

平成28年度第1次募集（平成27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 III IV V VI）
- 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28年度第1次募集（平成27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)～(5)の間に答えなさい。

(1) 次の文章の①～④に適切な語句を入れて文章を完成させなさい。

原子番号57から71までの一群の元素は（①）元素と呼ばれている。原子番号57のLaを除いては（②）電子を持っている。（②）軌道は7つの電子軌道からなっており、最大で（③）個の電子を収容することができる。この軌道は外殻電子により遮蔽されているので、周囲の環境の影響を受けにくい。そのため、線状の発光スペクトルを示し、そのことから（④）に利用されている。

(2) 体心立方格子に含まれる原子が完全に球であると仮定して、その充填率を求めなさい。ただし球の体積は、半径 r に対して $4\pi r^3/3$ で表されるとする。

(3) 次の文章の①～⑤に適切な語句および数字を入れて文章を完成させなさい。

ペロブスカイトは（①）の鉱物名であり、一般に ABX_3 の組成で表現される。代表的な化合物としては、誘電体の $BaTiO_3$ がある。この構造において、（②）サイトの陽イオンとXサイトの陰イオンは同じ程度の大きさであり、この（②）サイトとXサイトから構成される単位格子中の（③）サイト中に小さなサイズの陽イオンが位置する。 ABX_3 が立方晶系をもち、隣接する全てのイオンが接しているとする、大きなAイオンは（④）個のXイオンに囲まれているので（④）配位、小さなBイオンは、（⑤）個のXイオンから囲まれているので（⑤）配位をとる。

平成28年度第1次募集（平成27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

(4) 次の錯イオンについて下記の問に答えなさい。



(ア) 四面体構造をとるイオンの番号を答えなさい。また、そのイオンの英語の名称を答えなさい。

(イ) 常磁性を示すイオンの番号を答えなさい。また、そのイオンの英語の名称を答えなさい。

(5) 次の文章の①～⑥に適切な語句を入れて文章を完成させなさい。



上の図はバンド構造のイメージを示し、黒く塗られた部分にあるエネルギー準位に電子が存在していることを表している。左の図は（①）のバンド構造を示している。右の図は（②）のバンド構造であり、完全に電子で占有された（③）と空である（④）があり、その間には（⑤）が存在する。（②）と（⑥）は、同じようなバンド構造を持っているが、（⑤）のエネルギーが大きい（⑥）の電気伝導度は小さい。（②）では、（③）から（④）へ電子が励起されることにより、電気伝導を示す。

平成28年度第1次募集（平成27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)～(4)の間に答えなさい。

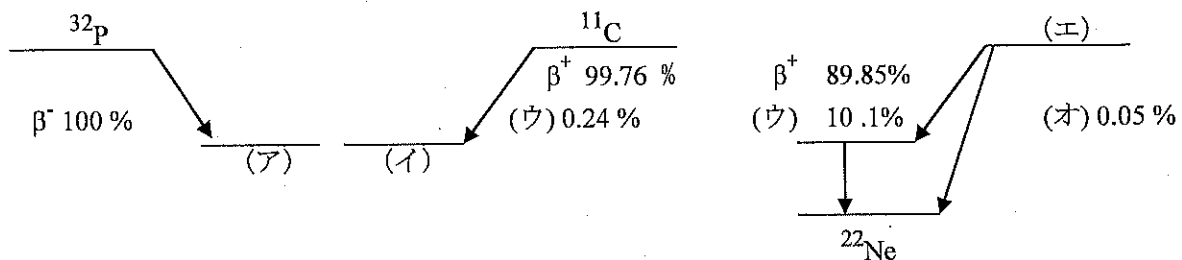
(1) 次の①～④に答えなさい。また、①、②、④については計算の過程も記しなさい。

