

2024 年度（令和 6 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系プログラム 生命・物質化学）

注 意 事 項

1. 試験開始の指示があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は、1 ページから 13 ページまであります。解答用紙は、4 枚あります。ページの脱落等に気付いたときは、手をあげて監督者に知らせてください。
3. 下記表の問題を全て解答してください。ただし、問題番号 2 から 4 については、A 又は B をそれぞれの問題番号ごとに選択し、選択したもののみ解答してください。

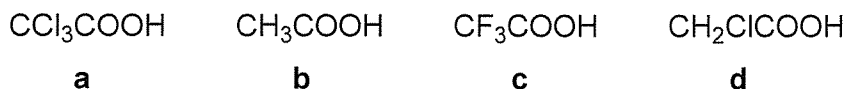
問題番号	出題科目
1	有機化学
2	A：生化学，分子生物学 B：合成高分子，生体高分子
3	A：無機化学，錯体化学，電気化学 B：化学平衡，分離分析，分光分析，質量分析，電気化学分析
4	A：基礎化学，化学結合論，反応速度論 B：化学工学基礎，輸送現象

4. 1 題につき解答用紙 1 枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。
また、問題番号 2 から 4 については、選択したものの記号（A，B）を解答用紙の選択記号欄に記入してください。記入をしていない場合は採点をしません。
5. 監督者の指示に従って、問題番号、志望プログラム及び受験番号を 4 枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
6. 計算用紙は、問題冊子の白紙ページを利用してください。
7. 解答用紙の裏にも解答を記入する場合には、表と上下を逆にして記入してください。
8. 机の上には、受験票、黒の鉛筆・シャープペンシル、消しゴム、鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
9. コンパス及び定規等は、使用できません。
10. 時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は、使用しないでください。
11. スマートフォン、携帯電話、ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し、それらの機器のアラームを解除してから、電源を切り、かばん等に入れてください。
12. 試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は、手をあげてください。
13. 試験終了後、この問題冊子は持ち帰ってください。

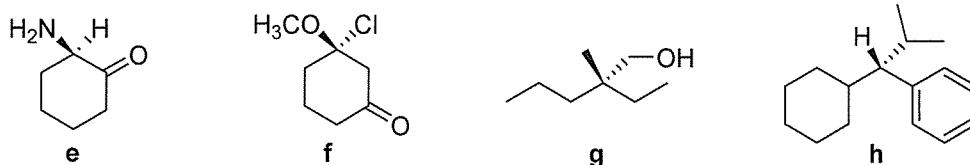
問題1 有機化学 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1), (2)の問いについて答えよ。

(1) 次の化合物 **a** ~ **d** を, 酸性の強い順に左から並べよ。

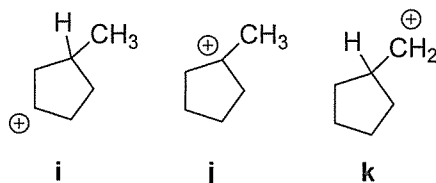


(2) 次のキラルな化合物 **e** ~ **h** について, その立体中心が *R* か *S* かを帰属せよ。

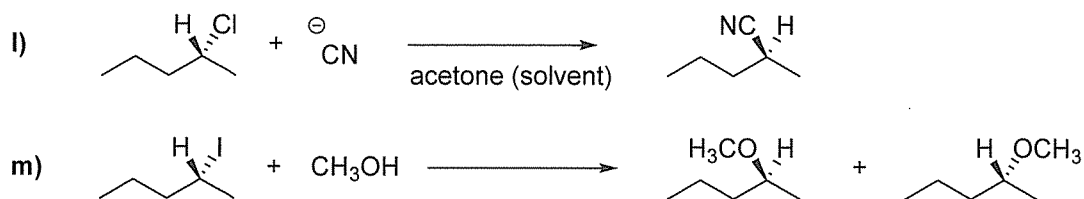


II 次の(1), (2)の問いについて答えよ。

(1) 次にあげるカルボカチオン **i**, **j**, **k** を安定性が高い順に左から並べよ。

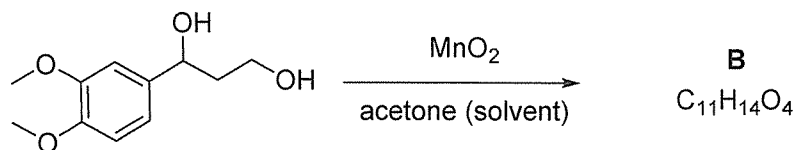
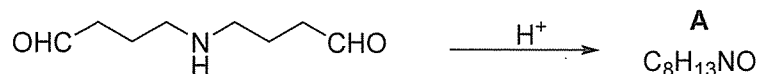


