

A-1 [物理化学](50 点)

[1] 1 モルのエタノールガス ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$) が一定の圧力下、 25°C で完全燃焼する反応について以下の問い(1)～(5)に答えよ。なお、生成物はすべて気体とし、必要に応じて以下に示した 25°C における $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 , および H_2O の標準生成ギブズエネルギーを用いよ。

$$\Delta_f G^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})) = -168 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (1) この反応の反応式を記せ。
- (2) この反応の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を、 $\Delta_f G^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}))$, $\Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))$, $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$, $\Delta_f G^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$ の記号を用いてあらわせ。ただし $\Delta_f G^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$ は 25°C における気体 O_2 の標準生成ギブズエネルギーである。
- (3) 25°C における $\Delta_f G^\circ(\text{O}_2(\text{g}))$ の値を答えよ。
- (4) (1) の反応の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を計算せよ。
- (5) (1) の反応が熱力学的に自発的に進行するかどうかを理由を述べて判定せよ。

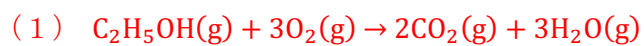
[A-1] 物理化学

[1]

【出題意図】

化学反応の熱力学に関する基礎的な理解を問う。

【解答例】



(2) $\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = \{2 \times \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \times \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))\} - \{\Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})) + 3 \times \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{O}_2(\text{g}))\}$

(3) 0

(4) $\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -1341 \text{ kJ mol}^{-1}$

(5) $\Delta_{\text{r}}G^{\circ} < 0$ なので, (1) の反応は自発的に進行する

A-2 [無機分析化学](50点)

[1] 下記の文章を読み、以下の問い(1)～(3)に答えよ。

窒素(N_2)は常温常圧下で(①)であり、体積で大気中の約(②)%を占める。窒素原子は最外殻に(③)個の電子を持っている。その酸化物には亜酸化窒素(A), 一酸化窒素(NO), 二酸化窒素(NO_2), 四酸化二窒素(B)などがある。亜酸化窒素は(④)を, (⑤)は血管拡張作用や神経情報伝達などの生理活性作用を有することから、これらは医学の分野では重要な物質である。(⑤)は、実験室では窒素のオキシ酸である硝酸を水溶液中において銅で還元することで得られる。アンモニア(NH_3)は常温常圧下において気体状態で存在し、その分子の構造は(⑥)形をとる。アンモニアは(⑦)系触媒を用いた(⑧)法により水素と窒素から工業的に合成されている。

(1) 上記文章中の空欄(①)～(⑧)に当てはまる適切な語や数を語群から選び、答えよ。

語群：20, 80, 3, 5, ハーバー・ボッシュ, オストワルド, アンモニア, ヒドラジン, 亜酸化二窒素, 一酸化窒素, 二酸化窒素, 四酸化二窒素, 気体, 液体, 固体, 麻酔作用, 血小板凝集抑制作用, 硝酸, 亜硝酸, 鉄, 白金, 三角錐, 平面三角

(2) (A), (B)に当てはまる化学式を答えよ。

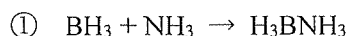
(3) 下線__で示されるアンモニア製造を行う際の反応圧力について、化学平衡の観点から説明せよ。

[2] 酸と塩基の定義および錯生成に関する以下の問い(1)～(4)に答えよ。

(1) アンモニアは水と反応する際に塩基としてはたらく。これをブレンステッド・ローリーの定義に基づいて説明せよ。

(2) アンモニウムイオンが水中で酸としてはたらく際の酸解離定数 K_a を求めよ。ただし、アンモニアの塩基解離定数 K_b は $10^{-4.76} \text{ mol L}^{-1}$, 水のイオン積 K_w は $10^{-14.00} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ とし、酸解離定数は $\text{p}K_a$ 値で解答せよ。

(3) ルイスの酸塩基の定義にしたがうと、反応式①の BH_3 , 反応式②の PdCl_2 はそれぞれ酸と塩基のいずれに分類されるか答えよ。



(4) 下記の文章中の空欄(①)～(④)に当てはまる適切な数および語を語群から選び、答えよ。

エチレンジアミン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 以降 en と略す)は(①)座配位子としてはたらく。例えば, en 中の(②)原子は Ni^{2+} に配位し, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 錯体が生成する。この錯体には、金属と配位子との間で作られる(③)環が存在する。(④)座配位子であるジエチレントリアミン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 以降 dien と略す)と Ni^{2+} の錯体には, $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ がある。

語群：二, 三, 四, 五, 六, ベンゼン, ポルフィリン, キレート, 水素, 炭素, 窒素

[A-2] 無機分析化学

[1]

【出題意図】

窒素およびその化合物に関する性質に関する知識を問う

【解答例】

(1) ①気体, ②80, ③5, ④麻酔作用, ⑤一酸化窒素, ⑥三角錐, ⑦鉄, ⑧ハーバー・ボッシュ

(2) (A) N_2O , (B) N_2O_4

(3) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$

この反応では分子数が減少するため, 高圧の方が反応を行う上で化学平衡的に有利になる.

[2]

【出題意図】

酸と塩基の定義と錯生成に関する知識を問う

【解答例】

(1) アンモニアを水に溶解すると, 水と反応し, アンモニウムイオンが生成する. この際, アンモニアは水からプロトンを受け取っていることになるため, 塩基となる.

