

平成27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
(平成26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18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. 「有機化学」は、専用の解答用紙が2枚あります。解答欄は裏面にもあります。白紙の場合でも必ず2枚とも提出してください。「無機・分析化学」及び「化学工学」の解答用紙は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。

有機化学

科目名：有機化学

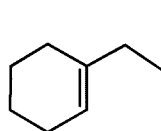
1. 次の問(1)～(6)に答えよ。

(1) 次の化合物(a)～(d)の構造式を記しなさい。ただし、立体異性体が存在する場合は、立体化学が明確になるように記しなさい。

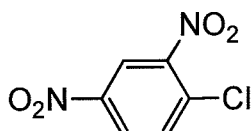
(a) (*R*)-3-bromo-4-methyl-1-pentanol (b) (*Z*)-4-chloro-3-hepten-2-one

(c) *m*-benzoylbenzonitrile (d) *trans*-1,3-dibromocyclobutane

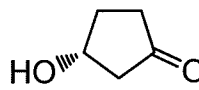
(2) 次の化合物(a)～(d)を、IUPAC 命名法に従って命名しなさい。解答は日本語でもよい。



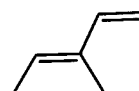
(a)



(b)



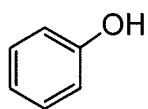
(c)



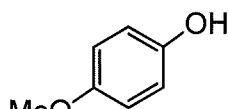
(d)

(3) 次の化合物(a)～(f)の酸性について、解答例のような様式で酸性の強い順に記しなさい。

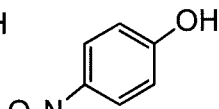
解答例： 酸性：強い (a) > (b) > (c) > (d) > (e) > (f) 弱い



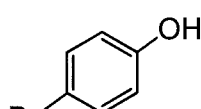
(a)



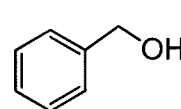
(b)



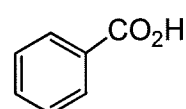
(c)



(d)



(e)



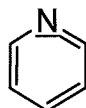
(f)

(4) 次の化合物(a)～(e)の下線を付した部位の塩基性について、解答例のような様式で塩基性の強い順に記しなさい。

解答例： 塩基性：強い (a) > (b) > (c) > (d) > (e) 弱い



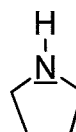
(a)



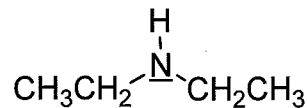
(b)



(c)



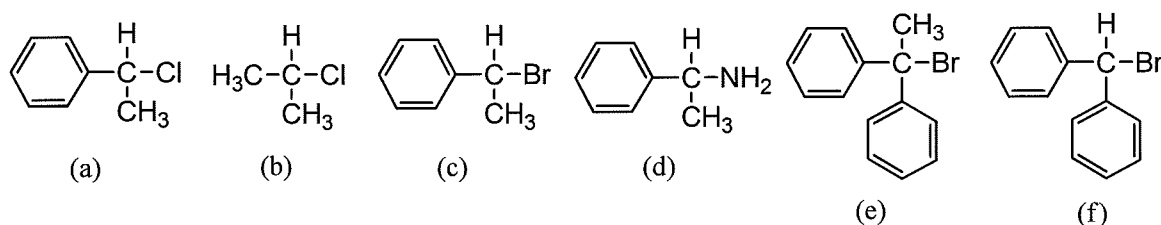
(d)



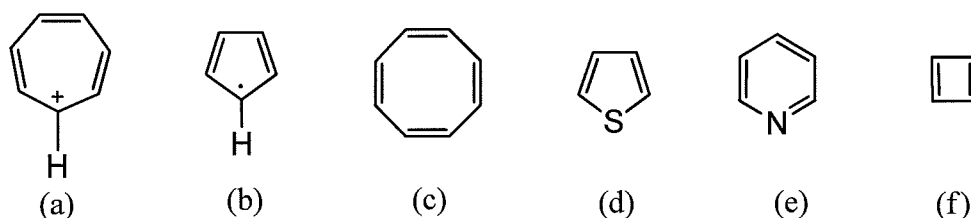
(e)

