

令和6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。
2. 試験時間は9：00～12：00である。
3. 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

1. 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。
2. 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。
3. 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。

固体物質は、原子配列の観点から分類すると、三次元の空間内に原子が規則正しく配列した結晶と、原子配列の乱れた非晶質（アモルファス）に分けられる。結晶には周期性があり、その最小の繰返し単位を **ア** と呼び、その形は 7 つの晶系と **イ** 種類のブラベ（Bravais）格子に分類できる。非晶質の原子配列には周期性はないものの、**ウ** 秩序は存在する。結晶質固体は、単結晶と多結晶体に分類され、多結晶体は一般に原料粉体を融点以下の温度で熱処理する **エ** 反応によって合成される。

- 1) **ア** ~ **エ** に適切な語句または数字を入れよ。
- 2) 立方晶系におけるブラベ格子をすべて挙げ、各ブラベ格子の格子点を図示せよ。
- 3) 非晶質は熱力学的には準安定状態であり、熱処理などによって結晶化する。結晶の方が非晶質よりも熱力学的に安定である理由を述べよ。
- 4) 単結晶も非晶質も融液からの冷却によって生成することができる。両者の生成法の違いを述べよ。
- 5) 下線部について、同一物質の単結晶と多結晶体とで異なる用途の材料として用いられる例を 1 つ挙げ、物質名とともにその材料用途について述べよ。

【問2】 半導体に関する以下の設問に答えよ。

- 1) ダイヤモンド型構造の 14 族元素単体のエネルギーバンド構造を化学結合の視点から説明せよ。
- 2) 電気伝導度 σ はキャリア濃度 n 、電荷 e 、移動度 μ の関数として、 $\sigma = ne\mu$ で表される。図 1 はリンをドーピングしたシリコン半導体の電気抵抗率 ρ （電気伝導度 σ の逆数）の温度変化を示している。図中の①～③の領域における電気抵抗率の温度依存性について説明せよ。

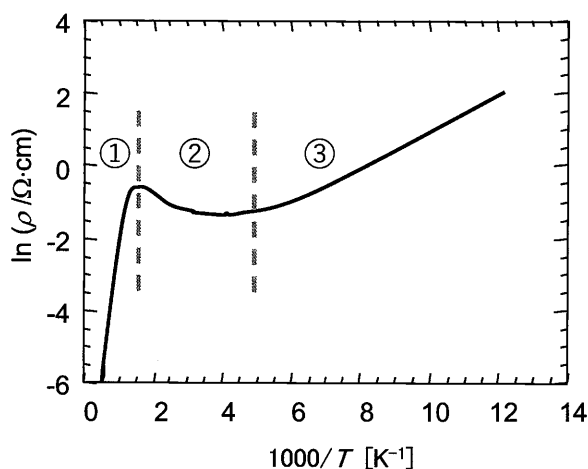


図1 リンをドーピングしたシリコン半導体の電気抵抗率の温度変化

- 3) 14 族元素を中心として、電気陰性度差の小さな原子を組み合わせると 14 族元素と等電子構造をつくることによって、化合物半導体の基本設計が可能となる。発光ダイオードに用いられる GaN や太陽電池に用いられる $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) など、近年開発されてきた化合物半導体はレアメタルが構成元素となっているが、将来的にはユビキタス元素からなる化合物半導体の開発が重要となる。この材料設計指針に基づいてユビキタス元素からなる化合物半導体の候補となる物質の化学組成を 1 つ挙げよ。

※ユビキタス元素：存在比の高い「ありふれた」元素のこと

参考：元素の周期表（第 6 周期以下を省略）

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

反応論

【問1】酸化還元滴定に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。ただし、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。[M] は化学種 M のモル濃度を表す。解答にあたり、求めた計算値は3桁目を四捨五入して2桁で表すこと。

絶対温度 $T = 298 \text{ K}$ において、 0.10 M の Fe^{2+} 水溶液 ($1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) を、 0.10 M Ce^{4+} 標準溶液 ($1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) により酸化還元滴定した。滴定に関係する半反応式および式量電位は、以下のとおりである。



ここで、 E_1° 、 E_2° は上記半反応式 (1)、(2) の式量電位を表す。

- 1) 酸化還元滴定で進行する反応について、全反応式を表せ。
- 2) 1) で得られた全反応式の平衡定数 K を $[\text{Fe}^{2+}]$ 、 $[\text{Fe}^{3+}]$ 、 $[\text{Ce}^{3+}]$ 、 $[\text{Ce}^{4+}]$ を用いて表せ。
- 3) 当量点における $[\text{Fe}^{2+}]$ を求めよ。
- 4) 当量点における電極電位を求めよ。

【問2】鉄を製造する以下の文章を読み、1)～4)の設問に答えよ。

鉄を製造するプロセスには、主に i) 赤鉄鉱や磁鉄鉱などの鉄鉱石をコークスと溶剤である石灰石とともに溶鉱炉（高炉）の中に入れて、下部から熱風を吹き込む（ア）工程と、ii) 転炉、平炉あるいは電気炉などを用いて、（ア）の工程で製造された鉄や鉄屑から不純物を酸化して除去する（イ）工程がある。

- 1)（ア）および（イ）に適切な語句を書け。
- 2) 赤鉄鉱を原料として多段的に鉄を製造するときの各々の化学反応式を書け。
- 3) i) の工程で石灰石を溶剤として入れる理由を化学反応式を用いて説明せよ。
- 4) ii) の工程で不純物として取り除かれるスラグ中の主な元素を示し、それらを取り除くプロセスと原理について説明せよ。

【問3】以下の1)～3)のプロセスについてそれぞれ化学反応の観点から説明せよ。

- 1) 排煙脱硫
- 2) 排煙脱硝
- 3) 食塩電解

物性論

解答の際、必要であれば、以下に定義される物理定数とその値を用いよ。

電気素量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, 電子の質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$,
 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.9 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, ディラック定数 $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J s}$

【問1】電子と金属物質との相互作用に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。
 ただし、 $\pi = 3.14$ 、自然対数の底を 2.72 とする。また、計算値は、3 桁目を四捨五入し 2 桁で示せ。

固体金属に (A)エネルギー E をもつ電子（電子線）が入射し、同金属の電子系との相互作用によってエネルギーを失い、表面から距離 λ [m] まで侵入するものとする。この λ [m] を ア と呼び、系を単純化したモデルに基づいて、式(1)で表すこととする。

$$\lambda = \frac{4}{C_0} \frac{\hbar E}{m_e \omega_p e^2} \left[\ln \frac{E}{\hbar \omega_p} \right]^{-1} \quad (1)$$

$$C_0 = 1/(4\pi\epsilon_0)$$

このモデルにおいては、固体金属中の電子がイオン核に対して集団として振動する。この協同振動は イ 振動と呼ばれ、その角振動数 ω_p [rad s⁻¹] は以下のようにして求められる。

ここでは、図1のような、イオン核の周りに分布する、 x 軸方向に長さ L [m] の一様な自由電子雲が x 軸方向に 1 次元的に振動する場合を考える。

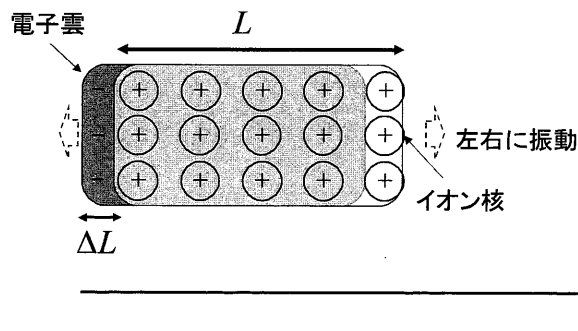


図1：イオン核に対する電子の協同振動の1次元モデル

電子雲の重心が、その平衡位置からイオン核の重心に対して x 軸方向に ΔL ($\ll L$) だけ変位したときの状態は、電荷 $\pm Q$ [C m⁻²] に帯電した電極板が距離 L だけ離れた平行平板コンデンサーとみなすことができる。固体中の自由電子の密度を n [m⁻³] とすると、

$$Q = \text{ウ} \quad (2)$$

である。また、平行平板コンデンサーの比静電容量 C [F m^{-2}]は、

$$C = \frac{\epsilon_0}{L} \quad (3)$$

なので、このときの単位面積当たりの静電エネルギー密度 U [J m^{-2}]は、

$$U = \frac{Q^2}{2C} = \frac{\boxed{\text{エ}}}{2\epsilon_0} \quad (4)$$

となる。よって、このときの復元（圧）力 F [N m^{-2}]は、

$$F = -\frac{\partial U}{\partial \Delta L} = -\boxed{\text{オ}} \cdot \Delta L \quad (5)$$

となる。復元（圧）力 F が変位 ΔL に比例することから電子雲は単振動することがわかる。よって、 ω_p [rad s^{-1}]は、

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{m_e \epsilon_0}} \quad (6)$$

と求められる。

例えば、固体中の自由電子密度が $n = 1.0 \times 10^{23}$ [cm^{-3}]のとき、 ω_p [rad s^{-1}]の値は、

$$\omega_p = \boxed{\text{カ}} \times 10^{16} \text{ [rad s}^{-1}\text{]}$$

と計算される。また、この結果を用いて、式(1)から λ が最小となる電子線のエネルギー E [eV]を求めると、

$$E = \boxed{\text{キ}} \hbar \omega_p \approx \boxed{\text{ク}} \text{ [eV]}$$

となり、ここで用いたモデルでは、 λ の最小値 λ_{\min} が金属物質の種類に依存せず、その計算した値は約 0.6 nm となる。そのため、電子線は金属の表面近傍の組成や構造の分析によく用いられる。

1) 下線部(A)について、電子線の作り方を述べよ。

2) 文章中の $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{ク}}$ に入る最も適切な語句または文字式、数値を答えよ。

【問2】以下の文章を読んで、設問1) ~ 8) に答えよ。

2つの原子 a と b とからなる分子を考え、この分子を2個の電子と2個の原子核 (a, b) で構成される系とする。この系のハミルトニアン \hat{H} を、各電子の座標だけを含むハミルトニアン $\hat{h}(1)$ と $\hat{h}(2)$ との単純な和として次のように表す。

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) \quad (1)$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1a}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1b}} + V(1) \quad (2)$$

$$\hat{h}(2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2a}} - \frac{Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2b}} + V(2) \quad (3)$$

ここで、 $Z_a e$, $Z_b e$ はそれぞれ原子 a, 原子 b の電荷を表す。 r_{iA} は電子 i ($i=1,2$) と原子核 A ($A = a, b$) との距離である。 $V(i)$ は電子 i ($i=1,2$) についての有効ポテンシャルである。なお、定数となる原子核間相互作用を \hat{H} から除いてある。

\hat{H} の固有関数 Ψ を

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \quad (4)$$

とおくと、エネルギー固有値 E を

$$E = E_1 + E_2 \quad (5)$$

$$\hat{h}\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (i = 1, 2) \quad (6)$$

と表すことができる。

ここで、分子軌道である φ を、各原子の原子軌道 ϕ_a, ϕ_b によって、次のように表されるものとする。

$$\varphi = c_a\phi_a + c_b\phi_b \quad (7)$$

(c_a, c_b は実数であり、 ϕ_a, ϕ_b は実関数である。)