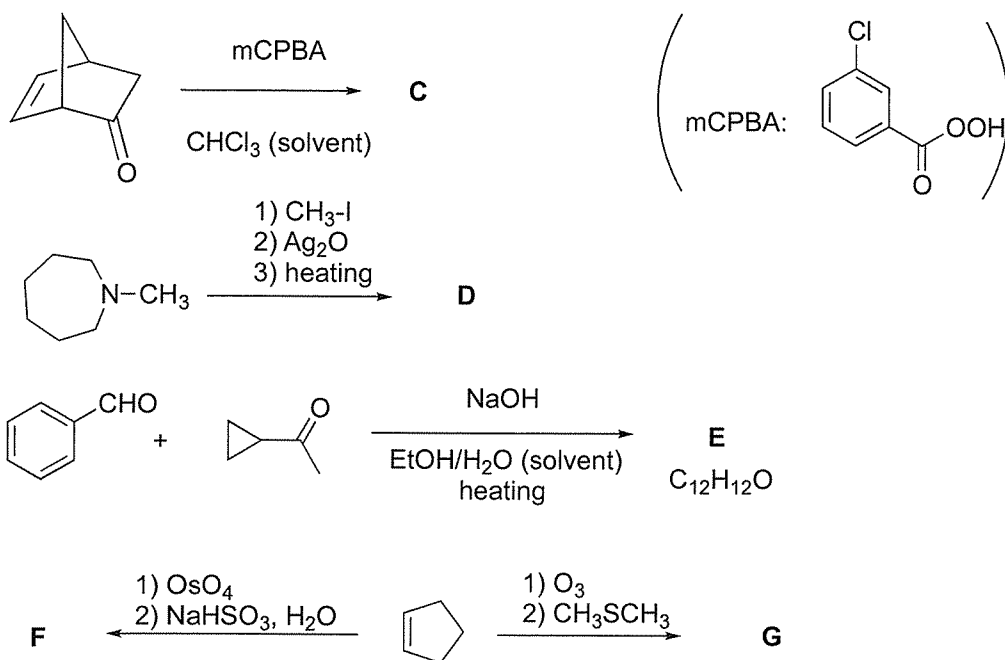
(2) 次の実験結果 **l**) および **m**) の立体化学の違いを, 反応機構に基づいて説明せよ。



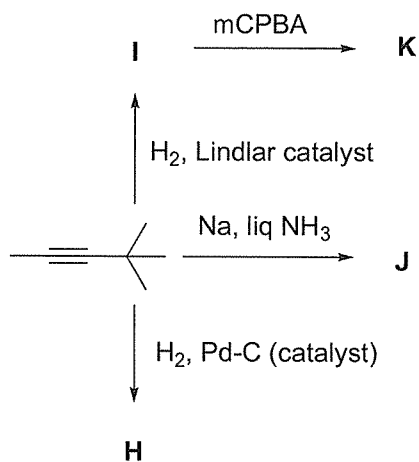
III 次の(1), (2)の問いについて答えよ。

(1) 次の反応の主生成物 **A** ~ **G** の構造式を示せ。なお, **E** および **F** は立体化学 (*cis*, *trans*, *E*, *Z* など) がわかるように記載せよ。光学異性体については考えなくてよい。





(2) 次の反応の主生成物 **H** ~ **K** の構造式を示せ。なお, **I, J** および **K** は立体化学 (*cis, trans, E, Z* など) がわかるように記載せよ。光学異性体については考えなくてよい。



問題2 生体・高分子化学 出題範囲のうち A 又は B を選択し、選択した出題範囲のみ解答すること。選択した出題範囲の設問すべてについて解答すること。選択したものの記号(A, B)を解答用紙の選択記号欄に記入すること。

