

令和3年度

東北大学大学院工学研究科

応用化学専攻・化学工学専攻・バイオ工学専攻

東北大学大学院環境科学研究科

先端環境創成学専攻（化学・バイオ群）

[博士課程前期2年の課程]

一般選抜試験

[専門科目]

I 注意事項

- ①無機・物理化学分野：結合・構造論，反応論，物性論
②有機化学分野：物理有機化学，有機合成化学，高分子化学
③生物化学分野：生体機能化学，応用生物化学，生体情報化学，生物物理化学
④化学工学分野：反応工学，機械的単位操作，分離工学，プロセスシステム
以上，4分野14科目の中から，4科目を選択して解答すること。
ただし，2分野以上から選択すること。
- 試験時間は9：00～12：00である。
- 配布された問題冊子，解答用紙，および草案紙は，試験終了後すべて提出すること。

II 解答上の注意

- 解答用紙は1科目につき1枚使用すること。ただし，解答用紙の裏面も使用してよい。
- 解答用紙の「受験記号番号」記入欄に，受験記号番号を記入すること。解答用紙に名前を記入してはならない。
- 解答用紙の「科目名」記入欄に，選択する科目名を記入すること。

①無機・物理化学分野

1.結合・構造論

2.反応論

3.物性論

結合・構造論

【問1】次の文章を読み、以下の設問に答えよ。

アルカリハライドのようなイオン結合性結晶では、陽イオンと陰イオンは静電的に結合するという考えに基づき、陽イオンと陰イオンの半径比によって配位環境が決まると考えることができる。陽イオンの半径を r_C 、陰イオンの半径を r_A とすると、1つの陽イオンに接触できる陰イオンの数（配位数）は表1で与えられる。 r_C/r_A の増大に伴い陽イオンの配位数は増加し、 $r_C/r_A = 1$ では最密充填構造の金属結晶中の金属原子の配位数と同じになる。

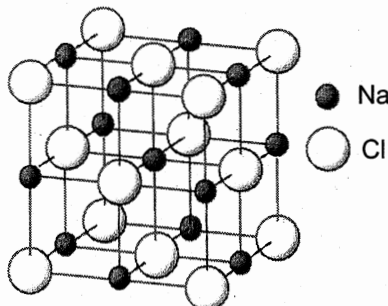
他方、黒鉛やダイヤモンドのような共有結合性結晶では、構成原子間の電気陰性度差が小さく、 sp^2 混成軌道形成による平面3配位構造や sp^3 混成軌道形成による四面体4配位構造など、結合の方向性を反映した配位環境となる。

実際には、イオン結合性結晶や共有結合性結晶における化学結合は、イオン結合性と共有結合性の間の性質を帯びており、2種類の原子からなる1:1型の化合物では、14族元素を中心として、13-15族の組み合わせ、12-16族の組み合わせになるにしたがってイオン結合性が強くなる。

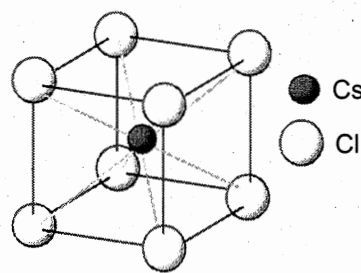
表1 陽イオンと陰イオンのイオン半径比と配位数の関係

イオン半径比 (r_C/r_A)	陽イオンの配位数	配位環境
< 0.155	2	直線型
$0.155 \sim 0.225$	3	平面三角形
$0.225 \sim 0.414$	4	ウ
$0.414 \sim 0.732$	ア	八面体
$0.732 \sim 1.00$	8	エ
1.00	イ	最密充填

- 1) ア ~ エ に入る適切な数値、語句を記せ。
- 2) 金属の最密充填構造には結晶面の積層の違いによって2種類ある。この2つを記せ。
- 3) d^2sp^3 混成軌道が形成された場合、配位環境（配位数、配位多面体）はどうなるか。
- 4) 第4周期の元素からなる半導体 Ge, GaAs, ZnSe について、エネルギーバンドギャップ (E_g) が大きいものを左から順に並べよ。
- 5) アルカリハライドの構造には(a)塩化ナトリウム型構造と(b)塩化セシウム型構造がある。どちらも立方晶系結晶であるが、それぞれのブラベ (Bravais) 格子の名称を記せ。



(a) 塩化ナトリウム型構造



(b) 塩化セシウム型構造

【問2】母体物質の構成原子（イオン）を異種原子（イオン）で少量置換することによって、新たな機能を発現させたり、特性を向上させることができる。以下の1)～3)のそれぞれの項目について、A群から母体物質、B群から置換イオン、C群から適切なキーワードを1つずつ選び、その機能・特性を説明せよ。

- 1) 蛍光体
- 2) 固体電解質
- 3) フェリ磁性体

A群

ルチル (TiO_2), 赤鉄鉱 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), 磁鉄鉱 (Fe_3O_4), 石英 (SiO_2), YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), ジルコニア (ZrO_2), ネオジム磁石 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), ダイヤモンド (C)

B群

Li^+ , Al^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , Ca^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Ge^{4+} , Ba^{2+} , Ce^{3+} , Hf^{4+}

C群

空格子点, 超交換相互作用, ショットキー欠陥, 二重交換相互作用, 分極, 局在化準位, 非局在化, 電気双極子, p-n 接合

反応論

【問1】鉛蓄電池の表記が

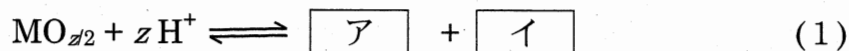


であるとき、以下の設問に答えよ。必要であればファラデー定数 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いてよい。

- 1) この電池の放電時の正極および負極における半反応式を、それぞれ表せ。
- 2) この電池の放電時における全反応を化学反応式で表せ。
- 3) この電池の起電力が 2.00 V であったとき、全反応の反応ギブズエネルギー (ΔG) [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] を求めよ。
- 4) 鉛蓄電池の起電力が、水の電気分解に要する理論電圧より高いにも関わらず、水の電気分解が起こりにくい理由を説明せよ。
- 5) 充電時に正極の副反応で発生した気体は、負極で吸収される。この反応を化学反応式で表せ。

【問2】次の文章を読み、設問1)から5)に答えよ。

湿式精錬では、酸化物や硫化物の鉱石を適当な溶媒で浸出し、浸出溶液から目的金属イオンあるいは不純物を沈殿として回収・除去する。この場合、浸出に必要な pH, あるいは浸出液から除去可能な不純物濃度などを、関係する化学反応の平衡値から予想することができる。たとえば、酸化物の溶解反応は、



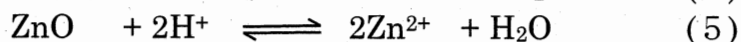
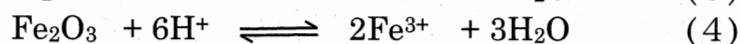
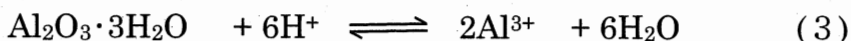
と書けるため、一定の濃度の酸溶液に酸化物 $\text{MO}_{z/2}$ を溶解すると、酸は消費され、浸出液中の M^{z+} 濃度は上昇する。今、平衡に達するまで溶解が進行すると平衡定数 K は活量を a として表すと、

$$K = \frac{a_{\text{M}^{z+}}}{(a_{\text{H}^+})^z}$$

となり、上式から $\log a_{\text{M}^{z+}} = \log K - z\text{pH}$ (2)

という関係式が成立する。

たとえば、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , ZnO の酸性溶液への溶解反応



について、298 K における $\log a_{\text{M}^{z+}}$ と pH の関係を図1に示した。

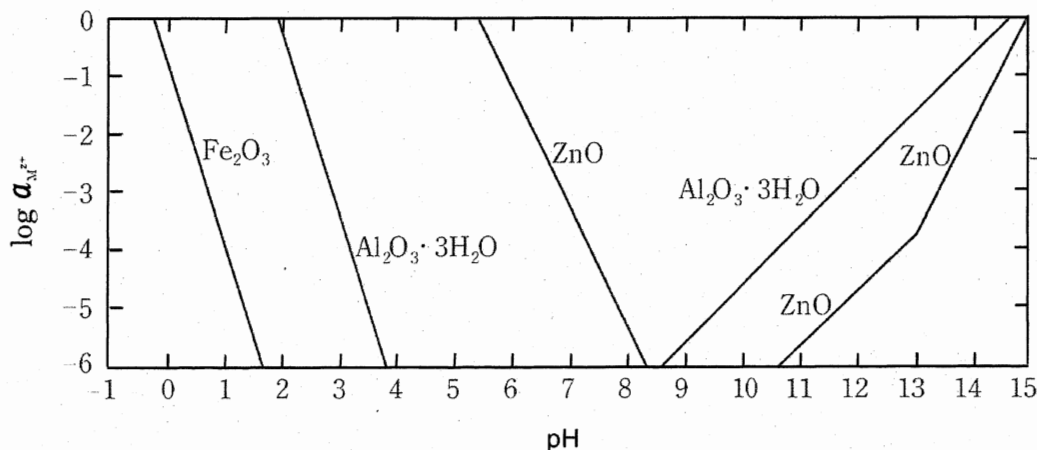
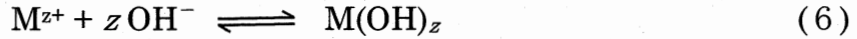


図1 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , ZnO の水溶液溶解平衡 (298 K)

この図から酸化物の浸出条件、あるいは目的酸化物のみを浸出する選択浸出の可否を直接知ることができる。

図1から、ZnOを完全に溶解し、 $a_{M^{z+}}=1$ の溶液を得るためには、浸出液のpHを常に ウ 以下にする必要があることがわかる。また、 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ は酸にもアルカリにも溶解するが、アルミニウム精錬では、アルカリ溶液を用いて浸出する。

浸出液中の目的金属イオンまたは不純物イオンを、水酸化物として沈殿させて回収あるいは除去することができる。この反応は、



で表される。この反応の平衡定数の逆数

$$K^{-1} = a_{M^{z+}} \cdot (a_{OH^-})^z \quad (7)$$

を エ と呼ぶ。

図2にいくつかの水酸化物について298 Kにおける $\log a_{M^{z+}}$ と pH の関係を示した。この図により、目的金属を水酸化物として沈殿させるために必要な pH や、溶液の pH を決めた場合に、金属イオンの除去限界濃度を知ることができる。

