

平成25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)

総合基礎化学と合わせて解答しなさい。

平成24年8月23日(木) 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	4
B1-5	生化学	2	2

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。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 次の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 固体粒子を静置された液体の中で沈降させるとき、次式が成立する。

$$D_p = 677 \left( \frac{\eta_L}{\rho_s - \rho_L} \right)^{1/2} \left( \frac{H}{t} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ただし、 $D_p$ は固体粒子の直径[ $\mu\text{m}$ ],  $H$ は沈降距離[ $\text{cm}$ ],  $t$ は距離 $H$ を沈降するのに要する時間[ $\text{s}$ ],  $\eta_L$ は液体の粘度[ $\text{g}(\text{cm s})^{-1}$ ],  $\rho_L$ と $\rho_s$ はそれぞれ液体と固体粒子の密度[ $\text{g cm}^{-3}$ ]である。 $D_p$ を $D_p'$ [ $\text{m}$ ]に、 $H$ を $H'$ [ $\text{m}$ ]に、 $\eta_L$ を $\eta_L'$ [ $\text{kg}(\text{m s})^{-1}$ ]に、 $\rho_L$ と $\rho_s$ をそれぞれ $\rho_L'$ [ $\text{kg m}^{-3}$ ]と $\rho_s'$ [ $\text{kg m}^{-3}$ ]に変更して式(1)を書き改めなさい。

(2) 乾燥器内に窒素を送入してアセトンを含む繊維からアセトンを蒸発させ、乾燥器から流出する窒素とアセトン蒸気の混合ガスを圧縮後、凝縮器内で冷却してアセトンを回収する。残りのガスは減圧後、加熱して乾燥器に循環する。下図に示す条件で操作し、1時間に $3.98 \text{ kmol h}^{-1}$ のアセトンを液体として回収するものとして、次の(a)から(e)に答えなさい。必要と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  $C_p$

$\text{N}_2$ :  $28.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$     アセトン蒸気:  $89.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$     アセトン液体:  $131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

○正常沸点でのアセトンの蒸発潜熱  $\Delta H_v = 29.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  (正常沸点  $329.7 \text{ K}$ )

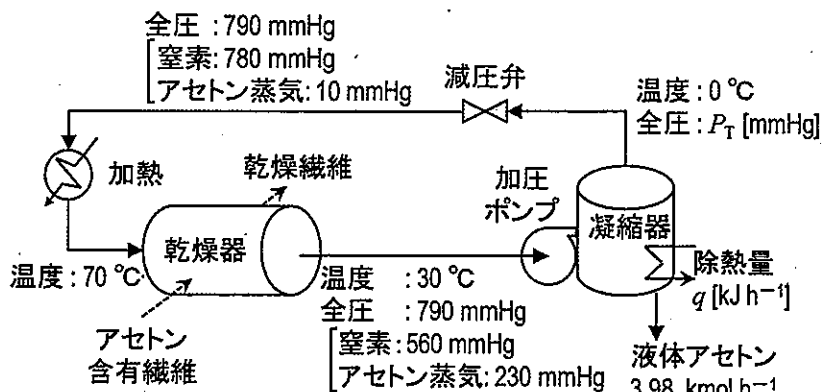
○アセトン液体の蒸気圧  $p$  [mmHg]:  $\log_{10} p = 7.02447 - 1161.0/(224.0 + t)$ ;  $t$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

- (a) 循環する窒素のみの流量  $G$  [ $\text{kmol h}^{-1}$ ]の値が  $10.0 \text{ kmol h}^{-1}$ であることを証明しなさい。  
 (b) 凝縮器から流出するガス中のアセトンの蒸気圧を求めなさい。ただし、凝縮器内でアセトンは  $0^{\circ}\text{C}$ で気液平衡が成立しているものとする。  
 (c) 凝縮器内の全圧  $P_T$  [mmHg]の値を求めなさい。

