

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)

平成21年度入学資格試験問題

第2日 (平成20年8月26日)

専門科目

《300点》

- 注意 : (1)問題は問題I～VII合計7題あり、このうちから3題を選んで解答しなさい。選択した問題の番号を、解答冊子表紙の選択問題番号欄に○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。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 09:00 ~ 11:30)

【下書き用紙】

問題 1 (100点) (選択問題)

問 1

ブタジエン分子について、 π 分子軌道を扱う Hückel の近似法に基づいて考える。下記の問いに答えよ。

- ① クーロン積分を α 、共鳴積分を β として、図 1 に示す炭素原子の番号を用いてブタジエンの永年方程式を作り、 π 分子軌道エネルギーを求めよ。
- ② ブタジエンの π 分子軌道は、 ± 0.3717 、 ± 0.6015 の 4 種類の数値を軌道係数としてできている。軌道エネルギーの低い順に π 分子軌道を求めよ。ただし π 分子軌道をつくる各炭素原子の原子軌道を χ_r ($r=1-4$ で、図 1 に示す炭素原子の番号と合わせる) とせよ。
- ③ 図 1 に示す炭素原子の番号を用いて、基底状態におけるブタジエンの π 結合次数 p_{12} 、 p_{23} を求めよ。またこれらの値を用いて、C-C 結合の長さがどのようなになるか予測せよ。ただし π 結合次数は式(1)によって与えられるものとする。

$$P_{rs} = \sum_{i=1}^{occ} n_i C_{ir} C_{is} \quad (1)$$

ここで和記号の occ は電子に占有された π 分子軌道について和をとることを意味し、 n_i は i 番目の π 分子軌道における電子の占有数、 C_{ir} は i 番目の π 分子軌道における原子軌道 χ_r の軌道係数である。

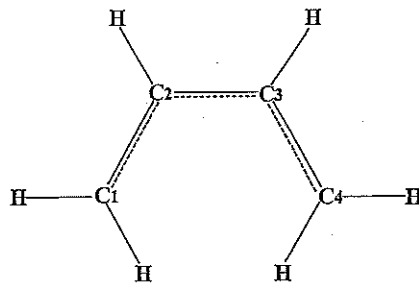


図 1 ブタジエン分子

(次頁へ続く)

- ④ HOMO から LUMO に 1 電子が励起したブタジエン分子の π 結合次数 p_{12} , p_{23} を求めよ。またこれらの値を用いて、この励起状態における C-C 結合の長さがどのようになるか予測せよ。
- ⑤ エチレン 2 分子の基底状態の全 π 電子エネルギーの合計と、ブタジエン 1 分子の基底状態の全 π 電子エネルギーを求めよ。これらに間に差があれば、その理由も簡単に述べよ。

問 2

2 原子分子の核間ポテンシャルは、簡単には調和ポテンシャル関数

$$U_H(x) = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2)$$

を用いて表すが、これよりも Morse ポテンシャル関数

$$U_M(x) = D_e \{1 - \exp(-\beta x)\}^2 \quad (3)$$

の方が実験結果をよく説明するとされている。この Morse ポテンシャル関数を含む Schrödinger 方程式を解いて得られるエネルギー準位は

$$E_v = h\nu_0 \left\{ \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (4)$$

と表される。式(2)~(4)で、 k はバネ定数、 x は平衡位置からの変位、 x_e は非調和定数、 h は Planck 定数、 ν_0 は基本振動数、 D_e は分光学的解離熱 (ポテンシャル曲線の最小値から測った解離エネルギー)、 v は振動の量子数(0, 1, 2, ...), β は定数である。

これをもとにして下記の問いに答えよ。

- ① $U_M(x)$ が $x=0$ で極小値をとることを示せ。
- ② v が小さいとき、式(2)と(3)を用いて得られるエネルギー準位の値は近くなり、 $U_H(x)$ を用いる近似はかなり良い。このときの調和振動の基本振動数 ν_0 を、 D_e と β を含めて求めよ。
- ③ $U_M(x)$ をポテンシャルとして採用したとき、分子が解離を起こす振動量子数 v を求めよ。またこの結果を用いて D_e を求めよ。

(次頁へ続く)

次に2原子分子の回転運動を含めて考える。下記の問いに答えよ。

- ④ I を慣性モーメント、 J を回転の量子数(0, 1, 2, ...)とすると、剛体回転子と見なした2原子分子の回転エネルギー準位は

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad (5)$$

として与えられるが、実際には J が大きくなると、観測される値は予想された値よりも小さくなる。この理由を説明せよ。ただし $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ である。

