

令和4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

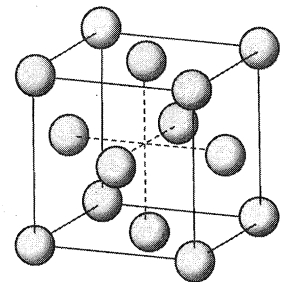
2.反応論

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。

異種原子が、元の結晶構造を変えずに結晶内に溶け込んだ固体を固溶体 (solid solution) と呼ぶ。このうち、サイズの近い原子どうしが結晶の格子点をランダムに置換したものを置換型固溶体 (substitutional solid solution), サイズの小さな原子が結晶の格子間位置に侵入したものを侵入型固溶体 (interstitial solid solution) と呼ぶ。前者は合金系の不規則格子や酸化物などに多く、後者は金属格子の空隙に炭素や窒素が侵入してできる炭化物や窒化物に代表される。固溶体を形成することによって元の結晶の物性を意図的に変化させ、機能を発現させることができる。



1) Cu も Au も図1に示す面心立方格子 (fcc) の結晶である。2元系 Cu-Au 合金は高温域で固溶体を形成するが、規則-不規則転移によって転移温度以下では規則構造となる。25 at.%Au 組成の規則相の結晶構造を図1にならって描け。また、この規則相のブラベ格子の名称を記せ。

- 2) 酸化ジルコニウム (ZrO_2) の Zr イオンの一部を Ca イオンで置換すると、ホタル石型構造が安定化される。この固溶体では、電気的中性条件を満たすために、①格子間イオンもしくは②空格子点のどちらかの格子欠陥が生成する。①, ②のそれぞれについて、想定される化学式を記せ。
- 3) 上記の設問2)において、実際には②の格子欠陥が生成する。これを確かめるにはどのような手法が考えられるか。
- 4) スピネル型構造のフェライトでは、置換型固溶体の形成によって磁気特性を変化させることができる。 Fe_3O_4 の Fe^{2+} の一部を Zn^{2+} で置換した固溶体の化学式を価数がわかるように記し、 Zn^{2+} の置換によって磁化がどのように変化するかを構造的視点から説明せよ。
- 5) 侵入型炭化物、窒化物のうち、面心立方格子をつくる金属原子の八面体空隙のすべてが炭素や窒素で占有されたものはどのような結晶構造となるか。また、その結晶構造を有する代表的な炭化物、もしくは窒化物を1つ挙げよ。

図1 面心立方格子

【問2】 分子軌道に関する以下の設問に答えよ。

- 1) 第2周期の等核2原子分子のうち、 N_2 分子と O_2 分子の分子軌道のエネルギー準位図を描き、それぞれについて電子配置を示せ。
- 2) 設問1) の図をもとに O_2 分子が常磁性を示す理由を説明せよ。
- 3) 電子を奇数個もつ分子は一般に不安定である。その理由を説明せよ。
- 4) 固体のエネルギーバンド構造における価電子帯と伝導帯について、分子軌道における HOMO と LUMO に関連づけて説明せよ。

反応論

以下の【問1】，【問2】に答えよ。ただし，ファラデー定数，絶対温度，気体定数の表記記号をそれぞれ F, T, R とせよ。

【問1】電池に関する以下の設問に答えよ。ただし， $[I]$ は化学種 I の溶液中の濃度を表す。



ここで， Q はキノン誘導体を表し，溶液中において $[\text{Q}] = [\text{QH}_2]$ が常に成り立つ溶液条件かつ， QH_2 の酸解離平衡が無視できる pH 範囲であるとする。また， E_1°, E_2° は上記半反応式 (1), (2) の標準電極電位 ($T = 298 \text{ K}$) を表す。反応に関わる固体の活量は 1 とし，溶液中の物質についても活量係数は 1 とする。

- 半反応式 (1) の電極電位を F, T, R, E_1° を含むネルンストの式として表せ。ただし， Ag 電極が存在する溶液中の Ag^+ の濃度は C_{Ag^+} で平衡状態にあると考えよ。
- 1) において， Ag^+ のキレート剤 L を溶液に加え濃度 C_{L} とした ($C_{\text{L}} \gg C_{\text{Ag}^+}$)。このとき溶液の体積変化は無視できるものとする。ただし， Ag^+ の錯形成反応は次式で示す平衡反応であり，平衡定数を K_3 とする。



電極電位を $F, T, R, E_1^\circ, K_3, C_{\text{Ag}^+}, C_{\text{L}}$ を含むネルンストの式として表せ。また，電極電位がどのように変化するか，1) の結果と比較して説明せよ。

- 半反応式 (2) の電極電位を F, T, R, E_2° を含むネルンストの式として表し，その pH 依存性について説明せよ。
- 半反応式 (1), (2) の標準反応ギブズエネルギー $\Delta G_1^\circ, \Delta G_2^\circ$ を求めよ。
- 半反応式 (1), (2) をもとに電池を組んだ。電池の全反応式



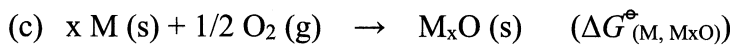
の標準起電力 E_4° を $\Delta G_1^\circ, \Delta G_2^\circ$ を用いて表せ。液間電位は無視してよい。

【問2】次の文章を読み、設問1)から4)に答えよ。

金属を鉱石から得る際に使う還元剤が十分に機能するためには、与えられた条件下での反応の進行が自発的でなければならない。この熱力学的判定基準としては、(1)一定温度および一定圧力のもとで反応ギブズエネルギーが負である必要がある。通常は標準反応ギブズエネルギー ΔG° を考えれば十分である。金属酸化物を炭素または一酸化炭素によって還元する反応の ΔG° を負にするには、例えば、

- (a) 炭素を一酸化炭素にする反応 ($\Delta G^\circ_{(C, CO)}$)
- (b) 一酸化炭素を二酸化炭素にする反応 ($\Delta G^\circ_{(CO, CO_2)}$)

の中のいずれか一方の ΔG° が同じ反応条件下における反応



の ΔG° より小さくしなければならない。ここで、(s)は固体、(g)は気体を表す。これに関する情報は通常エリンガム(Ellingham)図でまとめられている。

- 1) 下線部(1)に関して、標準反応ギブズエネルギーを表す関係式を反応の平衡定数 K を用いて書け。また、なぜ負である必要があるのかその理由を説明せよ。
- 2) (a), (b)のそれぞれの反応を用いて金属酸化物 M_xO を金属 M に還元する反応式をそれぞれ示せ。
- 3) 図1は金属酸化物と一酸化炭素の標準生成ギブズエネルギーの温度変化を模式的に示したものである。これを用いて、金属酸化物を金属に還元する反応が起こるかどうかを論述せよ。
- 4) エリンガム図を理解するには、標準反応ギブズエネルギーと標準反応エンタルピーおよび標準反応エントロピーの関係を知らることが重要である。それらの関係について知るところを述べよ。

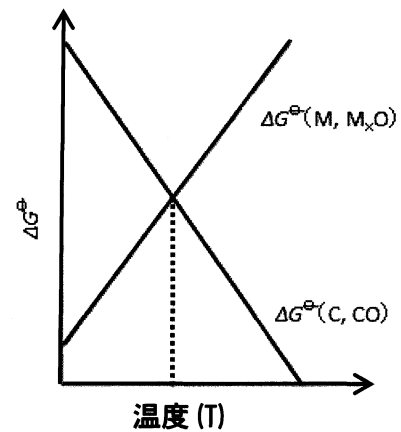


図1 エリンガム図

物性論

【問】近似法に関する以下の文章を読んで、設問1)～5)に答えよ。

縮退のない系において、エルミート (Hermitic) 演算子であるハミルトニアン \hat{H}_0 の固有値 $E_i^{(0)}$ と固有関数 $\psi_i^{(0)}$ がすでに得られていて

$$\hat{H}_0 \psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \psi_i^{(0)} \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

が成り立つ。この無摂動項 \hat{H}_0 に摂動項 $\lambda \hat{H}'$ を加えた新たなハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (\lambda \neq 0) \quad (2)$$

の固有値を E_n 、固有関数を ψ_n と表記すると

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (3)$$

が成り立つ。

E_n と ψ_n を λ (実数) の冪級数で展開して

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (4)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots \quad (5)$$

と表し、(2), (4), (5) を (3) に代入して、 λ の 2 次以上の高次項を無視すると

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} + \lambda \left(\boxed{\text{ア}} - E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \right) = 0 \quad (6)$$

が得られる。これより

$$\boxed{\text{ア}} = E_n^{(0)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \quad (7)$$

が要請される。

ここで $\psi_n^{(1)}$ を \hat{H}_0 の固有関数系 $\{\psi_i^{(0)}\}$ によって展開して

$$\psi_n^{(1)} = \sum_i a_i \psi_i^{(0)} \quad (8)$$

と表し、(8) を (7) に代入して

$$\boxed{\text{イ}} = E_n^{(0)} \sum_i a_i \psi_i^{(0)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(0)} \quad (9)$$

とし、(9) の両辺に $\psi_n^{(0)*}$ (* は複素共役を表す) を掛けて積分して整理すると

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} \quad (10)$$

$$H'_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau = \langle n | \hat{H}' | n \rangle \quad (d\tau \text{ は体積素片}) \quad (11)$$

を得る。これを用いれば、1 次摂動の範囲でのエネルギーを

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda H'_{nn} \quad (12)$$

と表すことができる。

また、(9)の両辺に $\psi_j^{(0)*}$ を掛けて積分して整理すると

$$a_j = \frac{H'_{jn}}{\text{ウ}} \quad (j \neq n) \quad (13)$$

$$H'_{jn} = \int \psi_j^{(0)*} \hat{H}' \psi_n^{(0)} d\tau = \langle j | \hat{H}' | n \rangle \quad (j \neq n) \quad (14)$$

を得る。

さらに、(5)に規格化条件を適用し、 λ の1次の項についての要請を考慮して

$$\text{エ} + \int \psi_n^{(1)*} \psi_n^{(0)} d\tau = 0 \quad (15)$$

を得る。(15)に(8)を代入して $\psi_i^{(0)}$ の規格直交性を考慮すると

$$a_n + \text{オ} = 0 \quad (16)$$

を得る。これは a_n が純虚数であることを示すので

$$a_n = i\theta \quad (17)$$

とおくことができる (θ は実数)。これを用いて ψ_n を λ の1次までの近似で表すと

$$\psi_n = e^{i\theta} \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{i \neq n} a_i \psi_i^{(0)} \quad (18)$$

