

2025 年度 10 月入学, 2026 年度 4 月入学
室蘭工業大学大学院工学研究科
博士前期課程入学試験(一般入試)

学力試験問題

環境創生工学系専攻 化学生物工学コース
情報電子工学系専攻 共創情報学コース A 系
専門科目(化学生物基礎)

第 1 日

注意事項

1. 試験開始の合図があるまで, この冊子を開いてはいけません.
2. 問題冊子は, この表紙を含め合計 7 枚あります. 試験開始後, 問題用紙の不足や印刷の不良に気づいた場合は, 直ちに監督員に申し出てください. 問題冊子は持ち帰って構いません.
3. 次の 6 科目すべてに解答してください.
 - A-1 [物理化学]
 - A-2 [無機分析化学]
 - A-3 [有機化学]
 - A-4 [生物化学]
 - A-5 [生物工学]
 - A-6 [プロセス工学]
4. 答案用紙は 6 枚です. 各科目に答案用紙を 1 枚使用してください. 各答案用紙に科目名, 受験番号を必ず記入してください. 6 科目すべての科目の答案用紙を提出してください. 氏名を記入してはいけません. 解答スペースが不足する場合は, 裏面にも記載があることを明記した上で, 裏面を使ってください.
5. 草案用紙は 1 枚です. 草案用紙は持ち帰って構いません.

A-1 [物理化学](50点)

[1] 次の①～③の原子やイオンについて、例にならって、それぞれの陽子数、中性子数、ならびに基底状態の電子配置を答えよ。

(例) $^{12}_6\text{C}$: 陽子数 6, 中性子数 6, 電子配置 $1s^2 2s^2 2p^2$

① $^{56}_{26}\text{Fe}$ ② $^{23}_{11}\text{Na}^+$ ③ $^{34}_{16}\text{S}^{2-}$

[2] H_2 の燃焼反応 $\text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ に関する以下の問い(1)および(2)に答えよ。なお、この反応の 298 K における標準反応エンタルピーは $\Delta_r H^\circ_{298} = -241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるとする。解答にあたっては kJ mol^{-1} を単位として小数第一位まで示すこと。

(1) 水の蒸発エンタルピーは $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298} = 44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。反応 $\text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の標準反応エンタルピーを求めよ。

(2) 353 K における H_2 の燃焼反応 $\text{H}_2(\text{g}) + (1/2)\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ_{353}$ を求めよ。なお、定圧熱容量 C_p は $\text{H}_2(\text{g}) : 28.8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\text{O}_2(\text{g}) : 29.4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, および $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) : 33.6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、温度依存性はないものとする。

A-2 [無機分析化学](50点)

[1] 以下の文章を読み、問い(1)および(2)に答えよ。

14族元素には第1周期から順に炭素(C)、(①)、ゲルマニウム(Ge)、(②)、鉛(Pb)が存在する。これらの元素は最外殻に(③)個の電子を持つ。(①)は電気的には(④)の性質を示し、情報機器に欠かせない元素である。(①)は、単結晶中で(⑤)混成軌道による(⑥)結合を形成し、その結晶構造は(⑦)型となる。鉛(Pb)のイオンにおいて(⑧)が安定であるのは、(⑨)効果で説明できる。このためPb⁴⁺は強い(⑩)剤としてはたらく。

(1) 上記文章中の空欄(①)～(⑩)に当てはまる適切な語などを語群から選び、答えよ。

【語群】

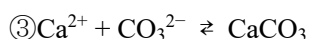
Pb²⁺, Pb³⁺, Pb⁴⁺, sp², sp³, 絶縁体, 半導体, ケイ素(Si), ガリウム(Ga), スズ(Sn)

還元, 酸化, 不活性電子対, イオン, 共有, 金属, 岩塩, ダイヤモンド, 2, 3, 4

(2) Pb₂O₃中には(⑧)とPb⁴⁺が含まれる。その存在比((⑧):Pb⁴⁺)を答えよ。

[2] 以下の問い(1)～(4)に答えよ。

(1) 下記の化学反応式①～③において塩基としてはたらいっている物質をそれぞれ答えよ。



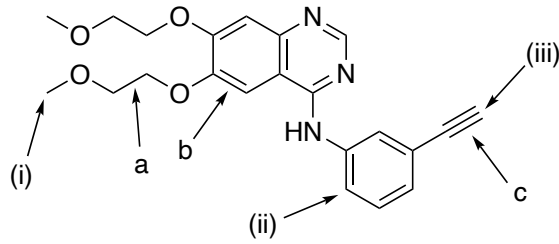
(2) 75 °Cにおいて水のイオン積 K_w は $10^{-12.7} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ となる。75 °Cの純水のpHを求めよ。なお、純水に不純物は含まれないものとする。

(3) フッ化物イオン(F⁻)の塩基解離定数 K_b を求めよ。なお、25 °Cにおけるフッ化水素の酸解離定数 K_a は $10^{-3.2} \text{ mol L}^{-1}$ 、水のイオン積 K_w は $10^{-14.0} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とし、塩基解離定数は $\text{p}K_b$ 値で解答せよ。

(4) エチレンジアミン四酢酸は塩基性水溶液中で金属イオンと錯体を生成しやすい。この現象を「四塩基酸」, 「解離」 および「配位」の3つの語をすべて用いて説明せよ。

A-3 [有機化学](50点)

[1] 次の分子(Erlotinib)の結合状態について以下の問い(1), (2)に答えよ.



(1) 矢印で示された原子(i)~(iii)の混成状態を次の(A)~(D)からそれぞれ選べ. また, それぞれの原子の周りのおおよその結合角を(E)~(H)からそれぞれ選べ.

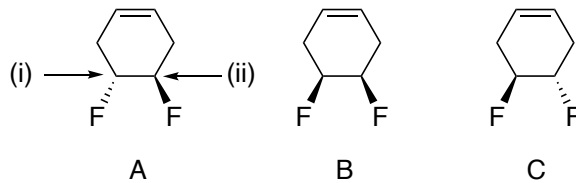
混成状態: (A) sp^3 混成 (B) sp^2 混成 (C) sp 混成 (D) 混成していない
 結合角: (E) 180° (F) 120° (G) 109.5° (H) 90°

(2) a, b, c の結合について, 結合距離の長い順に左から記号で書け.

[2] 次の化合物(a)~(c)について, 沸点の高いものから順に左から記号で書け.

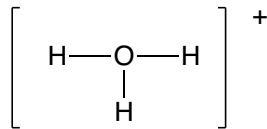
(a) *n*-octane (b) 2,2,4-trimethylpentane (c) 2-methylheptane

[3] 以下の化合物A~Cについて以下の問い(1)~(4)に答えよ.

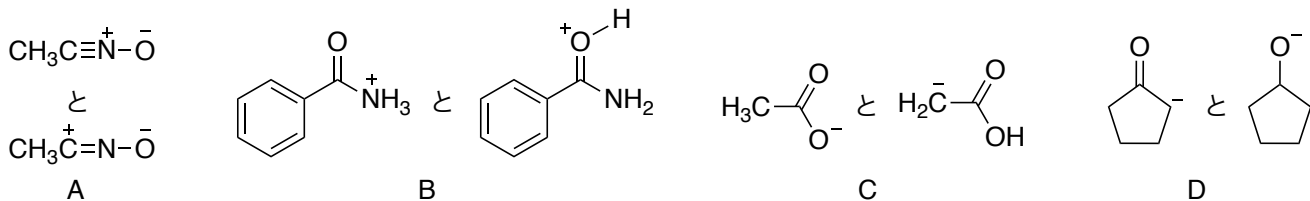


- (1) 化合物Aにおいて, 矢印で示された不斉炭素(i)と(ii)の絶対配置をRまたはSでそれぞれ示せ.
- (2) 互いにエナンチオマーの関係にある化合物の組み合わせを記号で示せ.
- (3) Aとジアステレオマーの関係にある化合物を記号で示せ.
- (4) メソ体の化合物を記号で示せ.

[4] 次のイオン中に含まれるH原子およびO原子の形式電荷をそれぞれ示せ.



[5] 次の二つの構造の組み合わせA~Dのうち, 正しい共鳴構造である組み合わせを示せ.



