

平成29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28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	2
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 下図に示すように、常圧下、燃焼炉を用いてメタン 3.00 kmol h^{-1} を乾き空気を用いて完全燃焼させる。燃焼炉には配管を設置し、その中に水を供給して中圧水蒸気を生産する。次の問(1)～(5)に答えなさい。

ただし、燃焼炉から周囲へ $5.00 \times 10^5 \text{ kJ h}^{-1}$ の熱が失われる。燃焼炉入口と出口の気体の温度はそれぞれ 298.2 K 、 603.2 K であり、供給する水と生産される中圧水蒸気の温度はそれぞれ 298.2 K 、 573.2 K である。必要であれば次のデータを用いてよい。

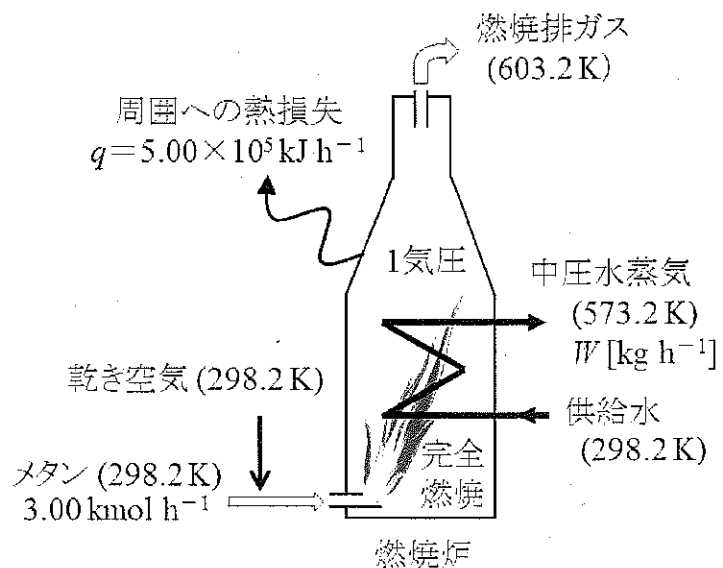
(データ)

○標準生成熱 $\Delta H_f^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$: -393.51 (気体 CO_2), -285.83 (液体 H_2O)
 -74.40 (メタン)

○定圧モル熱容量 $C_{pG} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$: 75.4 (液体 H_2O), 36.3 (気体 H_2O), 27.9 (O_2)
 28.3 (N_2), 37.1 (気体 CO_2),

○水の蒸発熱 $\Delta H_v [\text{kJ mol}^{-1}]$: 40.7 (正常沸点 373.2 K における値)

- 燃焼炉から排出される気体(燃焼排ガス)中の CO_2 と O_2 の組成比(モル基準)は $\text{CO}_2 : \text{O}_2 = 10.25 : 14.21$ であった。燃焼炉入口気体の空気の過剰率を求めなさい。
- 燃焼排ガスの組成(モル基準)を求めなさい。
- 燃焼炉に流入するメタンと空気の混合ガスの総エンタルピー $[\text{kJ h}^{-1}]$ を求めなさい。
- 燃焼炉から流出する燃焼排ガスの総エンタルピー $[\text{kJ mol}^{-1}]$ を求めなさい。
- 中圧水蒸気の生産量 $W [\text{kg h}^{-1}]$ の値を求めなさい。ただし、中圧水蒸気の 573.2 K のエンタルピーとして $-232.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いてよい。



総合化学院 総合化学専攻

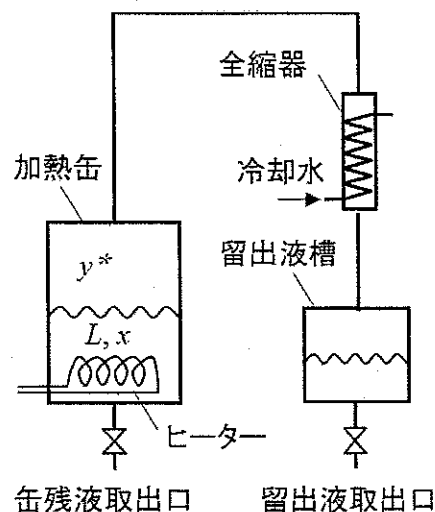
科目記号	B 1-1 (2 / 2)	試験科目	化学工学基礎
------	---------------	------	--------