A

I 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

(1) 文章の(ア)～(シ)に当てはまる最も適切な語または数字を記せ。

細胞内に取り込まれたグルコースが(ア)に代謝される経路を解糖系と言う。①解糖系の最初の反応では、グルコースが(イ)分子のATPを消費してリン酸化され(ウ)が生成する。この反応は、(ウ)による(エ)阻害を受け、ATPの他に Mg^{2+} を必要とし、生理的条件下では(オ)逆的である。解糖系によって生成された(ア)が(カ)転移反応によりアラニンとなり血液を介して(キ)に輸送されると、(ク)逆的に(カ)転移反応によりピルビン酸となり、(ケ)によってグルコースに変換される。この臓器間を介した代謝系を(コ)回路という。また、解糖系代謝産物の②(ア)からは嫌氣的解糖系の最終代謝産物である(サ)が多量に産生される。これが血中に放出されて(キ)に輸送されると(ケ)によりグルコースに変換される。この臓器間を介した代謝系を③(シ)回路という。

(2) 下線部①の反応を触媒する酵素名を記せ。

(3) 下線部②の反応を触媒する酵素名を記せ。

(4) 下線部③の生理学的意義を簡単に記せ(100文字以内)。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 以下の文章の(ア)～(ク)に該当する適切な数字を答えよ。

生物の遺伝子の塩基配列は(ア)種類の塩基の組み合わせでDNA分子に記述されている。ヒトゲノムはおよそ(イ)億の塩基配列を持つ直鎖状のDNA分子よりなり、(ウ)年初頭にその全塩基配列の解読が終了し、およそ(エ)個の遺伝子が存在するとされている。ヒト細胞の核内の染色体は(オ)種類の常染色体、および(カ)種類の性染色体により構成されている。よって、休止期のヒト細胞の核内には、(キ)本の直鎖状DNA分子が存在する。また、ヒトの細胞内にはミトコンドリア内におよそ(ク)塩基対の塩基配列を持つ環状DNAであるミトコンドリアゲノムが存在している。

(2) ヒトゲノムの遺伝子から転写されたmRNAの一次転写物は、「RNA修飾」と呼ばれる過程を経て成熟mRNAとしてポリペプチド鎖合成のテンプレートとして使用される。「RNA修飾」を説明せよ。

(3) 実験動物の組織サンプルから細胞内総 RNA を調整し、RT-PCR 法を用いてその組織に発現している特定の mRNA の発現量を評価する場合について、次の (ア) ~ (ウ) の問いについて答えよ。

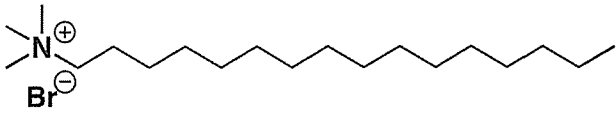
(ア) 細胞内総 RNA を変性アガロースゲルで電気泳動を行い、エチジウムブロマイドで染色して UV 下で観察したところ、明瞭な 2 つのバンドが観察された。このバンドを構成する RNA は細胞内ではどのような役割を担っているか答えよ。

(イ) 「RT」および「PCR」について分子レベルで説明せよ。

(ウ) ゲノム DNA の混入による分析結果への影響を排除するための方策として使われるのはどのような方法か。

B

I 生体サンプルからの染色体 DNA の単離精製に関する下記文章を読み、以下の (1) ~ (5) の問いに答えよ。

生体サンプル (細胞や組織など) から染色体 DNA を単離精製するには、(1)(A)細胞膜を乱して添加された抽出液中に染色体 DNA を抽出すること、(2)この抽出液中に同時に抽出されてしまう(B)タンパク質や RNA を分離・除去することが必要となる。セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB、 図 1) を鍵試薬として用いる CTAB 法は、上記操作に有効な方法として広く利用されている。また、単離精製された染色体 DNA の純度や収量確認には、(C)アガロースゲル電気泳動が一般に利用される。

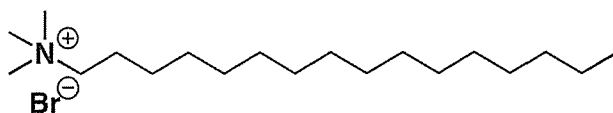


図 1 CTAB の化学構造

(1) CTAB 法では、CTAB は下線 (A) の操作において主な役割を果たす。通常 1 (w/v)%程度の濃度で抽出液中に添加し利用されるが、NaCl を高濃度 (>0.7 M) で同時に添加し、加熱処理 (65°C程度) することも必要とされる。この操作における CTAB の2種類の化学的な役割と、それにより何が起こるのかを考え、答えよ (どのような分子間相互作用が働くことで、どのような効果が得られるのか、説明してください)。

