

令和7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：1.結合・構造論，2.反応論，3.物性論  
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  
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  
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  
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】誘電体に電場を印加すると分極を生じる。振動電場（交流電場）における分極率（全分極率）は、周波数に依存して図1のように表される。分極には①～④の4つの項があり、静電場ではそのすべてが寄与する。他方、振動電場では周波数が高くなると、動きの遅い成分から次第に追従できなくなる。誘電体に関する以下の設問に答えよ。

- 1) 図1の①～④に相当する分極の名称を挙げ、それぞれどのようにして分極が生じるのか、図を描きながら説明せよ。
- 2) チタン酸バリウムは強誘電性を示すことが知られている。チタン酸バリウムにおける強誘電性発現の理由を構造的視点から説明せよ。
- 3) 時計に使われる水晶振動子は、水晶の圧電性を利用したものである。水晶における圧電性発現の機構を構造的視点から説明せよ。
- 4) 電子レンジによる食品の加熱機構は、マイクロ波帯（2.45 GHz）における、分極の追従の遅れを利用したものである。この加熱の仕組みについて説明せよ。

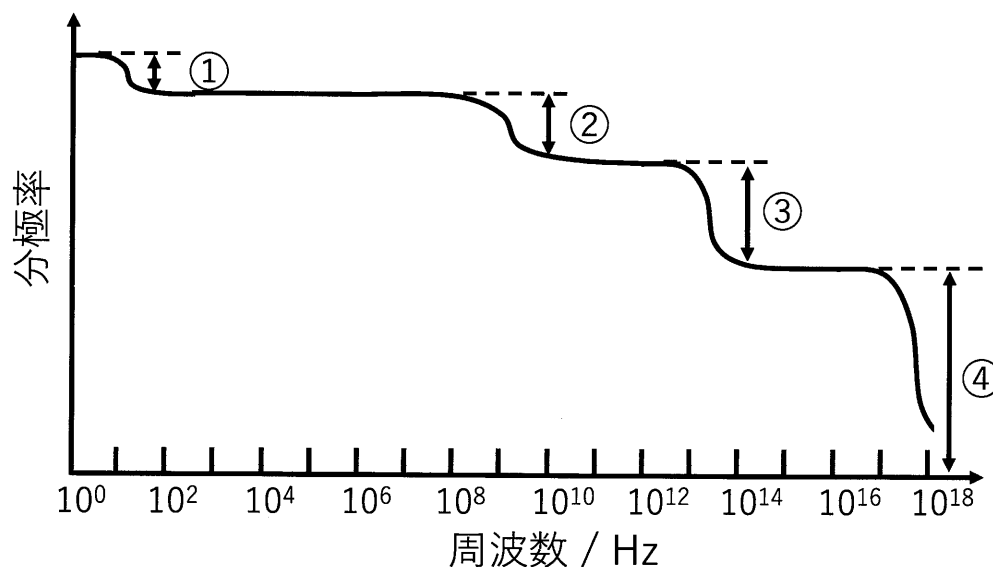


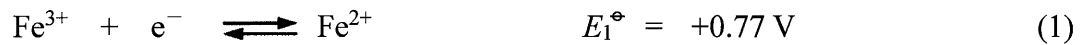
図1 振動電場における誘電体の分極率と周波数の関係

【問2】格子欠陥のうち、空格子点、格子間原子、異種原子置換のような原子サイズの欠陥を点欠陥と呼ぶ。以下の1)～3)の事項について、点欠陥形成の視点から説明せよ。

- 1) アルカリハライド結晶の光照射による呈色
- 2) ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) 系固体電解質のイオン伝導
- 3) 非化学量論組成の遷移金属窒化物の生成

## 反応論

【問1】鉄の酸化還元反応に関係する半反応式および標準電極電位は、以下のとおりである。



$E_1^{\circ}$ ,  $E_2^{\circ}$  は上記半反応式 (1), (2) の標準電極電位を表す。以下の 1), 2) の設問に答えよ。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。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。

1)  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}$  が反応して  $\text{Fe}^{2+}$  が生成する均化反応 (均等化反応) について、以下の (i)~(iii) に答えよ。

(i) 化学反応式を表せ。

(ii) 標準反応ギブズエネルギー  $\Delta G^{\circ}$  と、温度  $T = 298 \text{ K}$  における平衡定数  $K$  を求めよ。

(iii) この反応が  $T = 298 \text{ K}$  において自発的に進行するかどうかについて説明せよ。

2) ある条件の水溶液中で式 (1) の式量電位が  $+0.68 \text{ V}$  であった。このとき、式量電位が標準電極電位  $E_1^{\circ}$  と一致しない理由について、「活量係数」と「イオン強度」を含む簡潔な文章で説明せよ。

【問2】 鋳石から純粋な金属を取り出すために、鋳物に含まれている金属化合物を還元して金属にすることを、製錬という。非鉄金属の一つであるアルミニウムの製錬について、以下の1)～5)の設問に答えよ。

- 1) アルミニウムの耐食性は高い。その理由を述べよ。
- 2) アルミニウム製造に用いられる鋳石は何か。
- 3) バイヤー法 (Bayer process) について反応式を用いて説明せよ。
- 4) ホール・エルー法 (Hall-Héroult process) について反応式を用いて説明せよ。
- 5) アルミニウム使用量の3分の1以上がリサイクルによってまかなわれている。これについて、エネルギーの観点から理由を述べよ。

【問3】 以下の語句について2つ選んで説明せよ。

- a) 湿式リン酸製造
- b) セメント製造
- c) 都市鋳山
- d) フッ素を含んだ排水の処理方法

## 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  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$   
 ボルツマン定数  $k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$       アボガドロ定数  $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

【問1】 半導体物質に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

現代の情報通信を支える半導体産業では、(A)半導体物質として主にシリコン (Si) が用いられてきた。しかし、近年、青色発光ダイオードの窒化ガリウムやパワー半導体の炭化ケイ素、スマートフォンに搭載されている透明トランジスタの IGZO (In-Ga-Zn 系酸化物) など、新たな半導体物質も実用化されてきた。(B)バンドギャップが  $3.4 \text{ eV}$  の酸化亜鉛 (ZnO) も半導体の1つで、そのバンド構造の模式図を図1に示す。アは主に O2p 軌道からなり、伝導帯は主に イ軌道からなる。酸素欠損または Al などのドーパント添加で ウ型半導体となる。絶対温度  $T$  が十分に低く、したがってキャリア密度  $N_D$  が小さい条件下では、フェルミ準位  $E_F$  は電子の化学ポテンシャルとみなすことができ、 $E_F$  との関係は、以下の式で近似的に表される。

$$E_F = E_C + kT \ln(N_D/N_C)$$

ここで、 $E_C$  は図中の伝導帯の底のエネルギーを表し、 $N_C$  は エ と呼ばれる。

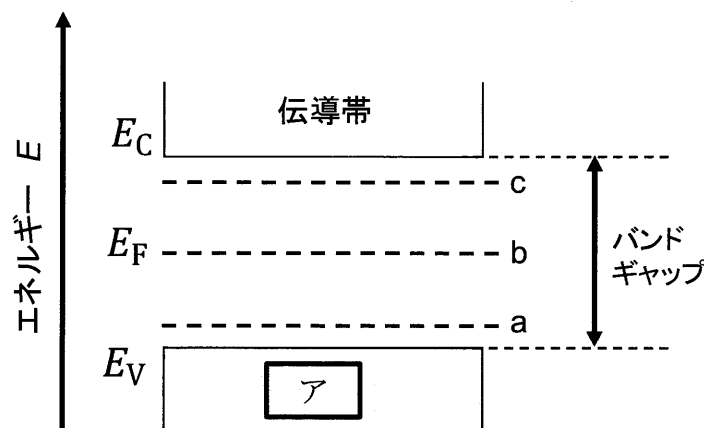


図1 ZnO のバンド模式図

- 1) 文章中の ア ~ エ に入る最も適切な語句を答えよ。
- 2) 下線(A)について、ドーピングされていない真性半導体物質の電気伝導度は温度が上昇すると大きくなる。その理由を述べよ。
- 3) 下線(B)について、ZnO のバンドギャップ吸収が生じる光の最長波長 [nm] を求め、3桁目を四捨五入し2桁の数値で示せ。ただし、波長 500 nm の光の光子エネルギーを 2.5 eV とする。
- 4) ZnO の Zn サイトを Al で置換した。Al の添加量が  $10^{-4}$  mol % のとき、 $T = 300$  K でのフェルミ準位  $E_F$  は 図中の a, b, c のどこに位置すると考えるのが最も適切か、理由とともに記号で答えよ。ただし、ZnO のモル体積を  $15.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、ドーパントの活性化率は 100% とし、 $N_C = 2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とする。また、必要であれば、 $\ln 10 = 2.3$ 、 $\ln 2 = 0.7$  を用いよ。
- 5) ZnO の板状結晶を硝酸銀水溶液に浸漬して、バンドギャップを超えるエネルギーに相当する短い波長の紫外線を照射した。i), ii) に答えよ。
  - i) どのような化学反応が起こるか、簡潔に説明せよ。
  - ii) i) で答えたその理由を述べよ。

ただし、ZnO 板状結晶のキャリア密度は十分に小さく、光溶解現象は無視できるものとする。

【問2】以下の文章を読んで、設問1)～4)に答えよ。

なお、以下の議論においては、次の式 ( $n$  は正の整数または 0) を、その導出過程を示すことなく使うこととする。

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{\infty} e^{-qx^2} x^{2n} dx &= \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{q^{2n+1}}} \quad (q > 0) \\ \int_0^{\infty} e^{-qx^2} x^{2n+1} dx &= \frac{n!}{2q^{n+1}} \quad (q > 0) \end{aligned} \right\} \quad (\#)$$

水素原子の基底状態の波動関数  $\varphi_{1s}$  について考察する。

$$\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (1)$$

( $r$ : 原子核からの距離,  $a_0$ : )

本系における電子のハミルトニアン  $H$  は次式で与えられる。

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

( $\hbar$ : ,  $m$ : 電子の質量,  $e$ : 電気素量,  $\epsilon_0$ : )

$\nabla^2$  はラプラス演算子であり、その動径変数の部分は

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

である。従って、次式が成り立つ。

$$H\varphi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} e^{-r/a_0} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r/a_0} \right\} \quad (3)$$

