

平成26年度第2次募集（平成26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。
- 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2次募集（平成26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)～(4)の間に答えなさい。

(1) 次の①～③の間に答えなさい。

- ①第5周期までの酸素族水素化物の化学式をその沸点が高い順に示し、そのようになる理由について各元素の性質の観点から説明しなさい。
- ②ランタニド元素の原子半径やイオン半径は原子番号の増加に伴って減少することを何とというか答えなさい。また、なぜそうなるかについて4f電子軌道の性質の観点から説明しなさい。
- ③貴（希）ガス元素は一般に化合物を作らないが、Xeは例外的に多くの化合物を作る。このことを電子配置の観点から説明しなさい。

(2) NO_2 、 NO_2^- および NO_2^+ に関する次の①～②の間に答えなさい。

- ①この3つの分子あるいはイオンのルイス構造式（極限構造）を書きなさい。ただし、孤立電子対は「:」、孤立電子は「·」、結合電子対は「—」で示しなさい。
- ② $\angle\text{O-N-O}$ の大きい順番を示しなさい。また、なぜそうなるかについて電子（対）間の反発を考慮して説明しなさい。

平成26年度第2次募集（平成26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

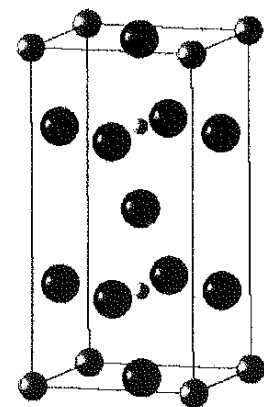
(3) 下に示す錯体について次の①～③の間に答えなさい。ただし、IrはCo属、PtはNi属である。また、enとはエチレンジアミンである。

(a) $[\text{CrCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ (b) $[\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ (c) $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (d) $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{Cl}$

- ①幾何異性体の存在が可能な錯体をすべて記号で選びなさい。さらに、その異性体のどちらか一方の構造を示しなさい。
- ②光学異性体の存在が可能な錯体をすべて記号で選びなさい。さらに、その異性体のどちらか一方の構造を示しなさい。
- ③すべての錯体について、有効磁気モーメントの値を推定しなさい。ただし、単位は μ_B とし、数値は $\sqrt{\quad}$ を含む形で答えてもよい。

(4) 右図は正方晶系のある酸化物の結晶構造(中球:A陽イオン, 小球:B陽イオン, 大球: O^{2-})である。ただし、Aサイトには1/3の確率でイオンがある。次の①～③の間に答えなさい。

- ①この酸化物の化学式を $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ の形で示しなさい。ただし、 x, y, z は整数値である。
- ②AとB原子の配位数をそれぞれ求めなさい。
- ③この化合物の粉末X線回折図において(200)面の d 値が 2.02 \AA であった。A-O原子距離を求めなさい。



平成26年度第2次募集（平成26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)～(6)の間に答えなさい。

(1) ある実験で得られた6回のデータは、26.1, 25.7, 25.6, 25.5, 25.3, 25.6であった。以下の

①, ②に答えなさい。

① これらの6回のデータにおける中央値, 中心点および範囲を答えなさい。

② 26.1は, 棄却すべきかどうか, Qテストによる検定を $Q_{0.90}$ において判断しなさい。

ただし, 測定度数6では, 棄却係数 $Q_{0.90}=0.56$ とする。

(2) $1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のNaOH溶液の水素イオン濃度を求めなさい。ただし, 水のイオン積 $K_w=1.00 \times 10^{-14}$ とする。必要なら, $\sqrt{5}=2.236$ を用いなさい。

(3) 難溶性塩のクロム酸銀(Ag_2CrO_4)に関して, 以下の①～③に答えなさい。

① Ag_2CrO_4 における溶解度積 K_{sp} とその溶解度 $S(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ との関係式を求めなさい。

② Ag_2CrO_4 の飽和水溶液中における溶解度を求めなさい。ただし, Ag_2CrO_4 の溶解度積は $K_{sp}=4.0 \times 10^{-12}$ とする。また, この溶液中の銀イオンおよびクロム酸イオンの濃度もそれぞれ求めなさい。

③ ②において, 銀イオン濃度を $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ としたときのクロム酸イオンの濃度を求めなさい。