この φ を試行関数として、Ritz の変分法を用いる。エネルギー期待値 ϵ_φ は

$$\epsilon_\varphi = \frac{\int \varphi^* \hat{h} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \quad (8)$$

であり、これに (7) 式を代入して計算すると次式を得る。

$$\epsilon_\varphi = \epsilon(c_a, c_b) = \boxed{\mathcal{A}} \quad (9)$$

ただし、

$$h_{mn} = \int \phi_m^* \hat{h} \phi_n d\tau \quad (10)$$

$$S_{mn} = \int \phi_m^* \phi_n d\tau \quad (11)$$

$$(m, n = a, b)$$

ϵ_φ を極小にする条件により、 c_a, c_b についての同次連立 1 次方程式が得られ、これより次の永年方程式が得られる。

$$\boxed{\mathcal{I}} = 0 \quad (12)$$

ただし、

$$S_{aa} = \int \phi_a^* \phi_a d\tau = 1 \quad (13)$$

$$S_{bb} = \int \phi_b^* \phi_b d\tau = 1 \quad (14)$$

$$S_{ab} = \int \phi_a^* \phi_b d\tau = \int \phi_b^* \phi_a d\tau = S_{ba} (= S) \quad (15)$$

$$h_{ab} = \int \phi_a^* \hat{h} \phi_b d\tau = \int \phi_b^* \hat{h} \phi_a d\tau = h_{ba} < 0 \quad (16)$$

$$(h_{bb} > h_{aa})$$

とした。

ここで、 $S = 0$ とすると、 ε_φ は次のように求められる。

$$\varepsilon_\varphi = \frac{h_{aa} + h_{bb}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{aa} - h_{bb}}{2}\right)^2 + h_{ab}^2} \quad (17)$$

$|h_{ab}| \ll h_{bb} - h_{aa}$ の場合には、次のようになる。

$$\varepsilon_1 \cong h_{aa} - \frac{h_{ab}^2}{h_{bb} - h_{aa}}, \quad \varepsilon_2 \cong h_{bb} + \frac{h_{ab}^2}{h_{bb} - h_{aa}} \quad (18)$$

なお、エネルギーの低い方を ε_1 、高い方を ε_2 とした。

(18) 式は、 $h_{bb} \gg h_{aa}$ の場合には、両原子軌道が事実上分子軌道を形成しないこと、すなわち、エネルギー差の大きな原子軌道の間では分子軌道形成が起きないことを示す。

分子軌道の係数 c_a, c_b については、 $S = 0$ において次式が成り立つ。

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{\varepsilon_\varphi - h_{bb}}{h_{ab}} \quad (19)$$

(19) 式に (17) 式を代入して整理すると次式が得られる。

$$\frac{c_a}{c_b} = \lambda \mp \sqrt{\lambda^2 + 1} \quad (20)$$

$$\lambda = -\frac{h_{bb} - h_{aa}}{2h_{ab}} \quad (21)$$

ここで ε_1 に対応する結合性分子軌道の係数を c_{a1}, c_{b1} とし、 ε_2 に対応する反結合性分子軌道の係数を c_{a2}, c_{b2} とすれば、

$$\frac{c_{a1}}{c_{b1}} = \lambda + \sqrt{\lambda^2 + 1}, \quad \frac{c_{a2}}{c_{b2}} = \lambda - \sqrt{\lambda^2 + 1} \quad (22)$$

が得られる。ここで、 $c_{a1}/c_{b1} > 1$ であり、 c_{a1} と c_{b1} の符号は同じである。結合性軌道では両係数を正にとるのが自然であるから、 $c_{a1} > c_{b1}$ としてよい。つまり、異核2原子分子の結合性軌道形成への寄与において、低エネルギー原子軌道が高エネルギー原子軌道に勝ることがわかる。

- 1) (9) 式の空欄 に当てはまる式を, c_a, c_b, h_{mn}, S_{mn} を用いて書き表せ。
- 2) (12) 式の空欄 に当てはまる式を, $\epsilon_\varphi, h_{mn}, S$ を用いて書き表せ。
- 3) (17) 式の空欄 に当てはまる式を, h_{mn} を用いて書き表せ。
- 4) (18) 式の空欄 に当てはまる式を, h_{mn} を用いて書き表せ。
- 5) (18) 式は, 一見「原子状態でのエネルギー」と「分子形成後のエネルギー」との差を示すものと解釈される。しかし, h_{aa} が「原子 a の原子軌道エネルギー」を表すものとみなすのは不適切である。この理由を説明せよ。
- 6) (19) 式を導け。
- 7) (20) 式を導け。
- 8) (22) 式を用いて, 反結合性軌道形成における 2 つの原子軌道の寄与の大きさを論じよ。

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

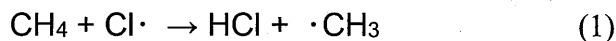
物理有機化学

【問1】 化学結合および分子の構造や性質について、1) ~ 4) に答えよ。

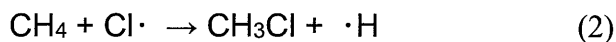
- 1) 1,3-ブタジエンは最も単純な共役ジエンである。1,3-ブタジエンの共役について、共役している軌道を図示して、簡潔に説明せよ。
- 2) 飽和炭化水素の C-H 結合の均一結合解離エネルギーは、炭素の級数に依存する。これは、生成するラジカルの超共役の数で説明される。*tert*-ブチルラジカルを例として、超共役している軌道を図示して、超共役について簡潔に説明せよ。
- 3) *n*-ペンタンのような直鎖アルカンの炭素鎖は、ジグザグ配列をとりやすい。その理由を簡潔に説明せよ。
- 4) 酸素分子は、基底状態においてビラジカルとして存在している。原子軌道および分子軌道を示して、ビラジカルとなる理由を簡潔に説明せよ。

【問2】 ラジカル連鎖反応機構で進行するハロゲンとメタンの反応について、1) ~ 4) に答えよ。反応は気相で進行するものとする。必要な場合は、表1の値を用いよ。

- 1) メタンと塩素からのクロロメタンの生成反応における連鎖成長段階の素反応の1つを式(1)に示す。式(1)に続く連鎖成長段階の素反応式を示せ。



- 2) メタンと塩素からのクロロメタンの生成反応における連鎖成長段階として、式(2)の素反応も想定されるが、式(1)と比較して式(2)の寄与は小さい。素反応のエンタルピー変化を計算し、その理由を説明せよ。



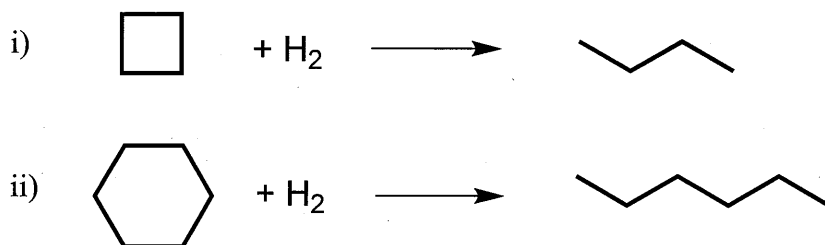
- 3) メタンと塩素からは、比較的迅速にクロロメタンが得られるのに対して、メタンとヨウ素からのヨードメタン生成は非常に遅い。素反応のエンタルピー変化を計算し、その理由を説明せよ。
- 4) 塩素とヨウ素を等量含む混合物を用いてメタンをハロゲン化すると、反応初期からヨードメタンがクロロメタンとともに生成した。素反応のエンタルピー変化を計算し、その理由を説明せよ。

表1 均一結合解離エネルギー

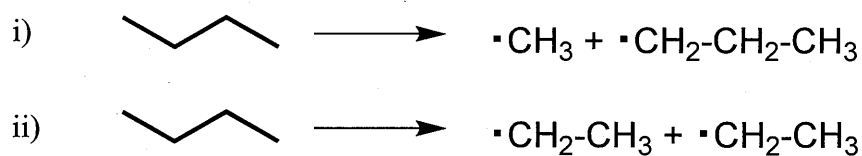
結合	均一結合解離エネルギー (kcal/mol)
CH ₃ -H	105
H-Cl	103
H-I	71
CH ₃ -Cl	85
CH ₃ -I	57
Cl-Cl	58
I-I	36

【問3】以下の反応1)～3)において、i), ii) のどちらの反応が速く進行するか、それぞれ記号で答えよ。また、その理由を簡潔に述べよ。1) および3) については、反応基質以外の条件は同一とする。

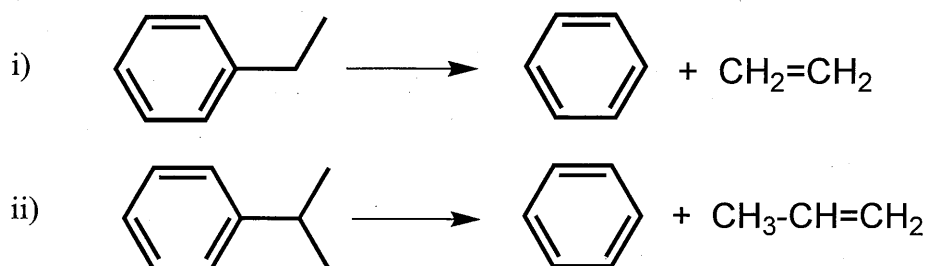
1) 金属触媒による炭素-炭素結合水素化分解



2) 炭化水素の熱分解

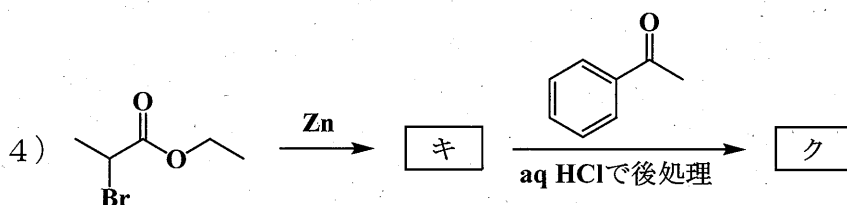
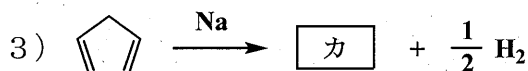
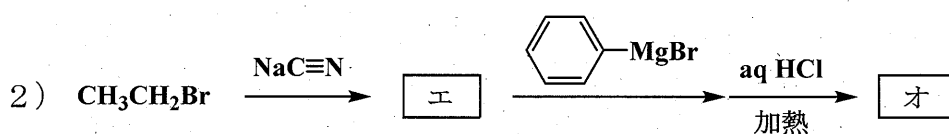
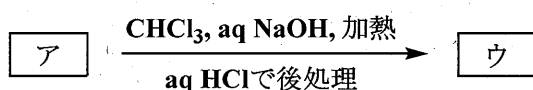
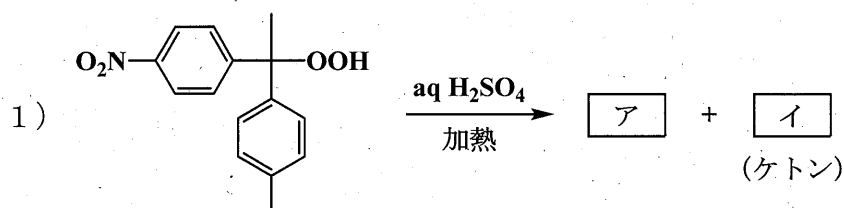


