平成３１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３０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）

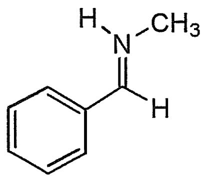
注意事項

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 11 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，問題冊子および草案用紙は持ち帰ってください。

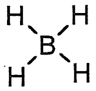
科目名：有機化学

1. 次の問(1)～(4)について答えなさい。

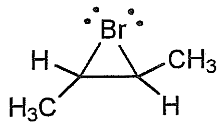
(1) 次の電荷をもつ化学種(a)～(e)について，形式電荷を付した完全な構造式を記しなさい。なお，構造式には非共有電子対も記すこと。



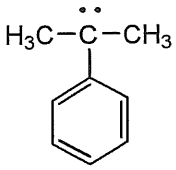
(a)



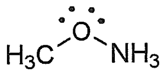
(b)



(c)

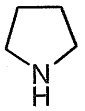


(d)

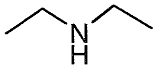


(e)

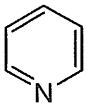
(2) 次の化合物(a)～(e)について，pK_b 値の大きいものを左から順に並べ，記号を記しなさい。



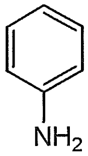
(a)



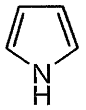
(b)



(c)

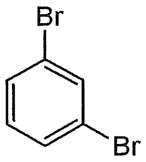


(d)

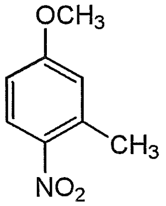


(e)

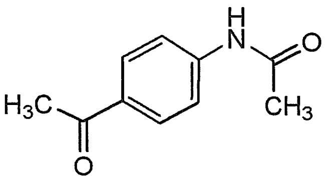
(3) 次の化合物(a)～(c)について，モノニトロ化反応による主生成物の構造式を記しなさい。



(a)

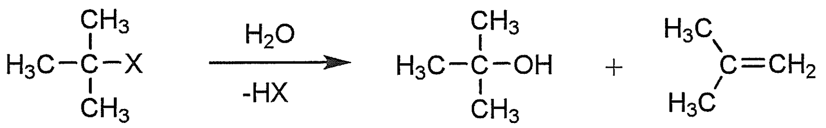


(b)



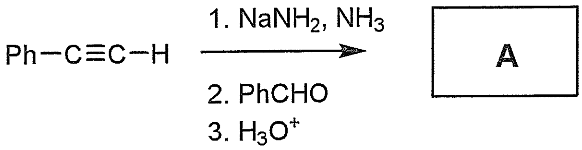
(c)

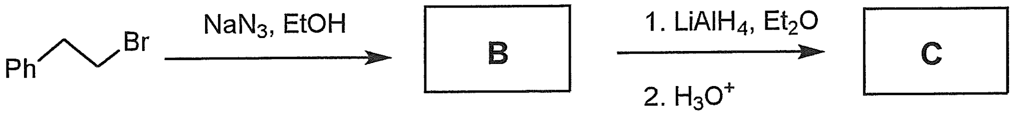
(4) 次の反応において，基質の脱離基 X の種類を変えても，同じ反応条件下では，生成物 **A** と **B** の生成比は一定である。その理由を説明せよ。

