

平成26年度第1次募集（平成25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）

（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 解答用紙の選択した問題の番号を○で囲むこと。（例， II III IV V VI）
- 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26年度第1次募集(平成25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)
(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)～(8)の間に答えなさい。

(1) 次の文章の①～⑦に適した語または語句を記述しなさい。

無機物質における結合は、主として(①)、(②)、金属結合の三種類に大別される。固体の無機物質を構造から分類すると、規則正しく並んだ結晶と広い範囲で周期性が見られない(③)に分けられる。(③)の代表はガラスである。実際の結晶はしばしば配列の規則性に乱れを持つ。このような格子欠陥はすべての結晶に存在し、化学的および物理的な性質に影響を与える。イオン性結晶における固有の欠陥には、陰イオンと陽イオンが格子点から失われてできる(④)とイオンが格子点から離れて格子間に移動してできる(⑤)の二種類がある。

欠陥の生成は、(⑥)を増大させようとする自然の傾向から起こる。しかし同時に欠陥が生成するためにはエネルギーが必要であるので、無限に欠陥が生成することはない。欠陥により組成が簡単な整数比から大きくずれる化合物を(⑦)化合物という。

(2) 平面型三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。

(3) 代表的な光触媒であるアナターゼ型の二酸化チタンのバンドギャップは3.2 eVであり、388 nmよりも短い波長の紫外線を吸収して、光触媒反応を起こす。もし496 nmの可視光を吸収して、光触媒反応を起こす光触媒が存在するとしたら、そのバンドギャップエネルギーの値はいくらであるか答えなさい。

(4) 次の文章の①～④に適した語または語句を記述しなさい。

代表的な誘電体材料であるチタン酸バリウムを酸化バリウムと二酸化チタンから合成する場合を考える。この反応は、熱力学的にはエネルギーを加えなくても進行する反応である。しかし、一般的には粉末を単純に混合しても室温付近で反応はほとんど起こらない。これは(①)が反応の律速となっているためである。そのため、1000℃以上の高温で加熱して反応を促進させる。このような反応を(②)と呼ぶ。高温を用いなくとも溶液中で反応を起こすことによって、上記の反応を進行させることも可能である。このような低温条件で進み、環境に優しいもの作りのプロセスを(③)と呼ぶ。(③)のプロセスとして、代表的なものは層状化合物の層間にイオン、原子や分子を挿入する(④)であり、リチウムイオン二次電池で実際に利用されている。

平成26年度第1次募集（平成25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）
（素材生産科学・応用化学）
（B3）

専門科目（無機化学）

2 / 10 頁

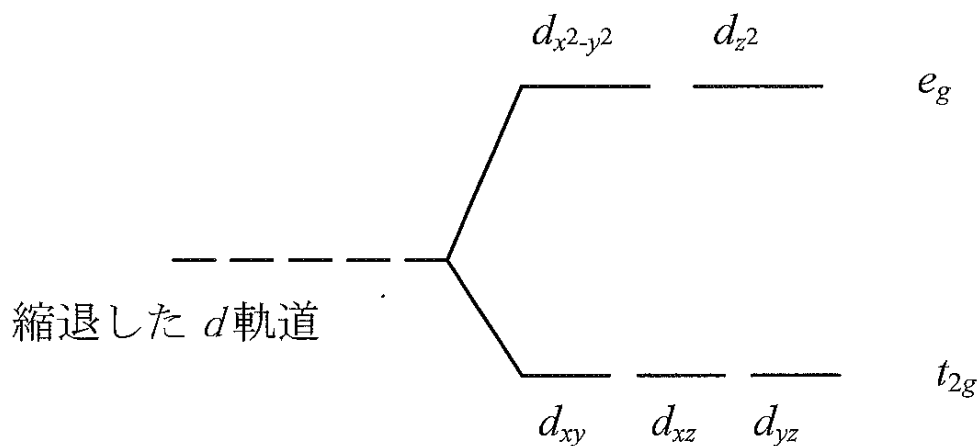
（5）以下の①～⑥の結晶における一般的な陽イオンの配位数を答えなさい。

① ZnS ② MgO ③ NaCl ④ CsCl ⑤ SiO₂ ⑥ TiO₂

（6）TiO₂ と Ti では、どちらの電気伝導度が高いか答えなさい。またその理由をバンド構造の観点から簡潔に説明しなさい。

（7）フントの規則を説明しなさい。

（8）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 d 電子を5つ持っている Fe³⁺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26年度第1次募集（平成25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

