

令和 8（2026）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。
- 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】物質の磁性に関する以下の設問に答えよ。

1) 以下の分子のうち、常磁性を示すものをすべて選べ。

H₂, CH₄, CO, CO₂, NO, NO₂

2) N₂分子は非磁性（反磁性）だが、O₂分子は常磁性を示す。その理由を分子軌道の電子配置を描いて説明せよ。

3) 一般に、物質中で遷移金属イオンは磁気モーメントを有するが、d⁰イオンやd¹⁰イオンのように電子配置によっては磁気モーメントをもたない非磁性イオンとなる。d⁰やd¹⁰以外に非磁性となる電子配置として考えられるものを複数あげ、それぞれの電子配置となる遷移金属イオンの具体例を記せ。

4) 岩塩型構造の酸化ニッケルが反強磁性体となる理由を構造的視点から説明せよ。

【問2】表1に示す種々の無機物質の熱伝導率データをもとに、固体の熱伝導について、電子構造や化学結合性の観点から200～400字程度で説明せよ。

表1 種々の無機物質の熱伝導率

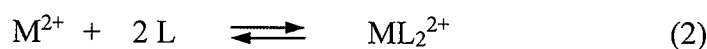
	物質	熱伝導率 κ / (W m ⁻¹ K ⁻¹)
金属	Ag	428
	Cu	403
	Au	319
	Fe	83.5
合金	青銅 (Cu-Sn)	53
	炭素鋼 (Fe-C)	~50
セラミックス	アルミナ (Al ₂ O ₃)	38
	マグネシア (MgO)	40
	シリカ (SiO ₂)	1.6
	ダイヤモンド	2000
	SiC	490
	AlN	320

反応論

【問 1】 錯生成反応に関する以下の文章を読み、1) ～ 3) の設問に答えよ。

金属イオンは、電子供与体と安定な化合物をつくる。一般には、孤立電子対をもつ分子または陰イオンを配位子、配位子と金属イオンの結合を配位結合、生成した化合物を錯体とよぶ。配位子の中には分子内に複数の配位原子をもつ多座配位子と配位原子が単一である単座配位子があり、両者には錯体の安定性に違いが表れる。

以下では、0.010 mol の金属イオン M^{2+} と 0.030 mol の二座配位子 L を水に溶かして 1.0 dm^3 にした場合を例に、 M^{2+} を含むすべての化学種 (M^{2+} , ML^{2+} , ML_2^{2+}) の平衡濃度を求める。ただし、 M^{2+} と L の錯生成反応において副反応は起こらないものとする。



式(1), (2)の平衡定数 β_1 , β_2 は、ア とよぶ。 β_1 と β_2 の値を以下の式(3)と(4)でそれぞれ与える。ただし、錯生成反応に関与するすべての化学種の活量係数を 1、任意の化学種 A の濃度を $[A]$ で表した。

$$\beta_1 = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}][L]} = 3.0 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \quad (3)$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2^{2+}]}{[M^{2+}][L]^2} = 3.5 \times 10^{19} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^6 \quad (4)$$

また、平衡時の M^{2+} の全濃度を C_M , L の全濃度を C_L とするとき、物質収支は、 $[M^{2+}]$, $[L]$, $[ML^{2+}]$, $[ML_2^{2+}]$ を用いて以下の式(5)と(6)のように表せる。

$$C_M = \text{イ} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (5)$$

$$C_L = \text{ウ} = 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (6)$$

与えられた M^{2+} と L の初期濃度より $C_L > 2C_M$ であり、L が過剰に存在しているので、優先化学種は エ である。また、 M^{2+} に配位していない過剰の配位子濃度 $[L]$ は、

$$[L] = \boxed{\text{オ}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (7)$$

である。 $Q_L = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2$ および C_M , C_L , β_1 , β_2 を用いて, $[ML_2^{2+}]$, $[ML^{2+}]$, $[M^{2+}]$ を以下の式で表すことができる。

$$[ML_2^{2+}] = \boxed{\text{カ}} C_M \quad (8)$$

$$[ML^{2+}] = \boxed{\text{キ}} C_M \quad (9)$$

$$[M^{2+}] = \boxed{\text{ク}} C_M \quad (10)$$

- 1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{ク}}$ に当てはまる最も適切な語句, 数字, または文字式を答えよ。
- 2) $[ML_2^{2+}]$, $[ML^{2+}]$, $[M^{2+}]$ をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
- 3) メチルアミン (CH_3NH_2) は単座配位子であり, 銅 (II) イオンに最大 4 個まで配位して $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ が生成する。また, エチレンジアミン ($\text{en} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) は二座配位子であり, 銅 (II) イオンに最大 2 個まで配位して $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ を生成する。 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ と $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ のうち, どちらの錯体がより安定かを答えよ。また, その理由について, 「エンタルピー」と「エントロピー」の語句を用いて 100 文字以内で述べよ。

【問2】アンモニア製造に関する以下の文章を読み、1)～5)の設問に答えよ。

アンモニアは、農業用肥料や各種工業化学品の基礎原料として極めて重要な物質であり、化学工業において中心的な位置を占めている。特に、工業的な合成法として広く用いられているのが、20世紀初頭に確立されたハーバー・ボッシュ法である。この方法では[ア]と[イ]を直接反応させてアンモニアを合成する。この反応は、可逆かつ[ウ]を伴う反応である。また、反応平衡は高压条件下で[エ]側に移動することが知られている。これは、Aル・シャトリエの原理に従う典型的な例である。

実際の合成では、十分な反応速度と収率を両立させるために、温度・圧力の条件設計が重要である。特に、反応の平衡定数は温度に依存するため、B温度と平衡定数の関係を考慮する必要がある、C熱管理が不可欠となる。

一方、環境負荷の観点では、アンモニア合成の原料である[ア]の製造には大量の D温室効果ガスの排出が伴う。このため、近年では「グリーンアンモニア」の概念が注目されている。

- 1) [ア]から[エ]に適切な語句を書け。
- 2) 下線部 A について、ル・シャトリエの原理の内容を述べたうえで、アンモニア合成において高压条件が有利に働く理由を説明せよ。
- 3) 下線部 B について、平衡定数の温度依存性について述べ、それがアンモニア合成条件にどのような影響を与えるかを説明せよ。
- 4) 下線部 C について、連続的に行う工業プロセスにおいて、熱管理が不可欠となる理由と、具体的な対策方法の例を簡潔に説明せよ。
- 5) 下線部 D について、アンモニア合成で温室効果ガスが排出される主な原因と、それを削減するために現在注目されている技術内容について説明せよ。

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 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 陽子の質量 $m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
 プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
 ボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

【問 1】 半導体であるシリコン（Si）に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

シリコン（Si）は、現代の情報通信を支える半導体産業には不可欠な物質である。バンドギャップエネルギー（ E_g ）は (A) 1.1 eV（eV：電子ボルト単位）で太陽光を幅広く吸収できるため、その高品質な単結晶は太陽電池にも用いられる。そのための高純度の原料 Si はシーメンス法で SiO_2 から製造されている。最初に、 SiO_2 を木炭などと一緒に電気炉で融解、還元して Si が得られる。得られた Si は、塩化水素（HCl）ガスと反応させ、得られた塩化 Si ガスの中で、 SiHCl_3 のみを分離し、 H_2 との還元反応で高純度の原料 Si である多結晶棒を得る。この Si 多結晶棒を用いて、(B) チヨクラルスキー（CZ）法 と呼ばれる製造方法により高品質の Si 単結晶が得られる。高純度の高品質 Si 単結晶は (C) 真性半導体 と呼ばれ、キャリアとしての電子と正孔の各密度は ア で十分に小さい。これに、不純物としてリン（P）を添加すると イ 型半導体に、ホウ素（B）を添加すると ウ 型半導体にそれぞれなり、それらを接合することで、ダイオードやトランジスタ、太陽電池などのデバイスが作製されている。

- 1) 文章中の ア ～ ウ に入る適切な語句を答えよ。
- 2) 下線(A)について、Si のバンドギャップ吸収が生じる光の最長波長 $[\mu\text{m}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。
- 3) 下線(B)について、CZ 法では、基本的に一度融解した Si を再結晶させる。これに関連して、融液からの均一核形成過程について、i), ii) に答えよ。
 - i) 融点付近の固相から液相への自由エネルギー変化を $\Delta\mu [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、結晶核のモル体積と表面張力をそれぞれ $v_m [\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ 、 $\gamma [\text{J} \cdot \text{m}^{-2}]$ として、融液中に半径 $R [\text{m}]$ の 3 次元

の球状の結晶核が生成するときのギブズエネルギー変化 ΔG [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]は、 R の関数として、式(1)のとおり書き下すことができる。

$$\Delta G \cong -\Delta\mu \frac{4}{3v_m} \pi R^3 + \boxed{\text{エ}} \quad (1)$$

$\boxed{\text{エ}}$ は表面張力によるギブズエネルギー変化の項である。当てはまる適切な文字式を答えよ。

- ii) (1)式から臨界核半径 R_c を求める式を導出し、Si（融点 1685 K）融液の温度を 1665 K まで冷却したとき、融液から析出する結晶核の R_c [nm]を有効数字2桁で求めよ。
ただし、1665 K における $\Delta\mu$ 、 v_m および γ の各値は、 $6.0 \times 10^2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $8.4 \times 10^{-1} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ であるものとする。

- 4) 下線(C)について、真性半導体の電気伝導度 σ [$\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$]は、以下の式(2)で表される。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2)$$

σ_0 は定数、 T は絶対温度 [K]である。温度が 300 K から 400 K に上昇した時に Si の電気伝導度は何倍になるか、最も適切な数値を下記(a)～(e)の中から選び、記号で答えよ。
ただし、300 K の kT の値を 26 meV として用いても良い。

- (a) 50 (b) 100 (c) 150 (d) 200 (e) 300

【問 2】以下の文章を読んで、設問 1) ～ 7) に答えよ。

2 原子分子（核間距離 r ）をなす原子核 A（質量 m_A ）および B（質量 m_B ）の伸縮振動を考える。回転運動を無視し得るとして、振動波動関数 $\psi(r)$ が満たすべき方程式を

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{d}{dr} \right)^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (1)$$

と表す。ただし、 $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ および $\hbar = h / (2\pi)$ である。ポテンシャルの極小点を r_e として、調和近似を施すと、 $V(r)$ を

$$V(r) = V(r_e) + \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (2)$$

と書くことができる。

ここで、 $\varepsilon = E - V(r_e)$ 、 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ とし、新たな変数 $x (= \sqrt{\mu}(r - r_e))$ を用いると、式 (1) と (2) より、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{d}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (3)$$