(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 右図のような装置を用いた2成分溶液の単蒸留について考える。次式は単蒸留において加熱缶内の液の蒸留開始時, および終了時における量と低沸点成分モル分率の関係を示したものである。

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y^* - x} \quad (i)$$

ただし, L [mol] は加熱缶内の液の量であり, L_0 [mol], L_1 [mol] はそれぞれ蒸留開始時, 蒸留終了時の L の値である。また x は加熱缶内の液の低沸点成分モル分率であり, x_0, x_1 はそれぞれ蒸留開始時, 蒸留終了時の x の値である。 y^* は加熱缶内の液に平衡な蒸気の高沸点成分モル分率である。次の問 (1) ~ (4) に答えなさい。



(1) 式(i)の名称を答えなさい。

(2) 2成分系においてラウール(Raoult)の法則が成立するとき, 気液平衡関係は次の式(ii)で表すことができることを証明しなさい。ただし, α は比揮発度である。

$$y^* = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1} \quad (ii)$$

(3) 気液平衡関係が式(ii)で表され, α が一定のとき, 式(i)から次の式(iii)が得られることを証明しなさい。

$$\ln \frac{L_0 x_0}{L_1 x_1} = \alpha \ln \frac{L_0 (1 - x_0)}{L_1 (1 - x_1)} \quad (iii)$$

(4) 0.500 のモル分率でAを含むA-B混合液を単蒸留により, 液の 50.0%を蒸発させた場合, 留出液および缶残液の組成を求めなさい。ここで, AのBに対する比揮発度は2.70で一定とする。

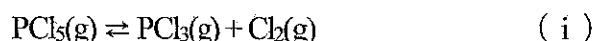
総合化学院 総合化学専攻

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)。標準圧を 100 kPa, 1 atm を 101.3 kPa, 気体定数を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 気体は完全気体とする。

設問1 以下の問 (1), (2) に答えよ。

(1) 五塩化リンは、次のように分解する。



500 Kにおける各化学物質の標準生成エンタルピーおよび標準モルエントロピーは、表1の値とする。

表1 500 Kにおける各化学物質の標準生成エンタルピーおよび標準モルエントロピー

	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{PCl}_3(\text{g})$	$\text{PCl}_5(\text{g})$
標準生成エンタルピー / kJ mol^{-1}	0.0	-272.5	-352.1
標準モルエントロピー / $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	240.6	349.0	423.0

式 (i) について、以下の問1) ~ 4) に答えなさい。

- 500 Kにおける標準反応エンタルピー $\Delta H^\circ(500 \text{ K})$ を求めなさい。
 - 500 Kにおける標準反応Gibbsエネルギー $\Delta G^\circ(500 \text{ K})$ を求めなさい。
 - 400 Kにおける標準反応エンタルピー $\Delta H^\circ(400 \text{ K})$ が $\Delta H^\circ(500 \text{ K})$ と同じであるとき、標準反応Gibbsエネルギー $\Delta G^\circ(400 \text{ K})$ を求めなさい。
 - 500 Kにおいて五塩化リンのみを容器内に封入した。平衡後の容器内の圧力が1 atmであるとき、五塩化リンの分圧を求めなさい。
- (2) 揮発性溶質が溶媒に溶けた希薄溶液では、蒸気圧の降下、凝固点の降下、沸点の上昇、浸透現象などの (ア) 的性質と呼ばれる現象が見られる。この性質は、溶液の (イ) が溶媒の (イ) よりも小さいことから生じる。一方、二成分の揮発性液体を混合すると、混合によるエントロピー増加のため Gibbs エネルギーは変化する。実在溶液は、理想溶液とは異なり混合エンタルピーの変化を伴う溶液である。このうち、混合エントロピーが理想溶液と同様に変化する実在溶液は、(ウ) 溶液と呼ばれる。

以下の問1) ~ 4) に答えなさい。ただし、溶液は理想溶液とする。

- 上記文章中の (ア) ~ (ウ) にあてはまる語句を書きなさい。
- 1.00 mol の水と 2.50 g の不揮発性溶質 X からなる水溶液の蒸気圧は、 100°C で 98.8 kPa である。X のモル質量を求めなさい。
- 温度 T における、 0.75 mol m^{-3} CaCl_2 水溶液の浸透圧は 5.46 kPa である。 CaCl_2 が強電解質であるとして、この温度 T を求めなさい。
- 二成分 A および B の混合溶液をある容器内に密閉した。気相、液相それぞれにおける分子間相互作用について説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

