

令和4年度第1次募集（令和3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 選 抜

材料生産システム専攻
素材生産科学・応用化学

B 3

専門科目（応用化学）

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6ページある。
- 3 解答は，5科目のうち出願時に届け出た3科目を選択し，解答用紙の指定された箇所に記入すること。
- 4 受験番号は，各解答用紙の指定された箇所に必ず記入すること。
- 5 解答用紙の選択した問題の番号を○で囲むこと。（例， $\textcircled{\text{II}}$ ）
- 6 解答時間は，120分である。
- 7 下書きは，問題冊子の余白を使用すること。

専門科目（無機化学）

[I] 次の(1)～(4)の間に答えなさい。

(1) 次の①～⑧の文章について、下線部が正しい場合には解答欄に○を、誤りの場合には×を記し下線部を正しく訂正しなさい。

- ① ボルン-ランデの式から、イオン結晶の格子エネルギーはイオンの価数が大きいほど小さい。
- ② 原子またはイオンから陽子一個を取り去るのに必要なエネルギーをイオン化エネルギーという。
- ③ ルイスによる定義では相手から H^+ を受け取る化学種が酸である。
- ④ 過マンガン酸カリウムにオキンドールを注ぐと酸素ガスが発生する。
- ⑤ $[Fe(bpy)_3]Cl_2$ 錯体の英語名称は tris-2,2'-bipyridineiron(III) chloride である。
- ⑥ ガラスなどの結晶質は構成する原子の配列に長距離にわたる規則性がない。
- ⑦ 希土類元素の 4f 軌道には最大 7 個の電子を収容することができる。
- ⑧ 粘土や珪石などの自然材料から製造される一般の陶磁器などとは異なり、高純度に精製した天然原料や化学的プロセスにより合成した人工原料などを使い、化学組成、結晶構造、形状、製造工程を精密に制御して製造された非金属の無機材料はファインセラミックスと呼ばれる。

(2) 次の①～③の間に答えなさい。

- ① 金属鉄は濃硝酸に浸しても腐食されない。このような現象が起こる理由を説明しなさい。
- ② ランタノイドの原子半径とイオン半径は原子番号が大きくなるほど小さくなる傾向がある。このような現象が起こる理由を説明しなさい。
- ③ ダイヤモンドは非常に硬い物質であるが、グラファイトは容易にへき開する。このような違いが生じる理由を化学結合の観点から説明しなさい。

(3) 八面体の結晶場に存在する Fe^{3+} について、次の①～④の間に答えなさい。

- ① 基底状態の電子配置を例に従い書きなさい。

例： $1s^2 2s^2 2p^6 \dots$

- ② 結晶場が弱い場合と強い場合の 3d 軌道の電子配置図を図 1 を例としてそれぞれ示しなさい。
- ③ 結晶場が弱い場合と強い場合の有効磁気モーメントをそれぞれ求めなさい。ただし、ボーア磁子 μ_B を単位とし、 $\sqrt{\quad}$ はそのまま用いてもよい。
- ④ $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 中の Fe^{3+} は八面体の結晶場に存在している。実験より、この物質の有効磁気モーメントは $5.84\mu_B$ であった。この物質中の Fe^{3+} は弱い結晶場と強い結晶場のどちらに近い状態で存在しているか、理由も含めて答えなさい。

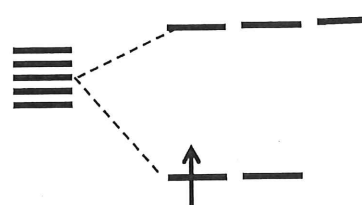


図 1 四面体の結晶場に存在する V^{4+} の 3d 軌道の電子配置図

(4) X 線回折実験において、特定の系の格子面間隔 d と格子定数 a を結びつける式をブラッグの式と組み合わせると、回折角 θ と格子定数との直接の関係が導かれる。例えば、立方晶系では以下の幾何学的な関係式が成り立つ。次の①、②の間に答えなさい。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad h, k, l : \text{ミラー指数} \quad \dots \text{(式1)}$$

