

令和2年度第1次募集（令和元年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（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）
- 5 解答時間は，120分である。
- 6 下書きは，問題冊子の余白を使用すること。

[I] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) 下記の①～⑥の文章の下線部には誤りがある。下線部のみを書き直し正しい文章としなさい。

- ① ボルン解釈によると、波動関数の絶対値は電子の存在確率に比例する。
- ② 希土類の3d軌道には全部で14個の電子を収容することができる。
- ③ イオン結晶中のCu<sup>+</sup>イオンのd軌道には5個の電子が収容されている。
- ④ 主量子数が3の電子軌道には、電子が全部で28個まで入る。
- ⑤ 1つの電子軌道には、同一のスピン量子数をもつ2個の電子が入ることができる。
- ⑥ 3d軌道の方位量子数は3である。

(2) 希土類元素に関する次の①～④の間に答えなさい。

- ① Ceイオンの安定な価数とその時のf電子数を答えなさい。
- ② Gdイオンの安定な価数とその時のf電子数を答えなさい。
- ③ 希土類元素において原子番号が大きくなるほど原子半径およびイオン半径が小さくなる現象を何と呼ぶか答えなさい。
- ④ ③の現象がなぜ起こるのか説明しなさい。

(3) 下記の図は絶縁体、半導体、金属の典型的な電気伝導度  $\sigma$  (S cm<sup>-1</sup>) の温度  $T$  (K) に対する依存性を表している。図中の直線はそれぞれ絶縁体、半導体、金属のどれに相当するか答えなさい。

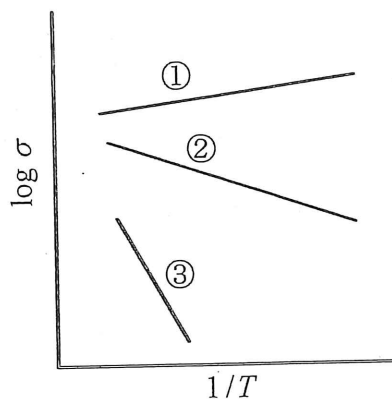


図1 固体の電気伝導度

(4) 下記の文章の①～④に適切な語または語句を答えなさい。

元素は、長周期型周期表の中で同じ族の縦の類似性が著しい( ① ) 元素および長周期型周期表の中央部を占めて横の類似性を示す( ② ) 元素に大別される。( ① ) の価電子は、( ③ ) および( ④ ) 軌道にある。

(5) 下記の文章は、7つの晶系において結晶軸が直角に交わっている3つの晶系の説明である。それぞれの晶系の名前を答えなさい。

- ① 最も対称性が高く、3本の結晶軸がすべて同じ長さを持つ。
- ② 2本の軸が同一平面上にあって同じ長さを持つが、主軸はそれよりも長い、もしくは短くなっている。
- ③ 3本の長さが異なる軸がそれぞれ直角に交差している。

## 専門科目（分析化学）

[II] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) 以下の①～③に示す滴定法について、滴定の名称を書きなさい。また各滴定における終点の判別方法について簡単に述べなさい。

- ① 炭酸ナトリウム溶液を塩酸によって滴定する。この時、指示薬としてメチルオレンジを用いる。
- ② 水道水中のカルシウムとマグネシウムの全量を EDTA 溶液によって滴定する。指示薬として、金属指示薬である BT (Eriochrome Black T) を用いる。
- ③ 硫酸酸性下で、硫酸鉄(II) 溶液を過マンガン酸カリウム溶液によって滴定する。

(2)  $\text{NaCl}$   $0.100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{KNO}_3$   $0.030 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  および  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $0.020 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  を含む水溶液中のイオン強度を求めなさい。

(3)  $100 \text{ cm}^3$  の水に溶けている  $0.20 \text{ g}$  のヨウ素 ( $\text{I}_2$ ) を  $100 \text{ cm}^3$  の四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) で抽出する。 $\text{CCl}_4$  と水との間における  $\text{I}_2$  の分配比は 90 である。 $\text{CCl}_4$  により  $\text{I}_2$  を、①  $100 \text{ cm}^3$  で 1 回抽出、②  $50 \text{ cm}^3$  で 2 回抽出するとき、それぞれの場合に水溶液側に残る  $\text{I}_2$  の百分率 (%) を求めなさい。

