

平成27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)

総合基礎科目と合わせて解答しなさい。

平成26年8月7日(木) 9:30~12:00 (総合基礎科目の試験時間を含む)

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	2	3

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 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) ベンゼンの熱物理学的特性値として次の値が報告されている。

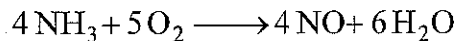
$$\text{液体の定圧モル熱容量: } C_{PL} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = 62.6 + 234 \times 10^{-3} T$$

$$\text{蒸気の定圧モル熱容量: } C_{PG} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}] = -1.71 + 325 \times 10^{-3} T - 111 \times 10^{-6} T^2$$

$$\text{常圧下の蒸発熱: } \Delta H_v [\text{kJ mol}^{-1}] = 30.75 \quad (\text{正常沸点: } 353.3 \text{ K})$$

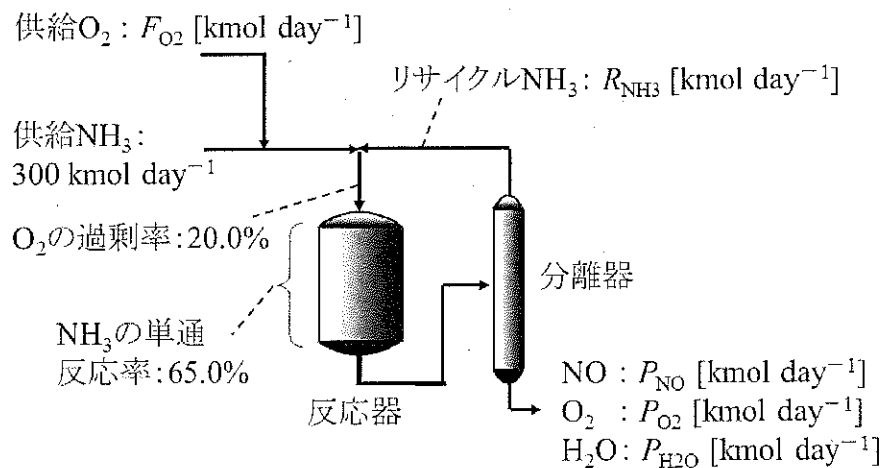
ここで, T は温度 [K]である。50 °Cにおけるベンゼンの蒸発熱を求めなさい。

(2) NH_3 の部分酸化によるNO合成反応を下図のプロセスにより実施する。



流量 $300 \text{ kmol day}^{-1}$ で供給する NH_3 は O_2 およびリサイクルされる NH_3 と混合して,
 O_2 の過剰率を20.0%に調整して反応器に導入する。反応器出口ガスは分離器で NH_3
 のみを分離して反応器入り口にリサイクルする。ただし, 反応器における NH_3 単通
 反応率は65.0%である。

- 1) 分離器から流出するNOと H_2O の流量 P_{NO} [kmol day^{-1}]と $P_{\text{H}_2\text{O}}$ [kmol day^{-1}]の値を求めなさい。
- 2) リサイクルされる NH_3 の流量 R_{NH_3} [kmol day^{-1}]の値を求めなさい。
- 3) プロセスに供給される O_2 の流量 F_{O_2} [kmol day^{-1}]の値を求めなさい。
- 4) 分離器出口における O_2 の流量 P_{O_2} [kmol day^{-1}]の値を求めなさい。



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) 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 0.600のモル分率でベンゼンを含むベンゼン-トルエン混合液の蒸留について考える。なお、ベンゼンのトルエンに対する比揮発度は2.50で一定とする。

まず、単蒸留により上記組成の混合液を蒸留する場合について考える。以下の問(1)に答えなさい。

- (1) 蒸留を実施し、モル基準で原料液の67.0%を蒸発させたところで蒸留を終了した。終了時点での缶残液中のベンゼンのモル分率は0.364であった。留出液中のベンゼンのモル分率を求めなさい。

