

平成 2 9 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 8 年 8 月 3 0 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 5 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 問については、第 5 問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. 5 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)

I. 系が外界と熱をやりとりし、準静的に変化する過程を考える。気体定数は  $R$  とする。

(1) 1モルの単原子理想気体を、初期温度  $T$ 、圧力  $p$  一定で体積を  $V_1$  から  $V_2 (V_2 = 2V_1)$  へと変化させたとき、内部エネルギー変化  $\Delta U$ 、エンタルピー変化  $\Delta H$ 、エントロピー変化  $\Delta S$  を、 $p$ 、 $V_1$ 、 $T$ 、 $R$  で表せ。

(2) 内燃機関のひとつであるガソリンエンジンは、状態1 ( $p_1, V_1, T_1$ )、状態2 ( $p_2, V_2, T_2$ )、状態3 ( $p_3, V_3, T_3$ )、状態4 ( $p_4, V_4, T_4$ )の間をそれぞれ断熱圧縮 (状態1  $\rightarrow$  2)、等積加熱 (状態2  $\rightarrow$  3)、断熱膨張 (状態3  $\rightarrow$  4)、等積冷却 (状態4  $\rightarrow$  1) で1サイクルするオットーサイクルとして扱われる。一方、カルノーサイクルは、断熱圧縮 (状態1  $\rightarrow$  2)、等温加熱 (状態2  $\rightarrow$  3)、断熱膨張 (状態3  $\rightarrow$  4)、等温冷却 (状態4  $\rightarrow$  1) で1サイクルする。オットーサイクルとカルノーサイクルの  $p$ - $V$  線図をそれぞれ作図せよ。

(3) それぞれのサイクルの熱効率を  $T_1 \sim T_4$  で表せ。ただしこれら熱サイクルの間、気体の比熱は一定であるとする。

II. 温度  $T$  の熱平衡状態にある孤立した多粒子系において、個々の粒子のエネルギー  $E$  の分布はボルツマン分布に従うものとし、ボルツマン定数を  $k_B$  とする。

(1) 図1のように、個々の粒子のエネルギーは、 $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$  の4つの値をとりうるものとする ( $\varepsilon > 0$ )。それぞれの状態の多重度は、 $g(0) = 1, g(\varepsilon) = 2, g(2\varepsilon) = 3, g(3\varepsilon) = 4$  である。粒子のエネルギーが  $\varepsilon$  である確率を  $P_1$ 、 $2\varepsilon$  である確率を  $P_2$  とする。 $P_1/P_2$  を示せ。

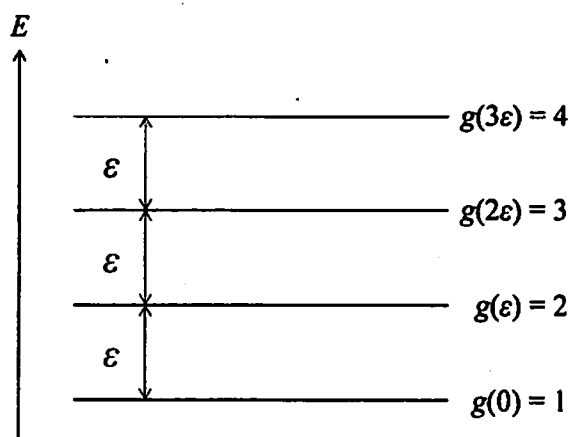


図1

(2)  $N$  個の粒子からなる系を考える。各粒子は、エネルギー  $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon \dots$  の無限個の状態をとり、各状態の多重度は1とする。このとき系の内部エネルギー  $U$  は集合分配関数  $Z$  および  $k_B$  を用いて以下の式で表される。 $U$  を、 $N, \varepsilon, k_B, T$  で表せ。

