

令和2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
(令和元年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)

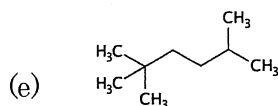
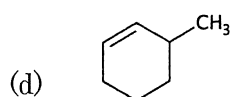
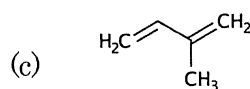
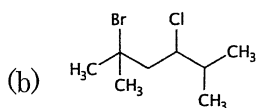
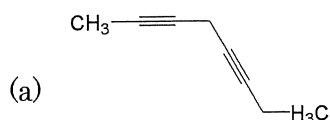
注意事項

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. 次の問い(1)～(4)について答えなさい。

(1) 次の化合物に IUPAC 名をつけよ。なお、立体化学については考慮しないものとする。



(2) 次の化合物の構造式を記せ。なお(d)以外は立体化学について考慮しないものとする。

(a) 4-エチル-3,4-ジメチルオクタン

(b) 3-*n*-プロピル-2-ヘプテン

(c) 1-メチル-1,3-シクロペンタジエン

(d) (*S*)-2-ヨードオクタン

(e) 4-ブロモ-1,2-ジメチルベンゼン

(3) 次の Lewis 酸-塩基反応を、曲がった矢印を用いて化学反応式で書け。

(a) BF_3 がアルコールと反応する。

(b) AlCl_3 が第三級アミンと反応する。

(c) BF_3 がケトンと反応する。

(4) 次の化合物を水中における $\text{p}K_{\text{a}}$ が小さい順に並べよ。

(a) フェノール

(b) シクロヘキサノール

(c) *p*-ニトロフェノール

2. *trans*-1,4-ジメチルシクロヘキサンの二つのいす形配座(二つのメチル基がいずれもアキシアルにある配座と二つのメチル基がいずれもエクatorialにある配座)を書き,すべての結合についてアキシアルかエクatorialかを示せ。また,より安定な構造はどちらなのか示せ。
3. 1-クロロプロパンを C1-C2 結合に沿って眺め,以下の Newman 投影図を描け。
- (a) ねじれ形配座のうち,安定な立体配座と不安定な立体配座
- (b) 最も不安定な重なり形配座
4. (2*S*,4*R*)-ジブロモオクタンの鏡像異性体とジアステレオマーを全て書き,どれとどれが鏡像異性体またはジアステレオマーの関係にあるか示せ。
5. アセトン中における(*S*)-2-クロロオクタンとシアン化カリウムの反応について,次の問い(1)~(4)に答えなさい。
- (1) この反応の主生成物の構造式を立体化学に注意して記しなさい。
- (2) シアン化カリウムの濃度を 3 倍にすると反応初期の反応速度はどのように変化するか。記しなさい。
- (3) (*S*)-2-クロロオクタンとシアン化カリウムの濃度をともに 3 倍にすると反応初期の反応速度はどのように変化するか。記しなさい。
- (4) メタノールやエタノールのようなプロトン性溶媒を用いると反応速度はどのように変化するか。理由とともに記しなさい。

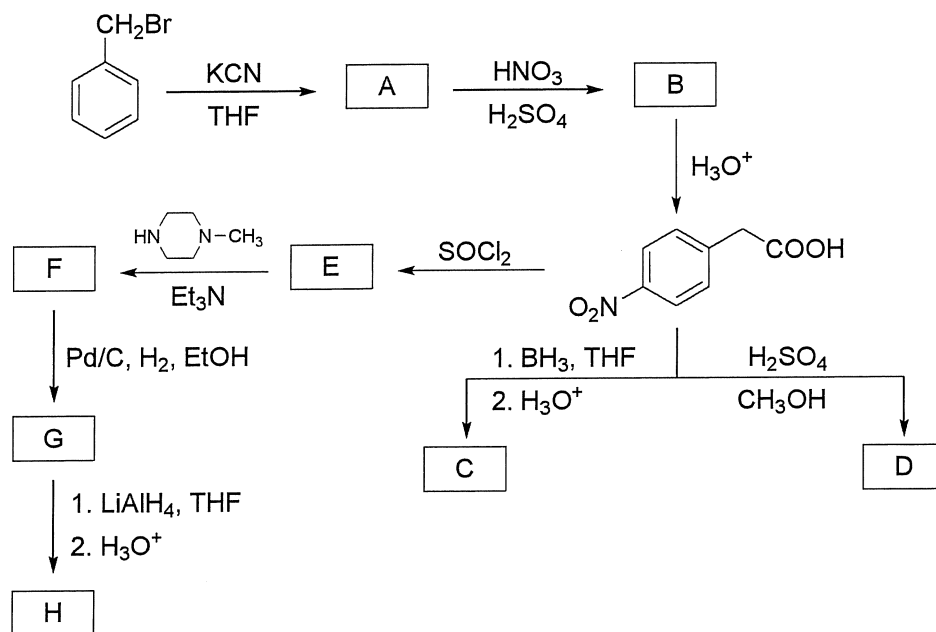
6. 3-ペンタノンとメチルアミンの反応から、 $C_6H_{13}N$ の分子式を持つ化合物 **A** が生成する。

