

京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程

(物質エネルギー化学専攻, 分子工学専攻, 合成・生物化学専攻)

2026年度入学資格試験問題

第1日 (2025年8月6日)

化学 I

《300点》

注意 : (1) 問題は, 融合化学・分析化学・生化学・化学工学の合計4科目あり, このうち2科目を選んで解答しなさい。

解答冊子表紙の選択科目欄の科目名のうち, 解答を選択した2題の科目名を○印で囲みなさい。

(2) この問題冊子の本文は17ページあります。落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出てください。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

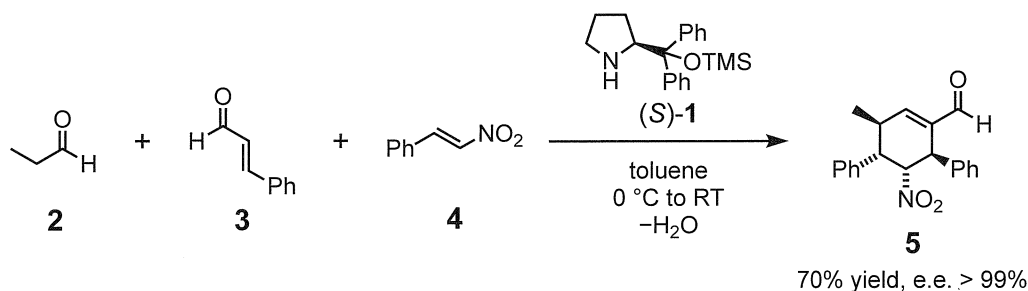
(試験時間 10:00 ~ 11:30)

【下書き用紙】

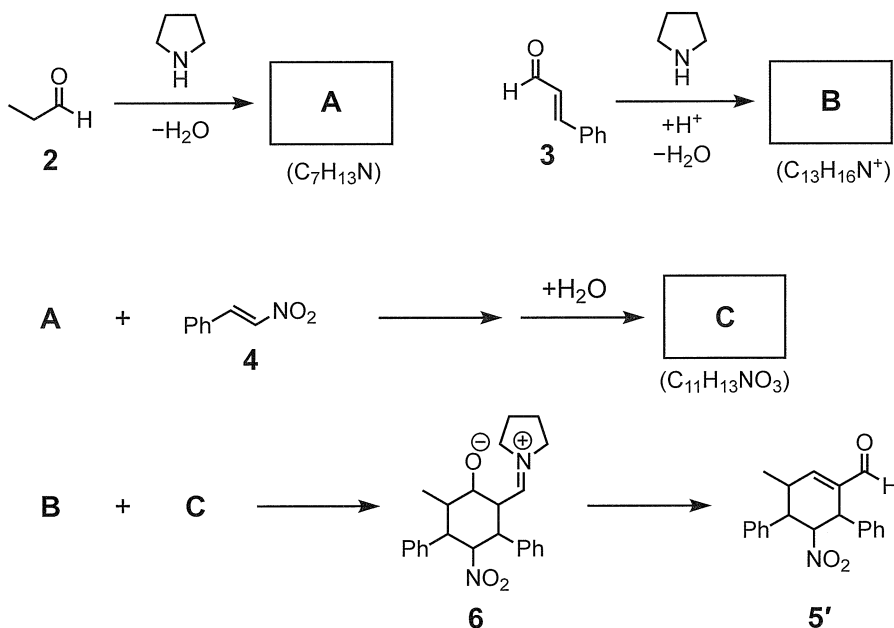
融合化学（150点）（選択問題）

問1 以下の文章を読んで、(1)～(5)の問いに答えよ。ただし、立体化学は考慮しなくて良い。

有機触媒は、金属元素を含まず (i) 化学反応を加速させる効果を示す低分子化合物であり、近年、創薬や機能性材料の開発等の観点から注目を集めている。以下に示す化学反応では、嵩高い置換基を持つピロリジン誘導体 **(S)-1** を有機触媒として用いることで、3種類の基質 **2**, **3**, **4** が連鎖的に連結し、光学活性な目的化合物 **5** がエナンチオ選択的に高収率で得られることが報告されている。



(ii) 無置換のピロリジンを用いた同様の反応を例として、有機触媒の機能について考えてみよう。カルボニル基を持つ基質 **2**, **3** とピロリジンとの反応により、**A**, **B** がそれぞれ得られる。**A** が **4** に共役付加した後、加水分解が進行すると、化合物 **C** が得られる。さらに、**C** が **B** に共役付加した後、分子内環化が進行すると、化合物 **6** が得られる。**6** の加水分解の後、位置選択的な脱水反応が進行することで、目的化合物 **5'** が得られる。



(次頁へ続く)

