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２２年度入学資格試験問題

第２日（平成２１年８月２５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〇印で囲みなさい。
(2)この問題冊子の本文は１５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 ）

問題Ⅰ （１００点）　（選択問題）

問１

アリルカチオン($C_3H_5^+$)のπ分子軌道のエネルギーをヒュッケル近似により求める。ここで，分子の片端に位置する炭素原子から順に番号を1, 2, 3と定め，π軌道に寄与する n 番目の炭素原子の 2p 軌道を χ_n とする。また，軌道 χ_n は規格化されており,それらの軌道のクーロン積分を α，共鳴積分を β とする。

π分子軌道のエネルギーを E とすると，ヒュッケル近似では，アリルカチオンの永年方程式は，α，β，E を用いて，

ア

と表される。この方程式を解くと, 3 個のπ分子軌道のエネルギー（$E_1 \le E_2 \le E_3$）は，エネルギーの低い方から順に

$E_1 =$ [イ]，　$E_2 =$ [ウ]，　$E_3 =$ [エ]

となる。また, E_1 , E_2 , E_3 のそれぞれに対応する軌道関数 φ_1 , φ_2 , φ_3 を計算すると，

$\varphi_1 =$ [オ]，　$\varphi_2 =$ [カ]，　$\varphi_3 =$ [キ]

となる。

（１）上の文中の空欄ア～キにあてはまる式を記せ。$\sqrt{2}$ などの無理数はそのまま表記せよ。

（２）エチレン(C_2H_4)との熱的な環化反応により 5 員環が生成する反応について、アリルカチオンよりもアリルアニオン($C_3H_5^-$)のほうが反応しやすいことが報告されている。この反応性の違いについて，（１）で求めた結果を利用し,エチレンの LUMO との軌道間相互作用を図示して説明せよ。

（次頁へ続く）

問２

次の表には二原子分子 A, B, C, D, E についての分光学的パラメータが示されている。また，分子 A, C では赤外吸収が観測された。以下の問いに答えよ。^{1}H, ^{2}H, C, N, O, ^{35}Cl の原子量はそれぞれ 1, 2, 12, 14, 16, 35 としてよい。

分子	基本振動数 (cm^{-1})	回転定数 (cm^{-1})	平衡核間距離 (pm)	慣性モーメント ($kg \cdot m^2 \cdot 10^{-47}$)
A	2168	1.93	112.8	14.48
B	2360	2.00	109.5	13.94
C	2989	10.59	127.5	2.71
D	ア	30.44	74.2	0.918
E	4405	60.85	74.1	0.459

（１）分子 A, B, C, D, E は, $^{1}H_2$, $^{2}H_2$, CO, N_2, $^{1}H^{35}Cl$ のいずれかである。理由を付して決定せよ。

（２）調和振動子のシュレーディンガー方程式は，以下のような基底状態の波動関数を解に持つ。$\Psi(x)$ のエネルギー E を μ , k , $\hbar = h/2\pi$ を用いて表せ。ここで，μ は換算質量，k は力の定数，h はプランク定数である。

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}\Psi + \frac{1}{2}kx^2\Psi = E\Psi\ , \quad \Psi(x) = N_0\,\mathrm{e}^{\frac{-x^2}{2\alpha^2}}\ , \quad （但し \alpha^4 = \frac{\hbar^2}{k\mu}）$$

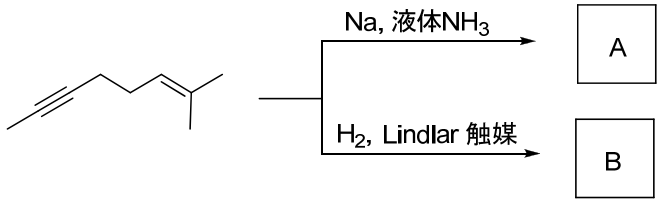
（３）（２）の結果を用いて，基本振動数 $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})を導け。Hz 単位の基本振動数 ν を波数単位(cm^{-1})の基本振動数 $\tilde{\nu}$ に変換するためには，光の速度を c ($cm\ s^{-1}$)として，$\tilde{\nu} = \nu/c$ を用いればよい。