(注意) 次の(d), (e)は  $G = 10.0 \text{ kmol h}^{-1}$ として計算しなさい。

- (d) 乾燥器から流出する混合ガス中のアセトン蒸気物質  $n_A$  [ $\text{kmol h}^{-1}$ ]を求めなさい。  
 (e) 凝縮器内の除熱量  $q$  [ $\text{kJ h}^{-1}$ ]の値を求めなさい。ただし、乾燥器を流出した混合ガス中

のアセトン蒸気は、凝縮器内で  $0^{\circ}\text{C}$ まで冷却された後、気液平衡に従い、凝縮する。また、加圧ポンプから加わる仕事は無視できる。



総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。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 ベンゼン-トルエン混合液の蒸留について考える。図は蒸留塔の理論段数を求めるために行った McCabe-Thiele 法による作図の結果である。この図を参考にして次の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

- (1) 図中の  $x$ - $y$  線図は、ベンゼンのトルエンに対する比揮発度が 2.5 で一定であるとして描いたものである。 $x$  と  $y$  の間の関係式を答えなさい。
- (2) 蒸留塔に供給する原料液、塔頂からの留出液、塔底からの缶出液の組成を図から読み取り、答えなさい。
- (3) 原料液  $100 \text{ kmol h}^{-1}$  を蒸留塔に供給した場合、塔頂からの留出液の流量  $D [\text{kmol h}^{-1}]$  と塔底からの缶出液の流量  $W [\text{kmol h}^{-1}]$  を答えなさい。
- (4) 最小還流比、及び作図に用いた還流比を答えなさい。
- (5) 原料液は蒸留塔にどのような状態で供給することが前提となって作図が行われているかを答えなさい。
- (6) 図から求まる理論段数と原料供給段を答えなさい。
- (7) 段効率が 0.70 の場合、この蒸留を実施するのに実際に必要な段数を答えなさい。

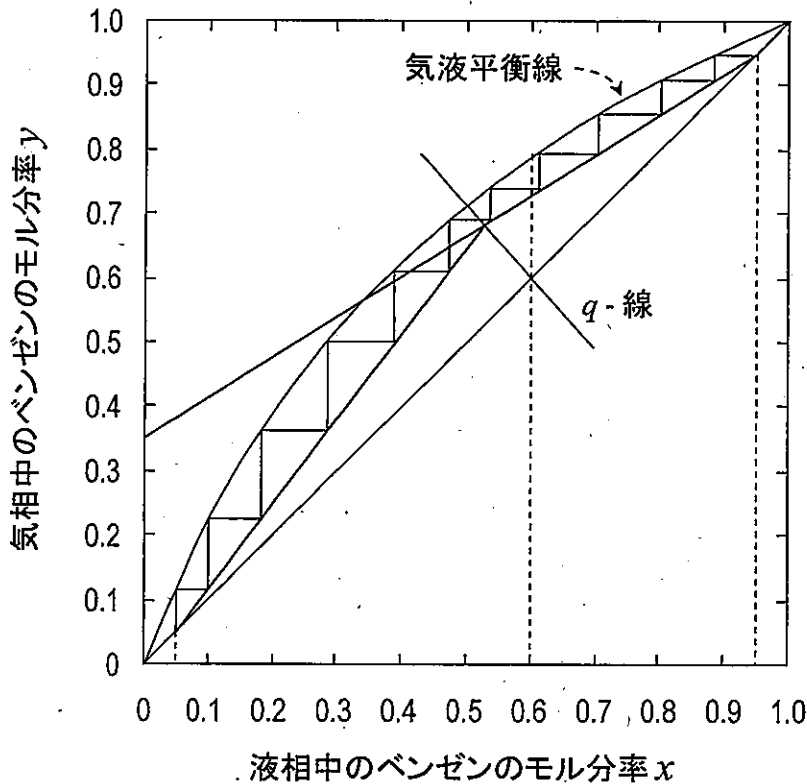


図 McCabe-Thiele 法による作図の結果

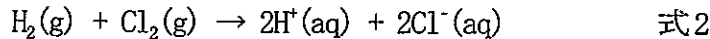
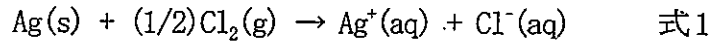
総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙計 3 枚)。