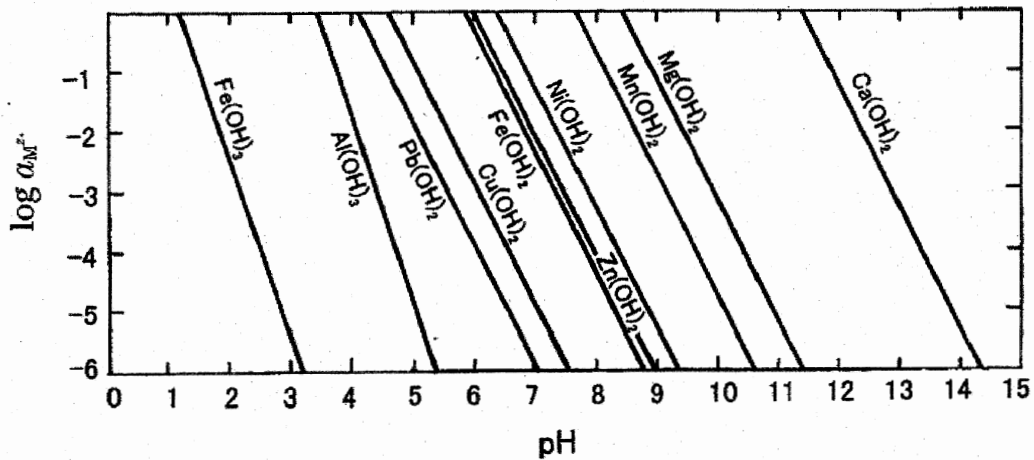


図2 金属水酸化物の水溶液溶解平衡 (298 K)

- 1) (1)式の ア , イ に当てはまる適切な化学式をそれぞれ書け。
- 2) $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, ZnO が、アルカリ領域で溶解する反応式をそれぞれ書け。
- 3) ウ に当てはまる数値を書け。また、下線部について、アルカリ溶液を用いて浸出する理由を述べよ。
- 4) エ に当てはまる語句を書き、 エ と沈殿との関係について知るところを述べよ。
- 5) Ca, Mg, Mn, Ni, Zn, Fe, Cu, Pb および Al が含まれる溶液から Fe を除去する方法について図2を使って説明せよ。

物性論

【問】以下の文章を読んで、設問1)～4)に答えよ。

励起二量体 (excimer) は、電子励起状態にある分子と基底状態にある分子との間の静電的な力によって、励起状態の寿命中に形成される二量体である。ピレン(pyrene) (図1) を例にとり、励起二量体の構造を考察する。

図2に、ピレンの蛍光スペクトルを示す。溶液中でピレン濃度を高めると、単量体の蛍光帯とは異なる新たな蛍光帯が点線のように生じる。これは、ピレンの励起二量体によるものである。

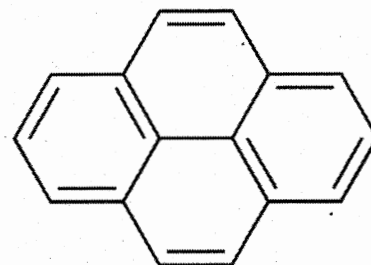


図1 ピレン (pyrene) の構造
(<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/>より転載)

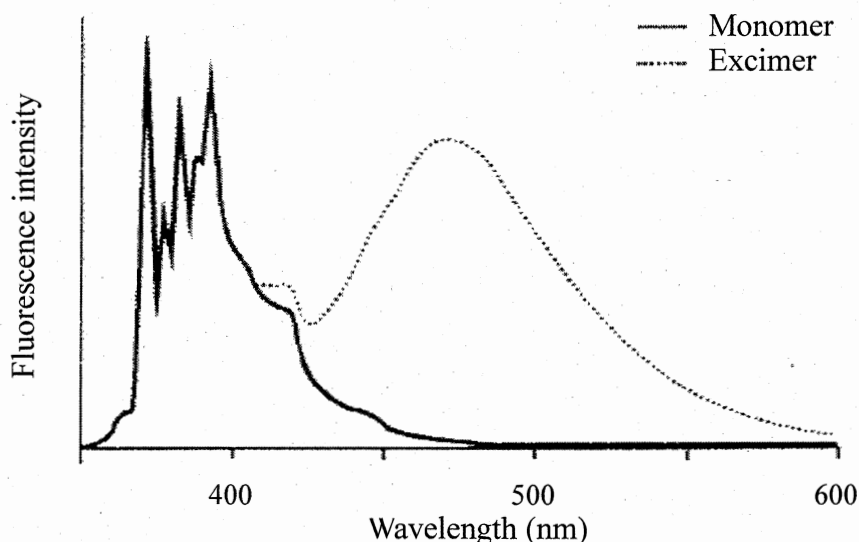


図2 ピレン(pyrene)の蛍光スペクトル

(Md. Gias Uddin. et al., *Am. J. Biochem. Mol. Biol.*, 3(1), 175 (2013)中の図を改変)

相互作用する2つのピレン分子に対する仮想的ポテンシャルエネルギー曲線を図3に示す。基底状態の二分子 (1S_0) は反結合的であるが、励起された分子 (1L_a) と励起されていない分子 (1A) とから形成された励起二量体としての $^1S^+$ 状態は結合的である。図2中に見られる励起二量体の蛍光は、図3中の \mathcal{F} で示された過程で発現するものと考えられる。

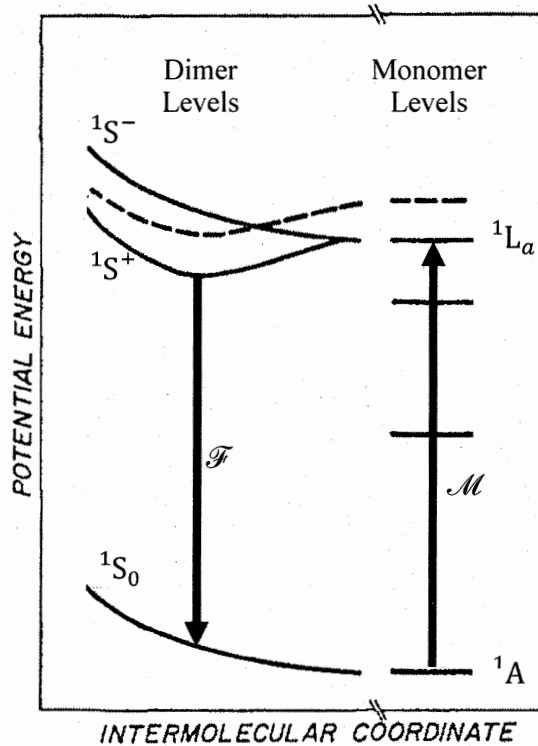


図3 相互作用する2つのピレン分子に対する仮想的ポテンシャルエネルギー曲線

(V. G. Krishna, *J. Chem. Phys.* 46, 1735 (1967)中の図を改変)

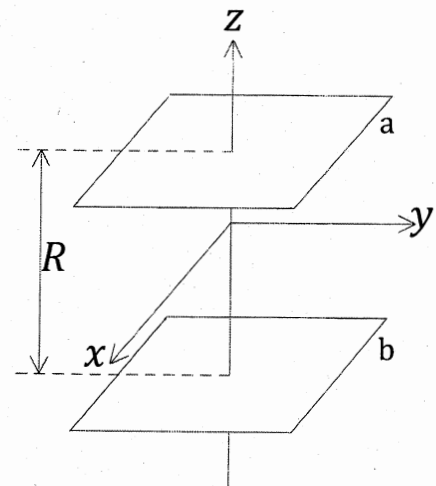


図4 励起二量体の構造モデル

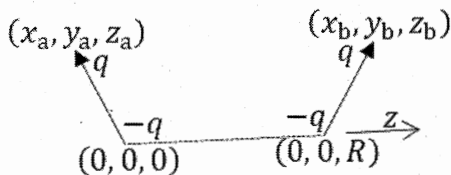


図5 二つの双極子 (q は電荷を、括弧内の文字は座標を表す。)

ここで、ピレンの励起二量体の構造を図4のように仮定する。即ち、平面であるピレン分子2つが主軸を共有し、分子平面間距離 R を隔てて互いに平行に位置するものとする。各平面 a, b 内に双極子(図5)が存在するならば、この2つの双極子の間の相互作用から生じる二単量体 a, b 間のポテンシャルエネルギー V_{ab} を、

$$V_{ab} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} (x_a x_b + \boxed{\text{ア}} - 2 \boxed{\text{イ}}) \quad (1)$$

と表すことができる。(ε₀は真空中の誘電率である。)もし両双極子が y 軸に平行であるならば(1)式は、

$$V_{ab} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \boxed{\text{ア}} \quad (2)$$

と簡略化される。

さて、単量体 a, b それぞれの基底状態の波動関数を ψ_a および ψ_b で、励起状態の波動関数を ψ_a^* および ψ_b^* で表すと、二量体の基底状態の波動関数 Ψ_0 と励起状態の波動関数 Ψ_{\pm} を次のように書くことができる。

$$\Psi_0 = \psi_a \psi_b \quad (3)$$

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_a^* \psi_b \pm \boxed{\text{ウ}}) \quad (4)$$

また、二量体の Hamilton 演算子を次式で表す。

$$H = H_a + H_b + V_{ab} \quad (5)$$

H_a および H_b は単量体 a, b についての Hamilton 演算子である。 V_{ab} は二量体形成によって生じる項であり、一次の摂動項である。このようにして二量体の励起状態のエネルギー E_{\pm} を

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \langle \Psi_{\pm} | H | \Psi_{\pm} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \psi_a^* \psi_b \pm \boxed{\text{ウ}} | H | \psi_a^* \psi_b \pm \boxed{\text{ウ}} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \{ \langle \psi_a^* \psi_b | H | \psi_a^* \psi_b \rangle \pm \langle \psi_a^* \psi_b | H | \boxed{\text{ウ}} \rangle \\ &\quad \pm \langle \boxed{\text{ウ}} | H | \psi_a^* \psi_b \rangle + \langle \boxed{\text{ウ}} | H | \boxed{\text{ウ}} \rangle \} \\ &= \frac{1}{2} (E_a^* + E_b \pm E_{ab} \pm E_{ab} + E_a + E_b^*) \\ &= \frac{1}{2} (E_a^* + E_a + E_b^* + E_b \pm 2E_{ab}) \end{aligned} \quad (6)$$

と書くことができ、また、二量体の基底状態のエネルギー E_0 を

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \boxed{\text{エ}} \quad (7)$$

