

平成28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27年8月6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	4
B1-3	応用分析化学	2	3
B1-4	応用有機化学	2	2
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 次の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) 管内を気体が乱流で流れるときの伝熱係数 h [$\text{kcal m}^{-2} \text{hr}^{-1} \text{°C}^{-1}$] は定圧熱容量 C_p [$\text{kcal kg}^{-1} \text{°C}^{-1}$], 質量速度 G [$\text{kg m}^{-2} \text{hr}^{-1}$] と管径 D [cm] を用いた次式の実験式で推算することができる。

$$h = 0.0392 C_p G^{0.8} / D^{0.2}$$

h, C_p, G, D を SI 単位系とした h' [$\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$], C_p' [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$], G' [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$], D' [m] を用いて上式を書き改めなさい。

- (2) ボイラーを用いて重油を完全燃焼させて 200°C , 8.88 atm の加熱水蒸気を 3.60 th^{-1} の速度で発生させたい。ただし、供給される水は 20°C とし、燃焼排ガスが持ち去る熱損失のため、重油の燃焼により得られる発熱量の 60% が加熱水蒸気の生成に利用できるものとする。次の 1) と 2) に答えなさい。必要とあれば次のデータを用いてもよい。

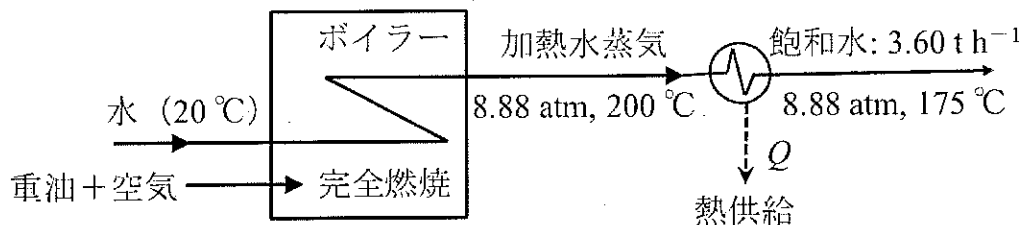
(データ)

○定圧モル熱容量 C_p 水: $76.5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 水蒸気: $43.2 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

○重油の発熱量 43.1 MJ kg^{-1}

○水の正常沸点における蒸発潜熱 $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$

- 1) 200°C の加熱水蒸気を 3.60 th^{-1} の速度で生成するために必要な重油の量を求めなさい。
 2) 200°C の過熱水蒸気は加熱媒体として用いられる。 8.88 atm の圧力下で冷却してゆくと 175°C で凝縮して飽和水となる。この間のエンタルピー変化が被加熱物質に与えられる熱量となる。 3.60 th^{-1} の 200°C , 8.88 atm の加熱水蒸気から被加熱物質に与えられる熱量 Q を求めなさい。

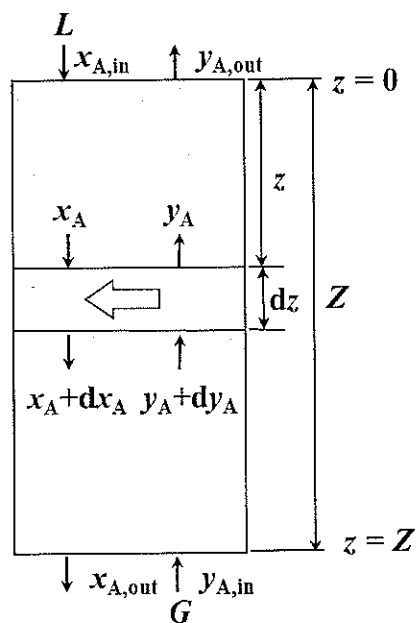


総合化学院 総合化学専攻

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 25.0 °C, 101 kPaにおいて, 右図に示すガス吸収塔を用い, 塔底から $G[\text{mol s}^{-1}]$ で供給した 2.00 mol% のアセトンを含む空気-アセトン混合物中のアセトンの 90.0% を, 塔頂より $L[\text{mol s}^{-1}]$ 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水であり, アセトンを 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, アセトンが水に溶解する時の Henry 定数は $m_H = 2.10$ であり, 気相, 液相それぞれの境膜物質移動係数は $k_y = 0.200 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_x = 1.00 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ である。次の問 (1) ~ (7) に答えなさい。



