

平成29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28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12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。

有機化学

科目名：有機化学

1. 次の問(1)～(4)に答えよ。

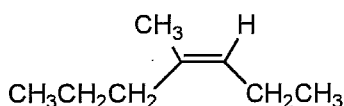
(1) 次の化合物(a)～(c)の構造式を記しなさい。ただし、立体異性体が存在する場合は、立体化学が明確になるように記しなさい。

(a) 7-methyl-3-octyne

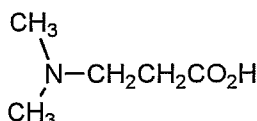
(b) *cis*-1,3-dimethylcyclopentane

(c) (*S*)-2-hydroxypropanal

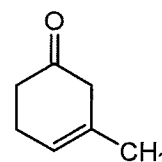
(2) 次の化合物(a)～(c)を、IUPAC 命名法に従って命名しなさい。解答は日本語でもよい。



(a)



(b)

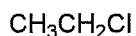


(c)

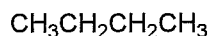
(3) 次の化合物(a)～(d)について、沸点の低いものから順にその記号を左から右に並べて記しなさい。



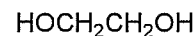
(a)



(b)

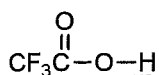


(c)

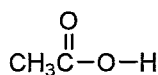


(d)

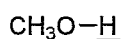
(4) 次の化合物(a)～(e)について、下線のついた水素の $\text{p}K_{\text{a}}$ 値の小さい(酸性度の高い)ものから順にその記号を左から右に並べて記しなさい。



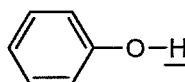
(a)



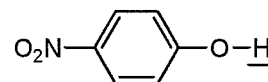
(b)



(c)

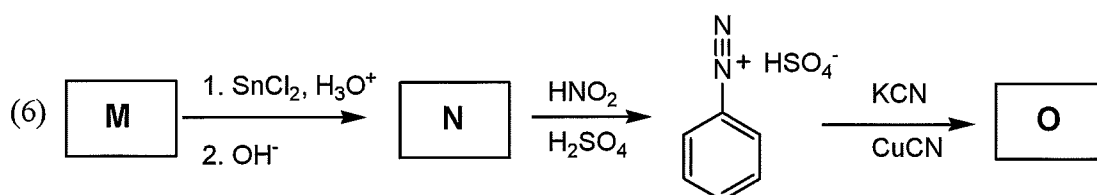
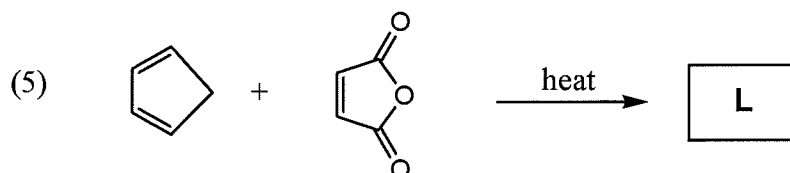
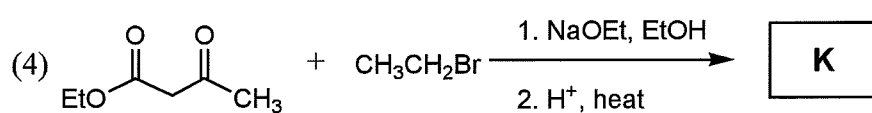
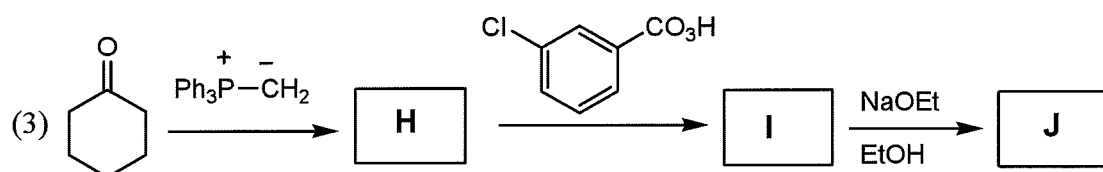
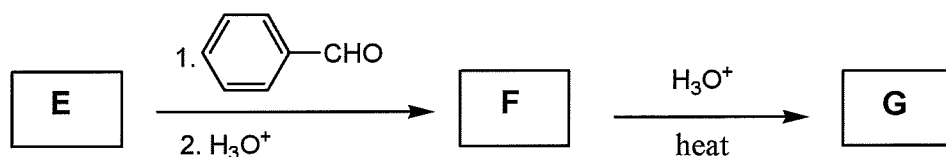
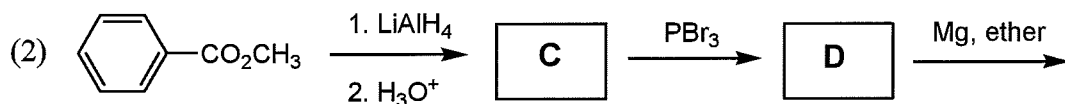
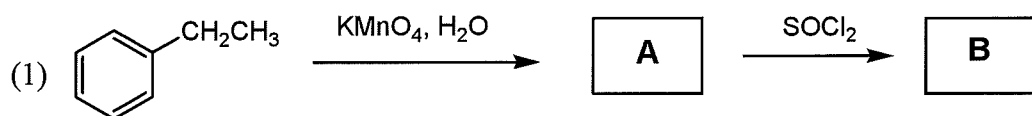


