

平成 25 年度入学者選抜試験問題
山形大学大学院理工学研究科博士前期課程
(10月入学)
(平成 25 年 8 月実施)

【物質化学工学専攻】

専門科目
(有機化学, 無機・分析化学, 化学工学)

注意事項

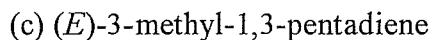
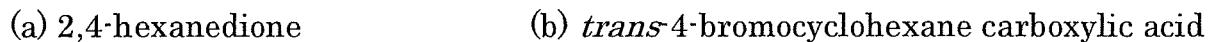
1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
2. この問題冊子の本文は 1 ページから 14 ページまでです。
3. 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの乱丁・落丁および解答用紙の汚れ等に気付いた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
4. 監督者の指示に従って、解答用紙に受験番号を正しく記入してください。受験番号が正しく記入されていない場合は、採点できないことがあります。
5. 専門科目の「有機化学」、「無機・分析化学」、「化学工学」については、3 科目から 1 科目を選択して解答してください。
6. 解答用紙は 1 枚です。必要に応じて裏面を使用しても構いません。どの科目に対する解答かわかるように、解答用紙の「受験科目」欄に科目名を記入してください。白紙の場合でも必ず提出して下さい。
7. 試験終了後、問題冊子及び草案用紙は持ち帰ってください。

有機化學

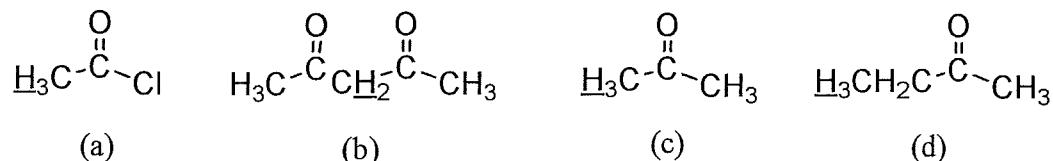
科目名：有機化学

1. 次の問(1)~(4)に答えよ。

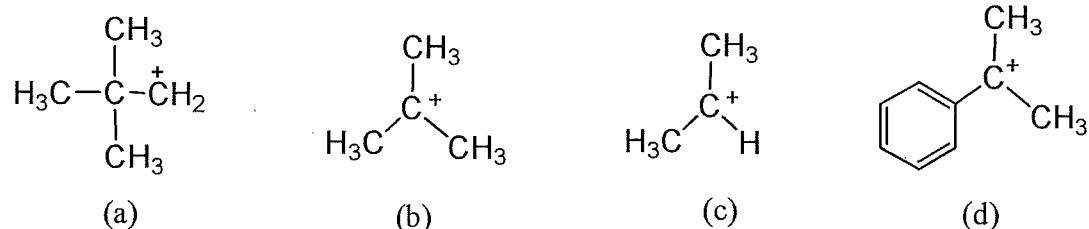
(1) 次の化合物(a)~(c)の構造式を記せ。ただし、立体化学が問題になるときは立体化学が分かるように記せ。



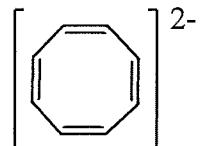
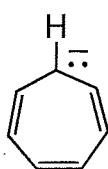
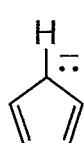
(2) 次の化合物(a)～(d)について、下線を引いた水素の pK_a が小さいものから順に並べよ。