を得る。式 (3) は、ア 振動数 ω の イ 振動子の ウ 方程式である。式 (3) を解くと、振動の固有エネルギー

$$\varepsilon_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \quad (4)$$

を得る。

- 1) ア ～ ウ に入る適切な語句を書け。
- 2) 2 原子分子の実例として H_2 、 HD 、 D_2 (D : 重水素) を考える。これらの分子の振動波数の実測値は、それぞれ 4395 cm^{-1} 、 3817 cm^{-1} 、 3118 cm^{-1} である。(これらは、上述の調和近似における任意の隣接振動準位間 ($\Delta v = 1$) の遷移エネルギーに対応する。) これらの 3 つの値を J (ジュール) を単位とするエネルギーに換算せよ。
- 3) H_2 での力の定数 (k) を算出せよ。ただし、単位を $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ とせよ。
- 4) 上述の 3 つの振動波数の比は、おおよそ $\sqrt{2} : \sqrt{3/2} : 1$ になっている。この理由を説明せよ。ただし、陽子と中性子の質量は等しいものとする。
- 5) 設問 2) の 3 分子の振動数を測定するには、どのような手法を用いるべきかを答えよ。
- 6) 固有関数 $|v\rangle$ を用いて表した x の行列要素のうち、零でないのは以下の 2 つだけである。

$$\langle v+1 | x | v \rangle = \sqrt{\frac{\hbar(v+1)}{2\omega}} \quad (5)$$

$$\langle v-1 | x | v \rangle = \sqrt{\frac{\hbar v}{2\omega}} \quad (6)$$

これらを用いて，平均二乗振幅が次式のように表されることを示せ。

$$\left\langle v \left| \left(\frac{x}{\sqrt{\mu}} \right)^2 \right| v \right\rangle = \frac{\hbar}{\mu\omega} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

- 7) 調和近似においては，2つの準位間のエネルギー差に等しいエネルギーをもつ電磁波の吸収による $\Delta v = 2$ の遷移（例えば， $\varepsilon_{v+2} - \varepsilon_v$ に等しいエネルギーをもつ電磁波の吸収による， $|v\rangle$ から $|v+2\rangle$ への遷移）は起こらない。調和近似に，どのような補正を施せば，この遷移が可能になるのかを論じよ。

②有機化学分野

4.物理有機化学

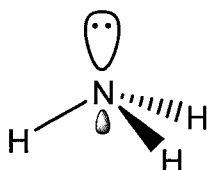
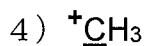
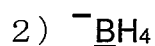
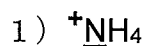
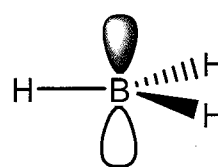
5.有機合成化学

6.高分子化学

物理有機化学

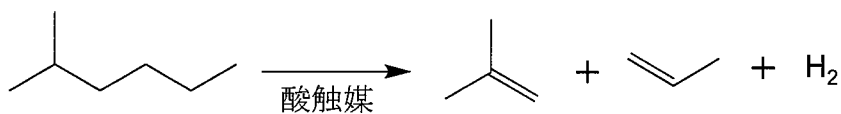
【問1】以下の化合物および化学種について、 NH_3 および BH_3 の例を参考に、それぞれの化合物および化学種の下線の原子の混成軌道として、 sp , sp^2 , sp^3 の中から適切なものを選び、それぞれの化学構造式を示せ。非共有電子対や空軌道も記述すること。

例

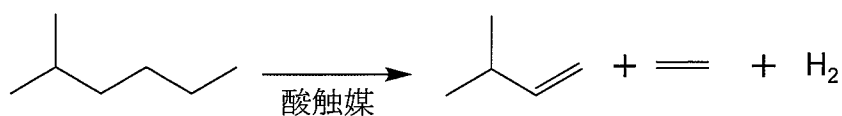

 sp^3

 sp^2


【問2】以下の1)と2)の反応について、反応条件が同一な場合に、i)とii)のどちらの反応が速く進行するかをそれぞれ答えよ。また、その理由を簡潔に述べよ。

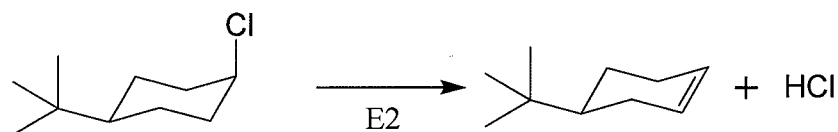
1) i)



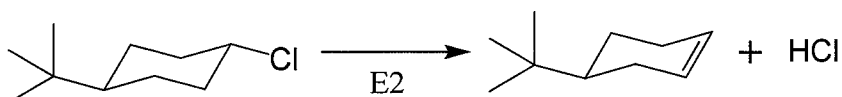
ii)



2) i)



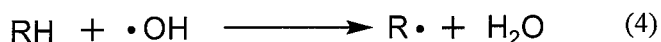
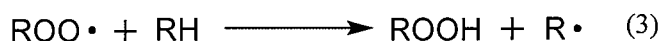
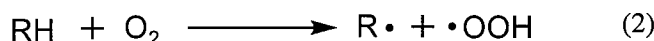
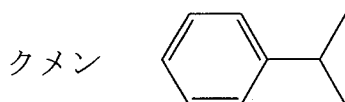
ii)



【問3】環状化合物について、以下の設問に答えよ。

- 1) シクロヘキサン (C_6H_{12}) の燃焼熱は 944 kcal/mol であり、シクロプロパン (C_3H_6) の燃焼熱は 500 kcal/mol である。ここで、シクロヘキサンおよびシクロプロパンにおいて CH_2 基 1 つあたりの燃焼熱をそれぞれ計算せよ。
- 2) 1) で得られたシクロヘキサンおよびシクロプロパンにおける CH_2 基 1 つあたりの燃焼熱が異なっている理由の 1 つについて、立体配座の観点で説明せよ。
- 3) 1) で得られたシクロヘキサンおよびシクロプロパンにおける CH_2 基 1 つあたりの燃焼熱が異なっているもう 1 つの理由について、結合角ひずみの観点で説明せよ。特に、炭素原子の sp^3 混成軌道同士の相互作用に着目すること。

【問4】ラジカル連鎖反応機構で進行するクメンと酸素分子からのクメンヒドロペルオキシド合成について、以下の設問に答えよ。クメンの化学構造式を以下に示す。また、ラジカル連鎖反応の素反応群の一部について、クメン分子を RH として以下に示す。

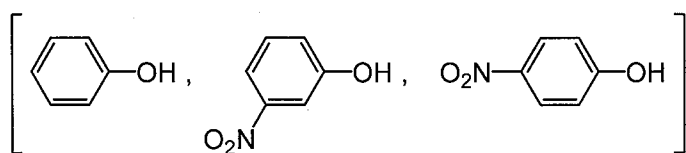


- 1) $\text{R}\cdot$ を化学構造式で示せ。
- 2) クメンと酸素分子の反応は、同一条件でのイソブタンと酸素分子の反応より速く進行する。その理由を簡潔に説明せよ。
- 3) 反応初期の連鎖伝搬段階の素反応を式(1)~(5)からすべて選べ。
- 4) 反応初期の連鎖開始段階の素反応を式(1)~(5)からすべて選べ。
- 5) ある程度反応が進行した際に寄与が大きくなる連鎖開始段階の素反応を式(1)~(5)から 1 つ選べ。
- 6) 連鎖停止段階や連鎖開始段階により得られる副生成物のうち、有機化合物 3 つを R を用いずに化学構造式で示せ。

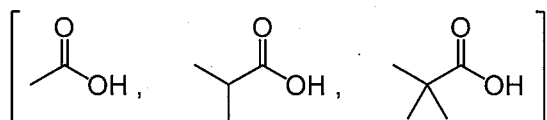
有機合成化学

【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。

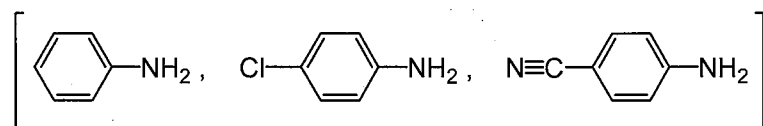
1) ヒドロキシ基の酸性が強い順 (pK_a が小さい順)



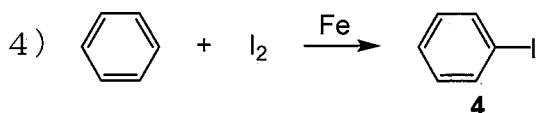
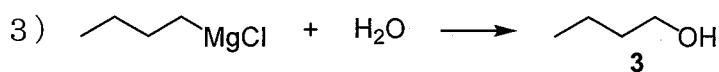
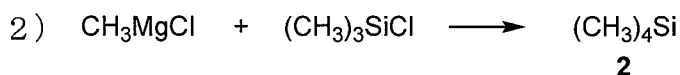
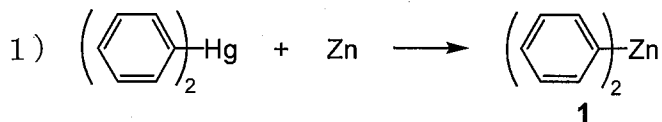
2) カルボキシ基の酸性が強い順 (pK_a が小さい順)

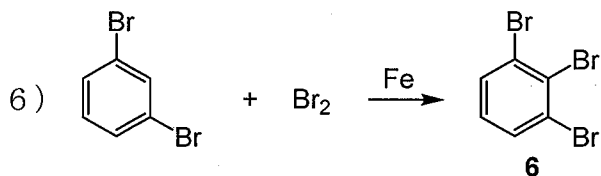
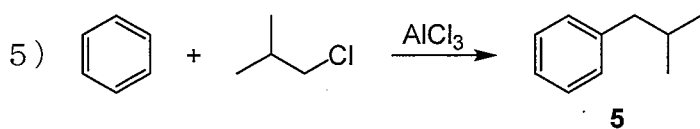


3) アミノ基の塩基性が強い順 (共役酸の pK_a が大きい順)