3) 酸触媒分解

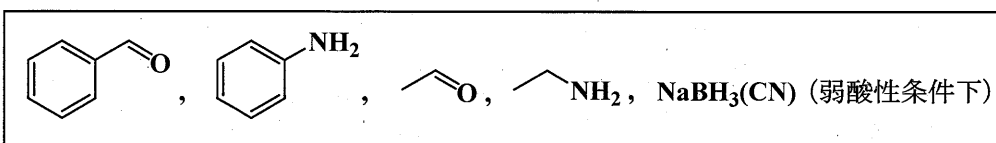
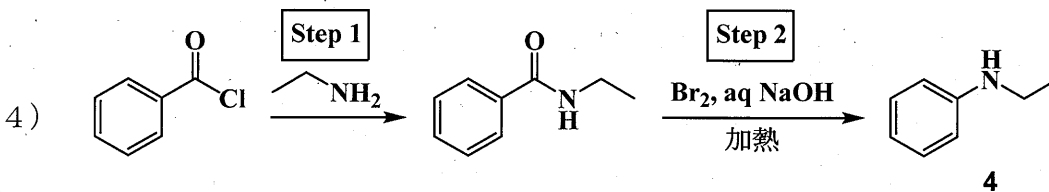
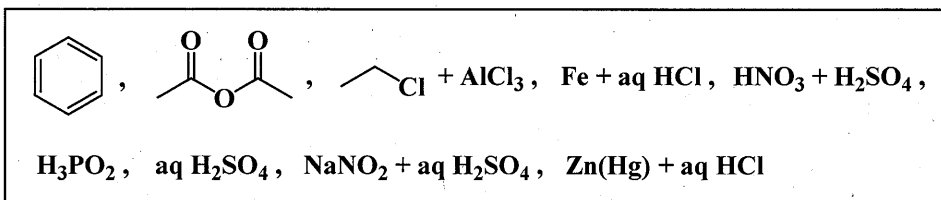
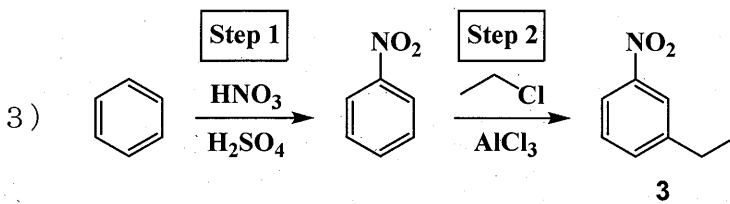
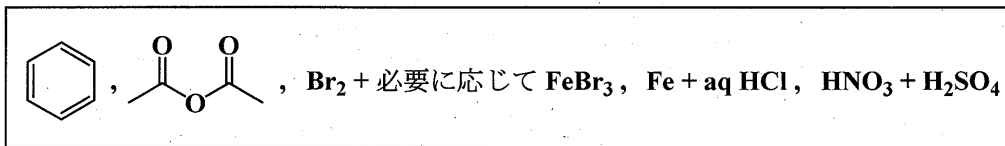
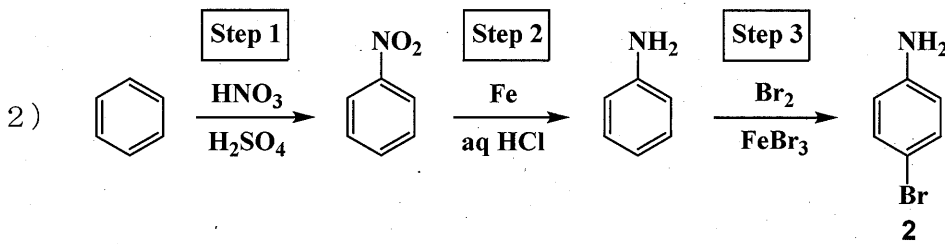
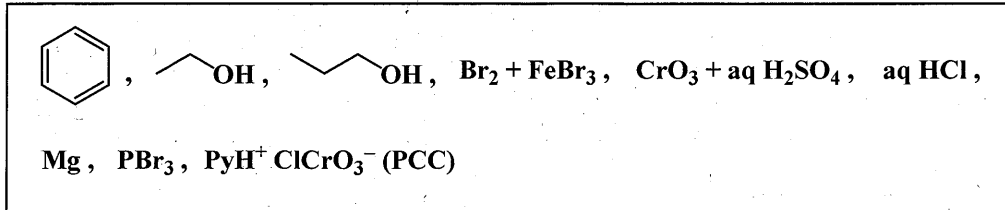
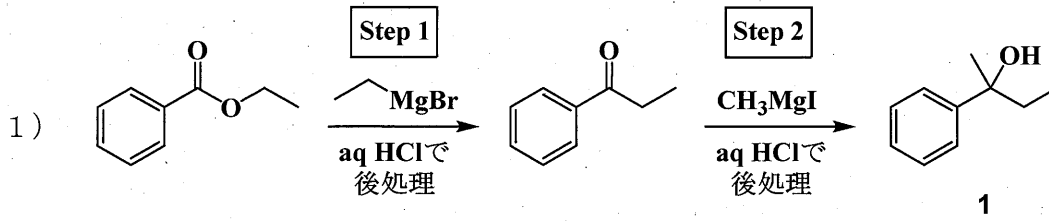


有機合成化学

【問1】適切な条件下で以下の反応を行った。ア～クに入る有機化合物または有機金属化合物を化学構造式で示せ。aqは水溶液を示す。



【問2】化合物1～4を合成する目的で1)～4)に示す合成計画を立てた。これらの合成計画には、目的の化合物が主生成物として得られないなどの問題点がある。それぞれの合成計画について、どの段階(Step)に問題があるのかを指摘し、その理由を述べよ。また、枠内に示した物質または物質の組み合わせのみを試薬として用いて、化合物1～4を合成する合理的な経路を1つずつ示せ。同じ物質または物質の組み合わせを何度使ってもよく、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、Pyはピリジンを示す。多段階の反応で合成する場合には、各段階について、用いる物質または物質の組み合わせ、および生成物の化学構造式を示せ。二置換ベンゼンの*o*-体と*p*-体の混合物からは、再結晶により*p*-体を単離できるものとする。



高分子化学

【問】以下の文章を読み，1)～10)に答えよ。

逐次重合は，低分子化合物が縮合反応などにより段階的に反応し，高分子を生成する重合である。たとえば，A)テレフタル酸とエチレングリコールの縮合反応をとおしてポリエステルが合成される。この反応の官能基数について，重合前のカルボキシ基の総数を N_A ，ヒドロキシ基の総数を N_B ，その数の比 r (モル比)を

$$r = \frac{N_B}{N_A} \quad (N_A \geq N_B)$$

とする。重合前の総官能基数 N_0 は，

$$N_0 = N_A + N_B = \boxed{\text{ア}}$$

と表される。

ある時間での反応度を p ($0 \leq p \leq 1$) とすると，未反応の官能基の比率は $1-p$ となる。反応度 p のときの総官能基数 N は，カルボキシ基の総数が $N_A - N_B p$ ，ヒドロキシ基の総数が $N_B(1-p)$ であることから，

$$N = (N_A - N_B p) + N_B(1-p) = \boxed{\text{イ}}$$

となる。このときの数平均重合度 \bar{P}_n は，最初の総分子数と反応度 p のときの総分子数の比で表され，

$$\bar{P}_n = \frac{N_0/2}{N/2} = \boxed{\text{ウ}}$$

となる。反応度 $p=1$ の場合， \bar{P}_n は $\boxed{\text{エ}}$ と表される。これらのことから，2官能性モノマーを用いた逐次重合において，高分子量のポリマーを得る条件として，2つのモノマーの仕込み比を等モルにすることがあげられる。

1) 下線部 A)について，テレフタル酸との反応により線状のポリエステルを与える化合物を a～e からすべて選び，記号を記せ。

a: グリセロール b: 1,4-シクロヘキサジメタノール c: トリエチレングリコール
d: ペンタエリトリトール e: エチレングリコールモノエチルエーテル

2) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ にあてはまる重合前の総官能基数 N_0 について， N_B と r を用いて記せ。

3) 空欄 $\boxed{\text{イ}}$ にあてはまる総官能基数 N について， N_B ， r ， p を用いて記せ。

4) 空欄 $\boxed{\text{ウ}}$ にあてはまる数平均重合度 \bar{P}_n について， r と p を用いて記せ。

- 5) 空欄 エ にあてはまる反応度 $p = 1$ のときの数平均重合度 \overline{P}_n について、 r を用いて記せ。
- 6) 反応度 $p = 1$ のとき、数平均重合度 \overline{P}_n が 100 以上となるためには、モル比 $r (r \leq 1)$ はいくら以上である必要があるか。数値は、小数点以下 3 桁を四捨五入して、2 桁で記せ。
- 7) モル比 $r = 1$ のとき、反応度 $p = 0.9$ での数平均重合度 \overline{P}_n を整数値で記せ。

- 8) 図 1 に示す反応度と分子量の関係について、逐次重合にあてはまるものを a~c より 1 つ選び、記号で記せ。

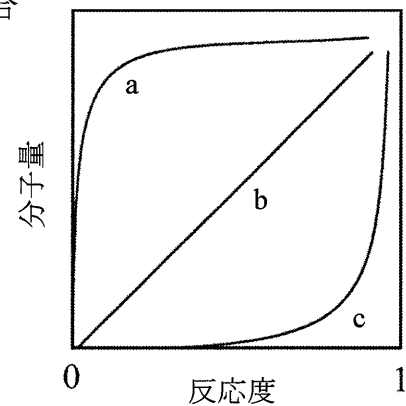
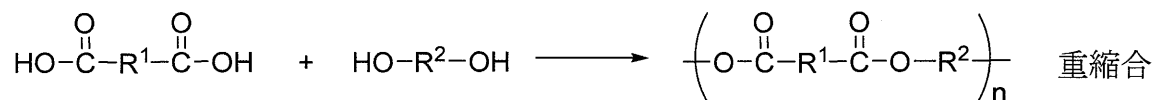


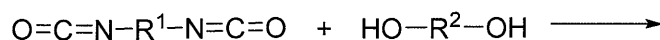
図 1

- 9) 逐次重合が等モルで進行した場合、重量平均重合度 \overline{P}_w は、反応度 p を用いて $\overline{P}_w = (1+p)/(1-p)$ と表される。
- (1) 重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n からなる多分散度 M_w/M_n について、反応度 p を用いて記せ。
- (2) 反応度 $p = 1$ のとき、多分散度 M_w/M_n はいくらになるか。整数値で記せ。
- 10) 逐次重合は、重縮合、重付加、付加縮合に分類される。以下の(1)と(2)の反応について、生成する高分子の構造と重合様式を例にならって記せ。なお、 R^1 と R^2 は置換基とする。

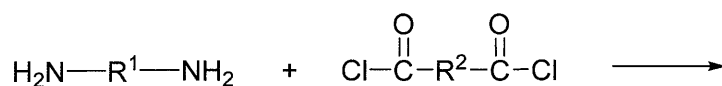
例)



(1)



(2)



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1】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