と表すことができる。

したがって二量体の遷移エネルギー ΔE_{\pm} を

$$\begin{aligned} \Delta E_{\pm} &= E_{\pm} - E_0 \\ &= \frac{1}{2} \{ (E_a^* - E_a) + \boxed{\text{オ}} \} \pm E_{ab} \\ &= \boxed{\text{カ}} \pm E_{ab} \end{aligned} \quad (8)$$

と表現することができる。 $\boxed{\text{カ}}$ は単量体の遷移エネルギーに対応するものである。この式は、二量体では、単量体の吸収帯を生ずる準位が、その位置を中心として2つに分裂することを示している。その分裂幅は

$$\Delta E = \Delta E_+ - \Delta E_- = 2E_{ab} \quad (9)$$

となる。この分裂が、単に二量体形成による励起子分裂であると仮定し、単量体の吸収 \mathcal{M} の遷移モーメントが分子面内に存在して y 軸に平行であると仮定すると、(2)式を用いることができる。 $q = e$ (素電荷) として同式を適用し、 E_{ab} を次のようにして求めることができる。

$$E_{ab} = \langle \psi_a^* \psi_b | V_{ab} | \boxed{\text{ウ}} \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \langle \psi_a^* \psi_b | \boxed{\text{ア}} | \boxed{\text{ウ}} \rangle \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \langle \psi_a^* | e y_a | \boxed{\text{キ}} \rangle \langle \psi_b | \boxed{\text{ク}} | \boxed{\text{ケ}} \rangle \\
&= \frac{M_{y_a} M_{y_b}}{4\pi\epsilon_0 R^3} = \frac{M_y^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \tag{10}
\end{aligned}$$

ここで、分裂の様子をエネルギー準位図で見てみよう。図6は、光吸収過程 \mathcal{M} によって形成された単量体の 1L_a 状態が励起二量体形成によって 1L_b 状態より大きな分裂を起こし、二量体の ${}^1L_a^-$ 状態 (図3の ${}^1S^+$ 状態) からの遷移で蛍光を発する機構を示している。測定の結果、遷移 \mathcal{M} の波長 $\lambda_{\mathcal{M}}$ と振動子強度 f がそれぞれ 335.0 nm, 0.350 であり、発光過程としての遷移 \mathcal{F} の波長 $\lambda_{\mathcal{F}}$ が 478.0 nm であったとする。 f は(11)式で表される。

$$f = \frac{2m}{3e^2(h/2\pi)^2} \frac{hc}{\lambda_{\mathcal{M}}} M_{\mathcal{M}}^2 \tag{11}$$

式中の $M_{\mathcal{M}}$ は光吸収過程 \mathcal{M} の遷移モーメントである。(11)式から

$$M_{\mathcal{M}} = \boxed{\text{コ}} \text{ C} \cdot \text{m} \tag{12}$$

が得られる。ここで、上述の 1L_a 状態の分裂が二量体形成による励起子分裂のみによって生じるものと仮定し、この分裂の見積もりに、上述の双極子-双極子相互作用の理論を適用する。これによって、図6中の 1L_a 状態と ${}^1L_a^-$ 状態との間のエネルギーの差 $\Delta\epsilon$ は(13)式で表される。

$$\Delta\epsilon = E({}^1L_a) - E({}^1L_a^-) = \frac{\boxed{\text{サ}}^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \tag{13}$$

式中の R (図4参照) は励起二量体を構成する二分子の間の距離である。

波長の測定値から

$$\Delta\epsilon = E({}^1L_a) - E({}^1L_a^-) = \frac{hc}{\boxed{\text{シ}}} - \frac{hc}{\boxed{\text{ス}}} = \boxed{\text{セ}} \text{ J} \tag{14}$$

(12)式、(13)式および(14)式より、ピレンの励起二量体を構成する二分子間の距離 R が

$$R = \left(\boxed{\text{ソ}} \right)^{\frac{1}{3}} = \boxed{\text{タ}} \text{ m} \tag{15}$$

と求められる。

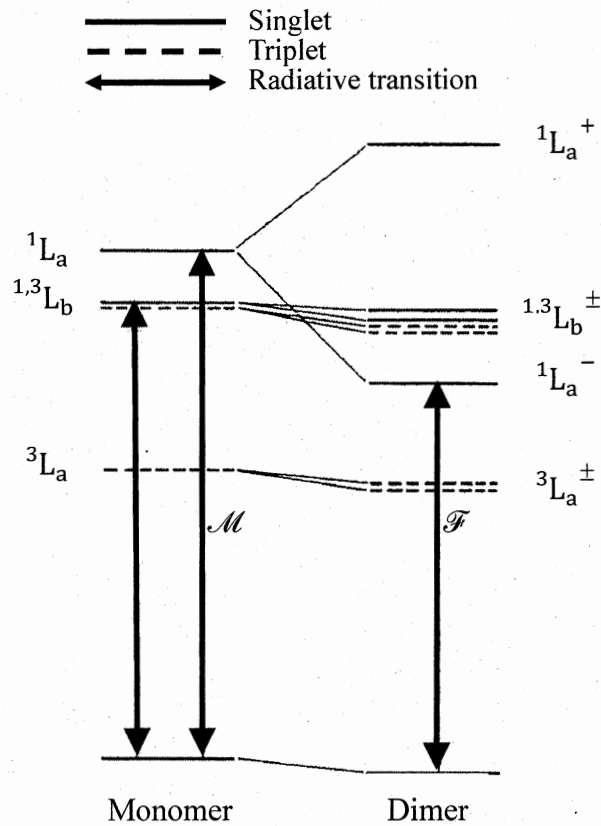


図6 ピレンの単量体と二量体のエネルギー準位図
(T. Förster, *Pure Appl. Chem.* 4, 121 (1962)中の図を改変)

- 1) 図2に示された励起二量体の蛍光の特徴をあげよ。
- 2) 図3中の曲線は「ポテンシャルエネルギー曲線」と呼ばれる。ただし、この曲線は、Hamiltonian を構成するポテンシャルエネルギーをそのまま表すものではない。「ポテンシャルエネルギー曲線」が何を表現したものなのかを述べよ。
- 3) 図3中の矢印は横軸に対して垂直である。なぜ垂直なのか、および始点と終点はどのように決まるのか答えよ。
- 4) ~ に入る適切な文字式または数値を書け。計算に際しては、次の数値を用いてよい。

電子の質量(m): 9.109×10^{-31} kg, 素電荷(e): 1.602×10^{-19} C, プランク定数(h): 6.626×10^{-34} J·s, 真空中の誘電率(ϵ_0): 8.854×10^{-12} C·V $^{-1}$ ·m $^{-1}$, 光速(c): 2.99792458×10^8 m·s $^{-1}$ (厳密に定義された値)

②有機化学分野

4.物理有機化学

5.有機合成化学

6.高分子化学

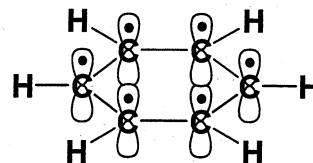
物理有機化学

【問 1】分子の構造と性質に関する設問 1) ~ 4) に答えよ。

1) 以下の化合物について、その構造を右下のベンゼンの例にならって書け。非共有電子対も図示すること。

a) CH_3OH

b) ピリジン ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)



2) 分子の極性について, a), b) に答えよ。ここで, H, B, N, F の電気陰性度は, それぞれ 2.2, 2.0, 3.0, 4.0 である。

a) BH_3 と NH_3 の分子の極性はどちらが大きい。また, その理由を説明せよ。

b) NH_3 と NF_3 の分子のもつ双極子モーメントの大きさは, それぞれ 1.46 D (デバイ) および 0.24 D である。N-H および N-F の電気陰性度の差と比較して, 分子の双極子モーメントの大きさの差が大きい理由を説明せよ。

3) エタン, エテン, エチンについて, 酸性度が高いものを左から順に並べよ。また, そのような序列になる理由を説明せよ。

4) いす形のモノハロゲン化シクロヘキサンについて, 置換基がエクアトリアル位にある配座異性体がアキシアル位にある配座異性体に反転したときの自由エネルギー変化を表 1 に示す。この自由エネルギー変化について, a), b) に答えよ。

a) F から Cl へと自由エネルギー変化が大きくなる理由を説明せよ。

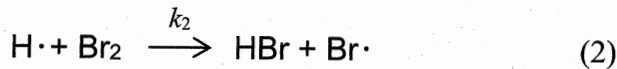
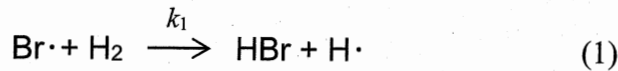
b) Br から I へと自由エネルギー変化が小さくなる理由を説明せよ。

表 1 一置換シクロヘキサンについて, 置換基がエクアトリアル位にある配座異性体がアキシアル位にある配座異性体に反転したときの自由エネルギー変化

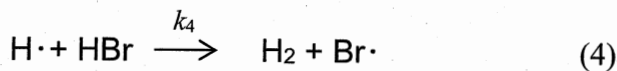
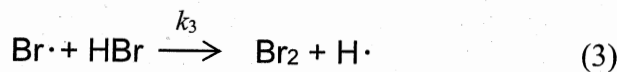
置換基	自由エネルギー変化 (kcal mol^{-1})
F	0.25
Cl	0.52
Br	0.55
I	0.46

【問2】ラジカル連鎖反応で進行する水素分子と臭素分子からの臭化水素生成の反応速度について考える。ここで、 k_i ($i=1\sim 6$) は、それぞれの段階の反応速度定数である。設問1)~4)に答えよ。

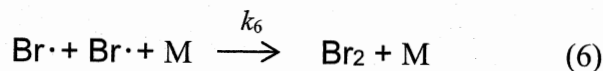
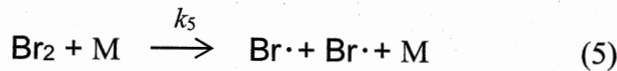
- 1) 2つの連鎖伝搬段階の反応式は、式(1)および(2)である。表2を用いて、式(1)および(2)の反応熱(ΔH°)を計算せよ。



- 2) 反応中間体 $\text{H}\cdot$ および $\text{Br}\cdot$ と、生成物である HBr との反応は、それぞれ式(3)および(4)と表される。これらの反応は HBr の生成速度の低下に寄与する可能性がある。その寄与は、式(3)ではほぼ無視でき、式(4)の方で大きい。その理由を説明せよ。