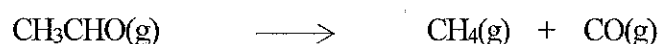
科目記号	B 1-2 (2/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	-------------	------	-----------

(注) 全設問に解答すること。解答は解答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。

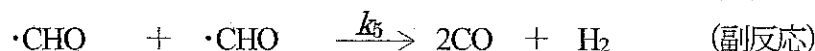
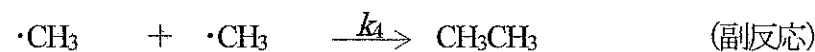
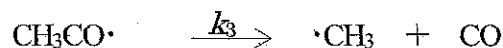
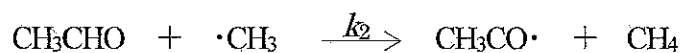
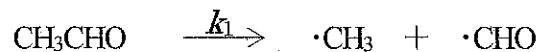
設問2 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 以下の問1) ~ 3) に答えなさい。

アセトアルデヒドの熱分解反応



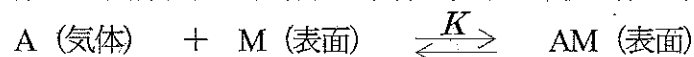
は以下の機構であるとする。



- 1) $[\cdot\text{CH}_3]$, $[\text{CH}_3\text{CO}\cdot]$ の変化速度を表す式を書きなさい。
- 2) 定常状態近似法を用いてメタンの生成速度の式を求めなさい。また、メタンの生成速度が $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ に対して何次であるかを答えなさい。
- 3) もし、 k_1 が k_2, k_3 より非常に大きい場合、 $[\text{CH}_3\text{CHO}]$, $[\cdot\text{CH}_3]$, $[\text{CH}_4]$ は時間経過によってどのように変化すると予想されるか。予想される濃度の時間変化のグラフの概略を描きなさい。ただし、ここでは定常状態近似は考えない。

(2) 以下の問1) ~ 4) に答えなさい。

気体 A が固体表面に吸着する場合に以下の平衡が成立するものとする。



ここで M は吸着点に何も吸着していない状態、AM は吸着点に A が吸着した状態とする。

- 1) 平衡定数 K を $[\text{A}]$, $[\text{M}]$, $[\text{AM}]$ を用いて表しなさい。
- 2) $[\text{M}]_0 = [\text{M}] + [\text{AM}]$ とすると、被覆率 θ は、 $\theta = [\text{AM}] / [\text{M}]_0$ で表される。これを用いて、 K を θ と $[\text{A}]$ で表しなさい。また、この式を θ について解くと Langmuir 型の吸着式が得られることを示しなさい。
- 3) 次に、吸着・脱着速度の観点から考える。脱着速度 $d[\text{AM}]/dt$ が $[\text{AM}]$ のみに比例するとしたとき、脱着の速度定数を k_d として $d[\text{AM}]/dt$ を表す式を記しなさい。
- 4) 脱着のみが起こると仮定したとき、脱着によって吸着分子の量が初期の半分になるまでの時間 $t_{1/2}$ を k_d を用いて表しなさい。

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 以下の文章を読み、問(1)、(2)に答えなさい。

溶媒抽出では、混ざり合わない2つの溶媒に対して溶質の溶解量が異なることを利用する。溶質の水相(w)と有機相(o)への分配係数 K_D は、それぞれの相中での濃度 $C_{S,O}$ および $C_{S,W}$ を用いて $K_D = C_{S,O} / C_{S,W}$ と表される。たとえば水相よりも有機相に溶解しやすい物質 S ($K_D = 2$) を水相から有機相に抽出することを考える。体積 V_W の水と体積 V_O の有機相が接した系 ($V_W = V_O$) に S を入れてかくはんし、分配平衡となった時点での抽出率は $E = \text{(a)}$ % となる。なお、抽出率は以下の式で与えられる。

$$E(\%) = 100 C_{S,O} V_O / (C_{S,W} V_W + C_{S,O} V_O)$$

E を向上させるためには K_D の大きな溶媒の選定と、抽出用の溶媒量を多くする必要がある。しかし抽出溶媒量が限られる場合、1回の抽出操作で溶媒全量を用いるよりも少量の溶媒で複数回抽出操作を行った方が有利である。たとえば上の例で $V_O = 5 V_W$ とすると、1回操作では $E = \text{(b)}$ % であるが、 V_O を5等分して5回抽出操作を行うと、溶質の (c) % が溶媒に抽出されたことになる。