- ① 100 cm³の水に0.20 gのヨウ素(I₂)を溶かした。次に、50 cm³の四塩化炭素でヨウ素を分離する作業(溶媒抽出法)を2回行った。最後に水側に残るヨウ素の量を%で求めなさい。分配比=85とする。
- ② 0.100 M 酢酸と0.100 M 酢酸ナトリウムとの1:1の混合液がある。この混合液100.00 cm³に0.100 M NaOHを1.00 cm³加えたときのpHを求めなさい。ただし、酢酸のpK_a=4.76とする。
- ③ 水溶液中の銅イオンの化学構造式(ア)と、そこにアンモニア水を入れ、さらに、水溶液中の銅イオンにエチレンジアミンを加えたときにできる錯イオンの化学構造式(イ)を書きなさい。
- ④ クロム酸銀の飽和溶液に、銀イオンが0.001 Mになるように銀イオンを加えたときのクロム酸イオンの濃度を求めなさい。ただし、クロム酸銀の溶解度積=1.0×10⁻¹²とする。

(2) 以下の図を見て、次の①、②に答えなさい。

① このような図を何と呼ぶか。

② (ア)～(オ)に最も適する語句または核種を入れなさい。



平成28年度第1次募集（平成27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

(3) 0.100 M の Fe^{2+} 溶液を 0.0200 M の MnO_4^- 溶液で滴定したい。次の①～④に答えなさい。

- ① この滴定は、酸性・中性・アルカリ性のうち、どの液性の条件下で行われるべきか。また、その場合、液性の調整用に用いられる物質の化学式を記しなさい。
- ② この反応の電位を表す一般式の名称を記し、その一般式を書きなさい。ただし、標準状態で、希薄溶液下の条件とし、 E =求める電位、 E^0 =標準酸化還元電位、 T =絶対温度、 n =関与する電子の数、 $[\text{Ox}]$ =酸化体、 $[\text{Red}]$ =還元体、 F =ファラデー定数、 R =気体定数として式を書きなさい。
- ③ 滴定が 90% 進んだ段階でのこの系の電位を求めなさい。また、計算の過程も記しなさい。ただし、25°C での標準状態で、 $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0.77 \text{ V}$ 、 $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=1.51 \text{ V}$ とする。また必要なら、 $\log_{10}2=0.30$ 、 $\log_{10}3=0.48$ 、 $\log_{10}5=0.70$ 、 $\log_e 10=2.303$ 、 $F=96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を使用すること。
- ④ この反応の当量点での電位を求めなさい。また、計算の過程も記しなさい。

(4) 次の①～⑤について、最も適当なものの記号を選び記しなさい。

- ① 0.01 M の Na_2SO_4 溶液のイオン強度はどれか。
(a) 0.01 (b) 0.02 (c) 0.03 (d) 0.04 (e) 0.05
- ② 陰イオンの分析において、用いる分属試薬の組み合わせとして適当なものはどれか。
(a) $\text{AgNO}_3, \text{HCl}$ (b) $\text{BaCl}_2, \text{KOH}$ (c) HCl, HNO_3 (d) $\text{AgNO}_3, \text{BaCl}_2$ (e) NaOH, KOH
- ③ ある計測結果としてつぎの 5 つ (0.1100, 0.1105, 0.1110, 0.1095, 0.1085) を得た。
このとき、 Q テストにおける Q 値はどれか。
(a) 0.3000 (b) 0.4000 (c) 0.5000 (d) 0.6000 (e) 0.7000
- ④ 重量分析において、目的物質の秤量形として望まれる事柄はどれか。
(a) 重量分析係数が小 (b) 重量分析係数が大 (c) 沈殿形と同じ化学式 (d) ろ過しやすい形状
- ⑤ 沈殿の生成において、生成した沈殿粒子が微細になるのはどれか。
(a) 過飽和度が小さいとき (b) 過飽和度が大きいとき (c) 不飽和度が小さいとき
(d) 不飽和度が大きいとき

平成28年度第1次募集（平成27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)～(4)の間に答えなさい。

