

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24年度入学資格試験問題

第2日 (平成23年8月23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18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 分子の振動・回転について、以下の問いに答えよ。

- (1) 以下の分子の振動モードの数を答えよ。
 (a) 塩化水素(HCl), (b) 二酸化硫黄(SO₂), (c) メタン(CH₄)
- (2) 図1は、メタンの振動-回転スペクトルである。以下の問いに答えよ。

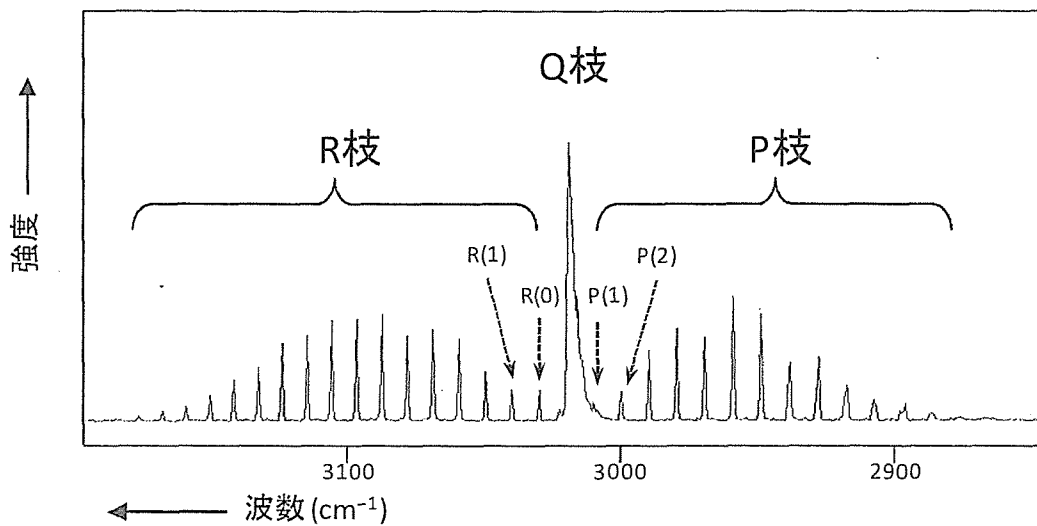


図1

調和振動子-剛体回転子モデルでは、振動-回転エネルギー $S(v, J)$ は、基本振動数 $\tilde{\nu}$ と回転定数 B を用いて、式(i)のように表される。ここで、 v と J は各々振動、回転の量子数である。また、エネルギーは cm^{-1} 単位で表してある。

$$S(v, J) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} + BJ(J + 1) \dots \dots \dots \text{(i)}$$

- (a) P 枝, Q 枝, R 枝の違いを、回転状態の量子数の変化に基づいて答えよ。
- (b) メタンの慣性モーメント I が以下の式で表されることを示せ。ただし、 m_{H} は水素原子の質量、 r は C-H 結合の距離とする。

$$I = \frac{8}{3}m_{\text{H}}r^2 \dots \dots \dots \text{(ii)}$$

(次頁へ続く)

(c) 図1の吸収線の読取り値は以下のようであった。

$$R(0) = 3029.12 \text{ cm}^{-1}, \quad R(1) = 3038.87 \text{ cm}^{-1}$$

これらの値からメタンの回転定数を求めよ。さらに、 $m_{\text{H}} = 1.01 \text{ g mol}^{-1}$ として、 r を求めよ。必要なら以下の物理定数を用いよ。

アボガドロ定数 $N_{\text{A}} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, ボルツマン定数 $k_{\text{B}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

(d) P 枝や R 枝の吸収線の強度分布が図1のようになるのはなぜか。球対称回転子の回転準位が $(2J + 1)^2$ に縮退することに注意し簡潔に答えよ。

(e) 式(i)によると、Q 枝は一本の吸収線となるはずだが、実際には、図のように広幅な吸収帯となって観測される。その理由を述べよ。

問2 以下の問いに答えよ。必要なら次の物理定数を用いよ。アボガドロ定数 $N_{\text{A}} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$, ボルツマン定数 $k_{\text{B}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

(1) 基本振動数が $\tilde{\nu}$ の調和振動子について、温度 T における振動の分配関数 $q_{\text{vib}}(T)$ が以下のように表されることを示せ。ただし、エネルギーは零点エネルギーから測ってある。また、 $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$ とする。

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta h c \tilde{\nu})} \quad \dots \dots \dots \text{(iii)}$$

(2) H_2O には3つの基準振動モードがあり、それぞれの波数は 3656.7 cm^{-1} , 1594.8 cm^{-1} , 3755.8 cm^{-1} である。600Kにおける H_2O 分子の振動の分配関数を計算せよ。

(3) 高温では、 $q_{\text{vib}}(T) = 1/\beta h c \tilde{\nu}$ と近似できる。これを使って、定容モル熱容量 $C_{\text{V,m}} = (\partial U / \partial T)_{\text{V}}$ への振動モードからの寄与 $C_{\text{V,m}}^{\text{vib}}$ が、高温では以下のように表されることを示せ。

$$C_{\text{V,m}}^{\text{vib}} = R \quad \dots \dots \dots \text{(iv)}$$

ここで、 R は気体定数である。ただし、内部エネルギー U は、絶対零度における内部エネルギー $U(0)$ とカノニカル分配関数 Q を使って、 $U = U(0) - (\partial \ln Q / \partial \beta)_{\text{V}}$ と表される。