A-4 [生物化学](50点)

[1] 次の問い (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 中性付近の水溶液中でのアラニン (側鎖 CH_3 -) の構造式を示せ。
- (2) 2つのアミノ酸が結合してできるジペプチドの構造式をアラニンとバリン (側鎖 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -) を使って示せ。
- (3) 次の文章の空欄 (A) と (B) に入る適当な語句を記せ。

α -ヘリックスはタンパク質の二次構造の 1 つであり、アミノ酸配列は α -ヘリックスの形成に大きく影響する。アミノ酸の中にはヘリックスを作りにくいものがある。特に、(A) 残基は側鎖分子内で環状構造をとるため水素結合の形成に関与できず、ヘリックス構造を壊したり歪めたりする傾向がある。また (B) 残基は、側鎖の体積が小さく主鎖構造が自由なコンホメーションを取れるので、ヘリックスの形成を阻害する傾向がある。

[2] 次の文章の空欄 (A) ~ (D) に入る適当な語句、文字または塩基配列を記せ。

- (1) 核酸の基本単位の構造の例を図 1 に示す。この分子の名称は (A) 酸といい、略語 (アルファベット 3 文字) で (B) と記す。
- (2) 4 種類の細菌から DNA を単離し、各細菌の DNA の塩基組成を調べた。結果は、細菌 α ではシトシンが 44%、細菌 β ではシトシンが 33%、細菌 γ ではチミンが 44%、細菌 δ ではチミンが 33%であった。細菌 α から δ の中で DNA の融解温度 (T_m) が最も高いものは細菌 (C) である。
- (3) 塩基配列 5'-GACTCCTAAGTT-3' を持つ一本鎖 DNA に相補的な RNA 鎖の配列は 5'- (D) -3' である。

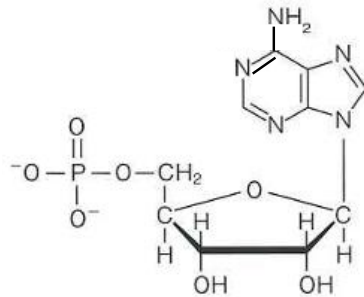


図 1

[3] 次の文章の空欄 (A) と (B) に入る適当な語句を記せ。

- (1) パルミチン酸 (16:0)、ステアリン酸 (18:0)、アラキジン酸 (20:0)、パルミトレイン酸 (16:1)、リノール酸 (18:2)、 α -リノレン酸 (18:3)、エイコサペンタエン酸 (EPA) (20:5) の 7 種類の脂肪酸の中で融点が最も高い脂肪酸は (A) である。
- (2) 脂質が体液中で安定に存在するには、水溶性を付与するタンパク質と結合したかたちが必要である。血中では、脂質はタンパク質と結合した顆粒状で存在し、この様態を (B) という。

A-5 [生物工学] (50点)

[1] 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

分子生物学におけるセントラルドグマは 1958 年にクリックによって提唱された。【語群】のキーワードを全て用いてセントラルドグマの定義を説明せよ。

【語群】 DNA, RNA, 遺伝情報, タンパク質, 転写, 複製, 翻訳

[2] 次の文章を読み、以下の問い(1)～(4)に答えよ。

細胞分裂により細胞は増加する。分裂から次の分裂までを細胞周期とよび、これは4つの時期(A) (G1期, G2期, M期, S期)から構成されている。また、細胞周期から外れる静止期(G0期)も存在し、このG0期は細胞によって、(B) 細胞周期への復帰ができる可逆的な状態と、(C) 復帰ができない不可逆的な状態があることが知られている。

(1) 下線(A)について、(i) 間期とよばれる時期を全て選んで細胞周期の順に答えよ。また、(ii) 分裂期とよばれる時期を全て選んで答えよ。

(2) 静止期の細胞が増殖刺激を受けた時の細胞周期について最も適切なものを次の①～⑤の中から1つ選択し、番号で答えよ。

- ① G0期 → G2期 → M期 → G1期 → S期 → G1期
- ② G0期 → M期 → G2期 → S期 → G1期 → G0期
- ③ G0期 → G1期 → S期 → M期 → G2期 → G1期
- ④ G0期 → G1期 → S期 → G2期 → M期 → G1期
- ⑤ G0期 → S期 → G1期 → M期 → G2期 → G1期

(3) G0期の細胞について、下線(B)に属するものと下線(C)に属するものを次の【語群】からそれぞれ全て選んで答えよ。

【語群】 肝細胞, 骨細胞, 組織幹細胞, 神経細胞, 老化細胞

(4) 細胞周期進行はチェックポイントとよばれる機構によって監視を受けているが、これに関する次の記述のうち正しい記述を次の①～⑤の中から全て選択し、番号で答えよ。

- ① ほ乳類ではG1チェックポイントのみが知られている。
- ② チェックポイントを通過するのに重要なタンパク質で、サイクリンと結合して機能するのはCdkである。
- ③ 機能が亢進すると発がんのリスクが高まる。
- ④ チェックポイントにおいて異常が修復できないと、細胞はネクローシスを起こして死ぬ。
- ⑤ 異常を感知したら、細胞周期を停止させる。

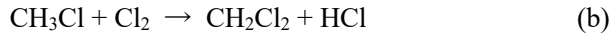
[3] 以下の括弧に当てはまる正しい用語を【語群】から選べ。

代表的な微生物の固定化法には、担体結合法、(①), (②)があり、グルタルアルデヒドのような一分子内に二つ以上の反応性官能基を有する架橋剤を用いることで、細胞(酵素)同士を連結させることができる固定法を(①)という。また、担体の格子構造内部に微生物を閉じ込める固定法を(②)という。

【語群】 包括法, 架橋法, 共有結合法, イオン結合法, 吸着法, 分子結合法

A-6 [プロセス工学] (50点)

[1] メタンを高温で塩素化させて塩化メチルと塩化メチレンの混合物を得る。図1はプロセスの概略を示す。反応器の入口(図中の①)で、反応物である(A)メタンと塩素の物質量の比を5:1に設定する。反応器では、次式(a), (b)で表される反応が起こり、(B)塩素の単通転化率は100%であるとする。



反応器から出る(図中の②)混合ガス中の(C)塩化メチルと塩化メチレンの物質量の比が4:1となるようにする。この混合ガスを冷却器へ送り、そこで凝縮した塩化メチルと塩化メチレンをすべて取り出す。冷却器から出た混合ガスを吸収塔へ送り、塩化水素のみを水により完全に吸収させて塩酸とする。吸収塔から出たガス(メタン)はリサイクルし、外部から供給するメタンと塩素の混合ガスとともに反応器へ入れる。(D)塩化メチルと塩化メチレンの混合物を連続的に 100 kmol h^{-1} で得る。このようなプロセスについてプロセス計算を行うとき以下の問い(1)～(8)に答えよ。

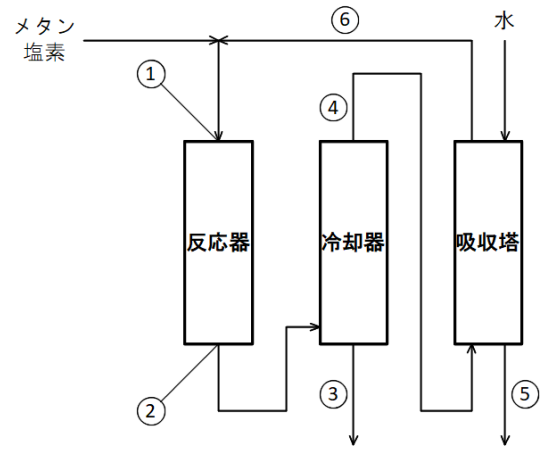


図1 プロセスのフローシート

- (1) 塩化メチルと塩化メチレンの混合物および塩酸それぞれの取出口に当たる場所をプロセスのフローシートにおける③～⑥から選び、番号で記せ。
- (2) 反応器入口(図中の①)でのメタン、塩素、塩化メチル、塩化メチレンおよび塩化水素のモル流量 (kmol h^{-1}) をそれぞれ $F_{\text{in}}(\text{CH}_4)$, $F_{\text{in}}(\text{Cl}_2)$, $F_{\text{in}}(\text{CH}_3\text{Cl})$, $F_{\text{in}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, $F_{\text{in}}(\text{HCl})$ とする。また、反応器出口(図中の②)でのメタン、塩素、塩化メチル、塩化メチレンおよび塩化水素のモル流量 (kmol h^{-1}) をそれぞれ $F_{\text{out}}(\text{CH}_4)$, $F_{\text{out}}(\text{Cl}_2)$, $F_{\text{out}}(\text{CH}_3\text{Cl})$, $F_{\text{out}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$, $F_{\text{out}}(\text{HCl})$ とする。これら5つの成分について反応器入口出口間で物質基準の収支式を記せ。ただし、反応(a), (b)による塩素の消費速度 (kmol h^{-1}) の大きさをそれぞれ x , y とせよ。
- (3) 問題文中の下線部(A)を、(2)での記号を用いて式で示せ。
- (4) 問題文中の下線部(B)を、(2)での記号を用いて式で示せ。
- (5) 問題文中の下線部(C)を、(2)での記号を用いて式で示せ。
- (6) 問題文中の下線部(D)を、(2)での記号を用いて式で示せ。
- (7) 吸収塔からのリサイクルガスについてメタンのモル流量 (kmol h^{-1}) を算出せよ。
- (8) 外部から供給する混合ガスについてメタンと塩素それぞれのモル流量 (kmol h^{-1}) を決定せよ。