分配係数の異なる複数の溶質を分離するために、クレイグの向流分配による多段抽出法が用いられる。この方法では、混ざり合わない溶媒 A と B をそれぞれ小セルに分割し、図1のように端から順に小セル同士を接触させ、各溶質を両溶媒間で分配させてからセルを移動する。これを繰り返すことで各セル中の溶質を順次輸送する。このとき各溶質は分配係数の違いによりセル列中で異なる分布状態(表1)となり、移動回数を増やすことで異なるセル番号位置にピークを持つガウス分布に近づき、分離されるようになる(図2)。この原理を用い、セルを細分化して連続的に移動するようにしたものが高速向流(液液分配)クロマトグラフィーである。

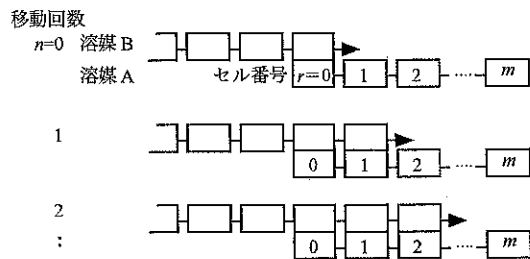


図1

表1 $K_D = 1.5$ における溶媒Aの各セル中のモル分率

n	r=0	1	2	3	4	5
0	0.400	-	-	-	-	-
1	0.160	(d)	-	-	-	-
2	0.064	(e)	(f)	-	-	-
3	0.026	0.115	0.173	0.086	-	-
4	0.010	0.061	0.138	0.138	0.052	-
5	0.004	0.031	0.092	0.138	0.104	0.031

(1) 文中の空欄 (a)~(c) および表1中の空欄 (d)~(f) に適切な数値(有効桁数3桁)を入れなさい。ただし、図1の全ての小セルの体積は等しいものとする。(a)~(c) については計算過程も記入しなさい。

(2) 図2の (g) の K_D の値として適切なものを以下から選びなさい。

- 0.6, 1.2, 1.8, 2.0

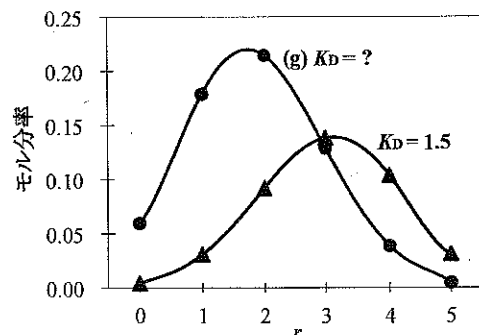


図2

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) 紫外可視光吸収や蛍光を用いた分光光度法は物質濃度を定量する目的で広く利用されている。次の①～⑤を用い、吸収および蛍光分光光度計の基本構成を、両者の違いが分かるように適切に配置しなさい。①～⑤は、それぞれの光度計で同じものを何回使っても良い。

①試料, ②分光器, ③検出器, ④光源, ⑤記録計

(2) 吸収光度法は入射光と透過光の強度比の対数に基づいた吸光度を測定値としている。一方、蛍光光度法は励起によって発生する蛍光の強度そのものを測定値としている。これらの原理の違いに基づき、それぞれの方法の利点を述べなさい。

(3) あるタンパク質の水溶液 ($213 \mu\text{g mL}^{-1}$) の透過率 (405 nm) を、光路長 2 mm のマイクロセルで測定したところ、79.1%であった。吸光度とタンパク質の分子量を有効数字3桁で求めなさい。また、計算過程も記入しなさい。なお、タンパク質のモル吸光係数 (405 nm) は $9.85 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ である。

(4) 以下は、ある研究室での学部生 A 君と先輩大学院生 B さんの会話である。この会話について、以下の問1)～4)に答えなさい。

A 「昨日練習で分子量 136 の簡単な化合物のプロトン NMR を測定したのですが、スペクトルの解釈の仕方を教えていただけますか？」

B 「いいわよ、どれどれ？これはまず、芳香族化合物ね。」

A 「え、どうしてそれがわかるのですか？」

B 「大体 $\boxed{(a)}$ ppm のあたりに2本の共鳴線があって、その共鳴線をよく見ると両方ともダブルレットで、積分値がほぼ同じだから、これは2置換ベンゼンということ。しかも、 $\boxed{(b)}$ 位の置換。」