平成26年度第2次募集（平成26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

- (4) 100cm^3 の水に溶けている物質をエーテルで抽出することで、その物質を 99.9% を越えて回収したい。使用するエーテルの量は 1 回につき 20cm^3 とし、分配比は 10 とする。この場合、最低何回抽出を行えば条件を満たすか。ただし、必要なら $\log 5=0.699$, $\log 3=0.477$, $\log 2=0.301$ を用いなさい。
- (5) 吸光光度分析法により錯体 ML_n (M: 金属イオン, L: 配位子) の組成を同定する際、①連続変化法および②モル比法が用いられることが多い。①, ②について、それぞれ簡単に説明しなさい。
- (6) α 線, β 線, γ 線のそれぞれに関して、各放射線の実態および遮蔽するための一般的な遮蔽材について、例にならって答えなさい。
- (例) 中性子線: 実態 中性子 遮蔽材 水

平成26年度第2次募集（平成26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）1 barにおいて液体のトルエン 10.0 mol が、その沸点で蒸発する場合について考える。この過程は沸点における蒸発であるから可逆的に進行する。下記の①～⑤の間に答えなさい。ただし、沸点を 400 K、モル蒸発エンタルピーを 33.0 kJmol^{-1} 、気体定数 (R) を $8.30 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ として計算しなさい。液体のトルエンの体積は、気体の体積に対して無視できるほど小さいものとする。気体は完全気体として扱いなさい。

- ① エントロピー変化 (ΔS) を求めなさい。
- ② ギブズエネルギー変化 (ΔG) を求めなさい。
- ③ 生成する気体のトルエンが外界に対してする仕事を求めなさい。
- ④ 内部エネルギー変化 (ΔU) を求めなさい。
- ⑤ ヘルムホルツエネルギー変化 (ΔA) を求めなさい。

（2）一酸化窒素の酸化反応 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ について、この反応の反応次数は NO については 2 次、 O_2 については 1 次であることが分かっている。この反応の速度定数を k 、NO、 O_2 、 NO_2 の初濃度をそれぞれ a 、 b 、0 とする。反応開始後、時間 t だけ経過後に O_2 の濃度が x だけ減少した。下記の①、②の間に答えなさい。

- ① 時間 t だけ経過後の NO と O_2 の濃度を書き表しなさい。
- ② NO の濃度の時間変化 $\frac{dx}{dt}$ を k 、 a 、 b 、 x を用いて書き表しなさい。

平成26年度第2次募集（平成26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

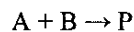
材料生産システム専攻
素材生産科学・応用化学

B3

専門科目（物理化学）

6 / 10 頁

(3) 気体分子Aと気体分子Bから気体分子Pが生成する反応



が、下記に示す表面触媒反応におけるラングミュア-ヒンシェルウッド機構で進行する場合を考える。触媒表面上の吸着点を σ 、気体分子A, Bが吸着している状態を $(A)_\sigma$, $(B)_\sigma$ とすると、この機構における反応過程は下記のように書ける。

気体分子Aの吸着過程： $A + \sigma \rightleftharpoons (A)_\sigma$ 吸着平衡定数 K_A

気体分子Bの吸着過程： $B + \sigma \rightleftharpoons (B)_\sigma$ 吸着平衡定数 K_B

触媒表面における吸着分子間の反応： $(A)_\sigma + (B)_\sigma \rightarrow (P)_\sigma$ 速度定数 k

生成した気体分子Pの脱離過程： $(P)_\sigma \rightarrow P + \sigma$

触媒表面における気体分子AとBの吸着過程は平衡状態が成り立ち、吸着分子間の反応が律速段階にあるものとする。触媒表面におけるA, Bの被覆率 θ_A , θ_B は分子状吸着（非解離型）のラングミュアの吸着等温式に従うものとし、気体分子が触媒表面に吸着していない空の吸着点の割合を θ_0 とする。また、気体分子AとBの分圧をそれぞれ P_A , P_B とする。下記の①～③の間に答えなさい。導出する過程も記述すること。

- ① 触媒表面におけるA, Bの被覆率 θ_A , θ_B を書き表しなさい。
- ② 気体分子が触媒表面に吸着していない空の吸着点の割合を θ_0 を P_A , P_B , K_A , K_B を用いて書き表しなさい。
- ③ 律速段階における反応速度 v を k , P_A , P_B , K_A , K_B を用いて書き表しなさい。