生体高分子である(a)DNA, RNA, タンパク質の合成には、開始・伸長・終結の3つの段階がある。開始段階では、3種すべての分子について、(b)配列情報を提供する分子中の特定領域において、重合を触媒するタンパク質などが複合体を形成する。DNAとRNAは、DNAを鋳型として合成されるが、タンパク質では、(c)配列情報を提供する分子 mRNA がタンパク質と異なる化学構造をもつため、両分子間を翻訳する(d)アダプター分子 **X** が使われる。(e)この **X** は mRNA へ結合できる構造的要素をもつと共に、(f)その要素に対応したアミノ酸が酵素によって **X** の末端へ結合される。

- 1) 下線部(a)について、DNA, RNA, タンパク質の構造構成単位の名称をそれぞれ答えよ。
- 2) 下線部(b)について、DNA と RNA では特定領域の指定の仕方にどのような違いがあるか、答えよ。
- 3) 下線部(c)について、mRNA にはどのような形でタンパク質のアミノ酸情報が含まれているのか、答えよ。
- 4) 下線部(d)について、**X** の名称を答えよ。
- 5) 下線部(e)について、**X** はどのような構造的要素をもつか、答えよ。
- 6) 下線部(f)について、酵素はどのようにして **X** の構造的要素に対応したアミノ酸を結合させているのか、答えよ。

【問2】大腸菌で用いるクローニングベクターと発現ベクターについて、設問に答えよ。

- 1) 両ベクターにおいてマーカー遺伝子をもたせることの利点を述べよ。
- 2) クローニングベクターでは必要ないが、発現ベクターには最低限必要な遺伝子配列の設計はなにか、すべて答えよ。
- 3) 図1の大腸菌の発現ベクターを考える。下記に答えよ。

a) 図1のベクターで形質転換した大腸菌が、ベクターに挿入されているタンパク質Aを効率よく発現するためには、イソプロピル-β-D-チオガラクトピラノシド(IPTG)を加える必要がある。その理由を下記の語群から3つ選び、それらを使って説明せよ。

<語群>

RNAポリメラーゼ、オペレーター、ターミネーター、プロモーター、リプレッサー、リボソーム、リボソーム結合部位

b) *NcoI* と *BamHI* の制限酵素を用いて図1のベクターを切断し、タンパク質AをコードするDNA断片を、タンパク質BをコードするDNA断片に置換したところ、タンパク質BはAと同様に効率よく発現した。しかし、*NcoI* とは別な制限酵素を *BamHI* と共に1つ用いて同様な実験を行ったところ、アンピシリンを含む培地プレートではコロニーを形成したが、タンパク質Bは発現せず、タンパク質BをコードするmRNAも合成されなかった。*BamHI* と共に用いた制限酵素を答えよ。ただし、用いた制限酵素は、図1中のベクターに記載されている制限酵素サイトを切断できる制限酵素とし、タンパク質BのDNA断片は切断後のベクターへ結合できたとする。

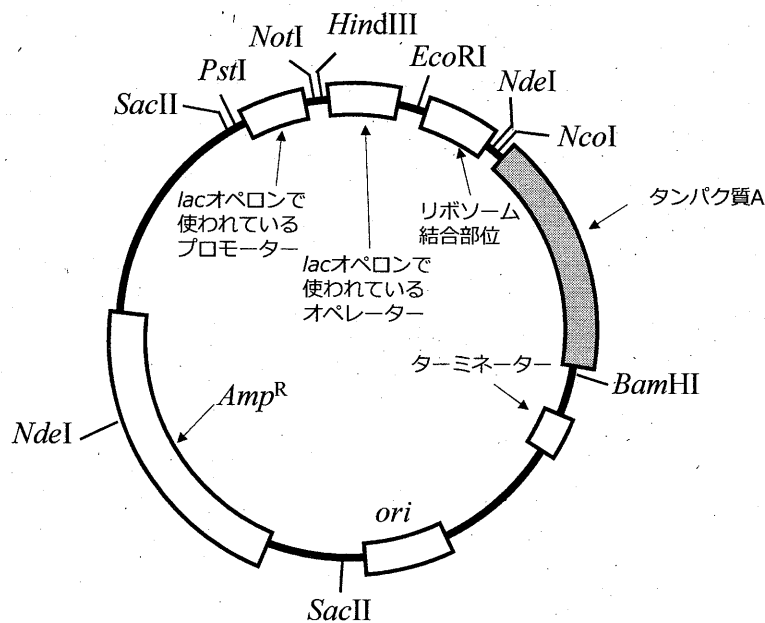


図1 発現ベクター

応用生物化学

以下の【問1】～【問4】に答えよ。なお，【問1】～【問3】の解答に必要な【化合物群】は問題用紙3枚目と4枚目にある。

【問1】 脂肪酸およびその代謝に関連する以下の化合物1)～6)の構造について，最も適切なものを【化合物群】からそれぞれ1つ選んで，記号で答えよ。

- 1) ω 3 系列の脂肪酸
- 2) ヒト細胞の膜脂質の主要な構成成分で，ホスホリパーゼ A₂ の作用でグリセロリン脂質から切り出された後，エイコサノイドの直接的な前駆体となる化合物
- 3) ヒトにおいて，その生合成が細胞質ゾルのみにおいて完結する脂肪酸
- 4) シクロオキシゲナーゼの作用により生成する脂肪酸誘導体
- 5) ヒトにおけるパルミチン酸の β 酸化の過程で生成する中間体
- 6) 脂肪酸が β 酸化に供される際に，細胞質からミトコンドリアマトリクスへのアシル CoA のシャトル輸送機構を担う化合物

【問2】 アミノ酸の生合成と発酵生産に関する以下の文章を読み，設問に答えよ。

多くのアミノ酸の炭素骨格は，解糖系やクエン酸回路の中間体から導かれる。例えば L-アスパラギン酸は，クエン酸回路を構成する代謝中間体の1つからアミノ基転移反応により直接導かれる。アミノ酸発酵微生物 *Corynebacterium (C.) glutamicum* では，L-リシンと L-トレオニンは，L-アスパラギン酸を出発物質として複数の酵素反応からなる分岐経路を経て生合成される。両アミノ酸の生合成に共通な初発酵素であるアスパラギン酸キナーゼは，L-リシンと L-トレオニンによる協奏的阻害を受ける。

- 1) クエン酸回路を構成する代謝中間体のなかで，アミノ基転移反応によりアミノ酸を直接与えるものは2つある。これら2つの代謝中間体を【化合物群】から選び，それぞれの記号と化合物名を答えよ。
- 2) アミノ基転移反応に用いられる補酵素を【化合物群】から1つ選び，その記号と化合物名を答えよ。

- 3) S-(2-アミノエチル)-L-システイン (SAEC, 図1) は *C. glutamicum* に対して有毒であり、培地中にこの化合物を添加するとこの微生物の生育は阻害される。同微生物の変異株のなかから SAEC 存在下でも生育可能な変異株を選抜したところ、同変異株は L-リシンを過剰に生産した。この変異株が L-リシンを過剰に生産する理由を 100 字程度で説明せよ。

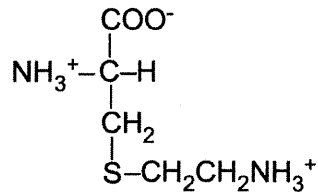


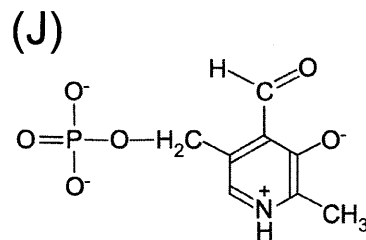
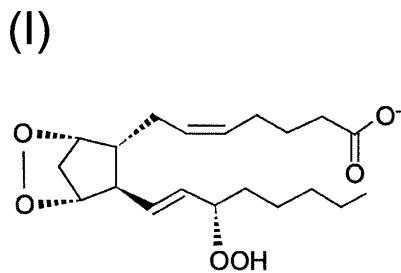
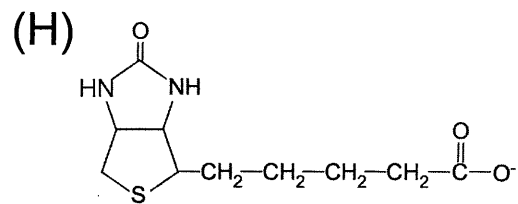
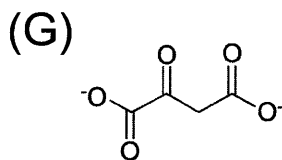
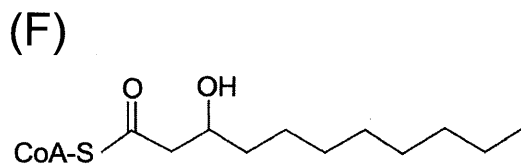
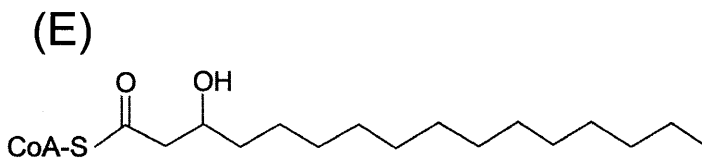
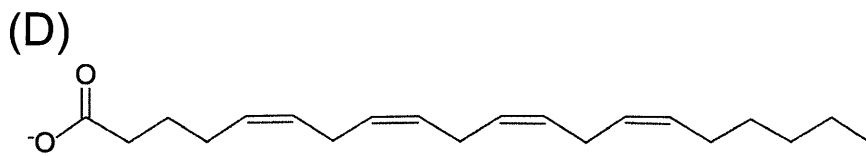
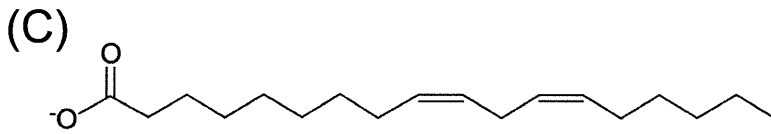
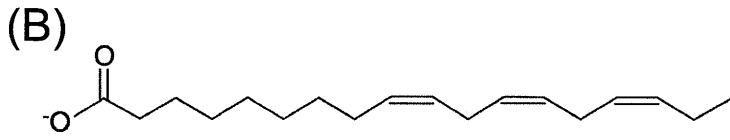
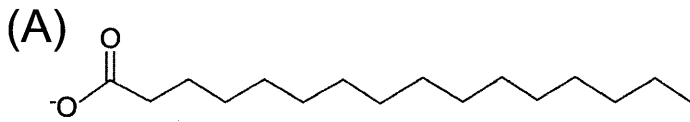
図1 SAECの構造

【問3】プリンヌクレオチドおよびその代謝に関する以下の設問に答えよ。

- 1) プリンヌクレオチドおよびプリンヌクレオチド構造を含むものを【化合物群】から2つ選び、記号で答えよ。
- 2) プリンヌクレオチドの新規生合成 (*de novo* 生合成) において1炭素転移反応に関わる補酵素の構造を、【化合物群】から1つ選び、記号で答えよ。
- 3) 次の文章 a. ~ e.のうち、ヒトにおけるプリンヌクレオチドの新規生合成に関するものを1つ選び、記号で答えよ。
 - a. アミノ酸等の前駆体から導かれた代謝中間体に、5-ホスホ- α -D-リボシル 1-ピロリン酸 (PRPP) の5-ホスホ- α -D-リボシル基を転移させてヌクレオチドとする。
 - b. PRPP の1位の炭素原子を足場にして、アミノ酸等の前駆体を用いて順に塩基の骨格を組み立てて、ヌクレオチドとする。
 - c. ヒト成人の正常細胞とがん細胞とで比較した場合、正常細胞の方でより活発に機能している。
 - d. ヒトにおいて、この経路に関わるアデノシンデアミナーゼの遺伝的欠損により、重症複合型免疫不全症がもたらされる。
 - e. この経路は、もっぱら核内に局在している。