(2) $K_a \times K_b = K_w$ より,

$$K_a = K_w / K_b = 10^{-14.00} / 10^{-4.76}$$

$$K_a = 10^{-9.24} \text{ mol L}^{-1}$$

$$-\log K_a = \text{p}K_a = 9.24$$

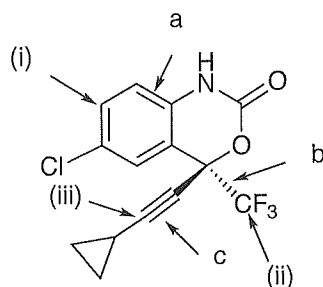
(3) 反応式①の BH_3 : 酸

反応式②の PdCl_2 : 酸

(4) ①二, ②窒素, ③キレート, ④三

A-3 [有機化学基礎](50点)

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

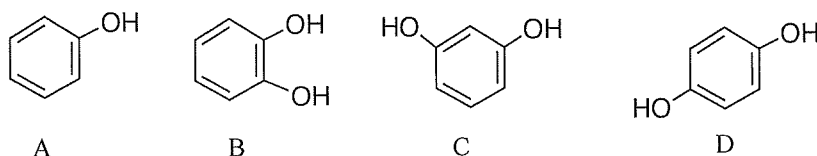


(1) 矢印で示された原子(i)~(iii)の混成状態を次の(A)~(D)からそれぞれ選べ. また, それぞれの原子の周りのおおよその結合角を(E)~(H)からそれぞれ選べ.

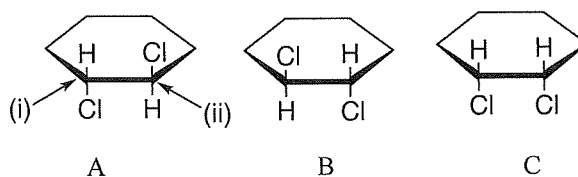
混成状態: (A) sp^3 混成 (B) sp^2 混成 (C) sp 混成 (D) 混成していない
 結合角: (E) 180° (F) 120° (G) 109.5° (H) 90°

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

[2] 次の分子 A~D のうちで分子全体として双極子モーメントを持たないものはどれか.

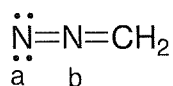


[3] 以下の化合物 A~C について以下の問い (1) ~ (4) に答えよ.

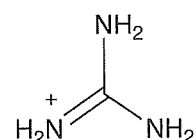
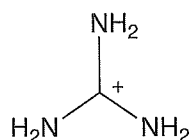
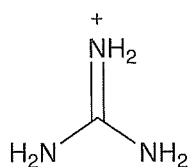
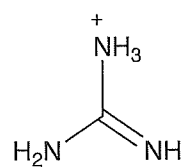
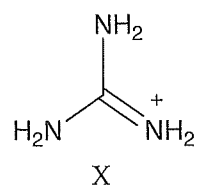


- (1) 化合物 A において, 矢印で示された不斉炭素 (i), (ii) の絶対配置を *R* または *S* でそれぞれ示せ.
- (2) 互いにエナンチオマーの関係にある化合物を示せ.
- (3) A とジアステレオマーの関係にある化合物を示せ.
- (4) メソ体の化合物を示せ.

[4] 次の化合物中に含まれる a および b で示された 2 つの N 原子の形式電荷をそれぞれ示せ.



[5] 次の陽イオン X の共鳴寄与式のうち、正しくないものを A～D から選べ.



[A-3] 有機化学

[1]

【出題意図】

有機化合物の構造と結合、混成状態を問う。

【解答例】

(1) (i) B, F. (ii) A, G, (iii) C, E

(2) $b > a > c$

[2]

【出題意図】

有機化合物の構造について問う。

【解答例】

D

[3]

【出題意図】

有機化合物の立体化学を問う。

【解答例】

(1) (i) R (ii) R

(2) A, B

(3) C

(4) C

[4]

【出題意図】

有機化合物の形式電荷を問う。

【解答例】

N: +1. O: -1

[5]

【出題意図】

有機化合物の共鳴寄与式を問う。

【解答例】

D

A-4 [生物化学](50点)

[1] 15 残基からなるペプチド Asp-Tyr-Lys-Glu-Ser-Gly-Leu-Gln-Gly-Gln-Gly-Ala-Ala-Cys-Met について次の問いに答えよ。

- (1) N 末端から 3 番目のアミノ酸の名称をカタカナで答えよ。
- (2) C 末端から 2 番目のアミノ酸の名称をカタカナで答えよ。
- (3) このペプチドに含まれる側鎖に芳香族炭化水素をもつアミノ酸の名称をカタカナで答えよ。
- (4) このペプチドに含まれる酸性アミノ酸の個数を答えよ。

[2] 次の文章はタンパク質について説明したものである。空欄 (A) と (B) に入る適切な語句を記せ。

1. タンパク質には (A) という構造上の単位が存在し、構造、機能、進化の構成要素であると考えられている。それぞれの (A) はコンパクトな三次元構造を作り、独立に折り畳まれ、安定化されることが多い。多くのタンパク質は複数の (A) からなっているが、分子量の小さなタンパク質の場合はタンパク質全体が単一の (A) ということもある。例えば、遺伝子の転写を活性化するアクチベーターには、特異的な DNA 配列を認識する DNA 結合 (A) と転写活性化 (A) がある。
2. タンパク質のフォールディングは、ファンデルワールス力、疎水性相互作用、(B)、イオン結合などの非共有結合的な相互作用及びジスルフィド結合の形成によって導かれる自発的過程である。

[3] 次の文章は核酸について説明したものである。空欄 (A) と (B) に入る適切な語句または塩基配列を記せ。

1. ヌクレオチドが (A) 結合で連結された重合体はポリヌクレオチド、すなわち、DNA や RNA である。(A) 結合の形成と切断は、DNA の複製、修復、および遺伝子の発現調節において中心的な役割を果たし、生命の多様性と複雑性を実現する基盤を提供する。
2. 塩基配列 5'-GACCTAGT-3'を持つ一本鎖 DNA に相補的な RNA 鎖の配列は 5'-(B)-3'である。

[4] 次の文章は脂質について説明したものである。空欄 (A) と (B) に入る適切な語句を記せ。

1. 単純脂質のなかで、(A) に脂肪酸がエステル結合した物質は電氣的に中性であるので、中性脂肪という。
2. 複合脂質のうち、(A) 骨格にアシル基 2 個とリン酸基 1 個が結合したホスファチジン酸を共通構造とするものを (B) という。

[A-4] 生物化学

[1]