(3) 次のカルボカチオン(a)～(d)を安定なものから順に並べよ。



(4) 次の化合物(a)～(d)の中で芳香族性を示さないものをすべて選び記号で答えよ。



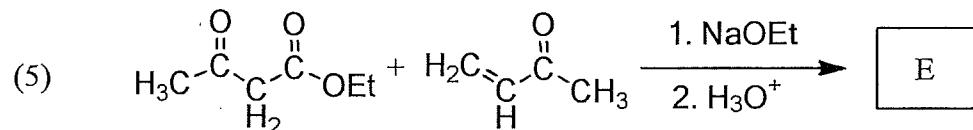
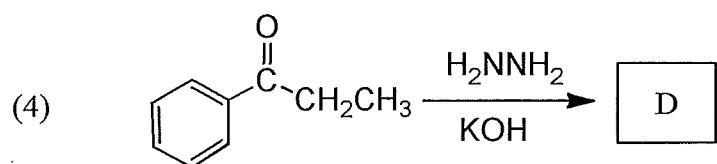
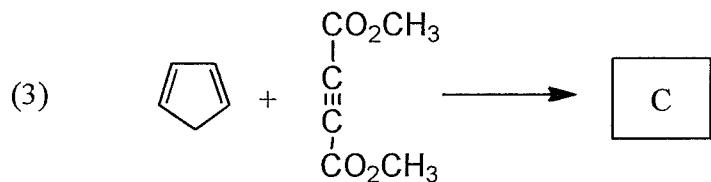
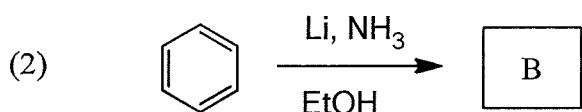
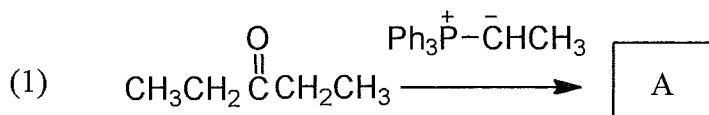
(a)

(b)

(c)

(d)

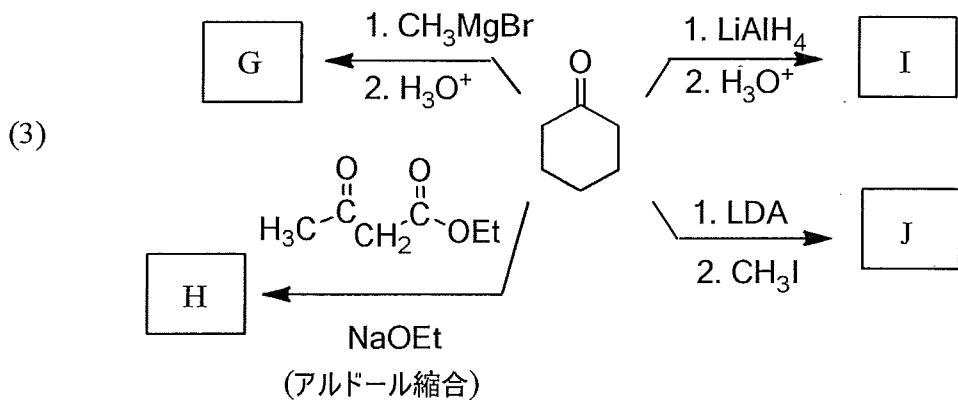
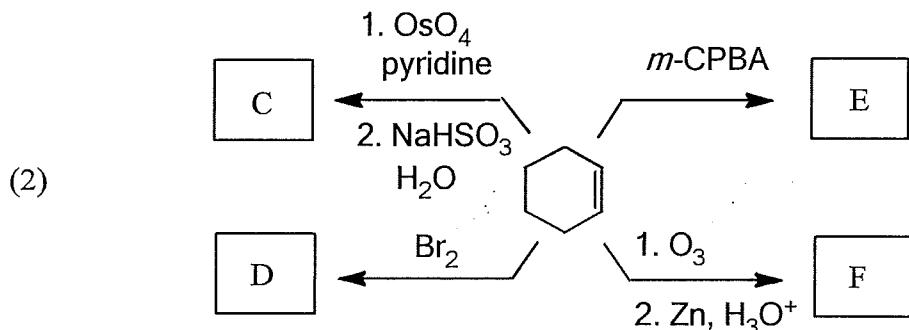
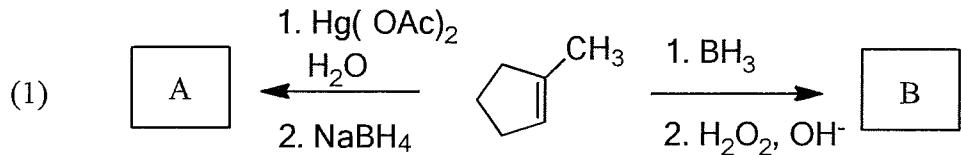
2. 次の各反応(1)～(5)の主生成物の構造式 **A**～**E**を示せ。ただし、立体化学が問題になるときは立体化学が分かるように記せ。また、各反応の名称を下の反応名欄から選んで答えよ。