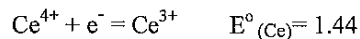
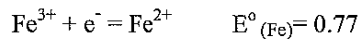
（材料生産システム）
（素材生産科学・応用化学）
（B3）

専門科目（分析化学）

3 / 10 頁

[II] 次の（1）～（4）の間に答えなさい。

（1）1M H₂SO₄ 溶液中において、Fe²⁺の溶液をCe⁴⁺の溶液で滴定することにした。ここで、Fe²⁺とCe⁴⁺との酸化還元反応式と標準酸化還元電位(E°/V)は以下の通りとする。



ここで、この溶液が希薄溶液である場合、25°Cにおける数値を使って理論式に代入すると、以下の一般式が求められる。

$$E = E^{\circ} + (0.059/n) \log([\text{酸化型}]/[\text{還元型}]) \quad (n = \text{反応に関与する電子の数})$$

以上に基づいて、以下の①～⑥に答えなさい。

- ① E を求める式の名称を記しなさい。
 - ② 滴定途中での鉄に基づく電位を E_(Fe)、セリウムに基づく電位を E_(Ce) とするとき、滴定開始直後の電位を示す式を記しなさい。
 - ③ 滴定終了近くの電位を示す式を記しなさい。
 - ④ ②と③をたし合わせた式を記しなさい。
 - ⑤ 当量点では、[Fe²⁺]=[a]、[Ce³⁺]=[b] となる。(a)、(b)を記しなさい。
 - ⑥ 当量点での電位を求めなさい。
- （2）酸-塩基滴定により、弱酸の pK を求めるため、ある弱酸(HA)を強塩基で滴定した。次の①～⑤に答えなさい。ただし、式においては、水は関与しないものとする。
- ① この滴定曲線の概略を記しなさい。
 - ② HA の解離反応式を書きなさい。
 - ③ 解離平衡定数(K)を求めなさい。
 - ④ 滴定されるものが弱酸であることから、この滴定において、滴定率=1/2 の点での[HA]と[A⁻]との関係を式で示しなさい。
 - ⑤ ③と④から、滴定率=1/2 における pH と pK との関係を求めなさい。

平成26年度第1次募集(平成25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)
(素材生産科学・応用化学)
(B3)

専門科目(分析化学)

4 / 10 頁

(3) 溶媒抽出における一般式を求める過程を以下に示す。()にあてはまる式または数値を記しなさい。なお、(f)については、計算の過程も記なさい。

一般に、分配比をDとすると、 $D = (\text{有機相中の濃度}) / (\text{水相中の濃度})$ であるので、第1回目の抽出で水相に残る溶質の質量を X_1 とし、有機相の体積をL、水相の体積をW、最初に存在していた溶質の質量をAとすると、以下の等式が成り立つ。

$$\frac{(a)}{L} : \frac{X_1}{W} = D : 1$$

この式から、 $X_1 = (b)$ が得られる。

次に、第2回目で水相に残る溶質の質量を X_2 とすると、第1回目と同様にして X_1 を使い、以下の等式を得ることができる。

$$\frac{(c)}{L} : \frac{X_2}{W} = D : 1$$

従って、 $X_2 = (d)$ となる。

以上から、一般に、第n回目に水相に残る溶質の質量を X_n とすると、 $X_n = (e)$ と求まる。
ここで、 $a=0.20 \text{ g}$, $n=2$, $W=100 \text{ mL}$, $L=50 \text{ mL}$, $D=85$ とすると、 $X_2 = (f) \text{ g}$ となる。

(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(HTO水、Tはトリチウムで、その半減期は12 y)がある。HTO分子の数は H_2O 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。

- ① Tが出す放射線の種類を答えなさい。
- ② T原子の壊変定数(λ)を求めなさい。
- ③ この水1.0 g中のT原子の数を求めなさい。

平成26年度第1次募集（平成25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

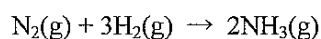
（材料生産システム）
（素材生産科学・応用化学）
（B3）

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）ピストン付の密閉容器内に 1.0 mol の N_2 と 3.0 mol の H_2 を入れ、下記の反応によって 2.0 mol の NH_3 を生成させた。



容器内の気体の温度 T (K) は反応の前後で 300 K に保たれているものとする。気体は理想気体として扱い、気体定数は $R = 8.30 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とする。