[A-1] 物理化学

[1]

【出題意図】原子・イオンの構造に関する知識を問う。

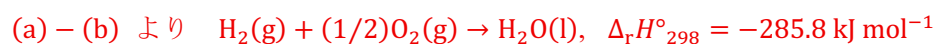
【解答例】

- ① ${}_{26}^{56}\text{Fe}$: 陽子数 26, 中性子数 30, 電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
② ${}_{11}^{23}\text{Na}^+$: 陽子数 11, 中性子数 12, 電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6$
③ ${}_{16}^{34}\text{S}^{2-}$: 陽子数 16, 中性子数 18, 電子配置 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

[2]

【出題意図】化学反応の反応エンタルピーに関する知識を問う。

【解答例】



(2) C_p の単位が $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ であることに注意して,

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H^\circ_{353} &= \Delta_{\text{r}}H^\circ_{298} + \int_{298}^{353} \left(33.6 - 28.8 - \frac{29.4}{2} \right) \times 10^{-3} dT = -241.8 + (-9.9) \times 10^{-3} \times (353 - 298) \\ &= -242.3 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

[A-2] 無機分析化学

[1]

【出題意図】 14 族元素の化学的性質に関する基礎的な知識を問う

【解答例】

- (1) ①ケイ素 (Si), ②スズ (Sn), ③ 4, ④半導体, ⑤ sp^3 , ⑥共有, ⑦ダイヤモンド, ⑧ Pb^{2+} , ⑨不活性電子対, ⑩酸化
- (2) (⑨ (Pb^{2+})) : $Pb^{4+} = 1 : 1$

[2]

【出題意図】 酸と塩基および錯生成反応に関する基礎的な知識を問う

【解答例】

- (1) ① NH_3 , ② Cl^- , ③ CO_3^{2-}
- (2) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ となるので、 $[H^+] = [OH^-]$
したがって、 $[H^+][OH^-] = [H^+]^2 = K_w$
 $-\log [H^+]^2 = -\log K_w$
 $2pH = -\log 10^{-12.7}$
 $pH = 6.35 \approx 6.4$
- (3) $K_a \times K_b = K_w$ より、
 $K_b = K_w / K_a = 10^{-14.0} / 10^{-3.2}$
 $K_b = 10^{-10.8} \text{ mol L}^{-1}$
 $pK_b = -\log K_b = 10.8$
- (4) 四塩基酸であるエチレンジアミン四酢酸 (H_4Y) は、塩基性水溶液中で H^+ を 解離することで、 Y^{4-} となる。この Y^{4-} 中の COO^- や N 原子が金属イオンに 配位することで錯体が生成する。そのため、 H_4Y は塩基性水溶液中で金属イオンと錯体を生成しやすいといえる。

[A-3] 有機化学

[1]

【出題意図】

有機化合物の構造と結合，混成状態の理解を問う．

【解答例】

(1) (i) A, G (ii) B, F (iii) C, E (2) $a > b > c$

[2]

【出題意図】

有機化合物の構造と沸点の関係に対する理解を問う．

【解答例】

$a > c > b$

[3]

【出題意図】

有機化合物の立体化学に関する理解を問う．

【解答例】

(1) (i) R (ii) R

(2) A, C

(3) B

(4) B

[4]

【出題意図】

有機化合物の形式電荷に関する理解を問う．

【解答例】

O; +1 H; 0

[5]

【出題意図】

有機化合物の共鳴構造に関する理解を問う．

【解答例】

A

[A-5] 生物工学

[1]

【出題意図】 セントラルドグマに関する基礎的な理解を問う。

【解答例】

遺伝情報が DNA→RNA→タンパク質の順に流れるという考えで、全ての生物に共通の基本原則である。DNA→DNAを複製、DNA→RNAを転写、RNA→タンパク質を翻訳とよぶ。

[2]

【出題意図】 細胞が増殖する際の細胞周期について基礎的な理解を問う。

【解答例】

(1) (i) G1 期→S 期→G2 期 (ii) M 期

(2) ④

(3) (B) 肝細胞, 組織幹細胞 (C) 骨細胞, 神経細胞, 老化細胞

(4) ②, ⑤

[3]

【出題意図】 微生物や細胞の固定法について基礎的な理解を問う。

【解答例】

①: 架橋法, ②: 包括法

[A-6] プロセス工学

【出題意図】

化学工業生産における化学プロセスの概略的な理解と、プロセス計算の基礎である物質収支への知識の適用を問う。

【解答例】

(1)

塩化メチルと塩化メチレンの混合物：③，塩酸：⑤

(2)

$$\text{メタン} : F_{\text{in}}(\text{CH}_4) - F_{\text{out}}(\text{CH}_4) - x = 0$$

$$\text{塩素} : F_{\text{in}}(\text{Cl}_2) - F_{\text{out}}(\text{Cl}_2) - x - y = 0$$

$$\text{塩化メチル} : F_{\text{in}}(\text{CH}_3\text{Cl}) - F_{\text{out}}(\text{CH}_3\text{Cl}) + x - y = 0$$

$$\text{塩化メチレン} : F_{\text{in}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) - F_{\text{out}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) + y = 0$$

$$\text{塩化水素} : F_{\text{in}}(\text{HCl}) - F_{\text{out}}(\text{HCl}) + x + y = 0$$

(3)

$$F_{\text{in}}(\text{CH}_4) / F_{\text{in}}(\text{Cl}_2) = 5$$

(4)

$$(x + y) / F_{\text{in}}(\text{Cl}_2) = 1.00 \quad \text{または} \quad F_{\text{out}}(\text{Cl}_2) = 0$$

(5)

$$F_{\text{out}}(\text{CH}_3\text{Cl}) / F_{\text{out}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 4$$

(6)

$$F_{\text{out}}(\text{CH}_3\text{Cl}) + F_{\text{out}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 100 \text{ kmol h}^{-1}$$

(7)

$$F_{\text{out}}(\text{CH}_4) = 500 \text{ kmol h}^{-1} = \text{リサイクルするメタンの流量}$$

(8)

$$F_{\text{in}}(\text{CH}_4) = 600 \text{ kmol h}^{-1}$$

$$F_{\text{in}}(\text{Cl}_2) = 120 \text{ kmol h}^{-1}$$

$$\text{メタン} : 600 - 500 = 100 \text{ kmol h}^{-1}$$

$$\text{塩素} : 120 - 0 = 120 \text{ kmol h}^{-1}$$

参考

$$F_{\text{in}}(\text{CH}_4) = 600, F_{\text{in}}(\text{Cl}_2) = 120, F_{\text{in}}(\text{CH}_3\text{Cl}) = 0, F_{\text{in}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0, F_{\text{in}}(\text{HCl}) = 0,$$

$$F_{\text{out}}(\text{CH}_4) = 500, F_{\text{out}}(\text{Cl}_2) = 0, F_{\text{out}}(\text{CH}_3\text{Cl}) = 80, F_{\text{out}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 20, F_{\text{out}}(\text{HCl}) = 120,$$

$$x = 100, y = 20 \quad (\text{単位はすべて kmol h}^{-1})$$

2025 年度 10 月入学, 2026 年度 4 月入学
室蘭工業大学大学院工学研究科
博士前期課程入学試験(一般入試)

学力試験問題

環境創生工学系専攻 化学生物工学コース
情報電子工学系専攻 共創情報学コース A 系

専門科目

第 2 日

注意事項

1. 試験開始の合図があるまで, この冊子を開いてはいけません.
2. 問題冊子は, この表紙を含め合計 9 枚あります. 試験開始後, 問題用紙の不足や印刷の不良に気づいた場合は, 直ちに監督員に申し出てください. 問題冊子は持ち帰って構いません.
3. 次の 6 科目から 3 科目を選択して解答してください.
 - B-1 [物理化学]
 - B-2 [無機分析化学]
 - B-3 [有機化学]
 - B-4 [生物化学]
 - B-5 [生物工学]
 - B-6 [プロセス工学]
4. 答案用紙は 3 枚です. 各科目に答案用紙を 1 枚使用してください. 各答案用紙に科目記号, 科目名, 受験番号, 選択問題記号(受験する科目に選択問題がある場合)を必ず記入してください. 氏名を記入してはいけません. 解答スペースが不足する場合は, 裏面にも記載があることを明記した上で, 裏面を使ってください.
5. 選択問題がある場合は, 指定された問題数だけ解答してください.
6. 試験終了後, すべての答案用紙を提出してください.
7. 草案用紙は 1 枚です. 草案用紙は持ち帰って構いません.