(4) ICP 発光分析 (ICP-AES) および ICP 質量分析 (ICP-MS) に関する以下の①～③の間に答えなさい。

(a) ICP は高周波誘導 (27.12 MHz の周波数の電流) によって励起されたアルゴン (Ar) プラズマである。プラズマ発生に重要な放電管であるトーチは、外径約 18 mm の同軸の三重管 (材質は石英ガラス) 構造をしており、(b) アルゴンガスを流し続ける必要がある。ICP プラズマの温度は 3000～6000 K であって、そこに溶液試料を霧状にして導入すると、溶液中の原子は励起されて原子スペクトル線を発光するが、同時に一部はイオン化する。発光によるスペクトルを分析するのが ICP 発光分析、イオンを計測するのが (c) ICP 質量分析 である。

- ① 下線部(a)に示した ICP は何の略称か英語および日本語で答えなさい。
- ② 下線部(b)において用いられるアルゴンガスの役割について答えなさい。
- ③ 下線部(c)の分析法の主な用途について簡単に答えなさい。

(5) 原子核に関する次の文章を読んで、以下の①～③の間に答えなさい。

安定な原子核の質量は構成核子の質量の総和よりも小さく、(a) 両者の質量差 が原子核の結合エネルギーになっている。例えば、 ${}^4\text{He}$  の原子核は、(b) 個の中性子と (c) 個の陽子からなるが、 ${}^4\text{He}$  の原子核の質量の実測値は  $4.001510 \text{ u}$  ( $\text{u}$ : 原子質量単位) であるため、中性子と陽子の質量を用いると (d) 核子 1 個あたりの結合エネルギーを求めることができる。

- ① 下線部(a)の質量差を何と呼ぶか答えなさい。
- ② (b), (c) にあてはまる適当な数値を記しなさい。
- ③ 下線部(d)に関して、 ${}^4\text{He}$  原子核の核子 1 個あたりの結合エネルギーを MeV 単位 (有効数字 3 桁) で求めなさい。ただし、中性子 =  $1.008665 \text{ u}$ , 陽子 =  $1.007276 \text{ u}$ ,  $1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$  とする。

専門科目（物理化学）

[Ⅲ] 次の（１），（２）の間に答えなさい。

（１） 体積変化による仕事（膨張仕事）以外の他の仕事がないとき（電気化学的エネルギー等の非膨張仕事がないとき），微小変化に対する系のエンタルピーの変化量（ $dH$ ）が，定圧変化のときには系に与えられる熱に等しくなることを下記のように証明した。【 ① 】～【 ⑥ 】に適当な式を入れなさい。 $U, H, T, P, V$  はそれぞれ系の内部エネルギー，エンタルピー，温度，圧力，体積を， $dw, dq$  はそれぞれ微小変化の際に系に与えられる仕事と熱とする。

（証明）系の内部エネルギー変化を  $dU$  とすると熱力学第一法則より  $dU$  は  $dw, dq$  で【 ① 】と書ける。 $dw$  は周囲の圧力（外圧） $P_{ex}$  と系の体積変化  $dV$  で  $dw =$  【 ② 】と書けるから，これを①式に代入すると  $dU =$  【 ③ 】が得られる。ここで定圧変化では始状態と終状態で外圧と系の圧力が等しくなるから③式で  $P_{ex} = P$  として扱っても支障がない。微小変化の始状態と終状態の内部エネルギーをそれぞれ  $U_1, U_2$ ，体積を  $V_1, V_2$  とすると， $dV = V_2 - V_1$  であり， $dU = U_2 - U_1$  であるから，これらの関係を使って③式を始状態と終状態の量にそれぞれ整理して書くと  $dq =$  【 ④ 】と書ける。ここで始状態と終状態の系の圧力をそれぞれ  $P_1, P_2$  と書くとする，定圧変化であるから④式において始状態と終状態の  $P$  はそれぞれ  $P_1$  あるいは  $P_2$  に書き換えることができる。一方，エンタルピーの定義から  $U, P, V$  で  $H =$  【 ⑤ 】と書けるから，始状態と終状態のエンタルピーをそれぞれ  $H_1, H_2$  とすると，④式は  $dq =$  【 ⑥ 】となる。これで系のエンタルピーの変化量が，定圧変化のときには系に与えられる熱に等しくなることが導かれた。