設問 1 次の  にあてはまる適切な語句, 数値または数式を答案用紙に記入しなさい。

- (1) 水溶液中のプロトンの標準生成 Gibbs エネルギーを 0 と定義する。式 1 の標準反応 Gibbs エネルギーが  $-54.12 \text{ kJ mol}^{-1}$  であるとき,  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$  の標準生成 Gibbs エネルギーは  ア  である。また, 式 2 の標準反応 Gibbs エネルギーは  イ  である。ただし,  $\text{Ag}^{+}(\text{aq})$  の標準生成 Gibbs エネルギーを  $77.11 \text{ kJ mol}^{-1}$  とする。



- (2) 熱力学の第一法則および第二法則を組み合わせる。閉鎖系で起こる可逆変化について, 内部エネルギーの微小変化  $dU$  は, 式 3 で表される。

$$dU = \text{ウ} \quad \text{式 3}$$

式 3 を踏まえ,  $U$  をエントロピー  $S$  と体積  $V$  の関数として表すと, 式 4 を得る。

$$dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV \quad \text{式 4}$$

式 3 と式 4 を整理すると, Maxwell の関係式のひとつが導き出される。

$$(\partial T / \partial V)_S = \text{エ} \quad \text{式 5}$$

一定温度  $T$  で系の体積が変化するときの内部エネルギー変化を示す内圧  $\pi_T$  は, 式 5 とは別な Maxwell の関係式を用いて式 6 で表される。

$$\pi_T = T(\partial p / \partial T)_V - p \quad \text{式 6}$$

$n \text{ mol}$  の理想 (完全) 気体と van der Waals 気体の  $\pi_T$  はそれぞれ次式となる。

$$\pi_T (\text{理想気体}) = \text{オ} \quad \text{式 7}$$

$$\pi_T (\text{van der Waals 気体}) = \text{カ} \quad \text{式 8}$$

ここで,  カ  に含まれる定数  $a$  は, 気体分子の  キ  に関する van der Waals 定数である。

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

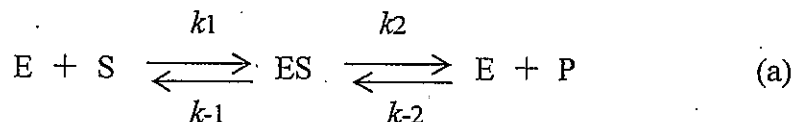
(注) 設問すべてに解答すること。解答は設問毎に別の解答用紙に記入すること。  
(答案用紙計 3 枚)。

設問 2 次の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

ある反応  $2A \xrightarrow{k} B + C$  が 2 次の反応速度式に従い、A の初濃度が  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  であった。この反応を 300 K で 10 分間行った結果、反応率が 20% になった。

- (1) この反応の 300 K における速度定数  $k$  を求めなさい。
- (2) 300 K における半減期  $\tau$  を求めなさい。
- (3) この反応の 283 ~ 343 K の温度領域での活性化エネルギーを求めた結果、 $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  となった。310 K で 20 分間反応させると、A のうち何% が反応するか答えなさい。ただし、気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いなさい。

設問 3 酵素 E が基質 S と複合体 ES を作り、これが分解して生成物 P になる酵素反応は(a)式のように表わされる。次の問 (1) ~ (3) に答えなさい。



