

平成 2 8 年 度

受 験 番 号

# 化学システム工学専攻

( 専門科目(修士) )

平成 2 7 年 9 月 1 日 ( 火 ) 9 : 0 0 ~ 1 2 : 0 0

【出題】以下の 7 問題中より 4 問題を選択して解答せよ。

問題番号	科目名	ページ
第 1 問	物理化学 1	1 ~ 2
第 2 問	物理化学 2	3 ~ 4
第 3 問	無機化学	5 ~ 6
第 4 問	有機化学	7 ~ 8
第 5 問	化学工学 1	9 ~ 10
第 6 問	化学工学 2	11 ~ 12
第 7 問	化学数学	13 ~ 14

【注意】

1. 解答用紙を 6 枚、計算用紙を 2 枚、配布する。1 問につき 1 枚の解答用紙を使用せよ。解答用紙の表面で足りない場合は裏面にまたがって解答してもよい。なお、第 5 問・第 6 問については、専用の解答用紙を用いよ。
2. 監督者の指示のあるまで問題を見ないこと。
3. 6 枚全ての解答用紙に受験番号を記入すること。氏名を書いてはならない。問題冊子、計算用紙および使用しない解答用紙にも受験番号を記すこと。
4. 選択する問題への解答用紙には、その問題番号を記入すること。たとえ白紙解答の場合も同様である。
5. 選択した 4 つの問題番号を、問題選択票に記入せよ。この問題選択票に記入した問題のみが採点の対象となる。
6. 問題冊子、計算用紙のいずれも持ち帰ってはならない。

# 第1問 (物理化学1)

非膨張仕事をしない一定組成の閉鎖系では次の関係式が成立する。

$$dG_m = V_m dp - S_m dT \quad [1]$$

ここで  $G_m, V_m, S_m$  は順にモルギブズエネルギー、モル体積、モルエントロピーであり、 $p$  と  $T$  は圧力と温度である。また理想気体 A の化学ポテンシャル  $\mu_A$  は式 [2]、理想溶液中の溶媒 B の化学ポテンシャル  $\mu_B$  は式 [3] で表される。

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{p_A}{p^\circ} \quad [2]$$

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B \quad [3]$$

ここで  $\mu_A^\circ$  は圧力  $p^\circ$  ( $\equiv 101325 \text{ Pa}$ ) における気体 A の化学ポテンシャル、 $p_A$  は A の分圧であり、 $\mu_B^*$  は純溶媒 B の化学ポテンシャル、 $x_B$  は溶液中の B のモル分率である。

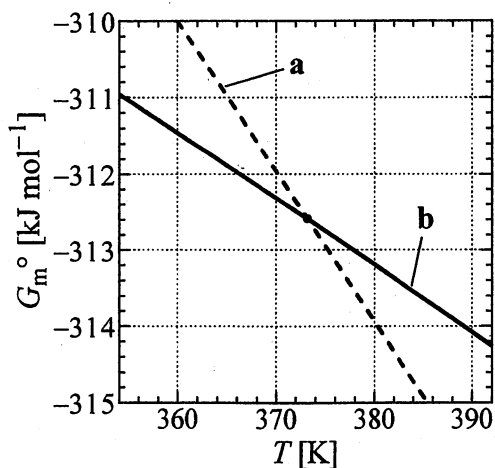


図1

図1は純粋な水と水蒸気の圧力  $p^\circ$  におけるモルギブズエネルギーの温度変化を示している。 $p^\circ$  における水の沸点  $T_b$  は  $373.15 \text{ K}$  であり、この温度における蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  は  $40.656 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。以下の間に答えよ。以下では気体は理想気体であり、溶液は理想溶液であるものとし、必要であれば次の数値を用いよ。

$$R(\text{気体定数}) = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{原子量}) \text{ H:1.008, C:12.01, O:16.00}$$