(3) 式右辺の微分を行い、項を整理すると、次式が得られる。

$$H\varphi_{1s} = \text{ア} \varphi_{1s} \quad (4)$$

$$a_0 = \text{イ} \quad (5)$$

よって、基底状態にある電子のエネルギー  $E$  は次式で表される。

$$E = -\text{ウ} \quad (6)$$

(1)式の波動関数は、いわゆる Slater 型原子軌道 (STO) の形態をとっている。

これを、Gauss 型原子軌道 (GTO) で近似することとし、以下では、(7)式で表される関数 ( $A$  および  $c$  は実数) を試行関数として、 $E$  の近似値を変分法で求める。

$$\phi = Ae^{-cr^2} \quad (7)$$

まず、規格化により、次式が成り立つ。



$$\int_0^{\infty} 4\pi A^2 e^{-2cr^2} r^2 dr = 1 \quad (8)$$

(#)式を利用して計算すると次式が得られる。

$$A^2 = \boxed{\text{エ}} \quad (9)$$

続いて、次式で表される  $I$  を考える。

$$\begin{aligned} I &= 4\pi \int_0^{\infty} \phi^* \left\{ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \phi \right\} r^2 dr \quad (10) \\ I &= 4\pi A^2 \int_0^{\infty} e^{-cr^2} \left[ \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \boxed{\text{オ}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} e^{-cr^2} \right] r^2 dr \\ &= 4\pi A^2 \int_0^{\infty} e^{-cr^2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} (-6c + 4c^2 r^2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right\} e^{-cr^2} r^2 dr \\ &= \frac{12\pi A^2 c \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} e^{-2cr^2} r^2 dr - \frac{8\pi A^2 c^2 \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} e^{-2cr^2} r^4 dr - \frac{A^2 e^2}{\epsilon_0} \int_0^{\infty} e^{-2cr^2} r dr \end{aligned} \quad (11)$$

(#)式を利用して計算すると次式が得られる。

$$I = \boxed{\text{カ}} \quad (12)$$

この  $I$  が停留値を取る条件で、次式が得られる。

$$\frac{dI}{dc} = \boxed{\text{キ}} = 0 \quad (13)$$

(13)式より、次のように  $c$  の値が得られる。

$$c = \frac{8}{9} \left\{ \frac{e^4 m^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 \pi \hbar^4} \right\} \quad (14)$$

- 1)  $\boxed{\text{あ}}$  ~  $\boxed{\text{う}}$  に入る適切な語句を書け。
- 2)  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{キ}}$  に入る適切な文字式を書け。
- 3) (12)式で与えられる  $I$  の値を、(6)式で示される真の値  $E$  と比較し、前者が後者の何%程度に当たるかを答えよ。
- 4) 本問で扱っている事例において、真の波動関数を GTO で近似することの問題点を、STO との形態上の相違点に言及して述べよ。

## ②有機化学分野

4.物理有機化学

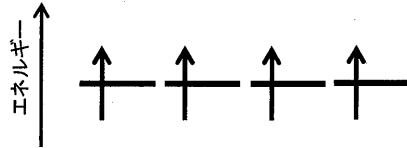
5.有機合成化学

6.高分子化学

## 物理有機化学

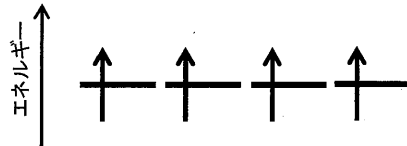
【問1】1) ~ 3) の分子中の下線の原子について、分子を形成するために軌道を混成させた際の電子配置として、最も適当なものを a) から d) の中から1つ選べ。例として  $\text{CH}_4$  中の  $\text{C}$  原子についての電子配置を示す。横線は  $2s$ ,  $2p$ , または、 $2s$  と  $2p$  が混成した軌道であり、軌道中の矢印は電子を表している。

例)  $\underline{\text{C}}\text{H}_4$

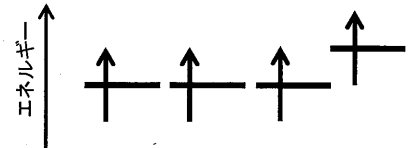


1)  $\text{HC}\equiv\underline{\text{C}}\text{H}$

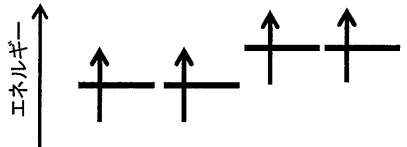
a)



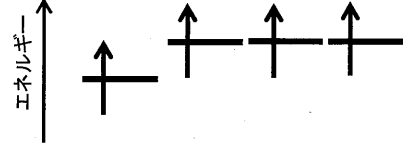
b)



c)

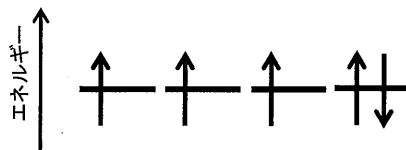


d)

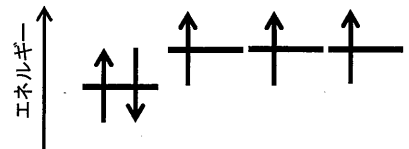


2)  $\underline{\text{N}}\text{H}_3$

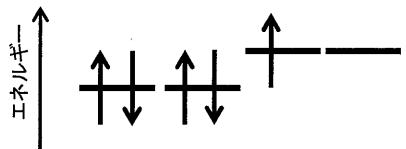
a)



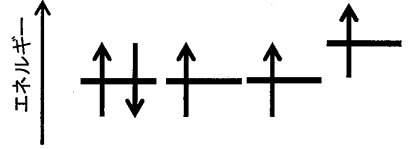
b)



c)

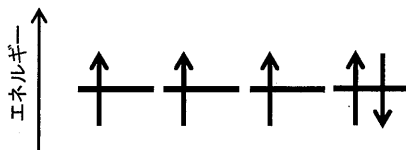


d)

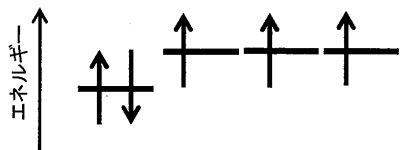


3)  $\text{C}_5\underline{\text{H}_5}\text{N}$   
(ピリジン)

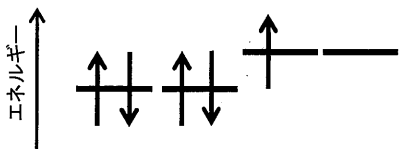
a)



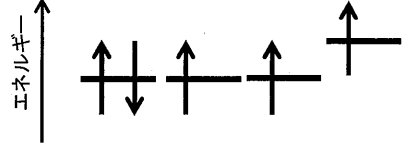
b)



c)

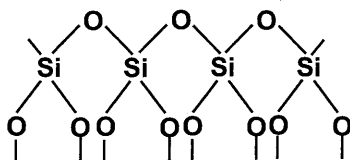


d)



【問2】物質の酸性について、1) および2) に答えよ。

- 1)  $\text{BH}_3$  がルイス酸性を示す理由を説明せよ。
- 2) ゼオライトの  $\text{Si}^{4+}$  サイトが  $\text{Al}^{3+}$  で置換されて生成したブレンステッド酸点の構造を書け。以下に示した置換前のゼオライトのモデル構造を参考にせよ。



【問3】ジクロロシクロアルカンに関する1) ~ 3) に答えよ。それぞれの化合物は、最も安定な配座で存在するものとする。

- 1) メソ体の1,2-ジクロロシクロブタンの分子構造を立体構造がわかるように書け。
- 2) *cis*-1,3-ジクロロシクロヘキサンと *trans*-1,3-ジクロロシクロヘキサンの分子構造を立体構造がわかるように書け。
- 3) *cis*-1,3-ジクロロシクロヘキサンと *trans*-1,3-ジクロロシクロヘキサンの分子の極性はほぼ等しい。その理由を説明せよ。

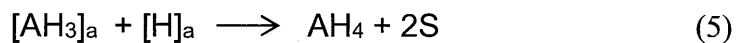
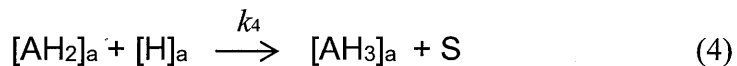
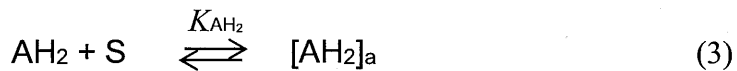
【問4】金属表面を触媒とする不飽和炭化水素の水素化反応について、1)～3)に答えよ。ここでは、不飽和炭化水素をAとし、1分子のH<sub>2</sub>が付加した生成物をAH<sub>2</sub>(A + H<sub>2</sub> → AH<sub>2</sub>)、AH<sub>2</sub>にさらにもう1分子のH<sub>2</sub>が付加した生成物をAH<sub>4</sub>(AH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → AH<sub>4</sub>)と表す。反応条件において、A, AH<sub>2</sub>, AH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>はいずれも気体である。AおよびAH<sub>2</sub>は触媒表面の吸着サイトSに分子状吸着し、AH<sub>4</sub>は吸着しないものとする。また、H<sub>2</sub>は触媒表面の吸着サイトSに解離吸着する。吸着は、いずれもLangmuir型であるとし、触媒反応はLangmuir-Hinshelwood機構で進行するものとする。P<sub>x</sub>は成分Xの分圧、Sは触媒表面上の空きサイトを表し、[X]<sub>a</sub>は、Xの吸着種を表す。

- 1) H<sub>2</sub>の吸着サイトへの解離吸着平衡の化学式を、式(1)に示す。H<sub>2</sub>のみを触媒に接触させた場合、H<sub>2</sub>の吸着等温式が式(2)となることを示せ。ここで、V<sub>H</sub>はH原子としての吸着量、aは吸着サイトの総数、K<sub>H<sub>2</sub></sub>はH<sub>2</sub>の吸着平衡定数である。



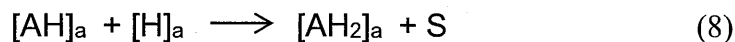
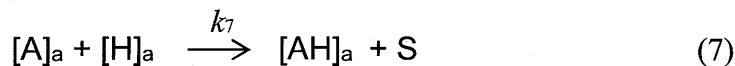
$$V_{\text{H}} = a (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2} / (1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2}) \quad (2)$$

- 2) AH<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 1の混合ガスを触媒に接触させると、AH<sub>2</sub>のAH<sub>4</sub>への水素化反応が進行する。この反応の素反応式は、式(1)および式(3)～(5)で表される。K<sub>AH<sub>2</sub></sub>はAH<sub>2</sub>の吸着平衡定数、k<sub>4</sub>は式(4)の速度定数である。律速段階が、式(4)である場合について、a) およびb)に答えよ。



- a) 空きサイトの被覆率 $\theta_{\text{vacant}}$ をK<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>H<sub>2</sub></sub>, K<sub>AH<sub>2</sub></sub>, P<sub>AH<sub>2</sub></sub>を用いて表せ。ここでは、[AH<sub>3</sub>]<sub>a</sub>の被覆率は極めて低く無視できるものとする。
- b) K<sub>AH<sub>2</sub></sub>P<sub>AH<sub>2</sub></sub> >> 1, K<sub>H<sub>2</sub></sub>P<sub>H<sub>2</sub></sub> << 1のとき、AH<sub>4</sub>生成速度のP<sub>AH<sub>2</sub></sub>およびP<sub>H<sub>2</sub></sub>に対する反応次数を答えよ。