反応名欄

Birch 還元	Diels-Alder 反応	Fridel-Crafts 反応	Michael 反応
Williamson エーテル合成	Wittig 反応	Wolff-Kishner 反応	

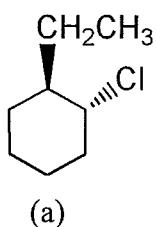
3. 次の各反応の [A] ~ [J] に当てはまる適切な生成物の構造を記せ。ただし、立体化学が問題になるときは立体化学が分かるように記せ。



4. 第一級ハロゲン化アルキルと求核試薬との S_N2 反応に関する以下の問(1)~(3)に答えよ。

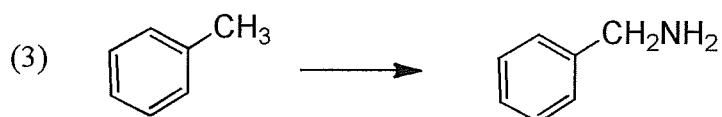
- (1) 第一級ハロゲン化アルキルとしてブロモメタンを、求核試薬としてシアノ化物イオンを用いた場合、この反応の遷移状態の構造を示せ。
- (2) この反応で、求核試薬の濃度を 2 倍にすると反応速度はどうなるか。
- (3) S_N2 反応に於いて、反応をエタノール中で行った場合と、ジメチルスルホキド(DMSO)中で行った場合について、両反応の違いについて活性化エネルギー、反応速度、求核試薬の反応性の観点から説明せよ。

5. 次に示す化合物(a)に関する以下の問(1)~(4)に答えよ。



- (1) 化合物(a)の IUPAC 名を記せ。不斉炭素原子の絶対配置についても記載すること。
- (2) 化合物(a)の 2 つの配座異性体の構造を示せ。
- (3) 化合物(a)の E1 反応により得られる主生成物の構造を示せ。
- (4) 化合物(a)の E2 反応により得られる主生成物の構造を示せ。

6. 次の変換反応(1)~(3)に関与する中間生成物および試薬を示し、全体の合成経路を示せ。

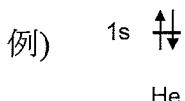


無機・分析化学

科目名：無機・分析化学

1. 酸素に関する次の問い合わせ（1）～（3）に答えなさい。

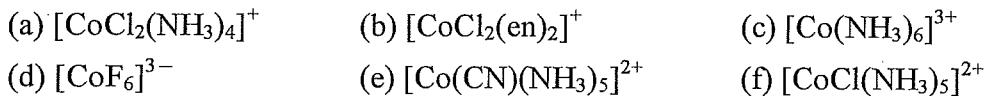
（1）例にならって、基底状態にある O_2 分子の電子配置を模式的に図示しなさい。



（2）基底状態において、 O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} には、それぞれ何個の不対電子が存在するか答えなさい。

（3） O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} のそれぞれについて結合次数を求めなさい。また、それに基づいて酸素-酸素原子間の距離の長いものから順に並べ、答えを記しなさい。

2. コバルトに関する次の問い合わせ（1）～（6）に答えなさい。なお、enはエチレンジアミンを表す。



（1）(a)～(d)の錯体イオンの名称を日本語で記しなさい。

（2）(a)～(d)の錯体イオンのうち、幾何異性体を持つものについて構造を全て図示しなさい。

（3）(a)と(e)の錯体イオンについて、例にならって中心のコバルトの電子配置をそれぞれ記しなさい。



（4）(f)の錯体水溶液を調製したところ、溶液の色が赤紫色から赤色に変化した。このとき進行したと考えられる反応を化学反応式で表しなさい。

(5) (c)の錯体イオンは反磁性を示した。その理由を簡潔に説明しなさい。また、そのような性質から、この錯体中のコバルトは、高スピン、または低スピン状態のいずれであると考えられるか答えなさい。