(1) 図1の線 a, b のどちらが水でどちらが水蒸気か。根拠を示した上で答えよ。

(2) 図の温度範囲では a, b は直線とみなすことができる。二つの直線の傾きの差と

水の蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$  の関係式を導け。

- (3) 水蒸気の圧力が変化すると、その化学ポテンシャルは式 [2] に従って変化する。  
圧力が  $0.900 p^\circ$  のときの水の沸点を計算せよ。液体の水の化学ポテンシャルの  
圧力変化は無視せよ。
- (4) 溶質を水に溶解すると、水の化学ポテンシャルは式 [3] に従って変化する。  
5.00 wt% のグルコース ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 水溶液の沸点  $T_b'$  と純水の沸点  $T_b$  の差  
 $\Delta T_b = T_b' - T_b$  を計算せよ。
- (5) 浸透圧は式 [3] による化学ポテンシャルの変化を式 [1] の右辺第一項が補償する  
ことによって発生する。298 K における 0.100 wt% のグルコース水溶液の浸透圧  
を求めよ。溶液の密度は  $1.00 \text{ kg dm}^{-3}$  である。

## 第2問 (物理化学2)

エチレン (図1) およびナフタレン (図2) に関して以下の問に答えよ。

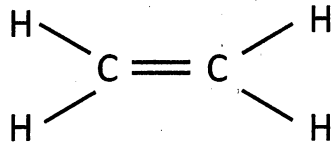


図1

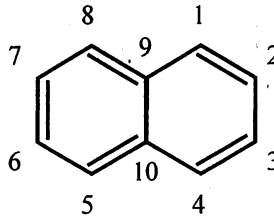


図2

- (1) エチレンおよびナフタレンのすべての対称要素とその数をそれぞれ示せ。
- (2) エチレンおよびナフタレンがそれぞれどのような点群に属するか示せ。
- (3)  $\pi$  電子系について、その電子状態を  $\pi$  電子のみを考慮したヒュッケル法によって考える。クーロン積分を  $\alpha$ 、重なり積分は全てゼロとし、共鳴積分  $\beta$  は隣接原子間のみを考慮する。エチレンの永年行列式を書け。
- (4) エチレンの永年方程式を解き、軌道エネルギーと対応する分子軌道係数を求めよ。
- (5) エチレンの基底状態における全  $\pi$  電子エネルギーを求めよ。
- (6) ナフタレンに関する永年方程式を解くと、軌道エネルギー  $\varepsilon$  と対応する分子軌道係数が表1のように求まる。

表1 ナフタレンの軌道エネルギーと分子軌道係数.

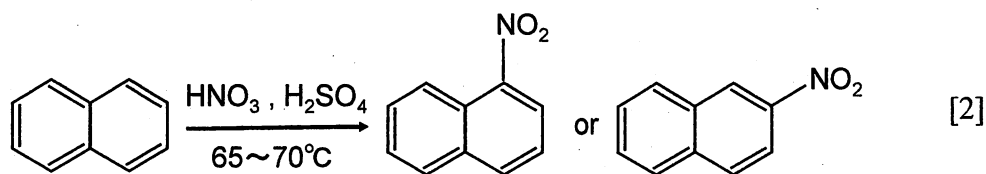
	$\varepsilon$	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_4$	$\phi_5$	$\phi_6$	$\phi_7$	$\phi_8$	$\phi_9$	$\phi_{10}$
$\Psi_1$	$\alpha+2.303\beta$	0.301	0.231	0.231	0.301	0.301	0.231	0.231	0.301	0.461	0.461
$\Psi_2$	$\alpha+1.618\beta$	0.263	0.425	0.425	0.263	-0.263	-0.425	-0.425	-0.263	0.000	0.000
$\Psi_3$	$\alpha+1.303\beta$	0.400	0.174	-0.174	-0.400	-0.400	-0.174	0.174	0.400	0.347	-0.347
$\Psi_4$	$\alpha+1.000\beta$	0.000	0.408	0.408	0.000	0.000	0.408	0.408	0.000	-0.408	-0.408
$\Psi_5$	$\alpha+0.618\beta$	0.425	0.263	-0.263	-0.425	0.425	0.263	-0.263	-0.425	0.000	0.000
$\Psi_6$	$\alpha-0.618\beta$	0.425	-0.263	-0.263	0.425	-0.425	0.263	0.263	-0.425	0.000	0.000
$\Psi_7$	$\alpha-1.000\beta$	0.000	0.408	-0.408	0.000	0.000	-0.408	0.408	0.000	-0.408	0.408
$\Psi_8$	$\alpha-1.303\beta$	0.400	-0.174	-0.174	0.400	0.400	-0.174	-0.174	0.400	-0.347	-0.347
$\Psi_9$	$\alpha-1.618\beta$	0.263	-0.425	0.425	-0.263	0.263	-0.425	0.425	-0.263	0.000	0.000
$\Psi_{10}$	$\alpha-2.303\beta$	0.301	-0.231	0.231	-0.301	-0.301	0.231	-0.231	0.301	-0.461	0.461

