

平成28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、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 選択した問題について、解答用紙中の問題番号を○で囲むこと。（例、 11）
- 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。

専門科目（無機化学）

1 / 10 頁

[I] 次の(1)～(4)の問に答えなさい。

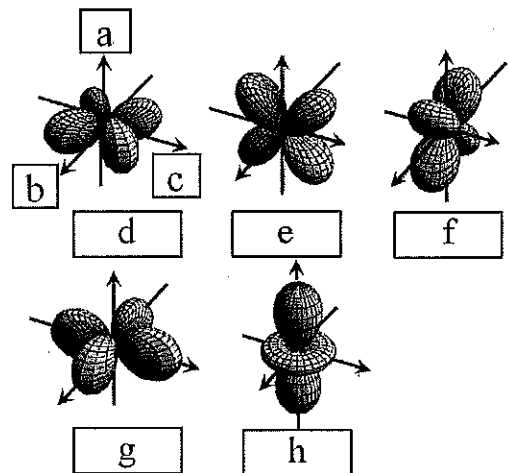
(1) 右の図は3d軌道関数の空間的分布を示している。

次の問に答えなさい。

① a, b および c は直交座標系の軸を示している。5つの軌道はすべて同じ方向をもつ座標軸で描かれている。a, b, c はそれぞれ x, y, z 軸のどれに相当するか答えなさい。

② 5つの3d軌道関数の記号を解答用紙の d, e, f, g および h 欄に答えなさい。

③ $2p_x$ 軌道と分子軌道を形成することができる3d軌道は何か答えなさい。その際、適当な図を作図してその理由を説明しなさい。



(2) 次の各文の下線部に誤りがあれば訂正し、なければ「訂正なし」と答えなさい。

- ① 水素の放電現象から生ずる光のうち、人間の目で観測できるのはライマン系列である。
- ② 反磁性体の有効磁気モーメントは必ず正になる。
- ③ 2つの原子軌道から分子軌道を形成するとき、結合性軌道と非結合性軌道ができる。
- ④ SO_2 分子は直線型分子である。
- ⑤ 希土類元素の安定な酸化状態は一般的には 2+ である。
- ⑥ 原子力発電所の事故において発生する人体に非常に有害な放射性の元素はセシウムとカリウムなどである。

平成28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）

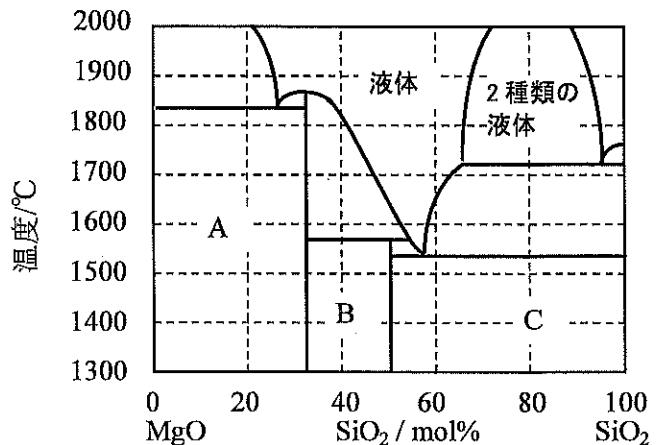
2 / 10 頁

(3) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ と $[\text{CoF}_6]^{3-}$ をそれぞれ含む水溶液がある。次の問に答えなさい。

- ① $[\text{FeF}_6]^{3-}$ と $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の英語名称をそれぞれ答えなさい。
- ② $[\text{FeF}_6]^{3-}$ と $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の中心原子の電子配置を $t_{2g}^m e_g^n$ (m と n は整数)の形式で答えなさい。
- ③2つの水溶液のうち一つは無色で、一方は薄い青色を呈している。それぞれどちらの錯体に相当するか答えなさい。その際、電子遷移の観点に基づいてその理由を説明しなさい。

