

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)

2023年度入学資格試験問題

第1日（2022年8月22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19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）

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

ブレンステッドの触媒法則、ハメット則、電極反応速度に関連するバトラー・ボルマー式などに関係する直線自由エネルギー関係（LFER）を考えよう。図1はCo錯体の配位子XもしくはX'が脱離して、侵入基YもしくはY'とそれぞれ配位子を置換する反応のエネルギーダイアグラムを示している。なお、反応系のギブズエネルギー位置を基準として、2つの置換反応でそろえてある。一般的に標準活性化ギブズエネルギーと標準ギブズエネルギーの間には直接的な関係はないと考えられる。しかし、Co錯体の配位子置換反応のような類似の反応系の場合、標準活性化ギブズエネルギーの差と標準ギブズエネルギーの差には、比例関係が見られる。この関係を LFER と呼ぶ。

LFERは、ある反応における速度定数もしくは平衡定数の対数と、関連する別の反応の速度定数もしくは平衡定数の対数との関係性を示す。

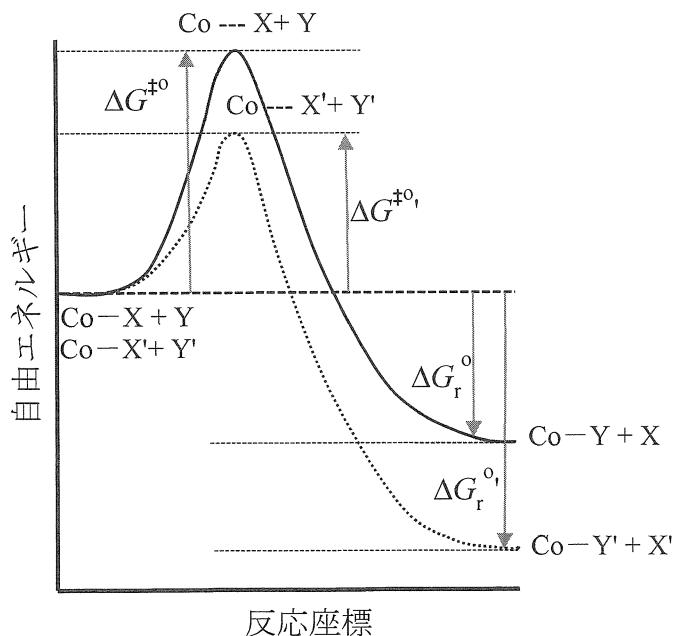


図1 Co錯体の配位子置換反応のエネルギー図

(次頁へ続く)

問1 以下の文章を読んで、(あ)～(え)に適切な数式を答えよ。

ハメット則を考えよう。無置換安息香酸の酸解離反応の平衡定数 (K_H)、置換安息香酸の酸解離反応の平衡定数 (K_X) の比の対数と、置換基定数 σ の間には以下の式が成立する。

$$\sigma = \log\left(\frac{K_X}{K_H}\right) \quad (\text{i})$$

無置換安息香酸と置換安息香酸の酸解離の標準ギブズエネルギーをそれぞれ ΔG°_H および ΔG°_X とすると、これらを用いて(i)は以下のように記載することができる。ただし、気体定数を R 、絶対温度を T 、 $\ln 10 = 2.303$ とする。

$$\sigma = \boxed{(\text{あ})} \quad (\text{ii})$$

次に、無置換安息香酸エステルと置換安息香酸エステルの加水分解反応について考える。この反応の平衡定数および標準ギブズエネルギーをそれぞれ $K_{H'}$ 、 $K_{X'}$ および $\Delta G^{\circ}_{H'}$ 、 $\Delta G^{\circ}_{X'}$ とする。この標準ギブズエネルギーの差と、上述の安息香酸類の酸解離の標準ギブズエネルギーの差の間には以下の比例関係が成り立つとする。

$$\Delta G^{\circ}_{H'} - \Delta G^{\circ}_{X'} = \rho' (\Delta G^{\circ}_H - \Delta G^{\circ}_X) \quad (\text{iii})$$

ここで、 ρ' は比例定数である。(i)と(ii)を用いて、(iii)を平衡定数に基づいた式に書き換えると、

$$\log \boxed{(\text{い})} = \rho' \sigma \quad (\text{iv})$$

となる。これは平衡に関するハメット則である。

次に速度定数 (k) を考える。アイリングの遷移状態理論では、 k と標準活性化ギブズエネルギー ($\Delta G^{\ddagger\circ}$) との関係は、

$$\ln k = \boxed{(\text{う})} + C \quad (\text{v})$$

である。ここで、 C は定数である。上述のように標準活性化ギブズエネルギーと
(次頁へ続く)

標準ギブズエネルギーの間には直接的な関係はないが、類似の反応系では LFER が成り立つことが多い。ハメットは無置換安息香酸エステルと置換安息香酸エステルの加水分解反応のそれぞれの速度定数 k_H' と k_X' の間に

$$\log(k_X' / k_H') = \rho\sigma \quad (\text{vi})$$

の関係を見いだした。 ρ は反応定数であり、この値より反応機構に関する知見を得ることができる。標準活性化ギブズエネルギーの差の絶対値が標準ギブズエネルギーの差の絶対値の β ($0 < \beta < 1$) 倍となるとき、 ρ と ρ' の関係は、

$$(\text{え}) \quad (\text{vii})$$

となり、平衡定数と速度定数の関係がわかる。

電荷移動反応に関するマーカス理論では、標準活性化ギブズエネルギーと標準ギブズエネルギー (ΔG_r°) の間には以下の関係式が成立することが知られている。

$$\Delta G^{\ddagger\circ} = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G_r^\circ}{\lambda}\right)^2 \quad (\text{viii})$$