(次頁へ続く)

(4) 図2は、二原子分子の定容モル熱容量 $C_{V,m}$ の温度依存性の概略である。以下の問いに答えよ。

(a) 前問(3)で用いた近似は、図中の θ_A と θ_B のいずれの温度以上で成立するか。その理由も簡潔に示せ。

(b) 図中の斜線の領域では結合の解離が起こる。さらに温度を上げていくと、最終的に $C_{V,m}$ が $3R$ となる。なぜ、このような値になるか答えよ。

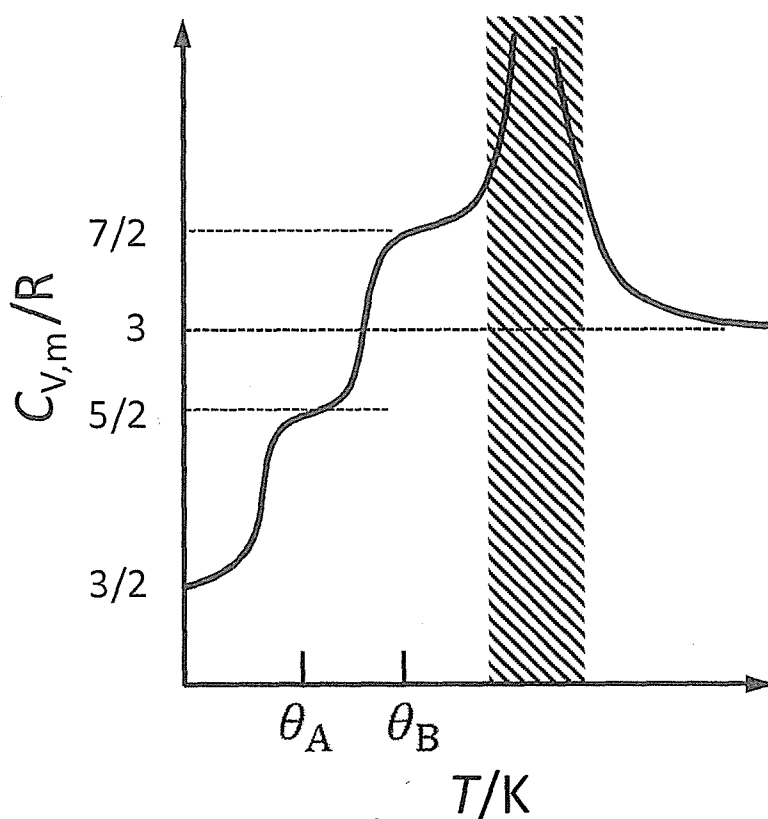
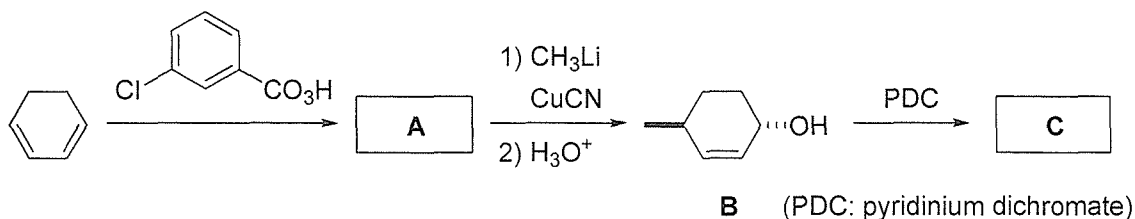


図2

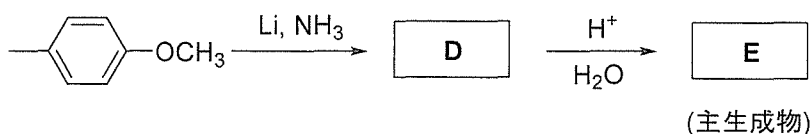
問題 II (100点) (選択問題)

問1 以下の問いに答えよ。

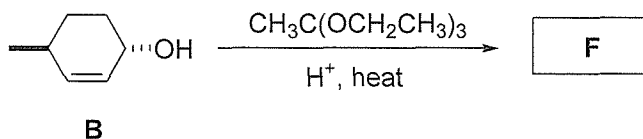
- (1) 化合物 **C** は, 1,3-cyclohexadiene より化合物 **A**, **B** を経て 3 段階で合成できる。空欄 **A**, **C** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。



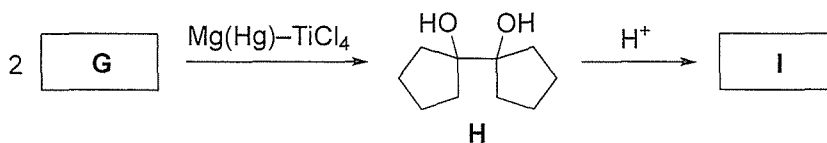
- (2) **C** の異性体である化合物 **E** は, 1-methoxy-4-methylbenzene より 2 段階で合成できる。空欄 **D**, **E** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。