- ⑤ 振動励起スペクトルには、回転励起を表すスペクトルも付随して現れる。図2は H^{35}Cl の振動量子数が0から1に変わる励起についての振動回転スペクトルの概形を表す。P枝、R枝ともに、ピークが最も大きくなる時の回転量子数の差 $\Delta J \equiv J' - J''$ は、 J'' が最も小さい1や0付近には現れていない。粒子数の Boltzmann 分布を考えることにより、その理由を説明せよ。またこのときに用いた仮定があれば、それについても述べよ。

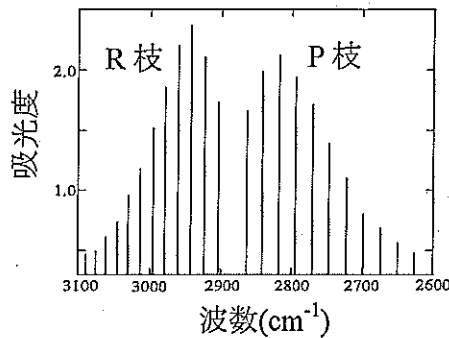
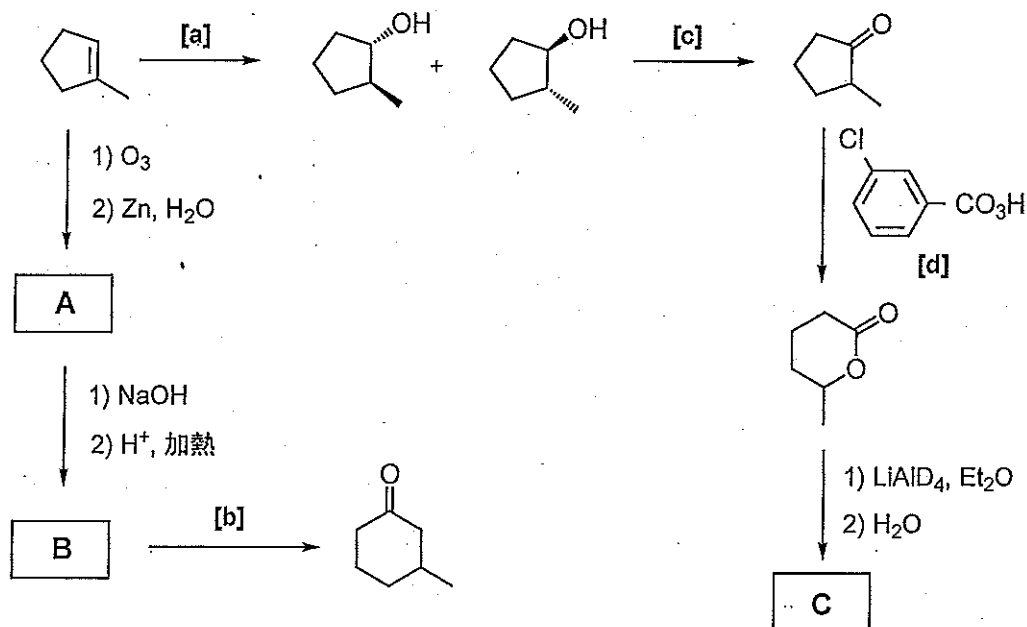


図2 H^{35}Cl の振動回転スペクトルの概形。
P枝では右方向に $J'' = 1, 2, 3, \dots$ と変わり、
R枝では左方向に $J'' = 0, 1, 2, \dots$ と変わる。

問題 II (100点) (選択問題)


問1 次のスキームに関して、以下の問いに答えよ。



(1) 化合物 **A** および **B** を構造式で記せ。

(2) 反応 **[a]**~**[c]**に用いる反応剤として最も適切なものを、下記より選び記号で答えよ。

(ア) 1) NaBH_4 , 2) H_2O

(イ)  NHCrO_3Cl

(ウ) 1) BH_3 , 2) H_2O_2 , OH^-

(エ) $i\text{-Pr}_2\text{NLi}$

(オ) HIO_4

(カ) I_2 , OH^-

(キ) 1) MeLi , 2) H_2O

(ク) $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$

(ケ) 1) Me_2CuLi , 2) H^+

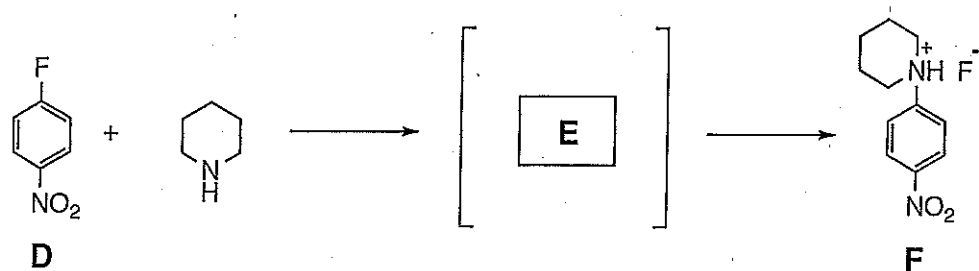
(コ) Me_3SiCl , imidazole

(3) 反応剤 **[d]**とアセトフェノンとの反応による主生成物を構造式で記せ。また、その主生成物が生成する理由を簡潔に説明せよ。

(4) 化合物 **C** を構造式で記せ。ただし、エナンチオマーを区別して示す必要はない。

(次頁へ続く)