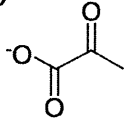
【問4】脂質代謝、アミノ酸代謝、ヌクレオチド代謝に関連する1) ~ 3) の項目のうち1つを選び、200字程度で説明せよ。

- 1) アテローム性動脈硬化症の発症機序
- 2) シキミ酸経路の阻害剤と除草剤の開発
- 3) 痛風の発症機序と治療

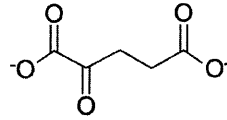


【化合物群】 (3 ページ目からの続き)

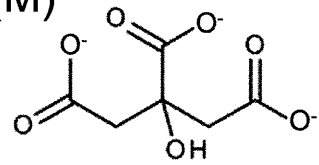
(K)



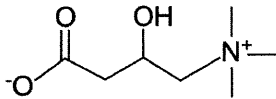
(L)



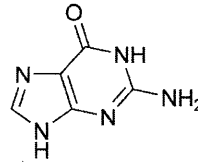
(M)



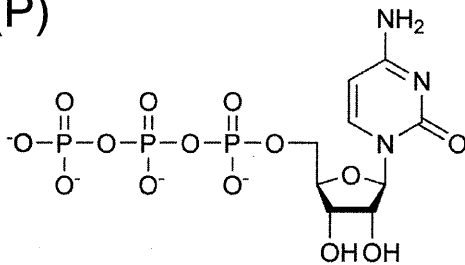
(N)



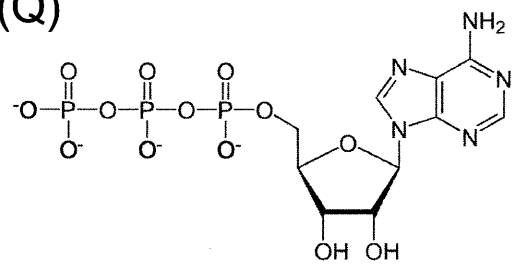
(O)



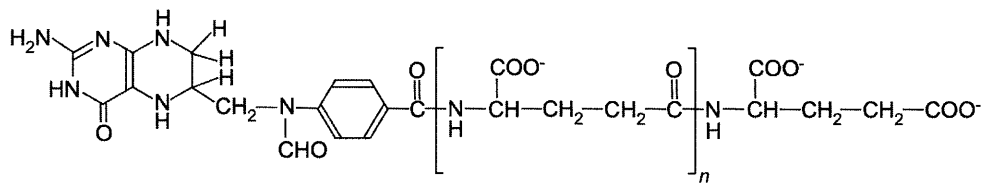
(P)



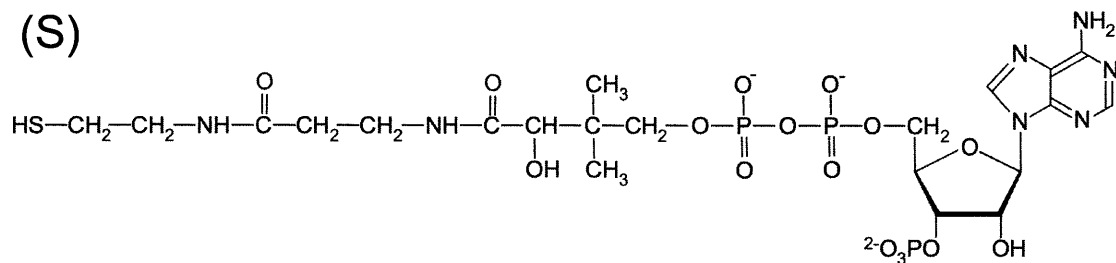
(Q)



(R)



(S)



生体情報化学

【問1】イオンチャネルに関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

絶対温度 $T=298\text{ K}$ における動物細胞の膜電位 $\Delta\phi_m$ が、式 (1) で示したゴールドマン・ホジキン・カツツ (Goldman-Hodgkin-Katz) の式により与えられる場合を考える。

$$\Delta\phi_m = 0.059 \log \left\{ \frac{P_K[K^+]_{\text{out}} + P_{\text{Na}}[Na^+]_{\text{out}} + P_{\text{Cl}}[Cl^-]_{\text{in}}}{P_K[K^+]_{\text{in}} + P_{\text{Na}}[Na^+]_{\text{in}} + P_{\text{Cl}}[Cl^-]_{\text{out}}} \right\} \quad (1)$$

ここで、 $[I]_{\text{in}}$ と $[I]_{\text{out}}$ は細胞内と細胞外のイオン I のモル濃度を表す。また、 $\Delta\phi_m$ は膜電位 [V] を表し、細胞内の電位 ϕ_{in} と細胞外の電位 ϕ_{out} の差で定義される ($\Delta\phi_m = \phi_{\text{in}} - \phi_{\text{out}}$)。 P_K , P_{Na} , P_{Cl} はそれぞれ、 K^+ , Na^+ , Cl^- の膜透過係数を表す。

なお、 K^+ , Na^+ , Cl^- の濃度は以下のとおり表されるものとし、イオンチャネルの開閉に起因する細胞内外のイオンの濃度変化は無視できるものとする。

各イオンの濃度：

$$[K^+]_{\text{out}} = 4.0\text{ mM}, [Na^+]_{\text{out}} = 150\text{ mM}, [Cl^-]_{\text{in}} = 4.0\text{ mM},$$

$$[K^+]_{\text{in}} = 140\text{ mM}, [Na^+]_{\text{in}} = 12\text{ mM}, [Cl^-]_{\text{out}} = 120\text{ mM}$$

- 1) 静止電位発生時の各イオンの膜透過係数が $P_K : P_{\text{Na}} : P_{\text{Cl}} = 1.0 : 0.040 : 0.45$ であるとき、静止電位を求めよ。
- 2) イオンチャネルの開閉により膜電位が静止電位の値からさらに負の方向に変化するとき、膜電位の変化を表す語句として最も適切なものを下記の選択肢から選び答えよ。

< 選択肢 >

脱分極 過分極 再分極

- 3) 下記の選択肢①～⑤について、イオンチャネルのイオン選択性と開閉の変化に着目し、変化の前後で膜電位が正の方向に変化する場合をすべて選び、答えよ。

<選択肢>

- ① 閉じていた Na^+ チャネルが開いたとき
 - ② 開いていた Na^+ チャネルが閉じたとき
 - ③ 閉じていた Cl^- チャネルが開いたとき
 - ④ 開いていた Cl^- チャネルが閉じたとき
 - ⑤ 閉じていたカチオン選択性チャネルが開いたとき
- 4) 式 (1) の常用対数項 (\log) の分数部分について、カチオンとアニオンでは細胞内外の濃度の項の寄与が分子と分母で逆向きになることが示唆される。イオンの符号に着目してその理由を簡潔に説明せよ。
- 5) イオンチャネルの物質輸送における駆動力はなにか、答えよ。

【問2】Gタンパク質に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

Gタンパク質共役型受容体 (GPCR) は、三量体のGタンパク質と共役する タンパク質である。GPCR がリガンドと結合すると、Gタンパク質が活性化され、さらに情報伝達経路の下流に位置する の活性が変化する。ほぼすべての場合 は、 を生成する酵素であるか、または膜に結合したイオンチャネルであるか、のいずれかである。

Gタンパク質の三量体は α 、 β 、 γ サブユニットからなる。グアニンヌクレオチド結合部位をもつ サブユニットは、 結合型が不活性状態となり、 結合型が活性状態となる。 サブユニットおよび サブユニットは、アンカー型膜タンパク質である。

- 1) 空欄 ～ にあてはまる最も適切な語句を以下の選択肢からそれぞれ選び、答えよ。

<選択肢>

アゴニスト	アンタゴニスト	エフェクター	セカンドメッセンジャー
膜貫通型	膜表在性	トランスデューサー	

- 2) 空欄 ~ にあてはまる最も適切な語句を以下の選択肢からそれぞれ選び、答えよ。空欄には選択肢から同じ語句を複数回選択してもよい。

<選択肢>

GDP GTP α β γ

- 3) GPCR ファミリーに含まれるものとして最も適切な語句を以下の選択肢から選び、答えよ。

<選択肢>

核内受容体 嗅覚受容体 サイトカイン受容体
上皮成長因子受容体 プロテインキナーゼ

- 4) G タンパク質の α サブユニットの制御下にある酵素の例として、アデニル酸シクラーゼが知られている。アデニル酸シクラーゼが活性化状態にあるときに進行する酵素反応について、反応物と生成物をそれぞれ答えよ。
- 5) G タンパク質の $\beta \gamma$ サブユニットの制御下にあるイオンチャネルの例として、 K^+ チャネルが知られている。GPCR がムスカリン性アセチルコリン受容体である場合に、 K^+ チャネルが閉状態から開状態になるまでの K^+ チャネル-G タンパク質間の相互作用について簡潔に説明せよ。
- 6) 下記の選択肢①~④について、GPCR が G タンパク質を活性状態にする機構として最も適切なものを選び答えよ。

<選択肢>

- ① グアニンヌクレオチド結合部位から GDP を解離させる
- ② 空になったグアニンヌクレオチド結合部位に GTP を結合させる
- ③ GTPase 活性を上昇させ GTP 結合状態の時間を短縮させる
- ④ GTPase 活性を低下させ GTP 結合状態の時間を延長させる

生物物理化学

【問1】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

(i)ミトコンドリアの電子伝達系の(ii)Q回路では、(iii) H^+ がミトコンドリア内膜を移動するとともに、電子が(iv)シトクロム *c* にわたる。この後、(v)電子は酸素にわたり水が生産される。しかし、酸素は(vi)活性酸素種に変換されることもある。電子伝達系で形成された(vii)電気化学的ポテンシャルを用いて ATP が生産される。

- 1) 下線部(i)において1分子の NADH から、グリセロール-3-リン酸デヒドロゲナーゼが QH_2 を生産する場合と、複合体 I が QH_2 を生産する場合について、ATP の生産量にどのような違いがあるのかを説明せよ。
- 2) 下線部(ii)の Q 回路において、電子伝達分子である Q の名称を答えよ。また、他の電子伝達分子と比較して Q の性質を説明せよ。
- 3) 下線部(iii)の H^+ の移動先は、膜間腔あるいはマトリックスのどちらかを答えよ。
- 4) 下線部(iv)のシトクロム *c* は膜間腔あるいはマトリックスのどちら側で機能するのかを答えよ。
- 5) 下線部(v)を行う複合体では、他の電子伝達系の複合体には存在しない金属元素が存在する。その元素を答えよ。
- 6) 下線部(vi)の活性酸素種の除去にかかわる酵素を2つ選び、その酵素の名称をそれぞれ答えよ。
- 7) 下線部(vii)とは異なる反応がヒトの褐色脂肪細胞で生じる。この反応に関与するタンパク質の名称を答えよ。また、この反応の内容がわかるように説明せよ。