$$U = - \frac{d \log Z}{d \left( \frac{1}{k_B T} \right)}$$

## 第2問 (物理化学2)

1. 分子間の相互作用は式[1]のレナード-ジョーンズポテンシャルで表される。

$$U(r) = 4\varepsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad [1]$$

ここで  $r$  は分子間距離、 $\varepsilon$  および  $\sigma$  は定数である。下記の問題に答えよ。

- (1)  $U(r) = 0$  となる距離  $r_0$ 、および  $U(r)$  が極小となる距離  $r_{\min}$  とその際の  $U_{\min}$  の値を求め、 $r$  に対する  $U(r)$  の概形を図示せよ。
- (2) 式[1]の右辺第2項は引力相互作用であるか斥力相互作用であることを示し、それがどのような分子間相互作用に起因するものかを80字程度で説明せよ。
- (3) 実在気体をジュールトムソン膨張させた際の温度変化を、(1)の図を用いて100字程度で説明せよ。

(次ページに続く)

II. ファンデルワールスの状態方程式は式[2] で表される。

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad [2]$$

ここで、 $p$  は圧力、 $V_m$  はモル体積、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $a$  および  $b$  はファンデルワールス定数である。以下の問に答えよ。

(1) ファンデルワールス定数  $a$  および  $b$  の物理的意味をそれぞれ 30 字程度で説明せよ。

(2) Ne と Ar とを比較した場合、 $a$  および  $b$  はそれぞれどちらの気体で大きくなるか、理由とともに答えよ。

(3) ファンデルワールス状態方程式の臨界温度での等温線は変極点をもち、それが臨界点となる。このことを用いて、臨界温度  $T_c$ 、臨界モル体積  $V_c$ 、臨界圧力  $p_c$  をそれぞれ  $a$  および  $b$  を用いて表せ。

(4) 式[2]を換算変数  $p_r = \frac{p}{p_c}$ ,  $V_r = \frac{V_m}{V_c}$ ,  $T_r = \frac{T}{T_c}$  を用いて表せ。また、換算圧力  $p_r$  を換算体積  $V_r$  の関数として表した際、Ne と Ar とを比較して議論せよ。

### 第3問 (無機化学)

I. 以下の間に答えよ。

- (1) ダイヤモンドおよびグラファイト中の最近接C原子間距離はどちらが長いか答えよ。またその理由を50字程度で説明せよ。
- (2) COとN<sub>2</sub>の沸点はそれぞれ81 K、77 Kであり、COの方が高い。その理由を分子間力の観点から50字程度で説明せよ。

II. 平衡に関する以下の間に答えよ。

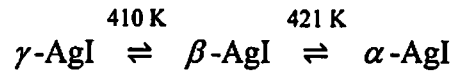
アンモニアが水に溶けると塩基解離平衡が成り立つ。塩基解離定数、アンモニアの濃度、およびイオンへの解離度をそれぞれ $K_b$ 、 $C$ 、 $\alpha$ とするとき、 $K_b$ を $C$ および $\alpha$ を用いて表せ。なお、 $\alpha$ は1より十分小さいとする。また、この水溶液のpHを $K_b$ 、 $C$ 、および水のイオン積 $K_w$ を用いて表せ。

III. 錯体に関する以下の間に答えよ。

- (1) 真空中において気体状態の第一遷移元素の3d軌道は五重に縮重している。一方、イオンや分子などが配位すると、3d軌道のエネルギー準位は分裂する。六配位正八面体錯体および四配位正四面体錯体における、軌道エネルギー準位を図示せよ。
- (2)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ と $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ はそれぞれ正四面体構造および平面四角形構造をとる。電子配置を示した上で、構造が異なる理由を簡潔に説明せよ。
- (3)  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ と $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は異なる磁性を示す。その理由を電子構造の観点から簡潔に説明せよ。

(次ページに続く)

IV. ヨウ化銀 AgI は以下のように相転移を起こすことが知られている。



$\gamma\text{-AgI}$ ,  $\beta\text{-AgI}$  はそれぞれ閃亜鉛鉱型、ウルツ鉱型構造をとることが知られている。以下の間に答えよ。なお、Ag および I の原子量は 108、127 とする。また、ファラデー定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とする。