次に、フラッシュ蒸留により上記組成の混合液を蒸留する場合について考える。以下の問(2)、(3)に答えなさい。

- (2) 気液分離器、熱交換器、圧力調節弁を利用してフラッシュ蒸留を実施する場合、3つの機器をどのように接続し、それぞれの機器でどのような操作を行えばフラッシュ蒸留が実施できるかを答えなさい。
- (3) 上記組成の混合液をフラッシュ蒸留により、モル基準で混合液の60.0%を蒸発させる場合、留出蒸気および排出液の組成を求めなさい。

最後に、多段式連続蒸留塔により上記組成の混合液を蒸留する場合について考える。上記組成の混合液を蒸留塔に供給し、塔頂より95.0 mol%ベンゼンの留出液、塔底より95.0 mol%トルエンの缶出液を得たい。以下の問(4)に答えなさい。

- (4) McCabe-Thieleの作図法で多段式連続蒸留塔を設計する際に用いる、以下の1)~4)の操作線の式を求め、 $y = Ax + B$ (A, Bは定数)の形で答えなさい。ただし、 x と y はそれぞれ液中および蒸気中のベンゼンのモル分率を表す。

- 1) 最小理論段数を求めるための操作線。
- 2) 還流比を2.00とした場合の濃縮部操作線。
- 3) 原料を沸点の蒸気として蒸留塔に供給し、還流比を最小還流比とした場合の濃縮部操作線。
- 4) 原料を沸点の液として蒸留塔に供給し、還流比を2.00とした場合の回収部操作線。

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3枚)。

設問1 完全(理想)気体に関する次の文を読み、以下の問(1)、(2)に答えなさい。

(1) 圧力を p 、体積を V 、温度を T 、ボルツマン定数を $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、アボガドロ数を $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ として、以下の空欄 **ア** ~ **ケ** を適切な「語句」または「数式」で埋めなさい。

熱力学では系の全エネルギーをその **ア** という。古典力学の均分定理に基づき気体分子の並進と回転の運動エネルギーのみが **ア** に寄与とした場合、1分子がもつ1自由度あたりの運動エネルギーは **イ** と表記できる。したがって、二原子分子の場合、物質 1 mol あたりの **ア** は **ウ** と表記される。

一定体積の容器内にある気体の **ア** は、加熱すると増加する。この際、**ア** を X として温度に対する勾配 $(\partial X/\partial T)_V$ は **エ** と呼称される。一方、一定圧力下における気体は加熱すると膨張し系外に対して **オ** をするため、**ア** から **オ** を差し引いた正味のエネルギー変化を **カ** と呼称する。**カ** を Y として温度に対する勾配 $(\partial Y/\partial T)_p$ は **キ** と呼称される。完全気体 1 mol の **キ** は **エ** よりも **ク** だけ大きい。圧力 p_i 、体積 V_i の気体を体積 V_f まで断熱的に変化させるとき、**エ** を a 、**キ** を b として、最終圧力 p_f は **ケ** となる。

(2) 温度 300 K の二原子分子の完全気体 1.00 mol を、体積が半分になるまで断熱圧縮したとき、以下の数値を有効数字3桁で求めなさい。

- コ 最終的に到達した温度
- サ エンタルピー変化
- シ エントロピー変化

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-2 (2/2)	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3枚)。

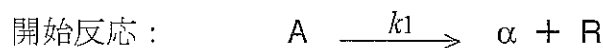
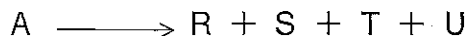
設問2 以下の問(1)～(4)に答えなさい。

ある反応の速度は、1つの成分Aに対してのみ濃度依存性を示す。この反応の反応速度定数は287 Kで $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, 303 Kで $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ であった。

