

令和6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
【4月入学】
(令和5年8月実施)

【化学・バイオ工学専攻】

専門科目：化学・バイオ工学
(分野：「化学工学」，「物理化学」，「無機化学」，
「有機化学」，「バイオ化学」)

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. 「化学工学」，「物理化学」，「無機化学」，「有機化学」，「バイオ化学」の各分野から各1問出題、第1～第5問中の**3問**を選択して解答してください。
6. 解答用紙は全部で3枚あります。大問1問につき表裏1枚以内に解答してください。それぞれの解答用紙の大問番号欄に選択した大問番号（第1問，第2問・・・）を記入してください。白紙の場合でも3枚すべて提出してください。
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。

令和5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
【10月入学】
(令和5年8月実施)

【化学・バイオ工学専攻】

専門科目：化学・バイオ工学
(分野：「化学工学」，「物理化学」，「無機化学」，
「有機化学」，「バイオ化学」)

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. 「化学工学」，「物理化学」，「無機化学」，「有機化学」，「バイオ化学」の各分野から各1問出題、第1～第5問中の**3問**を選択して解答してください。
6. 解答用紙は全部で3枚あります。大問1問につき表裏1枚以内に解答してください。それぞれの解答用紙の大問番号欄に選択した大問番号（第1問，第2問・・・）を記入してください。白紙の場合でも3枚すべて提出してください。
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。

第 1 問 (化学工学)

次の問 1 ～ 問 2 に答えなさい。

問 1

45.0 wt% のオルトキシレンと 55.0 wt% のパラキシレンの混合溶液を複数の予熱器で加熱した後、多段精留塔に供給し、塔頂から 95.0 wt% のパラキシレンが、塔底から 92.0 wt% のオルトキシレンが留出している。原料溶液の供給流量は $1.156 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ である。以下の問いに答えなさい。ただし、混合溶液の密度、定圧比熱、動粘度はそれぞれ $865 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $1689 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $7.76 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 塔底液のそれらは $876 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $1721 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $8.63 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 塔頂液のそれらは $857 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $1663 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $7.06 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ としてよい。

- (1) 原料の供給流量を質量流量 $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$ に換算しなさい。
- (2) 原料の混合溶液の供給に内径 5.00 cm の円管を用いたとき、管内の平均流速 $[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ を求め、レイノルズ数を計算し層流か乱流か判別しなさい。
- (3) 原料の混合液の供給管が滑らかであるとして、管摩擦係数を求めなさい。
ただし、層流なら Hagen-Poiseuille の式を、乱流なら Blasius の式を使用しなさい。
- (4) 精留塔についての物質収支を用いて塔頂液、塔底液の流量 $[\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}]$ を求めなさい。
- (5) ある予熱器では、熱媒流体（過熱水蒸気）と原料の混合溶液を間接的に熱交換させている。原料の混合液が相変化せずに 80°C から 130°C まで昇温したとき、原料液の受け取った熱量 $[\text{W}]$ を求めなさい。

問 2

回分反応器を用いて、液相反応 $A \rightarrow R$ を行う。反応速度 r_A は、 $-r_A = kC_A$ で与えられる一次反応である。反応開始時の反応器内には生成物成分 R はなく、原料成分 A の初濃度 C_{A0} は $2.00 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で、反応の初速度 $-r_{A0}$ は $0.600 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ であった。以下の問いに答えなさい。

- (1) 反応速度定数 k を求めなさい。
- (2) 原料成分 A の 80% が反応するのに要する時間を求めなさい。
- (3) 同じ反応を容積 V が 2.0 m^3 の流通式管型反応器で行った。A 成分の反応率を回分反応器と同じにしたい場合の供給流量 $v_0 [\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}]$ を求めなさい。

第 2 問 (物理化学)