- (3) 下記に示す **B** とオルトエステルとの反応により化合物 **F** が合成できる。化合物 **F** の構造式を立体化学がわかるように記せ。



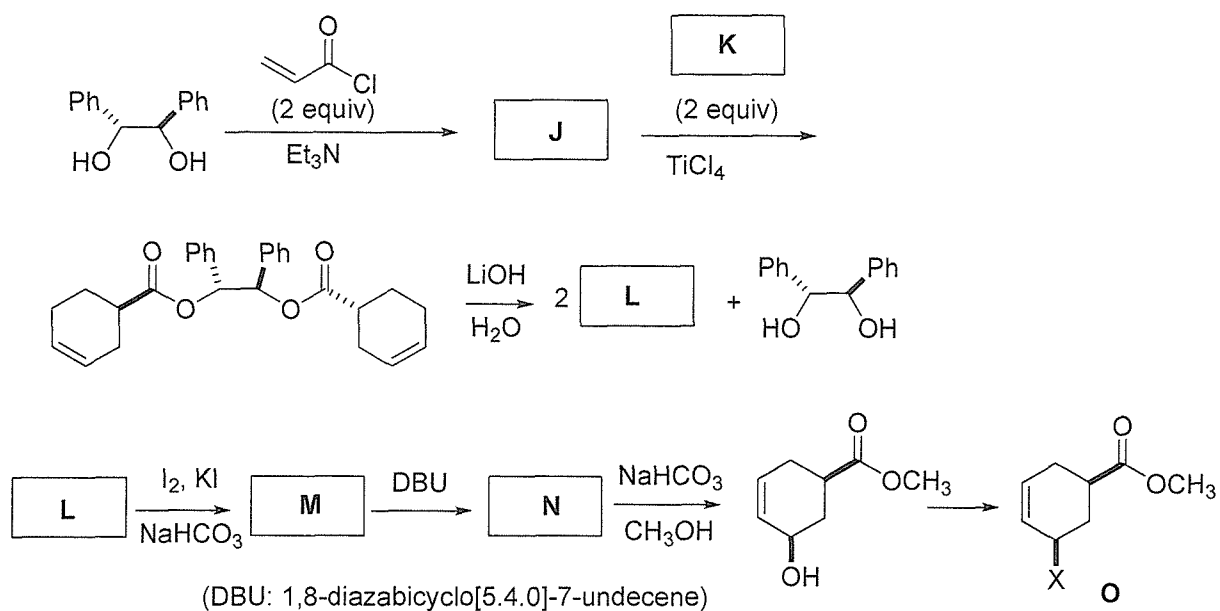
- (4) 下記の反応について、空欄 **G**, **I** に当てはまる適切な化合物の構造式を記せ。



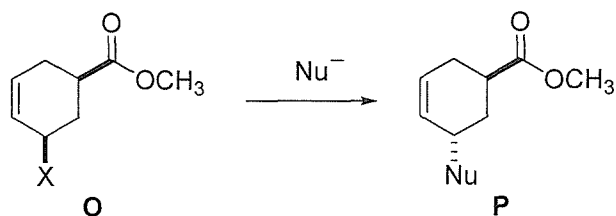
- (5) また, (4) の反応において化合物 **H** から **I** が生成する反応機構を, 電子の動きを示す曲がった矢印を用いて記せ。

(次頁へ続く)

問2 ある求核置換反応の立体化学を調べるために、次のような合成経路で光学活性化合物 **O** を合成した。以下の問いに答えよ。



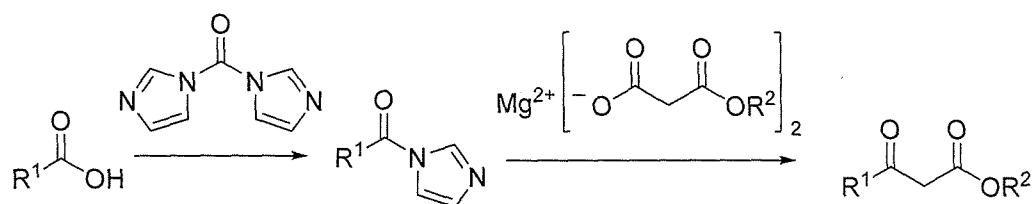
- (1) 化合物 **J** から **N** の構造式を立体化学がわかるように記せ。
- (2) 脱離基 **X** をもつ化合物 **O** に対して、 Nu^- を求核剤として求核置換反応を行ったところ、 X^- が脱離してトランス体の生成物 **P** が得られたが、光学純度が低下した。考えられる理由を述べよ。ただし、反応速度は Nu^- の濃度に比例して増加した。また、カルボニル基の α 炭素でのラセミ化はないものとする。



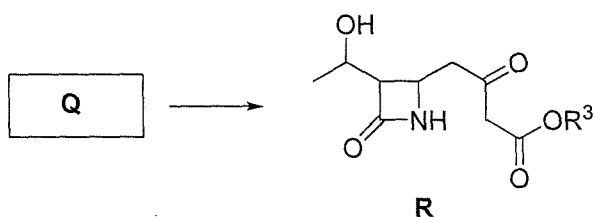
(次頁へ続く)