- (1) 生成物の濃度  $[P]$  は初期段階では非常に小さいため無視できる。複合体の濃度  $[ES]$  が定常状態にあるとき、酵素反応の単位体積当たりの反応速度式を求めなさい。
- (2) 基質濃度  $[S]$  が ①非常に高いとき、および ②非常に低いとき、反応速度式は近似的にどの様に表わされるかそれぞれ求めなさい。
- (3) 酵素 E の活性部位で基質 S と競争反応を行う阻害剤 I が存在する場合の酵素反応の反応速度式を求めなさい。なお、阻害剤は酵素と(b)式のように可逆的に結合することによって酵素の触媒効率を低下させる。(なお、 $K_I$ : (b)式の平衡定数)

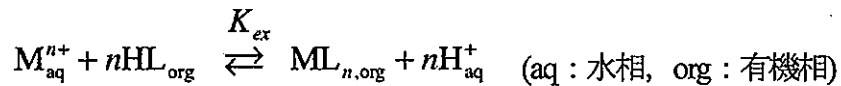


総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。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 以下の平衡式で示される金属イオン  $M^{n+}$  の溶媒抽出について、次の問(1)～(5)に答えなさい。



- (1) 抽出試薬 HL の酸解離定数  $K_a$ 、金属錯体  $\text{ML}_n$  の全安定度定数  $\beta_{\text{ML}_n}$ 、金属錯体および抽出試薬の分配定数  $K_{\text{D,ML}_n}$  および  $K_{\text{D,HL}}$  の定義式をそれぞれ書きなさい。
- (2) 抽出定数  $K_{\text{ex}}$  を、 $K_a$ 、 $\beta_{\text{ML}_n}$ 、 $K_{\text{D,ML}_n}$  および  $K_{\text{D,HL}}$  を用いて書き表しなさい。
- (3) 金属イオンの分配比  $D_M$  の式を示し、 $\log D_M$  と pH の関係式を求めなさい。
- (4) 抽出定数がそれぞれ  $K_{\text{ex,Ma}} = 1.0 \times 10^{-2}$ 、 $K_{\text{ex,Mb}} = 1.0 \times 10^{-9}$  の2種の金属イオン  $M_a^{2+}$  および  $M_b^{2+}$  を含む水相から、有機相中の抽出試薬 HL ( $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) を用いて、これらの金属イオンを抽出分離したい。なお、有機相と水相の体積は等しいものとする。また、金属イオンに対して HL が過剰であるため、有機相中の HL 濃度は反応や抽出前後で変わらないものとして、以下の問1), 2) に答えなさい。
  - 1) 半抽出 pH (抽出率 50%となる pH) をそれぞれの金属イオンについて求めなさい。
  - 2) 二つの金属イオンを含む水相から、片方の金属イオンのみ 99%以上抽出し、もう片方の金属イオンの抽出率を 1%以下に抑えて、両者を相互分離したい。このような抽出分離を可能にする pH 条件を求めなさい。また、その条件下ではどちらの金属イオンが 99%以上抽出されるか答えなさい。
- (5) 2価の金属イオン 2種について、二つの抽出定数が何倍以上離れていれば(4)の2)のような相互分離が可能になるか答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。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 次の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 蛍光法に関する以下の問1), 2) に答えなさい。

1) 次の文章中の (ア) に適切な語句を入れ, (イ) と (ウ) には記号を入れて式を完成させなさい。

蛍光測定における蛍光強度は, 一般に光源の光強度に比例するので, レーザーなどの光強度の強い光源を利用すれば高感度の定量分析が可能になる。蛍光の励起過程は光吸収過程である。蛍光物質の濃度を  $c$ , 光路長  $l$ , 入射光強度  $I_0$ , 透過光強度  $I$ , 吸収係数  $k$  とすると, 光吸収に関する (ア) の法則が成立する。

