

令和4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
一般選抜

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（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5ページある。
- 3 解答は、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、 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）～（3）の間に答えなさい。

（1）①～⑥の無機化合物のキャラクタリゼーションに対して最も適した機器分析の手法を答えなさい。

- ① Li イオン二次電池の正極材 $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ (M は不明の遷移金属) における Li と Ni,M 比を正確に決定する。
- ② K および Cs イオンを吸着した含水ゼオライトにおける K と Cs 比を非破壊で決定する。
- ③ エクスフォリエーションにより作製した単分子の厚みのナノシートを高解像度で観察する。
- ④ セラミックス薄膜の変色部において存在する重金属イオンの分布を非破壊で測定する。
- ⑤ 溶液法により沈殿させた $1\ \mu\text{m}$ の大きさを持つセラミックス原料の粒子形状を観察する。
- ⑥ 非晶質のセメント水和物の含水量を決定する。

（2）NaCl 型構造を取る MgO において Mg^{2+} のイオン半径が $72.0\ \text{pm}$ であると仮定して、①～③の間に答えなさい。ただし、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ とする。

- ① MgO が幾何学的に最も安定なイオン半径比を取ると仮定した場合の酸化物イオン O^{2-} のイオン半径を答えなさい。
- ② ポーリングの第二則が成り立つことを示しなさい。
- ③ 酸化物イオンに注目した場合に、その配列は面心立方構造または六方最密構造のどちらであるか答えなさい。

（3）①～④の文章の下線部には誤りがある。下線部を訂正しなさい。

- ① 可視光のエネルギーは、可視光と近いエネルギーを持つが目に見えない電磁波である赤外線より小さい。
- ② 真の白色光は、シアン・イエローおよびマゼンタの光を混ぜ合わせることで得られる。
- ③ 誘電体では、格子内の空孔を通じてイオンが移動し、電気伝導を示す。
- ④ 蛍光灯内には不活性ガスと微量の水銀が封入されており、電極からの熱電子により励起された水銀が放出する紫外線を発光ダイオードにより可視光に変換する。

専門科目 (分析化学)

[II] 次の (1) ~ (5) の間に答えなさい。

(1) 次の①~⑤の文の(a)-(j) の中に最も適当な数値あるいは語句を入れなさい。

- ① 数値の丸め方によると、18.35 を有効数字 3 桁で表すと (a) となり、18.45 は (b) となる。
- ② 放射線 (α 線, β 線, γ 線) のうち、紙一枚で遮蔽できるものは (c) である。
- ③ ^{40}K (半減期 = 1.3×10^9 年) は、 β^- 壊変により (d) に、EC 壊変により (e) となる。このような壊変を (f) 壊変という。
- ④ ブレンステッドの酸・塩基の定義によると、「酸とは (g) 供与体で、塩基とは (g) 受容体」である。ルイスの酸・塩基の定義によると、「酸とは (h) 受容体で、塩基とは (h) 供与体」である。
- ⑤ EDTA 溶液を用いて、キレート滴定により水の硬度 (Ca^{2+} , Mg^{2+}) を測定する際、pH 10 では (i) が定量され、pH 13 では (j) が定量される。

(2) 試料 0.9923 g 中の硫黄を硫酸イオンに変え、 BaCl_2 水溶液を加え、 BaSO_4 として沈殿させた。沈殿を洗浄、強熱した後、重量測定すると 0.3248 g であった。試料中の硫黄含有率を質量百分率 (%) として求めなさい。必要なら、 $\text{Ba} = 137.33$, $\text{Cl} = 35.45$, $\text{S} = 32.07$, $\text{O} = 16.00$ を用いなさい。

(3) 水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムを含む混合物試料 1.000 g を水に溶解後、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の塩酸標準液で滴定したところ、フェノールフタレインの終点に達するのに、 31.64 cm^3 必要であり、メチルオレンジの終点に達するのに、さらに 14.36 cm^3 必要であった。混合物中の各成分の質量百分率 (%) を求めなさい。必要なら、 $\text{NaOH} = 40.00$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 105.98$ を用いなさい。

(4) 乾燥した H 型イオン交換樹脂 0.850 g をカラムに充填し、約 6% NaCl 水溶液を通じ、その溶出液が中性になるまで溶出液をとった。その後、この溶出液を $5.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 水溶液で滴定したところ、中和するのに 28.00 cm^3 要した。この樹脂の比交換容量 ($\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$) を求めなさい。

(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、粉末 X 線回折法により以下に示す分析を行った。対陰極として Cu (Cu の K_α 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° の 2θ (θ : 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、 α -クオーツ(最強線の面間隔 $d = 3.55 \text{ \AA}$)、 α -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ている。次の①、②の間に答えなさい。必要なら、 $\sin 10.99^\circ = 0.1906$, $\sin 21.98^\circ = 0.3743$, $\cos 10.99^\circ = 0.9817$, $\cos 21.98^\circ = 0.9273$ を用いなさい。

- ① 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。
- ② この試料の最強線が示す面間隔を \AA 単位で求め、結晶形態を答えなさい。