ここで、 λ は再配置エネルギーである。 $|\Delta G_r^\circ| \ll \lambda$ のとき、 β は 0.5 となる。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読んで、以下の（1）～（3）の問い合わせに答えよ。

直線自由エネルギー関係 LFER は金属錯体の形成においても数多く観測される。例えば一連の配位子において、ある金属イオンの錯体の生成定数の対数値は他の金属イオンの値と一次の相関関係がある。錯体形成の安定度を支配する要因は、金属イオンのイオン半径と電荷、配位子の配位原子数、分極のしやすさなど様々である。ここでは八面体 3d 金属錯体の場合を考えてみよう。

- (1) Cu^+ からなる八面体錯体 $[\text{CuCl}_6]^{5-}$, $[\text{CuBr}_6]^{5-}$, $[\text{CuI}_6]^{5-}$ の生成定数はハロゲン化物イオンの種類に依存する。これら三種類の錯体を、生成定数の低い順から並べよ。
- (2) 八面体 3d 金属錯体の形成により金属の 5 つの d 軌道のエネルギー準位は分裂する。その分裂の大きさを配位子場分裂パラメーター Δ_o と呼び、その大きさは配位子の持つ σ 結合性および π 結合性を考慮することで説明できる。例えば NH_3 のような σ 供与性配位子の場合、図2に示す錯体の分子軌道を形成する。(a)～(c) の問い合わせに答えよ。

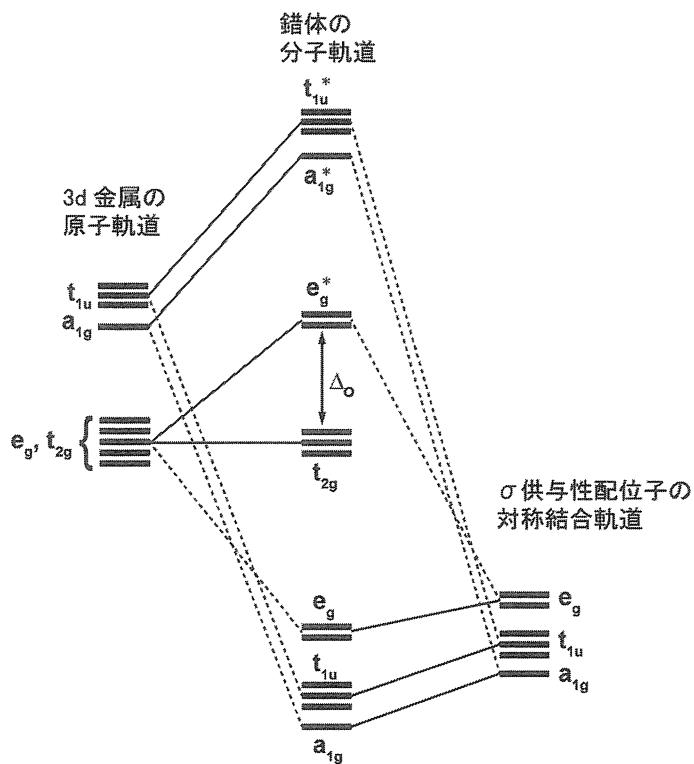
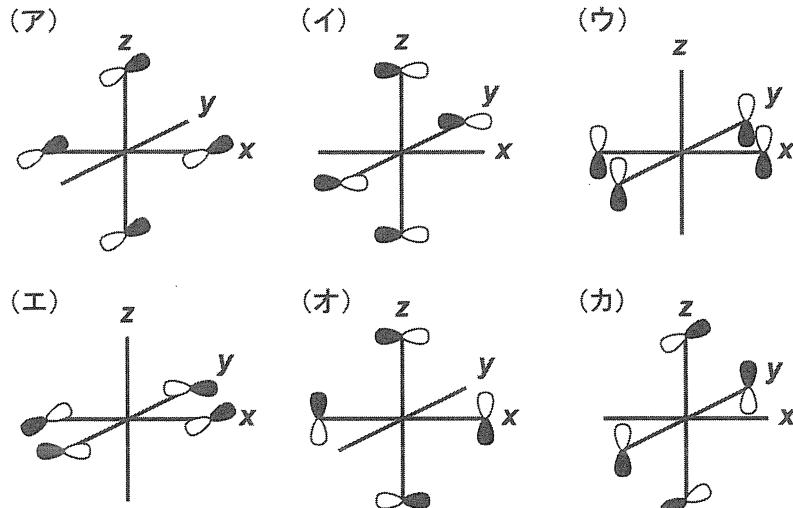


図2 八面体錯体における中心 3d 金属の原子軌道と σ 供与性配位子の相互作用によって生じる錯体の分子軌道のエネルギー準位図

(次頁へ続く)

