

令和5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 I, II を読み, 以下の設問に答えよ。

I. 発光ダイオード (LED) は半導体の p-n 接合部に電圧を印加して作動させる発光素子で, n 型半導体を移動する電子と p 型半導体を移動する が接合部で することによって消滅し, 発光する。実用化されている白色 LED には,

- ①青色 LED と黄色蛍光体
- ②紫外 LED と青色蛍光体, 蛍光体, 赤色蛍光体
- ③青色 LED, LED, 赤色 LED

の3通りの組み合わせがある。

II. 多くの酸化物磁性体では, 磁性イオンの磁気モーメントは, 酸化物イオンを介在した 相互作用により配列する。磁気モーメントが平行に揃うか, 反平行に揃うかは, 磁性イオンの電子配置や によって決まる。スピネル型構造は一般に $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ の化学式で表される酸化物の代表的構造であり, サイズの大きな酸化物イオンがつくる充填構造の四面体空隙と八面体空隙にカチオンが位置する。四面体位置と八面体位置への2価カチオンと3価カチオンの分布の仕方によって, 正スピネルと逆スピネル, さらににはその中間の混合スピネルが存在する。スピネル型フェライトの多くはフェリ磁性を発現する。

- 1) ~ に適切な語句を入れよ。
- 2) 発光ダイオードは最初に赤色で実現され, その後, 黄色, 橙色が登場したが, 白色 LED の実現には長い年月を要した。その理由について, 知るところを記せ。
- 3) ①の白色 LED に用いられる蛍光体には, どのような特徴が要求されるか。固体の電子構造の視点から述べよ。
- 4) ①の白色 LED は②, ③に比べ構成が簡単で光の強度も強く, 広く普及しているが, 演色性の点で問題がある。その問題とは何か。
- 5) 八面体結晶場における $3d^1 \sim 3d^9$ イオンの d 軌道の電子配置を示せ。
- 6) 正スピネル, 逆スピネル, 混合スピネルとなる酸化物を1つずつあげよ。
- 7) フェリ磁性体とはどのような磁性体か。磁気モーメントの配列の観点から説明せよ。
- 8) $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 固溶体の四面体位置と八面体位置のイオン分布を示し, 化学式あたりの磁気モーメントの大きさが置換量 x によってどのように変化するかを論ぜよ。

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】式 (1)~(3) に、銅イオンとヨウ化物イオンの酸化還元反応および沈殿反応に関わる平衡の式を示す。以下の設問に答えよ。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。また、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。



- 式 (1)~(3) の標準反応ギブズエネルギー $\Delta G_1^{\circ}, \Delta G_2^{\circ}, \Delta G_3^{\circ}$ を標準電極電位 E_1°, E_2° 、平衡定数 K_3 を用いて、それぞれ表せ。必要であれば F, T 、および R を用いてよい。
- $\Delta G_1^{\circ}, \Delta G_2^{\circ}, \Delta G_3^{\circ}$ の関係を等式で表せ。
- $E_1^{\circ} = 0.150 \text{ V}$ 、 $K_3 = 1.30 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2$ 、 $T = 298 \text{ K}$ であるとき、 E_2° の値を求めよ。
- さらに I^{-} が過剰に存在する条件下で Cu^{2+} と I^{-} の間で酸化還元反応が起こり、 CuI が沈殿する場合を考える。このとき、以下の式 (4) で左向きに反応が進行し三ヨウ化物イオン I_3^{-} が生成する。



Cu^{2+} と I^{-} が反応して CuI が沈殿する反応の全反応式 (5) を、式 (1)~(4) を用いて表せ。

- 上記 4) で求めた反応式 (5) の標準起電力 E_5° の値を求めよ。また、この反応が標準状態で自発的に進行するかどうかを理由とともに述べよ。

【問2】銅の製錬について以下の文章を読み、1)～6)の設問に答えよ。

製錬に用いられる銅鉱石は、主に である。銅1%前後の銅鉱石を銅20～30%の銅精鉱にするために、選鉱を行う必要がある。この選鉱は、(a) 浮遊選鉱法によってきわめて効果的に行われる。銅精鉱から40～50%の銅成分を得るプロセスを溶錬という。溶錬では、溶鉱炉に銅精鉱、コークス、ケイ石や石灰を加え、空気を吹き入れて高温で装入物を溶解し、製銅工程で使われる Cu_2S や FeS から成る とセメント原料等に使われる酸化鉄や二酸化ケイ素を主成分とする に分離する。(b) 製銅工程は、特に Cu_2S に溶剤としてケイ石を加えたものを空気とともに自溶炉に吹き込み、粗銅を得る。電解精製では、成型された粗銅(銅の含有量98～99%)を とし、純銅板を として、 CuSO_4 溶液中で電気分解する。最終的に、純度の非常に高い電気銅を得る。(c) 粗銅中には各種の不純物が含まれているが、電解精製において銅よりイオン化傾向の小さな金属はカチオンにならず沈殿する。

- 1) に適切な鉱石名を書け。また、その化学式を書け。
- 2) 下線部(a)のプロセスについて説明せよ。
- 3) と に適切な語句を書け。
- 4) 下線部(b)の製銅反応について、化学反応式を書け。このとき各物質の状態(g), (l), (s)も化学反応式中に示せ。
- 5) と に適切な語句を書け。また、 と で起こる反応について化学反応式を書け。
- 6) 下線部(c)の沈殿物のことを何と呼ぶか答えよ。また、この沈殿物に含まれる金属元素の例を1つ挙げよ。

【問3】重金属排水の処理技術一般について、1)～3)の設問に答えよ。

- 1) 重金属排水の処理に使われるアルカリ剤の例を3つ挙げ、各々を化学式で答えよ。
- 2) 共沈法で使われる共沈剤の例を1つ挙げよ。また、共沈現象について溶解度の観点から説明せよ。
- 3) フェライト法についてその原理も含めて説明せよ。

物性論

【問1】以下の文章を読んで、設問1)～6)に答えよ。

$\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_p-\text{H}$ で表されるポリエン化合物 ($p = 1$:エチレン, $p = 2$:ブタジエン) の電子遷移を考える。この化合物の紫外可視域での吸収スペクトルには π 電子の励起による吸収帯が現れる。この吸収帯の起源を理解するために、当該 π 電子を、図1のような

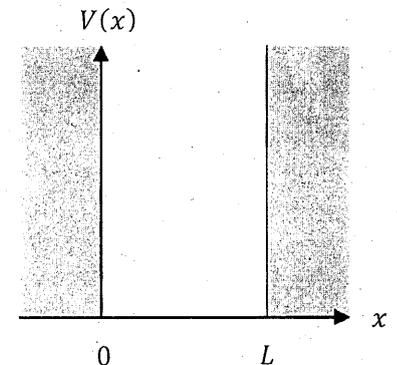


図1

(分子鎖長に相当する)長さ L の (x 軸に沿った) 一次元の井戸型ポテンシャル $V(x)$ ($x < 0$ および $x > L$ で $V(x) = \infty$, $0 < x < L$ で $V(x) = 0$) の中を自由に運動する電子として扱い、電子軌道間での遷移について考察してみよう。

1) 上述の系での電子の波動関数 $\varphi(x)$ につき、 $\varphi(0) = 0$ かつ $\varphi(L) = 0$ としたとき、

$0 < x < L$ における

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\varphi}{dx^2} + E\varphi = 0 \quad (1)$$

の解を

$$\varphi = A \sin(\alpha x) \quad (2)$$

の形で表したときの α を、 L を用いて書き表せ。

2) 規格化定数 A を、 L を用いて書き表せ。

- 3) 量子数を m, n とする2つの電子軌道の波動関数をそれぞれ φ_m, φ_n とすると、両軌道間の遷移モーメント μ_{mn} は、

$$\mu_{mn} = e \int_0^L \varphi_m^* x \varphi_n dx \quad (3)$$

となる。式(3)に、式(1)の解として求めた波動関数を代入すると、

$$m \text{ と } n \text{ との差が偶数の場合: } \mu_{mn} = 0 \quad (4)$$

$$m \text{ と } n \text{ との差が奇数の場合: } \mu_{mn} = \frac{2eL}{\pi^2} \left(\frac{1}{(n+m)^2} - \frac{1}{(n-m)^2} \right) \quad (5)$$

であることがわかる。式(4)と式(5)を導出せよ。

- 4) $m = N, n = N + 1$ のときの $N \gg 1$ での遷移モーメント $\mu(N, N + 1)$ を、 L を用いて書き表せ。
- 5) 上記4) で得た結果に基づき、 $N \rightarrow N + 1$ の電子遷移の強度と、ポリエンの分子鎖長との関係を述べよ。
- 6) 最高占有軌道から最低空軌道への電子遷移が、その他の電子軌道間での遷移よりも起こりやすいことを、式を用いて示せ。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

二酸化チタン(TiO_2)では、図2(a)の単位格子に示すように、 Ti^{4+} イオン(○)に最近接で6つの O^{2-} イオン(●)が結合した6配位多面体が局所的に形成されており、 TiO_2 をこの6配位多面体が周期的に連結したものとみなせる。配位子場理論に基づく、多面体中の各分子軌道どうしが、 TiO_2 では、さらに結晶全体に広がった分子軌道となり、図2(b)に示すように、主に $\text{O}2p$ 軌道からなる結合に関わるバンド(エ)と $\text{Ti}3d$ 軌道からなる電気伝導性に関わるバンド(オ)を形成する。(A) TiO_2 は基本的に絶縁体であるが、酸素欠損によって、キャリアとして電子が支配的なn型半導体となる。また、紫外光を照射すると、(B)水の光分解や有機物の光酸化などの光触媒作用を示す。