【出題意図】

アミノ酸に関する基礎的知識を問う

【解答例】

- (A) リジン (リシン)
- (B) システイン
- (C) チロシン
- (D) 2

[2]

【出題意図】

タンパク質の構造に関する基礎的知識を問う

【解答例】

- (A) ドメイン
- (B) 水素結合

[3]

【出題意図】

核酸に関する基礎的知識と思考力を問う

【解答例】

- (A) リン酸ジエステル (ホスホジエステル)
- (B) ACUAGGUC

[4]

【出題意図】

脂質に関する基礎的知識を問う

【解答例】

- (A) グリセロール
- (B) グリセロリン脂質

A-5 [生物工学](50点)

[1] 酵素に関する次の文を読み、以下の問いに答えよ。

細胞では生命活動を維持していく上で重要な様々な化学反応が起こっており、その多くはタンパク質である酵素の触媒作用により進行している。酵素が作用する物質は基質と呼ばれる。酵素はそれぞれ特有の立体構造をした（ A ）を有し、それに適合する基質と結合して酵素－基質複合体を作る。（ A ）の立体構造が熱や酸・アルカリなどによって変化すると基質が結合できなくなるため、酵素はそのはたらきを失う。

(1) 空欄 A に入る正しい用語を以下の語群から一つ選びなさい。

【語群】糖、核酸、らせん、活性部位、二重らせん、生成物、階層、脂質

(2) 二重下線部の「触媒」についての説明として正しいものを、次の①～⑥の中から一つ選べ。

- ① 触媒は、化学反応を促進し、反応前後で減少する
- ② 触媒は、化学反応を促進し、反応前後で増加する
- ③ 触媒は、化学反応を促進し、反応前後で変化しない
- ④ 触媒は、化学反応を抑制し、反応前後で減少する
- ⑤ 触媒は、化学反応を抑制し、反応前後で増加する
- ⑥ 触媒は、化学反応を抑制し、反応前後で変化しない

[2] 右に示した図1は、セントラルドグマの流れを示したものである。図中の転写、および翻訳のそれぞれが行われる過程において関係する用語を、下の語群から各4つずつ選んで示せ。

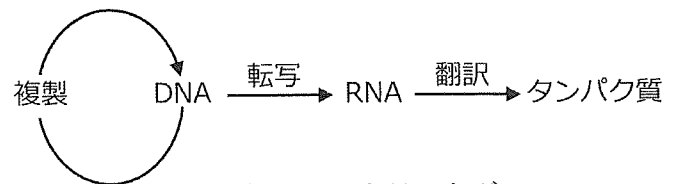


図1 セントラルドグマ

【語群】

5'-キャップ構造、 RNA ポリメラーゼ、 tRNA、 核外、 伸長因子、 スプライシング、
プロモーター、 リソソーム、 リボソーム

[3] 細胞増殖は、1つの母細胞が同一の染色体をもつ2つの娘細胞へ分裂する細胞分裂によって起こり、これは細胞周期によって調節されている。細胞周期は、間期と分裂期（M期）で構成される。間期は、G1期、S期、G2期の3つに区分され、DNA複製が間期に行われる。また、分裂期は前期、中期、後期、終期の4つに分けられる。

細胞分裂を観察するために、ある真核生物細胞のプレパレートを作り、細胞周期の各時期の細胞数を計測したところ、下の表1を得た。また、間期の細胞1個あたりのDNA量は細胞周期の時期によって異なっていた。

表1 細胞周期の各時期における細胞数

時期	間期	前期	中期	後期	終期
細胞数（個）	360	20	10	4	6

さらに、この細胞を適切な条件で培養して、一定時間ごとに全細胞数を測定した。右に示した図2は、培養期間における1mLの培養液に含まれる細胞数と培養時間の関係を示した結果であり、増殖の度合を片対数目盛りで示している。以下の問い（1）～（3）に答えよ。

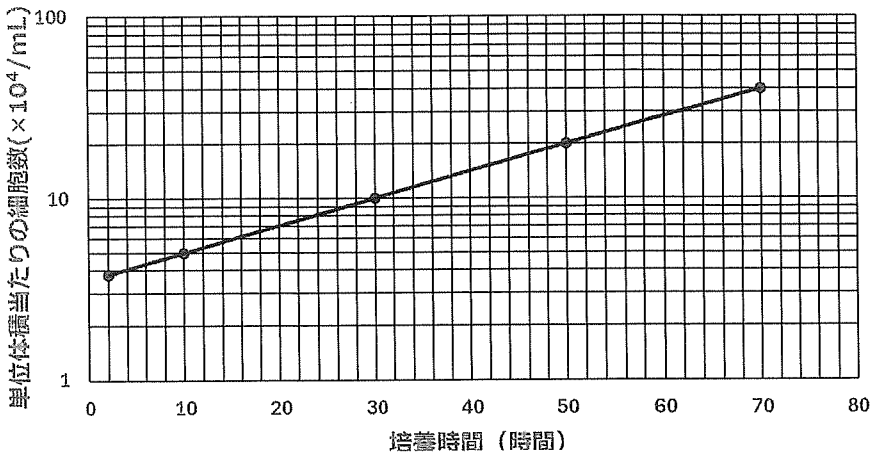


図2 ある真核細胞の細胞集団の増殖

（1）二重下線部の「間期の細胞1個あたりのDNA量」に関して、DNA量が最も少ない細胞の細胞1個あたりのDNA量を1とする。G1期、S期、G2期の細胞1個あたりのDNAの相対量の組み合わせとして最も適切なものを下の【選択肢】a.～f.から1つ選び、その記号を示せ。

【選択肢】

	G1期	S期	G2期
a.	1	2	2
b.	1	1～2	2
c.	1～2	1～2	2
d.	1～2	2	2
e.	2	1	1～2
f.	2	1～2	2

（2）この細胞の細胞周期は何時間か、図2から推定し、自然数で答えよ。

（3）表1をもとに、間期と分裂期に要する時間はそれぞれ何時間か答えよ。ただし、細胞集団はランダムに分裂し、全ての細胞は間期または分裂期のいずれかにあるものとする。また、観察した細胞集団の細胞周期1周は、上の（2）で求めた値とする。

[A-5] 生物工学

[1]

【出題意図】

酵素反応に関する基礎的な知識を問う.