- $x_{A,in}$: 入口におけるアセトンの液相モル分率
- $x_{A,out}$: 出口におけるアセトンの液相モル分率
- $y_{A,in}$: 入口におけるアセトンの気相モル分率
- $y_{A,out}$: 出口におけるアセトンの気相モル分率

- (1) 塔内のある高さにおいて気相, 液相中のアセトンのモル分率はそれぞれ $y_A = 0.0197$, $x_A = 0.00600$ であった。この高さでの気液界面における気相, 液相それぞれのアセトンのモル分率 y_{Ai} , x_{Ai} を求めなさい。
- (2) アセトン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 までのアセトンの物質収支より, 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 $(HTU)_G = 0.800 \text{ m}$ 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	B1-2(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。解答は設問毎に対応する答案用紙に記入すること(答案用紙4枚)。

設問1 容積可変の容器に入った32.0 gのメタンガスを, 101.3 kPaのもとで300 Kから550 Kに加熱した。この温度範囲で, メタンの定圧モル熱容量 C_p は次式のように温度 T に依存する。

$$C_p / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 12.55 + 8.37 \times 10^{-2} T / \text{K} \quad (\text{i})$$

メタンガスを理想気体, 上記プロセスを定圧可逆過程としたとき, メタンガスが受けた仕事 W , 得た熱量 Q , 内部エネルギー変化 ΔU , およびエンタルピー変化 ΔH を計算しなさい。ただし, メタンのモル質量を 16.0 g mol^{-1} , 気体定数を $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

設問2 表1を用いて, 以下の問(1), (2)に答えなさい。

表1 298 Kにおける炭素の標準燃焼エンタルピー, 標準エントロピーおよび比重

	ダイヤモンド	グラファイト
標準燃焼エンタルピー / (kJ mol^{-1})	395.3	393.4
標準エントロピー / ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	2.439	5.694
比重 / (g cm^{-3})	3.513	2.260

- (1) グラファイトからダイヤモンドへの相転移におけるギブズエネルギー変化を求めなさい。
- (2) グラファイトを原料として相転移によりダイヤモンドを製造するためには高温高压条件が必要である。温度一定条件でダイヤモンドを得るために高压を必要とする理由を, 熱力学的に説明しなさい。ただし, エントロピーおよび比重は, 温度および圧力に依存しないと仮定する。なお, ギブズエネルギーの微小変化は次式で与えられるものとする。

$$dG = VdP - SdT \quad (\text{ii})$$

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

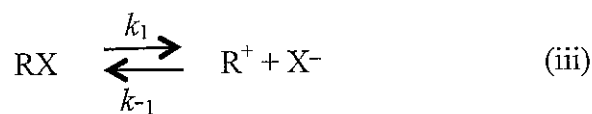
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙4枚)。

設問3 A → P で表される化学反応の反応速度が A の濃度 [A] の 2 乗に比例するとき、以下の問(1)～(3)に答えなさい。

- (1) この反応の速度定数を k , 反応時間を t , $t = 0$ のときの A の濃度を $[A]_0$ とする。時間 t における A の濃度 $[A]_t$ を $k, t, [A]_0$ を用いて表しなさい。
- (2) A の濃度が $[A]_0$ から $\frac{1}{2}[A]_0$ になるまでに必要な時間(半減期)を $t_{1/2}$ とする。このとき, $t = n t_{1/2}$ (n は自然数)における A の濃度 $[A]_{nt_{1/2}}$ を表す式を, n と $[A]_0$ を用いて表しなさい。
- (3) この反応の 330 K における k の値は, 300 K における k の値の 64 倍であった。 k の温度依存性がアレニウス式に従うとき, 反応の活性化エネルギー E_a を求めなさい。ただし, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

設問4 以下の問(1), (2)に答えなさい。

化学種 Y^- によるハロゲン化物 RX の置換反応は以下のように進行する。



- (1) 定常状態近似法によって反応速度式を導きなさい。
- (2) この反応が水溶液中で進行する場合, 式(v)で示される反応も関与してくる。このとき反応速度 (RX の減少速度) 式はどのように表されるか, 答えなさい。



