

平成27年度第1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、この表紙（注意事項）を除いて全部で10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）
- 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27年度第1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

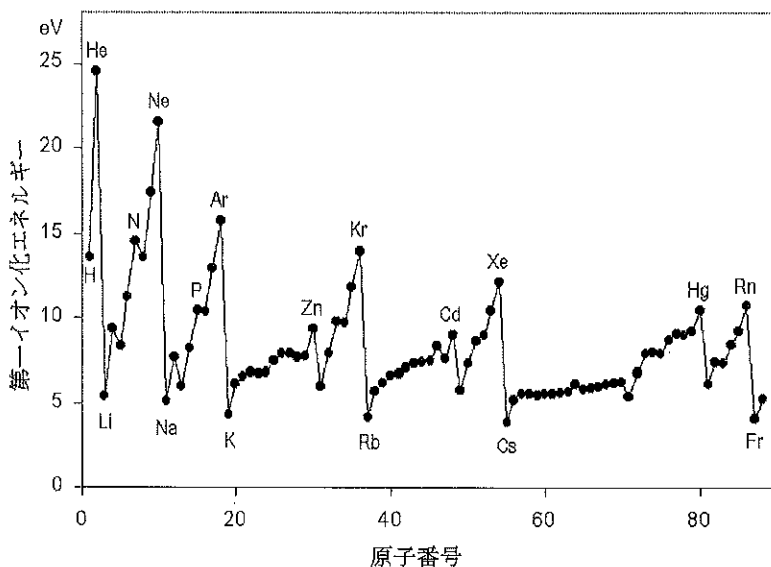
[I] 次の(1)～(4)の間に答えなさい。

(1) 右の図は原子の第一イオン化エネルギーを示している。次の間に答えなさい。

① 同一周期の原子では、一般に原子番号の増加に伴ってイオン化エネルギーが増加する。その理由を説明しなさい。

② Be と B をくらべると、①の原則とは逆になっている。その理由を説明しなさい。

③ 同様に N と O においても①の原則には従わない。その理由を説明しなさい。



(2) ハロゲンはハロゲン同士が結合したハロゲン間化合物（化学式  $XY$ ,  $XY_3$ ,  $XY_5$ ,  $XY_7$ ）をつくることができる。これらの化合物ではより原子量が大きく、電気陰性度の小さい方のハロゲンが中心原子 (X) になっている。次の間に答えなさい。

① F と Cl との  $XY_7$  型を除くすべてのハロゲン間化合物の立体構造を、VSEPR 理論にもとづいて、中心原子の孤立電子対の位置を示して図示しなさい。

②  $XY_3$  型の Cl と I とのハロゲン間化合物の分子は 2 つの Cl 原子が橋架けした二量体を形成している。この二量体分子の立体構造を中心原子の孤立電子対の位置を示して図示しなさい。