(1) 下線部 (i) について、触媒に関する以下の記述のうち、適切なものを2つ選び、記号で答えよ。

- (ア) 反応基質のエネルギーを下げることにより、化学反応を促進する。
- (イ) 化学反応の活性化エネルギーを低下させるが、標準反応ギブズエネルギーの変化 ($\Delta_r G^\circ$) には影響を与えない。
- (ウ) 反応経路を変化させることなく、反応物の濃度を高めることにより、化学反応を促進する。
- (エ) 新たな反応経路を提供することで、反応速度を向上させる。
- (オ) 化学反応を加速させるが、定量的に消費される。

(2) 空欄 **A**~**C** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。

(3) 化合物 **A** と化合物 **4** の反応により、化合物 **C** が生成する機構を、ニトロ基の役割が分かるように、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(4) 化合物 **B** と化合物 **C** の反応により、化合物 **6** が生成する機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。

(5) 下線部 (ii) の反応において、ピロリジンの有機触媒としての役割について述べた下記の文章を読み、空欄 (ア) ~ (エ) に当てはまる最も適切な語句を、下記の四角欄内の選択肢 (い) ~ (ち) の中から選び、それぞれ記号で答えよ。

アルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物とピロリジンが反応して (ア) が生成すると、 α 位の炭素原子の (イ) が高まり、反応性が向上する。一方で、 α,β -不飽和カルボニル化合物とピロリジンが反応して (ウ) が生成すると、 β 位の炭素原子の (エ) が高まり、反応性が向上する。これらの有用な反応中間体の生成とそれに伴う化学反応の活性化は、有機合成化学において重要であり、炭素-炭素結合形成反応に代表される様々な有機合成反応に利用されている。

(い) アルドール (ろ) イミド (は) イミニウム (に) エナミン
(ほ) 塩基性 (へ) 求核性 (と) 求電子性 (ち) 脱離能

(次頁へ続く)

問2 配位化合物に関する(1)～(4)の問いに答えよ。

- (1) 塩化亜鉛 $ZnCl_2$ に対して 2-picolyamine (α -pic, 図1) を反応させると, 八面体錯体 $[Zn(\alpha\text{-pic})_3]Cl_2$ が生成する。 $[Zn(\alpha\text{-pic})_3]^{2+}$ における可能な全ての異性体を, 立体構造がわかるよう描け。 α -pic のピリジン部位と NH_2 部位が識別できれば, 配位子を簡略化して描いてもよい。

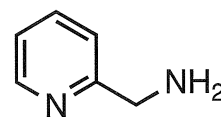


図1

- (2) 五配位錯体は立体的に剛直でなく, 三方両錐錯体と四方錐錯体の間で可逆に構造変化する場合がある。錯体 $[Fe(CO)_5]$ の axial 位と equatorial 位の CO が入れ替わるベリー擬回転の機構を, 図で説明せよ。図2を参考にして構造変化前の配位子を区分できるようにラベルし, 矢印等を用いて構造変化の様子を表現せよ。

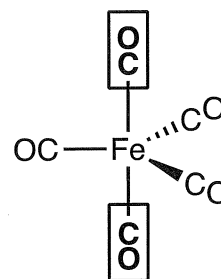


図2

- (3) 以下の文章を読んで, (a)と(b)の問いに答えよ。
 $[PtCl_4]^{2-}$ に NH_3 を反応させ, 2つの Cl 配位子を置換すると **A** が生成する。また, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ に Cl を反応させ, 2つの NH_3 配位子を置換すると **B** が生成する。
 (a) 生成物 **A** と **B** の構造を, それぞれ立体構造がわかるよう描け。
 (b) 生成物 **A** および **B** が, それぞれ等モル量のエチレンジアミン (1,2-diaminoethane) と反応するか, 簡潔な理由とともに答えよ。
- (4) 以下の文章を読んで, (a)と(b)の問いに答えよ。
 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ は平面正方形型, $[NiCl_4]^{2-}$ は四面体型の構造だと提唱されている。提唱されているこれらの構造が正しいか, 測定データにより検証したい。ただし, X線・中性子線・電子線が利用できない環境にある。
 (a) d^8 錯体であることを踏まえて, 検証に適した測定手段を挙げよ。
 (b) (a)で答えた方法により構造を検証できる理由を, 簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 以下の文章を読んで、(1) と (2) の問いに答えよ。

量子ドットや2次元層状物質などの微小な領域における、電子や原子などの微小粒子の振る舞いを理解するには、量子論による理解が必要になる。

x 軸上の一次元の大きさ L ($L > 0$) の箱に閉じ込められた質量 m の粒子を考える。系のハミルトニアンは

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

で与えられる。但し、ポテンシャル $V(x)$ は

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 \leq x \leq L) \\ \infty & (x < 0, x > L) \end{cases}$$