(2) 下線 (B) にあるタンパク質の分離・除去のための方法として、フェノール/クロロホルム法 (フェノールの 50 (w/w)%クロロホルム溶液を利用) がある。この方法では、どのような操作と効果によりタンパク質の分離・除去が可能となるか考え、答えよ。

(3) 単離される染色体 DNA の収量を上げる方法として、下線 (A) の操作時に、DNase (DNA の加水分解酵素) による染色体 DNA の加水分解を抑えるため、Proteinase K と呼ばれるプロテアーゼやエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を、抽出液中に同時に添加する方法がある。これらの試薬を加えることで、DNase による染色体 DNA の分解をなぜ抑えることが期待できるのか。それぞれ考え、答えよ。

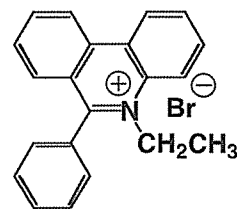
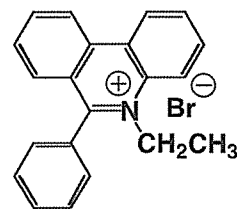


図 2 エチジウムブロミドの化学構造

(4) 下線 (C) のアガロースゲル電気泳動では、電気泳動された DNA のバンド確認のために、 図 2 に示すような染色試薬が一般に用いられる。この試薬は DNA に対して結合性を持つが、その結合様式を答えよ。

- (5) 図3には、CTAB法により単離精製が可能な大腸菌染色体DNAに含まれる、配列A (380 bp, 下線部が該当) 周辺の塩基配列を示している。今、この配列Aの部分の2本鎖DNAをPCRにより増幅するには、どのような塩基配列を持ったプライマーを利用すると良いか? プライマーのbp長は15 bpとし、適切な2本のプライマーの塩基配列を考え、答えよ (5'から3'の方向に、それぞれのプライマーの塩基配列は記述せよ)。

```

aagcttgcatt tgaacttgtg gataaaatca cggctctgata aaacagtgaa tgataaacctc      60
gttgctctta agctctggca cagttgttgc taccactgaa gcgccagaag atatcgattg      120
agaggatttg aatgactgac aaaatgcaaa gtttagcttt agccccagtt ggcaacctgg      180
attcctacat cggggcagct aacgcgtggc cgatgttgtc ggctgacgag gagcgggccc      240
tggctgaaaa gctgcattac catggcgatc tggaagcagc taaaacgctg atcctgtctc      300
acctgcggtt tgttgttcat attgctcgta attatgcggg ctatggcctg ccacaggcgg      360
atttgattca ggaaggtaac atcggcctga tgaagcagc gcgccgtttc aacccggaag      420
tgggtgtgcg cctggtctcc ttgcgcgttc actggatcaa agcagagatc cacgaatacg      480

```

図3 大腸菌の染色体DNAに含まれる配列A (380 bp, 下線部が該当) 周辺の塩基配列

II タンパク質に関して (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

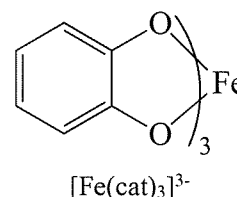
- (1) タンパク質の一次構造とは何か、簡潔に説明せよ。
- (2) タンパク質の二次構造の例として、 α ヘリックスがある。この構造はタンパク質のN末端側のn番目のアミノ酸の(①)とn+4番目のアミノ酸の(②)との間で形成される水素結合で安定化される。カッコ内①②にC=O, N-Hのいずれかの語を入れよ。
- (3) (2)の α ヘリックスに対して、n番目とn+3番目のアミノ酸で形成される水素結合で安定化されるらせん構造名とn番目とn+5番目のアミノ酸で形成される水素結合で安定化されるらせん構造名をそれぞれ記せ。
- (4) タンパク質は、様々な相互作用で正常に折りたたまれて機能を発現するが、まれに異常な折りたたまれ構造を取ることがある。このタンパク質の異常な折りたたまれ構造の例として、 β シートが積み重なって形成されるアミロイド構造がある。このアミロイド構造が原因と考えられている病名を1つ記せ。
- (5) 生体内においてタンパク質は、合成後に官能基の付加やアミノ酸の切断などの様々な修飾を受ける。その中でもタンパク質のリン酸化、脱リン酸化は、タンパク質機能の調節に大きく寄与している。「タンパク質をリン酸化する酵素名」と「タンパク質を脱リン酸化する酵素名」をそれぞれ一般的な名称で記せ。また、タンパク質がリン酸化されることで引き起こされるタンパク質機能の調節過程を「電荷」「立体構造」「触媒活性」の3つの語を用いて説明せよ。