次の問 1 ～ 問 3 に答えなさい。計算過程も示し、答えにはアンダーラインを引くこと。また、必要な場合には必ず単位を付けること。なお、気体定数 R は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、酸素原子のモル質量は 16.0 g mol^{-1} とする。

問 1

次の文章を読み、(1) ～ (3) に答えなさい。

- (1) 1 mol の液体の水が 100°C , 1 atm で完全に蒸発する。このときの熱量 q , 仕事 w , エンタルピー変化 ΔH , 内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。ただし、水の 100°C における蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H$ は 40.7 kJ mol^{-1} とし、水蒸気は完全気体とする。また、 100°C における液体の水の体積は水蒸気の体積に比べて小さく無視してよい。
- (2) 完全気体 1 mol を状態 1 (V_1, T_1) から状態 2 (V_2, T_2) に変化させた。ここで、 V, T はそれぞれ気体の体積と絶対温度である。この気体の定容モル熱容量は C_V , 気体定数を R とする。この状態変化の過程でのエントロピー変化 ΔS を表せ。
- (3) 溶液中で起こる $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$ なる反応がある。この反応の 25°C での標準反応ギブズエネルギーは -2.2 kJ mol^{-1} である。原料 A の初濃度が 1.0 mol dm^{-3} だったとき、 25°C で平衡になった溶液中に A は何%残っているか。

問 2

次の文章を読み、(1) ～ (2) に答えなさい。

- (1) 気体分子の根平均二乗速さ v を気体分子のモル質量 M 、温度 T 、気体定数 R を用いて記しなさい。また、 60°C における酸素分子の根平均二乗速さを求めなさい。
- (2) ファンデルワールスの状態方程式を圧力 P 、体積 V 、物質質量 n 、気体定数 R 、温度 T 、ファンデルワールスのパラメータ a および b を用いて記せ。また、 32.0 g の気体の酸素が 1.00 m^3 の容器に入っている。この気体の温度が 60°C で、ファンデルワールス気体と仮定したときの圧力を求めよ。ただし、ファンデルワールスのパラメータは $a = 0.1382\text{ Pa m}^6\text{ mol}^{-2}$ 、 $b = 3.19 \times 10^{-5}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$ とする。

問 3

次の文章を読み、(1) ～ (2) に答えなさい。

- (1) アレニウスの式に従うある反応の活性化エネルギーは 23 kJ mol^{-1} である。温度が 5°C から 48°C に変化したとき、反応速度定数は何倍になるか求めよ。
- (2) 反応物 A から生成物 B が生じる一次反応における反応物 A の半減期は、ある温度で 2 日である。反応物 A の濃度が 6.25% に減少するのにかかる日数を求めよ。

第 3 問 (無機化学)

文章 [A] ～ [D] を読み, (1) ～ (11) に答えなさい。必要ならば, 次の H と O の原子量および 25℃における水のイオン積 K_w を使用すること。水および水溶液の温度は 25℃とする。また, 銅の原子番号は 29 である。

$$\text{H} \quad 1.0 \qquad \text{O} \quad 16.0 \qquad K_w = 1.0 \times 10^{-14} \quad (\text{mol/L})^2$$

[A] 工業的に, ハーバー・ボッシュ法を用いて窒素と水素からアンモニアが合成され, アンモニアを原料に, オストワルト法を用いて硝酸が合成される。図 1 に, 工業的な窒素の変換を模式的に示す。

