

平成30年度編入学者・転入学者選抜学力検査
専門試験問題

生命・応用化学科

平成29年6月23日（金）午前10時00分～12時00分

注意事項

- (1) 生命・物質化学、ソフトマテリアル、環境セラミックスに関する問題10問（A～J）のうち、4問を選択解答すること。
- (2) 選択した問題の解答を、解答冊子中の各問題に対応する解答用紙（A～J）に記入すること。
- (3) 解答冊子1冊を提出すること（問題用紙は持ち帰ること）。
- (4) 面接試験は、午後2時30分から下記にて行う。

試験場 1号館2階204B室
集合場所 1号館2階203B室
集合時間 午後2時15分

平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

— 専門試験 —

(生命・応用化学科)

問題 A

設問すべてについて解答すること。計算問題に関しては、有効数字2桁で解答し、導出過程も示すこと。

問題 1 以下の問いに答えよ。ただし、必要であれば下記の値を用いよ。

水溶液中でのエチレンジアミン四酢酸(EDTA)の酸解離定数： $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ， $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ， $K_{a3} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ， $K_{a4} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ，EDTAの金属錯体 $[\text{M}(\text{edta})]^{2-}$ の生成定数： $K_f = 2.0 \times 10^{18} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$

- (1) 錯生成を利用する滴定にキレート試薬としてEDTAがよく用いられる理由を説明せよ。
- (2) $\text{pH} = 6.0$ における edta^{4-} の副反応係数 $\alpha_{Y(II)}$ を求めよ。(EDTAのすべての H^+ が脱離した化学種を $\text{edta}^{4-} = Y^{4-}$ と表し、 $\alpha_{Y(II)}$ はEDTAの H^+ 付加を考慮した副反応係数である。)
- (3) $\text{pH} = 6.0$ における+2価の金属イオン(M^{2+})とEDTAの錯体の条件生成定数 K_f' を求めよ。
- (4) $\text{pH} = 6.0$ の緩衝溶液中において、濃度が 0.020 mol L^{-1} である M^{2+} 水溶液50 mLを同濃度のEDTA水溶液で滴定を行った。EDTA水溶液を(a) 10 mL，(b) 100 mL加えたとき、キレートを生成していない M^{2+} の濃度をそれぞれ求めよ。

問題 2 ある物質XとYの反応によって得られる X_mY_n を溶かして $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 溶液に調製し、直ぐに可視吸光度計で測定したところ、650 nmに吸光度0.20の吸収が観測された。変化がなくなるまで十分時間が経過した後に再度この溶液を用いて測定を行ったところ、550 nmに吸光度0.25、650 nmに吸光度0.010、750 nmに吸光度0.80の吸収が観測された。物質Xは $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 溶液では550 nm，750 nmにそれぞれ吸光度が0.10，0.20の吸収を、物質Yは $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 溶液では750 nmにのみ吸光度0.60の吸収を示す。ただし、セル長1 cmのセルを用いて、測定を行ったこととする。

- (1) X_mY_n のモル吸光係数および(m, n)を求めよ。
- (2) X_mY_n の解離定数を求めよ。

問題 3 以下の語句・事象について説明せよ。

- (1) イオンの活量
- (2) Ag/AgCl 電極が参照電極として電気化学分析で広く利用されている理由について、ネルンストの式を用いて説明せよ。

平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

— 専門試験 —

(生命・応用化学科)

問題 B

問題 化学種Aが $A \rightarrow B \rightarrow C$ という形の逐次反応により、最終的にCになった。
 $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$ はいずれも一次反応で、速度定数をそれぞれ k, k' とする。時間 $t=0$ のとき $[A]=[A]_0$ でかつAだけしか存在しない条件のもと、以下の問いについて答えよ。

- (1) Aの濃度を時間の関数として表せ。
- (2) $k \neq k'$ のとき、Bの濃度を時間の関数として表せ。
- (3) $k = k'$ のとき、Bの濃度を時間の関数として表せ。
- (4) k より k' が圧倒的に大きい ($k \ll k'$) ときに成立する近似を定常状態近似と言い、複雑な反応系の解析に有用とされる。この近似のもとではどのような数式が成立するか、説明せよ。
- (5) 酵素反応において有名な Michaelis-Menten 式の導出にも定常状態近似が用いられる。どのような形で定常状態近似が用いられるのか、数式を用いて説明せよ。

平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

— 専門試験 —

(生命・応用化学科)