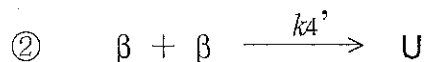
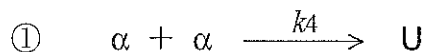
- (1) この反応の速度式を書きなさい。
- (2) この反応の活性化エネルギーを有効数字2桁で求めなさい。
- (3) この反応を初濃度 1 mol dm^{-3} で行ったときの313 Kにおける半減期を求めなさい。
- (4) この反応の速度定数を303 Kで測定しているときに1 Kの誤差が生じてしまった。反応速度定数には何%の影響が出るか、有効数字2桁で求めなさい。

設問3 以下の問(1), (2)に答えなさい。

反応物Aは次の様な連鎖反応により分解し, R, S, T, Uなる生成物を生じる。



ここで, α , β は微量な中間体を表す。また, 停止反応は下記の①, ②式の何れかで表されたとする。



- (1) 定常状態近似法により①式の停止反応に対応したAの分解速度式を求めなさい。
- (2) (1)と同様にして②式の停止反応に対応したAの分解速度式を求めなさい。
ただし, $k_1 \sim k_4, k_4'$ は各素反応の速度定数である。なお, 連鎖反応の鎖長は十分長いので, 開始反応によるAの消費速度は無視できるものとする。

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 エチレンジアミン四酢酸 (EDTA, H_4Y) は、様々な金属イオン M^{n+} と安定な錯体 $MY^{(4-n)-}$ を形成することが知られており、金属イオンのキレート滴定などに利用されている。以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

- (1) EDTA のような多座配位子は、 NH_3 のような類似の単座配位子と比較して大きな安定度定数を持つ。その理由を簡潔に答えなさい。
- (2) EDTA の4つの酸解離定数 $K_{a1} \sim K_{a4}$ ならびに錯体 $MY^{(4-n)-}$ の安定度定数 K の定義式を書きなさい。ただし、 $K_{a1} = 10^{-2} \text{ mol/L}$, $K_{a2} = 10^{-2.7} \text{ mol/L}$, $K_{a3} = 10^{-6.2} \text{ mol/L}$, $K_{a4} = 10^{-10.3} \text{ mol/L}$ である。
- (3) M^{n+} と錯体を形成していない EDTA の全濃度を $[Y']$ とすると、EDTA の副反応係数 $\alpha_Y (= [Y'] / [Y^{4-}])$ を、 $K_{a1} \sim K_{a4}$ および水素イオン濃度 $[H^+]$ を用いて表しなさい。
- (4) (3) で得た関係式を用いて、pH 2, 6, 10, 14 のときの $\log \alpha_Y$ を小数点以下1桁まで求めなさい。また、 $\log \alpha_Y$ と pH の関係をグラフ化しなさい。
- (5) 錯体 $MY^{(4-n)-}$ の条件安定度定数 K' の定義式を書き、さらに K と α_Y を用いて表しなさい。ただし、 M^{n+} に関する副反応は無視してよい。
- (6) $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の EDTA と $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の Ca^{2+} を同体積で混合し、定量的に (Ca^{2+} の 99.9% 以上) 錯体 CaY^{2-} を形成させたい。そのためには、どのような pH 条件に設定すれば良いか。(4) で作成したグラフからおおよその値を読み取り、答えなさい。ただし、 $K = 5.0 \times 10^{10} (\text{mol/L})^{-1}$ である。
- (7) 金属イオンに関する副反応にはどのようなものが考えられるか答えなさい。また、その副反応を考慮した場合、定量的に錯形成させるためには、どのような条件にすればよいか答えなさい。

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 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

(1) 次の①~⑥を適切な順序に並べて、分光光度計の基本構成を完成させなさい。

①光検出器, ②演算・記録計 (PC), ③試料セル, ④分光器, ⑤光源, ⑥参照 (対照) セル

(2) 物質 X が溶けている水溶液を 1.0 cmの角セルに入れて、分光光度計で測定したところ、波長 500nm の光が 80%透過した。この水溶液の濃度を求めなさい。導出過程も記入しなさい。ただし、500nm における X のモル吸光係数は $1000 (\text{mol/L})^{-1} \text{cm}^{-1}$ とする。

