

平成24年度 総合化学院修士(博士前期)課程
入学試験問題

専門基礎科目 B群(工学系)

総合基礎化学も解答しなさい。

平成23年8月17日(水) 9:30~12:00 (総合基礎化学の試験時間を含む)

注意事項

- (1) 下表の5科目から2科目を選択して解答しなさい。
- (2) 配点は1科目100点である。
- (3) 解答は設問毎に別の答案用紙に記入しなさい。
- (4) 選択科目の答案用紙の所定欄に受験番号を必ず記入しなさい。
- (5) 選択した2科目の答案用紙のみ封筒に入れて提出しなさい。
3科目以上提出した場合には、全て採点しないので注意すること。
- (6) 草案紙は2枚ある。
- (7) 問題紙、選択しなかった科目の答案用紙、および草案紙は提出する必要はない。

科目記号	科目	問題紙の枚数	答案用紙の枚数
B1-1	化学工学基礎	2	2
B1-2	熱力学・反応速度論	2	3
B1-3	応用分析化学	2	2
B1-4	応用有機化学	2	2
B1-5	生化学	1	2

化学1 日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-1 (1/2)	試験科目	化学工学基礎
------	------------	------	--------

(注) 設問1と設問2の全てに解答しなさい。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問1 量論量の空気 (O_2 : 21.0 vol%, N_2 : 79.0 vol%) と共に重油をボイラーに供給して燃焼することで、中圧水蒸気 (圧力 41 気圧, 温度 523.2 K) を $3.60 \times 10^3 \text{ kg h}^{-1}$ の速度で発生させたい。次の問 (1) ~ (5) に答えなさい。ただし、供給される水、空気と重油の温度は 298.2 K であり、重油 1 kg を燃焼させると $43.1 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$ の熱 (298.2 K での値) とともに 74.1 mol の CO_2 と 55.6 mol の H_2O (水蒸気) が生成する。また、排ガスがボイラーの外に持ち去る熱量のため重油の燃焼熱の 60.0% が中圧水蒸気発生に使用される。必要であれば次の物理化学的データを用いてもよい。

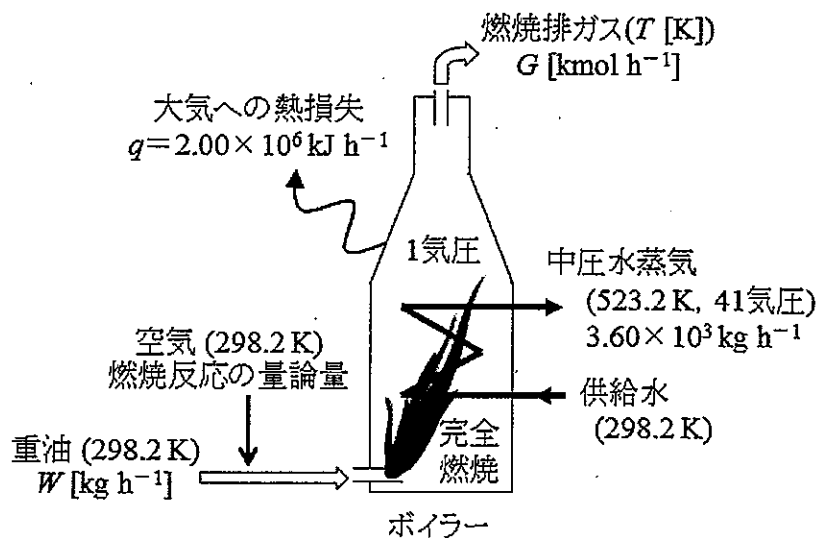
(物理化学的データ)

○定圧熱容量: C_p [$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

・ CO_2 : 26.7 ・ 水: 76.4 (液体), 43.2 (蒸気) ・ N_2 : 28.3

○正常沸点での蒸発潜熱: ΔH_v [kJ mol^{-1}] 水: 40.66 (正常沸点 373.2 K)