- ① ブラッグの式を示しなさい。ただし、式中に用いた記号の意味についても説明しなさい。
- ② 立方晶系の格子定数 a を回折角 θ を含む式で書きなさい。①で使用した記号を用いてもよい。

専門科目（分析化学）

[II] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) 濃硫酸（密度 = $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，質量パーセント濃度 = 98.0%）のモル濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を求めなさい。また，この濃硫酸を用いて， $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸溶液 1.000 dm^3 を調製するには，濃硫酸は何 cm^3 必要になるか答えなさい。ただし，硫酸の分子量 = 98.0 とする。

(2) 陽イオンの系統的分離法に関する次の文章の(①)～(⑩)にあてはまる適当な語句や物質名を入れて文章を完成させなさい。

陽イオンの系統的分離は，種々の分属試薬を用いて行われる。第1属の分属試薬は(①)で， Ag^+ ， Hg_2^{2+} ， Pb^{2+} が沈殿する。これらの沈殿のうち，(②)は熱水で，(③)はアンモニア水で溶ける。また第2属および第4属の分属試薬はいずれも(④)であるが，2属に含まれる陽イオンは，酸性条件下で反応して沈殿を作る。第3属(Fe^{3+} ， Al^{3+} ， Cr^{3+})は，HASB (Hard and Soft Acids and Bases) 則における(⑤)酸であり，硬い塩基である(⑥)と反応する。第5属は，HASB 則における(⑦)酸であるアルカリ土類金属イオンであり，硬い塩基である(⑧)と反応する。第6属は，アルカリ金属イオンおよび Mg^{2+} であり，HASB 則における(⑨)酸であるが，適当な沈殿剤が少なく，(⑩)の色によって検出する。

(3) Ni^{2+} と NH_3 が反応して配位数が n ($n=1\sim 6$) のアンミン錯体 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ を生成する系を考える。次の①，②の間に答えなさい。ただし，各アンミン錯体の濃度を $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}]$ ，錯形成していない Ni^{2+} および NH_3 の濃度を，それぞれ $[\text{Ni}^{2+}]$ および $[\text{NH}_3]$ で表す。

① 反応前の Ni^{2+} の濃度を C_{Ni} とした時，全ての錯体の生成を考慮し，上記の系における物質収支式を書きなさい。

② 各アンミン錯体の全安定度定数を β_n ($n=1\sim 6$) とし，①の物質収支式を，アンミン錯体の濃度を用いなくて $[\text{NH}_3]$ を用いて書き換えなさい。

(4) ある着色物質を含む溶液の透過率 T (%) を光路長 $l=1.00 \text{ cm}$ のガラスセルを用いて測定した。次の①，②の間に答えなさい。この溶液においては，Lambert-Beer の法則が成り立つものとする。

① セルを通過する前の入射光の強度を I_0 ，通過後の透過光の強度を I とする時，上記の溶液の透過率 T (%) および吸光度 A について，それぞれ I_0 および I を用いて表しなさい。

② この着色物質（濃度 $C=1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）を含む溶液の透過率は $T=80.0\%$ であった。この溶液の吸光度 A および物質のモル吸光係数 ϵ を求めなさい。必要ならば， $\log 80.0=1.90$ ， $\ln 80.0=4.38$ の値を用いなさい。

(5) ^{226}Ra は 1.6×10^3 年の半減期で ^{222}Rn （半減期 = 3.8 日）に壊変する。 ^{222}Rn が $1.0 \times 10^{10} \text{ Bq}$ の ^{226}Ra と放射平衡になっている時， $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ，1 気圧における ^{222}Rn の体積 (dm^3) を答えなさい。ただし，アボガドロ数 = 6.0×10^{23} 個， $\ln 2 = 0.693$ ， ^{222}Rn 1.0 モルの $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ，1 気圧における体積 = 22.4 dm^3 とする。

