

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)

2024年度入学資格試験問題

第1日（2023年8月21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。

解答を選択した2題の科目名を、解答冊子表紙の選択科目欄に○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 10:45～12:15）

【下書き用紙】



融合化学(150点) (選択問題)

問1 以下の(1)および(2)の問い合わせに答えよ。

(1) 以下の文章を読み、(i)～(iv)の問い合わせに答えよ。

1,3-butadiene は臭化水素と反応し、図1に示す 1,2- および 1,4-付加反応に由来する2種類の生成物 **1**, **2** を与える。(a)反応を 0 °Cで行うと **1** が主生成物として得られたが、反応混合物を 40 °Cに加熱すると生成物の比率が変化し、**2** が主生成物となった。この結果は、反応系中において生成物 **1**, **2** の間に平衡が存在し、低温条件では **1** が優先的に生成し、その後、より安定な **2** に異性化したことを示している。このような**1** を **A** 生成物、**2** を **B** 生成物と呼ぶ。

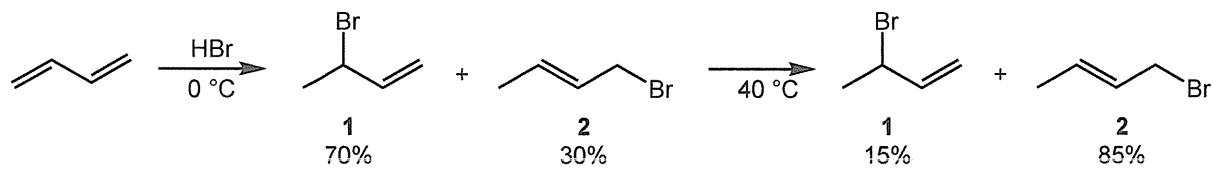


図1 1,3-butadiene への臭化水素の付加反応

1 と **2** が平衡状態にあるとすると、平衡定数 K は温度 T および Gibbs エネルギーの差 ΔG を用いて次の式で表記される。

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

R : 気体定数 ($8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

この関係式から、40 °Cの平衡状態における **1**, **2** の Gibbs エネルギーの差 ΔG は

C kJ mol⁻¹ と見積もることができる。

- (i) 図1の反応の中間体として生成するカチオンの共鳴構造式を示せ。
- (ii) (i) のカチオン構造に基づき、下線部 (a) の結果について説明せよ。
- (iii) 文章中の空欄 **A**, **B** に入る適切な語句を記せ。
- (iv) 文章中の空欄 **C** に適切な数値を有効数字2桁で求めよ。

(次頁へ続く)

(2) 以下の文章を読み、(i) および (ii) の問い合わせに答えよ。

1,3-butadiene の付加重合反応により生成する polybutadiene は、弾性や耐摩耗性に優れた高分子であり、主鎖の一次構造の制御を目的として、さまざまな重合反応系の設計が行われてきた。例えば、1,4- および 1,2-付加重合反応の結果得られる主鎖構造については、図 2 に示す α および β の二つの構造が考えられる。



図 2 1,4 結合および 1,2 結合からなる polybutadiene の構造

また、1,4 結合からなる polybutadiene においても、図 3 に示す α_{trans} および α_{cis} の二つの構造が考えられる。



図 3 trans-1,4 および cis-1,4 結合からなる polybutadiene の構造

Polybutadiene では、室温において α_{trans} と α_{cis} の異性化は起こらず、重合反応時に生成した構造をそのまま保持すると考えられる。この α_{trans} と α_{cis} の存在比は、高分子鎖の二次構造に影響を与える。例えば、D の存在比が高いと非晶性が向上し、ゴムとしてすぐれた性質を示す。

メタロセン触媒を用いた 1,3-butadiene の付加重合反応では、熱力学的に不安定な D が優先的に生成する。この選択性が発現する理由について考えよう。1,3-butadiene の炭素-炭素単結合は室温で自由に回転可能であり、s-cis と s-trans の配座異性体が存在する。メタロセン触媒の金属中心に配位した 1,3-butadiene は E の配座をとることから、D が優先的に生成する。