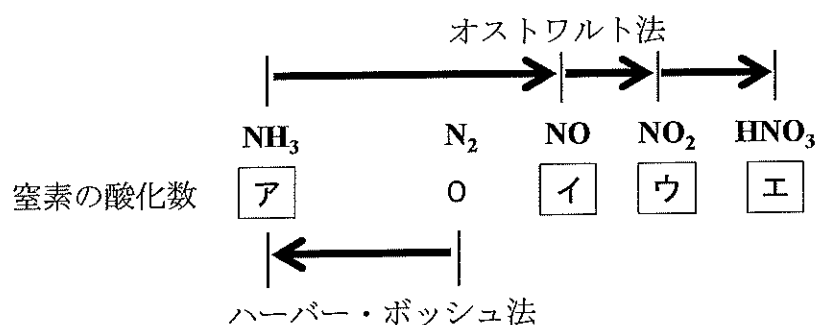


図 1

- (1) 窒素の酸化数として, 図 1 中の空欄 [ア] ～ [エ] に当てはまる数値を答えなさい。
- (2) 二酸化窒素と水が反応して, 硝酸と一酸化窒素が生成する反応を化学反応式で表しなさい。
- (3) アンモニアの塩基解離定数 pK_b が 4.8 であるとき, 0.10 mol/L のアンモニア水溶液の pH を計算し, 小数第一位まで答えなさい。

[B] 硝酸は酸化力をもった酸である。(a)金属銅は, 濃硝酸に対して二酸化窒素を発生させながら溶解する。

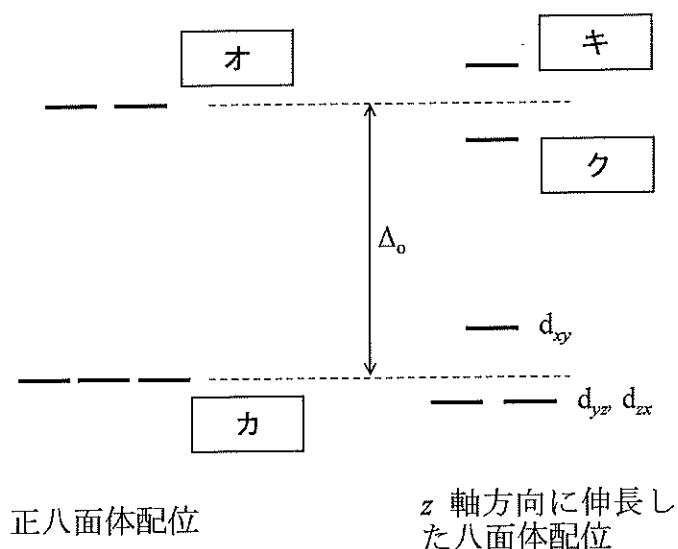
- (4) 下線部(a)の反応を化学反応式で表しなさい。

- (5) 硝酸の酸解離定数 pK_a が -1.4 であるとき、 1.0 mol/L の硝酸の電離度を計算し、有効数字2桁で答えなさい。必要ならば、次に示す2次方程式の解の公式を使ってもよい。

$ax^2 + bx + c = 0$ の解：

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

【C】 水溶液中の銅(Ⅱ)イオンは錯イオンとして存在する。銅(Ⅱ)イオンのアクア錯体は「テトラアクア銅(Ⅱ)イオン」とも「ヘキサアクア銅(Ⅱ)イオン」とも記述され、水分子の配位数が異なる錯イオンが存在するように見える。これは、実際には銅(Ⅱ)イオンを囲む6個の水分子による八面体が z 軸方向に伸長していることが原因である。すなわち、 xy 平面上の水分子のみに注目すれば4配位、 z 軸上のやや離れた位置に配位する水分子まで含めれば6配位とみなされる。このとき、(b)銅(Ⅱ)イオンは、八面体を z 軸方向に伸長させることで安定化エネルギーを得ている。図2は、正八面体配位と、 z 軸方向に伸長した八面体配位の場合の銅(Ⅱ)イオンの3d軌道の分裂の様子をそれぞれ模式的に表したものである。



※ Δ_o は、正八面体配位における d 軌道の分裂のエネルギーの大きさを表す。

図 2

(6) 図2中の空欄 **オ** ~ **ク** に当てはまる d 軌道を { d_{z^2} d_{yz} d_{zx} d_{xy} $d_{x^2-y^2}$ } の中から選び、それぞれ解答しなさい。なお、1つの空欄に複数の d 軌道が入る場合もある。