とする。シュレディンガー方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x)$$

となる。ここで、 $\psi(x)$ は波動関数、 \hbar はディラック定数、 E はエネルギーを表す。 $V(x) = \infty$ のとき $\psi(x) = 0$ となるため、上記のシュレディンガー方程式に従う $\psi(x)$ は箱に閉じ込められた粒子の波動関数になる。

(1) 以下の(a)~(d)の問いに答えよ。

(a) $\psi(x) = C \sin(kx)$ とあらわされる波動関数について、 k を m, E, \hbar を用いて表せ。ここで C は定数、 k は正の定数とする。

(b) (a) で求めた波動関数に関し、境界条件を考慮して、 k を L および量子数 n を用いて表し、波動関数 $\psi(x)$ を求めよ。また、量子数 n の値については許される値について明記せよ。

(c) (b) で求めた波動関数に関し、規格化を考慮して、 C を L を用いて表せ。

(d) (c) で求めた波動関数に関し、 $n=1$ のときの粒子の運動量の期待値を求めよ。ここで、運動量の演算子を明示し、導出の過程も示すこと。

(次頁へ続く)

(2) 以下の(a), (b)の問いに答えよ。ここで, $\hbar = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ($= \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 電子の質量は $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ とする。

(a) x 軸上を運動する電子が, 10 nm の直線領域に閉じ込められているとする。この電子の x 軸上における速さの不確かさの下限を, 理由を付して答えよ。

(b) xy 平面上を運動する電子を考える。 x 軸と直交する y 軸方向での位置の不確かさを 10 nm に抑えようとする場合の, x 軸方向の速さの不確かさの下限を, 理由を付して答えよ。

分析化学（150点）（選択問題）

問1 以下の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。なお、被滴定溶液および滴定溶液の濃度はともに通常の滴定が行える範囲にあるものとする。また、滴定率 ϕ は、 V_t を滴下体積、 $V_{t,e}$ を当量点における滴下体積とすると、 $\phi = V_t/V_{t,e}$ である。必要があれば水の自己プロトリス定数 K_w は 1.00×10^{-14} とせよ。活量係数はすべて1とせよ。

弱酸 HA を NaOH で滴定する場合について、滴定曲線全体を表す式を求めることを考える。滴定中の被滴定溶液の電荷収支の式は、

$$\boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{ア})$$

である。また、滴定前の被滴定溶液中の HA の式量濃度を C_{HA}^0 、その体積を V_s 、滴定溶液の NaOH の式量濃度を C_{NaOH}^0 、滴下体積を V_t とすると、物質収支の式として、

$$\boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{イ})$$

および、

$$\boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{ウ})$$

が成立する。これらの式および $\boxed{\hspace{2em}} \text{(a)}$ の式を用いると、

$$\phi = \frac{V_t C_{\text{NaOH}}^0}{V_s C_{\text{HA}}^0} = \frac{(\alpha C_{\text{HA}}^0 - \delta) C_{\text{NaOH}}^0}{(C_{\text{NaOH}}^0 + \delta) C_{\text{HA}}^0} \quad (\text{i})$$

が得られる。ここで、 $\delta = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$ である。また、 α は HA の解離度であり、酸解離定数 K_a および $[\text{H}^+]$ を用いて

$$\alpha = \boxed{\hspace{2em}} \quad (\text{エ})$$

と表される。pH が 7.000 となる滴定率は、 $K_a = 1.00 \times 10^{-6}$ のときは $\boxed{\hspace{2em}} \text{(あ)}$ である。一般に滴定率が 0.5 のときの水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = \boxed{\hspace{2em}} \quad (\text{オ})$$

と近似でき、 $\text{p}K_a$ に依存するのに対して、滴定率が 1.5 のときの水素イオン濃度は、

$$[\text{H}^+] = \boxed{\hspace{2em}} \quad (\text{カ})$$

と近似でき、 $\text{p}K_a$ に依存しない式が得られる。

(次頁へ続く)

次に HA の共役塩基である弱塩基 A⁻の塩 NaA を HCl で滴定することを考える。弱酸の滴定曲線の式(i)に倣って、滴定率 ϕ を滴定前の被滴定溶液の NaA の式量濃度 C_{NaA}^0 、滴定溶液の HCl の式量濃度 C_{HCl}^0 、および α と δ を用いて表すと、

$$\phi = \frac{V_t C_{\text{HCl}}^0}{V_s C_{\text{NaA}}^0} = \frac{[(\text{b}) - \alpha] C_{\text{NaA}}^0 + \delta C_{\text{HCl}}^0}{(C_{\text{HCl}}^0 - \delta) C_{\text{NaA}}^0} \quad (\text{ii})$$