一方、図 2 の β 構造のみからなる polybutadiene については、その連鎖における立体規則性から、図 4 に示した 3 つの異なるミクロ構造が存在する。

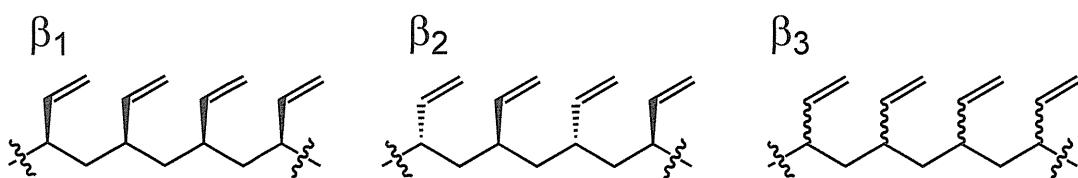


図 4 立体規則性の異なる 3 種の 1,2-polybutadiene

(次頁へ続く)

β_1 および β_2 の立体規則性の構造で構成された polybutadiene をそれぞれ、
F 型および **G** 型の高分子と呼び、一方、立体規則性を有しない β_3 のような構造を持つ高分子を、アタクチック型の高分子と呼ぶ。これらの立体規則性は、高分子の溶液物性および固体物性に極めて大きな影響を及ぼす。

- (i) 文章中の空欄 **D**～**G** に適切な語句を記せ。
- (ii) 図 4 の β_1 , β_2 , β_3 といった立体規則性は、ラセモダイアド(ラセモ二連子)の分率 f_r のみで表すことができる。 f_r の非破壊的かつ定量的な評価に適した測定法を一つ記せ。

(次頁へ続く)

問2 文章中の空欄 H~N に適切な語句または数式を記せ。

1次元の polybutadiene 鎖について、その変形特性について考えてみよう。 α_{trans} および α_{cis} の両構造の混在や、鎖中の単結合鎖の自由回転は、鎖の空間的な広がり（高分子分野では configuration と称す）を与える。この鎖の configuration を、ミクロ構造の確率論的な配置により、次のようにモデル化してみる。

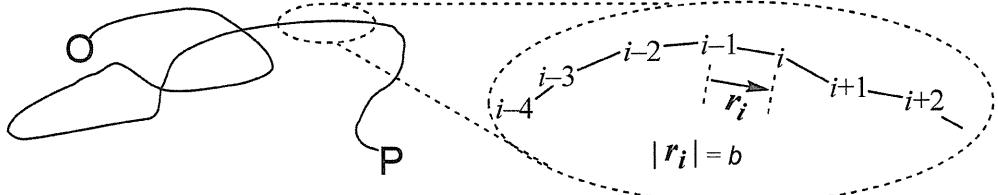


図5 鎖状分子をベクトル分解した例（ i は鎖を構成するベクトル番号を表す）

図5のように、ある一つの polybutadiene 鎖の configuration を実線で表し、その両末端を表す点を O および P とする。鎖の空間的な広がりを定量的に表現する場合、両末端間である O-P 間の距離 R を考える。いま、鎖が図5中の拡大図に示したように、 $|r_i| = b$ となる一様の長さのベクトル r_i , $1 \leq i \leq n$ で構成されていて、この向きは完全に自由に確率論的にふるまうとしよう。 R は、

