

2023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。

2022年8月9日(火) 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。

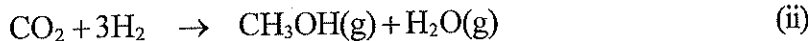
科目記号	科目	問題紙の枚数	答案用紙の枚数
B1-1	化学工学基礎	2	2
B1-2	熱力学・反応速度論	2	2
B1-3	応用分析化学	2	2
B1-4	応用有機化学	2	3
B1-5	生化学	3	3

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 図1に示すようなプロセスによって、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)、水素(H₂)の混合ガスを原料として、以下に示す2つの反応によりメタノール(CH₃OH)を製造する。



原料ガスはプロセス内のリサイクルフローと混合して反応器に供給され、反応後の出口ガスは冷却され、凝縮分離器で気相と液相に分離される。未反応のCO、CO₂、H₂はすべて気相に、反応生成物のCH₃OHおよびH₂Oはすべて液相に完全分離されるものとする。凝縮分離器からの気相のフローはリサイクルして再利用する。触媒反応器における反応式(i)のCO基準の単通反応率は0.720、反応式(ii)のCO₂基準の単通反応率は0.100であり、この2つ以外の反応は起こらないものとする。以下の問(1)～(4)に答えなさい。必要であれば次のデータを用いなさい。

(データ) 反応温度における標準生成熱 ΔH_f° [kJ mol⁻¹] : 0 (H₂), -110.5 (CO), -393.5 (CO₂), -199.5 (CH₃OH(g)), -241.8 (H₂O(g))

- (1) 反応器入口でのガス流量が、CO 30.0 mol s⁻¹、CO₂ 10.0 mol s⁻¹、H₂ 60.0 mol s⁻¹のとき、反応器出口でのCO、CO₂およびH₂の流量を求めなさい。
- (2) 凝縮分離器の液相出口のCH₃OH濃度をmol%で表しなさい。
- (3) 触媒反応器は等温で操作されている。触媒反応器の加熱もしくは冷却が必要であれば、必要な熱量の値 [kJ s⁻¹] を求めなさい。
- (4) 原料ガスを分析したところ、0.200 mol%のメタン(CH₄)が含まれていた。このためリサイクルフローの一部を一定の割合で抜き出し(パージ)、触媒反応器入り口でのCH₄濃度を一定に保った。抜き出す流量(パージ流量)のリサイクルフローの流量に対する割合(α)が0.100のとき、反応器入口でのCH₄濃度を求めなさい。なお、CH₄は反応に関与しないと考える。

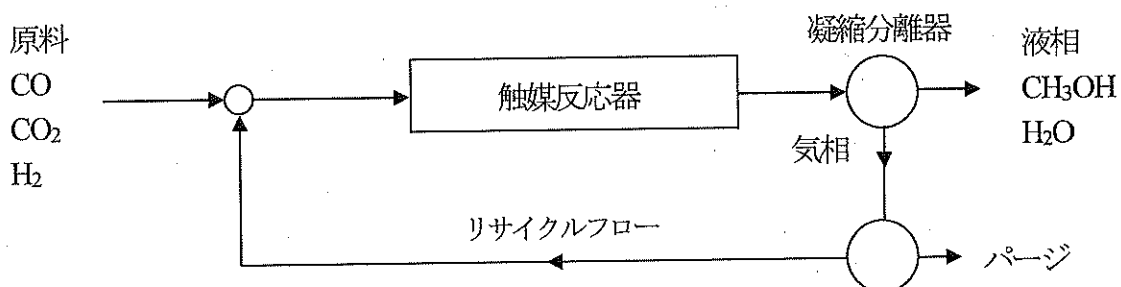


図1 リサイクルを含むCH₃OH製造プロセス

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 20.0 °C, 101 kPa において, 右図に示すガス吸収塔を用い, 塔底から流量 G [mol s⁻¹] で供給した 3.00 mol% の A を含む空気中の A の 99.0% を, 塔頂から流量 L [mol s⁻¹] で供給した水により回収したい。回収に利用する水は再生したものであり, A を 0.0100 mol% 含んでいる。液ガス比 (L/G) は 3.00 とする。希薄条件が成立し, 空気と水の相互溶解は無視できるものとする。また, A が水に溶解する時の Henry 定数は $m_H = 1.60$ であり, 気相, 液相それぞれの境界物質移動係数は $k_y = 0.200 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_x = 0.800 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