B-1 [物理化学](100 点)

以下の [1] ~ [3] の問いに答えよ。なお、計算問題は有効数字 3 桁で解答せよ。必要であれば、 $\ln 2.00 = 0.693$, $\ln 3.00 = 1.10$, $\ln 5.00 = 1.61$, $\ln 10.0 = 2.30$ (おなじく, $e^{0.693} = 2.00$, $e^{1.10} = 3.00$, $e^{1.61} = 5.00$, $e^{2.30} = 10.0$) であるとして計算せよ。

[1] ある物質の 100 kPa のもとでの融点が 400 K であるとする。この物質の結晶を 100 kPa のもとで 200 K から加熱していき、400 K で融解して液体になるまでのエンタルピー変化およびエントロピー変化を考える。この物質の結晶状態の定圧熱容量が $C_p = 30.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で温度に依存せず一定であるとするとともに、この物質の融解エンタルピーが $\Delta H_{\text{melt}} = 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるとして、以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。

- (1) 結晶状態を維持したままで 200 K から 400 K まで加熱した場合のエンタルピー変化 ΔH_{sol} , およびエントロピー変化 ΔS_{sol} を求めよ。
- (2) この物質が 400 K で融解する際のエントロピー変化 ΔS_{melt} を求めよ。
- (3) この物質を 200 K から 400 K まで加熱し、すべて融解して液体になるまでのエンタルピー変化 ΔH_{total} およびエントロピー変化 ΔS_{total} を求めよ。

[2] 溶液中の化学反応 $A \rightarrow B$ を考える。この反応が A の一次反応速度式に従い、かつ A の初期濃度が $[A]_0 = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, 温度 200 K における一次反応速度定数 $k_{200} = 1.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるとして、以下の問い (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) この反応の温度 200 K における A の初期消失速度 v_0 を求めよ。
- (2) 温度 200 K におけるこの反応の反応開始 1000 min 後の A の濃度 $[A]_{1000}$ を求めよ。
- (3) この反応の温度 200 K における A の半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。
- (4) この反応の温度 250 K における一次反応速度定数が $k_{250} = 1.61 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ であった。この反応の反応速度定数の温度依存性がアレニウスの式に従うとして、この反応の活性化エネルギー E_a を求めよ。

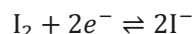
[3] 1,2-ジブロモエタン (DE) と 1,2-ジブロモプロパン (DP) のみで満たされたある容器を 358 K に保ち、DE と DP の混合溶液と DE と DP の混合気体との間で気液平衡に達しているとする。純粋な DE および DP の蒸気圧をそれぞれ P_{DE}^* , P_{DP}^* とし、混合溶液中ならびに混合気体中の DE のモル分率をそれぞれ x , y とし、以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。ただし、気相 (DE と DP の混合気体) 中の DE および DP は理想気体とみなせるとし、DE と DP との混合溶液は理想溶液と考えてよい。

- (1) この容器中の混合気体の全圧 P を P_{DE}^* , P_{DP}^* および x を用いて示せ。
- (2) 混合気体の全圧 P を測定したところ、18.9 kPa であった。このときの混合溶液中の DE のモル分率 x の具体的な数値を求めよ。ただし、358 K における純粋な DE および DP の蒸気圧はそれぞれ $P_{\text{DE}}^* = 22.9 \text{ kPa}$, $P_{\text{DP}}^* = 17.0 \text{ kPa}$ であるとする。
- (3) (2) のときの混合気体中の DE のモル分率 y の具体的な数値を求めよ。

B-2 [無機分析化学](100点)

[1] 以下の文章を読み、問い(1)～(3)に答えよ。

ヨウ素の標準電極電位(標準還元電位： E°)は、



の反応に対して、 $E^\circ = 0.54 \text{ V}$ と与えられる。

標準電極電位がこの値より **a** 物質はヨウ素によって **b** され、逆に **c** 物質はヨウ化物イオンによって **d** される。たとえば、e ヨウ化カリウム水溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を加えるとヨウ素が生成する。 また、f ヨウ素の水溶液にチオ硫酸ナトリウム水溶液を加えるとヨウ化物イオンが生じる。 ヨウ素とヨウ化物イオンのかかわる酸化還元反応を利用して、対象とする物質の未知濃度を見積もることができる。このような定量分析はヨードメトリーとよばれる。

(1) 文中の空欄 a～d に入る適切な語を答えよ。

(2) 下線部 e と f の反応を化学反応式で表せ。

(3) 濃度未知の硫酸銅(II)水溶液 50.0 cm^3 に過剰量のヨウ化カリウムを加えて溶かし、ヨウ素を生成させた。これを 0.10 mol dm^{-3} のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、当量点までに 48.5 cm^3 を要した。はじめの硫酸銅(II)水溶液の濃度を計算せよ。

[2] 鉄鋼試料 0.425 g を酸に溶かした後、鉄鋼試料に含まれているマンガンを酸化して過マンガン酸イオンにした。この過マンガン酸イオンを含む溶液をメスフラスコで 100 cm^3 に希釈し、光路長 2.0 cm の石英セルを用いて 520 nm での吸光度を測定したところ 0.80 であった。鉄鋼中のマンガンの割合を%で答えよ。 520 nm における過マンガン酸イオンのモル吸光係数を $2235 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、マンガンの原子量を 54.9 とする。

[3] 以下の文章を読み、問い(1)～(5)に答えよ。

酸化チタン TiO_2 は光触媒や光電極として有名な結晶である。還元処理をした n 型半導体としてルチル型の酸化チタンと白金を電極として電解質水溶液に浸漬し、白金電極に -0.5 V 程度のバイアスを加え、同時に酸化チタンにそのバンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーをもつ光を照射すると、水の分解が起こり水素と酸素が発生する。これを **A** 効果という。

(1) TiO_2 を還元処理すると n 型半導体となる理由を説明せよ。

(2) TiO_2 にはルチル型以外に代表的な結晶型が 2 つある。いずれかひとつを答えよ。

(3) **A** に入る適切な語または語句を答えよ。

(4) ルチル型の酸化チタンのバンドギャップエネルギー (E_{gap}) は 3.0 eV である。エネルギー (E) と波長 (λ) の関係は、プランク定数 ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) と光速 ($c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) を用いて以下の式で表される。

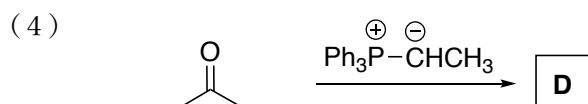
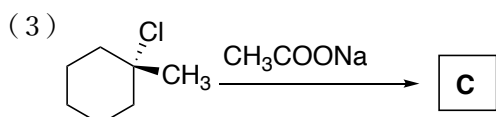
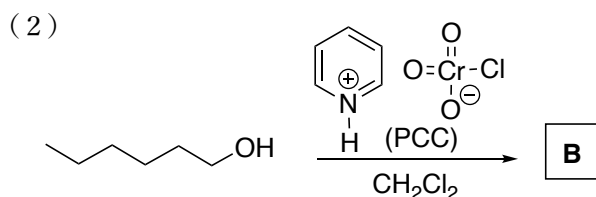
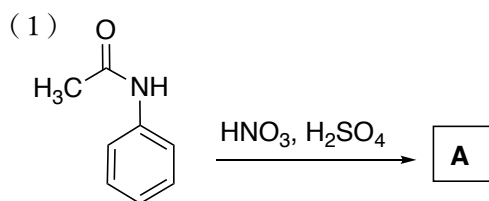
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

水の分解を起こすために必要な照射光の最大波長を答えよ。 $1.0 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ として計算せよ。

(5) ある TiO_2 の結晶型において $E_{\text{gap}} = 3.2 \text{ eV}$ を示す。この TiO_2 結晶で同様の水の分解をするのに必要な光の波長は、ルチル型の場合よりも長いのか短いのか答えよ。

B-3 [有機化学](100点)

[1] 次の反応 (1) ~ (4) で得られる主生成物 **A** ~ **D** の構造式を記せ。



[2] 分子式 C_7H_{12} をもつ 5 員環構造の化合物 **E** は、下記のような反応 1~6 により生成物 **F**~**K** を与える。以下の問い (1), (2) に答えよ。

1. 化合物 **E** をパラジウム触媒下、水素と共に反応させると、化合物 **F** が得られる。
2. 化合物 **E** に CCl_4 溶液中 Br_2 を加えると速やかに着色が消失し、1,2-ジブロモ化合物 **G** を与える。
3. 化合物 **E** にオゾン (O_3) を作用させ、続いて Zn/H_2O で還元的に処理すると、化合物 **H** が得られる。
化合物 **H**: 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) 1.00 (3H, t, $J = 7.3$ Hz), 1.86 (2H, quint, $J = 7.0$ Hz), 2.32–2.49 (6H, m), 9.71 (1H, s); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) 7.7 (CH_3), 16.0 (CH_2), 35.9 (CH_2), 40.8 (CH_2), 42.9 (CH_2), 201.9 (CH), 210.7 (C)。
4. 生成した化合物 **H** を、NaOH 水溶液中で加熱すると、主生成物として 6 員環構造の共役エノン **I** が得られる。
5. 化合物 **E** に酢酸水銀(II) ($Hg(OAc)_2$) と水を作用させ、続いて $NaBH_4$ で還元すると、Markovnikov 則に従った位置にヒドロキシ基をもつアルコール **J** が得られる。
6. 化合物 **E** をヒドロホウ素化した後、塩基性条件下、過酸化水素で酸化すると、化合物 **J** とは位置選択性の異なるアルコール **K** が得られる。