となる。今、 $K_a = 1.00 \times 10^{-5}$ 、 $C_{\text{NaA}}^0 = C_{\text{HCl}}^0 = 0.100 \text{ M}$ の場合を考える。滴定前の被滴定溶液の pH は であり、滴定率が のときに pH が 7.000 となる。

- (1) 文中の ~ に当てはまる式を答えよ。なお、 と は順不同とする。
- (2) 文中の に当てはまる語句を、 に当てはまる整数を答えよ。
- (3) 文中の ~ に入る数値を求めよ。計算過程も記すこと。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

クロマトグラフィーにおいて、固定相に保持されない溶質が時間 t_m でカラムを通過したのち、2つの溶質 A および B が分離された (図 1)。溶質のピーク形状はガウス曲線で近似することができ、溶液をカラムに注入してからそれらの溶質が検出器に達するまでの時間である保持時間はそれぞれ t_A 、 t_B ($t_A < t_B$) であった。このとき、A と B の保持係数 k_A と k_B はそれぞれ、

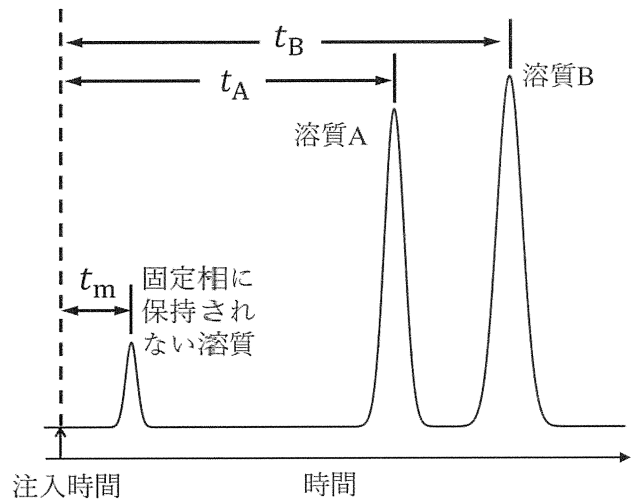


図 1

(ア)、(イ) と書くことができる。また、2つのピークの間隔 R_s は、ベースラインにおける溶質のピーク幅 w_A 、 w_B を用いて、次式で定義される。

$$R_s = \text{(ウ)}$$

$R_s = 1$ のとき、2つのピークがベースラインでぎりぎり重なっている。ガウス曲線の標準偏差 σ を用いると、ピーク幅 w_A 、 w_B はそれぞれ $4\sigma_A$ 、 $4\sigma_B$ と表される。一般に、カラムの理論段数 N 、標準偏差 σ 、保持時間 t_r は以下の関係にある。

$$N = \text{(エ)}$$

ここで、 w_A 、 w_B が等しい場合、2つのピークの間隔 (分離係数) $\alpha = k_B/k_A$ を導入すると、間隔 R_s は N 、 α 、 k_B を用いて次の Purnell の式で表すことができる。

$$R_s = \frac{\sqrt{N}(\alpha - 1)}{4} \left(\frac{k_B}{1 + k_B} \right)$$

次に、溶質がカラム中を移動する際のピークの広がりについて考える。クロマトグラフィーにおける分離性能を表すパラメータとして理論段高さ H がある。 H が (あ) ほど分離性能が良い。長さ L のカラムから溶質が溶出するとき、このカラム全体の段数 N は、理論段高さ H を用いると (オ) と表される。このことから、カラムの長さを 2 倍にすると間隔度は (カ) 倍となる。

移動相が距離 x を線速度 u_x で移動するとき、理論段高さ H は次の van Deemter の式により表される。

$$H = P + \frac{Q}{u_x} + Ru_x$$

(次頁へ続く)

P , Q , R はカラムと固定相によって決まる定数である。この式はピーク幅を広げる三つの機構が存在していることを表す。右辺第一項 (P 項) は複数の (い) により生じ、 u_x に依存しない。右辺第二項は u_x に反比例し、カラム軸方向への分子の (う) によって生じる。右辺第三項は u_x に比例し、移動相と固定相の間で分子が平衡に達するまでに必要な (え) によるタイムロスが原因となる。分離能が最も良くなる線速度 u_x は、van Deemter の式より

$$u_x = \text{(キ)}$$

となる。この線速度未満では (お) の寄与が大きく、この線速度を越えると (か) の寄与が支配的になる。

- (1) 本文中の (ア) ~ (キ) に当てはまる適切な数値または式を答えよ。また、(あ) ~ (か) に最も適切な語句を次の語群から選択せよ。複数回選択してもよい。