A 「なるほど、では置換基はどう解釈するのですか？」

B 「積分値が先ほどのダブルレットの1.5倍で化学シフトが 3.9 ppm のこの共鳴線はメチルのものだと思うけど-O-CH₃だと思うわ。もうひとつは10 ppm という大きな低磁場シフトだし、積分値がダブルレットの半分なので $\boxed{(c)}$ ではないかしら。」

A 「なるほど、よくわかりました。ありがとうございます。」

1) 空欄 (a) に入る適当な数値を整数で答えなさい。

2) 空欄 (b) に入る語句を オルト, メタ, パラ から選びなさい。

3) 下線部の共鳴線の構造を シングレット, ダブルレット, トリプレット から選びなさい。

4) 空欄 (c) に入る置換基の構造を書きなさい。

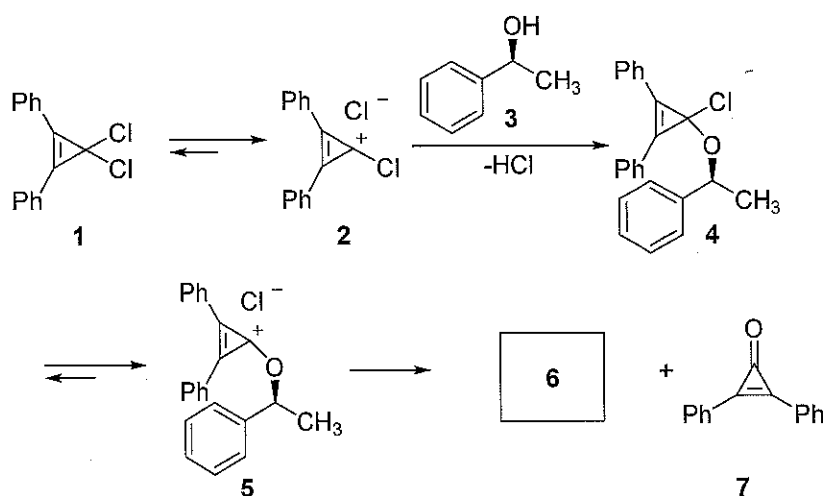
総合化学院 総合化学専攻

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)～(3)に答えなさい。

(1) 次の反応スキームに関する問1)～5)に答えなさい。



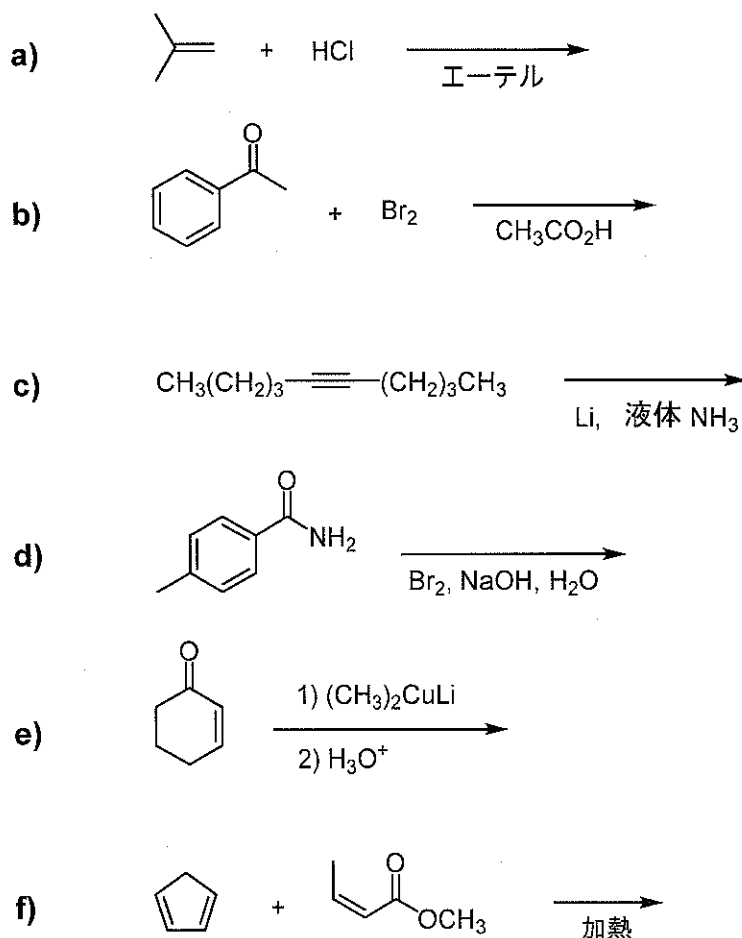
- シクロプロペニルカチオンが安定な化合物である理由を説明しなさい。
 - 化合物**1**から**4**への変換反応で、反応速度を増加させると考えられる溶媒およびその理由を【 】中の語句から適切なものを選んで説明しなさい。
【 非極性溶媒・プロトン性極性溶媒・非プロトン性極性溶媒 】
 - 化合物**4**から**6**と**7**への変換反応で、反応速度を増加させると考えられる溶媒およびその理由を【 】中の語句から適切なものを選んで説明しなさい。
【 非極性溶媒・プロトン性極性溶媒・非プロトン性極性溶媒 】
 - 化合物**3**のキラル中心の*R,S*配置を帰属しなさい。
 - 生成物**6**の構造を立体化学がわかるように答えなさい。
- (2) 1-ブロモ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサンとPhS⁻とのS_N2反応は、シスおよびトランス異性体ではシス異性体の反応が速い。理由を説明しなさい。
- (3) 1-ブロモ-4-*tert*-ブチルシクロヘキサンのE2脱離は、シスおよびトランス異性体ではどちらの異性体が速く反応するか説明しなさい。

