

平成30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29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)

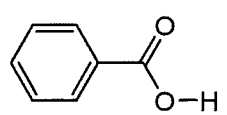
注意事項

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10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。

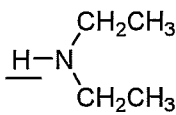
科目名：有機化学

1. 次の問(1)～(4)について答えなさい。

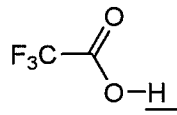
(1) 次の化合物(a)～(e)について、下線のついた水素の pK_a 値の小さいものを左から順に並べて、その記号を記しなさい。



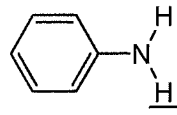
(a)



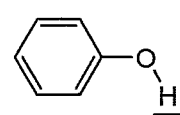
(b)



(c)

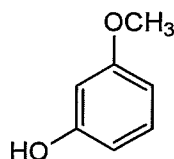


(d)

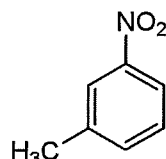


(e)

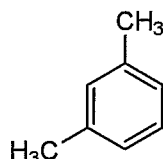
(2) 次の化合物(a)～(e)について、芳香族求電子置換反応の反応性の高いものを左から順に並べて、その記号を記しなさい。



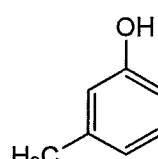
(a)



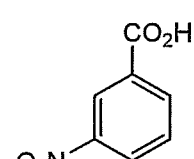
(b)



(c)



(d)

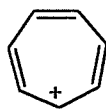


(e)

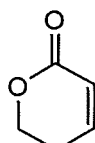
(3) 次の化合物(a)～(f)について、芳香族性を示さないものをすべて選び、記号を記しなさい。



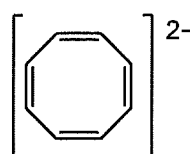
(a)



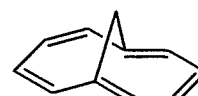
(b)



(c)



(d)

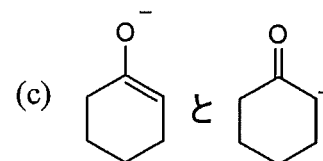
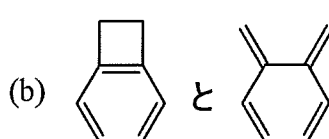
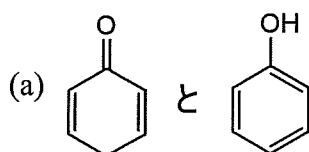


(e)

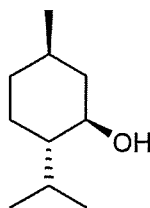


(f)

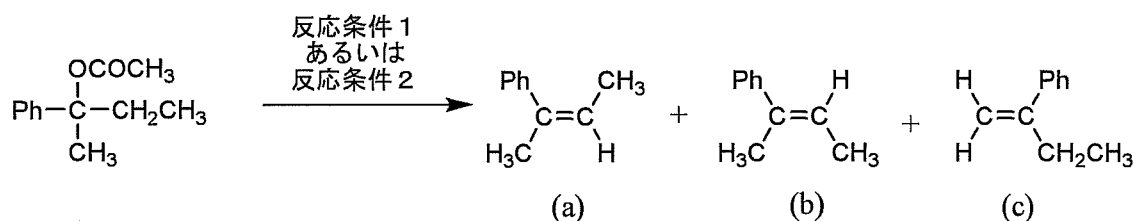
(4) 次の化合物の組(a)～(c)について、共鳴の関係にあるものをすべて選び、記号を記しなさい。



2. 下に示した構造式は、(-)-メントールである。(-)-メントールに関する以下の問(1), (2)に答えなさい。



- (1) 1 位, 2 位, 5 位の各不斉炭素の絶対配置を *R,S*-順位則を用いて記しなさい。
- (2) ヒドロキシ基の立体配置を反転させたエピマーについて, 2 つのいす型配座の構造式を記しなさい。また, それらのひずみエネルギーの差を求めなさい。ただし, メチル基, イソプロピル基, ヒドロキシ基の 1,3-ジアキシャル相互作用によるひずみエネルギーは, それぞれ 3.8, 4.6, 2.1 kJ/mol とする。
3. 次の反応式は, エステル誘導体の脱離反応を, 2 つの反応条件下で行いアルケン誘導体 (a)~(c)へ導いた結果である。生成物の構造式の下には, 各条件下での生成物の生成比率が示されている。以下の問(1)~(3)に答えなさい。