【問2】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

植物は⁽ⁱ⁾カルビン回路を介して二酸化炭素を固定する。⁽ⁱⁱ⁾C₄植物では、で重炭酸イオンがホスホエノールピルビン酸カルボキシラーゼによって、最終的ににおいてカルビン回路に導入される。⁽ⁱⁱⁱ⁾Rubiscoによって、と二酸化炭素からが生産される。その後、光エネルギーによってチラコイド膜で生合成された^(iv)ATPとNADPHは、からの生産に用いられる。そして、をもとに糖が生合成される。また、の一部は、再びとなり二酸化炭素との反応に使用される。

- 1) 空欄 ~ に入る最も適切な語句を、以下の語群の中から、それぞれ選べ。

語群：表皮細胞，維管束鞘細胞，葉肉細胞，伴細胞

グリセルアルデヒド3-リン酸，コハク酸，3-ホスホグリセリン酸

リブローズ1,5-ビスリン酸，2-オキシグルタル酸，シス-アコニット酸

ホスホエノールピルビン酸，ファルネシル二リン酸

- 2) 下線部(i)のカルビン回路について、二酸化炭素から1分子の六炭糖が生合成されるとき、消費されるATP、および消費されるNADPHは、それぞれ何分子かを答えよ。
- 3) 下線部(ii)のC₄植物において生合成される糖に含まれる炭素の同位体比は、C₃植物とは異なる。その理由を説明せよ。
- 4) 下線部(iii)のRubiscoは、二酸化炭素の固定以外の反応回路にも関与している。その反応回路名を示し、その役割を説明せよ。
- 5) 下線部(iv)のATPとNADPHの生合成を触媒する酵素名を、それぞれ答えよ。

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

以下の文章を読み、設問に答えよ。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。

【問】同じ体積 V の完全混合槽型反応器を二つ直列に連結させた二段連続反応器がある。この二段連続反応器を用いて、次の体積変化を無視できる液相不可逆一次反応を定温で行う。



ここで、 r_A は成分Aの反応速度、 C_A は成分Aの濃度、 k は反応速度定数 ($=2.50 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) である。成分Aを濃度 C_{A0} で含む原料を供給速度 v_{T0} で供給し、一つ目の反応器出口の成分Aの濃度を C_{A1} 、反応率を x_{A1} とし、二つ目の反応器出口の成分Aの濃度を C_{A2} 、総括反応率を x_{A2} とする。一つ目の反応器における定常状態での成分Aの物質収支は、次式で与えられる。

$$\boxed{\text{ア}} - v_{T0}C_{A1} - kC_{A1}V = 0 \quad (2)$$

式(2)を変形し、反応率 x_{A1} を用いて表すと、次式となる。

$$\frac{V}{v_{T0}} = \frac{\boxed{\text{イ}}}{k(1-x_{A1})} \quad (3)$$

同様に、二つ目の反応器における定常状態での成分Aの物質収支式と反応率 x_{A2} より、次式を得る。

$$\frac{V}{v_{T0}} = \frac{\boxed{\text{ウ}}}{k(1-x_{A2})} \quad (4)$$

一つ目と二つ目の反応器の体積と溶液供給速度は等しいため、式(3)と式(4)は等しく、次式の関係が得られる。

$$\frac{\boxed{\text{イ}}}{(1-x_{A1})} = \frac{\boxed{\text{ウ}}}{(1-x_{A2})} \quad (5)$$

- 1) 空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ウ}}$ に入る適切な文字式を記せ。
- 2) 原料の供給速度 v_{T0} を $4.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ としたところ、二つ目の反応器出口での成分Aの総括反応率 x_{A2} は 0.500 となった。このデータから反応器1つの体積 V を求めよ。
- 3) 設問2)と同じ条件で上記の二段連続反応器の後段に、新たに①完全混合槽型反応器、あるいは②栓流管型反応器を連結させ、最終の反応器出口の総括反応率 x_{A3} を 0.800 としたい。新たに連結する反応器それぞれの体積を求めよ。
- 4) 設問3)で新たに連結する反応器の体積は①と②のどちらが小さくなったか、また、それは反応器のどのような特性によるものか、について述べよ。

機械的単位操作

【問1】以下の文章を読み、設問に答えよ。なお、解答する際には導出過程も示し、数値の場合は有効数字3桁とせよ。

攪拌や混合は、反応、抽出、吸収、分散、乾燥などを行うときに用いられる単位操作である。以下では、図1に示すように、円筒形の攪拌槽に密度 ρ [kg・m⁻³]、粘度 μ [Pa・s]の流体を満たし、パドル翼（翼径： d [m]）を使って一定の攪拌速度（回転数： n [s⁻¹])で攪拌する場合を考える。翼径 d は、攪拌槽の内径（ D [m]）の1/3とする。

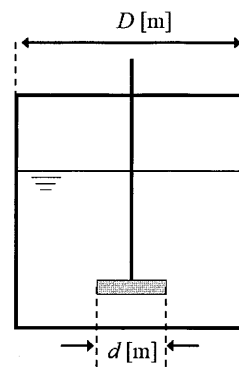


図1 攪拌装置の構成

1) 攪拌槽内の流動状態を表す指標として攪拌 Re （レイノルズ数）があり、攪拌槽の代表長さとして、翼径 d と回転数の逆数 n^{-1} がそれぞれ採用される。攪拌 Re を d, n, ρ, μ を使って表せ。

2) 攪拌モーターから流体に与えられる単位時間あたりのエネルギーは、攪拌所要動力 P [W]で表すことができる。それぞれの単位に注意して、攪拌所要動力を無次元化して得られる動力数 N_p を P, d, n, ρ を使って表せ。

3) 図1の攪拌装置を攪拌装置(a)とし、攪拌 Re と動力数 N_p の関係、すなわち動力特性を調べた。次いで、攪拌槽の内壁に板状構造体を鉛直に複数枚取り付けた。それを攪拌装置(b)とし、その動力特性も調べた。その結果、図2の実線と破線でそれぞれ示すように、攪拌 Re が 10^2 付近を超える範囲で両動力特性に明確な差異が生じた。攪拌装置(b)で得られる動力特性として適するものを、「実線」か「破線」のいずれかで答えよ。

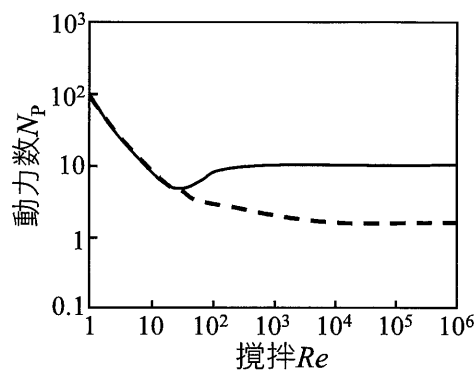


図2 攪拌装置による動力特性の差異

4) 設問3)において攪拌槽の内壁に取り付けた板状構造体の名称を答えよ。

5) 図2の攪拌 $Re < 10$ の領域では、攪拌槽に板状構造体を設置しても動力数 N_p に明確な差異は見られなかった。板状構造体の影響が動力数 N_p に表れにくい理由を、低攪拌 Re 領域の流動の特徴を述べながら、100文字以内で説明せよ。

6) 内径 0.300 m の円筒型攪拌槽（試験機）に液深 0.300 m まで、ある流体を満たし、さらに板状構造体を設置した状態で 300 rpm で攪拌試験を実施した。このときの攪拌状態は良好であり、攪拌所要動力は 50.0 W であった。この試験結果をもとに、大型の攪拌槽（実機）での攪拌に必要な攪拌所要動力を求めたい。実機は試験機と幾何学的に相似であり、単位体積あたりの攪拌所要動力は両機において同じであるとする。実機に同じ流体 12.0 m³ を満たし攪拌する場合、試験機と同等の攪拌状態を得るために必要な所要動力（攪拌所要動力）を求めよ。ただし、両攪拌槽においてパドル翼および板状構造体の体積は考慮しなくてよいものとする。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

1) からみ合いの分子量より大きな分子量を有する非晶質ポリマーA の引張緩和弾性率の温度依存性を測定したところ、図3に示すような結果が得られた。

a) 図3の温度領域(A), (C), (D)の状態を示す用語として、適切なものを語群からそれぞれ一つ選べ。

語群：オストワルド、ガラス、
ゴム、ダイラタント、
ニュートン、ビンガム、流動

b) この非晶質ポリマーのクリープコンプライアンスは、測定温度に対してどのように変化するか。図3の測定結果をもとに、その概形を、横軸を温度、縦軸をクリープコンプライアンスとするグラフとして図示せよ。

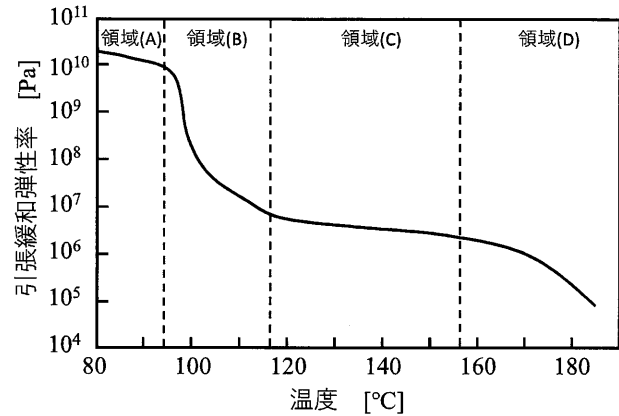


図3 引張緩和弾性率の温度依存性

c) ポリマーA に比べ分子量が 1/10 のポリマーB を調製した。このとき、ポリマーB の分子量はからみ合い分子量より大きかった。ポリマーA の引張緩和弾性率 (図3) から予想されるポリマーB の引張緩和弾性率の概形を、横軸を温度、縦軸を引張緩和弾性率とするグラフとして実線で図示せよ。ただし、両ポリマーの弾性率の差異がわかるように、ポリマーA の引張緩和弾性率を破線で同じ図に書き入れること。

2) 動的な粘弾性測定は、異なる組成からなるポリマーの相状態を評価する際にも利用される。図4は、あるホモポリマーCとホモポリマーDの測定周波数 1 Hz における貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示したものである。なお、図4の貯蔵弾性率の変化は、各ホモポリマーの主分散を反映したものとす

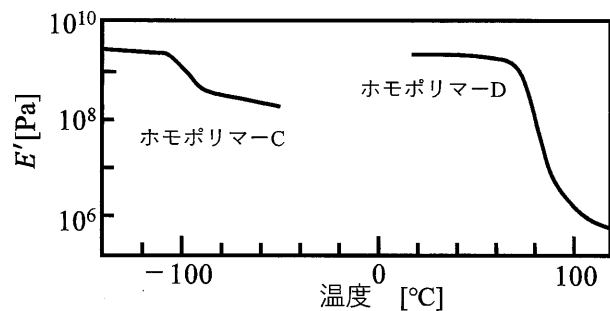


図4 ホモポリマーCおよびDの貯蔵弾性率

a) 損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性を調べたときに、損失正接にピークが観測されるおよその温度を、ホモポリマーCとホモポリマーDのそれぞれについて答えよ。

b) ホモポリマーCとホモポリマーDの組成が 1 : 1 になるように、ホモポリマーCとホモポリマーDのランダム共重合体を調製した。図4の2種ホモポリマーの貯蔵弾性率から予想されるランダム共重合体の $\tan\delta$ の概形を、横軸を温度、縦軸を $\tan\delta$ とするグラフとして図示せよ。グラフには設問2) の a) で答えた温度も書き入れよ。