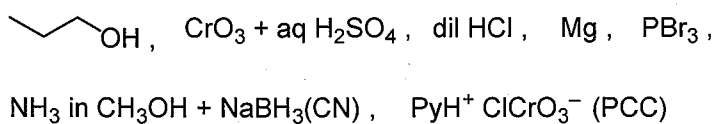
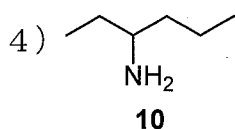
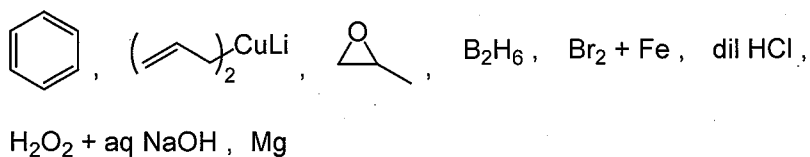
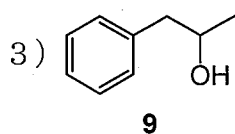
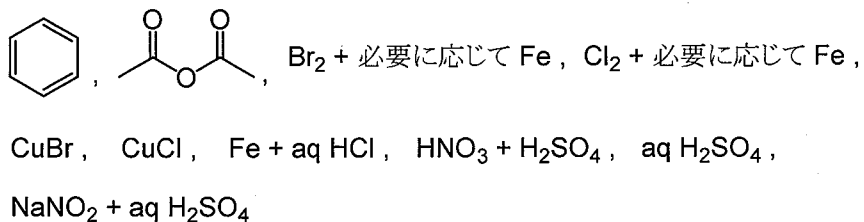
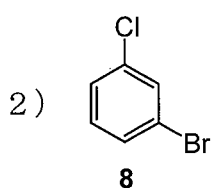
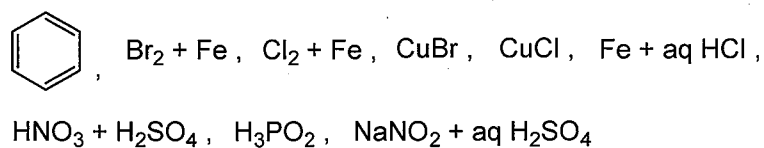
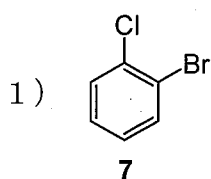


【問2】 有機化合物または有機金属化合物 **1**~**6** を合成する目的で 1) ~ 6) に示す合成計画を立てた。それぞれの合成計画について、目的化合物が主生成物として得られる場合には「妥当」と答えよ。また、目的化合物が主生成物として得られない場合には「不適當」と答えよ。この際、目的化合物以外の有機化合物または有機金属化合物が主生成物として得られる場合には、その化合物の化学構造式も合わせて示せ。必要なら次の序列を参考にせよ。 イオン化傾向: $\text{Zn} > \text{Hg}$ 電気陰性度: $\text{Si} > \text{Mg}$





【問3】化合物 7~10 を，それぞれの化合物の右枠内に示した物質または物質の組み合わせのみを用いて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，dil HCl は希塩酸，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すこと。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、設問1)～6)に答えよ。

分子量のそろった高分子は単分散高分子とよばれ、DNA や ア などがあげられる。一方、分子量に分布のある高分子は多分散高分子とよばれる。多分散高分子に対して、数平均分子量と重量平均分子量という考え方がある。数平均分子量と重量平均分子量の比は多分散度とよばれ、この値は イ となる。分子量測定は、A) 絶対法と相対法 に分類される。数平均分子量や重量平均分子量の決定方法には、いくつかの分析方法があるが、その中でも B) サイズ排除クロマトグラフィー法 (SEC) やマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間質量分析法 (MALDI-TOF MS) はよく使用される。

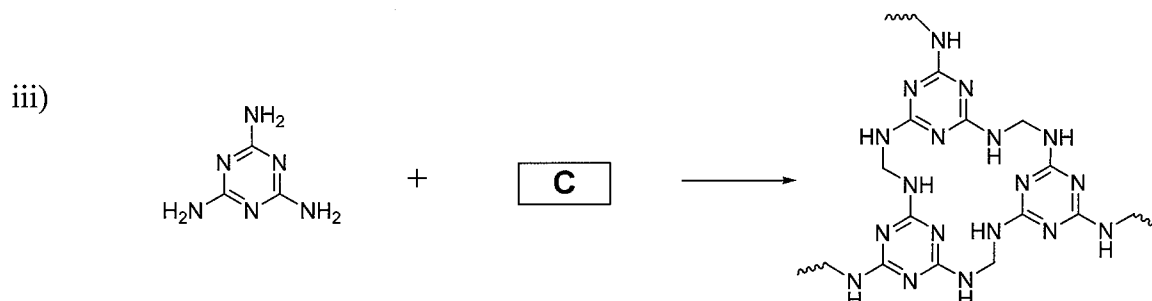
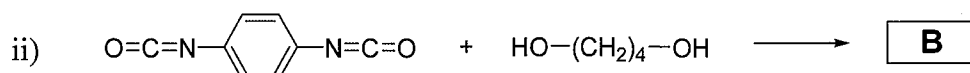
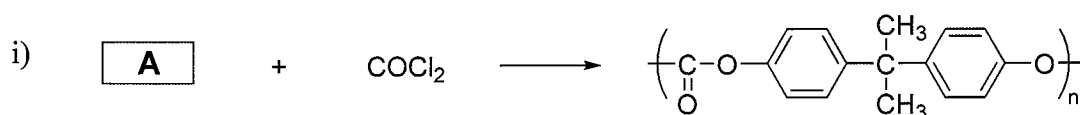
- 1) ア に当てはまる最も適切な語句を次の a～e から 1 つ選び記号で答えよ。
 a. セルロース b. タンパク質 c. PMMA d. PVA e. でんぷん
- 2) イ に当てはまる最も適切な語句を次の a～e から 1 つ選び記号で答えよ。
 a. 1 以下 b. 1 c. 1 以上 d. 1 から 2 の範囲 e. 2 以上
- 3) 下線部 A)について、 i) 膜浸透圧法と ii) 粘度法は、絶対法と相対法のいずれに分類されるか。適切な方法をそれぞれ 1 つずつ答えよ。
- 4) 下線部 B)について、SEC や MALDI-TOF MS より得られる分子量測定結果に共通の特徴を簡潔に記せ。
- 5) 分子量 2.0×10^4 、 4.0×10^4 、および 8.0×10^4 の高分子を、それぞれ 1.0 kg、2.0 kg、1.0 kg 含む混合物の数平均分子量、重量平均分子量、多分散度を計算し、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。
- 6) ヒトの 1 細胞あたりの染色体中の二本鎖 DNA の塩基対数が 6.0×10^9 、および 10 塩基対あたりの長さが 3.4 nm とする。
 - i) 1 細胞あたりのすべての二本鎖 DNA を足し合わせた長さを有効数字 2 桁で求めよ。
 - ii) ヒト 1 人あたりの DNA を含む細胞数が 1.0×10^{13} 個であるとする、これらの細胞中の二本鎖 DNA を足し合わせた長さは地球と太陽の間を何往復できることに相当するか、有効数字 2 桁で求めよ。ただし、地球と太陽間の距離は 1.5×10^{11} m とする。

【問2】次の文章を読み、設問1)～4)に答えよ。

反応性の官能基を有するモノマーが段階的に結合して高分子を生成する逐次重合には、いくつかの重合様式がある。ジカルボン酸とジオールが[ア]反応して、ポリエステルを合成する重[ア]，イソシアネート基とヒドロキシ基の[イ]反応によるポリ[ウ]に代表される重[イ]，フェノール樹脂にみられるように[ア]反応と[イ]反応が繰り返される[エ]などがあげられる。

1) [ア]～[エ]に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ答えよ。

2) 以下の化学反応式の[A]～[C]に適切な化合物の化学構造式を記せ。



3) ナイロン66はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の加熱による重合により得られる。室温下でナイロン66を重合する方法を簡潔に記せ。

4) 逐次重合における反応率と分子量の関係について、図1をもとに答案用紙に図示せよ。

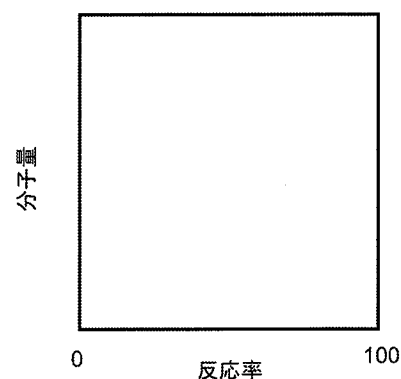


図1

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

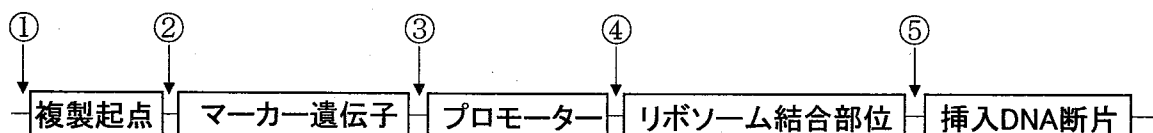
生体機能化学

【問1】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

大腸菌内では、セントラルドグマに記述されるように、(i)DNAの複製やタンパク質の合成が行われている。タンパク質の合成においては、DNA上のプロモーター配列にRNAポリメラーゼが結合してDNAの遺伝子配列が ア へ イ される。そして、 ア 上の特定の配列とリボソームの構成物質である ウ が相補的結合をして複合体が組み立てられ、タンパク質への エ が開始される。

この大腸菌内のDNA複製とタンパク質合成機構を利用して、外来の遺伝子配列をもつDNAの複製や、その遺伝子配列でコードされるタンパク質の合成を行うためには、DNA断片を (ii)ベクター へ挿入して、そのベクターを使って大腸菌を形質転換する。

- 1) 空欄 ア ～ エ に入る最も適切な語句を記せ。ただし、 イ と エ は「合成」以外の語句を記せ。
- 2) 下線部(i)について、DNAポリメラーゼによる複製反応の速度を求める。大腸菌の染色体が 4.6×10^6 塩基対と1つの複製起点をもち、細胞分裂が38分間に1回起きているときのDNAポリメラーゼによる複製反応の速度を答えよ。
- 3) 下線部(ii)について、ベクターにはクローニングベクターと発現ベクターがある。a)～c)に答えよ。
 - a) クローニングベクターに最低限必要な遺伝子配列の設計を答えよ。
 - b) 発現ベクターにおいて、ベクターへ挿入するDNA断片の配列設計によってもタンパク質の合成速度を調節することができる。その配列設計を2つ答え、調節できる理由を各々述べよ。
 - c) 発現ベクター上にオペレーター配列を設計することによって、タンパク質の発現開始時期を制御できる。オペレーター配列は、下記の配列のどこに設計すればよいか、下記の①～⑤の中から可能なものをすべて選べ。