(5) 次の化合物(a)～(f)の S_N1 反応における反応性について、解答例のような様式で反応性の高い順に記しなさい。

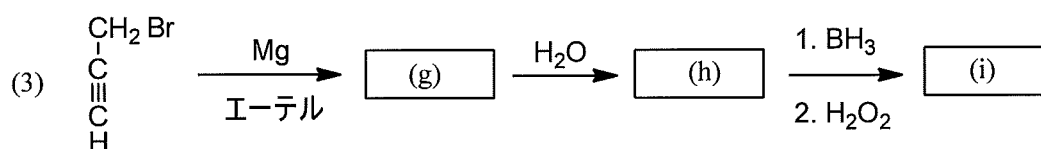
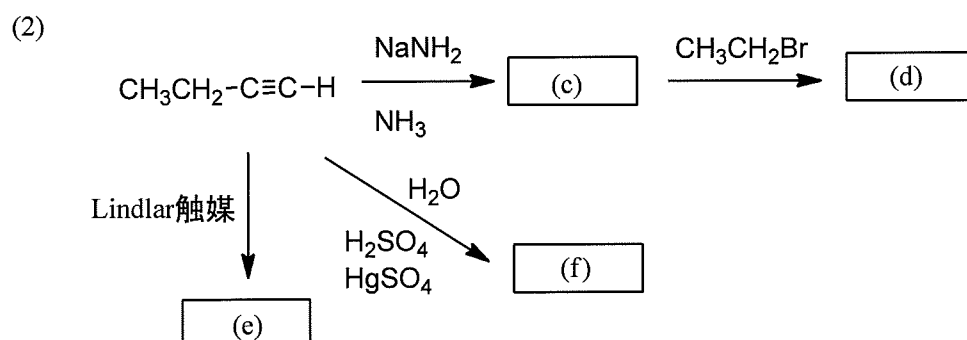
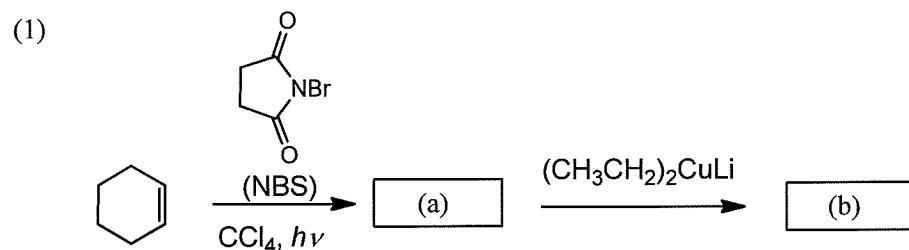
解答例： 反応性：高い (a) > (b) > (c) > (d) > (e) > (f) 低い



(6) 次の化合物(a)～(f)のうち、芳香族化合物であるものをすべて選び、記号で記しなさい。

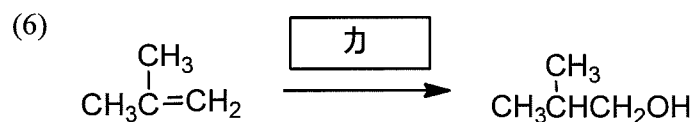
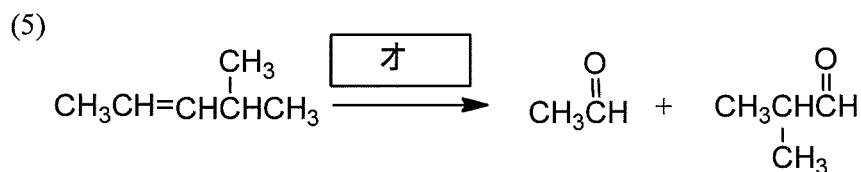
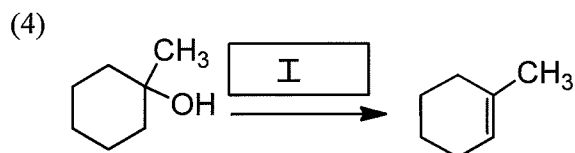
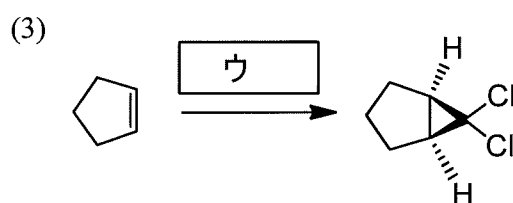
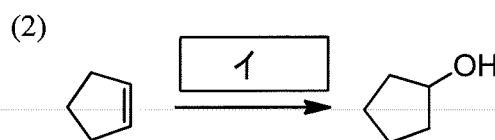
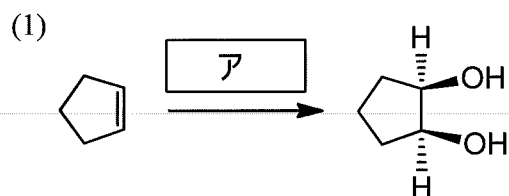