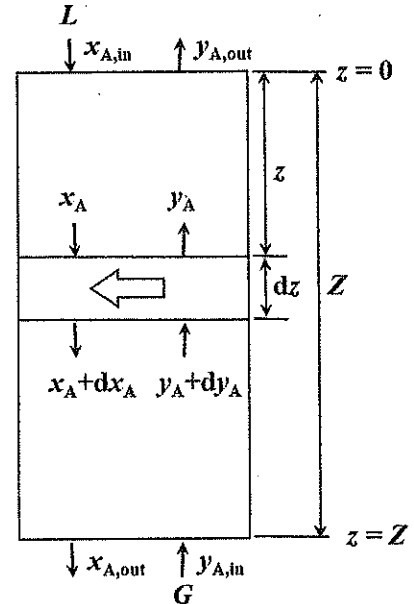


図2 ガス吸収塔の概略

- (1) 塔内のある高さにおいて気相, 液相中のAのモル分率はそれぞれ $y_A = 0.0180$, $x_A = 0.00600$ であった。この高さでの気液界面における気相, 液相それぞれのAのモル分率 y_{Ai} , x_{Ai} を求めなさい。
- (2) A が水に溶解する時の気相抵抗の割合を求めなさい。
- (3) 設定条件, 塔全体の物質収支より $y_{A,out}$ と $x_{A,out}$ を求めなさい。
- (4) 最小液ガス比 $(L/G)_{min}$ を求めなさい。
- (5) 塔頂から z までのAの物質収支より, 操作線の式を求めなさい。
- (6) ガス側基準の総括移動単位数 $(NTU)_G$ を求めなさい。ただし, 平衡関係が直線となる場合 ($y^* = m_H x$), $(NTU)_G$ は次式で求めることができる。

$$(NTU)_G = \frac{y_{A,in} - y_{A,out}}{(y_A - y_A^*)_{lm}}$$

ここで, $(y_A - y_A^*)_{lm}$ はガスの入口と出口での総括推進力 $(y_A - y_A^*)$ の対数平均である。

- (7) 1移動単位を分離するのに必要な装置高さ $(HTU)_G = 0.700 \text{ m}$ であるとして, 塔の高さ Z を求めなさい。

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2枚)。

設問1 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

(1) 気体定数を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, H, C, Oの原子量をそれぞれ1.0, 12.0, 16.0, とする。

アントラセン $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (固体)の標準燃焼エンタルピー $-\Delta_c H^\circ$ は $-7060 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。室温下, 1.78 mgの $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ をある定容熱量計内で完全燃焼させたところ, 熱量計内の温度は1.07 K上昇した。なお, 燃焼に関わる気体は完全気体であり, 燃焼により生じる水(液体)の体積は無視できる。以下に答えなさい。

- 1) 熱量計内での $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (固体)の燃焼反応式を書きなさい。
- 2) 熱量計の熱容量係数 C を求めなさい。

(2) 物質 n の完全気体 (モル定容熱容量 $C_{V,m}$, モル定圧熱容量 $C_{p,m}$) を, 状態A (圧力 p_A , 体積 V_A , 温度 T_A) から等温膨張過程 I により状態B (圧力 p_B , 体積 V_B , 温度 T_B), 状態Bから断熱膨張過程 II により状態C (圧力 p_C , 体積 V_C , 温度 T_C), 状態Cから等温圧縮過程 III により状態D (圧力 p_D , 体積 V_D , 温度 T_D), 状態Dから断熱圧縮過程 IV により状態Aまで一巡する熱機関について, 以下に答えなさい。なお, 気体定数は R とする。

- 1) 2つの膨張過程 I と II に伴う温度変化 $\Delta_{I-II} T (= T_C - T_A)$ およびエントロピー変化 $\Delta_{I-II} S$ をそれぞれ温度以外の状態パラメータを用いて示しなさい。
- 2) 2つの圧縮過程 III と IV によるエントロピー変化 $\Delta_{III-IV} S$ について $\Delta_{I-II} S$ との関係の説明しなさい。
- 3) 熱機関の効率は, 系が吸収した熱に対する系が行った仕事で表される。この熱機関が行った仕事 w と効率 ε をそれぞれ示しなさい。