(1) 化合物 **E**~**K** の構造式をそれぞれ示せ。(必要な場合は立体化学も示すこと)

(2) 反応 4. で、化合物 **H** がどのように 6 員環化して化合物 **I** となるか、反応機構を説明せよ。

[3] 2-ブテンには 2 種類の立体異性体が存在するが、それらをメタクロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) によりそれぞれ酸化、それに続く酸処理により、メソ化合物またはラセミ化合物の 2,3-ブタンジオールが生成する。以下の問い (1), (2) に答えよ。

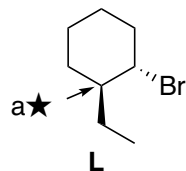
(1) メソ化合物の 2,3-ブタンジオールを生成する 2-ブテンおよびラセミ化合物の 2,3-ブタンジオールを生成する 2-ブテンの立体構造式をそれぞれ記せ。

(2) メタクロロ過安息香酸 (*m*-CPBA) によるアルケンの酸化における反応の種類を **i**~**iv** から選べ。

- i.** 脱離反応 **ii.** 付加反応 **iii.** 転位反応 **iv.** 置換反応

[問題は次のページに続きます]

[4] キラルな化合物 **L** に関する以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。



(1) 化合物 **L** のカリウム *t*-ブトキシド (*t*-BuOK) を塩基として用いる脱離反応により得られることが予想される主生成物を記せ。

(2) 化合物 **L** のキラル中心 (**a★**) における *R,S* 絶対配置を記せ。

(3) 化合物 **L** のエナンチオマー (鏡像異性体) の構造式を記せ。

B-4 [生物化学](100点)

[1] 酵素について、以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 酵素は、触媒する反応の種類に基づき、6つの酵素群に分類される。6つの酵素群のうち4つを答えよ。

(2) 酵素の基質特異性について、以下の【語群】に示す全ての語を用いて説明せよ。

【語群】 基質, 活性部位, 立体構造, 触媒

(3) 酵素の最適温度について、以下の【語群】に示す全ての語を用いて説明せよ。

【語群】 反応速度, 立体構造, 失活, 熱変性

[2] 解糖系について、以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下の【物質群】から解糖系の中間代謝産物を3つ答えよ。

【物質群】 リブローズ 5-リン酸, グリセルアルデヒド 3-リン酸, アセチル-CoA, リンゴ酸, クエン酸, グルコース 6-リン酸, 2-オキソグルタル酸, ホスホエノールピルビン酸, リブローズ 1,5-二リン酸

(2) 以下の【酵素群】から解糖系の反応を触媒する酵素を3つ答えよ。

【酵素群】 クエン酸シンターゼ, ピルビン酸キナーゼ, リンゴ酸デヒドロゲナーゼ, ヘキソキナーゼ, コハク酸デヒドロゲナーゼ, ホスホフルクトキナーゼ, アセチル CoA カルボキシラーゼ

(3) 1分子のグルコースが解糖系によって分解される際に正味何分子の ATP が生成するか答えよ。

[3] アミノ酸代謝について、以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 必須アミノ酸とはどのようなアミノ酸か簡潔に説明せよ。

(2) 窒素固定でつくられたアンモニアが最初に取り込まれる主なアミノ酸の名称を答えよ。

(3) アミノ酸のアミノ基が最終的に尿素として排泄される経路を何というか。

[4] 生体内情報伝達に関する以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 卵巣と精巣から分泌されるホルモンをそれぞれ答えよ。

(2) チロシンに由来する神経伝達物質を二つ答えよ。

(3) 神経細胞同士が神経伝達物質を介して情報を伝達する接合部の名称を答えよ。

[5] (1)～(5)の文は、ある細胞内小器官の特徴や機能を説明している。それぞれに該当する細胞内小器官の名称を答えよ。

(1) クエン酸回路, 電子伝達系, 酸化リン酸化など ATP を生産するエネルギー代謝の中心となる。

(2) 植物細胞に特有の光合成を行う。

(3) 幾層にも張り巡らされた膜状構造で、表面にリボソームがたくさん付着し、タンパク質合成の場となる。

(4) 修飾基のタンパク質への付加, 合成されたタンパク質の細胞内分配や細胞外への分泌に関与する。

(5) タンパク質, 多糖類, 脂質, 核酸などを分解する様々な分解酵素が詰まっている。

B-5 [生物工学](100点)

[1] ラクトースオペロン (lac オペロン) について、以下の問い (1) ~ (4) に答えよ。

(1) 以下の文章の空欄 (A) ~ (E) に入る語を、語群から選び答えよ。

大腸菌では、(A) が (B) に結合しているとき、lac オペロンの (C) は起こらない。しかし、(D) が存在すると、(A) は (B) から外れ、lac オペロンの (C) が (E) によって開始される。

【語群】 オペレーター、ラクトース、転写、プロモーター、グルコース、複製、RNA ポリメラーゼ、DNA ポリメラーゼ、アクチベーター、翻訳、リプレッサー、マルトース

(2) 大腸菌を培養する培地に含まれる糖が (a) あるいは (b) の条件の時、それぞれ lac オペロンの転写が促進されるか、抑制されるかを答えよ。

(a): グルコースが存在し、ラクトースが存在しない場合、(b): グルコースが存在し、ラクトースも存在する場合

(3) lac オペロンの構造遺伝子のうち、LacZ 遺伝子がコードする酵素名を答えよ。

(4) lac オペロンは、プラスミドベクター (pUC19) に外来遺伝子が挿入されたかどうかを調べる「青白選択法」に利用される。「青白選択法」の原理を、以下の語群に示す語をすべて用いて説明せよ。

【語群】 X-gal, 白色コロニー, 青色コロニー, LacZ

[2] 微生物を利用した環境浄化に関する、以下の問い (1), (2) に答えよ。

(1) 排水を浄化する際に好気性微生物群の活性汚泥を導入する反応槽は何と呼ばれるか答えよ。

(2) 下記の排水の有機物汚濁指標の名称に対する略称を正しく組み合わせて答えよ。

【有機物汚濁指標】 化学的酸素要求量, 全有機炭素, 生物化学的酸素要求量

【略称】 TOC, COD, BOD

[3] 「エピジェネティック制御」とは何か。以下の語群に示す語をすべて用いて説明せよ。

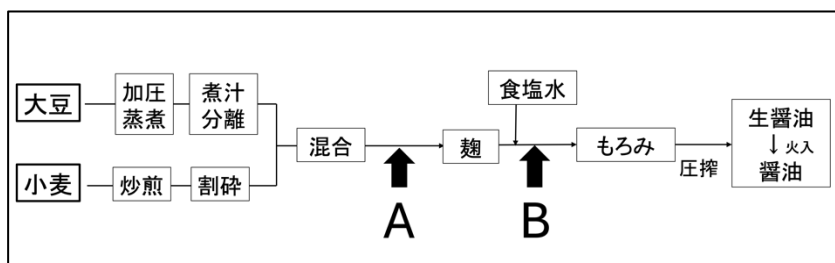
【語群】 DNA のメチル化, ヒストン修飾, クロマチン構造

[4] 下図は微生物の発酵作用を用いた醤油の製造工程を示している。以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。

(1) A と B の工程で投入される微生物と、代表的な種類を下記より正しく組み合わせてそれぞれ答えよ。

【投入される微生物】 乳酸菌, 麹菌

【代表的な種類】 *Aspergillus oryzae*, *Tetragenococcus halophilus*



(2) A の工程で投入される微生物は、細菌類と菌類 (真菌類) のどちらか答えよ。

(3) B の工程では、さらに発酵・熟成に関与する酵母が投入される。下記の微生物の中でこの酵母に該当する種類をすべて選び、番号で答えよ。

【微生物の種類】 ① *Streptococcus lactis*, ② *Zygosaccharomyces rouxii*, ③ *Bacillus subtilis*, ④ *Candida versatilis*

B-6 [プロセス工学](100点)

次の問題 [A] ~ [C] のうち **2問を選択** して解答せよ。解答の際には選択した問題記号 ([A] ~ [C] から2つ) を明記し、式の導出過程や計算過程を記載すること。