- (1)  $\gamma\text{-AgI}$ ,  $\beta\text{-AgI}$  の構造の違いを説明せよ。また、 $\text{Ag}^+$  に対する  $\text{I}^-$  の配位数をそれぞれ示せ。
- (2)  $\alpha\text{-AgI}$  に関して、I 原子は体心立方格子を形成する。 $\alpha\text{-AgI}$  は高  $\text{Ag}^+$  伝導体として知られているが、 $\gamma\text{-AgI}$  および  $\beta\text{-AgI}$  はほとんどイオン伝導を示さない。イオン伝導性が異なる理由を、結晶構造の観点から 100 字以内で説明せよ。なお、 $\text{I}^-$  はイオン伝導には寄与しないものとする。
- (3) 図 1 のように 2 枚の Ag 電極の間に  $\alpha\text{-AgI}$  を挟んで通電を行う。500 mA で 10 分間通電を行うと陽極、陰極、 $\alpha\text{-AgI}$  層の重量はどのように変化するか。なお、 $\text{I}^-$  はイオン伝導には寄与しないものとする。

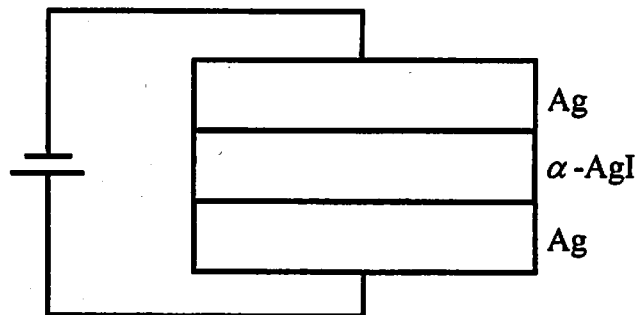
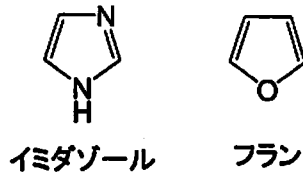


図 1

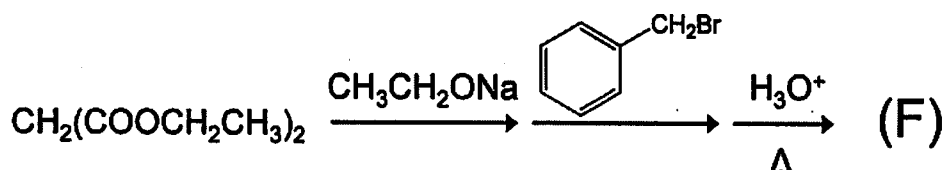
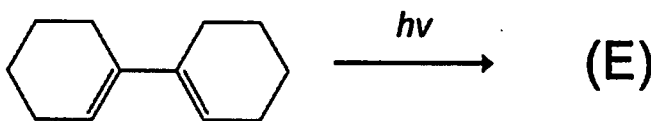
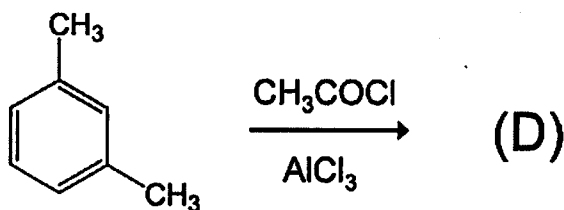
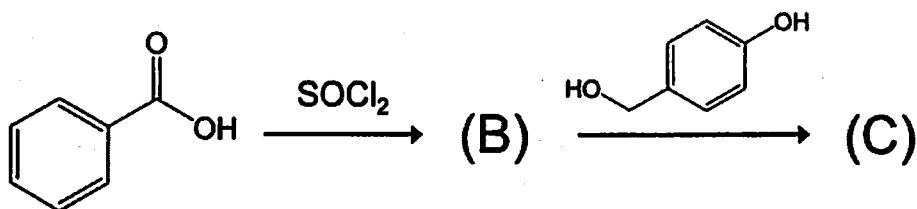
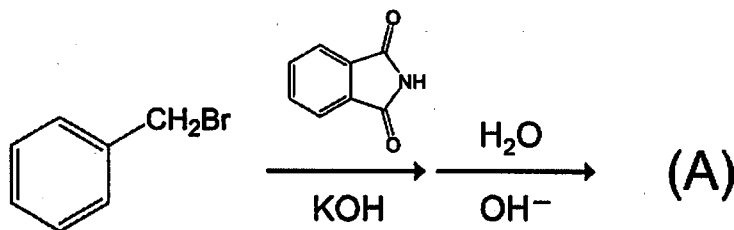
## 第4問 (有機化学)