を得る。これは

$$a_n = 0 \quad (19)$$

としてよいことを示す。このようにして、1次摂動の範囲での波動関数として

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{i \neq n} \frac{H'_{in}}{\text{カ}} \psi_i^{(0)} \quad (20)$$

を得る。 $\lambda \hat{H}'$ をあらためて \hat{V}' と書くことにすると、1次摂動までの固有エネルギーと固有関数を

$$E_n = E_n^{(0)} + V'_{nn} \quad (21)$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{i \neq n} \frac{V'_{in}}{\text{カ}} \psi_i^{(0)} \quad (22)$$

$$V'_{in} = \int \psi_i^{(0)*} \hat{V}' \psi_n^{(0)} d\tau = \langle i | \hat{V}' | n \rangle \quad (23)$$

と表すことができる。

ここで $n=1$ の状態について考察する。簡単のため

$$V'_{11} = 0 \quad (24)$$

とする。 $E_1^{(0)} - E_i^{(0)}$ を、 i に依存しない k^{-1} で置き換えれば、

$$\psi_1 = (1 + k\hat{V}')\psi_1^{(0)} \quad (25)$$

を得る。

次に、変分法を使って k の値を最適化する。

(25)の ψ_1 を用いたエネルギー期待値 ε は

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\int \psi_1^* (\hat{H}_0 + \hat{V}') \psi_1 d\tau}{\int \psi_1^* \psi_1 d\tau} \cong \frac{E_1^{(0)} + (k + k^*) \boxed{\text{キ}} + \boxed{\text{ク}} \langle 1 | \hat{V}' \hat{H}_0 \hat{V}' | 1 \rangle}{1 + |k|^2 \boxed{\text{キ}}} \\ &\cong E_1^{(0)} + (k + k^*) \boxed{\text{キ}} + \boxed{\text{ク}} \langle 1 | \hat{V}' (\boxed{\text{ケ}}) \hat{V}' | 1 \rangle \end{aligned} \quad (26)$$

と表される。

$$k = ae^{i\delta} \quad (a \neq 0) \quad (27)$$

とおいて

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} = -\boxed{\text{コ}} \boxed{\text{キ}} \sin \delta = 0 \quad (28)$$

より

$$\delta = 0 \quad (29)$$

とすればよいことが分かる。つまり k は実数である。さらに

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = 2 \boxed{\text{キ}} + \boxed{\text{サ}} \langle 1 | \hat{V}' (\boxed{\text{ケ}}) \hat{V}' | 1 \rangle = 0 \quad (30)$$

より

$$k = a = -\frac{\boxed{\text{キ}}}{\langle 1 | \hat{V}' (\boxed{\text{ケ}}) \hat{V}' | 1 \rangle} \quad (31)$$

を得る。これが最適化した k である。これにより、次式を得る。

$$E_1 \leq E_1^{(0)} - \frac{\boxed{\text{シ}}}{\langle 1 | \hat{V}' (\boxed{\text{ケ}}) \hat{V}' | 1 \rangle} \quad (32)$$

- 1) $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{シ}}$ に入る適切な文字式を書け。
- 2) (8)のように $\psi_n^{(1)}$ を \hat{H}_0 の固有関数系 $\{\psi_i^{(0)}\}$ によって展開してよいのはなぜか。その理由を答えよ。
- 3) (18)を、如何なる近似を用いるかを説明しつつ導出せよ。
- 4) なぜ(19)のように決めてよいのかを説明せよ。
- 5) (25)を導出せよ。なお、

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = 1 \quad (33)$$

を用いてよい。

②有機化学分野

4.物理有機化学

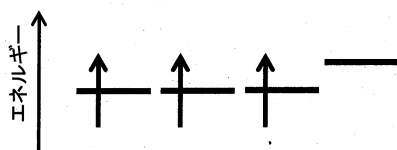
5.有機合成化学

6.高分子化学

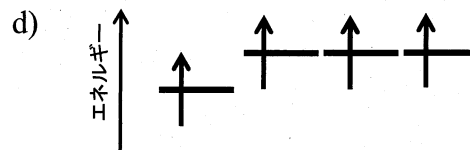
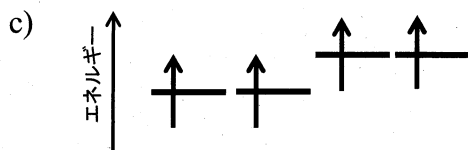
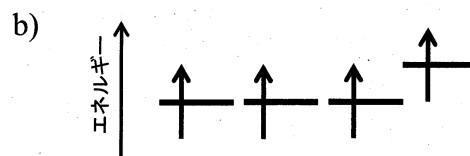
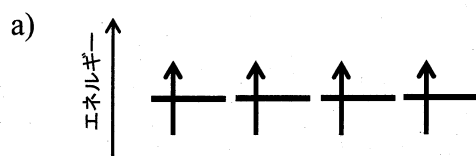
物理有機化学

【問1】以下1)～4)の分子中の下線の原子について、分子を形成するために軌道を混成させた際の電子配置として、最も適当なものをa)からd)の中から1つを選べ。例としてBH₃中のB原子についての電子配置を示す。横線は2s, 2p, または、2sと2pが混成した軌道であり、軌道中の矢印は電子を表している。

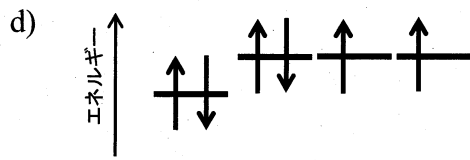
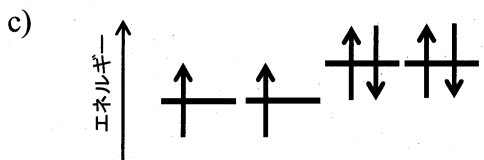
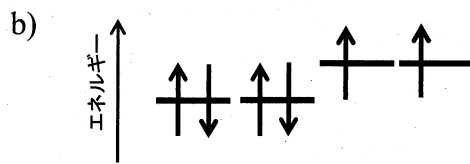
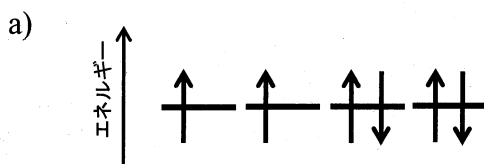
例) BH₃



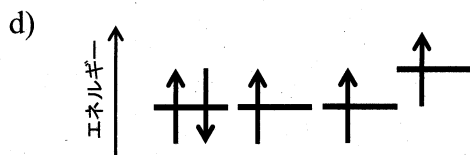
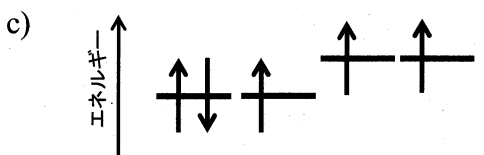
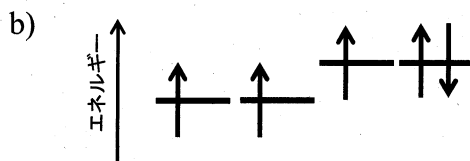
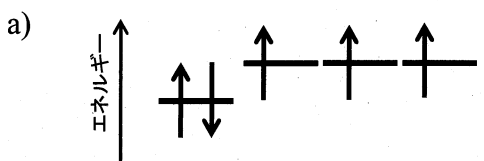
1) H₂C=CH₂

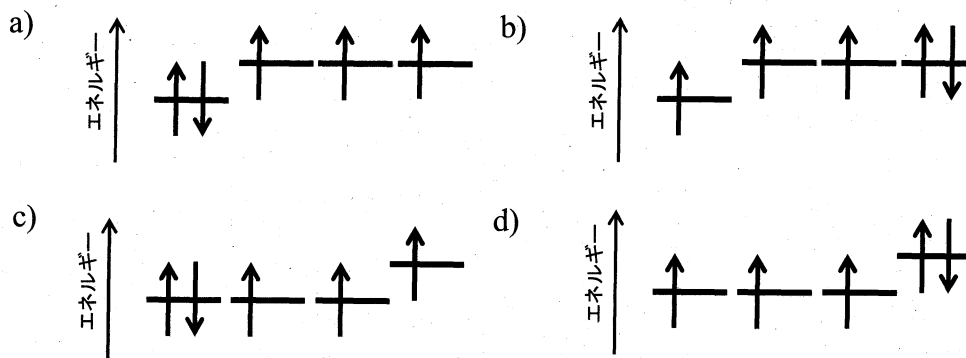
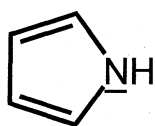


2) H₂O



3) CH₃CN



4) C₄H₅N

【問2】炭化水素とハロゲンによるラジカル連鎖反応について、設問1)～4)に答えよ。

- 3-メチルペンタンと塩素との反応により生成する一塩素化誘導体の構造をすべて書け。ただし、鏡像異性体は考慮しなくてよい。また、水素1個あたりの相対的反応性が、第三級水素：第二級水素：第一級水素=5：4：1であるとき、3-メチルペンタンの一塩素化誘導体の生成比を予測せよ。
- プロパンと塩素または臭素によるラジカル連鎖反応については、式(1)の連鎖伝搬段階が律速段階であることが知られている。



プロパンの塩素化反応および臭素化反応では、それぞれ2種類の生成物を与える。それぞれの生成物について、式(1)に対応する反応のエンタルピー変化 [kcal mol⁻¹] を求めよ。なお、均一結合解離エネルギーは、表1に示す値を用いよ。

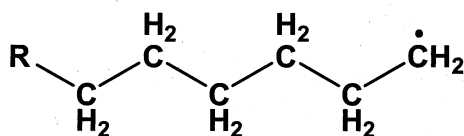
表1. 均一結合解離エネルギー

結合	均一結合解離エネルギー [kcal mol ⁻¹]
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	101
(CH ₃) ₂ CH-H	99
H-Cl	103
H-Br	87

