

平成25年度第1次募集（平成24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（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11ページある。
- 3 解答は、5分野のうち3分野を選択し、解答用紙の指定された箇所に記入すること。
- 4 選択した問題の番号を○で囲むこと。（例、II）
- 5 受験番号は、全ての分野の各解答用紙の指定された箇所に必ず記入すること。
- 5 解答時間は、180分である。
- 6 下書きは、問題冊子の余白を使用すること。

平成25年度第1次募集（平成24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（無機化学）

1 / 10 頁

[I] 次の(1)～(3)の間に答えなさい。

(1) 次の①～④の間に答えなさい。

- ①原子（あるいはイオン）は電場の中に置かれると変形する。その変形しやすさを表す用語を何というか答え、どのような性質をもつ原子（あるいはイオン）が変形しやすいかを説明しなさい。
- ② N_2 分子の分子軌道の中で、HOMO（最高被占有軌道）は窒素原子のどの原子軌道から形成されるか、その理由も含めて答えなさい。
- ③固体のバンド構造において、フェルミ準位とは何かを説明し、金属および半導体においてフェルミ準位がエネルギー準位のどこに存在するかをそれぞれ答えなさい。
- ④極性分子とはどのような性質をもつ分子のことをいうのか、原子の電気陰性度と分子の対称性の観点から説明しなさい。

(2) 酸化マグネシウム結晶（立方晶系，NaCl構造）について、波長 $\lambda = 1.5405\text{\AA}$ のX線を用いて粉末X線回折測定を行った。次の①～④の間に答えなさい。

- ①粉末X線回折パターンにおいて反射角の最も小さい反射として $2\theta = 37.04^\circ$ の位置に反射が観察された。この反射に対する面間距離 d を求めなさい。ただし、 $\sin(37.04^\circ) = 0.6024$ ， $\sin(18.52^\circ) = 0.3176$ としなさい。
- ②この反射に対するミラー指数を求めなさい。
- ③酸化マグネシウム結晶の格子定数の二乗を求めなさい。
- ④ $2\theta = 37.04^\circ$ の反射の次に大きい 2θ の反射のミラー指数と d 値の二乗を求めなさい。

平成25年度第1次募集（平成24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（無機化学）

2 / 10 頁

(3) 次の文章を読んで下記の①～③の間に答えなさい。

三価のコバルトイオンを含む二種類の八面体型錯体（イオン）AとBがある。AおよびBにはどちらにも水分子が配位していた。

①Aには配位子として、水分子の他に一価の陰イオン二座配位子だけが含まれていた。Aには幾何異性体の他に光学異性体も存在することがわかった。また、Aは一価の陽イオンであった。一価の陰イオン二座配位子をL-Lとし、この錯体（イオン）の化学式を幾何異性体および光学異性体の略記号も含めて書きなさい。

②Bには配位子として、水分子の他に一価の陰イオン単座配位子だけが含まれていた。Bには幾何異性体のみ存在することがわかった。また、Bは電気的中性であった。一価の陰イオン単座配位子をYとし、この錯体（イオン）の化学式を幾何異性体の略記号も含めてすべて書きなさい。

③Bの水分子の配位子をすべてアンモニア分子で置き換えて錯体（イオン）Cとした。BとCではどちらの有効磁気モーメントが大きいと考えられるか、説明しなさい。

平成25年度第1次募集(平成24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(分析化学)

3 / 10 頁

[II] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) ある水溶液に含まれるバリウムイオンを定量するために、下記の(a)～(e)の操作を行った。以下の①～⑥の間に答えなさい。

(a) : 硫酸銅五水和物を用いて硫酸銅水溶液を作成し、塩酸を加えて酸性にした。

(b) : (a)で作成した溶液を、バリウムイオンを含んだ溶液 200 cm^3 中にかき混ぜながら滴下した。

(c) : 十分に滴下した後、生成した沈殿を加熱により熟成し、室温まで冷却した。

(d) : この沈殿を濾紙を用いて濾過し、濾紙ごと灼熱した。

(e) : 灼熱した後、室温まで冷却し再び灼熱した。さらに、この操作を恒量になるまで繰り返し、質量 0.1166 g を得た。ただし、生じた沈殿は、全て水に溶解しないものとする。