(4) 次の図は $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 二成分系の相図である。次の問に答えなさい。

- ①この系には MgO と SiO_2 以外に2種類の化合物が生成する。その化学式を書きなさい。
- ②B と C の領域の境界に出現する化合物が融解するときの挙動を何というか答えなさい。
- ③図の領域 A, B, C に存在する物質はそれぞれ何か, 答えなさい。



平成28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）

3 / 10 頁

[II] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) 次の①, ②の間に答えなさい。いずれも計算の過程を簡潔に示しなさい。

① ある実験で得られたデータは, 0.1014, 0.1019, 0.1013, 0.1012, 0.1016, 0.1015であった。0.1019は棄却すべきかどうか, Qテストによる検定を行って判断しなさい。

ただし, 測定度数6では, 棄却係数Q(信頼限界90%): $Q_{0.90}=0.56$ とする。

② NaCl $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, KNO_3 $0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ および K_2SO_4 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を含む水溶液中のイオン強度を求めなさい。

(2) $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸ナトリウム水溶液 50 cm^3 に少過剰の塩化バリウム水溶液を加えた。次の

①, ②の間に答えなさい。必要なら, $\text{Ba}=137$, $\text{Cl}=35$, $\text{S}=32$, $\text{Na}=23$, $\text{O}=16$ を用いなさい。

① 生成する沈殿の化学式と色をそれぞれ答えなさい。

② 生成する沈殿の質量 (mg) を求めなさい。

(3) 下記の(a), (b)の手順で, 試料水中のカルシウムイオンとマグネシウムイオンとを定量した。次の

①～④の間に答えなさい。ただし原子量は, $\text{C}=12.0$, $\text{O}=16.0$, $\text{Mg}=24.3$, $\text{Ca}=40.1$ とする。

(a) 試料水 50.0 cm^3 をコニカルビーカーに入れ, pH 10 の緩衝液 1 cm^3 と BT 指示薬 1 滴とを加え, 0.01 M の EDTA 溶液 (ファクター $f=1.01$) で滴定したところ終点までに 1.52 cm^3 要した。

(b) 試料水 50.0 cm^3 をコニカルビーカーに入れ, 8 M 水酸化カリウム溶液を約 5 cm^3 加え, NN 指示薬粉末を約 0.1 g 加え, 0.01 M の EDTA 溶液 ($f=1.01$) で滴定したところ終点までに 1.09 cm^3 要した。

① 上記の(a), (b)において, 定量される金属イオンをそれぞれ化学式で記しなさい。

② 試料水中の全硬度 ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) を求めなさい。

③ 試料水 1.00 dm^3 中のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの質量 (mg) を求めなさい。

④ EDTA がキレート滴定用の試薬として適している理由を述べなさい。

平成28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

- (4) 下記は、X線分析に関する文章である。(①)～(⑦)にあてはまる最も適する語句を下の語群から選び、記号を解答欄に記しなさい。また、, にあてはまる式を解答欄に記しなさい。

フィラメント(陰極)から発生した熱電子は、陰極と陽極(対陰極)との間に印加された電圧によって加速され、ターゲット(陽極, 対陰極)に衝突する。この時、X線が発生する。X線は、その発生原因により、(①)X線と(②)X線とに大別される。(①)X線のエネルギー分布は非連続で、内殻軌道電子が失われた後の空席に他の軌道電子が入り、両軌道電子の(③)の差に等しいエネルギーのX線が発生する。例えばL殻→K殻に落ちる電子により発生するものを(④)線と呼ぶ。また、各元素の(①)X線の振動数(あるいは波長)と原子番号との関係を示す法則を(⑤)の法則という。この法則は、振動数を ν 、光速を c 、波長を λ 、原子番号を Z 、また比例定数を A 、K殻、L殻、M殻…によって決まる定数を s とすると、と表すことができる。一方、(②)X線は、高速電子が原子核近くの電場中で(⑥)を受けて進行方向を変えると、失ったエネルギーに等しいエネルギーのX線が発生し、そのエネルギー分布は連続である。