一般入試

材料生産システム専攻  
素材生産科学・応用化学

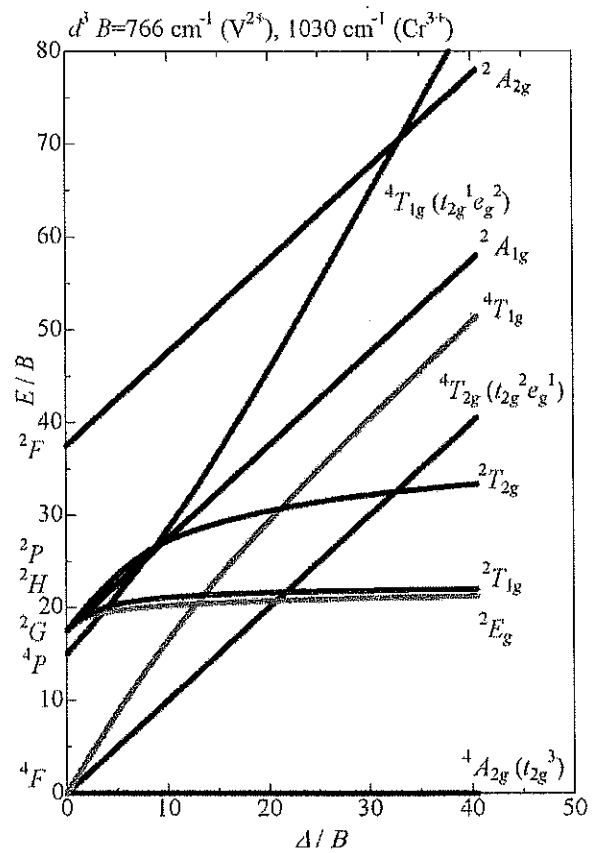
B3

専門科目（無機化学）

2 / 10 頁

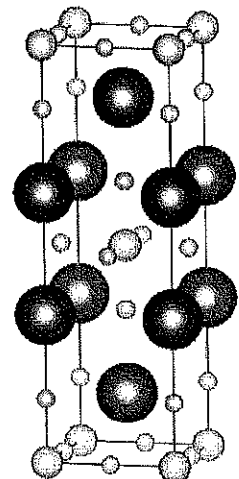
(3)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を含む水溶液の吸収スペクトルには、極大値として(i)460nm 付近と(ii)580nm 付近に2つの幅広い吸収バンドがある。次の間に答えなさい。

- ①右図の田辺一菅野図を用いて(i)と(ii)の2つの吸収バンドに対応する電子遷移を帰属しなさい。
- ② $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を含む水溶液の色は薄い青緑色であるが、クロム酸イオンを含む水溶液の色は強い黄色を呈する。これらの色の強度の違いについて、電子遷移の起源の違いにもとづいて説明しなさい。



(4) 右図は正方晶系 ( $a = 4.013 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.088 \text{ \AA}$ ) の  $\text{A}_x\text{B}_y\text{X}_z$  ( $x, y, z$  は整数) の組成をもつイオン結晶の構造である。ただし、A はイオン半径の大きい1価の陽イオン、B はイオン半径の小さい2価の陽イオン、X は1価の陰イオンである。次の間に答えなさい。

- ①X イオンは図中の大球, 中球, 小球のうちのどれか答えなさい。
- ②B イオンの最近接の陰イオンに対する配位数を答えなさい。
- ③この結晶の化学式を求めなさい。



平成27年度第1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（分析化学）

3 / 10 頁

[Ⅱ] 次の(1)～(6)の間に答えなさい。

- (1) 陽イオンの系統的分離法を適用して、下記の(a)～(c)の手順で第一属の金属イオンの分離を行った。以下の①, ②の間に答えなさい。
- (a) 各種イオンの混合水溶液に希塩酸を滴下すると沈殿が生じたので、沈殿が生じなくなるまで希塩酸を滴下した。
- (b) (a)で生じた沈殿をろ紙でろ過し、そのろ紙上に熱湯を注いだところ、一部の沈殿が溶解した。その溶解した液に、クロム酸カリウム水溶液を滴下すると、黄色の沈殿が生じた。
- (c) (b)で熱湯を注いだ後のろ紙にアンモニア水を注ぐと、沈殿は全て溶けた。その溶けた溶液に希硝酸を加えて酸性にした後、希塩酸を加えると白色沈殿が生じた。
- ① 操作(b)において黄色沈殿を作った第一属の金属イオンおよび沈殿の化学式を記しなさい。
- ② 操作(c)において白色沈殿を作った第一属の金属イオンおよび沈殿の化学式を記しなさい。
- (2) シュウ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 標準溶液を用いて、次の(a), (b)の手順で過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ ) 溶液の標定を行った。以下の①～③の間に答えなさい。
- (a) 約 0.3 g の  $\text{KMnO}_4$  を 200 ml 三角フラスコに入れ、水を約  $120 \text{ cm}^3$  加えて溶かし、15～20 分間弱火で静かに煮沸する。密封して室温暗所に 1 日以上放置後、G4 のガラスフィルターでろ過し、褐色瓶に入れて保存する。
- (b) 乾燥させた  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  の 1.340 g を蒸留水に溶かし、250 ml メスフラスコで定容( $250.0 \text{ cm}^3$ )にする。この溶液  $10.00 \text{ cm}^3$  をコニカルピーカーに分取する。これに  $3\text{M H}_2\text{SO}_4$  を約  $2 \text{ cm}^3$  加え、 $70\sim 80^\circ\text{C}$  に加温し、(a)で調製した  $\text{KMnO}_4$  溶液で滴定する。この時の滴定値は  $7.80 \text{ cm}^3$  であった。
- ① 操作(a)において、溶液を煮沸後、1 日以上放置してろ過する理由を答えなさい。
- ② 操作(b)において、 $3\text{M H}_2\text{SO}_4$  を加えて硫酸酸性で標定を行っているが、硫酸の代わりに硝酸あるいは塩酸を用いることができるかどうか、理由とともに答えなさい。
- ③ 上記の  $\text{KMnO}_4$  溶液の濃度を求めなさい。必要なら  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=134.0$  を用いなさい。
- (3)  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の塩化カリウム( $\text{KCl}$ ) 水溶液と同濃度のクロム酸カリウム( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) 水溶液との混合溶液に硝酸銀を滴下する。この時最初に沈殿する化合物の名称を理由とともに記しなさい。ただし、塩化銀 ( $\text{AgCl}$ ) とクロム酸銀 ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) の溶解度積は、それぞれ  $1.8 \times 10^{-10}$  と  $2.5 \times 10^{-12}$  とする。