- (a) 図2に示す錯体の分子軌道において、(i) t_{2g} 分子軌道 (ii) e_g^* 分子軌道それぞれを構成する金属の原子軌道名を答えよ。一例として、錯体の a_{1g} 軌道は金属の 4s 軌道から構成される。
- (b) 3d 金属錯体のスピン角運動量のみの磁気モーメントは $\sqrt{N(N+2)}\mu_B$ で表される。ここで N は不対電子数、 μ_B はボア磁子である。 Fe^{3+} からなる八面体錯体の Δ_o が小さいとき、すなわち弱配位子場のとき、 μ_B を単位とする磁気モーメントの大きさを有効数字3桁で答えよ。
- (c) Fe^{3+} からなる八面体錯体の Δ_o が小さいとき、可視吸光係数が著しく小さくなる場合がある。分光学的選択律を用いてその理由を答えよ。
- (3) 図2では σ 供与性のみを示す配位子からなる錯体の場合を取り上げた。一方、ハロゲン化物イオンのように σ 供与性と π 供与性を共に示す配位子の場合、 σ 結合に加えて配位子の π 軌道が金属の原子軌道と相互作用し、錯体の分子軌道の形成に関与する。(a) と (b) の問い合わせに答えよ。

- (a) 八面体錯体において、3d 金属の (i) p_z 軌道 (ii) d_{xz} 軌道と対称性が合い、相互作用する配位子の π 軌道の組み合わせを、以下の (ア) ~ (カ) からそれぞれ一つ選べ。なお金属原子の重心は原点に位置するものとする。

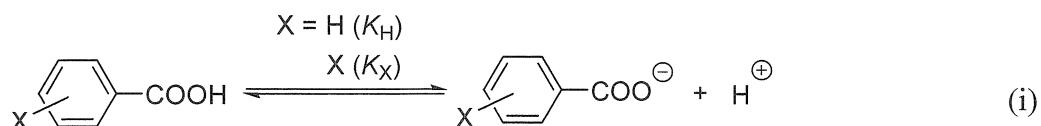


- (b) σ 供与性と π 供与性を共に示す配位子から形成される八面体錯体の場合、図2に示す錯体の t_{2g} 分子軌道が配位子の π 軌道とさらに相互作用することにより、 Δ_o が小さくなる。その理由を、エネルギー準位を示した上で、これを用いて説明せよ。

(次頁へ続く)

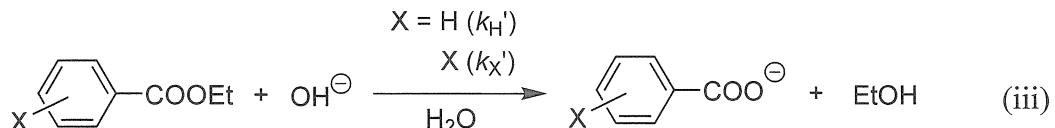
問3 次の文章を読んで、以下の（1）～（3）の問い合わせに答えよ。

ベンゼン誘導体の反応性に及ぼす置換基効果を議論する際、ハメット則は有効な手法である。置換基定数 (σ) は、無置換安息香酸と、置換安息香酸の酸解離反応(i)における平衡定数がそれぞれ K_H 、 K_X である時に(ii)と定義される。



$$\sigma = \log (K_X / K_H) \quad (\text{ii})$$

また無置換安息香酸エステルと置換安息香酸エステルの以下のアルカリ加水分解反応(iii)の速度定数をそれぞれ k_H' 、 k_X' とする。ハメットは、速度定数比の対数と σ との間に(iv)で示す線形関係があることを見出した。



$$\log (k_X' / k_H') = \rho \sigma \quad (\text{iv})$$

その比例定数が反応定数 (ρ) と定義された。

その後ハメット則は、アルカリ加水分解反応に限らず、ベンゼン誘導体の様々な反応でも成り立つことが分かった。 ρ の符号と大きさは、律速段階までの有機化学反応機構を理解するために重要である。絶対値 $|\rho|$ とベンゼン誘導体の律速段階までの反応における遷移状態または中間体には図3のような関係がある。