[語群] 物質移動, 電気泳動, 流路, 拡散, 反応, 対流, 吸着, 小さい, 大きい

- (2) 以下の(a), (b)の場合について、図2のクロマトグラム(i)はどのように変化するか。それぞれ適切なグラフを(ii)~(iv)から選べ。
 (a) k_A と N は一定で α を大きくした場合
 (b) α と k_A は一定で N を大きくした場合

- (3) クロマトグラフィーでは、中空カラムと充填カラムがよく用いられる。以下の(a), (b)を van Deemter の式に基づいて説明せよ。
 (a) ガスクロマトグラフィーでは中空カラムがよく用いられる理由
 (b) 液体クロマトグラフィーでは充填カラムがよく用いられる理由

- (4) クロマトグラム上のピーク形状はガウス曲線で近似することができるが、液体クロマトグラフィーではテーリングをおこす傾向がある。

- (a) 液体クロマトグラフィーにおいてテーリングを引き起こす原因を 1 つ挙げて説明せよ。
 (b) (a)で挙げた原因に対してテーリングを抑制するための手法を述べよ。

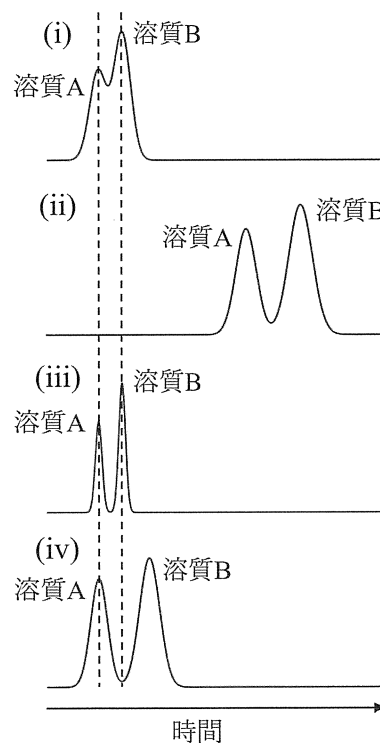


図 2

生化学（150点）（選択問題）

問1 代謝に関する以下の文章を読み、(1)～(6)の問いに答えよ。

グルコースを利用する生物の多くは Embden-Meyerhof (EM) 経路と呼ばれる代謝経路を介して解糖を行う。EM 経路では一般に [(ア)] をリン酸基供与体としてグルコースがリン酸化され、[(a)] が生成する。続いて [R1] 反応により [(b)] が生成する。[(b)] はさらにリン酸化され、得られるフルクトース 1,6-ビスリン酸が [R2] 反応によりジヒドロキシアセトンリン酸とグリセルアルデヒド 3-リン酸 (GAP) が生成する。ここまでの過程において、1モルのグルコースに対して [X] モルの [(ア)] が消費される。またジヒドロキシアセトンリン酸は [R1] 反応により GAP へと変換され、1モルのグルコースに対して、2モルの GAP が生成することになる。さらに GAP 脱水素酵素が触媒するリン酸化を伴う反応により、GAP は 1,3-ビスホスホグリセリン酸に変換され、[(イ)] が得られる。1,3-ビスホスホグリセリン酸はさらに 3-ホスホグリセリン酸に変換され、[(ア)] が得られる。3-ホスホグリセリン酸はさらに 2-ホスホグリセリン酸、ホスホエノールピルビン酸、ピルビン酸へと変換される。ピルビン酸を基質とする酵素反応は数多く知られており、例えば酸化脱炭酸反応によりアセチル-CoA が生成する。またピルビン酸を還元することにより [(c)] が、[R3] 反応によりアミノ酸の1種であるアラニンが、[R4] 反応によりトリカルボン酸回路の代謝中間体の1つであるオキサロ酢酸が、それぞれ生成する。

(1) [(ア)], [(イ)] に入る最適なものを以下の中よりそれぞれ1つ選び、答えよ。

ATP, ADP, AMP, NAD^+ , NADH, FAD, FADH_2

(2) [(a)], [(b)], [(c)] に入る適切な化合物名をそれぞれ答えよ。

(次頁へ続く)

- (3) , , , に入る最も適切な反応を以下の中よりそれぞれ1つ選び, 答えよ。

酸化, 還元, 異性化, カルボキシル化, 脱炭酸

アルドール縮合, アルドール開裂, 脱リン酸化, リン酸化

アミノ基転移, 環化, 脱水縮合, 加水分解

- (4) に入る適切な数値を答えよ。

- (5) EM 経路で が得られるもう1つの反応の①基質および②生成物を文中の下線を引いた化合物の中から選び, 答えよ。

- (6) トリカルボン酸回路の代謝上の役割を1つ簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 転写に関する下記の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