（２） 600 K, 1 bar の定温定圧下でアセトン合成する(a)と(b)の２つの反応について，標準反応エンタルピー（ $\Delta_r H^\circ$ ）と  $\ln K_p^\circ$ （ $K_p^\circ$  は標準圧平衡定数）が下表のように分かっているものとする。①～③の間に答えなさい。気体は全て理想（完全）気体として扱うこと。必要ならば気体定数（ $R$ ）は  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  として計算しなさい。有効数字 3 桁で答えなさい。計算の過程も書きなさい。

表

反 応	$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln K_p^\circ$
(a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	57.00	0.800
(b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	【 ア 】	46.0

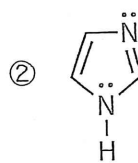
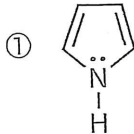
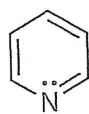
- ① 反応(a)の標準反応ギブズエネルギー（ $\Delta_r G^\circ$ ）を求めなさい。
- ② 反応(a)の標準反応エントロピー（ $\Delta_r S^\circ$ ）を求めなさい。
- ③ 600 K における水蒸気の標準生成エンタルピー（ $\Delta_f H^\circ$ ）は， $-245.00 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。表の【 ア 】に入る反応(b)の標準反応エンタルピー（ $\Delta_r H^\circ$ ）の値を求めなさい。

専門科目（有機化学）

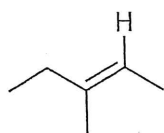
[IV] 次の(1)～(5)の間に答えなさい。

(1) 次の①, ②の化合物は芳香族性を示す。例に示した項目（芳香族性に係わる電子と収容軌道, 窒素原子の非共有電子対と収容軌道および軌道の名称）を明示した構造式を答えなさい。尚, 例で示した構造式は正しいとは限らない。

例

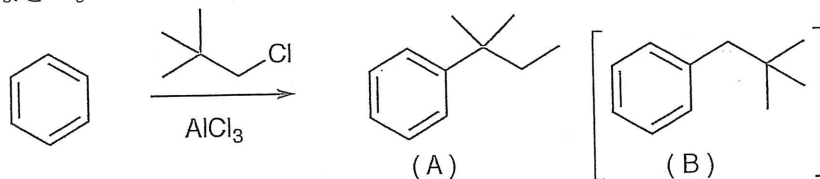


(2) 次のアルケンを用いて反応を行なった。①, ②の間に答えなさい。なお, 鏡像異性体が生じる場合は一方のみを答えればよい。



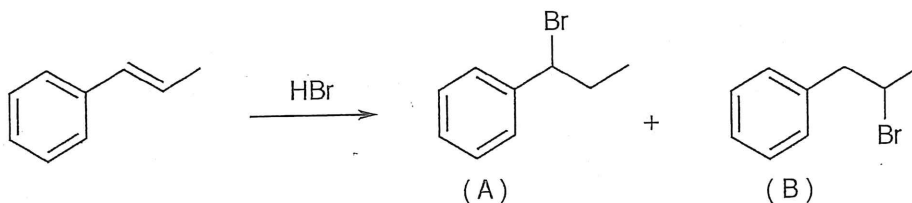
- ① *m*-クロロ過安息香酸(MCPBA)と反応させた。生成物を構造式で答えなさい。  
 ② ①で得られた生成物を PhMgBr と反応させた後, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>でプロトン化し生成物を得た。立体化学を明示して反応機構を説明しなさい。