ここで、 $\phi_i$ は図2に示すようにナフタレンの各炭素原子に番号をつけた際の炭素原子  $i$  の原子軌道、 $\Psi_j$ はナフタレンの  $j$  番目の分子軌道である。ナフタレンの基底状態における全  $\pi$  電子エネルギーを求めよ。また、ナフタレンとエチレン 5 分子との全  $\pi$  電子エネルギーを比較し、その差の意味を述べよ。

- (7) 炭素原子  $k$  の  $\pi$  電子密度  $P_{kk}$  は、電子占有数  $n_j$  (分子軌道  $\Psi_j$  を占有している電子数で、0 か 1 か 2 をとる) を用いて、式[1]のように定義される。ここで  $C_{jk}$  は分子軌道  $\Psi_j$  における炭素原子  $k$  の分子軌道係数である。ナフタレンの炭素原子 1 および炭素原子 2 の  $\pi$  電子密度  $P_{11}$ 、 $P_{22}$  を求めよ。

$$P_{kk} = \sum_j C_{jk}^2 n_j \quad [1]$$

- (8) 濃硫酸中でナフタレンに濃硝酸を反応させると、ニトロニウムイオン  $\text{NO}_2^+$  が生じ、式[2]のようにナフタレンのニトロ化反応が起こる。ニトロ化は 1 位と 2 位のどちらで優先的に起こるか。またその理由を説明せよ。



### 第3問 (無機化学)

(1) 酸の強さに関する以下の問に答えよ。

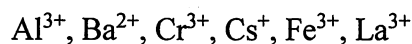
- i)  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$  をブレンステッド酸の強さの順に並べ、その理由を簡潔に説明せよ。
- ii)  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  をブレンステッド酸の強さの順に並べ、その理由を簡潔に説明せよ。

(2) 以下の問に答えよ。

- i) 六配位正八面体錯体において、低スピン状態と高スピン状態の両方をとることが可能なすべての d 電子数を列挙せよ。また、それぞれ低スピン状態と高スピン状態の電子配置を図示せよ。
- ii) スピントロスオーバー錯体について、50 字程度で説明せよ。

(3) 金属イオン半径に関する以下の問に答えよ。

- i) 次の金属イオンをイオン半径が小さい順に並べよ。



- ii) 原子番号 72 であるハフニウムイオン ( $\text{Hf}^{4+}$ ) の半径は 84 pm であり、第 5 周期同族の原子番号 40 のジルコニウムイオン ( $\text{Zr}^{4+}$ ) の半径 87 pm よりも小さい。この理由を説明せよ。

(4) 固体 X、Y の融点はそれぞれ 900 °C、1200 °C である。組成 X 60 mol% - Y 40 mol%、温度 600 °C には共晶点がある。また、X には Y が固溶し、共晶温度で固溶度が最大 10 mol% となる。ただし、Y には X は固溶しない。以下の問に答えよ。