問3 炭素-炭素結合形成反応の一つであるエノラートの反応に関連して、以下の問いに答えよ。

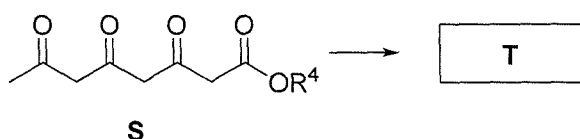
- (1) アジピン酸ジエチル ($C_2H_5OOC(CH_2)_4COOC_2H_5$) をエタノール中ナトリウムエトキシドとともに加熱すると、何が生成すると予想されるか、その構造式を記せ。
- (2) エステルからエステルエノラートを生成させるためにはナトリウムエトキシドのような強塩基が必要であるが、下式に示すような、マロン酸モノエステルマグネシウム塩を用いて中性に近い条件で同様の分子変換を行う方法が開発されている。1段階目および2段階目の反応の機構を電子の動きを示す曲がった矢印を用いて示せ。



- (3) 化合物 **R** は、ある抗生物質の合成中間体である。(2) で示した分子変換を使って化合物 **R** を合成するには、どのようなカルボン酸 **Q** を原料に用いればよいか、構造式で記せ。



- (4) 生体内で (2) の反応によく似た形式の反応を繰り返すことにより炭素鎖を伸長し、脂肪酸や芳香環をもつ化合物が生合成されている。次のトリケトエステル **S** が分子内で縮合反応を起こし、ケト-エノール互変異性を経るとベンゼン環を含む化合物 **T** が生成すると推定される。生成可能な **T** のうち一つを構造式で記せ。



問題 III (100点) (選択問題)

問1 d 金属錯体について以下の問いに答えよ。

(1) d 金属錯体の中心金属の電子構造は、結晶場理論あるいは配位子場理論を用いてうまく説明できる。

(a) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は常磁性, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ は反磁性を示す。この理由を結晶場理論にもとづいて説明せよ。

(b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ は異なる色を示し、その色は黄色、ピンク色のいずれかである。それぞれの錯体が示す色を記し、色が異なる理由を配位子場分裂パラメーターの大きさ (Δ_0) から説明せよ。ただし、黄色、ピンク色の補色は、それぞれ青紫色、緑色とする。

(c) 分光化学系列において $\text{NH}_3 < \text{CO}$ という関係が知られている。この関係を π 結合の効果から説明せよ。

(2) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ には、トランス異性体とシス異性体が存在する。

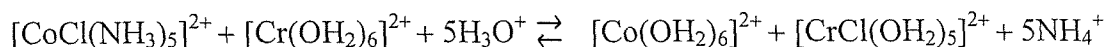
(a) それぞれの立体構造を描き、属する点群を記せ。なお、点群の帰属にあたっては NH_3 の水素は無視せよ。

(b) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の2つの NH_3 を段階的に Cl^- で置換した場合、*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ と *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ のいずれが生成しやすいか記せ。

(3) d 金属錯体の酸化還元反応について考える。

(a) d 金属錯体の酸化還元反応の一つの反応機構である内圏機構について、特徴を簡潔に説明せよ。

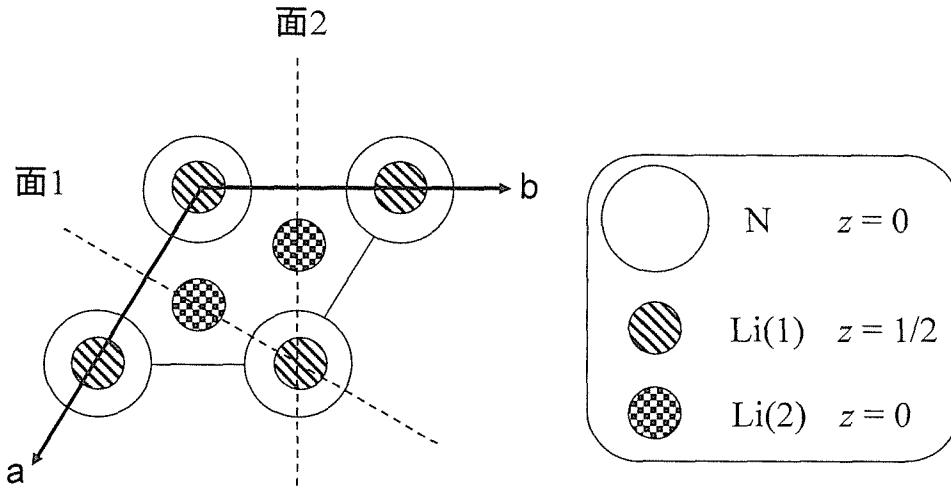
(b) 下の式で与えられる酸化還元反応が内圏機構で起こることを、「原料に $[\text{Co}^{36}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ を用いる実験」と「溶液に $^{36}\text{Cl}^-$ を加える実験」の2種類の実験で示すことができる。想定されるこの2種類の実験の結果を踏まえ、簡潔に説明せよ。



