

平成27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，解答用紙の問題番号に○で囲むこと。（例， $\textcircled{\text{II}}$ ）
- 5 受験番号は，すべ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)～(5)の間に答えなさい。

(1) 次の文章の①～⑥に適切な語句を答えなさい。

熔融体を冷却した時に、物質によっては熔融状態がそのまま凍結されたような（ ① ）になることがある。ほとんどの場合には、そのような不規則な構造になることはなく、小さな結晶が集合した（ ② ）になる。この小さな結晶粒の間の境界を（ ③ ）という。温度勾配をつけて、ゆっくりと冷却させると全体の原子配列がそろった（ ④ ）に成長することもある。（ ④ ）において原子は規則正しく配列しているが、詳しく調べると、配列に乱れが存在することがある。これを（ ⑤ ）と呼び、原子が本来の位置から抜けて孔になった（ ⑥ ）が代表的なものである。

(2) 共有結合性の強い材料は、イオン結合性の強い材料よりも焼結が困難である。この理由について結合特性と焼結の機構の観点から説明しなさい。

(3) 半導体に関する①、②の間に答えなさい。

①半導体の定義を簡潔に答えなさい。

②半導体の抵抗率は、温度の上昇に伴いどのように変化するか答えなさい。

またその理由を答えなさい。

平成27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) 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, 387.5 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。620 nm よりも長い波長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, その最大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。計算の過程も示しなさい。
- (5) 次の文章の①～④に適切な語句を答えなさい。

酸化バリウムと二酸化チタンからチタン酸バリウムを合成する場合を考える。この反応は, 熱力学的には, 自発的に進行する反応である。しかし, 単純に粉末を混合しても室温付近で反応は起こらないように見える。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 °C 以上の高温で加熱し, 反応を促進させる。このような反応を (②) と呼ぶ。

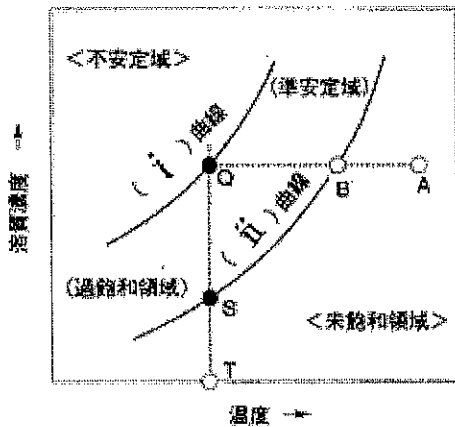
高温を用いなくとも溶液中で反応を起こすことによって, 上記の反応を進行させることも可能である。このような穏和な条件で進み, 環境に優しいもの作りのプロセスを (③) と呼ぶ。(③) のプロセスとして, 代表的なものは, 層状化合物の層間にイオン, 原子, 分子を挿入する (④) である。

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) 下の図はある物質の溶解状態を示している。この図を見て、次の①～⑤に答えなさい。



① 図中の(i), (ii)にあてはまる言葉を下記から選び、その記号を記しなさい。

- (a)析出 (b)溶解度 (c)飽和 (d)不飽和 (e)過飽和
(f)過析出 (g)過溶解度

② T点で沈殿剤を加えたときの沈殿ができる順序を下記から選び、その記号を記しなさい。

- (a)T→S(沈殿) (b)T→S→B(沈殿) (c)T→S→Q(沈殿)
(d)T→S→B→Q(沈殿) (e)T→S→Q→B(沈殿)

③ 粗大な粒子の沈殿を得るのに最も適当なものの記号を下記から選び、その記号を記しなさい。

- (a)Q-S が大きい場合 (b)Q-S が小さい場合
(c)Q-B が大きい場合 (d)Q-B が小さい場合
(e)Q-T が大きい場合 (f)Q-T が小さい場合

④ 初期の沈殿速度(v)を、 K を定数として表したものの記号を記しなさい。なお、各点での濃度は、その点の記号の斜体文字で表す。

- (a) $v=K(Q-S)S$ (b) $v=K(Q-S)/S$ (c) $v=K(Q-B)S$ (d) $v=K(Q-B)/S$ (e) $v=K(Q-A)/S$

⑤ いま A 点での溶液を冷却したとき、この溶液が沈殿を生じるまでの経路を解答用紙の図に矢印で記入しなさい。ここで、矢印の先が沈殿の生じる場所を示すようにしなさい。

(2) ある弱酸(HA)の酸解離定数(pK)を求めるため、この弱酸を水酸化ナトリウムで滴定した。次の①～④に答えなさい。ただし、この弱酸の解離は以下のように考える。ここで、化学種の活量係数は、すべて1とする。