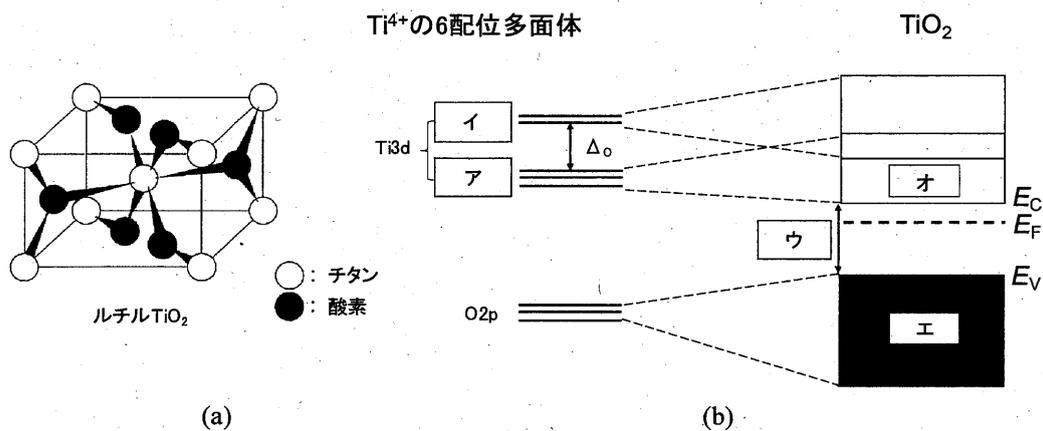


図2 : (a) ルチル型 TiO_2 の単位格子, (b) 6配位多面体の配位子場分裂と $\text{O}2p$ 軌道および TiO_2 のバンド構造の模式図。 E_V と E_C は、それぞれ [エ] と [オ] のバンド端のエネルギーである。

- 1) 図および文章中の [ア] ~ [オ] に入る最も適切な語句を答えよ。このうち [ア] と [イ] には、正八面体型の6配位多面体で分裂した $\text{Ti}3d$ 軌道の対称種を答えよ。
- 2) TiO_2 は可視光に対し透明である。その理由を答えよ。参考までに、 O と Ti 原子の軌道エネルギー (eV) を表1に示す。

表1 : O と Ti 原子の軌道エネルギー

| O | Ti |
|---------------|---------------|
| [2s] 34.02 eV | [3d] 11.04 eV |
| [2p] 16.72 eV | [4s] 6.04 eV |

- 3) 下線(A)に関連して、十分に低い温度であれば、図2(b)中の半導体のフェルミレベル E_F は電子の化学ポテンシャルとみなして良い。電子濃度を n 、 E_F が E_c となる電子濃度を N_c として、n型半導体における E_F を E_c 、 N_c および n を用いて表せ。ただし、絶対温度を T [K]、ボルツマン定数を k_B とする。
- 4) 下線(B)に関連して、硫酸ナトリウム水溶液を電解質溶液として、 TiO_2 電極と Pt 電極で図3のような簡易的な電気化学セルを形成し、 TiO_2 電極に紫外線を照射したところ、光電流が流れ、水が光分解して両電極から気泡が発生した。
- i) 抵抗に流れた光電流の向きを右、左で答えよ。また、酸素は TiO_2 電極と Pt 電極のどちらで主に発生したか。
- ii) i)で答えたその理由を述べよ。

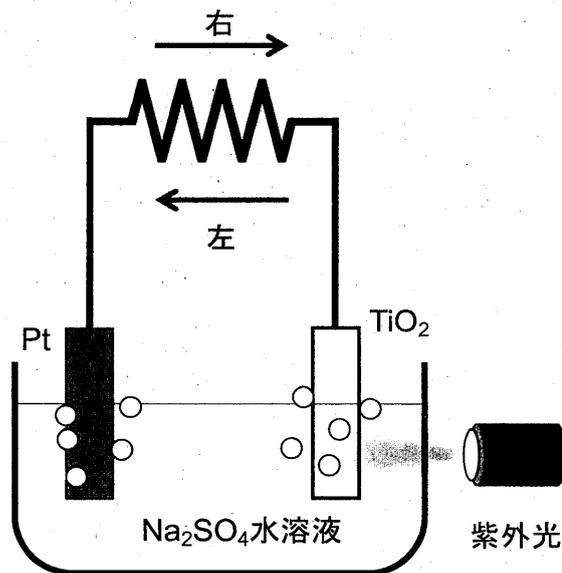


図3 : TiO_2 電極と Pt 電極からなる電気化学セルの模式図

②有機化学分野

4.物理有機化学

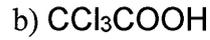
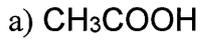
5.有機合成化学

6.高分子化学

物理有機化学

【問1】 分子の酸・塩基性について、1) ~ 4) に答えよ。

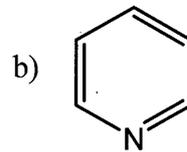
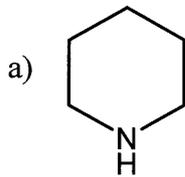
1) 化合物 a), b) について、より強い酸はどちらか、記号で答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。



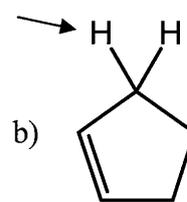
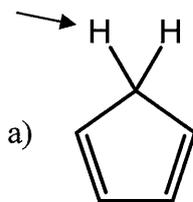
2) 化合物 a), b) について、より強い酸はどちらか、記号で答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。



3) 化合物 a), b) について、より強い塩基はどちらか、記号で答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。



4) 化合物 a), b) について、矢印で示した水素原子のうち強い酸であるのはどちらか、記号で答えよ。また、その理由を簡潔に説明せよ。



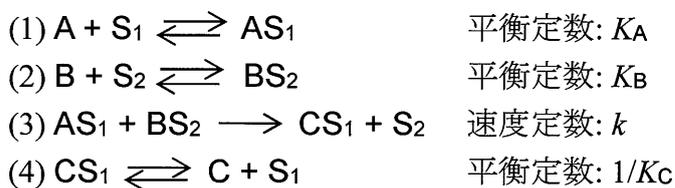
【問2】ジクロロシクロヘキサンについて、1)～3)に答えよ。

- 1) 以下に示したモノクロシクロヘキサンの例にならって、不斉炭素原子をもたないジクロロシクロヘキサンのすべてを立体構造がわかるように書け。



- 2) 1,3-ジクロロシクロヘキサンのシス体およびトランス体について、最も安定な配座異性体の立体構造を書け。また、それぞれの立体構造において、不斉炭素原子にアスタリスク(*)をつけよ。
- 3) 化合物 a), b), c) について、2つのいす形の配座異性体間の反転の自由エネルギー変化の絶対値が大きな順に並べよ。また、そのような序列になる理由を説明せよ。
- a) *trans*-1,4-ジクロロシクロヘキサン
 b) *cis*-1,3-ジクロロシクロヘキサン
 c) *trans*-1,2-ジクロロシクロヘキサン

【問3】 固体表面を触媒として進行する反応 $A + B \longrightarrow C$ の素反応段階を(1)～(4)に示す。ここでは、A, B, C はいずれも気体であり、A および C の表面吸着サイトは S_1 であり、B の表面吸着サイトは S_1 と異なる S_2 となっている。また、ここでは、(3)が律速段階で、その逆反応は無視してよい。1)～4)に答えよ。

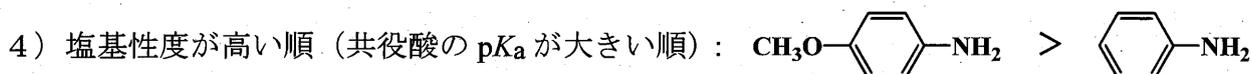
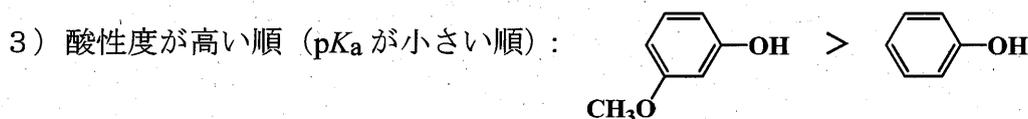
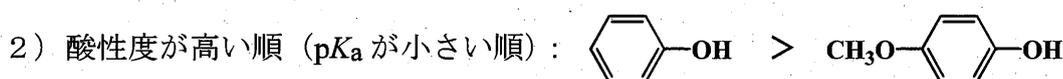
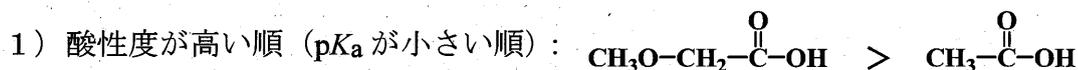


- 1) 空きサイト S_1 , A および C の吸着種である AS_1 および CS_1 の被覆率を、それぞれ、 $\theta(S_1)$, $\theta(AS_1)$, $\theta(CS_1)$ とする。 $\theta(S_1)$, $\theta(AS_1)$, $\theta(CS_1)$ の間に成り立つ関係を式で示せ。
- 2) 1) の関係式を用いて、 $\theta(S_1)$ を P_A , P_C , K_A , K_C で表せ。なお、 P_A と P_C は A と C の圧力を表す。
- 3) 素反応(3)の反応速度 V を P_A , P_B , P_C , K_A , K_B , K_C , k で表せ。なお、 P_B は B の圧力を表す。
- 4) 反応初期で P_C がほぼゼロとみなせ、同時に $K_A P_A \gg 1$, $K_B P_B \ll 1$ の場合について、 V の P_A および P_B に関する反応次数を答えよ。

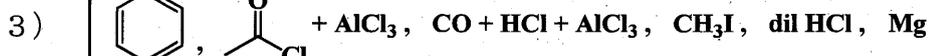
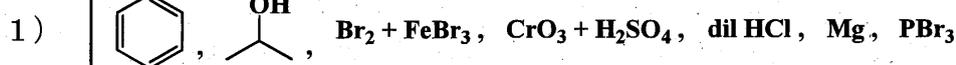
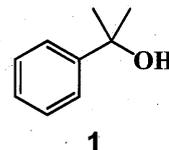
有機合成化学