(3) 気体AおよびBの間の平衡反応 $A \rightleftharpoons 2B$ を考える。以下に答えなさい。なお, 気体定数を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- 1) 気体AおよびBの活量をそれぞれ a_A および a_B と書くとき, この反応の熱力学的平衡定数 K を示しなさい。
- 2) K が3.00であるとき, 温度298 Kにおけるこの反応の標準反応ギブスエネルギー $-\Delta_r G^\circ$ を求めなさい。
- 3) 標準圧力にて温度一定のまま, 気体Aのみから平衡にあった反応系の圧力を2倍にした。 K および気体AからBへの解離度 α の変化をそれぞれ説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

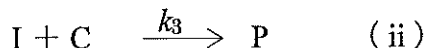
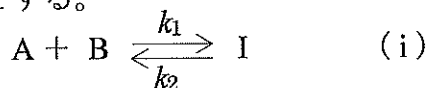
科目記号	B 1-2 (2/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	-------------	------	-----------

(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 2 枚)。また、化学種Aの濃度を[A]で表す。

設問2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 次の文章を読み、以下の問 1) ~ 3) に答えなさい。

A, B, C から P が生じる反応は (i) 式のような A と B から生成する中間体 I との平衡がまず存在し、これに引き続いて (ii) 式の中間体と C の反応が進行するとする。



ここで、 k_1 , k_2 は反応 (i) の正反応および逆反応の反応速度定数、 k_3 は反応 (ii) の正反応の反応速度定数である。

- 1) [I] と [P] の変化速度を表す式を書きなさい。
- 2) 定常状態の近似を用いて P の生成速度の式を求めなさい。
- 3) k_3 が k_2 より十分小さく、(i) 式の平衡に影響を及ぼさないと考えたときの (i) 式の平衡定数を K とする。このときの P の生成速度の式を、 K を用いて書きなさい。

(2) 次の文章を読み、以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

二原子分子気体の A_2 が固体表面に吸着する場合、解離せずに A_2 分子のまま吸着する場合と、 A_2 分子が解離して A として吸着する場合がある。ここでは、Langmuir 吸着等温式が成立する条件を考える。

- 1) Langmuir の吸着等温式における 3 つの仮定を答えなさい。
- 2) k_a および k_d を吸着と脱着の速度定数、 p を A_2 の分圧、 N を吸着点の総数、 θ を被覆率とする。 A_2 分子のまま吸着・脱着する場合の、吸着によって θ が変化する速度、および脱着によって θ が変化する速度を表す式を書きなさい。
- 3) 問 2) の条件において、 A_2 分子が解離して吸着する場合の、吸着によって θ が変化する速度、および脱着によって θ が変化する速度を表す式を書きなさい。
- 4) 問 3) において、平衡状態に達したときにこれらの二つの速度の和が 0 となることに基づき、解離吸着における Langmuir の吸着等温式 (θ の圧力変化を示す式) を書きなさい。

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 吸光光度法に関する以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下の文章を読み, 問1), 2) に答えなさい。

光の波長と物質による吸収量 (吸光度またはモル吸光係数) をプロットした曲線を吸収スペクトルという。吸収曲線上には複数の吸収帯が観測され, 最大の吸光度またはモル吸光係数を示す点を (あ) という。また, その波長を (い) という。吸収スペクトルはそれぞれの物質に固有のものであるので, その物質の (う) や (え) に際して重要な情報となる。溶液中に2成分以上の吸収物質がある場合, 吸収スペクトルはそれぞれの成分のスペクトルを足し合わせた形状となる。このとき, ある波長での吸光度はそれぞれの成分の吸光度の (お) で表される。これを吸光度の (か) という。

1) 文中の空欄 (あ) ~ (か) に適切な語句を入れなさい。

2) 溶液中に2成分 (a, b) がある場合, 波長 λ での溶液の吸光度 A_λ を式で表しなさい。記号を使用する場合は, 記号についても説明しなさい。

(2) ある波長 λ における吸光度 A_λ から金属錯体 MR_n の組成を調べたところ, 図1のような結果を得た。以下の問1) ~ 5) 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) 図1の結果から, 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点線で描き, 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+} の分析を行った。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 $A_\lambda = 19500 (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3) \times C_M$ の関係となった。この錯体の波長 λ におけるモル吸光係数を求めなさい。また, 計算過程も書きなさい。なお, キレート試薬 R^- の波長 λ でのモル吸光係数は $800 \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ であり, キレート試薬はブランクを含む検量線試料全てにおいて全濃度 C_R となるよう一定量加えている。また, 試料中の M^{n+} は全て錯体 MR_n になっているものとする。