- 3) このラジカル連鎖反応の連鎖開始段階および連鎖停止段階は、それぞれ式(5)および(6)である。ここで、式(1), (2), (4), (5), (6)を用いて、反応中間体ラジカル分圧の時間変化 $d[\text{H}\cdot]/dt$ および $d[\text{Br}\cdot]/dt$ をそれぞれ式で示せ。ここで、 $[X]$ は成分 X の分圧を示す。



(ここでは $\text{M} = \text{Br}_2$ or H_2)

- 4) 3) で求めた2つの式に定常状態近似 ($d[\text{H}\cdot]/dt = d[\text{Br}\cdot]/dt = 0$) を適用し、 HBr の生成速度 $d[\text{HBr}]/dt$ を $[\text{H}_2]$, $[\text{Br}_2]$, $[\text{HBr}]$ および上記の速度定数を用いて表せ。

表2 均一結合解離エネルギー

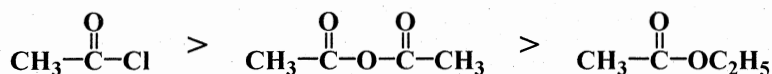
結合	均一結合解離エネルギー (kcal mol ⁻¹)
H-H	104
Br-Br	46
H-Br	87

有機合成化学

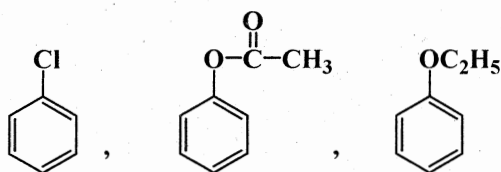
【問1】置換基効果に関する設問に答えよ。

- 1) カルボン酸の酸塩化物，無水物，およびエステルの求核アシル置換反応（例えば，エチルアミンとの反応）に対する相対的な反応性は，高い順に酸塩化物，無水物，エステルとなる。この理由を，置換基の電子的効果（誘起効果および共鳴効果）の観点から説明せよ。

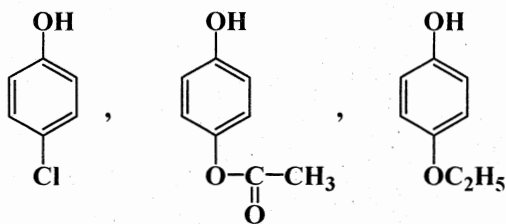
求核アシル置換反応に対する反応性：



- 2) 次の化合物を，芳香族求電子置換反応（例えば， FeBr_3 を触媒とする Br_2 との反応）に対する反応性の高い順に，左から並べて書け。

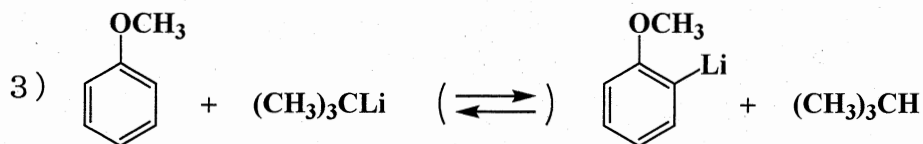
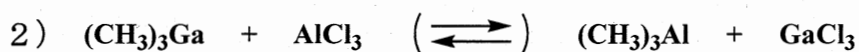
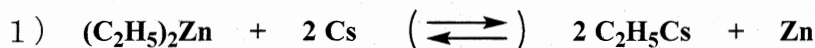


- 3) 次の化合物を，ヒドロキシ基の酸性の強い順に，左から並べて書け。

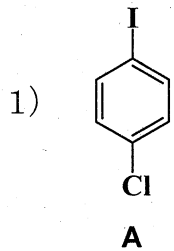


【問2】次の反応は，右向き，左向きのどちらに進むかを答えよ。また，その理由を説明せよ。必要なら次の序列を参考にせよ。

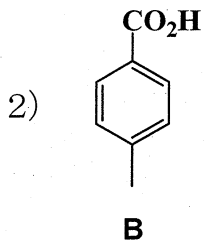
電気陰性度： $\text{Zn} > \text{Cs}$ ； $\text{Ga} > \text{Al}$ イオン化傾向： $\text{Cs} > \text{Zn}$ ； $\text{Al} > \text{Ga}$



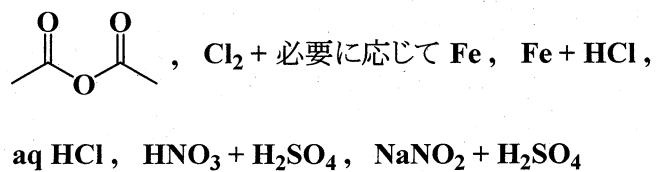
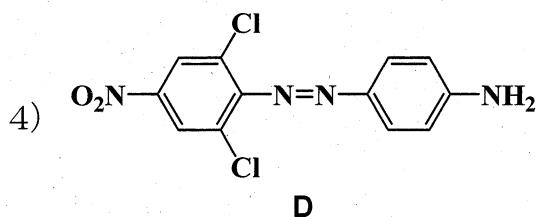
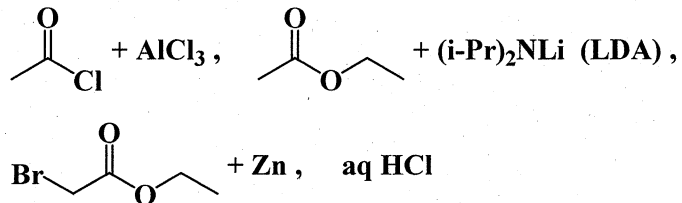
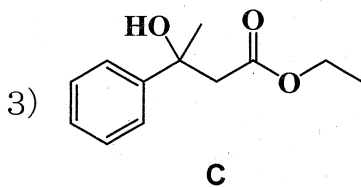
【問3】ベンゼンまたはトルエンを基質とし、枠内に示した物質または物質の組み合わせのみを用いて、化合物 **A**~**D** を合成する最も合理的な経路を示せ。使わない物質または物質の組み合わせがあってもよい。aq は水溶液を示す。o-異性体と p-異性体の混合物からは、p-異性体のみを再結晶により単離できるものとする。多段階の反応で合成する場合には、各段階の生成物も化学構造式で示すこと。



$\text{Cl}_2 + \text{Fe}$, $\text{Fe} + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{I}_2 + \text{Fe}$, KI , $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$



$\text{Br}_2 + \text{Fe}$, CO_2 , aq HCl, KMnO_4 , Mg



高分子化学

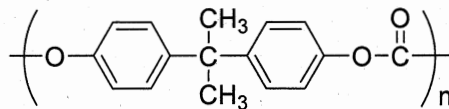
【問1】以下の文章を読み、設問1)～6)に答えよ。

高分子の重合反応は、**ア**重合と**イ**重合に大別される。**ア**重合として**ウ**があり、工業的にはポリアミドやA)ポリエステルが**ウ**により合成されている。いずれも、B)高分子量のポリマーを得るために工夫がなされている。一方、**イ**重合の1つである**エ**重合は、C)開始剤を用い、4つの素反応により高分子が生成する。**エ**重合は、反応性が高いが選択性が低く、生成する高分子は**オ**構造をとる。

1) 空欄 **ア** ~ **エ** にあてはまる最も適切な語句を次の1~8から選び、それぞれ番号で答えよ。

- | | | | |
|-------|---------|---------|---------|
| 1: 界面 | 2: ラジカル | 3: カチオン | 4: 逐次 |
| 5: 配位 | 6: 連鎖 | 7: 重縮合 | 8: アニオン |

2) 下線部 A)について、以下の化学構造をもつ高分子の名前、および合成に必要なモノマーの化学構造を記せ。



3) 下線部 B)について、あてはまらないものを次の1~5から1つ選び番号で答えよ。

- | | | |
|-----------------|------------------|------------|
| 1: モノマー比を等モルにする | 2: 環化を防ぐ | 3: 添加剤を加える |
| 4: 脱離分子を系外に取り出す | 5: 高純度のモノマーを使用する | |

4) 二官能性のモノマーによる重合反応を考える。数平均重合度を \bar{P}_n 、反応度を p とするとき、 \bar{P}_n について、 p を使った式で表せ。数平均重合度100以上の高分子を得るためには反応度をいくら以上にする必要があるか答えよ。

5) 下線部 C)について、あてはまる開始剤を次の1~6からすべて選び番号で答えよ。

- | | | |
|----------------------|---------------------|-------------|
| 1: 臭化水素 | 2: アゾビスイソブチロニトリル | 3: 過酸化ベンゾイル |
| 4: <i>n</i> -ブチルリチウム | 5: Ziegler-Natta 触媒 | 6: 水 |

6) 空欄 **オ** にあてはまる最も適切な語句を次の1~6から選び番号で答えよ。

- | | | |
|------------|-----------|--------------|
| 1: イソタクチック | 2: 直鎖 | 3: シンジオタクチック |
| 4: 環状 | 5: アタクチック | 6: 架橋 |

【問2】以下の文章を読み、設問1)～4)に答えよ。

高分子固体を結晶領域と非晶領域が混在している集合体と考える。高分子固体を加熱すると、非晶領域のセグメントが凍結から解放される緩和現象が見られる。この温度をA) ガラス転移温度という。さらに加熱すると結晶領域で融解が起きる。この温度を融点という。B) 非晶領域のみの高分子固体は融点を持たない。高分子固体の熱的性質を上手く利用し、C) 電子レンジや冷蔵庫での使用に適した汎用プラスチックとして高分子固体は応用されている。

- 1) 下線部 A)について、ガラス転移温度では弾性率が大きく変化する。弾性率以外に変化する物性について2つ記せ。
- 2) 下線部 B)について、あてはまるものを次の1～6からすべて選び番号で答えよ。なお、at.はアタクチック、it.はイソタクチックを意味する。

1: at. ポリスチレン	2: ポリビニルアルコール	3: ポリアクリロニトリル
4: it. ポリスチレン	5: ポリテトラフルオロエチレン	6: ポリ酢酸ビニル
- 3) *cis*-1,4-ポリイソプレン(*cPI*)と*trans*-1,4-ポリイソプレン(*tPI*)の融解エンタルピーと融解エントロピーは、それぞれ $4.40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta H_{m,cPI})$ と $14.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta S_{m,cPI})$ 、 $12.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta H_{m,tPI})$ と $37.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}(\Delta S_{m,tPI})$ である。それぞれの融点を有効数字3桁で求め、その大小について理由を述べよ。
- 4) 下線部 C)について、ガラス転移温度および融点に着目して、汎用プラスチックとして使用されている高分子固体の熱的性質の特徴を述べよ。また、この特徴にあてはまる高分子をあげよ。