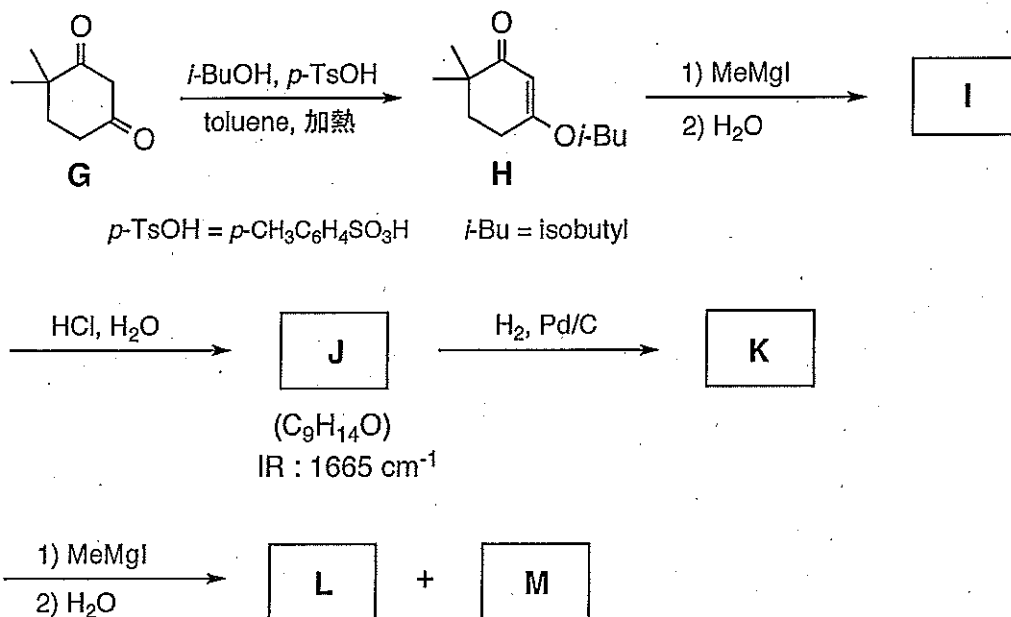
問2 次の S_NAr 反応について、以下の問いに答えよ。



- (1) 中間体 **E** を構造式で記せ。
- (2) 出発系から反応中間体 **E** を経て生成物 **F** に至るまでの反応エネルギー図を、反応座標を横軸、自由エネルギーを縦軸として記せ。ただし、この反応では出発系から中間体 **E** までの過程が律速段階となる。なお、自由エネルギーは相対的な高低が描かれていればよく、絶対値は不要である。
- (3) 出発系から中間体 **E** に至る遷移状態は、自由エネルギーレベルの近い中間体 **E** と構造的に類似していると考えられる。この考えは、化学反応の遷移状態の構造や性質を推定する上で重要な説である。この説の名称を記せ。
- (4) 3-フルオロニトロベンゼンの S_NAr 反応における反応性は化合物 **D** に比べて低い。その理由を記せ。

(次頁へ続く)

問3 下記の合成スキームに関して、以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 I を構造式で記せ。
- (2) 化合物 I を塩酸水溶液で処理すると化合物 J が得られる。化合物 J は $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ の分子式を持つ化合物であることがわかった。また、IR においては 1665 cm^{-1} に強い吸収が観測された。化合物 J を構造式で記せ。
- (3) 化合物 K を構造式で記せ。ただし、エナンチオマーを区別して示さなくてよい。
- (4) 化合物 K を MeMgI と反応させると、互いにジアステレオマーの関係にある化合物 L および化合物 M の混合物が得られた。化合物 L および化合物 M について、熱力学的に安定なす形配座をそれぞれ記せ。ただし、エナンチオマーを区別して示さなくてよい。

問題Ⅲ (100点) (選択問題)

問1 (1)～(9)の記述を読み、記述が正しい場合には解答欄に「正しい」と記述し、誤っている場合には例を参考にして、どのように修正すれば正しい記述になるか示せ。なお、修正できる箇所は下線部に限られるものとする。また修正が困難と考える場合には、記述が誤っている理由を簡潔に説明してもよい。