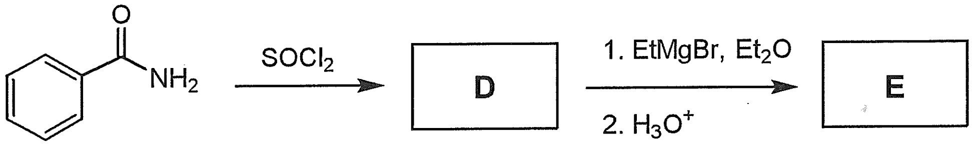


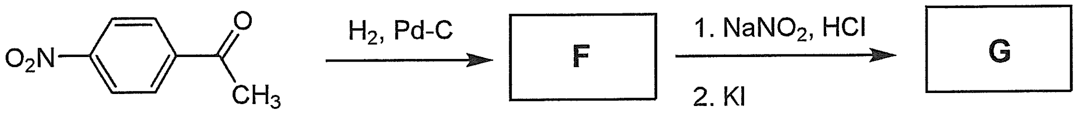
X = Cl, Br, I　　　A　　　B

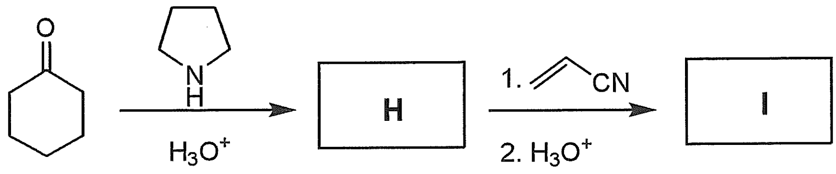
2. 次の反応式(1)～(8)の空欄 A ～ L に当てはまる適切な化合物の構造式を記しなさい。なお，化合物の立体化学については考慮しないものとする。

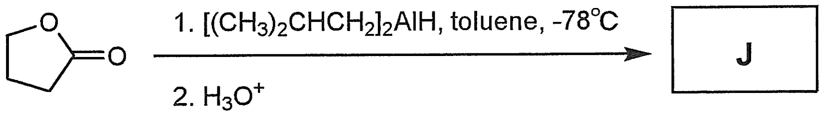
(1) 

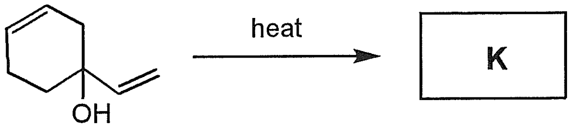
(2) 

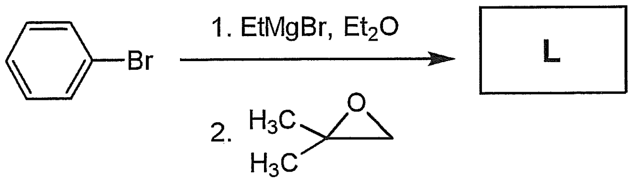
(3) 

(4) 

(5) 

(6) 

(7) 

(8) 

3. 分子式 C_6H_{12} で表される非環状アルケン **A** は 1 つの不斉炭素をもつ。その *R*,*S*-順位則に基づく絶対配置は *R*-体である。1 mol の **A** に 1 mol の水素を付加させて得られる飽和炭化水素 **B** は不斉炭素をもたない。以下の問(1)〜(3)に答えなさい。

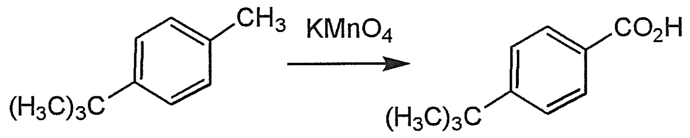
(1) 化合物 **A** と **B** の構造式を記しなさい。

(2) 化合物 **A** と **B** を IUPAC 命名法に従って命名しなさい。

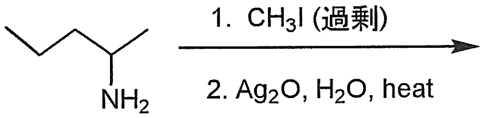
(3) 化合物 **B** について，C2−C3 結合軸から眺めた，最も安定な配座および最も不安定な配座を，Newman 投影式を用いて記しなさい。

4. 次に示す反応式(1)〜(5)について，主生成物の構造式に誤りがある場合，反応式の番号を示し，正しい主生成物の構造式を記しなさい。なお，化合物の立体化学については考慮しないものとする。

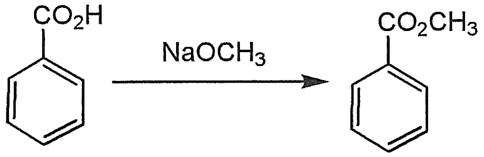
(1)



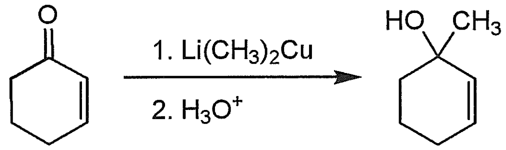
(2)



