

平成28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27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. 「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. 次の問い(1)～(4)に答えよ。

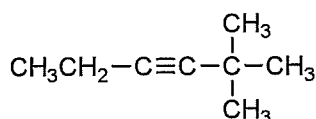
(1) 次の化合物(a)～(c)の構造式を記しなさい。ただし、立体異性体が存在する場合は、立体化学が明確になるように記しなさい。

(a) (*S*)-2-aminobutanoic acid

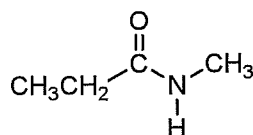
(b) *cis*-3-chlorocyclobutanenitrile

(c) (4*E*)-2,4-dimethyl-1,4-hexadiene

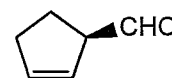
(2) 次の化合物(a)～(c)を、IUPAC 命名法に従って命名しなさい。解答は、英語でも日本語でもよい。



(a)

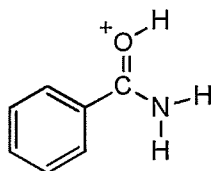


(b)

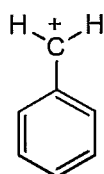


(c)

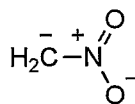
(3) 次の化学種(a)～(d)について、考えられる共鳴構造をすべて記しなさい。



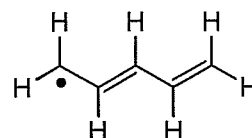
(a)



(b)



(c)



(d)

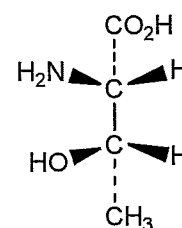
(4) 次の化合物(a)～(c)の構造式を、解答例を参考にして立体配置が分かるように記しなさい。また、化合物(a)～(c)の中から、メソ体を選びその記号を記しなさい。

(a) (2*R*,3*S*)-2,3-dichlorobutane

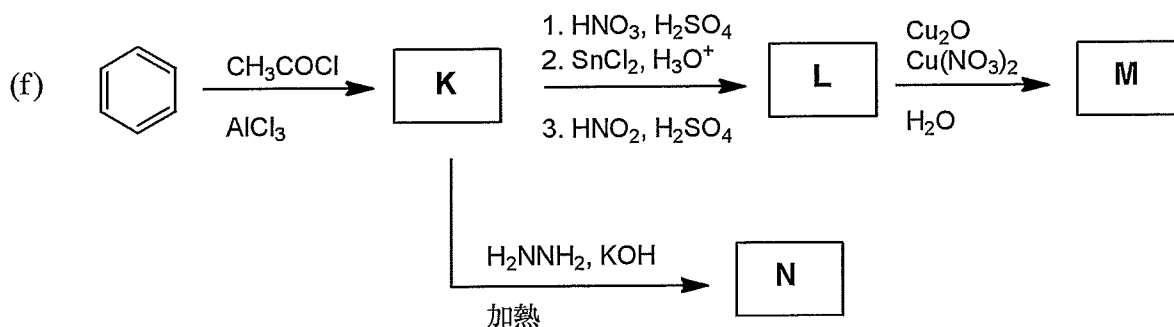
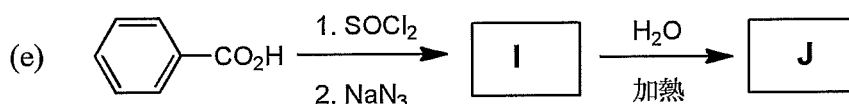
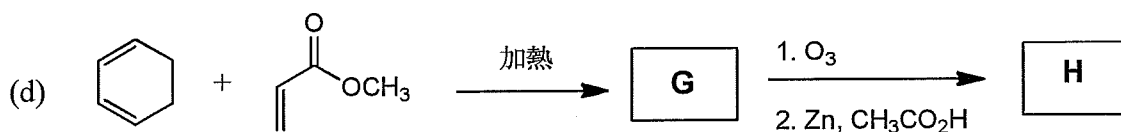
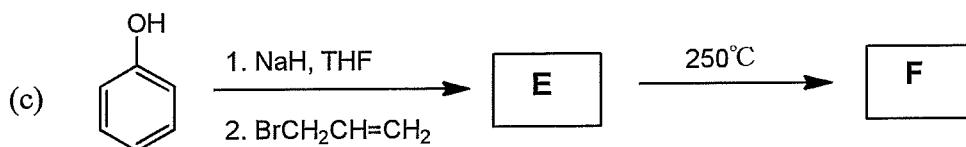
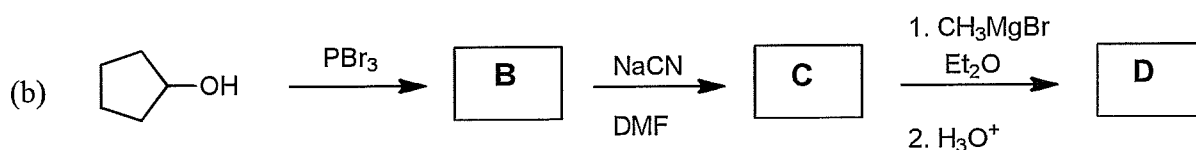
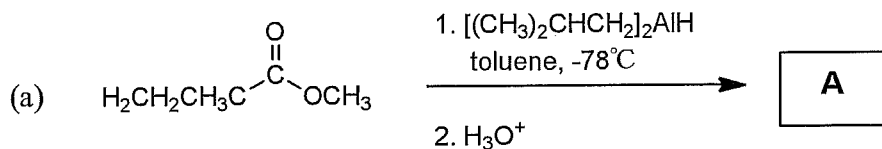
(b) (2*S*,3*S*)-2,3-dichlorobutane