この反応を外気圧 1.0 bar の定圧下で行った。ピストンは滑らかに動き、ピストンの重さは無視できるものとし、外気圧と容器内の圧力は常に等しかった。このとき外界には熱が 92.0 kJ 放出された。下記の①～④の間に答えなさい。計算の過程も書きなさい。

- ① この反応による系のエンタルピー変化 ΔH (kJ) を求めなさい。
- ② 容器内の気体の全物質量を n_{g} (mol) とし、反応前後の変化量 Δn_{g} を求めなさい。
- ③ この反応で系が外気圧によってなされる仕事 w (kJ) を求めなさい。
- ④ この反応による系の内部エネルギー変化 ΔU (kJ) を求めなさい。

平成26年度第1次募集（平成25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）

（素材生産科学・応用化学）

（B3）

専門科目（物理化学）

6 / 10 頁

(2) 次の不可逆1次反応を考える。



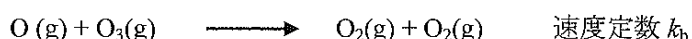
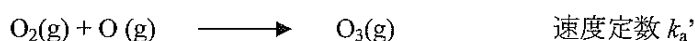
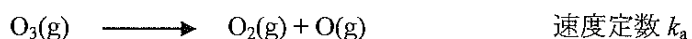
ここで時間 $t=0$ における A の初濃度 $[A]_0$ 、B の初濃度 $[B]_0=0$ とする。下記の①、②の間に答えなさい。ただし、速度定数 k はアレニウス式で表されるものとし、気体定数は $8.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として計算しなさい。計算の過程も示しなさい。必要ならば $\ln 10 = 2.30$, $\exp(1) = 2.72$, $\exp(-1) = 0.368$ を計算に用いなさい。

- ① ある温度で A の初濃度 $[A]_0 = 0.750 \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$ で反応を行ったとき、速度定数 $k = 12.5 \times 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ であった。80 (min) 後における A の濃度を求めなさい。
- ② この反応の半減期 ($t_{1/2}$) は 300 K で 100 (min)、400 K で 1.00 (min) であった。速度定数の活性化エネルギー ΔE を求めなさい。

(3) オゾンの分解



の反応機構は、下記に示す素反応により進行する。



それぞれの素反応の速度定数が、右側に書かれている。この反応機構を用い、定

常状態の近似が成り立つものとして、オゾンの分解反応の速度式 ($\frac{d[\text{O}_3]}{dt}$) を導

きなさい。その過程も省略せず記述すること。

平成26年度第1次募集（平成25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

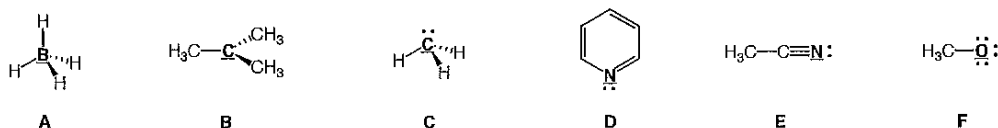
（材料生産システム）
（素材生産科学・応用化学）
（B3）

専門科目（有機化学）

7 / 10 頁

[IV] 次の（1）～（5）の間に答えなさい。

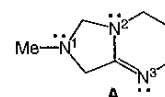
（1）下図の化合物 A～F 中の下線で示された原子に関する①～④の間に答えなさい。



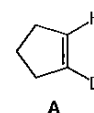
- ① 各構造式には形式電荷が書かれていない。共有結合電子と非共有電子対（ローンペア）を基に各原子の形式電荷を決定し、「-1」, 「+1」などのように答えなさい。形式電荷を持たない場合は「無」と答えなさい。
- ② 各原子の混成軌道を答えなさい。
- ③ 化合物 B は電子対を受容することが出来る。この様な物質を何と言うか、名称を答えなさい。さらに、電子対を受容する軌道を答えなさい。
- ④ 化合物 C, D, E, F のローンペアが入っている軌道を答えなさい。

（2）3つの窒素原子 N¹, N², N³を含む化合物 A に関する①～④の間に答えなさい。

- ① 化合物 A の共鳴式を書きなさい。電子の移動を示す矢印も書きなさい。
- ② ①で答えた共鳴式中の各共鳴形の中で、最も寄与の大きな共鳴形を1つ選び構造式で答えなさい。
- ③ N¹, N², N³ の塩基性を、塩基性の強い順に並べなさい。
- ④ ③で答えた理由を説明しなさい。



