

令和5年度第1次募集（令和4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、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。

[I] 次の（１）～（５）の間に答えなさい。

（１）金属 Na 中の Na 原子が、８の配位数を持つとする。この時の構造として最も適当なものは、単純立方格子、体心立方格子、面心立方格子のいずれであるか答えなさい。

（２）金属 Ag の構造は面心立方格子である。単位格子中に Ag 原子がいくつ含まれているか答えなさい。

（３）体心立方格子に含まれる原子が完全な剛体球であると仮定して、その充填率を有効数字 2 桁で求めなさい。ただし球の体積は、半径 r に対して $(4/3)\pi r^3$ で表されるとする。
計算に必要であれば、 $\pi = 3.14$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ の数字を用いなさい。

（４）次の文章の①～⑥に適切な語、語句または数字を答えなさい。

（ ① ）は CaTiO_3 の鉱物名であり、（ ① ）の代表的な材料としては強誘電体の BaTiO_3 がある。
（ ① ）は、A および B を陽イオン、X を陰イオンとしたときに、 ABX_3 の組成で表される。一般的には、 ABX_3 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。 BaTiO_3 が理想的なイオン結晶であり、（ ① ）構造を持つと仮定すると、 Ba^{2+} は（ ④ ）個の O^{2-} に囲まれているので（ ④ ）配位、 Ti^{4+} は、（ ⑤ ）個の O^{2-} から囲まれているので（ ⑤ ）配位をしている。実際には、 BaTiO_3 における Ti^{4+} は（ ③ ）サイトの八面体の中心位置から変位している。そのため、外部から電界を加えなくとも構造中に電荷の偏りをもっており、これを（ ⑥ ）という。

（５）窒化ガリウム GaN は、約 3.4 eV のバンドギャップを持つ半導体であり、発光ダイオード（LED）に利用されている。GaN に対する①～⑤の間に答えなさい。

- ① GaN が格子欠陥や不純物のない結晶であったとすると、その粉末はどのような体色を持つか答えなさい。
- ② マグネシウム Mg をドーピングした GaN は、p 型半導体または n 型半導体のいずれであるか。また、その理由を答えなさい。
- ③ 高輝度の青色 LED を実現するためには、GaN でバンドギャップの小さな発光層を挟み込んだダブルヘテロ構造を作製する必要がある。このとき、発光層にドーピングする元素は何であるか答えなさい。
- ④ GaN は高温で分解するため融液からの単結晶成長は困難である。一般的な GaN 系青色 LED の成長に利用されている結晶育成法を答えなさい。
- ⑤ 青色 LED の重要な用途として、白色 LED による白色光源の実現がある。一般的な白色 LED の構成を答えなさい。発光色の組み合わせについても述べること。

[Ⅱ] 次の（１）～（５）の間に答えなさい。

（１）あるミネラルウォーター中の成分表に Mg^{2+} の濃度が 7.48 mg /100 mL と表示されていた。 Mg^{2+} の濃度を ppm および meq L^{-1} で表しなさい。ただし、Mg の原子量を 24.3 とする。

（２）次の①～④の物質を分解して水溶液にする前処理として、下記の語群(a)～(g)のどの物質を用いるのが最も適当か記号で答えなさい。また、その物質を用いた時に起こる反応式を書きなさい。

① 二酸化鉛 ② 硫化銅 ③ シリカ ④ 硫酸バリウム

[語群] (a) 塩酸, (b) 硝酸, (c) 硫酸, (d) フッ化水素酸, (e) 水酸化ナトリウム, (f) 炭酸ナトリウム, (g) 硝酸アンモニウム

（３）右下図はある物質の溶解状態を示している。この図を見て、次の①～⑤の間に答えなさい。

① 図の (i) 曲線および (ii) 曲線の名称を答えなさい。
② T 点から、温度を一定に保ちながら溶質濃度を上げていく時、図中の A, B, Q, S, T のどの点で沈殿が生じるか、記号で答えなさい。

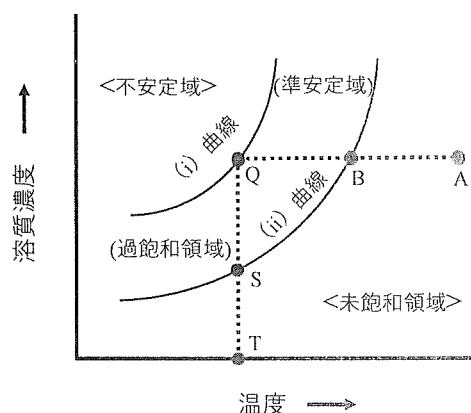
③ A 点から、溶質濃度を一定に保ちながら温度を下げていく時、図中の A, B, Q, S, T のどの点で沈殿が生じるか、記号で答えなさい。