問題3 無機・分析化学 出題範囲のうちA又はBを選択し、選択した出題範囲のみ解答すること。選択した出題範囲の設問全てについて解答すること。選択したものの記号 (A, B) を解答用紙の選択記号番号欄に記入すること。

A

I 次の文章を読んで、(1)～(5)の問いに答えよ。

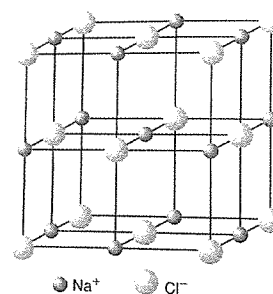
鉄イオンは生体内で非常に重要な働きをする必須元素の一つである。食物連鎖の下位に存在する微生物あるいは一種の菌類は、周囲の鉄イオンを捕集するために図に示すような配位骨格を基本とする小分子キレート化合物(シデロフォア)を放出し、Fe(III)錯体を形成することで可溶化し、鉄イオンを生体内へと運搬している。



- (1) 水溶液中において $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ イオンの色は非常に薄いのが、図に示した $[\text{Fe}(\text{cat})_3]^{3-}$ イオンは同じ濃度条件で濃い赤色である。この色の濃さの違いを説明せよ。
- (2) $[\text{Fe}(\text{cat})_3]^{3-}$ イオンにおいて異性体が存在する場合、その名称を記せ。異性体が存在しない場合には、「なし」と記せ。
- (3) 下線部からわかるように、中性水溶液中でFe(III)イオンは不溶性である。実際に鉄ミョウバン($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)の酸性水溶液を中性にすると、沈殿を生じる。この沈殿物は、基本構造となる化学種が重合したものであるが、この化学種の化学式を記せ。
- (4) (3)とは異なり、Fe(II)イオンは中性水溶液中で可溶である。このFe(II)イオンとFe(III)イオンの溶解性の違いを説明せよ。
- (5) $[\text{Fe}(\text{cat})_3]^{3-}$ と類似構造を持つ3分子のシュウ酸イオンが配位したFe(III)錯体の水溶液は、光照射によりシュウ酸イオンが酸化分解され、二酸化炭素が生成する。嫌気条件下でその水溶液に大過剰量の2,2'-ビピリジン(bipy)を混合した場合、最終的に得られる錯体イオンの化学式を記せ。

II 次の文章を読んで、(1)～(4)の問いに答えよ。

イオン結晶は、イオン間に働くクーロン相互作用により安定化している。図に塩化ナトリウムの結晶構造を示す。結晶の単位格子の一边の長さを $2r$ とすると、結晶の中心に存在する Na^+ イオンから見て、(1) r の(A)倍の距離に、最近接の Cl^- イオンが(B)個存在し、次に近いイオンとして r の(C)倍の距離に Na^+ イオンが(D)個存在し、さらにその次に近いイオンとして(E)個の Cl^- イオンが r の(F)倍の距離の位置に存在する。中心の Na^+ イオンが受けるクーロン力によるポテンシャルエネルギー $-U_a$ は、次のように表される。



$$U_a(\text{NaCl}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \times M$$

ここで ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電子の電荷、 M はマードルング定数といい、(G)に固有の数値となる。さらに原子核同士の(H)を表すボルンエネルギーの寄与も考慮して、平衡イオン間距離での格子エネルギーは、ボルン・ランダの式から求めることができる。(2)格子エネルギーは、ボルン・ハーバーサイクルから、実験的に求めることが可能で、(3)NaClでは、ボルン・ランダの式から求めた数値は、ボルン・ハーバーサイクルで求めた数値と良い一致を示す。