【問2】図1のDNA断片A中にある両末端の制限酵素認識部位を含むDNA配列B（斜線部）をポリメラーゼ連鎖反応（PCR）により増幅し、その後5-ブロモ-4-クロロ-3-インドリルβ-D-ガラクトピラノシド（X-gal）を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クローニングベクターC（図2）へ挿入し、大腸菌を用いてクローニングすることを考える。以下の設問に答えよ。

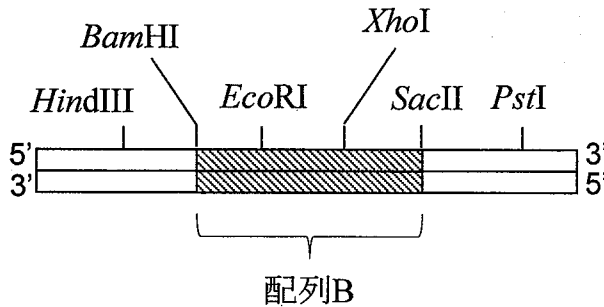


図1 DNA断片A

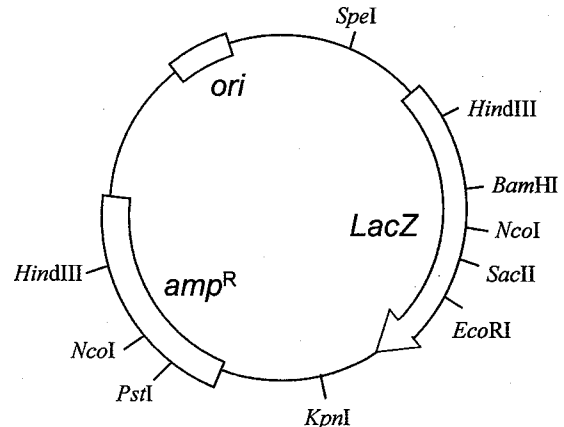


図2 クローニングベクターC

- 1) ベクターCに挿入してクローニングできるようにDNA配列BをPCRにより増幅したい。プライマーの設計として正しいものを下記より1つ選べ。
 - ① 鋳型の二本鎖DNAを構成する各一本鎖DNAに結合するプライマーは、各々のB領域の5'末端側に結合するように設計する。
 - ② 鋳型の二本鎖DNAを構成する各一本鎖DNAに結合するプライマーは、一方はB領域の5'末端側、他方は3'末端側に結合するように設計する。
 - ③ 鋳型の二本鎖DNAを構成する各一本鎖DNAに結合するプライマーは、各々のB領域の3'末端側に結合するように設計する。
- 2) 10 fmolのDNA断片Aを鋳型として、各プライマーを20 pmol加えてPCRを行った。PCRのサイクル数を10回行った場合と15回行った場合、DNA配列Bを持つ断片はそれぞれ最大何molまで理論上増幅されるか答えよ。
- 3) PCRで増幅したDNA配列Bの断片とベクターCを制限酵素処理し、その後リガーゼによって連結反応させたベクターCで大腸菌を形質転換することを考える。a)～b)に答えよ。
 - a) 使用する制限酵素を答えよ。
 - b) 形質転換された大腸菌を寒天培地プレートで培養する場合、DNA配列Bが挿入されたベクターを持つ大腸菌を選択・判別するためにプレートに含まれる必須な物質は何か、その理由とともに答えよ。

応用生物化学

【問1】脂質代謝に関する以下の文章について、それぞれの下線部の正誤を判定し、「正」または「誤」を答えよ。また、下線部が誤りの場合は、正しい語句も答えよ。

- (a) 炭素数 18 の脂肪酸であるオレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアリン酸のうち、融点が最も低いのはオレイン酸である。
- (b) 食餌で摂取されたトリアシルグリセロールは水に溶けないため、リパーゼにより 2-モノアシルグリセロールと脂肪酸に分解されたのち、胆汁酸ミセルとして小腸上皮細胞に吸収される。
- (c) ほ乳類において膜脂質のホスファチジルイノシトール 4,5-ビスリン酸がホスホリパーゼ D で加水分解されて生じるイノシトール 1,4,5-トリスリン酸と 1,2-ジアシルグリセロールは、細胞内シグナル伝達における二次メッセンジャーとなる。
- (d) 動物細胞内においてパルミチン酸生合成は主にミトコンドリアで進行する。
- (e) ヒトは n-3, n-6 系列の不飽和脂肪酸は合成できないので、植物性油脂から摂取しなければならない。
- (f) 動物細胞内の脂肪酸の β 酸化においては、反応の場へのアシル CoA の輸送はクエン酸運搬系によって行われる。
- (g) ほ乳類のケトン体合成経路とイソペンテニル二リン酸合成経路は、アセチル CoA から 3-ヒドロキシ-3-メチルグルタリル CoA に至るまでは同じ反応で進行するが、それぞれ細胞内の異なる場において異なるアイソザイムにより独立に進行する。

【問2】アミノ酸代謝に関する次の文章を読み、設問に答えよ。

植物や微生物はタンパク質の構成単位となる a 種の標準アミノ酸をすべて合成できるが、ほ乳類はそのうちの b 種のアミノ酸の生合成経路を欠いており、それらは食餌から摂取する必要がある。アミノ酸合成における窒素源は NH_4^+ であり、c の (i) 還元的アミノ化 により ア が生じる。また、ア と NH_4^+ の反応により イ が生じる。アミノ酸の炭素骨格の多くは、解糖系やクエン酸回路の中間体から導かれる。例えば、ピルビン酸を前駆体とするアミノ酸のうち、ウ はアミノ基転移反応によりピルビン酸から一段階で合成される。

一方、余剰のアミノ酸は、窒素および炭素骨格を別の化合物の合成に利用するため異化される。アミノ酸異化経路は複雑であるが、多くのアミノ酸の α -アミノ基は最終的にアミノ基転移反応により c に移され、それにより生じた ア の (ii) 酸化的脱アミノ化 により NH_4^+ が遊離する。高濃度のアンモニアは有毒であるため、大部分の陸上脊椎動物は d 回路によりアンモニアを d に変換し排出する。一方、各アミノ酸の炭素骨格部分は分解を受け、7種の代謝物のいずれかに導かれる。アミノ酸のうち、分解された結果、クエン酸回路の4種の代謝中間体、ピルビン酸のいずれかを生じるものは、それらが e の合成に利用されうるので、f とよばれる。一方、分解されることでアセチル CoA またはアセト酢酸を生じるアミノ酸は、それらが g あるいは脂肪酸に変換されうるので、h とよばれる。また、アミノ酸によっては、f であり、かつ h であるものがある。

- 1) 上記の文章の空欄 a , b にそれぞれあてはまる数字を答えよ。
- 2) 上記の文章の空欄 ア ～ ウ にそれぞれあてはまるアミノ酸を答えよ。
- 3) 上記の文章の空欄 c ～ h にそれぞれあてはまる最も適切な語句を答えよ。
- 4) 下線部(i)および(ii)の反応は同じ酵素で触媒される。この酵素の名称を答えよ。また、下線部(i)の反応に関わる補酵素の名称を答えよ。

【問3】タンパク質の折りたたみ・代謝回転に関する以下の設問に答えよ。

細胞内タンパク質の代謝回転の主要な役割は、正常タンパク質の定常状態の維持と、異常タンパク質や有害タンパク質の積極的な除去である。(i)新生ポリペプチドの正しい折りたたみを補助する機構が存在するものの、全新生ポリペプチドの約三分の一が異常タンパク質として数分以内に分解処理される。また、酸化的損傷や熱ショックなどのストレスで構造が変化したタンパク質は、(ii)異常凝集などをおこし細胞機能に悪影響を与える場合があるため、これらも積極的に分解除去される。真核生物の主要な細胞内タンパク質分解経路としては、エとオがある。エでは、カと呼ばれる 76 アミノ酸残基からなるタンパク質が標的タンパク質のキ残基のε-アミノ基にク結合で付加される。さらに、このカのキ残基に別のカが結合することでポリカ化が起き、これがケに認識されることで、標的タンパク質が分解される。オには、細胞内の古くなったり損傷を受けたりした小器官が分解されるコの他に、(iii)細胞外から取り込まれた構造体のタンパク質を標的にした分解過程も含まれる。

- 1) 上記の文章の空欄エ～コにそれぞれあてはまる最も適切な語句を答えよ。
- 2) 下線部(i)について、この機構に関わるタンパク質群の総称を答えよ。
- 3) 下線部(ii)について、タンパク質の異常凝集が原因となる疾患の例を1つあげよ。また、その原因タンパク質名も記せ。
- 4) 下線部(iii)について、低密度リポタンパク質 (LDL) の細胞内取り込みに関わる輸送過程の名称を答えよ。

生体情報化学

【問1】以下の文章を読み、設問に答えよ。ただし、絶対温度 T は 298 K とし、必要ならば気体定数 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ を用いてもよい。

イオンや分子などを含む物質 M^z (価数 $z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) が、選択的透過性を示す膜を通り抜けて移動するときのエネルギー変化は、その変化前後の物質の濃度差および電位差に起因するエネルギーを足し合わせたものとなる。たとえば、1 mol の M^z が細胞の外から内へ移動するとき、濃度差に起因するギブズエネルギー変化 ΔG_c は次式で表される。

$$\Delta G_c = RT \ln \frac{[M^z]_{\text{in}}}{[M^z]_{\text{out}}} \quad (1)$$

ここで $[A]_{\text{in}}$, $[A]_{\text{out}}$ はそれぞれ、細胞内外における物質 A の濃度を表す。細胞内外における Na^+ の濃度 $[\text{Na}^+]_{\text{in}}$, $[\text{Na}^+]_{\text{out}}$ がそれぞれ $12.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $145 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である場合、1 mol の Na^+ が細胞の外から内へ移動するとき、 $\Delta G_c = -6.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。ギブズエネルギー変化が負であるので、この変化が自発的に起こることを示唆している。