(7) 下線部(b)で説明される効果を何と呼ぶか答えなさい。

(8) 銅(II)イオン中で3d軌道を占める電子の数を答えなさい。

D 銅(II)イオンのアクア錯体がテトラアクア銅(II)イオンであると考え、テトラアクア銅(II)イオンの水分子が1つ、2つ・・・と順にアンモニア分子に置換して、最終的にテトラアンミン銅(II)イオンが生成する反応の逐次安定度定数をそれぞれ K_1 , K_2 , K_3 , K_4 で表す。銅(II)イオンのアンミン錯体の各逐次安定度定数の常用対数値を表1に示す。

表 1

$\log_{10} K_1$	$\log_{10} K_2$	$\log_{10} K_3$	$\log_{10} K_4$
4.3	3.7	3.0	2.0

(9) 水の密度が 1.00 g/cm^3 であるとき、純粋な水のモル濃度を計算し、有効数字3桁で答えなさい。

(10) テトラアクア銅(II)イオンの水分子の1つがアンモニア分子に置換する反応を平衡反応式で記しなさい。

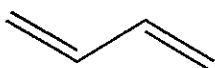
(11) テトラアンミン銅(II)イオンの全安定度定数 β_4 を求めなさい。

第 4 問 (有機化学)

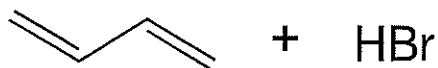
次の問 1 ～問 4 に答えなさい。

問 1. 以下の (1) ～ (4) に答えなさい。

(1) 下記の化合物を命名しなさい。



(2) 下記の 0℃での反応に関して、(a) 主生成物と
(b) 副生成物の構造式を記しなさい。



(3) (2) の反応で (a) 主生成物を得る理由を説明し、
(b) その反応機構を記しなさい。

(4) (3) の反応で (a) 副生成物を主生成物として得るための条件と
(b) その反応機構を記しなさい。

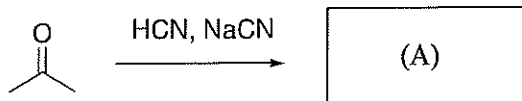
問 2. 以下の (1) ～ (2) に答えなさい。

(1) (a) *cis*-および (b) *trans*-1-*tert*-ブチル-4-クロロシクロヘキサンの
最も安定なイス形構造をそれぞれ記しなさい。

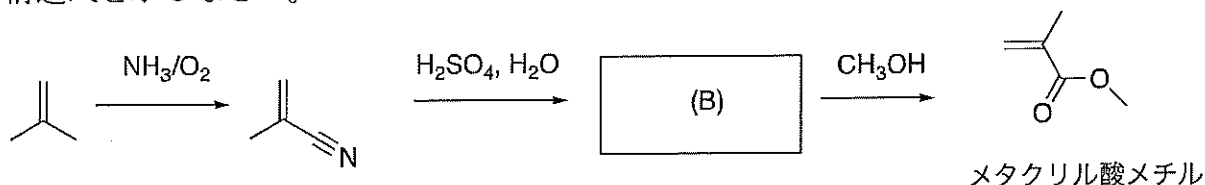
(2) (1) で解答したものの
(a) *cis*-体および *trans*-体のどちらの異性体がより早く E2 脱離するか
(b) その理由を記しなさい。

問3. メタクリル酸メチルは透明ポリマーの代表であるアクリル樹脂の原料である。
これに関する以下の(1)～(4)に答えなさい。

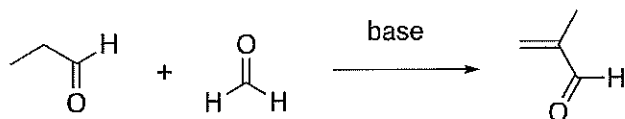
- (1) 旧来から用いられているアセトン为原料とした工業的な合成法の第一段階は以下の反応である。(A)に適切な化合物の構造式を示しなさい。



