

平成25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（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、IIIIIIIVV）
- 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。
- 6 解答時間は、180分である。
- 7 下書きは、問題冊子の余白を使用すること。

平成25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（無機化学）

1/10 頁

[I] 次の(1)～(6)の間に答えなさい。

(1) 正八面体型六配位における陽イオンのイオン半径を  $r^+$ 、陰イオンのイオン半径を  $r^-$  としたときに理想的なイオン半径比  $r^+/r^-$  を答えなさい。

(2) イオン結晶中のイオン半径について、多くの研究者たちが異なる値を主張している。なぜ一義的にイオン半径を決められないのか、その理由を述べなさい。

(3) 下記の文章の空白部に適切な語句を答えなさい。

20世紀の初めには、原子は小さく正に帯電した（ ）と、負の電荷を帯びている（ ）から構成されていることがラザフォード (Rutherford) により示された。中性原子における上述の部分の正および負電荷の大きさは（ ）と呼ばれる数値に等しい。トータルの電荷が釣り合わず、正または負の電荷を帯びた原子のことを（ ）と呼ぶ。これらが静電的な引力で組み合わせれば（ ）性の化合物が形成される。1916年にはルイス (Lewis) により原子間で電子対を共有する結合である（ ）が見いだされた。

完全結晶中では、結晶を構成する原子や（ ）あるいは分子は、規則正しく配列しており、その単位は周期的に繰り返されている。この繰り返しを表すことのできる最小の単位を（ ）と呼ぶ。

平成25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

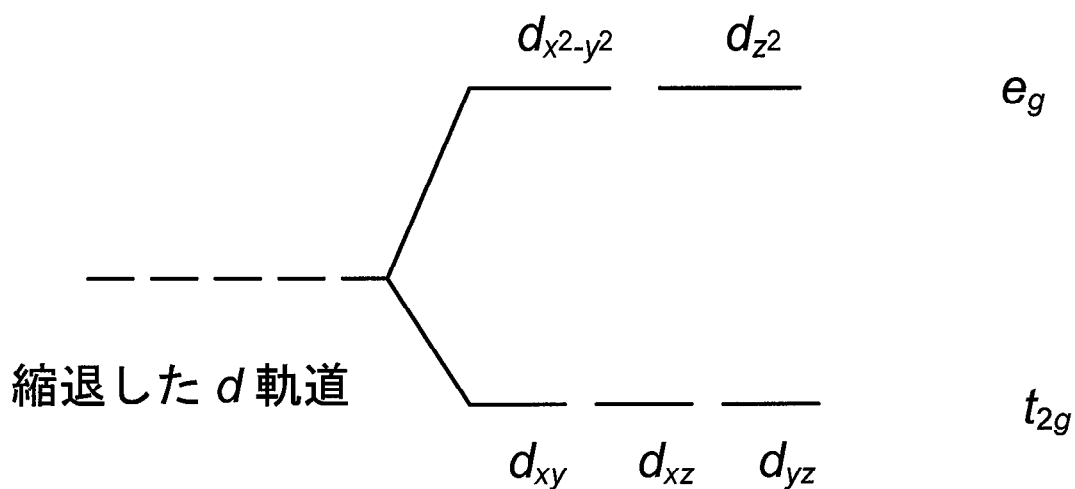
専門科目（無機化学）

2/10 頁

(4) X線構造解析により、NaCl型構造を持つMgOにおけるMg-O結合の長さは211 pm (ピコメートル)であることがわかっている。 $O^{2-}$ のイオン半径を140 pmとしたときの $Mg^{2+}$ のイオン半径を答えなさい。

(5) 七つの結晶系のうち、結晶軸が直角に交わっている三つの結晶系を答え、それぞれの違いを簡単に説明しなさい。

(6) 八面体配位環境においてd軌道は下図のような2つのグループに分裂する。八面体配位の $Mn^{2+}$ イオンの高スピン状態において電子はどの軌道に入るか、図中で示しなさい。