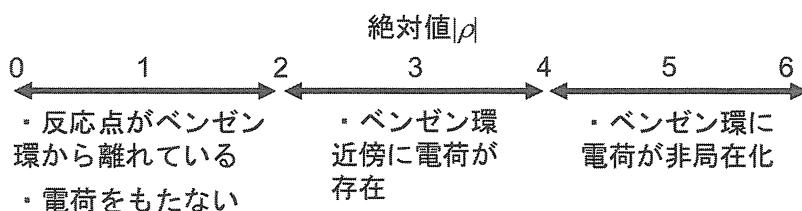
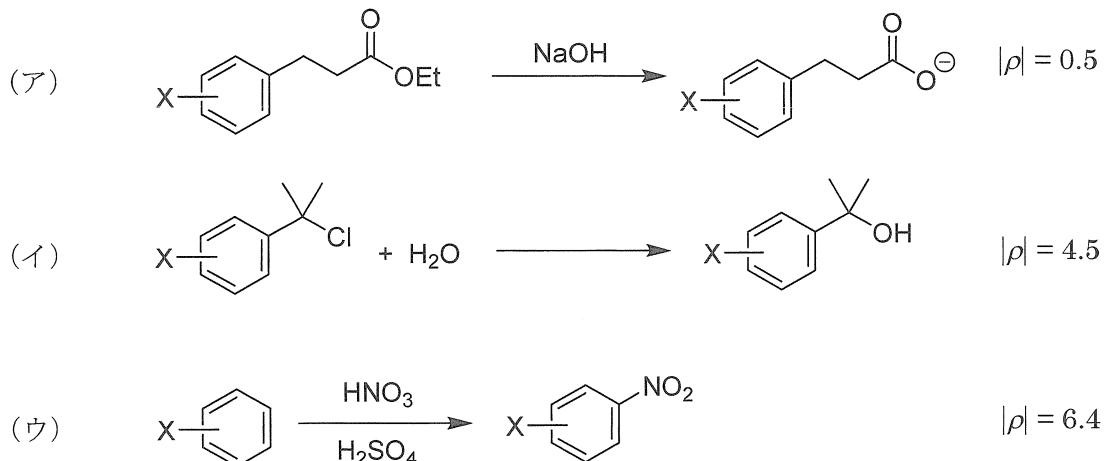


図3 絶対値 $|\rho|$ とベンゼン誘導体の律速段階までの反応における遷移状態または中間体との関係

(次頁へ続く)

アルカリ加水分解反応(iii)の ρ 値は +2.6 であった。具体的に σ と ρ について考えてみよう。

- (1) パラ位にブロモ基を有する置換安息香酸の σ 値は, +0.23 であった。一方, パラ位にメチル基を有する置換安息香酸では, -0.17 であった。それぞれの符号が正, 負となる理由を説明せよ。
- (2) メトキシ基を有する置換安息香酸の σ 値は, メトキシ基がパラ位にあると -0.29 である。これに対して, メトキシ基がメタ位にあると +0.11 であった。それぞれの符号が正, 負となる理由を説明せよ。
- (3) 以下の反応 (ア) ~ (ウ) における, (a) それぞれの律速段階までの反応における中間体の構造を記せ。(b) ρ の符号の正負を答えよ。(c) ρ 値の正負と大きさについて, 中間体の構造に基づいて説明せよ。



分析化学（150点）（選択問題）

問1 水とベンゼンの間のアミンの分配平衡について、以下の文章を読み（1）～（5）の問い合わせに答えよ。ただし、水とベンゼンは全く混ざり合わないものとし、溶質の溶解による体積変化は無視する。ベンゼン相には中性分子のみが溶存するとし、水相中のイオンはベンゼン相へ移動しないとする。活量係数は全て1とせよ。

分液漏斗に濃度 C_{w0} 、体積 V_w のアミン塩酸塩（BHCl）水溶液と、体積 V_b のベンゼンを加えてよく振り混ぜたのち静置した。このとき、ベンゼン相に含まれるアミンの全濃度を C_b 、水相に含まれるアミンの全濃度を C_w とし、ベンゼン中のアミンの濃度を $[B]_b$ 、水中のアミンの濃度を $[B]_w$ 、水中のアミンの共役酸 BH^+ の濃度を $[\text{BH}^+]_w$ とすれば、

$$C_b = \boxed{\text{ア}}$$
$$C_w = \boxed{\text{イ}}$$

が成り立つ。したがって、アミンの総物質量は

$$C_b V_b + C_w V_w = \boxed{\text{ウ}}$$

とかける。また、アミンの総物質量は塩化物イオン Cl^- の総物質量と等しいので、塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ を用いると

$$\boxed{\text{ウ}} = \boxed{\text{エ}}$$

が成り立つ。ここで、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ 、水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ について $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ であると仮定し、 $[\text{OH}^-]$ を無視した電荷収支の式を考慮することで水-ベンゼンにおける分配係数 K_p は

$$K_p = \frac{[B]_b}{[B]_w} = \boxed{\text{オ}}$$

と表せる。さらに、 BH^+ の酸解離定数 K_a を用いると、分配係数は

$$K_p = \left\{ \frac{[\text{H}^+]^2}{(C_{w0} - [\text{H}^+]) K_a} - 1 \right\} \frac{V_w}{V_b}$$

となることがわかる。

(次頁へ続く)

- (1) ア エに当てはまる適切な式を, V_b , V_w , $[B]_b$, $[B]_w$, $[BH^+]_w$, $[Cl^-]$, $[H^+]$ のうち必要なものを用いて答えよ。
- (2) オに当てはまる適切な式を, V_b , V_w , $[B]_w$, $[H^+]$ を用いて答えよ。
- (3) $K_a = 2.51 \times 10^{-5}$ であるとき, ベンゼンと接触させる前の 0.100 M アミン塩酸塩 (BHCl) 水溶液の pH を求めよ。
- (4) 0.100 M のアミン塩酸塩水溶液 100 mL にベンゼン 100 mL を加えて抽出操作を行い, pH メータで水相の pH を確認すると 2.29 であった。 $K_a = 2.51 \times 10^{-5}$ であるとき, 分配係数 K_p を求めよ。
- (5) 100 mL のベンゼンに混入したアミンを取り除くため, 緩衝液 100 mL を用いた抽出操作を繰り返した。抽出操作の前後で水相の pH は変化しないとすれば, 抽出操作を行った後の分配比 C_b/C_w は K_a , K_p , $[H^+]$ を用いて 力と表せる。
- (a) 力に当てはまる適切な式を答えよ。
- (b) $K_a = 3.55 \times 10^{-5}$, $K_p = 13.4$ であるとき, pH=2.00 の緩衝液を用いてベンゼンからアミンを 99.99% 以上除去するには, 抽出操作を何回繰り返せばよいか。導出を含めて解答せよ。