(次頁へ続く)

問2 以下の文章中の空欄〔あ〕～〔そ〕に適切な語句、記号、数字を入れよ。有効数字は全て3桁で答えよ。

Li_3N は六方晶系の結晶構造をとり、その単位格子を c 軸方向から見た投影図を下図に示す。ただし、図中の z は c 軸方向の位置を表し、 $0 \leq z < 1$ とする。また、丸印の大きさは各イオンの大きさには対応していない。



Li_3N は Li_2N 層と Li 層が c 軸方向に交互に積層した構造をとっているとみなすことができる。N 原子は 2 種類の異なる距離にある合計〔あ〕個の Li 原子によって配位されており、Li 層中の Li 原子は等しい距離にある〔い〕個の N 原子、 Li_2N 層中の Li 原子は等しい距離にある〔う〕個の N 原子によってそれぞれ配位されている。

c 軸 (主軸) は〔え〕回転軸であり、これに垂直で原点を通る〔お〕本の〔か〕回転軸が存在する。また、他の対称要素として、主軸を含む〔き〕枚の〔く〕に加えて、主軸に垂直な〔く〕がある。したがって、原点は点群〔け〕の対称性をもつ。

この単位格子において原子が最も多く存在する面をミラー指数 (hkl) で表すと、〔こ〕となる。また、図中に破線で示した面 1 と面 2 は、〔こ〕面と等価な面である。面 1 のミラー指数は、〔さ〕と表記される。

Li(1)-N 間距離を 0.194 nm、Li(2)-N 間距離を 0.213 nm とすると、単位格子の a 軸と c 軸の長さはそれぞれ〔し〕nm、〔す〕nm となり、単位格子の体積は〔せ〕 nm^3 となる。Li と N の原子量をそれぞれ 6.94 と 14.0、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とすると、 Li_3N の密度は〔そ〕 g cm^{-3} となる。

問題 IV (100点) (選択問題)

問1 機器分析について、以下の問いに答えよ。

- (1) サイズ排除クロマトグラフィーの原理と特徴を記せ。
- (2) 質量分析法におけるイオン化の方法を3つあげ、それぞれの原理と特徴を記せ。
- (3) 吸収分光分析で用いられるベールの法則について説明せよ。また、ベールの法則が成立しない場合、どのような原因が考えられるか。一つ例をあげて簡潔に説明せよ。

問2 以下の文章を読んで問いに答えよ。

溶液中の金属イオン M^{n+} を $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M$ の n 電子酸化還元反応 (M は金属固体) を利用して、電位規制クーロメトリーにより白金電極表面に電解析出させ定量する。溶媒や支持電解質などの他の化学種については電極反応が起こらないとする。電解中、溶液は攪拌されている。溶液の体積を V とする。 t を電解時間、 $t = 0$ を電解の開始時間とする。 M^{n+} の溶液中濃度 c は、 $t = 0$ において初期濃度 c_0 とする。

c は電極表面における{(あ) 酸化, 還元, 吸着, 脱離} 反応により減少することから、電解時間 t までに電解により消費された溶液中の M^{n+} の物質量 x は、

$$x = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

と書ける。したがって、 t までに要した電解電気量を q とすると、

$$q = -nF \boxed{\text{ア}} \quad (\text{ii})$$

となる。ここで F はファラデー定数である。

ネルンストの拡散層近似が成り立つとすると、電流 I は M^{n+} の溶液中濃度 c と表面濃度 c_s の差に比例する。すなわち、以下のように書ける。

$$I = -nFA m (c - c_s) \quad (\text{iii})$$

(次頁へ続く)

ここで A は電極表面積, m は M^{n+} の拡散係数や電極形状, 拡散層の溶液バルク側における対流などで決まる定数である。なお, 式(ii), (iii)では電極表面における {(i) 酸化, 還元, 吸着, 脱離} 反応による電気量および電流を正と定義している。

式(ii)において q を t で微分すると I になることから, その関係と式(iii)を用いて得られる c の t に対する常微分方程式は,

$$\frac{dc}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{iv})$$

この常微分方程式を上で与えた境界条件を用いて積分すると,

$$\ln[\boxed{\text{ウ}}] = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{v})$$

ここで, \ln は自然対数を意味する。

式(iii), (v)より,

$$I = (c_0 - c_s) \boxed{\text{オ}} \quad (\text{vi})$$

電解電気量 q の時間 t に対する依存性は,

$$q = (c_0 - c_s) \boxed{\text{カ}} \quad (\text{vii})$$

十分に {(う) 正, 負} 電位で電解を行うと, $c_s = 0$ であり, $t = \infty$ において電解は完全に進行する。 c_0 を, 全電解電気量 Q ($t = \infty$ における q) と他の定数を用いて表わすと,

$$c_0 = \boxed{\text{キ}} |Q| \quad (\text{viii})$$

であり, 電位規制クーロメトリーによる溶液中の金属イオン M^{n+} の定量が可能である。

- (1) 文中の (あ) ~ (う) にふさわしい語句を下線の候補の中から選び, 記せ。
- (2) 式中の空欄の ~ を埋めよ。
- (3) 電解を迅速に終了するために必要な実験上の工夫を 2 点, 挙げよ。