【問1】 1) ~ 4) に示す酸性度または塩基性度の序列は、メトキシ基のどのような電子効果によるものか、(ア) ~ (エ) から1つずつ選び、記号で答えよ。

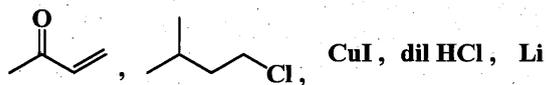
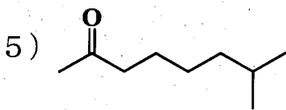
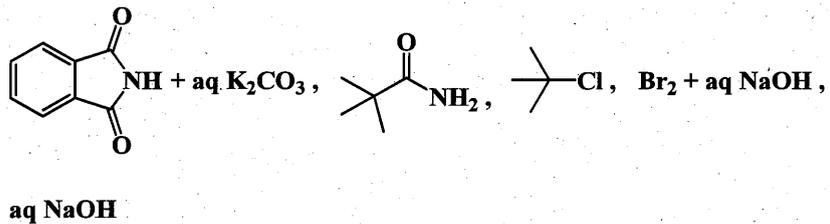
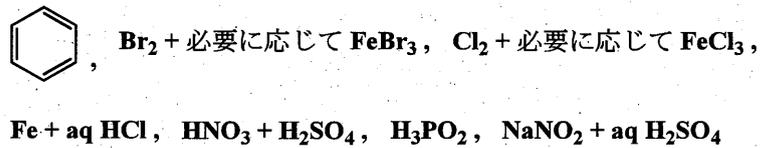
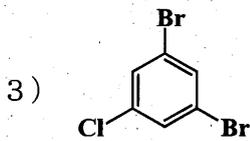
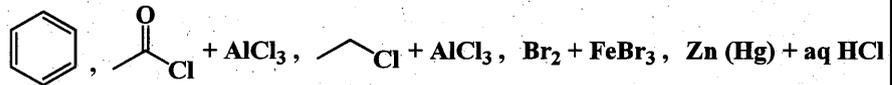
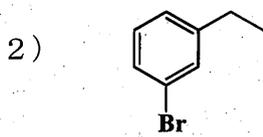
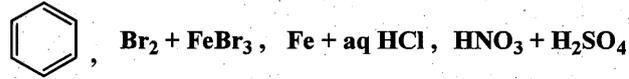
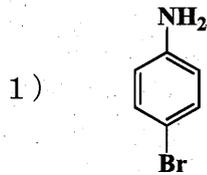
(ア) 誘起効果による電子求引, (イ) 誘起効果による電子供与,
(ウ) 共鳴効果による電子求引, (エ) 共鳴効果による電子供与



【問2】 化合物 **1** を、Grignard 反応を用い、カルビノール炭素 (OH の結合した炭素) に結合した炭化水素基の導入方法の異なる 3 通りの経路で合成したい。1) ~ 3) の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 **1** を合成する合理的な経路をそれぞれ示せ。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, dil HCl は希塩酸を示す。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。



【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、1) ~ 5) の化合物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, dil HCl は希塩酸を示す。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。



高分子化学

【問1】以下の文章を読み，1)～6)に答えよ。

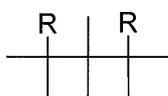
1 置換ビニルモノマーからなる高分子の立体規則性を考える。主鎖の炭素原子が同一平面上にあるとき，その平面に対して置換基が同じ側にあるものと交互かつ上下に突き出したものとの規則的な構造が存在する。前者を **ア**，後者を **イ** という。その他，両者が不規則に混じった **ウ** が存在する。高分子の局所的な構造を表示する方法として，モノマーが2個つながった配列で置換基が同じ側にあるものを *m* 2 連子，両側にあるものを *r* 2 連子という。高分子では完全に **ア** や **イ** であるポリマーは存在しないが，高分子鎖の局所的な構造は，この2種類の2連子の配列であらわすことができる。

- 1) 空欄 **ア** から **ウ** にあてはまる適切な語句を記せ。
- 2) 空欄 **ア** から **ウ** を3連子配列により表した場合，*mm*，*mr*，*rr*のいずれに対応するかそれぞれ記せ。
- 3) 置換基を **R** としたとき，*m* 2 連子と *r* 2 連子の表記として最も適切なものを a～e からそれぞれ1つずつ選び記号で答えよ。

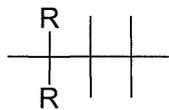
a:



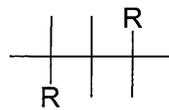
b:



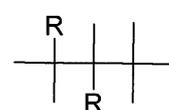
c:



d:



e:



- 4) 1 置換ビニルモノマーからなるポリマーの立体規則性について，5 連子の種類は何種類あるか。*m*，*r*を用いてそれぞれの配列および総数を記せ。
- 5) メタクリル酸メチルをモノマーとした場合，以下の重合条件(1)，(2)で得られるポリメタクリル酸メチルの立体規則性は，*mm*，*rr*，*mr*のうちどれにあたるか。それぞれの重合条件について適切な3連子配列を記せ。
(1) *n*-BuLi, トルエン, -78°C (2) ベンゾイン(紫外光照射), -30°C
- 6) 設問5)の重合条件(1)で得られたポリメタクリル酸メチルの3連子配列について，そのようになる理由を記せ。

【問2】以下の文章を読み，1)～4)に答えよ。

A)ポリスチレン，ポリプロピレン，ポリエチレン，ポリエチレンテレフタレート，およびポリ塩化ビニルは汎用高分子としてよく知られている高分子である。これらの高分子合成において，分子量制御も重要な課題の一つである。B)連鎖重合では素反応過程を考察することで，C)逐次重合では平衡系の反応条件を考察することで，それぞれの重合方法に適した分子量制御が行われている。結合様式に関し，例えば，ビニルモノマーの連鎖重合では，D)頭-尾結合や頭-頭結合，尾-尾結合が可能であり，置換基の立体障害により頭-尾結合が優先される。

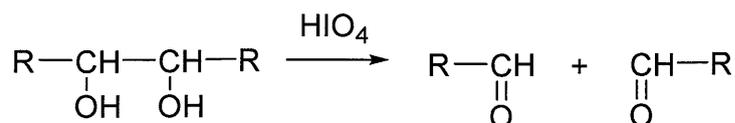
1) 下線部 A)について，国内の合成高分子年間生産量*のうちこれらの高分子が占める割合はいくらか。最も適切な数値を次の a～e から1つ選び記号で答えよ。

a: 30% b: 45% c: 60% d: 75% e: 90%

2) 下線部 B)について，ナトリウム-ナフタレンを開始剤として，THF 中 -78°C でスチレン(分子量 104)の重合を行った。開始剤を $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ，モノマーを 1.00 mol 用い重合したときに得られるポリスチレンの数平均分子量を有効数字 3 桁で求めよ。ただし，スチレンモノマーの重合率は 100%とし，末端基は考慮しないものとする。

3) 下線部 C)について，テレフタル酸やエチレングリコールなどの2官能性モノマーを用い等モルで重合するとき，官能基の反応した割合を示す反応度により数平均重合度をあらわすことができる。数平均重合度が 1000 のときの反応度を有効数字 3 桁で求めよ。

4) 下線部 D)について，ポリビニルアルコールを考える。ヒドロキシ基が隣接する C-C 結合は過ヨウ素酸によって以下のように切断される。



数平均重合度 5.0×10^4 のポリビニルアルコールに 2.0 mol%の頭-頭結合が含まれていた。このポリビニルアルコールを過ヨウ素酸と反応させたときに得られるポリビニルアルコールの数平均重合度を有効数字 2 桁で求めよ。頭-頭結合は高分子鎖中ランダムに存在し，頭-頭結合数は大きいものとする。

*日本プラスチック工業連盟 プラスチック原材料生産実績(2021)

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】DNAの複製およびDNAからの転写、翻訳に関する以下の文章を読んで、設問に答えよ。

DNAとRNAは共に、⁽ⁱ⁾五炭糖とリン酸が交互に重合したポリマーであり、ポリメラーゼによって、DNAは複製、RNAはDNAを鋳型として転写されることによって合成される。DNA複製での伸長反応では、酵素、、、が必要であり、レプリソームがに結合してDNA二本鎖を一本鎖に解離し、⁽ⁱⁱ⁾それぞれの一本鎖に相補的なDNAを合成していく。一方、転写におけるRNAの伸長反応ではを必要としない。RNAポリメラーゼがに結合してDNA二本鎖中の一方を鋳型としてRNAを合成していく。DNAポリメラーゼとRNAポリメラーゼの反応機構は似ているが、⁽ⁱⁱⁱ⁾合成速度は異なる。

RNAには、主に、、、がある。は塩基配列からアミノ酸へ翻訳するアダプターとして機能し、はタンパク質のアミノ酸配列情報を含んでいる。タンパク質のアミノ酸配列情報は3つの塩基配列からなるコドン単位として構成され、1種類のコドンは1種類のアミノ酸を指定するが、^(iv)1種類のアミノ酸には複数のコドンが存在する。

- 1) 空欄 ~ に入る適切な語句を記せ。
- 2) 下線部(i)について、DNAとRNAを構成する五炭糖名をそれぞれ書け。
- 3) 下線部(ii)におけるラギング鎖の合成について、下記の〈語群1〉中の語句をすべて用い、また〈語群2〉中の語句からは適切なものを用いて説明せよ。

〈語群1〉

岡崎フラグメント、複製フォーク、DNAリガーゼ

〈語群2〉

DNAポリメラーゼI、DNAポリメラーゼII、DNAポリメラーゼIII、
エキソヌクレアーゼ活性、エンドヌクレアーゼ活性、
5'→3'方向、3'→5'方向、同じ方向、逆の方向

- 4) 下線部(iii)について、合成速度が小さい方のポリメラーゼを答えよ。
- 5) 下線部(iv)における複数のコドンは同義語コドンとよばれるが、コドンの5'末端側から初めの2つの塩基配列だけで特定のアミノ酸を指定できることが多い。その理由を答えよ。

【問2】図1のようなクローニングベクターに含まれる遺伝子のタンパク質 A について、以下の設問に答えよ。ただし、タンパク質 A の遺伝子は開始コドンと終止コドンを含むものとする。

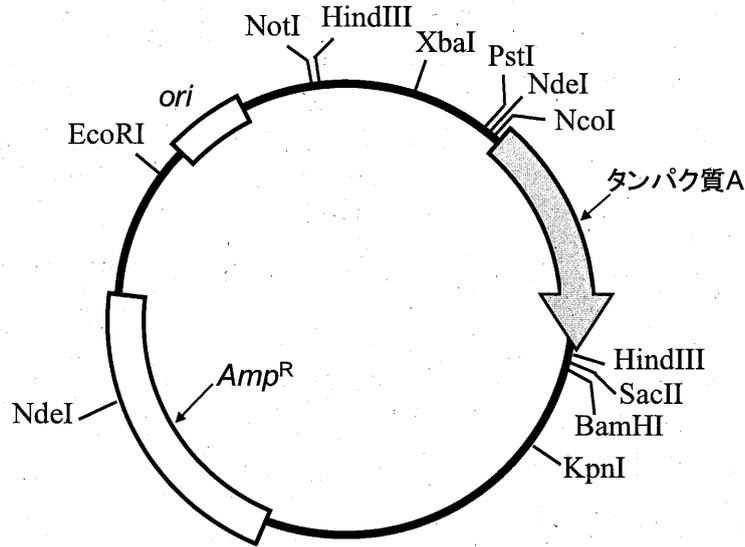


図1. クローニングベクター

- 1) 制限酵素を用いて、図1中のタンパク質 A の遺伝子断片を取得し、図2の大腸菌用の発現ベクターへ移し替えた。移し替えた発現ベクターで大腸菌を形質転換することでタンパク質 A を合成するためには、どのような制限酵素を用いる必要があるか、答えよ。また、図2中の①~③はどのような制御配列になっている必要があるかを、下の〈語群3〉からそれぞれ選び、答えよ。