一方、電位差に起因するギブズエネルギー変化 ΔG_m は、1 mol の M^z が細胞の外から内へ移動するとき、

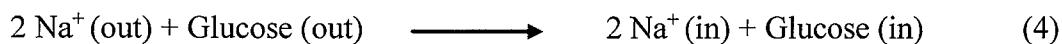
$$\Delta G_m = zFE \quad (2)$$

となる。ここで E は、細胞の外側を基準にして細胞内部の電位を表した膜電位である。 $E = -70.0 \text{ mV}$ である場合、1 mol の Na^+ が細胞の外から内へ移動するとき、 $\Delta G_m = -6.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。 $\Delta G_c + \Delta G_m$ が 1 mol の Na^+ が細胞の外から内へ移動するときの全ギブズエネルギー変化 ΔG に相当する。

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_m = -12.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (3)$$

以上述べてきたギブズエネルギーの概算によれば、一般的な細胞内外のイオン濃度および膜電位の環境下の細胞における Na^+ の膜輸送に関しては、 ΔG のうち濃度差および電位差に起因するエネルギーの寄与がほぼ同程度であることがわかる。濃度差および電位差に起因するエネルギーを足し合わせて「ア」とよぶ。

(i)ほとんどの細胞に発現しているグルコース輸送体は、血液中のグルコースを「イ」細胞内に取り込む。しかし、小腸内腔に面した細胞などでは、グルコースを「ウ」取り込む必要がある。そのような細胞では、(ii) $2\text{Na}^+/1$ グルコース輸送体がはたらいている。この膜タンパク質は、1 分子のグルコースの輸送を 2 個の Na^+ の輸送と共役させている。



式 (4) で表される $2\text{Na}^+/1$ グルコース輸送体による全ギブズエネルギー変化 ΔG_{Transp} は、グルコース 1 mol あたりに換算すると次式で表される。

$$\Delta G_{\text{Transp}} = \boxed{\text{エ}} RT \ln \frac{[\text{Na}^+]_{\text{in}}}{[\text{Na}^+]_{\text{out}}} + \boxed{\text{オ}} RT \ln \frac{[\text{Glucose}]_{\text{in}}}{[\text{Glucose}]_{\text{out}}} + \boxed{\text{カ}} FE \quad (5)$$

ΔG_{Transp} は、 Na^+ 濃度差に起因するギブズエネルギー変化，グルコース濃度差に起因するギブズエネルギー変化，および電位差に起因するギブズエネルギー変化を足し合わせたものである。

- 1) 空欄 に当てはまる最も適切な語句を答えよ。
- 2) 空欄 と に当てはまる最も適切な語句を下記の語群 1 からそれぞれ選び、答えよ。同じ語句を複数回用いてもよい。

語群 1 :

濃度勾配に従って，濃度勾配に逆らって

- 3) 空欄 ～ に当てはまる最も適切な数字をそれぞれ答えよ。
- 4) 下線部(i)の膜タンパク質に関して，輸送の形態として適切な語句を下記の語群 2 から複数個選び，答えよ。

語群 2 :

受動輸送，1 次能動輸送，2 次能動輸送，
ユニポーター，アンチポーター，シンポーター

- 5) 下線部(ii)の膜タンパク質である $2\text{Na}^+/1$ グルコース輸送体が細胞内に取り込めるグルコース濃度の最大値について，細胞外グルコース濃度を基準に規格化した数値 $([\text{Glucose}]_{\text{in}}/[\text{Glucose}]_{\text{out}})$ として計算し，有効数字 3 桁で答えよ。ただし， $[\text{Na}^+]_{\text{in}} = 12.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $[\text{Na}^+]_{\text{out}} = 145 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $E = -70.0 \text{ mV}$ を用いてよいものとする。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

内分泌器官細胞で合成されたホルモンが(i)標的細胞まで血液あるいは他の細胞外液によって運ばれるとき、多岐にわたるシグナル増幅機構がはたらいている。アドレナリンは、血中濃度が極めて低い場合でも肝細胞におけるグリコーゲン分解とグルコース放出を引き起こす。アドレナリン受容体にアドレナリン分子が1回結合し、それが解離して(ii)アデニル酸シクラーゼの活性化が終わるまでの間に、(iii)アドレナリン受容体とGタンパク質の両方が細胞膜上で高速で動き回り、少なくとも数百個のcAMP分子が合成される。cAMPからさらに下流のシグナル伝達経路では、(iv)グルコース放出までに三段階の酵素カスケードが関与して大幅なシグナル増幅がおこなわれる(図1)。

一方、シグナル伝達経路において、一度増幅されたシグナルをすみやかに低下させる機構も不可欠であり、(v)上昇した細胞内cAMP濃度を急速に減少させる複数の機構が存在する。たとえばホスホジエステラーゼ(PDE)は、cAMPをAMPに加水分解し、cAMP濃度を減少させる。

- 1) 下線部(i)に関して、シグナル伝達の分類として最も適切な語句を下記の語群3から選び、答えよ。

語群3:

エンドクリン型、オートクリン型、パラクリン型

- 2) 下線部(ii)に関して、アデニル酸シクラーゼの役割として最も適切な語句を下記の語群4から選び、答えよ。

語群4:

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、ファーストメッセンジャー、レセプター

- 3) 下線部(iii)に関して、アドレナリン受容体、アデニル酸シクラーゼ、およびGタンパク質との相互作用について段階的に説明せよ。各段階におけるGTPまたはGDPとGタンパク質との結合状態を明記せよ。
- 4) 下線部(iv)と図1に関して、シグナル増幅に関わる酵素1, 2, 3のうち、直接cAMP制御下にある酵素1の名称を答えよ。
- 5) 下線部(v)に関して、PDEによる加水分解以外に、cAMP濃度を減少させる機構について説明せよ。

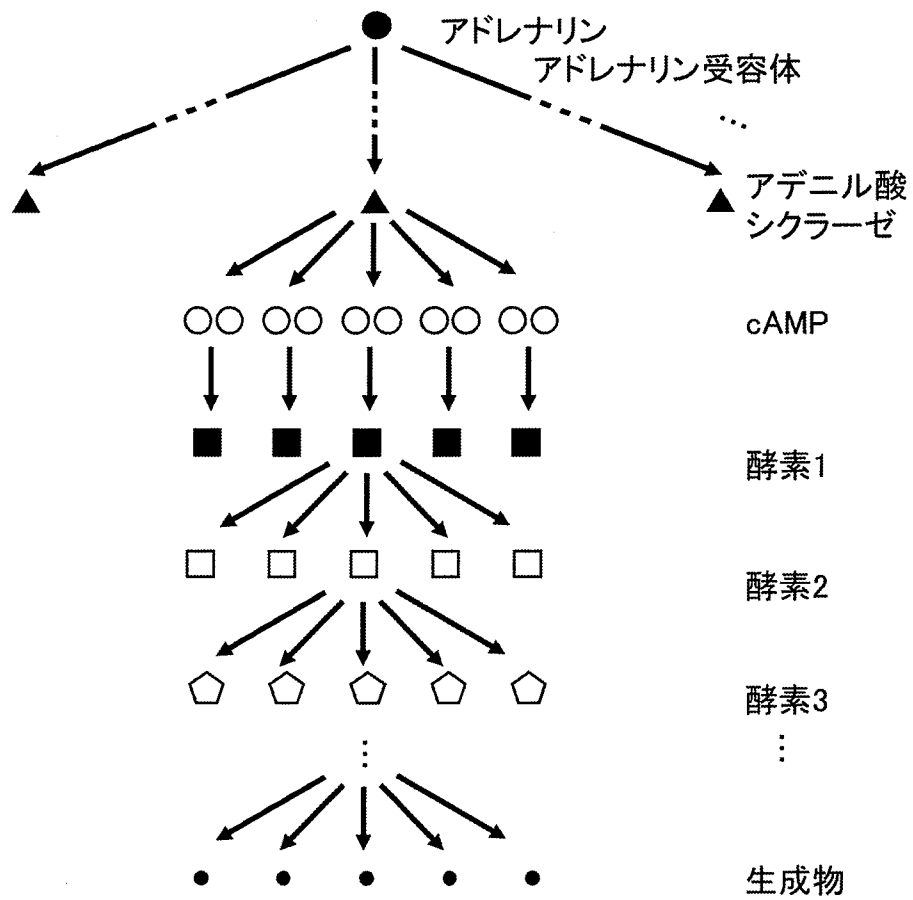


図1 ホルモン受容体の下流におけるシグナルの増幅

生物物理化学

【問 1】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

プロテオバクテリアが細胞に共生して(i)ミトコンドリアになったと考えられている。この共生後に、ミトコンドリアのゲノムにコードされていた多くの遺伝子が核ゲノムに移ったと考えられており、核ゲノムと比べて(ii)ミトコンドリアのゲノムのサイズは小さい。ミトコンドリアの働きとして、エネルギー産生が重要である。(iii)ミトコンドリア内膜の電子伝達系と ATP シンターゼによって ATP が合成される。

- 1) 下線部(i)について、ヒトの組織や器官の細胞内におけるミトコンドリアの数がそれぞれの組織や器官において異なる理由を述べよ。
- 2) 下線部(ii)のミトコンドリアのゲノムのサイズが小さい利点を説明せよ。
- 3) 下線部(iii)について、以下の a) ～c) に答えよ。
 - a) ミトコンドリア内膜に特徴的に存在する脂質の名称を答えよ。
 - b) NADH の電子を複合体 I が受け取る場合とグリセロール-3-リン酸デヒドロゲナーゼが受け取る場合では、合成される ATP の数が異なる。この理由を述べよ。
 - c) 鉄-硫黄 (Fe-S) クラスターは複合体ごとに異なる酸化還元電位を示す。異なる酸化還元電位を示す理由を述べよ。

【問2】以下の文章を読んで、設問に答えよ。

陸上植物の光合成では、(i)集光性色素が吸収した光エネルギーは光化学系IIにおいて から電子を引き抜くのに使われる。この電子は電子伝達系を經由して最終的に の還元利用される。また、チラコイド膜に形成されるプロトン濃度勾配によって、(ii)ATPが合成される。 の還元体とATPは、(iii)炭素固定反応に利用される。

- 1) 空欄 と にふさわしい物質名を答えよ。
- 2) 下線部(i)の代表的な色素を1つあげ、その分子構造の特徴について述べよ。
- 3) 下線部(ii)の合成を担う葉緑体の酵素の活性部位は、チラコイド膜のストロマ側とルーメン側のどちらに面しているのかを答えよ。また、その理由を機能の観点から述べよ。
- 4) 下線部(iii)の中心的酵素であるリブローズ-1,5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オキシゲナーゼ (RuBisCO) の酵素活性について、その特性を説明せよ。
- 5) CAM型光合成を行う植物では、RuBisCOによる反応の前にホスホエノールピルビン酸 (PEP) カルボキシラーゼが働く。乾燥環境に適応する上で、この代謝経路がもたらす利点を説明せよ。