(次頁へ続く)

問2 キレート滴定により水の硬度を測定する。未知硬度の水 10.00 mL に, pH 10 の緩衝液および指示薬 EBT を加え体積を V_M とし, 濃度 $C_{EDTA} = 2.00 \text{ mM}$ の EDTA 溶液で滴定した。(A) EDTA 溶液には、 Mg^{2+} を仕込み濃度 0.10 mM となるように加えた。滴定過程における EDTA 溶液の滴下量を V_{EDTA} とする。以下の（1）～（5）の問い合わせに答えよ。

- （1）下線部(A)について, EDTA 溶液に Mg^{2+} を加える理由は以下の文章のように説明できる。 $K_f'(M-X)$ は金属 M と配位子 X の錯体の条件付錯生成定数を表す。

系に Mg^{2+} が存在せず Ca^{2+} のみが EBT と錯生成する場合, $K_f'(\text{Ca}-\text{EBT})$ が ア {小さい, 大きい} ため, 当量点前に EBT の遊離が始まってしまい, 当量点における色の変化が鈍い。系に Ca^{2+} だけでなく Mg^{2+} が存在していれば, $K_f'(\text{Mg}-\text{EBT})$ は $K_f'(\text{Ca}-\text{EBT})$ よりも イ {小さく, 大きく}, より当量点近くまで EBT の遊離が起こらないため, 当量点での色の変化が鋭敏になる。 $K_f'(\text{Ca}-\text{EDTA})$ や $K_f'(\text{Mg}-\text{EDTA})$ は, $K_f'(\text{Ca}-\text{EBT})$ や $K_f'(\text{Mg}-\text{EBT})$ と比べて ウ {小さい, 大きい, 同程度な} ため, EBT の存在が当量点に影響を与えることはないと考えてよい。

EDTA 溶液でなく被滴定液の水に Mg^{2+} を加えてても良いが, エ という問題が生じうる。EDTA 溶液に加えておけば, その問題は回避できる。

(a) 空欄ア～ウに当てはまる語句を {} の中からひとつ選べ。

(b) 空欄エに適切な文を入れよ。

- （2）目視によって判断される当量点の不確かさを懸念し, 吸光度 A により当量点を判断する光度滴定も行った。まず水溶液中の EBT の遊離体 (EBT(free)) と金属錯体 (EBT(M)) の吸光スペクトルを, EBT の仕込み濃度が同じ条件で測定した。図1 (次ページ) に吸光スペクトルを示す。どの波長で光度滴定を行うのが良いか。最適波長を図1の吸光スペクトルから判断せよ。

(次頁へ続く)

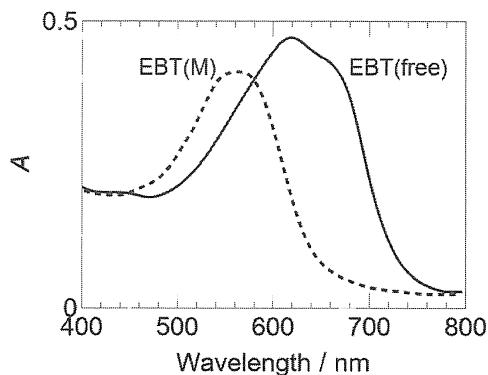
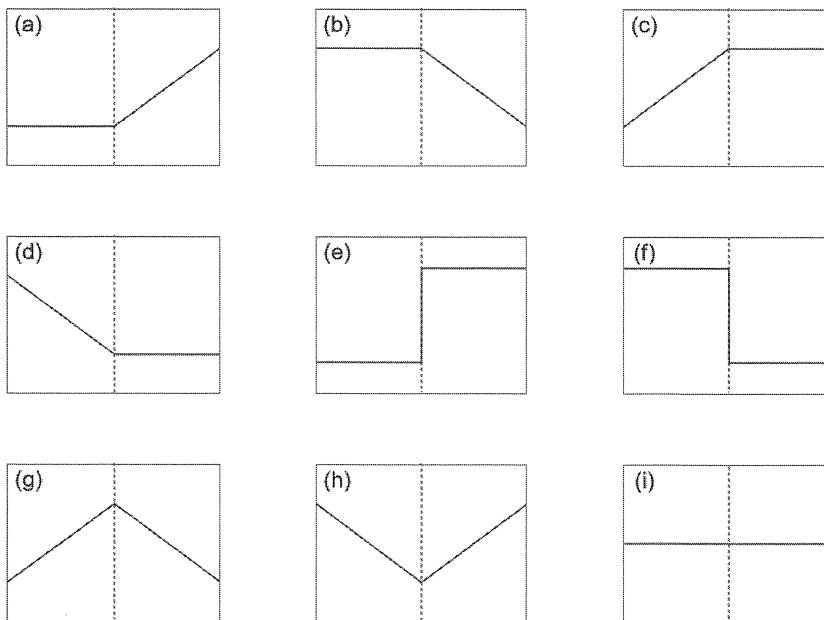


図1. 吸光スペクトル.

