

平成31年度 総合化学院修士(博士前期)課程
専門科目 B群(工学系)

平成30年8月8日(水) 13:30~16:00

注意事項

- (1) 下表の6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) 解答は所定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
B2-1	化学工学	3	3
B2-2	有機合成化学	2	2
B2-3	量子化学	4	5
B2-4	高分子化学	3	6
B2-5	無機材料化学	5	4
B2-6	分子生物工学	3	5

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (1/3)	試験科目	化学工学
------	-------------	------	------

(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 熱交換器の設計において、効率的な熱交換を行うため、フィンと呼ばれる突起状の構造物が設けられることが多い。図のくさび状フィンからの伝熱に関する以下の問(1)～(4)に答えなさい。ただし、フィンの長さ、高さ、幅、先端部の角度をそれぞれ a , b , W , 2α とし、フィンの熱伝導率を k , 付け根部分の温度を T_0 , 空気の熱伝達係数を h , 空気の代表温度を T_∞ とする ($T_\infty < T_0$)。また、フィンから空気への放熱は、フィンの上下面からのみ起こるものとする。そして、フィン内には長さ方向 (x 軸方向) にのみ温度分布 $T(x)$ が存在し、ある位置 x での断面温度は一定とする。

- (1) フィンの付け根部分から距離 x におけるフィンの断面積を A としたとき、 T に関する伝熱方程式が式(i)で与えられることを示しなさい。

$$\frac{d}{dx} \left(A \frac{dT}{dx} \right) = \frac{2hW(T - T_\infty)}{k \cos(\alpha)} \quad (i)$$

- (2) A は位置 x の関数 $A(x)$ である。 A と W , a , b , x 間に式(ii)の関係があることを示しなさい。

$$A(x) = \frac{Wb}{a} (a - x) \quad (ii)$$

- (3) 式(i), (ii) と $\theta = T - T_\infty$ および $y = a - x$ の変数変換により、式(i)を変形すると、式(iii)が得られることを示しなさい。

$$\frac{d}{dy} \left(y \frac{d\theta}{dy} \right) = \frac{(2ha)\theta}{(kb)\cos(\alpha)} = m^2\theta \quad (iii)$$

$$\text{ただし, } m = \sqrt{\frac{2ha}{(kb)\cos(\alpha)}}$$

- (4) (3) で得られた微分方程式を解くために必要となる境界条件を全て示しなさい。

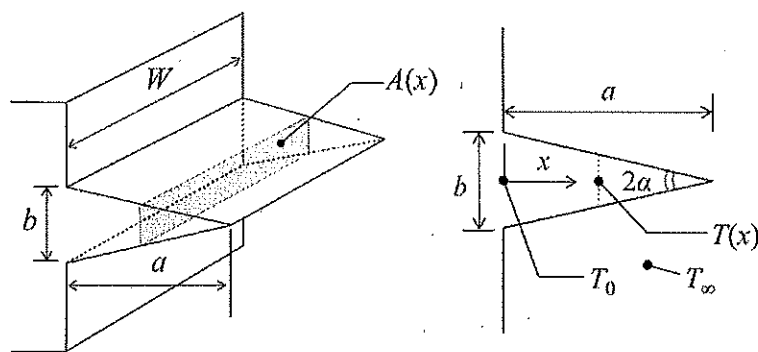


図 フィンの模式図

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-1 (2/3)	試験科目	化学工学
------	-------------	------	------

(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 次の文章を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

質量速度 $G_0 = 5000 \text{ kg-乾き空気 h}^{-1} (\text{m}^2\text{-層断面積})^{-1}$, 湿度 $H_1 = 0.00500 \text{ kg-水蒸気 (kg-乾き空気)}^{-1}$, 温度 $t_1 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ の熱風を, 乾量基準含水率が 0.700 の湿り材料を充填した層内に強制通気して乾燥する。層内の見かけ密度 $\rho = 1000 \text{ kg-無水材料 (m}^3\text{-層)}^{-1}$, 充填層厚さ $Z_T = 50.0 \text{ cm}$, 充填層面積 $S = 1.00 \text{ m}^2$ とする。充填材料の乾燥は表面蒸発期間とし, 熱風は断熱的に材料を乾燥したあと, 湿度 $H_2 = 0.0150 \text{ kg-水蒸気 (kg-乾き空気)}^{-1}$, 温度 $t_2 [^\circ\text{C}]$ で去る。物質移動容量係数 $ka [\text{kg-乾き空気 h}^{-1} (\text{m}^3\text{-層)}^{-1}]$ は一定とし, 乾燥時間 $\theta = 3 \text{ h}$, 湿り材料の限界含水率は 0.100 とする。表面蒸発期間では, 層全体の乾燥速度 $R_t [\text{kg-水 h}^{-1} (\text{m}^2\text{-層断面積})^{-1}]$ は式(i)で表せる。 $H_w [\text{kg-水蒸気 (kg-乾き空気)}^{-1}]$ は, 熱風の湿球温度 $[^\circ\text{C}]$ における飽和湿度である。

$$R_t = G_0(H_2 - H_1) = G_0(H_w - H_1)\{1 - \exp(-N_t)\} \quad (i) \quad \text{ただし, } N_t = \frac{kaZ_T}{G_0} \quad (ii)$$

- (1) 材料温度 $t_w [^\circ\text{C}]$, H_w および t_2 を答えなさい。必要ならば, 湿度図表を用いてよい。
- (2) R_t の値と 3 h 乾燥後における層内湿り材料の平均含水率を答えなさい。
- (3) ka の値を答えなさい。
- (4) 乾燥を続けると, ある時間から出口ガス温度が上昇する。その時間 [h] を答えなさい。