（3）2重結合の水素（H）の1つが重水素（D）で置換されたシクロペンテン A を下記の実験条件①～⑦で反応させた。生成物を立体構造が明示された構造式で答えなさい。主生成物が複数有る場合は全て答えなさい。ただし、光学異性体は片方のみを答えれば良い。また、水素と重水素の化学的性質は等しいと考えなさい。



- 反応条件：① H₂O/H₃O⁺, ② DBr, ③ Br₂, ④ 1) *m*-CPBA, 2) H₃O⁺, ⑤ 1) BH₃, 2) H₂O₂/NaOH/H₂O, ⑥ OsO₄/H₂O, ⑦ butadiene (H₂C=CH-CH=CH₂)

平成26年度第1次募集（平成25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)

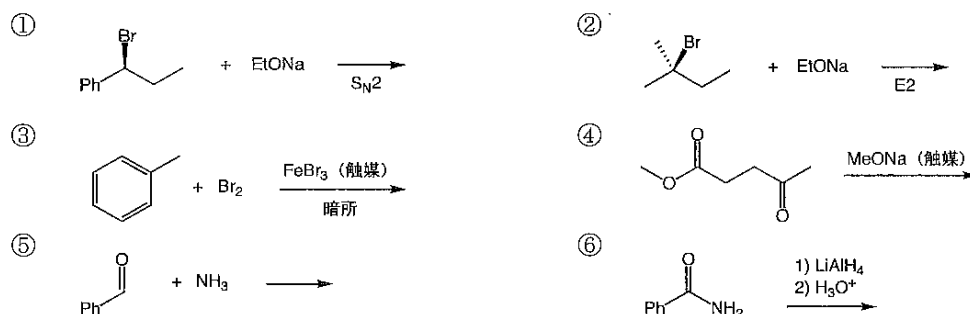
(素材生産科学・応用化学)

(B3)

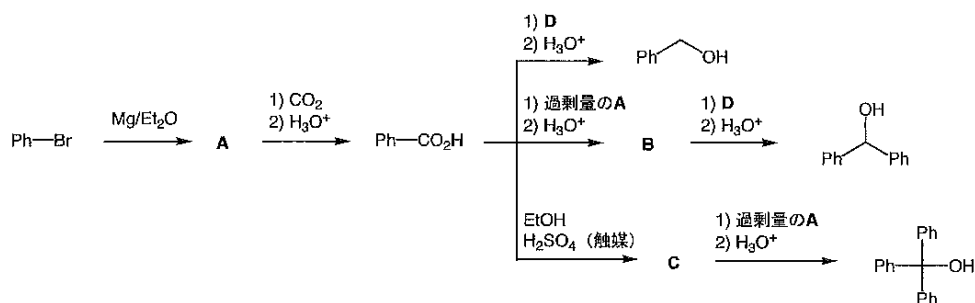
専門科目（有機化学）

8 / 10 頁

(4) 次の反応①～⑥の生成物として最も適切なものを、解答用紙に書かれた化合物 a～d の中から1つずつ選び○で囲みなさい。ただし、式中に反応機構が書かれている場合は、その機構で反応が進行した時の生成物を答えなさい。



(5) 3種類のフェニル置換メタノールを、プロモベンゼンを共通の出発原料に用いて下記の経路で合成したい。①～⑥の間に答えなさい。



- ① 中間体 A～C を構造式で答えなさい。
- ② 中間体 A は水との反応性が極めて高く、空気中の湿気によっても簡単に分解してしまう。分解生成物を構造式で答えなさい。
- ③ 安息香酸 (Ph-CO₂H) から中間体 C が生成する反応機構を答えなさい。
- ④ 安息香酸 (Ph-CO₂H) から中間体 C を高収率で得るための実験上の工夫を1つ挙げなさい。
- ⑤ 中間体 C からトリフェニルメタノールが生成する反応機構を答えなさい。
- ⑥ フェニルメタノール（ベンジルアルコール）およびジフェニルメタノールを合成する際の共通試薬である D として最も適切なものを、下記の (ア)～(オ) から1つ選びなさい。

(ア) LiAlH₄, (イ) NaBH₄, (ウ) H₂, (エ) H₂O₂, (オ) NaOH

平成26年度第1次募集(平成25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)
(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。

付加重合反応は一般に多くの副反応を含む。例えば、スチレンのラジカル重合で得られる①は、副反応のひとつである②のため、③が低くなる。しかし、合成高分子でも④の狭い高分子は、スチレンの⑤などによるリビング重合を用いて得られ、⑥の揃った結晶性の高い高分子は、⑦触媒によるプロピレンの配位アニオン重合などによって得ることができる。また、合成高分子は一般に異なる分子量を持つ同族体分子の混合物であるため、重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、粘度平均分子量(M_v)などが定義されている。 M_w は⑧、 M_n は⑨、 M_v は⑩の測定からそれぞれ直接求められる。④の目安として、⑪が良く用いられ、この値は⑫測定から一度に求められる。