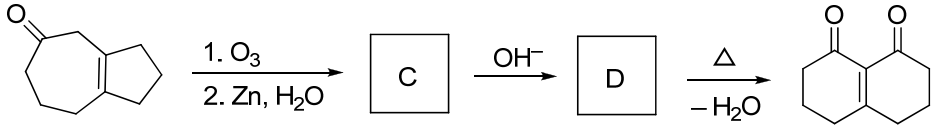
（４）空欄アの数値を求めよ。

問題II　（１００点）　（選択問題）

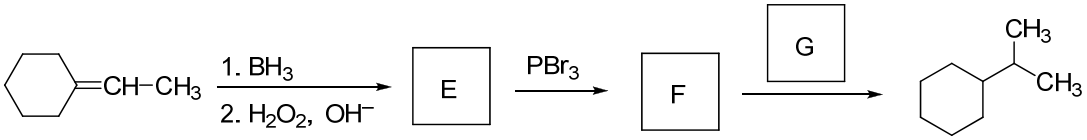
問１　以下の問いに答えよ。

（１）下記の反応の生成物 A から D の構造式を示せ。生成物 A と B については，その立体構造を明記すること。

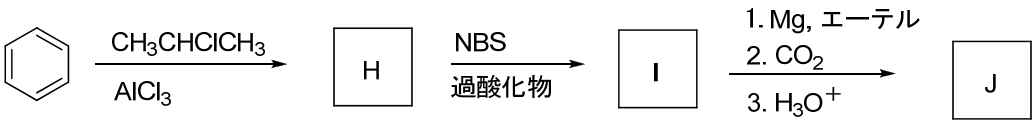




（２）下記の反応の生成物 E および F の構造式を示せ。さらに，最終生成物を収率よく得るための反応剤 G の構造式を示せ。また，この反応剤 G は人名を冠し一般に何と呼ばれているか記せ。

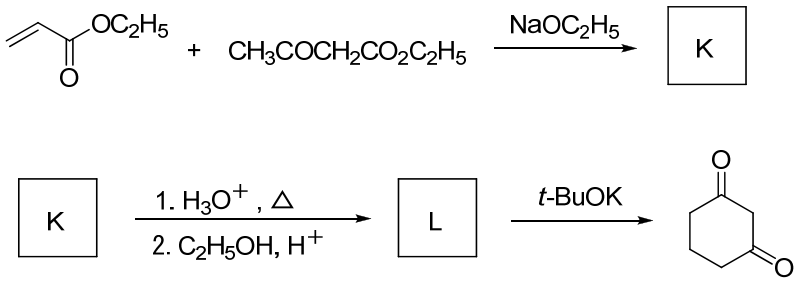


（３）下記の反応において，生成物 J の分子式は $C_{10}H_{12}O_2$ であることがわかった。また生成物 J の IR スペクトルには 1760 cm^{-1} に強い吸収が現れた。生成物 H から J の構造式を示せ。また化合物 H を与える反応は一般的に人名を冠して呼ばれる。その名称を記せ。



（次頁へ続く）

（４）下記の反応の生成物 K と L の構造式を示せ。また，化合物 L から最終生成物のβ-ジケトンが得られる反応経路（機構）を電子対の動きを示す曲がった矢印を用いて記せ。



問２　以下の問いに答えよ。

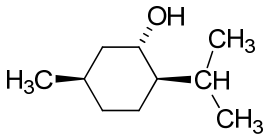
（１）塩基性と求核性の違いを説明せよ。また，強い塩基性を有するものの，その求核性は弱いという化合物の具体例をあげよ。

（２）第二級ハロゲン化アルキルを用いて求核置換反応を行うと，S_N1 反応と S_N2 反応が同時に進行することがある。しかし，反応に用いる求核剤と溶媒を適切に選択することにより，一方の反応を優先的に進行させることが可能である。どのような種類の求核剤と溶媒を用いたときに S_N1 反応が優先して進行するか。また, S_N2 反応が優先するのはどのような場合か，それぞれ記せ。