平成27年度第1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（分析化学）

4 / 10 頁

- (4) 金属イオン M とキレート試薬 Y とが 1:1 のキレート化合物 MY を生成するとき、MY の解離を 0.1%以下にして滴定するためには、MY の生成定数はどのような値であることが要求されるか。ただし、金属イオン、キレート試薬とも副反応はないものとし、当量点における金属の全濃度が  $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  であるとして考えなさい。
- (5) 二酸化ケイ素の試料がある。この試料の結晶形態に関する知見を得るため、充分すりつぶした後、以下に示す分析を行った。対陰極として Cu (Cu の  $K_{\alpha}$  線の波長  $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ ) を有する管球を使い、生じた電磁波を試料に照射した。その結果、 $21.98^{\circ}$  の  $2\theta$  ( $\theta$ : 入射角) 位置に最も大きい鋭い回折ピークが検出された。この試料は、 $\alpha$ -クォーツ(最強線の面間隔  $d = 3.55 \text{ \AA}$ )、 $\alpha$ -クリストバライト(最強線の面間隔  $d = 4.04 \text{ \AA}$ )、無定形(非結晶)のいずれかと考えられる。  
次の①~③の間に答えなさい。必要なら、 $\sin 10.99^{\circ} = 0.1906$ ,  $\sin 21.98^{\circ} = 0.3743$ ,  $\cos 10.99^{\circ} = 0.9817$ ,  $\cos 21.98^{\circ} = 0.9273$  の値を用いなさい。
- ① 上記の分析法を一般に何と呼ぶか答えなさい。
  - ② 結晶形態に関する知見を得る際、基礎となる条件式をその名称とともに記しなさい。
  - ③ この試料の最強線が示す面間隔を  $\text{\AA}$  単位で求め、物質を同定しなさい。
- (6)  $^{226}\text{Ra}$  は  $1.6 \times 10^3$  年の半減期で  $^{222}\text{Rn}$  (半減期 = 3.8 日) に壊変する。いま、 $^{222}\text{Rn}$  が  $1.0 \times 10^{10} \text{ Bq}$  の  $^{226}\text{Ra}$  と放射平衡になっている。そのときの  $^{222}\text{Rn}$  の標準状態における体積を求めたい。  
次の①~⑤の間に答えなさい。ただし、アボガドロ数 =  $6.0 \times 10^{23}$  個、 $\ln 2 = 0.693$ ,  $^{222}\text{Rn}$  1 モルの標準状態における体積 =  $22.4 \text{ dm}^3$  とする。
- ①  $^{226}\text{Ra}$  と  $^{222}\text{Rn}$  との放射平衡の関係を何と呼ぶか答えなさい。
  - ②  $^{226}\text{Ra}$  が  $^{222}\text{Rn}$  に壊変するとき、放出される物質は何か答えなさい。
  - ③  $^{222}\text{Rn}$  の壊変定数 ( $\lambda$ ) を求めなさい。
  - ④  $^{222}\text{Rn}$  の原子数 ( $N$ ) を求めなさい。
  - ⑤  $^{222}\text{Rn}$  の標準状態における体積は何  $\text{dm}^3$  か答えなさい。

