

平成30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29年8月9日(水) 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	3
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	3	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3枚)。

設問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。

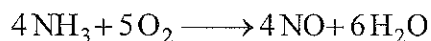
液体の定圧モル熱容量: $C_{pL} [\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}] = 62.6 + 234 \times 10^{-3} T$

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

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

ここで, T は温度 [K]である。常圧下, 50.0 °Cにおけるベンゼンの蒸発熱を求めなさい。

設問2 NH_3 を500 kmol day⁻¹で下図のプロセスに供給して, 次に示す NH_3 の酸化反応を実施する。



反応器には過剰率20.0%の O_2 が NH_3 に同伴して流入し, NH_3 の単通反応率は70.0%である。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される。

以下の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

- (1) 分離器から流出するNOと H_2O それぞれの流量 P_{NO} と $P_{\text{H}_2\text{O}}$ を求めなさい。
- (2) リサイクルされる NH_3 の流量 R 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} を求めなさい。
- (4) 分離器出口の O_2 の流量 P_{O_2} を求めなさい。

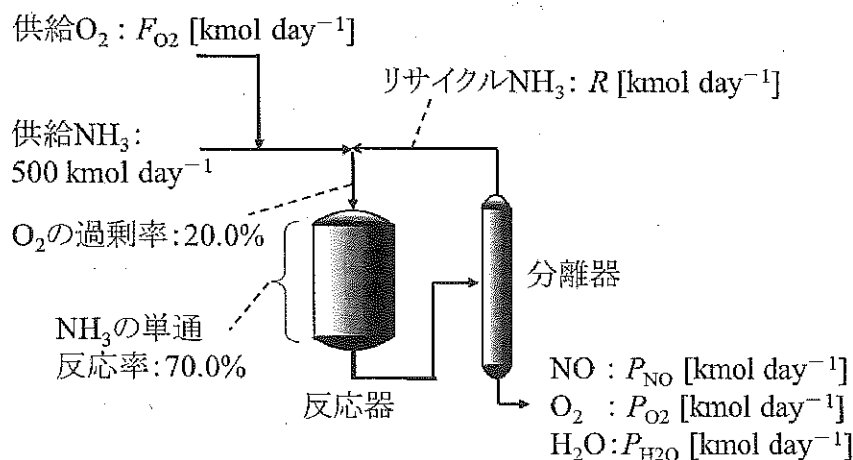


図 プロセスのフロー図

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3枚)。

設問3 A, B の2成分系で、一次元(z 方向)のみに濃度分布がある状況における拡散について考える。*Fick* の法則に基づく成分 A の固定座標系に対する物質流束 N_A [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] は次式で表すことができる。

$$N_A = -C_t D_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_A + N_B) \quad (\text{i})$$

ただし C_t [mol m^{-3}] は全モル濃度(A の濃度 C_A [mol m^{-3}] と B の濃度 C_B [mol m^{-3}] の和), D_{AB} [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] は拡散係数, x_A は成分 A のモル分率そして N_B [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] は成分 B の固定座標系に対する物質流束である。

ここで z 方向の長さが L [m] である領域について考える。領域の両端 ($z=0$ m, $z=L$ [m]) では成分 A のモル分率 x_A はそれぞれ x_{A1} , x_{A2} ($x_{A1} > x_{A2}$) に、成分 B のモル分率 x_B はそれぞれ x_{B1} , x_{B2} に保持されており、定常状態にあるものとする。 C_t , D_{AB} が一定である条件の下、領域内を成分 B が移動せず、成分 A のみが一方拡散する場合、 N_A は次の式(ii)で表すことができる。

$$N_A = \frac{C_t D_{AB}}{(x_B)_{lm} L} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (\text{ii})$$

ただし $(x_B)_{lm}$ は次の式(iii)で定義される x_{B1} , x_{B2} の対数平均である。

$$(x_B)_{lm} = \frac{x_{B1} - x_{B2}}{\ln(x_{B1} / x_{B2})} \quad (\text{iii})$$

成分 A の濃度が十分に低いとみなせる場合、式(ii) は次の式(iv) で近似することができる。

$$N_A = \frac{C_t D_{AB}}{L} (x_{A1} - x_{A2}) \quad (\text{iv})$$

式(iv)では物質流束のドライビングフォースがモル分率差であるという形になっている。

二重境界膜説に基づくガス吸収では、吸収対象成分が気相バルクから気相境界膜、液相境界膜を通過して液相バルクに吸収されると考えられている。同伴ガスの液相への吸収が無視できる時、気相境界膜、液相境界膜内では吸収対象成分のみが一方拡散しているとみなすことができる。