- 3)  $A:AH_2:H_2=1:1:3$  の混合ガスを触媒に接触させた場合について考える。式 (1) および式 (3)~(5) のほか、式 (6)~(8) の反応が進行することが想定される。 $K_A$  は A の吸着平衡定数、 $k_7$  は式 (7) の速度定数である。ここでは、 $k_7$  は  $k_4$  と等しく、 $AH_2$  生成および  $AH_4$  生成の律速段階は、それぞれ式 (7) および式 (4) であるとする。また、 $[AH_3]_a$  および  $[AH]_a$  の被覆率は極めて低く無視できるものとする。a) および b) に答えよ。

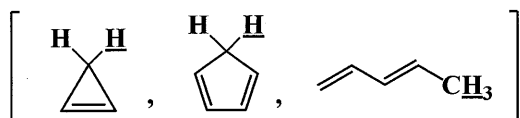


- a)  $K_{AH_2}P_{AH_2} \gg 1, K_A P_A \ll 1, K_{H_2}P_{H_2} \ll 1$  の場合について、反応開始直後、 $AH_2$  の量は、減少する、増加する、変化しない、のいずれであるか答えよ。また、その理由を、数式などを用いて説明せよ。
- b)  $K_{AH_2}P_{AH_2} \ll 1, K_A P_A \gg 1, K_{H_2}P_{H_2} \ll 1$  の場合について、反応開始直後、 $AH_2$  の量は、減少する、増加する、変化しない、のいずれであるかを答えよ。また、その理由を、数式などを用いて説明せよ。

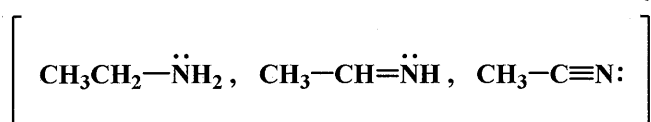
## 有機合成化学

【問1】 次の各組の化合物を指定された順に左から並べて書け。

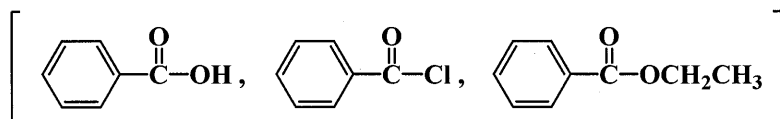
1) 下線で示した水素の酸性が強い順 ( $pK_a$ が小さい順)



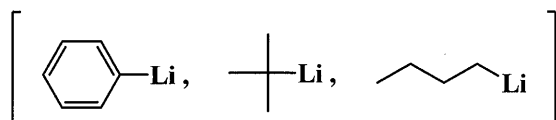
2) 窒素の塩基性が強い順 (共役酸の  $pK_a$ が大きい順)



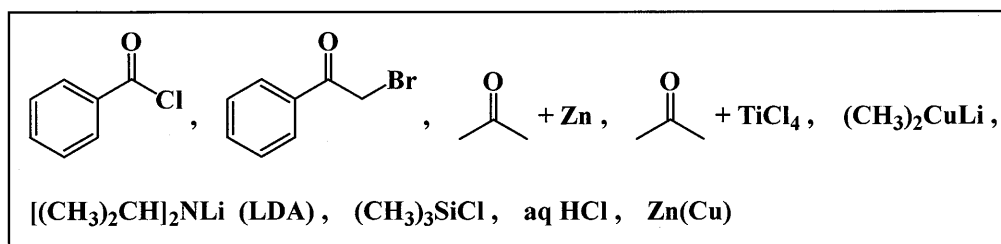
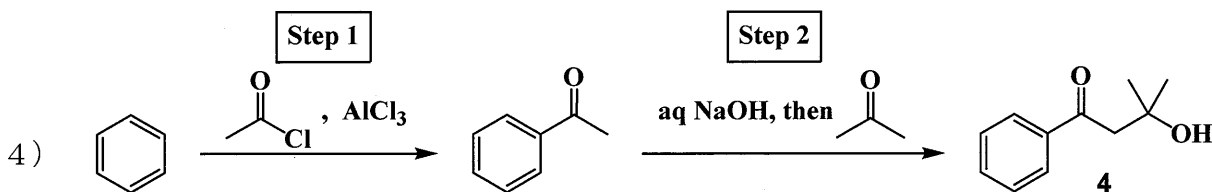
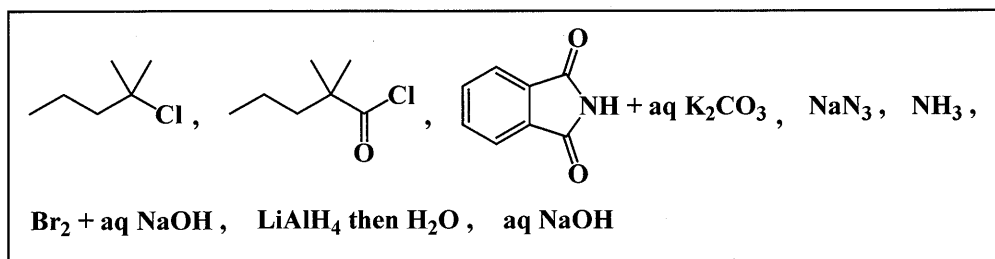
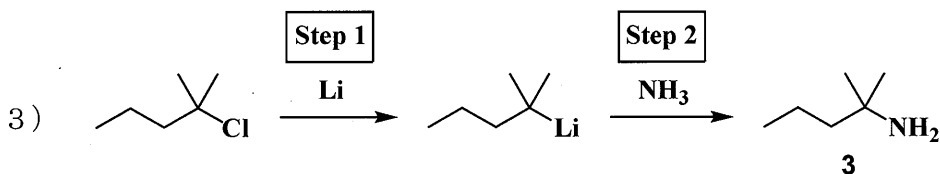
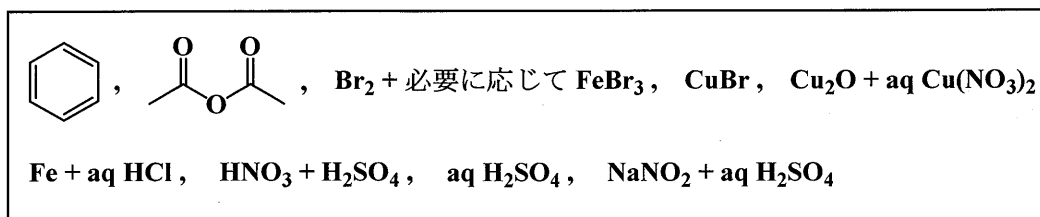
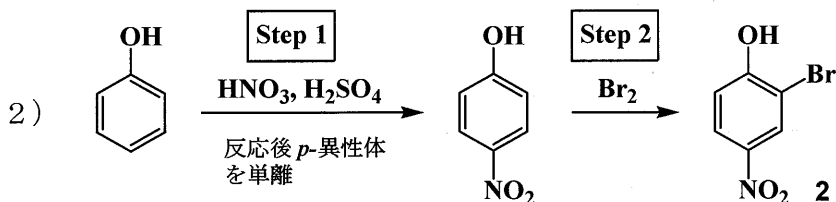
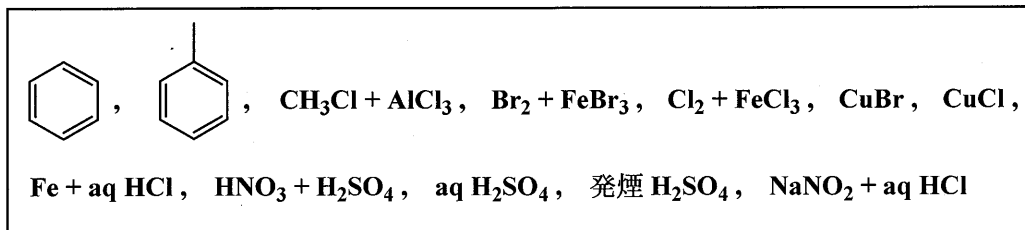
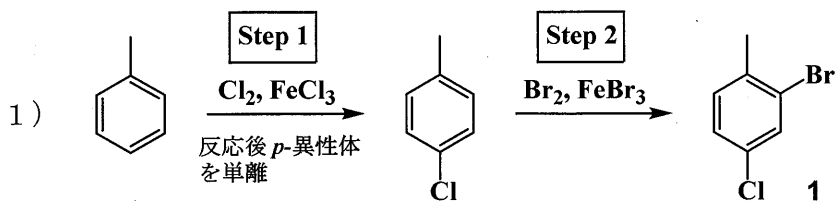
3) エチルアミン ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) のカルボニル基への求核アシル置換反応に対する反応性が高い順



4) アセトアルデヒド [ $\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{H}$ ] への求核付加反応に対する反応性が高い順



【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、意図した生成物が選択的に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*-異性体と *p*-異性体の混合物からは、再結晶により *p*-異性体のみを単離できるものとする。





## 高分子化学

【問1】 次の文章を読み、1)～5)に答えよ。

合成高分子は A) 分子量分布 をもっている。異なる分子量の混合物からなる高分子固体は以下のように分類される。プラスチックは ア 領域と イ 領域が混在し、ゴムやガラスは ア 領域のみから成り立ち、繊維は イ 領域が配列している。B) 高分子の熱的性質 は、ア 領域と イ 領域の存在に大きく関係している。温度を上げていったとき、ア 領域で高分子鎖の一部が可動状態となる温度を ウ 温度といい、この温度を境に物性が大きく変化する。イ 領域では エ 以上になると熔融状態となる。

プラスチックは樹脂ともよばれる。多くの線状高分子は加熱することにより流動性を示し、冷却すると固化する。この過程は可逆的である。この性質を利用して、加熱による成形加工が可能となる。このような性質をもつ樹脂を オ 樹脂という。高分子鎖間で架橋反応が起こることにより C) 網目状 につながり、不溶不融となる樹脂を カ 樹脂という。

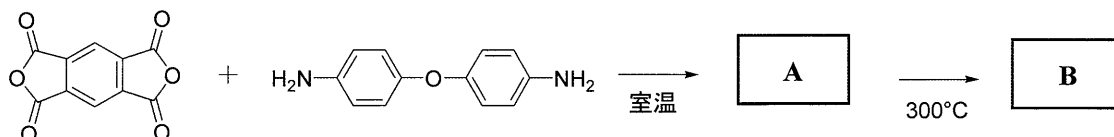
1) ア ～ カ に当てはまる最も適切な語句を次の a～j から1つずつ選び記号で答えよ。

- |       |       |         |         |          |
|-------|-------|---------|---------|----------|
| a. 粘性 | b. 弾性 | c. 熱可塑性 | d. 熱硬化性 | e. 球晶    |
| f. 非晶 | g. 結晶 | h. 融点   | i. 沸点   | j. ガラス転移 |