2. 次の各反応(1)～(3)の空欄 (a) ～ (i) に当てはまる適切な化合物の構造式を記しなさい。

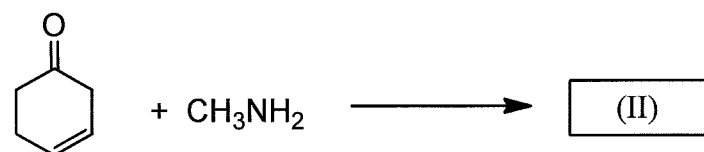
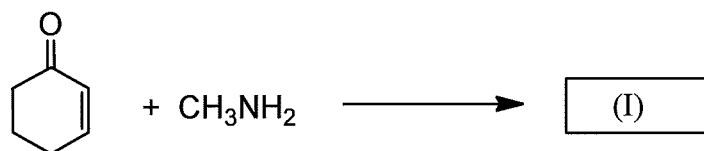


3. 次の各反応(1)～(6)の空欄 **ア** ～ **カ** に当てはまる適切な反応試薬等を記しなさい。ただし、変換に数段階を要する場合は、以下の解答例を参考に各段階の反応試薬等を記しなさい。

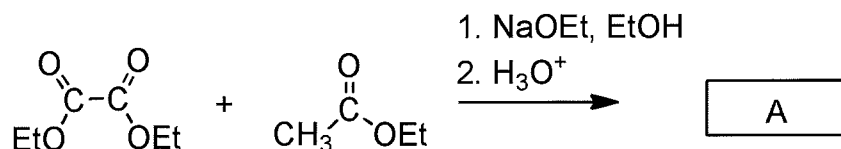
解答例： 1. NaN_3
2. $\text{Br}_2, \text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$



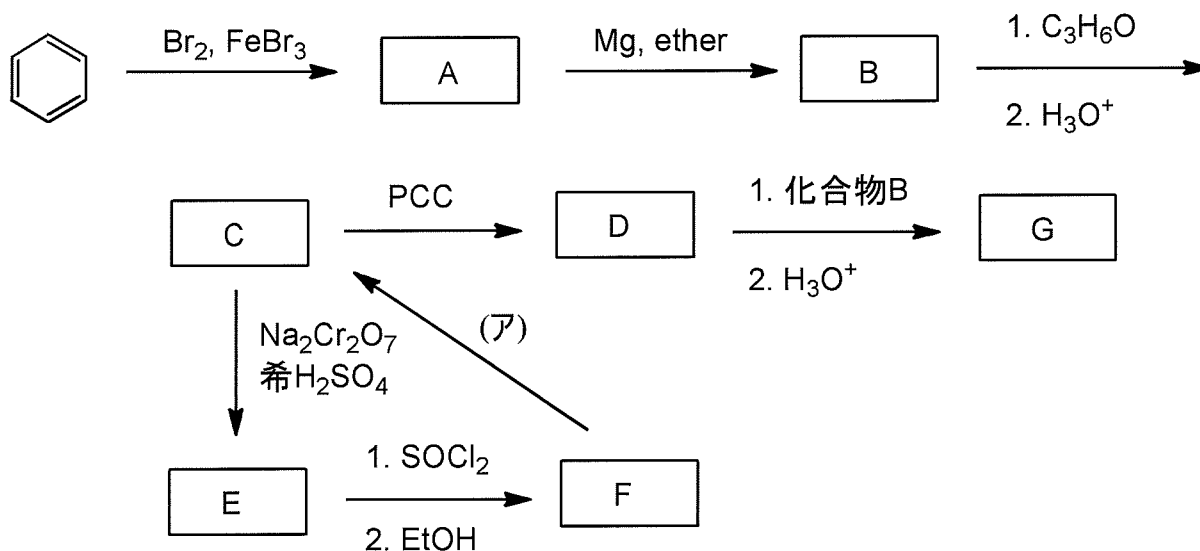
4. 以下の反応により得られる生成物(Ⅰ)と(Ⅱ)の構造式を記しなさい。また、これら二つの反応の選択性が異なる理由を記述しなさい。