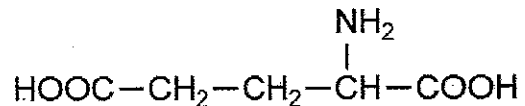
(3) 物質 Y のモル吸光係数は、波長 400 nm において $12500 (\text{mol/L})^{-1} \text{cm}^{-1}$ である。物質 Y の水溶液の吸光度が 0.425 であるとき、この溶液の濃度を求めなさい。導出過程も記入しなさい。

(4) 次の文章を読んで、以下の問1) ~ 4) に答えなさい。

核磁気共鳴 (NMR) 法は、構造に関する様々な情報を得ることができる。その中で、重要な情報として (A) 化学シフトがある。これは原子核の周りの電子が外部磁場を遮蔽することによって生じる。ある化合物の ^1H NMR スペクトルを観測したところ、やや複雑な構造を持つ共鳴線が 7~8 ppm 近辺に見られた。このことは、この化合物が ア を持つことを強く示唆している。同じ化合物の ^{13}C NMR スペクトルを観測した場合、約 イ ppm の近辺に何本かの共鳴線がみられる可能性がある。

1) ア と イ にあてはまる語句あるいは数値を書きなさい。

2) 下線部 (A) について、グルタミン酸 (右図) に存在するプロトンスピ系 (ウ), (エ), (オ) の化学シフトを推察し、高磁場から順に並べなさい。



(ウ) (エ) (オ)

3) パラジメトキシベンゼンの ^1H NMR では、2本のシングレット共鳴線が観測された。 ^{13}C NMR (proton-decoupling) においては何本の共鳴線が観測されるか答えなさい。

4) 同様に、メタジメトキシベンゼンの場合、 ^{13}C NMR (proton-decoupling) においては何本の共鳴線が観測されるか答えなさい。

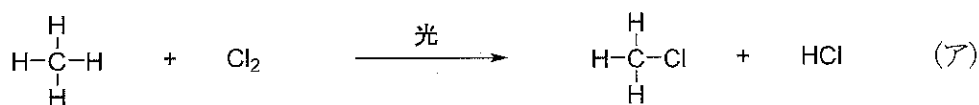
総合化学院 総合化学専攻

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2枚)。

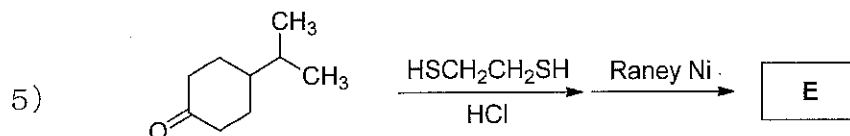
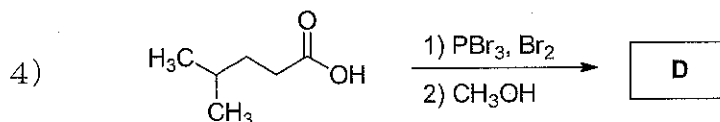
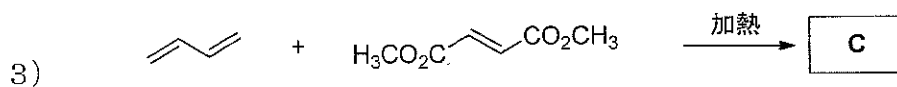
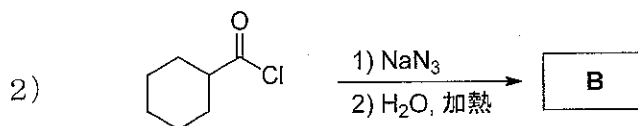
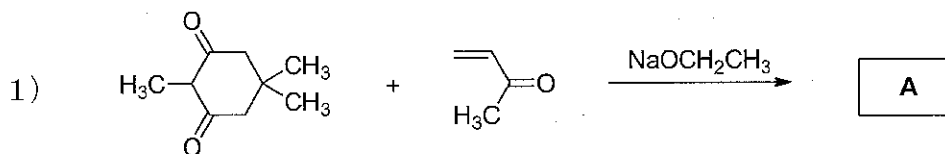
設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 式(ア)の反応はメタンの塩素化反応である。