$$I = I_0 \exp(klc) \cdots \textcircled{1}$$

したがって, 吸収された光の強度は次のようになる。

$$I_0 - I = I_0 [1 - \exp(klc)] \cdots \textcircled{2}$$

観測される蛍光強度  $F$  は, ②式の光吸収量の一部であるから, 蛍光量子収率  $\phi$  と装置関数  $K$  を使って, 次のように表される。

$$F = \text{(イ)} \cdots \textcircled{3}$$

測定試料が希薄溶液の場合は,  $klc \ll 1$  であるから,

$$F = \text{(ウ)} \cdots \textcircled{4}$$

となる。④式は, 蛍光法による定量の基礎となる。

2) 励起スペクトルと蛍光スペクトルの測定法の違いについて簡潔に説明しなさい。

(2) 分離分析法に関する次の文章の (ア) ~ (カ) に適切な語句を入れなさい。

多種類の成分を (ア) と (イ) を用いて分離し, 同定・定量分析する方法をクロマトグラフィーと呼ぶ。各種の成分がカラム内の (ア) の隙間を (イ) とともに通り抜けるとき, (イ) 中の各成分は (ア) との間に相互作用を生じる。そのため, 各成分の (ウ) が異なって各種の成分は互いに分離される。クロマトグラフィーは, 共存する多種類の成分を分離することが可能で, 試料を構成している成分が単一であるか, あるいは多種類であるかを定める有力な手法の一つである。

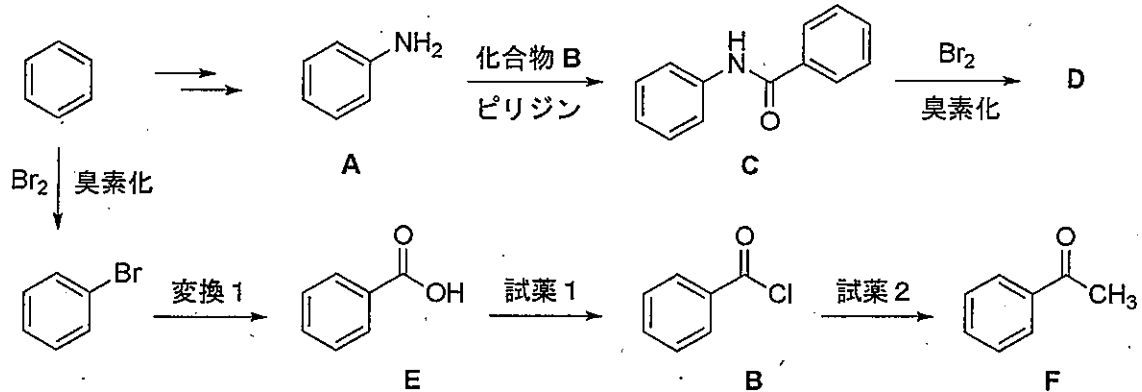
一方, (エ) は電荷の正・負, 電荷の大きさ, 粒子の大きさ, 電場から受ける作用などによって成分を分離する方法である。荷電粒子は電荷の違いによって電場の中で引力あるいは斥力を受けながら (オ) する。この (カ) は電場の大きさ, 荷電粒子の種類, 大きさや形状などによって異なるため, 荷電粒子が分離される。

総合化学院 総合化学専攻

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

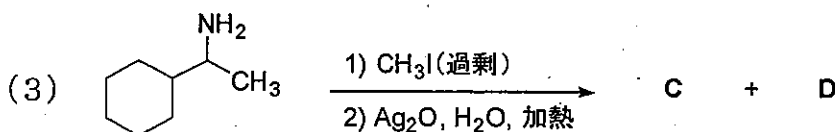
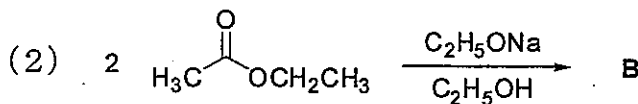
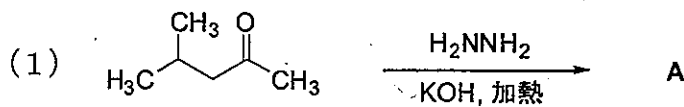
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 次の問 (1) ~ (3) に答えなさい。