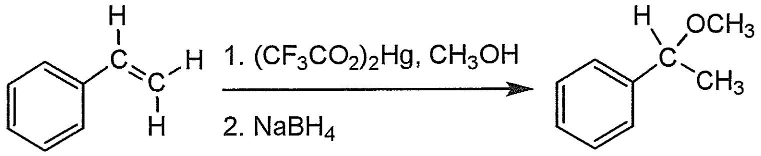
(3)



(4)

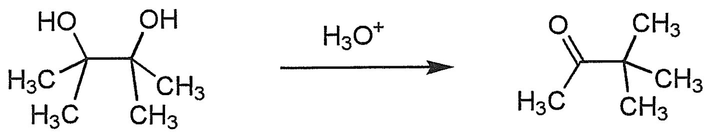


(5)

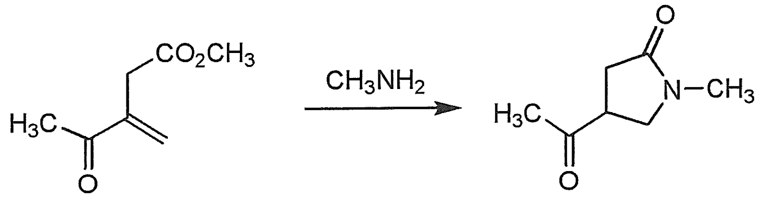


5. 次の反応式(1)，(2)の反応機構を，電子対の動きを示す矢印（巻矢印）を使って記しなさい。なお，化合物の立体化学については考慮しないものとする。

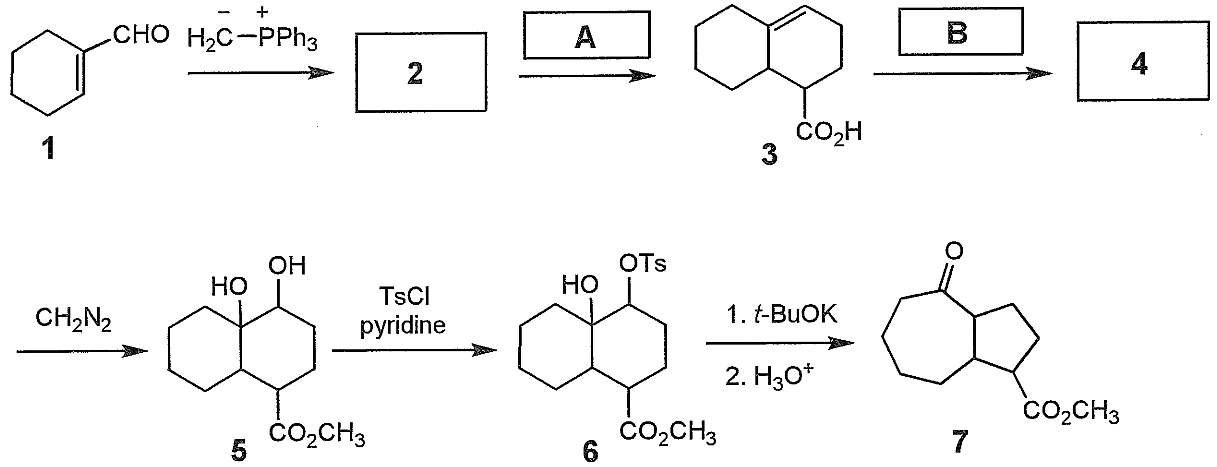
(1)

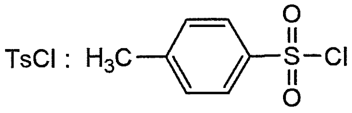


(2)



6. 次の合成反応について，以下の問(1)～(3)に答えなさい。なお，化合物の立体化学については考慮しないものとする。





(1) 空欄 2 ， 4 に当てはまる適切な化合物の構造式を記しなさい。

(2) 空欄 A ， B に当てはまる適切な試薬を記しなさい。

(3) 化合物 **6** から **7** が生成する反応の反応機構を，電子対の動きを示す矢印（巻矢印）を使って記しなさい。

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。

$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0\times10^{-14}\ (mol/L)^2$

(1) 0.250 mol/L の NaOH 水溶液 45.0 mL に純水を加えて 250.0 mL に希釈した。希釈後の NaOH 水溶液のモル濃度を求めなさい。