(d)

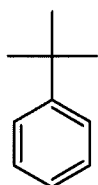


(e)

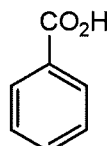
2. 次の反応(1)～(6)で得られる主生成物 **A** ～ **O** の構造式を記しなさい。ただし、立体化学が問題になるときは、立体化学が分かるように記しなさい。また、生成物がエナンチオマー混合物を与える場合は、一方のみの構造式を記しなさい。



3. 次の化合物(a)および(b)に対するモノニトロ化反応について、以下の問(1), (2)に答えなさい。

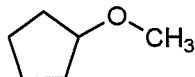


(a)

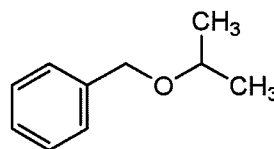


(b)

- (1) 化合物(a)と(b)では、同一条件では、どちらがより早く反応が進行するか、理由とともに答えなさい。
- (2) それぞれの主生成物の構造式を記し、それらの化合物が生成する理由を簡潔に記しなさい。
4. Williamson エーテル合成を用いて、次の化合物(a)および(b)を合成するには、どのようにしたらよいか。適切なハロゲン化アルキルとアルコキシドの組み合わせを記しなさい。

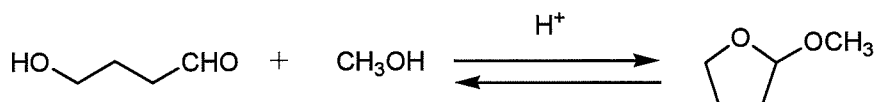


(a)