- ① この滴定の概略を図に示しなさい。
- ② この平衡定数(K)を式で示しなさい。
- ③ 滴定率=1/2において、HA と A^- の関係を求めなさい。
- ④ ②で得られた関係から、 pK と pH の関係を導きなさい。

平成27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) 次の①～⑩の文の下線部分について、正しいものには○、間違っているものには×を解答用紙のそれぞれ()の中に記し、×のものについては、正しい表現に訂正しなさい。

- ① 光子と物質との相互作用は、光子のエネルギーによって異なる。光子のエネルギーが小さいときには、電子対生成が起りやすい。
- ② サイズ排除クロマトグラフィーを用いると、分子ふるい効果により、分子量レベルでの採取が可能である。
- ③ クロマトグラフィーにおいて、エア(空気)ピーク同士が離れていると分離効率がよい場合が多い。
- ④ 金属指示薬は、滴定剤(液)と比ベキレート安定度定数がかなり大きいことが1つの条件である。
- ⑤ 強酸は水溶液中において、全て同じ強さの酸になる。これを水平化効果という。
- ⑥ 原子吸光分光分析などの光分析の有効数字の有効桁数は、重量分析や容量分析の有効数字の桁数よりも、一般に多い。
- ⑦ イオン交換樹脂として要求される点としては、化学的・機械的・熱的安定性や遅いイオン交換性などが挙げられる。
- ⑧ EDTA(H_4Y)は四塩基酸であるため、その解離平衡は4つある。pH8～9において、もっとも優勢な化学種は H_3Y^- である。
- ⑨ 液体クロマトグラフィーはガスクロマトグラフィーに比べ、生化学物質やイオン性の化学種も含め、ほとんど全ての物質の分離が可能である。これは、移動相に液体、固定相に液体または固体を用いているためである。
- ⑩ 錯塩を作るイオンや分子はペア電子を持っており、配位子と呼ばれる。例えば、 NH_3 、 CN^- 、 Cl^- などがある。

(4) セシウム-134(半減期(T)=2.0 y)が体内に取り込まれたとする。このセシウムの半分が体内から排出される時間(d)を求めたい。ここで、セシウムの生物学的半減期=70 dとし、1 y=365 dとする。以下の①～④に答えなさい。

- ① セシウム-134を、元素記号と質量数を用いた形で記しなさい。
- ② 体内に残る放射性物質の半減期は、生物学的半減期(T_b)と物理学的半減期(T_p)を用いて計算できる。その求まる半減期の名称(T_e)を記しなさい。
- ③ 上の3つの半減期の関係を数式で表しなさい。
- ④ ③の数式を用いて、セシウム-134の体内に存在する半減期(d)を求めなさい。

平成27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)～(3)の間に答えなさい。

(1) NaClの結晶 1.00 mol を温度 300 K から 600 K まで 1.00 bar の一定圧力の下で熱する。このときの下記①と②の値を求めなさい。計算の過程も示しなさい。ただし、NaCl 結晶の定圧モル比熱は、この温度領域で $51.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で一定としなさい。なお、NaCl 結晶の融点は 1074 K である。必要ならば $\ln 2 = 0.700$, $\ln 3 = 1.10$ を計算に用いなさい。

① 系のエンタルピー変化 (ΔH)

② 系のエントロピー変化 (ΔS)

(2) 1.00 mol の水が、その沸点 373 K (1.00 bar) で全て蒸発するときの①～⑤の値を求めなさい。計算の過程も示しなさい。ただし、この温度での水の蒸発熱は 40.0 kJ mol^{-1} 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。水の体積は、水蒸気の体積に対して無視できるほど小さいものとする。

① 蒸発によって系 (水および水蒸気の系) が大気に対してする仕事

② 蒸発による系のエンタルピー変化 (ΔH)

③ 蒸発による系の内部エネルギー変化 (ΔU)

④ 蒸発による系のギブズエネルギー変化 (ΔG)

⑤ 蒸発による系のエントロピー変化 (ΔS)

平成27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

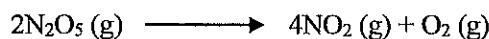
材料生産システム専攻
素材生産科学・応用化学

B3

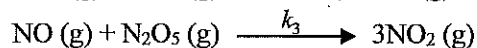
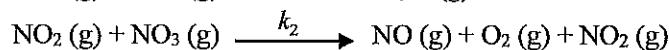
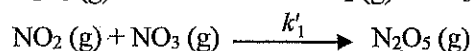
専門科目 (物理化学)