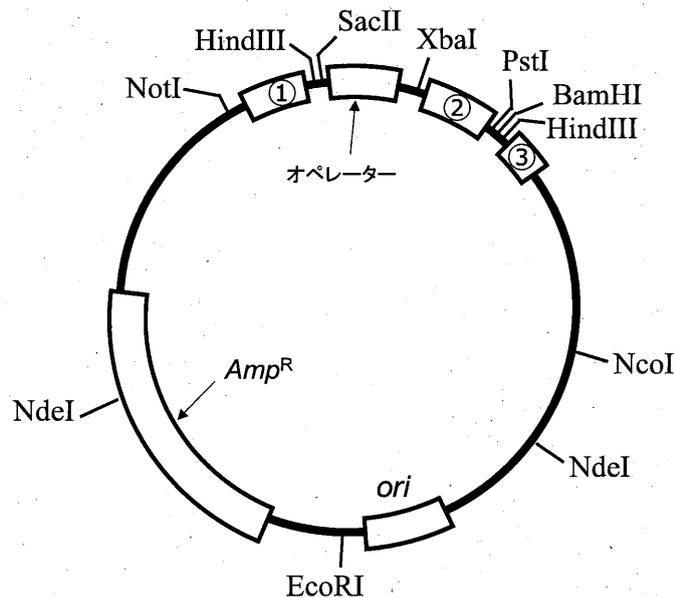


図2. 大腸菌用の発現ベクター

〈語群3〉

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, マルチクローニング部位,
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) タンパク質 A 中のアミノ酸 1 残基を変異させた遺伝子断片を作成したい。変異させたアミノ酸残基を含む部分配列は-Gly-Val-Gln-Cys-Phe-Ser-Arg-Tyr-Pro-Asp-であり、その配列に対応する遺伝子の塩基配列は下に示すとおりである。以下に答えよ。

5' -GGTGTTCAATGCTTTTCAAGATAACCCAGAT- 3'

a) この部分配列のアミノ末端から 6 番目のセリン残基をチロシン残基へ部位指定突然変異法で変換したい。19 塩基からなる変異導入 DNA プライマーを設計せよ。必要であれば、表 1 を用いよ。

表 1. 遺伝暗号表

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

b) a)において、DNA プライマーの設計を 1 塩基間違えてしまった。その結果、設計したプライマーを用いて PCR 法により作成したタンパク質 A の遺伝子断片を適切に大腸菌用の発現ベクターへ挿入しても、大腸菌でタンパク質が合成されなかった。どのような間違いをした可能性があるか、答えよ。

応用生物化学

【問1】以下の文章を読み、設問に答えよ。

図1は、ある細菌Xにおけるアスパラギン酸系列アミノ酸の生合成経路（部分）とその調節機構の概略を示したものである。数字付き矢印は酵素反応を、-----●はフィードバック阻害を、——●はフィードバック抑制をそれぞれ示す。アスパラギン酸キナーゼ（反応2）は2つの終末産物による協奏的フィードバック阻害を受けている。

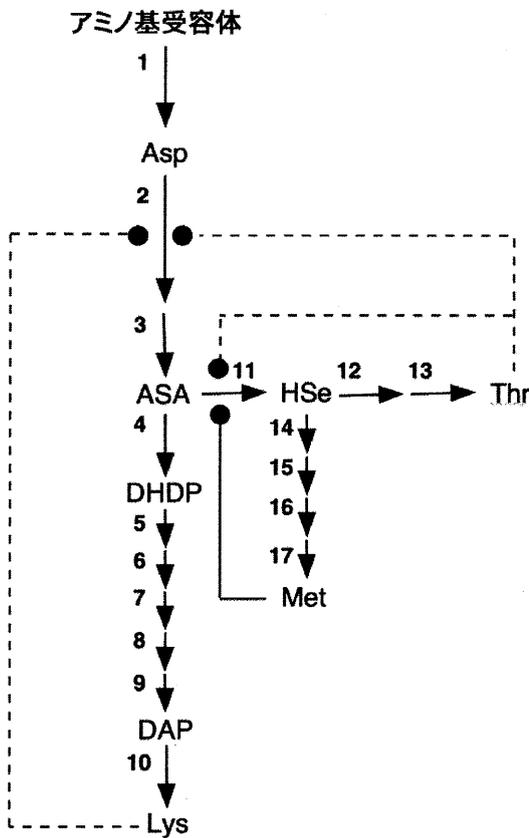
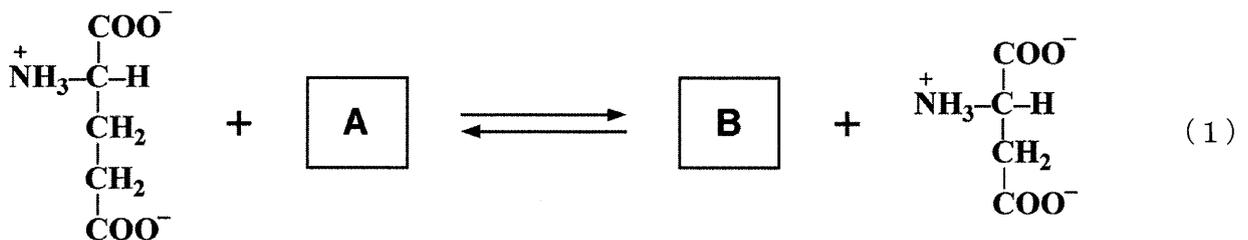


図1. 細菌 X におけるアスパラギン酸系列アミノ酸の生合成経路（部分）とその調節

- Asp: L-アスパラギン酸
- ASA: アスパラギン酸セミアルデヒド
- DHDP: ジヒドロジピコリン酸
- HSe: L-ホモセリン
- DAP: ジアミノピメリン酸
- Lys: L-リシン
- Thr: L-トレオニン
- Met: L-メチオニン

1) 酵素反応1は、L-グルタミン酸をアミノ基供与体として、L-アスパラギン酸を生成するアミノ基転移反応（アミノトランスフェラーゼ反応）であり、式(1)で表される。式(1)の空欄AとBに入れるべき化学構造式をそれぞれ書け。



- 2) 式 (1) で表される酵素反応に必須な補酵素の名称を記せ。
- 3) この細菌 X に紫外線を照射したところ、L-トレオニンを含む完全培地では生育するが L-トレオニンを含むしない不完全培地では生育できない変異株 X' が得られた。この L-トレオニン要求性変異株 X' を用いて、L-リシンを大量に生産させる方法について述べよ。

【問2】 ヒトにおけるヌクレオチドの代謝に関する以下の文章 1) ~ 3) について、空欄 **a** ~ **d** に当てはまる最も適切な語句を、各文章に対応する語群からそれぞれ選んで答えよ。

- 1) ヌクレオチドの *de novo* 合成では、**a** ヌクレオチドと **b** ヌクレオチドとでその様式が異なっている。**a** ヌクレオチドではペントースリン酸分子の上に塩基が組み立てられるのに対して、**b** ヌクレオチドでは塩基の前駆体がまず合成され、次にペントースリン酸基が付加する。

語群 1)

ピリジン, プリン, フラビン, ピリミジン, リボ

- 2) プリン塩基骨格の形成やチミジル酸の生成においては、補酵素 **c** の 1 炭素誘導体が 1 炭素転移反応の供与体として作用する。

語群 2)

アデノシン三リン酸, テトラヒドロ葉酸, コバラミン, S-アデノシルメチオニン, ヘム

- 3) 正常なヒト細胞には、核酸の分解産物である塩基やヌクレオシドを 5'-モノヌクレオチドに変換し再利用する経路が存在する。これをヌクレオチドの **d** という。

語群 3)

光リン酸化, 酸化的リン酸化, 基質レベルのリン酸化, サルベージ経路

【問3】 パルミチン酸（図2）を活発に合成する肝ホモジェネート（磨碎物）に、 ^{14}C で放射性標識した化合物 1) または 2) を加えた。このときに生成するパルミチン酸の ^{14}C 標識パターンとして最も適切なものを、1), 2) それぞれの場合について、選択肢 (a) ~ (f) のなかから1つずつ選べ。

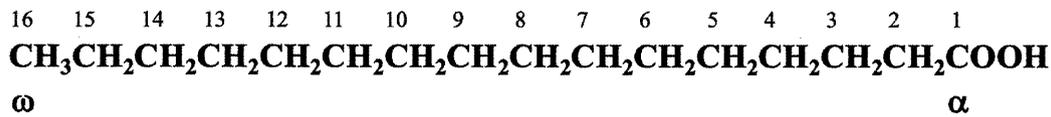


図2. パルミチン酸の構造, 炭素番号, α および ω 末端

1) $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$

2) $^{14}\text{CH}_3\text{CO-SCoA}$

選択肢

- (a) パルミチン酸のすべての炭素原子が ^{14}C で標識される
- (b) パルミチン酸の偶数番号の炭素原子が ^{14}C で標識される
- (c) パルミチン酸の奇数番号の炭素原子が ^{14}C で標識される
- (d) パルミチン酸の ω 末端の炭素原子のみが ^{14}C で標識される
- (e) パルミチン酸の α 末端の炭素原子のみが ^{14}C で標識される
- (f) パルミチン酸は ^{14}C で標識されない

【問4】 哺乳類において、アミノ酸の L-リシンはケト原性であり、その異化代謝生成物を細胞内でグルコースに変換することはできない。一方、アミノ酸の L-グルタミン酸は糖原性であり、細胞はその異化代謝生成物をグルコースに導くことができる。両アミノ酸の代謝的性質がこのように異なる理由を、以下の語群に列挙された用語をすべて用いて 250 字程度で説明せよ。なお、解答に用いた用語には下線を付すこと。

語群

クエン酸回路, オキサロ酢酸, アセチル CoA, 糖新生

生体情報化学

【問1】 $\text{Na}^+\text{-K}^+$ ポンプについて以下の文章を読み、設問に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、絶対温度 T 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ とせよ。