5. シュウ酸ジエチルと酢酸エチルの混合 Claisen 縮合について、以下の問(1)～(3)について答えよ。



- (1) 生成物 A の構造式を記しなさい。
- (2) この反応の反応機構を、順を追って曲がった矢印を用いて記しなさい。
- (3) この反応は、アルドール縮合と異なり、触媒量の塩基では進行しない。この理由を記述しなさい。
6. 下の反応経路について、以下の問(1)～(3)に答えよ。なお、化合物 A に含まれる臭素の質量百分率の計算値は 50.89%である。また、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ で表される化合物は、無置換の環状エーテルである。必要ならば原子量として次の値を用いよ。
C 12.01, H 1.01, N 14.01, O 16.00, Cl 35.45, Br 79.90

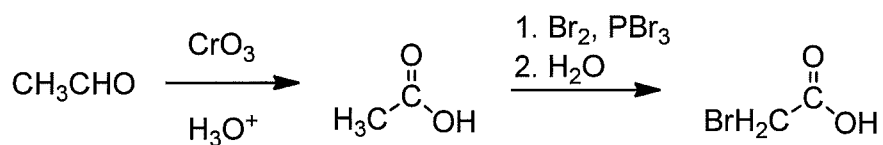


- (1) 空欄 $\boxed{\text{A}}$ ~ $\boxed{\text{F}}$ に当てはまる適切な化合物の構造式を記しなさい。
- (2) 化合物 G の構造を、(R)-立体配置で記しなさい。
- (3) 化合物 F から化合物 C を合成する反応に必要な反応試薬 (A) を記しなさい。

7. A 群の化合物を用いて, B 群の化合物(イ)～(オ)を合成する手法を記しなさい。
 化合物(イ)～(オ)の合成には, 二段階以上の反応を必要とする場合もある。解答にあたっては, 以下の化合物(ア)の解答例を参考に記述すること。なお, A 群の化合物は複数回用いても良い。また, A 群の化合物は全てを使う必要はない。溶媒は記載しなくても良い。

A 群		B 群	
Mg	CH ₃ CHO	(ア)	
CH ₃ CH ₂ Br		(イ)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂
		(ウ)	
NaOCH ₂ CH ₃	NaCN	(エ)	
PPh ₃	PBr ₃	(オ)	
LiN(CH(CH ₃) ₂) ₂ (LDA)	LiAlH ₄		
H ₂ O (H ₃ O ⁺ , OH ⁻)	Br ₂		
O ₂	CrO ₃		
CO ₂	CH ₃ NH ₂		

(ア): 解答例



無機・分析化学

科目名：無機・分析化学

次の問い 1 ～ 12 に答えなさい。なお、計算問題については有効数字を 2 桁とし、計算の過程もわかるように解答しなさい。単位が必要な場合は単位を明記すること。今回の出題において各イオンの活量係数は 1 とする。必要であれば、水のイオン積には次の値を使用すること。