専門科目（物理化学）

〔Ⅲ〕 次の（１）～（３）の間に答えなさい。気体は全て理想気体として扱うこと。計算に必要な場合は、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として計算すること。

（１）液体 A（物質 A の純粋な液体）の 1.00 bar における沸点は 400 K であり、沸点における標準モル蒸発エンタルピーは 40.0 kJ mol^{-1} である。0.500 mol の液体 A を、400 K、1.00 bar の定温・定圧下で全て蒸発させた。この相転移による系のエントロピー変化 (ΔS)、ギブズエネルギー変化 (ΔG)、内部エネルギー変化 (ΔU)、およびヘルムホルツエネルギー変化 (ΔA) を求めなさい。液体の体積は気体の体積に対して無視できるものとする。計算の過程も記すこと。

（２）反応 $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons C(g)$ の 500 K における圧平衡定数 (K) は、 6.00×10^{-3} である。この反応について下記の①～③の間に答えなさい。計算に必要な場合は $\ln 10 = 2.30$ 、 $\ln 6 = 1.79$ として計算すること。①と②については計算の過程も記すこと。

① 500 K における標準反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G^\circ$) を求めよ。

② 500 K において $A(g)$ 、 $B(g)$ 、 $C(g)$ の分圧をそれぞれ $P_A = 10.0 \text{ bar}$ 、 $P_B = 1.00 \text{ bar}$ 、 $P_C = 0.100 \text{ bar}$ に常に保つように、それぞれの気体を系に加えながら、あるいは除去しながら反応を行う。気相には $A(g)$ 、 $B(g)$ 、 $C(g)$ 以外の気体はないものとする。この時の反応ギブズエネルギー ($\Delta_r G$) を計算しなさい。

③ 上記の②のとき、 $C(g)$ の分圧を $P_C = 0.100 \text{ bar}$ に保つためには、適当な量の $C(g)$ を系から除去しつづけるか、あるいは、系に加え続けるか、どちらかの操作をしなければならない。どちらの操作が必要か、答えなさい。また、そのように答えた根拠も述べなさい。

（３）反応



では、速度定数 k_1 の一次反応で A は B を生じ、B もまた速度定数 k_{-1} の一次反応で A を生ずるものとする。反応開始時には B は存在せず、A の初濃度は a_0 とする。反応開始後の経過時間を t として、 t における B の濃度を x とする。また、反応が平衡に達したときの B の濃度を x_e とする。この反応について下記の①～③の間に答えなさい。②と③については求める過程も書きなさい。

① 経過時間 t における B の生成速度 $\frac{dx}{dt}$ を、 k_1 、 k_{-1} 、 a_0 および x で表しなさい。

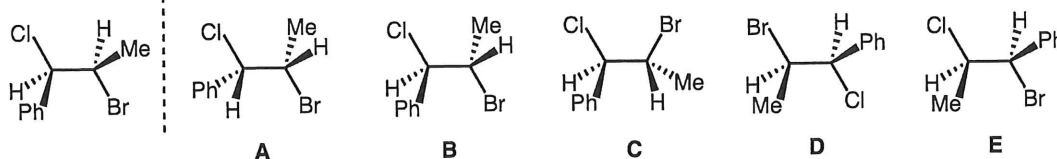
② k_{-1} を、 k_1 、 a_0 および x_e で表しなさい。

③ 積分型の反応速度式を求めなさい。すなわち、 $k_1 t$ を、 a_0 、 x_e および x で表しなさい。

専門科目 (有機化学)