(2) 2.0×10^{-5} mol/L の塩化カルシウム水溶液の濃度を ppm 単位で表しなさい。塩化カルシウムの式量は 110.98 とする。

(3) 0.100 mol/L のアンモニア水溶液の pH を求めなさい。ただし，アンモニアの pK_b を 4.75 とする。

(4) 1.00 mol/L 酢酸と 1.00 mol/L 酢酸ナトリウムを含む緩衝溶液に，HCl 濃度が 0.100 mol/L となるように塩酸を加えたときの pH を求めなさい。ただし，溶液の希釈は無視できるものとする。酢酸の pK_a を 4.73 とする。

(5) 濃度 0.010 mol/L の Al^{3+} を含む水溶液で水酸化物の沈殿が生じない pH の範囲を求めなさい。
$Al(OH)_3$ の溶解度積 K_{sp} を $1.0\times10^{-32}\ (mol/L)^4$ とする。

(6) 純度が未知のシュウ酸ナトリウムを水に 0.350g 溶解し，硫酸酸性の条件で 0.050 mol/L の $KMnO_4$ 水溶液で滴定したところ，20.0 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。$Na_2C_2O_4$ の式量は 134.0 とする。

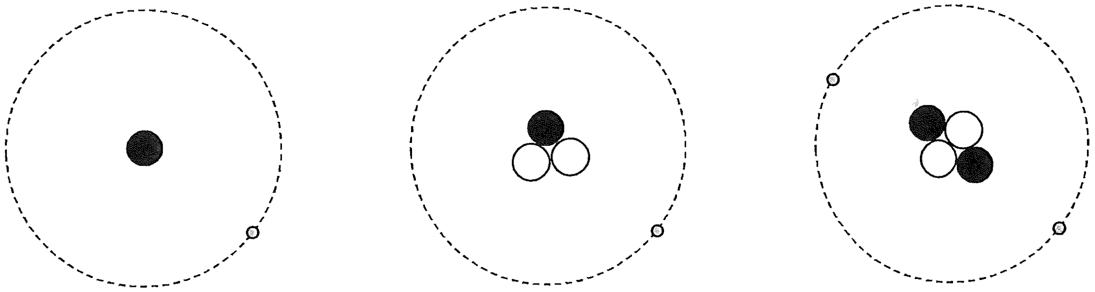
(7) 次の語句を説明しなさい。
(a) 定性分析と定量分析
(b) 測定値の誤差

2. 次の (1) ～ (4) の問いに答えなさい。計算問題に対する解答には計算過程も記すこと。

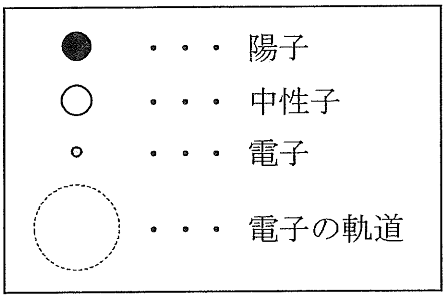
(1) 質量数が m，原子番号が n で，元素記号が A の元素は $^{m}_{n}\mathrm{A}$ と表される。アボガドロ数を $\mathrm{N_A}$ とし，次の (a) ～ (c) の問いに答えなさい。

(a) 記号の意味を確認し，次の①～③の模式図で表される元素を $^{m}_{n}\mathrm{A}$ の形で表しなさい。

①　　　　　　　②　　　　　　　③



記号の意味：



(b) 原子の質量〔g〕は $m/\mathrm{N_A}$ で近似できるものとする。元素 A に $^{m}_{n}\mathrm{A}$ と $^{m+1}_{n}\mathrm{A}$ の同位体が存在し，その存在比率が 99 : 1 であるとき，元素 A のモル質量〔g/mol〕を必要な記号を用いて表しなさい。

(c) (b) の A が，共有結合半径 r〔cm〕で体心立方格子の結晶構造をとるとき，A の密度 d〔g/cm^3〕を必要な記号を用いて表しなさい。式中に平方根を残して良い。