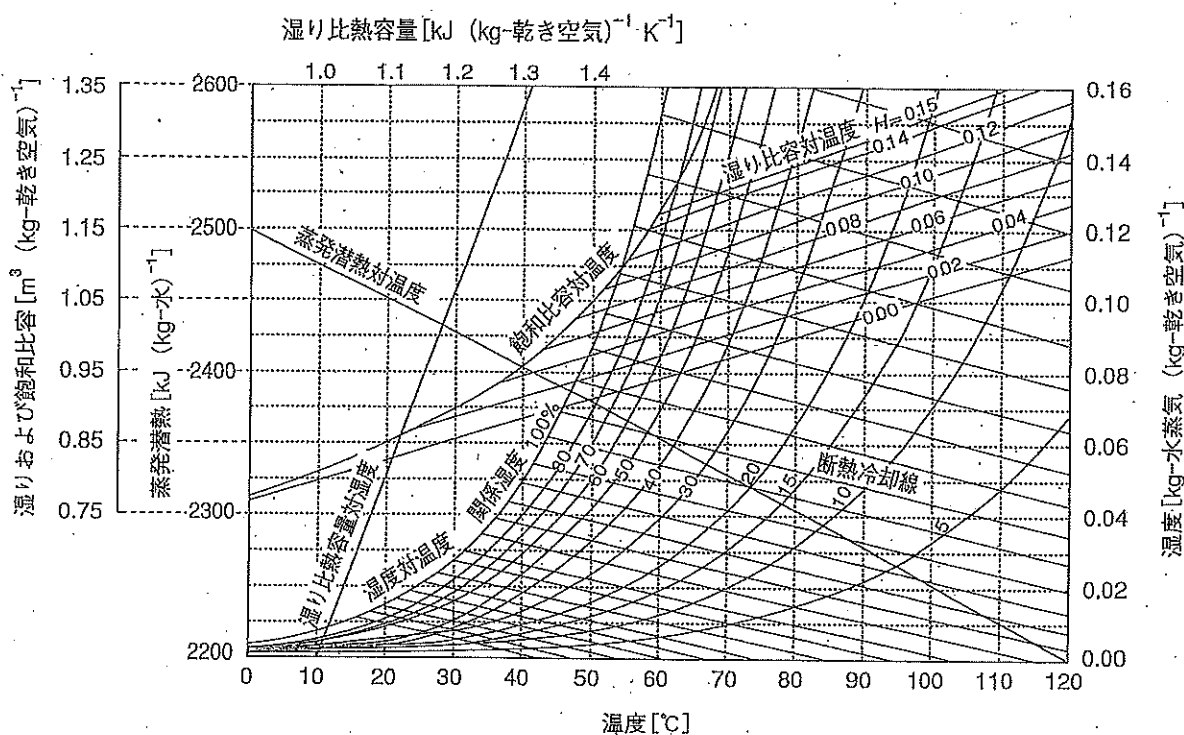


図 質量基準湿度図表(化学工学便覧改訂六版, 丸善(1999), 785 ページを一部改変)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2 - 1 (3 / 3)	試験科目	化学工学
------	-------------------	------	------

(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3 原料をAとする液相化学反応について以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 反応が2次反応速度式に従うとき、次の問1)~3)に答えなさい。

- 1) 押し出し流れ反応器(PFR)を用いて、温度 50°C 、原料入口濃度 $C_{A0} = 1.25 \text{ mol dm}^{-3}$ 、空間時間 $\tau = 2.00 \text{ h}$ の条件で反応を行ったときに、75.0%の転化率が得られた。反応速度定数 $k [\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}]$ を求めなさい。
- 2) 完全混合流れ反応器(MFR)を用いて、1)と同じ温度、原料入口濃度と空間時間で反応を行ったときの転化率を求めなさい。
- 3) 2)の条件で、反応温度のみを変えて75.0%の転化率を得たい。そのために必要な温度を求めなさい。ただし、この反応の活性化エネルギーは 40.0 kJ mol^{-1} 、気体定数 R は $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。

(2) 下図のように、容積 V_p のPFRと容積 V_m のMFRの順に連結したシステム1およびMFRとPFRの順に連結したシステム2に流量 v で原料溶液(濃度 C_{A0})を供給し、反応を行う。反応が一次反応速度式に従うときに、これら二つのシステムで得られる総括転化率 $X_{1,\text{total}}$ と $X_{2,\text{total}}$ を求め、両者の大小関係を示しなさい。

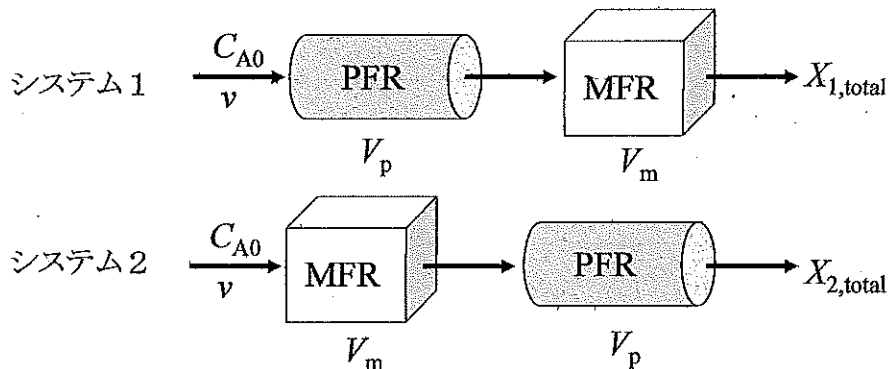


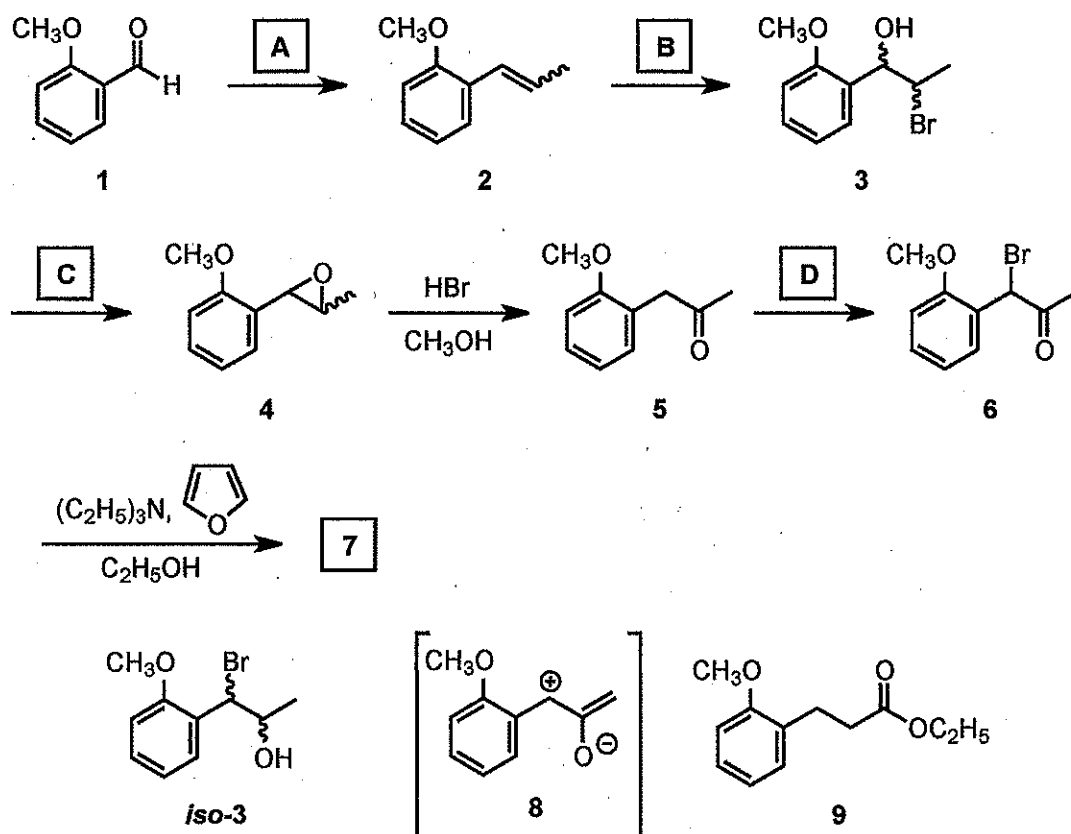
図 2種の反応器を連結した反応システム

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-2 (1/2)	試験科目	有機合成化学
------	-------------	------	--------