専門科目（物理化学）

[Ⅲ] 次の（１），（２）の間に答えなさい。

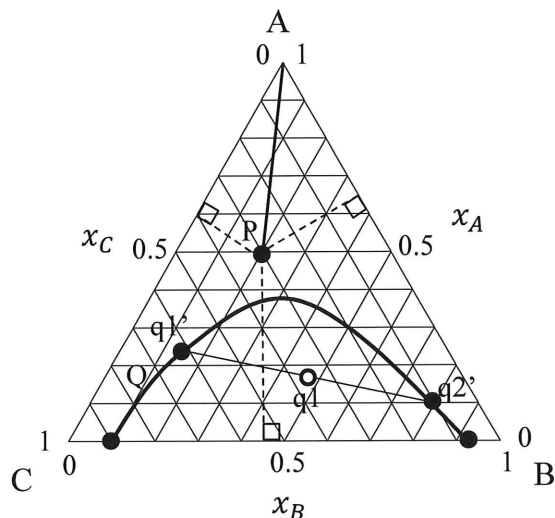
（１）温度，圧力一定における正三角形相図 ABC に関する下記の①～③の間に答えなさい。

① 相図の点 P は単一の液相の領域にある。点 P の組成 (x_A, x_B, x_C) を答えなさい。

② 次の文の空欄 [] に，下記の語群から最も適切なものを入れなさい。

点 P から相図の頂点 A に向かって直線を引いたとき，頂点 A を除く直線 AP 上で表される液相の組成は， [] の値が一定である。

語群： $x_A, x_B, x_C, \frac{x_A}{x_B}, \frac{x_B}{x_C}, \frac{x_C}{x_A}$



③ 曲線 Q は相境界を表し，曲線 Q と辺 BC で囲まれた領域は組成の異なる二つの液相が共存する領域である。組成 q1 の液体混合物は，平衡状態では組成 q1' と組成 q2' に分離した。組成 q1' と組成 q2' を結ぶ線の名称を答えなさい。

（２）一種類の気体分子 A が固体表面に吸着する過程と脱着する過程を考える。吸着過程と脱着過程の平衡は Langmuir (ラングミュア) の等温式に従うものとする。ここで気体分子 A による固体表面の被覆率を θ ，気体分子 A の圧力を p ，固体表面における吸着点の総数を N とし，吸着と脱着の速度定数をそれぞれ k_a, k_d とする。下記の①～③の間に答えなさい。

① 吸着速度 $\frac{d\theta}{dt}$ を θ, p, N, k_a を用いて書き表しなさい。

② 脱着速度を θ, N, k_d を用いて書き表しなさい。

③ Langmuir (ラングミュア) の等温式を θ, k_a, k_d, p を用いて書き表しなさい。導く過程も書きなさい。

専門科目（高分子化学）

[IV] 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ありません。

高分子化合物は極めて多くの ① が結合した化合物のため、ポリエチレンのような ② 高分子では、取りうる ③ の数も極めて大きくなる。このため、ポリエチレンは溶液中で ④ 構造をしているが、ゆっくり冷却すると ⑤ 構造が折りたたまれた ⑥ と呼ばれる結晶が得られる。一方、ポリプロピレンでは、立体規則性の違いで異なり、⑦ ポリプロピレン結晶中の高分子鎖は ⑧ 構造となる。これら固体の構造を決定するには ⑨ 法が有力な手段であり、円筒カメラを用いることで、⑨ 図形が得られる。⑩ 高分子では全体にぼんやりしたパターンが観測され、⑪ 高分子では、結晶領域からの反射が ⑫ として観測される。⑬ 高分子を延伸した ⑭ 試料からは ⑮ が観測され、赤道線と各層線との間隔から ⑮ を決定できる。

語群

- （ア） 金属、（イ） 原子、（ウ） 球状、（エ） 屈曲性、（オ） 半屈曲性、（カ） 剛直、
- （キ） コンフィギュレーション（立体配置）、（ク） コンフォメーション（立体配座）、
- （ケ） 平面ジグザグ、（コ） らせん、（サ） ランダムコイル、（シ） ミセル、（ス） ラメラ、
- （セ） アタクチック、（ソ） イソタクチック、（タ） タクチシター、（チ） 紫外可視吸光分光、
- （ツ） X線回折、（テ） 膜浸透圧、（ト） 機能性、（ナ） 非晶性、（ニ） 結晶性、
- （ヌ） ハロー、（ネ） デバイーシェラー環、（ノ） 単結晶、（ハ） 一軸配向、
- （ヒ） 繊維周期、（フ） 繊維図形、（ヘ） 結合角、（ホ） 結合長

（２） 次の文章を読んで、①～④の間に答えなさい。

(i)ラジカル重合は4つの素反応からなる連鎖反応で進行する。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、(ア)近似を用い、(イ)反応速度と(ウ)反応速度が等しいものとし、(ア)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)～(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、生長反応の他、3つの素反応の名称を答えなさい。
- 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。

（３） 高分子に関する次の①～④の用語について、簡単に説明しなさい。

- ① リビング重合
- ② 天井温度
- ③ 界面重縮合
- ④ Ziegler-Natta 触媒