④ 粗大な粒子の沈殿を得るのに最も適当な条件を下記から選び、記号で答えなさい。

(a) Q-S が大きい (b) Q-S が小さい (c) Q-B が大きい
(d) Q-B が小さい (e) Q-T が大きい (f) Q-T が小さい

⑤ 初期の沈殿の生成速度(v)を表す式として、適当な式を下記から選び、記号で答えなさい。ただし K は定数で、残りの斜体文字は濃度を表すものとする。

(a) $v = KS / (Q-S)$ (b) $v = K(Q-S) / S$ (c) $v = KQ / (Q-S)$ (d) $v = K(Q/S)$ (e) $v = K(Q-S) / Q$



（４）下記は、イオンクロマトグラフィーに関する文章である。次の①～③の間に答えなさい。

イオンクロマトグラフィーは、大別して、送液部、試料注入部、分離部、検出部、記録部から構成される。試料注入部に充填した試料が、送液部からポンプにより一定流量で送られる溶離液によって、分離部へ運ばれる。陰イオン分析においては、代表的な溶離液として (a) を用いる。また一般に、(イ)分離カラムとして (b) 樹脂を、(イ)サプレッサーカラムとして (c) 樹脂を使用する。イオン成分の測定においては通常は、(d) 検出器によって検出される。

① 空欄(a)～(d)に適当な語句を入れて文章を完成させなさい。

② 下線部(ア)に関して、分離（溶出順序）はどのような原理に基づいて行われるか答えなさい。

③ 下線部(イ)に関して、サプレッサーカラムの二つの大きな役割について答えなさい。

（５）トリチウム ^3H は半減期 12.3 年で ^3He に β 壊変する。次の①、②の間に答えなさい。

① ^3H および ^3He の質量はそれぞれ 3.01550 u, 3.01493 u である。電子の質量を 0.00055 u として、 ^3H から放出される β 線の最大エネルギーを keV 単位で求めなさい。ただし、1 u = 931.5 MeV とする。

② 低エネルギーの β 線を検出するのに適した分析機器の名称を答えなさい。

専門科目（物理化学）

〔Ⅲ〕 次の（１），（２）の間に答えなさい。

（１） 下記は成分 A と成分 B からなる混合物の圧力一定における温度－組成図（相図）である。下記の

①～④の間に答えなさい。

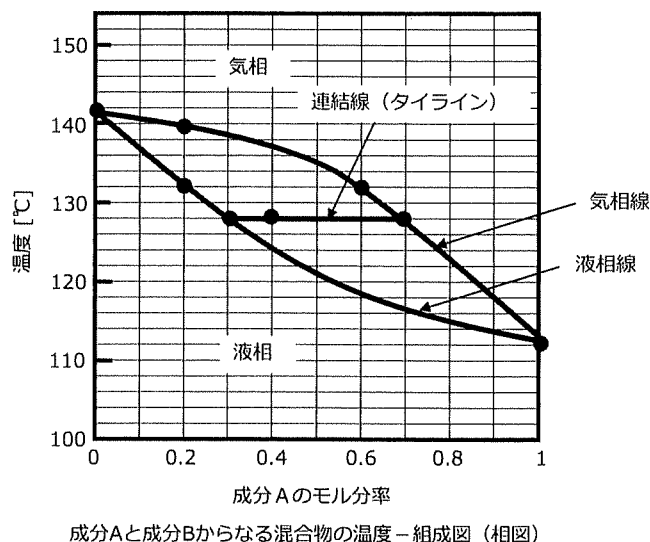
① 成分 A のモル分率 0.2 の液体混合物を 100 °C から加熱すると、ある温度で沸騰が始まる。このときの温度と、気相と液相中の成分 A のモル分率を答えなさい。温度は整数値で、モル分率は小数第一位までの値で答えなさい。

② 成分 A のモル分率 0.2 の液体混合物を 100 °C から加熱したとき、すべての液体が気化する温度を答えなさい。また、このときの気相中の成分 B のモル分率を答えなさい。温度は整数値で、モル分率は小数第一位までの値で答えなさい。

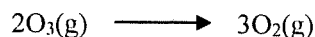
③ 成分 A のモル分率 0.4 の液体混合物は 128 °C で気相と液相に相分離する。両相の相対的な物質量を定量的に表現する規則の名称を答えなさい。

④ ③において相分離した気相と液相の物質量 n の比率 $\left(\frac{n_{\text{気相}}}{n_{\text{液相}}}\right)$ を計算しなさい。モル分率は小数第一位