(1) 1100 K と 400 K の間で働くカルノーサイクル（理想熱機関）に関する下記の①～

⑤の間に答えなさい。導出する過程も書きなさい。

- ① カルノーサイクルの第一の過程は理想気体の可逆的等温膨張である。これに続く3つの過程は何か。順番に書きなさい。
- ② 1 mol の理想気体を 1100 K で 10 bar から 1 bar に可逆的等温膨張させた。この過程で熱機関がする仕事量を求めなさい。 $\ln 10 = 2.30$, 気体定数 (R) は $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ として計算しなさい。
- ③ ②の過程で熱機関が外部から吸収する熱量はいくらか。
- ④ カルノーサイクルを一巡させたときの系（熱機関）のエントロピー変化はいくらか。
- ⑤ この熱機関の熱効率 (η) はいくらか。

(2) 一定温度、全圧 P の下で $\text{SO}_3(\text{g})$ が次のような反応に従って解離する。



この反応の圧平衡定数を K_p 、 SO_3 の解離度を α とし、気体は、完全（理想）気体として扱ってよいものとする。 K_p を α と P を用いて書きなさい。計算の過程も書きなさい。

平成28年度第1次募集（平成27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

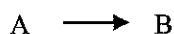
一般入試

材料生産システム専攻
素材生産科学・応用化学

B3

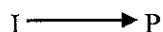
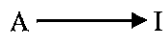
専門科目（物理化学） 6 / 10 頁

(3) 不可逆二次反応



を考える。速度定数を k とする。A の初濃度を $[A]_0$, B の初濃度 0 とする。この反応の半減期 $t_{1/2}$ が 10 min であったとすると、反応開始後 30 min における A の濃度を、 $[A]_0$ を用いて書き表しなさい。計算の過程も書きなさい。

(4) 下記の逐次素反応について考える。



反応 $A \rightarrow I$, $I \rightarrow P$ の速度定数はそれぞれ k_1 , k_2 とする。A の初濃度を $[A]_0$ とし、I と P の初濃度は 0 とする。また、時間 t 後の A, I, P の濃度を、 $[A]$, $[I]$, $[P]$ とする。下記の①～③の間に答えなさい。導出する過程も書きなさい。

- ① 時間 t 後の濃度 $[A]$ を t , k_1 , $[A]_0$ を用いて書き表しなさい。
- ② I は A から生成するが、消費して P となる。I の正味の生成速度 $\left(\frac{d[I]}{dt}\right)$ と P の生成速度 $\left(\frac{d[P]}{dt}\right)$ を $[A]$, $[I]$, k_1 , k_2 を用いて書き表しなさい。
- ③ 時間 t 後の濃度 $[I]$ は下記のようになる。

$$[I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [A]_0$$

$[I]$ が最大濃度となるのに要する時間 t_{\max} を k_1 , k_2 を用いて書き表しなさい。

平成28年度第1次募集（平成27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（有機化学）

7 / 10 頁

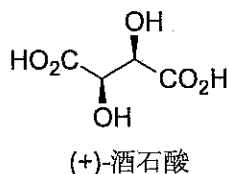
[IV] 次の(1)～(6)の間に答えなさい。

(1) カルボン酸(RCO_2H)の酸としての強さは、次式で表される水中における反応での $\text{p}K_a$ 値で示される。次の①、②のカルボン酸の組み合わせで、どちらの $\text{p}K_a$ 値が小さいか答えなさい。また、その理由を説明しなさい。



- ① 酢酸($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)とクロロ酢酸($\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$)。
② 安息香酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$)と *p*-ニトロ安息香酸($\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$)。

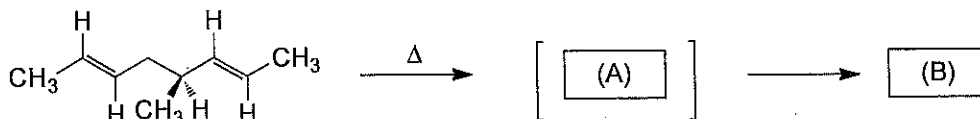
(2) (+)-酒石酸は、下に示した絶対立体配置を有する。次の①～③の間に答えなさい。