(2) 次の (a) ～ (j) の記号で表される元素の日本語名および英語名を記しなさい。

(a) B　　(b) F　　(c) H　　(d) K　　(e) N

(f) O　　(g) P　　(h) S　　(i) U　　(j) V

(3) IUPAC 2005 年勧告の無機化学命名法に基づき，次の(a)・(b)の問いに答えなさい。

(a) 次の①～⑤の化学式で表される化合物またはイオンの名称を答えなさい。

① $K_3[Fe(CN)_6]$　　② $TiOSO_4$　　③ FeOOH

④ $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$　　⑤ $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

(b) 次の①～⑤の化合物を化学式で表しなさい。

①四酸化三鉄　　②炭酸カリウムナトリウム　　③アジ化ナトリウム

④リン酸水素カルシウム　　⑤硝酸二アンモニウムセリウム（Ⅳ）

(4) 次の表は周期表第 4 周期 3～12 族元素における 3d および 4s 軌道の電子の数を表したものである。下の (a) ～ (g) の問いに答えなさい。

族	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	ア	10
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

(a) Cu の 3d 電子の数 ア に当てはまる数を答えなさい。

(b) 3～5 族元素において，4s 軌道に 2 個の電子が入り，原子番号とともに 3d 軌道の電子が一個ずつ増えているのに対し，Cr において例外的にその傾向が崩れるのはなぜか。その理由を説明しなさい。

(c) 構成原理に従い，次の例にならって原子番号 75 のレニウムの電子配置を示しなさい。

例) 酸素 O　$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

(d) レニウムが第何周期，何族の元素か答えなさい。

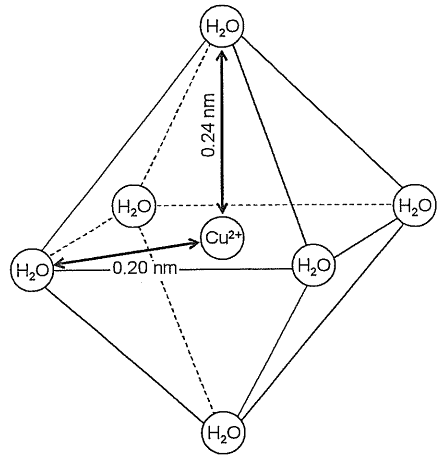
(e) 次の①～③の文章で説明される化学反応を化学反応式またはイオン反応式で表しなさい。

① 酸化銅（Ｉ）を希硫酸に入れたところ，Cu^{2+}として水溶液に溶出するとともに金属銅が生成した。

② 銅粉を濃硝酸に入れたところ二酸化窒素を発生させながら Cu^{2+}として溶解した。

③ 硫酸銅（Ⅱ）水溶液にヨウ化カリウム水溶液を加えたところ，ヨウ化銅（Ｉ）の沈殿が生成した。

(f) 次の図は $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ の構造の模式図である。スピンオンリーの式に基づき，この錯イオンで予想される磁気モーメントμを，μ_B〔B.M.，ボーア磁子〕を単位として小数第一位まで答えなさい。



(g) (f) で示した模式図のように，Cu^{2+}が化合物中で八面体型の配位環境を取るとき，その八面体が横方向に比べて縦方向に伸長することがある。このような効果を何と呼ぶか答えなさい。また，この効果が生じる理由を説明しなさい。

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．次の問いに答えなさい。ただし，重力加速度はg [m/s^2]，大気圧はp_a [Pa]とする。

(1) 圧力とは単位面積あたりに作用する力のことである。この圧力には，絶対圧 p_{abs} [Pa]，ゲージ圧 p_g [Pa]などがあるが，絶対圧 p_{abs} とゲージ圧 p_g および大気圧 p_a の関係を式で表すと p_g = [(a)] となる。(a) に入る適切な式を必要な記号を用いて表せ。

(2) 断面積S [m^2]，高さH [m]の円筒容器が，上部が解放された状態で垂直に立ててある。その内部には，密度ρ [kg/m^3]の液体が底面からの高さh [m]まで入っている。容器内の底面にかかる絶対圧p [Pa]を必要な記号を用いて表せ。

(3) 次に (2) の状態にある円筒容器の底部に小さな孔をあけ，内部の流体を大気中に流出させた。容器内液面と流出孔の二点間にベルヌーイの式を適用することで，孔出口での流体の流速u [m/s]を必要な記号を用いて表せ。ただし，容器の断面積に対して孔の断面積が極めて小さいので，流体の流出による容器内の液高さの変化は無視できる。また，流出孔における縮流などによる圧力損失は無視でき，流れは定常状態であると見なしてよい。