① この分析法を何と呼ぶか答えなさい。

② 操作(a)において作成した硫酸銅水溶液の色を答えなさい。

③ (c)の沈殿の化学式とその色を答えなさい。

④ 操作(d)で使う濾紙に関して、最も適当なものを次の中から選び記号で答えなさい。

(ア)No.1 (イ)No.2 (ウ)No.4 (エ)No.5A (オ)No.5C

⑤ 操作(d)および(e)の灼熱操作において使う器具で、適当なものを次の中から三つ選んで記号で答えなさい。

(ア)ビュレット (イ)ホールピペット (ウ)磁性ろつぼ (エ)アスピレーター

(オ)三角架 (カ)ブンゼンバーナー (キ)滴ビン (ク)メスシリンダー (ケ)メスフラスコ

⑥ (e)の結果から、題意の水溶液中に含まれるバリウムイオンのモル濃度を求めなさい。ただし、溶液中のバリウムイオンは(b)と(c)の操作で完全に沈殿したものとし、 $\text{Ba}=137$, $\text{Cu}=64$, $\text{S}=32$, $\text{O}=16$, $\text{N}=14$, $\text{H}=1$ とする。また、この実験で使った濾紙の灰重量は 0.0001 g とする。

(2) ある着色物質を含む溶液の透過率を光路長 $l=1.00 \text{ cm}$ のガラスセルを用いて測定した。以下の①～③の間に答えなさい。なお、この溶液においては、Lambert-Beerの法則が成り立つものとする。

① セルを通過する入射光の強度を I_0 、透過光の強度を I とする時、上記の溶液の T : 透過率(%) および A : 吸光度について、それぞれ I_0 および I を用いて表しなさい。

② この着色物質(濃度 : $C=1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)を含む溶液の透過率は 80.0% であった。この溶液の吸光度および物質のモル吸光係数を求めなさい。必要ならば、 $\log 80.0=1.90$, $\ln 80.0=4.38$ の値を用いなさい。

③ 上記の物質の濃度が $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になった時の透過率を求めなさい。必要ならば、 $10^{1.50}=31.6$, $10^{1.80}=63.0$, $10^{1.95}=89.1$, $10^{1.98}=95.5$ の値を用いなさい。

平成25年度第1次募集（平成24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（分析化学）

4 / 10 頁

(3) 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、プラズマを維持するために(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)は、ICP 発光分析に比べてさらに微量元素分析（高感度の分析）が可能であるが、この分析法の主な用途について簡単に答えなさい。

(4) 原子核に関する次の文章を読んで①～⑤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)個の中性子と(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 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。核子 1 個あたりの結合エネルギーは、(e)質量数 60 近傍の元素で極大(約 8.7 MeV)を示し、これより重い核種側では徐々に減少を示す。このため、(f)質量数が 200 を超える重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。

- ① 下線部(a)の質量差を何と呼ぶか答えなさい。
- ② (b)および(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、 ${}^4\text{He}$ 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=1.008665 u、陽子=1.007276 u、1 u=931.5 MeV とする。
- ④ 下線部(e)について、あてはまる元素を一つ挙げ元素記号で答えなさい。
- ⑤ 下線部(f)に関して、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。またこの核分裂の際に使われる中性子の名称も答えなさい。