(c) (2*R*,3*R*)-2,3-dichlorobutane

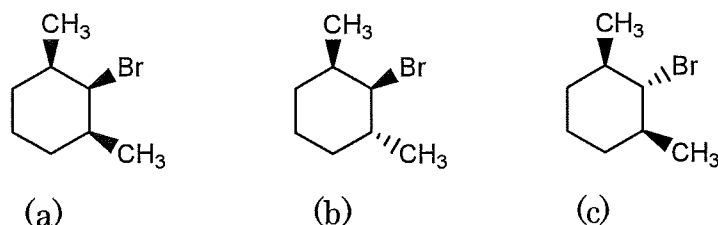
解答例



2. 次の反応(a)～(f)で得られる主生成物 **A** ～ **N** の構造式を記しなさい。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しなさい。また、生成物がエナンチオマー混合物を与える場合は、一方のみの構造式を記しなさい。



3. 次の問い(1), (2)に答えなさい。ただし、メチル基と臭素との間のゴーシュ相互作用によるひずみエネルギーは 0 kJ/mol とする。



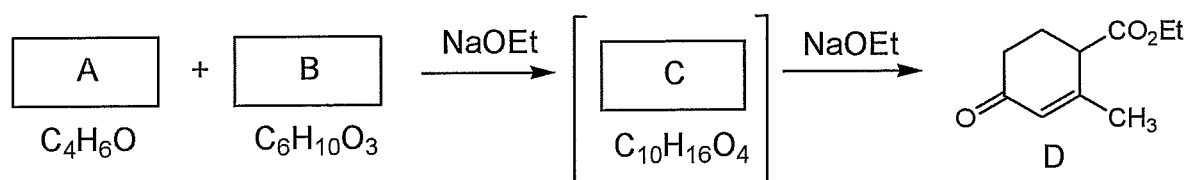
- (1) 化合物(a)~(c)について、最も安定ないす型配座を、それぞれ記しなさい。
- (2) 化合物(a)~(c)について、E2 反応の起こりやすい順に並べ、記号を記しなさい。
また、その理由を記しなさい。

4. 次の文章を読み、以下の問い(1), (2)に答えよ。

希硫酸を用いた 3,3-ジメチル-1-ブテンの(a)水和反応では、化合物 A とともに、(b)転移反応を伴って化合物 B が得られた。一方、メタノール中で 3,3-ジメチル-1-ブテンをトリフルオロ酢酸水銀(II)と反応させたところ、(c)付加生成物 C を得た。この化合物 C を水素化ホウ素ナトリウムで(d)還元することにより化合物 D を得た。