$\text{Na}^+\text{-K}^+$ ポンプは、 $\text{Na}^+\text{-K}^+\text{ATPase}$ ともよばれ、1モルのATPをADPに分解するごとに3モルの Na^+ を細胞内から細胞外に輸送し、2モルの K^+ を細胞外から細胞内に輸送する。図1には、哺乳動物細胞における、細胞内外の主要なイオンの濃度および膜電位を示した。この細胞内外の Na^+ と K^+ の濃度と、 $\text{Na}^+\text{-K}^+$ ポンプのはたらきによりイオンが移動する向きとの関係性から、 $\text{Na}^+\text{-K}^+$ ポンプは輸送体の分類では に帰属される。

以下では、 Na^+ と K^+ の輸送過程で変化するギブズ自由エネルギーを計算する。1モルのイオン M^{z+} が細胞外から細胞内へ輸送される場合のギブズ自由エネルギー変化 $\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{out}\rightarrow\text{in}}$ は、次式で表される。

$$\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{out}\rightarrow\text{in}} = \Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{c, out}\rightarrow\text{in}} + \Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{m, out}\rightarrow\text{in}} \quad (1)$$

ここで、ギブズ自由エネルギー変化のうち、濃度勾配の項と膜電位の項をそれぞれ $\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{c, out}\rightarrow\text{in}}$ と $\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{m, out}\rightarrow\text{in}}$ で表す。

$$\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{c, out}\rightarrow\text{in}} = 2.303 \times RT \log \left(\text{イ} \right) \quad (2)$$

$$\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{m, out}\rightarrow\text{in}} = zF\Delta\phi_{\text{m}} \quad (3)$$

ここで、 $[\text{M}^{z+}]_{\text{out}}$ と $[\text{M}^{z+}]_{\text{in}}$ は細胞内と細胞外のイオン M^{z+} の濃度を表す。また、 $\Delta\phi_{\text{m}}$ は膜電位を表し、細胞外の電位 ϕ_{out} を基準とし、細胞内外の電位差 $\Delta\phi_{\text{m}} = \phi_{\text{in}} - \phi_{\text{out}}$ で定義される。

逆に、1モルのイオン M^{z+} が細胞内から細胞外へ輸送される場合のギブズ自由エネルギー変化は、

$$\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{in}\rightarrow\text{out}} = -\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{out}\rightarrow\text{in}} \quad (4)$$

であり、前述の場合と同様に濃度勾配の項と膜電位の項をそれぞれ $\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{c, in}\rightarrow\text{out}}$ と $\Delta G(\text{M}^{z+})_{\text{m, in}\rightarrow\text{out}}$ として表すことができる。

さらに、1モルのATPを加水分解する反応のギブズ自由エネルギー変化は、細胞内のATP、ADP、無機リン酸の濃度をそれぞれ $[\text{ATP}]_{\text{in}}$ 、 $[\text{ADP}]_{\text{in}}$ 、 $[\text{P}_i]_{\text{in}}$ とし、

$$\Delta G_{\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}} = \Delta G_{\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}}^{0'} + 2.303 \times RT \log(\text{ウ}) \quad (5)$$

で表されるものとする。ここで、 $\Delta G_{\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}}^{0'}$ は ATP の加水分解反応の標準ギブズ自由エネルギー変化に相当する。イオンの移動の向きと ATP の加水分解反応を踏まえ、 Na^+ - K^+ ポンプがはたらく過程でギブズ自由エネルギー変化 ΔG_{All} は、

$$\Delta G_{\text{All}} = \text{エ} \times \Delta G(\text{Na}^+)_{\text{in} \rightarrow \text{out}} + \text{オ} \times \Delta G(\text{K}^+)_{\text{out} \rightarrow \text{in}} + \text{カ} \times \Delta G_{\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}} \quad (6)$$

となる。

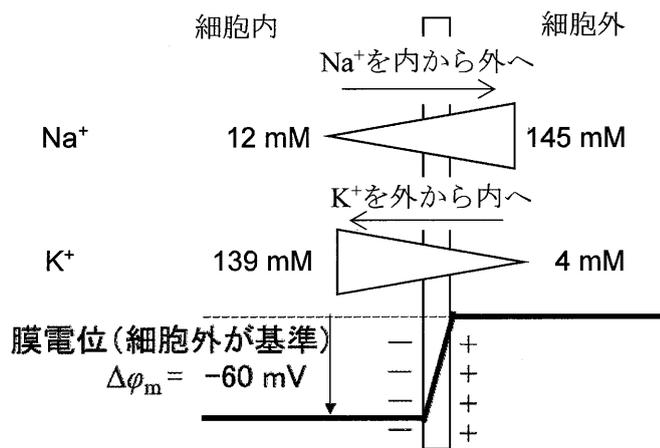


図1 細胞内外のイオン濃度と膜電位の設定値。()と()は、それぞれのイオン濃度の大小関係を表す。

- 1) 空欄 にあてはまる語句の組み合わせとして最も適切なものを以下の A) ~ F) から選び、記号で答えよ。

<語句の組み合わせ>

- A) アンチポーターかつ1次能動輸送体
- B) アンチポーターかつ2次能動輸送体
- C) シンポーターかつ1次能動輸送体
- D) シンポーターかつ2次能動輸送体
- E) ユニポーターかつ1次能動輸送体
- F) ユニポーターかつ2次能動輸送体

- 2) 空欄 , にあてはまる組み合わせとして最も適切なものを以下の A)~D) から選び、記号で答えよ。

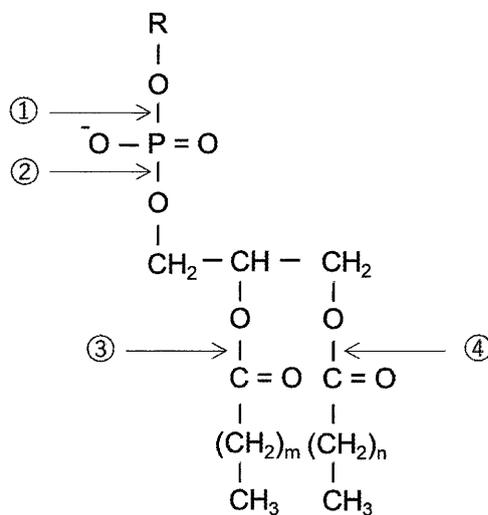
| | <input type="text" value="イ"/> | <input type="text" value="ウ"/> |
|----|--|---|
| A) | $\frac{[M^{z+}]_{in}}{[M^{z+}]_{out}}$ | $\frac{[ADP]_{in}[P_i]_{in}}{[ATP]_{in}}$ |
| B) | $\frac{[M^{z+}]_{out}}{[M^{z+}]_{in}}$ | $\frac{[ADP]_{in}[P_i]_{in}}{[ATP]_{in}}$ |
| C) | $\frac{[M^{z+}]_{in}}{[M^{z+}]_{out}}$ | $\frac{[ATP]_{in}}{[ADP]_{in}[P_i]_{in}}$ |
| D) | $\frac{[M^{z+}]_{out}}{[M^{z+}]_{in}}$ | $\frac{[ATP]_{in}}{[ADP]_{in}[P_i]_{in}}$ |

- 3) 空欄 ~ の係数をそれぞれ記せ。
- 4) i) $\Delta G(Na^+)_{c, in \rightarrow out}$, ii) $\Delta G(Na^+)_{m, in \rightarrow out}$, iii) $\Delta G(K^+)_{c, out \rightarrow in}$, iv) $\Delta G(K^+)_{m, out \rightarrow in}$ の符号 (>0, <0, =0) をそれぞれ記せ。ただし、Na⁺と K⁺の輸送過程でイオンの濃度と膜電位は図1の条件から変わらないものとする。
- 5) $\Delta G_{ATP \rightarrow ADP}$ を求めよ。ただし、 $T = 293 \text{ K}$, $\Delta G_{ATP \rightarrow ADP}^{0'} = -32.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし、 $[ATP]_{in}$, $[ADP]_{in}$, $[P_i]_{in}$ はそれぞれ 3.4 mM, 1.3 mM, 4.8 mM とせよ。
- 6) $\Delta G_{ATP \rightarrow ADP}^{0'}$ における生化学的な「標準状態」の定義について、pHに関する条件を説明せよ。
- 7) $T = 293 \text{ K}$ における ΔG_{All} を求めよ。ただし、導出過程も記述せよ。また、 ΔG_{All} の値から、Na⁺-K⁺ポンプがはたらく過程で起こる変化が自発的なものかどうかについて説明せよ。このとき、Na⁺と K⁺の輸送過程でイオンの濃度と膜電位は図1の条件から変わらないものとする。また、 $\Delta G_{ATP \rightarrow ADP}^{0'} = -32.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $[ATP]_{in} = 3.4 \text{ mM}$, $[ADP]_{in} = 1.3 \text{ mM}$, $[P_i]_{in} = 4.8 \text{ mM}$ とせよ。

【問2】ホスホリパーゼ C が関わるシグナル伝達経路について以下の文章を読み、設問に答えよ。

ホスホリパーゼ C (PLC) は脂質分子であるホスファチジルイノシトール 4,5-二リン酸を基質とし、イノシトール 1,4,5-三リン酸 (IP₃)とジアシルグリセロール (DAG) に分解する。分解によって得られた IP₃ と DAG はそれぞれ細胞内情報伝達物質として機能する。この 2 個のセカンドメッセンジャーによって生じるシグナル伝達経路を IP₃/DAG 経路とよぶ。

1) PLC が切断する結合について、下図の矢印① ~ ④ で示す脂質分子内の結合のなかから最も適切なものを選び記号で答えよ。



2) セカンドメッセンジャーである IP₃ と DAG はプロテインキナーゼ C (PKC)の活性を制御する。その機構を説明せよ。

3) IP₃ の細胞内濃度を下げるはたらきをする酵素名とその作用について説明せよ。

生物物理化学

【問1】 以下の文章を読んで、設問に答えよ。

ミトコンドリアは外膜と(i)内膜の二重膜で構成され、独自の(ii)DNAを持つ。(iii)電子伝達系とATP合成酵素が共役することによって、(iv)NADHなどの電子供与体を用いてATPが生産される。