$$R = |\sum_{i=1}^n r_i| \quad (1)$$

で与えられることは明らかである。まず、1次元に単純化して鎖の末端間の距離の分布を Random Walk モデルをもとに考えてみる。

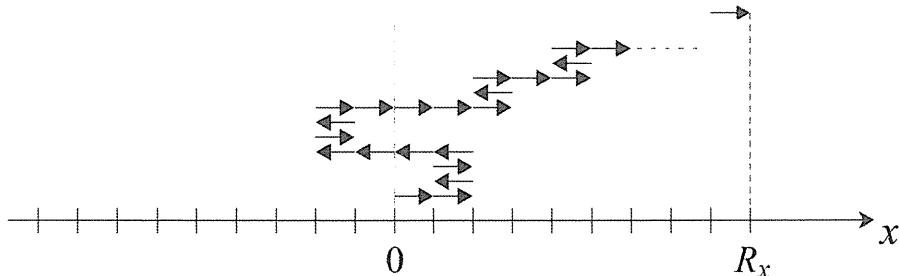


図6 一次元 Random Walk の模式図

図6のように x 軸上を、大きさ a のステップで、正負の方向にランダムに n 回移動し到達した地点が R_x であるから、正の方向に移動したステップの回数を m とすれば、

$$R_x = a\{m - (n - m)\} \quad (2)$$

で表される。この大きさを議論するために、 R_x^2 の平均を考えてみよう。到達した地点が R_x である確率密度関数 $p(R_x)$ は、単純にステップの回数の組み合わせのもと、

$$p(R_x) = \frac{1}{2a} \frac{nC_m}{2^n} = \frac{n!}{2a \cdot 2^n \cdot m!(n-m)!} \quad (3)$$

で与えられるだろう。ただし、 a でスケールしている。

(次頁へ続く)

さて、 n 及び m が十分に大きいとし、また、適切な近似を用いることにより、次の連続な確率密度関数が得られる。

$$p(R_x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi n a^2}} \cdot \exp\left(-\frac{R_x^2}{2na^2}\right) \quad (4)$$

すなわち、Gauss 型の分布になることがわかる。次に、これを 3 次元に拡張しよう。3 次元ランダム配向に対する確率密度関数 $p(R)$ ($R = |\mathbf{R}|$) は、ベクトルの空間平均: $a^2 = \frac{b^2}{3}$ を用いて、直ちに、

$$p(R) = \boxed{H} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2}\right) \quad (5)$$

と導ける。ここでは、ベクトルの配向がランダムであることをもとに、 $4\pi R^2$ を導入した。したがって R の二乗平均値 $\langle R^2 \rangle$ は、次式より求められる。

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^\infty R^2 p(R) dR = \boxed{I} \quad (6)$$

この二乗平均値は、Kuhn (Segment) 長と呼ばれている。

さて、polybutadiene に β 構造が一定量存在している場合、これを架橋反応に積極的に利用することが可能である。例えば、凝縮相における高分子反応によって、図 7 のように β を起点として高分子の鎖同士の架橋を誘導し、網目状の構造を形成させることができる。

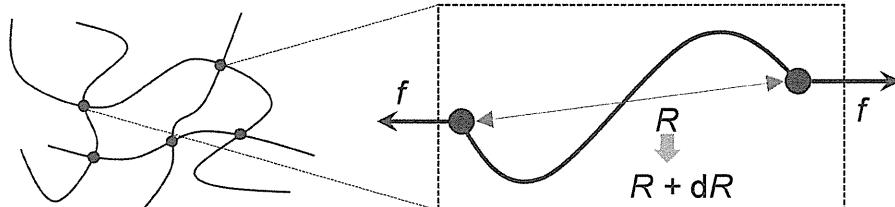


図 7 鎮状分子が互いに架橋した構造の模式図（黒点は架橋点を表す）

二つの架橋点で結ばれた polybutadiene 鎮の configuration は、その架橋点間の距離が十分に離れていればその部分だけを純粹な 1 次元の polybutadiene とみなし、先の例と同様に、確率論を用いて議論することが可能であろう。

さて、polybutadiene 鎮の R は 0 から nb までの値を自由にとり得る。架橋点間の距離が R となる polybutadiene 鎮についても式 (5) が適用できるとすると、この鎖の形がとりうるすべての場合の数 $W(R)$ は、

$$W(R) = \Omega \cdot p(R) = \Omega \boxed{H} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2}\right) \quad (7)$$