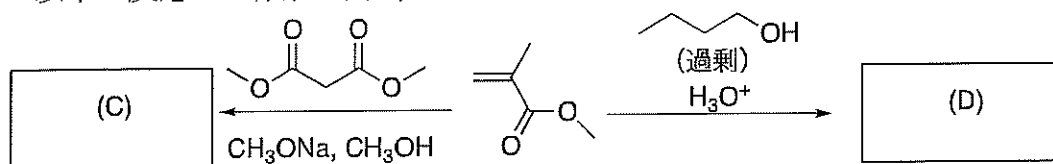
- (2) 有毒なHCNを用いない手法が求められるようになり、他の手法への置き換えが進んでいる。その一つが、イソブチレンとアンモニアの反応で得たメタクリロニトリルを経由する方法である。続く酸性条件での加水分解の生成物(B)の構造式を示しなさい。



- (3) 他に、BASF社によって開発された、エチレンと一酸化炭素を原料とする方法がある。その第二段階は、以下のプロパナールとホルムアルデヒドのアルドール縮合である。この反応の機構を、順を追って電子の流れを示す矢印を用いて示しなさい。

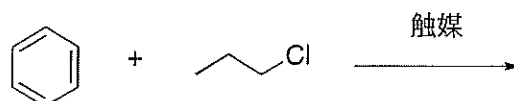


- (4) メタクリル酸メチルは、アクリル樹脂の原料以外にも利用することができる。以下の反応の生成物(C)、(D)の構造式をそれぞれ示しなさい。



問4. Friedel-Crafts 反応に関する以下の (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) Friedel-Crafts 反応の触媒を一つ示しなさい。
- (2) 以下の Friedel—Crafts アルキル化では転移を伴ったアルキル化が起きる。
生じる一置換体の構造を示せ。



- (3) (2)の反応で転移が起きる理由を説明せよ。
- (4) *n*-プロピルベンゼンをベンゼンから選択的に得るためには、どのような反応を行えばよいか，説明せよ。

第 5 問 (バイオ化学)

次の問 1 ～問 4 に答えなさい。

問 1. 真核生物の細胞膜および細胞小器官を構成する脂質二重層に関する以下の (1) ～ (5) に答えなさい。

- (1) 細胞膜の基本構造である脂質二重膜をつくるリン脂質分子は頭部と尾部をもつ。頭部と尾部の部位の性質を説明しなさい。
- (2) (1) のようなリン脂質分子の性質を何というか答えなさい。
- (3) 脂質二重膜のリン脂質は小胞体でつくられる。小胞体にはその形状の違いから 2 種類に分類される。2 種類の小胞体の名称と働きをそれぞれ答えなさい。
- (4) 脂質二重膜の流動性に関して、「スクランブラーゼ」と「フリッパーゼ」がどのような働きをするのか説明しなさい。
- (5) 膜タンパク質である「 K^+ 漏洩チャネル」と「 Na^+ ポンプ」のそれぞれの働きを説明しなさい。

問 2. DNA と RNA の化学構造の違いを答えなさい。

問 3. アミノ酸であるグリシン(Gly)の pK_1 値と pK_2 値は、それぞれ 2.4 と 9.8 である。
次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) グリシンはタンパク質を構成する他の 19 種類のアミノ酸と比べて、立体化学的な違いがある。その構造の違いを説明しなさい。
- (2) グリシンの等電点 (pI) を答えなさい。途中の計算過程も示すこと。
- (3) グリシンを含む溶液の pH が 1、12、または(2)で計算した pI と同じとき、グリシンの構造をそれぞれ示しなさい。また、そのときの実効電荷も記しなさい。

問 4. α -D-グルコースの環状構造を、Haworth(ハース)構造式で表しなさい。