[A] 非圧縮性で粘性のない完全流体を定常状態で輸送するため円管を用いる。円管内は流体で完全に満たされていて、流体の密度を ρ 、円管内を流れる流体の流路断面内の流体速度分布は一様で平均速度は u 、基準となる点から円管中心までの高さを h 、流体の圧力を P 、重力加速度を g 、流体輸送のエネルギー損失がないとして、エネルギー保存則を適用すると次式が成立する。以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。

$$\frac{1}{2}\rho u^2 + \rho gh + P = \text{一定}$$

- (1) 上述の式には名称がついている。名称を答えよ。
- (2) 式の左辺第1項、第2項、第3項の物理的意味をそれぞれ答えよ。
- (3) 基準点1 (高さ1 m) から基準点2 (高さ101 m) まで密度 1000 kg m^{-3} の完全流体を一定速度で垂直に輸送する。基準点2における圧力が 0.10 MPa の場合、基準点1における圧力をいくりにしたらよいか答えよ。ただし、重力加速度の値は 9.8 m s^{-2} とする。

[B] 図1に示すように、液体積が V の連続槽型反応器において、液相反応 $A \rightarrow 3B$ を行う。成分Aのモル濃度が C_{Ain} で、成分Bを含まない溶液を原料として反応器に体積流量 v で供給する。体積 V の液相は等温で定容系とみなせ、槽内は完全混合流れが仮定できる。定常状態で反応を行い反応器から流出する液の成分Aのモル濃度を C_{Aout} とする。この反応の反応速度 $(-r_A)$ は、液相中の成分Aのモル濃度を C_A 、反応速度定数を k とすると、次式で表される。

$$-r_A = kC_A$$

反応器の設計 (大きさの決定) に関する以下の問い (1) ~ (6) に答えよ。

- (1) 図中の反応器内部の位置①における成分Aのモル濃度を C_{A1} とする。 C_{Ain} 、 C_{Aout} 、 および C_{A1} の大小関係を等号、不等号を用いて示せ。
- (2) 反応器の入口と出口の間における、成分Aに関する物質質量基準の収支式を示せ。
- (3) $C_{Ain} = 2.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、かつ反応器出口での成分Aの反応率が 0.90 のとき、反応器出口における成分Bのモル濃度 $C_{Bout} [\text{mol m}^{-3}]$ を求めよ。
- (4) 体積流量 $v = 0.20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ 、反応速度定数 $k = 0.50 \text{ h}^{-1}$ のとき、(3) の条件における空間時間 $\tau [\text{h}]$ を求めよ。
- (5) (4) の条件において、必要な反応液体積 $V [\text{m}^3]$ を求めよ。
- (6) (5) で求めた反応液体積 V を変更せずに、体積流量を調整して運転することで反応率を 0.80 に下げたい。原料の成分Aのモル濃度 C_{Ain} は(3)と同じく $2.0 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ とし、反応速度定数 k は変わらず 0.50 h^{-1} とする。この条件下で必要な体積流量 $v_1 [\text{m}^3 \text{ h}^{-1}]$ を求めよ。

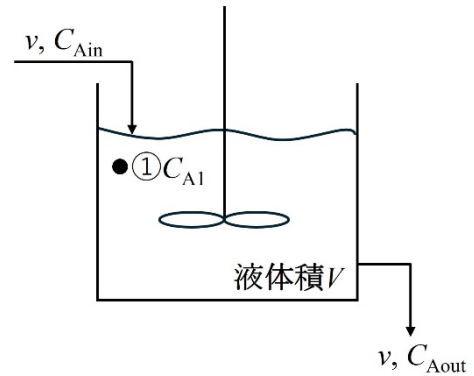


図1 連続槽型反応器の概略

[C] 定常状態でのガス吸収を考える. モル分率基準での吸収速度 N_A (単位気液界面積当たり, 単位時間当たりの物質質量) は

$$N_A = k_y(y_A - y_{Ai}) \quad (a)$$

$$N_A = k_x(x_{Ai} - x_A) \quad (b)$$

と表される. ここで,

k_y : 気相境膜物質移動係数

k_x : 液相境膜物質移動係数

x_A : 液本体での溶存ガスのモル分率

x_{Ai} : 界面での溶存ガスのモル分率

y_A : ガス本体でのモル分率

y_{Ai} : 界面でのモル分率

である. 溶解平衡関係が Henry の法則 $y = mx$ で表されるものとした場合の液相の溶存ガスのモル分率 x と気相のガスのモル分率 y の関係を図 2 に模式的に示す. 以下の問い (1) ~ (5) に答えよ.

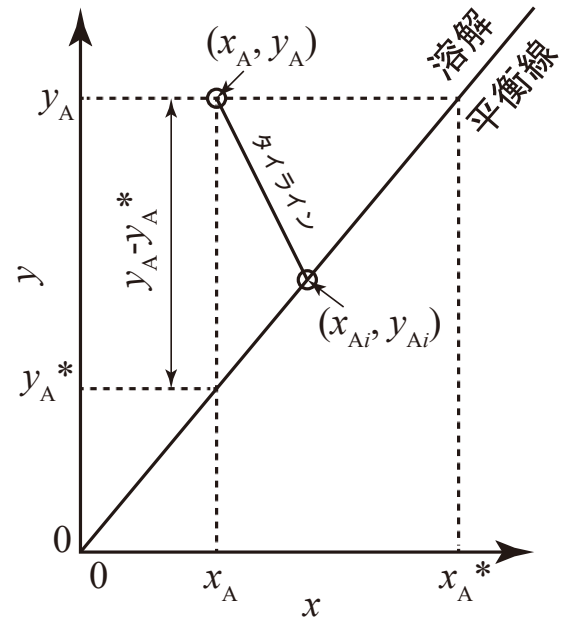


図 2 液相の溶存ガスのモル分率 x と気相のガスのモル分率 y の関係

(1) 式(a)および(b)は, それぞれ気相基準および液相基準での吸収速度を表す式である. 両者の大小関係を説明せよ.

(2) 図 2 に示すように, 液本体とガス本体のモル分率を表す点 (x_A, y_A) と, 界面でのモル分率を表す点 (x_{Ai}, y_{Ai}) を結ぶ直線はタイラインと呼ばれる. タイラインの傾きを k_y および k_x を用いて示せ.

(3) 界面における濃度を推定することは困難であることから, 界面でのモル分率を含まない推進力を用いて吸収速度を表すことが望ましい. 液本体のモル分率 x_A と平衡関係にある気相のモル分率 y_A^* を用いて吸収速度を

$$N_A = K_y(y_A - y_A^*) \quad (c)$$

と表すとき, K_y を気相基準の何と呼ぶか答えよ.

(4) K_y を k_y , k_x および m を用いて示せ.

(5) $K_y = 0.5 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $x_A = 0.001$, $y_A = 0.004$, $m = 2$ の場合の吸収速度を求めよ.

[B-1] 物理化学

[1]

【出題意図】

状態変化を伴う加熱過程のエンタルピー変化およびエントロピー変化に関する知識を問う。

【解答例】

$$(1) \quad \Delta H_{sol} = C_p \times \Delta T = (30.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(400 \text{ K} - 200 \text{ K}) = 6.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 6.00 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{sol} = \int_{200 \text{ K}}^{400 \text{ K}} \frac{\delta q}{T} = \int_{200 \text{ K}}^{400 \text{ K}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \left(\frac{400 \text{ K}}{200 \text{ K}} \right) = (30.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(\ln 2) = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$(2) \quad \Delta S_{melt} = \frac{\Delta H_{melt}}{T} = \frac{10 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{400 \text{ K}} = 25.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \Delta H_{total} = \Delta H_{sol} + \Delta H_{melt} = 6.00 \text{ kJ mol}^{-1} + 10.0 \text{ kJ mol}^{-1} = 16.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{sol} + \Delta S_{melt} = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 25.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 45.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

[2]

【出題意図】

反応速度および活性化エネルギーに関する知識を問う。

【解答例】

$$(1) \quad v_0 = k_{200}[A]_0 = (1.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}) \times (2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}) = 3.22 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$(2) \quad [A]_t = [A]_0 e^{-kt} \text{ より } [A]_{1000} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times \exp(-1.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 1000 \text{ min}) \\ = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times \exp(-1.61) = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \times (1/5.00) = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(3) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{200}} = \frac{0.693}{1.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 430 \text{ min}$$

$$(4) \quad k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ より}$$

$$k_{250}/k_{200} = \left(A \exp\left(-\frac{E_a}{250R}\right)\right) / \left(A \exp\left(-\frac{E_a}{200R}\right)\right) = \exp\left(\frac{E_a}{200R} - \frac{E_a}{250R}\right) = \frac{1.61 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}}{1.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 100$$

$$\text{よって, } \left(\frac{E_a}{200R} - \frac{E_a}{250R}\right) = \ln 100 = 2 \times \ln 10 = 4.60$$

$$\therefore E_a = 4.60 \times 1000 \text{ K} \times R = 4600 \text{ K} \times 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 3.82 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} = 38.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

[3]