(5) 次の①～⑤の学術用語を英語に直しなさい。

- ① ろ過 ② 滴定 ③ 検出 ④ 溶離 ⑤ 定性分析

平成25年度第1次募集（平成24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）

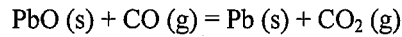
（B3）

専門科目（物理化学）

5 / 10 頁

[Ⅲ] 次の（1）～（3）の間に答えなさい。

（1）酸化鉛（PbO）の還元反応



について、次のデータを用いて下記の①～③の間に答えなさい。ただし、気体は理想気体とする。

答えは有効数字3桁にすること。

	CO (g)	CO ₂ (g)	Pb (s)	PbO (s)
標準生成エンタルピー $\Delta_f H^0$ (kJ mol ⁻¹)	-110.5	-393.5	0	-217.3
標準エントロピー S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	197.6	213.7	64.8	68.7
定圧熱容量 C_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	30.0	37.0	26.0	46.0

- ① 300 K における標準反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G^0$) と平衡定数 (K^0) の自然対数 ($\ln K^0$) を求めなさい。
- ② 300～600 K における標準反応エンタルピー ($\Delta_r H^0$) を絶対温度 T の関数として求めなさい。ただし、300～600 K の間で定圧熱容量 (C_p) は一定とする。
- ③ 600 K における $\ln K^0$ を求めなさい。計算に必要であれば $\ln 2 = 0.7$ 、 $\ln 3 = 1.1$ を用いなさい。

（2）非膨張仕事のない 1 mol の理想気体の微小変化について考える。系の内部エネルギー変化を dU 、エンタルピーを dH 、絶対温度を T とし、理想気体 1 mol の定容熱容量と定圧熱容量をそれぞれ C_v 、 C_p とする。この系について、下記の①～③の間に答えなさい。

- ① 熱力学第一法則を用いて、定容下では、 $dU = C_v dT$ が成り立つことを示しなさい。
- ② 熱力学第一法則を用いて、定圧下では、 $dH = C_p dT$ が成り立つことを示しなさい。
- ③ 理想気体では定容の条件が無くても $dU = C_v dT$ が、定圧の条件が無くても $dH = C_p dT$ が成り立つ。これらを用いて理想気体に対して $C_p - C_v = R$ (R は気体定数) が成り立つことを示しなさい。

平成25年度第1次募集（平成24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

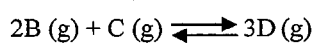
一般入試

（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（物理化学）

6 / 10 頁

(3) 下記の可逆反応



を考える。絶対温度 600 K と 700 K におけるこの反応の正反応と逆反応の速度定数 k_1 , k_{-1} はそれぞれ下表に与えられている。正および逆反応はどちらもアレニウス型速度式に従うものとし、600 K ~ 700 K で頻度因子および活性化エネルギーは一定とする。下記の①, ②の間に答えなさい。

絶対温度 (K)	正反応の速度定数 k_1 ($\text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{sec}^{-1}$)	逆反応の速度定数 k_{-1} ($\text{mol}^{-2} \text{dm}^6 \text{sec}^{-1}$)
600	6.6×10^5	84.0
700	3.3×10^5	4.1×10^2

- ① 600 K と 700 K におけるこの反応の平衡定数 K_{600}^0 , K_{700}^0 をそれぞれ求めなさい。導く過程も書きなさい。
- ② 正反応の活性化エネルギー E_a を求めなさい。導く過程も書きなさい。計算に必要であれば $\ln 2 = 0.7$, $\ln 3 = 1.1$ を用いなさい。