（３）*trans*-２-ブテンに臭素が付加することにより，メソ化合物が生成物として得られる。このように反応が進行する理由を反応中間体の構造を示し，電子対の流れを示す曲がった矢印を用いて説明せよ。

（４）３-ブロモシクロヘキセンと臭化水素との反応により， *trans*-１,２-ジブロモシクロヘキサンのみが生成物として得られる。鍵となる反応中間体の構造を示し，この位置並びに立体選択性が現れる理由を説明せよ。

（５）下に示したイソメントールの最も安定な立体配座を図示せよ。



問題 III（１００点）（選択問題）

問１　以下は d 金属錯体についての問題である。各問いに答えよ。

（１）下の表は ML_6 分子（M:d 金属，L:配位子）の属する点群の指標表と金属原子の軌道の対称性を示したものである。以下の（ア）～（ク）に適切な記号または数値を入れよ。

（ア）	E	$8C_3$	$6C_2$	（イ）	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
E_g	（ウ）	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	（エ）	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	（エ）	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_u	（ウ）	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0	
T_{1u}	（エ）	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	（エ）	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	

この指標表より，八面体形の六配位 d 金属錯体では金属原子の軌道は，対称性によって次の 4 組に分けられる。

金属原子軌道	対称性
s	（オ）
p_x, p_y, p_z	（カ）
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}	（キ）
$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	（ク）

（次頁へ続く）

（２）八面体形 d 金属錯体では金属の d 軌道が上述の（キ）と（ク）の軌道に分けられる。これらの軌道間のエネルギーの間隔を配位子場分裂パラメータ Δ_o で表すと，Δ_o の大きさは配位子の種類に依存し，$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < H_2O < NH_3 < CN^- < CO$ の順になる。錯体 $[CoI(NH_3)_5]^{2+}$ と $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ の色はそれぞれ紫と黄色である。この色の違いを説明せよ。

（３）$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ は反磁性である。この錯体の d 軌道の電子配置図（基底状態）を示せ。

（４）Cu^{2+} 錯体は正八面体構造から z 軸方向が伸びた正方ひずみを示す。このような正方ひずみを生じる現象はどのような効果によるものか記せ。また，このイオンのエネルギー準位図と d 電子配置図（基底状態）を示せ。

（次頁へ続く）

問２　Cu Kα 線を X 線源として塩化ナトリウム（NaCl）の結晶構造解析を行った結果を次の表に示す。以下の問いに答えよ。

回折線	2θ / °	相対強度	面間隔 / pm	*hkl*
1	27.33	13	326.0	（う）
2	31.69	100	282.1	200
3	45.45	55	199.4	220
4	53.85	2	（え）	311
5	56.48	15	162.8	222
6	66.23	6	141.0	400

（１）NaCl はアニオンの面心立方格子の［（あ）］間隙（位置）をすべて［（い）］が占めた構造を有する。空欄に当てはまる適切な語句を答えよ。

（２）NaCl の式量を 58.44 として密度(g cm^{-3})を有効数字 3 桁で求めよ。ただし，アボガドロ定数 N_A を 6.02×10^{23} mol^{-1} とする。

（３）Cu Kα 線の波長を有効数字 3 桁で求めよ。

（４）表中の空欄に適切なミラー指数［（う）］および数値［（え）］を入れよ。

（５）NaCl では(100)面や(110)面からの回折線が観察されない理由を簡潔に述べよ。

（６）塩化カリウム（KCl）も NaCl と同じ結晶構造を有するが，［（う）］面と(311)面からの回折線は観察されない。この理由を簡単に答えよ。

問題 IV（１００点）(選択問題)

問１　光吸収および蛍光分光法に関する以下の問いに答えよ。

（１）物質Ａの0.100 mM水溶液を光路長5.00 mmの石英セルに入れ，波長λの単色光の透過率Tを光の入射角θを変えながら測定した（図１）。水溶液中に含まれる物質Ａの波長λにおけるモル吸収係数は3.00×10^{3} $M^{-1}cm^{-1}$である。また，溶液を透過した光強度をP，参照のため純水のみをセルに入れたときの透過光強度をP_{ref}として，透過率は$T=P/P_{ref}$により定義する。