【設問例】 アルゴンは17族の元素である。

【解答例】 17族→18族

- (1) 周期表において、元素は原子量の大きくなる順に並べられている。
- (2) 1族元素はアルカリ金属と呼ばれる。
- (3) d-ブロック元素とは、3族から11族までの範囲にある元素と定義されている。
- (4) 周期表の周期番号は、主要族元素において満たされていく殻の軌道角運動量量子数に等しい。
- (5) 周期表の同一周期で比べると右に行くほど、最外殻電子が感じる有効核電荷は増加する。
- (6) ${}_{24}\text{Cr}$ (中性原子) の基底状態における電子配置は $[\text{Ar}](3d)^4(4s)^2$ である。
- (7) ランタノイド元素とその下の周期にあるアクチノイド元素は 3族元素である。
- (8) 同一周期で比べたとき、電子親和力が一番大きいのは17族元素である。
- (9) 同一族で比べたとき、一部の例外を除き周期表の下に行くほど電気陰性度は大きくなる。

(次頁へ続く)

問2 以下に示す化合物あるいはイオン(a)~(h)について、問い(1)~(4)に答えよ。なお、全ての錯イオンは正八面体構造であると仮定する。

- | | |
|--|---|
| (a) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ | (b) $\text{K}_4[\text{MnF}_6]$ |
| (c) $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | (d) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ |
| (e) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3]$ (ox = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) | (f) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (en = エチレンジアミン) |
| (g) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | (h) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ |

- (1) (a)~(f) の不対電子数を答えよ。また、化合物 (b) と (c) について、スピンだけを考慮した磁気モーメント μ の値を、ボーア磁子 μ_B を用いて有効数字3桁で答えよ。
- (2) 錯イオン (h) の構造にある対称要素を、恒等要素を除き全て答えよ。また、属する点群を答えよ。ただし、 NH_3 は窒素原子のみを考慮せよ。
- (3) 錯イオン (g) は橙~黄色、(h) は赤紫色を呈する。この色の違いを、配位子場分裂パラメータ Δ を用いて説明せよ。
- (4) 水溶液内における下記の反応(i), (ii) について、



平衡定数を比較すると(i)のほうが大きい。この理由をエントロピーの観点から説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 図1は鉄のPourbaix図である。 $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、温度を25℃として作図してある。以下の問いに答えよ。なお、 Fe^{2+}/Fe 系および $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系に関する標準(電極)電位は、それぞれ $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ および $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$ であり、気体定数 R は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 F は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、標準状態において $2.303RT/F = 0.059 \text{ V}$ とせよ。

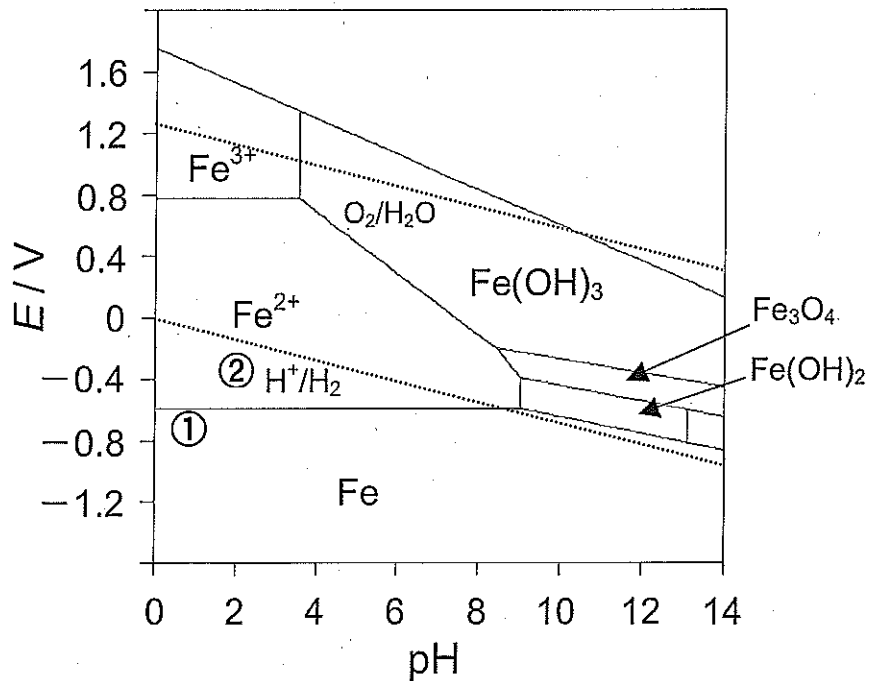


図1 鉄のPourbaix図

- (1) 標準状態で Fe^{2+} は不均化しない。この理由を説明せよ。
- (2) $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe})$ を求めよ。
- (3) 直線①はpH依存性を示さない水平な線である。この直線の電位を求めよ。また、計算に必要な式を記せ。
- (4) 点線②で示した水素系の電極電位 $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$ のpH依存性を式により示せ。
- (5) 鉄は中性の水中で酸化されにくい。その理由を記せ。
- (6) $\text{pH} = 4$ で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が酸化体として働いたとき、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は何に変化するか記せ。