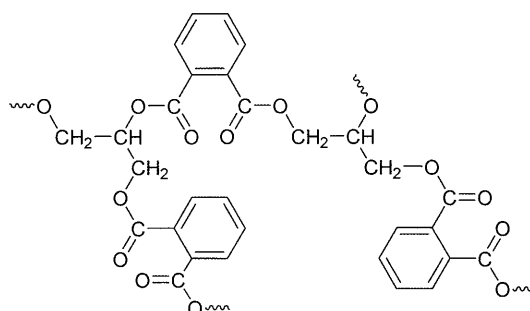
2) 下線部 A) について、分子量  $1.0 \times 10^4$ 、 $2.0 \times 10^4$ 、および  $5.0 \times 10^4$  の高分子を数量比 1:2:1 で含む混合物の数平均分子量、重量平均分子量、および分散度を計算し、それぞれ有効数字2桁で求めよ。

3) 下線部 B) について、ゴムとガラスの違いを簡潔に記せ。

4) 次に示す高分子合成に関する化学反応式の A と B にあてはまる高分子化合物を化学構造式で記せ。



5) 下線部 C) について、酸無水物を含む2種類のモノマーを利用して右図の高分子化合物を合成した。2種類のモノマーをそれぞれ化学構造式で記せ。



【問2】次の文章を読み、1)～5)に答えよ。

連鎖重合では、反応性が高い重合活性種により重合が進行する。重合活性種の種類に応じて、重合様式は、A) アニオン重合、カチオン重合、および B) ラジカル重合 に分類される。連鎖重合は、4種類の素反応、すなわち、開始・ア・イ・移動の反応からなる。分子量のそろった高分子合成では、素反応を制御することがとくに重要である。モノマーの反応性は、モノマーの共鳴安定性と極性によって説明できるとされており、 $Q, e$  理論が提案されている。 $Q$  値が 0.2 以上のものはウモノマーとよび、0.2 以下のものは非ウモノマーとよぶ。一置換ビニルモノマーの場合、 $e$  値は、電子供与性置換基では負の値、電子求引性置換基では正の値となる。

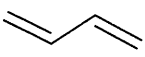
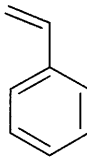
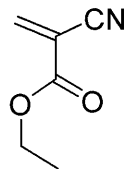
- 1) ア ~ ウ に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記せ。
- 2) 下線部 A)について、水を開始剤としてアニオン重合が可能なモノマーを a~c の中から1つ選び、記号で答えよ。
- a.  b.  c. 
- 3) 下線部 B)について、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としたメタクリル酸メチルのラジカル重合の開始反応の化学反応式を、構造がわかるように記せ。
- 4) スチレンの連鎖重合に関し、可能な重合様式をすべて記せ。
- 5) 表1にいくつかのモノマーの  $Q$  値と  $e$  値を示す。カチオン重合について、①イソブチルビニルエーテル、②酢酸ビニル、および③スチレンの3種類のモノマーの反応性の順序を大きい順に番号で答えよ。

表1 モノマーの  $Q, e$  値

モノマー	$Q$	$e$
イソブチルビニルエーテル	0.023	-1.77
ブタジエン	2.39	-1.05
スチレン	1.0	-0.8
エチレン	0.015	-0.20
酢酸ビニル	0.026	-0.22
メタクリル酸メチル	0.74	0.40
アクリロニトリル	0.60	1.30
無水マレイン酸	0.23	2.25

## 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 は塩基の部分が異なった  種のデオキシリボヌクレオチドからなるポリマーであり、コドンと呼ばれる  個の連続した塩基配列の単位1つが  個のアミノ酸を指定する。

遺伝子情報は、DNA から mRNA へ転写された後、リボソームなどによってアミノ酸配列へ翻訳される。大腸菌では、(i)リボソームは mRNA と複合体を形成して、 を指定するコドンを開始点としてタンパク質を合成していく。(ii) トランスロケーションをおこしながら伸長反応が進んでいき、(iii) 終結段階でタンパク質の合成が終わり、リボソームは mRNA から解離する。

タンパク質の合成速度は転写と翻訳の段階で主に調節されており、(iv)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。

- 1) 空欄  ～  に入る最も適切な数字を記せ。
- 2) 空欄  に入る適切なアミノ酸を書け。
- 3) 下線部(i)について、大腸菌における複合体の形成過程を下記の語群をすべて使って説明せよ。

<語群>

30S サブユニット, 50S サブユニット, SD 配列, 開始コドン, rRNA

- 4) 下線部(ii)について、下記の語群をすべて使って説明せよ。

<語群>

A 部位, E 部位, P 部位, コドン

- 5) 下線部(iii)について、タンパク質の合成が終結する機構を説明せよ。
- 6) 下線部(iv)について、*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とき培地成分中におけるグルコースとβ-ガラクトシドの存在関係について、下記のうち、最も適切なものを1つ選び、答えよ。

- ① グルコースとβ-ガラクトシドが共に多く存在する
- ② グルコースは多く存在するが、β-ガラクトシドは少ない
- ③ グルコースは少ないが、β-ガラクトシドは多く存在する

【問2】5-ブロモ-4-クロロ-3-インドリル-β-D-ガラクトシド(X-gal)を青色の5-ブロモ-4-クロロ-3-ヒドロキシインドールへ分解するβ-ガラクトシダーゼがコードされた遺伝子を含むプラスミド(ベクター, 図1)を用いて, 大腸菌でのタンパク質発現を考える。以下の設問に答えよ。

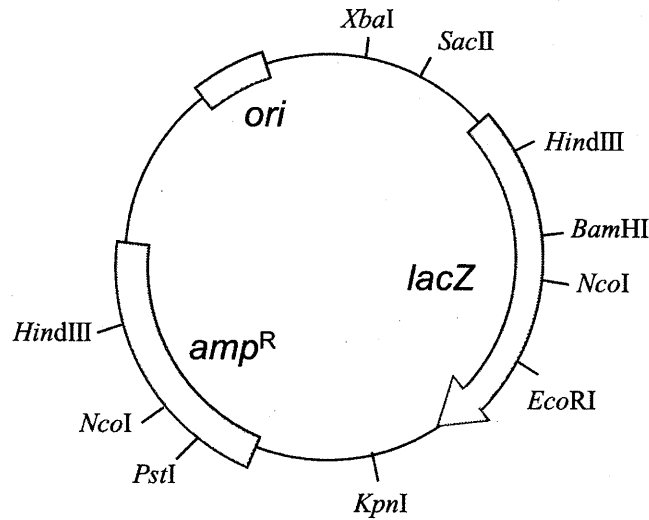


図1. プラスミド(ベクター)

- 1) プラスミドに, 一つの mRNA から2つのタンパク質 A と B が合成される遺伝子断片を挿入したい。タンパク質 A および B の遺伝子配列と下の語群中の制御配列をどのように5'末端側から並べればよいか, 答えよ。ただし, 語群中には使わない配列も含み, 必要ならば複数回使用してもよい。

<語群>

開始コドン, 終止コドン, トランスフェラーゼ結合部位, ターミネーター, 複製起点, プロモーター, マーカー遺伝子, マルチクロニング部位, マルチスクリーニング部位, リード遺伝子, リボソーム結合部位

- 2) 5'末端を制限酵素 I, 3'末端を制限酵素 II で処理した付着末端をもつ1)の遺伝子断片と, 制限酵素 I と II で処理した図1のプラスミドを連結酵素によって連結反応させた。そして, そのプラスミドで大腸菌を形質転換し, X-gal とアンピシリンを含む寒天培地プレートで培養したところ, コロニーは形成され, その色はすべて青色であった。以下の a) と b) に答えよ。ただし, プラスミドは用いた制限酵素で100%切断されているとする。

a) 用いた制限酵素 I と II はなにか, 答えよ。

b) I と II とは別な2つの制限酵素を用いたとき, 青色にならない(白色)コロニーが形成された。用いた2つの制限酵素はなにか, 可能性のあるすべての組み合わせを答えよ。また, コロニーが青色にならない理由も答えよ。ただし, 1)の遺伝子断片は用いた制限酵素の処理で付着末端が形成されたとする。

応用生物化学

【問1】飽和脂肪酸のβ酸化経路と合成経路の一部を図1に示す。これに関し、設問に答えよ。

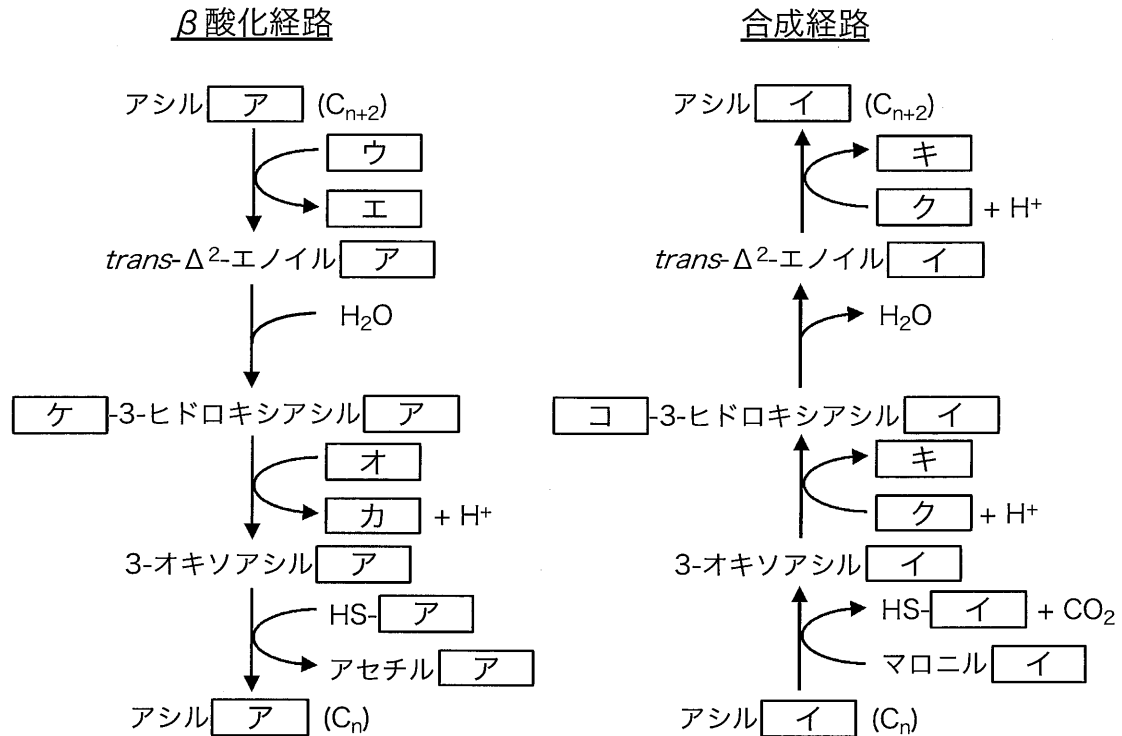


図1. 飽和脂肪酸のβ酸化経路と合成経路の一部

1) 空欄 **ア**, **イ** にあてはまる補因子をそれぞれ記せ。

2) 空欄 **ウ** ~ **ク** にあてはまる最も適切な語句をそれぞれ下の語群1から選べ。

<語群1> NAD<sup>+</sup>, NADH, NADP<sup>+</sup>, NADPH, FMN, FMNH<sub>2</sub>, FAD, FADH<sub>2</sub>