【解答例】

(1) 活性部位 (2) ③

[2]

【出題意図】

セントラルドグマの流れに関する基礎的な知識を問う.

【解答例】

転写 ; 5'-キャップ構造, RNA ポリメラーゼ, スプライシング, プロモーター

翻訳 ; tRNA, 核外, 伸長因子, リボソーム

[3]

【出題意図】

細胞増殖と細胞周期の関係について, 基本的な理解を問う.

【解答例】

(1) b

(2) 図 2 から, 30 時間のとき 10×10^4 個, 50 時間のとき 20×10^4 個と読み取れる.
この間で細胞数が倍加しているので, 細胞周期は 20 時間である.

$\therefore$ 20 時間

(3) 間期 360 個, 分裂期 $20+10+4+6=40$ 個.

よって, 間期に要する時間は $20 \text{ 時間} \times 360 \text{ 個} / (360 \text{ 個} + 40 \text{ 個}) = 18 \text{ 時間}$.

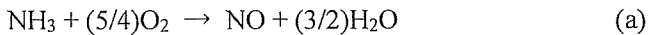
分裂期に要する時間は $20 \text{ 時間} \times 40 \text{ 個} / (360 \text{ 個} + 40 \text{ 個}) = 2 \text{ 時間}$. $\therefore$ 間期 18 時間, 分裂期 2 時間

A-6 [プロセス工学] (50点)

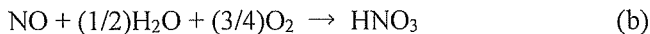
[1] 以下の文章 A, B を読んで問い (1) ～ (7) に答えよ。

A

アンモニアを、高温条件にある触媒上で空気中の酸素に接触させると次のような酸化反応が進行する：



混合ガスを冷却し、水により吸収させると HNO_3 と水の混合液（ここでは硝酸水溶液と呼ぶ）が得られる。その反応式は次のように与えられる：



- (1) 図 1 はプロセスの概略を示す。図中の①, ②, ③はプロセス装置である。それぞれの装置の名称を記せ。

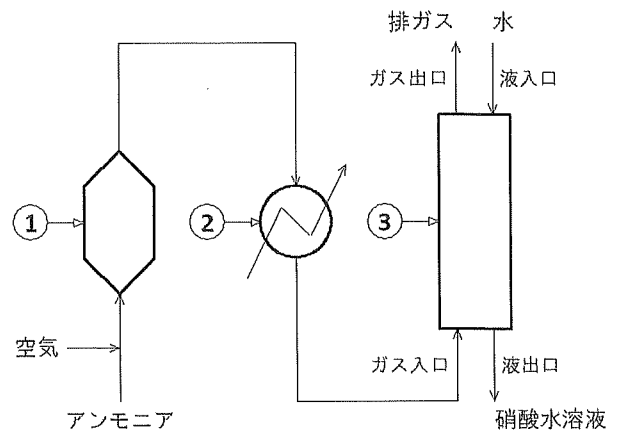


図 1 プロセスのフローシート

B

A で記述したプロセスにおいて、①にアンモニアを 100 kmol h^{-1} で空気とともに供給し、③液出口から、 HNO_3 を 35 mol% で含む硝酸水溶液を連続的に得ることを考える。①では式(a)、②と③では式(b)、それぞれで表される反応のみが起こるとする。定常状態にあるこのようなプロセスについてプロセス計算を行う。いずれの問いにも、計算などの過程を含めて解答せよ。

- (2) ①に供給するアンモニアに対して酸素を式(a)における量論比の 2 倍の量で供給する。酸素のモル流量 (kmol h^{-1}) を計算せよ。
- (3) 問い (2) の供給条件について、空気を、酸素と窒素（モル比、酸素：窒素=20:80）から成る混合ガスとして空気のモル流量を計算せよ。
- (4) ①に供給したアンモニアが式(a)による反応ですべて消費されるとき、①出口での NO のモル流量を計算せよ。
- (5) ①に供給したアンモニアが式(a)による反応ですべて消費されるとき、①出口での H_2O のモル流量を計算せよ。
- (6) ②と③において NO が式(b)による反応ですべて消費されるとき、③液出口での硝酸水溶液のモル流量を計算せよ。
- (7) ②と③において NO が式(b)による反応ですべて消費されるとき、③に供給する溶媒としての水のモル流量を計算せよ。ただし、③ガス出口での排ガス中に水は含まれないとする。

[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に関する理解を問う。

【解答例】

[1]

(1) ①反応器, ②冷却器, ③吸収器

(2) $100 \text{ (kmol h}^{-1}) \{ (5/4)/1 \} (2) = 250 \text{ kmol h}^{-1}$

(3) $\text{N}_2 : 250 \text{ (kmol h}^{-1}) (80/20) = 1000 \text{ kmol h}^{-1}$

空気 : $250 + 1000 = 1250 \text{ kmol h}^{-1}$

(4) $100 \text{ (kmol h}^{-1}) (1/1) = 100 \text{ kmol h}^{-1}$

(5) $100 \text{ (kmol h}^{-1}) \{ (3/2)/1 \} = 150 \text{ kmol h}^{-1}$

(6)

硝酸 (HNO_3) のモル流量は

$$100 \text{ (kmol h}^{-1}) (1/1) = 100 \text{ kmol h}^{-1}$$

硝酸水溶液中の水のモル流量を W' (kmol h^{-1}) とすると

$$100 / (100 + W') = 0.35$$

$$W' = 186 \text{ kmol h}^{-1}$$

硝酸水溶液のモル流量は

$$100 + 186 = 286 \text{ kmol h}^{-1}$$

(7)