(6) (d)の錯体イオンのコバルトは高スピン状態であった。予想される磁気モーメントを計算し、答えを記しなさい。

3. Zn^{2+} を含む水溶液に徐々にアンモニア水を加えていくと、大きく二つの化学変化を観察することができる。それら二つの化学変化の化学反応式を書け。また、それぞれの反応におけるルイス酸とルイス塩基を示しなさい。

4. 次の問い (1) ~ (4) に答えなさい。

種々の反応の標準酸化還元電位

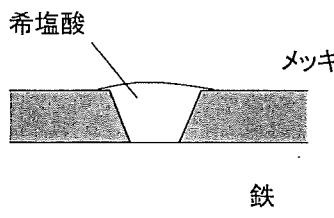
$Zn^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Zn	-0.76 V
$Fe^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Fe	-0.44 V
$Sn^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Sn	-0.14 V
$H^+ + e^-$	\rightleftharpoons	$1/2H_2$	0.00 V
$Sn^{4+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Sn^{2+}	0.15 V
$Cu^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Cu	0.34 V
$Fe^{3+} + e^-$	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	0.77 V
$Ag^+ + e^-$	\rightleftharpoons	Ag	0.80 V

(1) 標準酸化還元電位より、金属スズを塩酸に溶解したときの反応を化学反応式で表しなさい。

(2) (1) の塩酸に金属スズを溶解した水溶液に Fe^{3+} を含む水溶液中を加えたときに起こる反応を、その変化がわかるようにイオン反応式で記しなさい。

(3) $Ag|Ag^+ \parallel Zn^{2+}|Zn$ の標準起電力を求めなさい。

- (4) 亜鉛メッキを施した鉄板をトタンと呼ぶ。今、トタンの表面に意図的に傷をつけて下地の鉄を露出させ、希塩酸を垂らした。このときどのような反応が起こるか、電気化学的な観点で説明しなさい。



5. ハロゲン化水素 HF , HCl , HBr , HI に関する次の問い合わせ(1)・(2)に答えなさい。

- (1) ブレンステッド酸とはどういうものか簡潔に説明しなさい。
- (2) ハロゲン化水素のハロゲンの原子番号が大きくなるにつれて、ハロゲン化水素の、次に挙げる性質がどのように変化していくかを記しなさい。

- a) ブレンステッド酸としての強さ
- b) 還元力の強さ
- c) 水素とハロゲンの結合の強さ

6. VSEPR 則について簡潔に説明し、続いて SF_6 , SF_4 , SF_2 のそれぞれの分子の構造を、VSEPR 則を用いて推定しなさい。

7. 次の問い合わせ(1)・(2)に答えなさい。ただし、有効数字は2桁とし、計算の過程も記すこと。

(1) 1.0 mol/L の酢酸水溶液 ($\text{pH} 2.4$) を希釀して $\text{pH} 3.4$ にした場合の、酢酸水溶液の濃度を求めなさい。酢酸の $\text{p}K_a$ を 4.8 とする。

(2) 0.10 mol/L の酢酸水溶液と 0.10 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液を混合して $\text{pH} 5.8$ の溶液を調製したい。それぞれの溶液の混合比を求めなさい。

8. フッ化カルシウム CaF_2 の溶解度積は 4.90×10^{-11} であり、純水に CaF_2 を溶解させたときに CaF_2 の沈殿が生成している飽和水溶液では、 Ca^{2+} と F^- のモル濃度は一定となる。この場合の Ca^{2+} と F^- の平衡濃度をそれぞれ求めなさい。

9. 1 mol/L のシュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 水溶液がある。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は 2Na^+ と $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ に完全解離したのち $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ から、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を生じる。このときの $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ に対する物質収支式および水溶液内の電荷収支式をそれぞれ濃度式の形で記しなさい。