以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) 式(ii)を導出しなさい。
- (2) 20.0 °C, 1.01×10^5 Pa で、 N_2 に希薄な状態で存在する NH_3 を水で吸収させたところ、モル分率基準の気相境界膜物質移動係数 k_y , 液相境界膜物質移動係数 k_x はそれぞれ $0.210 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $2.50 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。気相境界膜、液相境界膜それぞれの厚さ δ_G [m], δ_L [m] を計算しなさい。ただし、 N_2 の水への溶解は無視でき、 NH_3 の水中での濃度は十分に低いものとする。また N_2 , NH_3 , 水の分子量はそれぞれ 28.0, 17.0, 18.0 とし、 NH_3 の N_2 中および水中の拡散係数はそれぞれ $2.11 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とする。気体定数は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、液相の密度については 1.00 g cm^{-3} で一定としてよい。
- (3) 問 (2) の条件で、境界膜内の気相抵抗の割合を求めなさい。ただし、20.0°Cにおける水に対する NH_3 の Henry 定数 m_H は 0.804 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3枚)。

設問1 以下の問(1)～(3)に答えなさい。ただし、気体定数 R は $8.314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ およびアボガドロ数 N_A は 6.022×10^{23} とする。また、原子量は $C=12.0$, $H=1.00$ および $D=2.00$ とする。

- (1) 120.0°C におけるメタン分子の根平均二乗速度 $\sqrt{u^2}$ を、有効数字3桁で求めなさい。
- (2) 水素(H_2)と重水素(D_2)の平均速度の比を、有効数字2桁で求めなさい。
- (3) ある分子振動において、基底状態のエネルギー準位とその一つ上の準位との間隔は $\Delta\epsilon=4.52\times 10^{-20}\text{J}$ であった。この分子のエネルギー状態はボルツマン分布に従うとき、 25°C における基底状態の分子数 N_0 と、その一つ上のエネルギー準位にある分子数 N_1 の比 N_1/N_0 を有効数字2桁で求めなさい。

設問2 1 mol の完全気体を考える。状態 $A(P_1, V_1, T_1)$ から状態 $B(P_2, V_2, T_2)$ への可逆的変化に伴うエントロピー変化を求めたい。ただし、 $T_1 < T_2$ である。そこで次の二つの経路を考えた。

(a) 状態 $A(P_1, V_1, T_1) \rightarrow$ 状態 $C(P_1, V_3, T_2) \rightarrow$ 状態 $B(P_2, V_2, T_2)$

(b) 状態 $A(P_1, V_1, T_1) \rightarrow$ 状態 $D(P_3, V_1, T_2) \rightarrow$ 状態 $B(P_2, V_2, T_2)$

このとき以下の問(1)～(4)に答えなさい。ただし、気体の定容モル熱容量および定圧モル熱容量をそれぞれ mC_V および mC_P とし、温度によらず一定とする。なお、 R, P, V および T は、それぞれ気体定数、圧力、体積および絶対温度とする。

- (1) 経路(a)の $A \rightarrow C$ および $C \rightarrow B$ の両過程において、系に与えられる熱量 q を求めなさい。また、経路(a)全体における系のエントロピー変化 ΔS を導出しなさい。
- (2) 経路(b)の $A \rightarrow D$ および $D \rightarrow B$ の両過程において、系に与えられる熱量 q を求めなさい。また、経路(b)全体における系のエントロピー変化 ΔS を導出しなさい。
- (3) 経路(a)および(b)における系のエントロピー変化 ΔS は等しいことを証明しなさい。
- (4) CおよびDの位置、および(a)の経路を実線で答案用紙の図に書き込みなさい。