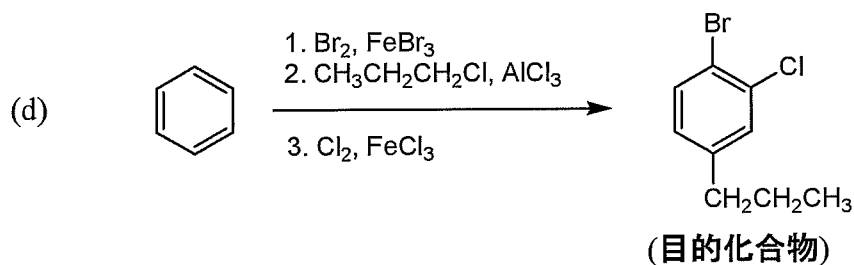
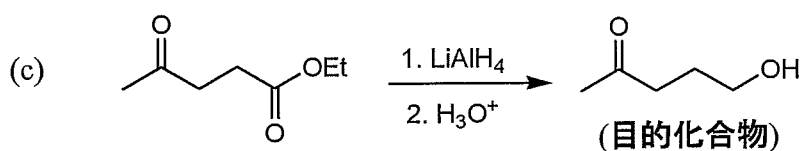
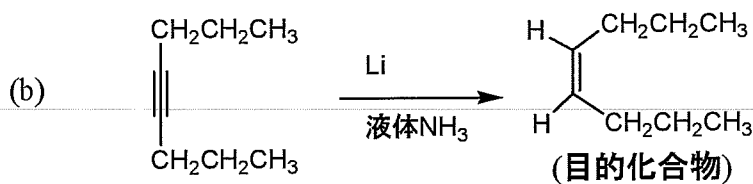
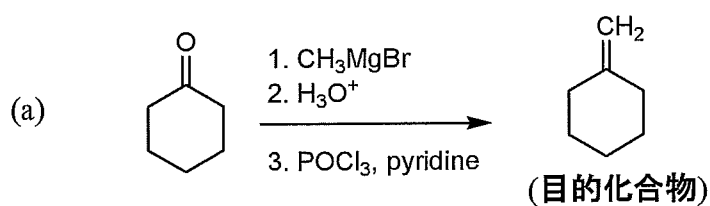
- (1) 下線部(a)~(d)を英語で記しなさい。
- (2) 化合物 A~D の構造式を記しなさい。

5. 次の反応式について、以下の問い(1), (2)に答えよ。

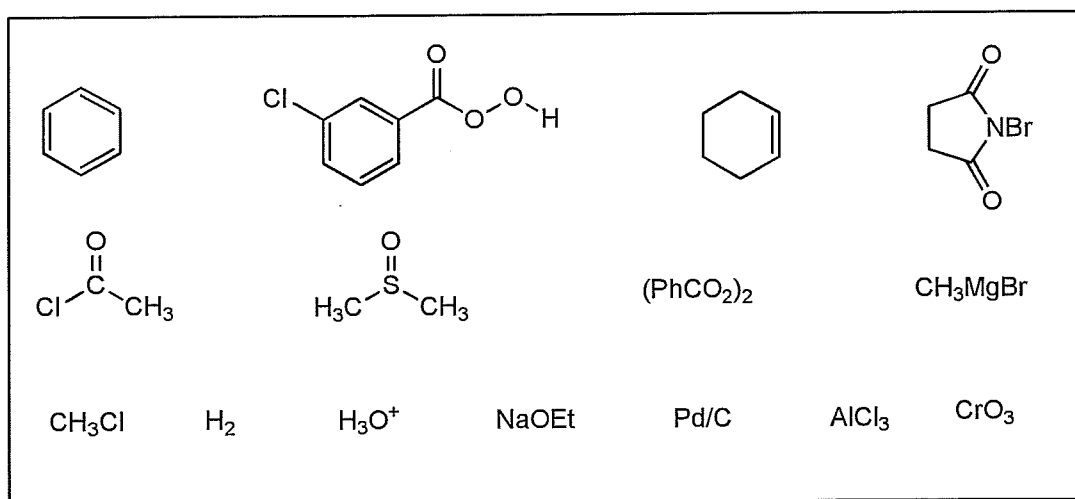
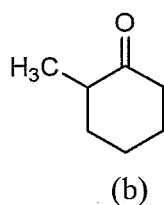
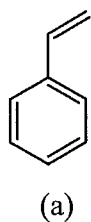


- (1) 空欄 A~C に適した構造式を記しなさい。
- (2) 化合物 A と B から化合物 D が生成する反応機構を、電子対の動きを示す矢印(巻矢印)を使って記しなさい。