反応条件 1	CH ₃ CO ₂ H, 50 °C, 5 h	2 %	53 %	45 %
反応条件 2	CH ₃ CO ₂ H, 触媒量のH ₂ SO ₄ , 50 °C, 16 h	16 %	81 %	3 %

- (1) 反応条件 1 で, アルケン誘導体(a)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。
- (2) 反応条件 1 と反応条件 2 の結果から, 熱力学的に最も安定なアルケンはどれか, また最も不安定なアルケンはどれか, 化合物記号(a)~(c)で記しなさい。
- (3) 反応条件 1 と反応条件 2 において, アルケン誘導体(a)と(c)の生成比率が逆転したのはなぜか。その理由を記しなさい。

4. (S)-3-メチル-2-ペンタノンを臭化メチルマグネシウムと反応させ、次に酸で処理し第三級アルコールである生成物を得た。以下の問(1)~(3)に答えなさい。

(1) 反応物である(S)-3-メチル-2-ペンタノンの構造式を立体化学が明確になるように記しなさい。

(2) 生成物である第三級アルコールの構造式を立体化学が明確になるように記しなさい。

(3) 生成物である第三級アルコールの名称をIUPAC命名法に従って命名しなさい。

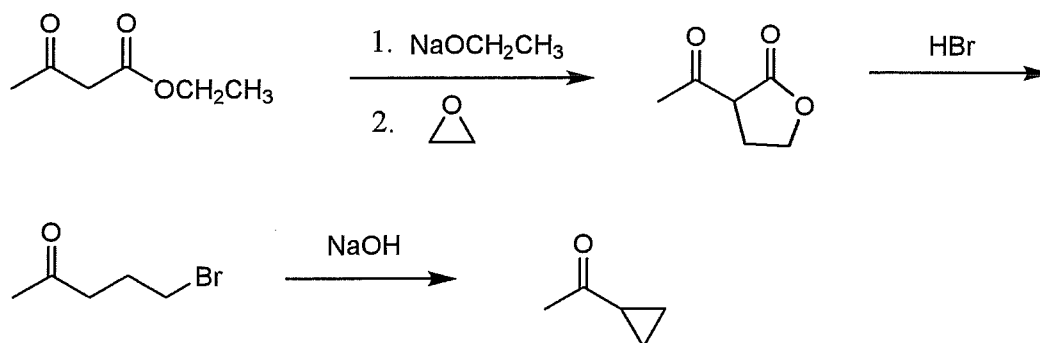
5. 4-ペンテン-1-オールを臭素水溶液で処理すると、ブロモヒドリンを経由せず環状5員環化合物が得られた。環状5員環化合物の分子式は C_5H_9BrO であった。以下の問(1)~(3)に答えなさい。ただし、化合物の構造を記す際に、立体化学について考慮しないものとする。