問題IV (100点) (選択問題)

問1 今から100年あまり前、ワルシャワ大学の植物学者ツヴェットは、植物色素混合物の石油エーテル(注1)溶液を炭酸カルシウムを充填したガラスの筒(カラム, 図1(a))に通し、ろ過した。まず, 図1(b), (c)に模式的に示すように, カラムの上端に植物色素混合物の薄い層を載せたあと, その上部から石油エーテルを流す(展開する, あるいは溶離する)と, 色素がカラム内で複数のバンド状に分離することを見いだしたのである。彼は, この複数のバンド状分離パターンをクロマトグラム, また, この方法をクロマトグラフ法と名付けた。

ツヴェットの実験結果を模式的に示した図1に関する以下の問い(1)~(5)に答えよ。ただし, カラム中の炭酸カルシウム(固定相)の上端から下端までの長さを L とし, また石油エーテル(移動相)を一定速度でカラム上部から加え, カラム下端から流出させるものとする。

(注1: 石油エーテルは, 石油を蒸留して得られる沸点 $40\sim 70^\circ\text{C}$ の留分。主としてヘキサンおよびペンタンからなる。)

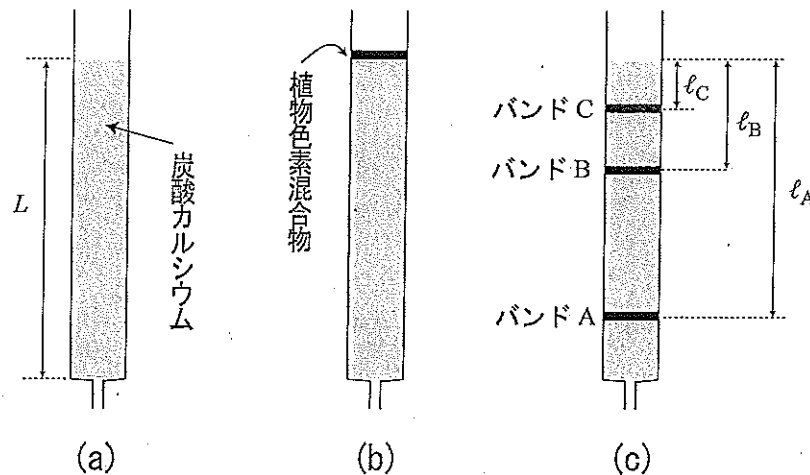


図1 ツヴェットのクロマトグラフ法の模式図

- (1) 展開のはじめに加えた石油エーテルが時間 t_0 後にカラムの下端に到達した時, 固定相の上端からの距離が $l_A = (3/4)L$, $l_B = (1/4)L$, $l_C = (1/6)L$ の位置に, 色素A, B, Cに帰属される着色したバンドが3つ現れたとする(図1(c))。色素Aのバンドがカラム下端から溶出するのに要する時間, すなわち保持時間 t_A とそれに t_0 の補正を加えた補正保持時間 t'_A を t_0 , L , l_A を使って表せ。

(次頁へ続く)

- (2) 石油エーテルで展開中のカラム内において、カラムに直角な断面を含む薄層内では、固定相と移動相との間の吸着平衡が、薄層の位置によらず成り立つとする。この薄層内の移動相に存在する A の物質質量に対する固定相に吸着した A の物質質量の比 K_A を k_A と L を使って表せ。ただし、 K_A は A の濃度によらない定数とする。
- (3) K_A は、A の固定相への親和力の定量的な尺度であると考えられる。A の固定相への親和力に対する B, C の固定相への親和力の比は、どれほどと見積もられるか。
- (4) カラムの下端から流出してくる溶液に可視光を照射して吸光度の変化を時間の関数として記録する時、得られた吸光度-時間曲線もクロマトグラムと呼ばれる。展開を始めてから色素 C のバンドがカラム下端から完全に溶出されるまで記録して得られたクロマトグラムの概形を描け。
- (5) (4) で得られたクロマトグラム上の各ピークの形は、おおむねガウス分布となる。その理由を簡潔に述べよ。