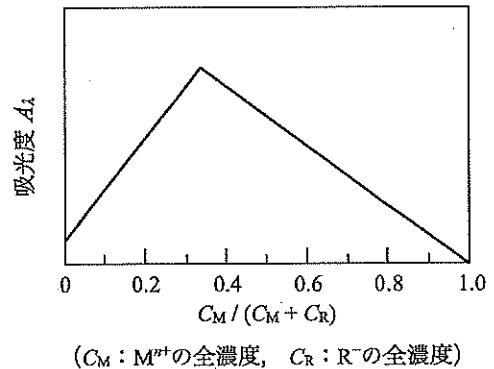


図1

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), (2) に答えなさい。

(1) クロマトグラフィーに関する以下の文章を読み、問1) ~5) に答えなさい。なお、問3) ~5) については計算過程も書きなさい。

カラムクロマトグラフィーにおいて、カラム効率を定量的に表すパラメーターとして、理論段数 N および (あ) H が広く利用されており、 $N=L/H$ の関係がある。ここで、 L はカラム長さである。理論段数が大きいほど、すなわち (あ) が小さいほど、カラム効率が (い) と言える。(あ) は、カラム充填剤の粒径と (う) によって決まっており、それらの関係式を (え) の式という。

- 文中の空欄 (あ) ~ (え) に適切な語句を入れなさい。
- 実験的に得られたクロマトグラムから理論段数 N を計算するための式を書きなさい。記号を使用する場合は、記号についても説明しなさい。
- 長さ 15 cm のカラムを用いて、化合物 A および B を分析した結果、以下のようなクロマトグラムが得られた。このカラムの平均理論段数を求めなさい。

化合物	保持時間 (分)	ピーク幅 (分)
A	4.00	0.40
B	4.50	1.00

- 問3) における化合物 A と B のピークの分離度を有効数字二桁で求めなさい。
- 問3) における化合物 A と B のピークの分離度 1.5 を得るために必要なカラムの長さを有効数字二桁で求めなさい。ただし、同じ (あ) を示す2種類のカラム (カラム1および2) の間には次の関係が成り立つとする。

$$\frac{(Rs)_1}{(Rs)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}} \quad \begin{array}{l} (Rs)_1 \text{ および } (Rs)_2 : \text{カラム1 および 2 における分離度} \\ N_1 \text{ および } N_2 : \text{カラム1 および 2 の平均理論段数} \end{array}$$

(2) 以下の文章を読み、問1) ~3) に答えなさい。

希薄な銀イオンを含む水溶液に銀電極を浸すと、式1のように電位 E が生じる。

$$E = E^\circ + 0.06 \text{ (V)} \times \log ([\text{Ag}^+]/M) \quad \text{(式1)}$$

この溶液に塩化物イオンを加えると難溶性の塩化銀の沈殿が生成し、 E が変化する。

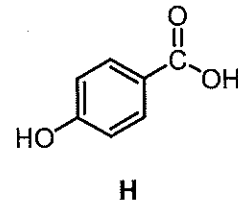
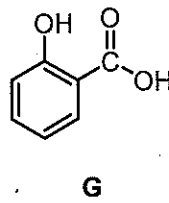
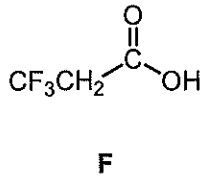
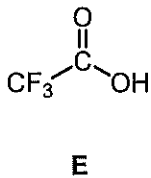
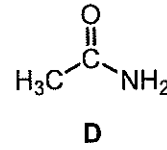
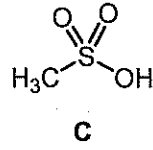
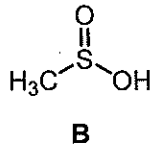
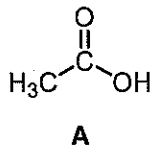
- 式1 の名称を答えなさい。また式1 の E° の名称を答えなさい。
- 塩化銀の溶解度積の式を書きなさい。
- $0.0100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$ 水溶液 100 cm^3 を、 $0.0100 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 水溶液で滴定したところ、滴定前および当量点における電位がそれぞれ 0.679 V および 0.499 V であった。塩化銀の溶解度積を求めなさい。また、計算過程も書きなさい。

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
------	------------	------	--------