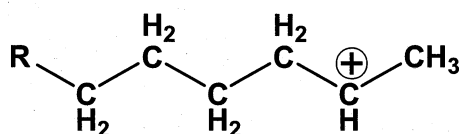
- アルカンと臭素の反応については、水素1個あたりの典型的な相対的反応性は第三級水素：第二級水素：第一級水素=1700：80：1であり、相対的反応性の相違が1)で示されている塩素の場合と比較して非常に大きい。この理由について、2)で求めたエンタルピー変化を踏まえて、反応段階に関する反応座標における遷移状態の位置および遷移状態のラジカル性という観点で説明せよ。
- 1-ブロモプロパンと臭素との反応により生成する二臭素化誘導体を調べたところ、CH₃CH₂CHBr₂、CH₃CHBrCH₂Br、BrCH₂CH₂CH₂Brが生成し、生成比はCH₃CH₂CHBr₂ >> CH₃CHBrCH₂Br > BrCH₂CH₂CH₂Brであった。CH₃CH₂CHBr₂の生成比が高い理由を反応中間体であるラジカルの構造の観点で説明せよ。

【問3】炭化水素の熱分解反応と固体酸触媒を用いた接触分解反応について、設問1)～4)に答えよ。反応機構を書く場合には、1つの電子の動きを示す片羽の曲がった矢印、または電子対の動きを示す両羽の曲がった矢印を用いて示せ。

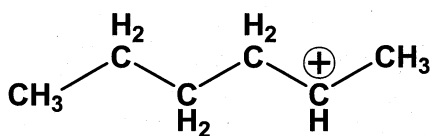
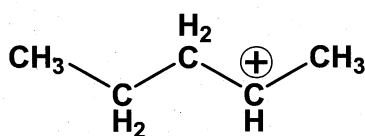
- 1) 直鎖飽和炭化水素の熱分解反応では、炭素-炭素結合の均一結合開裂が進行し、反応中間体を与える。その1つを下記に示す。下記の中間体から、エチレンが生成する反応機構を書け。



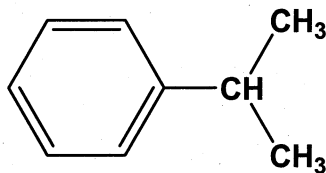
- 2) 直鎖飽和炭化水素の接触分解反応では、固体酸触媒上のルイス酸点がヒドリドイオンを引き抜くことで触媒上に中間体を生成する。下記の中間体から、プロピレンが生成する反応機構を書け。



- 3) 直鎖飽和炭化水素の接触分解反応における反応性は、炭素数に大きく依存する。下記の2つの中間体で反応性が高い方はどちらか。その理由とともに答えよ。



- 4) クメンの接触分解反応は、ブレンステッド酸 (H^+) を触媒として進行し、ベンゼンとプロピレンを与える。クメンの接触分解反応機構を書け。



クメン

有機合成化学

【問1】 Grignard 試薬について記した下記の文章を読み、1)～4) に答えよ。

Grignard 試薬の最も一般的な合成法は、a) 有機ハロゲン化物と金属マグネシウムとの反応である。この反応は、b) N₂や Ar などの不活性雰囲気下、よく乾燥させたエーテル系の溶媒中で行う。Grignard 試薬は会合しやすく、c) 溶液中では単量体 RMgX のみでなく、二量体、ジオルガノマグネシウム、およびハロゲン化マグネシウムなどとの平衡状態で存在する。

1) 下線部 a) の反応の種類として最も適切なものを次の中から1つ選べ。

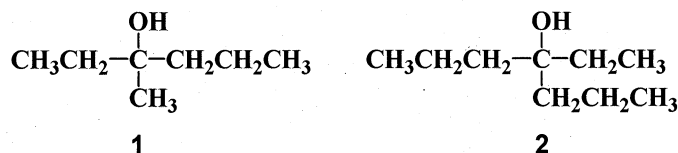
酸塩基反応、酸化還元反応、金属交換反応（トランスメタル化）

2) 下線部 b) に示す条件下でベンジルクロリド (C₆H₅CH₂Cl) と金属マグネシウムから Grignard 試薬を合成している最中に、誤って反応液を空気と接触させたところ、希塩酸で後処理したのちにベンジルアルコール (C₆H₅CH₂OH) が得られた。これは、空気中のどのような成分が Grignard 試薬と反応した結果か、その成分を化学式で答えよ。

3) 下線部 c) の発見者を次の中から1人選べ。

Philippe A. Barbier, F. A. Victor Grignard, Wilhelm J. Schlenk

4) 炭素数4個以下のアルデヒド、ケトン、またはエステルと1種類の Grignard 試薬のみ（炭素数は限定しない）を原料物質として用いて、アルコール **1** および **2** を合成する方法を、それぞれ、反応式で示せ。マグネシウムアルコキシドからアルコールを遊離するときは、希塩酸 (dil HCl) を用いよ。



【問2】 次の有機金属化合物を、枠内に示した試薬のみを用いて合成する方法を反応式で示せ。ただし、使わない試薬があってもよい。反応式は両辺の各原子の数が等しくなるようにする（マスバランスをとる）こと。また、必要ならイオン化傾向、電気陰性度の序列を参考にせよ。

1) (CH₃)₂Cd

CdCl₂, CH₃MgCl, (CH₃)₄Sn

イオン化傾向：Mg > Cd > Sn

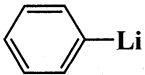
電気陰性度：Sn > Cd > Mg

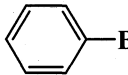
2) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$

$\text{Zn}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cs}, (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$

イオン化傾向: $\text{Cs} > \text{Zn} > \text{Hg}$

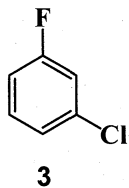
電気陰性度: $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cs}$


3) 

, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CLi}, (\text{CH}_3)_3\text{CLi}$

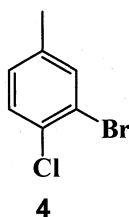
【問3】 枠内に示した物質または物質の組み合わせのみを基質および試薬として用いて、化合物 **3**~**5** を合成する合理的な経路を1つずつ示せ。使わない物質または物質の組み合わせがあってもよい。aq は水溶液を示す。o-異性体と p-異性体の混合物からは、p-異性体のみを再結晶により単離できるものとする。多段階の反応で合成する場合には、各段階の生成物も構造式で示すこと。

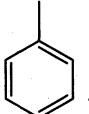
1)



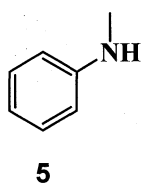
, $\text{Cl}_2 + \text{Fe}, \text{CuCl}, \text{F}_2 + \text{Fe}, \text{Fe} + \text{aq HCl},$
 $\text{HBF}_4, \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_2 + \text{aq H}_2\text{SO}_4$

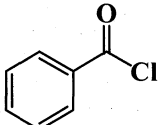
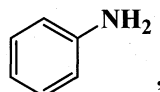
2)



, $\text{Br}_2 + \text{必要に応じて Fe}, (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}, \text{Cl}_2 + \text{Fe}, \text{CuCl},$
 $\text{Fe} + \text{aq HCl}, \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NaNO}_2 + \text{aq HCl}, \text{aq NaOH}$

3)



, , $\text{H}_2\text{C}=\text{O}, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{Br}_2 + \text{aq NaOH},$
 $\text{NaBH}_3\text{CN} + \text{CH}_3\text{OH}$ (弱酸性条件下)

高分子化学

【問1】ビニルモノマーの共重合に関する以下の文章を読み、設問1)～5)に答えよ。

2種類以上のモノマーを混合して重合すると、A)共重合体^{が得られる}。モノマーの反応性について、スチレンやメタクリル酸メチルは ア モノマーであり、エチレンや酢酸ビニルは イ モノマーに分類される。B)重合するモノマーの組成と生成するポリマー組成の関係を調べることで共重合でのモノマーの反応性を評価することができる。モノマーの反応性は、C)モノマーの共鳴安定性をあらわす Q 値やモノマーやモノマーラジカルの極性に関する e 値によっても評価できる。

1) モノマーの反応性を説明する語句として空欄 ア と イ にあてはまる適切な語句を記せ。

2) 下線部 A)について、以下の(a), (b)の配列をもつ共重合体の名称をそれぞれ答えよ。ただし、 M_1 と M_2 は異なるモノマーを表す。



3) 下線部 B)について、モノマー M_1 と M_2 の共重合における反応性比をそれぞれ r_1 と r_2 とすると、設問2) (a)の共重合体のみが得られるときの r_1 と r_2 の条件を記せ。

4) 下線部 C)について、スチレン(M_S)とメタクリル酸メチル(M_M)の共重合体組成曲線を図1に示す。(i)～(iii)にあてはまる重合様式を(ラジカル重合, カチオン重合, アニオン重合)の中から選び記せ。なお、スチレンの(Q, e)は(1.0, -0.8)(基準), メタクリル酸メチルの(Q, e)は(0.7, 0.4)である。

5) ビニルモノマー($\text{CH}_2=\text{CHR}$)の置換基 R が電子供与性置換基および電子求引性置換基である場合、カチオン重合およびアニオン重合のどちらが起こりやすいか。それぞれの置換基について重合様式を記せ。

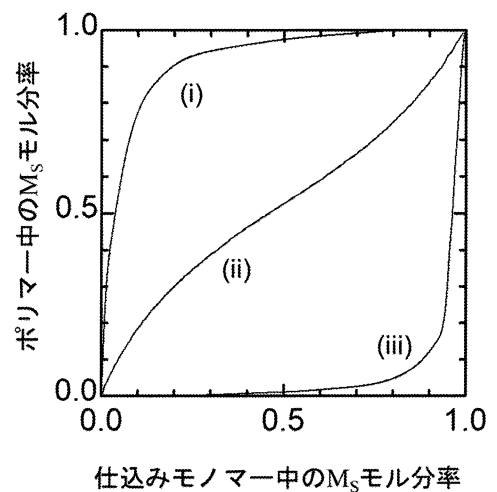


図1

【問2】導電性高分子に関する以下の文章を読み、設問1)～5)に答えよ。

エチレンやプロピレン、アセチレンなどのオレフィン系モノマーは、重合が難しく、高温・高圧での重合を必要とした。アとイによって開発された触媒を用いることで、常温・常圧で重合ができるようになり、例えば、ポリアセチレンは通常黒い粉末で得られる。ウは、エことでフィルム状のポリアセチレンが得られることを発見した。ポリアセチレンは、触媒中 Ti に対する Al の比を小さくすると、トランス型の含有率が増加する。このポリアセチレンは、A)ドーピングによって、B)導電性を示すようになる。C)トランス型ポリアセチレンでは基底状態が縮退しているため、その導電機構に対し、ソリトンの概念が導入された。