で与えられる。 Ω は configuration の総数（絶対数）である。この鎖が有している架橋点間の一分子鎖エントロピー S はただちに、 k_B をボルツマン定数として、

$$S = k_B \ln\{W(R)\} + const. \quad (8)$$

(次頁へ続く)

と見積もられる。

この架橋された polybutadiene に対して、外から力を加えて変形させる場合を考える。変形させる方向に沿って、図7のように架橋点間には外力 f が加えられたとしよう。このとき、鎖の末端間の距離は、 R から $R + dR$ へと変化する。したがつて、外力が polybutadiene 架橋点間の一分子鎖にした仕事 E は単純に、

$$E = \boxed{\mathbf{J}} \quad (9)$$

で見積もられる。この仕事が十分に小さく、polybutadiene の温度 T は一定であると仮定すると、一分子鎖の Helmholtz エネルギー A の変化は、

$$dA = \boxed{\mathbf{J}} \quad (10)$$

とできるだろう。

内部エネルギー U の変化が無視できるとき、Helmholtz エネルギーの変化は式(10)より、

$$dA = 0 - TdS = \boxed{\mathbf{J}} \quad (11)$$

なので、式(11)を適用して、

$$f = -T \frac{dS(R)}{dR} = \boxed{\mathbf{K}} \quad (12)$$

となる。

式(12)を眺めれば、 R が十分に大きいとき、 f は R に比例していることから、いわゆる $\boxed{\mathbf{L}}$ の法則が成立しており、この範囲で polybutadiene の変形は弾性変形であることが明らかである。また、この変形に要する力の源は S であることから、このような弾性を $\boxed{\mathbf{M}}$ 弹性と呼ぶ。

今一度、式(12)を眺めれば、温度 T に対する f の依存性は正であり、温度上昇とともに polybutadiene の架橋体のばね定数は増加することも見てとれる。このような依存性は、19世紀初頭、合成高分子が世に出るよりずっと先に、重要な戦略物資としてインドから英国に送られていた天然ゴムをもとに、実験的に確認した John Gough と、これに興味を持って理論研究を行った $\boxed{\mathbf{N}}$ の名を冠して、Gough- $\boxed{\mathbf{N}}$ 効果と呼ばれている。金属ばねの結晶弾性とは全く逆の温度依存性を示すことは、ゴムとばねを組み合わせることにより、弾性体の熱特性を自在に制御できることを示している。

(次頁へ続く)

(注) 必要に応じて下記の公式を用いてよい。

$$I_k = \int_0^\infty x^k \exp(-ax^2) dx$$

k	0	1	2	3	4
I_k	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$

分析化学（150点）（選択問題）

問1 二酸化炭素 (CO_2) の水への溶解に関する以下の（1）～（7）の設間に答えよ。

大気中の CO_2 濃度は年々上昇しており、気象庁が発表したある観測地点での最新の値は 421.8 ppm (2022 年平均速報値) である。これは気象庁の最も古いデータである 351.5 ppm (1987 年平均値) と比較して 20% 増加していることになる。

大気下に置かれた蒸留水は、大気中の CO_2 を吸収し、次の式①から式④で表される平衡状態に達する。



また、水の電離平衡は次の通りである。



なお、上記の平衡定数の値は、濃度の単位が mol dm^{-3} 、圧力の単位が bar (10^5 Pa) の場合である。また、大気中の CO_2 濃度を 400 ppm とし、すべての化学種の活量係数を 1 とする。

- (1) 大気下 (1 bar) に置かれて平衡に達した蒸留水に溶存している CO_2 の濃度 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ および炭酸の濃度 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ を、それぞれ求めよ。
- (2) このときの蒸留水中で成立する電荷の釣り合いの式を例にならって書け。
例 : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$
- (3) (2) の式を解いて、このときの蒸留水の pH を求めよ。
ただし、 $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ とせよ。

(次頁へ続く)