DNA を鋳型として RNA を合成する転写は、 と呼ばれる複数のサブユニットからなる酵素によって触媒される。細菌においては、 の構成サブユニットの一つである が、転写開始点の上流 10 および 35 ヌクレオチド付近に存在する、-10 配列および-35 配列と呼ばれる領域 (図 1: 太字で記載) を特異的に認識して結合することにより、転写が開始される。

転写の際、鋳型として用いられる DNA 鎖は と呼ばれ、この鎖の塩基配列に相補的な mRNA が合成される。一方、 と相補的な塩基配列をもつ DNA 鎖は と呼ばれる。転写の進行過程では、 が に相補的なヌクレオシド三リン酸 (NTP) を選択的に取り込み、リン酸ジエステル結合を形成することで、1 ヌクレオチドずつ順次付加していく。この過程では、 が各 NTP から 1 分子放出され、それにより反応がエネルギー的に駆動される。細菌における転写の終結は、主に ρ 因子を必要としない機構 (intrinsic termination) および ρ 因子が関与する機構 (ρ-dependent termination) によって制御される。

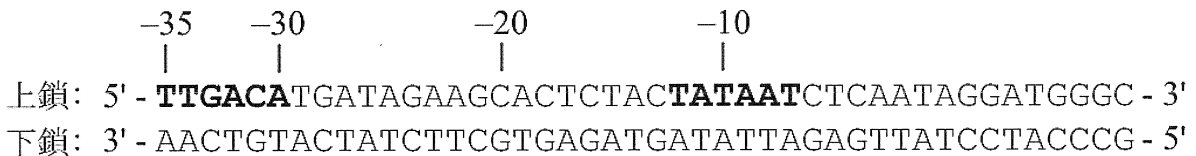


図 1. 細菌の転写開始領域における DNA 二本鎖配列の一例

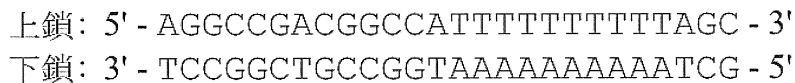


図 2. 細菌の転写終結領域における DNA 二本鎖配列の一例

- (1) 空欄 ～ にあてはまる最も適切な語句を答えよ。
- (2) 図 1 で示された DNA 配列において、 が進む方向に着目することで、転写の鋳型となる DNA 鎖が上鎖もしくは下鎖のどちらになるのか、説明せよ。
- (3) 図 1 の DNA 配列から転写される mRNA の配列を、5' → 3'の方向で書き出せ。
- (4) 図 2 に示された領域において、転写終結のシグナルとなる DNA 塩基配列の特徴を、上鎖の配列に着目して答えよ。

(次頁へ続く)

問3 抗体の構造と多様性に関する下記の文章を読み、(1)～(3)の問いに答えよ。

ヒトの免疫グロブリンGは、約25 kDaの (ア) と、約50 kDaの (イ) の2種類のポリペプチド鎖から構成される。(ア) と (イ)、さらに (イ) 同士は、(a) 特定のアミノ酸残基間で形成される共有結合によって、安定した四次構造をとっている。抗原認識部位は、(ア) と (イ) の可変領域が対をなして構成されており、抗原に対する特異性を決定する。(ア) は、κ型もしくはλ型のいずれかで構成され、それぞれ異なる遺伝子座にコードされている。

抗体の可変領域は、V (variable), D (diversity), J (joining) という遺伝子セグメントの再構成によって生じる。この再構成は、(ウ) 細胞の分化過程で起こる。ヒトの (イ) 遺伝子座には、51種類のVセグメント、27種類のDセグメント、および6種類のJセグメントが存在すると報告されており、この場合、理論的に生じうる可変領域の多様性は (エ) 通りに達する。(ア) 遺伝子座にはDセグメントが存在せず、κ型は40種類のVセグメントと5種類のJセグメント、λ型は30種類のVセグメントと4種類のJセグメントから構成されると報告されている。したがって、(ア) と (イ) の組み合わせによって形成される免疫グロブリンGの抗原認識部位は、遺伝子再構成のみを考慮すると、理論的な計算上では (オ) 通りの多様性をもつことになる。

- (1) 空欄 (ア) ～ (オ) にあてはまる最も適切な語句、数字を答えよ。
- (2) 下線部 (a) について、以下の問いに答えよ。
 - (i) ここで述べられている共有結合の具体的な名称を答えよ。
 - (ii) この共有結合を形成するアミノ酸残基の種類を答えよ。
- (3) ヒト免疫グロブリンGの基本構造について、(ア) および (イ) を模式的に図示せよ。ただし、ポリペプチド鎖は線で示すなど、簡略化した図で構わない。その際、各ポリペプチド鎖のN末端およびC末端の位置を明記すること。