問題 V (100点) (選択問題)

問1 Polymerase chain reaction (PCR) 法に関する以下の問いに答えよ。

(1) 以下の空欄 ～ に適する語句を記入せよ。

PCR の代表的な反応サイクルは3つの過程から構成され、その反応溶液には , , , が含まれる。 は増幅対象となる二本鎖 DNA であり、反応サイクルの初期過程において 90 °C 付近での加熱により、一本鎖 DNA へと解離する。この二本鎖 DNA の解離は と呼ばれる。短い一本鎖 DNA である は、反応温度を 60 °C 付近に低下させると とハイブリッド二本鎖 DNA を形成する。この温度低下に伴うハイブリッド DNA の形成は と呼ばれる。その後、反応温度を 70 °C 付近に設定することにより、 が の 末端から DNA 合成を進める。この際に、 は DNA 合成の原材料として用いられる。この3段階の温度過程から成る反応サイクルを繰り返すことにより、途中で試薬を追加することなく、目的の DNA 断片が指数関数的に増幅される。

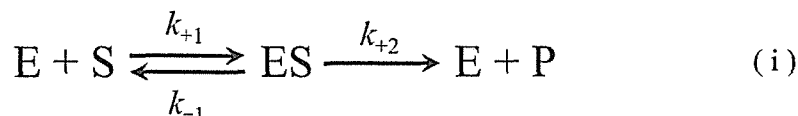
(2) に関して、DNA 増幅を成功させるために必要な条件を3つ挙げ、それぞれを簡潔に述べよ。

(3) PCR 法は、生体に感染したウイルスや病原菌の同定手段としても利用されている。同様の目的で用いられる他の手法には、抗体を用いた方法(抗体法)が存在する。これらの2つの方法を比較して、PCR 法の長所と短所をそれぞれ1つ挙げよ。

(次頁へ続く)

問2 酵素反応速度に関する以下の問いに答えよ。

酵素 E により進行する、基質 S から生成物 P への反応を考える。酵素反応の速度論的特性を説明するモデルとして、Michaelis と Menten らにより提唱された触媒反応の中間体 (ES 複合体) の存在を仮定する以下の反応モデルが知られている。このモデルは、厳密には逆反応の進行が無視可能な反応開始直後の状態を表している。



上記の反応モデルに対して (A) ES 濃度は基質濃度を大きく下回る、(B) ES 濃度は時間的に変化しない、という近似を用いることにより、酵素反応の初速度 V_0 を、いわゆる Michaelis-Menten 式で記述することが可能である。

- (1) 上記の仮定に基づいて、 V_0 を酵素活性部位の初期濃度 $[E]_0$ 、基質の初期濃度 $[S]_0$ および各反応速度定数 (k_{+1} , k_{-1} , k_{+2}) を用いて記述せよ。式の導出過程も示すこと。
- (2) Michaelis 定数 K_M は、反応速度が最大反応速度 V_{\max} の半分となるときの基質濃度と定義される。定常状態近似を用いて導出した (1) の式において、 K_M と V_{\max} はどう記述されるかを示せ。
- (3) 特定の酵素に対して可逆的に阻害作用を示す化合物 I を考える。化合物 I は基質のアナログ分子であり、その存在下で酵素は基質と結合するか (ES 複合体が形成される)、あるいは化合物 I と結合するが (EI 複合体が形成される)、化合物 I と基質 S の両方と同時に結合することはない (ESI 複合体は形成されない)。このような阻害形式の名称を答えよ。また化合物 I の添加条件下での見かけの Michaelis 定数 $K_M(\text{app})$ を、 K_M と EI 複合体の解離定数 K_i および化合物 I の濃度 $[I]$ を用いて表せ。

(次頁へ続く)

問3 タンパク質に関する以下の問いに答えよ。

(1) 以下の空欄 ① ~ ⑧ に適する数値または語句を記入せよ。

タンパク質は、① 種類のアミノ酸を基本構成単位として、それらが両末端間で ② 結合によって連結してできたポリマーである。ゲノムに存在する ③ が mRNA に転写され、コドン表に従って翻訳されたアミノ酸配列のことを、④ 構造と呼び、これが三次元的に折り畳まれて多様な機能を発現する。この立体構造中には部分的な規則構造である ⑤ や ⑥ が存在し、これらが密にパッキングされて天然のタンパク質構造となる。タンパク質はそれぞれ固有のアミノ酸配列をもつため、その大きさや電荷が異なるので、それを利用して分離精製される。幾つかのクロマトグラフィーによって精製されたタンパク質の純度は ⑦ を用いて確認される。⑦ にはそのタンパク質のおおよその分子量情報も含まれるが、正確な分子量は ⑧ によって決定される。