総合化学院 総合化学専攻

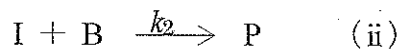
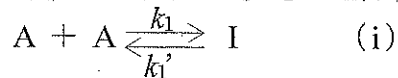
科目記号	B 1-2 (2/2)	試験科目	熱力学・反応速度論
------	-------------	------	-----------

(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3枚)。また、化学種Aの濃度を[A]で表す。

設問3 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 次の文章を読み、以下の1), 2) に答えなさい。

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



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

- [I]と[P]の変化速度を表す式を書きなさい。
- 定常状態の近似を用いて P の生成速度の式を求めた上で、 k_2 が k_1' より十分小さいときに全体として何次反応であるかを答えなさい。

(2) 次の文章を読み、以下の1), 2) に答えなさい。

衝突理論を用いて反応速度定数を考えた場合、速度定数 k_2 は以下の (iii) 式で表されるものとする。

$$k_2 = P\sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}} N_A \exp\left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{iii})$$

ここで、 P は立体因子、 σ は衝突断面積、 k はボルツマン定数、 μ は換算質量、 N_A はアボガドロ定数、 E_a は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は温度である。

- この式によって示される反応速度定数の温度依存性について、反応速度定数の温度依存性を示す式として広く知られるアレニウス式と異なる点、およびアレニウス式に近似できる場合の条件について説明しなさい。
- 立体因子 P の意味について簡単に説明しなさい。

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

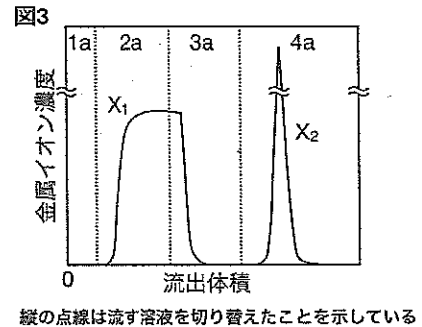
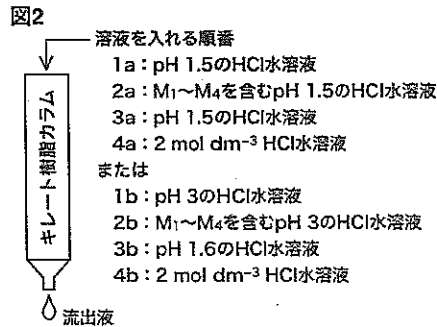
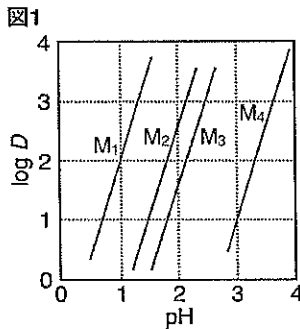
(注) 全設問に解答すること。解答は設問毎に別の答案用紙に記入すること(答案用紙2枚)。

設問1 以下の問題文を読み、問(1)～(6)に答えなさい。

キレート樹脂は金属イオンの選択的分離や貴金属回収、廃液処理などに利用されている。樹脂中のプロトン化したキレート RH_m が水溶液中の金属イオン M^{n+} と 1:1 錯体 MRH_{m-n} を形成する場合、この錯形成反応の濃度平衡定数 K は , 金属イオンの分配比 D は と表すことができる。

図1はあるキレート樹脂について、金属イオンに対する樹脂内キレート数が過剰の条件で計測された、四つの金属イオン $\text{M}_1 \sim \text{M}_4$ の $\log D$ と pH の関係を示している。このグラフから、これらの金属イオンの酸化数はいずれも であることが分かる。このキレート樹脂を入れたカラムに、図2の1a～4aの手順で水溶液を通し、流出した溶液中の金属イオン濃度を調べたところ、図3のように X_1 と X_2 の二つの分離されたピークを示す溶離曲線を得た。この結果から、 を他の三つの金属から完全に分離することができた。

次にカラム長を長くして、図2の1b～4bの手順で通液したところ、溶出時間の早い方から順に Y_1 から Y_4 の四つのピークが得られ、それぞれの金属イオンを分離することができた。このとき、 Y_1 は X_1 と同様に2bを通液中に見られた。 Y_2 と Y_3 はそれぞれ と に該当し、いずれも3bで溶離中に、 Y_4 は X_2 と同様に4bで溶離中に現れた。