- 1) 下線部(i)の内膜のクリステとよばれる構造の特徴とそのATP合成に及ぼす効果を説明せよ。
- 2) 下線部(ii)が示すミトコンドリアのDNAの変異率は、核の染色体DNAの変異率より一般的に高い。この原因を説明せよ。また、ミトコンドリアのDNAの変異を抑えるしくみを説明せよ。
- 3) 下線部(iii)の電子伝達系に複数の鉄-硫黄(Fe-S)タンパク質が存在し、それらの酸化還元電位は $-0.65 \sim +0.45 \text{ V}$ と異なる。複数のタンパク質で酸化還元電位が異なる理由を説明せよ。
- 4) 下線部(iv)の複合体IIの基質となる電子供与体を答えよ。また、この電子供与体の酸化還元電位について、NADHのそれと比べて、高い、等しい、低い、のいずれかを選んで答えよ。
- 5) ミトコンドリアの起源に関する細胞内共生説を説明せよ。

【問2】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

光合成の電子伝達系は、集光性 タンパク質が結合した光化学系Ⅱ複合体からはじまる。光の励起エネルギーによって放出された電子は、 に受け渡される。光化学系Ⅱ複合体からの電子は、チラコイド膜内の を介して、シトクロム**bf** 複合体へ伝達される。その後、電子は、(i)プラストシアニンを介して光化学系Ⅰ複合体に到達し、 へ伝達された後に、NADP⁺を還元する。この(ii)非循環電子伝達で得られた化学的エネルギーは、 の(iii)炭素固定反応に利用される。

- 1) 空欄 ~ に当てはまる最も適切な語句を、以下の語群の中からそれぞれ1つずつ選んで答えよ。

語群：カルビンサイクル、グリオキシル酸経路、グリセルアルデヒド3-リン酸、クロロフィル、フィコシアニン、フェオフィチン、フェレドキシン、プラストキノン、ユビキノ

- 2) 下線部(i)の電子伝達にはプラストシアニンに結合している金属イオンが重要な役割を果たしている。この金属イオンが電子を受け取る反応を半反応式で示せ。
- 3) 光合成には、下線部(ii)のほかに循環電子伝達が存在する。循環電子伝達の役割を2つあげてそれぞれ簡潔に説明せよ。
- 4) 下線部(iii)は葉緑体のどこで行われるかを答えよ。
- 5) 気孔から入った二酸化炭素を最初に捕捉する酵素について、C₃植物とC₄植物でそれぞれ正式名称あるいは慣用名で答えよ。

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、数値の場合には有効数字を3桁とせよ。

【問1】固体触媒を充填した管型反応器に、ベンゼンと水素を400 K、500 kPaで供給してシクロヘキサンを製造する。その際、水素を量論比の3倍の割合で過剰に供給した。反応器出口において、未反応のベンゼンのモル分率は0.0150であった。ここで、反応器内は定温・定圧に保たれており、副反応は無視できる。また、気体定数 R は $8.31 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ とし、成分はすべて理想気体とみなせる。

- 1) 反応器入口でのベンゼンの濃度を求めよ。
- 2) ベンゼンが完全に反応した際の全物質量の増加率 ε を求めよ。
- 3) 反応器出口でのベンゼンの反応率 x を求めよ。
- 4) 反応器出口でのベンゼン、水素、シクロヘキサンの濃度を求めよ。

【問2】体積 $V (=5.00 \text{ m}^3)$ の完全混合槽型反応器が2つある。これらの反応器を用いて、次の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のモル濃度、 k_A は反応速度定数である。

- 1) 1つの反応器に、成分Aを濃度 C_{A0} で含む原料を供給速度 $v_{T0} (=0.250 \text{ m}^3/\text{s})$ で供給したところ、反応器出口での成分Aの反応率 x_A は0.600となった。このデータから反応速度定数 k_A を求めよ。ここでは、反応器における成分Aの物質収支式

$$v_{T0} C_{A0} - v_{T0} C_A + r_A V = 0 \quad (2)$$

と反応率の定義

$$x_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (3)$$

を用いるとよい。

- 2) 設問1)と同じ条件で2つの反応器を直列に繋げて反応を行わせた。最終の反応器出口の総括反応率を求めよ。
- 3) 設問1)と同じ条件で2つの反応器を並列に繋げて反応を行わせた。各反応器には原料を等量(2分の1ずつ)供給した。2つの反応器出口の流れを合わせた後の総括反応率を求めよ。

機械的単位操作

【問1】定圧ろ過に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

図1に示すように、ある懸濁液（分散体と分散媒からなる流体）を、一定のろ過面積で定圧ろ過したところ、表1に示すような結果が得られ、種々のろ過時間 t [s]におけるろ液体積 V [m³]の変化が式(1)で良好に表現できることがわかった。ただし、ろ過は、ろ過時間 $t = 0.0$ sで開始した。

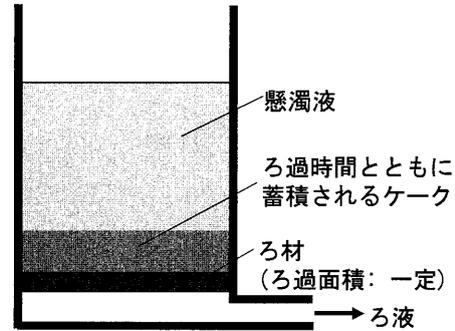


図1 定圧ろ過の模式図

$$\frac{dV}{dt} = \frac{K}{2(V+V_0)} \quad (1)$$

ここで、 K および V_0 はともに、ろ過において一定と見なせる定数であり、それぞれの単位は $m^6 \cdot s^{-1}$ と m^3 である。式(1)の微分方程式を解くことにより式(2)が得られる。

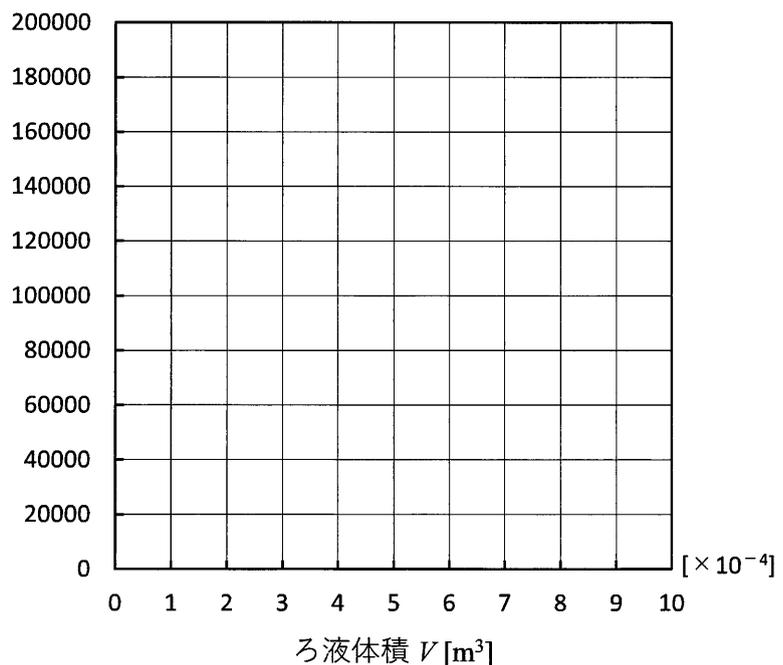
$$(V + V_0)^2 = K \left(t + \boxed{\text{ア}} \right) \quad (2)$$

表1 ろ過におけるろ液体積の変化

| ろ過時間 t [s] | ろ液体積 V [m ³] |
|--------------|----------------------------|
| 8.0 | 1.00×10^{-4} |
| 25.0 | 2.50×10^{-4} |
| 63.0 | 5.00×10^{-4} |
| 113.0 | 7.50×10^{-4} |
| 180.0 | 1.00×10^{-3} |

(ただし、 $t = 0.0$ sでろ過を開始)

- 式(2)の $\boxed{\text{ア}}$ に当てはまる適切な文字式を答えよ。
- 表1の実測データをもとに、式(2)中の定数 K [$m^6 \cdot s^{-1}$]の値を作図から求めたい。右のマス目の縦軸に注意しながら適切なプロットを行い、得られる直線関係をもとに K を求め、その値を有効数字2桁で答えよ。
- もう一つの定数 V_0 [m³]の値を、設問2)において作成したグラフを利用して、有効数字2桁で求めよ。



4) 作図より求めた K および V_0 の物理的な意味を考えたい。次の文章の ~ に当てはまる最も適切な語句を、<語群1>から選び答えよ。

$K[\text{m}^6 \cdot \text{s}^{-1}]$ はろ過の難易を表す特性値であり、この値が大きいほど、設問2)で描いた直線の勾配は なる。一方、 $V_0[\text{m}^3]$ は、 の抵抗に相当する仮想的な を形成するのに必要な の体積と見なすことができる。

<語群1> 乾固体, ケーク, 懸濁液, ろ液, ろ過, ろ過圧力,
ろ過面積, ろ材, 大きく, 小さく

【問2】粘弾性体に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

周期的に変化する応力あるいはひずみを試料に与えると、その試料の動的な粘弾性を評価できる。例えば、角周波数 ω の正弦波ひずみ $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ を、完全弾性体と見なせる試料に与えると、応力は の法則にしたがう。ここで、 γ_0 と t はそれぞれ最大ひずみと時間を表す。そのときの応力 τ_E の変化は最大応力を $\tau_{E,0}$ とすると、

$$\tau_E = \tau_{E,0} \sin \omega t \quad (3)$$

となり、完全弾性体の場合は、ひずみと応力の位相差は生じない。一方、純粘性体と見なせる試料に正弦波ひずみを与えた場合は、応力とひずみに位相差が生じる。すなわち、応力の位相がひずみより だけ進んだ位相をとる。そのときの応力 τ_F の変化は、最大応力を $\tau_{F,0}$ とすると、

$$\tau_F = \tau_{F,0} \sin (\omega t + \text{キ}) \quad (4)$$

と表すことができる。完全弾性体と純粘性体の中間の性質を示す粘弾性体の場合、位相差 δ は、

$$0 < \delta < \text{キ} \quad (5)$$

の範囲で観測されることになる。いま、マクスウェル(Maxwell)モデルを使って試料Xに与える周期的なひずみ γ と応力 τ の関係を定量的に表現できる式を導きたい。モデルの構成要素として弾性率 E のバネ、粘度 η のダッシュポットを考えると、マクスウェルモデルの場合は、次のような関係式が得られる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \text{ク} \times \frac{d\tau}{dt} + \text{ケ} \times \tau \quad (6)$$