(2) アミノ酸の中には、様々な側鎖をもつものがある。

(a) 疎水性側鎖をもつアミノ酸の化学構造を1つ記せ。

(b) 酸性側鎖をもつアミノ酸の化学構造を1つ記せ。

(c) 塩基性側鎖をもつアミノ酸の化学構造を1つ記せ。

(d) 生理的条件において側鎖が負電荷をもちうるアミノ酸を挙げ、その解離平衡式を記せ。

(3) タンパク質加水分解酵素の活性中心によく見られるアミノ酸を1つ示し、その作用機序について具体的に説明せよ。

(4) タンパク質の三次元立体構造を安定化させる因子に関して、主なものを4つ挙げて、それぞれを簡潔に説明せよ。

問題 VI (100点) (選択問題)

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

生分解性プラスチックとして知られるポリ乳酸の主鎖が、微生物から分泌された酵素で分解される一次生分解反応を考える。一定時間が経過したとき、主鎖上の任意の繰り返し単位間で分解が起きる確率が q ($0 < q < 1$) であるとする。簡単のため、この値は分解される前の高分子の分子量や切断される主鎖の場所に依存しないものとする(ランダム分解)。また、分解前のポリ乳酸の分子量は十分大きいものとする(分子量は無限大とする)。このような条件の下で、分解によって k -mer ($1 \leq k < \infty$) を得る場合を考える。 k の平均値を求めるため、まず、連続する $k-1$ 個の結合が切断されず、その両端が切断される確率を考える。この確率は である。この結果に基づき、分解後に k -mer が得られる確率は、

$$P(k; q) = \text{ } / q \quad (i)$$

と書けることが Kuhn により示されている。また、 k の平均値の定義は $P(k; q)$ と k を用いて と表される。この定義に基づき k の平均値を計算すると となる。

(1) ポリ乳酸が乳酸に加水分解される反応を化学式で記せ。

(2) を q および k を用いて表せ。

(3) を $P(k; q)$ と k を用いて表せ。

(4) を求めよ。計算過程も記せ。ただし必要があれば

$$\sum_{n=1}^{\infty} x^n = \frac{x}{1-x}, \quad \sum_{n=1}^{\infty} nx^n = \frac{x}{(1-x)^2}, \quad \sum_{n=1}^{\infty} n^2 x^n = \frac{x(1+x)}{(1-x)^3}, \quad \sum_{n=1}^{\infty} n^3 x^n = \frac{x(1+4x+x^2)}{(1-x)^4}$$

(いずれも $|x| < 1$ のとき成立) を用いよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

図1は融液から徐冷したポリ乳酸を 10 K min^{-1} で昇温したときの DSC (differential scanning calorimetry) 曲線を模式的に示したものである。温度 T_1 付近のピーク、 T_2 付近のピークに対応するエンタルピー変化はそれぞれ 9.0 J g^{-1} および 27 J g^{-1} であった。ここで、100% 結晶化したポリ乳酸の結晶融解エンタルピーは 90 J g^{-1} とする。

試料が平衡状態にあれば $T_1 = T_2$ となる。この温度は D と呼ばれ、 T_m^0 で表される物質定数である。しかし現実には① $T_2 < T_m^0$ であり、また $T_1 < T_2$ である。そこで② T_m^0 を決めるため、異なる冷却条件で作製された試料に対して実験を行った。

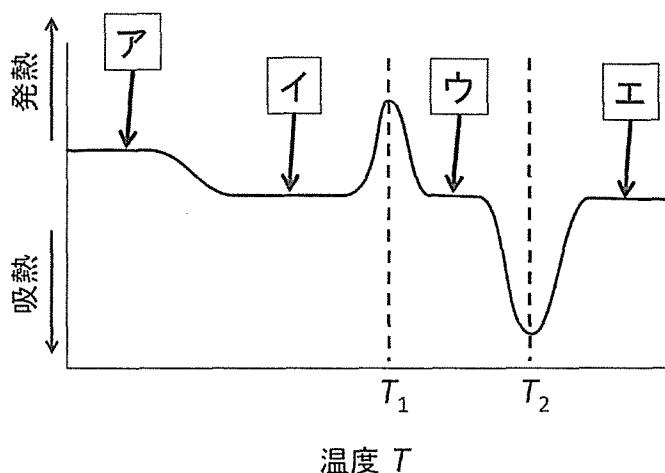


図1

- (1) 図1のアからエで示されたそれぞれの温度でポリ乳酸がどのような状態にあるか、1～2行程度で説明せよ。
- (2) 図1のアからエで示されたそれぞれの温度における結晶化度を計算せよ。
- (3) Dに該当する語句を記せ。
- (4) 下線部①について、結晶性高分子で一般に $T_2 < T_m^0$ となる理由を述べよ。
- (5) 下線部②について、様々な冷却条件で作製された試料を用いる理由を述べよ。
- (6) 下線部②について、 $T_1 = 406\text{ K}$ のとき $T_2 = 442\text{ K}$ 、 $T_1 = 399\text{ K}$ のとき $T_2 = 441\text{ K}$ であった。これらの値および Hoffman-Weeks の関係式 ($T_2 = a + bT_1$; a, b は定数) を用いて T_m^0 を求めよ。
- (7) T_m^0 を融解エンタルピー ΔH および融解エントロピー ΔS で表せ。