- (1) ブロモベンゼンから化合物 E への変換 1 の方法を示しなさい。但し、変換は一段階とは限らない。
- (2) 化合物 E から化合物 B への変換に必要な試薬 1, ならびに化合物 B から化合物 F への変換に必要な試薬 2 をそれぞれ示しなさい。
- (3) 化合物 C の芳香環を臭素化すると、モノ臭素化体 D が主生成物として得られた。D の構造式を示し、D が主生成物として得られる理由を反応機構とともに説明しなさい。

設問2 次の反応 (1) ~ (3) は人名反応である。生成物 A, B, C, D の構造式を示し、それぞれの反応名を答えなさい。但し、生成物である化合物 C は中性、化合物 D は塩基性を示す。



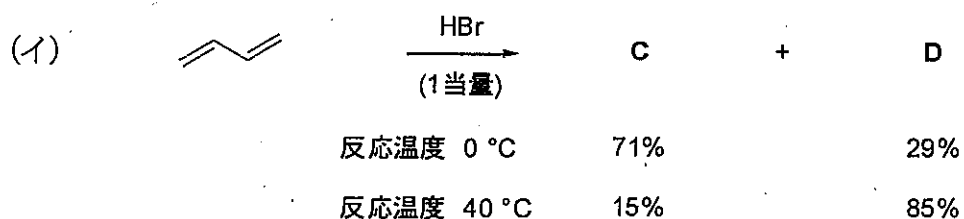
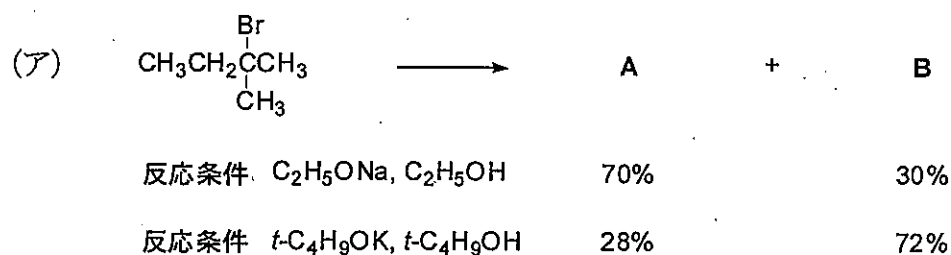


総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問3 反応 (ア), (イ) に関する次の問 (1), (2) に答えなさい。



- (1) 生成物 **A**, **B**, **C**, **D** の構造式を示しなさい。
- (2) 反応 (ア), (イ) において, 記載のように反応条件によって主生成物が換わる理由をそれぞれ説明しなさい。

設問4 1-メチルシクロヘキセンを出発物質として (1) ~ (6) の変換反応を行ったときに得られる主生成物の構造式を立体化学に注意して書きなさい。

- (1) 1.  $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$ , 2.  $\text{NaBH}_4$
- (2) 1.  $\text{BH}_3$ , 2.  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{NaOH}$
- (3) 1.  $\text{OsO}_4$ , 2.  $\text{NaHSO}_3, \text{H}_2\text{O}$
- (4) 1. *m*-クロロ過安息香酸, 2.  $\text{H}_3\text{O}^+$
- (5) 1.  $\text{O}_3$ , 2.  $\text{Zn}, \text{H}_3\text{O}^+$
- (6) 1.  $\text{KMnO}_4, \text{H}_3\text{O}^+$ , 2.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}^+$