③生物化学分野

7.生体機能化学

8.応用生物化学

9.生体情報化学

10.生物物理化学

生体機能化学

【問】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

DNA と RNA は、共に、ポリメラーゼによってモノマーから重合される。DNA 複製での伸長反応では、酵素、基質ヌクレオチド、、が必要である一方、⁽ⁱ⁾転写における RNA の伸長反応では、そのうちのある 1 つを必要としない。RNA には、主に、tRNA、mRNA、rRNA があるが、⁽ⁱⁱ⁾tRNA は塩基配列からアミノ酸へ翻訳するアダプターとして機能し、mRNA はタンパク質の遺伝子情報を含んでいる。動物細胞における遺伝子情報は、多くの場合、ゲノム DNA のとよばれる領域にあり不連続に存在するが、スプライシングによって遺伝子情報が連続した成熟 mRNA になる。⁽ⁱⁱⁱ⁾rRNA の中には、タンパク質への翻訳段階において、mRNA 中にある翻訳開始位置の探索に寄与するものがある。

生物体からゲノム DNA 断片を取得するためには、ゲノム DNA をにより部分消化して DNA 断片を作製し、それをベクターに連結して、ゲノム DNA ライブラリーを作製することがある。また、^(iv)細胞の mRNA に対応した組換え DNA ライブラリーを構築することもある。これらライブラリーを作製しておけば、ゲノムそのものを直接取り扱わずに、^(v)目的の遺伝子情報をもった DNA 断片を簡便に取得することができる。

- 1) 空欄 ~ に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。
- 2) 下線部(i)について、RNA の伸長反応では DNA 複製に必要な要素が 1 つなくても転写が可能なる理由を述べよ。
- 3) 下線部(ii)について、tRNA は塩基配列の情報をどのようにアミノ酸に変換しているのか述べよ。
- 4) 下線部(iii)について、rRNA の役割を説明せよ。
- 5) 下線部(iv)について、以下に答えよ。
 - a) DNA への変換方法を述べよ。
 - b) ゲノム DNA ライブラリーにはない利点を 2 つ答えよ。

6) 下線部(v)について、以下に答えよ。

- a) 下線部(v)のためには、ベクターがクローニングベクターとして機能しなければならない。そのために必須な制御配列の名称をすべて書け。
- b) ライブラリー中から目的遺伝子情報を含むベクターを検出するために、その遺伝子情報の一部に相補的な短い DNA 断片(プローブ)を標識して用いることがある。目的遺伝子の産物であるタンパク質の一部のアミノ酸配列が Met-Ala-His-Asn と分かっているとき、用意しておくべき DNA プローブは何種類か。必要であれば、表 1 の遺伝暗号表を用いよ。

表 1. 遺伝暗号表

最初の位置 (5'末端)	2 番目の位置				3 番目の位置 (3'末端)
	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	終止	終止	A
	Leu	Ser	終止	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gln	Arg	A
	Leu	Pro	Gln	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

応用生物化学

【問1】次の文章 (a) ~ (g) のなかで、ヒトにおける脂質の輸送と蓄積に関する記述として正しいものはどれか。3つ選んで記号で答えよ。

- (a) 食餌中のトリアシルグリセロールは水に溶けないので小腸で油滴のまま吸収され、油滴として血液中に現れ体内を循環する。
- (b) 食餌中のトリアシルグリセロールは、胆汁酸とミセルを形成して小腸上皮細胞に取り込まれ、そのままりポタンパク質の構成成分となる。
- (c) キロミクロンは小腸で合成され、超低密度リポタンパク質 (VLDL) と高密度リポタンパク質 (HDL) は肝臓で合成される。
- (d) キロミクロン, VLDL, 中間密度リポタンパク質 (IDL), 低密度リポタンパク質 (LDL) の脂質組成を比較すると、トリアシルグリセロールはこの順番で含量が小さくなり、コレステロールはこの順番で含量が大きくなる。
- (e) 脂質の過剰摂取により LDL が血液中に蓄積し始める。アテローム性動脈硬化症は、この蓄積した LDL の酸化 (変性) が引き金となる。
- (f) コレステロールはアテローム性動脈硬化症の原因となるので、できるだけ摂取しない方がよい。
- (g) 脂肪細胞内の貯蔵トリアシルグリセロールが分解されることにより生成した長鎖脂肪酸は、すべてリポタンパク質に取り込まれて血液中を移動し、周辺組織に運ばれる。

【問2】次の文章 (a) ~ (g) のなかで、脂肪酸の代謝に関する記述として正しいものはどれか。3つ選んで記号で答えよ。

- (a) ヒトにおいて、長鎖脂肪酸由来のアシル CoA のアシル基は β 酸化を受ける前にオルニチンに転移され、アシルオルニチンとしてミトコンドリア内膜を通過する。
- (b) 脂肪酸の β 酸化では、アシル CoA のアシル基のメチル基側から順に C_2 単位が切り離されてアセチル CoA を生成する。
- (c) 脂肪酸の生合成における炭素鎖の延長は、アシルキャリアタンパク質に結合したマロニル基が、酵素の活性部位に結合したアシル基に求核付加するかたちで進行する。
- (d) ヒトにおいて、アセチル CoA とマロニル CoA からパルミチン酸を生成するために必要な 6 種類の酵素機能とアシルキャリア機能は、単一ポリペプチド鎖が担っている。
- (e) ヒトにおいて、脂肪酸の生合成はすべて細胞質ゾルでおこる。
- (f) 植物はアセチル CoA とマロニル CoA を出発材料にして n-3 および n-6 系列の不飽和脂肪酸を合成できるが、ヒトはそれらを合成できない。
- (g) エイコサノイドは、リノール酸や α -リノレン酸のような炭素数 18 の高度不飽和脂肪酸の酸化によって生合成される生理活性脂質の総称である。

【問3】 ヒトにおけるアミノ酸の異化に関する次の文章を読み、設問に答えよ。

アミノ酸の分解経路は複雑であるが、一般には以下のように述べることができる。通常、アミノ酸の異化はアミノ基の除去から始まる。除去されたアミノ基の窒素原子は 回路により処理され 分子に組み込まれたかたちで排出される。一方、アミノ酸の炭素骨格部分は分解を受けて7種類の代謝生成物を生じる。それらのうちの6種類は解糖系やクエン酸回路の代謝中間体であり、残りの1種類はアセトアセチル CoA である。ヒトは代謝上の必要性に応じて、これらの代謝生成物を や脂肪酸の合成もしくはエネルギー生産のために用いる。分解されて やアセトアセチル CoA を生じるアミノ酸は、脂肪酸あるいはケトン体に変換されうるために、 とよばれる。一方、あるアミノ酸は異化により やクエン酸回路の中間体を与え、 の合成に利用されうるので とよばれる。アミノ酸によっては であり、かつ であるものもある。

- 1) 空欄 , , , に当てはまる最も適切な化合物名をそれぞれ記せ。
- 2) 空欄 と に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。
- 3) 文中の下線で示される、アミノ酸からのアミノ基の除去反応は2つある。それら2つの名称とそれらに関わる補酵素の名称をそれぞれ記せ。

【問4】 メトトレキサート (メトトレキサート Methotrexate) は白血病等の悪性腫瘍の治療に用いられる化学療法剤である。この薬剤は核酸の生合成を阻害することによりがん細胞の増殖を抑制する。次の設問に答えよ。

- 1) この薬剤は核酸の生合成に関わるどのような反応をどのような仕組みで阻害するのかを説明せよ。
- 2) 核酸の合成は正常細胞でも起こるにもかかわらず、この薬剤がなぜ正常細胞よりもがん細胞に対して大きい効果を示すのかを説明せよ。

生体情報化学

【問1】シナプスに関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

神経細胞が介在する細胞-細胞間接合部（シナプス）では、シグナル伝達の上流から軸索を介して伝播してきた **ア** を化学信号に変換する仕組みが備わっている。信号を送る細胞側の軸索終末には、神経伝達物質を取り込んだ (A)シナプス小胞が蓄積している。**ア** の伝播により、局所の **イ** が上昇し、シナプス小胞の **ウ** が起こる。神経伝達物質を放出した後、この小胞膜は **エ** の機構により取り込まれ、再利用される。

信号を受け取る細胞側の細胞膜には、神経伝達物質を捕捉する受容体が存在する。この受容体は、(B)リガンド依存性チャンネルと G タンパク質共役型受容体に分類できる。また、信号を受け取る側の神経細胞で発生する膜電位の変化に応じて、(C)興奮性と抑制性のシナプスが存在する。

1) 空欄 **ア** ~ **エ** に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。

2) 下線部 (A) のシナプス小胞に存在する膜タンパク質は、神経伝達物質を取り込むと同時にプロトン(H⁺)を小胞から排出する。このような輸送体膜タンパク質の分類として最も適切なものを以下の<語群1>から1つ選べ。また、この輸送体タンパク質と協働する別の膜タンパク質として最も適切なものを<語群2>から1つ選べ。

<語群1>

アンチポーター シンポーター ユニポーター

<語群2>

H⁺ポンプ (V型ATPase) Na⁺, K⁺ポンプ (Na⁺/K⁺ATPase) アクアポリン (Aquaporin)

3) 下線部 (B) のリガンド依存性チャンネルと G タンパク質共役型受容体のうち、シグナル伝達の応答がより速いものを選べ。また、その理由を説明せよ。

4) 下線部 (C) の興奮性と抑制性のシナプスについて、膜電位がどのように変化するのか、それぞれ説明せよ。

【問2】細胞間シグナル伝達に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

型シグナル伝達では、細胞から産生されたリガンド分子が、血液または体液を經由して標的細胞に作用する。リガンドを捕捉する受容体には、(A)細胞表面および細胞内部に存在するタイプがある。細胞表面受容体にリガンドが結合すると、細胞内で様々な情報伝達が行われる。たとえば、受容体の情報伝達の下流で、(B)セカンドメッセンジャーの細胞内濃度を急上昇させる酵素が活性調節を受けている。リガンドと同様に標的受容体に結合し、細胞応答を阻害する役割を果たす物質はである。たとえば、心筋収縮ホルモンのが不整脈や狭心症の治療薬として使われている。