- (1) 空欄 に適切な式を書きなさい。ただし、水溶液中の溶質濃度は $[\text{M}^{n+}]$ のように $[\]$ を用い、樹脂中の化学種の濃度は $\langle \text{RH}_m \rangle$ のように $\langle \ \rangle$ を用いて表しなさい。
- (2) $D = \langle \text{MRH}_{m-n} \rangle / [\text{M}^{n+}]$ と定義すると、空欄 にあてはまる式を、 K 、 $\langle \text{RH}_m \rangle$ および $[\text{H}^+]$ を用いて表しなさい。
- (3) 空欄 にあてはまる適切な数を答えなさい。
- (4) 空欄 , , にあてはまる金属イオンを答えなさい。
- (5) 図2で、溶液1aや1bを最初に流す理由を述べなさい。
- (6) Y_2 と Y_3 のピーク分離度は0.8で完全分離はできなかった。保持時間の差が6分、ピーク幅の比が $\text{Y}_2 : \text{Y}_3 = 2 : 3$ だったとき、 Y_2 と Y_3 のピーク幅をそれぞれ有効数字2桁で求め、単位をつけて答えなさい。また、計算過程も記入しなさい。

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 分光分析に関する以下の問(1), (2)に答えなさい。

(1) 以下の文章を読み, 1), 2)に答えなさい。

配位子 L は金属イオン M と結合し, 550 nm に吸収極大を持つ極めて安定な 1:2 錯体 ML_2 を形成する。いま, $1.20 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の L と $0 \sim 3.50 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の M を含む水溶液について, 光路長 1 cm のセルで 550 nm の吸光度 A_{550} と M の濃度 C_M の関係を調べたところ, $A_{550} = 18,300 \times (C_M / \text{mol dm}^{-3}) + 0.192$ を得た。したがって, L 自身も 550 nm に吸収を示し, そのモル吸光係数は であることが分かる。また, この水溶液中では全ての金属イオンが錯体となつていると考えられるので, 錯体 ML_2 のモル吸光係数は と求められる。

- 1) 下線部 2ヶ所で示したようにスペクトル分析においてはピーク波長が指標としてよく用いられる。ここで示した吸光度法を例として, ピーク波長を用いる理由を二つ挙げなさい。
- 2) 空欄 と にあてはまる値を有効数字 3 桁で求め, 単位をつけて答えなさい。また, 計算過程も記入しなさい。