- (1) 298.2 K の水と 523.2 K の水蒸気のエンタルピーの差 ΔH [kJ mol^{-1}] の値を求めなさい。
- (2) 必要とする重油の供給量 W [kg h^{-1}] の値を求めなさい。
- (3) ボイラー排ガスの流量 G [kmol h^{-1}] と排ガスの組成を求めなさい。
- (4) 排ガスの温度 T [K] の値を求めなさい。ただし、ボイラーから大気に $q = 2.00 \times 10^6 \text{ kJ h}^{-1}$ の熱損失がある。
- (5) 中圧水蒸気は加熱媒体として使用される。その際に、中圧水蒸気が 523.2 K の水になるときの凝縮熱が加熱する物質に与えられる。次の (a) ~ (c) の値を求めなさい。
 - (a) 523.3 K の凝縮熱 ΔH_v [kJ mol^{-1}] の値。
 - (b) ボイラーで発生する中圧水蒸気を加熱用として利用できる熱量 Q [kJ h^{-1}] の値。
 - (c) 中圧水蒸気発生に関する重油の熱効率 (= Q / 燃焼に使用した重油の燃焼熱) の値。



化学 1 日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-1 (2/2)	試験科目	化学工学基礎
------	------------	------	--------

(注) 設問 1 と設問 2 の全てに解答しなさい。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙 2 枚)。

設問 2 連続蒸留に用いられる泡鐘塔や多孔板塔と同様な構造を持つ多段塔を利用してガス吸収を連続的に行うことができる。このような多段塔の塔底から吸収対象成分 A をモル分率 $y_{A,in}$ で含むガスを流量 $G [\text{mol s}^{-1}]$ で供給し、塔頂から流量 $L [\text{mol s}^{-1}]$ で供給された純水と塔内の各段で接触させることにより A を吸収させ、塔頂から流出するガス中の成分 A のモル分率を $y_{A,out}$ としたい。 $y_{A,in}$ が十分に小さく、同伴ガスの水への溶解が無視でき、さらに多段塔の各段から出て行くガスと液が平衡条件 $y_A = m_H x_A$ を満たしているものとして、次の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) 塔底から流出する液中の成分 A のモル分率 $x_{A,out}$ を $G, L, y_{A,in}, y_{A,out}$ を用いて表しなさい。
- (2) 多段塔式のガス吸収装置の最小液ガス比 $(L/G)_{min}$ は、充填塔式の装置と同様に求めることができる。 $(L/G)_{min}$ を $y_{A,in}, y_{A,out}, m_H$ を用いて表しなさい。
- (3) N 段からなる多段塔の塔頂から段塔内の j 段まで成分 A の物質収支をとることで $j-1$ 段から出るガスの組成 $y_{A,j-1}$ と j 段から出る液の組成 $x_{A,j}$ の関係を表す操作線が得られる。図 1 を参考に、操作線の式を図中の記号を用いて表しなさい。
- (4) 点 $(x_{A,j}, y_{A,j})$ は平衡線 $y_A = m_H x_A$ 上にあり、点 $(x_{A,j}, y_{A,j-1})$ は操作線上にある。この関係を利用することで、連続蒸留塔の理論段数を階段作図で求められるように、多段式ガス吸収装置の必要理論段数を図 2 を用いて求めることができる。図 2 を答案用紙に書き写し、この図を利用して理論段数の求め方を簡潔に説明しなさい。
- (5) 多段式ガス吸収装置においても連続蒸留装置と同様に、各段から出て行くガスと液が平衡条件を満たさない等の理由のために実際に必要な段数 N_p は理論段数 N よりも多くなる。塔全体の効率を E_0 として、 N_p と N の間の関係を表しなさい。