つぎに、溶存無機炭素（DIC: dissolved inorganic carbon）濃度を $\text{CO}_2(\text{aq})$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の濃度の和

$$\text{DIC} \equiv [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

とする。DIC は海水の pH を分析する際に用いられる。

(4) $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ を, DIC, $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, $[\text{H}^+]$, $K_{\text{a}1}$, $K_{\text{a}2}$ を用いて表せ。

(5) $\text{DIC} = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき, 海水の pH を求めよ。

○ 海水中の CO_2 量を測定するために、いくつかの方法が提案されている。ここでは、電量滴定法を用いた手法を取り上げる。

電量滴定法による測定法は、海水試料に (ア) $\{\text{H}_3\text{PO}_4, \text{NaOH}, \text{KCl}\}$ を加えて、 HCO_3^- と CO_3^{2-} をイオン化していない H_2CO_3 および CO_2 に変え、 CO_2 ガスを発生させる。発生した CO_2 ガスは別に用意した溶液中で 2-アミノエタノールと反応し、次の反応式⑥のように、ヒドロキシエチルカルバミン酸を生じる。



この溶液の電気分解では、陰極で次の半反応式⑦のように、水が還元され水酸化物イオンを生成する。



生成した水酸化物イオンは、ヒドロキシエチルカルバミン酸の中和に使われる。

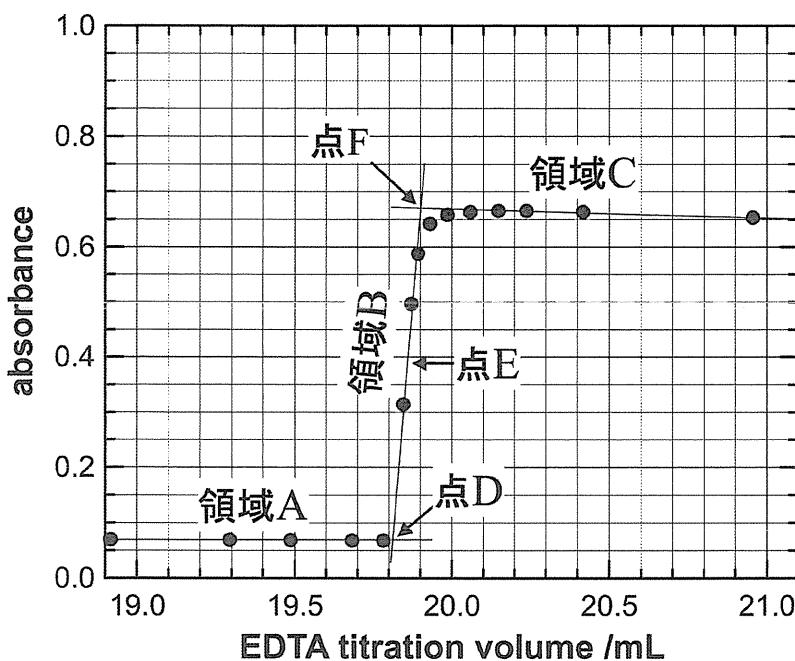
一方、陽極では銀電極が溶解する反応を利用する。適切な pH 変色指示薬を用いて、当量点を決定し、通電した電気量から発生した CO_2 を定量する。

(6) (ア) と (イ) に当てはまる化学式、半反応式を答えよ。
ただし、(ア) は選択肢から選べ。

(7) 電量滴定法で発生した CO_2 を定量したい。電流 20.0 mA で 7500 秒通電したときに当量点に達した場合、発生した CO_2 の物質量を求めよ。ただし、ファラデー一定数は 96500 C mol^{-1} とする。

(次頁へ続く)

問2 EDTA 滴定の当量点は、金属イオン指示薬の色の変化を吸光度測定によって検出することで、目視よりも正確に求めることができる。下図は、 1.0×10^{-6} mol の calmagite を指示薬として加えた Mg^{2+} 水溶液 10.00 mL を、0.0150 M EDTA 水溶液によって滴定したときの吸光度（波長 610 nm）の変化を示したものである。cilmagite は Mg^{2+} と結合すると赤色を呈し、610 nm でのモル吸光係数は小さいが、遊離の cilmagite は青色を呈し、610 nm で大きなモル吸光係数を示す。吸光度の測定は光路長 1 cm のセルを用いて行った。以下の（1）～（7）の設間に答えよ。