6 / 10 頁

(3) N_2O_5 の分解反応について考える。



この反応は下記に示す反応機構で進行するものとし、素反応の速度定数を k_1 , k_1' , k_2 , k_3 とする。また、時間 t 後の N_2O_5 , NO_2 , NO_3 , NO , O_2 の濃度を, $[\text{N}_2\text{O}_5]$, $[\text{NO}_2]$, $[\text{NO}_3]$, $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$ とする。



N_2O_5 の分解反応が進行する間、すべての反応中間体の濃度の変化速度が、反応物または生成物の濃度の変化速度に比べて無視できるほど小さく、定常状態の近似が適用できるものとして、下記の①、②の間に答えなさい。解答の過程も省略せずに示しなさい。

① NO_3 と NO の生成速度 $\left(\frac{d[\text{NO}_3]}{dt}, \frac{d[\text{NO}]}{dt}\right)$ は k_1 , k_1' , k_2 , k_3 , $[\text{N}_2\text{O}_5]$, $[\text{NO}_2]$,

$[\text{NO}_3]$, $[\text{NO}]$ を用いてどのように書けるか。

② N_2O_5 の分解反応速度 $\left(-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}\right)$ は $[\text{N}_2\text{O}_5]$ の一次反応として求まる。これを

$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ と書くと、 k は k_1 , k_1' , k_2 を用いてどのように書けるか。

平成27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

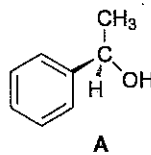
[IV] 次の(1)～(6)の間に答えなさい。

(1) メチルシクロヘキサンの立体配座に関する①, ②の間に答えなさい。

① メチルシクロヘキサンのイス形立体配座には2つの立体配座異性体がある。各々を立体構造で答えなさい。

② ①の2つの立体配座異性体はどちらが安定か。また, その理由を2つ説明しなさい。

(2) 次の不斉炭素を有する化合物 A を用いて反応を行った。①～③の間に答えなさい。



① 化合物 A の不斉炭素の絶対立体配置を *R, S* 表示で答えなさい。

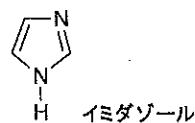
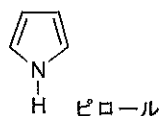
② SOCl_2 と反応させたところ, 単一の絶対立体配置異性体を与えた。反応機構を説明し, 絶対立体配置がわかるように生成物を構造式で答えなさい。

③ SOCl_2 /ピリジンと反応させたところ, 単一の絶対立体配置異性体を与えた。反応機構を説明し, 絶対立体配置がわかるように生成物を構造式で答えなさい。

(3) 次の①, ②の間に答えよ。

① ピロールは芳香族性を示すが塩基性を示さない。窒素原子の混成軌道の名称, π 電子及び非共有電子対とそれらが収容される軌道を描写したピロールの電子構造式を書き, ピロールが塩基性を示さない理由を説明しなさい。

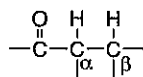
② ①と同様にイミダゾールの電子構造を答えなさい。また, 2つの窒素原子の塩基性について説明しなさい。



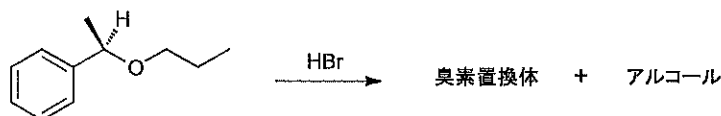
専門科目 (有機化学)

8 / 10 頁

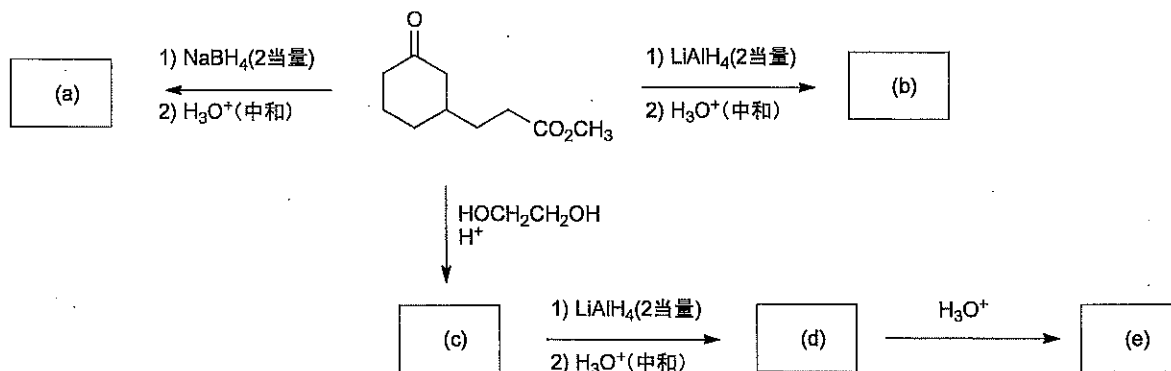
(4) カルボニル基の α -位及び β -位に結合した水素の pK_a は各々20, 45である。 α -位水素の酸性度が高い理由を説明しなさい。