平成25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(分析化学) 3 / 10頁

[II] 次の(1)～(4)の間に答えなさい。答は全て解答欄に記しなさい。

(1) 次の各問の答として最も適当なものの記号を選びなさい。

- ① 一般に、共通イオン効果は目的物質をどのようにしたいときに用いられるか。  
(a)溶解させる。 (b)沈殿させる。 (c)蒸発させる。 (d)抽出させる。
- ② 分配比の説明として、最も適当なものはどれか。  
(a)互いに混じり合わない2相の溶液中に存在する不溶部分の溶質のモル数の相対比。  
(b)互いに混じり合わない2相の溶液に溶け込んでいる全溶質の化学種の濃度比。  
(c)互いに混じり合わない2相の溶液に溶け込んでいるある溶質の化学種の濃度比。  
(d)互いに混じり合わない2相の溶液に存在する可溶部分の溶質のモル数の相対比。
- ③ 陰イオンの定性分析では系統的相互分離が困難な理由はどれか。  
(a)適当な分属試薬がないため。  
(b)陰イオンはなかなか沈殿しないため。  
(c)陰イオンは多元素でできているものが多いため。  
(d)陰イオンには、酸素原子を含むものが多いため。
- ④ 25°CにおけるBaSO<sub>4</sub>(式量 = 233)の溶解度は $233 \times 10^{-5}$  g/dm<sup>3</sup>である。この温度における硫酸バリウムの溶解度積はどれか(単位は[(mol/dm<sup>3</sup>)<sup>2</sup>])。  
(a) $1.0 \times 10^{-10}$  (b) $2.0 \times 10^{-10}$  (c) $4.0 \times 10^{-10}$  (d) $1.0 \times 10^{-5}$  (e) $2.0 \times 10^{-5}$  (f) $4.0 \times 10^{-5}$
- ⑤ 濃硫酸(密度 = 1.84, 質量パーセント = 97%)のモル濃度はどれか(単位は[mol/dm<sup>3</sup>])。ただし、濃硫酸の分子量 = 98とする。  
(a)4.5 (b)4.50 (c)9.0 (d)9.00 (e)18 (f)18.0

(2) 試料水中のカルシウムとマグネシウムとを定量する際に、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)を使ったキレート滴定を適用することが多い。この場合、試料水から同じ体積を二つ分取し、一方をpH10付近に調整し、ある金属指示薬を加えた後、滴定を行う。次に、他方をpH13付近に調整して別の金属指示薬を加えた後、滴定を行う。以上の実験について下記に答えなさい。

- ① pH10付近とpH13付近とでは、それぞれ何を定量したか。
- ② キレート滴定の場合、滴定の終点までの滴定量はどのようにして求めるかについて、100字程度で記しなさい。
- ③ この場合の金属指示薬が持つ特徴について、100字程度で記しなさい。

平成25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(分析化学) 4 / 10頁

(3) ここに、クロム酸銀が飽和した水溶液がある。次の①～④に答えなさい。

また、 $(2.5)^{1/3} = 1.4$ ,  $(0.25)^{1/3} = 0.63$ ,  $(5)^{1/2} = 2.2$ ,  $(0.5)^{1/2} = 0.71$  とする。

- ① クロム酸銀の化学式と色を書きなさい。
- ② クロム酸銀の水中での解離に関する平衡式を書きなさい。
- ③ クロム酸銀の溶解度積  $= 1.0 \times 10^{-12}$  として、有効数字に注意し、この溶液の銀イオンとクロム酸イオンとの濃度を、計算の過程を示し、求めなさい。
- ④ この溶液に、銀イオンが  $0.0010 \text{ M}$  になるように銀イオンを入れた。このときのクロム酸イオンの濃度を、計算の過程を示し、求めなさい。

(4) ここに、比放射能  $1.8 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$  の放射性の水 ( $\text{H}_2\text{O}$  分子と  $\text{HTO}$  分子とが混じった水、T の半減期  $= 12 \text{ y}$ ) がある。HTO 分子の数は  $\text{H}_2\text{O}$  分子の数に比べ、かなり少なく、T 原子は全て HTO 分子を形成しているものとして、有効数字に注意して、以下の①～③に答えなさい。

ただし、 $\ln 2 = 0.693$ ,  $1 \text{ y} = 3.2 \times 10^7 \text{ s}$  とする。また、原子量は、 $\text{H} = 1.0$ ,  $\text{O} = 16.0$ ,  $\text{T} = 3.0$  とする。

- ① T 原子の壊変定数 ( $\lambda$ ) を、計算の過程を示し、求めなさい。
- ② この水  $1.0 \text{ g}$  中の T 原子の数を、計算の過程を示し、求めなさい。
- ③ この水  $1.0 \text{ g}$  中の HTO 分子の総質量を、計算の過程を示し、 $\text{g}$  単位で求めなさい。

平成25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 (物理化学)