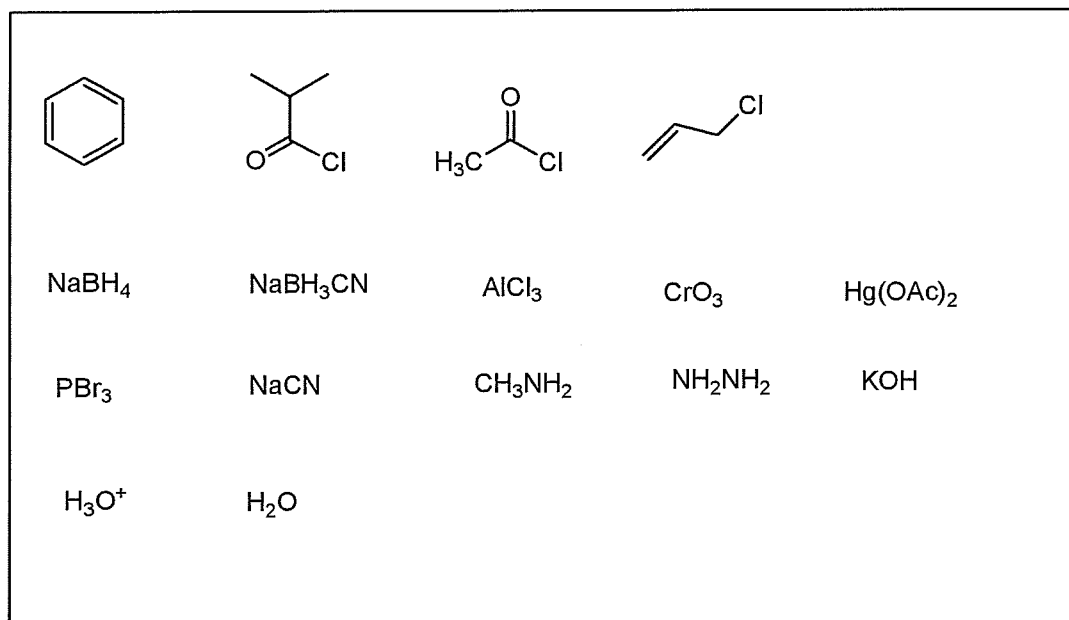
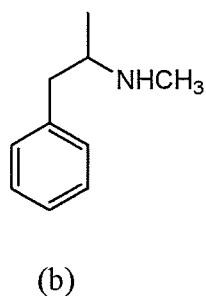
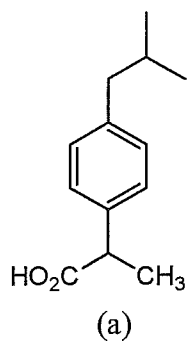
(b)

5. 次の反応の反応機構を、電子対の動きを示す矢印（巻矢印）を使って記しなさい。

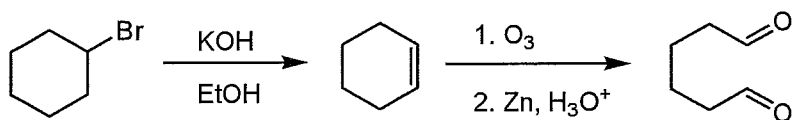


6. 化合物(a)は、分子式 C_4H_8O であり、構造内にカルボニル基をもつ。化合物(a)を、水酸化ナトリウム存在下、エタノール中で反応させると2分子間で縮合反応が進行した。その後、加熱すると脱水が起こり、4種類のエノンが得られた。化合物(a)と4種類のエノンの構造式をそれぞれ記しなさい。

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(a, 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、記しなさい。枠内の化合物は複数回使用してもよい。溶媒は記載しなくてもよい。また、ベンゼン誘導体への求電子置換反応で生成したオルト置換体とパラ置換体は分離できるものとする。



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。解答の有効数字は2桁、pHの表記は小数第一位までとし、計算の過程も記すこと。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1.0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。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

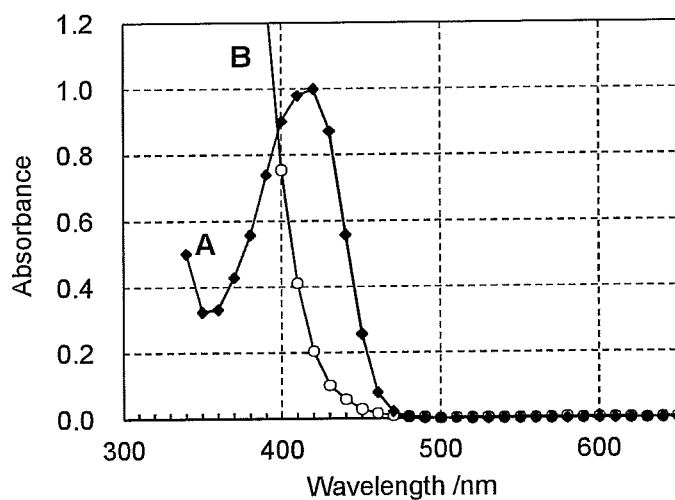
- (1) 36.8%塩酸の比重は1.19である。塩化水素の分子量を36.5とすると、この塩酸中の塩化水素のモル濃度を計算しなさい。
- (2) 0.10 mol/L CH_3COONa 水溶液のpHを求めなさい。ただし、 CH_3COOH の $\text{pK}_a = 4.73$ とする。
- (3) NaCl が0.20 mol/L、 KCl が0.20 mol/L、 Na_2SO_4 が0.10 mol/L含まれている水溶液のイオン強度を求めなさい。
- (4) フッ化カルシウム CaF_2 の溶解度積は $4.9 \times 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ である。飽和水溶液における Ca^{2+} と F^- のモル濃度を求めなさい。 Ca^{2+} の平衡濃度を x として考えるとよい。
- (5) Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} のうち F^- と化合物をつくりやすい金属イオンを2つ答えなさい。また、 I^- と化合物をつくりやすい金属イオンを2つ答えなさい。さらに、それらの理由を述べなさい。
- (6) 0.3400g のシュウ酸ナトリウムを溶解し、硫酸酸性の条件で 0.100 mol/L の KMnO_4 水溶液で滴定したところ、10.00 mL を必要とした。このシュウ酸ナトリウムの純度を求めなさい。 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の式量は 134.0 とする。
- (7) 次の語句を説明しなさい。
- (a) 定性分析と定量分析
 - (b) ブレンステッドの酸塩基