ひずみ γ と応力 τ のそれぞれについて、 $\gamma = \gamma_0 \exp(i\omega t)$ 、 $\tau = \tau_0 \exp\{i(\omega t + \delta)\}$ の複素関数表示を利用すると、式(6)は次式のように書き表すことができる。

$$\gamma = \tau \left(\frac{1}{E} + \text{コ} \right) \quad (7)$$

複素弾性率 $E^*(\omega)$ は τ/γ で表すことができるので、

$$E^*(\omega) = E \frac{\text{サ}}{\omega^2 \eta^2 + E^2} + iE \frac{\text{シ}}{\omega^2 \eta^2 + E^2} \quad (8)$$

となる。式(8)の第一項(実部)は とよばれ、第二項(虚部)は とよばれる。式(8)の角周波数 ω に着目すると、 ω が極端に小さく、ひずみを極めてゆっくりと変化させた場合は のほうが よりも、 角周波数依存性が現れると予想できる。また、 と の比をとった値は とよばれ、両成分の位相差を表す。

- 1) 文章中の カ , キ , ス ~ タ に当てはまる最も適切なものを <語群 2> からそれぞれ選び、答えよ。

<語群 2> ダイラタント, ビオ・サバール, ビンガム, フーリエ,
 フィック, フック, ヤング, ラ・ウール,
 $\frac{1}{2}\pi$, π , $\frac{3}{2}\pi$, 2π , 損失正接, 損失弾性率, 体積膨張率,
 貯蔵弾性率, 等温圧縮率, 粘性率 (粘度), 誘電率, 強い, 弱い

- 2) 下線で示されるマクスウェル(Maxwell)モデルを表す模式図として最も適切なものを図 2 の①~④のうちから一つ選べ。

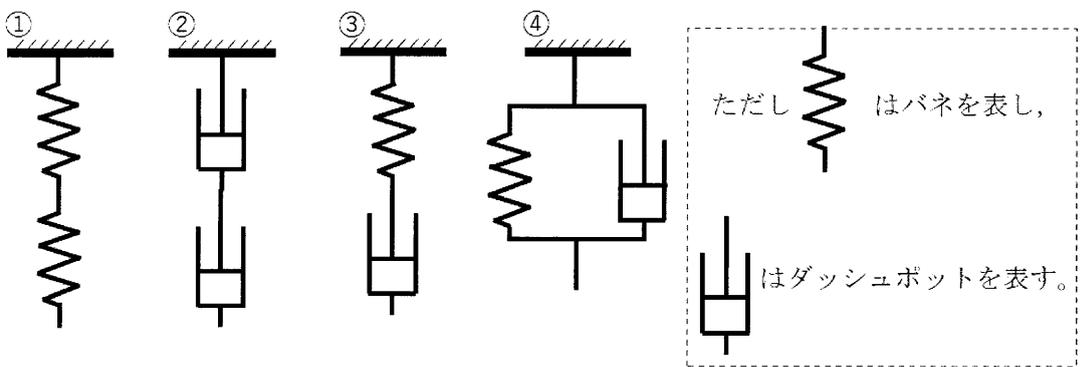


図 2 粘弾性を表現する各種モデル

- 3) 文章中の ク ~ シ に当てはまる適切な文字式を、角周波数 ω , 弾性率 E , 粘度 η , 虚数単位 i を使ってそれぞれ答えよ。ただし, $i = \sqrt{-1}$ を表す。

分離工学

【問1】図1に示す装置を用いて、アセトン水溶液を単蒸留する。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、数値の場合は有効数字を3桁とし、水の分子量は18.0、アセトンの分子量は58.0とせよ。

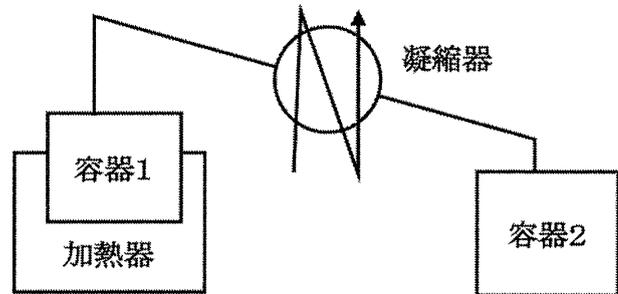


図1 アセトン水溶液の単蒸留

水に対するアセトンの相対揮発度 α が一定であるとすれば、アセトン気相組成（モル分率） y はアセトン液相組成（モル分率） x を用いて以下で与えられる。

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

また、単蒸留において、容器1内の初期状態（液量 L_0 [mol]、アセトン液相組成（モル分率） x_0 、アセトン重量分率 $w_0 = 20.0$ wt%）から最終状態（液量 L_1 [mol]、アセトン液相組成（モル分率） x_1 、アセトン重量分率 w_1 [wt%]）までの液量の総変化量は次の式により与えられる。

$$\int_{L_0}^{L_1} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L_1}{L_0} = \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{y - x} \quad (2)$$

式(1)を式(2)に代入すると式(3)となる。

$$\ln \frac{L_1}{L_0} = \frac{1}{\alpha - 1} \left\{ \int_{x_0}^{x_1} \left(\frac{1}{\boxed{\text{ア}}} \right) dx + \int_{x_0}^{x_1} \left(\frac{\alpha}{\boxed{\text{イ}}} \right) dx \right\} \quad (3)$$

これを積分することで式(4)を得る。

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \left(\boxed{\text{ウ}} \right) + \alpha \left\{ \ln \left(\boxed{\text{エ}} \right) \right\} \right] \quad (4)$$

- 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{エ}}$ に適切な文字式を入れて式(3)および式(4)を完成させよ。なお、式(4)に関して、左辺が $\ln(L_0/L_1)$ であることに注意せよ。
- 式(2)の関係式は「 $\boxed{\text{オ}}$ の式」と呼ばれる。空欄 $\boxed{\text{オ}}$ に入る適切な語句を答えよ。
- 水に対するアセトンの相対揮発度 α を 3.50 で一定とした場合、容器1内のアセトン重量分率 w_1 を 10.0 wt% とするためにどの程度蒸留すればよいか。初期状態の液量 L_0 と最終状態の液量 L_1 の比 (L_0/L_1) として求めよ。
- 容器2内のアセトン水溶液のアセトン組成（モル分率） x_2 は式(5)で求めることができる。

$$x_2 = \frac{L_0 x_0 - L_1 x_1}{L_0 - L_1} \quad (5)$$

設問3) で求めた条件における容器2内のアセトン水溶液の重量分率 w_2 [wt%] を求めよ。

【問2】図2に示す充填塔を用いて、25℃、標準大気圧の空気に含まれる1.00 wt%のアセトン（分子量：58.0）を水により吸収させ、出口水中のアセトン組成（モル分率） x_1 を、平衡水中アセトン組成 x_e の90.0%としたい。入口水中アセトン組成（モル分率） $x_2 = 0.00$ であり、アセトンを除いた水流量 L_i [mol s⁻¹]と空気流量 G_i [mol s⁻¹]は一定かつ $L_i/G_i = 4$ とする。なお、空気の分子量は30.0とする。以下の設問1)～6)に答えよ。なお、解答用紙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。

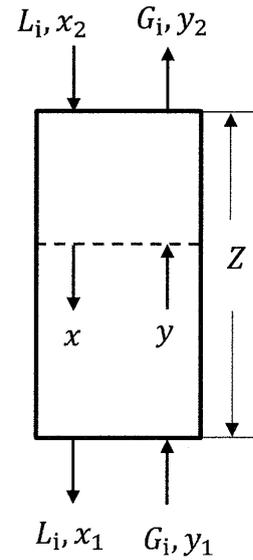


図2 充填塔

- 1) 空気中アセトン蒸気組成 y に対する x_e は式(6)で与えられる。出口水中のアセトン組成 x_1 を求めよ。

$$y = 30.0 x_e \quad (6)$$

- 2) 吸収塔内部における空気中および水中のアセトン組成 (y および x) の関係は「カ」と呼ばれる式(7)により求められる。空欄 カ に入る適切な語句を答えよ。

$$y = y_2 + \frac{L_i}{G_i}(x - x_2) \quad (7)$$

- 3) 式(7)を用いて、出口空気中のアセトン組成 y_2 を求めよ。
 4) ガス側基準移動単位数 N_{OG} [-] は対数平均組成差を考慮した式(8)で計算できる。 N_{OG} を求めよ。ここで、 $m = 30.0$ である。

$$N_{OG} = \frac{\ln \left\{ \left(1 - m \frac{G_i}{L_i} \right) \left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} \right) + m \frac{G_i}{L_i} \right\}}{m \frac{G_i}{L_i} - 1} \quad (8)$$

- 5) ガス側の境膜基準総括移動単位高さ H_{OG} を2.25 mとする。設問4)で求めた N_{OG} [-]を用いて塔高さ Z [m]を求めよ。
 6) H_{OG} は、式(9)～式(11)により対象となる気体および液体の物性、気液の流量、充填物の形状に起因するパラメータから推算できる。

$$H_{OG} = H_G + \left(\frac{mG_i}{L_i} \right) H_L \quad (9)$$

$$H_G = c \frac{G_i^m}{L_i^n} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1.5} \quad (10)$$

$$H_L = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{L_i}{\mu_L} \right)^n \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \quad (11)$$

ここで、 c 、 m 、 n 、 α はいずれも充填物に依存したパラメータであり、 μ 、 ρ 、 D はそれぞれ粘度、密度、対象成分の拡散係数であり、下付きのGとLはそれぞれ気体状態と液体状態を示す。ここで、式(10)および式(11)には同じ物性値からなる無次元数

$\left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)$ および $\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)$ が含まれている。この無次元数は何と呼ばれるかを答えよ。

プロセスシステム

【問1】以下の文章を読み、設問に答えよ。解答が数値を含む場合は有効数字を3桁とし、導出過程も記述すること。

加熱・冷却を伴う、あるプロセスシステムにおいて、熱交換器を追加することで生産コストを削減したい。追加前の反応器のまわり（図1）をみると、ストリーム1（S1）が加熱器によって200°Cまで加熱され、同じく200°Cで他のユニットから供給されるS2と共に、反応器に投入されている。反応後の生成物はS3として反応器から取り出され、冷却器で冷却されて次の操作へと送られている。S1, S2, およびS3の質量流量とS1, S3の加熱・冷却前後の温度、および平均の定圧熱容量は、図1中に示す条件で一定と見なすことができる。