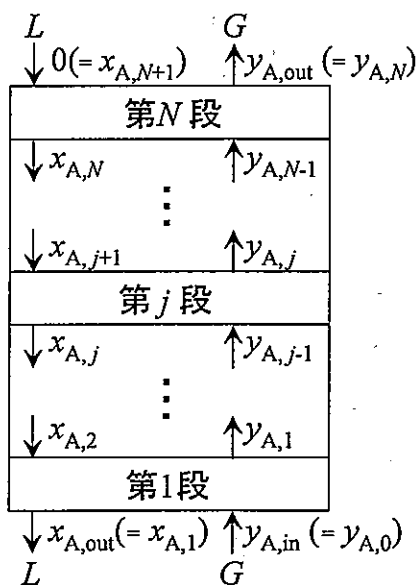


図 1

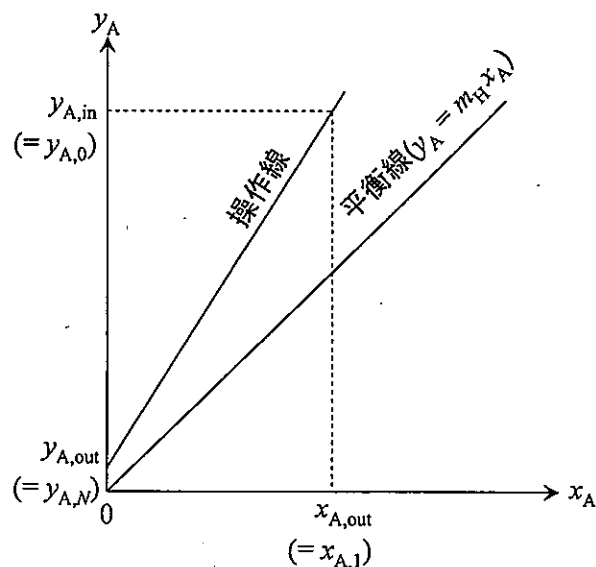


図 2

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-2 (1/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	------------	------	-----------

(注) 設問全部に解答し、解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

設問1 単位物質量 (単位モル) あたりの物理量 X を X_m のように書くものとする。
次の にあてはまる適切な語句、数式または数値を答案用紙に記入しなさい。

2相が ア にあるとき、各相の イ は等しいので2相が共存できる圧力 p と温度 T を精密に求めることができる。相 α と相 β の イ をそれぞれ μ_α 、 μ_β とし、式1が成り立つ。

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T) \quad \text{式1}$$

p と T が無限小変化したとき、相 α と相 β は ア にあるのでこれら2相の イ 変化も等しい。一方、一定組成の ウ 系で非膨張の仕事がない各相の Gibbs エネルギー変化 dG は、体積 V とエントロピー S を用いて式2で表される。

$$dG = \text{ エ } \quad \text{式2}$$

したがって、 イ 変化は Gibbs エネルギーから式3のように導かれる。

$$d\mu = \text{ オ } \quad \text{式3}$$

式3を用いて2相間の イ の変化を整理すると、式4 (Clapeyron の式) が得られる。

$$\text{ カ } = \frac{\Delta_{\text{trs}} S}{\Delta_{\text{trs}} V} \quad \text{式4}$$

ここで、 $\Delta_{\text{trs}} S (= S_{\beta, m} - S_{\alpha, m})$ と $\Delta_{\text{trs}} V (= V_{\beta, m} - V_{\alpha, m})$ は、それぞれ相転移にともなうエントロピー変化と体積変化である。