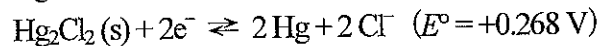
総合化学院 総合化学専攻

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

(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に対応する答案用紙に記入すること (答案用紙 3枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

- (1) モル質量 90.08 g mol^{-1} の弱酸 HA 2.138 g を水に溶解して 500 mL としたとき、pH は 2.62 であった。この弱酸の酸解離定数 K_a を求めなさい。また、この弱酸の 0.2 mol L^{-1} 水溶液中では、HA の何% が解離しているか求めなさい。いずれも有効数字 3 桁とすること。
- (2) 水溶液中にある金属イオン M^{n+} を、キレート抽出剤 HL を用いて金属錯体 ML_n の形で有機溶媒に抽出したところ、この金属の分配比 D_M は pH 4.7 で 5.012×10^{-2} 、pH 6.2 で 1.585×10^3 であった。金属イオンの酸化数 n を求めなさい。また、水溶液と有機溶媒の体積比が $1:2$ のときの半抽出 pH ($=\text{pH}_{1/2}$) を有効数字 2 桁で求めなさい。
- (3) 塩化物イオンを含む試料 6.238 g を、 0.100 mol L^{-1} の AgNO_3 水溶液で滴定したところ、 25.62 mL を要した。この試料中の塩化物イオンの含有率を有効数字 3 桁で求めなさい。(Cl の原子量: 35.4)
- (4) キレート試薬 R を用いて水溶液中の金属イオン M^{2+} の 99.9% 以上を錯体にしたい。M に対して R をモル比で最低何倍加える必要があるか、有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、金属の全濃度は $2.10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、金属錯体の組成は MR_2^{2+} であり、その全安定度定数の対数 $\log_{10} \beta_2 = 4$ とする。
- (5) 以下の半反応と標準電位の値から、 Hg_2Cl_2 の溶解度積 K_{sp} を有効数字 3 桁で求めなさい。



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。解答は設問毎に対応する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) ~ (5) に答えなさい。

(1) 吸光光度計と蛍光光度計は良く似た装置構成をしている。以下の①~⑤を適切に並べて、両者の基本的な装置構成を完成させなさい。ただし、同じものを複数回使ってもよい。
①試料セル ②光源 ③分光器 ④記録計 ⑤検出器

(2) 蛍光分光法で検出限界を改善するにはどうすればよいか。簡潔に答えなさい。

(3) 吸光光度法において、光源の強度を強くしても検出感度はほとんど変わらない。その理由を吸光光度法の測定原理に関連付けて簡潔に答えなさい。

(4) 物質 X の吸光係数は、波長 Y において A である。物質 X の水溶液の吸光度が B であるとき、この溶液の濃度 C を求めなさい。

(5) ^1H および ^{13}C NMR 法を用いて化合物 (分子式: $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) の構造を決定した。図はこの化合物の構造式で、表は得られた ^1H および ^{13}C NMR のスペクトルデータである。表中の (ア) ~ (オ) には、図中の a ~ e の対応する官能基を、表中の (カ) ~ (コ) には、下の ^{13}C 化学シフト δ の値 (あ) ~ (お) から選択し、記号で答えなさい。

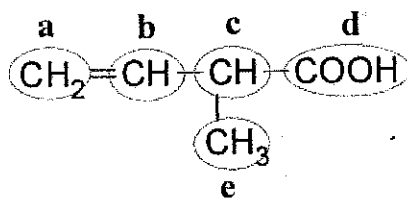


図 化合物の構造式

表 スペクトルデータ

帰属	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)	(オ)
^1H 化学シフト δ (ppm)	11.5	5.9	5.2	3.2	1.3
強度比 (^1H)	1	1	2	1	3
多重度 (^1H)	1	m*	m*	5	2
^{13}C 化学シフト δ (ppm)	(カ)	(キ)	(ク)	(ケ)	(コ)