(2) NMR 分光法について以下の 1) ~ 3) に答えなさい。

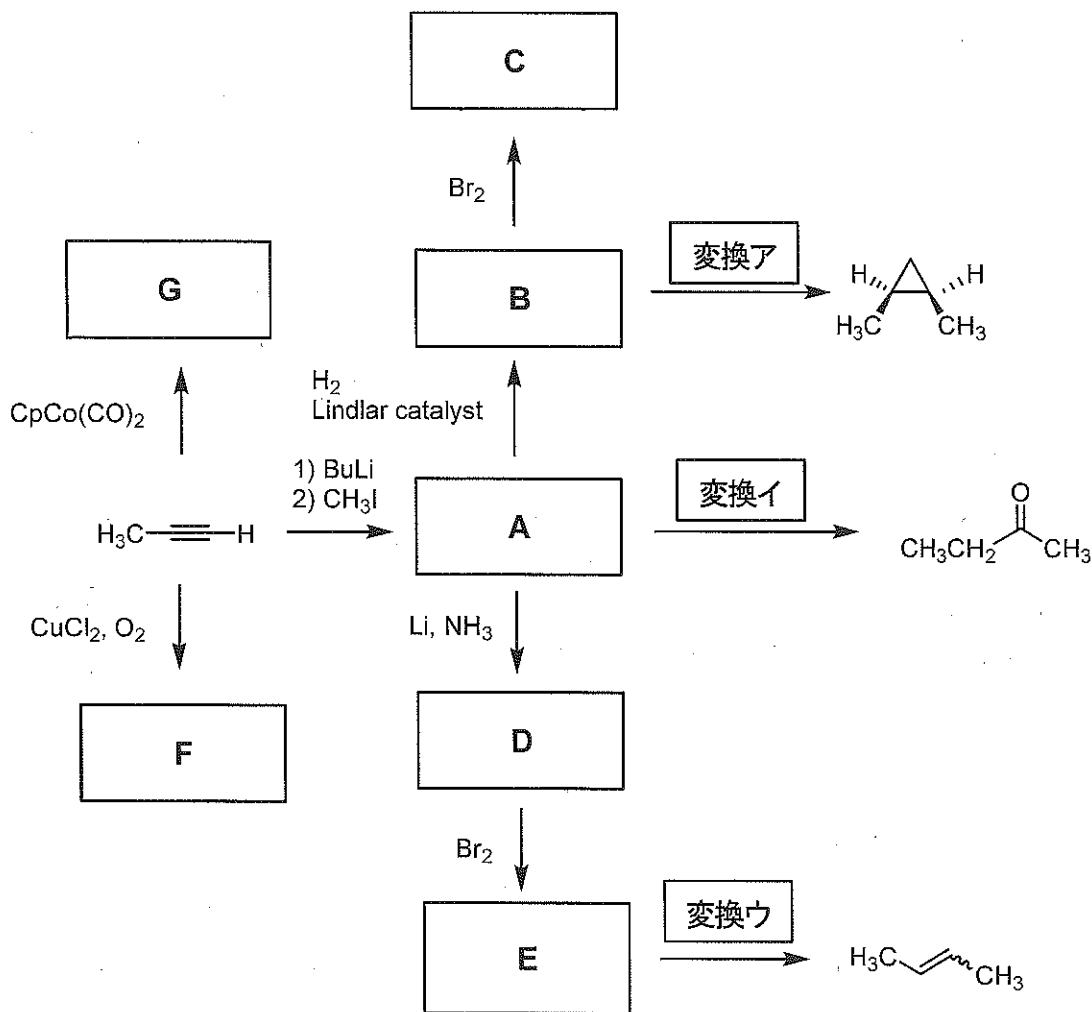
- 1) 以下の(a)および(b)の化合物は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて 1 本の共鳴線を示す。それぞれの構造式を示しなさい。
(a) $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ (b) $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$
- 2) パラジメトキシベンゼン $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて, 低磁場側の共鳴線の化学シフトのおおよその値を予測し, 答えなさい。
- 3) 分子式 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて共鳴線が 2 本観測された。このとき高磁場側の共鳴線は, singlet (S), doublet (D), triplet (T) のいずれの構造となるか答えなさい。

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 以下の反応スキームに関する問(1)～(5)に答えなさい。



- (1) 空欄の化合物 A ~ F の構造式を答えなさい。
- (2) 空欄の変換ア・イに必要な試薬 (一つとは限らない) を答えなさい。
- (3) 化合物 E の最も安定な配座について, C2からC3へ向かって見たニューマン投影式を書きなさい。
- (4) 生成物 G は三量化により得られた芳香族化合物であり, 二種類の位置異性体の混合物である。それぞれの構造を書きなさい。
- (5) 変換ウは金属マグネシウムを反応剤として用いる。この反応機構を説明しなさい。

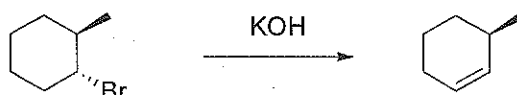
総合化学院 総合化学専攻

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 以下の問(1)～(3)に答えなさい。

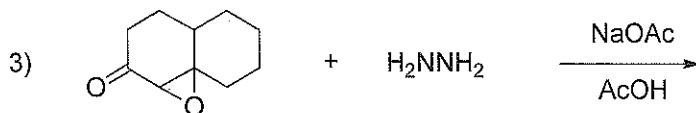
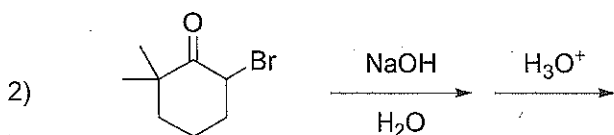
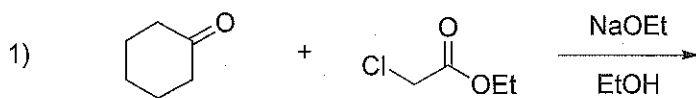
- (1) 以下に示す反応ではZaitsev則に反する脱離生成物が主に得られる。この理由を説明しなさい。