問2 pH 測定法の中でもっとも普及しているのは、ガラス電極を用いる電位測定法（ポテンシオメトリー）である。この方法では、ガラス電極と参照電極（比較電極とも言う）との間の電位差 E が pH に比例することを利用して、これに関する以下の問い(1)~(6)に答えよ。

- (1) 上記の比例関係の比例定数を記せ。物理量を表す記号を使用する場合は、その定義を明示すること。
- (2) 上記の pH 測定において、測定誤差を ± 0.1 以内に収めるためには、 E の測定精度はどの範囲でなければならないか。
- (3) pH の ± 0.1 の誤差は、水素イオン活量の誤差にするとどれほどになるか。活量の相対誤差（誤差の活量に対する割合）を%で示せ。
- (4) この pH 測定法では、測定溶液がアルカリ性になると、上記の比例関係が成り立たなくなることが知られている。電位 E の pH に対する依存性を描き、この様子を示せ。
- (5) このアルカリ領域での誤差はガラス膜に起因することが知られている。このメカニズムを簡潔に記せ。
- (6) この pH 測定法における測定誤差のもう一つの要因は、参照電極と試料溶液間に存在する液間電位差である。液間電位差について知るところを簡潔に記せ。

問題 V (100点) (選択問題)

問 1 原核生物における遺伝子発現調節に関する以下の問いに答えよ。

- (1) オペロンとは何か、簡潔に説明せよ。
- (2) トリプトファンオペロンにおいては、2つの異なった機構が細胞内トリプトファン濃度による厳密な転写調節を可能にしている。図1を参考にし、それらの機構について説明せよ。細胞内トリプトファン濃度が高い時と低い時に、それぞれの機構がどう機能するかについてまで、必ず言及すること。

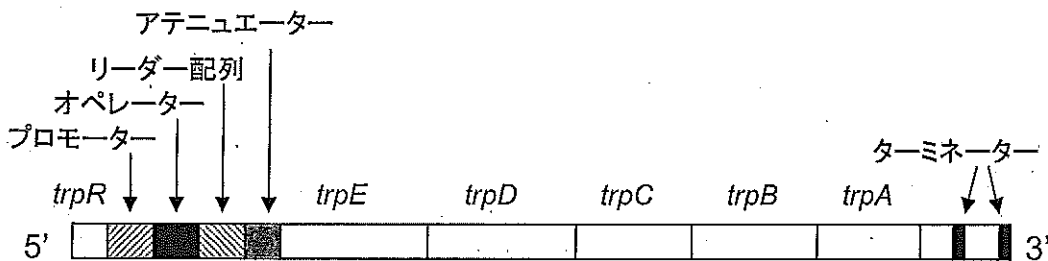


図1 トリプトファンオペロンの構造

問 2 ミトコンドリアに関する以下の問いに答えよ。

- (1) ミトコンドリアの断面図を描け。各コンパートメントおよび名称も示すこと。
- (2) ミトコンドリアにおける、酸化リン酸化によるATP産生の仕組みについて説明せよ。
- (3) 脱共役剤の例を1つあげ、化学的特性に基づいてその作用機序を説明せよ。
- (4) ミトコンドリアの果たす、ATP産生以外の生物学的役割について説明せよ。

問 3 Polymerase Chain Reaction (PCR) 法に関する以下の問いに答えよ。

- (1) PCR法の原理について説明せよ。図を用いてもかまわないが、1つのサイクルを構成する3つのステップについて、必ず言及すること。
- (2) 3000塩基対のDNA断片3.0 pgから、それと塩基A, G, C, Tの含有比率が等しい1000塩基対の部分配列を増幅する。各PCRサイクルが完全に進行したと仮定すると、20サイクルで何μgのDNAが得られるか求めよ。計算のプロセスについても記すこと。
- (3) PCR法の応用例として、犯罪現場に残された微小な血痕や毛髪等からの個人を特定するDNA鑑定があげられる。それは、PCR法のどのような利点に基づいているか、説明せよ。

問題 VI (100点) (選択問題)

問1 以下の文章を読み、問い(1)～(4)に答えよ。

$\text{CH}_2=\text{CHX}$ 型のビニルモノマーの重合性は、置換基 X によって大きく変化する。たとえば、スチレン (X: $-\text{C}_6\text{H}_5$) についてはアニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合のいずれも進行するが、メチルビニルエーテル (X: $-\text{OCH}_3$) ではこれらのうちで **a** 重合のみが進行し、アクリロニトリル (X: $-\text{CN}$) では **b** 重合と **c** 重合が進行可能である。また、スチレンとメチルビニルケトン (X: $-\text{COCH}_3$) を比較すると、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Li}$ を開始剤とする場合はいずれのモノマーもアニオン重合可能であるが、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OLi}$ を開始剤とする場合には **d** のみがアニオン重合可能である。このスチレンとメチルビニルケトンの差は置換基 X の **e** の差を反映する。