次に、液体と蒸気の間になり立つ ア を考える。ある温度 T における蒸発エントロピー $\Delta_{\text{vap}} S$ は、蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}} H$ を用いて式5で表される。

$$\Delta_{\text{vap}} S = \text{ キ } \quad \text{式5}$$

液体の ク は蒸気の ク よりも非常に小さく無視できること、および蒸気が ケ として振る舞うと仮定すると、蒸気圧 p の温度変化を表す式6 (Clausius-Clapeyron の式) が得られる。

$$\frac{d \ln p}{dT} = \text{ コ } \quad \text{式6}$$

ただし、 $R (= 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ は気体定数である。さらに $\Delta_{\text{vap}} H$ が温度に依存しない場合、式6を積分して p を式7のように表すことができる。

$$p = \text{ サ } \quad \text{式7}$$

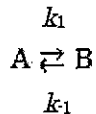
ここで p^* は温度 T^* における蒸気圧、 p は温度 T における蒸気圧である。したがって、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ における沸点が 373 K のある液体の蒸発エンタルピーが 41.0 kJ mol^{-1} で温度に依存しない場合、この液体の $0.630 \times 10^5 \text{ Pa}$ における沸点は シ である。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-2 (2/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	------------	------	-----------

(注) 設問全部に解答し、解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

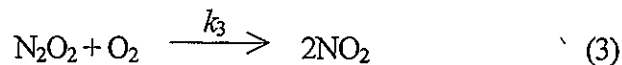
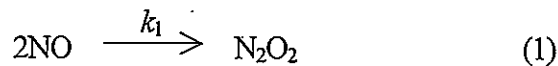
設問2 次の平衡反応は、双方向に一次反応である。



- (1) A と B の初濃度がそれぞれ a_0, b_0 であるとき、A の濃度を反応時間 t の関数として表す式を導き、さらに最終組成を求めなさい。
- (2) この平衡反応の平衡定数 $K=0.48$ であり、緩和時間 $\tau=600\text{ s}$ であるとする。反応速度定数 k_1 および k_1 を求めなさい。

設問3 次の問に答えなさい。

$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ の反応は以下のように進行する。



- (1) $[\text{N}_2\text{O}_2]$ に定常状態近似を適用して反応速度式 ($d[\text{NO}_2]/dt$) を導きなさい。
- (2) O_2 の圧力が ① かなり高いとき、および ② かなり低いとき、(1) で求めた反応速度式は、各々近似的にどのように表わされるか答えなさい。
- (3) O_2 の圧力が ② かなり低いとき、各素反応 (1)~(3) の活性化エネルギーがそれぞれ $E_1=82\text{ kJ mol}^{-1}$, $E_2=205\text{ kJ mol}^{-1}$, $E_3=82\text{ kJ mol}^{-1}$ とすると、全体として活性化エネルギーはいくらになるか答えなさい。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-3 (1/2)	試験科目	応用分析化学
------	------------	------	--------

(注) 設問全部に解答し、解答は答案用紙の指定された場所に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

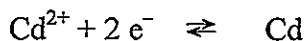
(1) 以下の文章を読み、1)~4)の問に答えなさい。

容量分析法である滴定では、当量点付近においてその滴定反応がほぼ完結する必要がある。その反応がどの程度完結するかによって、当量点での pH や電位などの変化あるいはそれに伴う指示薬の色調の変化の大きさと鋭さが決まる。したがって、当量点が高い精度で得られるか、すなわちその滴定が可能であるかどうかは、その反応の平衡定数に大きく依存することになる。

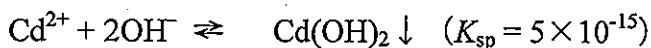
ある弱酸 10 mL を 0.1 mol L^{-1} の NaOH で滴定する場合について、以下の問いに答えなさい。

- 1) 滴定の定量原理を簡潔に説明しなさい。
- 2) 滴定を実施するにあたって必要となる測容器を二つ答えなさい。
- 3) 弱酸の濃度が 0.25 mol L^{-1} のときの当量点を答えなさい。
- 4) 当量点を挟んだ前後1滴の滴定液の添加により、pHが2以上変化することが求められているとき、当量点から1滴加えたときのpHと弱酸の酸解離定数の最小値を求めなさい。なお、当量点を50 mL、1滴の体積を50 μL として計算しなさい。