問題 C

問題 1 ある液体の密度を 960 kg/m^3 、粘度を $0.16 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ とする。この液体を、内径 80 mm の水平な円管によって地点 A から地点 B まで体積流量 4.8 L/s で輸送する。地点 A における圧力が 600 kPa 、地点 A と地点 B 間の距離が 500 m のとき、以下の問いに答えよ。

- (1) 円管内の液体の平均流速 (m/s) はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。
- (2) 円管内の流れの状態が層流であることを示せ。
- (3) 地点 B における圧力 (Pa) はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし内径 D 、長さ L の水平な円管内を層流で輸送するときの地点間の圧力差 ΔP は、液体の粘度を μ とするとき、Hagen-Poiseuille の法則 $\Delta P = 32 \mu Lu/D^3$ で与えられるものとする。

問題 2 ベンゼンを 50 mol\% 含むベンゼンとトルエンの混合液を蒸留塔に 170 kg/h で供給し、塔頂からは 90 mol\% のベンゼンを含む留出液を、塔底からは 10 mol\% のベンゼンを含む缶出液を取り出す。留出液量を $D \text{ kg/h}$ 、缶出液量を $W \text{ kg/h}$ とするとき、以下の問いに答えよ。

- (1) D と W の間に成り立つ関係式を 1 つ記せ。
- (2) D と W を有効数字 2 桁で求めよ。ただし炭素と水素の原子量は、それぞれ 12 と 1.0 とせよ。

— 専門試験 —
(生命・応用化学科)
問題 D

問題 1 次の文章を読み、(1)～(3)の問いについて答えよ。

水は地球上で最もありふれた液体であるが、非常に特異な性質を示す。その一例が強い(A)で、そのため撥水性のシートの上では球に近い形状となる。また、水の密度は、液体中で約(B)℃の時に最も高くなり、凝固して氷となると密度は液体に比べて低くなる。これらの現象は、主に水分子間の強い(C)に起因する。氷の結晶構造はいろいろなものが知られているが、その一つがダイヤモンド型の結晶構造で、ダイヤモンドの炭素位置に酸素が配置している。この結晶は立方晶系で一つの単位格子中に(D)つの水分子を含んでいる。

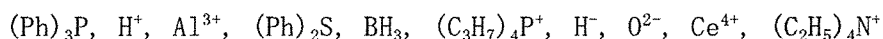
(1) (A) ～ (D) 内の用語や数値を記せ

(2) 融点付近で氷に圧力を加えてゆくとどのような相変化が現れるか。水の相図を記して、説明せよ。

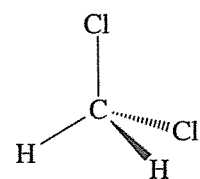
(3) ダイヤモンド型を有する水の単位格子の大きさを 6.37 \AA とした時の氷の密度を計算せよ。途中の過程もあわせて示すこと。ただし、水の分子量を 18、アボガドロ数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。また、必要であれば以下の数値を用いてよい $6.37^3 \approx 258$

問題 2 ルイス酸とルイス塩基が反応することにより配位化合物が生成する。これに関連した次の(1)～(3)の問いに答えよ。

(1) 下記 10 種類のイオンあるいは化合物を、ルイス酸、ルイス塩基、どちらにも属さないものの 3 つに分類せよ。ここで” Ph ” はフェニル基を表す。



(2) ハロゲン化ホウ素 (BX_3 : X はハロゲン) とアンモニア分子 (NH_3) の構造を、それぞれ例にならって立体構造が分かるように描け。ただしハロゲンは X と表記すること。



例 ジクロロメタン

(3) 金属イオンと水分子から形成される配位化合物は、一般的にブレンステット酸として作用する。鉄(II)イオンと鉄(III)イオンはともに 6 つの水分子と配位化合物を形成するが、ブレンステット酸としてどちらが強いのか。その理由も述べよ。

平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

— 専門試験 —

(生命・応用化学科)

問題 E

問題1 設問すべてについて解答すること。

核酸についての文章をよみ、(1)–(5)の問いに答えよ。

核酸分子の構成単位は、核酸塩基と(ア)と(イ)が結合したヌクレオチドであり、核酸は構造上ポリヌクレオチドである。(ア)と結合する核酸塩基には、単環式構造の(ウ)誘導体、あるいは二環式構造の(エ)誘導体がある。