1) 空欄 に当てはまる最も適切な語句を以下の<語群>から1つ選べ。

<語群>

エンドクリン オートクリン パラクリン

2) 空欄 に当てはまる最も適切な語句を以下の<語群>から1つ選べ。

<語群>

アゴニスト アレルゲン アンタゴニスト ハプテン プラセボ

3) 下線部 (A) の細胞表面および細胞内部に存在するタイプのうち、ステロイドホルモンが結合する受容体はどちらのタイプか答えよ。また、その理由について、リガンドのどのような性質が重要であることを説明せよ。

4) 下線部 (B) について、受容体からセカンドメッセンジャーまでのシグナル伝達経路に G タンパク質とエフェクター酵素が関与する場合に、シグナルを増幅させる仕組みについて 120 字程度で説明せよ。

生物物理化学

【問1】 以下の文章を読んで、設問に答えよ。

ミトコンドリアの電子伝達系は主に、複合体 I, 複合体 II, 複合体 III, 複合体 IV および可動性の電子伝達物質である や で構成されている。ミトコンドリアは DNA をもち、ミトコンドリアを構成するいくつかのタンパク質の遺伝子をコードしている。

- 1) 空欄 と に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。
- 2) 好気性生物の電子伝達系では酸素が必要である。この酸素の役割について 20 字以内で答えよ。ただし、句読点は字数に含めない。
- 3) ATP シンターゼは、F₀ 部分と F₁ 部分に大別される。F₀ 部分と F₁ 部分の性質や役割をそれぞれ 30 字以内で答えよ。ただし、句読点は字数に含めない。
- 4) 複合体 I, 複合体 II, 複合体 III および複合体 IV の中から、ヘムを含有する複合体をすべて選べ。
- 5) ミトコンドリアを構成する大部分のタンパク質が核 DNA にコードされており、ミトコンドリア DNA にコードされているタンパク質の数は少ない。このことが細胞にとって有利な点を 1 つあげて説明せよ。
- 6) 電子伝達系における脱共役タンパク質の役割を説明せよ。

【問2】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

植物の葉緑体で行われる光合成の最も重要な点は、光エネルギーを化学エネルギーに変換することである。その光合成の明反応の諸反応は主に で行われる。(A)アンテナクロロフィルなどの色素分子による(B)光吸収と、その後の(C)電子伝達によって 内腔と 間にプロトン勾配が形成される。この に形成された電気化学的ポテンシャルを用いて、ATPと が合成される。

- 1) 空欄 ~ に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。
- 2) 下線部(A)において、太陽光のエネルギーを吸収して利用できるのはアンテナクロロフィルの化学構造によるものである。この構造的な特徴と役割を100字以内で説明せよ。ただし、句読点は字数に含めない。
- 3) 下線部(B)において、4個の光子の光エネルギーによって膜を横断するプロトンの数を答えよ。
- 4) 下線部(C)において、電子が生成される機構を50字以内で説明せよ。ただし、句読点は字数に含めない。
- 5) 光合成生物の光合成膜は、クロロフィルの他にいくつかの補助色素を含んでいる。補助色素を2つあげ、その役割を40字以内で説明せよ。ただし、句読点は字数に含めない。

④化学工学分野

11.反応工学

12.機械的単位操作

13.分離工学

14.プロセスシステム

反応工学

【問】以下の文章を読み、設問1)～5)に答えよ。なお、数値の場合は有効数字を3桁とせよ。

体積 V_m [m³] の完全混合槽型反応器と体積 V_p [m³] の栓流管型反応器がある。これらの反応器を用いて、体積変化を無視できる液相不可逆二次反応



を定温で行う。成分 A と B を濃度 C_{A0}, C_{B0} [mol/m³] で含む原料を、体積流量 v_{T0} [m³/min] で反応器に供給する。反応器出口での成分 A, B の濃度を C_A, C_B [mol/m³]、成分 A の反応速度を r_A [mol/(m³·min)] とする。

まず、完全混合槽型反応器における定常状態での成分 A の物質収支として次式を得る。

$$v_{T0} C_{A0} - v_{T0} C_A + \boxed{\text{ア}} = 0 \quad (2)$$

成分 A の反応率 x_A [-] を用いて、反応器出口での各成分濃度 C_A, C_B を表すと、それぞれ式(3), (4)となる。

$$C_A = C_{A0} - \boxed{\text{イ}} \quad (3)$$

$$C_B = C_{B0} - \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

ここで、反応速度 $r_A = -k C_A C_B$ (k は式(1)の二次反応速度定数[m³/(mol·min)]) を、式(3), (4)を用いて、次式で表す。

$$r_A = -k C_A C_B = -k \boxed{\text{エ}} \quad (5)$$

これを式(2)に代入して変形することで、以下の設計方程式を得る。

$$\frac{V_m}{v_{T0}} = \boxed{\text{オ}} \quad (6)$$

次に、栓流管型反応器における成分 A の定常物質収支として、次式を得る。

$$\frac{V_p}{v_{T0}} = C_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (7)$$

この式に、式(5)の反応速度 r_A を代入して積分すると、以下の設計方程式を得る。

$$\frac{V_p}{v_{T0}} = \boxed{\text{カ}} \quad (8)$$

- 1) 空欄 ア ~ カ に入る適切な文字式をそれぞれ記せ。
- 2) $C_{A0} = 2.00 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$, $C_{B0} = 6.00 \times 10^3 \text{ mol/m}^3$ の原料を $v_{T0} = 2.50 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$ で完全混合槽型反応器に供給する。反応器出口での x_A を 80.0% とするときの反応器体積 V_m を求めよ。ここで、 $k = 5.00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{min})$ である。
- 3) 設問 2) と同じ条件で栓流管型反応器に原料を供給し、同じ $x_A = 80.0\%$ を得るための反応器体積 V_p を求めよ。
- 4) 設問 2) と同じ条件で、完全混合槽型反応器の体積 $V_m = 0.200 \text{ m}^3$ の場合の反応器出口での x_A を求めよ。
- 5) 設問 4) の完全混合槽型反応器 2 つを直列に連結させて原料を供給する場合を考える (図 1)。設問 2) と同じ供給条件とし、2 つめの反応器出口での成分 A の総括反応率 $x_{A2}(=1 - C_{A2}/C_{A0})$ を求めよ。

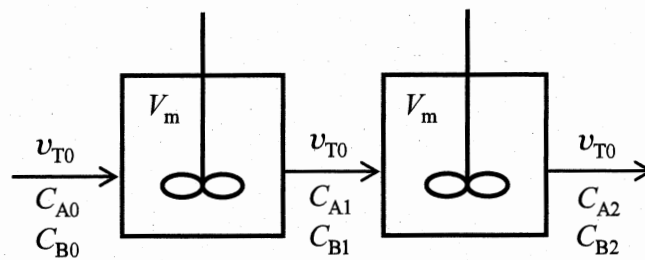


図 1 2つの完全混合槽型反応器

機械的単位操作

【問1】分子量が十分に大きな固体高分子の粘弾性に関する以下の文章を読み、設問1)～6)に答えよ。

非結晶性のポリ塩化ビニル(-CH₂-CHCl-)_nを対象に動的剛性率(剛性率は弾性率の一種)の温度依存性を調べ、貯蔵剛性率 G' と損失剛性率 G'' を得た。貯蔵剛性率 G' は、図1に示すように測定温度 $T = T_X$ 近傍において急激に低下する傾向が見られた。また、

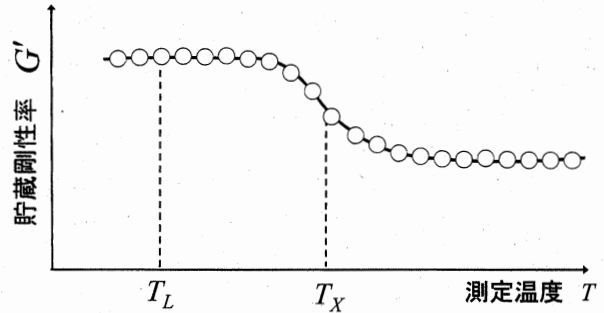


図1 貯蔵剛性率の測定結果

(1) 損失剛性率は温度 T_X 近傍において、貯蔵剛性率とは異なる変化を示した。

- 1) ポリ塩化ビニルは代表的な熱可塑性樹脂である。プラスチックの成型加工における熱可塑性樹脂の流動性の特徴を、熱硬化性樹脂と対比しながら、60字以内で説明せよ。
- 2) 図1の測定結果から、ポリ塩化ビニルのガラス転移温度は T_X 近傍にあると推定できる。図中の温度 T_L における貯蔵剛性率が、 T_X ($T_X > T_L$) における貯蔵剛性率より大きくなる理由を高分子鎖の運動の観点から50字以内で説明せよ。
- 3) ポリ塩化ビニルとポリエチレン(-CH₂-CH₂-)_n のガラス転移温度を比較したい。両者の分子構造からガラス転移温度を推定し、その高低を比較して答えよ。また、ポリ塩化ビニルとポリ塩化ビニリデン(-CH₂-CCl₂-)_n のガラス転移温度も比較して答えよ。解答は以下の例にならって答えよ。

(解答例) 高分子 X のガラス転移温度が高分子 Y よりも高い場合
 高分子 X > 高分子 Y

- 4) 下線(1)に関して、損失剛性率 G'' が温度 T_X 近傍においてどのような変化を示すか、図示せよ。解答は、横軸を測定温度 T 、縦軸を損失剛性率 G'' とするグラフにして示せ。
- 5) 損失正接 ($\tan\delta$) を表す数式として最も適切なものを次の選択肢から1つ選べ。

- (a) $\tan\delta = G' + G''$ (b) $\tan\delta = G' - G''$ (c) $\tan\delta = G'' - G'$
 (d) $\tan\delta = G' \times G''$ (e) $\tan\delta = G'/G''$ (f) $\tan\delta = G''/G'$

- 6) ポリ塩化ビニルに可塑剤を加えると、高分子間の相互作用を弱めることができる。高分子間相互作用を十分に弱めたときに見られる剛性率の変化を、横軸を測定温度 T 、縦軸を貯蔵剛性率 G' とするグラフにして示せ。また、同様に可塑剤を加えたときに見られる損失剛性率 G'' の変化もグラフにして示せ。