(2) Cd^{2+} は水溶液中で以下のような酸化還元平衡にある。



また、 Cd^{2+} は以下のようにアルカリ条件下で水酸化物を生成し、沈殿する。



25°Cにおいて、この溶液の電位が標準酸化還元電位 E° と等しくなる pH 範囲を求めなさい。

化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

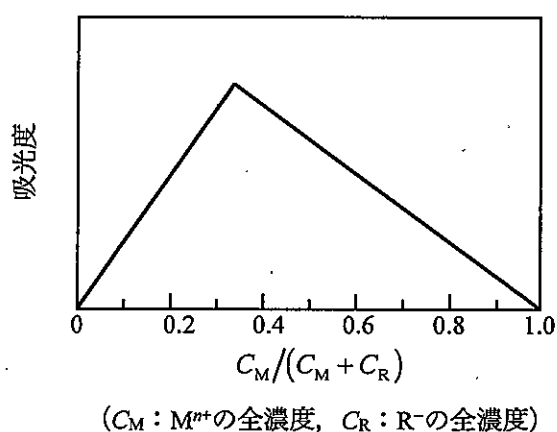
科目記号	B1-3 (2/2)	試験科目	応用分析化学
------	------------	------	--------

(注) 設問全部に解答し、解答は答案用紙の指定された場所に記入すること (答案用紙2枚)。

設問2 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 紫外可視分光光度計ならびに蛍光光度計における光源, 光検出器, 試料セルならびに分光器の配置図を描きなさい。

(2) ある波長における吸光度から金属錯体 MR_n の組成を調べたところ, 下図のような結果を得た。以下の1)~5)の間に答えなさい。



- 1) この錯体の全安定度定数 β_n を表す式を書きなさい。
- 2) このような錯体組成の決定法を何と呼ぶか, その名称を答えなさい。
- 3) 上の図から, n の値を求めなさい。
- 4) 錯体の全安定度定数が小さい場合, このグラフはどのような形状になるか描き, その理由を簡潔に述べなさい。
- 5) この錯形成反応を利用して金属イオン M^{n+} の定量を行った。キレート試薬 R^- のみを含むブランク試料を対照として 1 cm セルを用いて得られた検量線は, 金属イオンの全濃度 C_M に対して吸光度 $A = 19500 (\text{mol}^{-1} \text{ L}) \times C_M$ となった。この錯体のモル吸光係数を求めなさい。なお, キレート試薬のモル吸光係数は $800 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ であり, キレート試薬を一定過剰加えているため, 試料中の M^{n+} は全て錯体 MR_n になっているものとする。

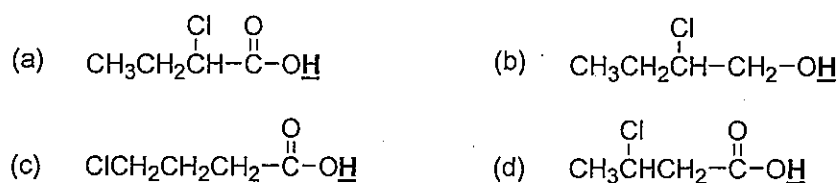
化学1 日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-4 (1/2)	試験科目	応用有機化学
------	------------	------	--------

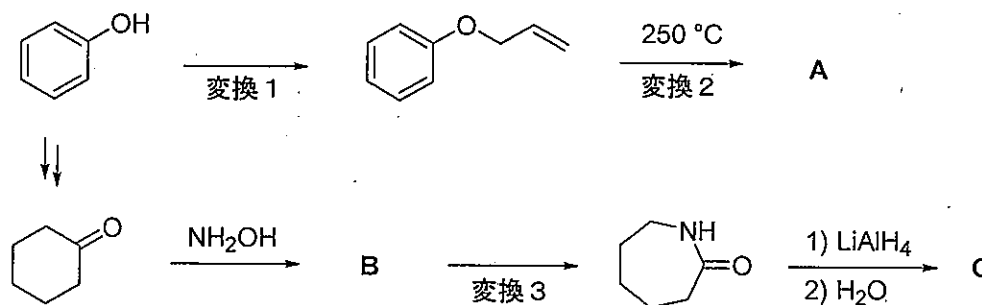
(注) 設問1 および2の全問を解答しなさい。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問1 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