3) 空欄 **ケ**, **コ** にあてはまる最も適切な語句をそれぞれ下の語群2から選べ。

<語群2> *cis*, *trans*, D, L

4) ほ乳類の細胞内において、パルミチン酸の合成が進行する主な細胞小器官と、β酸化が進行する主な細胞小器官をそれぞれ記せ。

- 5) 脂肪酸合成はエネルギー要求反応であるのに対し、 $\beta$ 酸化はエネルギー生成反応であり、 $\beta$ 酸化とクエン酸回路による脂肪酸の完全分解によって ATP が産生される。しかし、 $\beta$ 酸化の初発段階では ATP を消費して脂肪酸を活性化する必要がある。この反応を触媒する酵素名と、一分子の脂肪酸の活性化に必要な ATP 当量を答えよ。

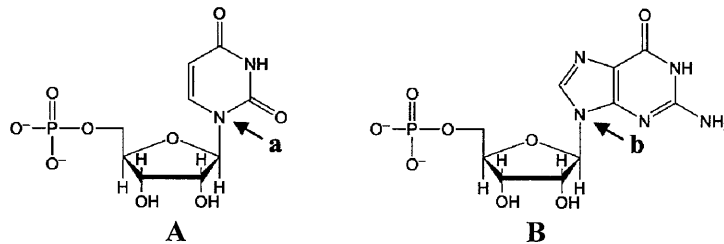
【問 2】窒素サイクルに関する次の文章を読み、設問に答えよ。

アミノ酸、ヌクレオチドの合成に必要な窒素の究極の供給源は大気中の窒素ガスであるが、窒素ガスは化学的に不活性であり、代謝に用いるためにはアンモニアに還元する必要がある。この生物学的プロセスは [ サ ] とよばれ、一部の細菌でのみ進行する。窒素ガスは雷光などの放電でも硝酸に酸化されるが、硝酸が亜硝酸を経てアンモニアに還元される生化学的プロセスは [ シ ] とよばれ、植物や一部の微生物で進行する。また、アンモニアが硝酸に酸化される生化学的プロセスは [ ス ] とよばれ、さらに、硝酸態窒素が窒素ガスに還元される生化学的プロセスは特に [ セ ] とよばれる。マメ科植物など一部の植物種では、根の [ ソ ] と呼ばれる組織において共生する [ サ ] 細菌 ( [ ソ ] 菌) により、根の組織内における [ サ ] が可能となるため、窒素成分に乏しい土壌でも良好に生育可能である。

- 1) 上記の文章の空欄 [ サ ] ~ [ ソ ] にあてはまる最も適切な語句を答えよ。
- 2) 下線部について、アンモニアがさらに有機態窒素へと変換される過程では、2段階の酵素反応で2種類のアミノ酸が合成される。これら2つの酵素とアミノ酸の名称をそれぞれ示せ。

【問 3】ヌクレオチド代謝に関する以下の設問に答えよ。

- 1) 下記の A, B のヌクレオチドの名称を答えよ。また, a, b で示す窒素原子はヌクレオチドの *de novo* (新規) 生合成経路において, どのアミノ酸から供給されるか答えよ。



- 2) ピリミジンヌクレオチドとプリンヌクレオチドの *de novo* 生合成において, 両者の塩基骨格の形成過程における違いを 100 字程度で述べよ。
- 3) ヒトにおけるプリンヌクレオチド合成のサルベージ経路の重要性について, 下記の語群 3 をすべて用いて 200 字程度で説明せよ。

<語群 3>

エネルギー (ATP), 尿酸, レッシュ・ナイハン症候群

【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) スタチンの高コレステロール血症治療薬としての作用機序
- 2) グリホサートの除草剤としての作用機序と動物に対する急性毒性が低い理由
- 3) アデノシンデアミナーゼ欠損による重症複合免疫不全症において dNTP 合成活性が抑制される理由



## 生体情報化学

【問1】 シグナル伝達に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

プロテインキナーゼ A (PKA) は、 である cAMP が結合サイトをもつ調節 (R) サブユニットと触媒 (C) サブユニットをそれぞれ 2 個もつ四量体タンパク質である。R サブユニットに cAMP が結合すると、C サブユニットは解離してキナーゼ活性化型となる。

の細胞では、PKA の活性化により<sup>(A)</sup> グリコーゲンの分解が促進される。PKA の C サブユニットは、 に移行して転写調節因子タンパク質をリン酸化することにより、特定の遺伝子発現を活性化し、細胞の代謝に影響を与える。

- 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  
トランスデューサー   血管   肝臓   心臓   核   細胞質ゾル   ミトコンドリア

- 2) 下線部 (A) について、グリコーゲン分解酵素 (グリコーゲンホスホリラーゼ, GP) が別の酵素 (グリコーゲンホスホリラーゼキナーゼ, GPK) の制御下にあることを踏まえ、PKA のはたらく機構について説明せよ。
- 3) PKA はグリコーゲン合成酵素に対しても作用して、グルコース濃度が上昇するように代謝経路を調節している。この機構について説明せよ。

【問2】シナプス（細胞接合部）に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

活動電位がシナプス前細胞の軸索終末に届くと、細胞膜上の電位依存性  $\text{Ca}^{2+}$ チャネルが開口して (A)  $\text{Ca}^{2+}$ が流入し、細胞質ゾルの  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が局所的に上昇する。次に、この  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度上昇が、神経伝達物質を含む (B) 小胞と細胞膜との (C) 膜融合を誘導する。神経伝達物質は、シナプス前細胞からシナプス間隙に (D) 放出される。アセチルコリンやドーパミンなど水溶性の小分子である神経伝達物質は、シナプス後細胞の (E) 受容体に結合し、その後、細胞膜の (F) 局所的電位変化を誘発する。

- 1) 下線部 (A) について、イオン移動の駆動力はなにか、答えよ。
- 2) 下線部 (B) について、この小胞の典型的な直径として最も適切なものを、以下の選択肢から選び、答えよ。

< 選択肢 >

5 nm      50 nm      500 nm      5  $\mu\text{m}$

- 3) 下線部 (C) について、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンが果たす役割について説明せよ。
- 4) 下線部 (D) について、この現象の名称を答えよ。
- 5) 下線部 (E) の受容体には、Gタンパク質共役型とリガンド依存性イオンチャネル型がある。受容体がGタンパク質共役型であるとき、神経伝達物質結合から膜電位変化までのシグナル伝達機構について、その速さに着目して説明せよ。
- 6) 下線部 (F) について、シナプス後細胞の細胞膜に発現するイオンチャネルのイオン選択性が  $\text{Cl}^-$  選択性であった場合、膜電位変化の向きを答えよ。

## 生物物理化学

【問1】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

(i)ミトコンドリア内膜には、酸化リン酸化反応を担う複合体が存在する。(ii)複合体IはNADHから電子を受け取り、複合体IVは(iii)シトクロム *c* から電子を受け取る。電子伝達系は(iv)ATPシンターゼと共役して機能する。

- 1) 下線部(i)のミトコンドリアのクリステについて説明せよ。
- 2) 下線部(i)のミトコンドリア内に存在するDNAの変異率は、核に存在する染色体DNAの変異率より高い傾向にある。この原因として考えられることを2つ挙げよ。
- 3) 下線部(ii)について、NADHから2個の電子を受け取ると、何個の $H^+$ が複合体Iを透過するのか答えよ。
- 4) 下線部(iii)のシトクロム *c* のポリペプチド鎖と結合する化合物の名称と、その中心金属元素の名称をそれぞれ答えよ。
- 5) 下線部(iv)のATPシンターゼは、 $F_0$ 部分と $F_1$ 部分に大別できる。 $F_0$ 部分と $F_1$ 部分それぞれの構造的な特徴と役割を説明せよ。

【問2】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

植物における光合成反応で、重要な反応の1つである光エネルギー変換は、葉緑体内に存在する生体膜上の諸反応によって行われる。(i)クロロフィルなどの光合成色素が光エネルギーを吸収して、電子伝達反応によって [ア] を合成する。また、[イ] 内腔と外側の $H^+$ の電気化学的ポテンシャル差によって、(ii)ATPシンターゼが駆動し、生物エネルギーであるATPが生産される。このように光合成電子伝達鎖において生合成されたこれらの化合物は、葉緑体の [ウ] にある [エ] で(iii)炭素固定などに使われる。

一方で、光は光合成を駆動するために必要不可欠なものであるが、光合成に利用できない(iv)過剰な光エネルギーは、有毒な [オ] を生じさせ、光合成装置の破壊や細胞の機能障害を引き起こす。

- 1) 空欄 [ア] ~ [オ] 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：NADH, NADPH, 活性酸素種, シアン化合物  
クエン酸回路, カルビン回路, TCA回路  
チラコイド膜, ラグナ, ストロマ, 維管束鞘

- 2) 下線部(i)のクロロフィルについて、太陽光のエネルギーを吸収して利用できるのは、その独特な構造による。植物のクロロフィルの構造の特徴と、中心金属元素の名称をそれぞれ答えよ。
- 3) 下線部(ii)の葉緑体のATPシンターゼはミトコンドリア由来のATPシンターゼとは異なった活性制御機構がある。葉緑体のATPシンターゼ活性制御機構の特徴を答えよ。また、その生理学的意義も述べよ。
- 4) 下線部(iii)について、 $C_3$ 植物と $C_4$ 植物における炭素固定機構は異なる。 $C_4$ 植物のRubiscoに至るまでの炭素固定機構について述べよ。
- 5) 下線部(iv)の過剰な光エネルギーから光合成生物を保護するための機構を3つ答えよ。

## 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1】以下の反応式で示されるアンモニアの合成反応



が定温・定圧に保たれた流通式反応器で進行する。 $\text{H}_2$ と $\text{N}_2$ のモル比を1.00とした混合ガスを、700 K, 1.80 MPaで反応器に供給する。成分はすべて理想気体とみなすことができ、反応熱の影響は無視できる。気体定数は、 $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ である。

- 1) 反応器入口での供給ガス中の各成分濃度 $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ を求めよ。
- 2) 限定成分が完全に反応した際の全物質量の増加率 $\varepsilon$ を求めよ。
- 3) 反応器出口での $\text{H}_2$ の反応率が70.0%となる場合の流出ガス中の $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ の各成分濃度 $[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ を求めよ。

【問2】図1に示すように、体積 $V[\text{m}^3]$ の管型反応器の出口流体の一部を、反応器入口側の合流点Iに戻して新鮮な原料と混ぜることを考える。新鮮な原料の供給流量を $v_T[\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}]$ 、反応成分Aの濃度を $C_{A0}[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ 、リサイクル流量比を $R[-]$ ( $\equiv$ リサイクル流体の流量/ $v_T$ )とし、合流点Iでの成分Aの濃度を $C_{Ai}[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ 、リサイクル分岐点F後の出口での成分Aの濃度と総括反応率を、それぞれ $C_{Af}[\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}]$ 、 $x_{Af}[-]$ ( $\equiv(C_{A0} - C_{Af})/C_{A0}$ )とする。