I. 複素環化合物の芳香族性に関する以下の問に答えよ。



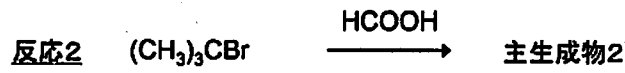
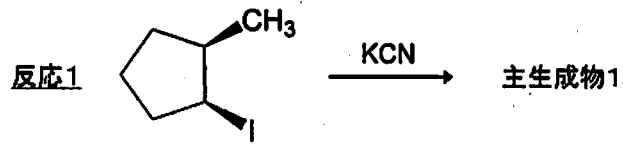
- (1) イミダゾールが芳香族性を示す理由を説明せよ。
- (2) フランが芳香族性を示す理由を説明せよ。また、モノニトロ化した際の主生成物の構造式を示し、その生成理由を述べよ。

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





III. 以下の反応1、および反応2について、以下の問に答えよ。



- (1) 主生成物1、および主生成物2の構造式を示せ。必要に応じて立体化学を明示し、その立体化学が生じる機構を説明せよ。
- (2) 反応1において、青酸カリウムの濃度を増加させた際の反応速度の変化を述べ、その理由も説明せよ。
- (3) 反応1において、プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒を用いた際に生じる反応速度の違いを述べ、その理由も説明せよ。

## 第5問 (化学工学1)

解答には第5問用解答用紙を用いよ。

翼径  $d=15\text{cm}$  の攪拌翼を取りつけた攪拌槽を用いて、図1に示す操作で単抽出を行う。まず、酢酸とベンゼンの混合液を原料とし、水を加えて、回転数  $N = 240\text{rpm}$  で攪拌する。その後、攪拌翼の回転を停止し、ベンゼン液滴が浮上したのち、酢酸を含む水相を回収する。