- (1) (A) から (F) の空欄に当てはまる数、(G)、(H)に当てはまる語を記入せよ。
- (2) 下線(1)に記した第3近接イオンまでの影響のみを考慮して、岩塩型構造のマードルング定数を計算せよ。なお、解答には、導出過程も記すこと。なお、 $\sqrt{2}$ 、 $\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{5}$ はそれぞれ、1.41、1.73、2.23とし、有効数字3桁で答えること。
- (3) 格子エネルギーの定義を述べ、下線(2)に記したボルン・ハーバーサイクルを用いて、常温常圧における格子エネルギーを式で表せ。ただし、格子エネルギーを U_0 、固体のナトリウムの昇華熱を ΔH_S 、気体のナトリウムの第一イオン化エネルギーを IE 、塩素分子の解離エネルギーを ΔH_d 、気体状の塩素原子の電子親和力を EA 、固体の塩化ナトリウムの生成エンタルピーを ΔH_f とする。
- (4) 下線(3)に関して、塩化ナトリウムは良い一致を示すのに対し、例えばヨウ化銀のような物質では、かなり異なった値を示す。この主な理由を記せ。

B

I 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) 0.27 mol dm^{-3} 酢酸ナトリウム水溶液中に存在する化学種を示し(水は除く)、それぞれの濃度を有効数字2桁で示せ。なお酢酸の酸解離定数(K_a)は $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。
- (2) 硫酸ニッケル(NiSO_4)の水溶液中で、ニッケル総濃度の50%が遊離の Ni^{2+} として存在しているとき、硫酸ニッケル水溶液の濃度を有効数字2桁で求めよ。なお、硫酸ニッケルの安定度定数(β_1)は $2.00 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ とし、 $\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4$ 以外の反応は無視できるものとする。
- (3) フッ化カルシウム(CaF_2)を水に飽和させたところ、水溶液中でのモル溶解度は $2.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。フッ化カルシウムの溶解度積($K_{\text{sp, CaF}_2}$)を有効数字2桁で求めよ。ただし、フッ化物イオンの加水分解は無視できるものとする。
- (4) キレート滴定の終点決定に用いる金属指示薬が満たすべき主要条件を3つ述べよ。

II 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) ある分析法により求められた分析値の精度と真度について説明せよ。
- (2) クロマトグラフィー分析を行ったところ、溶出時間200秒と220秒にピークが得られた。このとき、この二つのピークの分離係数 α は1.2であった。この条件におけるカラムに保持されない成分の溶出時間 t_0 を求めよ。
- (3) 分子量約78の有機化合物が C_6H_6 と $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3$ のどちらであるかを整数質量数まで区別可能な四重極型質量分析装置を用いて見分ける方法を説明せよ。
- (4) ガスクロマトグラフィー/質量分析法では、電子イオン化法と化学イオン化法がよく用いられる。これらをどのように使い分けるのかを簡潔に述べよ。

問題4 物理化学・化学工学 出題範囲のうち A 又は B を選択し、選択した出題範囲のみ解答すること。選択した出題範囲の設定すべてについて解答すること。選択したものの記号(A, B)を解答用紙の選択記号欄に記入すること。

A

I 化学反応速度に関する以下の文章を読み、空欄（ア）～（ク）に入る適切な数式を記せ。（ア）～（ク）を付して、対応が分かるように解答すること。



反応物 A が生成物 B に反応速度定数 k で変化する一次反応を考える（式1）。この反応の速度式は、反応物 A の濃度 $[A]$ を用いて式2のように表すことができる。

$$k[A] = (\text{ア}) \quad (\text{式2})$$

時間 $t=0$ における初期値を $[A] = [A]_0$ および $[B] = 0$ と定めると、式2は式3に誘導することができ、濃度 $[A]$ が指数関数的に減衰することが分かる。

$$[A] = (\text{イ}) \quad (\text{式3})$$

式3の両辺の自然対数をとることによって、 $\ln [A]$ を時間 t の一次関数として表すことができ、その傾きは（ウ）、切片は（エ）となる。

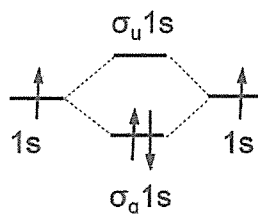
$[A]$ と $[A]_0$ と $[B]$ の間には（オ）という関係が成り立つので、式3を式4に誘導することができ、生成物 B の濃度 $[B]$ に注目することもできる。

$$[B] = (\text{カ}) \quad (\text{式4})$$

この反応の半減期は（キ）と表され、初期濃度 $[A]_0$ には依存しない。半減期における A の濃度は $(1/2) [A]_0$ であり、半減期の3倍の時間が経ったときの A の濃度は（ク）となる。