5/10 頁

[Ⅲ] 次の (1) ~ (4) の間に答えなさい。

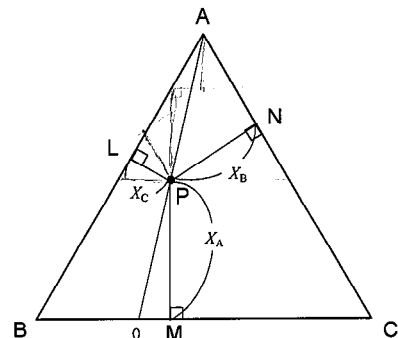
- (1) 次の式は Maxwell (マクスウエル) の関係式の一部である。理想気体における閉鎖系の内部エネルギー  $U$ , エントロピー  $S$ , 温度  $T$ , 圧力  $p$ , 体積  $V$  とする。熱力学第一法則と第二法則を用いて下記の式を導きなさい。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

- (2) 下記に示す正三角形相図 ABC に関する次の文章①~④の空欄 [ (a) ] ~

[ (d) ] に, 下記の語群から適切なものを入れなさい。

- ① 正三角形相図は圧力, 温度を一定とした場合において, 系の [ (a) ] を三成分系の組成の関数としてプロットした図である。ここで, 成分とは系の組成を決めるのに必要な, 独立に変えられる最小限の化学種のことである。
- ② 正三角形相図内の P 点から三辺におろした各垂線の長さは, 各成分の [ (b) ] を表す。
- ③ 正三角形相図内の, ある点から三辺におろした垂線の長さの和は, 正三角形の [ (c) ] に等しい。
- ④ 正三角形相図の頂点 A から点 P を通り, 対辺 BC へ直線を引く。この直線上で表される系では,  $x_A$  の値によらず [ (d) ] の値が一定である。



語群: 組成, 相, 高さ, 成分, 割合, 化学種, 平衡,

反応,  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$ ,  $\frac{x_A}{x_B}$ ,  $\frac{x_B}{x_C}$ ,  $\frac{x_C}{x_A}$ ,  $\frac{x_B}{x_A}$ ,  $\frac{x_C}{x_B}$ ,  $\frac{x_A}{x_C}$



平成25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（物理化学）

6/10 頁

(3) 物質 A の分解反応が、下記の不可逆一次反応に対する微分型速度式

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (\text{式 1})$$

に従うものとする。ここで物質 A の初濃度を  $[A]_0$ 、時間  $t$  後における物質 A の濃度を  $[A]$ 、速度定数を  $k$  とし、反応率  $\alpha$  を  $\alpha = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$  と定義する。(式 1) を反応率  $\alpha$  の関数  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  として  $k, \alpha$  を用いて書き表しなさい。導く過程も書きなさい。

(4) 一種類の気体分子 A の固体表面への吸着と脱着の平衡は Langmuir (ラングミュア) の吸着等温式

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (\text{式 2})$$

に従うものとする。ここで気体分子 A による固体表面の被覆率を  $\theta$ 、気体分子 A の圧力を  $p$ 、固体表面における吸着点の総数を  $N$  とし、吸着と脱着の速度定数をそれぞれ  $k_a, k_d$  とする。下記の①、②の間に答えなさい。

- ① 吸着と脱着の平衡定数  $K$  を  $k_a, k_d$  を用いて書き表しなさい。
- ② (式 2) を導きなさい。導く過程も書きなさい。

平成25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

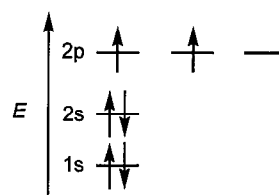
B3

専門科目（有機化学）

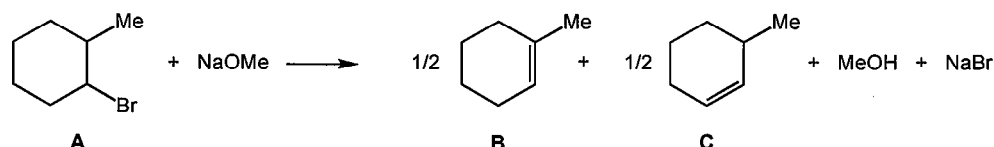
7 / 10 頁

[IV] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) 炭素が  $sp^3$ ,  $sp^2$ , および  $sp$  混成をとるとき, 右に示したエネルギー準位と電子状態はそれぞれどのように変化するか答えなさい。