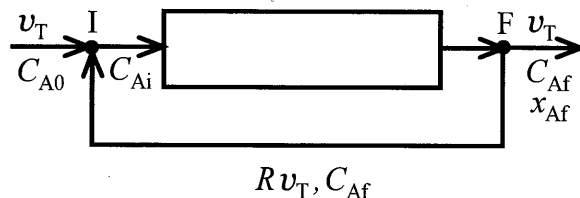


図1 リサイクル管型反応器

反応器入口の合流点 I でのリサイクル流体の混合前後の成分 A の物質収支を考えると、次式を得る。

$$v_T C_{A0} + \boxed{\text{ア}} C_{Af} = \boxed{\text{イ}} C_{Ai} \quad (1)$$

この式を  $C_{Ai}$  について整理すると、次式を得る。

$$C_{Ai} = \frac{C_{A0} + \boxed{\text{ウ}} C_{Af}}{\boxed{\text{エ}}} \quad (2)$$

ここで、リサイクル流体の混合を考慮した反応率を  $x_{Ar}[-]$  と定義し、式(2)と反応率  $x_{Af}[-]$  を用いて整理すると、次式を得る。

$$x_{Ar} = \frac{C_{Ai} - C_{Af}}{C_{Ai}} = \frac{x_{Af}}{\boxed{\text{オ}}} \quad (3)$$

また、リサイクル流体の混合を考慮した空間時間を  $\tau_r[s]$  と定義し、リサイクルがない場合の空間時間  $\tau(=V/v_T)[s]$  を用いて整理すると、次式を得る。

$$\tau_r = \frac{V}{v_T + Rv_T} = \frac{\tau}{1+R} \quad (4)$$

液相不可逆一次反応を考えると、反応速度は  $r_A = -kC_A$  ( $k [s^{-1}]$  は反応速度定数) となり、管型反応器の設計方程式として次式を得る。

$$\tau_r = -\frac{\ln(1-x_{Ar})}{k} \quad (5)$$

この式に、式(3)、(4)を代入して整理すると、次式を得る。

$$x_{Af} = \frac{1 - \boxed{\text{カ}}}{1 - \frac{R}{1+R} \boxed{\text{カ}}} \quad (6)$$

- 1) 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{カ}}$  に入る適切な文字式を答えよ。
- 2) 反応器の体積  $V=3.00 \text{ m}^3$ 、新鮮な原料の供給流量  $v_T = 6.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 、反応速度定数  $k = 3.00 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  である。リサイクル流量比  $R = 2.00$  の場合の総括反応率  $x_{Af}$  を求めよ。
- 3) 設問 2) と同じ条件で、総括反応率  $x_{Af} = 0.750$  となるリサイクル流量比  $R$  を求めよ。ただし、 $R$  の有効数字は 1 桁でよい。
- 4) 流量比  $R=0$  と  $R = \infty$  の場合の設計方程式は、それぞれある理想反応器の式と一致する。各条件での理想反応器の名称を用いて、リサイクル反応器の特徴を述べよ。

## 機械的単位操作

【問1】流体中を運動する粒子に関する以下の文章を読み、設問1)～6)に答えよ。なお設問2)～3)においては導出過程も記すこと。

ある流体で満たされた容器内において、孤立した円柱状粒子が、図1に示すように、電場や磁場などの外部からの力によって一定速度  $U$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] で水平に移動している。ただし、流体の密度  $\rho_F$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] と流体の粘度  $\mu$  [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ] は十分に小さく、粒子には回転運動など、水平運動以外の運動は起きないものとする。

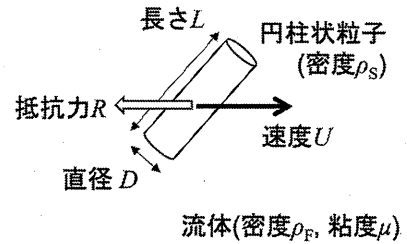


図1 流体中を移動する円柱状粒子

この円柱状粒子には、移動方向とは反対方向の抵抗力  $R$  [ $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ] が作用する。ただし、流体中における円柱状粒子の拡散、重力、浮力の影響は無視してよいものとする。円柱状粒子の直径と長さはそれぞれ  $D$  [ $\text{m}$ ] と  $L$  [ $\text{m}$ ] である。また、円柱状粒子の密度は  $\rho_S$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ] とする。

流体中を移動する物体が受ける抵抗力の起源は、物体の進行方向と逆向きにはたらく摩擦力にある。このような場合、流体内を動く粒子に作用する摩擦力は主に粒子の移動速度に依存し、 の密度には依存しない。

上述の条件において、円柱状粒子に作用する抵抗力を式(1)に示すように、無次元係数  $K$  と指数  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5, \alpha_6$  を用いて、べき関数のかたちで表す。

$$R = K \cdot D^{\alpha_1} \cdot L^{\alpha_2} \cdot \rho_S^{\alpha_3} \cdot \rho_F^{\alpha_4} \cdot \mu^{\alpha_5} \cdot U^{\alpha_6} \quad (1)$$

ただし、粒子にはたらく摩擦力は  の密度に依存しないので、 は 0 と表すことができる。与えられた単位をもとに次元解析を行うと、式(2)で表すことができる。

$$R = K \cdot D^{\alpha_1} \cdot L^{\text{ウ}} \cdot \rho_S^{\text{エ}} \cdot \rho_F^{\text{オ}} \cdot \mu^{\alpha_5} \cdot U^{\text{カ}} \quad (2)$$

ここで、 Buckingham の  $\pi$  定理に基づくと、次元解析によって得られる無次元数を予測することができる。式(2)を書き換えると、3種の無次元数が含まれる式(3)を得ることができる。

$$\left( \frac{R}{\text{キ}} \right) = K \cdot \left( \frac{L}{D} \right)^{-\alpha_1} \left( \frac{\text{ク}}{\mu} \right)^{\text{ケ}} \quad (3)$$

このように式(3)には粒子形状に関わる因子が含まれており、円柱状粒子が受ける抵抗力が円柱状粒子の  にも依存することがわかる。



- 1) 空欄  と  に当てはまる適切な語句を以下の語群よりそれぞれ選び、答えよ。  
[語群] 粒子, 流体, 懸濁液,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$ ,  $\alpha_6$
- 2) 指数  $\alpha_1, \alpha_5$  を用いて空欄  ~  に当てはまる適切な文字式または数字を記せ。
- 3) 空欄  ~  に当てはまる適切な文字式を記せ。
- 4) 空欄  に当てはまる適切な語句として、粒子形状因子の1つである  $L/D$  を表す語句を答えよ。
- 5) 一様な電場を印加した流体中において、電気泳動する球状粒子を考える。密度  $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 粘度  $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  の流体中において、直径  $30 \text{ }\mu\text{m}$  の球状粒子 (粒子密度  $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) を光学顕微鏡で観察したところ、球状粒子が一定速度  $100 \text{ }\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  で移動していた。このときの粒子レイノルズ数 ( $Re$ ) を有効数字2桁で求めよ。ただし、流体中における球状粒子の拡散、重力、浮力の影響は無視してよいものとする。
- 6) 次に、電場等の外部から受ける力がなく、抵抗力と浮力を受けながら、重力によって自由沈降する球状粒子を考える。いま、粒子径  $d_p$ , 粒子密度  $\rho_p$  の球状粒子が、密度  $\rho_f$ , 粘度  $\mu$  の流体中をある速度  $u$  で自由沈降している。この球状粒子に作用する抵抗力の抵抗係数を  $C_D$ , 重力加速度の大きさを  $g$  としたときの運動方程式を適切な文字を用いて書き表せ。ただし、運動方程式中の時間は  $t$  で表現すること。ここで、流体中における球状粒子の拡散の影響は無視してよいものとする。

【問2】ゴムの弾性に関する以下の文章を読み、設問1)～3)に答えよ。

ある試料に力を加えたとき、その伸びは可逆的に変化する。いま、試料を力  $f$  [ $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ]で引っ張ると試料の長さが  $dL$  [ $\text{m}$ ]だけ伸びた。試料の体積  $V$  [ $\text{m}^3$ ]、エントロピー  $S$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ]、圧力  $p$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ]、温度  $T$  [ $\text{K}$ ]を用いれば、試料の長さが  $dL$  [ $\text{m}$ ]だけ伸びたときの内部エネルギー変化  $dU$  [ $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ]についてのエネルギー収支式は、

$$dU = TdS - \boxed{\text{あ}} + \boxed{\text{い}} \quad (1)$$

となる。

ゴム状態の高分子は一般に、一定温度下において変形するとき（その変形が大きな変形でなければ）高分子の体積はほとんど変化しない。したがって、内部エネルギー変化は、近似的に次式のように表すことができる。

$$dU = TdS + \boxed{\text{い}} \quad (2)$$

一定温度下で試料を変形させたときに、試料の体積に変化が生じなければ、内部エネルギーは  $\boxed{\text{う}}$  ため、試料を引っ張る力  $f$  は次式で与えられる。

$$f = \boxed{\text{え}} \quad (3)$$

1) 空欄  $\boxed{\text{あ}}$ 、 $\boxed{\text{い}}$ 、 $\boxed{\text{え}}$  に当てはまる適切な文字式を答えよ。

2) 空欄  $\boxed{\text{う}}$  に当てはまるものとして最も適切なものを次の語群から選び、答えよ。

[語群] 増大する、減少する、変化しない

3) 次の選択肢のうち誤っているものをすべて選び、その記号を答えよ。

- 高分子からなるゴムの弾性は、高分子鎖の動きを架橋構造によって抑えることで発現する。
- ゴム弾性は、伸ばしていない状態にあるゴムのエントロピーと、ゴムに力を加えて伸ばした状態にあるエントロピーの違いによって発現する。
- ゴム状態にある高分子の弾性率は、高温になるほど高くなる。
- ゴム状態にある高分子を急に引っ張って断熱的に伸張させると、その高分子の温度は低くなる。

## 分離工学

【問1】 メタノール-水2成分系混合溶液（メタノール水溶液）をフラッシュ蒸留装置にて分離する。以下の設問1)～3)に答えよ。なお、それぞれの物質の蒸気圧 ( $P$  [kPa]) の温度 ( $T$  [K]) 依存性はアントワン式 (式 (1)) で算出でき、アントワン定数は表1で与えられている。また、メタノール水溶液を理想溶液と見なし、ラウールの法則が成り立つとしてよい。導出過程を示し、数値を求める際には、有効数字3桁とせよ。

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

表1 アントワン定数

物質	A [-]	B [K]	C [K]
メタノール	あ	$-1.58 \times 10^3$	-33.4
水	7.06	$-1.65 \times 10^3$	-46.8