平成27年度第1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) エントロピー変化とギブズエネルギー変化について、下記の文章の ① ～ ⑤ に適当な式を入れ、(a) ～ (c) に下の選択欄から適当なものを選び、その記号を書きなさい。選択欄からは同じものを何度選んでも構わない。

系とその周囲（外界）からなる孤立系における、系のある2つの状態間の自発変化（不可逆変化）について考える。変化は定温・定圧変化であり、系と周囲の温度は等しく、非膨張仕事（圧力-体積仕事以外の仕事）を伴わないものとする。この自発変化で系が周囲に与える熱を  $q'$  とする。また、同じ2つの状態間を可逆変化で行った場合に系に与えられる熱量を  $q_{\text{rev}}$  とする。系と周囲の温度を  $T$  とすると、この2つの状態間の系の自発変化のエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) と、周囲のエントロピー変化 ( $\Delta S^{\circ}$ ) は  $T$  と、 $q'$  あるいは  $q_{\text{rev}}$  で、 $\Delta S =$  ①,  $\Delta S^{\circ} =$  ② と書ける。自発変化であるから、熱力学第二法則より  $\Delta S$  と  $\Delta S^{\circ}$  には ③ という関係がある。系のエンタルピー変化を  $\Delta H$  とすると、③式は  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $T$  を使って ④ と書ける。反応が吸熱反応の場合、(a) であり、④式と合わせて考えると系のエントロピー変化は (b) となる。系のギブズエネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $T$  を使って、 $\Delta G =$  ⑤ と書け、系の変化の平衡は高温ほど (c) へ進む。

選択欄

- ア)  $\Delta H < 0$ , イ)  $\Delta H > 0$ , ウ)  $\Delta S > 0$ , エ)  $\Delta S = 0$ , オ)  $\Delta S < 0$ ,  
カ) 正方向, キ) 逆方向

平成27年度第1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

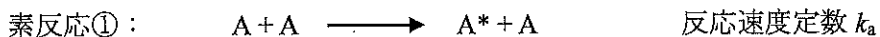
材料生産システム専攻  
素材生産科学・応用化学

B3

専門科目（物理化学） 6 / 10 頁

(2) 可逆反応  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{黒鉛}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$  が 1273 K で平衡に達したとき、CO および  $\text{CO}_2$  の分圧はそれぞれ  $7.00 \times 10^{-1}$  bar および  $3.00 \times 10^{-1}$  bar であった。このときの圧平衡定数を求めなさい。気体は理想気体として扱ってよい。計算の過程も示しなさい。

(3) 1分子反応  $\text{A} \longrightarrow \text{P}$  がリンデマン-ヒンシェルウッド機構に従う場合、以下の①～③の素反応で進行する。



原系分子、生成系分子をそれぞれ A, P, エネルギー的に励起された状態の分子  $\text{A}^*$  を  $\text{A}^*$  とする。また、分子 A, P,  $\text{A}^*$  の濃度を  $[\text{A}], [\text{P}], [\text{A}^*]$  とする。下記の(a) ~ (d) の間に答えなさい。