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 次の反応 a) ~ f) に関する以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。



- (1) 反応 a) ~ f) で得られる主生成物の構造式を立体化学にも注意して書きなさい。
- (2) 反応 a), b), c) の反応機構を曲がった矢印で示しなさい。
- (3) 反応 d) は人名反応である。人名反応の名称を答えなさい。
- (4) 反応 e) で $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ の代わりに CH_3Li を用いた場合に得られる主生成物の構造式を書きなさい。
- (5) 反応 f) は立体特異的に進行するが、その理由を説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

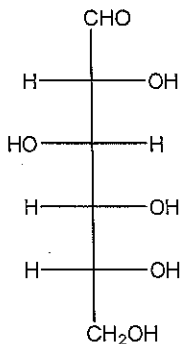
科目記号	B 1 - 5 (1 / 2)	試験科目	生化学
------	-------------------	------	-----

(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2枚)。

設問1 以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

(1) 多くの酵素反応では、酵素の特定のアミノ酸側鎖が関与する酸-塩基触媒作用により反応が開始する。この酸-塩基触媒作用に関与する代表的なアミノ酸3つについて、アミノ酸の名称、三文字表記、一文字表記、側鎖の構造を答えなさい。

(2) 下記にD-グルコースの構造を示した。次の問1), 2) に答えなさい。



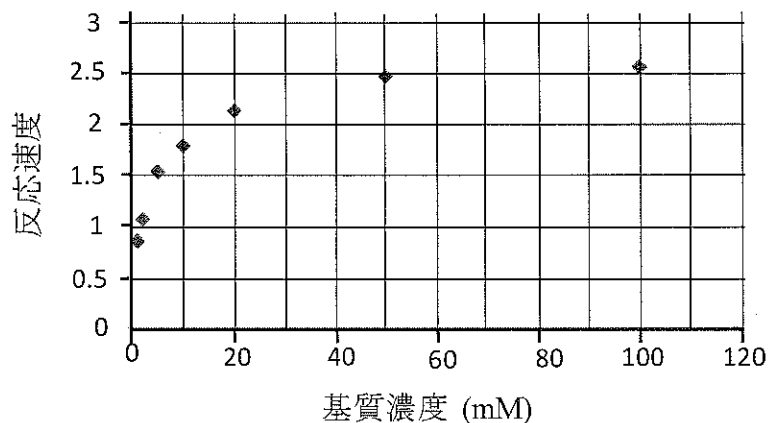
1) エナンチオマーの関係にある構造を1つ、エピマーの関係にある構造を2つ答えなさい。また、記載したエピマーどうしの関係を何と呼ぶか答えなさい。