平成26年度第2次募集（平成26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）

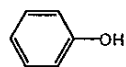
7 / 10 頁

[IV] 次の（1）～（5）の間に答えなさい。

（1）アレン（ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ）に関する①～③の間に答えなさい。

- ①アレンの3つの炭素の混成軌道の種類をそれぞれ答えなさい。
- ②アレンの立体構造が分かるようにp軌道を表記した構造式を答えなさい。
- ③アレンの2つの2重結合を形成する π 軌道は互いに共役していない。その理由を説明しなさい。

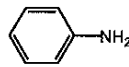
（2）有機酸および有機塩基に関する①～③の間に答えなさい。電子の非局在化に基づいて説明する場合は、対応する共鳴構造を示しなさい。



フェノール



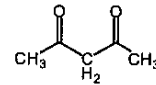
メタノール



アニリン



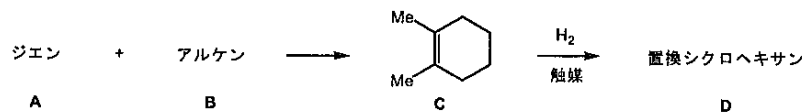
メチルアミン



2,4-ペンタンジオン

- ①フェノールはメタノールより酸性が強いことを説明しなさい。
- ②アニリンはメチルアミンより塩基性が弱いことを説明しなさい。
- ③2,4-ペンタンジオンのメチレンはメチルより酸性が強いことを説明しなさい。

（3）ジエン **A** とアルケン **B** のディールス・アルダー反応により生成する置換シクロヘキセン **C** を、水素化して置換シクロヘキサン **D** を合成した。①～⑥の間に答えなさい。



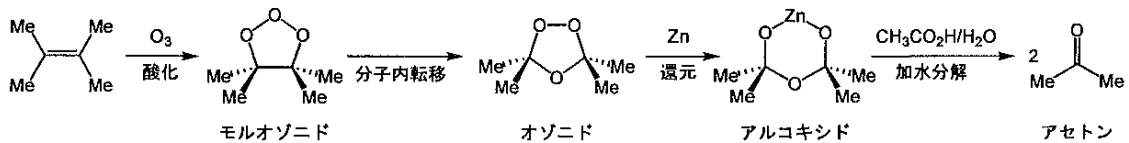
- ①ジエン **A** を構造式で答えなさい。
- ②アルケン **B** を構造式で答えなさい。
- ③置換シクロヘキセン **C** の IUPAC 名を答えなさい。
- ④置換シクロヘキサン **D** を立体化学が分かるように構造式で答えなさい。
- ⑤置換シクロヘキサン **D** の最安定立体配座を答えなさい。
- ⑥水素化の触媒として最も適当なものを下記の（ア）～（オ）から1つ選び記号で答えなさい。