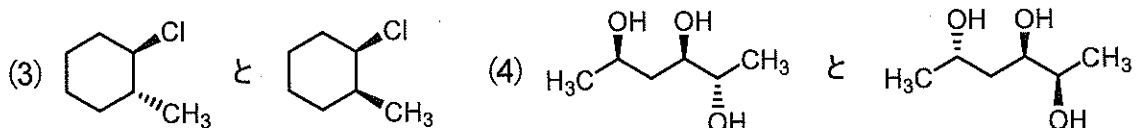
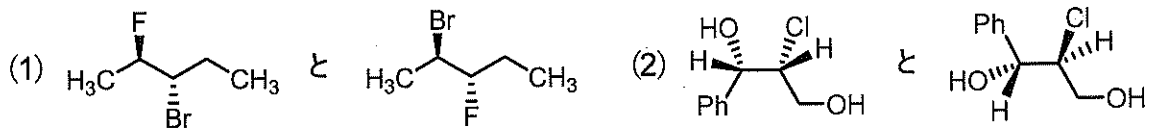
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

設問1 次に示すブレンステッド酸 **A**~**H** について、以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



- 化合物 **A**~**D** の共役塩基を示しなさい。共鳴構造があるものはすべて示しなさい。
- 問(1)で示した共役塩基を安定なものから順に並べなさい。共鳴構造があるものは、どれかひとつの共鳴構造式を示すだけでよい。
- 化合物 **A**~**D** を強酸から弱酸の順に並べなさい。
- 化合物 **E, F** でより酸性度の高い方を示し、100字程度でその理由を述べなさい。
- 化合物 **G** の $pK_a(2.78)$ は、化合物 **H** の $pK_a(4.47)$ よりも小さい。その理由を120字程度で述べなさい。

設問2 次に示す化合物の組(1)~(4)の関係性はそれぞれエナンチオマー、ジアステレオマー、構造異性体のいずれであるか答えなさい。

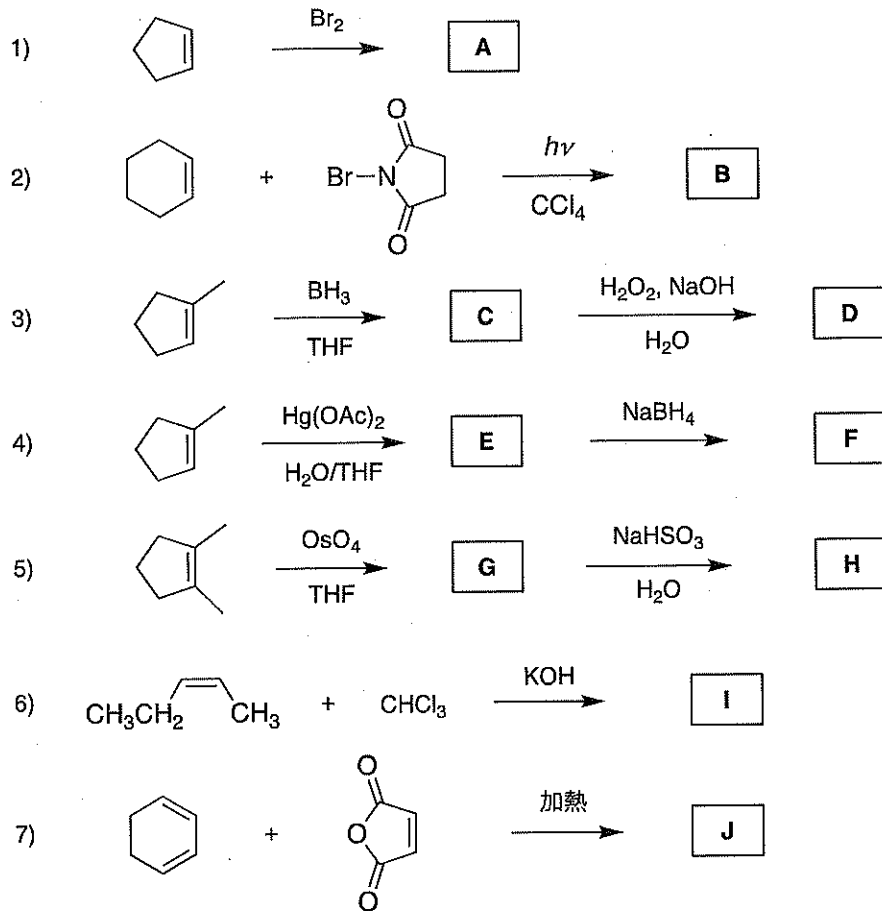


総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-4 (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3枚)。