(1) 4-ペンテン-1-オールの構造式を記しなさい。

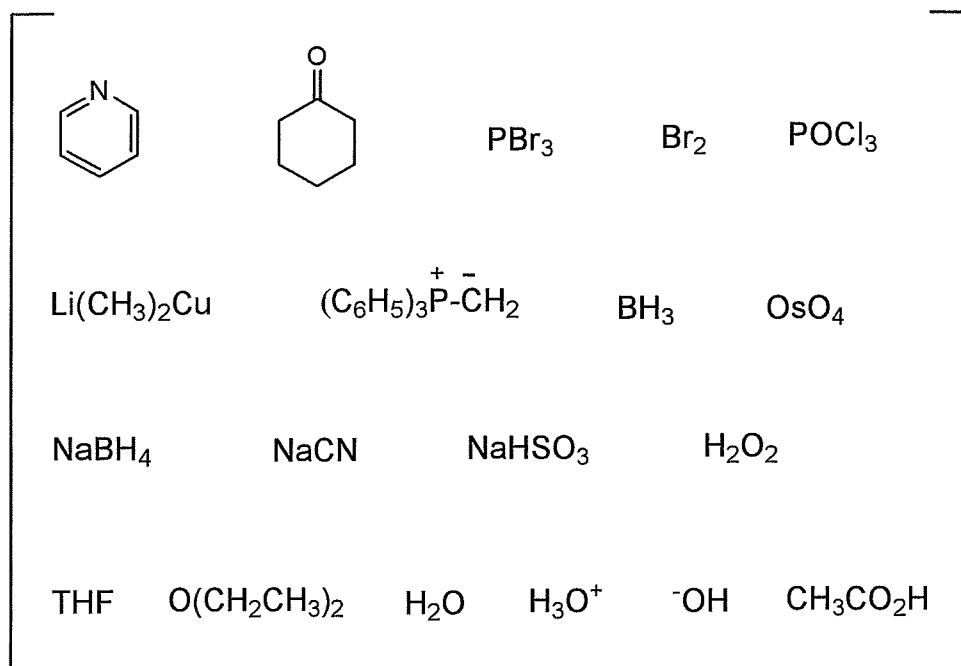
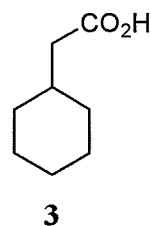
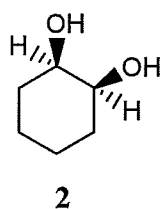
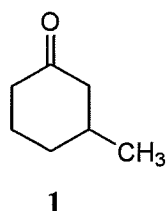
(2) 生成物である環状5員環化合物の構造式を記しなさい。

(3) こ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. 次の反応の各段階における反応機構を、電子対の動きを示す矢印(巻矢印)を使って記しなさい。ただし、化合物の構造を記す際に、立体化学について考慮しないものとする。



7. 次の目的化合物(1)～(3)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(1)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、問題6の反応式の記述法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。また、枠内の化合物すべては使用しなくてもよい。溶媒は記載しなくてもよい。



科目名：無機・分析化学

〔I〕 次の 1～6 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。

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

1. 95.6 % (w/w) の市販の濃硫酸を希釈して 1.00 mol/L の溶液 1.00 L を調製したい。必要な濃硫酸の体積を求めよ。密度は 1.84 とし，硫酸の分子量は 98.1 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 pH 4.8 の溶液を調製したい。それぞれの溶液の混合比 (体積比) はいくらか。酢酸の $\text{p}K_a = 4.8$ とする。
3. Na_2SO_4 が 0.20 mol/L, K_2SO_4 が 0.10 mol/L, MgCl_2 が 0.10 mol/L 含まれている水溶液のイオン強度を求めよ。
4. 2.00×10^{-2} mol/L の Fe^{3+} 水溶液から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成するのは，どの pH を上回る場合か。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 4.00 \times 10^{-38}$ とする。
5. 0.10 mol/L Ce^{4+} 溶液 50.0 mL と 0.10 mol/L Fe^{2+} 溶液 50.0 mL を混合した。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+} の濃度を求めよ。
6. 次の語句を説明せよ。
 - (1) キレート滴定
 - (2) ルイスの酸塩基

〔Ⅱ〕 次の 1 ～ 3 の問いに答えなさい。計算問題に対する解答は計算過程も記すこと。

1. 次の①～⑤の記号で表される元素の日本語名称および英語名称を答えなさい。

① C ② S ③ Sb ④ Si ⑤ Sn

2. IUPAC 2005 年勧告の無機化学命名法に基づき、次の問 (1) ～ (2) に答えなさい。

(1) 次の①～⑩の化合物またはイオンの名称を答えなさい。

① O^{2-} ② O_2^{2-} ③ NaH ④ $KNaCO_3$
⑤ CrOOH ⑥ ZnC_2O_4 ⑦ CdSe ⑧ NaN_3
⑨ $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ ⑩ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

(2) 次の①～⑤の化合物を化学式またはイオン式で表しなさい。

① 窒化アルミニウム ② 二塩化酸化ジルコニウム ③ 過マンガン酸銀
④ 炭酸二水酸化二銅
⑤ ペンタアンミンクロリドコバルト (Ⅲ) 過塩素酸塩

3. 鉄および鉄の化合物に関する次の問 (1) ～ (8) に答えなさい。必要であれば、次の値を使用すること。なお、室温における鉄の結晶は、体心立方構造である。

鉄の原子番号 26 鉄の原子量 55.8 アボガドロ数 6.0×10^{23}

鉄の原子半径 126 pm ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}$)