また、結晶によってX線(や粒子線)の回折が生じる条件を与える式を(⑦)の式という。この式は、結晶格子の面間隔を d 、X線(や粒子線)の入射角を θ 、波長を λ とすると、で与えられる。

[語群] (ア)励起 (イ)吸収 (ウ)透過 (エ)特性 (オ)制動 (カ)散乱 (キ)波長 (ク)振動数 (ケ)波数 (コ)運動エネルギー (サ)結合エネルギー (シ)分子間力 (ス)クーロン力 (セ)Compton (ソ)Moseley (タ)Thomson (チ)Bragg (ツ) K_α (テ) K_β (ト) L_α (ナ) L_β

- (5) ^{40}K は分岐壊変を行い、 β^- 壊変が89%、EC壊変が11%である。次の①、②の間に答えなさい。
- ① ^{40}K の β^- 壊変およびEC壊変によって生成する核種をそれぞれ答えなさい。
- ② ^{40}K の半減期は 1.3×10^9 年(= 4.1×10^{16} 秒)である。 β^- 壊変の部分半減期を求めなさい。ただし、必要なら $\ln 2 = 0.693$ を用いなさい。

平成28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)～(4)の間に答えなさい。

- (1) 300 K, 1 bar におけるシュウ酸の燃焼熱は 252 kJ mol^{-1} である。下記の表（すべて 300 K, 1 bar における値）を用いて、下記の①～③の量を求めなさい。答えは有効数字3桁とし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として計算しなさい。また、定圧熱容量は温度に依存しないものとする。

	標準生成エンタルピー $\Delta_f H / \text{kJ mol}^{-1}$	定圧熱容量 $C_p / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{H}_2 (\text{g})$	0	28.9
$\text{O}_2 (\text{g})$	0	29.3
$\text{C} (\text{s})$	0	8.8
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	-286	75.3
$\text{CO}_2 (\text{g})$	-394	37.2
$(\text{COOH})_2 (\text{s})$		97.9

- ① 300 K における標準生成エンタルピー $\Delta_f H$ (300 K)
 ② 400 K における標準生成エンタルピー $\Delta_f H$ (400 K)
 ③ 300 K でシュウ酸 1 mol が燃焼したときの系全体の内部エネルギー変化 ΔU (300 K)

- (2) 二塩化スルフリル SO_2Cl_2 は沸点 342 K の物質である。下記の①～③の間に答えなさい。気体は理想気体とし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として計算しなさい。答えは有効数字3桁とする。

- ① SO_2Cl_2 $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ を $1.00 \times 10^3 \text{ cm}^3$ の容器に入れて 375 K に保った。すべての SO_2Cl_2 が分解することなく蒸気として存在するとした場合、容器中の圧力を求めなさい。
 ② 実際には SO_2Cl_2 の一部は SO_2 と Cl_2 に分解する。375 K で平衡状態に到達したときの容器中の全圧力は $2.14 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。この混合気体に含まれる SO_2Cl_2 , SO_2 , Cl_2 のモル分率を求めなさい。
 ③ ②における圧平衡定数 (K_p) を求めなさい。

平成28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

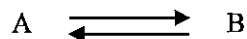
素材生産科学・応用化学

B3

専門科目（物理化学）

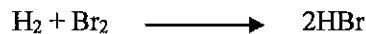
6 / 10 頁

(3) 温度 T_0 で平衡状態にある可逆1次反応系（その濃度を $[A]_0$, $[B]_0$ とする。）

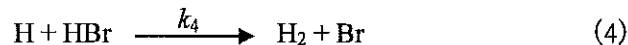
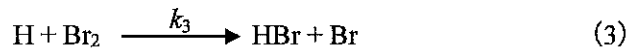
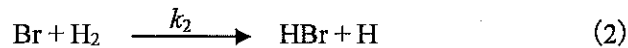
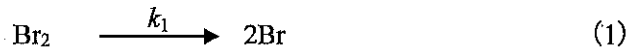