- (1) EDTA 水溶液による滴定を進めたとき、図中の領域 A, B, C で起こる反応を指示薬の状態を考慮してそれぞれ簡潔に説明せよ。
- (2) 当量点は図中の点 D, E, F のいずれとするのが適切かを答えよ。
- (3) 図のデータを読み取ることで試料溶液の Mg^{2+} 濃度を求めよ。
- (4) 遊離の cilmagite の 610 nm におけるモル吸光係数（単位は $M^{-1}cm^{-1}$ ）を図のデータをもとに計算せよ。

(次頁へ続く)

(5) 図中の領域 C の吸光度は厳密には一定でない。その理由を説明し、滴下した EDTA 水溶液の体積を x として吸光度 A を表す式を導け。計算過程も記せ。

(6) 以下の文を読み、文中の空欄 (ア), (イ) に当てはまる式を、また、空欄 (ウ), (エ) に当てはまる数値をそれぞれ答えよ。

「図の吸光度は、透過率の測定データを変換して求めたものである。吸光度 A と透過率 T の間には $A = \boxed{\text{(ア)}}$ という関係がある。透過率 T に ΔT の誤差があると、吸光度 A の相対誤差 $\Delta A/A$ は T を用いて、 $\Delta A/A = \boxed{\text{(イ) }} \Delta T$ と書ける。 $\boxed{\text{(イ) }}$ は $T = \boxed{\text{(ウ) }}$ で極小をとり、このときの吸光度は、 $A = \boxed{\text{(エ) }}$ となるため、吸光度が $\boxed{\text{(エ) }}$ 付近になるように実験を設定すると誤差を低減できる可能性がある。」

(7) 指示薬として加える calmagite を 2 倍 (2.0×10^{-6} mol) にし、吸光度の測定に光路長 0.5 cm のセルを用いた場合、図の曲線はどのように変わるか。定性的に説明せよ。

生化学（150点）（選択問題）

問1 以下の文章を読んで、（1）～（4）の問い合わせに答えよ。

多くの生物において、タンパク質、核酸、糖質は、主要な生体高分子として様々な機能を果たしている。タンパク質は、（ア）をモノマーとして（イ）結合を介して重合した高分子であり、細胞骨格形成や生化学反応の触媒などの多様な役割を担っている。細胞内でのタンパク質合成は、標準的には（ウ）種類の（ア）が、DNAに貯蔵された遺伝情報に従って重合されることによって進行する。この生物共通の仕組みは（エ）と呼ばれる。一方、核酸はヌクレオチドが（オ）結合を介してつながったアニオン性の高分子である。例えばDNAは、（カ）種類のヌクレオチドが多数連結した分子構造を持ち、（キ）的な配列を持つ1対のDNAは（ク）構造を形成する。单糖が（ケ）結合を介して連結してできたオリゴ糖や多糖は生体の重要なエネルギー源であり、またそれらがタンパク質に付加した糖タンパク質は、細胞間相互作用や情報伝達において重要な役割を果たす。糖質の分子構造は、タンパク質の場合とは異なり遺伝子の直接の支配下にはないが、糖加水分解酵素や糖（コ）酵素によって制御され、間接的に（エ）に従っていると考えられる。

（1）空欄（ア）から（コ）に最も適切な語句、数字を答えよ。

（2）ヌクレオチドの化学構造を1つ記せ。

（3）タンパク質分解酵素には、化学的に安定なタンパク質を効率よく分解するために、反応を加速する様々な仕組みが組み込まれている。活性中心にセリンを有するセリンプロテアーゼを例に、その仕組みを説明せよ。必要であれば、図示しても良い。