(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)~(5)に答えなさい。なお、化学構造式中、波線表記の結合は、その箇所に関する異性体の混合物であることを示している。



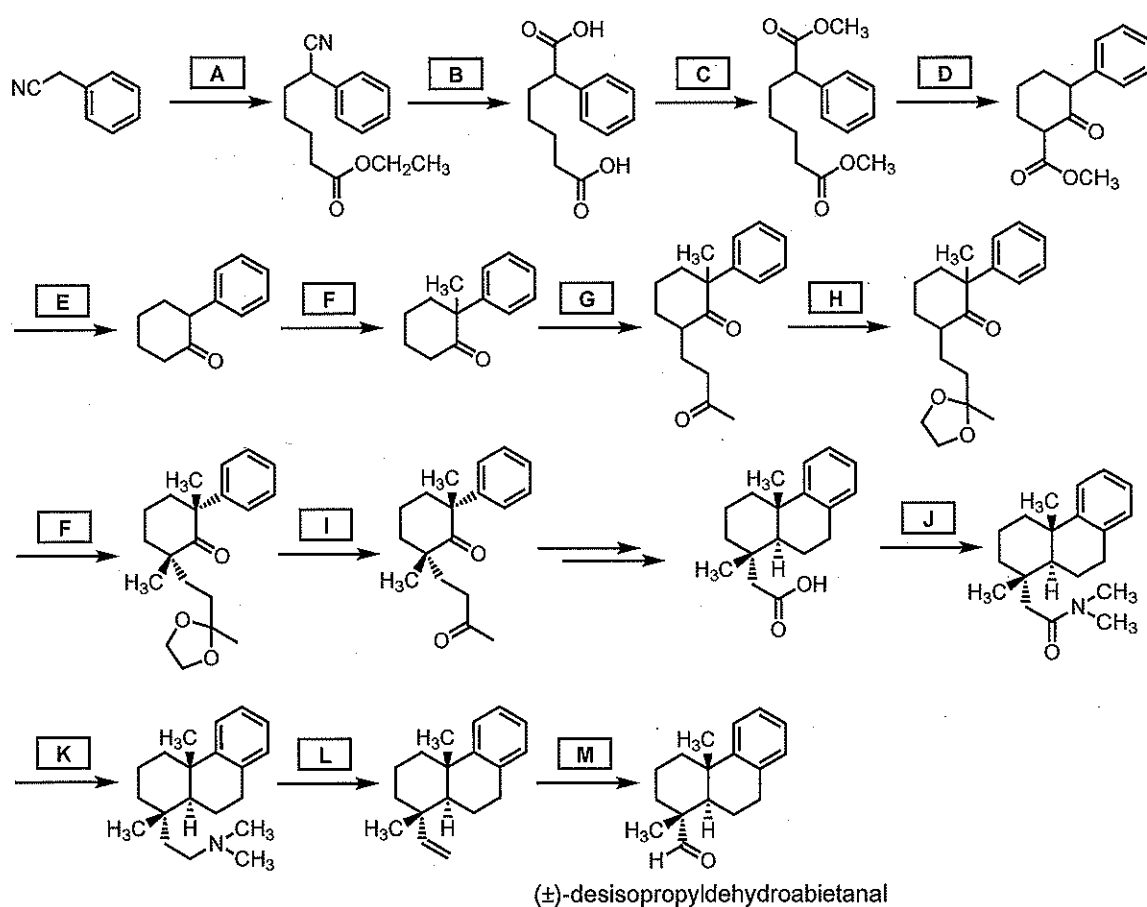
- (1) 変換A~Dに適した反応剤(一つとは限らない)を化学式または構造式で示しなさい。
- (2) 変換Bでは、化合物3が主生成物、化合物iso-3が副生成物として得られる。その理由を中間体の構造を用いて答えなさい。
- (3) 化合物4から5への変換において、その反応機構を曲がった矢印を用いて電子の流れがわかるように示しなさい。
- (4) 化合物6から7への変換は、中間体8を経る付加環化反応(熟反応)である。化合物7の構造式を示しなさい。なお、立体化学を考慮する必要はない。
- (5) 化合物6から7への変換では、中間体8を経て化合物9を副生成物として与える。中間体8から化合物9が生成する反応機構を、曲がった矢印を用いて電子の流れがわかるように示しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-2 (2/2)	試験科目	有機合成化学
------	-------------	------	--------

(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 以下に(±)-desisopropyldehydroabietanal の合成スキームを示す。問(1)～(3)に答えなさい。



- 変換A～Mに必要な試薬 (一つとは限らない) を示しなさい。ただし、変換GはStorkエナミン反応を利用すること。
- 変換Gにおいて、その反応機構を曲がった矢印を用いて電子の流れがわかるように示しなさい。
- 変換Hでは、二つのケトン性カルボニル基が存在するにも関わらず、一方が選択的に変換される。その理由を答えなさい。また、変換Hが必要である理由についても答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (1 / 4)	試験科目	量子化学
------	---------------	------	------

(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5枚)。

設問1 以下の問 (1), (2) に答えなさい。必要であれば次の物理定数を用いなさい。

プランク定数 $h=6.63 \times 10^{-34}$ J·s, 電子質量 $m_e=9.11 \times 10^{-31}$ kg, 電子の電荷 $q=1.60 \times 10^{-19}$ C,
 光速 $c=3.00 \times 10^8$ m/s