吸収器に供給する水のモル流量を W (kmol h^{-1}) として吸収器まわりの水の物質収支をとると

$$(150 + W) - (0 + 186) - 100 \{ (1/2)/1 \} = 0$$

$$W = 86 \text{ kmol h}^{-1}$$

B-2 [無機分析化学](100点)

[1] 次の文章を読んで、以下の問い(1)～(4)に答えよ。

元素は自然界にさまざまな形で存在する。例えば酸素(O)は単体の O_2 として体積比で大気の約21%を占めており、さらに酸化物として地殻中に広く分布している。大気は窒素(N)をはじめ、多くの元素の単体を成分として含んでいる。地殻中では、B, Si, P, Fe, Cuなどの元素が酸化物や硫化物を主成分とする鉱物を形成している。特にSiは二酸化物やさまざまな種類の塩として地殻中に多く存在する。また、海水中には Na^+ 、 Mg^{2+} などの陽イオン、 Cl^- 、 Br^- のような陰イオンが溶解している。

(1) 大気中に単体として存在する元素のうち、OとN以外のものを元素記号で3つ答えよ。

(2) 工業的に鉄鉱石から鉄の単体を得る方法の説明文として正しいものを①から④の中からすべて選べ。

- ① 鉄鉱石にコークスと石灰石を混ぜて溶鉱炉で加熱する。
- ② 炭酸カルシウムの熱分解で生じる二酸化炭素がコークスと反応して酸素を発生させる。
- ③ 鉄鉱石中の酸化鉄と一酸化炭素が反応して単体の鉄が生じる。
- ④ $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ 鉄が生じる反応はこのように示すことができる。

(3) 下線に示される5つの元素についてそれぞれ元素名を答えよ。

(4) 以下はゼオライト(沸石)について説明した文章である。文章中の空欄(a)～(d)に入る適切な語を語群から選び答えよ。

ゼオライトは(a)において、一部のSiがAlに置き換わった(b)の結晶であり、その構造は SiO_4 四面体と AlO_4 四面体が互いに頂点で連結した骨格からなる。ソーダライト、A型ゼオライト、ホージャサイトなどの様々な構造をもったゼオライトが存在する。構造上の大きな特徴は、大きさが数百 pm 程度の(c)やチャンネルが存在する。以上のような特徴を利用して、ゼオライトは分子(d)や吸着剤、イオン交換体、触媒などとして用いられる。

【語群】 ふるい、アルミノケイ酸塩、結晶、ケイ酸塩、細孔、アルミナ、単結晶

[2] 次の文章を読んで、以下の問い(1)～(5)に答えよ。

結晶材料は、全体が単一の結晶からなる単結晶と微細な単結晶粒が集合して互いに結合した(a)に分類することができる。単結晶材料は主に A: 溶融→凝固、もしくは B: 溶解→(b) によって合成される。後者は用いる溶媒の種類によって水溶液法、融剤法、水熱法などに分類され、このうち高温高压の水を溶媒とした水熱法は人工水晶の合成に用いられている。

(a) は粉末を融点以下の温度で焼き固めるプロセスである反応(c)によって合成される。

アルミナ(酸化アルミニウム)の単結晶である(d)は宝石として知られているが、透明な硬質材料や、高絶縁性・高熱伝導性の半導体基板としても重要である、アルミナの C: Al^{3+} 位置に異種カチオンが置換して赤色を呈する結晶は(e)と呼ばれ、レーザー結晶としてももちいられている。

(1) 空欄(a)～(e)に適切な語を語群から選び答えよ。

【語群】 サファイア、ルビー、エメラルド、アクアマリン、多結晶、微結晶、析出、焼結

(2) 下線部Aのプロセスによるアルミナの単結晶材料の合成法について説明した以下の文章の空欄(あ)～(お)に入る適切な語を語群から選び答えよ。

固体の酸化アルミニウムを(あ)以上に加熱して融解した液体である(い)に(う)を接触させて、徐々に(え)することによって結晶(お)させて作る。

【語群】 融液、溶液、水溶液、溶媒、種結晶、非結晶、加熱、冷却、沸点、融点、凝固点、進化、成長

(3) 下線部 B のプロセスは、下線部 A では合成困難な単結晶の合成に適用可能である。下線部 A のプロセスと比較して下線部 B のプロセスが持つ利点を答えよ。

(4) 下線部 C における Al^{3+} の置換カチオンを答えよ。

(5) 水晶は振動子として時計に用いられており、水晶が示す性質について構造的な観点から説明した以下の文章の空欄 (A) ~ (F) に入る語を語群から選び答えよ。

水晶は化学式 (A) であらわされる化合物の多形のひとつである。その (B) 構造は反転対称性をもたず圧電性を示す。応力が加わると (C) が変化し、分極が生じるため機械的エネルギーと (D) 的エネルギーを相互に交換することができる。歪みの (E) に等しい (E) の (F) 電場を印加することによって、振動子としてはたらく。

【語群】 交流, 直流, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , 結合角, 結合長, 振動数, 波長, 結晶, 電気, 熱

[3] 次の文章を読んで、以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。

弱酸とその塩の水溶液あるいは弱塩基とその塩の水溶液は緩衝液と呼ばれる。例として酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液について考える。酢酸と酢酸ナトリウムは水溶液中で以下の化学式であらわされる平衡状態にある。



以下ではすべての化学種の活量は濃度に等しいと仮定する。混合水溶液を調製するにあたり酢酸と酢酸ナトリウムの濃度をそれぞれ C_1 と C_2 となるように加えたとする。水溶液中の CH_3COOH と CH_3COO^- はそれぞれ (a) と (b) と近似できる。よって、酢酸の解離定数を K_a とおけば、この溶液の pH は