平成25年度第1次募集（平成24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）

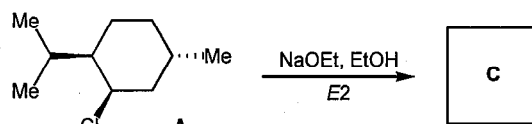
専門科目（有機化学）

7 / 10 頁

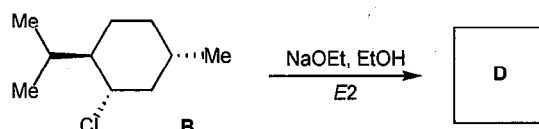
[IV] 次の（1）～（6）の間に答えなさい。

（1）3置換シクロヘキサンの立体異性体 A と B に関する①～③の間に答えなさい。

① A と B の最安定配座を、立体構造が分かるように描きなさい。

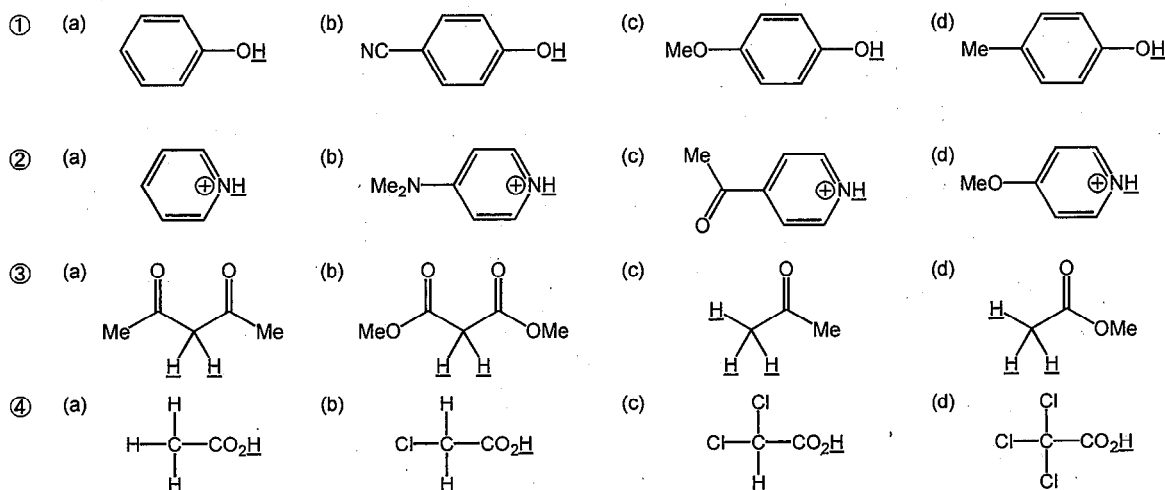


② A と B を EtOH 中で NaOEt と反応させたところ E2 反応が進行した。それぞれの主生成物 C および D を立体構造が分かるように構造式で答えなさい。



③ A と B の E2 反応の速度はどちらが速いか。速く進行する異性体を選び、その理由を説明しなさい。

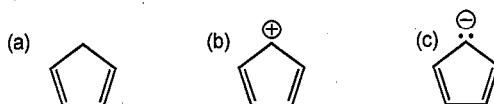
（2）次の①～④の化合物（a）～（d）の下線で示された水素の酸性度をそれぞれ比較し、最も酸性度の高い化合物を1つ選びなさい。



（3）有機化合物の芳香族性に関する①と②の間に答えなさい。

①Hückel 則が定める芳香族化合物の特徴をすべて答えなさい。

②次の5員環化合物（a）～（c）の中から、芳香族化合物を選びなさい。



一般入試

(材料生産システム専攻)

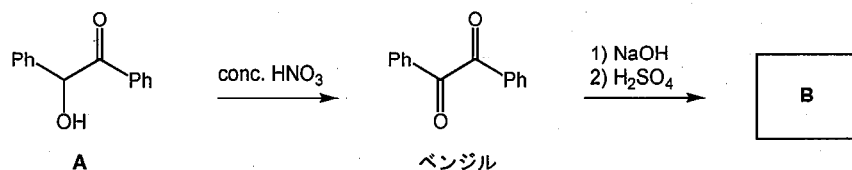
(素材生産科学・応用化学)

(B3)