- i) この系の組成-温度状態図を図示せよ。
- ii) X 及び Y の組成がそれぞれ 50 mol% の融液を冷却するとき生じる現象について説明せよ。

(5) 以下の問に答えよ。

- i) 表1のデータを用いて、金属元素Aと酸素に関する以下の反応[1]の標準エンタルピー変化  $\Delta_r H^\circ$  を計算せよ。



表1. A, O の各種物性値

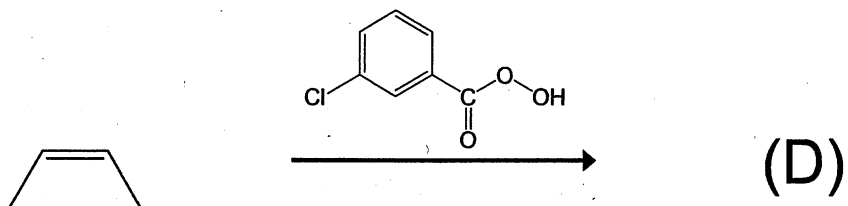
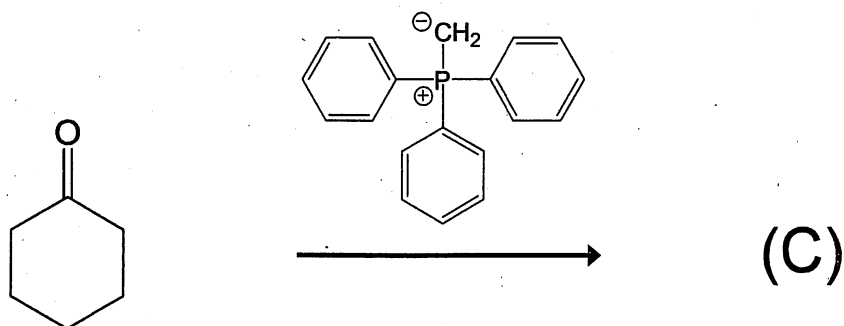
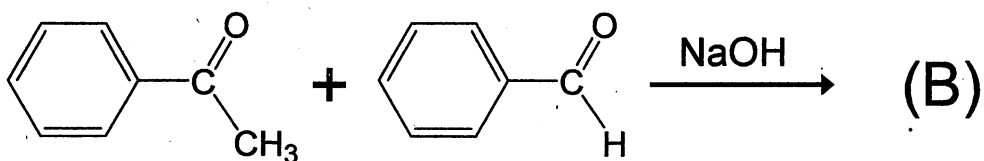
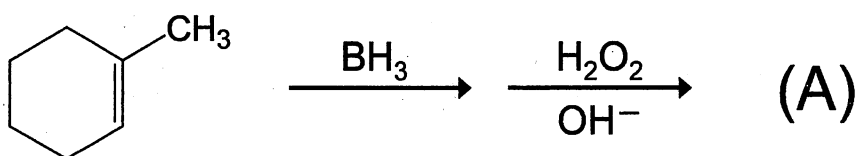
金属Aの蒸発エンタルピー	430 kJ mol <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> 分子の解離エネルギー	249 kJ mol <sup>-1</sup>
AO(s)の標準生成エンタルピー	240 kJ mol <sup>-1</sup>
A原子の第一イオン化エンタルピー	737 kJ mol <sup>-1</sup>
A原子の第二イオン化エンタルピー	1753 kJ mol <sup>-1</sup>
O原子の第一電子親和力	142 kJ mol <sup>-1</sup>
O原子の第二電子親和力	-780 kJ mol <sup>-1</sup>

- ii) 酸化物AOは塩化ナトリウム構造を有し、その格子定数は0.419 nmであるとする。粉末X線回折パターンにみられるピークの面間隔  $d$  が0.147 nmであった場合、この格子面のミラー指数を求めよ。

## 第4問 (有機化学)

I. 2,3,4-トリヒドロキシブタナールの全ての立体異性体を、Fischer 投影式を用いて表せ。

II. 以下の反応において、主生成物である(A)~(D)の構造式を示せ。必要に応じて立体化学を明示し、それが生じる機構を説明せよ。





III. NMR に関する以下の問に答えよ。

- (1) 分子式  $C_6H_{12}$  をもつ化合物の構造について、室温の  $^1H$  NMR で 1 本の一重線ピークのみを示す構造異性体を全て書け。また、これらの構造異性体を区別するために  $^{13}C$  NMR を測定したとき、得られるスペクトルの違いについて述べよ。
- (2) 分子式  $C_{10}H_{12}O_2$  をもつ化合物について、 $^1H$  NMR スペクトルで 7.93 ppm (2H, d), 6.91 ppm (2H, d), 3.84 ppm (3H, s), 2.93 ppm (2H, q), 1.20 ppm (3H, t) のピークが得られた。ただし、2H, 3H はピークの相対強度、s, d, t, q はそれぞれ一重線、二重線、三重線、四重線を示す。3.84 ppm (3H, s) のピークがメトキシ基に起因することが分かっている。
- 7.93 ppm (2H, d), 6.91 ppm (2H, d) のピークから推測される部分構造を、理由とともに述べよ。
  - 2.93 ppm (2H, q), 1.20 ppm (3H, t) のピークから推測される部分構造を、理由とともに述べよ。
  - この化合物の構造を示せ。