(5) 次の反応を行ったところ、エーテル結合の開裂が進行し、臭素置換体とアルコールが得られた。立体化学を明記した生成物を示し、反応機構を説明しなさい。



(6) 次の①～③の間に答えなさい。



- ① (a), (b) に当てはまる生成物を構造式で示しなさい。
- ② (c) が生成する反応機構を説明しなさい。
- ③ (d), (e) に当てはまる生成物を構造式で示しなさい。

平成27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。

高分子は、多数の①から構成される分子であり、ポリエチレンのような②では、非常に多くの③が想定できる。例えば、単結合についての④としてトランス体と⑤体を考慮すると、末端を水素とする重合度200の直鎖ポリエチレンの③の数は、⑥個となる。しかし実際は、高分子鎖が同じ空間を占めることがないので、この数より少なくなる。このため、⑦中では、高分子鎖の拡がりが大きくなる。これを⑧と呼び、⑨中では、⑧が打ち消され、高分子鎖同士の間隔を無視した分子モデルと同じ高分子鎖の拡がりとなる。分子サイズが⑩ほど溶出体積が小さくなることを利用して⑪を推定する方法を⑫法と呼ぶが、高分子の種類や溶媒によって高分子鎖の拡がりが異なるため、溶出体積と⑬の関係は変化する。溶出体積に対して、⑭と分子量の⑮について対数をプロットすることで、高分子の種類や溶媒によらない⑯を作成することができる。

語群

- (ア) 電子, (イ) 原子, (ウ) 剛直高分子, (エ) 球状高分子, (オ) 屈曲性高分子,
(カ) 半屈曲性高分子, (キ) 幾何異性体, (ク) 回転異性体, (ケ) 立体配置,
(コ) 立体配座, (サ) シス, (シ) ゴーシュ, (ス) 2^{100} , (セ) 2^{200} , (ソ) 2^{397} ,
(タ) 排除体積効果, (チ) ガフ効果, (ツ) 良溶媒, (テ) θ 溶媒, (ト) 貧溶媒,
(ナ) 浸透圧, (ニ) ゲル浸透クロマトグラフィー, (ヌ) 大きい, (ネ) 小さい,
(ノ) 固有粘度, (ハ) 平均分子量, (ヒ) 積, (フ) 和, (ヘ) Zimmプロット,
(ホ) ユニバーサル検量線

(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 ポリイソブチレン | ② ポリ塩化ビニリデン |
| ③ ポリ(<i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド) | ④ ポリ(<i>n</i> -ヘキシルイソシアネート) |
| ⑤ ノメックス | ⑥ ポリチオフェン |
| ⑦ ポリジメチルシロキサン | ⑧ ポリ(<i>p</i> -フェニレンスルフィド) |

平成27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。

ラジカル重合において、ある瞬間に生成するポリマーの数平均重合度は、その瞬間の
〔ア〕をポリマー生成速度で割ることで求められる。ポリマー生成は〔イ〕反応、
〔ウ〕反応、〔エ〕反応により進行するが、〔イ〕反応では⁽ⁱ⁾2つの生長ラジカ
ルから1つのポリマー鎖が生成し、〔ウ〕反応では⁽ⁱⁱ⁾2つの生長ラジカルから2つの
ポリマー鎖が生成する。一方、〔エ〕反応では1つの生長ラジカルから1つのポリマ
ー鎖が生成する。

- 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、どのような反応が起こっているか説明しなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、どのような反応が起こっているか説明しなさい。
- ④ 〔ア〕を R_p 、〔イ〕反応速度を R_{tc} 、〔ウ〕反応速度を R_{td} 、〔エ〕反応速度を R_r として、 R_p 、 R_{tc} 、 R_{td} 、 R_r を用いて数平均重合度を表しなさい。

(4) ラジカル重合に関する次の①～④の用語について簡単に説明しなさい。

- ① 開始剤効率
- ② アゼオトロップ共重合
- ③ 塊状重合
- ④ ゲル効果