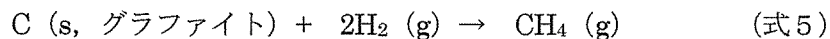
II O_2 分子、 O_2^+ 分子イオンおよび O_2^- 分子イオンの基底状態に関する、次の（1）～（4）の問いについて答えよ。どの分子あるいは分子イオンに対する解答か分かるように記すこと。

- (1) H_2 の例にならって、 O_2 の分子軌道エネルギー準位図を図示せよ。
- (2) 結合次数の求め方を簡単に説明し、それぞれの結合次数を記せ。
- (3) スピン多重度の求め方を簡単に説明し、それぞれのスピン多重度を記せ。
- (4) O_2^+ が O_2 よりも大きな結合解離エネルギーを示す理由を、分子軌道の電子配置の違いに基づいて説明せよ。



(例) H_2 の分子軌道エネルギー準位図

Ⅲ 標準状態 (298 K, 1 bar) において炭素と水素からメタンが生成する反応について考える (式 5)。次の (1) ~ (4) の問いについて答えよ。



(1) C (s, グラファイト), H₂ (g) および CH₄ (g) の標準燃焼エンタルピー $\Delta_c H^\circ$ が, 各々 -393.51 , -285.83 および -890.36 kJ/mol であるとして, CH₄ (g) の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ を求め, 小数点以下第 2 位まで記せ。解答には単位を明記し, 解答に至る導出過程も記すこと。

(2) 式 5 に示した反応に対するエンタルピー変化 $\Delta_r H$ を求め, 小数点以下第 2 位まで記せ。解答には単位を明記し, 解答に至る導出過程も記すこと。また, その結果に基づいて, 式 5 の反応が発熱反応であるか, 吸熱反応であるかを判断せよ。

(3) C (s, グラファイト), H₂ (g) および CH₄ (g) の標準エントロピー S° が, 各々 5.74 , 130.68 および 186.23 J/(K · mol) であるとして, CH₄ (g) の標準生成エントロピー $\Delta_f S^\circ$ を求め, 小数点以下第 2 位まで記せ。解答には単位を明記し, 解答に至る導出過程も記すこと。

(4) 298 K における CH₄ (g) の標準生成ギブズエネルギー $\Delta_f G^\circ$ を求め, 小数点以下第 3 位を四捨五入して記せ。解答には単位を明記し, 解答に至る導出過程も記すこと。

B

I 厚さ 10 cm で熱伝導度 $1.5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の耐火レンガ, 厚さ 15 cm で熱伝導度 $0.50 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の断熱レンガ, 厚さ 20 cm で熱伝導度 $1.0 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の赤レンガの 3 層からなる炉壁について, 壁面に垂直な方向の定常状態における熱伝導を考える。いま, 炉壁内面における耐火レンガの表面温度は, 表面の位置によらず 1350 K であり, 炉壁外面における赤レンガの表面温度は, 表面の位置によらず 330 K である。また, 耐火レンガと断熱レンガの界面温度を T_1 [K], 断熱レンガと赤レンガの界面温度を T_2 [K] とおく。ただし T_1 [K] と T_2 [K] は, それぞれの界面の位置によらず一定であり, これらの耐火レンガ, 断熱レンガ, 赤レンガは, いずれも平板状の固体であると考え。このとき, 界面温度 T_1 [K] と T_2 [K] を, それぞれ整数値で求めよ。解答に至る導出過程も示すこと。

II 次の (1), (2) の問いについて答えよ。

- (1) 以下の (ア) に入る適切な式を記し, (イ) と (ウ) に入る適切な数値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし円周率を 3.14 として計算し, (イ) と (ウ) は解答に至る導出過程も示すこと。

流体が円管内を層流で流れているとき, 流体の速度分布を評価するのに, ハーゲン・ポアズイユの法則がよく用いられる。この法則では, 円管の内径と長さをそれぞれ d [m] および L [m], 流体の粘度を μ [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], 円管の入口と出口の圧力差を ΔP [Pa] とするとき, 円管断面における流体の平均流速 U が (ア) [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] と表される。いま, ある一定の温度条件下において, 内径 1.50 mm, 長さ 27.0 cm の水平円管内に密度 $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ の流体を流したとき, 15.7 cm^3 流出するのに 480 s の時間を要し, 円管の入口と出口の圧力差が 90.0 Pa を示した。このとき, 円管内の平均流速は (イ) $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ と求められ, ハーゲン・ポアズイユの法則を用いると, この流体の粘度は (ウ) $\text{Pa}\cdot\text{s}$ と推算できる。