①アニオン重合においては、置換基 X と開始剤、重合溶媒、重合温度を適切に選択し、かつ、系内の不純物を完全に除去すれば、系中の高分子鎖の成長末端は長時間にわたって活性を保持する。このような重合をリビング重合と呼ぶ。

一般のラジカル重合では、再結合や **f** 反応により重合の停止が起こるが、最近では、これらの副反応を抑える工夫によって、ラジカル重合でもリビング重合が実現されている。この工夫の骨子は、不安定なラジカル成長末端を安定な共有結合性末端に一時的に変換し、この安定末端からラジカル成長末端を可逆的に②少量だけ生成させる点にある。

- (1) **a** ～ **f** にあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) 下線部①に書かれているように、重合条件を適切に選択することは重要である。たとえば、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$ を開始剤、テトラヒドロフランとベンゼンを溶媒としてスチレンをリビングアニオン重合する場合、重合開始時のモノマーと開始剤の濃度および重合温度を同一としても、重合速度は大きく異なる。どちらの溶媒中の重合が速いかを答え、その理由も簡潔に説明せよ。
- (3) あるリビング重合系において、活性種は1種類のみであり、その体積モル濃度は時間に依存しない一定値 $[\text{P}^*]$ であるとする。また、重合完了時の生成高分子の数平均分子量は $M_n(\infty)$ であるとする。重合開始後の時刻 t における生成高分子の数平均分子量 $M_n(t)$ と $[\text{P}^*]$, $M_n(\infty)$, t および成長反応の速度定数 k_p の関係を表す式を示せ。また、この式の導出過程も簡潔に示せ。
- (4) 下線部②は「大量に」ではなく「少量だけ」である。その理由はなぜか、簡潔に説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、問い(1)～(5)に答えよ。

C-C単結合が連なった骨格を持つ鎖状高分子は、C-C単結合まわりの回転が起こりやすいため、やわらかなひものように様々な形態をとることができる。このような高分子は **あ** と呼ばれる。この形態の多様性の最も簡単な例として、*n*-ブタン $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ の形態を考えよう。*n*-ブタンの中央の $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合を考えると、図1に示す *t* (トランス), g^+ (ゴーシュ⁺), g^- (ゴーシュ⁻) という3つのコンホメーションがエネルギー的に安定な状態として現れる。このように、内部回転により分子の形が異なるものを、コンホマーあるいは **い** とよぶ。*n*-ペンタン $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ の場合には、中央の $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ 結合に対して *tt* などの **う** 個の識別可能なコンホマーの存在が予想されるが、その中の一つのコンホマー **え** は、その状態をとることが極めて困難である。しかし、重合度が大きくなるにつれ、とりうるコンホマーの数は飛躍的に増大する。

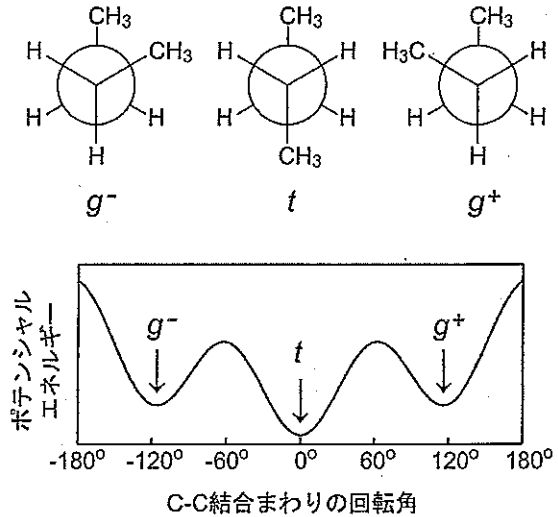


図1

溶媒中にある高分子は、溶媒分子との衝突により、そのコンホメーションを刻々と変えている。この高分子鎖の熱運動を **お** と呼ぶ。このような高分子鎖の形態の平均的な大きさは、平均二乗両端間距離 $\langle R^2 \rangle$ や平均二乗回転半径 (平均二乗慣性半径) $\langle S^2 \rangle$ で表される。ここで、 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を意味する。

あ の最も簡単なモデルは、C-C結合ベクトルが互いに自由な向きをとることができる **か** モデルである。このモデルの $\langle R^2 \rangle$ は、C-C結合長 l , 結合数 n を用いて $\langle R^2 \rangle = \mathbf{I}$ と表される。 $\langle S^2 \rangle$ は、高分子の重心と構成原子 i をつなぐベクトル S_i の大きさ S_i を用いて

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n \langle S_i^2 \rangle \quad (\text{A})$$