- 1) 熱交換器追加前（図1）における、加熱器と冷却器の用役 [kW] をそれぞれ答えよ。
- 2) 加熱前のS1と、冷却前のS3をそれぞれ受熱流体、与熱流体とする熱交換器を導入し、プロセスの加熱・冷却用役を低減することを考える（図2）。ピンチ解析における与熱流体、受熱流体間の最低温度差 ΔT_{\min} [°C] を0とできる場合、最小の加熱用役 [kW]、冷却用役 [kW] をそれぞれ求めよ。その際、与熱流体に関する情報が書き込んである熱複合線図（温度-伝熱量図、図3）を用いてもよい。
- 3) 加熱用役、冷却用役ともに、 1.00×10^6 ¥·kW⁻¹の年間用役費用がかかる。 ΔT_{\min} [°C] と年間用役費用 C_{util} [¥] の関係を式で示せ。
- 4) 加熱器と冷却器、熱交換器の年間設備費用 (C_H [¥], C_C [¥], C_{HEX} [¥]) は伝熱面積 A [m²] の関数として、それぞれ式(1), (2)で表される。

$$C_H \text{ (または } C_C) = (5 + A) \times 10^6 \quad (1)$$

$$C_{\text{HEX}} = (10 + A) \times 10^6 \quad (2)$$

総括伝熱係数 U はすべて $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{°C}^{-1}$ とするとき、 ΔT_{\min} [°C] と年間熱関連機器費用合計 C_{equip} [¥] との関係式を記せ。ここで、 A の導出には式(3)を用いるものとする。式(3)において、加熱器における温度差 ΔT は60 °C、冷却器における温度差 ΔT は30 °Cとし、熱交換器における伝熱温度差 ΔT を ΔT_{\min} とせよ。

$$A = \frac{Q}{U \Delta T} \quad (3)$$

- 5) 年間総熱費用 C_{tot} [¥] は、設問3) で求めた年間用役費用 C_{util} [¥] と、設問4) で求めた年間熱関連機器費用合計 C_{equip} [¥] の総和とする。横軸を ΔT_{\min} [°C]、縦軸を年間費用 C_i ($i = H, C, \text{HEX}, \text{util}, \text{equip}, \text{tot}$) [$10^6 \cdot \text{¥}/\text{年}$] とした平面上に、 C_H , C_C , C_{HEX} , C_{util} , C_{equip} , C_{tot} の ΔT_{\min} に対する変化を、それぞれの直線または曲線の特徴がわかるように描け。
- 6) 年間総熱費用 C_{tot} を最小にする ΔT_{\min} を答えよ。

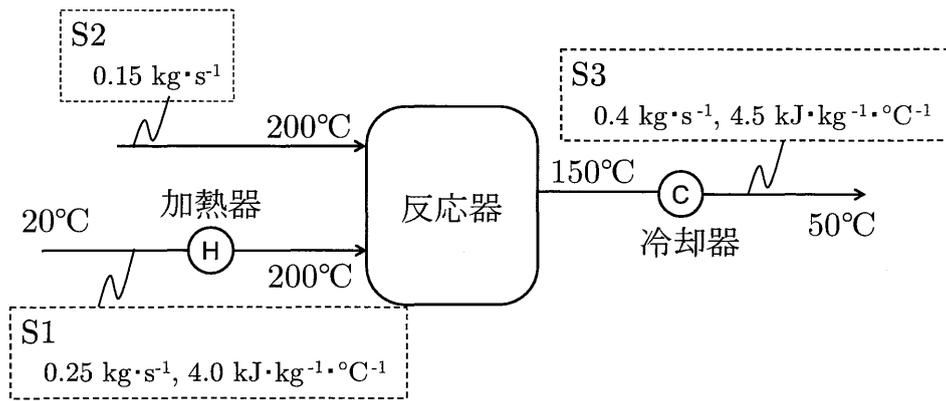


図 1

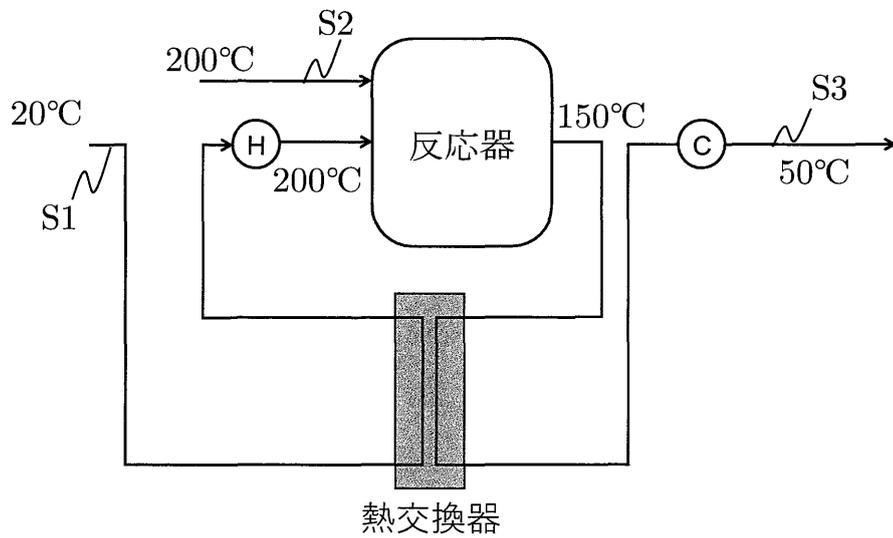


図 2

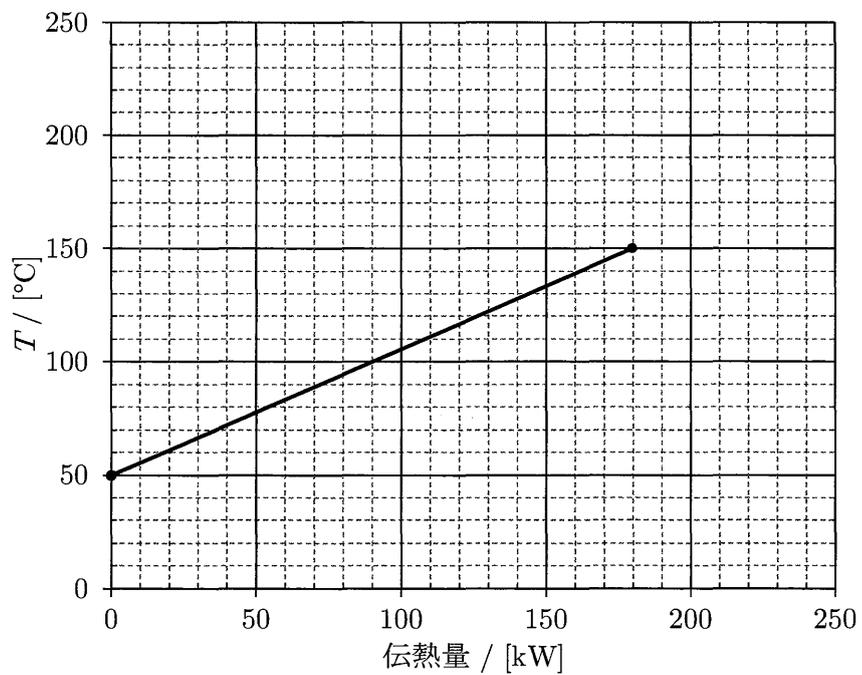


図 3

【問2】以下の文章を読み、設問1)～4)に答えよ。

図4に示す体積 V [m³]の連続攪拌槽型反応器を用いて原料 A から製品 B を製造する。流出溶液中の A の濃度を検出器 D で計測し、コントローラ C を用いて供給溶液の流入量を制御することで B の生産量を制御する。

反応は液相一次不可逆反応であるため、反応速度は反応速度定数 k [1/s]を用いて A の濃度の一次で表される。溶液の流入量を F [m³/s]、時刻 t における供給溶液中の A の濃度を $C_{Ai}(t)$ [mol/m³]、反応器内の A の濃度を $C_A(t)$ [mol/m³]とする。溶液の流出量は流入量に等しく F [m³/s]である。温度は一定とする。

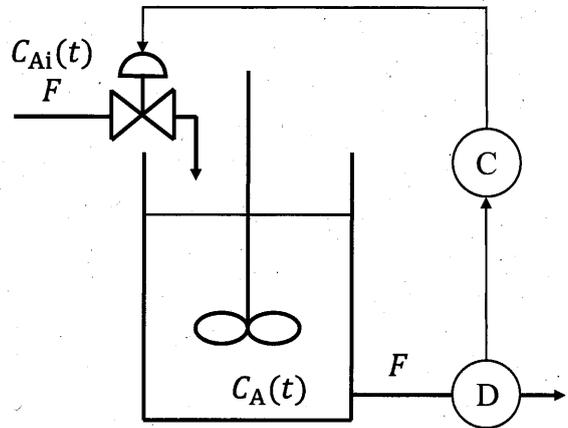


図4

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

$$\boxed{\text{ア}} = \frac{F}{V} C_{Ai}(t) - \frac{F}{V} C_A(t) - k C_A(t) \quad (1)$$

ここで、 F 、 k 、 V からなる文字式を $U = F/(F + kV)$ 、 $T = V/(F + kV)$ とおくと、

$$\boxed{\text{ア}} = \boxed{\text{イ}} \quad (2)$$

次に、初期条件、すなわち時刻 0 ($t = 0$) における供給溶液中および反応器内の A の濃度は 0 ($C_{Ai}(0) = C_A(0) = 0$) として、式(2)をラプラス変換すると次式を得る。ただし、 $C_{Ai}(s)$ 、 $C_A(s)$ は $C_{Ai}(t)$ 、 $C_A(t)$ をラプラス変換したものである。

$$C_A(s) = \boxed{\text{ウ}} C_{Ai}(s) \quad (3)$$

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

2) 図5のブロック線図に示す、調節計の制御則が比例制御 (比例ゲイン K_P) の制御系を考える。 $G(s)$ は $\boxed{\text{ウ}}$ として求めた伝達関数である。目標値 C_{Aset} から制御量への伝達関数 $H_P(s)$ を求めよ。

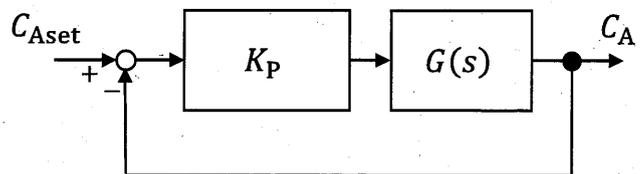


図5

3) 伝達関数 $H_P(s)$ に対して、目標値を C_{Aset} とした場合のオフセットを求めよ。

4) 設問3)のオフセットをゼロにするためには、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。必要に応じて、適宜、定数を定義せよ。さらに、その制御則を用いた場合にオフセットがゼロになることを示せ。