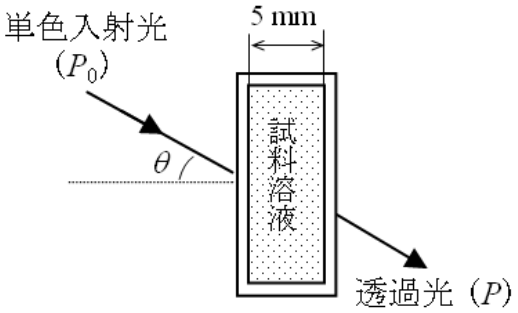


図１　単色入射光に対する溶液の光透過率の測定（上から見た図）

（ａ）垂直入射（$\theta = 0^{o}$）条件で得られる透過率Tを有効数字３桁で計算せよ。

（ｂ）透過率Tをθの関数として表せ。ただし，セル外部（空気），石英，および試料溶液（溶媒）の屈折率を，それぞれ１，n_1，およびn_2とする。

（ｃ）図１で，物質Ａを0.100 mM，物質Ａとは反応しない他の物質**B**をx mM含む混合水溶液を試料溶液として用いたところ，$\theta = 0^{o}$における透過率Tは，物質Ａのみを含む場合の丁度90%に減少し，また入射角の増加とともに，その減少の割合は次第に増加した。物質**B**の波長λにおけるモル吸収係数は1.50×10^{3} $M^{-1}cm^{-1}$であることがわかっている。xの値を有効数字３桁でもとめよ。

（２）図２は，ある蛍光性物質**C**を含む希薄溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを重ね合わせた図であり，横軸は波長，縦軸はそれぞれの規格化された強度を表す。

（ａ）図２においてλ_{a0} = 520 nm，λ_{a1} = 503 nm，λ_{f0} = 523 nm，およびλ_{f1} = 544 nmであった。

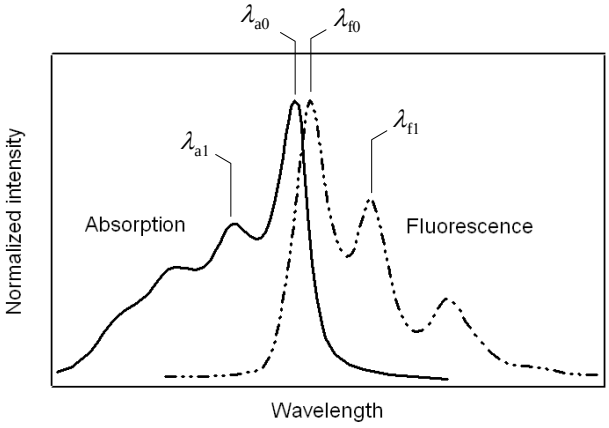


図２　物質 **C** を含む希薄溶液の吸収スペクトル（実線）と蛍光スペクトル（鎖線）

(次頁へ続く)

これらのデータから，溶液中に含まれる物質**C**の基底電子状態（S_0状態）および最低励起一重項状態（S_1状態）に付随する振動準位の間隔（ゼロ点振動準位と第一振動励起状態のエネルギー差）を，それぞれ波数単位（有効数字３桁）で計算せよ。

（ｂ）図２において，どちらも(0, 0)遷移に対応するλ_{a0}とλ_{f0}の間には，3 nmの差がある。この差は何に由来するか，簡潔に記せ。

（ｃ）溶液中に含まれる物質**C**の濃度を増加させていくと，蛍光スペクトルの形にどのような変化が現れると予想されるか。その変化がわかるように，変化の前後のスペクトルを図示し，理由を簡潔に記せ。ただし，問題としている濃度範囲で，物質**C**の分子間に強い相互作用はないものとする。

（ｄ）溶液中に含まれる微量成分の分析を行う場合，蛍光分光法は吸収分光法に比べて圧倒的に高い分析感度をもつ。それは何故か，簡潔に記せ。

（ｅ）一方，蛍光分光法による微量成分の分析が著しい誤差を与える場合も少なくない。具体的にそれはどのような場合か，例を挙げて簡潔に説明せよ。

問２　質量分析における質量の分離法として，種々の原理が利用されている。図３は，比較的単純な原理に基づくリニアー型飛行時間質量分析計の模式図である。図３の左端から導入された質量mと正電荷Zeを有するイオンは，左端（加速器）のプレートとグリッドの間に印加された電圧Vで加速された後，右方向に直線飛行して図３右端の検出器で検出される。