科目記号	B 1-5 (1/2)	試験科目	生化学
------	-------------	------	-----

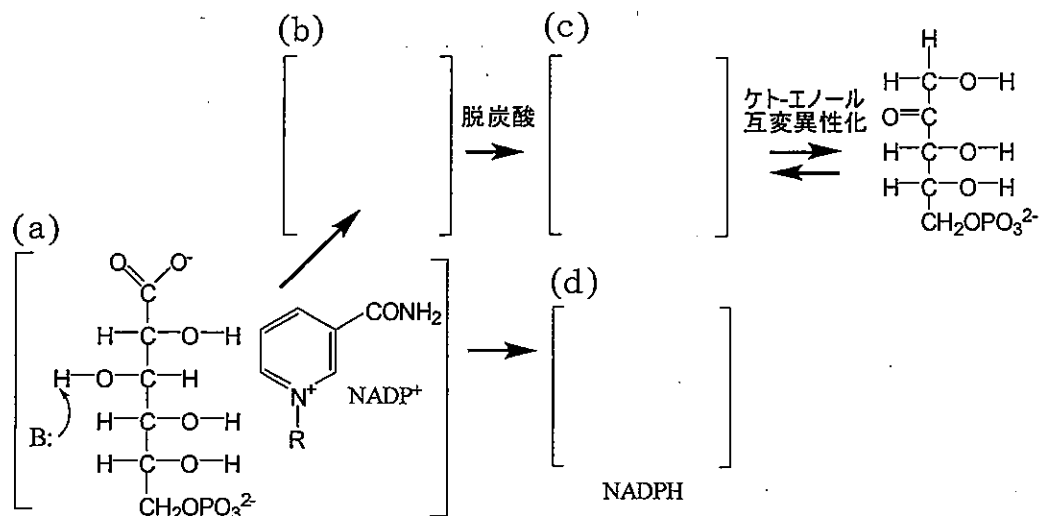
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙2枚)。

設問1 以下の文章は微生物のグルコース代謝について述べたものである。(1) ~ (5) に答えなさい。

グルコースは、解糖系で(A) ピルビン酸へと変換される。その際、(B) 基質レベルのリン酸化により ADP から ATP が生成するが、(C) NADH も 1 分子生成する。酸素存在下では、この NADH は(D) TCA 経路で生成する NADH 同様に酸素を最終的な電子受容体として酸化され ATP 合成に用いられる。グルコースの代謝経路としては、(E) ペントースリン酸経路も知られている。

- (1) 下線(A)で示したピルビン酸の構造式を書きなさい。
- (2) 下線(A)のピルビン酸が生成する際、下線(B)で示した基質レベルのリン酸化が行なわれる。この反応に関与する酵素名と、基質名を答えなさい。
- (3) 酸素の無い条件下では、下線(C)で示したNADHを酸化できない。そこで微生物の中には、下線(A)のピルビン酸を、下線(C)で示したNADHで還元することによりリサイクルを行っている。その際生成する代謝産物2つについて、それぞれ化合物名とその構造式を書きなさい。
- (4) 下線(D)のTCA経路で生成するNADHの反応の1つについて、基質名と反応生成物名を答えなさい。
- (5) 下図に、下線(E)のペントースリン酸経路の6-ホスホグルコン酸からリブローース5-リン酸が生成する反応を記した。

触媒「B:」によるプロトンの引き抜き以降 NADP<sup>+</sup>の還元に至る反応機構を矢印で (a) [ ] に書きなさい。生成物の構造式と続く脱炭酸反応の反応機構を示す矢印を (b) [ ] に書きなさい。脱炭酸反応により生成する化合物の構造式を (c) [ ] に書きなさい。また、NADP<sup>+</sup>の還元により生成する NADPH の構造式を (d) [ ] に書きなさい (反応に関係ない構造は、NADP<sup>+</sup>の構造と同様に「R」と省略して記載すること)。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-5 (2 / 2)	試験科目	生化学
------	---------------	------	-----

(注) 全設問に解答すること。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 以下の語句について簡単に説明しなさい。

- ① 最適 (至適) pH
- ② タンパク質の変性
- ③ アロステリック効果
- ④ 近接効果と配向効果
- ⑤ 脂肪酸の $\beta$ 酸化