- (a)  $[\text{A}^*]$  の変化速度  $\frac{d[\text{A}^*]}{dt}$  を素反応ごとに書きなさい。
- (b) P の生成速度が十分遅く、素反応③が律速段階となる場合、P の生成速度  $\frac{d[\text{P}]}{dt}$  は  $[\text{A}], k_a, k_a', k_b$  を用いてどのように書けるか。
- (c) 素反応③が律速段階となる場合において、 $[\text{A}]$  が極めて大きいときの P の生成速度  $\frac{d[\text{P}]}{dt}$  を、(b) の結果を利用して導出しなさい。導出の過程も記述すること。
- (d) 素反応③が律速段階となる場合において、 $[\text{A}]$  が極めて小さくなるとき、P の生成速度  $\frac{d[\text{P}]}{dt}$  の反応次数は全体として何次となると予測されるか答えなさい。反応次数の予測の根拠も記述すること。

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）

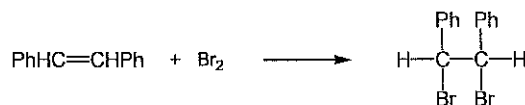
7 / 10 頁

[IV] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) エチレンの二重結合に関する問①～④に答えなさい。

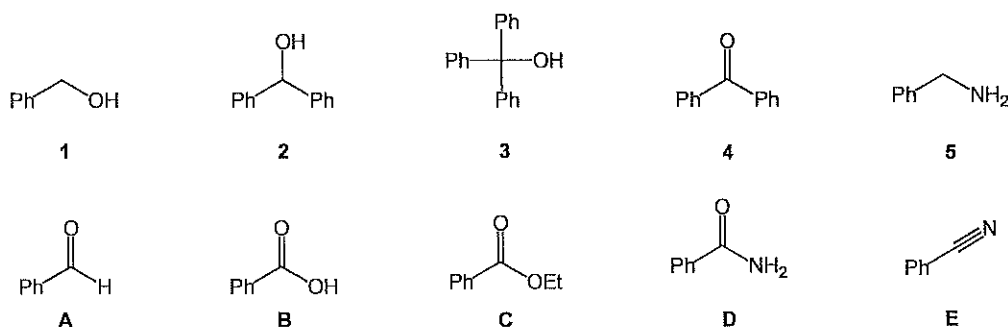
- ① 二重結合の $\sigma$ 軌道と $\pi$ 軌道はそれぞれ左右の炭素のどの軌道同士が重なって形成されているか。軌道の種類を答えなさい。
- ② 二重結合の $\sigma$ 結合と $\pi$ 結合はどちらが強い結合か答えなさい。理由も説明しなさい。
- ③ 二重結合が回転したときの結合エネルギーの変化を解答欄のグラフを利用して示しなさい。
- ④ ③で答えた結合エネルギー変化を軌道の性質に基づいて説明しなさい。

(2) 幾何配置が不明の1,2-ジフェニルエチレン（スチルベン）の臭素化反応を行ったところ、生成物が単一化合物のラセミ体として得られた。以下の問①～⑤に答えなさい。



- ① 幾何配置を E と仮定して生成物を予想し、光学異性体を含む場合は絶対配置も区別して構造式で答えなさい。
- ② 幾何配置を Z と仮定して生成物を予想し、光学異性体を含む場合は絶対配置も区別して構造式で答えなさい。
- ③ ①と②の生成物から実験で用いられたスチルベンの幾何配置を予想し、構造式で答えなさい。
- ④ ①と②の生成物は互いに何と呼ばれる異性体か答えなさい。
- ⑤ ラセミ体が生成した理由を反応機構に基づいて説明しなさい。

(3) 次の芳香族化合物 1～5 を原料 A～E と試薬 (ア)  $\text{PhMgBr}$  または (イ)  $\text{LiAlH}_4$  を用いて合成したい。適切な原料と試薬の組合せを記号で答えなさい。ただし、原料は全て異なるものを用いなさい。





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) 図に示した2-ブロモブタンに関する問①～⑥に答えなさい。

① 矢印(→)から見た立体配座をNewman投影式で示しなさい。

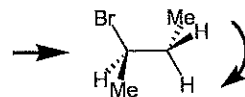
② エチル基をC2-C3結合を軸に矢印(↻)の方向に回転させたときの立体配座を、60°おきにNewman投影式で示しなさい。