と定義される。ここで、構成原子 i と j をつなぐベクトル R_{ij} は、 $R_{ij} = S_j - S_i$ と表されるので、

(次頁へ続く)

$$\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n \langle R_{ij}^2 \rangle = \boxed{\text{II}} \times \sum_{i=0}^n \langle S_i^2 \rangle \quad (\text{B})$$

となる。これを式(A)に代入し、 $\langle R_{ij}^2 \rangle$ は、 $|i-j|$ 個の結合からなる部分鎖の平均二乗両端間距離であることを考慮すれば、 n および l を用いて $\langle S^2 \rangle$ を

$$\langle S^2 \rangle = \boxed{\text{III}} \quad (\text{C})$$

と表すことができる。

- (1) あ ~ か にあてはまる適切な語句、記号、数字を記せ。
- (2) え の状態をとることが困難な理由を簡潔に記せ。また、この効果は、どのように呼ばれているか記せ。
- (3) I に入る式を記せ。また、この式の導出過程を簡潔に示せ。
- (4) II に入る式を記せ。
- (5) III に入る式を記せ。必要があれば、次の関係式を用いよ。

$$\sum_{i=1}^k \frac{i(i+1)}{2} = \frac{1}{6} k(k+1)(k+2)$$

$$\sum_{i=1}^k i^2 = \frac{1}{6} k(k+1)(2k+1)$$

問題 VII (100点) (選択問題)

触媒の存在下において,



で表される液相反応を等温かつ等圧で行い, 原料 A から製品である P を生産する。以下の問いに答えよ。解答には必ず導出過程を示し, 数値については有効数字 3 桁で解答せよ。なお, 反応に伴う体積変化は無視してよく, 原料 A の消失速度 ($-r_A$) は以下の式で表されるものとする。

$$-r_A = \frac{kC_A^n}{1 + KC_A^2} \quad [\text{mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}] \quad (2)$$

ここで, C_A は A のモル濃度, n は用いる触媒により異なる整数である。また, k および K は触媒や反応温度により異なる定数である。

問1 定容系回分反応器を用いて, A の初濃度を C_{A0} [mol m^{-3}] として反応を行った。

- ① $n=1$ のとき, 反応時間 t [min] と C_A [mol m^{-3}] との関係が次式で表されることを示せ。

$$-kt = \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) + \left(\frac{KC_{A0}^2}{2}\right) \left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^2 - 1\right] \quad (3)$$

- ② $n \neq 1$ の場合について, t と C_A との関係を k, K, C_{A0} を用いて表せ。

問2 $C_{A0} = 1.00 \text{ mol m}^{-3}$ という A の反応器入口濃度が低い条件下において, 管型反応器 (押出流れ反応器, PFR) を用いて反応を行った。このとき, 反応器出口における C_A の逆数と空間時間 τ の間には直線関係が成立し, $\tau = 1.00 \times 10^3 \text{ min}$ において, A の反応率 x_A は 0.200 であった。次に, 同じ触媒を用いて, 同じ温度において連続槽型反応器 (CSTR) により反応を行った。A の入口濃度が $C_{A0} = 250 \text{ mol m}^{-3}$ と高いとき, x_A が高くない範囲では C_A と τ の間に直線関係が成立し, $\tau = 2.50 \times 10^2 \text{ min}$ において, $x_A = 0.100$ であった。式 (2) の反応速度式中の n, k, K を求めよ。

(次頁に続く)

問3 問2とは異なる触媒を用いて反応を行い、反応速度解析を行ったところ、 $n=1, k=4.40 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ min}^{-1}, K=1.60 \times 10^{-3} \text{ m}^6 \text{ mol}^{-2}$ が得られた。

- ① $C_{A0} = 100 \text{ mol m}^{-3}$ のとき、Aの消失速度が最大となるAの反応率 $x_{A, \text{max}}$ を求めよ。
- ② $C_{A0} = 100 \text{ mol m}^{-3}$ の原料溶液を $v_0 = 1.00 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ の体積流量で供給し、 $1.80 \times 10^2 \text{ mol min}^{-1}$ の速度で連続的にPの生産を行うときに必要な反応器出口におけるAの反応率 x_{Af} を求めよ。

問4 問3と同じ条件で連続的にPの生産を行うとき、CSTRとPFRの一方あるいは両者を組み合わせた反応器システムを用いて、反応器の総体積を最小にしたい。下に示す x_A と $C_{A0}/(-r_A)$ の関係を表したグラフを参考にして、使用すべき反応器を選択し、その体積を計算せよ。なお、CSTRとPFRを組み合わせた反応器システムを用いる場合は、それぞれの反応器の体積、反応器の接続方法（直列あるいは並列）、接続の順序を答えよ。