ただし，加速器グリッドと検出器の直前に置かれたグリッドの間（飛行空間）には電場は存在しないものとし，左端から注入された直後のイオンは，飛行方向の運動量を持たないとする。

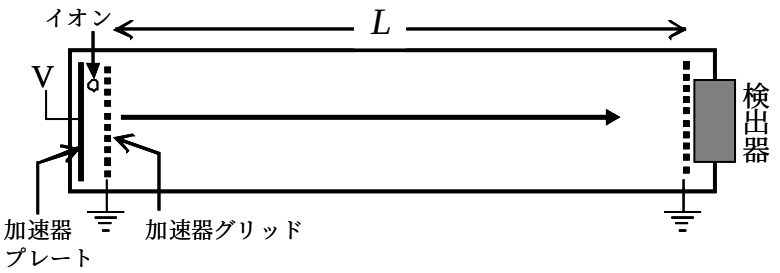


図３　飛行時間型質量分析計による質量分離

(次頁へ続く)

（１） 質量/電荷比m/Zのイオンが加速器プレート表面と接する位置に供給された場合に，同イオンは最大の運動エネルギーE_{max}を獲得する。E_{max}とVの関係を示せ。

（２） 加速器中央の位置（加速器プレートと加速器グリッドから等距離の位置）に供給された質量/電荷比m/Zのイオンに対する実効的な加速電圧はVの半分である。このときのイオンの飛行時間は，最大運動エネルギーE_{max}を獲得したイオンのそれの何倍か。

（３）加速器によりイオンに与えられる運動エネルギーEのばらつきは，リニアー型飛行時間質量分析計の分解能を低下させる主要な原因である。このばらつきを抑制するためには，どのような工夫が考えられるか。各自のアイデアを簡潔に記せ。

（４）質量分析において，同位体ピークの存在は有用な情報を与える。例えば酸素（O_2）分子の場合，^{16}O，^{17}O，^{18}Oの三つの安定同位体（それぞれの存在比をx，y，およびzとする）の寄与により，m/Z=32，33，および34の位置に酸素分子イオンの同位体ピークが現れる。ここで，m/Z=33とm/Z=34の強度をm/Z=32の強度で除した比をそれぞれAおよびBとすれば，これらはx，y，およびzを用いて，A= [ア]，B= [イ]と表せる。これらの式を解くことにより，同位体存在比が，AとBから次式のように決定できる。

x = [ウ]，y = [エ]，$z = 1 - x - y$

[ア] ～ [エ] に適切な式を記入せよ。

問題　Ⅴ（１００点）　（選択問題）

問 1　遺伝情報に関する以下の問いに答えよ。

（1）タンパク質のアミノ酸配列は DNA とその転写産物である RNA の塩基配列によって規定され, コドンが原理的には 64 種類のアミノ酸を特定することができる。しかし実際には，コドンは 20 種類のアミノ酸しか特定していない。それはコドンのどのような特徴によるものか，簡潔に説明せよ。

（2）コドン AUG に対応するアミノアシル tRNA の構造について，図を用いて説明せよ。各領域（部分構造）の果たす機能的役割についても言及すること。

問 2　タンパク質の構造に関する以下の問いに答えよ。

（1）タンパク質の一次構造の決定法の例を一つあげ，簡潔に説明せよ。決定法において用いる重要な試薬，酵素，機器などの具体名に，必要に応じて言及すること。

（2）二次構造の例を一つあげ，簡潔に説明せよ。その維持に重要な水素結合が，どのようにタンパク質中に形成されるかについても言及すること。

（3）分子シャペロンがタンパク質の構造形成に果たす役割について説明せよ。

（4）天然の酵素は，そのままでは工業利用に適しない場合が少なくない。どのような点が問題となっており, それに対してどのような工学的改良が加えられるか, 構造の安定性の面から説明せよ。