10. 0.050 mol/L Ce^{4+} 水溶液 50.0 mL と 0.050 mol/L Fe^{2+} 水溶液 50.0 mL を混合した。そのことに関し、次の問い合わせ（1）・（2）に答えなさい。

(1) 反応式を記しなさい。

(2) 平衡定数 $K=8.9 \times 10^{12}$ としたとき、平衡状態において存在する Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} の濃度を求めなさい。

11. 次の問い合わせ（1）・（2）に答えなさい。

(1) イオンの活量について説明しなさい。

(2) 0.01 mol/L の Na_2SO_4 溶液のイオン強度を求めなさい。

化学工学

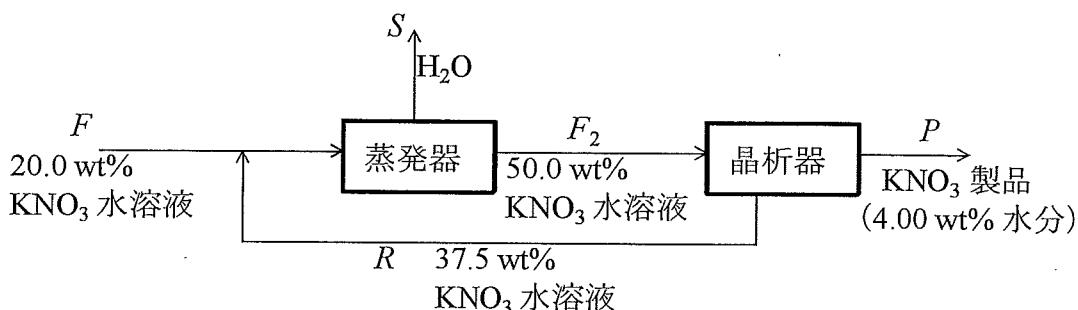
科目名：化学工学

- 【注意事項】
- 特に指示がない限り、数値の単位は SI 単位を用いること
 - 計算問題では、計算過程を詳述すること

1. 下図のように、流量 F で 20.0 wt% の KNO_3 水溶液の原料の流れが流量 R のリサイクル流れと合流して蒸発器に入り、流量 S で水分を蒸発させた後に流量 F_2 で晶析器に導入され、4.00 wt% の水分を含んだ KNO_3 が製品として流量 P で抜き出されている。この時、晶析器からは 37.5 wt% の KNO_3 水溶液が流量 R で抜き出され、リサイクルされている。また、蒸発器から晶析器に入る KNO_3 水溶液の濃度は 50.0 wt% である。以上が定常状態である時、

- 製品流量 P
- 蒸発水量 S
- リサイクル流量 R

をそれぞれ原料の流量 F に対する比として求めよ。



2. 液体溶媒が入った円筒状の容器がある。溶媒は蒸発して容器出口から空気中に蒸散している。以下の問いに答えなさい。

- (1) 定常状態における円筒状容器断面における A 成分の物質移動流束 N_A に関して、次式を導出しなさい。なお、液面から出口に向かって z 方向とする。

$$\frac{dN_A}{dz} = 0$$

- (2) 固定座標系における A, B 二成分系での z 方向への A 成分の物質移動流束は以下の式で表現される。

$$N_A = -cD_A \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_A + N_B)$$

ここで、 N_A, N_B はそれぞれ、移動成分 A および媒体成分 B の物質移動流束、 c

は全モル濃度, D_A は A 成分の拡散係数, x_A は A 成分のモル分率である。温度, 壓力一定の一次元の定常一方拡散($N_B = 0$)の場合について, z 方向への A 成分の物質移動流束が次式で与えられることを示せ。なお, 境界条件は, $z = 0$ で $x_A = x_{A1}$, $z = L$ で $x_A = x_{A2}$ とする。

$$N_A = \frac{cD_A}{L} \ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)$$

3. 比重 0.800, 粘度 0.0230 Pa·s の油を体積流量 500 m³/h で距離 $L = 300$ m だけ離れたところに設置してあるタンクに内径 $D = 0.300$ m の水平管によってポンプ輸送したい。この時, 下記の問い合わせに答えよ。