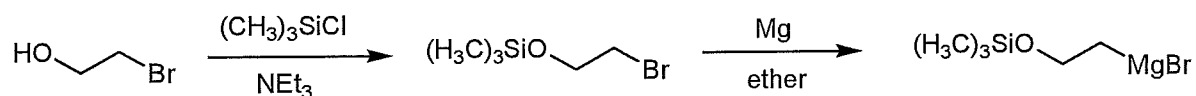
6. 以下に示す合成反応(a)～(d)では、目的化合物と異なる化合物が主生成物として得られる。合成反応(a)～(d)で、得られる主生成物の構造式をそれぞれ記しなさい。また、合成反応(a)～(d)で、出発物から目的化合物を合成するためには、どのような反応試薬を用いればよいか。下記の合成反応(a)～(d)の記述方法を参考にして、合成反応を記しなさい。ただし、合成反応(d)において、生成物のオルト体とパラ体は分離できるものとする。



7. 次の目的化合物(a), (b)を下の枠内にある化合物を用いて合成する反応経路を記しなさい。ただし、化合物(b)の不斉炭素の立体化学は考慮しないものとする。目的化合物の合成経路の記述方法は、下記に示した解答例を参考に、反応段階ごとに記しなさい。枠内の化合物は複数回使用してもよい。また、枠内の化合物はすべて使用しなくてもよい。溶媒は記載しなくてもよい。



解答例：



無機・分析化学

科目名：無機・分析化学

1. 次の(1)～(7)の問いに答えなさい。解答は有効数字を2桁、pHの表記は小数第一位までとし、計算の過程が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。各イオンの活量係数は1.0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。 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

(1) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 0.450 g 含む水溶液が 0.300 L ある。この溶液のモル濃度を求めなさい。 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の式量は 126.0 とする。

(2) 1.0 mol/L の酢酸水溶液 (pH 2.4) を希釈して 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 $\text{p}K_a = 4.8$ とする。

(3) NaCl が 0.20 mol/L, KCl が 0.20 mol/L, Na_2SO_4 が 0.20 mol/L 含まれている水溶液のイオン強度を求めなさい。

(4) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解度積は 2.0×10^{-20} である。0.020 mol/L の CuCl_2 を含む水溶液に NaOH 水溶液を加えていくとき、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿ができ始める pH を計算により求めなさい。希釈の影響は無視できるものとする。

(5) CaCO_3 と MgCO_3 の混合試料 5.6 g を加熱したところ、CaO と MgO の混合物 2.8 g が得られた。試料中の CaCO_3 と MgCO_3 の含有量[g]をそれぞれ求めなさい。 CaCO_3 , MgCO_3 , CaO, MgO の式量はそれぞれ 100.1, 84.3, 56.1, 40.3 とする。

(6) $[\text{Ce}^{4+}] = 0.050 \text{ mol/L}$ の水溶液 50.0 mL と、 $[\text{Fe}^{2+}] = 0.050 \text{ mol/L}$ の水溶液 50.0 mL を混合した。



上記の酸化還元反応の平衡定数を $K = 8.9 \times 10^{12}$ 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。

(7) 次の語句を説明しなさい。

(a) pH 緩衝液

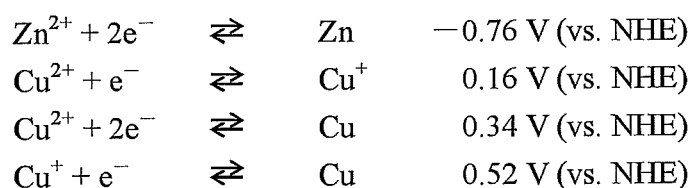
(b) キレート滴定

2. 周期表の第4周期を示すと次のようになる。下の文章を読み、(1)～(13)の問いに答えなさい。

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
---	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Kの電子配置は $[\text{Ar}] 4s^1$ である。ここで $[\text{Ar}]$ は、アルゴンの電子配置を表わす。Caの4s軌道は完全に電子で満たされており、(a) ScからZnまでは、原子番号が増えるたびに3d軌道を占める電子の数が増加する。Scの電子配置は $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$ で、Tiが $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ 、Vが $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ であるが、(b) 次のCrは $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ の電子配置となる。同様に、Cuの電子配置は $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ である。