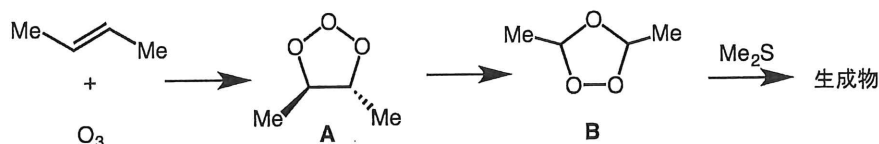
[IV] 次の (1) ~ (4) の間に答えなさい。

(1) 左端に示した化合物と化合物 A~E とは、それぞれ語群 (ア) ~ (オ) のどの関係にあるか。記号で答えなさい。なお、同じ記号を何度選んでもよい。



語群：(ア) ジアステレオマー，(イ) エナンチオマー，(ウ) 構造異性体，(エ) 配座異性体，
(オ) (ア) ~ (エ) のどれでもない

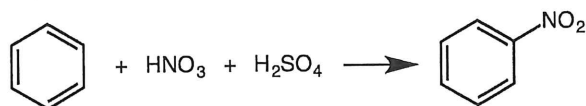
(2) トランス-2-ブテンのオゾン分解/ジメチルスルフィド還元に関する①~④の間に答えなさい。



- ① オゾンの共鳴構造式を示しなさい。
- ② 中間体 A が生成する反応機構を示しなさい。
- ③ 中間体 A から中間体 B が生成する反応機構を示しなさい。
- ④ 中間体 B から生成物が生成する反応機構を示しなさい。

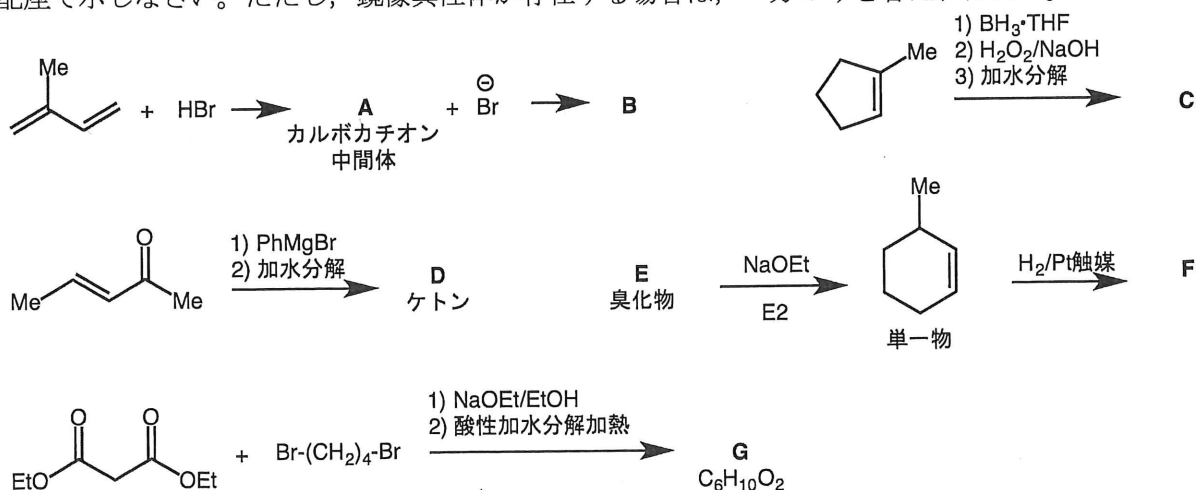
(3) ベンゼンまたはその誘導体のニトロ化反応に関する①~④の間に答えなさい。

① ベンゼンのニトロ化反応 (下式) の反応機構を示しなさい。



- ② ニトロベンゼンの共鳴構造式を示しなさい。
- ③ ニトロベンゼンがさらにニトロ化されたときに得られる主生成物を構造式で示しなさい。
- ④ ニトロベンゼンはベンゼンに比べてニトロ化反応が進行しにくい。その理由を説明しなさい。