2．エタノールと水の混合物は共沸点を持つため，これを蒸留で分離するためにエントレイナーとしてベンゼンを加え共沸蒸留をおこなった。原料は60 wt%のエタノール水溶液としX [kg/h]で共沸蒸留塔へ供給した。また，共沸蒸留塔へはエントレイナーY [kg/h]も供給した。塔頂からエタノール15.57 wt%，水43.66 wt%，その他40.77 wt%の留出液がD [kg/h] 得られ，塔底から150 kg/hのエタノールが得られた。この時，塔頂液の一部が塔内にR [kg/h]だけリサイクルされる。

(1) プロセスフロー図を記せ。

(2) 原料流量と留出液流量を求めよ。

(3) $R/D = 2$ とした時のリサイクル流量を求めよ。

3．完全に乾燥した 1 atm (=101.3 kPa)，25°C の空気が大量に供給されて，温度 25°C の水面と接触している。このときの水の蒸発速度は定常的に 0.18 g m^{-2} s^{-1} であった。蒸発過程において，水面には均一な一定厚みの静止した空気層（境膜）が常に存在し，その中での水蒸気の拡散が蒸発速度を決めていると仮定し，以下の問いに答えよ。なお，25°C，1 atm の空気中の水蒸気の拡散係数は 0.260 cm^2 s^{-1}，飽和水蒸気分圧は 23.76 mmHg，水の密度は 1000 kg m^{-3} とする。水蒸気は理想気体と考えてよい。

(1) 水面での水蒸気分圧は飽和蒸気圧であり，境膜の縁では 0 である。水蒸気のモル分率基準のガス側境膜物質移動係数 k_y [mol m^{-2} s^{-1}] を求めよ。

(2) 水の蒸発は境膜内での一方拡散現象と考えて，この場合に想定される境膜厚さ L を求めよ。なお，二成分系における一次元定常一方拡散による物質移動流束 N_A は，次式で与えられるものとする。

$$N_A = cD_A \frac{\ln\left(\frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}}\right)}{z_2 - z_1}$$

ここで，c は全モル濃度，D_A は A 成分の拡散係数，x_{A1} は座標 z_1 における A 成分のモル分率，x_{A2} は座標 z_2 での A 成分のモル分率である。

(3) 水の深さが 1.0 mm 低下するのに要する時間を概算せよ。

4．反応 A → C が以下の 2 つの素反応から成るとする。

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B}, \qquad \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$$

ここで，k_1 と k_2 はそれぞれの素反応の反応速度定数である。反応中間体 B の濃度変化について考察した以下の文において，空欄［ア］～［エ］に適切な数式を入れよ。ただし，反応開始時（時間 $t = 0$ とする）の濃度は $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0$，$[\mathrm{B}] = [\mathrm{C}] = 0$ である。なお，[ ] は成分の濃度を表す。

成分 A の反応速度は $\mathrm{d}[\mathrm{A}]/\mathrm{d}t$ と定義され，次式で与えられる。

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\boxed{\text{ア}} \qquad (1)$$

これを解くと，[A] を時間の関数として次のように表すことができる。

$$[\mathrm{A}] = \boxed{\text{イ}} \qquad (2)$$

同様に，成分 B の反応速度は次式で与えられる。

$$\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = \boxed{\quad ア \quad} - \boxed{\quad ウ \quad} \tag{3}$$

式(3)に式(2)を代入して [B] について解くと, $k_1 \neq k_2$ の場合は次の厳密解が得られる。

$$[\mathrm{B}] = \frac{[\mathrm{A}]_0 k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{4}$$

ここで，B の反応性が高く（$k_2 \gg k_1$）定常状態近似が適用できるとする。このとき B の生成速度と消費速度が等しいとみなせ, 式(3)より $\boxed{\quad ア \quad} = \boxed{\quad ウ \quad}$ である。これより，式(2)を用いて [B] を求めると，次式が得られる。

$$[\mathrm{B}] = \boxed{\quad エ \quad} \tag{5}$$