【出題意図】

理想溶液がラウールの法則にしたがうことの理解と気体の分圧と組成に関する知識を問う。

【解答例】

$$(1) \quad \text{理想溶液とみなせるのでラウールの法則から } P = xP_{DE}^* + (1-x)P_{DP}^* = (P_{DE}^* - P_{DP}^*)x + P_{DP}^*$$

$$(2) \quad (1) \text{ の解答の式を変形して}$$

$$x = (P - P_{DP}^*) / (P_{DE}^* - P_{DP}^*) = (18.9 - 17.0) / (22.9 - 17.0) = 0.322$$

$$(3) \quad \text{この混合気体中の DE の分圧を } P_{DE} \text{ とすると}$$

$$y = P_{DE} / P = xP_{DE}^* / P = 0.322 \times 22.9 / 18.9 = 0.390$$

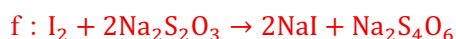
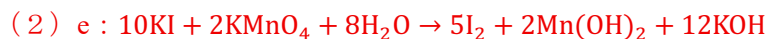
[B-2] 無機分析化学

[1]

【出題意図】酸化還元に関する化学反応を反応式で表現することができ、これを持ちいる分析方法について理解できているかを問う。

【解答例】

- (1) a : 低い
b : 酸化
c : 高い
d : 還元



(3) 硫酸銅 (II) とヨウ化カリウムの反応は



と表わすことができる。すなわち、硫酸銅 (II) 2 mol でヨウ素が 1 mol 生成する。

また、チオ硫酸ナトリウムとヨウ素はモル比 2:1 で反応する。よって、

消費されたチオ硫酸ナトリウムの物質質量=ヨウ化カリウムと反応した硫酸銅 (II) の物質質量となるのがわかる。

ヨウ化カリウムと反応した硫酸銅 (II) の物質質量は

$$48.5 \text{ cm}^3 \times 0.10 \text{ mol dm}^{-3} / 1000 = 4.85 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

と計算できる。

$4.85 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の硫酸銅 (II) が 50 cm^3 に含まれているため、

$$\text{はじめの硫酸銅 (II) 水溶液の濃度} = 4.85 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 1000 / 50 = 0.097 \text{ mol dm}^{-3}$$

となる。

[2]

【出題意図】ランベルト・ベールの法則を理解しており、さらにこれを利用して定量的な評価が可能であることを理解しているかを問う。

【解答例】

ランベルトベールの法則から過マンガン酸イオンの濃度を c とすると

$$c = 0.80 / (2235 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 2.0 \text{ cm}) = 1.79 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

マンガンの原子量は 54.9 であるため、この溶液 100 cm^3 中に含まれるマンガンは

$$1.79 \times 10^{-4} \times 54.9 \times 100 / 1000 = 0.000983 \text{ g}$$

であることがわかる。

すなわち、鉄鋼中に含まれるマンガンの量は

$$0.000983 / 0.425 \times 100 \approx 0.23\%$$

[3]

【出題意図】固体材料の代表である金属酸化物ならびに半導体材料に関する基礎的な知識と酸化還元反応の応用である光触媒反応に関する理解を問う。

【解答例】

- (1) TiO_2 ではチタンは (形式電荷が) +4 価だが、還元処理により形式的に +3 価の状態になる。この

状態を4個のチタンが電子を1つ持っている状態、すなわち、過剰な電子を有している状態となるため、n型半導体として振る舞うことができる。

- (2) アナタース (アナターゼ), ブルカイト (ブルッカイト)
- (3) 本多・藤嶋 (Honda-Fujishima) (完全解答, 入れ替えなし)
- (4) $(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \times 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) / (3.0 \text{ eV} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \doteq 413 \text{ nm}$
- (5) 短い

[B-3]有機化学

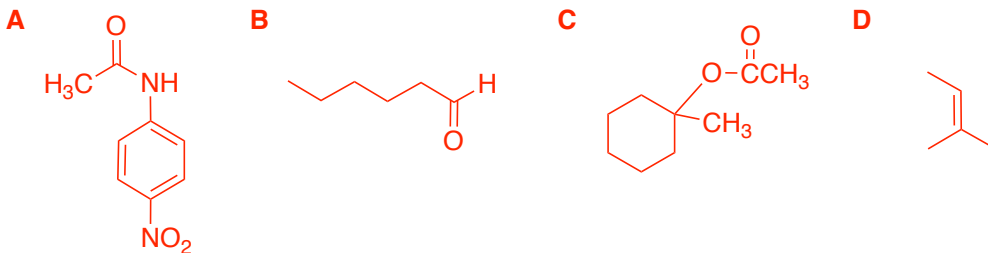
[1]

【出題意図】

反応試薬から有機化学の各種反応を判別し，正しい生成物を描くことができるかを問う。

- (1) 芳香族求電子置換反応，ニトロ化，*o,p* 配向性 (2) ジクロロメタン中での PCC 酸化
 (3) S_N1 反応 (4) Wittig 反応

【解答例】



[2]

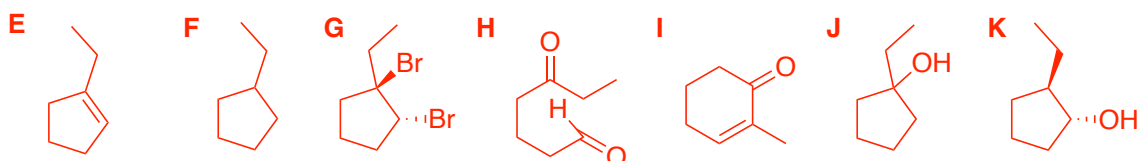
【出題意図】

典型的な有機化学の基礎反応（付加反応，オゾン分解，水和反応など）を組み合わせた問題。

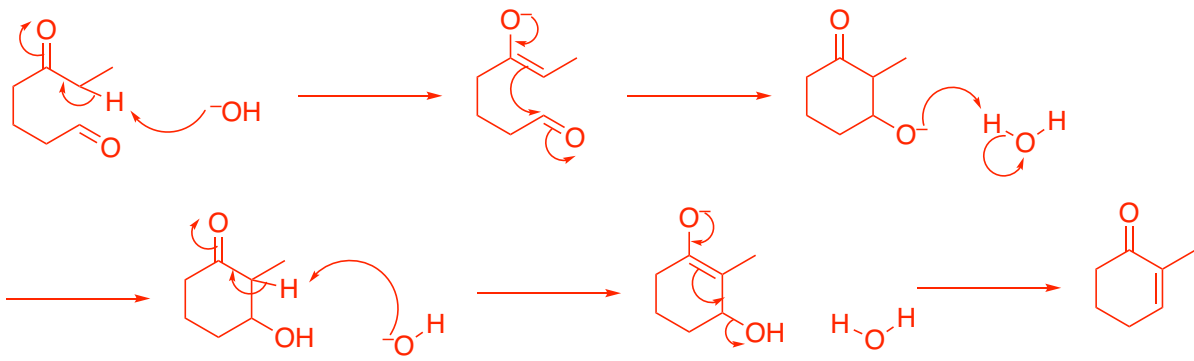
- 出発物質 A は C₇H₁₂ の分子式を満たす 5 員環アルケンであり，かつ二重結合への水素付加 (Pd/C) により，単一の付加生成物 B (水素付加物) を与えることから，二重結合は一つだけと考えられる。
- ブロモ化 (Br₂ / CCl₄) による二重結合への付加反応
- オゾン分解 (O₃) → 還元的処理 (Zn/H₂O) によるアルデヒド・ケトン生成．オゾン分解生成物 D) の NMR スペクトルから炭素骨格数を推定し，A でどの位置に二重結合と置換基があるかを考える．化合物 H の NMR スペクトルデータは，論文「Hsu, Jue-Liang; Journal of Organic Chemistry, 2001, 66 (25), 8573-8584」の Supporting information 中に，5-Oxoheptanal (1c) に記載されている。
- アルデヒドとケトンの混合物が塩基条件下で起こすアルドール縮合 → α,β-不飽和ケトン（共役エノン）の生成
- 6 酢酸水銀(II) を用いる水和（オキシ水銀化-脱水銀化）と，ヒドロホウ素化-酸化による水和との位置選択性（Markovnikov 付加 vs. 逆 Markovnikov 付加）

【解答例】

(1)



(2)



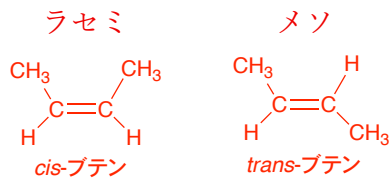
[3]

【出題意図】

- ・幾何異性体の反応結果の違い (*cis* → メソ, *trans* → ラセミ) を判別できるかを問う.
 - ・*m*-CPBA 酸化 → エポキシド生成 → 酸開環 → アンチ付加ジオールという機構を理解しているかを問う.
 - ・反応の種類 (付加反応) と立体化学的特徴 (アンチ付加) を関連づけて答えられるかを問う.
- これらを総合的に問うことで、立体化学・反応機構・酸化剤の特徴を有機化学の枠組みの中で関連づける力を確認する.