(4) 次の有機反応の原料，中間体または主生成物 A~G を必要なら立体化学を明示して構造式で示しなさい。A は共鳴構造式で示しなさい。E は E2 反応が起きるときの配座で示しなさい。F は最安定配座で示しなさい。ただし、鏡像異性体が存在する場合は、一方のみを答えればよい。



専門科目（高分子化学）

[V] 次の(1)～(3)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、異なる番号の空欄に同じ語句を用いることはない。

①, ②, ③, ④, ⑤は五大汎用樹脂と呼ばれ、ビニルモノマーを⑥重合して得られる。①はエチレンを高圧ラジカル重合することで得られ、⑦が多く結晶化度が低い。②はエチレンを⑧触媒で重合することで得られる。③は立体規則性の異なるポリマーとして、メチル基が結合した炭素の立体配置がすべて同じに配列した⑨ポリマー、交互に逆向きに配列した⑩ポリマー、立体配置の配列が完全に無秩序な⑪ポリマーが存在する。④は、側鎖のフェニル基に濃硫酸を反応させ⑫化することで⑬が得られる。⑤は難燃性で電気絶縁性があり、電線被覆などに用いられる。また、⑤にさらにクロロ基が置換された構造の⑭は包装用フィルムなどに用いられる。⑭の水素と塩素をすべてフッ素に置換した構造のポリマーは、⑮の商品名で知られ、耐薬品性や耐熱性に優れている。

語群

(ア) ポリビニルアルコール, (イ) ポリ酢酸ビニル, (ウ) ナイロン, (エ) テフロン, (オ) ビニロン,
(カ) ポリスチレン, (キ) ポリアクリロニトリル, (ク) ポリウレタン, (ケ) 高密度ポリエチレン,
(コ) 低密度ポリエチレン, (サ) ポリプロピレン, (シ) ポリ塩化ビニル, (ス) ポリ塩化ビニリデン,
(セ) 縮合, (ソ) 付加, (タ) Ziegler-Natta, (チ) Grubbs, (ツ) 枝分かれ, (テ) ラメラ,
(ト) シス, (ナ) トランス, (ニ) アタクチック, (ヌ) タクチシチー, (ネ) イソタクチック,
(ノ) シンジオタクチック, (ハ) 陽イオン交換樹脂, (ヒ) 陰イオン交換樹脂, (フ) スルホン,
(ヘ) アミノ, (ホ) ニトロ

(2) 次の文章を読んで、①～④の間に答えなさい。

高分子化合物の分子量を平均分子量として表すのは、高分子化合物は通常、(ア)を持つためである。測定法によって求められる平均分子量は異なり、⁽ⁱ⁾浸透圧法からは(イ)平均分子量、⁽ⁱⁱ⁾光散乱法からは(ウ)平均分子量が求められるが、⁽ⁱⁱⁱ⁾GPC法を用いると両者を同時に測定することができる。

- 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、高分子に含まれる分子量 M_i の分子数 N_i と M_i を用いて浸透圧から求められる平均分子量を表しなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、高分子に含まれる分子量 M_i の分子数 N_i と M_i を用いて光散乱強度から求められる平均分子量を表しなさい。
- ④ 下線部(iii)に関して、その理由を説明しなさい。

(3) 高分子固体の熱的性質について、次の①～⑥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 ΔG_m をそのエンタルピー変化 ΔH_m 、エントロピー変化 ΔS_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 ΔG_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 ΔH_m 、 ΔS_m を用いて表しなさい。
- ④ ポリエチレンよりもナイロンの方が融点が高いことを③の結果から説明しなさい。
- ⑤ ガラス状態の高分子を昇温したとき、ガラス転移温度で起こる高分子鎖の変化を答えなさい。
- ⑥ ガラス状態の結晶性高分子を昇温したときの状態変化について、次の言葉をすべて用いて説明しなさい。(ガラス状態, ガラス転移温度, 結晶化, 融点, 流動化)