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

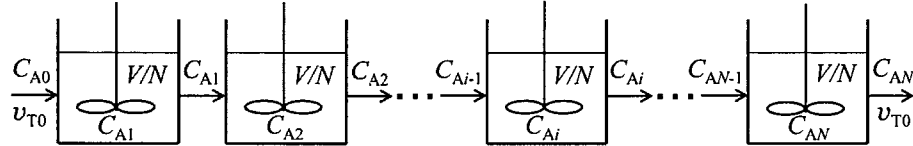
反応工学

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、数値に関して、特に指定がない場合は有効数字を3桁とせよ。

【問1】気相反応 $A + 3B \rightarrow R$ を、回分式の完全混合槽型反応器を用いて行う。反応開始時において、成分 B は量論比の3倍含まれており、成分 R は含まれていない。成分 A のモル分率 $y_A[-]$ が反応開始時のモル分率 $y_{A0}[-]$ の2分の1になった時点で反応を終了する。ただし、反応開始時の圧力 P_0 は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、反応温度 T は 473 K であり、反応器は等温状態で保持される。また、すべての成分に理想気体を仮定できるとし、気体定数は $8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする。

- 1) 定容反応系の場合、反応器の初期体積を $V_0 [\text{m}^3]$ とし、反応終了時における以下の値をそれぞれ求めよ。
 - a) 成分 A の反応率 x_A
 - b) 各成分 i のモル分率 y_i
 - c) 各成分 i の濃度 C_i
 - d) 反応器内の圧力 P
- 2) 定圧反応系の場合、反応器の初期体積を $V_0 [\text{m}^3]$ とし、反応終了時における以下の値をそれぞれ求めよ。
 - a) 成分 A の反応率 x_A
 - b) 各成分 i のモル分率 y_i
 - c) 各成分 i の濃度 C_i

【問2】実際の反応器の非理想的な流動状態を定量的に表現するため、1つの体積 V [m^3]の反応器を仮想的に N 個の槽型反応器が直列に連結していると考え、混合の程度を N によって表わすモデルがある。反応器に成分 A を濃度 C_{A0} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]で含む原料を流量 v_{T0} [$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$]で供給し、等温下で体積変化を無視できる液相反応が反応速度 r_{Ai} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$]で進行している場合を考える。



- 1) 成分 A の第 i 槽の物質収支は次式で与えられる。

$$0 = v_{T0} C_{Ai-1} - \boxed{\text{ア}} + r_{Ai} \boxed{\text{イ}} \quad (1)$$

ここで、成分 A に関する不可逆一次反応を考えると、速度定数 k を用いて反応速度は $r_{Ai} = -k C_{Ai}$ となる。これを代入して、(1)式を変形すると次式を得る。

$$C_{Ai} = C_{Ai-1} \frac{1}{1 + \boxed{\text{ウ}}} \quad (2)$$

第 N 段まで考えると、成分 A の反応器出口濃度 C_{AN} は次式で表される。

$$C_{AN} = C_{A0} \frac{1}{\boxed{\text{エ}}} \quad (3)$$

上式中の空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{エ}}$ に入る適切な文字式を答えよ。

- 2) このモデルの名称を答えよ。
- 3) 理想的な完全混合流れ ($N=1$) となるように、反応器の攪拌を充分に行い、 $V/v_{T0} = 0.550 \text{ min}$ の流量条件で運転したところ、反応器出口の成分 A の反応率が 0.650 となった。この反応の速度定数 k を求めよ。
- 4) 上記の 3) と同じ流量条件で運転したまま、反応器の攪拌を弱めたところ、反応器出口の成分 A の反応率が 0.710 となった。この場合の混合の程度 (段数) N を(3)式に基づき小数点以下 1 桁まで四捨五入して求めよ。

機械的単位操作

【問1】 バイオやナノ材料をはじめ多くの分野で利用される固液分離プロセスに関して、以下の設問に答えよ。ただし、重力加速度の大きさ g は $9.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ とし、分離プロセスにおける粒子沈降はすべて自由沈降として扱えるものとする。設問2) においては導出過程も記すこと。

- 1) 液密度 ρ 、液粘度 μ の流体中に、粒径 D_s 、密度 ρ_s の球形固体粒子が、時間 t においてある終末速度 u_t で沈降している。この球形粒子に関する運動方程式は式(1)のように表され、右辺第1項は重力項を示す。

$$\rho_s \frac{\pi D_s^3}{6} \frac{du_t}{dt} = \rho_s \frac{\pi D_s^3}{6} g - \rho \frac{\pi D_s^3}{6} g - C_D \left(\frac{\pi D_s^2}{4} \right) \rho \left(\frac{u_t^2}{2} \right) \quad (1)$$

ここで、 C_D は抵抗係数であり、粒子レイノルズ (Re_p) の関数として次のように与えられるとする。

$$Re_p \leq 2 \text{ の場合 } C_D = 24Re_p^{-1}$$

$$2 < Re_p < 500 \text{ の場合 } C_D = 10Re_p^{-0.5}$$

$$500 \leq Re_p \leq 10^5 \text{ の場合 } C_D = 0.44$$

式(1)中の右辺第2項と第3項が表す力の名称をそれぞれ答えよ。

- 2) 粒径 100 nm の球形固体粒子（粒子密度 $1.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）を、凝析の作用で図1のように集積させた。このとき、固体粒子は最密充填構造をとりながら集積し、集積が十分に進行した後の粒子集積体は、粒径 1000 nm の球形粒子として近似できるものとする。また、この粒子集積体を構成する固体粒子間に形成される間隙は液（密度 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、粘度 $1.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）で満たされるものとする。以下の設問 i) - iv) に答えよ

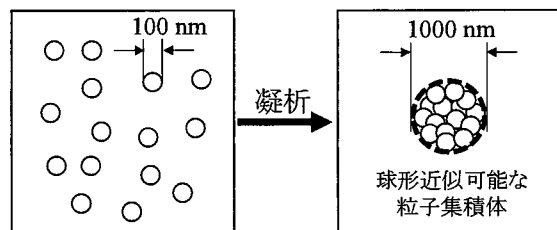


図1 凝析による固体粒子の集積

以下の設問 i) - iv) に答えよ

- i) 間隙が液で満たされた粒子集積体のみかけの密度 ρ_c [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] を求めよ。ただし、最密充填構造の充填率は 74% として計算せよ。

- ii) 凝析によって得られた粒子集積体 ($D_s = 1000 \text{ nm}$) の流体中における終末沈降速度が、凝析させる前の単一の球形固体粒子の終末沈降速度の何倍になるか求め、その数値を有効数字 2 桁で答えよ。なお、終末沈降速度比の計算には、設問 i) で得られた粒子集積体のみかけの密度 $\rho_c [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$ と流体の液密度 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を用いること。
- iii) 設問 ii) で得られた解が正しいかどうか確かめたい。凝析の作用によって得られた $D_s = 1000 \text{ nm}$ の粒子集積体を、1 個の球形粒子と見なしたときの流体中における Re_p を求め、有効数字 2 桁で答えよ。
- iv) さらに短い時間で固液分離するため、粒子集積体を遠心沈降させた。沈降する粒子に作用する遠心力は、沈降する粒子の位置によらず一定とする。重力と遠心力の比を表す遠心効果を $200 [-]$ と設定したとき、沈降中の Re_p にも注意しながら、粒子集積体を 0.25 m 沈降させるのに必要な時間 $[h]$ を求め、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、粒子集積体の密度には、設問 2) の i) で得られたみかけの密度 $\rho_c [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$ と流体の液密度 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ を用いること。

【問 2】 粒子が分散した流体（以下，粒子分散流体）の粘度に関して以下の設問に答えよ。

1) 水を主な分散媒とする粒子分散流体の多くは，分散粒子の濃度が十分に低い場合，ニュートン流体のような挙動を示す。横軸をせん断速度，縦軸をニュートン流体の粘度とするグラフを図示し，その図を使ってニュートン流体の流動特性を 30 文字以内で説明せよ。図示したグラフには，せん断速度と流体粘度の単位も書き入れること。

2) 一般に，ある一定量以上の粒子を分散媒に分散させると，粒子分散流体の粘度は，分散媒の粘度より高くなる。その粘度増大は分散させる粒子の濃度に強く依存する。図 2 中の実線は，分散粒子の粒径分布のばらつきが少ない場合の粒子分散流体の相対粘度と分散粒子の体積分率の関係を模式的に示したものである。相対粘度を，粒子分散流体の粘度 μ と分散媒の粘度 μ_s を用いて定義せよ。

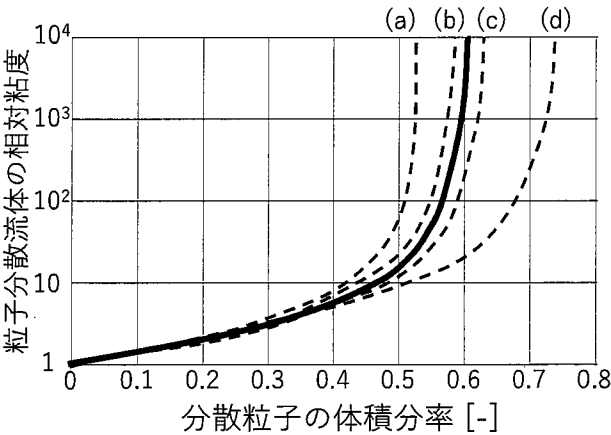


図 2 粒子分散流体の相対粘度の分散粒子体積分率依存性

3) 分散粒子を剛体球と見なせる場合，Einstein の粘度式に基づけば，分散粒子の高濃度化による粒子分散流体の粘度増大は，粒子体積分率のみに依存する。図 2 も参考にしながら，Einstein の粘度式が適用可能な粒子体積分率の条件を答えよ。

4) 粒径の異なる 2 種類の単分散な固体粒子（大きさの均一な粒子）を混ぜて，粒子体積分率（ ϕ ）の異なる様々な粒子分散流体を調製した。大きな粒子（粒径： D ）に対する小さな粒子（粒径： d ）の粒径比（ d/D ）は 0.48 または 0.14 であり，分散した粒子の全体積に占める小さな粒子の体積分率はともに 0.25 とした。各粒子分散流体の相対粘度を表すものとして適切なものを，図 2 の破線から 2 種選び，その組み合わせとして最も適切な選択肢を表中の（あ）～（え）から 1 つ選び答えよ。