## 第5問 (化学工学1)

解答には第5問用解答用紙を用いよ。

物質A→生成物という密度一定の液相反応があり、図1に示すように、物質Aの消費速度  $r_A$  は物質Aの濃度  $C_A$  に特徴的な依存性をもつ。

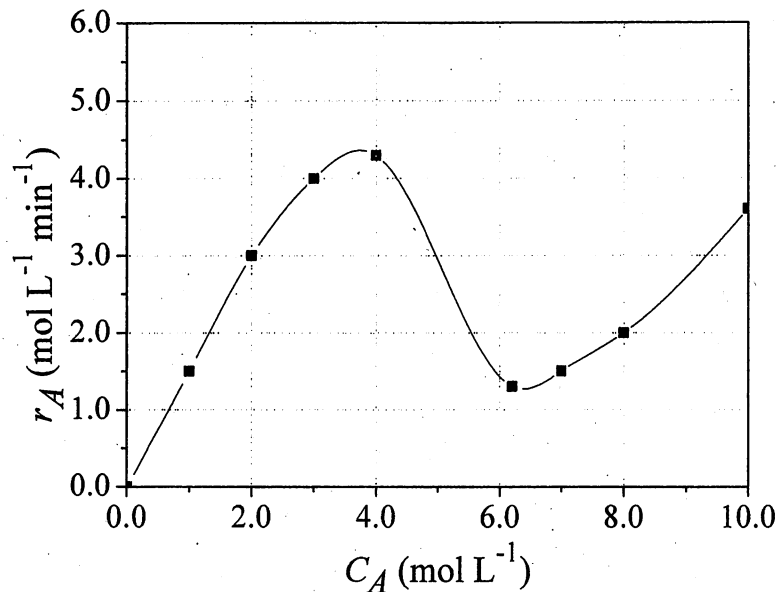


図1

- (1) 連続槽型反応器 (CSTR) の設計方程式から、 $r_A$  と  $C_A$  の関係を示す操作線を表す式を導け。ここで、物質Aの入口濃度を  $C_{A0}$ 、入口体積流量を  $v_0$ 、CSTRの容積を  $V$  とし、空間時間  $\tau$  は、 $\tau = V/v_0$  であることを用いよ。
- (2) 容積が 5.0 L の1個の CSTR を考える。物質Aの入口濃度は  $C_{A0} = 4.0 \text{ mol L}^{-1}$ 、入口モル流量は  $F_{A0} = 10 \text{ mol min}^{-1}$  であり、 $r_A = 1.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  である。  
第5問用解答用紙の図Iに操作線を書込み、物質Aの出口濃度を求めよ。
- (3) 反応器1と反応器2の2個の CSTR を考え、反応器1の容積は  $V_1 = 10 \text{ L}$ 、反応器2の容積は  $V_2 = 20 \text{ L}$  とする。2個の反応器を直列につなぐ以下の2つの場合について、第5問用解答用紙の図IIにそれぞれの場合の操作線を書込み、物質Aの最終出口濃度を求めよ。ここで、物質Aの最初の反応器の入口濃度は  $C_{A0} = 10 \text{ mol L}^{-1}$ 、

入口モル流量は  $F_{A0} = 100 \text{ mol min}^{-1}$  である。

i) 反応器 1 → 反応器 2

ii) 反応器 2 → 反応器 1

## 第6問 (化学工学2)

解答には第6問用解答用紙を用いよ。

(1) 図1のA点の組成にあるベンゼン-トルエンの2成分の混合液を、常に内部の圧力が標準圧力に保たれる容器に入れ、加熱し温度を上昇させる。

- i) 気相が出現するときの容器内部の温度と、出現した気相におけるベンゼンのモル分率はいくらか。
- ii) i)の状態からさらに加熱して温度を上昇させる時、気相のベンゼンのモル分率はどのように変化するか。