専門科目（有機化学）

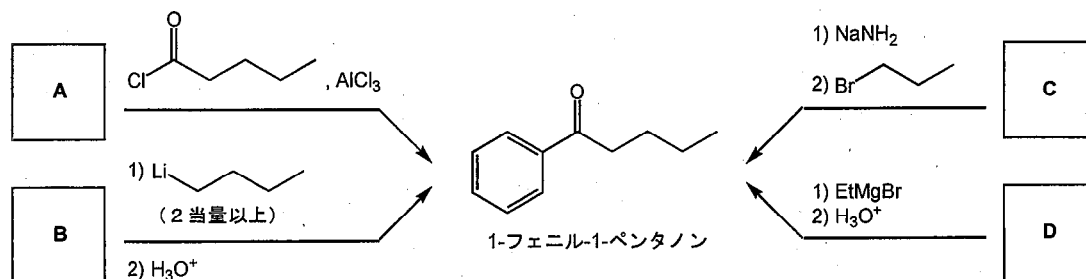
8 / 10 頁

(4) 原料 A から目的物 B の合成に関する①と②の間に答えなさい。

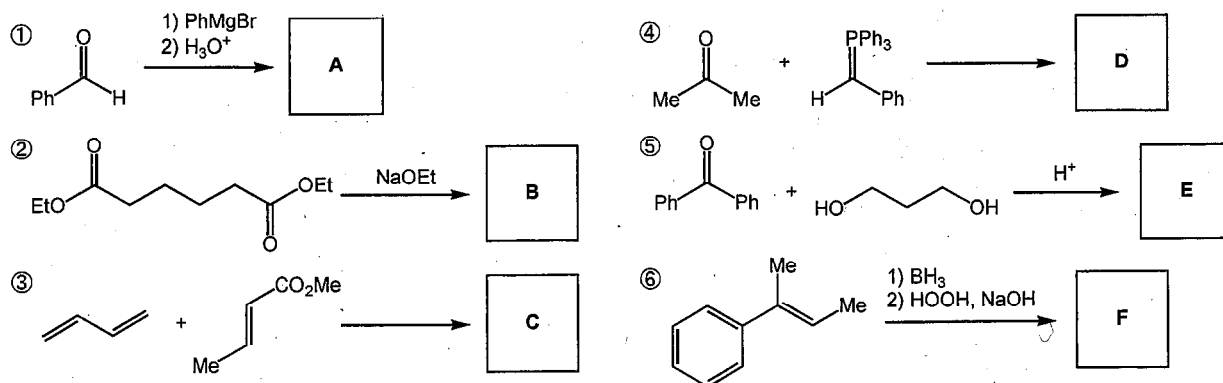


- ① 原料 A の化合物名を答えなさい。IUPAC 名と慣用名のどちらでも構いません。
② ベンジルから目的物 B が生成する反応機構を答えなさい。

(5) 1-フェニル-1-ペンタノンを下記に示した4種類の反応経路で合成したい。各合成反応で使用する原料 A~D を構造式で答えなさい。



(6) 次の反応式①~⑥の生成物 A~F 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。
なお、光学異性体がある場合はどちらか一方の異性体を答えればよい。



平成25年度第1次募集(平成24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(高分子化学)

9 / 10 頁

[V] 次の(1)～(4)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。

高分子鎖の構造を二つに分類すると、①と②に分類できる。①は重合時の化学結合によって決まる構造であり、通常の有機物と同様に③測定法が構造解析の有力な手段となる。例えば、末端基を検出することで④が算出でき、⑤など結合様式や、インタクチックや⑥のような⑦は、化学シフト値から議論できる。共重合体ならば、各々のモノマー由来のピークの積分値から⑧を決定できる。一方、②は一本の高分子鎖の空間形態であり、⑨によって極めて多くの構造が想定できる。高分子鎖の空間形態を考える上で、⑩、⑪、⑫などの高分子鎖モデルが考えられている。⑩では、⑬と⑭が任意であり、⑪では、⑬が一定であり、⑭が任意となる。⑫では、⑬が一定であるが、内部回転が自由でないため、⑭が任意ではない。②について、ポリエチレンを例に取れば、⑭が総てトランス構造であれば、⑮構造となる。