- (1) 以下の光電効果および物質波に関する問 1), 2) に答えなさい。どのように求めたか, 途中の過程を書くこと。
- 1) 金属表面に光を照射すると電子が放出される現象を光電効果と呼ぶ。ある金属の表面に波長250 nmの光を照射すると1.20 eVの運動エネルギーをもった電子の放出が観察された。この金属の仕事関数を求めなさい。単位を明記すること。
 - 2) 1) で放出された1.20 eVの運動エネルギーをもつ電子の物質波としての波長を求めなさい。
- (2) 以下の不確定性原理に関する問 1) ~ 3) に答えなさい。
- 1) 量子力学ではある2つの観測量を表す演算子が交換しない場合, その2つの観測量を同時に精密に決めることはできない。これを不確定性原理と呼ぶ。一次元の運動を考えると, 位置を表す演算子 $\hat{x} = x$, 運動量を表す演算子 $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ である。この2つの演算子の交換子 $[\hat{x}, \hat{p}]$ を求めなさい。どのように求めたか, 途中の過程を書くこと。
 - 2) 速さの不確かさが300 km/s である電子の位置の不確かさの下限を求めなさい。どのように求めたか, 途中の過程を書くこと。
 - 3) 箱型ポテンシャルや調和振動子では最低エネルギーがゼロではなく有限であり, ゼロ点エネルギーといわれる。ゼロ点エネルギーの物理的起源 (エネルギーがゼロではない理由) を不確定性原理との関連の観点から述べなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (2/4)	試験科目	量子化学
------	-------------	------	------

(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5枚)。

設問2 次の文章を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

F_2 分子と F_2^- イオンの基底状態($^1\Sigma_g^+$, $^2\Sigma_u^+$)のポテンシャルエネルギー曲線を図1に、2s, 2pにおける F_2 の分子オービタルエネルギー準位図を図2に示す。ポテンシャルエネルギー曲線は、 F_2 の2つのF原子が無制限に離れたエネルギーをゼロとして描いてある。また、ゼロ点振動エネルギーは、 F_2 が0.06 eV、 F_2^- が0.03 eVである。

- (1) ポテンシャルエネルギー曲線から F_2 と F_2^- の平衡結合長をそれぞれ求めなさい。どのように求めたかも書くこと。
- (2) ポテンシャルエネルギー曲線から F_2 と F_2^- の結合解離エネルギーをそれぞれ求めなさい。どのように求めたかも書くこと。

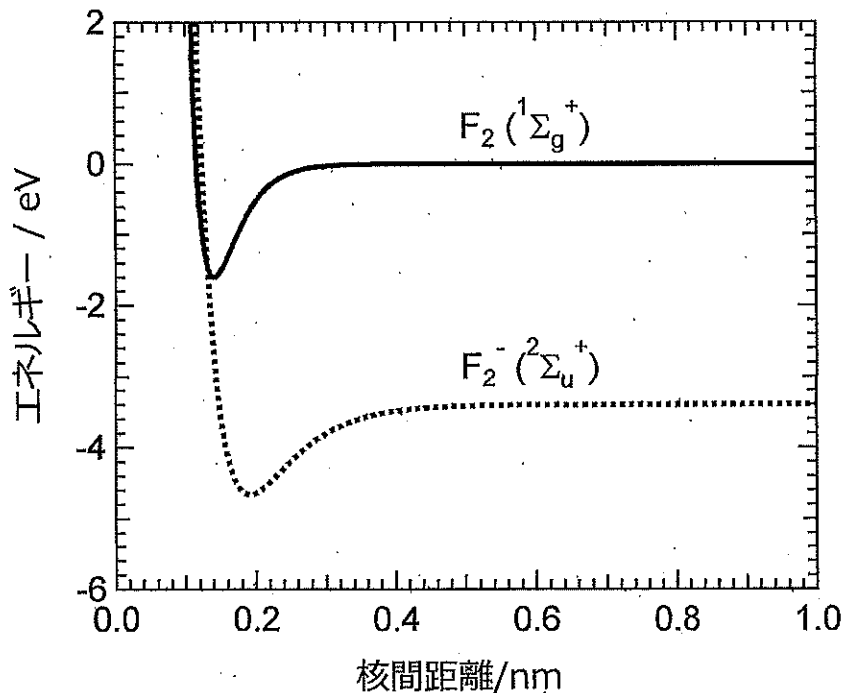


図1 F_2 および F_2^- の基底状態($^1\Sigma_g^+$, $^2\Sigma_u^+$)のポテンシャルエネルギー曲線

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (3/4)	試験科目	量子化学
------	-------------	------	------

(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5枚)。

- (3) F_2 と F_2^- で結合解離エネルギーが異なる理由を電子配置にもとづき説明しなさい。ただし、 F_2 の電子配置は $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$ 、 F_2^- の電子配置は、 $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\sigma_u^1$ である。
- (4) F_2^+ イオンの結合解離エネルギーは、 F_2 に比べ大きい小さいか答えなさい。そのように考える理由も述べなさい。

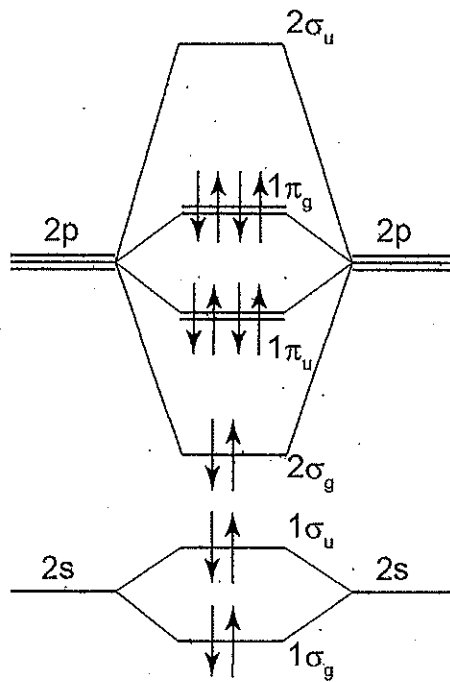


図2 2s, 2pにおける F_2 の分子オービタルエネルギー準位図

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-3 (4/4)	試験科目	量子化学
------	-------------	------	------

(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5枚)。

設問3 次の文章を読み、以下の問(1)～(4)に答えなさい。

ラマン分光学においては、分子によって散乱された放射線の振動数を調べることによって振動と回転のエネルギー準位を調べることができる。入射した光子の一部が分子と衝突するとそのエネルギーが分子に一部吸収され、低いエネルギーの光子が放出される。こうして散乱された光子は、低振動数の(ア)線として観測される。さらに、励起された分子からエネルギーを受け取った高振動数の(イ)線も観測される。振動数の変化なしに散乱される放射線の成分を(ウ)線という。また、吸収分光学では分光器によって単色化された放射線の振動数を掃引しながら、入射放射線の吸収を記録する。