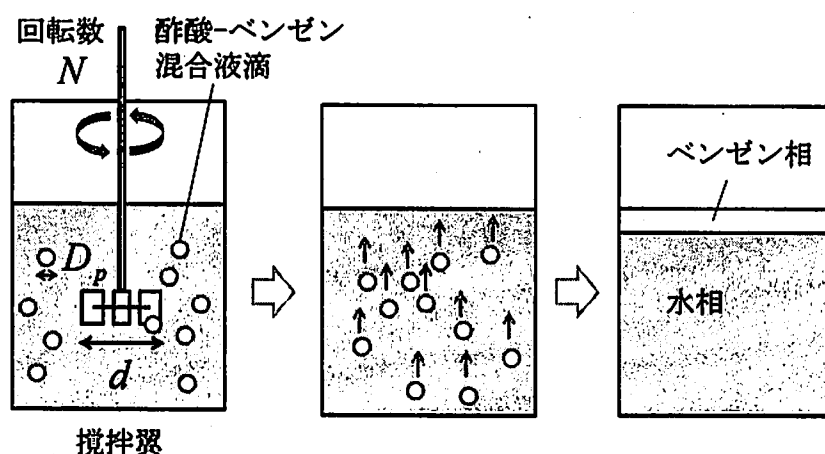


図1

酢酸とベンゼンから成る混合溶液  $1.0\text{L}$  に、水  $9.0\text{L}$  を加えて、抽出操作を行った。以下の問に答えよ。

- (1) 全ての酢酸が最初はベンゼン相に含まれていると仮定し、式[1]を用いて、攪拌時の定常状態におけるベンゼン液滴の平均径  $D_p$  を求めよ。

$$\frac{D_p}{d} = 0.05(1 + 6\phi)We^{-0.6} \quad [1]$$

ただし  $\phi$  は液滴の体積分率、 $We$  は攪拌のウエーバー数であり式[2]で示される。

$$We = \frac{d^3 N^2 \rho_w}{\sigma} \quad [2]$$

水の密度は  $\rho_w = 997\text{ kg m}^{-3}$ 、ベンゼン液滴の界面張力は  $\sigma = 0.029\text{ N m}^{-1}$  である。 $\sigma$ 、 $\rho_w$ 、 $D_p$  はベンゼンと酢酸の混合組成によらず一定であるとする。

- (2) 攪拌のウエーバー数  $We$  の意味を簡潔に説明せよ。

- (3)  $D_p$  は  $N$  の何乗に依存するか。
- (4) ベンゼン液滴を球形と仮定し、単位体積あたりの全液滴の総界面積を求めよ。
- (5) 十分に攪拌を行って酢酸-ベンゼン-水が液液平衡に達した後、攪拌を停止すると、ベンゼン液滴は上昇速度  $u$  で浮上を開始した。合一が起こらないと仮定し、抵抗力を  $F$ 、標準重力加速度を  $g$ 、液滴密度を  $\rho_p$  とし、液滴の運動方程式を表せ。
- (6) ベンゼン液滴の終端浮上速度  $u_t$  は式[3]に従うとする。

$$u_t = \frac{g(\rho_p - \rho_w)D_p^2}{18\mu} \quad [3]$$

ただし、水の粘度を  $\mu$  とする。このとき、攪拌と浮上から成る抽出操作全体に要する時間と攪拌回転数の関係について簡潔に論じよ。

つぎに、酢酸、ベンゼン、水の重量組成を変えた場合を考える。酢酸 40 wt% とベンゼン 60 wt% から成る混合液 35 kg に、水 65 kg を加えて、抽出操作を行った。酢酸-ベンゼン-水の液液平衡データとして表 1 を用い、以下の問に答えよ。

表 1

ベンゼン相			水相		
酢酸 wt%	ベンゼン wt%	水 wt%	酢酸 wt%	ベンゼン wt%	水 wt%
0.15	99.85	0.00	4.56	0.04	95.40
1.40	98.56	0.04	17.70	0.20	82.10
3.27	96.62	0.11	29.00	0.40	70.60
15.00	84.50	0.50	59.20	4.00	36.80
22.80	76.35	0.85	64.80	7.70	27.50
31.00	67.10	1.90	65.80	18.10	16.10
35.30	62.20	2.50	64.50	21.10	14.40
44.70	50.70	4.60	59.30	30.00	10.70
52.30	40.50	7.20	52.30	40.50	7.20

- (7) 表 1 のデータを用いて、解答用紙の方眼紙に、溶解度曲線を三角座標で表せ。
- (8) 平衡到達後の抽出液と抽残液の組成と質量を求めよ。

## 第6問 (化学工学2)

図1に示すように、液相中のカプセル内側に保持された酵素を用い、基質の生成物への変換反応を、連続攪拌槽型および管型の2種類の反応器を用いた連続操作にて定常状態で行う。カプセルは反応器内から流出しないものとし、連続攪拌槽型の場合には絶えず均一に浮遊懸濁され、管型の場合には均一に分散されたまま動かないものとする。