化学工学（150点）（選択問題）

問1 以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。また、解答に際しては導出過程を簡潔に明記し、問題に書かれていない変数を用いる場合は解答の中で定義すること。

鉛直に置かれた長さ L [m] の円管内を流体が上方から下方へと定常状態で流れているとき、管長さ当たりの圧力差 $\Delta P/L$ [Pa m^{-1}] は流体の密度 ρ [kg m^{-3}]、粘度 μ [Pa s]、断面平均流速 u_{AV} [m s^{-1}]、管の内径 D [m]、および重力加速度 g [m s^{-2}] に依存する。ただし、圧力差 ΔP は (入口圧力 P_0) - (出口圧力 P_L) とする。

(1) 上記の関係を

$$\Delta P/L = k\rho^{a_1}\mu^{a_2}u_{\text{AV}}^{a_3}D^{a_4}g^{a_5} \quad (k, a_1 \sim a_5: \text{無次元の定数})$$

と表し、次元解析により各因子の関係を表す無次元式（無次元項のみで構成する式）を導出し、式を構成する無次元数の1つがレイノルズ数であることを示せ。

(2) 管の入口と出口で力のバランスを取り、管内壁にかかる力 F_w [N] を ΔP , L , ρ , D , g を用いて表せ。

(3) 流体が非圧縮性のニュートン流体であり、管内を層流で流れているとき、管中心からの距離 r [m] における流速 $u(r)$ [m s^{-1}] は放物線型の関数

$$u(r) = 2u_{\text{AV}} \left[1 - \left(\frac{2r}{D} \right)^2 \right]$$

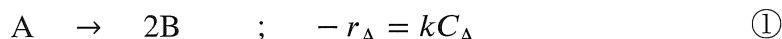
となる。 $\Delta P = 0$ となるときの u_{AV} を ρ , μ , D , g を用いて表せ。

(4) この円管内で等温液相一次反応を行うとき、押し出し流れを仮定した場合に比べて反応率は高くなるか低くなるか、理由とともに答えよ。ただし、反応流体は管内を(3)の速度分布で流れているとする。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。また、解答に際しては導出過程を簡潔に明記し、問題に書かれていない変数を用いる場合は解答の中で定義すること。

式①に示す液相不可逆反応を、連続槽型反応器(完全混合流れ反応器)を直列に連結した反応装置を用いて、等温条件下、定常状態で実施する。



r_A は成分Aの反応速度 [$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]、 k は反応速度定数 [s^{-1}]、 C_A は成分Aのモル濃度 [mol m^{-3}]である。反応による密度変化はないものとする。図1にプロセスのフローを示す。図中ストリーム① ($i = 0 \sim 7$)における成分 j のモル流量、モル濃度はそれぞれ $F_{j,i}$ [mol s^{-1}]、 $C_{j,i}$ [mol m^{-3}]と表すものとする。反応器1と反応器2の体積はそれぞれ V_1 [m^3]、 V_2 [m^3]であり、反応器には $F_{A,0}$ の補給流れと $F_{A,7}$ のリサイクル流れが合流して供給され、両流れとも成分Aのみが含まれる。連結した反応器における成分Aの単通反応率を $x_A (\equiv 1 - F_{A,3}/F_{A,1})$ とする。未反応の成分Aは分離器において成分Bと完全に分離され、一部パーズを行って反応器にリサイクルされる。パーズ率は $p = F_{A,6}/F_{A,5}$ と定義する。