分離工学

【問1】ベンゼン（A成分）-トルエン（B成分）2成分系混合溶液の蒸留に関する設問1）～3）に答えよ。ただし、設問中に記載の組成はモル分率で表すものとする。なお、解答用紙には導出過程を示し、解答が数値の場合は有効数字を3桁とせよ。ここで、液相は理想溶液、気相は理想気体として取り扱うことができるとする。

- 1) この2成分系混合溶液の温度 $T = 310 \text{ K}$ あるいは 350 K の相対揮発度 $\alpha_{AB(310K)}$ および $\alpha_{AB(350K)}$ を求め、それらの相乗平均をとることで平均相対揮発度 (α_{AB_ave}) を求めよ。なお、それぞれの物質の蒸気圧 ($P [\text{kPa}]$) の温度 ($T [\text{K}]$) 依存性はアントワン式 (式(1)) で算出し、その際、表1のアントワン定数を用いることとする。

$$\log_{10}(P) = A + \frac{B}{T + C} \quad (1)$$

表1 アントワン定数

物質	A	B	C	沸点 [K]
ベンゼン	6.02	-1.20×10^3	-53.1	3.53×10^2
トルエン	6.08	-1.34×10^3	-54.2	3.83×10^2

- 2) 310Kにおけるベンゼンの液組成 (x_A) が 0.400 の場合のベンゼンの気相組成 (y_A) を求めよ。なお、設問1) で求めた α_{AB_ave} を用いること。

- 3) 図1の連続蒸留装置の操作に関する次の文章を読み、空欄 ア ~ ク に当てはまる適切な数値もしくは語句を答えよ。

ベンゼン(A成分)組成 $x_F = 0.400$ のベンゼン(A成分)-トルエン(B成分)2成分系混合溶液を沸点の液として供給する。この場合、原液中の液割合を表す q は ア となる。還流比 $R = L/D = 2.42$ として、留出液中のベンゼン組成 $x_D = 0.900$ および缶出液中のベンゼン組成 $x_W = 0.100$ とするための所要理論段数を、図2のマッカーベ・シーレ法により求めたところ、図解法より イ となった。なお、図2中に示した濃縮部操作線の傾きおよび切片はそれぞれ ウ および エ である。

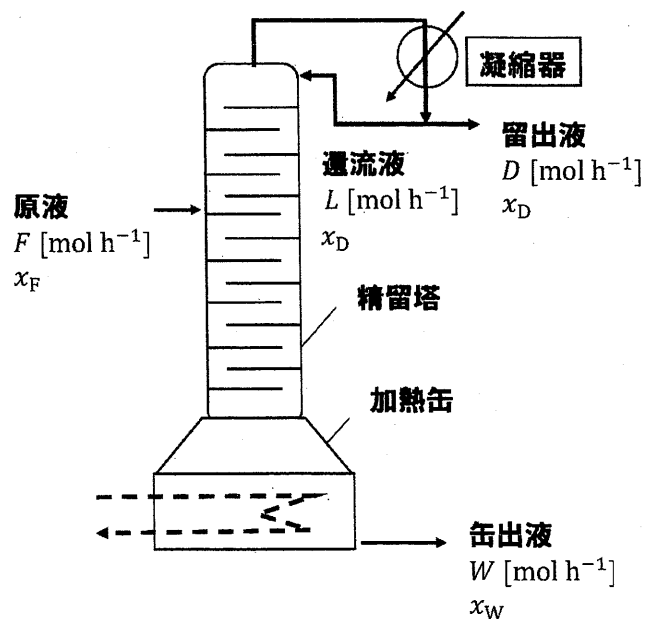


図1 連続蒸留装置

なお、還流比 R を大きくすると所要理論段数を することができる。このとき、加熱缶における加熱に要するエネルギーが なる。なお、 R を無限大にした場合を といい、このときの所要理論段数を という。

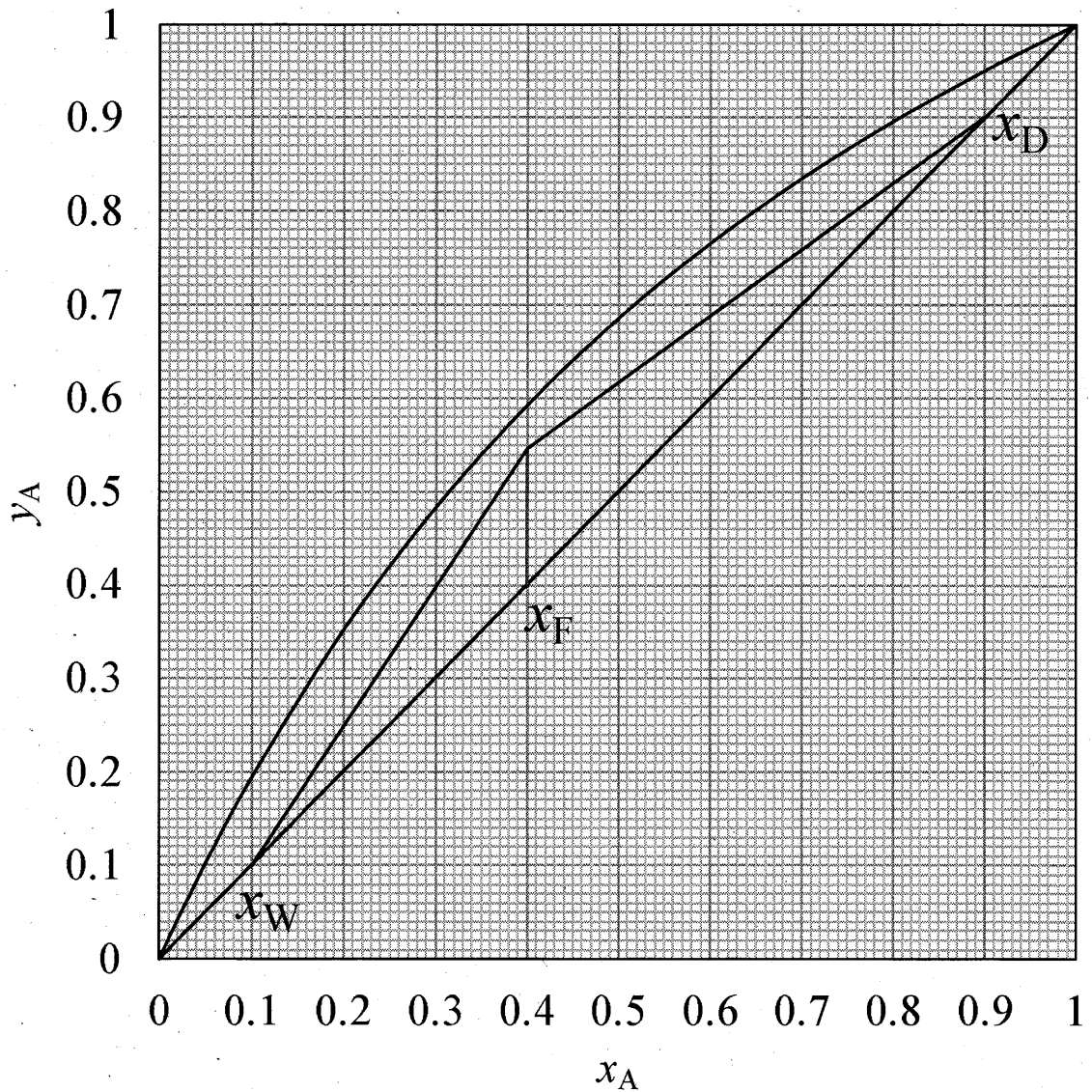


図2 大気圧でのベンゼン (A成分) -トルエン (B成分) 2成分系混合溶液の相平衡に対するマッカーベ・シーレ法による段数計算

【問2】ガス吸収に関する以下の文章を読み、設問1)～4)に答えよ。なお、解答用紙には導出過程を示し、解答が数値の場合は有効数字を3桁とせよ。

図3のように、ガスと液体が接触する際、ガスと液の本体の流れが激しく乱れていても、ガスと液が接触する界面においては、その両側にそれぞれ有効厚さ δ_G と δ_L のガス境膜、液境膜が存在し、ガスはこれら境膜を通して液本体中へと拡散するものと考えることができる。このモデルによれば、ガス吸収が定常状態で行われている場合、ガスAがガス境膜を通る速度と液境膜を通る速度は等しくなる。このとき、それらの速度 N_A [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] は次式のように表される。

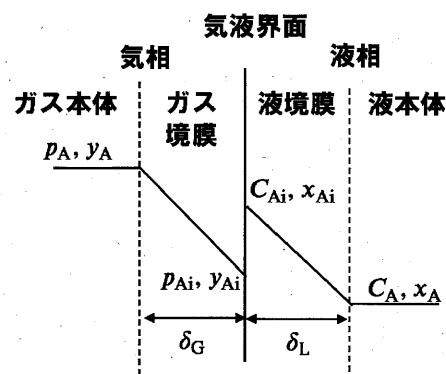


図3 気液界面の模式図

$$N_A = k_G(\text{ア}) = k_L(\text{イ}) \quad (2)$$

ここで、 k_G は気相物質移動係数、 k_L は液相物質移動係数である。対象とするガスの液体への溶解平衡には直線関係が成立し、その際の Henry 定数を H [$\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$] とすると、次式が成り立つ。

$$p_{Ai} = H C_{Ai} \quad (3)$$

$$p_A^* = H C_A \quad (4)$$

$$p_A = H C_A^* \quad (5)$$

ここで、式(3)の C_{Ai} は気液界面でのガスの分圧 p_{Ai} と平衡にある液体中の成分Aの濃度であり、式(4)の p_A^* は、液体中の成分Aの濃度 C_A と平衡にあるガスの分圧であり、さらに式(5)の C_A^* は、ガスの分圧 p_A と平衡にある液体中の成分Aの濃度である。この関係を用いると、式(2)は次式となる。

$$N_A = K_G(\text{ウ}) = K_L(\text{エ}) \quad (6)$$

式(6)中の K_G および K_L はそれぞれガス境膜基準および液境膜基準総括物質移動係数とよばれ、 K_G は次式で与えられる。

$$K_G = \text{オ} \quad (7)$$

いま、293 K、大気圧 (101.3 kPa) で CO_2 を 1.50 mol% 含むガスが純粋な水と接している。このときの CO_2 の気相物質移動係数 k_G は $3.30 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ および CO_2 の液相物質移動係数 k_L は $1.10 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ であり、 CO_2 の水に対する Henry 定数 H は $3.00 \times 10^3 \text{ Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$ である。

1) 空欄 ～ に入る適切な文字式を答えよ。

2) K_G を求めよ。

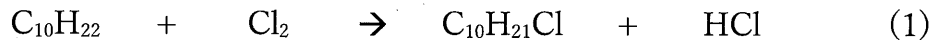
3) 物質移動抵抗全体 $1/K_G$ に対するガス側物質移動抵抗 $1/k_G$ の割合を求めよ。

4) この条件での CO_2 の吸収速度 N_{A,CO_2} [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$] を求めよ。