設問3 アルケンに関する以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。



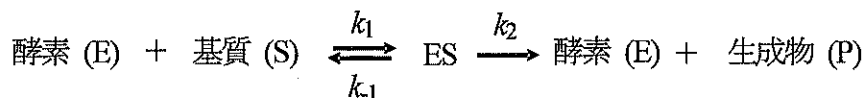
- (1) 反応の主生成物 **A~J** に最も適切な構造式を、必要な立体化学を明確にして示しなさい。ただし、**C, E, G** は実験的には単離されることのない中間体である。
- (2) 式 1) の反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示しなさい。
- (3) 式 2) で、いくつか考えられる位置異性体のうち、化合物 **B** が優先的に生成する理由を述べなさい。
- (4) 式 3) の反応機構を電子の流れを表す曲がった矢印を用いて示し、**D** が他の位置および立体異性体より優先的に生成する理由を述べなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1-5 (1/3)	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 酵素反応に関する以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。



上記反応式から Michaelis-Menten 式は
$$v = \frac{k_2 [E]_T [S]}{[S] + K_m}$$
 と導かれる。

ただし, v は反応速度, $[E]_T$ は全酵素濃度, $[S]$ は初期基質濃度, $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ とする。

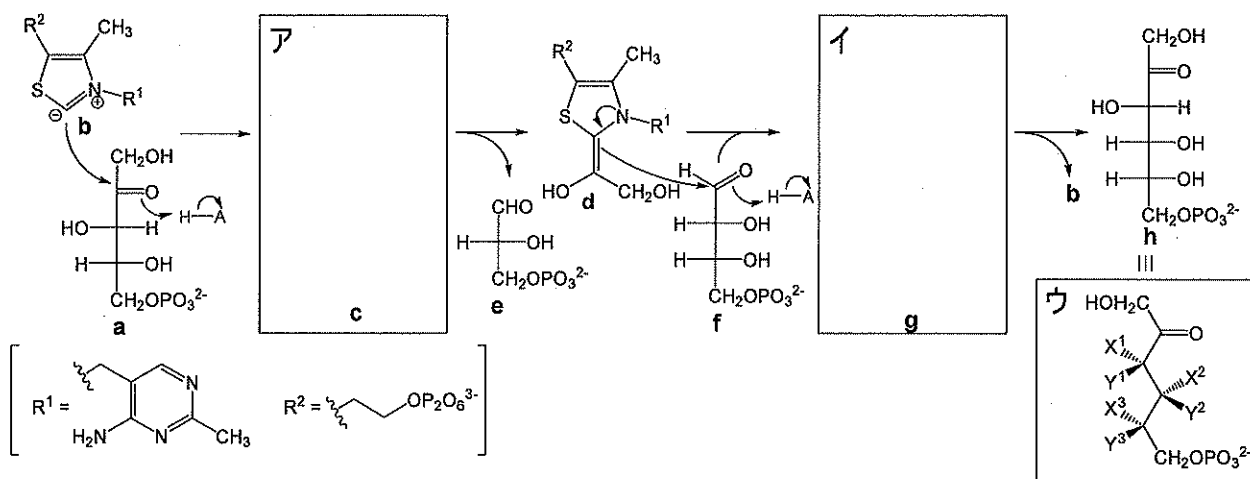
- (1) K_m 値や最大速度 V_{\max} 値を求める方法として, 酵素濃度 $[E]_T$ に対し基質大過剰の条件下で, 基質濃度 $[S]$ を変化させた場合に生成する生成物の濃度から, 一次関数で求める方法がある。代表例として Lineweaver-Burk 式と Hanes-Woolf 式が知られている。各々の式を Michaelis-Menten 式から導きなさい。
- (2) Lineweaver-Burk プロットと Hanes-Woolf プロットを用いる際に, 各々 X 軸と Y 軸の座標としてプロットに用いる値を $[S]$, v , K_m , V_{\max} を用いて表しなさい。
- (3) 問 (2) の方法でデータをプロットした際に, 得られる直線を答案用紙の図に示しなさい。(傾きや切片の値は考慮しない。)
- (4) 問 (3) の X 軸と Y 軸の切片の値を $[S]$, v , K_m , V_{\max} を用いて問 (3) の図中に記入しなさい。
- (5) Lineweaver-Burk 式と Hanes-Woolf 式の長所と短所について答えなさい。
- (6) K_m は基質との親和性の指標として用いられる場合が多い。その理由を答えなさい。
- (7) 酵素の性能を表す指標として酵素反応の回転数を示す k_{cat} で評価する場合が多い。 k_{cat} と V_{\max} の違いを答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B1-5 (2/3)	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 ペントースリン酸経路におけるトランスケトラーゼの反応機構を下図に示す。以下の問(1)～(5)に答えなさい。なお、H-Aは酸触媒を、:Bは塩基触媒を示すとする。