核酸には、デオキシリボ核酸(DNA)とリボ核酸(RNA)があり、DNAは(ア)の部分でD-デオキシリボースであり、核酸塩基は、(ウ)誘導体のチミンと(オ)、(エ)誘導体の(カ)と(キ)の4種類である。また、RNAは(ア)の部分でD-リボースであり、核酸塩基は、(ウ)誘導体の(オ)と(ク)、(エ)誘導体の(カ)と(キ)の4種類である。

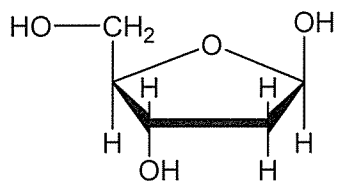
DNAは、2本のポリヌクレオチド鎖がより合わさって、二重らせん構造を形成する。

①二重らせん構造は、それぞれの鎖に結合している核酸塩基の間の(ケ)により安定化される。(ケ)を形成する核酸塩基の組み合わせは、チミンは(カ)、(オ)は(キ)と厳密に決まっているため、DNAポリメラーゼによるDNAの複製は正確に行われる。二重らせん構造を構成するそれぞれのポリヌクレオチド鎖は、(コ：平行/逆平行)の関係にあたる。また、②試験管内においても生物と同様にDNAポリメラーゼによりホスホジエステル結合でヌクレオチドを連結し、DNAを伸長、複製する手法が開発されたため、遺伝子工学や細胞生物学を飛躍的に進展させることになった。

(1) (ア)から(コ)のかっこ内に当てはまる適当な語を記せ。ただし、(コ)は、どちらか1方を選択せよ。また、それぞれの解答は重複しないよう注意すること。

(2) 下線①に関して、DNAの二重らせん構造は、熱を加えると1本鎖に分かれるが、同じ長さのDNAにおいて核酸塩基の組み合わせにより1本鎖に分かれる温度が異なる場合がある。その理由を100文字程度で記せ。

(3) 下線②のDNAの複製反応に関して、2つのD-デオキシリボースを1つのホスホジエステル結合で連結した構造式を下図を参考にして記し、DNAポリメラーゼによるDNAの伸長方向を矢印で記せ。また、D-デオキシリボースの核酸塩基部分は、塩基と記せ。



D-デオキシリボース

(4) 下線②に関して、この反応を何と呼ぶか記せ。また、特定のDNA配列でDNAを切断する酵素と、DNA末端どうしを結合させる酵素の名称をそれぞれ記せ。

(5) 下線②に関して、この反応を利用した技術は何に利用されているか、例を1つ記せ。

平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

— 専門試験 —

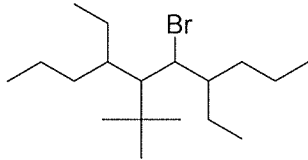
(生命・応用化学科)

問題 F

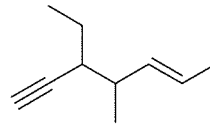
設問すべてについて解答すること。

問題1 以下の化合物を IUPAC 命名法で命名せよ。必要に応じて立体化学も示せ。

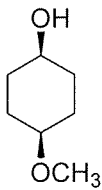
(1)



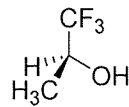
(2)



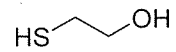
(3)



(4)

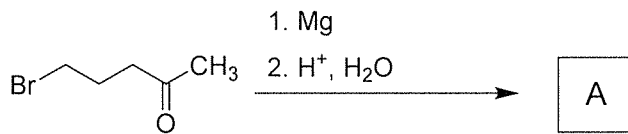


(5)

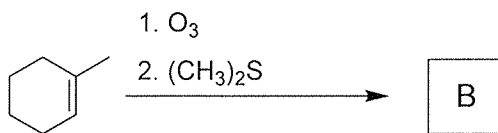


問題2 以下の反応の主生成物 A から E の構造を示せ。

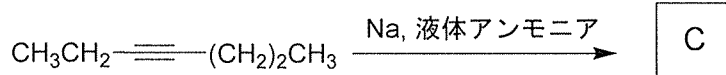
(1)



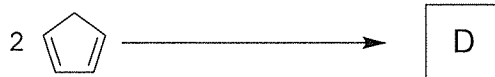
(2)



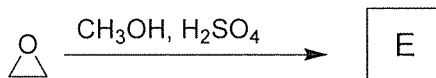
(3)



(4)



(5)



平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

— 専門試験 —

(生命・応用化学科)