【問2】以下の文章を読み、空欄 **ア** ~ **サ** に当てはまる適切な語句や文字式を答えよ。

固気や固液の分離操作においては、流体中の粒子の挙動が重要な意味をもつ。例として、粒子が静止流体中を自由沈降する場合、粒子には重力、浮力および **ア** 力が作用する。粒子に作用する力のバランスを考えると、粒子の運動方程式は上記の3つの力を考慮すればよい。ここで、**ア** 力を R 、粒子速度を u 、粒子直径を D_p 、粒子の密度を ρ_p 、流体の密度を ρ_f 、時間を t 、重力加速度の大きさを g 、円周率を π とすれば、粒子の運動方程式は式 (1) となる。

$$\frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p \frac{du}{dt} = \text{イ} - R \quad (1)$$

ここで、

$$R = C_D \cdot \left(\frac{\pi D_p^2}{4} \right) \cdot \text{ウ} \quad (2)$$

式 (2) 中の C_D は **エ** 係数であり、 μ_f を流体の粘性係数とすると、式 (3) に示す粒子レイノルズ数 Re_p の関数として式 (4) ~ 式 (6) で与えられる。

$$Re_p = \text{オ} \quad (3)$$

ストークス領域 $C_D = \frac{24}{Re_p} \quad (Re_p \leq 2) \quad (4)$

アレン領域 $C_D = \frac{10}{\sqrt{Re_p}} \quad (2 < Re_p \leq 500) \quad (5)$

カ 領域 $C_D = 0.44 \quad (500 < Re_p \leq 10^5) \quad (6)$

以上の関係式より、式 (1) を u について解くことで、時間 t における粒子の速度を求めることができる。粒子レイノルズ数がストークス領域にある場合、式 (4) を式 (2) に代入することにより、式 (1)は次式のように整理できる。

$$\frac{du}{dt} = \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_p} g - \text{キ} \cdot u \quad (7)$$

ここで、右辺第2項の $\boxed{\text{キ}}$ の逆数は時間の次元をもつ。この時間は $\boxed{\text{ク}}$ 時間とよばれる。 $\boxed{\text{ク}}$ 時間は、流体の運動、たとえば、流れの急変や乱流による速度変動に対する粒子の応答性を表している。実際の集塵操作においても、この原理を応用して、固気混相流の壁への衝突や流れの反転を利用する $\boxed{\text{ケ}}$ 集塵機が用いられている。

式 (7) について、静止した流体中に、静止した粒子を置いた後の運動を考えると、右辺第1項は一定であり、第2項は粒子速度の増加とともに大きくなるが、やがて第1項の値と等しくなり、粒子は流体中を一定の速度で沈降することになる。この速度を $\boxed{\text{コ}}$ 速度とよび、次式で表される。

$$u_t = \boxed{\text{サ}} \quad (8)$$

$\boxed{\text{コ}}$ 速度は、水平流型沈降槽やシックナーなどの、重力を利用した分離装置を設計する上で、重要なパラメーターとして用いられる。

分離工学

【問1】 A成分が70 wt%、B成分が30 wt%の2成分溶液（原料F）に対し、抽剤Sを添加した液液抽出によりB成分を抽出し、抽残相RにA成分の組成を増加させて回収したい。このとき、以下の文章中の空欄 ~ に該当する数値を、有効数字2桁にて解答せよ。なお、組成はwt%とし、当該混合系の液液平衡データは下図の三角線図とする。

- 1) 原料溶液量 $W_F = 100 \text{ g}$ のとき、1回の回分抽出で回収液のA成分組成を90 wt%とするための所要抽剤量 W_S を求める。まず、与条件から回分抽出における抽残相は液液平衡の溶解度曲線上で、かつA成分組成が90 wt%の点と規定できるので、この点を含むタイラインを推定する。一方、FとSを混合した状態(M)はこのタイライン上に存在することになるので、その交点の組成から抽剤量 W_S が計算できる。

具体的に三角線図上に与条件に相当する点をプロットして操作線を引くと、抽残相Rの組成はA, B成分の並列表記で $R(A, B) = \text{ア}$ 、抽出相Eは $E(A, B) = \text{イ}$ と推定できる。また、混合状態(M)の組成は $M(A, B) = \text{ウ}$ と読み取れるので、A成分に関する物質収支より抽剤量 $W_S = \text{エ}$ g と算出できる。

- 2) 設問1)の回分抽出操作を行った結果のA成分回収率を原料中のA成分の質量を基準として求める。回収される抽残相量 W_R は、原料Fと抽剤Sとの液液相分離により規定されるので、2液相の組成を用いてA成分に関する物質収支を解くと $W_R = \text{オ}$ g となる。この値と抽残相組成からA成分の回収率が求められ、回収率 = wt% となる。

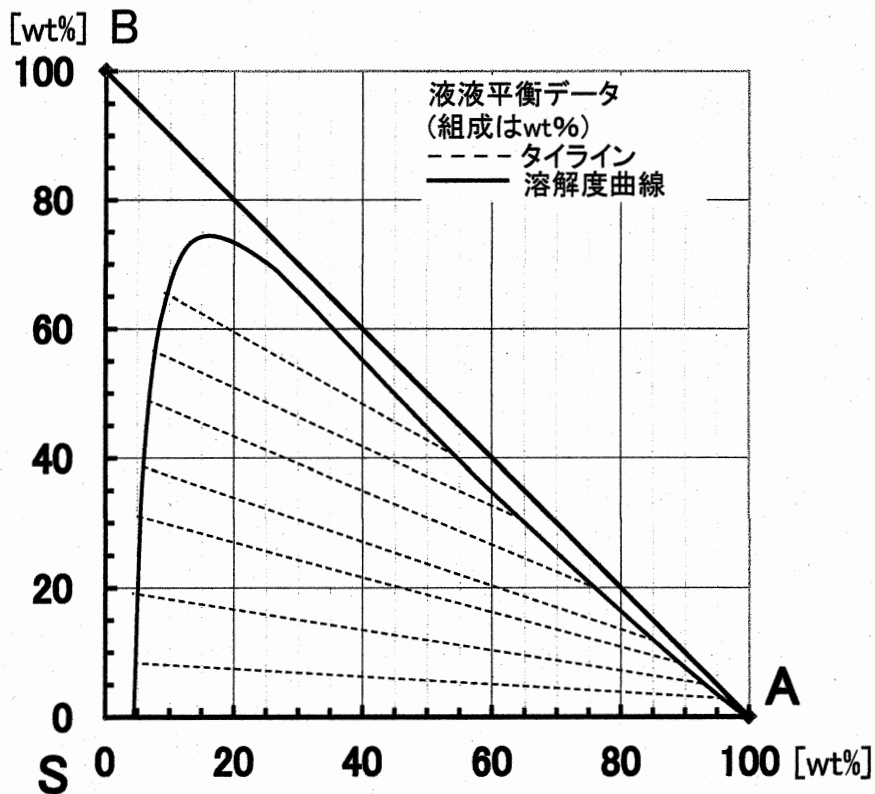


図1 当該混合系の液液平衡データ

【問2】CO₂を1.00 mol%含む25.0℃、標準大気圧の処理ガス（天然ガス）を吸収液（水）と向流接触させて、CO₂を90.0%吸収除去する充填塔について考える（図2）。塔底から処理ガスが流入し、塔頂から吸収液が流下する。処理ガスおよび吸収液中のCO₂のモル分率をそれぞれ y および x とし、塔底で y_1 および x_1 、塔頂で y_2 および x_2 ($x_2=0.00$) とする。ここで、CO₂濃度が希薄であるため、塔内の処理ガスおよび吸収液の流量はそれぞれ G_i [mol·m⁻²·s⁻¹]および L_i [mol·m⁻²·s⁻¹]で一定とする。平衡状態にあるCO₂の処理ガス中のモル分率 y_e と吸収液中でのモル分率 x_e は、式(1)の関係にある。

$$y_e = mx_e \quad (1)$$

以下の設問1)～4)に答えよ。なお、数値の場合、有効数字3桁で解答せよ。

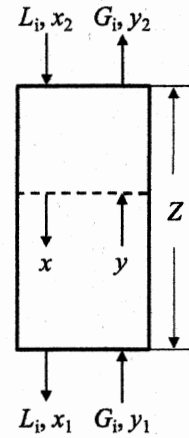


図2

- 1) $G_i = 50.0 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ のときの最小液流量 $L_{i,\min}$ [mol·m⁻²·s⁻¹]を求めよ。
- 2) 二重境膜説より、気相側の境膜物質移動係数 k_y [mol·m⁻²·s⁻¹]と液相側の境膜物質移動係数 k_x [mol·m⁻²·s⁻¹]を用いれば、CO₂の物質移動流束 N_{CO_2} [mol·m⁻²·s⁻¹]は、式(2)で表される。

$$N_{\text{CO}_2} = k_y(y - y_i) = k_x(x_i - x) \quad (2)$$

ここで、 y_i および x_i は気液界面でのCO₂のモル分率であり、 $y_i = mx_i$ (m は比例定数)が成り立つ。 y^* 、 x^* を仮想的な平衡値とすると、液相、気相のモル分率 x 、 y は式(3)、式(4)で表せる。したがって、式(2)の N_{CO_2} は式(5)となる。

$$y^* = mx \quad (3)$$

$$y = mx^* \quad (4)$$

$$N_{\text{CO}_2} = K_y(y - y^*) = K_x(x^* - x) \quad (5)$$

ここで、 K_y [mol·m⁻²·s⁻¹]および K_x [mol·m⁻²·s⁻¹]は気相側および液相側の総括物質移動係数である。式(2)に式(3)、式(4)を代入し、さらに $y_i = mx_i$ の関係式を用いて変形し、式(5)と比較することで、 K_y を k_y 、 k_x および m で表せ。

- 3) 設問2)で導出した K_y [mol·m⁻²·s⁻¹]について、 k_y および k_x がそれぞれ $0.20 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ および $1.40 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ であり、 $m = 1.64 \times 10^3$ であるときの値を求めよ。また、このときの総括物質移動抵抗 ($1/K_y$)に対する気相側の物質移動抵抗 ($1/k_y$)の百分率（気相抵抗割合）を求めよ。
- 4) 設問1)と同じ処理ガス流量 (G_i)において、吸収液の流量 $L_i = 1.00 \times 10^5 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ で操作する。液相抵抗支配であるとし、液相側の境膜基準総括移動単位高さ H_{OL} を0.25 mとする。液相側基準移動単位数 N_{OL} [-] および塔高さ Z [m]を求めよ。なお、 N_{OL} [-]は対数平均濃度差を考慮した式(6)で計算できる。

$$N_{\text{OL}} = \frac{\ln \left\{ \left(1 - \frac{L_i}{mG_i} \right) \frac{(mx_1 - y_2)}{(mx_2 - y_2)} \right\} + \frac{L_i}{mG_i}}{\frac{L_i}{mG_i} - 1} \quad (6)$$