問 3　代謝制御に関する以下の問いに答えよ。

（1）酵素活性のアロステリック調節とは何か簡潔に説明せよ。分子機構と生物学的意義に言及すること。

（2）微生物による物質生産において，栄養要求性変異株は有用性を発揮している。栄養要求性変異とはどのようなものか，アロステリック調節に関連づけて説明せよ。

（3）フィードバック抑制とは何か, 遺伝子発現の調節に関連づけて簡潔に説明せよ。分子機構と生物学的意義に言及すること。

問題Ⅵ（１００点）（選択問題）

問１　以下の文章を読んで $\boxed{\mathbf{a}}$～$\boxed{\mathbf{d}}$ には適切な数式，数値，または語句を記し，問い（１）～（４）に答えよ。

２官能性の単量体 (モノマー) HO-R-COOH の重縮合について考える。OH 基，COOH 基の反応性が反応進行とともに変化せず，また，①環状化合物は生成しない場合には，以下の簡単な解析が可能となる。

OH 基の反応前および反応過程でのモル濃度を C_0, C とすれば，反応度は $p = (C_0-C)/C_0$ と定義される。②反応度が p の時の α 量体の存在確率は $p^{\alpha-1}(1-p)$ なので，数平均重合度 P_n および重量平均重合度 P_w は p を用いて $P_n = \boxed{\mathbf{a}}$, $P_w = \boxed{\mathbf{b}}$ と表される。この結果から，重合度分布指数 P_w/P_n は反応の進行とともに大きくなり，100% 反応が進行すれば $P_w/P_n = \boxed{\mathbf{c}}$ となる。この時の重合度分布を $\boxed{\mathbf{d}}$ と呼ぶ。

上記の P_n, P_w の表式は，高分子量の試料を得るためには p が 1 に非常に近くなるまで重縮合反応を進行させる必要があることを示す。たとえば，$P_n = 1000$ の高分子を得るためには $p = 0.999$ まで反応を進行させなくてはならない。この状況はジカルボン酸 **A** とジオール **B** を重縮合してポリエチレンテレフタレート (PET) を得る場合でも同様であるであるが，この重縮合反応の平衡定数は大きくない。③このため，高分子量の PET を短時間で合成するためには，ある操作を行う必要がある。

（１）　下線部①の条件がなければ２官能性単量体 HO-R-COOH の重縮合反応の生成物の P_w は上記の解析結果より大きくなるか小さくなるかを，理由をつけて説明せよ。

（２）　２官能性単量体 HO-R-COOH の重縮合において，α 量体以上の重合度を持つ生成物 (α 量体, α+1 量体, α+2 量体, …) の集団についても数平均重合度 P_n' を定義することができる。下線部②を参考にして，反応度が p の時 P_n' を α と p を用いて表せ。また，計算過程の概略も示せ。

（３）　PET 合成の出発物質 **A**, **B** の化学構造を示し，さらに，下線部③の操作とはどのような操作であるかを説明せよ。

（４）　ナイロン 66 は PET と同様の重縮合反応で合成されるが，ナイロン 66 繊維は PET 繊維より丈夫で耐熱性が高い。なぜこの差が生じるのかを，ナイロン 66 と PET の主鎖の構造と対応づけて説明せよ。

（次頁へ続く）

問２ 以下の文章を読んで $\boxed{\text{ア}}$～$\boxed{\text{カ}}$ に適切な数式または語句を記し，問い（１）～（４）に答えよ。

屈曲性高分子のモデルで，高分子セグメント同士の重なり合いを許すものを理想鎖とよぶ。理想鎖の平均２乗末端間距離 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ は，実効ボンド長 b と実効セグメント数 N を用いて $\boxed{\text{ア}}$ のように表せる。一方，実際のセグメント間には，互いの重なりあいを避ける $\boxed{\text{イ}}$ 効果による反発相互作用が働く。$\boxed{\text{イ}}$ 効果がある鎖では $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto$ $\boxed{\text{ウ}}$ となり，この鎖の $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ は理想鎖の $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ よりも $\boxed{\text{エ}}$。