*m は 6 重線以上を表す。

^{13}C 化学シフト δ (ppm): (あ) 16 (い) 43 (う) 117 (え) 138 (お) 181

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) ~ (4) に答えなさい。

(1) 以下の1) ~ 4) に指示された化合物をそれぞれの [] の中から1つ選び、構造式で答えなさい。

1) 共役酸の pK_a がもっとも大きい化合物
[アニリン, ピロリジン, アンモニア]

2) 酸触媒による S_N1 反応で塩化物への置換反応がもっとも速く進行する化合物
[エタノール, 2-メチル-2-プロパノール, シクロヘキサノール]

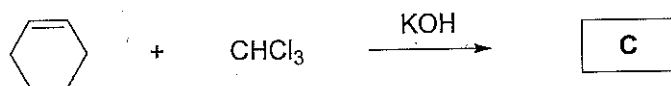
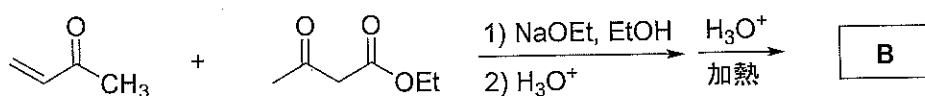
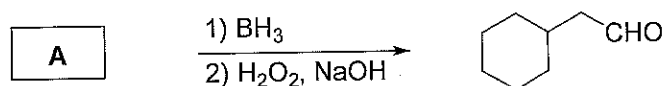
3) 求核アシル置換反応の反応性がもっとも低い化合物
[酢酸エチル, アセトアニリド, 無水酢酸]

4) 水素化による発熱量がもっとも小さいアルケン
[2,3-ジメチル-2-ブテン, *trans*-2-ブテン, エチレン]

(2) *cis*-および *trans*-1-*tert*-ブチル-4-クロロシクロヘキサンのもっとも安定な立体配座を示しなさい。また, *cis*-体および *trans*-体のうちどちらの異性体がより速く E2 脱離を行うか, 理由とともに答えなさい。

(3) (*R*)-2-bromo-1-pentanol (1) を NaOH で処理したところキラルな化合物 2 が生成し, 2 を適切な Grignard 試薬 3 と反応させたところアキラルな第二級アルコール 4 が主生成物として得られた。化合物 1~4 の構造式を絶対配置に注意して示しなさい。

(4) 以下の反応の出発物質 A および主生成物 B, C 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 以下の文章を読み、問(1)～(5)に答えなさい。

芳香族化合物を塩化アルミニウム AlCl_3 の存在下に塩化アルキルと反応させる **A** にはいくつか欠点がある。第一に、ハロゲン化アルキルしか使用できず、ハロゲン化 **B** やハロゲン化 **C** は反応しない。第二に、**D** 基や強い電子 **E** 基によって置換された芳香環では、反応がうまくいかない。第三に、**F** アルキル化で止めるのが難しく **G** アルキル化が進行する。最後に、第一級ハロゲン化アルキルを用いた場合、反応の途中で **H** の骨格転位が進行する。

(1) 空欄Aに適切な人名反応を答えなさい。

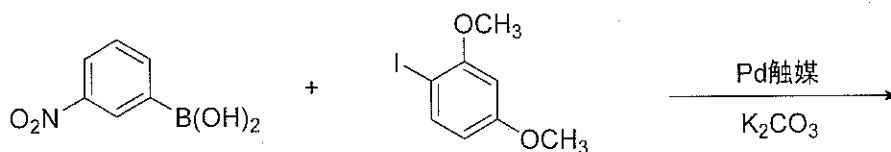
(2) 空欄B～Hに入る語句を下から選び記号で答えなさい。

- (ア) アルキルカルボアニオン (イ) アルキルカルボカチオン (ウ) オルト
 (エ) メタ (オ) パラ (カ) モノ (キ) ポリ (ク) 供与 (ケ) 求引
 (コ) ビニル (サ) アリール (シ) アリル (ス) ベンジル (セ) アミノ

(3) 芳香族求電子置換反応によるヨウ素化は塩化銅 CuCl_2 とヨウ素 I_2 を反応させることにより進行する。ベンゼンにおけるこの反応機構を曲がった矢印を用いて電子の動きがわかるよう説明しなさい。

