグネシウムの全量を EDTA 溶液によって滴定する。指示薬として、金属指示薬である BT (Eriochrome Black T) を用いる。
- ③ 硫酸酸性下で、硫酸鉄（II）溶液を過マンガン酸カリウム溶液によって滴定する。

（2） NaCl $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 KNO_3 $0.030 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ および K_2SO_4 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ を含む水溶液中のイオン強度を求めなさい。

（3） 100 cm^3 の水に溶けている 0.20 g のヨウ素 (I_2) を 100 cm^3 の四塩化炭素 (CCl_4) で抽出する。 CCl_4 と水との間における I_2 の分配比は 90 である。 CCl_4 により I_2 を、① 100 cm^3 で 1 回抽出、② 50 cm^3 で 2 回抽出するとき、それぞれの場合に水溶液側に残る I_2 の百分率 (%) を求めなさい。

（4）ICP 発光分析 (ICP-AES) および ICP 質量分析 (ICP-MS) に関する以下の①～③の間に答えなさい。

(a) ICP は高周波誘導 (27.12 MHz の周波数の電流) によって励起されたアルゴン (Ar) プラズマである。プラズマ発生に重要な放電管であるトーチは、外径約 18 mm の同軸の三重管 (材質は石英ガラス) 構造をしており、(b) アルゴンガスを流し続ける必要がある。ICP プラズマの温度は 3000～6000 K であって、そこに溶液試料を霧状にして導入すると、溶液中の原子は励起されて原子スペクトル線を発光するが、同時に一部はイオン化する。発光によるスペクトルを分析するのが ICP 発光分析、イオンを計測するのが (c) ICP 質量分析 である。

- ① 下線部(a)に示した ICP は何の略称か英語および日本語で答えなさい。
- ② 下線部(b)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。
- ③ 下線部(c)の分析法の主な用途について簡単に答えなさい。

（5）原子核に関する次の文章を読んで、以下の①～③の間に答えなさい。

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、(a) 両者の質量差が原子核の結合エネルギーになっている。例えば、 ${}^4\text{He}$ の原子核は、(b) 個の中性子和 (c) 個の陽子からなるが、 ${}^4\text{He}$ の原子核の質量の実測値は 4.001510 u (u : 原子質量単位) であるため、中性子と陽子の質量を用いると (d) 核子 1 個あたりの結合エネルギーを求めることができる。

- ① 下線部(a)の質量差を何と呼ぶか答えなさい。
- ② (b), (c) にあてはまる適当な数値を記しなさい。
- ③ 下線部(d)に関して、 ${}^4\text{He}$ 原子核の核子 1 個あたりの結合エネルギーを MeV 単位 (有効数字 3 桁) で求めなさい。ただし、中性子 = 1.008665 u 、陽子 = 1.007276 u 、 $1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$ とする。

専門科目（物理化学）

[II] 次の（１），（２）の間に答えなさい。

（１） 体積変化による仕事（膨張仕事）以外の他の仕事がないとき（電気化学的エネルギー等の非膨張仕事がないとき），微小変化に対する系のエンタルピーの変化量（ dH ）が，定圧変化のときには系に与えられる熱に等しくなることを下記のように証明した。【 ① 】～【 ⑥ 】に適当な式を入れなさい。 U, H, T, P, V はそれぞれ系の内部エネルギー，エンタルピー，温度，圧力，体積を， dw, dq はそれぞれ微小変化の際に系に与えられる仕事と熱とする。

（証明）系の内部エネルギー変化を dU とすると熱力学第一法則より dU は dw, dq で【 ① 】と書ける。 dw は周囲の圧力（外圧） P_{ex} と系の体積変化 dV で $dw =$ 【 ② 】と書けるから，これを①式に代入すると $dU =$ 【 ③ 】が得られる。ここで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③式で $P_{\text{ex}} = P$ として扱っても支障がない。微小変化の始状態と終状態の内部エネルギーをそれぞれ U_1, U_2 ，体積を V_1, V_2 とすると， $dV = V_2 - V_1$ であり， $dU = U_2 - U_1$ であるから，これらの関係を使って③式を始状態と終状態の量にそれぞれ整理して書くと $dq =$ 【 ④ 】と書ける。ここで始状態と終状態の系の圧力をそれぞれ P_1, P_2 と書くとする，定圧変化であるから④式において始状態と終状態の P はそれぞれ P_1 あるいは P_2 に書き換えることができる。一方，エンタルピーの定義から U, P, V で $H =$ 【 ⑤ 】と書けるから，始状態と終状態のエンタルピーをそれぞれ H_1, H_2 とすると，④式は $dq =$ 【 ⑥ 】となる。これで系のエンタルピーの変化量が，定圧変化のときには系に与えられる熱に等しくなることが導かれた。