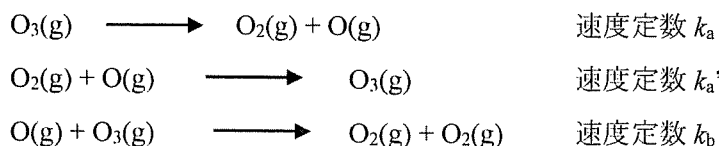
位まで読み取り、計算に用いなさい。



（２） オゾンの分解



は、下記に示す素反応により進行するものとする。



それぞれの素反応の速度定数が、右側に書かれている。また、時間 t における O 、 O_2 、 O_3 の濃度をそれぞれ $[\text{O}]$ 、 $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{O}_3]$ とする。反応中間体 O について、定常状態の近似が成り立つものとして、下記の①、②の間に答えなさい。

① $[\text{O}]$ を k_a 、 k_a' 、 k_b 、 $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{O}_3]$ を用いて書きなさい。

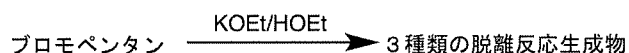
② オゾン O_3 の分解反応の速度式 $\left(-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)$ を k_a 、 k_a' 、 k_b 、 $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{O}_3]$ を用いて書きなさい。

[IV] 次の（１）～（４）の間に答えなさい。

（１）エタンの C-C 単結合とエチレンの C=C 二重結合に関する①～⑤の間に答えなさい。

- ① エタンの C-C 単結合の σ 軌道の元となる 2 つの軌道の名称を答えなさい。
- ② エタンの C-C 単結合の σ 軌道を解答欄の構造式に重ねて図示しなさい。
- ③ エチレンの C=C 二重結合の π 軌道の元となる 2 つの軌道の名称を答えなさい。
- ④ エチレンの C=C 二重結合の π 軌道を解答欄の構造式に重ねて図示しなさい。
- ⑤ 次の C-C 単結合や C=C 二重結合の性質（ア）～（ウ）を、分子軌道の特徴を基に説明しなさい。
 （ア）二重結合は単結合より結合長が短い。
 （イ）単結合は自由回転するが二重結合は自由回転しない。
 （ウ）エチレンの安定構造は平面構造である。

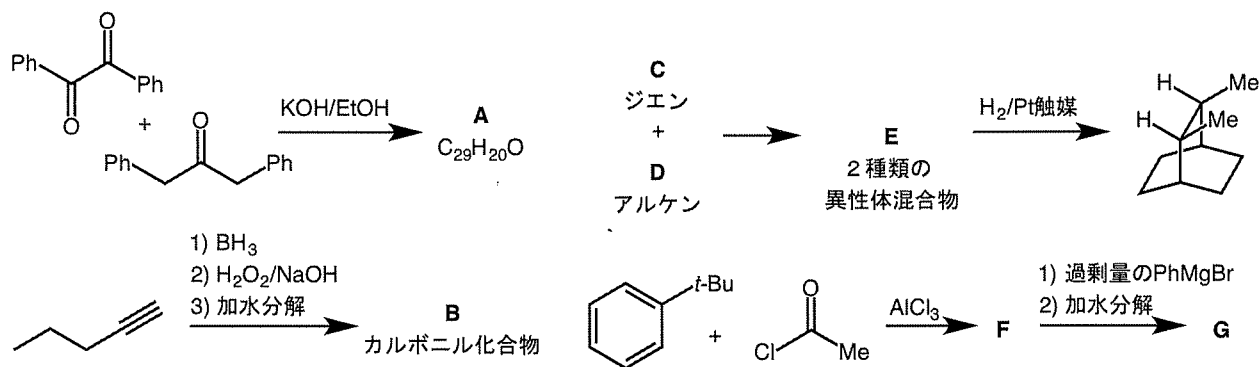
（２）単一物で構造が不明のプロモペンタン ($C_5H_{11}Br$) の脱離反応を下記の反応式に示した条件で行ったところ、3 種類の生成物が 51:31:18 の比率で得られた。①～④の間に答えなさい。ただし、鏡像異性体が存在する場合は、一方のみを答えればよい。



- ① 3 種類の生成物をそれぞれ構造式で示しなさい。
- ② 主生成物の生成を説明する反応機構を示しなさい。
- ③ 2 種類の副生成物のうち、一方の 1H NMR を測定したところ、下記のケミカルシフト値、多重度、結合定数、および積分値が観測された。 1H NMR 測定した副生成物を同定し、構造式で示しなさい。
 0.91 ppm (*t*, 7 Hz, 3H), 1.43 ppm (*sext*, 7 Hz, 2H), 2.02 ppm (*q*, 7 Hz, 2H), 4.93 ppm (*d*, 10 Hz, 1 H), 4.97 ppm (*d*, 17 Hz, 1H), 5.81 ppm (*ddt*, 17 Hz, 10 Hz, 7 Hz, 1H).
- ④ 反応式の条件で脱離反応を行うと③の 1H NMR 測定物を主生成物として与えるプロモペンタンを構造式で示しなさい。