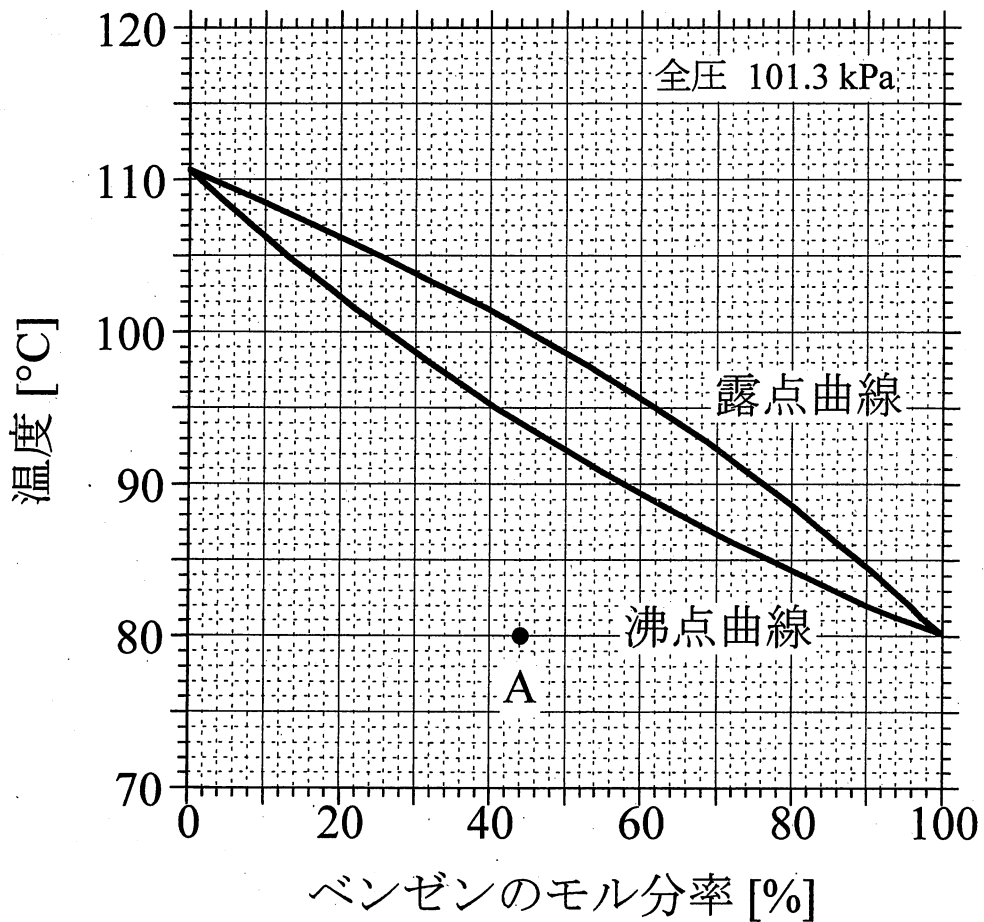


図1 ベンゼン-トルエン系の沸点-組成曲線

(2) ベンゼン 35 mol%、トルエン 65 mol%の混合液を、その沸点まで加熱して多段蒸留塔へ  $100 \text{ mol s}^{-1}$  で供給し、塔頂からベンゼン 90 mol%の留出液、塔底からトルエン 90 mol%の缶出液を得たい。標準大気圧下、還流比 2.0 で操作するとき、i) 留出液の流量、ii) 缶出液の流量、iii) 所要理論段数、および iv) 原料供給段を、第6問用解答用紙中の図 I を使用して求めよ。図 I はベンゼン-トルエン系の気液平衡線図である。なお蒸留塔の各段は気液平衡状態にあるとする。

(3) 2成分からなる混合液が理想溶液とみなせるとき、この混合液を多段蒸留する際の最小理論段数  $N_m$  は、式[1]の Fenske の式を用いて求めることができる。最小理論段数について 30 字程度で説明し、Fenske の式を導出せよ。なお蒸留塔の各段は気液平衡状態にあるとする。

$$N_m + 1 = \frac{\log \left[ \left( \frac{x_D}{1-x_D} \right) \left( \frac{1-x_W}{x_W} \right) \right]}{\log \alpha_{av}} \quad [1]$$