（4）タンパク質と主鎖骨格が異なる糖質を加水分解する酵素には、アスパラギン酸やグルタミン酸を活性中心に持つものが多い。糖鎖分解の反応式を記し、アスパラギン酸やグルタミン酸が果たす役割を反応機構の観点から説明せよ。必要であれば、図示しても良い。

（次頁へ続く）

問2 下の図は原核生物である大腸菌におけるヘリカーゼをコードする遺伝子の開始コドンから始まる5'側150塩基と、その上流120塩基の配列を示したものである。図を見ながら以下の文章を読んで(1)～(4)の問い合わせに答えよ。

(I) (II)

5'-AATTCCCGG **TTGGCA** TCTCTGACCTCGCTGA **TATAAT** CAGCAAATCTGTATATACCC

(III) 開始コドン
AGCTTTTGGCGGAGGGCGTTGCGCTTCTCCGCCAACCTATTTTACGC GCGGT GCCA ATG

(IV) GAC **GTT** TCTTACCTGCTCGACAGCCTTAATGACAAACAGCGCGAAGCGGTGGCCGCCACGCAGC

(V)
AACCTTCTGGTGCTGGCGGGCGCGGGCAGTGGTAAG [ACG] CGCGTACTGGTGCATCGTATGCCCTGG

(VI)
TTG ATG AGCGTGGAA-3'

(I) および (II) の配列はこの遺伝子を発現するために重要な配列であり、それぞれ (ア) および (イ) と呼ばれ、これらの配列を含む領域を (ウ) と呼ぶ。これらの配列には (エ) が結合して、遺伝子の転写が行われる。転写産物である (オ) 中の開始コドン上流の (III) で示した領域にはプリン塩基に富んだ (カ) が存在し、リボソームを構成する (キ) と結合する。

(IV) で示したコドンは L-バリン、(V) で示したコドンは L-トレオニンをコードする。この 2 つのアミノ酸の構造はよく似ており、その違いは前者における (ク) 基の部位が後者では (ケ) 基となっているのみである。

(あ) L-トレオニンを運搬する tRNA である $tRNA^{Thr}$ に L-バリンではなく正しく L-トレオニンを結合するための機構がいくつかある。その 1 つとして、L-トレオニンを tRNA に結合する酵素である (コ) の活性部位には亜鉛イオンが存在し、L-トレオニンのアミノ基および側鎖の (ケ) 基がこの亜鉛イオンに配位して相互作用することにより基質認識を高める機構がある。一方、(ク) 基はそのような相互作用を示さないため、L-バリンは基質として認識されにくい。

(次頁へ続く)

開始コドンは (A) -L-メチオニンを、(VI) のコドンは L-メチオニンをコードしている。開始コドンと (VI) のコドンは同じ配列であるにもかかわらず、コードするアミノ酸が異なるのは以下のような仕組みで説明できる。それぞれのアミノ酸を運搬する tRNA は異なっており、(A) -L-メチオニンでアミノアシル化された開始 tRNA および L-メチオニンでアミノアシル化された tRNA をここではそれぞれ、1stMet-tRNA および Met-tRNA^{Met} とする。翻訳を開始する前の準備段階において、1stMet-tRNA が開始因子 IF1 によってリボソーム 30S サブユニットへと導かれる。その後、30S 開始複合体を経て 70S 開始複合体が形成され、タンパク質合成の準備が完了したリボソームとなる。この際、1stMet-tRNA はリボソームの (B) に位置する。この後、順次鋤型のコードに対応する、Met-tRNA^{Met} を含む様々なアミノアシル tRNA が伸長因子 Tu によってリボソームの (C) へ運ばれ、タンパク質合成の伸長段階が進んでいく。伸長因子 Tu は一般的なアミノアシル tRNA とは結合するが (D) とは結合しないため、開始 tRNA は (VI) などのコーディング領域内部に存在するコドンを読み取らないようになっている。