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2}{C_1} \quad (1)$$

で示される。式 (1) より、この溶液に少量の酸が加えられても塩基が加えられても pH はほとんど変化しない。つまり、この水溶液は緩衝作用を示す。

(1) 空欄 (a) と (b) にあてはまる濃度を答えよ。

(2) 式 (1) を導け。

(3) 式 (1) をもちいてこの水溶液に酸または塩基が加えられても pH がほとんど変化しないことを説明せよ。

B-2 [無機分析化学] (100点) 解答例

[1] 出題意図：自然科学において重要かつ人間と関わりの深い元素に関する理解の確認。

【解答例】 35 点

- (1) Ar, Ne, He, Kr, Xe, H(H₂ 可)の中から 3 つ答えられていれば正答
(2) ①, ③, ④
(3) B : ホウ素 Si : ケイ素 P : リン Fe : 鉄 Cu : 銅
(4) (a) ケイ酸塩 (b) アルミノケイ酸塩 (c) 細孔 (d) ふるい

[2] 出題意図：固体化学の分野における結晶の作成技術に関する理解と材料の応用に関する知識の確認。

【解答例】 45 点

- (1) (a) 多結晶 (b) 析出 (c) 焼結 (d) サファイア (e) ルビー
(2) (あ) 融点 (い) 融液 (う) 種結晶 (え) 冷却 (お) 成長
(3) 融点が高く溶融するのが困難な物質や、高温で分解する化合物の単結晶を合成することができる。(同様の内容が書かれていれば可)
(4) Cr³⁺
(5) (A) SiO₂ (B) 結晶 (C) 結合角 (D) 電気 (E) 振動数 (F) 交流

[3] 出題意図：溶液化学，中でも酸塩基の平衡を利用するために必要な知識の確認。

【解答例】 20 点

- (1) (a) C₁ (b) C₂

*この水溶液中での酢酸ナトリウムの解離度はほぼ 1 に等しい。したがって、C₂ の酢酸ナトリウムから解離した CH₃COO⁻ と Na⁺は C₂ に等しい濃度で供給される。

酢酸の解離度は小さく、酢酸ナトリウムから CH₃COO⁻が供給されるため酢酸の平衡は左にうつる。よって、最初に加えた酢酸のほぼすべてが CH₃COOH として水溶液中に存在する。よって、これは C₁ である。

- (2) 酢酸の解離定数 K_a は

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$
$$= \frac{C_2[\text{H}^+]}{C_1}$$

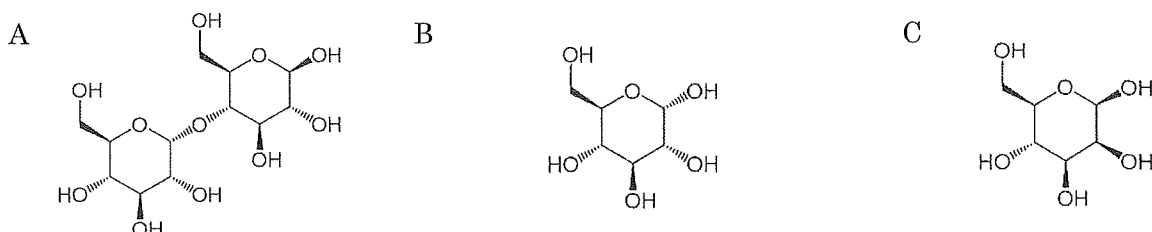
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_2}{C_1}$$

(3) 緩衝溶液に酸が加えられると H⁺の濃度が増すため CH₃COOH ⇌ CH₃COO⁻ + H⁺の平衡は左に移動し、CH₃COO⁻の濃度が減少し、CH₃COOH の濃度が増加する。塩基が加えられると逆に CH₃COO⁻の濃度が増加し CH₃COOH の濃度が減少する。いずれの場合にも、最初の酢酸と酢酸ナトリウムの濃度がくわえた酸や塩基の濃度に比べて十分に高ければ、酸や塩基が加えられても C₁ および C₂ はほとんど変化しないので式 (1) において pH は一定になる。

B-4 [生物化学](100点)

[1] 糖の構造と代謝について、以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 解糖系で代謝されるグルコース(ブドウ糖)の構造はどれか、記号で答えよ。



(2) 解糖系の産物(ピルビン酸, NADH, ATP)の代謝に関連する以下の問い(A)～(C)に答えよ。

(A) 生体内でのATPの役割を答えよ。

(B) 植物では、嫌気的条件下でピルビン酸はどういった反応で解糖系産物のどの分子を消費しているか答えよ。

(C) 激しい運動下にある骨格筋細胞において、酸素不足により起こる反応と生成する分子をそれぞれ答えよ。

(3) 呼吸に関する以下の文章の(A)～(H)に入る語を【語群】から選び、記号ア～シで答えよ。

呼吸の行われている細胞では、ピルビン酸, NADH は(A)へ運ばれ(B)回路, (C)系によって消費される。(B)回路はピルビン酸から合成された(D)を二酸化炭素に完全酸化する反応である。この(B)回路は(E)種類の酵素により触媒される一連の反応により進行する。生じたNADHと(F)は, (C)系や(G)により酸化され, ATP が生成することになる。(C)系の反応過程で(H)は(A)の膜間部へとくみ出され, これにより生じた(H)濃度勾配を利用することでATP が合成される。

【語群】ア：細胞質, イ：酸化的リン酸化, ウ：電子伝達, エ：Cl⁻, オ：6, カ：ミトコンドリア, キ：8, ク：アセチル CoA, ケ：FADH₂, コ：解糖, サ：クエン酸, シ：H⁺

[2] 脂質と生体膜に関する以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 脂肪酸は飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸に分けられるが、その違いを答えよ。

(2) 生体膜でリン脂質がとる構造の呼び名と特徴を答えよ。

(3) 生体膜は各生体成分に対して選択的透過性をもつが、これに関わる膜タンパク質のうち輸送担体(トランスポーター)の役割について答えよ。

[3] 生体内情報伝達に関する以下の問い(1)～(3)に答えよ。

(1) 神経伝達物質として機能するアミン類や多くのペプチド性ホルモンが結合する G タンパク質共役型受容体(GPCR)の細胞膜中の構造の特徴を答えよ。

(2) GPCR は創薬の標的として重要な位置を占めている。流通している既存の医薬品には、何らかの GPCR に結合し、情報伝達を抑制するものが多い。このような情報伝達を抑制するような物質を一般的になんと呼ぶか答えよ。