高分子溶液中では，溶媒分子と高分子セグメントの間にも相互作用が働く。溶媒の種類によっては，この溶媒-高分子間の相互作用と $\boxed{\text{イ}}$ 効果による反発相互作用が打ち消し合い，高分子の第２ビリアル係数が 0 となって，高分子鎖が理想鎖と同じように振る舞う温度がある。この温度を $\boxed{\text{オ}}$ 温度と呼ぶ。$\boxed{\text{オ}}$ 温度では，屈曲性直鎖高分子の固有粘度 $[\eta]$ は分子量の $\boxed{\text{カ}}$ 乗に比例する。

（１）　高分子鎖を溶媒と同じ大きさを持つセグメントよりなると考え，このセグメントと溶媒を格子上に配列するモデルを格子モデルと呼ぶ。この格子モデルが与える高分子溶液の混合エンタルピーは $\Delta H_{\mathrm{mix}} = RT\chi(n_{\mathrm{s}}+Nn_{\mathrm{p}})\phi(1-\phi)$ と表される。ここで R は気体定数, T は絶対温度, n_{s}, n_{p} は溶媒と高分子のモル数, N は高分子のセグメント数, χ は相互作用パラメータである。また, ϕ は高分子セグメントのモル分率であり, N, n_{s}, n_{p} を用いて $\phi = Nn_{\mathrm{p}}/(n_{\mathrm{s}}+Nn_{\mathrm{p}})$ と表される。このモデルが与える混合ギブズエネルギー ΔG_{mix} は，貧溶媒と良溶媒ではどちらが大きくなるか，理由とともに記せ。

（２）　（１）の ΔG_{mix} に対応した溶媒の化学ポテンシャル μ_{s} は以下の式で与えられる。

$$\mu_{\mathrm{s}}(\phi,p,T) = g(T) + RT\left\{\ln(1-\phi) + \left(1-\frac{1}{N}\right)\phi + \chi\phi^2\right\} + p\upsilon \qquad (1)$$

ここで $g(T)$ は T のみの関数であり，p は圧力, υ は溶媒の部分モル体積である。μ_{s} を ϕ の二次項まで展開して第２ビリアル係数を求め, $\boxed{\text{オ}}$ 温度における χ の値を計算せよ。また，計算過程の概略も示せ。

（３）　溶液の浸透圧 Π は式 $\mu_{\mathrm{s}}(0,p,T) = \mu_{\mathrm{s}}(\phi,p+\Pi,T)$ で決定される。この式と式 (1) を用い, ϕ^2 以上の微少量は無視して，Π を R, T, および高分子の質量濃度 C と数平均分子量 M_{n} を用いて表せ。解答過程の概略も示せ。なお，式 (1) の υ は高分子セグメントの部分モル体積と一致するとせよ。

（４）　浸透圧測定の他に，高分子の数平均分子量を求める測定方法を１つ記せ。

問題 Ⅶ（１００点）（選択問題）

問１　体積 V が一定の回分反応器を用いて下記の気相反応を等温で行った。

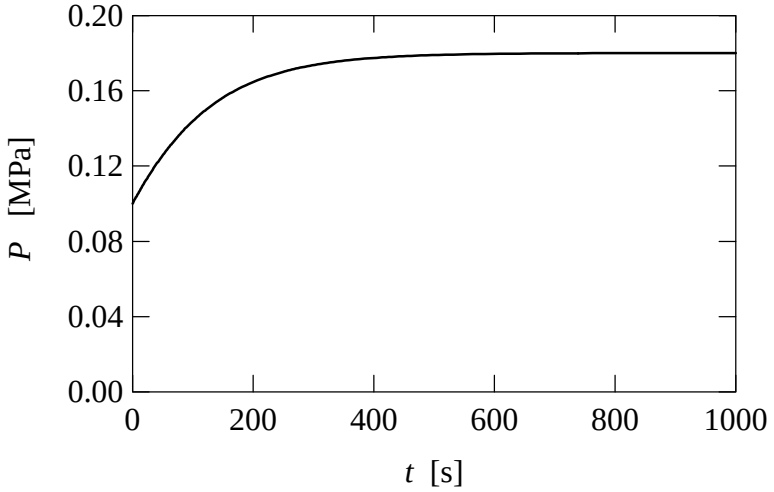
$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{R} + \mathrm{S} \qquad r = k(C_\mathrm{A} - C_\mathrm{R}C_\mathrm{S}/K_\mathrm{C}) \qquad (1)$$

r ：反応速度　[mol m^{-3} s^{-1}]

k : 反応速度定数　[s^{-1}]　　K_C : 濃度基準の平衡定数　[mol m^{-3}]