1) メタノールの大気圧 (101.3 kPa) での沸点は 352 K である。表1中の空欄 あ を求めよ。

2) メタノール水溶液の温度  $T = 340$  K での相対揮発度  $\alpha_{(340K)}$  を求めよ。

3) 60 mol% のメタノール水溶液を、図1のフラッシュ蒸留装置に  $F = 100 \text{ mol h}^{-1}$  で供給し、メタノール組成  $x_D = 0.700$  の留出液を得たい。留出液流量  $D$  [mol h<sup>-1</sup>], 缶出液流量  $W$  [mol h<sup>-1</sup>], 缶出液中のメタノール組成  $x_W$  をそれぞれ求めよ。なお、相対揮発度は温度によらず一定であるとして、設問2)で求めた値を用いよ。なお、分離器内は大気圧である。

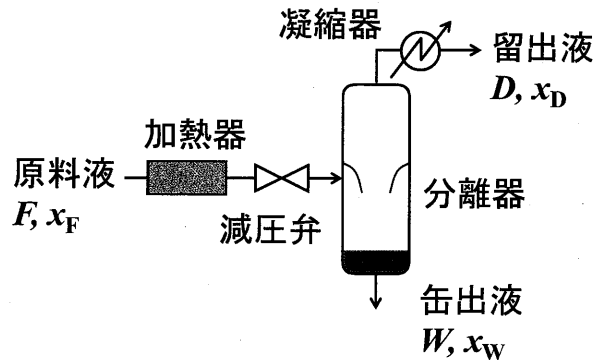


図1 フラッシュ蒸留装置

【問2】 気液界面近傍の濃度分布に関する次の文章を読み、以下の設問1)～2)に答えよ。

気相または液相に存在する物質は、濃度が不均一であれば濃度の高い方から低い方へ拡散し均一になろうとする。ガスまたは液が静止している場合でも、分子自身の運動により拡散が生じる。いま、ガスAのz方向のみの拡散（一次元拡散）を考える（図2）。拡散方向に垂直な単位面積当たりの分子拡散速度  $N_A$  [mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>] は、ガスAの拡散方向の濃度勾配に比例する。

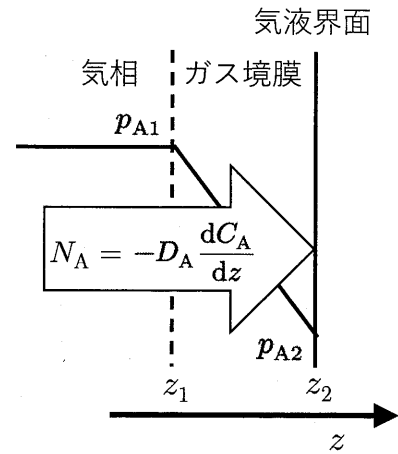


図2 気相のガスAの拡散

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dz} \tag{2}$$

この関係を  の法則といい、右辺の比例係数  $D_A$  [m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>] を気相（あるいは液相）の分子拡散係数と呼ぶ。ガスAが理想気体であり水溶液の濃度を  $C_A$  [mol m<sup>-3</sup>] とし、z方向に定常拡散しているとする。式(2)に式(3)を代入し、気相であるため式(2)中の  $D_A = D_{A,G}$  とし、 $z = z_1$ ,  $p_A = p_{A1}$  から  $z = z_2$ ,  $p_A = p_{A2}$  で積分すると式(4)を得る。

$$C_A = \frac{p_A}{RT} \tag{3}$$

$$N_A = \frac{D_{A,G}}{RT} \frac{\text{う}}{\text{え}} \tag{4}$$

液相においても同様に、式(2)中の  $D_A = D_{A,L}$  とし、 $z = z_1$ ,  $C_A = C_{A1}$  から  $z = z_2$ ,  $C_A = C_{A2}$  で式(2)を積分すると式(5)を得る。

$$N_A = D_{A,L} \frac{\text{お}}{\text{か}} \tag{5}$$

ここで、図3のように二重境膜説が成立している系について考える。気液界面の両側にはそれぞれ境膜厚さ  $\delta_G$ ,  $\delta_L$  のガス境膜および液境膜が存在しており、ガスAはこの境膜を通して液本体へ拡散す

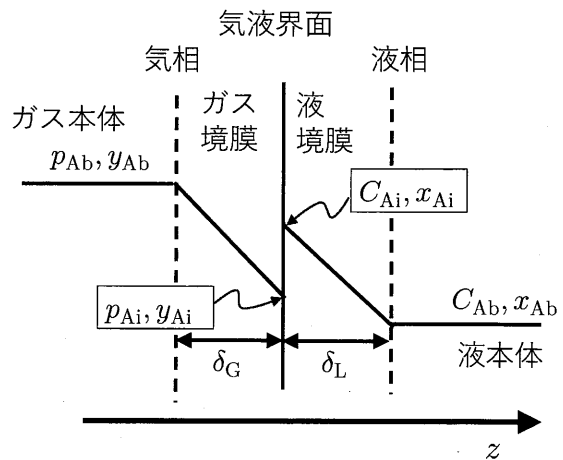


図3 二重境膜説による気液界面近傍の濃度分布

る。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い。気相は理想気体であり、ガスAが溶解した水溶液が理想溶液であるとすれば、気相のガスAのモル分率  $y_{A1}$  は、ガスAの分圧  $p_{A1}$  と全圧  $p_T$  を用いて  $p_T y_{A1} = p_{A1}$  で表すことができる。また、図3に示す気液界面での濃度分布に示すように、ガス境膜厚さは  $\delta_G$ 、 $p_{A1} = p_{Ab}$  および  $p_{A2} = p_{Ai}$  である。このときのモル分率をそれぞれ  $y_{Ab}$  および  $y_{Ai}$  とすると、式(4)は式(6)となる。

$$N_A = \frac{D_{A,G}}{RT} \boxed{\text{き}} \frac{\boxed{\text{く}}}{\boxed{\text{け}}} = k_y \boxed{\text{く}} \quad (6)$$

ここで、 $k_y$  は気相のモル分率基準の物質移動係数である。

また、溶液全体のモル密度  $C_T$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] は、成分Aのモル分率が十分小さい場合には、水のモル密度に等しい ( $C_T = \rho_{\text{water}} / M_w$ ) としてよい。なお、 $M_w$  は水の分子量18.0、 $\rho_{\text{water}} = 1.00 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ とする。この場合、水溶液中のガスAの濃度  $C_{A1}$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] と液相中のガスAのモル分率  $x_{A1}$  の関係は、 $C_T x_{A1} = C_{A1}$ となる。図3に示すように、液境膜厚さは  $\delta_L$ 、 $C_{A1} = C_{Ai}$  および  $C_{A2} = C_{Ab}$  である。このときのモル分率をそれぞれ  $x_{Ai}$  および  $x_{Ab}$  とすると、式(5)は式(7)となる。

$$N_A = D_{A,L} \boxed{\text{こ}} \frac{\boxed{\text{さ}}}{\boxed{\text{し}}} = k_x \boxed{\text{さ}} \quad (7)$$

$k_x$  は液相のモル分率基準の物質移動係数である。

- 1) 文章中の空欄  $\boxed{\text{い}} \sim \boxed{\text{し}}$  に入る適切な語句または文字式を答えよ。
- 2) 298 K, 大気圧 (101.3 kPa) で空気に含まれる  $\text{CO}_2$  を水で吸収させることを考える。水を吸収液として空気の  $\text{CO}_2$  を吸収除去する装置において、気相および液相の境膜厚さ  $\delta_G, \delta_L$  はそれぞれ  $4.64 \times 10^{-3} \text{ m}$ ,  $6.52 \times 10^{-3} \text{ m}$  であることがわかっている。また、空気、水における  $\text{CO}_2$  の相互分子拡散係数  $D_{\text{CO}_2,G}$ ,  $D_{\text{CO}_2,L}$  はそれぞれ、 $2.10 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $1.80 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  である。

気相のモル分率基準の物質移動係数  $k_y$  および液相のモル分率基準の物質移動係数  $k_x$  を、それぞれ有効数字3桁で求めよ。

【問3】 図4に101.3 kPa, 25 °Cにおける酢酸（溶質）+ベンゼン（溶媒）+水（抽剤）の相図を示す。図中には、ベンゼンを主とする相（ベンゼンリッチ相）の酢酸重量比ならびに水を主とする相（水リッチ相）の酢酸重量比がプロットされており、両相の組成が等しくなる点（プレートポイント）が示されている。また、両相の酢酸重量比から作成した共役線が示されている。酢酸24 wt%を含むベンゼン溶液 3.0 kg に 1.5 kg の水を加え酢酸を抽出した。ここで、抽剤の水には酢酸は含まれていない。以下の設問1)～6)に答えよ。なお、数値を求める際には、有効数字2桁とせよ。

- 1) 酢酸 24 wt%を含むベンゼン溶液 3.0 kg に 1.5 kg の水を加えた場合の、混合溶液全体中に占める酢酸の重量比  $x_M$  [wt%] を求めよ。
- 2) 抽出液の酢酸の重量比  $y$  [wt%] を求めよ。
- 3) 抽残液の酢酸組成  $x$  [wt%] を求めよ。
- 4) 抽出液量  $E$  [kg] を求めよ。
- 5) 抽残液量  $R$  [kg] を求めよ。
- 6) 抽出液に抽出された酢酸の抽出率（抽出率 = 抽出液の酢酸量 / 供給液の酢酸量）を求めよ。