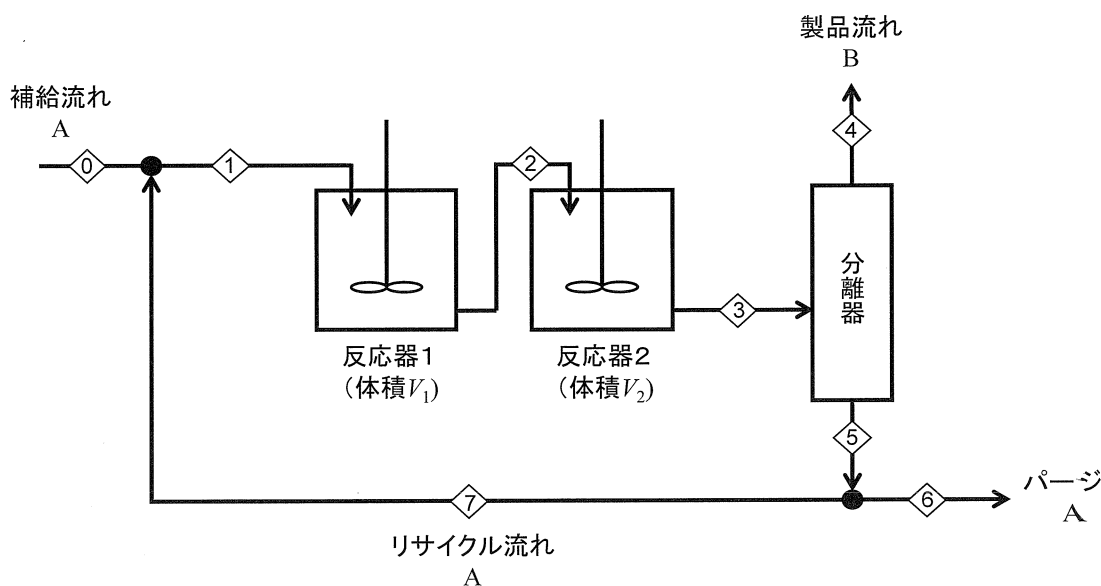


図1

- (1) 反応供給液(ストリーム①)の体積流量を v [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]として、反応器前後の濃度比 $C_{A,2}/C_{A,1}$ および $C_{A,3}/C_{A,2}$ を v 、 k 、 V_1 、 V_2 を用いて表せ。

(次頁へ続く)

- (2) 反応器総体積が $V (= V_1 + V_2)$ のとき、 x_A が最も大きくなるのは両反応器の体積が等しい ($V_1 = V_2$) 場合であることを示せ。
- (3) 製品流量 $F_{B,4}$ と $F_{A,0}$ の関係を x_A と p を用いて表せ。
- (4) $F_{B,4} = 20.0 \text{ mol s}^{-1}$ を生産条件としてプロセスを運転した。 $k = 5.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $x_A = 0.600$, $V_1 = V_2$ のときの反応器総体積を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、純成分 A, B のモル濃度はそれぞれ $3.00 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$, $6.00 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ とする。

問3 以下の文章を読み、(1) ~ (3) の問いに答えよ。

図2に示す段塔型吸収塔を用いて混合気体と吸収液を向流接触させ、混合気体中の微量成分 A を吸収液に吸収するガス吸収操作を定常状態で実施する。なお、変数の定義は以下の通りである。

- i : ガス吸収塔の塔底からの段数 [-]
- N : ガス吸収塔の総段数 [-]
- x : 成分 A の液相モル分率 [-]
- y : 成分 A の気相モル分率 [-]
- G : 混合気体の流量 [mol s^{-1}]
- L : 吸収液の流量 [mol s^{-1}]

変数 x と y の添字 i と F はそれぞれ i 段、原料における値であることを示す。成分 A の濃度は液相・気相ともに希薄であり、 G および L は変化しないを見なせる。また、吸収塔の各段における気液の接触時間は十分に長く、成分 A は各段で溶解平衡

$$y = m_H x \quad (m_H: \text{定数})$$

が成立しているとする。

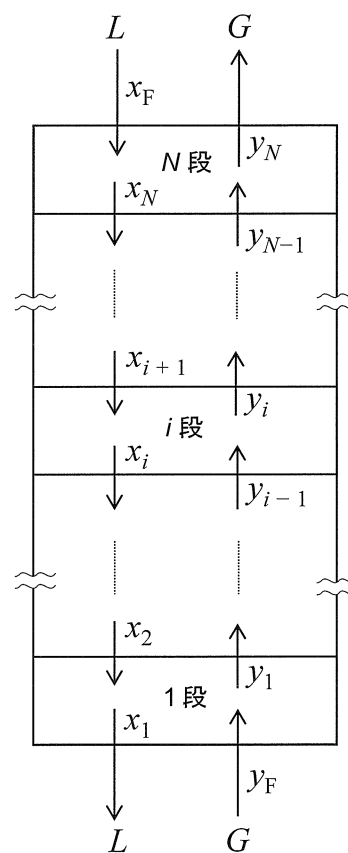


図2

(次頁へ続く)

- (1) i 段から N 段までの間で物質収支をとり, x_i と y_{i-1} との関係式, すなわち操作線を y_N , x_F , G , および L を用いて表せ。
- (2) $y_F = 0.055$ の排ガス中の成分 A を $y_N \leq 0.0050$ まで除去したい。 $m_H = 2.0$ の吸収液を $x_F = 0$ で供給する場合について, 最小液ガス比 $(L/G)_{\min}$ を有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) (2) の条件において液ガス比 $(L/G) = 4.0$ でガス吸収操作を行う。この操作が実施できる吸収塔の最小段数を求める手法を説明せよ。ただし, 図解法を用いる場合は模式図を描いて説明すること。