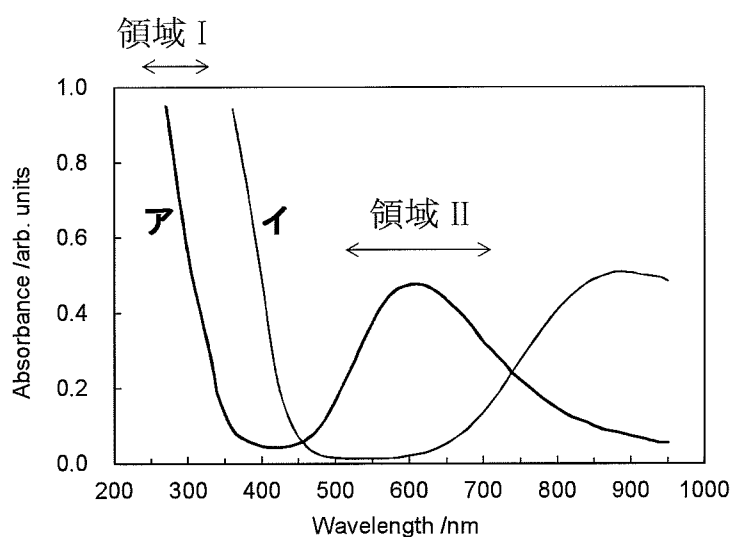
$$\text{水のイオン積} : K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

1. 次の図中の 2 本の曲線 **ア**・**イ** は、硫酸銅 (II) 水溶液に、濃塩酸または過剰のアンモニア水を加えたときに生じた錯体水溶液の紫外～近赤外線領域にわたる光学吸収スペクトルである。ただし、曲線 **ア**・**イ** のどちらが濃塩酸中、または過剰のアンモニア水中のものかはわからない。これに関して下の問い (1) ～ (7) に答えなさい。

なお、吸光度 (Absorbance) A は式①で与えられる。

$$A = \varepsilon c L = -\log(I/I_0) \quad \text{①}$$

ε : モル吸収係数, c : 濃度, L : セルの光路長, I_0 : 入射光強度, I : 透過光強度



(1) 次の例にならって、金属銅 (Cu)、銅 (I) イオン (Cu^+)、銅 (II) イオン (Cu^{2+}) の電子配置を答えなさい。

例) Li [He] $2s^1$ ※ただし、[He]はヘリウム閉殻 ($1s^2$) を表す。

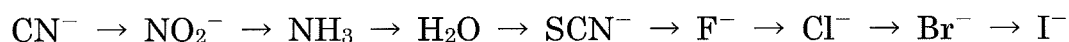
(2) 磁気量子数によって p 軌道に p_x , p_y , p_z があるように、d 軌道にも複数の種類が存在する。3d 軌道について、その全ての種類を答えるとともに、それらの形状を模式的に図示しなさい。

(3) **ア**の吸収スペクトルでは、350 nm 以下の紫外域の領域 I の吸収と、450 ~ 900 nm の可視～近赤外域にわたる領域 II の吸収が観察されている。これらのうち、d-d 遷移吸収に相当するのはいずれであるか、領域 I または II の記号で答えなさい。

(4) (3) の問題において選択しなかった方の吸収は、一般に何と呼ばれる遷移か名称を答えなさい。

(5) **ア**の錯体水溶液の、領域 II における最大吸光度は 0.47 であった。この最大吸収波長では、透過光強度 (I) は入射光強度 (I_0) に比べて何倍 (何分の一) の強度になっているか、式①を用いて計算しなさい。

(6) **ア・イ**それぞれの水溶液中に存在すると考えられる銅錯イオンの名称と化学式を答えなさい。なお、解答の際はいずれが**ア**または**イ**であるか分かるようにすること。主な配位子の一般的な分光化学系列は次の通りである。



(7) 硫酸銅水溶液に徐々にアンモニア水を加えていくと、はじめに青白色沈殿が生成した。この化学変化を化学反応式で表すとともに、この反応におけるルイス酸とルイス塩基を示しなさい。

2. 次に示す標準電極電位の値を参考に，下の（１）～（３）の溶液に金属銅の粉末を加えたときに主として起こる反応を，化学反応式，または電子を含むイオン反応式で表しなさい。なお，反応が起こらないと考えられる場合は「反応しない」と記すこと。

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	H_2	0.00 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	Cu	+0.34 V
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	H_2O_2	+0.68 V
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO(g)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96 V
$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	2Cl^-	+1.40 V
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$	+1.76 V
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	2SO_4^{2-}	+1.96 V