ここで、 $x_D$  および  $x_W$  はそれぞれ留出液中および缶出液中の低沸点成分のモル分率、 $\alpha_{av}$  は平均の比揮発度である。

## 第7問 (化学数学)

I. 薬物を経口投与した後の血中濃度について、図1に示すコンパートメントモデルで考える。薬物を経口投与すると、一旦消化管区画に滞留し、血液区画に吸収され、徐々に体外に排出される。時刻  $t$  における薬物の消化管内濃度を  $C_a$ 、血中濃度を  $C$  とすると、以下の微分方程式[1]および[2]が成り立つ。 $k_a$ は吸収の速度定数、 $k_e$ は排出の速度定数であり、 $k_a > k_e > 0$ である。

$$\frac{dC_a}{dt} = -k_a C_a \quad [1]$$

$$\frac{dC}{dt} = k_a \frac{V_a}{V} C_a - k_e C \quad [2]$$

体内に薬物は存在しない状態で、時刻  $t=0$  h で薬物を  $q_0$  [mg] 経口投与する。経口投与から消化管区画までの時間遅れはないものとし、薬物は各区画内では常に一様に分布するものとする。以下の小問に答えよ。

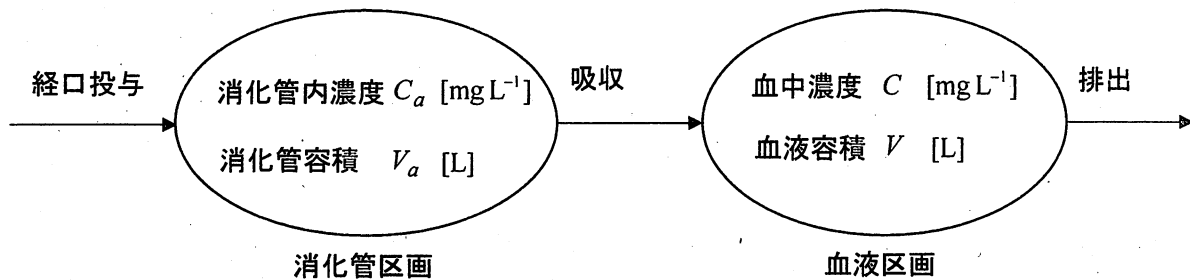


図1：経口投与のコンパートメントモデル。

- (1) 消化管内濃度  $C_a$  の一般解を求め、消化管内濃度  $C_a$  の時間変化を図示せよ。
- (2) 血中濃度  $C$  の一般解を求めよ。
- (3) 血中濃度  $C$  が最大になる時刻  $t_{\max}$ 、および最大血中濃度  $C_{\max}$  を求め、血中濃度  $C$  の時間変化を図示せよ。

II. 標準正規分布  $N(0,1^2)$  の確率密度関数  $f(x)$ 、および分布関数  $F(x)$  は、以下の式[3] および[4]で表される。以下の小問に答えよ。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad [3]$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(s) ds \quad [4]$$

- (1) 確率変数  $x$  が標準正規分布に従うとき、確率変数  $y = x^2$  が従う確率密度関数  $h(y)$  を求めよ。式[5]の関係から  $y$  の分布関数  $F(y)$  を求め、分布関数  $F(y)$  を微分するとよい。ここで、 $P\{A\}$  は事象  $A$  が起こる確率を表す。

$$P\{y \leq t\} = P\{-\sqrt{t} \leq x \leq \sqrt{t}\} \quad (t \geq 0) \quad [5]$$

- (2) 独立な確率変数  $x, y$  の確率密度関数をそれぞれ  $f_1(x), f_2(y)$  とすると、確率変数  $u = x + y$  の確率密度関数  $f_3(u)$  は、式[6]に示すように、それぞれの確率密度関数の畳み込み積分で与えられる。

$$f_3(u) = \int_{-\infty}^u f_1(s) f_2(u-s) ds \quad [6]$$

確率変数  $x_1, x_2$  が独立に標準正規分布に従うとき、式[6]を用いて、確率変数  $z = x_1^2 + x_2^2$  が従う確率密度関数  $g(z)$  を求めよ。

## A 群

以下の3つの質問の中から1つを選び、1分程度で答えよ。

- 希土類元素の特徴や応用例について知るところを述べよ。
- 拡散に関する Fick の法則について説明せよ。
- ギブズエネルギーの定義を示し、化学変化などの例を用いて、その物理的意味を説明せよ。



## B 群

以下の3つの質問の中から1つを選び、1分程度で答えよ。

- 都市部のヒートアイランド現象について知るところを述べよ。
- 熱エネルギーの効率的な利用方法について知るところを述べよ。
- 熱移動の3つのメカニズムを説明せよ。