（ア） H_3O^+ ， （イ）Pt， （ウ） OH^- ， （エ） AlCl_3 ， （オ）Mg

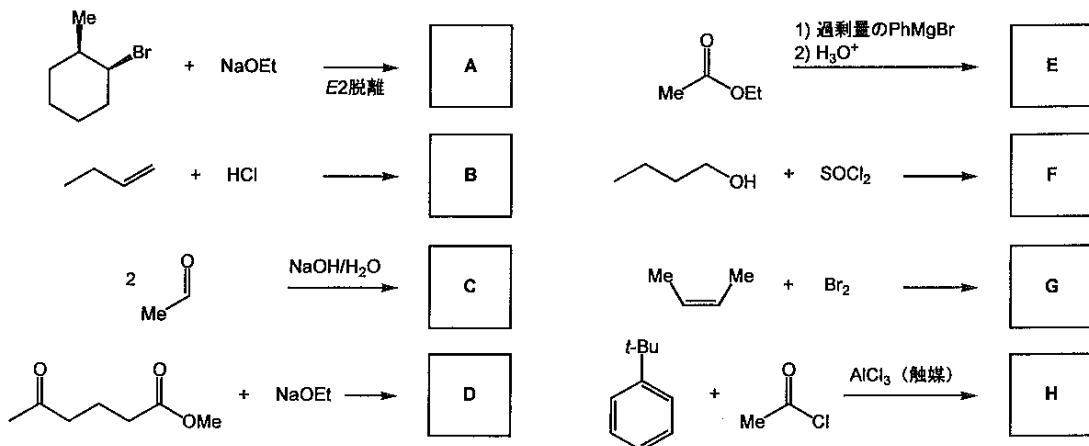
専門科目（有機化学）

8 / 10 頁

- (4) 2,3-ジメチル-2-ブテンをオゾン酸化／亜鉛還元／加水分解して、最終的にアセトンを得た。①～⑤の間に答えなさい。



- ①オゾン (O_3) の共鳴構造を描きなさい。
 - ②2,3-ジメチル-2-ブテンとオゾンが反応してモルオゾニドが生成する反応機構を答えなさい。
 - ③モルオゾニドが分子内転移を起こしてオゾニドが生成する反応機構を答えなさい。
 - ④オゾニドが亜鉛で還元されアルコキシドが生成する反応機構を答えなさい。
 - ⑤アルコキシドが加水分解されてアセトンが生成する反応機構を答えなさい。
- (5) 下記の反応の主生成物 A～H を構造式で答えなさい。式中に反応機構が書かれている場合は、その機構の生成物を答えなさい。必要であれば立体化学を明示しなさい。なお、生成物がラセミ体の場合は、一方の光学異性体を答えればよい。



平成26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(A)～(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。

酵素や核酸の様に、①高分子には、単一分子量の高分子があるのに対し、ポリエチレンのような②高分子は、いろいろな分子量の③の混合物であり、④となる。平均分子量を求める方法としては、⑤を求める浸透圧法や、⑥を求める光散乱法など、高分子標準物質を必要としない⑦と、必要とする⑧がある。⑨法は⑧であるが、⑤と⑥を同時に決定できるため、容易に④度を求められるのでよく用いられる。⑩法も⑧であり、経験則として、⑩が分子量 M と定数 K, a を用いて KM^a で表される⑪式が知られている。ここで、 a の値は高分子の形態によって異なり、 $a = 0$ のときは⑫、 $a = 0.5 \sim 0.8$ のときは⑬、 $a = 0.8 \sim 2.0$ のときは⑭、 $a = 2.0$ のときは⑮となる。

語群

- (ア) 無機, (イ) 合成, (ウ) 生体, (エ) 同素体, (オ) 同族体, (カ) 単分散,
(キ) 多分散, (ク) 数平均分子量, (ケ) 重量平均分子量, (コ) 粘度平均分子量,
(サ) z 平均分子量, (シ) 絶対法, (ス) 相対法, (セ) 計算法, (ソ) 分別法,
(タ) DSC, (チ) DTA, (ツ) GPC, (テ) 固有粘度, (ト) 相対粘度, (ナ) 比粘度,
(ニ) Mark-Houwink-Sakurada, (ヌ) Ziegler-Natta, (ネ) Flory-Huggins,
(ノ) Bragg, (ハ) 架橋高分子, (ヒ) 剛直棒状高分子, (フ) 球状高分子,
(ヘ) 屈曲性高分子, (ホ) 半屈曲性高分子

- (2) 次の①～⑧の高分子化合物の化学構造式を書きなさい。末端構造は省略してよい。

- | | |
|------------------------------|----------------|
| ① ポリ(4-メチルスチレン) | ② ポリエチレングリコール |
| ③ ポリテトラフルオロエチレン | ④ ポリビニルカルバゾール |
| ⑤ ポリ(α -シアノアクリル酸メチル) | ⑥ ポリピロール |
| ⑦ ポリ(1,4-フェニレンビニレン) | ⑧ ポリ(p-ベンズアミド) |

平成26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。

重縮合が段階的の反応で進行するのに対し、ラジカル重合は4つの素反応からなる(ア)反応で進行する。(i)ラジカル重合の重合速度は、生長反応速度とほぼ一致するので、(ii)生長ラジカル濃度 $[P\cdot]$ 、モノマー濃度 $[M]$ 、生長反応速度定数 k_p を用いて表すことができる。ここで、(イ)近似を用い、(ウ)反応速度と(エ)反応速度が等しいものとし、(イ)近似から得られる式を用いて $[P\cdot]$ を消去すると、(iii)開始剤濃度 $[I]$ とモノマー濃度 $[M]$ を使って重合速度を表すことができる。

- ① 空欄(ア)～(エ)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、その理由を説明しなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、 $[P\cdot]$ 、 $[M]$ 、 k_p を用いて重合速度を表しなさい。
- ④ 下線部(iii)に関して、重合速度と $[I]$ および $[M]$ の関係を書きなさい。

(4) 次の①～④の用語について簡単に説明しなさい。

- ① 繊維周期
- ② ラメラ
- ③ 排除体積効果
- ④ ミクロ相分離構造