周期表上で隣り合うCuとZnは、化学的性質に類似点がある。例えば、(c) Cu^{2+} または Zn^{2+} を含む水溶液にアンモニア水を添加すると、はじめに水酸化物が沈殿する。(d) この沈殿に過剰の濃アンモニア水を加えると、錯体を形成して沈殿が再溶解する。一方、この両金属が取り得る酸化数には相違が見られる。(e) それぞれの酸化物には ZnO 、 CuO 、 Cu_2O がある。両金属の標準酸化還元電位をみると、



のようになっており、Cuの方がZnより酸化され ア ことがわかる。そのため、(f) 図1のように、Cu板とZn板の間に抵抗をつなぎ、希硫酸に浸すと電流が流れる。

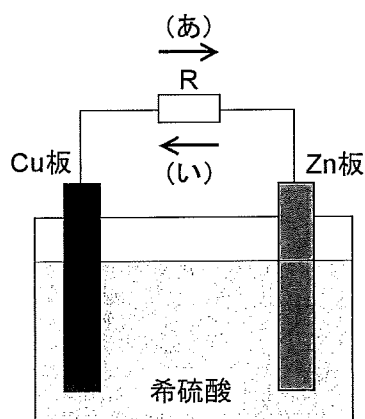


図1

- (1) 次の元素記号で表わされる元素全てについて、その名称を日本語および英語で答えなさい。

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		

- (2) 文章中の記載法にならって Ge の電子配置を答えなさい。
- (3) 「テトラアンミンジクロリドコバルト (Ⅲ) イオン」の名称で表わされる錯イオンを、構造の特徴が分かるように図示しなさい。異性体が考えられる場合は、違いが分かるように全て示すこと。
- (4) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ のイオン化異性 (水和異性) 体を全て答えなさい。
- (5) $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ の希薄水溶液中で、中心金属である Cr の 3d 軌道の分裂の様子を模式的に図示し、そこにスピンの向きが分かるように電子を配置しなさい。
- (6) 下線部 (a) のような 3～11 族元素を何と呼ぶか答えなさい。
- (7) 下線部 (b) のようになる理由を簡潔に説明しなさい。
- (8) 下線部 (c) について、 Zn^{2+} を含む水溶液にアンモニア水を添加して沈殿が生じる反応を化学反応式で表わしなさい。
- (9) 下線部 (d) について、Cu および Zn の錯体水溶液の色は、それぞれ濃青透明および無色透明であった。このような水溶液の色の違いを「電子と光の相互作用」の観点に基づき簡潔に説明しなさい。
- (10) 下線部 (e) に関連して、Cu (I) の酸化物である Cu_2O を希硫酸に溶解すると Cu^{2+} と Cu が生成する不均化反応が起こる。この不均化反応の化学反応式を示しなさい。また、この現象を、標準酸化還元電位に基づいて説明しなさい。
- (11)

ア

 に入る語句として適切なものを、次の選択肢から選びなさい。

にくい やすい

(12) 下線部 (f) に関して，流れる電流の向きを (あ) または (い) の記号で答えなさい。

(13) 下線部 (f) の現象に関して，正極および負極で起こるそれぞれの半反応を示しなさい。

化学工学

科目名：化学工学

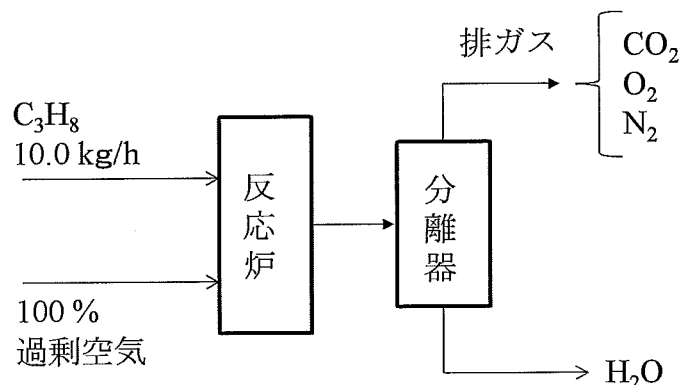
- 【注意事項】・特に指示がない限り、数値の単位は SI 単位を用いること
・計算問題では、計算過程を詳述すること

1. 厚さ 15 cm のコンクリートの内側に厚さ 5.0 mm の木板を、また外側に厚さ 5.0 mm の化粧タイルを貼付けた壁がある。コンクリート、木板および化粧タイルの熱伝導度は各々 $1.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $0.10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ および $3.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ で、内壁と内側の空気との間の熱伝達係数は $10 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$, 外壁と外側の空気との間の熱伝達係数は $30 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ である。この条件の下で、次の問いに答えよ。