- (2) 以下の1)～5)に示す化合物に対し、適切な条件で芳香族求電子置換反応による臭素化を行った場合の主生成物を構造式で記しなさい(一つまたは二つ)。また、1)～3)について無置換のベンゼンに比べて反応性が向上しているか低下しているかを答えなさい。ただし、反応はモノ臭素化で止まるものとする。

- 1) アセトアニリド 2) ニトロベンゼン 3) 安息香酸
4) 4-メチルベンズアルデヒド 5) *m*-クロロトルエン

- (3) 以下の1)～3)に示す反応の反応機構を曲がった矢印を用いて示し、主生成物を構造式で記しなさい。



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2枚)。

設問1 酵素に関する以下の問(1)～(3)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5つについて、それぞれアミノ酸の名称、三文字表記、一文字表記、側鎖の構造を書きなさい。

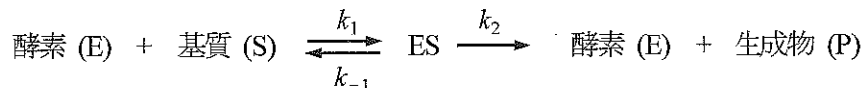
(2)様々な反応を触媒するうえで補因子を必要とする酵素も多い。例えば、脱水素反応でヒドライドイオンを受け取る補酵素 や は代表例である。また、チアミンピロリン酸は、補酵素として や の酵素反応に用いられ、 は、アミノ酸の異性化や脱炭酸反応に用いられる。

に該当する補酵素の名称と略号を書きなさい。また、 と に該当する酵素の名称を書きなさい。

(3) Michaelis-Menten 式 $v = \frac{k_2[E]_t[S]}{[S]+K_m}$ に関する、以下の問1)～4)に答えなさい。

なお、 v は反応速度、 $[E]_t$ は全酵素濃度、 $[S]$ は基質濃度、 $K_m = \frac{k_2+k_{-1}}{k_1}$ とする。

1) 下記の式から Michaelis-Menten 式を導く方法を書きなさい。



2) 基質が Michaelis 定数 (K_m) 値に対し大過剰存在する条件下では、Michaelis-Menten 式は基質濃度に依存しない式に単純化でき、最大速度 V_{\max} が得られる。その理由と単純化した式を書きなさい。

3) したがって、Michaelis-Menten 式は V_{\max} を用いて表すことができる。その式を書きなさい。

4) K_m 値は酵素の基質に対する親和性を示す指標となる。その理由を書きなさい。

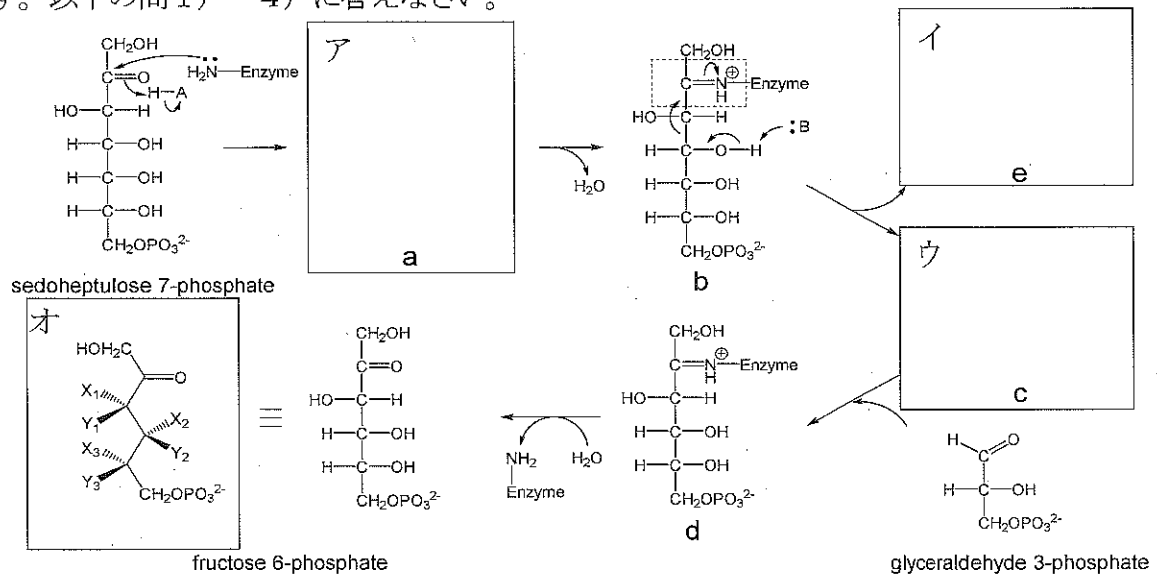
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	B 1 - 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 2 枚)。