(3) 光度滴定における滴定曲線の縦軸には、□の影響を補正するため、吸光度 A に補正係数 $X = \frac{A}{\text{[カ]}}$ を乗じたものを使うと良い。空欄□に適した語句を入れよ。問題中に与えられた変数を使って空欄□を埋めよ。

(4) この光度滴定を様々な波長で行った。あり得る滴定曲線（縦軸： AX , 横軸： V_{EDTA} ）の概形を、以下の図 (a) ~ (i) からすべて選べ。図の左端は滴定前 ($V_{\text{EDTA}} = 0$)、縦点線は当量点を意味する。



(次頁へ続く)

(5) 光度滴定の結果、当量点は 3.20 mL であった。この水の硬度 C_M を求めよ。
ただし、硬度は、水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} の量を対応する CaCO_3 の質量に換算し、 g/mL の単位で表した濃度を 10^6 倍して ppm 表記したものである。 CaCO_3 の分子量を 100.1 とする。

生化学（150点）（選択問題）

問1 以下の文章を読んで、（1）～（5）に答えよ。

アデノシン-5'-三リン酸（adenosine-5'-triphosphate、略称：ATP）は、あらゆる生物の生命維持に不可欠な分子である。まず、セントラルドグマにおいて、
(a)DNAを鋳型にRNAが合成される段階でATPはその原料の1つとなる。 合成されたRNAは、(b)タンパク質の合成において様々な役割を果たす。ATPはまた、細胞内の様々な代謝反応にも関与する。多くの生物における解糖系（Embden-Meyerhof経路）の初発段階ではATPを利用してグルコースをリン酸化し、グルコース-6-リン酸と ア が生成する。生物が ア から (c)ATPを再生する方法は多様であり、生物の種類によって異なる。細胞内代謝の中で、主に ア からATPを再生するために行われる代謝を イ 代謝、主に生体分子の生合成に関与するものを ウ 代謝という。

- （1）下線部（a）について、この段階の名称とそれを担う酵素名を記せ。
- （2）下線部（b）について、タンパク質の合成においてRNAが果たす役割を3つ記せ。
- （3）ア～ウに入る適切な語句を記せ。
- （4）下線部（c）について、生物が ア からATPを再生する方法を1つ、関与するタンパク質を挙げながら説明せよ。
- （5）以下の①～⑧の生化学反応において、細胞内で進行するためにATPを利用すると考えられる反応には○を、利用しないと考えられる反応には×を記せ。
- ①フルクトース-6-リン酸からフルクトース-1,6-ビスリン酸への変換
 - ②フルクトース-1,6-ビスリン酸からフルクトース-6-リン酸への変換
 - ③グルタミン酸とアンモニアからのグルタミンの生成
 - ④グルタミンからグルタミン酸とアンモニアの生成
 - ⑤酢酸と補酵素A（CoA）からアセチルCoAの生成
 - ⑥アセチルCoAから酢酸とCoAの生成
 - ⑦制限酵素によるDNAの切断
 - ⑧DNAリガーゼによるDNA断片の結合

（次頁へ続く）

問2 以下の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 以下の特徴をもったタンパク質①～④を含む水溶液から、その構造や活性を維持した状態で、①～④を分離精製する方法を挙げよ。

| タンパク質 | ① | ② | ③ | ④ |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| 単量体の分子量 | 20,000 | 80,000 | 40,000 | 80,000 |
| 4次構造 | 8量体 | 2量体 | 2量体 | 単量体 |
| pH 7における分子表面の電荷 | 負 | 正 | 負 | 正 |

- (2) ポリメラーゼ連鎖反応 (polymerase chain reaction, 略称 : PCR) は特定のDNA配列を増幅する優れた反応である。PCR反応の手法・原理を以下のすべての語句を使用して説明せよ。適宜、図を使用しても構わない。
「鋳型, プライマー, DNAポリメラーゼ, デオキシリボヌクレオシド三リン酸」
- (3) 制限酵素に関する以下の文章を読み、(ア), (イ)に答えよ。

制限酵素は様々な原核生物に幅広く存在し、(a)外来DNA分子の切断を触媒する。制限酵素は特定の塩基配列を認識し、その配列を持つコグネイトDNAを決まった場所で切断する。特に遺伝子工学にて多用されるEcoRI等の(b)クラスII制限酵素はある特徴を持つ認識配列を切断する。

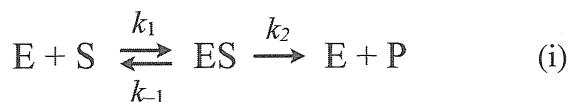
- (ア) 下線部(a)について、細胞はどのような機構を利用して制限酵素による自身のDNA分子の切断を防いでいるか、説明せよ。
- (イ) 下線部(b)について、どのような特徴を持つ塩基配列を認識するか答えよ。またクラスII制限酵素がそのような配列を認識する構造的要因を説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 酵素反応とその調節機構に関する下記の文章を読み、(1)～(3)に答えよ。