(1) 以下の化合物(a)～(d)中の太字・下線で示した水素の酸性度についてpKaの小さい順に不等号(<)を用いて並べ、その理由を答えなさい。

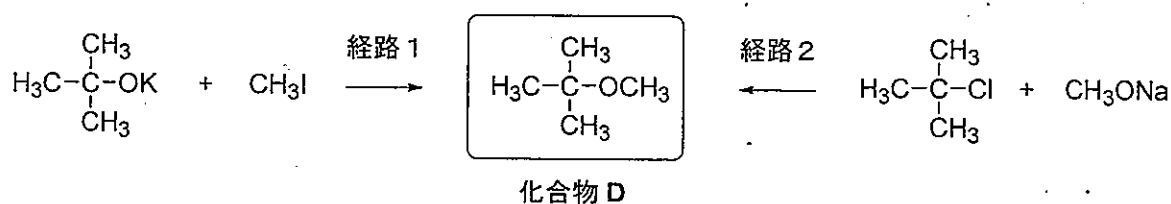


(2) 下の反応式について問に答えなさい。



- ア) 変換1に必要な2つの試薬を答えなさい。
 イ) 化合物A, B, Cの構造式を書きなさい。
 ウ) 変換1～3は人名反応である。それぞれの反応名を答えなさい。

(3) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応による化合物Dの合成を下記の2つの経路1および2で試みた。一方の経路からはDが主生成物として得られたが、もう一方の経路からは主生成物として化合物Eが得られた。どちらの経路がEを主生成物として与えた経路か答えなさい。また、Eの構造式を書き、Eが生成する反応機構を電子の流れがわかるように矢印で示しなさい。



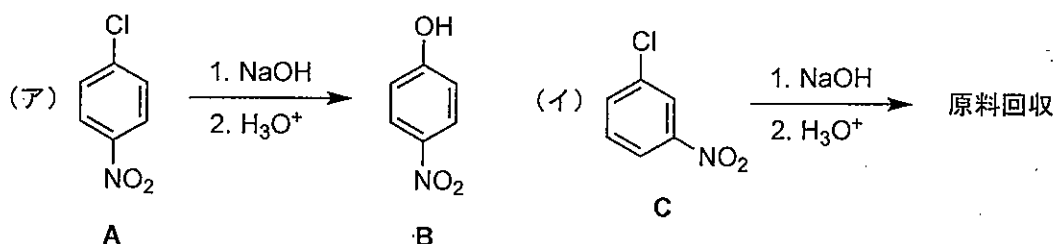
化学1日目問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-4 (2/2)	試験科目	応用有機化学
------	------------	------	--------

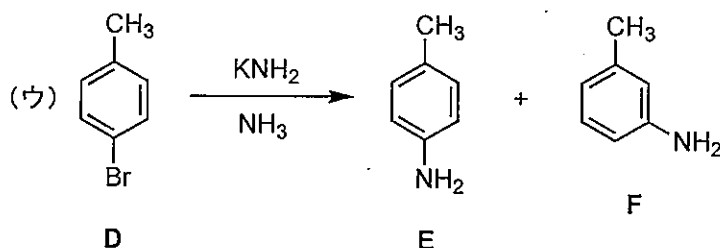
(注) 設問1および2の全問を解答しなさい。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問2 芳香族化合物の変換反応について、問(1)～(3)に答えなさい。