問題 G

次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

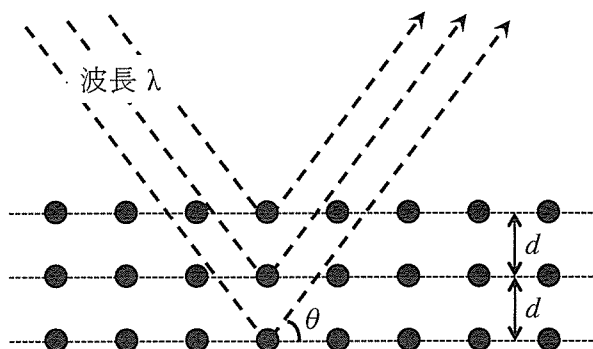
溶液中の高分子の形状は、大別して規則構造と不規則構造に分けられる。規則構造はタンパク質や核酸等の **ア** 高分子に多く見られ、エネルギーがいちばん低くなるような球状や棒状に規則正しく折りたたまっている。一方、^①ポリスチレンや^②ポリメチルメタクリル酸のような多くの **イ** 高分子では、一般的にそのような規則的な構造はとらず、グニャグニャ曲がったまま溶媒の中に広がっている。このような状態を **ウ** 状態といい、熱運動により時々刻々その形を変えている。このような熱運動を **エ** 運動と呼ぶ。分子量数千以上の **イ** 高分子の分子鎖の単独の状態を調べるためには、^a溶媒に溶かして希薄溶液を調製し、その性質を調べればよい。

高分子が **ウ** 状態をとることができるのは、多くの内部回転の自由度をもつためである。例えば、^③ポリエチレンでは、主鎖の炭素を結ぶ結合の長さや角度は決まっているが、結合の回りの回転は比較的自由である。3 つ離れた炭素間の距離が最も離れている状態でエネルギーが最も **オ**。この状態を **カ** 状態と呼ぶ。この状態であり続けられれば、ポリエチレンは規則構造をとることができるが、実際には温度等の外部エネルギーにより準安定状態である **キ** 状態の間を頻繁に遷移する。その結果、分子は規則構造をもたない **ウ** 状態をとることが多い。

- (1) 空欄 **ア** から **キ** に当てはまる適当な語句を記せ。
- (2) 下線 a で高分子化合物の希薄溶液にする理由を 2 つ記せ。
- (3) 下線①～③に関して、その構造式をモノマーの繰り返し単位がわかるように記せ。
- (4) 高分子化合物の構造を確かめようとする場合、主に次の3種類の測定法が考えられる。それぞれの測定法の名称を記せ。
- i) 化学シフトから官能基の種類や分子構造に関する情報を得ることができる。
 - ii) 赤外線を照射し、結合の振動モードを検出することで官能基を判別することができる。
 - iii) X線を入射すると規則構造の場合に明確なピークが現れ、周期を求めることができる。

- (5) 設問(4)の iii)の測定法により、測定した高分子化合物の規則構造の周期 d を求めたい。右図を参考にして、 d を表す式を記せ。測定に用いた X 線の波長を λ 、入射角および反射角は同じで θ とし、必要であれば n を整数として用いよ。

また、 $\theta = 30$ 度、 $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ 、 $n = 1$ の場合の周期 d の値を算出せよ。



平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

－ 専門試験 －

(生命・応用化学科)

問題 H

[I] 次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。ただし、高分子化合物の末端については考慮する必要はない。必要に応じて、原子量は次の値を用いよ。H:1.0 C:12 Cl:35

高分子の始まりは、①低分子の集合体でなく、真の巨大分子であることを証明したことである。その分子量には分布があり、②分子量は数種類の方法で測定され、ある手法で測定すると当然のことながら1つの値が得られる。

高分子化合物を合成するには、構成単位に相当する低分子化合物(ア)を互いに多数結合させればよい。化合物Aと化合物Bとが逐次重合して高分子になる場合には、AにもBにも2つのイがなければならない。有機化学反応のタイプからいうと、2種類のイが反応して1個の結合をつくる代表的な反応は、ウ反応とエ反応である。ウ反応の例としてカルボン酸とアルコールの反応によるオ結合の生成があげられる。PETすなわちカはこのタイプの反応によって製造される。エ反応の例には、③イソシアナートとアルコールの反応がある。 $-N=C=O$ 結合にアルコールがエしてキ結合ができる。ジイソシアナートとジオールとの重合反応を行うとゴムに似た弾性材料が得られる。