③ ②の配座エネルギーの変化を、解答欄のグラフを利用して示しなさい。ただし、原子(団)の反発は $\text{Me} > \text{Br} > \text{H}$ であり、全てのねじれ形配座は重なり形配座よりも安定であるとする。

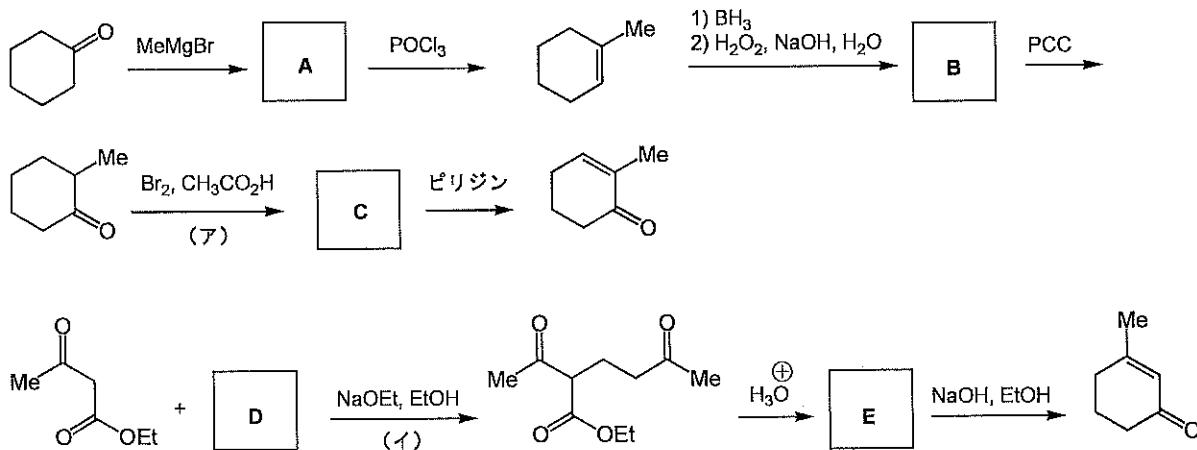
④ 塩基条件下でE2反応を起こすと1-ブテンよりも2-ブテンが多く生成する。この位置選択性の名称を答えなさい。

⑤ ④で主生成物となる2-ブテンを幾何配置がわかるように構造式で答えなさい。

⑥ ⑤で答えた幾何配置の2-ブテンが主生成物となる理由を説明しなさい。



(5) 互いに異性体の関係にあるメチル置換シクロヘキセンを、下記のスキームに従い合成した。問①～③に答えなさい。



① 基質または中間体A～Eを構造式で答えなさい。必要なら立体化学を明示しなさい。

② ステップ(A)の反応機構を答えなさい。

③ ステップ(I)の反応機構を答えなさい。

専門科目(高分子化学)

9 / 10 頁

[V] 次の(1)～(4)の問に答えなさい。

(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。

高分子とは分子量が非常に①分子のことであり、通常、②と呼ばれる低分子が③した構造をしており、およそ④以上の分子量で高分子特有の性質を示すようになる。②から高分子が生成する③反応は2つに分類でき、ひとつは⑤と呼ばれ、⑥鎖末端が生成する⑦反応、⑥鎖末端に次々と②が反応する⑥反応、⑥鎖末端が不活性化する⑧反応の各素反応を経て合成される。ここで、⑧反応と同時に新たに⑥鎖末端が生成する素反応は、⑨反応と呼ばれる。もうひとつの③反応では、⑩的反應で③が進行し、2つの②が反応して生成する⑪およびそれらが反応して生成する連鎖の末端は常に③活性であり、⑫の小さい連鎖が⑩的に反応して⑫の大きな高分子となる。③反応の他に、望みの高分子を合成する方法には、生成した高分子の側鎖を化学反応により変換する⑬と呼ばれる方法がある。⑬を用いることで、対応する②が不安定でアセトアルデヒドに異性化するため②を直接③して合成できない⑭の場合でも、⑮を③してから加水分解することで合成できる。