- (2) 以下の (エ) ~ (キ) に入る適切な語を記せ。ただし (オ), (カ), (キ) には, 均一または不均一のいずれかの語を記すこと。

反応装置の操作法には, 回分操作や流通式操作がある。流通式の反応装置は, 流通槽型反応器 (CSTR) と流通管型反応器 (PFR) に大別される。CSTR の内部における流動状態は (エ) 流れと呼ばれ, 反応物である原料成分の濃度は反応器内において (オ) であるとみなす。一方, PFR の内部における流動状態は押し出し流れと呼ばれ, 原料濃度は反応器内の流れ方向に対しては (カ) であるが, 流れに垂直な方向においては (キ) であるとみなす。

III 単蒸留の操作では, 原液を加熱缶に仕込んだ後に沸騰させ, 発生した蒸気を凝縮器から留出液として取り出す装置がよく用いられる。単蒸留を行うと, 加熱缶の液量と, その液中における低沸点成

分の濃度が減少し、低沸点成分のモル分率が原液よりも高い蒸気を留出液として得ることができる。ここでは、低沸点成分 A と高沸点成分 B の 2 成分混合液を加熱缶に供給し、単蒸留する場合を考える。ただし、ある瞬間における缶残液の組成と発生する蒸気組成の間には、気液平衡が成立するものと仮定する。単蒸留を開始後、ある時刻における加熱缶の残液量を L [mol]、この残液の成分 A のモル分率を x 、留出液の成分 A のモル分率を y とすると、このとき缶内の残液に含まれる成分 A の物質量は、 L と x を用いて (ア) [mol] と表せる。この時刻から微小な時間が経過し、その間に缶内の残液は dL [mol] 減少して、残液の成分 A のモル分率は $dx (>0)$ 減少したとすると、このとき缶内の残液に含まれる成分 A の物質量は (イ) [mol] と表せる。さらに、この微小な時間が経過する間に得られた留出液の成分 A のモル分率が $y-dy$ であり、缶内で蒸発した液は全て留出液として取り出せるものとする、この間に得られた留出液の物質量は (ウ) [mol]、この留出液に含まれる成分 A の物質量は (エ) [mol] と表せる。以上を踏まえて、成分 A の物質収支を考えると、以下の (*) 式が得られる。

$$\frac{dL}{L} = (\text{オ}) \quad \dots (*)$$

ここで、単蒸留の開始時点における加熱缶内の液量を L_0 [mol]、この液の成分 A のモル分率を x_0 とおき、単蒸留の終了時点における加熱缶内の液量を L_1 [mol]、この液の成分 A のモル分率を x_1 とおく。(*) 式の両辺を、単蒸留の開始時点から終了時点までの区間で積分すると、右辺には積分記号が残るが、左辺は解析的に解くことができ、両辺の符号が正となる形で、Rayleigh の式を得ることができる。また特に、2 成分系の理想溶液で成分 A の成分 B に対する相対揮発度 α が一定と仮定できるとき、気液平衡関係と Rayleigh の式を考えて、

$$\ln \frac{L_0}{L_1} = \frac{1}{\alpha-1} \left(\ln \frac{x_0}{x_1} + \alpha \ln \frac{1-x_1}{1-x_0} \right) \quad \dots (\star)$$

が成り立つことが知られている。このとき、次の (1) ~ (3) の問いについて答えよ。

- (1) (ア) ~ (エ) に入る適切な式を記せ。解答に際しては、2 次の微小項が 1 次の微小項に比較して小さく、無視できることを前提とすること。
- (2) 問題文中の下線部における物質収支の式を立てて、(オ) に入る適切な式を記せ。これをもとに、Rayleigh の式を L_0 , L_1 , x_0 , x_1 , x , y を用いて表せ。解答に至る導出過程も示すこと。
- (3) モル分率が 0.50 の成分 A を含む原液 1.0×10^2 mol を加熱缶に入れて単蒸留したところ、蒸留の終了時点において、加熱缶内の残液における成分 A のモル分率は 0.20 に低下した。この間、成分 A の成分 B に対する相対揮発度 α を 2.0 とするとき、問題文中の (\star) 式を踏まえて、蒸留の終了時点における加熱缶内の残液の物質量と、留出液の成分 A のモル分率をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ。解答に至る導出過程も示すこと。