(4) フェニルボロン酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ は、ニトロ化によりメタ置換体を主生成物(オルト置換体：メタ置換体=15:85)として与える。フェニルボロン酸のメタ配向性を共鳴構造式を書いて説明しなさい。

(5) 以下の反応の主生成物の構造式を示しなさい。



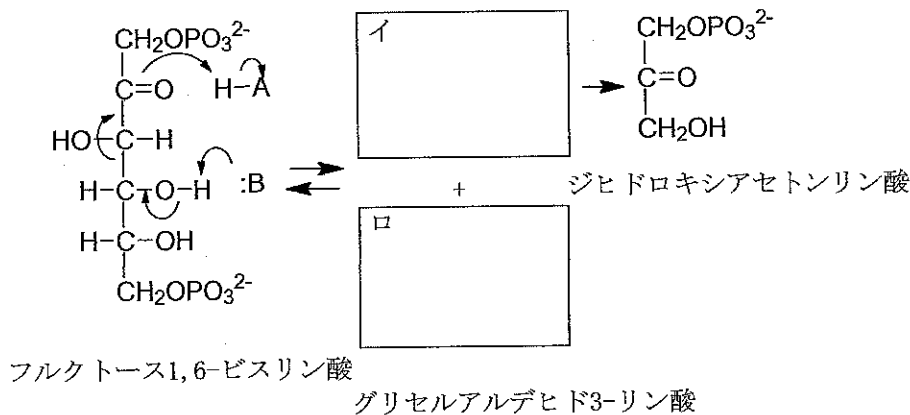
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B1-5 (1/3)	試験科目	生化学
------	------------	------	-----

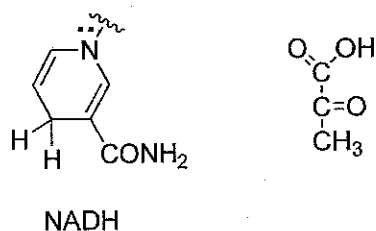
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に対応する答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

設問1 微生物では、グルコースは解糖系でピルビン酸へと代謝される。ピルビン酸は、酸素存在下ではピルビン酸脱水素酵素複合体によりアセチル-CoA へと変換される。他方、酸素が無い条件下では、酵母はピルビン酸デカルボキシラーゼによりピルビン酸をアセトアルデヒドに変換した後、アルコール脱水素酵素によりエタノールへと代謝する。また、乳酸菌は乳酸脱水素酵素によりピルビン酸を乳酸へと代謝する。以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

- (1) 下図に、解糖系における反応の1つである、フルクトース1,6-ビスリン酸からジヒドロキシアセトンリン酸とグリセルアルデヒド3-リン酸が生成する反応機構を示した。反応生成物の構造を答案用紙の **イ** と **ロ** に各々書きなさい。なお [H-A] は酸触媒を、[B:] は塩基触媒を表す。さらに **イ** に記載した構造に、酸触媒と塩基触媒のリサイクルを伴いジヒドロキシアセトンリン酸が生成する反応機構を示す矢印を書きなさい。



- (2) ピルビン酸から乳酸への変換とアセトアルデヒドからエタノールへの変換反応には何れも NADH が用いられる。下図に NADH の部分構造とピルビン酸を示した。答案用紙の **ハ** にピルビン酸から乳酸が生成する反応機構を矢印を用いて書きなさい。また、答案用紙の **ニ** に生成する乳酸の構造を書きなさい (乳酸の立体構造は問わない)。さらに、この反応で用いられる NADH は解糖系の反応で供給される。その反応を触媒する酵素名、基質名、生成物名を答えなさい。