（２） 600 K, 1 bar の定温定圧下でアセトン合成する(a)と(b)の２つの反応について，標準反応エンタルピー（ $\Delta_r H^\circ$ ）と $\ln K_p^\circ$ （ K_p° は標準圧平衡定数）が下表のように分かっているものとする。①～③の間に答えなさい。気体は全て理想（完全）気体として扱うこと。必要ならば気体定数（ R ）は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として計算しなさい。有効数字 3 桁で答えなさい。計算の過程も書きなさい。

表

反 応	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln K_p^\circ$
(a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	57.00	0.800
(b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	【 ア 】	46.0

- ① 反応(a)の標準反応ギブズエネルギー（ $\Delta_r G^\circ$ ）を求めなさい。
- ② 反応(a)の標準反応エントロピー（ $\Delta_r S^\circ$ ）を求めなさい。
- ③ 600 K における水蒸気の標準生成エンタルピー（ $\Delta_f H^\circ$ ）は， $-245.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。表の【 ア 】に入る反応(b)の標準反応エンタルピー（ $\Delta_r H^\circ$ ）の値を求めなさい。

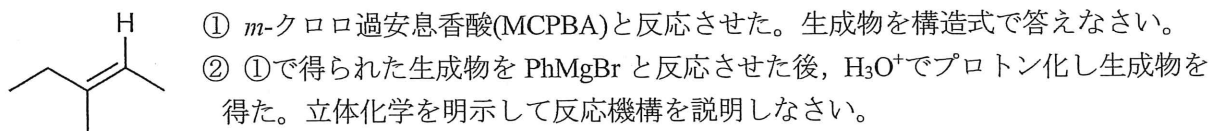
専門科目 (有機化学)

[Ⅲ] 次の (1) ~ (5) の間に答えなさい。

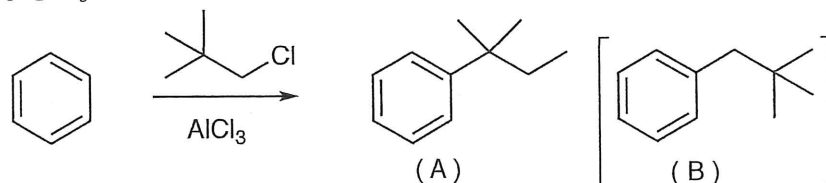
(1) 次の①, ②の化合物は芳香族性を示す。例に示した項目 (芳香族性に係わる電子と収容軌道, 窒素原子の非共有電子対と収容軌道および 軌道の名称) を明示した構造式を答えなさい。尚, 例で示した構造式は正しいとは限らない。



(2) 次のアルケンを用いて反応を行なった。①, ②の間に答えなさい。なお, 鏡像異性体が生じる場合は一方のみを答えればよい。



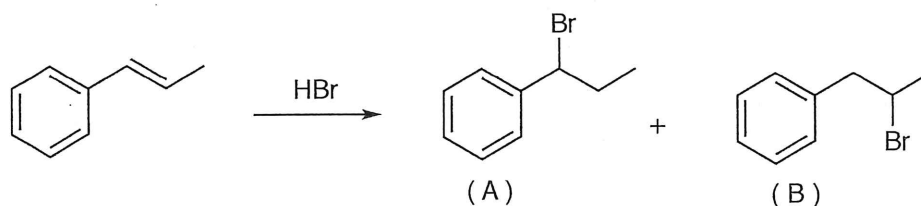
(3) (B)を合成する目的で次の Friedel-Crafts アルキル化反応を行なったところ(A)が生成した。①, ②の間に答えなさい。



① (A)が生成する反応機構を説明しなさい。

② (B)を選択的に合成したい。Friedel-Crafts アシル化反応を用いた合成ルートを答えなさい (反応機構は不要)。

(4) 次の求電子付加反応を行なった場合, (A),(B)の位置異性体が生成する可能性がある。どちらの位置異性体が主生成物となるか, 反応機構を示して説明しなさい。



(5) 次の空欄 ① ~ ⑥ に当てはまる化合物を構造式で答えなさい。なお, 鏡像異性体が生じる場合は一方のみを答えればよい。