(1) 例にならって、鉄の電子配置を示しなさい。

例) Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

(2) 質量数が 56 の鉄の原子核に含まれる陽子の数と中性子の数をそれぞれ答えなさい。

(3) 室温における鉄の結晶の格子定数（単位格子の一辺の長さ）[pm] を計算し、有効数字2桁で答えなさい。

(4) 室温における鉄の結晶の密度 [g/cm³] を計算し、有効数字2桁で答えなさい。

(a) 鉄粉 2.79g を希硫酸に溶解し、100 mL の水溶液を調製した。これを水溶液 A とし、その吸光スペクトルを図 1 に(a)で示す。

水溶液 A の一部を分取し、10000 倍希釈した後、じゅうぶんな量の 1,10-フェナントロリンを加えた。ほぼ無色透明であった水溶液 A の希釈水溶液は、1,10-フェナントロリンの添加によりあざやかな赤色に着色した。これを水溶液 B とし、その吸光スペクトルを図 1 に(b)で示す。

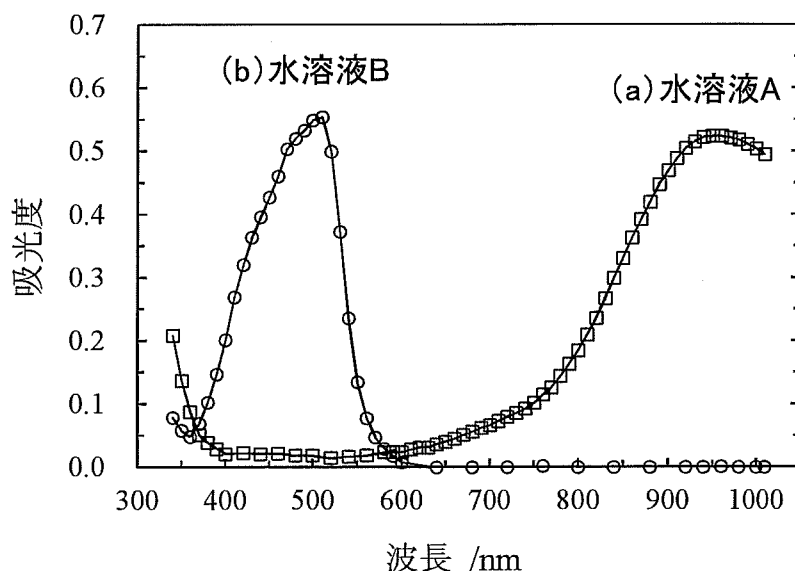
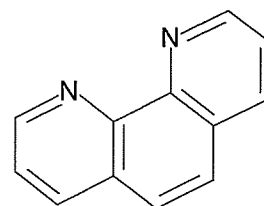


図 1

(5) 下線部 (a) に関し、鉄が希硫酸に溶解する反応を化学反応式で表しなさい。

(6) 鉄のイオンと 1,10-フェナントロリンが作る錯イオンの構造を示しなさい。なお、1,10-フェナントロリンの分子構造は次のとおりである。図示の際は、1,10-フェナントロリンの分子構造は適宜簡略化してよい。異性体が存在する場合は全て示すこと。



(7) 水溶液 A および水溶液 B について、それぞれ最大の吸光度の値を用いてモル吸光係数 [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] を計算し、有効数字 2 桁で答えなさい。セル長は 1 cm である。

(8) 水溶液 A の色が淡いのに対し、鉄イオンの濃度を 10000 倍希釈しても水溶液 B は強く着色していたように、水溶液 A と水溶液 B を「着色」という観点で比較すると性質が大きく異なる。その理由を説明しなさい。解答の際は、「電子遷移」に着目し、

① 水溶液 A の着色が小さい理由

② 水溶液 B の着色が大きい理由

の両方を盛り込むこと。

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. 次の各問に答えなさい。

(1) 次の文章を読んで に入る最も適切な熱の移動形態を、次の選択肢群の中から選び、順に書きなさい。

(a) 流体と固体表面の間で流体の運動によって熱が移動する形態は

伝熱という。

(b) 固体や静止している流体中を熱が移動する形態は 伝熱という。

(c) 温度の異なる 2 つの物体間で電磁波の形で熱が移動する形態は

伝熱という。

(選択肢群： 放射, 超伝導, 対流, 超音波, 伝導, 超流動)