(1) 化合物 **A** の構造式を記しなさい。

(2) この反応機構を、電子対の動きを示す矢印（巻矢印）を使って記しなさい。ただし、化合物の構造を記す際に、立体化学については考慮しないものとする。

(3) この反応は、弱酸性領域（ $pH = 4 \sim 5$ 程度）付近で最大速度に達する。その理由を記しなさい。

7. 次の反応で得られる主生成物 **A** ～ **H** 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。



- CCOC(=O)CCCCC(=O)OCC
 $\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{Na}^+ \text{ } ^-\text{OEt}, \text{EtOH}}$
O=C1CCCCC1C(=O)OCC + EtOH

 A
- B
 $\xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{Heat}}$
 C

 + CO₂

 + EtOH
- C
 $\xrightarrow[2. \text{Br}_2]{1. \text{LDA}}$
 D
- C
 $\xrightarrow[\text{AcOH}]{\text{Br}_2}$
 E
- D
 $\xrightarrow[\text{Pyridine}]{\text{Heat}}$
CC1=CCCC(=O)C1
- E
 $\xrightarrow[\text{Pyridine}]{\text{Heat}}$
CC1=CCCC(=O)C1

- 4 -

科目名：無機・分析化学

1. 次の (1) ～ (7) の問いに答えよ。

解答の有効数字は2桁とし、計算の過程も示せ。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とし、水のイオン積は $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ (25°C) とする。

- (1) 密度 1.19 g/mL, 濃度 37.2 % の濃塩酸 10.0 mL を水で薄めて 500.0 mL にした。この希塩酸のモル濃度を求めよ。HCl の分子量は 36.5 とする。
- (2) 水溶液 250 mL 中に NaCl を 2.4 μmol 含む塩化ナトリウム水溶液の濃度を ppm で示せ。NaCl の式量は 58.4 とする。
- (3) 0.10 mol/L ギ酸水溶液の pH を求めよ。ただし、ギ酸の $\text{p}K_a$ は 3.75 とし、 $[\text{HCOOH}] \gg [\text{H}^+]$ とする。
- (4) 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 5.7 の水溶液を調製したい。それぞれの水溶液の混合比を求めよ。酢酸の $\text{p}K_a$ は 4.7 とする。
- (5) 1.00×10^{-2} mol/L の Co^{2+} 水溶液の pH を上昇させたときに $\text{Co}(\text{OH})_2$ の沈殿が生成し始める pH を求めよ。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 1.00 \times 10^{-16}$ とする。
- (6) 一電子移動を伴う酸化還元反応の組み合わせにおいて、それぞれの反応が 25°C で 99.99% 以上進行するためには、それぞれの半反応の標準酸化還元電位はどの程度差があれば良いか。ネルンスト式をもとに説明せよ。
- (7) 次の語句を説明せよ。
 - (a) 定性分析と定量分析
 - (b) 陽イオンの系統的分析（定性分析）と HSAB 則の関係