- (1) 管内の平均流速 u はいくらか。
- (2) 管内流れのレイノルズ数 Re を計算して流れが層流か乱流か判別せよ。
- (3) この流れの管全長における圧力損失 ΔP はいくらか。
ただし, ΔP は下記の Fanning の式を利用して求められる。

$$\Delta P = 2f L \rho u^2 / D$$

ここで ρ は油の密度, f は管摩擦係数で以下の式で算出できるものとする。

流れが層流の時 : $f = 16/Re$

流れが乱流の時 : $f = 0.0791 Re^{-1/4}$

4. 次の問い合わせに答えよ。

- (1) 厚さ $\delta_g = 2.00$ mm, 熱伝導率 $k_g = 0.800$ W/(m·K) のガラス窓がある。いま室内温度 $t_i = 20$ °C, 外気温度 $t_o = 0$ °C の時, 窓を介して室内から外気に逃げる熱流束(損失熱流束) q_1 [W/m²] を求めよ。ただし, ガラス窓の室内側の熱伝達係数 $h_i = 5.00$ W/(m²·K), 外気側の熱伝達係数 $h_o = 15.0$ W/(m²·K) である。
- (2) このガラス窓を厚さ $\delta_a = 5.00$ mm の空気層をはさんだ二重サッシ窓にした時には, 損失熱流束 q_2 [W/m²] はいくらになるか。ただし, この空気層は静止しており, その熱伝導率 $k_a = 0.0250$ W/(m·K) である。

5. 次の問い合わせに答えよ。

- (1) 次の文章を読み、空欄 **ア** ~ **コ** に適切な語句や数式を記せ。

気相で水素分子が分解し、水素原子が生じる次のような反応①を考える。



この反応が素反応であるとき、この反応の量論式の反応速度 r は $r = \boxed{\text{ア}}$ と表される。ただし、この反応の反応速度定数は k であり、成分 i の濃度は C_i と表すものとする。また、 H_2 の反応速度 r_{H_2} は $r_{\text{H}_2} = \boxed{\text{イ}}$ 、 H の反応速度 r_{H} は $r_{\text{H}} = \boxed{\text{ウ}}$ と表される。 k の単位を SI 単位で表すと、 $\boxed{\text{エ}}$ である。 k の温度依存性は

$$k = A \exp(-E/RT) \quad \textcircled{2}$$

と表すことができ、 A は **オ**、 E は **カ** と呼ばれる反応速度パラメータである (R は気体定数、 T は温度)。 A の単位を SI 単位で表すと **キ** であり、 E の単位を SI 単位で表すと **ク** である。

さて、反応①の逆反応も考えよう。平衡定数（濃度平衡定数）を K とすれば、逆反応の反応速度定数 k_b は、 K と k を用いて $k_b = \boxed{\text{ケ}}$ と表すことができる。 k_b の単位を SI 単位で表すと **コ** である。

- (2) 定容系の液相反応 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ を考え、 $-r_{\text{A}} = kC_{\text{A}}$ で与えられるとする。ただし、 r_{A} は成分 A の反応速度、 k は反応速度定数、 C_{A} は成分 A の濃度である。下の問い合わせ(a)~(c)に、有効数字 2 柱で答えよ。ただし、必要であれば次の値を用いること。

$$k = 0.040 \text{ min}^{-1}, \quad \text{A の初期濃度 } C_{\text{A}0} = 2.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$$

- (a) 連続槽型反応器を 1 槽用いて、 A の 80% が反応するまでこの反応を行うのに必要な空間時間を求めよ。
- (b) 体積の等しい連続槽型反応器を 2 槽直列に用いて、 A の 80% が反応するまでこの反応を行うのに必要な空間時間を求めよ。
- (c) 管型反応器を用いて、 A の 80% が反応するまでこの反応を行うのに必要な空間時間を求めよ。