- 1) 空欄 ア ～ ウ にあてはまる人物名をそれぞれ記せ。
- 2) 空欄 エ に入る最も適切な語句を次の 1～4 から選び番号で答えよ。
 1. 圧力を調節する
 2. 重合時間を長くする
 3. 触媒量を増やす
 4. 重合温度を高くする
- 3) 下線部 A)について、ポリアセチレンのドーパントとして最も適切なものを次の 1～5 から選び番号で答えよ。
 1. Li^+
 2. I_2
 3. O_2
 4. $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$
 5. Na^+
- 4) 下線部 B)について、温度を上げると金属と導電性高分子の導電率はどのように変化するか、それぞれ理由とともに記せ。
- 5) 下線部 C)に関連して、ポリアセチレンとは異なりポリチオフェンは非縮退系導電性高分子である。ポリチオフェンの導電機構について、とり得る二つの構造を記し、導入された概念を簡潔に記せ。

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。

生体では、DNA がもつ遺伝子情報に従って特定のアミノ酸配列をもつタンパク質が合成される。DNA はデオキシリボヌクレオチドのモノマーからなるポリマーであり、タンパク質はアミノ酸のモノマーからなるポリマーである。(i) 2つのモノマーは化学構造が全く異なっており、DNA 中にある遺伝子情報が ア へ転写された後、 イ が遺伝子情報をアミノ酸へ翻訳し、リボソームがそのアミノ酸どうしを化学結合させることによってタンパク質が合成される。タンパク質の合成速度は様々な段階で調節されており、(ii)大腸菌では 培地成分の変化によって合成速度が変化するタンパク質がある。このタンパク質の合成過程で機能する調節機構は (iii)発現ベクターにも利用されており、目的タンパク質を適切な時期に発現させることに使われている。

- 1) 空欄 ア と イ に入る最も適切な語句をそれぞれ答えよ。
- 2) 下線部(i)について、DNA がもつどのような遺伝子情報でアミノ酸を指定しているのか説明せよ。
- 3) 下線部(ii)について、培地成分にグルコースは含まれずラクトースが含まれているとき、*lacZ*, *lacY*, *lacA* の遺伝子がコードするタンパク質の合成が促進される。その理由を説明せよ。
- 4) 下線部(iii)について、図1のDNA断片Aにある、タンパク質Xのアミノ酸配列をコードするDNA配列B(斜線部分)をポリメラーゼ連鎖反応(PCR)により増幅し、その後、図2の大腸菌用の発現ベクターCへ適切に挿入し、大腸菌を用いてタンパク質Xを発現させることを考える。a)~g)に答えよ。ただし、DNA配列Bはセンス鎖の5'末端に開始コドンを含むとする。

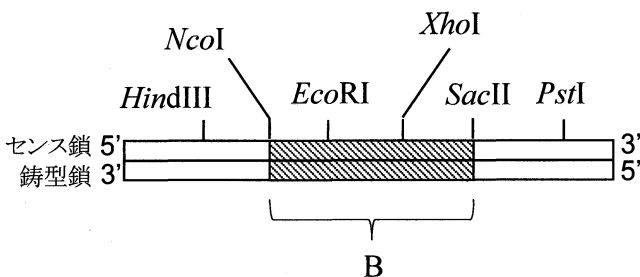


図1 DNA断片A

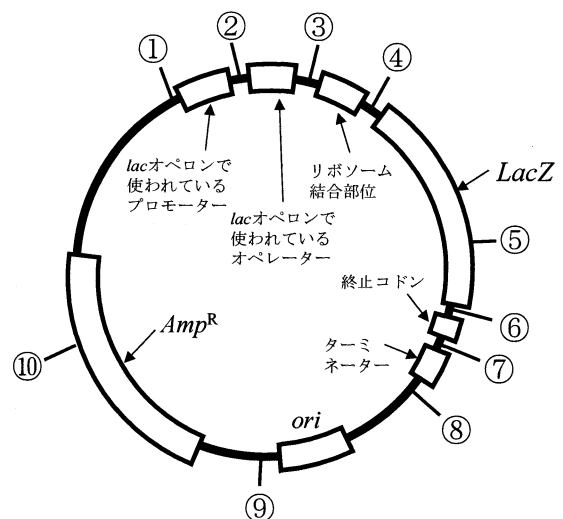


図2 発現ベクターC

- a) 図 2 のベクター C 中の塩基配列の中でクローニングベクターにも必要なものはどれか、すべて答えよ。
- b) PCR では耐熱性の DNA ポリメラーゼを使うことが多い。その理由を述べよ。
- c) ベクター C に挿入してタンパク質 X が発現できるように DNA 配列 B を PCR により増幅したい。どのようなプライマーを用いる必要があるか、答えよ。
- d) 10 fmol の DNA 断片 A を鋳型として、各プライマーを 10 pmol 加えて PCR を行った。PCR のサイクル数を、5 回、10 回、12 回それぞれ行った場合、DNA 配列 B をもつ断片はそれぞれ理論上最大何 mol まで増幅されるか答えよ。
- e) PCR で増幅した DNA 配列 B にコードされているタンパク質を大腸菌にて発現するようにベクター C へ挿入する場合、ベクター C における①~⑩のどこに何の制限酵素サイトが設計されている必要があるか答えよ。
- f) e) で取り上げた制限酵素を用いて、PCR で増幅した DNA 配列 B の断片とベクター C を制限酵素処理し、その後リガーゼによって連結反応させたベクター C で大腸菌を形質転換することを考える。形質転換した大腸菌を寒天培地で培養する場合、大腸菌がコロニーを形成し、かつ DNA 配列 B が挿入されたベクターをもつ大腸菌を選択できるようにするためには、どのような物質が寒天培地に含まれている必要があるか、その理由とともに答えよ。
- g) DNA 配列 B を適切に挿入したベクターで形質転換した大腸菌が適切な時期にタンパク質 X を効率よく発現させるためにはどのような操作が必要か、その理由とともに答えよ。

応用生物化学

【問1】 脂肪酸のβ酸化に関する以下の設問に答えよ。なお、設問2)～4)の解答に必要な【化合物群】は問題用紙3枚目にある。

- 1) 図1はパルミチン酸(炭素数16)のβ酸化によりアセチルCoAが生ずる過程を示したものである。PPiはピロリン酸である。[a]～[f]にあてはまる部分構造式または構造式をそれぞれ書け。構造の幾何異性や立体異性は問わない。

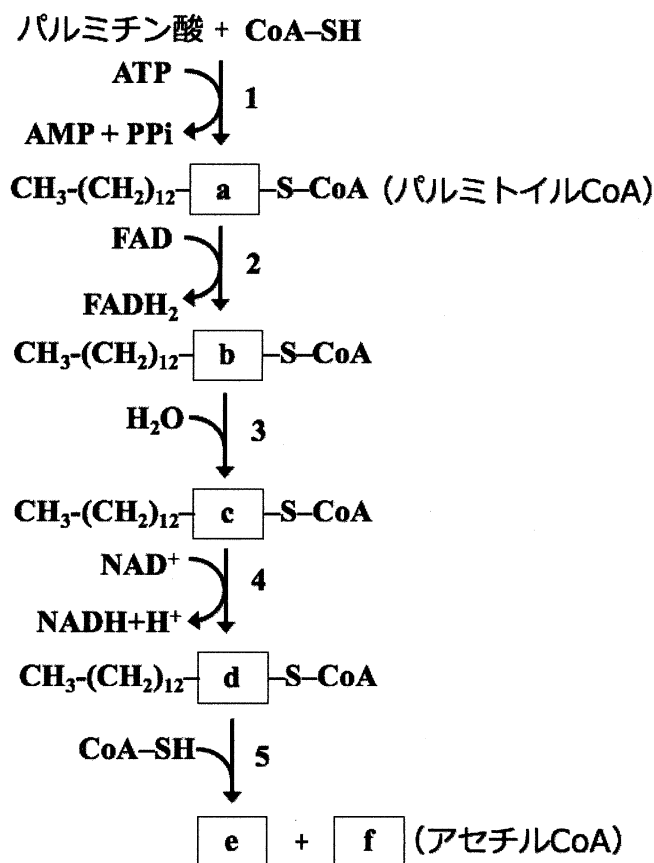


図1

- 2) 図1中の反応1や反応5の基質の1つであるCoA-SH(補酵素A)の構造を【化合物群】から選び記号で答えよ。
- 3) 図1中の反応1の基質の1つであるATPの構造を【化合物群】から選び記号で答えよ。
- 4) 図1中の反応4の補酵素であるNAD⁺の構造を【化合物群】から選び記号で答えよ。
- 5) ミトコンドリアにおける脂肪酸のβ酸化ではL-カルニチンが重要な役割を果たす。L-カルニチンの役割を記せ。

【問2】ヒトにおいて、アンモニアの無毒化反応は ①アンモニアの活性化, ②2つの細胞区画にまたがる代謝回路 A, の2つの部分に大きく分けて考えることができる。図2は代謝回路Aを示したものであり, ①のステップの生成物が図中の **あ** に相当する。**い**, **う**, **え**, **お** はそれぞれアミノ酸の一種であり, **か** はクエン酸回路の中間体, **き** はヒトにおける窒素の排泄の最終的形態である。また, Pi と PPI はそれぞれリン酸とピロリン酸である。以下の設問に答えよ。