- (1) 空欄(ア)、(イ)および(ウ)にふさわしい語句を記入しなさい。
- (2) 次の分子(a)～(d)の中で、純回転ラマンスペクトルを示す可能性があるのはどれか、記号で答えなさい。(a) O_2 , (b) CO_2 , (c) CH_4 , (d) SF_6
- (3) ラマン分光計の入射光としてアルゴンイオンレーザー(波長 488nm)がよく用いられる。このラマン分光計を用いて窒素分子を測定した時に観測される $J=2 \leftarrow 0$ (J : 全角運動量)の遷移の散乱線の波数を計算しなさい。ただし、窒素分子の回転係数を 2.00 cm^{-1} とする。
- (4) 吸収分光学において、ある分子の遷移に関する吸収が240nmから始まり、260nmでピークとなり、280nmで終わる。このモル吸収係数の最大値は、 $1.20 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である。線形を三角形と仮定して、この遷移の積分吸収係数を求めなさい。

設問4 以下の問(1)、(2)に答えなさい。

- (1) 図3(A)のような長さ L の1次元の箱型ポテンシャルがあるとき、このポテンシャル中の質量 m の粒子の波動関数 $\psi_n(x)$ とエネルギー E_n を求めなさい。 n は量子数である。導出手順も書くこと。
- (2) 図3(B)の箱型ポテンシャル中の質量 m の粒子の波動関数 $\psi_n(x)$ を求めなさい。 n は量子数である。導出手順も書くこと。

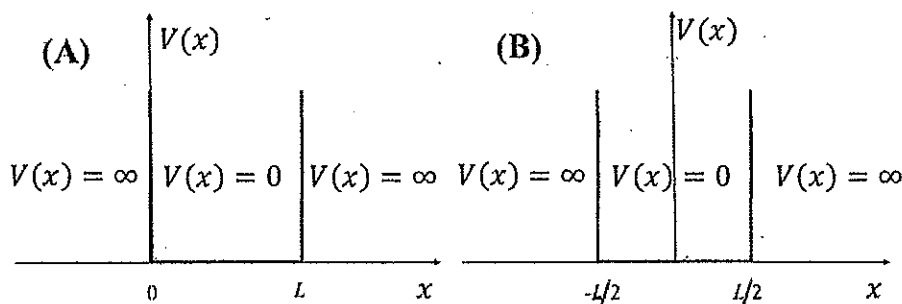


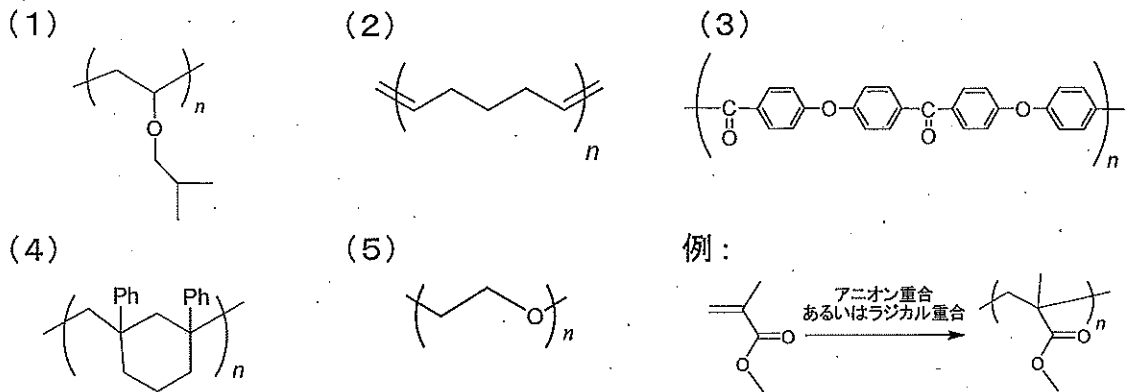
図3 二種類の箱型ポテンシャル

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-4 (1/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(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6枚)。

設問1 以下の高分子(1)～(5)の合成反応を下記の例にならってそれぞれ答えなさい。
複数の反応を組み合わせてもよい。



設問2 以下の問(1)～(5)に答えなさい。

- (1) グラフト共重合体の合成法は主に三つに分類できる。それぞれの合成法を簡潔に説明しなさい。
- (2) モノマー1 (M_1) とモノマー2 (M_2) の共重合で交互共重合体を得られた。この共重合におけるモノマー反応性比 ($r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$) ほどのようになるかを簡潔に答えなさい。ただし、 k_{11} , k_{12} , k_{22} , k_{21} は M_1 と M_2 の共重合における各生長反応の速度定数とする。
- (3) 重縮合の反応度と数平均分子量の関係を簡潔に説明しなさい。
- (4) フェノール-ホルムアルデヒド樹脂の中間物質であるノボラックの生成について、「縮合反応」および「付加反応」という用語を使用し簡潔に説明しなさい。
- (5) イソブテンの Q 値は 0.023, e 値は -1.20 である。イソブテンのラジカル重合性, アニオン重合性, カチオン重合性を○と×で答えなさい。ただし, ○は重合しやすい, ×は重合しにくいとする。

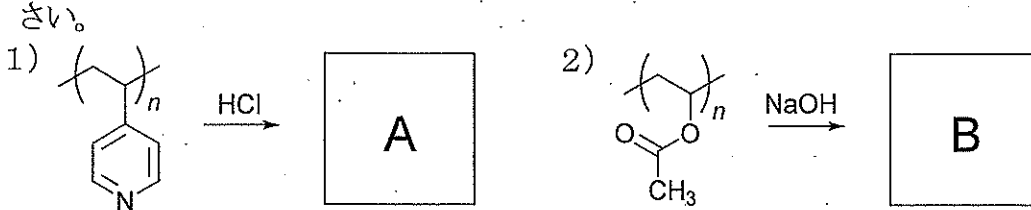
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-4 (2/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(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6枚)。

設問3 以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1)以下の反応1)および2)の **A**, **B** について, 適切な化学構造式を書きなさい。



(2) 1) および2) の反応は, それぞれ対応する低分子反応と比較してどのような高分子効果が発現するか答えなさい。

設問4 以下の表は5大汎用エンジニアリングプラスチックについてまとめたものである。

問(1)~(3)に答えなさい。

名称	外観	機械的特性	使用上の特徴	成形品の用途例
C	白色	ガラス強化グレードは高温でも高強度	原則としてガラス繊維で補強して使用	コイルホビン, コネクタ
D	白色	クリープ, 疲労, 耐摩耗性に優れる	金属の代替用途が多い	歯車, バネ, ファスナ, 軸受け, カセット部品
ポリカーボネート	E	耐衝撃性がよい	E	CD, 建材, ほ乳瓶, カメラボディ
F	淡い黄色	耐衝撃性がよい	吸湿して寸法が変化, ガラス繊維の補強効果が顕著	コネクタ, ファスナ, 自動車部品
G	不透明で茶色	寸法の安定性は高く, 燃焼しにくい	ポリスチレンなどで変性して使用	機械フレーム, 電子部品