高分子材料を大きく3つに分類するとゴム、プラスチック、繊維となる。この分類はこれらの結晶性という高次構造の違いに関連している。繊維は3つの中でもっとも結晶性が高く、その分子は硬く、運動性が低く、⑬も最も高くなる。ゴムの持つ高弾性は高分子材料特有の性質で⑭弾性と呼ばれる。この性質はゴムを構成する高分子が自由な⑮をとることができることに起因する。

語群 (ア) ポリ(1-フェニルエチレン)、(イ) ポリ(2-フェニルエチレン)、(ウ) 連鎖移動反応、(エ) 再結合反応、(オ) 枝分かれ、(カ) 環化、(キ) 分解、(ク) 重合度、(ケ) 分子量分布、(コ) アニオン重合、(サ) シンジオタクチック、(シ) タクチシチー、(ス) チーグラナーナック、(セ) 光散乱、(ソ) ラマンスペクトル、(タ) 蛍光吸収、(チ) 沸点上昇、(ツ) 溶液粘度、(テ) 導電率、(ト) M_n/M_w 、(ナ) M_w/M_n 、(ニ) M_v/M_w 、(ヌ) IR、(ネ) UV、(ノ) GPC、(ハ) エネルギー、(ヒ) エントロピー、(フ) エンタルピー、(ヘ) コンホメーション、(ホ) ガラス転移温度

(2) 次の①～⑧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。なお、指示ない場合は末端構造を書く必要はありません。

- ① ポリアクリロニトリル(モノマー1単位)
- ② ナイロン-2,4(繰り返し1単位,両末端構造も明示)
- ③ 天然ゴム(モノマー1単位,異性構造を明示)
- ④ エチレンオキシドのメチルリチウムによる開環重合体(繰り返し2単位,開始末端構造も明示)
- ⑤ エチレンとプロピレンの交互共重合体(モノマー4単位)
- ⑥ ポリ(アラニン)(繰り返し2単位,両末端構造も明示)
- ⑦ イソタクチックのポリメタクリル酸メチル(モノマー3単位)
- ⑧ ポリアセチレン(モノマー3単位,異性構造を4つ)

平成26年度第1次募集(平成25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)
(素材生産科学・応用化学)
(B3)

専門科目(高分子化学) 10 / 10 頁

(3) 次の文章の空欄①～⑦に最適な語句, 化合物名またはその一部を答えなさい。ただし, 同じ番号には同じ語句が入り, また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。

高分子化合物を新たに合成するためには, 低分子化合物を重合して得るだけでなく, 高分子化合物を原料として①を変えることなく, 側鎖の有機反応により求める高分子化合物を得る②がある。例えば, 天然高分子であるセルロースは②の出発原料としてよく用いられるし, 対応するモノマーが存在しない③はポリ酢酸ビニルを④して得られる。③はポリエチレンオキシドやポリアクリル酸とともに⑤に溶ける数少ない有機高分子のひとつである。

一方, ①の変化する高分子反応は⑥反応でもあり, これもまた高分子のリサイクルや再利用に重要である。例えば, ポリ(α -ヒドロキシ酸)は⑦性を示し, 環境問題に役に立っている。また, 空気中でのゴムの劣化は主鎖の二重結合の酸化⑥反応による。

(4) 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化学構造式あるいは模式図またはその両方を用いて説明しなさい。

- ① 高密度ポリエチレン(HDPE)と低密度ポリエチレン(LDPE)
- ② シス-1,4-ポリブタジエン(cis-PBd)とトランス-1,4-ポリブタジエン(trans-PBd)

(5) 次の2組の高分子化合物3つずつの化学構造式を書いて, それぞれの性質の順を推定しなさい。また, その理由を化学構造から説明しなさい。ただし, すべて枝分かれの無い線状高分子であり分子量の差異による性質の違いは無いと仮定しなさい。

- ① ポリフェニルアセチレン(PPA), ポリスチレン(PSt), ポリプロピレン(PP) (ただし, いずれも非晶高分子膜として使用した場合): 気体透過性(P)の高い順
- ② ポリエチレン(PE), Kevlar, Nylon-6,6: 耐熱性(T)の高い順