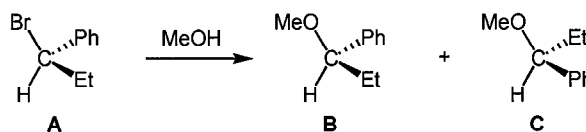


(2) 置換シクロヘキサン **A** の2種類の立体異性体が等量混じった混合物を  $\text{NaOMe}$  と反応させたところ, 互いに位置異性体の関係にあるメチルシクロヘキセン **B** と **C** が等量得られた。次の問①, ②に答えなさい。



- ① **A** の立体異性体を立体化学がわかるように構造式で答えなさい。  
② **B** と **C** が等量ずつ生成した理由を反応機構に基づき説明しなさい。

(3) 光学活性化合物 **A** をメタノールに溶解させたところ, 求核置換反応が起こり **B** と **C** が4 : 6の比率で生成した。次の問①～④に答えなさい。



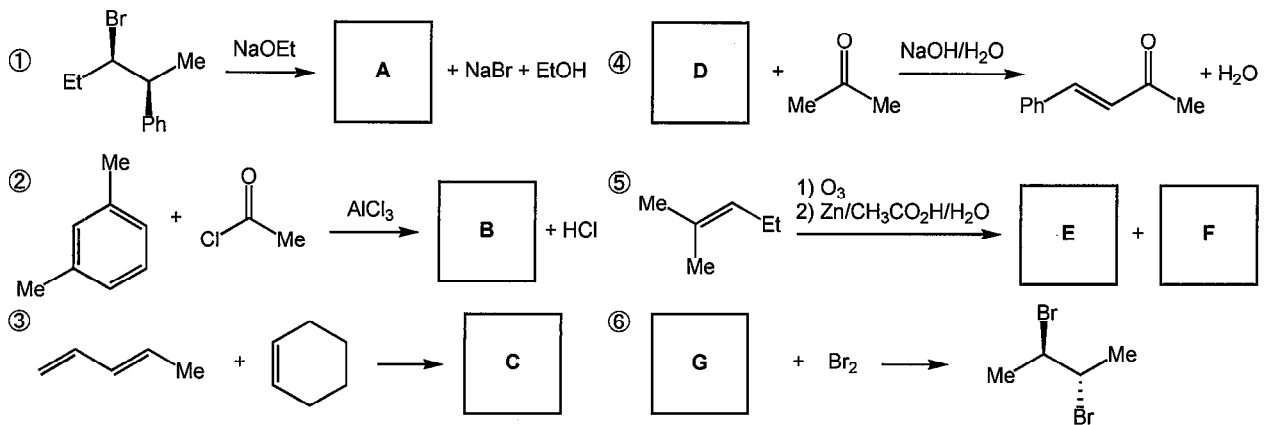
- ① Cahn-Ingold-Prelog 則に従い, **A** の不斉炭素に結合した4つの置換基に優先順位を付けなさい。  
② **A** の絶対配置を  $RS$  表記法で答えなさい。  
③ 置換反応が  $S_N1$  反応機構と  $S_N2$  反応機構で進行したと仮定したとき, どれだけの割合で  $S_N2$  反応機構を経たことになるか。百分率 (%) で答えなさい。  
④  $S_N2$  反応機構を経る割合を増やすためには, 反応条件をどの様に変えれば良いか答えなさい。