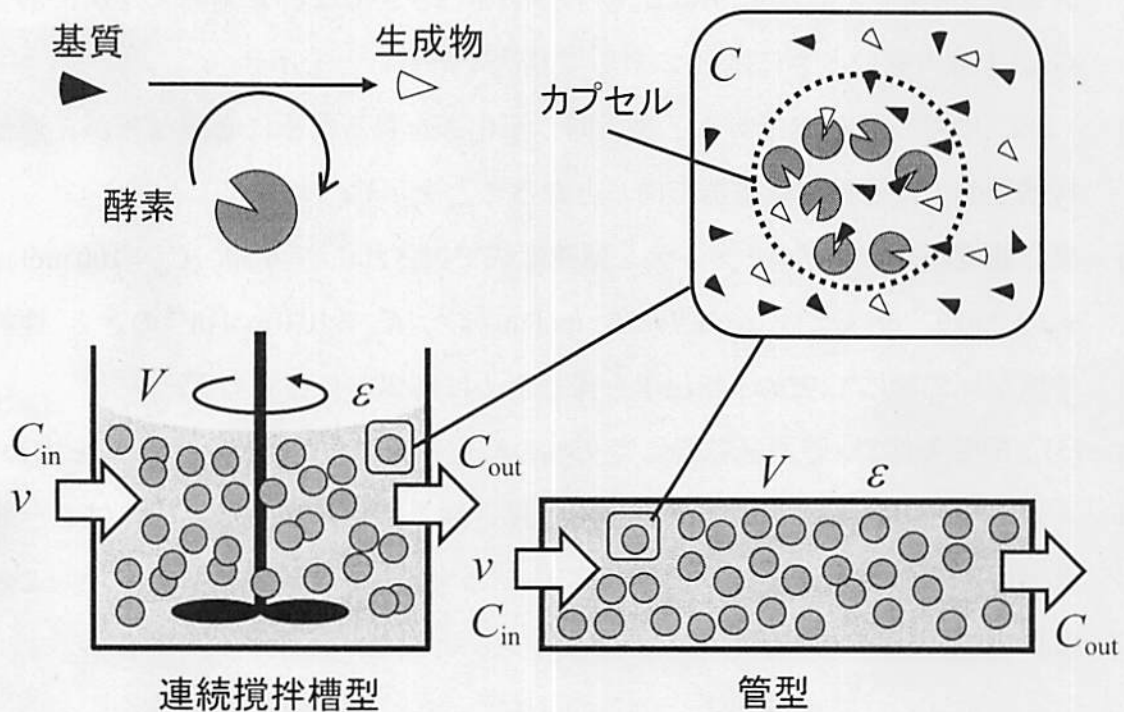


図1

基質および生成物の濃度はカプセル内外で瞬時に等しくなると仮定し、そのときの基質の濃度を  $C[\text{mol m}^{-3}]$  とする。カプセルを含めた液相部分の全体積を  $V[\text{m}^{-3}]$ 、 $V$  に対するカプセル以外の液相部分の体積の割合 (空隙率) を  $\varepsilon[-]$  とする。カプセル体積基準の基質の消失反応速度  $r[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$  (ただし、 $r \geq 0$ ) は  $C$  の関数で表されるものとする。流入液・流出液の体積流量を  $v[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$ 、それぞれの基質の濃度を  $C_{\text{in}}[\text{mol m}^{-3}]$  および  $C_{\text{out}}[\text{mol m}^{-3}]$  とする。

以下の問に答えよ。

- (1) 連続攪拌槽型反応器について、基質の物質収支から、 $V$  を  $C_{in}$ ,  $C_{out}$ ,  $r$ ,  $v$ ,  $\varepsilon$  で表せ。
- (2) 管型反応器について、同様に  $V$  を  $C_{in}$ ,  $C_{out}$ ,  $r$ ,  $v$ ,  $\varepsilon$  で表せ。
- (3) この酵素反応における基質の消失反応速度  $r$  が、以下のようなミカエリス・メンテン型速度式で表されるものとする。

$$r = \frac{r_{\max} C}{K_m + C}$$

ここで、 $r_{\max}$  [ $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] は最大反応速度、 $K_m$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] はミカエリス・メンテン定数である。このとき、 $r$  は  $C$  が十分小さいときには  $C$  に対して 1 次であり、 $C$  が十分大きいときには  $C$  に対して 0 次であることを示せ。