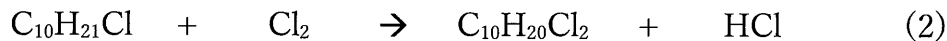
プロセスシステム

【問1】 文章を読み、以下の設問に答えよ。解答が数値を含む場合は有効数字を2桁とし、導出過程も記述すること。

モノクロロデカン(MCD)を製造する事業で用いるプロセスについて検討する。このプロセスでは、式(1)のようにデカン(DEC)と塩素を反応させて、MCDを製造する。



このとき、式(2)のような副反応が必ず進行してジクロロデカン(DCD)が生成する。



すべての分離操作は蒸留で行うものとし、分子量、沸点、市場価格は表1のとおりとする。また、蒸留では沸点差によって化学種を理想的に分離できると仮定してよい。

表1

物質	分子量 (g/mol)	沸点 (K)	市場価格 (\$/kg)
塩化水素 HCl	36	188	0.32
塩素 Cl ₂	71	239	0.21
DEC C ₁₀ H ₂₂	142	447	0.27
MCD* C ₁₀ H ₂₁ Cl	176	488	0.45
DCD* C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂	211	514	0.00**

*MCD, DCD はそれぞれ単一の化合物として考える

**この事業では、DCD は不要物であるため市場価格が見つからないものとする

- 1) まず、式(1), (2)がそれぞれ進行し、反応原料である塩素と DEC のどちらも完全に消費されるような MCD 生産ができると考えると、図1のようなプロセス構成をとることができる。このとき、図1中の各ストリーム (S1-1~S1-8) に含まれるすべての化学種をそれぞれ答えよ。

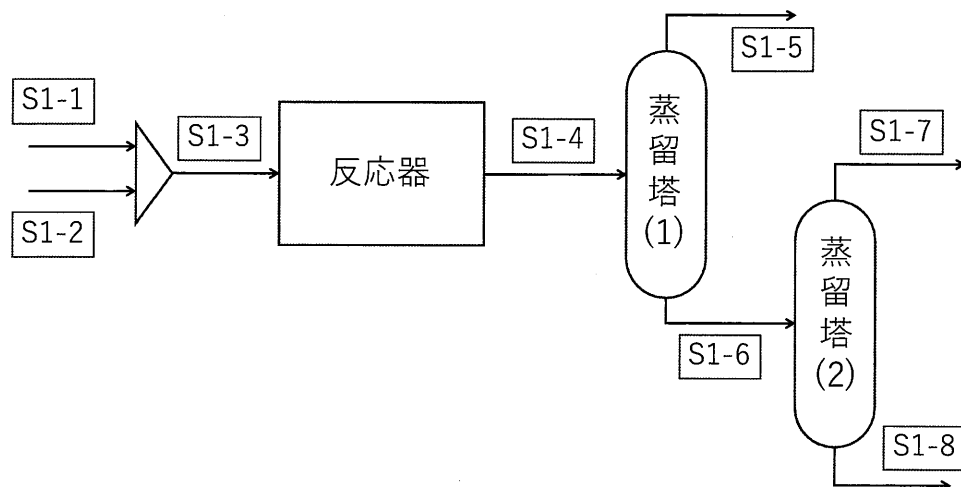
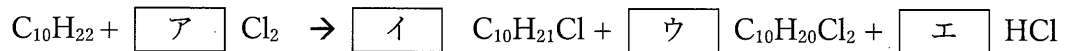


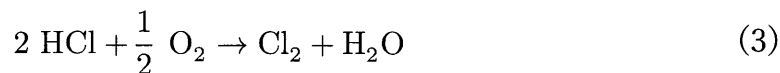
図1

- 2) 実際には、どちらの反応原料も反応器で完全には消費されない。この場合、図2のように蒸留塔を追加し、すべての未反応原料のリサイクルを実施する必要がある。図2の各ストリーム S2-4, S2-5, S2-7, S2-9 に含まれるすべての化学種をそれぞれ答えよ。
- 3) DEC を過剰に投入することで、供給した塩素を反応器において完全に消費できるとする。その際、式(1)の化学反応で生成した MCD のうち製品となるものの割合を、選択率 S と定義し、 $(1 - S)$ が式(2)により DCD を副生すると考える。反応制御の目標の目安とするため、達成すべき S を経済性の観点から検討したい。

- a) 式(1)と式(2)を足した、下記の総括反応式の量論係数 ア ~ エ について、 S を含む文字式で答えよ。



- b) 副生する塩化水素について、以下の2つの場合を想定する。それぞれの場合において、製品の市場価格と原料の市場価格に塩化水素に関わる収益またはコストを加えたものが釣り合う S を求めよ。
- 近隣のプラントに塩化水素を市場価格で販売できる場合
 - 近隣のプラントに塩化水素を販売できないため、 $0.10 \text{ \$/kg}$ で処理・廃棄を外部委託する場合
- c) 塩化水素を販売、あるいは処理・廃棄する代わりに、空気中の酸素を用いて式(3)のように塩素を発生させ、原料として回収することを考える。



DEC の化学量論係数を 1 とした新たな総括反応式を示し、この場合に製品の市場価格と原料価格が釣り合う S を求めよ。このとき、空気の利用と H_2O の排出は、無料で行えるものとする。また、式(3)により塩化水素を完全に消費することができ、発生した塩素は水に溶解することなく、全量を原料向けに回収できると考えてよい。

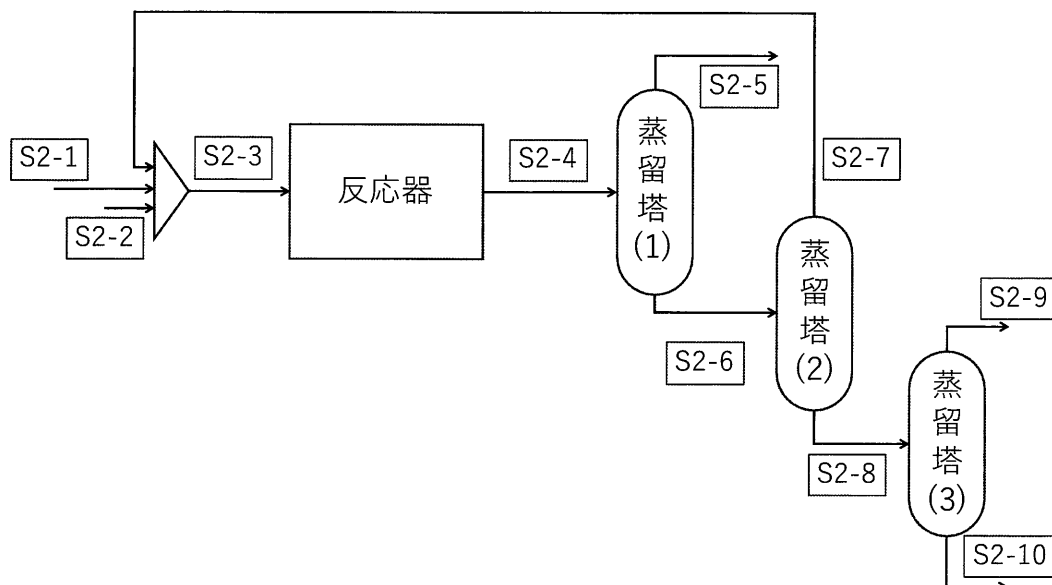


図2

【問2】以下の文章を読み、設問1)～3)に答えよ。

図3に示す断面積 A [m^2]のタンク内の液面の高さ $h(t)$ [m]を制御するシステムの設計について考える。流入液流量 $F_i(t)$ [m^3/s]が変動するため、液面の高さをレベルセンサー (LT) で測定し、制御弁によって流出液流量 $F_o(t)$ [m^3/s]を操作して、液面の高さを設定値 h_{SP} [m]に維持したい。

制御対象プロセスの動的モデルは、液量に関する物質収支より、次式で与えられる。

$$\frac{dh(t)}{dt} = \boxed{\text{ア}} \tag{1}$$

ここで、 $h(t)$ 、 $F_i(t)$ 、 $F_o(t)$ の定常値からの変化分をそれぞれ $\Delta h(t)$ 、 $\Delta F_i(t)$ 、 $\Delta F_o(t)$ とすると、次式が得られる。

$$\frac{d\Delta h(t)}{dt} = \boxed{\text{イ}} \tag{2}$$

$\Delta h(t)$ 、 $\Delta F_i(t)$ 、 $\Delta F_o(t)$ をラプラス変換したものを $\bar{h}(s)$ 、 $\bar{F}_i(s)$ 、 $\bar{F}_o(s)$ として、式(2)の両辺をラプラス変換すると、このプロセスの伝達関数モデルは次式のようにになる。

$$\bar{h}(s) = \boxed{\text{ウ}} \tag{3}$$

ただし、時刻 $t = 0$ において $\Delta h(0) = 0$ とする。

レベルセンサーの出力 $h_m(t)$ 、調節計の出力 $C(t)$ 、液面高さの設定値 h_{SP} のラプラス変換をそれぞれ $\bar{h}_m(s)$ 、 $\bar{C}(s)$ 、 $\bar{h}_{SP}(s)$ とする。いずれも、定常値からの変化分を表すものとする。レベルセンサーの応答は充分速く、レベルセンサーの出力と液面高さとは等しいと仮定する。

$$\bar{h}_m(s) = \bar{h}(s) \tag{4}$$

調節計の制御則に比例制御 (比例ゲイン $K_c > 0$) を用いると、調節計の出力とレベルセンサーの出力、設定値との関係は次式のようにになる。

$$\bar{C}(s) = \boxed{\text{エ}} \tag{5}$$

制御弁の応答、すなわち伝達関数が定常ゲイン k 、時定数 T の1次遅れで表されるとき、次式が得られる。

$$\bar{F}_o(s) = \boxed{\text{オ}} \bar{C}(s) \tag{6}$$

式(3)～式(6)より、このシステムの閉ループ応答は、次式のように表される。

$$\bar{h}(s) = \boxed{\text{カ}} \bar{h}_{SP}(s) + \boxed{\text{キ}} \bar{F}_i(s) \tag{7}$$

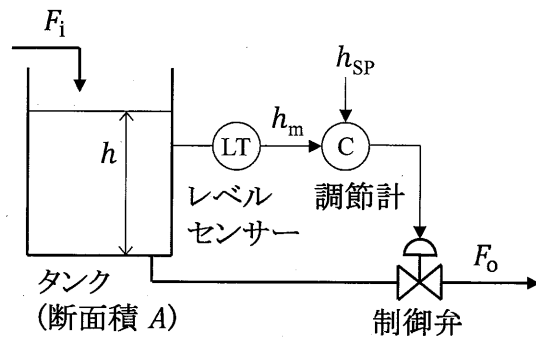


図3

1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{キ}}$ に当てはまる適切な文字式を答えよ。

- 2) 設定値は一定, すなわち $\bar{h}_{SP}(s) = 0$ で, 外乱である流入液流量 $F_i(t)$ のみが単位ステップ変化したときの液面の高さ $\Delta h(t)$ の応答について, 時間が充分経過した後の値を示す文字式を求めよ。

- 3) 流入液流量が変化した際に液面の高さを設定値に維持するためには, 調節計の制御則をどのようにすればよいか。調節計の制御則を文字式で答えよ。その際, 適宜, 必要となる定数を定義せよ。また, その制御則を用いた場合に液面の高さが設定値に維持されることを示せ。