(1) 5大汎用エンジニアリングプラスチックの名称 **C**, **D**, **F**, **G** を答えなさい。

(2) **D** の合成法を化学反応式で書きなさい。

(3) ポリカーボネートの外観および使用上の特徴 **E** を簡潔に説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-4 (3/3)	試験科目	高分子化学
------	-------------	------	-------

(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6枚)。

設問5 以下の文章を読んで、問(1)、(2)に答えなさい。

高分子鎖が伸びきった状態で結晶化した高分子結晶の融点を平衡融点(T_m^0)という。繰り返し単位モルあたりの融解エンタルピーを ΔH 、融解エントロピーを ΔS とすると平衡融点における融解の自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\Delta G = [\quad \mathbf{a} \quad]$$

と表される。平衡融点における自由エネルギー変化は0であるので平衡融点 T_m^0 は、

$$T_m^0 = [\quad \mathbf{b} \quad]$$

と表される。したがって、高融点の高分子を設計する際には[**c**]が大きいか[**d**]が小さい、あるいは両方を同時に満たす高分子を設計し合成する必要がある。[**c**]を大きくするには分子間相互作用を高めることが重要であり、[**d**]を小さくするには、高分子主鎖の分子内回転を抑えるような官能基を導入すればよく、このような構造をもつ高分子は高い融点を示す。

- (1) 文中の [a] ~ [d] に適切な文字式あるいは文字を記入しなさい。
- (2) 高い分子間相互作用と分子回転を抑える構造によって高い融点を示す高分子として、ケブラー[®]が知られている。ケブラー[®]の化学構造式を書きなさい。また、ケブラー[®]における分子間相互作用について簡潔に説明しなさい。

設問6 タンパク質は α アミノ酸をモノマーとする高分子で、テンプレート依存型の重合によって合成される。以下の問(1)~(3)に答えなさい。

- (1) 天然高分子においてテンプレート非依存的に合成されるものの例を二つ挙げなさい。
- (2) 一般的なテンプレート依存型の重合によって合成される高分子の分子量分散度について、合成機構の観点から簡潔に説明しなさい。なお、高分子の分解は無いと仮定してよい。
- (3) 数平均分子量を M_n 、重量平均分子量を M_w としたとき、分子量分散度はどのような式で示されるか書きなさい。また、分子量分散度を求める測定法を一つ答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (1/5)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

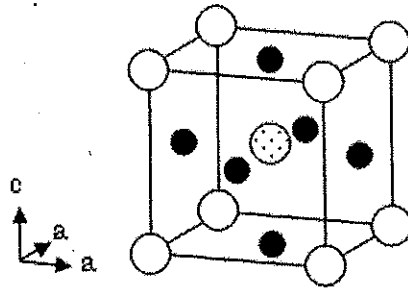
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙4枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

(1) 無機固体の結晶構造についてまとめた下表の空欄 (ア) ~ (ク) に適切な結晶構造名, 充填構造, または数値を答えなさい。

結晶構造名	充填構造	化合物	配位数	
			陽イオン	陰イオン
岩塩型	(ア)	NaCl	6	6
(イ) 型	hcp	GaN	4	4
(ウ) 型	ccp	ZnS	4	4
ルチル型	hcp	TiO ₂	(エ)	(オ)
(カ) 型	ccp	CaF ₂	(キ)	(ク)

(2) 正方晶ペロブスカイト型構造において, (200) 面を答案用紙の結晶構造図に書き入れなさい。



(3) イオン結晶の格子エネルギーは以下の式で表すことができる。この式で N_A はアボガドロ定数, e は電気素量, r_0 は隣接する陽イオン陰イオン間距離, ρ はソフトネスパラメーターと呼ばれる係数, Z_+ と Z_- は陽イオンと陰イオンの価数である。以下の問 1), 2) に答えなさい。

$$U_0 = \frac{N_A Z_+ Z_- e^2 A}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right)$$

- 1) 定数 A の名称を答えなさい。
- 2) この式が定数 A を含む理由を答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (2/5)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

(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)。

(4) 下表はある立方晶系の未知物質 A について粉末 X 線回折測定した際に低角度側から観測された3本の回折線位置である。この結果に基づいて、以下の問1) ~ 3) に答えなさい。ただし測定に用いた X 線の波長は 0.154 nm とする。

	回折角度 $2\theta / ^\circ$
①	27.32
②	31.65
③	45.37

- ①の回折線を (1 1 1) 面と仮定したとき、未知物質 A の格子定数を有効数値3桁で求めなさい。
- この時の回折線②と③の面指数を答えなさい。
- 以下の関係を参考に未知物質 A のブラベ格子を答えなさい。

格子の様々な型に対応する消滅則

格子の型	観測される反射の組合せ*
単純	—
体心	$h+k+l = \text{偶数}$
面心	h, k, l のすべてが奇数か偶数
C底心	$h+k = \text{偶数}$

*ここで、映進面やらせん軸の存在は考慮しない。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (3/5)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

(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2 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 図1は2種類の物質(a), (b)のP-T状態図の一部であり, 両者とも, 固相-液相間の転移において体積が不連続に変化する。固相領域の任意の点から, 圧力を一定に保ったまま系の温度を上昇させた場合, 融解時にそれぞれの物質の体積はどのように変化するか答えなさい。

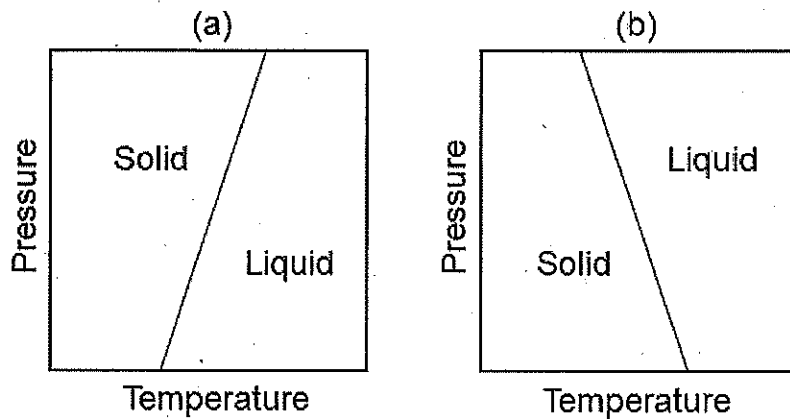


図1 物質 (a) および (b) のP-T状態図 (一部)

- (2) 図2は炭素のP-T状態図の一部である。ダイヤモンドの大型単結晶は図中の領域Aのような高温・高圧下で, 黒鉛の原料からNi等の金属を溶媒として合成される。Aよりも低温・低圧の領域にダイヤモンドの安定域が及んでいるにもかかわらず, そのような低温・低圧の条件下でダイヤモンド合成がおこなわれない理由について述べなさい。