一般にラジカル反応は開始反応, 成長反応, 停止反応の3段階に分類することができる。式(ア)の反応では, 開始反応は光による Cl-Cl 結合のホモリシスを経由する Cl・ラジカルの発生である。式(ア)の2つの成長反応と, 考えられる3つの停止反応の反応式を答えなさい。

(2) 以下の反応で得られる主生成物 A~E の構造式を示しなさい。



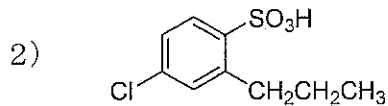
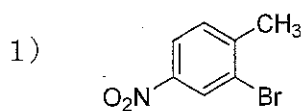
総合化学院 総合化学専攻

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2枚)。

設問2 以下の問(1)～(4)に答えなさい。

- (1) ベンゼンのニトロ化反応の反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を使って説明しなさい。
- (2) 塩化アルミニウムを触媒としてベンゼンと1-クロロブタンを反応させたときの1置換生成物を全て示し、どれが主生成物となるかを反応機構とともに説明しなさい。
- (3) *p*-クロロニトロベンゼンと *o*-クロロニトロベンゼンは 130°C で水酸化物イオンと反応して置換生成物を与えるが、*m*-クロロニトロベンゼンは反応しない。その理由を説明しなさい。
- (4) ベンゼンから以下の化合物への変換方法(1段階とは限らない)を示しなさい。但し、オルトとパラの異性体は分離できるものとする。



総合化学院 総合化学専攻

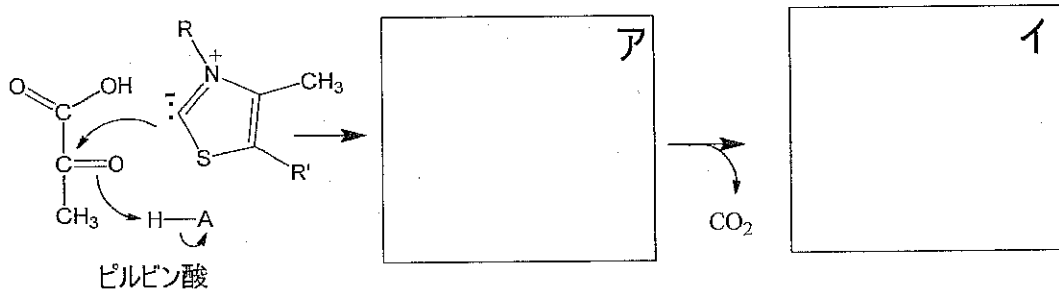
科目記号	B 1-5 (1/2)	試験科目	生化学
------	-------------	------	-----

(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3枚)。

設問1 微生物では、グルコースは解糖系と TCA 経路に加え、ペントースリン酸経路でも代謝される。以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) 解糖系では、基質レベルのリン酸化により ATP が生成する反応が 2 つ存在する。それらの基質名と生成物名を各々答えなさい。
- (2) 解糖系における最初の酸化還元反応で、 NAD^+ が還元され NADH が生成する。この反応の基質名と生成物名を答えなさい。また、生じた NADH は、酸素存在下では電子伝達系で酸化されるが、酸素が無い条件では、リサイクルのためピルビン酸の還元に使われる。その際生成する代表的化合物名を 2 つ答えなさい。
- (3) TCA 経路の最初の反応は、ピルビン酸脱水素酵素複合体によるアセチル CoA の生成である。この反応には 5 つの補酵素・補欠分子族が関わっている。