【解答例】

(1)



(2) ii. 付加反応

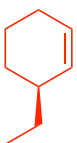
[4]

【出題意図】

- E2 脱離反応での立体配座 (椅子型) + アンチペリプラナーE2 脱離の立体要求を問う
- Zaitsev 則だけでなく用いる試薬と基質の立体的要因で生成物が制限することの理解を問う
- Cahn-Ingold-Prelog 則による *R/S* 判定ができるかを問う
- 環状化合物におけるエナンチオマーの理解を問う

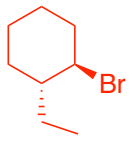
【解答例】

(1)



(2) a: **S** 配置

(3)



Lのエナンチオマー

[B-4] 生物化学

[1]

【出題意図】

生体構成分子の一つである酵素の触媒反応について、構造と機能の観点から反応の特徴を問う。

【解答例】

(1) 酸化還元酵素 (Oxidoreductases), 転移酵素 (Transferases), 加水分解酵素 (Hydrolases), リアーゼ (Lyases), 異性化酵素 (Isomerases), 合成酵素 (Ligases) から 4 つを解答。

※英語やカタカナ読み (例えば、トランスフェラーゼ, イソメラーゼ) でも正解。

(2) 特定の立体構造を持つ活性部位に、決まった基質だけが結合できることで、選択的に反応を触媒する性質を酵素の基質特異性という。 ※文脈が合っていれば正解。

(3) 酵素の反応速度が最大になる温度を最適温度という。最適温度を超える高温になると、熱変性を起こして酵素の立体構造が崩れ、失活して働かなくなる。 ※文脈が合っていれば正解。

[2]

【出題意図】

解糖系の中間代謝産物、酵素、および反応について問う。

【解答例】

(1) グリセルアルデヒド 3-リン酸, グルコース 6-リン酸, ホスホエノールピルビン酸

(2) ピルビン酸キナーゼ, ヘキソキナーゼ, ホスホフルクトキナーゼ

(3) 2 分子

[3]

【出題意図】

窒素同化とアミノ酸代謝に関与する微生物、酵素、アミノ酸について問う。

【解答例】

(1) 体内で合成できず、食事から摂取する必要のあるアミノ酸

(2) グルタミン酸

(3) オルニチン回路 (尿素回路)

[4]

【出題意図】

生体内情報伝達のうち、ホルモンと神経伝達について問う。

【解答例】

(1) 卵巣 : エストロゲン 精巣 : テストステロン

(2) ドーパミン、ノルアドレナリン、アドレナリン から二つ解答

(3) シナプス

[5]

【出題意図】

様々な細胞機能を持つ細胞内小器官について問う。

【解答例】

(1) ミトコンドリア (2) 葉緑体 (クロロプラスト) (3) 粗面小胞体

(4) ゴルジ体 (5) リソソーム

[B-5] 生物工学

[1]

【出題意図】

ラクトースオペロンの転写制御に関する知識を問う。

【解答例】

- (1) (A) リプレッサー, (B) オペレーター, (C) 転写, (D) ラクトース, (E) RNA ポリメラーゼ
- (2) (a) 抑制される, (b) 抑制される
- (3) β - ガラクトシダーゼ
- (4) プラスミド中の LacZ 領域に外来遺伝子が挿入されると β - ガラクトシダーゼの発現が阻害されるため, 酵素活性が失われて X-gal を分解できず 白色コロニー になる. 一方, 外来遺伝子が挿入されなかったときは β - ガラクトシダーゼが発現し X-gal を分解して 青色コロニー となる.

[2]

【出題意図】

微生物を用いた環境浄化に関する知識を問う。

【解答例】

- (1) 曝気 (ばっき) 槽
- (2) 化学的酸素要求量 - COD, 全有機炭素 - TOC, 生物化学的酸素要求量 - BOD

[3]

【出題意図】

エピジェネティック制御についての知識を問う。

【解答例】

DNA の塩基配列を変えずに遺伝子発現を調節する仕組み. DNA のメチル化やヒストン修飾によってクロマチン構造を変化させて転写を制御するしくみ.

[4]

【出題意図】

微生物を用いた発酵についての知識を問う。

【解答例】

- (1)
A : 麹菌 - *Aspergillus oryzae*
B : 乳酸菌 - *Tetragenococcus halophilus*
- (2) 菌類 (真菌類)
- (3) ②, ④

[B-6] プロセス工学

[A]

【出題意図】

流体におけるエネルギー収支であるベルヌーイの式について問う。

【解答例】

(1) ベルヌーイの式 (ベルヌーイの定理やベルヌーイの法則などの同義表現でも可)

(2) 第1項は単位体積当たりの運動エネルギー, 第2項は単位体積当たりの位置エネルギー, 第3項は流体の流れによる単位体積当たりの仕事 (同義表現可)

(3) 基準点1と基準点2でベルヌーイの式を適用すると,

$$\frac{1}{2}\rho_1 u_1^2 + \rho_1 g h_1 + P_1 = \frac{1}{2}\rho_2 u_2^2 + \rho_2 g h_2 + P_2$$

一定速度で輸送するため, 基準点1と基準点2で平均速度は同じ ($u_1 = u_2$) である。よって,
 $\rho_1 g h_1 + P_1 = \rho_2 g h_2 + P_2$

既知の数値を代入して基準点1における圧力を求めると次のようになる。

$$(1000)(9.8)(1) + P_1 = (1000)(9.8)(101) + (0.10 \times 10^6)$$

$$P_1 = 1.08 \times 10^6 \text{ Pa} \quad (1.08 \text{ MPa} \text{ や } 1080 \text{ kPa} \text{ も可})$$

[B] 【出題意図】 反応器内の完全混合流れや連続槽型反応器の設計について問う。

(1) 完全混合流れなので, $C_{Ain} > C_{A1} = C_{Aout}$

(2) 定常状態なので, $vC_{Ain} - vC_{Aout} + r_A V = 0$

(3) 定容系なので, 成分Bの濃度は $C_{Bout} = 3 \times C_{Ain} x_A = 5.4 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ $C_{Bout} = 5.4 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$

(4) 定容系, かつ完全混合流れなので, $C_{Aout} = C_{Ain}(1 - x_A)$, $-r_{A1} = kC_A = kC_{Ain}(1 - x_A)$

これと(2)より,

$$vC_{Ain} - vC_{Aout} + r_A V = vC_{Ain} - vC_{Ain}(1 - x_A) - kC_{Ain}(1 - x_A)V = vC_{Ain}x_A - kC_{Ain}(1 - x_A)V = 0$$

$$vC_{Ain}x_A = kC_{Ain}(1 - x_A)V \text{ を整理して, } \frac{V}{v} = \tau = \frac{x_A}{k(1 - x_A)}$$

$$x_A = 0.9, k = 0.50 \text{ h}^{-1} \text{ を代入して, } \tau = \frac{0.9}{0.5(1 - 0.9)} = 18 \text{ h} \quad \tau = 18 \text{ h}$$

(5) $\tau = V/v$ より, $V = 18 \text{ h} \times 0.20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} = 3.6 \text{ m}^3$

(6) (4)において反応率を0.8に変更すると新たな空間時間は, $\frac{V}{v_1} = \frac{0.8}{0.5(1 - 0.8)} = 8 \text{ h}$

液体積 V は(5)より 3.6 m^3 なので, $v_1 = 3.6/8 = 0.45 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ $v_1 = 0.45 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$

[C] 【出題意図】 拡散分離操作であるガス吸収における溶解平衡関係や吸収速度について問う。

(1) 定常状態であるので両者は等しい。

(2) 式(a)-式(b)=0より, $k_y(y_A - y_{Ai}) - k_x(x_{Ai} - x_A) = 0$

この式を整理すると, タイラインの傾きは $\frac{y_{Ai} - y_A}{y_{Ai} - x_A} = -\frac{k_x}{k_y}$

(3) 総括物質移動係数

(4)

式(a)/ k_y は $\frac{N_A}{k_y} = y_A - y_{Ai}$ (a)'

式(b)× m/k_x は $\frac{mN_A}{k_x} = mx_{Ai} - mx_A = y_{Ai} - y_A^*$ (b)'

式(a)'および(b)'を足すと $N_A = \frac{1}{1/k_y + m/k_x} (y_A - y_A^*)$ よって, $K_y = \frac{1}{1/k_y + m/k_x}$ (逆数をとった $\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$ でも可)

(4) x_A と平衡な気相のモル分率 y_A^* は Henry の法則より $y_A^* = mx_A = 2 \times 0.001 = 0.002$

吸収速度は $N_A = K_y (y_A - y_A^*) = 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}} (0.004 - 0.002)$ より, $N_A = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$