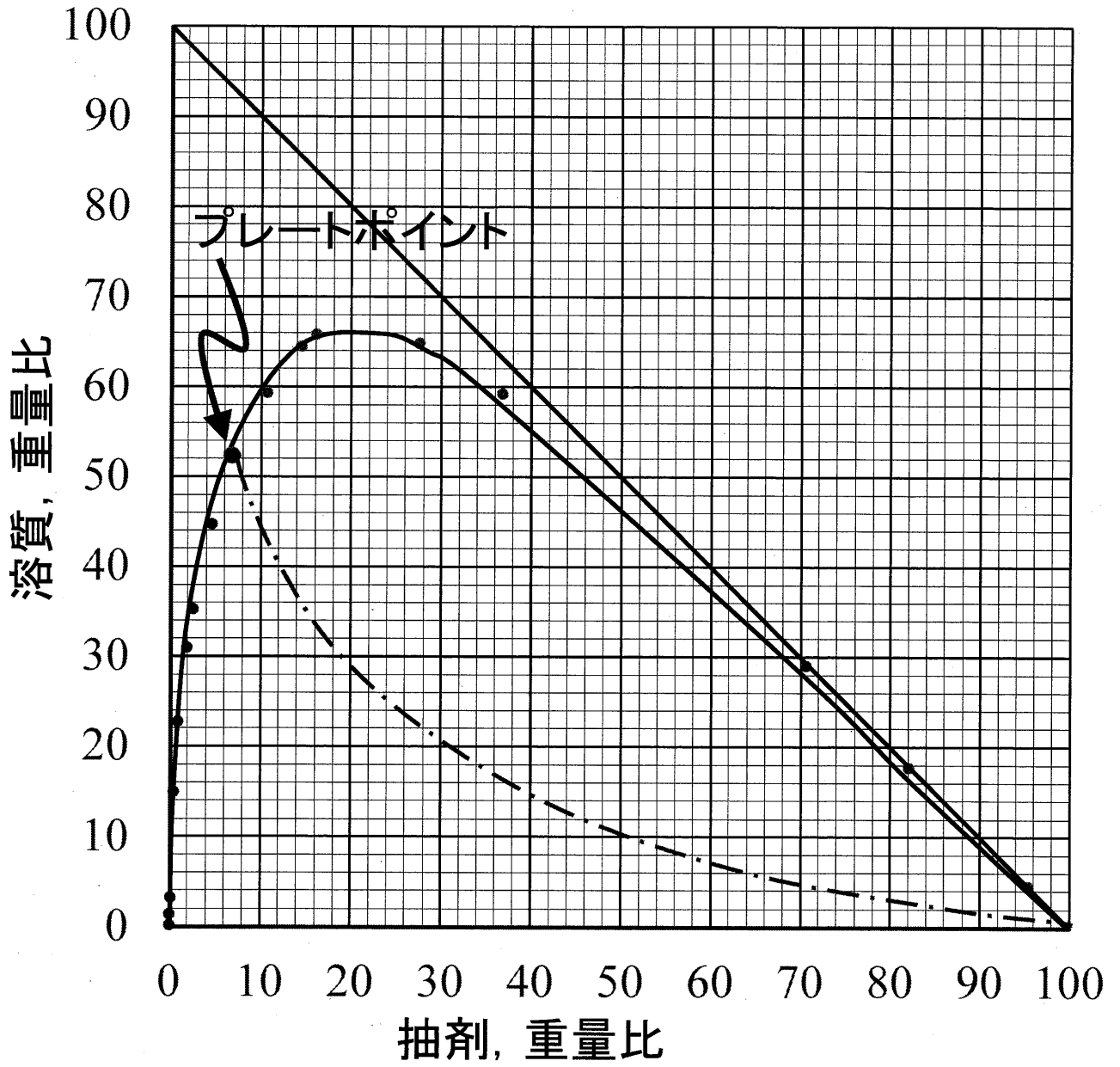


図4 101.3 kPa, 25°Cにおける酢酸 (溶質) + ベンゼン (溶媒) + 水 (抽剤) の液液平衡

## プロセスシステム

【問1】以下の用語群 (i)–(iii) から1つを選び、用語自体と、示されたキーワードをすべて用いて、250–300文字程度で内容を説明せよ。キーワードを用いる順序は問わない。文章を補足する図を1つ用いて説明してもよい。

(i) お金の時間的価値 (Time value of money)

キーワード：内部収益率 (IRR), 正味現在価値 (NPV), 割引率

(ii) ピンチ解析 (Pinch analysis)

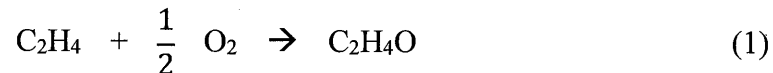
キーワード：ストリーム, 与熱流体, 受熱流体, 最小用役, 熱複合線図,  $\Delta T_{\min}$ , 縦軸, 横軸

(iii) 最適化 (Optimization)

キーワード：目的関数, 制約条件, 設計変数, モデル変数, 自由度

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

エチレンは、空気中の酸素による酸化でエチレンオキシドへと変換される。



その際、下記の副反応も起きる。



フィードストリーム1 (FS1, 21mol% O<sub>2</sub>, 79mol% N<sub>2</sub>)とフィードストリーム2 (FS2, 100mol% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)が10:1のモル比で混合されて、フィードストリーム3 (FS3)となる。FS3はリサイクルストリーム2 (RS2)と合流したのちに、フィードストリーム4 (FS4)として反応器に供給される。反応器に供給されるエチレンのうち、40%が反応(1)で消費され、20%は反応(2)により二酸化炭素と水になり、残りは未反応で反応器を出る。反応器出口ストリーム(RO)から、エチレンオキシドと水のみが全て分離されて製品ストリーム(Prod)となり、残りは全て回収されリサイクルストリーム1 (RS1)となる。RS1の一部は、システム内における化学種の蓄積を防ぎ定常運転を達成するため、パージストリーム(PurS)として分流し系外に排出、残りはRS2となる。

供給されるエチレンのモル流量を10 kmol/hとして、ストリームの各化学種のモル流量を表1に整理する。FS4中のエチレン、酸素、窒素、二酸化炭素のモル流量をそれぞれ  $k$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$  とおく。また、パージ操作におけるモル流量の比を  $\text{RS2} : \text{PurS} = r : (1-r)$ ,  $0 < r < 1$  とする。

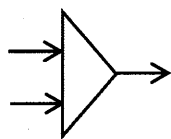


表1 ストリームの各化学種のモル流量

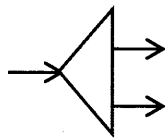
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
FS1	0	21	79	0	0	0
FS2	10	0	0	0	0	0
FS3	10	21	79	0	0	0
FS4	$k$	$l$	$m$	0	$n$	0
RO	(ア)	(エ)	$m$	(ケ)	(コ)	(ス)
RS1	(ア)	(エ)	$m$	0	(コ)	0
RS2	(イ)	(オ)	(キ)	0	(サ)	0
PurS	(ウ)	(カ)	(ク)	0	(シ)	0
Prod	0	0	0	(ケ)	0	(ス)

表中の単位: kmol/h

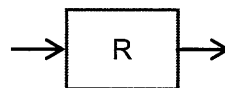
- 1) このプロセスのプロセスフロー図を答案用紙上に描け。その際、下記のような記号を用い、文中に記載のあるストリーム名(FS1などの略記法)をすべて図中に書き込め。



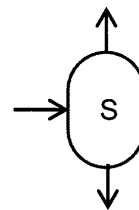
混合・合流器



分流器



反応器



分離器

- 2) 表1の空欄(ア)～(ス)に該当する各ストリームの化学種の流量を、 $k, l, m, n, r$ を用いてそれぞれ適切な文字式で示せ。
- 3) パージストリームを設けない場合、システム内に蓄積する化学種をすべて答えよ。
- 4) プロセスシステムが定常運転できると仮定し、パージストリームで失われるエチレンの量が、FS2で供給されるエチレンの8%とするとき、 $r$ を小数点以下3桁まで決定せよ。その際、計算の過程も整理して示せ。

【問3】 以下の文章を読み、設問1)～5)に答えよ。

プロセスの制御を行う際に、しばしば、外乱に対する対応が必要な場合が生じる。例として、組成の異なる2つの溶液をタンクに供給して混合し、タンクから流出させる溶液の組成を所定の値に制御するプロセスを考える。一方の溶液の流量を調節して制御を行う場合、他方の溶液の流量が一定であれば、制御は比較的容易である。しかし、他方の溶液の流量が変化する場合には、この変化はプロセスに対して外乱として作用するため、制御が難しくなる。

外乱があるプロセスにおいては、設定値に対してだけでなく、外乱に対してもプロセスを安定に操作することが求められる。図1に、外乱があるプロセスをフィードバック制御する場合のブロック線図の例を示す。 $G_c$ ,  $G_v$ ,  $G_p$ ,  $G_m$ ,  $G_d$ はそれぞれ調節計、制御要素、プロセス、センサー、外乱に対する伝達関数である。このうち、 $G_c$ ,  $G_v$ ,  $G_p$ は以下のように与えられる。なお、 $K_c$ は比例ゲイン、変数 $s$ は複素数である。

$$G_c = K_c, \quad G_v = \frac{1}{5s + 1}, \quad G_p = \frac{1}{2s + 1}$$

このプロセスについて、設定値 ( $Y_{sp}$ ) および外乱 ( $D$ ) の両方に対して、出力 ( $Y$ ) を安定に制御することを考える。

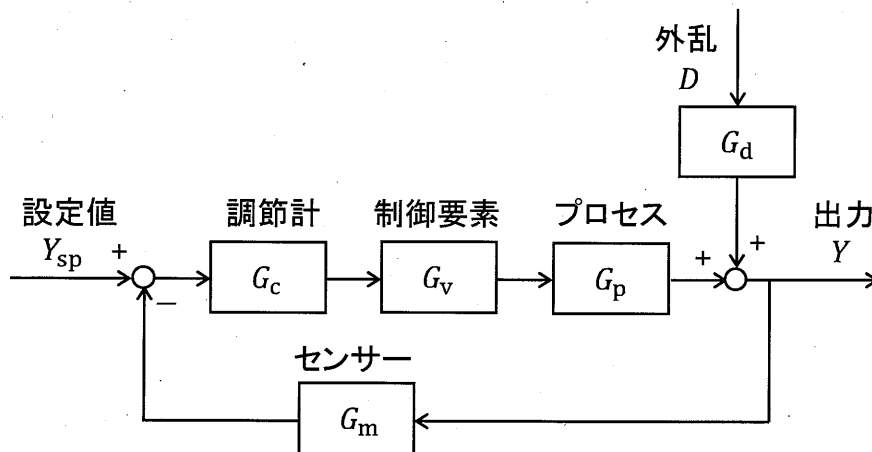


図1 外乱があるプロセスのフィードバック制御系

- 1) 外乱がない場合 ( $D = 0$ ) の設定値 $Y_{sp}$ と出力 $Y$ との関係を表す伝達関数を求めよ。
- 2) 外乱がない場合 ( $D = 0$ )、センサーの伝達関数 $G_m$ が以下のように与えられるとき、プロセスが安定に動作する $K_c$ の範囲を求めよ。なお、 $K_c > 0$ とする。

$$G_m = 1$$

- 3) 設問 2) においてセンサーの応答による遅れを無視することができず、伝達関数  $G_m$  が以下で与えられるとき、プロセスが安定に動作する  $K_c$  の範囲を求めよ。なお、 $K_c > 0$  とする。

$$G_m = \frac{1}{s+1}$$

- 4) 外乱がある場合 ( $D \neq 0$ ) の外乱  $D$  と出力  $Y$  との関係を表す伝達関数を求めよ。
- 5) 外乱があるプロセスでは、設定値に対して最適な応答をするように調節計の値を決めても、外乱に対して最適な応答をするとは限らない。逆も同様に、外乱に対して最適な応答をするように調節計の値を決めても、設定値に対して最適な応答をするとは限らない。このような場合には、新たに補償要素を加え、調節計とは独立して設定できるようにした制御系が用いられる。これを 2 自由度制御系という。その場合、補償要素  $F$  をどのように加えれば良いか、ブロック線図を描いて示せ。また、その場合の入出力関係の伝達関数、すなわち設定値  $Y_{sp}$  と出力  $Y$  との関係を表す伝達関数および外乱  $D$  と出力  $Y$  との関係を表す伝達関数を示せ。そして、調節計と補償要素を独立して設定できることを、入出力関係の伝達関数を用いて説明せよ。