2. 次の (1) ~ (3) の問いに答えなさい。

(1) 次の元素記号の元素名を日本語および英語でそれぞれ答えなさい。

- (a) N (b) Ne (c) Na (d) Ni (e) Nb
(f) Nd

(2) 次のグラフの曲線 A は $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液, 曲線 B は pH 1 の塩酸酸性下における塩化鉄 (III) 水溶液の紫外-可視吸収スペクトルである。これに関する次の問い (a) ~ (e) に答えなさい。なお, 鉄の原子番号は 26 である。



(a) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で表される化合物の名称を答えなさい。

(b) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が室温で反磁性体であるという事実より, 室温における $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中の鉄イオンの d 軌道の分裂の様子と電子の配置を模式的に図示しなさい。

(c) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の磁性を予測し, 磁気モーメント [B.M.] を答えなさい。

(d) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液の濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のとき, A の吸収スペクトルから 420 nm における $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液のモル吸光係数を計算しなさい。なお, 光路長は 1.0 cm である。

(e) 一般に, 遷移金属の d-d 遷移吸収は可視~近赤外域に現れることが知ら

れている。一方、Bの吸収スペクトルでは450 nm以上、1000 nm以下の可視光～近赤外領域にかけて光学吸収が観察されなかった。その理由を考察し、簡潔に論じなさい。

- (3) $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ の異性体を全て図示しなさい。なお、光学異性体が存在する場合は、異性体どうしの違いが分かるように図示すること。式中の「en」はエチレンジアミンを表す。