表 粒径の異なる 2 種類の固体粒子が分散する粒子分散流体の相対粘度

選択肢	$d/D = 0.48$ の粒子分散流体	$d/D = 0.14$ の粒子分散流体
（あ）	（a）	（b）
（い）	（b）	（a）
（う）	（c）	（d）
（え）	（d）	（c）

5) 高濃度の粒子分散流体にせん断流動を与えた場合，せん断速度の増大とともに粒子分散流体の粘度が低下する現象の名称を答えよ。

分離工学

【問1】 ガス吸収による二酸化炭素 (CO_2) の除去に関する以下の説明文に対し、空欄に当てはまる適切な語句、文字式、もしくは数値を答えよ。

- 1) 工場排ガス中に含まれる CO_2 は地球温暖化の原因物質の一つであり、その排出抑制が求められている。排ガス中の CO_2 を除去する方法の一つにガス吸収法がある。ガス吸収法では、吸収塔と呼ばれる装置を用いて、 CO_2 を含む排ガスと CO_2 を吸収する液 (吸収液) を ア させることで、 CO_2 を吸収させる。吸収塔の操作では、向流式吸収塔が一般的である。排ガスは吸収塔の イ から導入され、吸収液は ウ から導入される。代表的な吸収液としてはアミン水溶液があげられる。アミン水溶液は CO_2 と可逆的に反応するため、例えば、加熱などによって CO_2 を脱離させて エ させることができる。これにより、吸収液は繰り返し使用することが可能となり、経済的な運転が期待できる。
- 2) あるガス吸収塔において、大気圧下 (1.00 atm) , 25.0°C で排ガス中の CO_2 を水に吸収させている。ここで、ガス側総括物質移動係数を K_G [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$] , ガス本体の CO_2 分圧を p_{CO_2} [atm] , 水中の CO_2 濃度と平衡関係にある CO_2 分圧を $p_{\text{CO}_2}^*$ [atm] とする。このとき、 CO_2 の水への吸収速度 N_A [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$] は、 K_G , p_{CO_2} , および $p_{\text{CO}_2}^*$ の関数として計算することができる。なお K_G は、 CO_2 のガス側物質移動係数 k_G [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$] , CO_2 の液側物質移動係数 k_L [$\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$] , および CO_2 の水に対するヘンリー定数 H [$\text{atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$] より、次式で求めることができる。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{\text{オ}} + \frac{H}{\text{カ}} \quad (1)$$

下表の条件でガス吸収を行う場合、 $N_A = \text{キ}$ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ となる。

表 条件

CO_2 のガス側物質移動係数	$k_G = 5.00 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
CO_2 の液側物質移動係数	$k_L = 0.100 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$
CO_2 の水に対するヘンリー定数	$H = 100 \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$
ガス中の CO_2 分圧	$p_{\text{CO}_2} = 0.100 \text{ atm}$
水中の CO_2 濃度	$C_{\text{CO}_2} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

【問2】膜分離法による二酸化炭素（CO₂）の分離に関する以下の設問に答えよ。

1) 説明文中の空欄に当てはまる適切な語句または数値を答えよ。

近年、CO₂分離技術として膜分離法が注目されている。膜分離法は、高分子膜、無機膜、液膜などを用いてCO₂を選択的に透過させることで、排ガスなどからCO₂を分離除去する技術である。膜分離によるCO₂の透過は、膜の両側のCO₂の ア 差を駆動力として生じる。CO₂を選択的に分離する膜を選定するために、分離係数が用いられる。分離係数は、あるガス成分 A とガス成分 B の透過速度の イ で定義され、燃焼排ガス中のCO₂分離の場合、CO₂と窒素（N₂）の分離係数が重要となる。

多孔質膜の場合、細孔径が分子の ウ より十分小さく、分子が主に細孔壁と衝突するような場合を エ 拡散といい、細孔径が十分大きい場合は オ 流れという。エ 拡散の場合、理論的に分離係数は分子量の カ に反比例する。ここで、エ 拡散が成り立つ多孔質膜を用いた場合、CO₂の分子量は 44.0 g・mol⁻¹、N₂の分子量は 28.0 g・mol⁻¹ であるので、分離係数（CO₂/N₂）は キ となる。

非多孔質のプラスチック膜の場合、気体の膜の透過し易さは、プラスチック膜への気体の ク 性と ケ 性に依存する。これを コ 機構という。柔軟なゴム状プラスチックの膜では、気体の ク が支配的なのに対し、ガラス状プラスチックの膜では気体の ケ 性の寄与が大きい。ポリジメチルシロキサン非多孔質膜を用いた場合、CO₂およびN₂の気体透過係数はそれぞれ次の通りとなった。

CO ₂ の気体透過係数	$3.75 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
N ₂ の気体透過係数	$6.06 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

このとき、この膜の分離係数（CO₂/N₂）は サ となる。

2) ある膜モジュールを用いてCO₂とN₂からなる混合ガスから、炭酸飲料の原料としてCO₂を分離する。この膜のCO₂の平均透過流束 J_{CO_2} は $2.00 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ であり、N₂は全く透過しないことがわかっている。混合ガスは理想気体としてふるまうものとし、その分圧の割合は CO₂ : N₂ = 1 : 2 である。膜モジュールに供給する混合ガスの全圧は 3.00 atm であり、操作温度は 25.0°C である。目標とする CO₂ の生産量を 50.0 mol・h⁻¹ とするとき、必要な膜モジュールの有効膜面積 $A_{\text{membrane}} [\text{m}^2]$ を求めよ。なお、気体定数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ とする。

【問3】 蒸留に関する以下の文中の空欄に当てはまる適切な語句、文字式、もしくは数値を答えよ。

蒸留は、主に の異なる複数の成分を含む液体の混合物を分離する操作である。多段蒸留の場合、塔頂から出てきた を凝縮して得られた の一部を、再び塔頂に戻す操作のことを還流という。塔内部では上昇する と下降する を させることで成分分離を促進するが、同時に必要な を増加させるため、省エネルギー化が重要となる。

ここで、蒸留塔の設計や解析に用いられる McCabe-Thiele 法について考える。この方法は、気液の 線と塔内の物質収支から導かれる操作線をプロットし、理論段数を図解的に求めるものである。この際、供給時における原料の液状部分の分率を示す と操作線の交点から、濃縮部と回収部の操作線が引かれる。原料が飽和蒸気の場合、 の値は となる。

具体的に、ベンゼンとトルエンの混合液を連続的に精留する多段蒸留塔を対象として考える。供給液（飽和液体）中のベンゼンのモル分率は $x_F = 0.500$ であるとする。塔頂製品中のベンゼンモル分率を $x_D = 0.950$ ，塔底製品中のベンゼンモル分率を $x_W = 0.0500$ としたい。塔内の相対揮発度は一定で $\alpha = 2.50$ と仮定する。還流比は最小還流比の 1.5 倍で操作するものとする。この系では理想溶液と見なすことができ、Raoult の法則が成り立つとする。蒸留塔の各段で気液平衡が成り立つ場合、気相のベンゼン組成 y と液相中のベンゼン組成 x は次式で表現することができる。

$$y = \frac{\alpha x}{\text{ケ}} \quad (2)$$

与えられた条件から最小還流比 $R_{\min}$ を求めると となるため、この操作の還流比は となる。これより、濃縮部の操作線は次式となる。

$$y = \text{シ} \quad (3)$$

原料の温度が沸点の液体である場合、 と操作線の交点は次の点になる。

$$\text{交点}(x, y) = (\text{ス}, \text{セ})$$

プロセスシステム

【問 1】 ある電力会社は現在、年間 16000 トンの低硫黄炭を使用し、環境基準以上の硫黄酸化物を排出しており、対策として排煙洗浄装置(スクラバー)の導入が求められている。そこで、現状の燃料と燃焼量に合わせた標準的な価格のスクラバーを導入するか、より安価で熱量の大きい高硫黄炭を使用できる高機能で高価なスクラバーを導入するかを検討したい。表 1 に検討のために集めた情報を示す。以下の設問に答えよ。燃料消費は発熱量ベースで考えてよく、コストはスクラバー運転費、スクラバー固定費、燃料費のみとし、有効数字は 2 桁とせよ。

- 1) お金の時間価値とはなにか、30 字程度で説明せよ。
- 2) お金の時間価値を考慮せず、スクラバーはいずれも 10 年間均等に減価償却する場合、高硫黄炭の単価 (円/トン) がいくら以下であれば、高機能スクラバーの導入が、より低コストとなるか計算せよ。
- 3) お金の時間価値を考慮すると、高機能スクラバー導入が標準スクラバーより低コストとなるための、高硫黄炭の最高許容単価は設問 2) で計算したものと比べてどうなるか、説明せよ。

表 1 検討中のスクラバーとそれぞれで使用可能な燃料

	スクラバー (標準)	スクラバー (高機能)
固定費	2.3×10^8 円	3.5×10^8 円
運転費	1.8×10^7 円/年	2.1×10^7 円/年
燃料	低硫黄炭, 発熱量 28000 MJ/トン	高硫黄炭, 発熱量 32000 MJ/トン
燃料単価	5000 円/トン	検討中のため未定

【問 2】 次の文章を読み設問に答えよ。ただし、濃度はすべて重量%であり、数値は小数第 2 位を四捨五入して小数第 1 位まで示せ。図中に書き込まれている濃度と流量は、文中で与えられた条件と合わせて計算に用いること。成分が書き込まれているストリームは、その成分のみが含有されているものとする。

アンモニアからの硝酸合成では、理想的には、濃度 60.0%の希薄な硝酸水溶液が得られる。この溶液を常圧下での蒸留を用いて濃縮すると、濃度が 68.0%に到達したときに、A) 気相と液相の組成が等しくなる現象が起き、これ以上の濃度の硝酸を得ることができない。そこで、この溶液に硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ を加えることで、常圧下で 68.0%を超えて濃縮することが可能となる。一度 68.0%を越えれば、さらに高濃度まで蒸留で濃縮できる (図 1)。その際、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ はリサイクルすることができるため、新たに外部から供給する必要がない。

これに対し実際には、アンモニアからの硝酸合成で得られる溶液は、不純物として硝酸鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を含有する。この不純物がプロセス内部で蓄積することを防ぐために、リサイクルストリームの一部を ア する必要がある (図 2)。