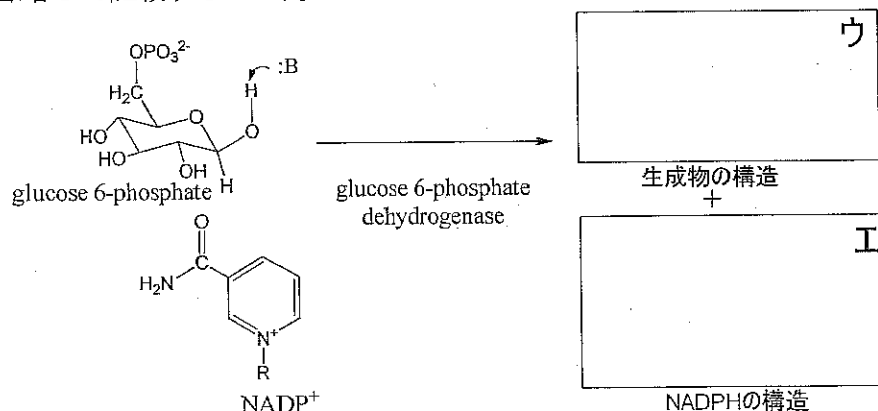
1) 下図に、その 1 つであるチアミンピロリン酸が関与する反応を示した。反応中間体の構造を答案用紙の **ア** に書きなさい。なお「H-A」は酸触媒を表す。また、**ア** に記載した構造に、矢印を用いて脱炭酸反応機構を示しなさい。さらに、生成物の構造を **イ** に書きなさい。



2) 他の 4 つの補酵素名・補欠分子族名を答えなさい。

(4) ペントースリン酸経路の主な役割 3 つを各々 10 字以内で答えなさい。

(5) 下図は、ペントースリン酸経路の初発反応の反応機構を記したものである。触媒[B:]による脱プロトン化以降の反応機構を示す矢印を書きなさい。また、生成物と NADPH の構造を各々 **ウ** と **エ** に書きなさい (NADP^+ の反応に関係ない構造は、下記同様に「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3枚)。

設問2 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

単糖は、大きく2つのグループに分けることができる。1つはポリヒドロキシアルデヒドのグループであり、これは「ア」と呼ばれる。もう1つは、ポリヒドロキシケトンである「イ」のグループである。最も小さい単糖は「ウ」(3つの炭素からなる単糖)であり、「ア」の「ウ」はグリセルアルデヒドである。この分子の2位の炭素は不斉炭素であるので、光学異性体が存在する。また、「イ」の「ウ」は「エ」であり、この分子には不斉炭素はない。

- (1) 「ア」、「イ」、「ウ」の名称を書きなさい。
- (2) D-グリセルアルデヒド、およびL-グリセルアルデヒドの構造をFischer投影式で書きなさい。
- (3) 「エ」の名称と構造を書きなさい。

設問3 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

アミノ酸には、タンパク質の基本構造単位をなす20種類のアミノ酸と、生体内に遊離あるいは結合状態で存在する多種類の非タンパク質性のものがある。グリシンを除く α -アミノ酸では α 炭素が不斉中心をなし、光学異性体が存在する。2つのアミノ酸の内の一方の α -カルボキシル基と他方の α -アミノ基とが脱水縮合してできる結合を「ア」と呼ぶ。3つのアミノ酸が2つの「ア」で結合すると「イ」が生成する。さらに多数のアミノ酸が「ア」してできたものを「ウ」、あるいはタンパク質と呼ぶ。

- (1) 「ア」、「イ」、「ウ」の名称を書きなさい。
- (2) N末端からアルギニン、グリシン、アスパラギン酸からなるペプチドの構造を書きなさい。
- (3) タンパク質の熱変性に関してDNAの変性と対比して説明しなさい。