酵素は生体内反応の触媒として機能する重要な生体分子である。酵素反応では、基質が活性部位に結合し、酵素-基質複合体を形成することにより遷移状態が安定化することで反応が進行する。1890年に Emil Fischer は、基質は酵素の活性部位にはまる形状であるとする **ア** モデルを提唱した。また 1958 年に Daniel E. Koshland, Jr. は、活性部位の形状が基質の結合に伴って大きく変化する **イ** モデルを提唱した。

酵素の機能を理解するためには反応速度論の解析が重要である。酵素反応速度解析では、(ii)に示すミカエリス・メンテンの式が使用される。



ただし、E は酵素、S は基質、ES は酵素-基質複合体、P は生成物を示す。また、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は、それぞれ矢印で示される各反応の反応速度定数である。定常状態近似を仮定すると、

$$V_0 = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_m} \quad (ii)$$

が得られる。ただし V_0 は反応初速度、 $[S]$ は基質濃度、 K_m は $(k_{-1} + k_2)/k_1$ 、 V_{\max} は $k_2[E]_T$ を示し、 $[E]_T$ は全酵素濃度である。また酵素が基質で十分に飽和しているときの速度定数 k_2 を k_{cat} とすると、 k_{cat}/K_m は触媒効率の尺度として用いることができる。

一方でミカエリス・メンテンの式に従わない酵素も存在する。その一例が、**ウ** 酵素である。複数の活性部位をもつ **ウ** 酵素では、一つの活性部位への基質の結合が同じ酵素の他の活性部位の性質を変化させることがよく観察される。例えば、(a) 一つの活性部位への基質結合が残りの活性部位への基質結合を促進させる **エ** 的結合が挙げられる。

また多くの酵素の活性は特定の分子によって阻害されることが知られている。標的酵素からの脱離が可能な阻害剤を可逆阻害剤と呼び、脱離ができないあるいは非常に遅い阻害剤を不可逆阻害剤と呼ぶ。可逆阻害剤は、(b) 酵素の活性部位に結合する競合阻害剤、酵素-基質複合体のみに結合する不競合阻害剤、活性部位以外に結合し基質の結合を阻害しない非競合阻害剤に分類できる。

(次頁へ続く)

- (1) ア ~ エ に最も適する語句を答えよ。
- (2) 下線部 (a) の性質を持つ酵素の反応初速度を基質濃度に対してプロットすると、ミカエリス・メンテン型とは異なる曲線が得られる。下線部 (a) の性質を持つ酵素の $[S]$ - V_0 の関係を示すグラフを、その特徴が明確になるように図示せよ。適宜、注釈を追加しても構わない。
- (3) 下線部 (b) について、可逆阻害剤の存在下における酵素の反応速度を調べることで、可逆阻害剤を競合阻害剤、不競合阻害剤、非競合阻害剤に分類することができる。次の文章における オ ~ コ に、「増大する」「変化しない」「減少する」の中から適切なものを 1 つ選択して答えよ。
- ミカエリス・メンテンの式に従う酵素に対して、競合阻害剤を添加した場合、見かけの K_m の値は オ。また見かけの V_{max} の値は カ。不競合阻害剤を添加した場合、見かけの K_m の値は キ。また見かけの V_{max} の値は ク。非競合阻害剤を添加した場合、見かけの K_m の値は ケ。また見かけの V_{max} の値は コ。

化学工学（150点）（選択問題）

問1 式(i)に示す液相不可逆反応を、管型反応器（押し出し流れ反応器）を用いて、等温等圧条件下、定常状態で実施する。



r_A は成分 A の反応速度、 k は反応速度定数、 C_A は成分 A のモル濃度、 n は反応次数である。反応工程に入る流れとして、成分 A のモル濃度 $C_{A0,m} = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ 、体積流量 $v_{0,m} = 0.100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の補給流れと、成分 A のモル濃度 $C_{A0,r} = 200 \text{ mol m}^{-3}$ 、体積流量 $v_{0,r} = 0.100 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ のリサイクル流れがある。両流れには成分 A 以外に溶媒のみが含まれる。反応工程で未反応の成分 A は分離工程で成分 Z と完全に分離され、反応工程に 100% リサイクルされる。本反応は液相反応であり、反応に伴う液の体積変化は無視できるものとして、また、反応器以外では反応は起こらないものとして、以下の問い合わせに答えよ。なお、解答に際しては、導出過程を明記すること。また、導出の過程において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。

(1) 反応工程出口における成分 A のモル濃度 C_{Af} を求めよ。

(2) 図1に示すように、補給流れとリサイクル流れを混合してから一つの管型反応器で反応を実施する場合に必要な反応器体積 V_{mix} を求めよ。 $n=2$ 、 $k=1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とする。