- (1) 空欄 (ア) から (コ) に最も適する語句を答えよ。
- (2) 下線部 (あ) について、tRNA^{Thr} のアンチコドンの塩基配列を示せ。
- (3) 空欄 (A) から (D) に最も適する語句を下記の選択肢の中から選んで答えよ。
- A: [S-アデノシル, N-アセチル, N-ホルミル]
B: [A 部位, E 部位, P 部位]
C: [A 部位, E 部位, P 部位]
D: [Thr-tRNA^{Thr}, 1stMet-tRNA, Met-tRNA^{Met}]
- (4) 上記の開始コドンから始まる遺伝子は実際には全長が 2,000 以上の塩基から成り、その全長はヘリカーゼと呼ばれるタンパク質をコードしている。ヘリカーゼが示す活性について説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 緑色植物が行う光合成の概要を以下の語句を全て用いて説明せよ。
(明反応, 暗反応, プロトン勾配, クロロフィル *a*, 光化学系, ATP, 還元力, 二酸化炭素, リブロース-1,5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オキシゲナーゼ)

化学工学（150点）（選択問題）

問1 次の文章を読み、以下の（1）～（3）の問い合わせに答えよ。解答に際しては、導出過程を明記すること。

加熱炉に用いる次のような三層構造の平面壁を考える。壁は、炉の内側から外側の順に、耐熱材（厚さ W_1 、熱伝導率 $k_1 = 1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）、断熱材（厚さ W_2 、熱伝導率 $k_2 = 0.50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）、金属材（厚さ $W_3 = 10 \text{ mm}$ 、熱伝導率 $k_3 = 50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）からなる。なお、断熱材は 700°C 以下で使用するものとする。本系は定常状態にあり、また、熱伝導に関するフーリエの法則が成立する。表面および界面の伝熱抵抗は無視できるものとする。炉内および外界の温度がそれぞれ 1000°C 、 50°C 、壁を通る熱流束が $10 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ である。数値は有効数字2桁で答えよ。

（1）断熱材と金属材との界面における温度 T_2 を求めよ。

（2）壁全体の厚さをできるだけ小さくするように W_1 および W_2 を設定したい。そのときの耐熱材と断熱材との界面における温度 T_1 を答え、理由を説明せよ。

（3）壁全体の厚さを最小化したときの W_1 および W_2 の値を求めよ。

（次頁へ続く）

問2 次の文章を読み、以下の（1）～（3）の問い合わせに答えよ。解答に際しては、導出過程を明記すること。

容積 V [L] の容器 A が、ある化学種の濃度 $C_A(0)$ [mol/L] の水溶液で満たされている。時刻 $t = 0$ minにおいて、この容器 A の入口から同じ化学種の濃度 C_{in} [mol/L] の水溶液を体積流量 J [L/min] で供給し始めるとともに、出口から同じ体積流量 J [L/min] で水溶液を排出する。容器内は完全混合状態にあると仮定する。

（1）容器 A 内の水溶液の濃度の時間発展 $C_A(t)$ [mol/L] が

$$C_A(t) = \left\{ C_A(0) - C_{\text{in}} \right\} \exp \left(-\frac{J}{V} t \right) + C_{\text{in}} \quad \text{と表されることを示せ。}$$

（2） $V = 100$ L, $C_A(0) = 0.01$ mol/L, $C_{\text{in}} = 0.20$ mol/L, $J = 10$ L/min である場合、 $C_A(t) = 0.10$ mol/L となる時刻 t [min] を有効数字 2 術で求めよ。

（3）下図に示すように、容器 A の出口に同じ容積 V [L] の容器 B の入口を連結し、容器 A の入口から水溶液を供給することを考える。容器 A, B は同じ化学種の水溶液で満たされており、それぞれの容器の出入口の体積流量 J [L/min] は全て等しい。容器 A, B 内の水溶液の初期濃度がそれぞれ $C_A(0)$ [mol/L], $C_B(0)$ [mol/L] であり、容器 A には純水 ($C_{\text{in}} = 0$ mol/L) が供給されている場合、容器 B 内の水溶液の濃度の時間発展 $C_B(t)$ [mol/L] を式で表せ。