- 1) 下線部 A に示す現象の名称を日本語, または英語で答えよ。
- 2) 空欄 ア に適した語句を答えよ。
- 3) 全体の硝酸のバランスから, 図 1 のストリーム 4 の流量[kg/min]を求めよ。
- 4) 全体の水のバランスと蒸留塔 3 のまわりの水のバランスから, 図 1 のストリーム 8 の流量[kg/min]を求めよ。
- 5) 図 2 の定常運転において, ア の量はストリーム 8' の 5.0%であった。このとき, ストリーム 10' の流量[kg/min]と各成分の組成[%]を求めよ。

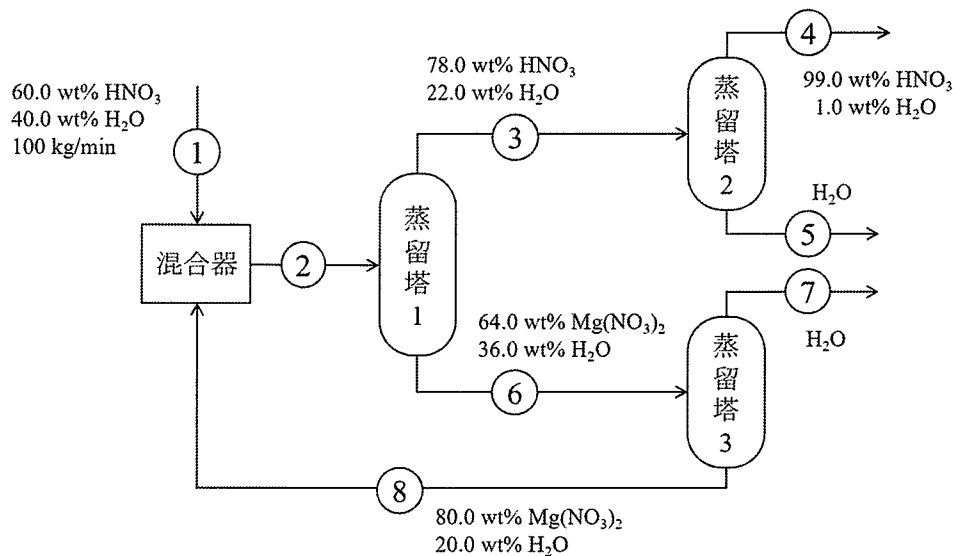


図 1 不純物を含まない希薄硝酸水溶液の濃縮プロセス
(数字の入った丸はストリームラベル, 中の数字はストリームの識別番号)

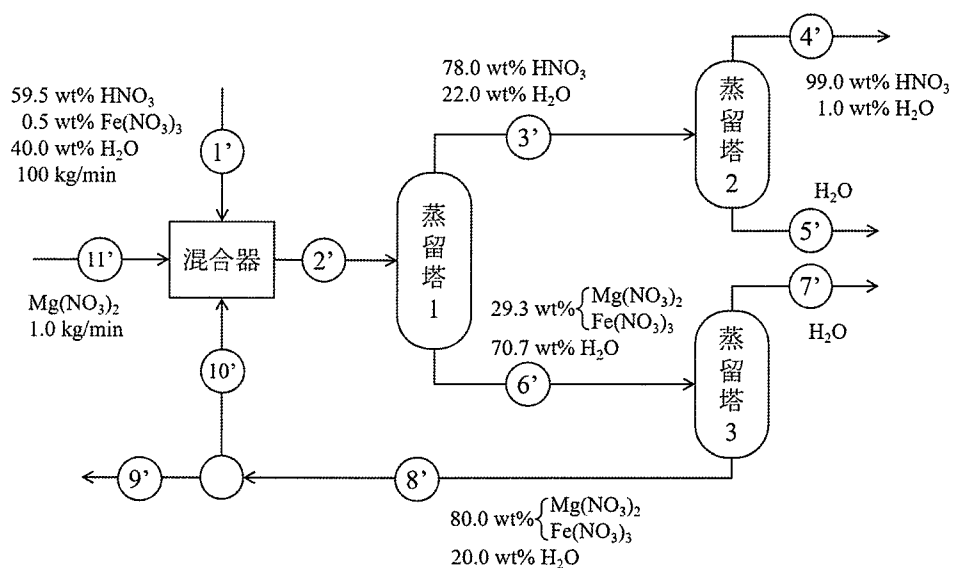


図 2 不純物を含む希薄硝酸水溶液の濃縮プロセス
(数字の入った丸はストリームラベル, 中の数字はストリームの識別番号, 数字のない丸は分流器)

【問3】以下の文章を読み、設問1), 2)に答えよ。

プロセスの制御を行う際に、操作変数が変化してからその変化が制御変数に現れるまでに時間がかかることがある。このような場合を、むだ時間を伴うプロセスといい、制御が難しいといわれている。

例として、攪拌槽型反応器の温度を制御するプロセスについて、フィードバック制御を行う場合を考える。図3(a)に示すようなプロセスのブロック線図は、図3(b)のように表すことができる。ここで、図3(b)中の $G_{pi}(s)$ は制御対象（プロセス）の伝達関数、 $G_c(s)$ は調節計の伝達関数、 $U(s)$ は操作量、 $Y(s)$ は制御量であり、変数 s は複素数である。なお、 $G_{pi}(s)$ において、 i が0のときはむだ時間が無い場合、 L のときはむだ時間がある場合の制御対象（プロセス）の伝達関数である。

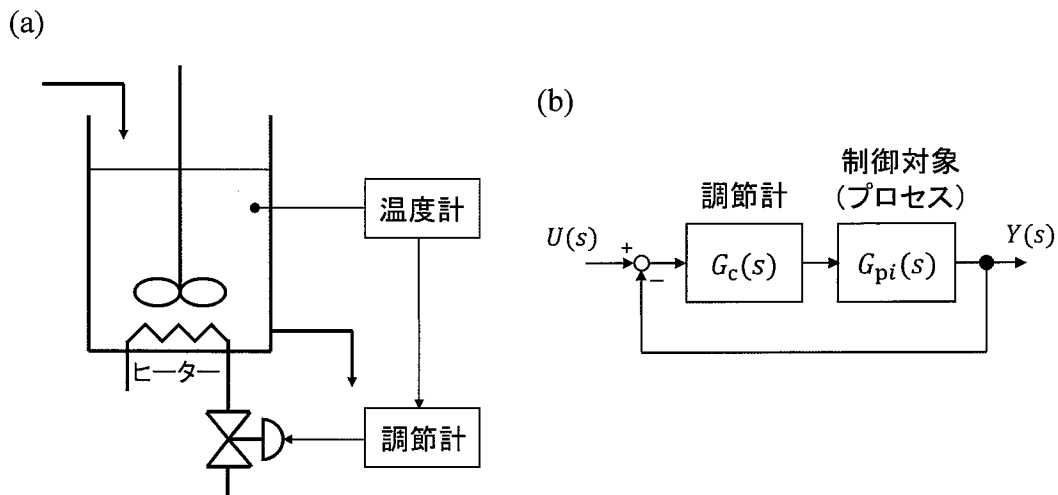


図3 攪拌槽型反応器の温度制御

まず、むだ時間がない場合について考える。制御対象の伝達関数が1次遅れプロセスとして表される場合、1次遅れ要素の時定数を T 、定常ゲインを k とすると、伝達関数 $G_{p0}(s)$ は以下のように与えられる。

$$G_{p0}(s) = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

周波数を ω とするとき、伝達関数 $G_{p0}(s)$ のゲイン $|G_{p0}(j\omega)|$ と位相差 $\angle G_{p0}(j\omega)$ は、それぞれ以下のように与えられる。ここで、 $j = \sqrt{-1}$ である。

$$|G_{p0}(j\omega)| = \boxed{\text{イ}} \quad (2)$$

$$\angle G_{p0}(j\omega) = \boxed{\text{ウ}} \quad (3)$$

次に、むだ時間があるプロセスについて考える。制御対象の伝達関数が1次遅れとむだ時間があるプロセスとして表される場合、1次遅れ要素の時定数を T 、定常ゲインを k 、むだ時間を L とすると、伝達関数 $G_{pL}(s)$ は以下のように与えられる。

$$G_{pL}(s) = \boxed{\text{エ}} \quad (4)$$

周波数を ω とするとき、伝達関数 $G_{pL}(s)$ のゲイン $|G_{pL}(j\omega)|$ と位相差 $\angle G_{pL}(j\omega)$ はそれぞれ以下のように与えられる。

$$|G_{pL}(j\omega)| = \boxed{\text{オ}} \quad (5)$$

$$\angle G_{pL}(j\omega) = \boxed{\text{カ}} \quad (6)$$

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

2) むだ時間がない1次遅れプロセスでは、操作変数を変化させた場合に制御変数はある一定値に収束するため、制御系は安定である。これに対して、1次遅れとむだ時間があるプロセスでは、調節計の値によっては制御系が不安定になることがあるため、適切な値を設定する必要がある。

ステップ応答を用いてこのプロセスの時定数 T 、定常ゲイン k 、むだ時間 L を評価したところ、 $T = 5 \text{ min}$ 、 $k = 1.0 [-]$ 、 $L = 0.5 \text{ min}$ という値が得られた。このプロセスを、比例ゲイン $K_c (> 0)$ 、すなわち $G_c(s) = K_c$ の比例調節計を用いてフィードバック制御したい。このフィードバック制御系の一巡伝達関数の位相ボード線図を描いたところ、図4のようになった。このフィードバック制御系を安定に操作するための比例ゲイン K_c の範囲を求めよ。

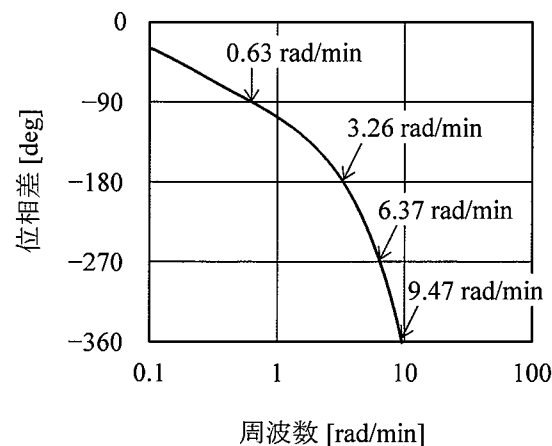


図4 位相ボード線図