- 反応機構を示す矢印に従って反応中間体 **c** の構造と **d** と **e** への反応機構を示す矢印を答案用紙の **ア** に書きなさい。また、反応中間体 **g** の構造と **b** と **h** への反応機構を示す矢印を答案用紙の **イ** に書きなさい。なお、構造式の解答には、置換基 R^1 と R^2 を用いること。
- 図の **ウ** 以外の構造はフィッシャー投影式で示してある。立体化学を考えて $X^{1\sim3}$ と $Y^{1\sim3}$ の部分を埋め、生成物 **h** の構造を **ウ** に書きなさい。
- 生成物 **h** のエナンチオマーの構造を1つ、エピマーの構造を2つ答えなさい。
- トランスケトラーゼの反応に関与する補因子 **b** の名称を答えなさい。(略称でもよい。) また、補因子 **b** のように共有結合で隣接して正電荷と負電荷をもつ双性イオンの化学種を一般になんと呼ぶか答えなさい。
- クエン酸回路には補因子 **b** を用いる反応が2つ存在する。その酵素の名称と基質、生成物の名前をそれぞれ答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

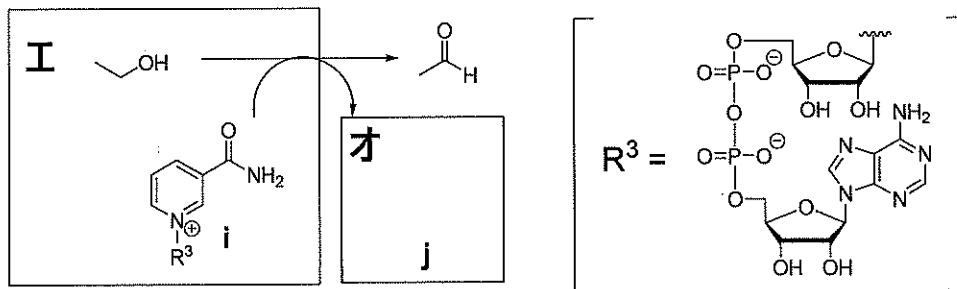
科目記号	B 1-5 (3/3)	試験科目	生化学
------	-------------	------	-----

(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3 タンパク質や酵素に関する以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) タンパク質の一次, 二次, 三次, 四次構造とはなにか, それぞれ答えなさい。
- (2) タンパク質を構成する20種類のアミノ酸のうち, 芳香族アミノ酸, 酸性アミノ酸, 塩基性アミノ酸, 硫黄原子を持つアミノ酸をそれぞれ1つずつ挙げ, そのアミノ酸の名称, 一文字表記, 三文字表記, 側鎖の構造を答案用紙に書きなさい。(側鎖はアミノ酸の構造を完成させるように書きなさい。立体化学は無視してよい。)
- (3) 反応を触媒するために補因子を必要とする酵素も多い。以下の問1) ~ 2) に答えなさい。なお, H-Aは酸触媒を, :B は塩基触媒を示すとする。

1) 下図のアルコール脱水素酵素は補因子 **i** を用いて酸化反応を触媒する。補因子 **i** の名称を答えなさい。(略称でもよい。) また, 反応機構を示す矢印を答案用紙の **エ** に, 反応後の補因子 **j** の構造を置換基 R^3 を使って **オ** に書きなさい。



2) 下図のリン酸化酵素は補因子 **k** を用いてリン酸化反応を触媒する。補因子 **k** の名称を答えなさい。(略称でもよい。) また, 反応機構を示す矢印を答案用紙の **カ** に, 反応後の補因子 **l** の構造を置換基 R^4 を使って **キ** に書きなさい。