- ① (+)-酒石酸の不斉炭素に *R*, *S* を記入しなさい。
② (-)-酒石酸とメソ-酒石酸の絶対立体配置がわかるように、立体構造式を書きなさい。
③ 次の(a)～(e)に適切な数値を答えなさい。

	融点 [°C]	比旋光度 [°]	密度 [g/cm ³]
(+)-酒石酸	170	+12	1.76
(-)-酒石酸	(a)	(b)	(c)
メソ-酒石酸	148	(d)	1.67
(±)-酒石酸	206	(e)	1.78

(3) 次の転位反応を行った。□(A)の遷移状態と□(B)の生成物を、立体化学を明記した構造式で答えなさい。



平成28年度第1次募集（平成27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

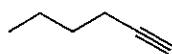
材料生産システム専攻
素材生産科学・応用化学

B3

専門科目（有機化学）

8 / 10 頁

(4) 1-ヘキシンおよびその誘導体を用いて、次の①～⑤の反応を行った。生成物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。



1-ヘキシン

- ① 1-ヘキシンを1当量の Br_2 と反応させた。
- ② 1-ヘキシンを $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ と反応させた。
- ③ 1-ヘキシンを NaNH_2 で処理した後、ベンジルブロミド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$) と反応させた。
- ④ ③で得られた生成物を、Lindlar 触媒を用いて過剰量の H_2 と常温常圧下で反応させた。
- ⑤ ③で得られた生成物を、パラジウム触媒を用いて過剰量の H_2 と常温常圧下で反応させた。

(5) (a)～(e)の5種類のハロゲン化合物を用いて(i)と(ii)の定性試験を行った。次の①～⑤の間に答えなさい。

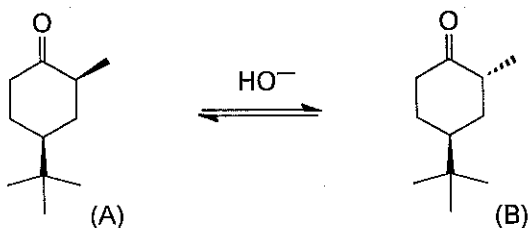
ハロゲン化合物 (a) *n*-ブチルブロミド (b) *s*-ブチルブロミド (c) *t*-ブチルブロミド
(d) ブロモベンゼン (e) ベンジルブロミド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$)

定性試験

- (i) 試験管にハロゲン化合物を1滴とり、 AgNO_3 のエタノール溶液1 mLを加え室温で振り混ぜる。変化のない場合は50°Cの湯浴で加熱する。
- (ii) 試験管にハロゲン化合物を1滴とり、NaIのアセトン溶液1 mLを加え室温で振り混ぜる。変化のない場合は40°Cの湯浴で加熱する。

- ① (i)でのみ、室温で速やかに変化するハロゲン化合物を記号で答えなさい。
- ② (ii)でのみ、室温で速やかに変化するハロゲン化合物を記号で答えなさい。
- ③ (i)と(ii)の両方で、室温で速やかに変化するハロゲン化合物を記号で答えなさい。
- ④ (i)と(ii)の両方で、加熱しても変化しないハロゲン化合物を記号で答えなさい。
- ⑤ ③で答えたハロゲン化合物が、(i)と(ii)の両方で速やかに変化する理由を説明しなさい。

(6) 化合物AおよびBは塩基処理により相互変換する。その理由を答えなさい。また、平衡はどちらの化合物に偏るか、説明しなさい。



平成28年度第1次募集 (平成27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)

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。

ビニル基を①重合して得られる②, ③, ④, ⑤, ⑥は、五大汎用樹脂と呼ばれる。エチレンを高圧ラジカル重合することで②が得られ、⑦触媒で重合することで③が得られる。②は副反応により、⑧が多く結晶化度が低くなる。

エチレンにメチル基が置換したモノマーを重合して得られる④には、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。