語群

- (ア) 一次構造, (イ) 二次構造, (ウ) 高次構造, (エ) NMR, (オ) 粘度, (カ) 融点,
(キ) 数平均分子量, (ク) 重量平均分子量, (ケ) 頭-尾結合, (コ) 共有結合,
(サ) シンジオタクチック, (シ) 分岐構造, (ス) 立体規則性, (セ) 位置規則性, (ソ) 組成比,
(タ) モノマー配列, (チ) 回転異性体, (ツ) 光学異性体, (テ) 自由回転鎖, (ト) 自由連結鎖,
(ナ) 束縛回転鎖, (ニ) みみず鎖, (ヌ) 理想鎖, (ネ) 結合角, (ノ) 回転角, (ハ) 結合エネルギー,
(ヒ) 原子サイズ, (フ) 伸びきり鎖, (ヘ) らせん, (ホ) 折りたたみ

(2) 次の①～⑧に示したモノマーと重合反応に対して得られる重合体の化学構造式を書きなさい。

なお、末端構造を書く必要はありません。

- ① メタクリル酸メチルの付加重合
- ② ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸ジクロリドの重縮合
- ③ エチレンオキシドの開環重合
- ④ ノルボルネンの開環メタセシス重合
- ⑤ 2,6-ジメチルフェノールの酸化重合
- ⑥ 1,4-ジブロモベンゼンと1,4-ジビニルベンゼンの Heck 反応による重縮合
- ⑦ ヘキサメチレンジイソシアナートと1,4-ブタンジオールの重付加
- ⑧ イソプレンの Ziegler-Natta 触媒による付加重合

平成25年度第1次募集（平成24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（高分子化学）

10 / 10 頁

(3) 次の文章を読んで、①～④の間に答えなさい。

ランダムコイル高分子溶液の光散乱測定から、（ア）平均分子量と（イ）半径を求めることができる。(i)散乱光強度から求められるレイリー比は、散乱角と溶液濃度に依存する。(ii)高分子の形状による補正項である粒子散乱因子も散乱角に依存するため、（ア）平均分子量を求めるためには、（ウ）プロットを作成し、散乱角および溶液濃度をゼロに外挿した値を求める方法が用いられる。(iii)また、（イ）半径も（ウ）プロットを用いて算出することができる。

- ① 空欄（ア）～（ウ）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、 I_0 を入射光強度、 $i(\theta)$ を散乱角 θ 、散乱体からの距離 r における溶液単位体積当たりの純溶媒からの散乱光強度増加分としたとき、レイリー比を I_0 、 $i(\theta)$ 、 r を使って表しなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、粒子散乱因子が必要となる原因について簡単に説明しなさい。
- ④ 下線部(iii)に関して、プロットのどの部分を用いて計算するのか答えなさい。

(4) ジオールとジカルボン酸の重縮合反応について、以下の①～⑧の間に答えなさい。

- ① ジオールとジカルボン酸を等モル反応させた場合、残っているヒドロキシル基に対するカルボキシル基のモル比はいくつになるか答えなさい。
- ② ジオールとジカルボン酸を等モル反応させた場合、反応率を P とし、残っているカルボキシル基に対する生成したエステル結合のモル比について、 P を用いて書きなさい。
- ③ ジオールとジカルボン酸を等モル反応させた場合、反応率を P とし、数平均重合度 DP_n について、 P を用いて書きなさい。ただし、環化反応は起こっていないものとする。
- ④ ジオールとジカルボン酸を等モル反応させた場合、数平均重合度が200以上になるための反応率はいくつ以上になるか書きなさい。
- ⑤ ジカルボン酸に対するジオールのモル比を r とし、すべてのジオールが反応した場合、残っているカルボキシル基に対する生成したエステル結合のモル比について、 r を用いて書きなさい。ここで $r < 1$ とする。
- ⑥ ⑤の場合、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、環化反応は起こっていないものとする。
- ⑦ すべてのジオールが反応したとき、数平均重合度が100になるためには、ジカルボン酸に対するジオールのモル比をいくつにするべきか答えなさい。
- ⑧ ジオールとジカルボン酸の重縮合において、ジオールの反応率を P 、ジカルボン酸に対するジオールのモル比を r とすると、数平均重合度はどうなるか、 P および r を用いて書きなさい。ここで $r < 1$ とし、環化反応は起こっていないものとする。