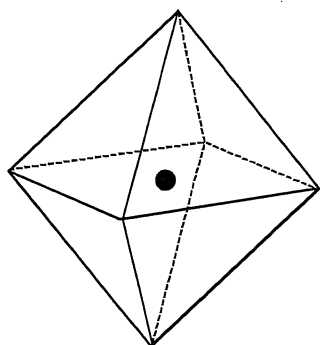
2. 次の (1) ～ (5) の問いに答えよ。

(1) 金属イオンが六配位正八面体型の錯体を作っている。この様子を下の模式図①のように正八面体で表し、金属イオンは図中の黒丸、配位子は頂点に位置するものとする。また、 x, y, z 軸方向を模式図②のように定義する。この条件を踏まえ、次の (a), (b) の問いに答えよ。

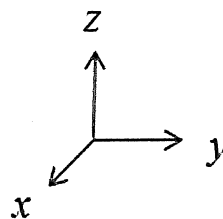
(a) 解答用紙に模式図①と同じ図を描き、その上に e_g 軌道に属する d 軌道のうちの 1 本を描け。

(b) (a) で記した d 軌道の名称をその軌道の近くに記せ。

①



②

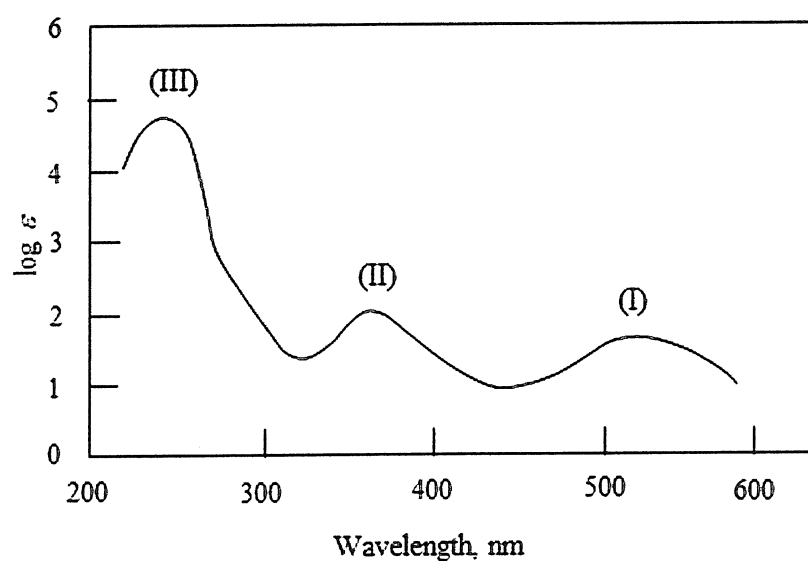


(2) 下の図は $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 水溶液の紫外可視吸収スペクトルである。これに関する次の問い (a) ~ (c) に答えよ。

(a) この錯体の化合物名を答えよ。

(b) 図には(I) ~ (III) の三つの吸収帯が示されている。そのうち、電荷移動吸収に基づく吸収帯を(I)~(III)の記号で答え、それを選んだ理由も示せ。

(c) この錯体の電荷移動吸収は LMCT 吸収である。LMCT 吸収のしくみを 40 字程度で説明せよ。



(3) S^{2-} イオンと Te^{2-} イオンの半径は、それぞれ 170 pm, 207 pm である。 H_2S を 0.1 mol/L 含む水溶液と、 H_2Te を 0.1 mol/L 含む水溶液とでは、どちらがより低い pH を示すと考えられるか。理由とともに答えよ。

(4) 単体の Te では、Te 原子同士が一次元鎖状に連結した構造をとる。同じ族の O（酸素）が一次元鎖状構造をとらない理由を 50 字程度で説明せよ。

(5) TeCl_4 の分子構造を、非共有電子対も含めて図示せよ。

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 20.0 mm の 2 枚のベークライト板（熱伝導度 $\lambda = 0.332 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ）に挟まれたヒーターが 24.0 W で発熱している。外表面は 12.0 °C の外気にさらされており，外表面から外気への熱伝達係数が $5.00 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$ とする。ベークライト 1 枚の伝熱面積を 0.0500 m^2 とした時，以下の問いに答えよ。ただし，定常状態であり，ヒーターの熱量は全てベークライト板を厚さ方向に通過するものとする。