（１）希塩酸

（２）希硝酸

（３）過酸化水素水と希硫酸の混合水溶液

3. IUPAC 2005 勧告に従い，次の名称で表される化合物（１）～（４）を化学式で記しなさい。

（１）ヘキサシアニド鉄（Ⅱ）酸カリウム

（２）炭酸ナトリウム

（３）ヘキサアンミンコバルト（Ⅲ）塩化物硫酸塩

（４）ビス（硫酸）アルミニウムカリウム十二水和物

4. 次の(1)～(3)の用語を簡潔に説明しなさい。また、A・B群から、その用語にもっとも関連が深いものをそれぞれ選び、記号で答えなさい。

(1) 第一イオン化エネルギー

(2) 電気陰性度

(3) 電子親和力

A 群：

(あ) Transmission probability

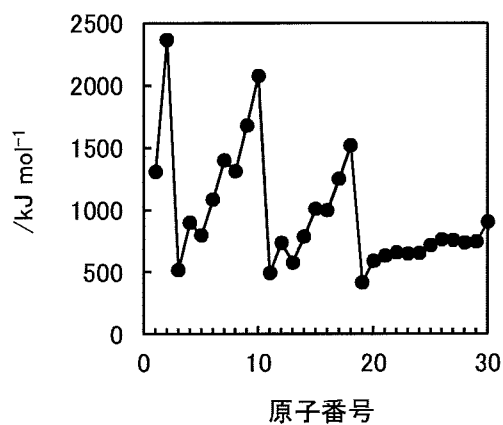
(い) Electron affinity

(う) Electronegativity

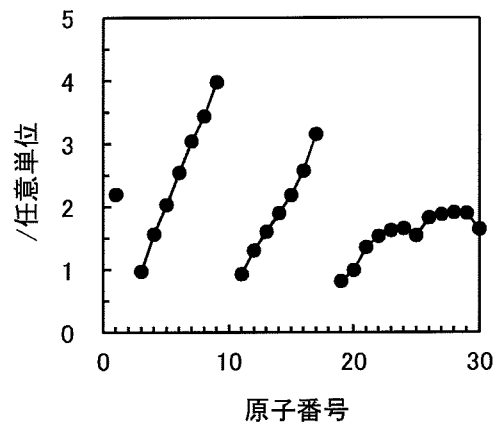
(え) First ionization energy

(B 群は次ページに記載)

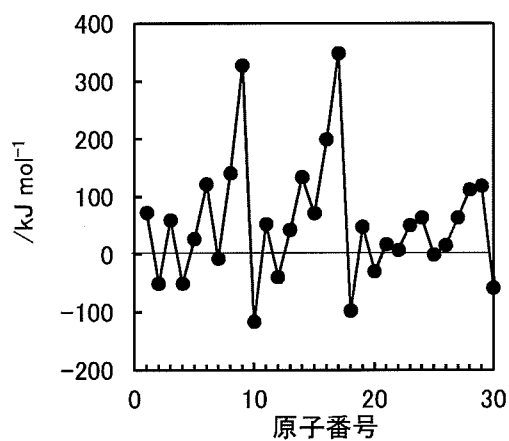
B 群：



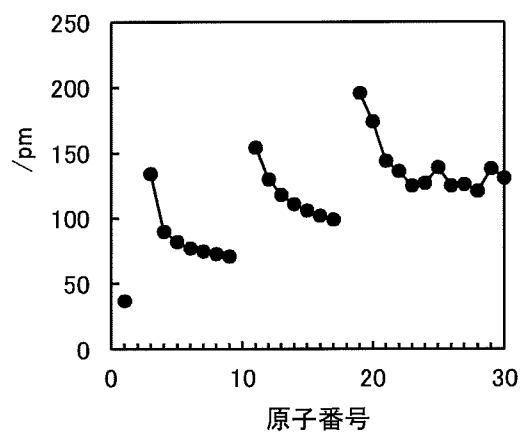
(ア)



(イ)



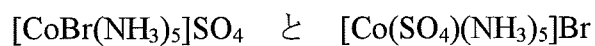
(ウ)



(エ)

5. 錯体に関する次の問い (1)・(2) に答えなさい。

(1) 次の錯体の異性体どうしを区別する方法を答えなさい。



(2) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の組成をもつ錯塩の異性体を, 違いがわかるようにすべて記しなさい。