は、温度が T_1 に急に変化したとき、反応系は新しい平衡状態に向かって変化する。この温度変化による平衡濃度の変化を追跡し、反応速度を求める方法は緩和法として知られている。温度変化は濃度変化と比べて十分に速いものとする。温度 T_1 における正、逆反応の速度定数をそれぞれ k_a , k_b とする。温度変化直後(時間 $t=0$) における A の濃度と、温度 T_1 における平衡濃度 $[A]_{eq}$ の差を x_0 とする。時間 t 後の A の濃度 $[A]$ と平衡濃度 $[A]_{eq}$ の差 x を、 t , x_0 , k_a , k_b を用いて書きなさい。

(4) 臭素と水素が反応して臭化水素を生成する反応



は、下記に示す素反応 (1) ~ (5) で進行する。



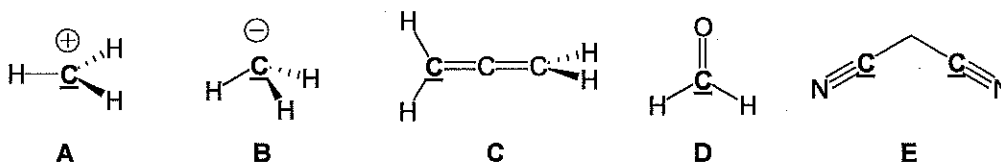
素反応 (1) ~ (5) の速度定数を k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 とし、時間 t 後の Br_2 , Br , H_2 , HBr , H の濃度を、 $[Br_2]$, $[Br]$, $[H_2]$, $[HBr]$, $[H]$ とする。反応中は Br および H の濃度が極めて小さく、定常状態の近似が適用できるものとして、 HBr の生成速度 $\left(\frac{d[HBr]}{dt}\right)$ を速度定数、 $[Br_2]$, $[H_2]$, $[HBr]$ を用いて書きなさい。

専門科目 (有機化学)

7 / 10 頁

[IV] 次の (1) ~ (5) の間に答えなさい。

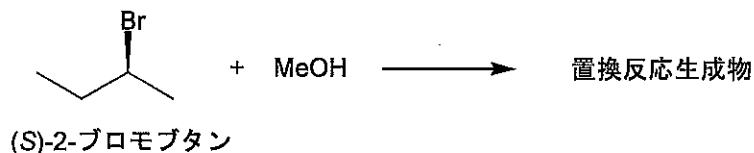
(1) 有機化合物 A~E の電子および軌道に関する問①および②に答えなさい。



① 構造式に省略されている全てのローンペアを、解答欄の構造式に書き足しなさい。ただし、A~Eの中にはローンペアを持たないものもある。

② 構造式中の太字で示された炭素原子の混成軌道の種類を答えなさい。

(2) (S)-2-ブロモブタンとメタノールの求核置換反応に関する問①~④に答えなさい。

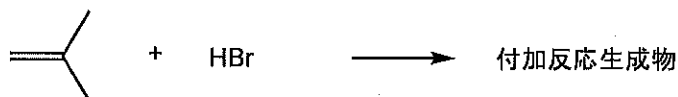
① 反応が S_N1 機構で進行した時、立体化学がわかるように中間体を含めた反応機構を示しなさい。② 反応が S_N2 機構で進行した時、立体化学がわかるように遷移状態を含めた反応機構を示しなさい。