(3) (B)を合成する目的で次の Friedel-Crafts アルキル化反応を行なったところ(A)が生成した。①, ②の間に答えなさい。

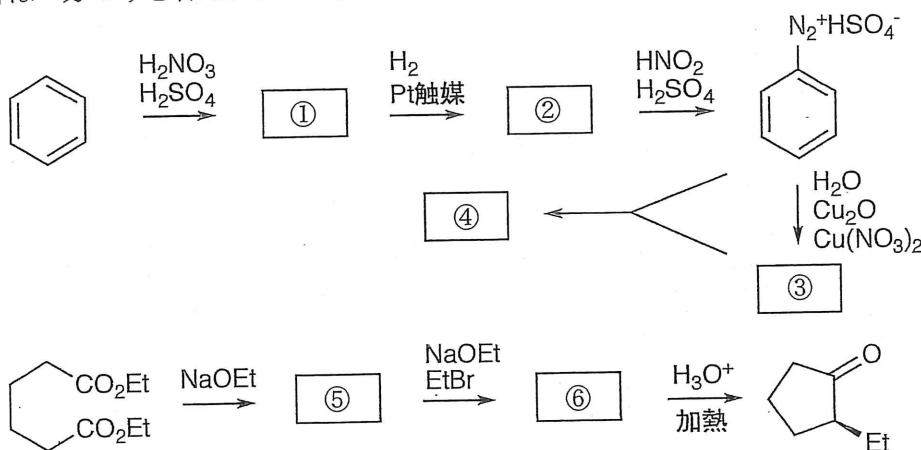


- ① (A)が生成する反応機構を説明しなさい。  
 ② (B)を選択的に合成したい。Friedel-Crafts アシル化反応を用いた合成ルートを答えなさい（反応機構は不要）。

(4) 次の求電子付加反応を行なった場合, (A), (B)の位置異性体が生成する可能性がある。どちらの位置異性体が主生成物となるか, 反応機構を示して説明しなさい。



(5) 次の空欄 ①～⑥ に当てはまる化合物を構造式で答えなさい。なお, 鏡像異性体が生じ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) ~ (ユ) 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。

重合反応の代表例としてラジカル付加重合と重縮合がある。ラジカル付加重合では ① だけでなく通常 ② が必要であり、4つの素反応から成る。素反応の中で ③ は、分子量と重合速度を低下させるが、分子量の制御にも利用される。一方、重縮合で重合度を高めるためには、④ を揃え、⑤ を高めることが重要である。

このような重合で得られる高分子は名前から見ると、高い ⑥ となり、つまり ⑥ の一種である。ではこの高いとはどういう意味かといえば、高分子量つまり分子量が大きいことを示している。多くの教科書では分子量が ⑦ 以上とされている。一般的な高分子の分子量は、生体高分子や ⑧ 法などで合成された高分子を除き、⑨ を持っている。したがって、数平均分子量 ( $M_n$ ) や粘度平均分子量 ( $M_v$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) などが定義され、⑨ の指標として ⑩ が良く用いられる。高分子の分子量は、例えば ⑪ や溶液粘度を用いて相対値として決定でき、また例えば、⑫ や光散乱を用いて絶対的な値を決定できる。

高分子物質は高分子が弱い ⑬ で集合した分子集合体であるため成形性に優れるが、このことは逆に熱に弱い欠点を生じさせている。しかし分子構造を精密に制御し、⑭ を高めることで、耐熱性を向上させることができる。また、高分子は一般的には共有結合から成る有機分子であるため通常絶縁体であるが、主鎖に ⑮ を持つ高分子を主成分に用いると導電体を得ることができる。

語群

- (ア) 誘起力, (イ) 磁力, (ウ) 構造欠陥, (エ) 結晶性, (オ) 共役二重結合,  
 (カ) 二重結合, (キ) 水素結合, (ク) 不純物, (ケ) モノマー, (コ) 開始剤,  
 (サ) 禁止剤, (シ) 連鎖反応, (ス) 連鎖移動反応, (セ) モル比, (ソ) 反応度,  
 (タ) 分子, (チ) 原子, (ツ) 炭化水素, (テ) 粘度, (ト) 約1万, (ナ) マクロモノマー,  
 (ニ) カチオン重合, (ヌ) リビング重合, (ネ) 分子量誤差, (ノ) 分子量分布,  
 (ハ)  $M_v/M_w$ , (ヒ)  $M_w/M_n$ , (フ)  $M_n/M_w$ , (ヘ) IR, (ホ) UV, (マ) GPC, (ミ) VPO,  
 (ム) 引っ張り強度, (メ) 熱分析, (モ) 分子間力, (ヤ) 10,000, (ユ) 10万

(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 ポリ塩化ビニリデン ② ポリアクリル酸 ③ ポリメタクリル酸メチル  
 ④ ポリエチレンテレフタレート ⑤ セバシン酸とヘキサメチレンジアミンから得られる重縮合体  
 ⑥ ポリイソプレンのうちエラストマーとなる幾何異性構造 (名称は不要) ⑦ エチレンとプロピレンの交互共重合体 ⑧ ノメックス

(3) 次のそれぞれの高分子化合物の化学構造式を書き、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の高低を化学構造から推定しなさい。

- ① ケブラー と ナイロン-66  
 ② ポリアクリロニトリル と ポリプロピレン  
 ③ ポリエチレンオキシドとポリジメチルシロキサン  
 ④ ポリアミドとポリウレア