側鎖がベンゼン環の⑤は、試薬を側鎖と反応させて官能基を導入することで機能化が可能である。例えば、⑤に濃硫酸を反応させ⑫化することで、⑬が得られる。

難燃性と電気絶縁性の⑥は、絶縁材として電線被覆などに用いられる。また、⑥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) 付加, (イ) 縮合, (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) 低密度ポリエチレン, (ケ) 高密度ポリエチレン,
(コ) ポリウレタン, (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) ポリ酢酸ビニル, (ソ) ポリビニルアルコール, (タ) Ziegler-Natta, (チ) Grubbs,
(ツ) 枝分かれ, (テ) ラメラ, (ト) 陽イオン交換樹脂, (ナ) 陰イオン交換樹脂, (ニ) アタクチック,
(ヌ) タクチック, (ネ) イソタクチック, (ノ) シンジオタクチック, (ハ) シス, (ヒ) トランス,
(フ) スルホン, (ヘ) アミノ, (ホ) ニトロ

(2) 次の①～⑧のカテゴリーに適する高分子化合物について、A群とB群からモノマーをそれぞれ一つずつ選び、これを重合して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。同じモノマーを何度用いても構いません。

- ① ポリエステル ② ポリアミド ③ ポリ尿素
④ 共役高分子 ⑤ ポリカーボネート ⑥ ブロック共重合体
⑦ ポリウレタン ⑧ フェノール樹脂

A群：エチレングリコール、パラフェニレンジアミン、ヘキサメチレンジイソシアネート、
ビスフェノールA、1,4-ジプロモベンゼン、スチレン、ホルムアルデヒド

B群：塩化テレフタロイル、ヘキサメチレンジアミン、1,4-ブタンジオール、ホスゲン、
1,4-ジエチルベンゼン、ブタジエン、フェノール

平成28年度第1次募集(平成27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。

通常、高分子化合物は、 \square (ア) \square を持つため、分子量を平均分子量として表す。 \textcircled{i} 求められる平均分子量は測定法によってその値が異なる。例えば、 \textcircled{ii} 浸透圧法からは \square (イ) \square 平均分子量、 \textcircled{iii} 光散乱法からは \square (ウ) \square 平均分子量が求められる。

- ① 空欄 \square (ア) \square ～ \square (ウ) \square 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、浸透圧法から求めた平均分子量と光散乱法から求めた平均分子量が同程度になる場合もあるが、どのような重合法で可能となるか答えなさい。
- 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 を用いて浸透圧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、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) 高分子希薄溶液の熱力学的性質について、次の①～⑧の一連の間に答えなさい。

- ① 高分子と溶媒の混合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 溶液中の溶媒と高分子のモル数をそれぞれ n_s, n_p 、溶媒と高分子の体積分率をそれぞれ ϕ_s, ϕ_p としたとき、 ΔS_m について n_s, n_p, ϕ_s, ϕ_p および気体定数 R を用いて表しなさい。
- ③ 溶質と溶媒を混合するとき、溶質の体積分率が同じ場合、高分子物質と低分子物質では、高分子物質の方が溶けにくいことについて、 ΔS_m から答えなさい。
- ④ Flory-Hugginsの相互作用パラメータを χ としたとき、 ΔH_m について n_s, ϕ_p, χ, R, T を用いて表しなさい。
- ⑤ ΔH_m を小さくするためには、良溶媒と貧溶媒どちらを選んだらよいか、理由とともに答えなさい。
- ⑥ 高分子と溶媒の混合によって生じる溶媒の化学ポテンシャル変化 $\Delta\mu_m$ について、 $\phi_s, \phi_p, \chi, R, T$ および高分子と溶媒のモル体積比 p を用いて表しなさい。
- ⑦ 一定温度での溶媒の蒸気圧を P_s 、溶液の蒸気圧を P_p としたとき、 $\ln(P_p/P_s)$ を ϕ_p, χ, p を用いて表しなさい。
- ⑧ 高分子溶液ではRaoultの法則が成り立たないことを説明しなさい。