6. 14%の塩化ナトリウム水溶液の密度は 1.1 g/cm^3 である。この溶液のモル濃度を求めなさい。NaCl の式量は 58.5 とする。

7. 1.0 mol/L の酢酸と 1.0 mol/L の酢酸ナトリウムを含む水溶液に関して次の問い (1) ~ (3) に答えなさい。酢酸の $\text{p}K_a$ を 4.8 とする。

(1) この水溶液の酢酸の全濃度に対する物質収支式を示しなさい。

(2) この水溶液の電荷収支式を示しなさい。

(3) この水溶液の pH を求めなさい。

8. NaCl が 0.10 mol/L , KCl が 0.20 mol/L , K_2SO_4 が 0.10 mol/L 含まれている水溶液のイオン強度を求めなさい。

9. 0.010 mol/L の Ca^{2+} が含まれる水溶液から CaF_2 を沈殿分離させるとき、次の問い (1)・(2) に答えなさい。 CaF_2 の溶解度積は 4.9×10^{-11} とする。

(1) CaF_2 の沈殿が生成し始めるときの F^- のモル濃度を求めなさい。

(2) Ca^{2+} が 99.99%沈殿するときの F^- のモル濃度を求めなさい。

10. CaCO_3 を 0.41 g はかり取り、塩酸に溶かして 500 mL とした。この溶液を 25.0 mL とり、コニカルビーカーに移して pH 10 とし、エリオクロムブラック T (EBT) を指示薬として加えた。濃度が未知のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 水溶液で滴定したところ、20.5 mL で終点に達した。この時の EDTA 水溶液のモル濃度を求めなさい。 CaCO_3 の式量は 100.1 とする。

1 1. 1 電子移動を伴う酸化還元反応対 (1), (2) を組み合わせて電池を構成する。



(1), (2) の酸化還元反応が 25 °C でそれぞれ 99.99% 以上進行するためには、二つの半電池反応の標準酸化還元電位 E^0_1, E^0_2 にはどの程度差があれば良いか。ネルンスト式 (3) をもとに説明しなさい。

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (3)$$

1 2. 次の語句 (1)・(2) を説明しなさい。

(1) 酸化還元滴定と化学的酸素要求量 (COD)

(2) 陰イオン交換樹脂による金属イオンの分離

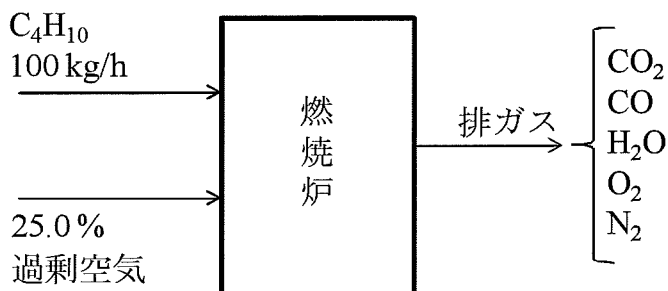
化学工学

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、ブタン (C_4H_{10}) を 100 kg/h の流量で燃焼炉に供給し、25.0%過剰空気を用いて燃焼させて熱エネルギーの回収を試みたところ、ブタンの 5.00 mol% は不完全燃焼して CO と H_2O を生成し、残りは完全燃焼して CO_2 と H_2O を生成した。燃焼後のガスは、生成した H_2O も含んだままの湿り基準の排ガスとして系外に排出された。空気の組成を O_2 21.0 mol%, N_2 79.0 mol% として、以下の問いに答えよ。

- (1) ブタン (C_4H_{10}) が完全燃焼して CO_2 と H_2O を生成する際の反応式を書け。
- (2) ブタン (C_4H_{10}) 100 kg/h を完全燃焼させるに必要な酸素量(理論酸素量)を kmol/h で答えよ。
- (3) 過剰空気% = $100 \times (\text{供給酸素量} - \text{理論酸素量}) / (\text{理論酸素量})$ を利用して、燃焼炉に供給される酸素と窒素の流量を kmol/h で答えよ。
- (4) ブタン (C_4H_{10}) が不完全燃焼して CO と H_2O を生成する際の反応式を書け。
- (5) 燃焼反応で生成する CO, CO_2 および H_2O の量を kmol/h で答えよ。
- (6) 反応で消費した酸素量を kmol/h で答えよ。
- (7) 湿り基準の排ガスの総流量を kmol/h で答えよ。
- (8) 湿り基準の排ガスの組成を mol% で答えよ。