③ 生成物は光学異性のモル比が 4 : 1 の光学活性体であった。主生成物を絶対立体配置を明示して構造式で答えなさい。

④ S_N1 機構由来の生成物と S_N2 機構由来の生成物のモル比を、光学異性体比を基に見積もり X : Y のように整数比で答えなさい。

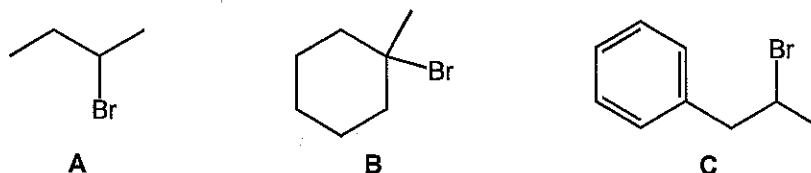
(3) アルケンと HBr の求電子付加反応に関する問①~③に答えなさい。

① 2-メチルプロペンの HBr 付加反応の主生成物を構造式で答えなさい。



② ①で答えた主生成物が生成する反応機構を示しなさい。

③ 次の臭化物 A~C を主生成物として与える全てのアルケンを、幾何異性体も区別して構造式で答えなさい。



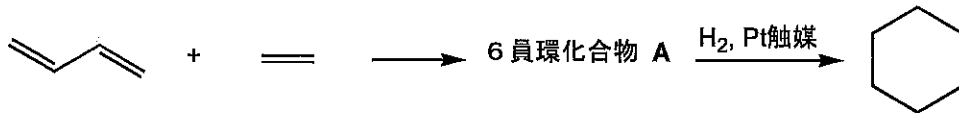
専門科目（有機化学）

8 / 10 頁

(4) シクロヘキサンおよびその誘導体に関する問①～⑤に答えなさい。

① シクロヘキサンをスキーム1に従って合成した。ブタジエンとエチレンから生成する6員環化合物Aを構造式で答えなさい。

スキーム1

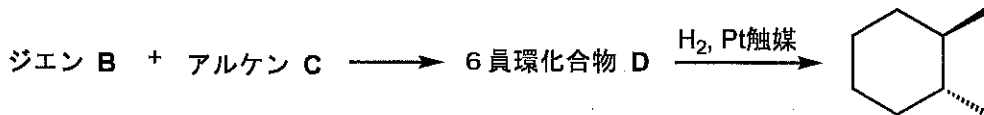


② 6員環化合物Aが生成する反応は人名反応である。反応の名称を答えなさい。

③ 6員環化合物Aは中間体を経ずにブタジエンとエチレンから直接生成する。この様に、中間体を経ずに生成物を与える反応を何と言うか。一般名を答えなさい。

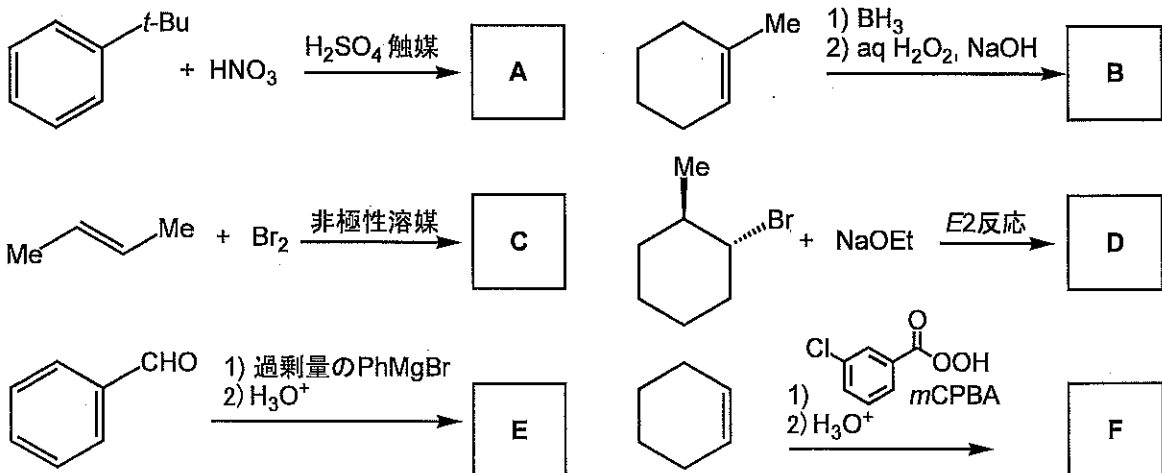
④ スキーム1を応用して *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンを合成した。合成ルートをスキーム2に示す。ジエンB、アルケンC、および6員環化合物Dを構造式で示しなさい。