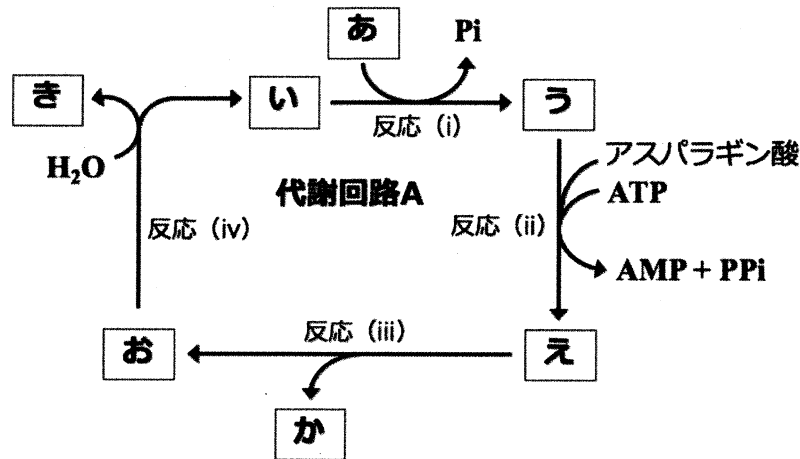


図2

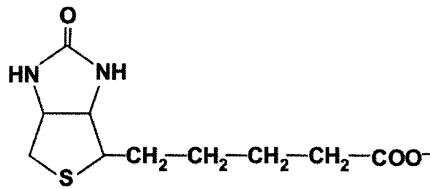
- 1) 代謝回路 A の空欄 **あ**~**き** にあてはまる構造式を, 問題用紙 3 枚目にある【化合物群】からそれぞれ選んで記号で答えよ。
- 2) ①と②は, ある臓器において特異的に進行する。この臓器の名称を書け。
- 3) 代謝回路 A の名称を記せ。
- 4) 代謝回路 A の反応のうち, 反応 (i) だけはある細胞小器官において起こり, 残りの反応は細胞質ゾルにて起こる。この細胞小器官の名称を答えよ。

【問3】ヌクレオチド代謝に関する次の用語のなかから2つを選び, その生化学的側面をそれぞれ説明せよ。

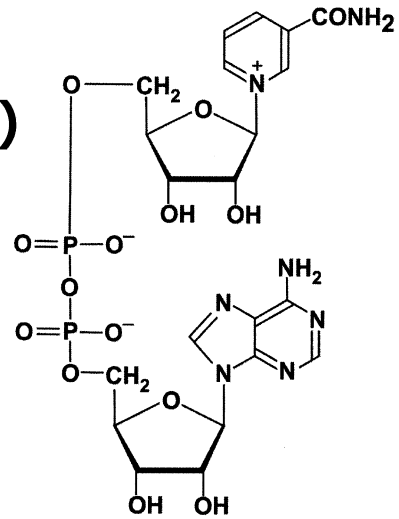
- 1) サルベージ合成
- 2) 痛風
- 3) 重症複合免疫不全症
- 4) PRPP (5-ホスホ- α -D-リボシル 1-二リン酸)

【化合物群】

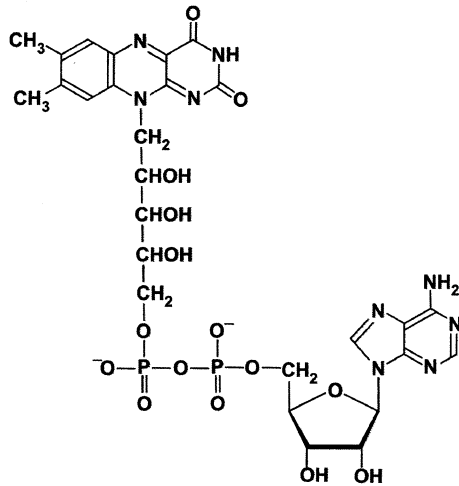
(A)



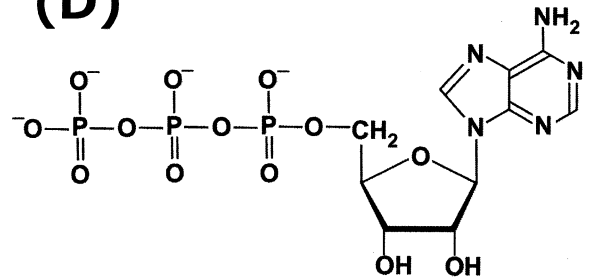
(B)



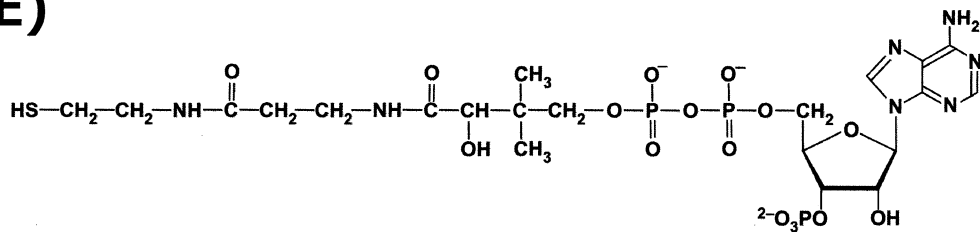
(C)



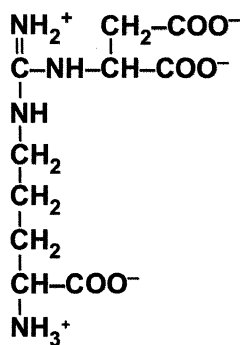
(D)



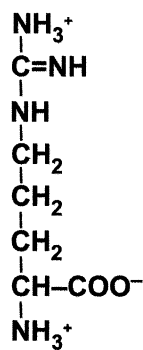
(E)



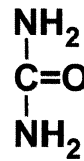
(F)



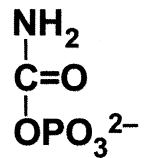
(G)



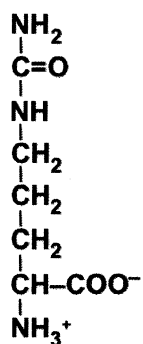
(H)



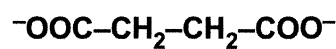
(I)



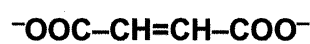
(J)



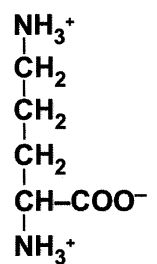
(K)



(L)



(M)



生体情報化学

【問1】イオンチャンネルに関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

神経細胞（ニューロン）の **ア** 領域を伝播する活動電位は、**イ** で発生し **ウ** へと一方向に伝わる。静止電位が **エ** の値であるのに対し、活動電位の値はしきい値を超えて大きく脱分極する（膜電位が **オ** の値に変化する）。活動電位が頂点に達すると膜の脱分極が近隣の領域に広がり、その領域の脱分極はさらに強まり、爆発的な量の **カ** が開く。この脱分極により、続けて **キ** が開き、膜電位は静止電位に戻る。**カ** には数ミリ秒間の **ク** がある。このため、一度開いた **カ** は初期状態に戻るタイミングが遅れ、活動電位が進行波として、発生地点から一方向に伝播していくことになる。

活動電位は、**A)発生頻度**により信号の強弱を伝える一方、**B)振幅**はほぼ一定で減衰しない。神経細胞の細胞体には多数の枝分かれした樹状突起があり、数百個のシナプスを介して他の神経細胞からの信号を受け取る。**イ** は、細胞体と **ア** の境界にある限られた領域であり、しきい値を超えた信号強度を受け取ってはじめて活動電位を発生させることにより、情報処理をおこなう。

- 1) 空欄 **ア** ~ **ク** に当てはまる最も適切な語句を下の語群から選びそれぞれ答えよ。

<語群>

軸索 軸索丘 軸索終末 正 負 ゼロ 不活性状態 開状態 閉状態 活性状態
電位依存性 Na⁺チャンネル 電位依存性 K⁺チャンネル リガンド依存性 Na⁺チャンネル
リガンド依存性 K⁺チャンネル リーク Na⁺チャンネル リーク K⁺チャンネル

- 2) 下線部 (A) について、信号の強弱およびしきい値との関係をそれぞれ説明せよ。
- 3) 下線部 (B) について、活動電位が減衰しない理由を、細胞内外のイオン濃度および細胞膜を介するイオン輸送機構の2つの観点から述べよ。
- 4) ランビエ (Ranvier) 絞輪により活動電位の伝播速度が加速される機構について説明せよ。

【問2】小腸における物質輸送に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

グルコースを小腸の内腔から血液中に輸送する機構においては、複数のグルコース輸送体ははたらく。第一に、 $2\text{Na}^+/1$ グルコース輸送体が、濃度勾配に逆らってグルコースを輸送している。この物質輸送過程の駆動力は A) Na^+ の濃度勾配である。また、 $2\text{Na}^+/1$ グルコース輸送体は小腸内腔細胞の頂端部に局在する。小腸内腔細胞では、B) 細胞内の Na^+ 濃度が常に低く保たれているため、エネルギー的に有利な物質輸送がおこなわれる。第二に、GLUT2 が濃度勾配に沿ってグルコースを血液側に輸送する。このタンパク質は小腸内腔細胞の側底膜に局在する。

- 1) $2\text{Na}^+/1$ グルコース輸送体と GLUT2 の性質として正しいものを下の語群からすべて選び、それぞれの輸送体について答えよ。

<語群>

アンチポーター シンポーター ユニポーター

単純拡散 受動輸送 1次能動輸送 2次能動輸送

- 2) 下線部 (A) について、 Na^+ の濃度勾配以外に駆動力となる物理量について答えよ。
- 3) 下線部 (B) について、 Na^+ の濃度を低く保つ機能をもつ膜タンパク質の名称をあげ、その機構について説明せよ。
- 4) 水分補給をする際に、通常の水よりもグルコースと NaCl が含まれるスポーツドリンクを摂取する方が効果的である理由について説明せよ。

生物物理化学

【問1】以下の文章を読み、設問に答えよ。

ミトコンドリアにおける電子伝達系の複合体 I には 個の H^+ 透過孔が存在する。複合体 I が受けとった電子は、複合体 I 内の と複数の を経て、ミトコンドリアの内膜を移動する に渡る。シアン化合物は複合体 IV を阻害し、 は ATP シンターゼの F₀ 部分を阻害する。