2. 内径 10.0 cm の円管内に平均流速 10.0 m/s で水を流し、これを管外から 100 °C の水蒸気で加熱しつつ輸送している。この時の管内壁での熱伝達係数を次式

$$Nu = 0.0225 Re^{0.8} Pr^{0.4}$$

ここに Nu : ヌッセルト数

Re : レイノルズ数

Pr : プラントル数

を用いて推算せよ。ただし、水の物性値は下記の値とする。

密度 : 980 kg/m^3 , 比熱 : $4.18 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)}$,

粘度 : $490 \text{ } \mu\text{Pa} \cdot \text{s}$, 熱伝導度 : $0.610 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$

3. 十分に攪拌されている水中に純粋な酸素の球形気泡を 1 個生成させた。この気泡から水中への酸素の物質移動（ガス吸収）が起こり、時間の経過とともに気泡は小さくなる。以下の問いに答えよ。

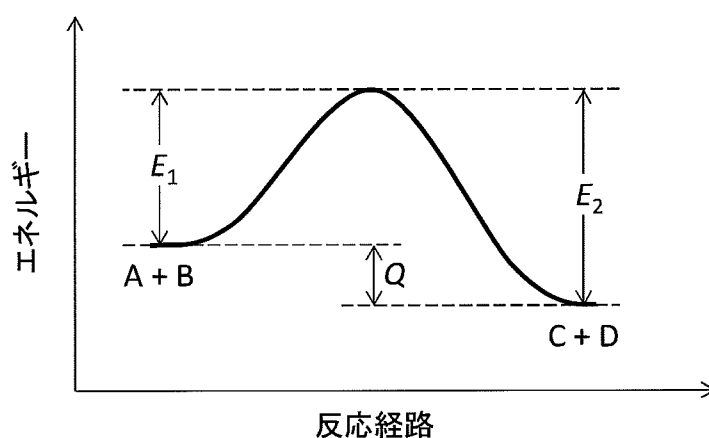
(1) 初期の気泡半径 r_0 [m], 温度および圧力は T [K], P [Pa], この条件における水中の飽和酸素濃度を C^* [mol/m³], 気泡から液相中への酸素のモル濃度基準の物質移動係数を k_c [m/s] とし、気泡半径の経時変化を表現するための微分方程式を求めよ。なお、水中の酸素濃度はガス吸収の起こっている間、常に 0 と考えてよい。

(2) (1)で求めた微分方程式を、 $t = 0$ で $r = r_0$ の初期条件の下で解き、気泡半径の経時変化を与える式を求めよ。

(3) 初期の気泡直径は 1 mm である。7 分後に 0.55 mm になった。温度および圧力は、 20°C , 1 atm である。水中への酸素の飽和濃度は 1.5 mol/m^3 とし、平均の物質移動係数 k_c を求め、さらに、求めた物質移動係数から酸素の気泡が消失するまでの時間を推定せよ。

4. 次の問いに答えよ。

(1) いずれも素反応である、反応 $A + B \rightarrow C + D$ およびその逆反応を考える。この可逆反応が化学平衡の状態にあるとき、正反応と逆反応の反応速度が等しい。下の図を参考に、この可逆反応の平衡定数 K が反応熱 Q にどのように依存するかについて議論せよ。ただし、図中の E_1 および E_2 は、それぞれ、正反応および逆反応の活性化エネルギーである。



(2) 以下の素反応から成る反応機構を考える。



ある条件で、 N_2O_2 に対して定常状態近似を適用できるとする。この条件における N_2O_2 の濃度を、各反応速度定数および NO , O_2 の濃度を用いて表せ。

(3) 定容系の液相反応 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ を考え、 $-r_{\text{A}} = kC_{\text{A}}^2$ 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。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有効数字 2 桁で答えよ。ただし、必要であれば次の値を用いること。

$$k = 8.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}, \quad \text{A の初期濃度 } C_{\text{A}0} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$$