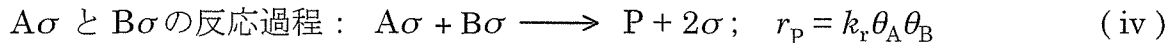
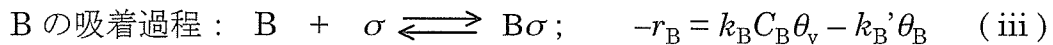
問題 VII (100点) (選択問題)

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

固体触媒表面で進行する以下の反応の速度式を考える。



この反応では、反応原料である A と B が固体触媒上の吸着サイト σ に吸着して $A\sigma$ および $B\sigma$ になり、それらが反応して P と 2σ を生成する。A および B のモル濃度を C_A, C_B とし、A および B が吸着しているサイトの割合をそれぞれ θ_A, θ_B 、空のサイトの割合を θ_v とすると、素反応となる過程とその速度は、



$-r_A, -r_B$: 単位触媒表面積当たりの A および B の正味の吸着速度 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

r_P : 単位触媒表面積当たりの $A\sigma$ と $B\sigma$ が反応する速度 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

$k_A, k'_A, k_B, k'_B, k_r$: 速度定数

と表わせる。A および B については、吸着平衡が成り立っているとする。

(1) θ_v を速度定数 ($k_A, k'_A, k_B, k'_B, k_r$) および各成分の濃度 (C_A, C_B) のみを用いて表わせ。

(2) 反応 (i) の単位触媒表面積当たりの反応速度 r が、以下の式で表わせることを示せ。ただし、 $K_1 = k_A/k'_A, K_2 = k_B/k'_B$ である。

$$r = \frac{k_r K_1 K_2 C_A C_B}{(1 + K_1 C_A + K_2 C_B)^2} \quad (\text{v})$$

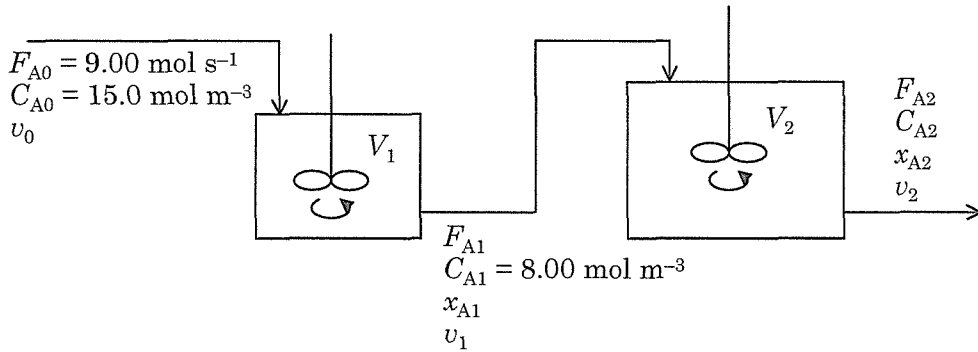
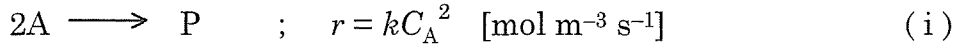
(3) $K_1 = K_2 = 1 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ とする。 $C_A \ll C_B, C_A \gg C_B$ のそれぞれの場合において r は C_A に対してどのように変化するか。{正比例する, 反比例する, 依存しない} のうちから最も近いものを選び、理由とともに答えよ。

(4) ある温度において、 $C_A = C_B$ として r を測定したところ、ある濃度範囲では r は A の濃度に依存せず、一定値となった。このように r が一定値をとる理由について、上に示した反応機構を考慮に入れて説明せよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。理想気体の法則が成り立つとする。なお、解答に際しては、計算過程を明記すること。

以下に示す気相反応を、等温等圧に保たれた連続槽型反応器（完全混合流れ反応器）2台を直列に接続して実施する。



r : 反応速度 $[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$, k : 反応速度定数 $[\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$,
 C_A : A のモル濃度 $[\text{mol m}^{-3}]$, v : 反応ガスの体積流量 $[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$
 F_A : A の物質流量 $[\text{mol s}^{-1}]$

$\left[\begin{array}{l} C_A, v, F_A \text{ の添え字 } 0, 1, 2 \text{ は, } 1 \text{ 台目の反応器入口および出口,} \\ 2 \text{ 台目の反応器出口における反応温度での値を指す。} \end{array} \right]$

$$x_{A1} = (F_{A0} - F_{A1})/F_{A0}, \quad x_{A2} = (F_{A0} - F_{A2})/F_{A0}$$

原料ガスは、A と不活性成分 I を等モル含んでおり、 $C_{A0} = 15.0 \text{ mol m}^{-3}$ である。この原料ガスを、 $F_{A0} = 9.00 \text{ mol s}^{-1}$ で 1 台目の反応器（体積 $V_1 = 12.0 \text{ m}^3$ ）に供給したところ、 $C_{A1} = 8.00 \text{ mol m}^{-3}$ であった。

- (1) v_1/v_0 を x_{A1} の関数として表わせ。
- (2) x_{A1} を計算せよ。
- (3) k を計算せよ。
- (4) $x_{A2} = 0.800$ としたい。2 台目の反応器の体積 V_2 を求めよ。