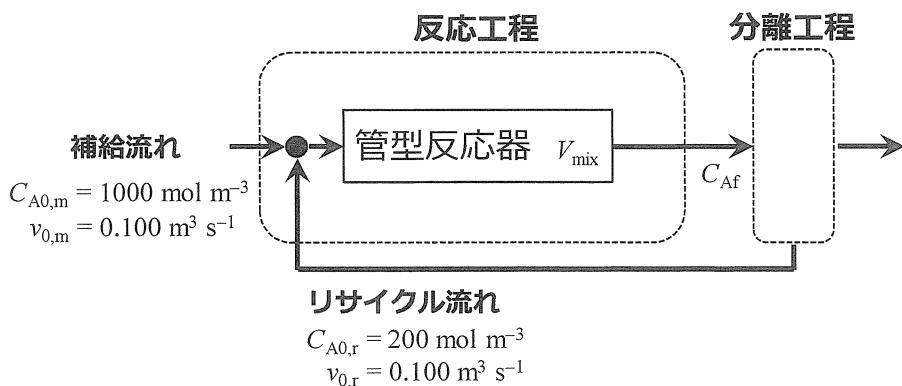


図1

（次頁へ続く）

(3) 図2に示すように、補給流れとリサイクル流れを混合せず、別々に同体積の管型反応器に供給して反応を実施する場合に必要な合計反応器体積 V_{sep} を求めよ。

(2) と同じく $n = 2$, $k = 1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とする。

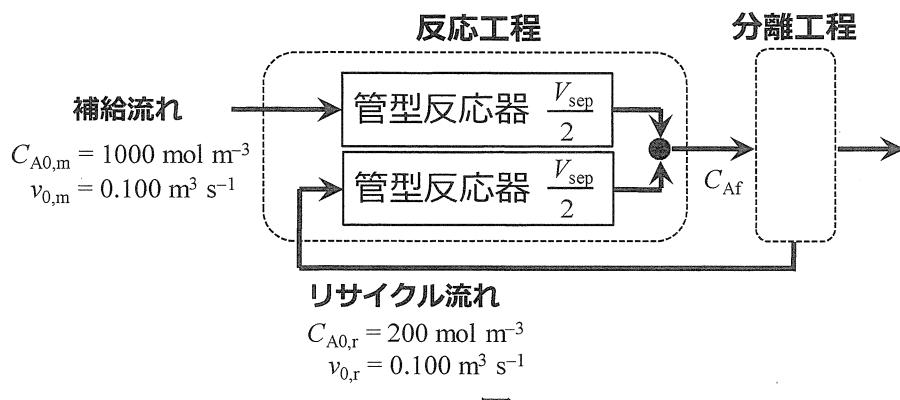


図2

(4) つぎの①～③の場合それぞれについて、 V_{mix} と V_{sep} の大小関係を理由とともに答えよ。

- ① $0 < n < 1$, ② $n = 1$, ③ $1 < n$

(次頁へ続く)

問2 図3に示すように、気体と液体（吸収液）を向流で接触させ、気体中の成分Aを液体に吸収するガス吸収操作を定常状態で実施する。この問題で使用する変数の定義は以下のとおりである。

x_A : 成分Aの液相モル分率 [-]

y_A : 成分Aの気相モル分率 [-]

y_A^* : x_A に対して平衡な成分Aの気相モル分率 [-]

G : 原料ガスの流量 [mol s⁻¹]

L : 吸収液の流量 [mol s⁻¹]

Z : ガス吸収装置の高さ [m]

変数の添え字inとoutはそれぞれ吸収装置入口と出口における値であることを、添え字がない場合は吸収装置の任意の位置 z における値であることを示す。成分Aの液相、気相濃度は希薄であり、 G および L は位置 z によらず一定と見なせる。また、成分Aの液体への溶解平衡関係が $y_A^* = 2x_A$ で表されるとする。以下の問い合わせに答えよ。

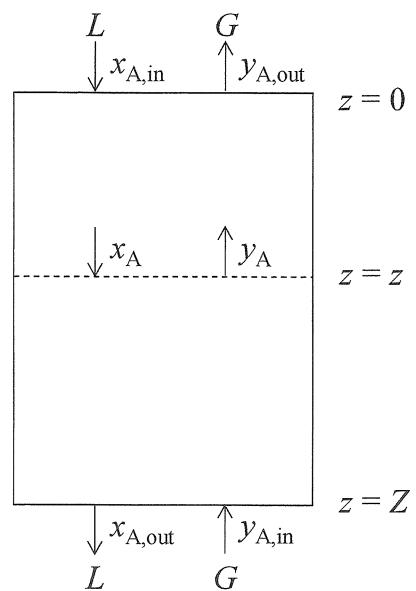


図3 ガス吸収装置内の気体と液体の流れ

(1) y_A と x_A の関係式を、 $y_{A,out}$, $x_{A,in}$, G , および L を用いて表せ。

(2) $y_{A,in} = 0.04$, $y_{A,out} = 0.02$, $x_{A,in} = 0$ で操作する場合の、最小液ガス比 $(L/G)_{min}$ を求めよ。

(3) G 一定の下、気体から同じ量の成分Aを吸収する場合、 $y_{A,in}$ が小さいほど $(L/G)_{min}$ が大きくなることを、 y_A と x_A の関係を図示して説明せよ。

(4) 成分Aを吸収した後、吸収液の温度を上げ、吸収液から放散により成分Aを除去し、再び吸収液を吸収装置にリサイクルするプロセスについて考える。 G 一定の下、気体から同じ量の成分Aを吸収する場合、 $y_{A,in}$ が小さいほど、プロセス全体のエネルギー消費量が大きくなるか、あるいは小さくなるかを理由とともに答えよ。