スキーム2



⑤ *trans*-1,2-ジメチルシクロヘキサンの最安定立体配座を示しなさい。ただし、6員環上の水素原子を省略してはいけません。

(5) 次の有機反応の主生成物[A]～[F]を構造式で答えなさい。必要であれば立体化学を明示しなさい。



平成28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。

高分子は高い①を有するために低分子に見られない特有な性質を示す。高分子は一般的には①が約②以上の鎖状の③と定義される。多くの合成高分子は原料モノマーに由来する繰り返し単位を持ち、一種類のモノマーから得られる高分子を④、二種類のモノマーから得られる高分子を⑤と呼ぶ。⑤の中には規則性の無い⑥、枝と幹からなる⑦などが知られている。⑥は通常⑧で得られ、⑦は⑨を利用して合成できるマクロモノマーを用いて得ることができる。⑧は通常4つの素反応として、開始反応、生長反応、⑩、⑪からなる。⑨では⑩、⑪が殆ど起こらない。通常の⑧では、⑪のため①が低下し、また枝分かれが生じる原因となる。高分子を合成する方法には、モノマーから直接合成する以外に、既に存在する高分子の側鎖の化学反応で得る⑫がある。⑫は対応するモノマーが不安定で存在しない場合や、天然高分子が原料として容易に入手できる場合に利用される。前者の例として、⑬の加水分解による⑭の合成が、後者については⑮の合成が有名である。

語群 (ア) 密度, (イ) 分子量, (ウ) 重合収率, (エ) 千, (オ) 一万, (カ) 十万, (キ) 百万, (ク) 分子, (ケ) 超分子, (コ) ポリマー, (サ) 単独重合体, (シ) 共重合体, (ス) ランダム共重合体, (セ) ブロック共重合体, (ソ) グラフト共重合体, (タ) 星形ポリマー, (チ) ラジカル重合, (ツ) リビング重合, (テ) 再開始反応, (ト) 停止反応, (ナ) 連鎖反応, (ニ) 連鎖移動反応, (ヌ) 解重合, (ネ) 高分子反応, (ノ) 分解反応, (ハ) ポリビニルアルコール, (ヒ) ポリビニル酢酸, (フ) ポリ酢酸ビニル, (ヘ) 酢酸セルロース, (ホ) タンパク質

(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 ポリプロピレン | ② ポリ塩化ビニル |
| ③ ポリアクリルアミド | ④ ポリ(<i>p</i> -メチルスチレン) |
| ⑤ PET | ⑥ シスポリフェニルアセチレン |
| ⑦ ポリジメチルシロキサン | ⑧ ポリ(<i>p</i> -フェニレンオキシド) |

平成28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) 透明で柔軟なポリエチレンについて、①～④の間に答えなさい。
- ① このポリエチレンの名称を書きなさい。
 - ② このポリエチレンを得るための重合反応名を書きなさい。
 - ③ このようなポリエチレンの一次構造(高分子の化学構造)の特徴を説明しなさい。
 - ④ ③の特徴を生じさせないためにはエチレンを重合する際、どういう重合触媒を用いれば良いか触媒名を書きなさい。
- (4) ラジカル重合系に、ラジカルと反応を起こすある化合物を添加した場合、それが連鎖移動剤として働くときと、重合停止剤として働くことがある。このような違いが生じる原因を説明しなさい。