(2) 温度が 20.0 °C の水中に水平に置かれた直径 $D = 50.0 \text{ mm}$ で無限長の円柱があり、表面温度が 40.0 °C に保たれている。水の物性値はそれぞれ、密度 $\rho = 1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、粘度 $\mu = 1.00 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ 、熱伝導度 $k = 0.618 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、体膨張係数 $\beta = 0.290 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ 、プラントル数 $Pr = 5.41$ として、以下の問いに答えなさい。

(d) 円柱周りの水が一樣流速 0.500 m s^{-1} の速さで円柱軸に直交して流れている場合、レイノルズ数 Re 、ヌッセルト数 Nu 、円柱の平均熱伝達係数 h および円柱の単位長さ当たりの放熱量を求めなさい。ただし、計算には次の実験式を用いること。

$$Nu = 0.193 Pr^{1/3} Re^{0.618}$$

(e) 円柱周りの水が自然対流のみで運動している場合、グラスホフ数 Gr 、ヌッセルト数 Nu 、円柱の平均熱伝達係数 h および円柱の単位長さ当たりの放熱量を求めなさい。ただし計算には次の実験式を用いること。

$$Nu = 0.53 (Gr \cdot Pr)^{1/4}$$

2. メタンと窒素からなる混合ガスを空気を用いて燃焼させたところ、二酸化炭素：5.0 mol%，酸素：7.6 mol%，窒素：87.4 mol%の燃焼ガス（水は含まないものとする）が得られた。なお、空気は窒素 79 mol%、酸素 21 mol%の混合ガスとする。

- (1) 燃焼反応式を答えよ。
- (2) 燃焼反応器に供給される混合ガスの組成 [mol%] を求めよ。
- (3) 完全燃焼に必要な理論酸素量 [mol] を求めよ。
- (4) この反応の過剰空気率を求めよ。

3. 水で濡れた布（表面積 1.00 m^2 ）を 25°C の空気中に置いて計測した、布表面からの水分の蒸発量は、1 時間当り 64.8 g だった。なお、この乾燥過程は定常状態であり、布表面は常に湿球温度[※]に保たれているものとする。以下の問いに答えよ。

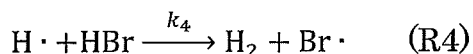
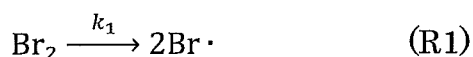
(1) 蒸発速度は一定として、布表面から空気中への水蒸気の移動流束 $N [\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$ を求めよ。

(2) この温度における水のモル蒸発エンタルピーを $43.67 \text{ kJ mol}^{-1}$ として、周囲空気から布表面へ流入する熱流束 $q [\text{W m}^{-2}]$ を求めよ。

(3) 乾燥過程では、周囲温度 t_b と布表面温度 t_s との温度差を推進力として周囲空気から熱が移動する。その際の熱伝達係数 h を $12.0 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ として、布表面の温度 t_s を求めよ。

※) 周囲空気から布表面に流入した熱が、全て水の蒸発に費やされている状態であり、布表面は一定温度に維持される。

4. 臭化水素の生成反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ が以下の素反応(R1)～(R5)から成るとする。



ここで、 $k_1, k_2, \dots, k_5$ はそれぞれの素反応の反応速度定数である。以下の問いに答えよ。なお、 $[\text{H}\cdot]$ および $[\text{Br}\cdot]$ には定常状態近似を用いられるものとする。

(1) $[\text{HBr}]$ が十分小さい条件では、臭化水素の生成速度が $[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}$ に比例することを示せ。ただし、 $[\text{A}]$ は成分 A の濃度を表す。

(2) (1)の条件のとき、臭化水素の生成反応 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ の見かけの活性化エネルギーを求めよ。ただし、素反応(R1)～(R5)の活性化エネルギーはそれぞれ、190, 74.0, 5.00, 5.00, 0 kJ mol^{-1} であるとする。