- (4)  $r$  が  $C$  に対して 0 次であるとき、同じ転化率を得るために必要な  $V$  が、連続攪拌槽型および管型の反応器で同じとなることを示せ。
- (5) 反応速度がミカエリス・メンテン型速度式で表され、 $\varepsilon = 0.50$ ,  $C_{in} = 100 \text{ mol m}^{-3}$ ,  $v = 4.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $r_{\max} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $K_m = 10.0 \text{ mol m}^{-3}$  のとき、連続攪拌槽型反応器にて 95% の転化率を得るために必要な  $V$  を求めよ。
- (6) (5) と同じ条件で、管型反応器にて 95% の転化率を得るために必要な  $V$  を求めよ。
- (7) ミカエリス・メンテン型の酵素反応では、同じ転化率を得るためには、一般に管型反応器の方が連続攪拌槽型反応器に比べて小さな装置容積で済む。この理由を 40 字程度で述べよ。

## 第7問 (化学数学)

I. 以下の微分方程式の一般解を求めよ。

$$(1) (1+x)\frac{dy}{dx}=1+y \quad (1+x>0, 1+y>0)$$

$$(2) y^2+(x^2-xy)\frac{dy}{dx}=0 \quad (x\neq 0)$$

II. 直線形3原子分子の振動について考える。3つの質量 $m$ の質点がばね定数 $k$ のばねで直列に接続されているモデルにおいて、質点 $j$  ( $j=1, 2, 3$ )の平衡点からの変位を $x_j$ 、速度を $\dot{x}_j = \frac{dx_j}{dt}$ とすると、系の運動エネルギー $T$ およびポテンシャルエネルギー $U$ はそれぞれ式[1]、[2]のように書ける。

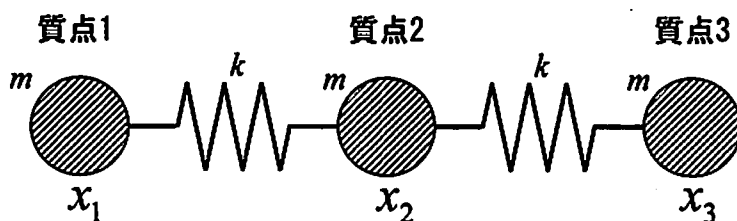


図1

$$T = \frac{1}{2}m(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_2^2 + \dot{x}_3^2) \quad [1]$$

$$U = \frac{1}{2}k\{(x_2 - x_1)^2 + (x_3 - x_2)^2\} \quad [2]$$

(1) ラグランジアン $L$ は $L = T - U$ で定義され、 $\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j}\right) - \frac{\partial L}{\partial x_j} = 0$ を満たす。質点1~3の運動方程式を示せ。ただし、 $\frac{d^2 x_j}{dt^2} = \ddot{x}_j$ とせよ。

(次ページに続く)

- (2)  $\lambda = \frac{k}{m}$ ,  $x_j = A_j \exp(i\omega t)$ とした場合に各質点の運動方程式から導かれる永年方程式を示せ。ただし、 $A_j$ は質点 $j$ の振幅、 $\omega$ は振動数である。
- (3) (2)で示した永年方程式より得られる3つの基準振動数 $\omega$  ( $\omega \geq 0$ )を示せ。
- (4) 各基準振動数 $\omega$ に対する振幅 $A_j$ を求め、 $A_2$ および $A_3$ を $A_1$ で表せ。
- (5) 各基準振動数 $\omega$ に対する振動の様子を図示せよ。ただし、すべての場合において図2のように質点1は左向きに $A$ だけ変位しているものとする。



図2