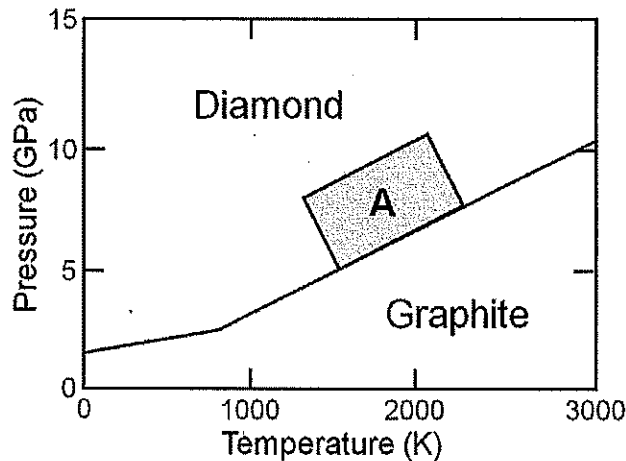


図2 炭素のP-T状態図 (一部)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (4/5)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

(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)。

(3) 図3は仮想的な酸化物AOとBO₂を端成分とした擬二成分系状態図である。以下の問1)～4)に答えなさい。

- 1) この系に存在するすべての中間化合物の組成式をAOの含有量が多い順に解答欄の左から記しなさい。
- 2) この系に存在する結晶相のうち固体状態で相転移するものをAO, BO₂および1)で答えた中間化合物の中からすべて選び、組成式で答えなさい。また、それらの相転移温度を回答欄で対応させて記しなさい。
- 3) この状態図で示されている範囲内で液相を含んで三相が共存することができる温度はいくつあるか、数字で答えなさい。
- 4) 矢印(↑)で示した組成の化合物の単結晶を液相から作製する方法を説明しなさい。

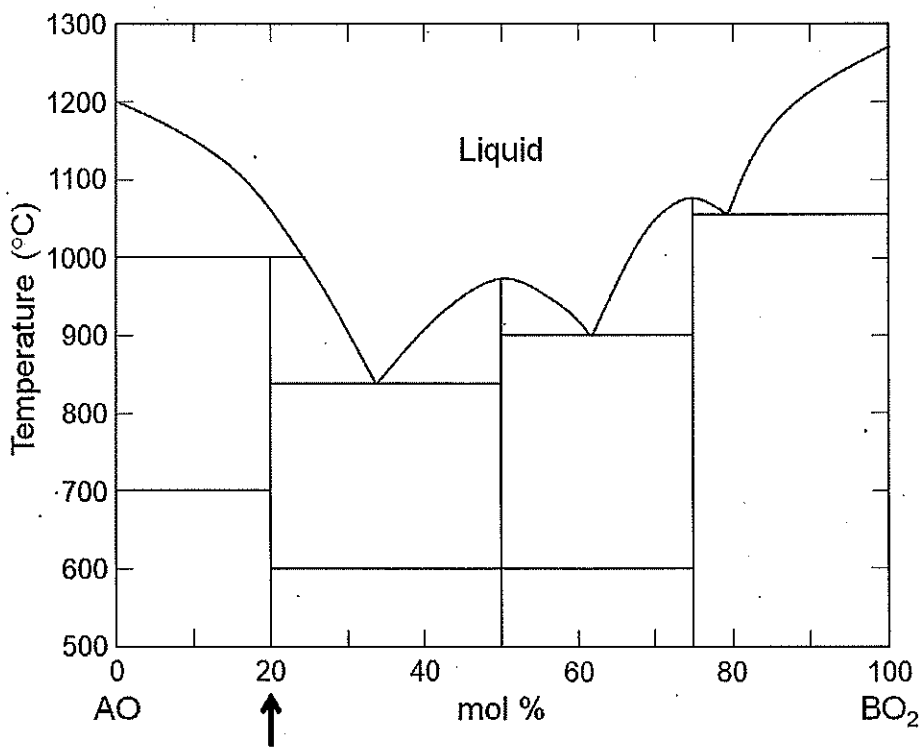


図3 AO-BO₂擬二成分系状態図

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-5 (5/5)	試験科目	無機材料化学
------	-------------	------	--------

(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 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 図4は、半導体、金属などの電気抵抗率の温度依存性のモデル図である。以下の問1) ~5) に答えなさい。

1) 断面積 $S[m^2]$, 長さ $d[m]$ の棒状の物質の電気抵抗が $R[\Omega]$ であったときの, 電気抵抗率 ρ を求めなさい。単位も示すこと。

2) 図中 (A) の物質の様に, 電気抵抗率がある温度以下でゼロになる物質は何と呼ばれるか答えなさい。

3) 2) の抵抗率がゼロになった状態で, 典型的に観測される磁氣的性質を答えなさい。

4) 金属, 半導体の抵抗率の温度依存性が図のようになる理由について, それぞれ100字以下で説明しなさい。

5) 多くの固体物質は, 加熱すると体積が増加することが知られている。体積が増加する理由を, 2原子間の距離とポテンシャルの図を描いた上で簡単に説明しなさい。

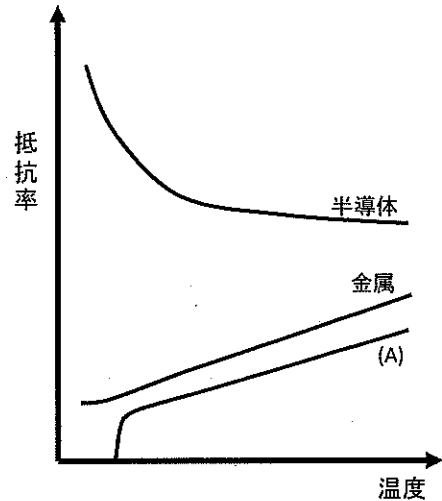


図4 物質の電気抵抗率の温度依存性の例

(2) 以下の文章を読み, 問1) ~4) に答えなさい。

代表的なセラミックス材料である Al_2O_3 において, 最も安定なのは $\alpha-Al_2O_3$ であり, この結晶の構造は 型構造である。 Al_2O_3 の工業的製造において, 典型的な原料は であり, ⁽¹⁾ 水酸化ナトリウムとの反応を用いる 法が知られている。得られた Al_2O_3 粉末を焼結することにより, ⁽²⁾ ルツボ などの様々な耐火材料として用いられる。この中で, 高度に焼結した Al_2O_3 は, 絶縁性であるが が大きいので LSI, IC や LED などの基板として用いられている。一方, 層状構造を有し, 層間に Na^+ を含む $\beta-Al_2O_3$ は, ナトリウムイオン伝導体として知られており, ⁽³⁾ ナトリウム-硫黄電池用の固体電解質 として用いられている。