設問 2 酵素の反応機構に関する以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 下図にペントースリン酸経路に見られる酵素であるアルド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, :NH₂ はあるアミノ酸残基の側鎖構造の一部を示す。以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。



1) 反応機構を示す矢印に従って反応中間体 a と c の構造をそれぞれ と に, 生成物 e の構造を に描きなさい。また, a から b への反応機構を示す矢印を に, c とグリセルアルデヒド 3-リン酸から d への反応機構を示す矢印を に描きなさい。なお, 矢印は枠からはみ出て描いても構わない。この反応中, b には点線の四角で示したようにプロトン化した 塩基構造が見られる。 に当てはまる名称を書きなさい。

2) 反応中間体 d からフルクトース 6-リン酸への反応機構を描きなさい。

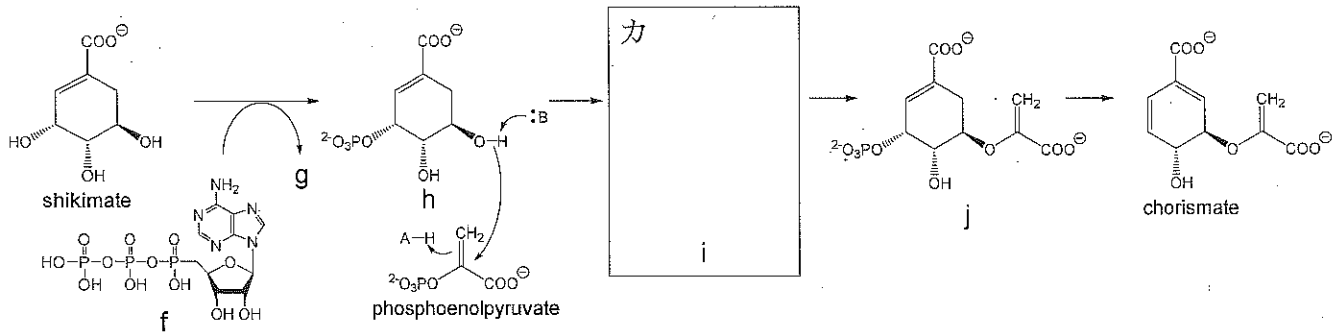
3) 図の 以外の化合物はフィッシャー投影式で示してある。フルクトース 6-リン酸の立体化学を考えて X₁₋₃, Y₁₋₃ の部分を書き, の構造を完成させなさい。

4) 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。また, 図のフルクトース 6-リン酸は D と L のどちらであるか答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

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

(2) 下図に芳香族アミノ酸の生合成の一部であるシキミ酸からコリスミ酸までの反応経路を示した。なお、H-Aは酸触媒を、:Bは塩基触媒を示す。以下の問1)～3)に答えなさい。



1) シキミ酸キナーゼはシキミ酸と化合物fからgとhへの反応を触媒する。反応機構を描きなさい。また、化合物fおよびgの名称および略号を書きなさい。

2) 次の酵素、5-エノールピルビルシキミ酸-3-リン酸合成酵素はhからjへの反応を触媒する。反応機構を示す矢印に従って反応中間体iの構造を に描きなさい。また、iからjの反応機構を示す矢印を に描きなさい。

3) コリスミ酸合成酵素は化合物jからコリスミ酸への反応を触媒する。反応機構を描きなさい。