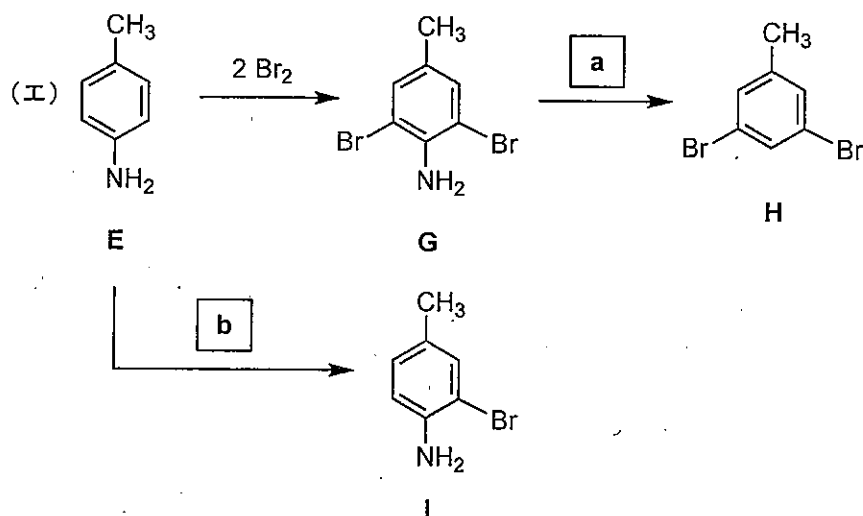
- (1) 下式(ア)に示す化合物AからBへの変換における反応機構を示しなさい。また、式(イ)に示すように、同様の条件下で化合物Cを反応させたところ、原料が回収された。化合物Aと化合物Cの反応性の相違を、中間体の共鳴構造式を用いて説明しなさい。



- (2) 下式(ウ)に示す反応において、化合物Dから化合物Eと化合物Fが、約1:1のモル比で得られた。この反応機構を中間体の構造を含めて示しなさい。



- (3) 下式(エ)に示す化合物Gから化合物Hへの変換法a, 化合物Eから化合物Iへの変換法bをそれぞれ示しなさい。ただし、変換は一段階とは限らない。



化学1日目 問題 (総合化学院 総合化学専攻)

科目記号	B1-5	試験科目	生化学
------	------	------	-----

(注) 設問全部に解答し、解答は答案用紙の指定された場所に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 以下の文章はグルコースの代謝について述べたものである。(1)から(5)に答えなさい。

グルコースは、解糖系とクエン酸サイクルで二酸化炭素へと分解される。解糖系では、主に基質レベルのリン酸化によりATPが生成するが、クエン酸サイクルでは、電子受容体であるNAD⁺とFADが還元され、これらが電子伝達系で酸化されATPが合成される。

- (1) 下線で示したクエン酸サイクルで二酸化炭素が生成する反応(脱炭酸反応)の例2つについて、基質、生成物、およびその反応を触媒する酵素名を答えなさい。
- (2) 二重下線で示したFADが還元される反応について、基質と生成物の名前、および各々の構造を書きなさい。また、この反応を触媒する酵素名を答えなさい。
- (3) 解糖系の反応の中で、不可逆な反応例1つについて、基質、生成物、その反応を触媒する酵素名を答えなさい。
- (4) 解糖系には、基質レベルのリン酸化に加え、NADHの生成(NAD⁺→NADH)を伴う反応がある。微生物では、このNADHは酸素存在下では電子伝達系で酸化されNAD⁺の再生(NADH→NAD⁺)を行う。しかし、嫌気条件では、(a)を生産する過程でNAD⁺の再生を行う。

(a)は、一般に発酵と呼ばれる過程で生成する化合物であるが、(a)に該当する代表例2つについて、化合物名とその構造を各々書きなさい。
- (5) 解糖系の中間体から直接生合成されるアミノ酸1つ、クエン酸サイクルの中間体から直接生合成されるアミノ酸2つを一文字表記で書きなさい。

設問2 以下の語句について簡単に説明しなさい。

- | | |
|----------------|-------------|
| ① ミカエリス・メンテンの式 | ② アロステリック効果 |
| ③ タンパク質の高次構造 | ④ 基質特異性 |
| ⑤ ビタミン | |