（３）立体配置が *Z* のスチルベン (1,2-ジフェニルエチレン) と Br_2 との付加反応を極性の異なる溶媒で行ったところ、一方では単一の生成物が、もう一方では互いにジアステレオマーの関係にある 2 種類の生成物がほぼ同量得られた。それぞれの生成物を、立体化学を明記して構造式で答えなさい。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。

（４）次の有機反応の原料、中間生成物または主生成物 **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。**E** は 2 種類のジアステレオマーの混合物であるので、両方を区別して示しなさい。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。



[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。

一般に分子量が①以上の分子が高分子といわれ、特有の性質を示すようになる。高分子は由来によりセルロースなどの②高分子やポリスチレンなどの③高分子に分類することができる。通常、高分子は④の重合反応により作られる。重合反応は重合機構により大きく、⑤重合と⑥重合の2つに分類できる。⑤重合には、ビニル化合物の重合反応に代表される⑦重合やε-カプロラクタムやエチレンオキシドの重合反応に代表される⑧重合などが含まれる。一方、⑥重合には、⑨、⑩、⑪の3つが知られている。⑨では重合反応に伴い比較的低分子量の脱離成分があるのに対して、⑩では脱離成分は見られない。⑩で合成される代表的な高分子としては⑫がある。また、⑪で合成される高分子としては⑬樹脂がある。⑬樹脂は、代表的な⑭樹脂で、加熱することで⑮高分子となり不溶不融となる。

語群

(ア) ポリエステル, (イ) ポリアミド, (ウ) ポリウレタン, (エ) 電気伝導性, (オ) 付加,
(カ) モノマー, (キ) ポリマー, (ク) 熱硬化性, (ケ) 還元, (コ) 天然, (サ) アルコール,
(シ) フェノール, (ス) 合成, (セ) 重縮合, (ソ) 重付加, (タ) 千, (チ) 一万, (ツ) 二次元,
(テ) 付加縮合, (ト) ラジカル, (ナ) カチオン, (ニ) メタセシス, (ヌ) 三次元, (ネ) 逐次,
(ノ) アニオン, (ハ) 配位, (ヒ) 開環, (フ) 閉環, (ヘ) 連鎖, (ホ) 一次元

(2) 次の文章を読んで、①～④の間に答えなさい。

高分子が示す力学的性質の最大の特徴は、典型的な(ア)を示すところにある。(ア)を表す力学模型として、バネとダッシュポットを組み合わせた模型が用いられる。ここで、バネは(イ)要素、ダッシュポットは(ウ)要素を表している。この二つの要素を用いた模型には、⁽ⁱ⁾マクスウェル模型と⁽ⁱⁱ⁾フォークト模型がある。これらの模型を用いて、高分子が示す⁽ⁱⁱⁱ⁾応力緩和や⁽ⁱⁱⁱ⁾クリープと呼ばれる現象を理解することができる。

- 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、マクスウェル模型とフォークト模型について、それぞれ図示しなさい。
- ③ 下線部(ii)に関して、応力緩和について簡単に説明し、それを表す模型の名称を答えなさい。
- ④ 下線部(iii)に関して、クリープについて簡単に説明し、それを表す模型の名称を答えなさい。

(3) リビング重合について、次の①～③の間に答えなさい。必要があれば、原子量は $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $Na = 23.0$, $Cl = 35.5$ を使いなさい。

- ① リビング重合とはどのような反応か素反応の名称を用いて簡単に説明しなさい。
- ② スチレン (2 mol) の重合を THF 中、 -78°C で Na-ナフタレン錯体 (1×10^{-3} mol) を開始剤として行い、スチレンが完全に消費されたところで二酸化炭素、続いて希塩酸を加えて重合を停止した。生成したポリマーの構造を両末端構造も含めて書きなさい。また、生成ポリマーの数平均分子量を答えなさい。計算の過程も書きなさい。ただし、開始剤効率は1とすること。
- ③ スチレン (2 mol) の重合をベンゼン中、 0°C で *n*-ブチルリチウム (1×10^{-3} mol) を開始剤として行い、スチレンが完全に消費されたところでメタノールを加えて重合を停止した。生成したポリマーの構造を両末端構造も含めて書きなさい。また、生成ポリマーの数平均分子量を答えなさい。計算の過程も書きなさい。ただし、開始剤効率は1とすること。