2) 糖の立体化学の表記には、DL表記法が用いられる場合が多い。構造式からDL表記を決定する方法を答えなさい。

(3) 核酸に関する次の問1) ~ 3) に答えなさい。

- 1) ヌクレオチドとヌクレオシドの違いについて答えなさい。
- 2) 塩基はプリンとピリミジンに大別される。代表的な化合物名を各々2つ答えなさい。
- 3) DNA と RNA の化学的な構造の違いを2つ答えなさい。

(4) Michaelis-Menten 則を満たす酵素を用いて、基質濃度と反応速度の関係を調べたところ下図の結果を得た。この図を用いておおよその Michaelis 定数 (K_m 値) を求めなさい。また、その方法を図に線などを記入することにより示しなさい (定規等は用いなくてよい)。さらに同じ実験において、半分濃度の酵素量を用いた場合に予想される結果を答案用紙の図に×印でプロットしなさい。



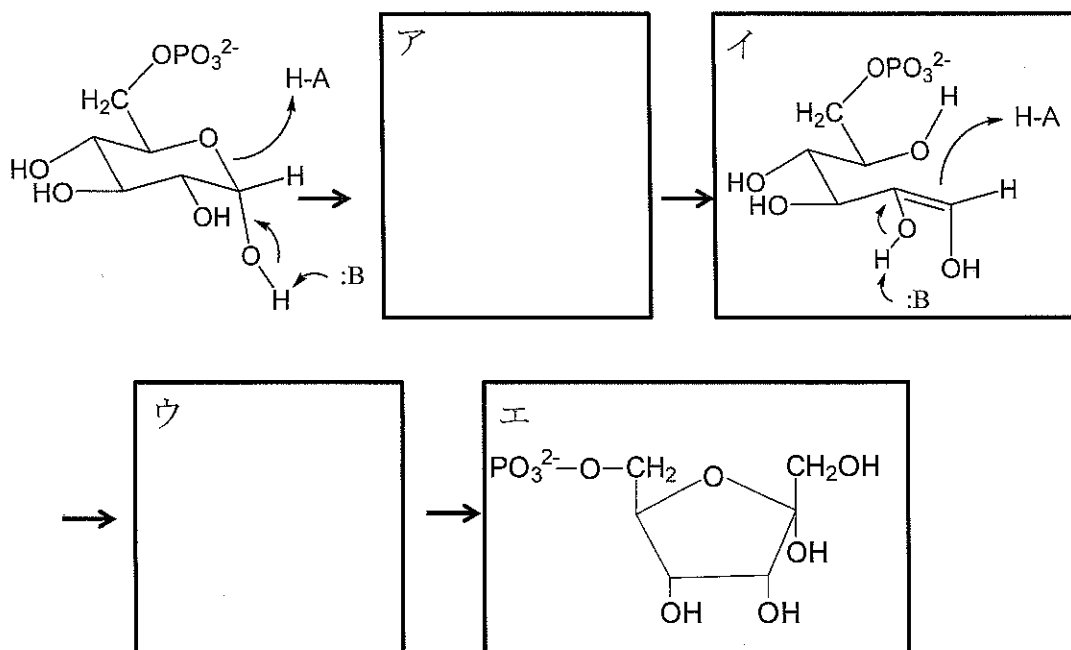
総合化学院 総合化学専攻

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 以下の問 (1) と (2) 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、ホスホグルコースイソメラーゼの反応機構を示した。なお H-A は酸触媒を、:B は塩基触媒を表す。反応中間体の構造を答案用紙の **ア** と **ウ** に各々書きなさい。また、**ア** の中間体から **イ** が生成する反応機構を表す矢印を **ア** に記載した構造に書きなさい。必要に応じ酸・塩基触媒も記入しなさい。同様に、**ウ** から **エ** が生成する反応機構を表す矢印を **ウ** に記載した構造に書きなさい。さらに生成物 **エ** の化合物名も答えなさい。



- (2) 下図に、脂肪酸のベータ酸化経路の一部の反応を示した。塩基触媒 B によるプロトンの引き抜きから反応を開始し、図中 O で囲った水素 (ヒドリド) が上に記載の補酵素に受け渡される。反応機構を表す矢印を **オ** に書きなさい。必要に応じ酸・塩基触媒も記入しなさい。本反応で生成する化合物の構造を答案用紙の **カ** と **キ** に各々書きなさい。さらに本反応で用いられる補酵素の名称を答えなさい。