- 1) 空欄 ~ に当てはまる最も適切な語句あるいは数字をそれぞれ答えよ。
- 2) ATP シンターゼと連携して機能するアデニンヌクレオチドトランスロカーゼとリン酸トランスロカーゼの役割について説明せよ。
- 3) シアン化合物に非感受性の呼吸鎖酵素である alternative oxidase (AOX) が存在する。この AOX の役割を 50 字以内で説明せよ。ただし、句読点は字数に含めない。
- 4) シトクロム *c* は電子伝達のほかに、重要な生理的な役割も担う。シトクロム *c* が担うもうひとつの役割について 50 字以内で説明せよ。ただし、句読点は字数に含めない。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

光合成の反応では、水が電子供与体として用いられる。この水分解反応は光合成複合体の において起こり、その活性中心である酸素発生錯体は、 クラスタ、6つのカルボキシ基、1つのヒスチジル基によって構成される。(i)酸素発生錯体で生成された電子は、最終的に電子伝達体であるNADPHの生成に用いられ、 の内外に形成されたH⁺濃度勾配による膜電位を利用して合成されるATPとともに、(ii)CO₂を糖に還元するのに利用される。

- 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(i)において、最初に還元される分子を答えよ。
- 3) 光合成には、循環電子伝達と非循環電子伝達が存在する。それぞれの電子伝達について、ATP、O₂、NADPHの生成の有無を答えよ。
- 4) 下線部(ii)に関して、この回路の名称を記せ。また、1分子のグリセルアルデヒド 3-リン酸がこの回路によって生成する際の正味の化学反応式を示せ。
- 5) C₄植物はC₃植物に比べて、効率的にCO₂を固定することができる。その理由を150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)～3)に答えよ。なお、解答する際には導出過程を示し、数値の場合は有効数字を3桁とせよ。

体積 V [m^3]の完全混合槽型反応器を2つ直列に連結させて、以下の体積変化を無視できる液相逐次反応



を定温下で行う。各反応の反応速度を r_1, r_2 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$]、速度定数を k_1, k_2 [h^{-1}]、成分 A, R, S の濃度をそれぞれ C_A, C_R, C_S [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]とする。このとき、各成分の濃度変化速度 r_A, r_R, r_S は、 r_1, r_2 を用いて、以下の式で表される。

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (3)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (4)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = r_2 \quad (5)$$

成分 A のみを濃度 C_{A0} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]で含む原料を、体積流量 v_{T0} [$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]で反応器に供給する。1つめの反応器出口での成分 A, R の濃度を C_{A1}, C_{R1} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]、2つめの反応器出口での成分 A, R の濃度を C_{Af}, C_{Rf} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]とする。1つめの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。

$$v_{T0} C_{A0} - \boxed{\text{ウ}} + r_A V = 0 \quad (6)$$

式(6)に、式(3)と式(1),(2)を代入して変形すると、次式が得られる。

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + \boxed{\text{エ}}} \quad (7)$$

2つめの反応器についても、同様に、成分Aの物質収支を考え、出口濃度 C_{Af} について変形すると、次式が得られる。

$$C_{Af} = \frac{C_{A0}}{\boxed{\text{オ}}} \quad (8)$$

また、成分Rについても、1つめの反応器における物質収支を考えると、次式を得る。

$$0 - \boxed{\text{カ}} + r_R V = 0 \quad (9)$$

式(9)に、式(4)、式(7)を代入して変形すると、次式が得られる。

$$C_{R1} = \frac{k_1 C_{A0} \tau}{\boxed{\text{キ}}} \quad (10)$$

ここで、 τ は各槽あたりの空間時間 ($\tau = V/v_{T0}$) である。速度定数 k_1, k_2 の値が等しい条件で、2つめの反応器についても、同様に、成分 R の物質収支を考え変形すると、出口濃度 C_{Rf} は次式となる。

$$C_{Rf} = \frac{2k_1 C_{A0} \tau}{(1+k_1 \tau)^3} \quad (11)$$

この濃度を最大とする空間時間 τ_m は、式(11)を τ について微分し、

$$\frac{dC_{Rf}}{d\tau} = \boxed{\text{ク}} = 0 \quad (12)$$

式(12)の解として与えられる。

- 1) 空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ク}}$ に入る適切な文字式を記せ。
- 2) 1つめの反応器に供給される原料の成分 A の濃度 $C_{A0} = 1.50 \times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、供給流量 $v_{T0} = 0.150 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ の条件で、 $k_1 = k_2 = 0.250 \text{ h}^{-1}$ の場合、2つめの反応器の出口濃度 C_{Rf} を最大とするための空間時間 τ_m とそのときの反応器体積 V_m を求めよ。
- 3) 設問 2) の C_{Rf} を最大とする条件での成分 A の反応率 x_{Af} 、成分 R の収率 Y_R と選択率 S_R を求めよ。

機械的単位操作

【問1】 流体の流動特性に関する以下の設問1)～3)に答えよ。

1) 図1は、せん断場におかれた流体が示すせん断応力の変化を模式的に示したものである。問(A)および(B)に答えよ。

(A) 室温における空気のせん断応力の特徴を表すものとして最も適切なものを、図1の(a)～(e)の中から1つ選べ。

(B) 降伏応力以上のせん断応力で流動し始める流体を表すものを、図1(a)～(e)の中からすべて答えよ。

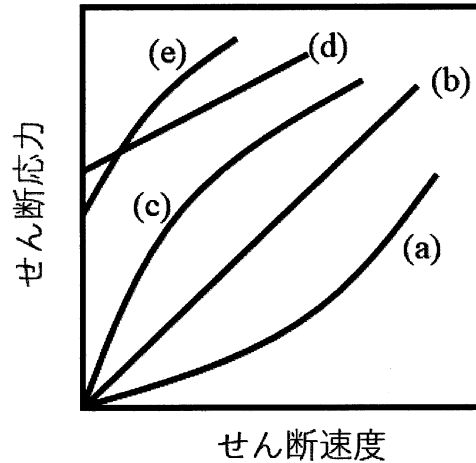


図1 流体が示すせん断応力の変化

2) 気体の粘度について、問(A)および(B)に答えよ。

(A) 気体の分子運動論に基づくと、気体粘度 η の温度依存性は多くの場合、式(1)で表すことができる。式(1)の T は絶対温度を示す。その温度依存性を表す指数 X として最も適切なものを次の選択肢(a)～(d)の中から1つ選べ。

$$\eta \propto T^X \quad (1)$$

[選択肢] (a) -2 (b) -0.5 (c) 0.5 (d) 2

(B) 気体は、条件によっては完全な剛体球と見なせなくなる。二酸化炭素の粘度は常圧下、温度 $T=273\text{ K} \sim 373\text{ K}$ において、式(1)から予想される粘度よりも大きくなるか、それとも小さくなるか？

3) 表1は、水に対して種々の濃度の塩化カリウム(KCl)を添加した溶液の粘度を、10℃～60℃において測定した値をまとめた表である。

表1 種々の濃度で測定した KCl 水溶液の粘度¹⁾ (単位: mPa・s)

KCl 濃度[重量%]	10℃	30℃	60℃
0	1.307	0.797	0.4667
5	1.27	0.8	0.48
10	1.25	0.81	0.49
15	1.24	0.83	0.52
20	1.25	0.85	0.54

¹⁾ 化学便覧 基礎編 (改訂5版)

図2は、表1の測定値をもとにプロットしたグラフである。問(A)～(C)に答えよ。

(A) 溶液の粘性を比較するため、様々な粘度が定義され、用いられる。図2中の空欄 に当てはまる適切な粘度を答えよ。

(B) 液体状態の水は、水素結合によって氷に類似した構造を形成する。図2中の低温状態(10℃)において水(液体)に KCl を添加することによって水の粘度が低下する理由を60字以内で説明せよ。

(C) 塩化カリウムに代わり、塩化リチウム(LiCl)を水に添加した場合、図2のような粘度低下は見られない。同じ一価のアルカリ金属塩にもかかわらず、このような違いが生じる理由を60字以内で答えよ。

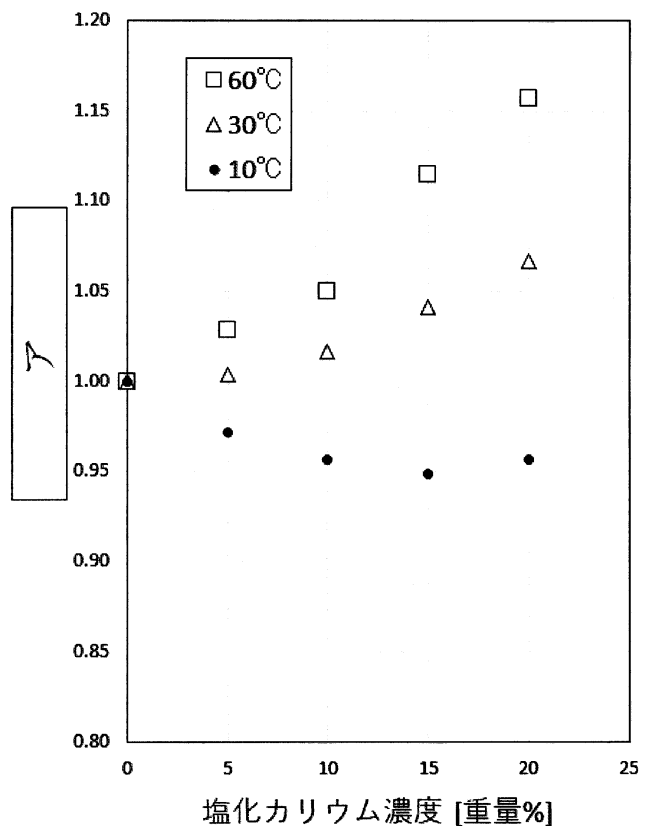


図2 塩化カリウム水溶液の

【問2】以下の文章を読み、設問1), 2)に答えよ。

流体中で同一密度の粒子を落下させると、大きい粒子は速やかに沈降するが、小さい粒子はゆっくりと沈降する。この性質を利用すれば、さまざまな粒径で構成される粒子群を分級することができる。