また、高分子化合物は、ほとんど電気を通さないとされてきたが、日本の白川らは、アセチレンのエ重合により得られる④ポリアセチレン(トランス型)にクを加えると、金属に近い電気伝導性を示すことを発見した。このようなケ高分子は、軽量で成形が容易であり、コンデンサーや電池に応用されている。また、ケ高分子に電気を通すと光を発することを利用し、ディスプレイが製造されている。

(1) 下線①について、生ゴムやポリインデンを使ってそれを証明したドイツ人の名前とその手法を記せ。

(2) 下線②について、具体的な測定法を3つ挙げよ。

(3) 空欄 ア からケ に当てはまる適切な語を記せ。

(4) 下線③について、その化学反応式を、アルコールを $R-OH$ 、イソシアナートを $R'-N=C=O$ 、と表記して記せ。必ず電子の流れも矢印を使って記せ。

(5) 下線④で示された高分子の構造を記せ。また、その高分子に十分な量の塩化水素を溶媒とともに加えて完全に反応させると186gのポリ(塩化ビニル)が得られたとする。その化学反応式を記せ。必ず電子の流れも矢印を使って記せ。また、反応に使われた高分子は何gだったのかを整数値で求めよ。ただし、途中の計算式も必ず記せ。

[II] 次の(1)～(2)の問いに答えよ。

(1) グラフト共重合体の合成法を3つ記せ。

(2) ポリ(酢酸ビニル)中に微量に含まれる tail-to-tail (尾一尾)結合でつながった構造を記せ。ただし、末端構造と立体化学は明記しなくてよい。

平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

— 専門試験 —

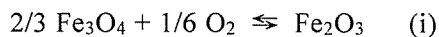
(生命・応用化学科)

問題 I

問題 次の文章を読み、(1)～(7)の問いについて答えよ。

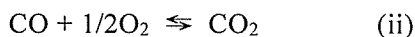
酸化鉄は、酸化数に応じて^(a)FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃など組成が異なるものが知られている。これらの材料の中で、鉄イオンの酸化数が最も大きいものは(ア)である。これらの酸化鉄は釉薬として陶磁器の表面の色付けに利用されているが、焼成時の酸化還元雰囲気によって発色が変化することが知られている。

例えば、Fe₃O₄およびFe₂O₃について800K, 1気圧下における平衡反応式は、



となる。この(i)式に対する平衡定数 K は酸素分圧を $p(\text{O}_2)$ atm とすると、 $K = (\text{イ})$ として表すことができる。二つの相 Fe₃O₄ と Fe₂O₃ が熱力学的平衡において共存するとき、標準反応ギブスエネルギー ΔG_r° と気体定数 R (8.3 J mol⁻¹ K⁻¹)、温度 T により(ウ)なる関係式が成り立つ。従って800 K, 1気圧における(i)式の反応における標準反応ギブスエネルギー ΔG_r° を -42 kJ/mol とすると、Fe₃O₄は酸素分圧が(エ) atm より低くなる条件で生成する。

また、酸素分圧を実験的にコントロールするために、(ii)式に示すような一酸化炭素(CO)と二酸化炭素(CO₂)の混合ガスにおける平衡反応を利用することがある。



COの流量比を大きくすると、(ii)式における酸素分圧は(オ)。また、COとCO₂を一定流量比に保ったまま温度を上げると酸素分圧は(カ)。

(1) 空欄(ア)に当てはまる組成式を①～③より選べ。

- ① FeO, ② Fe₃O₄, ③ Fe₂O₃

(2) 空欄(イ)に当てはまる式について、 $p(\text{O}_2)$ を用いて示せ。ただしFe₃O₄およびFe₂O₃の固体の活量は1とすること。

(3) 空欄(ウ)に当てはまるふさわしい式を以下の①～④から選べ。

① $\Delta G_r^\circ = -RT \ln(K)$ ② $\Delta G_r^\circ = \exp(-K/(RT))$

③ $\Delta G_r^\circ = -K \ln(RT)$ ④ $\Delta G_r^\circ = \exp(-(RT)/K)$

- (4) 空欄（エ）に当てはまる酸素分圧値について単位を添えて有効数字1桁で記載せよ。なお、気体定数 R を 8.3 (J/mol K) , $\ln(10) = 2.3$, $(10)^{0.5} = 3.2$ と近似し、導出経過も記載すること。
- (5) 空欄（オ）に当てはまる語句を以下より選べ。
 ① 増加する ② 減少する ③ 変化しない
- (6) 空欄（カ）に当てはまる語句を以下より選べ。
 ① 増加する ② 減少する ③ 変化しない
- (7) 下線(a)について、 FeO は図1に示すような岩塩型構造（立方晶）を形成するが、酸化還元雰囲気によってFeサイトの一部が空孔となり不定比化合物 Fe_{1-y}O になることが知られている。この物質の格子定数（立方晶）が 4.31 \AA であり、密度が 5.5 g/cm^3 であった場合、組成式 Fe_{1-y}O に当てはまる y の値を有効数字1桁で求めよ。なお、格子体積は 80 \AA^3 , Feの原子量を56, Oの原子量を16とし、アボガドロ数を 6×10^{23} とせよ。