ここで、式(6)の $m = 1.64 \times 10^3$ である。

プロセスシステム

【問1】ある国の鉄鋼業の年間生産量は 1.0×10^8 ton である。鉄は市場で利用された後、鉄鋼業がもつ電気炉において再溶融することでリサイクルされる。ところが、市場において銅の混入が発生し、鉄からの経済的な分離は不可能となる。以下の設問1) および2) に答えよ。有効数字は2桁とする。

- 1) 上述の鉄のフローを図示すると図1のようになる。市場における銅の混入(ストリーム4)が年間 2.0×10^5 ton とする。このとき、市場に投入される鉄(ストリーム2)中の銅の濃度(質量基準)を最大0.5%としたい。

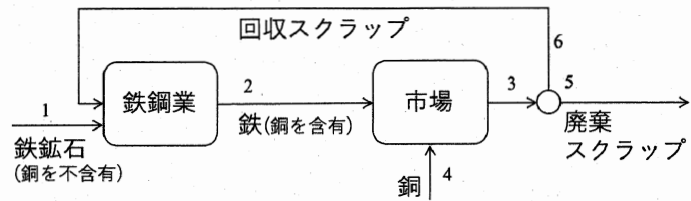


図1

定常状態を仮定し、その場合のリサイクル率 r [-] の最大値を導出する。以下の空欄について、 ア , イ , ウ は文字式で、 エ は数値で答えよ。

ストリーム i ($i=1 \sim 6$) を、鉄と銅の質量流量 ϕ_i [ton/year], c_i [ton/year] を成分とするベクトル $\mathbf{X}_i = \begin{pmatrix} \phi_i \\ c_i \end{pmatrix}$ で表記する。また、ストリーム i の質量流量を $F_i (= \phi_i + c_i)$ [ton/year] とおく。

$F_2 = 1.0 \times 10^8$ ton/year より、 $\mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3$ の成分を、 c_2 を用いて表すと、

$$\mathbf{X}_2 = \begin{pmatrix} \text{ア} \\ c_2 \end{pmatrix}, \mathbf{X}_3 = \begin{pmatrix} \text{ア} \\ \text{イ} \end{pmatrix} \quad (1)$$

となる。リサイクル率 r の定義から、

$$F_5 : F_6 = (1 - r) : r \quad (2)$$

なので、

$$\mathbf{X}_6 = r \cdot \mathbf{X}_3 \quad (3)$$

となる。さらに、

$$\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_6 = \mathbf{X}_2 \quad (4)$$

であるので、式(4)中の銅の物質収支より c_2 を r で表せば、

$$c_2 = \text{ウ} \times 2.0 \times 10^5 \quad (5)$$

となる。ストリーム2における銅の濃度(質量基準)の条件より、 r の最大値 r_{\max} は、以下のように算出される。

$$r_{\max} = \text{エ} \quad (6)$$

2) 実際には、回収スクラップは同じ市場ではなく、より低品位な材料を許容する市場で再利用される。これを表現したモデルを図2に表す。以下の文章を読み、空欄 オ ~ コ を文字式で答えよ。また、 サ についてはA, B からいずれかを選べ。

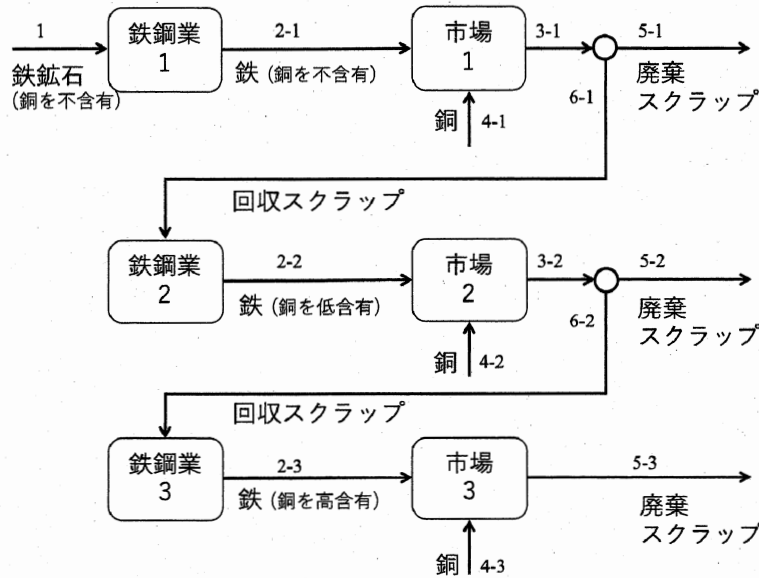


図2

調査の結果、各市場における銅の混入は、

市場 1: 4.0×10^4 ton/year, 市場 2: 6.0×10^4 ton/year, 市場 3: 1.0×10^5 ton/year と判明した。

次に、銅の物質収支に着目する。各市場から廃棄スクラップとして系外に出ていく銅の質量流量を、市場 1 からのリサイクル率 $r_1[-]$, 市場 2 からのリサイクル率 $r_2[-]$ で表すと、

市場 1 から系外に出る銅: オ $\times 10^4$ ton/year

市場 2 から系外に出る銅: カ $\times 10^4$ ton/year

市場 3 から系外に出る銅: キ $\times 10^4$ ton/year

となる。

さらに、 r_1, r_2 と鉄鋼の市場全体のリサイクル率 r との関係を考える。図1と図2を対応させ、図1のストリーム6は図2のストリーム6-1と6-2の合計と等しくなることに着目すれば、図1のモデルの r と図2のモデルの r_1, r_2 の関係は、

$$\frac{r}{1-r} = \text{ク} r_1 + \text{ケ} r_1 r_2 + \text{コ} r_2 \quad (7)$$

となることがわかる。 $(r_1, r_2) = (0.1, 0.2)$ の場合をA, $(r_1, r_2) = (0.2, 0.1)$ の場合をBとすると、 サ のほうが市場全体のリサイクル率 r は高くなる。

【問2】フィードバック制御に関する以下の設問に答えよ。

1) 図3のブロック線図に示す伝達関数 $G_p(s)$

$$= \frac{1}{(0.5s+1)(s+1)}$$

のプロセスと比例調節計 (比例ゲイン: $K_p > 0$) からなるフィードバック制御系が安定となる K_p の範囲を求めよ。また、この制御系が振動的な応答を示す K_p の範囲を示せ。

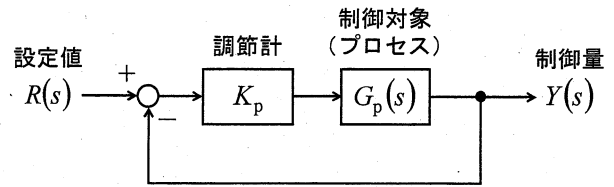


図3

2) 図3のプロセスの伝達関数 $G_p(s)$ を

$$\frac{e^{-0.2s}}{0.5s+1}$$

としたときの開ループ伝達関数 (一巡伝達関数) $G(s)$ のボード線図 (位相) を描いたところ図4が得られた。このフィードバック制御系が安定となる K_p の範囲を求めよ。ただし、この開ループ伝達関数のゲインは次式で与えられる。

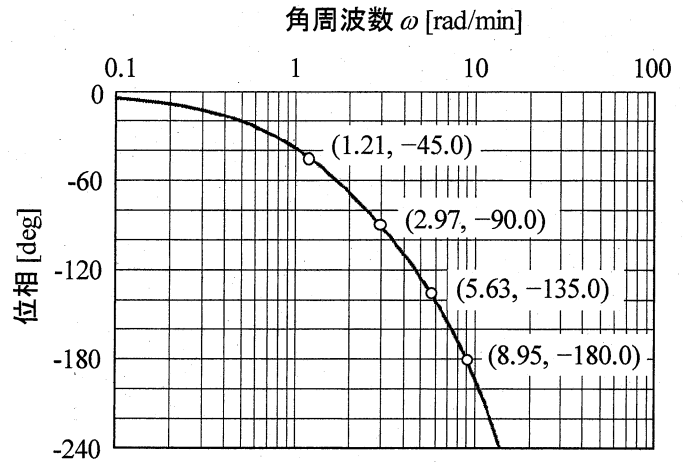


図4

ここで、 ω は角周波数、 j は $\sqrt{-1}$ である。

3) 設問2)の制御系において、ステップ状設定値変更 ($0 \rightarrow 1$) をした際の定常偏差 (オフセット) を求めよ。

4) PID 調節計を用いて制御を行う場合、設定値の変更に際し、微分動作のために出力の急変が生じることがある。これを避ける方法として、図5(a)のブロック線図に示した設定値 ($R(s)$) の変更に対して微分動作を働かなくする方法 (微分先行型 PID 調節計 (IP-D 調節計)) がある。IP-D 調節計は、図5(b)のように設定値にフィルタを通した PID 調節計と等価である。図5中の (ア) ~ (エ) に適切な文字式 (伝達関数) をそれぞれ入れよ。ただし、比例ゲイン、積分時間、微分時間は、それぞれ K_p , T_I , T_D とする。

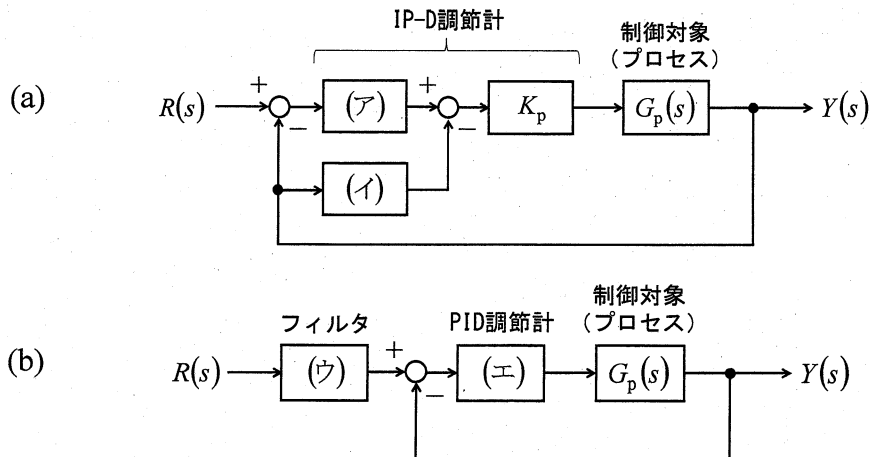


図5