一般に、密度 ρ_p , 直径 D_p の球形粒子が密度 ρ_f の流体中を相対速度 u で流動するとき、粒子に作用する流体の抵抗力 R は、式(1)に示すニュートンの抵抗則で表される。

$$R = CA \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

ここで C は抵抗係数、 A は粒子の投影面積である。 C は次式に示す粒子レイノルズ数の関数として与えられる。

$$Re = \boxed{\text{イ}} \quad (2)$$

ここで μ は流体の粘度である。粒子レイノルズ数が小さい層流域($Re < 2$)では $C = \boxed{\text{ウ}}$ であり、この場合、 π を円周率とすると

$$R = \boxed{\text{エ}} \quad (3)$$

となる。広大な静止流体中を1個の粒子が沈降する際には、粒子の運動は重力方向となるため、粒子に作用する力(重力、 $\boxed{\text{オ}}$ 、抵抗力)のバランスを考えると、粒子の運動を記述する運動方程式は、次式で表すことができる。

$$\frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p \frac{du}{dt} = \boxed{\text{カ}} - R \quad (4)$$

ここで g は重力加速度の大きさを表す。抵抗力は流体と粒子の相対速度の増加に伴い大きくなり、やがて一定速度で沈降することになる。このときの粒子の沈降速度を終末沈降速度とよび、層流域における沈降の場合は

$$u_t = \boxed{\text{キ}} \quad (5)$$

で表される。この値を用いて種々の分級器を設計することになる。

粒子の濃度が高い懸濁液において、粒子間相互作用が十分に小さいと見なせる場合には、終末沈降速度は式(5)で求められる速度よりも $\boxed{\text{ク}}$ なる。これは $\boxed{\text{ケ}}$ ためである。このような沈降様式を $\boxed{\text{コ}}$ 沈降という。

- 1) ~ および に当てはまる適切な語句または文字式を答えよ。
- 2) に入る適切な説明を，下記の語句をすべて用いて 100 字以内で記述せよ。ただし，語句は何回使用してもよく，語句の使用順は問わない。

粒子，液体，相対速度，置換

分離工学

【問1】以下の文章を読み、設問1)～2)に答えよ。

ベンゼン+トルエン2成分溶液を蒸留缶に仕込み、単蒸留によりベンゼンを留出器中に濃縮分離したい。単蒸留の操作中、時間とともに蒸留缶中の液量は減少し、留出器中にベンゼン濃度が増加した液が蓄積される。ここで、蒸留操作中のある瞬間の蒸留缶中の残留液の量を L [mol]、その時の液組成（ベンゼンのモル分率）を x とする。その時点から微小時間経過した際に液が dL だけ蒸発したとき、液組成 x と平衡にある蒸気組成を y とすれば、蒸気相に移動したベンゼン量は $y dL$ で与えられる。一方、液相中での減少量は $d(Lx)$ で与えられ、次式が成立する。

$$y dL = d(Lx) = x dL + L dx \quad (1)$$

これを変形すると次式が得られる。

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{(y-x)} \quad (2)$$

なお、対象系は Raoult の法則に従うとすると、 y と x との間には相対揮発度 α を用いて次の式が成立する。

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{p_{\text{benzene}}^{\text{vap}}}{p_{\text{toluene}}^{\text{vap}}}, \quad p_i^{\text{vap}}: \text{成分 } i \text{ の飽和蒸気圧}$$

- 1) 式(2)と式(3)から、単蒸留における残留液の量 L と液組成 x との関係を表現する式 (Rayleigh 式) を積分形として導出せよ。
- 2) 初期ベンゼン組成 $x_{\text{init}} = 0.40$ の溶液 10 mol を原料として単蒸留を開始し、蒸留缶の蒸気組成 y が 0.50 となった時点で蒸留を停止した。このときの留出器内に蓄積された液の量 D [mol] とベンゼン組成 x_D 、ならびに蒸留缶中の残留液のベンゼン組成 x_t を求めよ。なお、相対揮発度は $\alpha = 2.3$ で一定とする。数値を解答する際の有効数字は2桁とせよ。

【問2】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。

CO₂を6.00 mol%含む25.0°Cの処理ガスを、 1.00×10^5 Paにて水と接触させて、CO₂を吸収させる。処理ガス中のCO₂分圧 P_{CO_2} [Pa]と水中に飽和溶解したCO₂のモル分率 $x_{\text{CO}_2}^*$ は、式(1)の関係にある。

$$P_{\text{CO}_2} = 0.166 \times 10^9 \cdot x_{\text{CO}_2}^* \quad (1)$$

ここで、水の密度 ρ_w は 1.00×10^3 kg·m⁻³、水の粘度 μ_w は1.00 mPa·s、水の分子量 $Mw_{\text{H}_2\text{O}}$ は18.0 g·mol⁻¹であり、水の揮発はないものとする。また、CO₂を含む処理ガスは理想気体としてふるまうものとし、処理ガスの平均分子量 Mw_{gas} は35.0 g·mol⁻¹、気体定数 R は8.31 m³·Pa·mol⁻¹·K⁻¹である。

1) CO₂の飽和溶解度 $C_{\text{CO}_2}^*$ [mol·m⁻³]を答えよ。

$$x_{\text{CO}_2}^* \doteq \frac{n_{\text{CO}_2}^*}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

なお、 $x_{\text{CO}_2}^*$ は式(2)で表せるとする。ここで、 $n_{\text{CO}_2}^*$ [mol]は飽和溶解したCO₂の物質質量、 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol]は水の物質質量である。

2) 式(3)で与えられる吸収速度 N_A [mol·s⁻¹]でCO₂を吸収できる装置がある。ガス境膜物質移動係数 k_G [mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹]および液境膜物質移動係数 k_L [mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹]はそれぞれ、 3.12×10^{-6} および 9.80×10^{-4} であるとき、吸収速度 N_A を答えよ。

$$N_A = \left(\frac{H \cdot k_G \cdot k_L}{H \cdot k_G + k_L} \right) \cdot (C_{\text{CO}_2}^* - C_{\text{CO}_2}) \quad (3)$$

ここで、 C_{CO_2} は0.00 mol m⁻³とし、 H [Pa·m³·mol⁻¹]は式(4)で計算できるとする。

$$H = \frac{0.166 \times 10^9}{\rho_{w,m}} \quad (4)$$

なお、 $\rho_{w,m}$ [mol m⁻³]は水のモル密度である。

3) 槽径 $D = 1.50$ mの完全邪魔板条件の円筒槽に、水を槽径と等しい深さまで入れ、翼径 $d = 0.500$ m、翼幅 $b = 0.100$ mの標準6枚羽根タービン翼で120 rpmで攪拌しながら、CO₂を吸収させる。動力数 $N_p = 6.00$ であるとき、通気していない状態の攪拌所要動力 P_0 [W]ならびに攪拌レイノルズ数 Re を、式(5)および式(6)を用いて答えよ。

$$P_0 = N_P \cdot \rho_w \cdot n^3 \cdot d^5 \quad (5)$$

$$Re = \frac{n \cdot d^2 \cdot \rho_w}{\mu_w} \quad (6)$$

なお、 n [s^{-1}] は回転数である。

- 4) 設問3) の条件で、処理ガスを通気量 $Q_G' = 15.0 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ で通気して CO_2 を吸収させる。式(7)より、単位体積当たりの通気動力 P_{aV} [$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$]を答えよ。

$$P_{aV} = 9.80 \cdot \rho_w \cdot \left(\frac{Q_G}{S} \right) \quad (7)$$

ここで、 Q_G [$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$] は通気量であり、 S [m^2] は攪拌槽の断面積である。

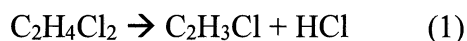
- 5) 設問1), 3) および4) の条件における CO_2 の吸収速度 N_A^S [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$] を、式(8)を用いて答えよ。なお、 V [m^3] は水の液量であり、 C_{CO_2} は $0.00 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ である。

$$N_A^S = 2.00 \times 10^{-4} \cdot P_{aV} \cdot \left(\frac{300}{P_{aV}} + 0.33 \right)^{0.5} \cdot V \cdot (C_{\text{CO}_2}^* - C_{\text{CO}_2}) \quad (8)$$

プロセスシステム

【問1】 次の文章を読み、設問1)～3)に答えよ。

ジクロロエタン($C_2H_4Cl_2$)の熱分解による塩化ビニル(C_2H_3Cl)と塩酸(HCl)の生成は反応式(1)で与えられ、それを実行するプロセスは図1のようにになっている。



ストリーム1の組成はモル分率で98.0%ジクロロエタン, 2.00%エタン(C_2H_6)である。ここではエタンは不活性な不純物であり, 反応に関与しない。分離器では未反応ジクロロエタンと生成物の分離が理想的に行われ, 全ての未反応ジクロロエタンはストリーム5に, その他の成分は全てストリーム4にて系外へ向かう。ストリーム5としてリサイクルされたジクロロエタンは, ストリーム1と合流し, 再度反応器に投入される。

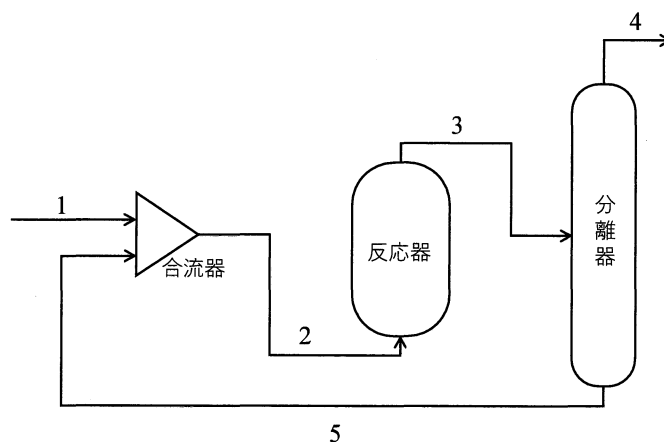


図1

このような, リサイクルを含むプロセスシステム中の定常状態でのストリーム流量や組成を決定する際には, 解析的な方法や数理的な方法を用いることができる。

- 1) プロセスユニットの物質収支から, 解析的に各成分の流量を決定することができる。反応器前後におけるジクロロエタンの転化率を0.300とし, ストリーム1の総モル流量を1000 mol/s とするとき, 物質収支から導出した各ストリームの成分ごとのモル流量をまとめた下表の空欄 (ア) ~ (シ) に入る数値を有効数字3桁で答えよ。