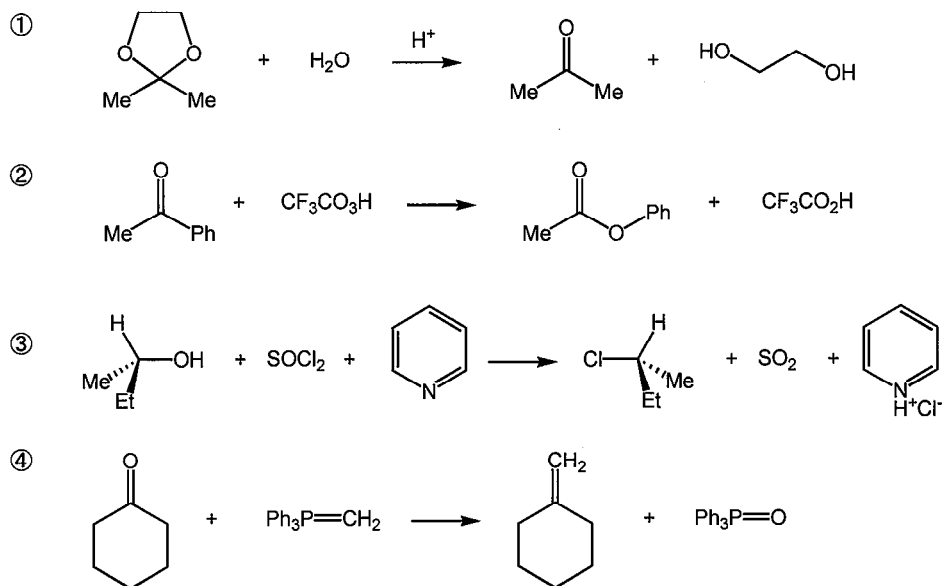
専門科目（有機化学）

8 / 10 頁

(4) 反応式①～⑥の空欄A～Gに入る適切な基質，または生成物を構造式で答えなさい。必要であれば立体化学を明記しなさい。



(5) 次の反応①～④の反応機構を答えなさい。



平成25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（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。

高分子化合物は極めて多くの①からなる化合物のため、ポリエチレンのような②高分子では、取りうる③の数も極めて大きくなる。このため、ポリエチレンは溶液中で④構造をしているが、ゆっくり冷却すると⑤構造が折りたたまれた⑥と呼ばれる結晶が得られる。一方、ポリエチレンの水素をすべてフッ素に置き換えた⑦は、フッ素置換基間の立体障害により⑧構造となる。これら固体の構造を決定するには⑨法が有力な手段であり、円筒カメラを用いることで、⑨図形が得られる。⑩高分子では全体にぼんやりしたパターンが観測され、⑪高分子では、結晶領域からの反射が⑫として観測される。⑪高分子を延伸した⑬試料からは⑭が観測され、⑮を決定できる。

語群

- (ア) 分子, (イ) 原子, (ウ) 剛直, (エ) 半屈曲性, (オ) 屈曲性, (カ) 球状,  
(キ) コンフィギュレーション (立体配置), (ク) コンフォメーション (立体配座),  
(ケ) らせん, (コ) ランダムコイル, (サ) 平面ジグザグ, (シ) ラメラ, (ス) ミセル,  
(セ) テフロン, (ソ) ビニロン, (タ) ポパール, (チ) 紫外可視吸光分光,  
(ツ) X線回折, (テ) 浸透圧測定, (ト) 結晶性, (ナ) 非晶性, (ニ) 機能性,  
(ヌ) デバイーシェラー環, (ネ) ハロー, (ノ) 単結晶, (ハ) 一軸配向,  
(ヒ) 繊維周期, (フ) 繊維図形, (ヘ) 結合角, (ホ) 結合長

- (2) 次の①～⑧の製品または材料に含まれる高分子化合物について、かっこ内に示された繰り返し単位の組成式を満たす具体的な化学構造式の例をそれぞれ1つ書きなさい。末端構造は省略してよい。

- |                           |                           |
|---------------------------|---------------------------|
| ① ナイロン ( $C_6H_{11}NO$ )  | ② 高吸水性樹脂 ( $C_3H_4O_2$ )  |
| ③ シリコーンゴム ( $C_2H_6OSi$ ) | ④ フリース ( $C_{10}H_8O_4$ ) |
| ⑤ 輪ゴム ( $C_5H_8$ )        | ⑥ 水道パイプ ( $C_2H_3Cl$ )    |
| ⑦ プラモデル ( $C_8H_8$ )      | ⑧ 洗濯糊 ( $C_2H_4O$ )       |

平成25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（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。

ジアミンモノマーとジカルボン酸モノマーから高分子が生成する反応は、が脱離する反応であるため、と呼ばれている。塩化アジポイル四塩化炭素溶液にゆっくりとヘキサメチレンジアミン水溶液を加えると両層の界面で重合が起こる。この反応をと呼び、<sup>(i)</sup>界面に向かって常にモノマーが供給されるため高分子量体が得られやすい。一方、<sup>(ii)</sup>溶液重合では、モノマーの仕込み比が等量から離れるほど得られる高分子の重合度が下がることになる。また、<sup>(iii)</sup>モノマーの仕込み比が等量であっても高反応率でなければ高重合度にはならない。

- ① 空欄～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、高分子量体が得られる理由を説明しなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、一方のモノマーに対するもう一方のモノマーの仕込み比を  $r$  としたとき、 $r < 1$  とすると、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。
- ④ 下線部(iii)に関して、モノマー官能基の反応度を  $p$  とすると、数平均重合度はいくつになるか、 $p$  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) 次の①～④の用語について簡単に説明しなさい。

- ① 応力緩和
- ② ニュートン液体
- ③ チキソトロピー
- ④ ダイラタンシー