1) ~ について, 適切な語句を答えなさい。

2) 下線部 (ア) において, Al_2O_3 と水酸化ナトリウムの反応式を答えなさい。

3) 下線部 (イ) において, Al_2O_3 ルツボが白色に見える理由を100字以下で説明しなさい。

4) 下線部 (ウ) において, 正極, 負極における 放電の電極反応 を答えなさい。ただし, 電極反応に関係する物質は, Na, S, Na_2S とする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B2-6 (1/3)	試験科目	分子生物学
------	------------	------	-------

(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5枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) 半保存的複製の過程で、DNAの伸長開始にRNAプライマーが必要である理由を書きなさい。
- (2) DNAポリメラーゼによる複製の正確性ほどのように担保されているか説明しなさい。
- (3) 原核細胞のRNAポリメラーゼの構造は、転写すべきDNAに結合する際と、RNA伸長の際では変化する。これらの場合の酵素の名称を答えなさい。さらに両者で異なるサブユニットの名称と機能を答えなさい。
- (4) 真核細胞の核内には3種のRNAポリメラーゼが存在し、それぞれのRNAポリメラーゼが合成するRNAは機能的に異なる。これら3種のRNAポリメラーゼの名称と合成されるRNAの名称を答えなさい。

設問2 大腸菌をグルコースとラクトースを含む培地で生育させた場合、グルコースが優先的に利用されるが、グルコースが枯渇するとラクトースが利用される。グルコースまたはラクトースが利用されている場合のそれぞれにおいて、ラクトースオペロンによる発現制御機構を、必要なタンパク質、関与する分子、DNA上の領域を加えて図示し説明しなさい。

設問3 以下の語句から3つ選択し、選択した語句について説明しなさい。

スプライシング・分子シャペロン・逆転写酵素・アンチコドン・
解離因子・トランスロケーション

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (2/3)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(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5枚)。

設問4 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

ある原核細菌Aは、有機化合物Bを合成する能力を有する。細菌Aのゲノムには、Bの合成に必須な複数の遺伝子が存在するが、これらの遺伝子は未同定であるとする。また、Bの合成に必須な遺伝子は、A以外の細菌からも単離されることがないとする。細菌Aを、DNAを変異させる効果を有する薬剤で処理することにより、Bを合成しない細菌Aの変異株を10株 (C1~C10) 取得した。

- (1) ゲノムについて簡潔に説明しなさい。
- (2) 変異株C1を利用して、細菌Aが有するBの合成に必須な遺伝子を単離する方法を簡潔に説明しなさい。ここで、Bの合成に必須な複数の遺伝子の中の一つが取得できればよいとする。また、細菌Aのゲノム配列は未解読であり、解答にはゲノム配列の解読は含まないものとする。
- (3) 生物から目的とする遺伝子を単離する操作を何と呼ぶか答えなさい。
- (4) さらに変異株C2~C10に対して (2) と同様の実験方法を適用すると、Bの合成に必須な遺伝子を複数単離できる可能性がある。しかし、この方法によりBの合成に必須な遺伝子がすべて発見できるとは限らない。(2) の方法により見つけることが困難な遺伝子が存在する場合、その考えられる原因を述べなさい。
- (5) 原核細菌Dはゲノム配列が解読されており、細菌Aと同様にBの合成能力を有する。(2) で取得した細菌Aの情報を活用して、細菌Dが有するBの合成に必須な遺伝子のDNA断片を取得する実験方法を説明しなさい。

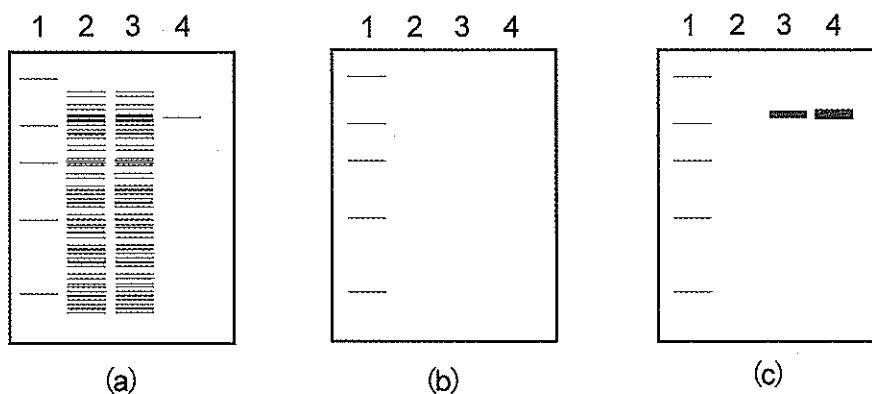
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 2-6 (3/3)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(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5枚)。

設問5 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

外来遺伝子Eが挿入されたプラスミドを大腸菌に導入し、形質転換株Fを作成した。遺伝子Eの遺伝子産物であるタンパク質Gが大腸菌細胞内で合成されているかを確認するため、immunoblotを行った。F株の粗抽出液、およびその他の2つのサンプルをSDS-PAGEにより分離し、タンパク質を染色したところ、下図 (a) のようなバンドが観察された。図中の数字はレーン番号を表し、レーン1はサイズマーカーである。次に、同じゲルをもう一枚作成し、タンパク質をメンブレンに転写した。所定の操作を行った後、メンブレンを発色させて観察した。この際、Gを用いてウサギを免疫することにより得られる抗体を一次抗体とした。その結果、下図 (b) の結果が得られ、レーン2~4にはバンドが全く観察されなかった。この結果に基づき、実験方法を点検したところ、発色試薬の調製方法に誤りがあることを発見した。次に、その点を修正し再度実験を行ったところ、下図 (c) の結果が得られた。この結果に基づいて、F株はタンパク質Gを生産したと結論付けた。ここで、サイズマーカーとして用いたタンパク質はあらかじめ染色されており、染色操作をしなくても観察可能であるとする。



- (1) SDS-PAGEによりタンパク質が分離される仕組みを簡潔に説明しなさい。
- (2) Immunoblotの検出のために、通常、一次抗体の他に、二次抗体が用いられる。二次抗体が備えるべき特徴を2つ説明しなさい。
- (3) F株の粗抽出液がアプライされたのは、2~4のどのレーンか答えなさい。
- (4) F株の粗抽出液以外の2つのサンプルは、immunoblotの結果に基づいてタンパク質Gの生産の有無を判定するために必要なものである。レーン番号、サンプルの内容、そのサンプルを用いる必要がある理由をそれぞれ答えなさい。