ストリーム	モル流量 [mol/s]			
	$C_2H_4Cl_2$	C_2H_3Cl	HCl	C_2H_6
1	980	0.00	0.00	20.0
2	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
3	(オ)	(カ)	(キ)	(ク)
4	0.00	(ケ)	(コ)	(サ)
5	(シ)	0.00	0.00	0.00

- 2) ストリーム1の総モル流量が M_1 [mol/s] のとき, ストリーム4, 5の総モル流量 M_4 [mol/s], M_5 [mol/s] を M_1 の関数としてそれぞれ表せ。

3) リサイクルを含むプロセスシステムのストリーム流量を数理的に決定する際には、反復法を用いることができる。まず、図1のストリーム5を図2のようにストリーム5-1と5-2に分けることでループを開裂する。これにより、すべてのストリームがプロセスユニットを介してループのない状態につながるのので、各ストリームのすべての成分の流量を逐次決定することができる。反復法によってストリーム流量を決定する過程に関する下記の小問に答えよ。小問(1)~(4)は有効数字3桁の数値で、(5)は整数値で答えよ。ただし、 $M_{N,i}^j$ はj回目の反復で計算されたストリームN中のi成分(ジクロロエタン、塩化ビニル、塩酸あるいはエタン)のモル流量 [mol/s]であり、 M_N^j は反復計算j回目におけるストリームNの総モル流量 [mol/s]とする。

- (1) M_1^1 , M_{5-2}^1 をそれぞれ、1000 mol/s, 200 mol/s とするとき、 $M_{2,i}^1$ をすべての成分*i*について答えよ。
- (2) 反応器前後でのジクロロエタンの転化率を0.800とし、 $M_{2,i}^1$ の情報から $M_{3,i}^1$ をすべての成分*i*について答えよ。
- (3) $M_{3,i}^1$ と分離器の情報から $M_{4,i}^1$, $M_{5-1,i}^1$ をすべての成分*i*について答えよ。
- (4) $\delta_j (= |M_{5-2,C_2H_4Cl_2}^j - M_{5-1,C_2H_4Cl_2}^j|)$ を反復計算のj回目終了時における誤差とし、これが設定する許容誤差(トレランス)未満となるまで反復を繰り返す。 $M_{5-1,C_2H_4Cl_2}^1$ の値を $M_{5-2,C_2H_4Cl_2}^2$ の値として用いて2回目(j=2)の計算を進めることで得られる、 δ_2 の値を答えよ。
- (5) 同様に、 $M_{5-2,C_2H_4Cl_2}^j = M_{5-1,C_2H_4Cl_2}^{j-1}$ として反復計算を行う。トレランスが0.01 mol/sのとき、最低限必要な繰り返し回数 j_{min} を答えよ。

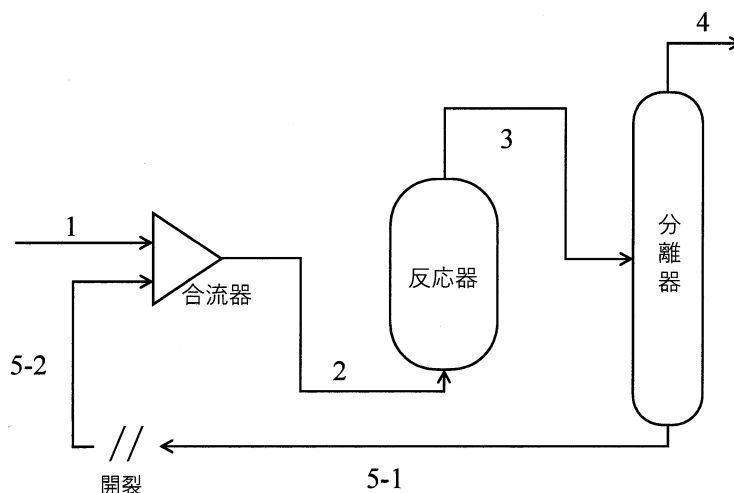


図2

【問2】図3のブロック線図に示すように、伝達関数 $G_p(s)$ のプロセスのフィードバック制御を行う場合を考える。以下の設問1)～4)に答えよ。

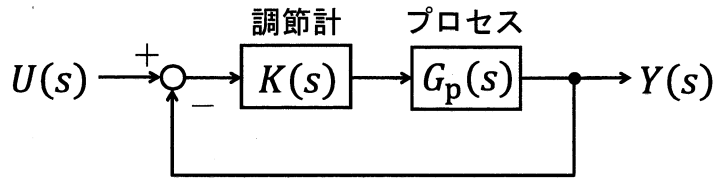


図3

- 1) プロセスの伝達関数 $G_p(s)$ を式(1), 調節計を比例調節計 (伝達関数 $K(s) = K_p ; K_p (> 0)$ は比例ゲイン) とした場合, 図3の制御系の開ループ伝達関数 (一巡伝達関数) $G(s)$ の周波数伝達関数 $G(j\omega)$ およびそのゲイン $|G(j\omega)|$ は, 式(2)および(3)のように与えられる。ただし, ω は角周波数, $j = \sqrt{-1}$ である。に適切な文字式を入れよ。

$$G_p(s) = \frac{1}{(1 + 0.1s)(1 + 0.5s)(1 + s)} \quad (1)$$

$$G(j\omega) = K_p \frac{\text{ア} + j\omega(0.05\omega^2 - 1.6)}{(1 + 0.01\omega^2)(1 + 0.25\omega^2)(1 + \omega^2)} \quad (2)$$

$$|G(j\omega)| = \frac{K_p}{\sqrt{(1 + 0.01\omega^2)(1 + 0.25\omega^2)(1 + \omega^2)}} \quad (3)$$

- 2) 式(1)の伝達関数 $G_p(s)$ のプロセスを, 比例調節計を用いて図3のようにフィードバック制御する場合, この制御系が安定となる比例ゲイン K_p の範囲を求めよ。
- 3) 図3の調節計を比例調節計から比例積分 (PI) 調節計に変更する場合を考える。図3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。導出過程を必ず示すこと。ただし, 伝達関数 $G_p(s)$ は式(1)と同じとし, 積分時間は T_i とする。
- 4) 式(1)のプロセスがむだ時間 L_p を含むと, 伝達関数は式(4)のようになり, プロセスは不安定になりやすくなる。このとき, 設問3)の制御系が持続振動を起こし不安定になるのは, ゲイン条件と式(5)で示す位相条件を同時に満たすときである。

$$G'_p(s) = G_p(s)e^{-L_p s} \quad (4)$$

$$\text{イ} - \tan^{-1}(0.1\omega) - \tan^{-1}(0.5\omega) - \tan^{-1}(\omega) - \text{ウ} = \text{エ} \quad (5)$$

ここで, 式(5)の左辺第1項はPI調節計による位相遅れ, 左辺第2項から第4項は式(1)を3つの1次遅れ要素を直列につなげた場合の伝達関数と考えたときの各1次遅れ部分の位相遅れ, 左辺第5項はむだ時間部分での位相遅れである。

および に適切な文字式, に適切な記号をそれぞれ入れよ。

【問3】図4は、加熱炉により反応器に供給する原料の温度を制御するシステムの模式図である。いま、外乱により燃料の流量が変化した場合に、迅速に対応できるように、2次ループを導入しカスケード制御を行う場合を考える。設問1) および2) に答えよ。

1) カスケード制御を行うために、具体的に2次ループをどのように導入すべきか模式図を描け。なお、温度計、流量計、温度制御用調節計、流量制御用調節計等のうち、必要なものについては、どのような形で描いてもよいが、それがわかるように説明を加えること。

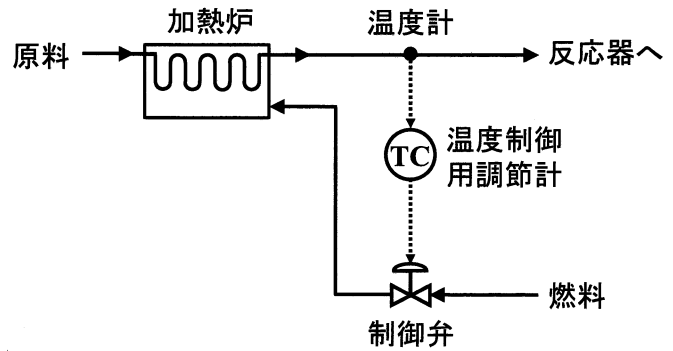


図4

2) 1次ループのプロセスおよび調節計の伝達関数をそれぞれ $G_{p1}(s)$ および $K_1(s)$, 2次ループのプロセスおよび調節計の伝達関数をそれぞれ $G_{p2}(s)$ および $K_2(s)$ として、カスケード制御に関する図5のブロック線図を完成させよ。ただし、 $U(s)$, $Y(s)$, $D(s)$ は、設定値、制御量および外乱(図4では燃料の流量変化を引き起こす外乱)である。

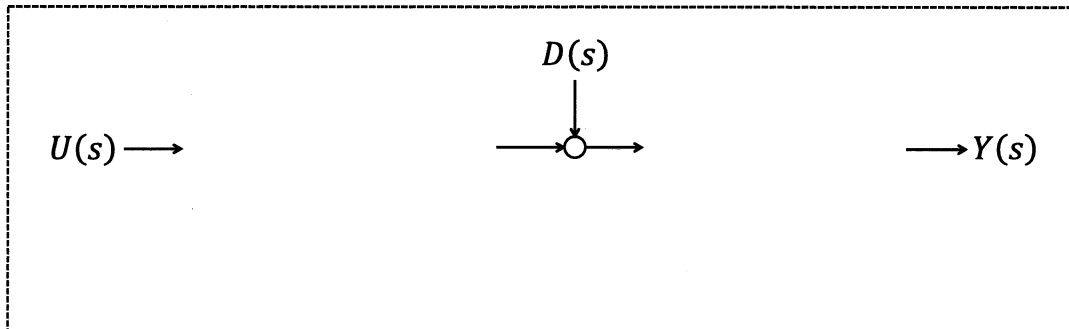


図5