- (1) この壁を介して内側の空気から外側の空気に伝熱する際の総括熱伝達係数はいくらか。
- (2) この壁を使って、一辺が 5.0 m の立方体の壁を作った。この箱の外側の気温が 0°C の時、箱の内側の気温を 20°C に保つためには箱の内部に何 W のヒーターを設置しなければならないか。ただし、立方体の 6 面すべてから同様の伝熱があるものと仮定でき、また各伝熱面積は $5.0 \text{ m}\times 5.0 \text{ m}$ と近似してよい。

2. 下図のように、プロパン (C_3H_8) 10.0 kg/h を 100% の過剰空気と共に反応炉に導入し、内部で完全に燃焼させて熱エネルギーを回収し、分離器で排ガス成分から水を分離して炉外へ排出した。以下の問いに答えよ。ただし、空気の組成は酸素 21.0 mol%, 窒素 79.0 mol% とする。

- (1) プロパン (C_3H_8) が完全燃焼する際の反応式を書け。
- (2) プロパン (C_3H_8) 10.0 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量を kmol/h で答えよ。
- (4) 分離器から排出される H_2O の量を kmol/h で答えよ。
- (5) 排ガス中に含まれる各成分の組成を mol% で答えよ。



3. ある物質 A が選択的に透過する材料で、内径 d [m]、肉厚 l [m]、長さ L [m] の細管を作製した。この材料中の A の拡散係数は D [m^2/s] である。この細管を、十分に攪拌された大量の純水中に浸し、細管内に A の濃度 C_{A0} [mol/m^3] の水溶液を平均流速 u [m/s] で供給した。溶液が細管内を流れる間に、成分 A は管壁内を半径方向に拡散透過し、その結果 A 成分の濃度は流れ方向に減少する。以下の問いに答えよ。

(1) 流れ方向を x として、 $x \sim x + \Delta x$ の区間で物質収支を取ることで、管内の A 成分の濃度の x 方向への変化を表す式を、以下の仮定の下で導出せよ。

仮定 1 : A の管内壁での濃度は水溶液中の濃度と等しく、管外壁（純水側）の濃度はゼロとする。

仮定 2 : 管内壁および管外壁の面積は等しいと近似でき、管壁中の A 成分の拡散透過速度は Fick の法則に従う。

仮定 3 : 管内では半径方向の A の濃度分布はなく、流れ方向の A の拡散は無視できる。

仮定 4 : A の濃度が変化しても管内の流速に変化はない。

仮定 5 : 管内は流速 u [m/s] の一様流れとする（半径方向の速度分布はない）。

(2) $D = 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $L = 1.0 \text{ m}$, $d = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}$, $u = 0.1 \text{ m/s}$, $l = 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ としたとき、出口濃度は入口濃度の何 % まで減少するか求めよ。

(3) (2) において、他の条件を一定にして、細管の内径 d を 2 倍にすれば、同じ出口濃度にするためには細管の長さ L は何 m 必要になるか求めよ。

4. 次の問いに答えよ。

(1) A と B が反応して P を生成する反応 $A + B \rightarrow 2P$ が、次に示す素反応からなる連鎖反応機構を持つとする。

開始反応	: $A \rightarrow 2R_1$	反応速度定数 k_1
伝播反応(1)	: $R_1 + B \rightarrow P + R_2$	反応速度定数 k_2
伝播反応(2)	: $R_2 + A \rightarrow P + R_1$	反応速度定数 k_3
停止反応	: $2R_1 \rightarrow A$	反応速度定数 k_4

(a) 反応速度定数 k_1 の単位を記せ。

(b) R_1 および R_2 に定常状態近似を適用できる場合、量論式 $A + B \rightarrow 2P$ の反応速度式を導出せよ。

(2) $A \rightarrow C$, $-r_A = kC_A$ で表される定容系液相反応を回分反応器で行う。ただし、 r_A は A の反応速度、 k は反応速度定数、 C_A は A の濃度である。A の初濃度は $100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ で、40 min 後には $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ になった。つまり、半減期が 40 min であった。反応速度定数 k の値を求めよ。また、A の濃度が 2 倍になると半減期はいくらになるか。