$C_\mathrm{A}, C_\mathrm{R}, C_\mathrm{S}$: 成分 A, R および S のモル濃度　[mol m^{-3}]

成分 A のみからなるガスを原料とした。反応温度 T = 600 K, 初期圧力 P_0 = 0.100 MPa で反応を開始したところ，反応器内の圧力 P は反応時間 t に対して下図のように変化し，t = 1000 s では P = 0.180 MPa になった。以下の（１）～（４）の問いに答えよ。解答には必ず導出過程を示し，有効数字 3 桁で解答せよ。なお，本反応系では理想気体の法則が成り立つものとし，気体定数には R = 8.314 J mol^{-1} K^{-1} を用いよ。



（１）　t = 1000 s では反応は平衡状態になっていると見なせる。K_C を決定せよ。

（２）　t = 0 における圧力変化速度 dP/dt = 6.00×10^2 Pa s^{-1} であった。k を決定せよ。

（３）　同じ反応温度で P_0 = 0.200 MPa とした時の平衡圧力を求めよ。

（４）　（３）の条件において，A の濃度が初期濃度の 1/2 になる時間を求めよ。

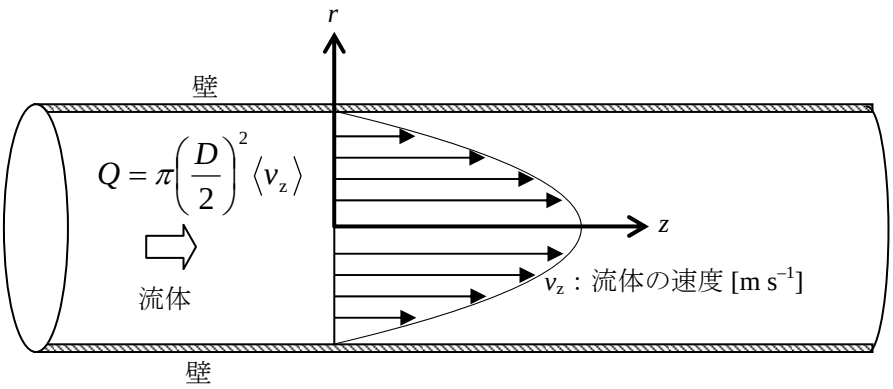
（次頁へ続く）

問２　以下の文を読み，（１）～（４）の問いに答えよ。

直径 D の円管に密度 ρ の非圧縮性の粘性流体をゆっくり流すと，下図のように中心部分の流体が最も速く流れ，半径方向に対して放物線状の速度分布を持つ。この時，流体の平均速度を $\langle v_z \rangle$ とすると，流量 $Q = \pi (D/2)^2 \langle v_z \rangle$ となる。この流れは ［　①　］ と呼ばれ，この時半径方向に隣接する微小な流体要素間には，中心から壁面の方向に ［　②　］ （τ_{rz}）という力が作用している。ニュートンは，τ_{rz} が速度勾配に比例するニュートンの粘性法則を提案した。

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{dv_z}{dr}$$

上式の関係が成り立つ流体は，ニュートン流体と呼ばれている。流体から円管内壁上への ［　②　］ によって流体はエネルギーを失うことになり，流れの方向に対して ［　③　］ が降下する。これを ［　④　］ と呼ぶ。無次元数である ［　⑤　］ は，実験的に ［　④　］ と関係づけられている。



（１）　文中の ①～⑤ に適切な語句を入れよ。

（２）　μ は何と呼ばれているか。また，μ の単位を SI 単位で示せ。

（３）無次元数⑤の定義式を示せ。

（４）無次元数⑤が大きくなると，流れはどのようになるか簡潔に記せ。