化学工学

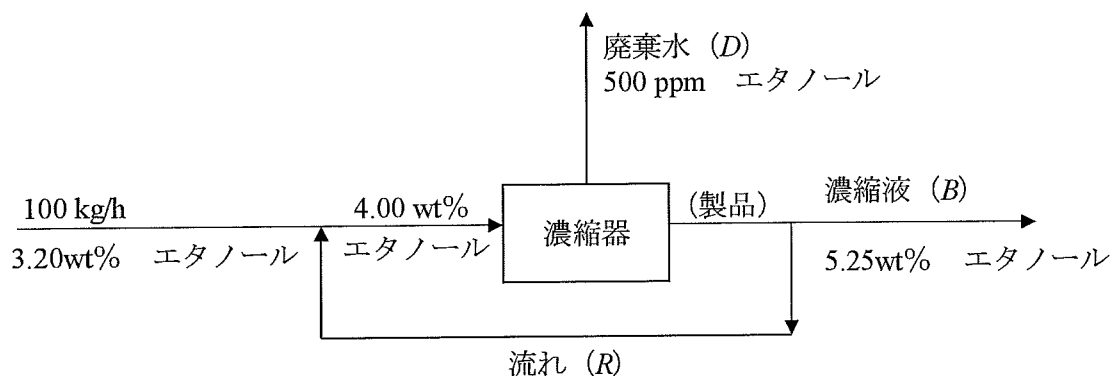
科目名：化学工学

- 【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

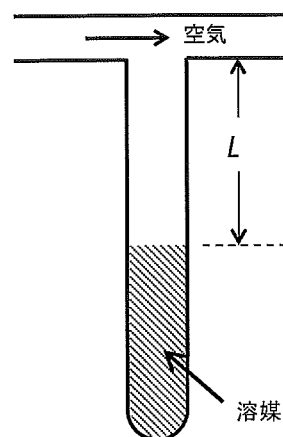
1. ある流体が内径 D 、長さ L の滑らかな水平円管内を平均流速 U で流れている。この時の摩擦頭損失 F は一般に次の Fanning の式 $F=2fL U^2/D$ で表される。式中の f は管摩擦係数で、流れが層流の時は Reynolds 数 Re を用いて $f=16/Re$ 、また乱流の時には Blasius の式 $f=0.0791Re^{-1/4}$ で与えられる。これらの式から、層流と乱流について各々 F が U の何乗に比例するか示せ。

2. 発酵プロセスにより製造したバイオエタノールを精留塔で蒸留する前に、簡便な濃縮器を用いてエタノール濃度を高くする下図のようなプロセスを考えた。原料は 3.20 wt% のエタノールを含む水で、原料供給速度は 100 kg/h である。図に示したデータを用いて、以下の問いに答えよ。

- (1) 濃縮液の流出速度 (B) [kg/h] と水の廃棄速度 (D) [kg/h]、および流れ (R) の流量[kg/h]を求めよ。
- (2) 濃縮器を出た製品の全流出量に対する (R) の流量の比率を求めよ。
- (3) 濃縮器から出た流れの一部は、濃縮器の上流側に戻されて原料と合流して再び濃縮器に供給される。このように、流れの一部を装置の上流側に戻す操作またはその流れを何と呼ぶか答えよ。



3. 図に示すような拡散セルで、管出口から溶媒液面までの距離 L の時間変化を測定することで、溶媒分子の空気中での拡散係数を求めることが出来る。気相の全モル濃度を C 、液のモル密度を ρ_M 、気液界面における溶媒蒸気のモル分率 x_A を x_{AS} 、管出口での溶媒蒸気のモル分率 x_A を 0、溶媒分子の拡散係数を D_A として、以下の問いに答えよ。なお、溶媒の蒸発過程において、溶媒液面から管出口までの溶媒蒸気の濃度分布は常に定常状態であると仮定する。



- (1) 溶媒液面からの物質移動流束 N_A は、 L, C, D_A, x_{AS} を用いて次のように表すことが出来る。

$$N_A = \frac{CD_A}{L} \ln \left(\frac{1}{1-x_{AS}} \right)$$

上式を用いて、管出口から液面までの距離 L の時間変化 dL/dt を $L, \rho_M, C, D_A, x_{AS}$ を用いて表せ。

- (2) 上で得られた式を、 $t=0$ で $L=L_0$ 、 $t=t$ で $L=L$ の初期条件で積分し、 L を t の関数として表せ。

4. 定容系 1 次反応 $A \rightarrow C$ を、同体積の CSTR を 2 槽直列に用いて反応させる。成分 A の初期濃度を C_{A0} 、1 槽目の CSTR 出口における濃度を C_{A1} 、2 槽目の CSTR 出口における濃度を C_{A2} とする。以下の問いに答えよ。

- (1) 1 槽目の CSTR における反応率 x_{A1} を C_{A0} および C_{A1} を用いて表せ。
- (2) 1 槽目の CSTR の設計方程式に(1)の結果を代入することにより、1 槽目の CSTR の空間時間 τ_1 を k, C_{A0}, C_{A1} を用いて表せ。ただし、 k は反応 $A \rightarrow C$ の反応速度定数である。なお、1 槽目の CSTR 内の A の濃度が C_{A1} に等しいことに注意すること。同様に、2 槽目の CSTR の空間時間 τ_2 を k, C_{A1}, C_{A2} を用いて表せ。
- (3) 2 槽全体で 80% の反応率を達成したいとする。このとき、 C_{A2} を C_{A0} を用いて表せ。
- (4) 反応 $A \rightarrow C$ が定容系で同体積の CSTR を用いているため、 τ_1 と τ_2 は等しい。このことを考慮して、2 槽全体で 80% の反応率を達成するのに必要な空間時間 $\tau_1 + \tau_2$ を求めよ。ただし、 $k = 0.020 \text{ min}^{-1}$ とする。