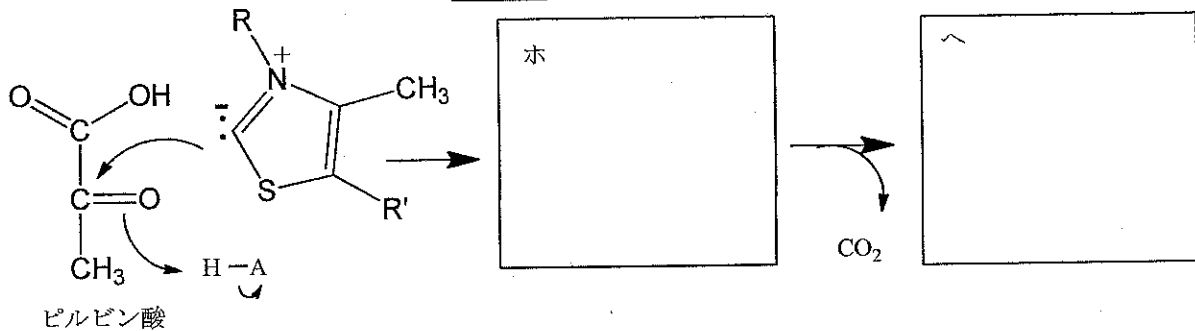


総合化学院 総合化学専攻

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。解答は設問毎に対応する答案用紙に記入すること (答案用紙3枚)。

- (3) ピルビン酸脱水素酵素複合体とピルビン酸デカルボキシラーゼは、何れもチアミンピロリン酸を必要とし、両酵素の初発反応の機構は類似している。下図に、その初発反応を示した。反応生成物の構造を答案用紙の に書きなさい。なお [H-A] は酸触媒を表す。また、 に記載した構造に、矢印を用いて脱炭酸反応機構を示し、生成物の構造を に書きなさい。ピルビン酸脱水素酵素複合体とピルビン酸デカルボキシラーゼでは、 に記載した構造以降の反応機構が異なる。両酵素の反応機構の違いを に記載した構造に矢印等を用いて説明しなさい。



- (4) ピルビン酸脱水素酵素複合体の反応に必要な補助因子 (補酵素, 補欠分子, 金属) を全て答えなさい (チアミンピロリン酸は除く)。
- (5) ピルビン酸脱水素酵素複合体が触媒する反応に類似した反応がTCA経路にもう1つ存在する。その反応を触媒する酵素名, 基質名, 生成物名を答えなさい。
- (6) 微生物は解糖系以外のグルコース代謝経路としてペントースリン酸経路も持っている。その生理学的意義を3つ答えなさい。

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。解答は設問毎に対応する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)~(7)に答えなさい。

デオキシリボ核酸(DNA)を構成する4種の 単位を、塩基に対応してそれぞれデオキシアデニル酸、デオキシグアニル酸、デオキシシチジル酸、チミジル酸という。細胞内でDNAは、通常 本の鎖が鎖間で水素結合を形成し、 構造をとる。この 構造は、 巻きの であり、約10 で1回転する。 構造を形作るDNA鎖は、塩基対形成により安定化される。アデニン(A)塩基とチミン(T)塩基は 個の水素結合、グアニン(G)塩基とシトシン(C)塩基は 個の水素結合を介して塩基対を形成する。この塩基対の組み合わせは厳密に守られており、DNAの相補性はこの構造に基づいている。DNAの構造は温度を上昇させると塩基間の水素結合が徐々に切断され、いずれは2本の 鎖DNAになる。このような現象をDNAの または融解という。

- (1) ~ に当てはまる語句あるいは数字を書きなさい。
- (2) DNAに含まれる糖の名称を答えなさい。また、その構造をハース投影式で書きなさい。
- (3) Erwin Chargaffは、アデニン(A)塩基とチミン(T)塩基、グアニン(G)塩基とシトシン(C)塩基がそれぞれ塩基対を形成していることを示唆する重要な規則性を発見した。彼はどのような実験結果を基にしてその規則性を見出したか書きなさい。
- (4) DNAの相補性を利用した技術としてPCR(Polymerase Chain Reaction)がある。PCRの原理について図を用いて説明しなさい。
- (5) DNAの融点を測定する方法を、得られる実験結果(グラフ)とともに説明しなさい。
- (6) 長さが同じでGC含有量が異なる2種類のDNA(GC含有量60%と40%)に関して融点測定を行った。2つのDNAの融点がどのような関係になると予想されるか、構造と関連付けて説明しなさい。
- (7) RNAはDNAと類似した構造を有する生体高分子であるが、構造的に異なる点がある。RNAとDNAにおける構造的な相違点を3つ挙げなさい。