(3) 外部からの刺激後, GPCR において細胞内のアデニル酸シクラーゼが活性化した結果, ATP から合成されるセカンドメッセンジャー分子の名称を答えよ。

B-4 [生物化学](100点)解答

[1] 出題意図：生物の重要な代謝経路であるグルコースの代謝について理解度を問う問題

6 (1) B

6×3 (2) (A) 生体内のエネルギー源として細胞内代謝の様々な反応で消費される。

(B) アルコール発酵することで NADH を消費している。

(C) (ホモ) 乳酸発酵により乳酸を作り出している。

5×8
40 (3) A: カ B: サ C: ウ D: ク E: キ F: ケ G: イ H: シ

100
50

75
32

[2] 出題意図：脂肪酸の構造と機能および脂肪酸から構成される生体膜の構造や機能について問う問題

6 (1) 飽和脂肪酸は炭素鎖が水素で飽和している一重結合のみであるのに対して、不飽和脂肪酸は2重結合を含む。

6 (2) 脂質の構造は脂質二重層と呼ばれ、脂質の親水性部分が膜の外側に、疎水性部分は膜の内側に向いている。

6 (3) 糖、アミノ酸などの有機物質の輸送を仲介する。

[3] 出題意図：細胞のシグナル伝達に関連する生体分子について問う問題

8 (1) 7つの α ヘリックス構造が細胞質膜を貫通している。

6 (2) アンタゴニスト

6 (3) cAMP

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] 図に示すように、水平に置かれた内径 D の円管内を、非圧縮性流体とみなせる密度 ρ 、粘度 μ の水が十分に発達した平均速度 $\langle u \rangle$ で定常で流れている。円管内は水で満たされており、円管の断面 1 における圧力 P_1 と断面 2 における圧力 P_2 の差を圧力損失 $\Delta P (= P_1 - P_2)$ と表記する。断面 1 から断面 2 までの円管の長さを L 、摩擦損失係数を f 、円周率を π として、以下の問い (1) ～ (4) に答えよ。

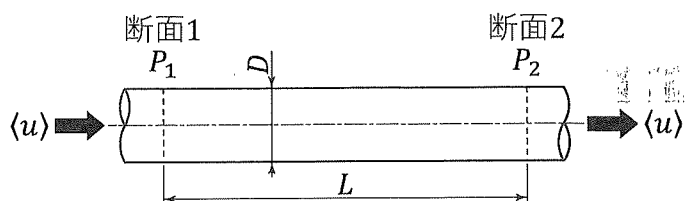


図1 水平に置かれた円管の模式図

(1) 次の式(1)は図示した円管に関する力の収支式である。左辺および右辺の物理的意味を説明せよ。

$$\frac{\pi}{4} D^2 \Delta P = f \times (\pi D L) \times \left(\frac{\rho}{2} \langle u \rangle^2 \right) \quad (1)$$

(2) 上記の式から圧力損失 ΔP を求める Fanning の式を導け。

(3) 平均速度 $\langle u \rangle$ が 1.0 m s^{-1} 、水の密度 ρ が $1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 、長さ L が 1.0 km 、円管の内径 D が 0.50 m の場合、Fanning の式を用いて断面 1 から断面 2 までの圧力損失 ΔP を求めよ。ただし、摩擦損失係数 f は 0.0032 とする。

(4) 円管内を流れる水のレイノルズ数を求め、流れの状態が層流か乱流か判定せよ。ただし、水の粘度は 1.0 mPa s とし、水の平均速度、密度、円管直径は上記 (3) で示した値を使用すること。

[B] 図2に示すように、回分反応器を用いて液相で反応 $2A \rightarrow B$ を行う。成分 A のモル濃度が $C_{A0} = 500 \text{ mol m}^{-3}$ で、成分 B を含まない溶液を原料として反応器に仕込んだ。体積 V の液相は等温で定容系とみなせ、反応器内は完全混合流れと仮定できる。原料を反応器に全量仕込んだ直後に反応を開始して、成分 A の反応率が 80% となったときに反応混合物を取り出した。この反応の反応速度 $(-r_A)$ は、次の式(2)で表される。

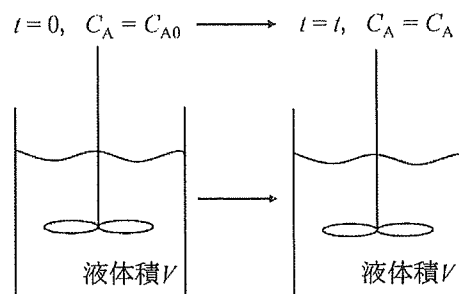


図2 回分反応器の概略図

$$-r_A = k C_A^2 \quad (2)$$

ここで、 C_A は液相における成分 A のモル濃度、 $k = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ は反応速度定数である。原料の仕込みと反応混合物の取り出しに要する時間を考慮しないとき、以下の問い (1) ～ (4) に答えよ。

- (1) 体積 V の系において、成分 A についての物質基準の収支式、すなわち成分 A の物質 n_A の時間 t に対する変化(蓄積速度)を r_A を用いた式で示せ。
- (2) 反応混合物を取り出したときの成分 A と成分 B のそれぞれのモル濃度 C_A 、 $C_B [\text{mol m}^{-3}]$ を求めよ。
- (3) 反応時間 $T [\text{h}]$ を求めよ。
- (4) 1 回の回分操作で成分 B を 4.0 kmol 生産するのに必要な反応液体積 $V [\text{m}^3]$ を求めよ。