- (1) 1 枚のベークライト板を通過する単位時間当たりの熱量を求めよ。
- (2) ベークライト板の外表面温度を求めよ。
- (3) ベークライト板の内表面温度を求めよ。

次に，2 枚のベークライト板を厚さ 20.0 mm で熱伝導度 $\lambda = 27.0 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ のステンレス板に変更した。その他の条件はベークライト板の時と同じと仮定して

- (4) ステンレス板の外表面温度を求めよ。
- (5) ステンレス板の内表面温度を求めよ。

2. エタン 88 mol%，窒素 10 mol%，アルゴン 2 mol% からなる混合ガスを毎時 100 kmol 供給し，過剰空気率 30% で完全燃焼させ，分離器を用いて生成したガスと水を分離した。以下の問いに答えよ。なお，空気の組成は酸素 21 mol%，窒素 79 mol% とする。

- (1) プロセスフロー図 (PFD) を記せ。
- (2) 燃焼反応式を記せ。
- (3) 完全燃焼に必要な理論酸素量 [kmol/h] を求めよ。
- (4) 燃焼反応器に供給される空気（酸素および窒素）の流量 [kmol/h] を求めよ。
- (5) 分離器で分離される水の流量 [kmol/h] を求めよ。
- (6) 生成したガスの組成 [mol%] を求めよ。

3. 金属表面に所定の厚さの酸化物被膜を形成させるプロセスを設計するために、以下の(a)~(e)の仮定に基づいて、酸化物被膜の厚さと処理時間との関係を求めたい。以下の(1)~(3)の問いに答えよ。

- (a) 酸化が進行するには、酸素分子は酸化膜中を金属-酸化物の界面まで拡散しなければならない、その拡散速度は Fick の法則に従う。
- (b) 酸化物表面の酸素濃度は周囲空気により飽和している。
- (c) 酸化膜の形成反応は酸素分子の拡散律速となる。したがって、金属-酸化物の界面での酸素濃度はゼロと考えてよい。
- (d) 酸化膜の生長速度は遅いので、酸化膜内の酸素の濃度分布は定常状態（直線的勾配）と見なせる（いわゆる、擬定常状態近似が成立する）。
- (e) 反応は、 $2 \text{ Me} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ MeO}$ とする。ここで、Me は金属原子を意味する。

- (1) 酸化膜中の酸素の拡散流束 N_o [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] を、酸化膜表面での酸素の飽和溶解度 C_o [mol/m^3]、酸化膜中の酸素の拡散係数 D_o [m^2/s]、酸化膜厚 L_f [m] を用いて表せ。
- (2) 酸素 1 mol から酸化物 2 mol が生成することに注意して、反応時間 Δt と、その間の酸化物被膜の厚さの増分 ΔL_f との関係 $\Delta L_f / \Delta t$ を、酸化膜表面での酸素の飽和溶解度 C_o 、酸化膜のモル密度 ρ_{mf} [mol/m^3]、酸化膜中の酸素の拡散係数 D_o 、酸化膜厚 L_f を用いて表せ。
- (3) $t=0$ で $L_f=0$, $t=t$ で $L_f=L_f$ の条件の下で(2) で得られた式を解き、酸化物被膜の厚さと処理時間との関係を求めよ。

4. 次の問いに答えなさい。ただし、気体定数 R の値は $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とすること。

- (1) 活性化エネルギーが 83.1 kJ/mol の反応がある。この反応の 2500 K における反応速度定数は、 2000 K における値の何倍であるか求めよ。
- (2) $A \rightarrow C$ で表される液相反応を、連続槽型反応器を用いて行う。反応速度は以下の表のように測定されている。成分 A の初濃度が $2.0 \text{ kmol}/\text{m}^3$ という条件で反応を開始し、反応率が 80% に達するのに必要な空間時間を求めよ。

成分 A の濃度 [kmol/m^3]	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
量論式の反応速度 [$\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$]	0.8	2.3	4.2	6.4	8.9	11.8