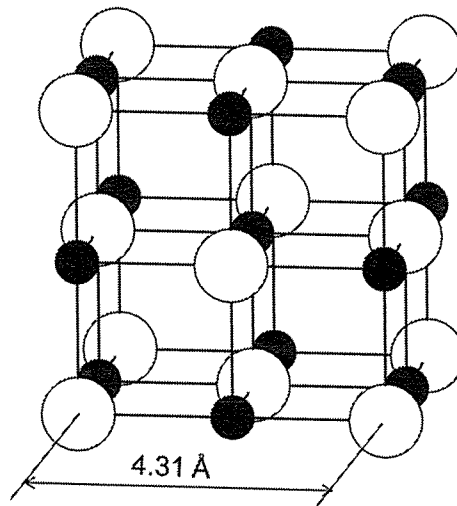


図1 FeO の結晶構造

(黒および白の球はそれぞれ鉄および酸素原子に対応する。)

平成30年度 編入学者・転入学者選抜学力検査 [問題]

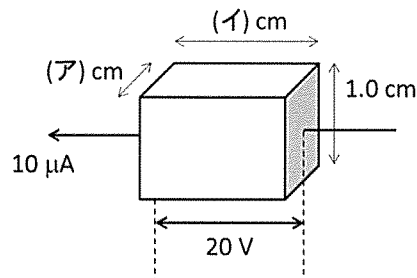
— 専門試験 —

(生命・応用化学科)

問題 J

問題 1 設問すべてについて解答すること。

I 下図に示すような、大きさが(ア) cm x (イ) cm x 1.0 cm の真性半導体があり、27°Cにおいて 20 V の電圧が半導体側面の電極間に印加され、図中矢印方向に $10 \mu\text{A}$ の電流が流れている。このとき次の(1)～(7)の問いについて答えよ。なお、数値を求める設問については、有効数字二桁で答えよ。



- (1) このときの半導体内の電流密度 J は $2.0 \times 10^{-5} [\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}]$ 、電場(電界) E は $10 [\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}]$ であった。このとき上記の(ア)、(イ)に当てはまる適切な数値を答えよ。
- (2) この固体の導電率 σ を求めよ。単位を $[\text{S cm}^{-1}]$ とせよ。
- (3) この固体のホールの移動度が $1800 [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ 、伝導電子の移動度が $3200 [\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ であったとする。このときの 1 cm^3 当たりのホール、伝導電子の数をそれぞれ求めよ。なお、電気素量は $1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$ とする。
- (4) 設問(3)の条件において、ホールがこの導電率 σ に寄与している割合を%で答えよ。
- (5) 真性半導体の導電率 σ の温度変化は、 T を絶対温度として以下の式に従うことが知られている。この式において、 A, B のパラメータのうち、エネルギーバンドギャップを示すものを選べ。

$$\sigma = A \exp(-B / 2k_{\text{B}}T)$$

- (6) この真性半導体の温度を $327 \text{ }^\circ\text{C}$ に昇温させると、導電率は $\sigma = 6.0 \times 10^{-6} [\text{S cm}^{-1}]$ となっ

た。この真性半導体のエネルギーバンドギャップの大きさを求めよ。単位は[eV]とせよ。なおボルツマン定数を $8.6 \times 10^{-5}[\text{eV K}^{-1}]$ とせよ。必要に応じて以下の近似値を参照せよ。
{ $\ln 3 \approx 1.1$, $\ln 4 \approx 1.4$, $\ln 5 \approx 1.6$ }

- (7) この真性半導体に、 $1.0 \times 10^{13} [\text{cm}^{-3}]$ のドナー不純物を添加した際の 27°C における導電率 σ を求めよ。単位は $[\text{S cm}^{-1}]$ とせよ。なお、ドナー不純物濃度は、真性キャリア濃度と比べて、はるかに大きい。また、添加したドナー不純物原子の全てがキャリアを放出した状態であるとする。