[C] フラッシュ蒸留による二成分系液体混合物の分離について、以下の問い(1)～(4)に答えよ。

(1) 次の文章は定常状態におけるフラッシュ蒸留の操作を説明したものである。この文章を読み、フラッシュ蒸留のプロセスフロー図を描け。ただし、入り口および出口での原料、留出液、塔底液の物質質量基準の流量(それぞれ F , D , W とする)および低沸点成分の物質質量基準の組成(それぞれ x_F , y_D , x_W とする)を明示すること。

「フラッシュ蒸留では、原料を連続的に供給し、加熱ののちに減圧すると、混合物の一部は蒸発して気液平衡状態になる。気液分離器で分離すると、上部より蒸気留分、下部より残液が連続的に得られる。蒸気留分は全縮器で冷却されて留出液として、残液は塔底液として得られる。」

(2) フラッシュ蒸留の全物質収支式および低沸点成分の物質収支式を物質質量基準で示せ。ただし、流量や組成は(1)で用いた記号で表すこと。

(3) 図3はフラッシュ蒸留の気液平衡関係を示したものである。Fの点は原料の組成を、Qの点は気液平衡線上にあり、留出液と塔底液の組成を示している。FとQを結ぶ直線の傾きを D および W を用いて表せ。

(4) 低沸点成分のモル分率が $x_F = 0.40$ の原料を $F = 100 \text{ kmol h}^{-1}$ で供給しフラッシュ蒸留した。塔底液の流量は $W = 60 \text{ kmol h}^{-1}$ 、低沸点成分のモル分率が 0.20 であったとする。留出液の流量 D およびその低沸点成分のモル分率 y_D を求めよ。

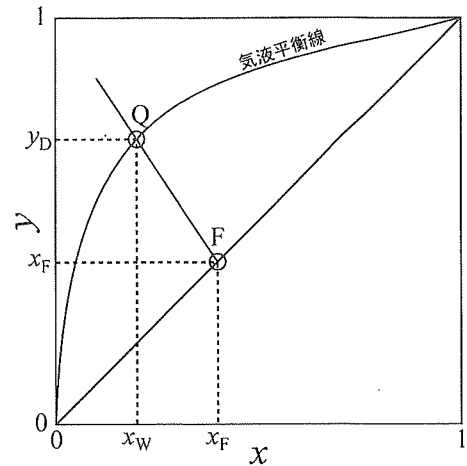


図3 フラッシュ蒸留の気液平衡関係

解答例

[A] (50点)

(1) 左辺は「水を流れの方向に押す(正味の)力」、右辺は「粘性によって壁が水に及ぼす力」である。(同義可)

(2) 式を変形すると、次式が得られる。

$$\Delta P = 4f \left(\frac{L}{D} \right) \left(\frac{\rho}{2} u^2 \right)$$

(3) それぞれの値を Fanning の式に代入すると、

$$\Delta P = (4)(0.0032)(1.0 \times 10^3 / 0.50) \{ (1.0 \times 10^3 / 2)(1.0)^2 \} = 1.3 \times 10^4 \text{ Pa} \quad (13 \text{ kPa など可})$$

(4) レイノルズ数 Re は $Re = D \langle u \rangle \rho / \mu$ より、

$$Re = (0.50)(1.0)(1.0 \times 10^3) / (1.0 \times 10^{-3}) = 5.0 \times 10^5$$

$Re > 2300$ であるから乱流である。

[B]

(1) $r_A V = dn_A / dt$

(2) 定容系(反応の前後で液体積 V は変化しない)なので、成分 A の濃度は $C_A = C_{A0} \cdot (1 - x_A) = 100 \text{ mol m}^{-3}$, 成分 B の濃度は $C_B = C_{A0} \cdot x_A / 2 = 200 \text{ mol m}^{-3}$

(3) 定容系なので(1)式は次のように成分 A の濃度 C_A を用いて表される。

$$r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

変数分離して、 $t = 0$ で $C_A = C_{A0}$, $t = T$ で $C_A = C_A$ の条件で積分して、

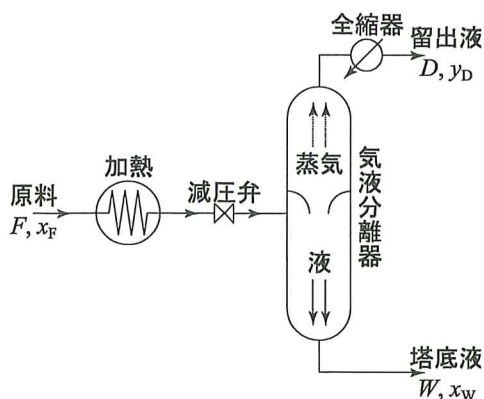
$k = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, $C_A = 100 \text{ mol m}^{-3}$, $C_{A0} = 500 \text{ mol m}^{-3}$ を代入すると、

$$\int_0^T dt = T = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{-kC_A^2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} \right) = \frac{1}{1.0 \times 10^{-3}} \left(\frac{1}{100} - \frac{1}{500} \right) = 8.0 \text{ h}$$

(4) 1回の回分操作で成分 B は $C_B V$ [mol] 得られる。4.0 kmol = 4000 mol 生産したいので、 $C_B V = 4000$ より $V = 20 \text{ m}^3$

[C]

(1) 解答例



(2) 全物質収支: $F = D + W$ (1)

低沸点成分の物質収支: $F x_F = D y_D + W x_W$ (2)

(3) 式(2)に式(1)を代入すると

$$(D + W)x_F = Dy_D + Wx_W$$

$$Wx_F - Wx_W = -(Dx_F - Dy_D)$$

$$-\frac{W}{D} = \frac{x_F - y_D}{x_F - x_W}$$

(4) 全物質収支より, $D=F-W=100 \text{ kmol h}^{-1}-60 \text{ kmol h}^{-1}=40 \text{ kmol h}^{-1}$

(2) の式(2)より, $y_D = \frac{Fx_F - Wx_W}{D} = \frac{100 \text{ kmol h}^{-1} \times 0.40 - 60 \text{ kmol h}^{-1} \times 0.20}{40 \text{ kmol h}^{-1}} = 0.70$