語群

- (ア) 大きい, (イ) 小さい, (ウ) 単量体, (エ) 二量体, (オ) 三量体, (カ) 四量体, (キ) 縮合,  
(ク) 付加, (ケ) 重合, (コ) 重合度, (サ) 千, (シ) 一万, (ス) 逐次重合, (セ) 連鎖重合,  
(ソ) 開始, (タ) 開環, (チ) 停止, (ツ) 禁止, (テ) 生長, (ト) 脱離, (ナ) 環化,  
(ニ) 連鎖移動, (ヌ) 転移, (ネ) 分解, (ノ) 段階, (ハ) 高分子反応, (ヒ) ポリ酢酸ビニル,  
(フ) ポリビニルアルコール, (ヘ) ビニルアルコール, (ホ) 酢酸ビニル

(2) 次の①～⑧に示した試薬(A)を使って重合できるモノマーを(B)から一つ選び、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 (A): AIBN                                     | (B): スチレン, アラニン, グルコース                 |
| ② (A): n-ブチルリチウム                                | (B): イソブテン, 1,3-ブタジエン, イソブチルビニルエーテル    |
| ③ (A): 四塩化スズ                                    | (B): p-メチルスチレン, メタクリル酸メチル, アクリロニトリル    |
| ④ (A): [Rh(norbornadiene)Cl] <sub>2</sub>       | (B): フェニルアセチレン, ジフェニルアセチレン, THF        |
| ⑤ (A): Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , CuI | (B): 3-プロモフェニルアセチレン, アジピン酸, グリシン       |
| ⑥ (A): Ziegler-Natta 触媒                         | (B): プロピレン, ピロール, チオフェン                |
| ⑦ (A): 塩化アジポイル                                  | (B): 1,6-ヘキサメチレンジアミン, 4-ビニルピリジン, マレイン酸 |
| ⑧ (A): エチレングリコール                                | (B): テレフタル酸, アクリル酸, フェノール              |

平成27年度第1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（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。

高分子物質の単体あるいは高濃度溶液の〔ア〕を表す力学模型として、バネとダッシュポットを組み合わせた模型が使われる。ここでバネは〔イ〕，ダッシュポットは〔ウ〕の性質を示す。バネとダッシュポットをそれぞれ使った二要素模型には、<sup>(i)</sup>マクスウェル模型とフォークト模型がある。マクスウェル模型では、<sup>(ii)</sup>一定の変形を加えたままにすると応力緩和現象が見られる。マクスウェル模型、フォークト模型共に、<sup>(iii)</sup>一定の応力を加えることで変形が増大する現象が見られる。

- 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、マクスウェル模型とフォークト模型について、それぞれ図示しなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、応力緩和現象について簡単に説明しなさい。
- ④ 下線部(iii)に関して、この現象をなんと呼ぶか答えなさい、また、一定の応力を加え続けると変形の増大が止まるのはどちらの模型か答えなさい。

(4) 高分子固体の熱的性質について、次の①～⑧の一連の間に答えなさい。

- ① 高分子固体の融解によるギブズエネルギー変化  $\Delta G_m$  をそのエンタルピー変化  $\Delta H_m$ ，エントロピー変化  $\Delta S_m$  および温度  $T$  を用いて表しなさい。
- ② 融点  $T_m$  では、ギブズエネルギー変化  $\Delta G_m$  はどうなるのか理由とともに答えなさい。
- ③ 融点  $T_m$  を  $\Delta H_m$ ， $\Delta S_m$  を用いて表しなさい。
- ④ 水素結合可能な高分子の方が、水素結合の無い高分子よりも融点が高くなりやすいことを③の結果から説明しなさい。
- ⑤ 屈曲性の高い高分子の方が、屈曲性の低い高分子よりも融点が低くなりやすいことを③の結果から説明しなさい。
- ⑥ ガラス転移温度について簡単に説明しなさい。
- ⑦ 高分子の水素結合性や屈曲性とガラス転移温度との相関について、簡単に答えなさい。
- ⑧ 結晶性高分子において、ガラス転移温度と融点とどちらが高いか理由と共に答えなさい。