

平成 30 年度

受 験 番 号

化学システム工学専攻

(専門科目(修士))

平成 29 年 8 月 29 日 (火) 9 : 00 ~ 12 : 00

【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 |

【注意】

1. 解答用紙を 4 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。
2. 監督者の指示のあるまで問題を見ないこと。
3. 4 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)

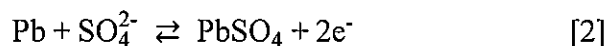
I.

鉛蓄電池 $\text{Pb}|\text{PbSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq.})|\text{PbSO}_4|\text{PbO}_2$ の起電力 E [V] は常温付近で式[1]に従う。

$$E = 1.92 + 5.61 \times 10^{-5} t + 1.08 \times 10^{-6} t^2 \quad [1]$$

ただし、 t は摂氏温度である。気体定数 $R = 8.31 \text{ J K mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とし、以下の問に答えよ。

(1) 負極の反応式は式[2]の通りである。正極および全体での反応式をそれぞれ示せ。



(2) $t = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ において、放電反応のギブズエネルギー変化 [J mol^{-1}]、エントロピー変化 [$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]、エンタルピー変化 [J mol^{-1}] をそれぞれ求めよ。

(3) 負極および正極での反応の標準電極電位は、標準水素電極に対してそれぞれ -0.355 V 、 $+1.69 \text{ V}$ である。 SO_4^{2-} の濃度が $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $t = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ である場合の負極の電極電位を求めよ。ただし、濃度と活量は等しいとしてよい。

II.

分子振動は調和振動子として近似され、その固有値 E_v は式[3]で表される。一方、分子の回転は剛体回転子として扱われ、その固有値 F_J は式[4]、多重度 g_J は式[5]で与えられる。

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\tilde{\nu} \quad (v = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad [3]$$

$$F_J = hcBJ(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad [4]$$

$$g_J = 2J+1 \quad (J = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad [5]$$

ここで、 $\tilde{\nu}$ は定数、 B は回転定数である。プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、ボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ 、光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。ボルツマン分布に従う系を仮定し、気体の HCl の分子振動および回転に関する以下の問に答えよ。

(次ページに続く)

(1) 気体の HCl 分子において $\bar{\nu} = 2890 \text{ cm}^{-1}$ である。分子振動が基底状態および第 1 励起状態のみとり得る時に、振動ラマン散乱におけるアンチストークス線の強度 I_{as} とストークス線の強度 I_s は始状態の占有数に比例するとして、500 K における I_{as}/I_s を求めよ。

(2) 気体の HCl 分子において $B = 10.6 \text{ cm}^{-1}$ である。HCl 分子の分子振動が基底状態から第 1 励起状態に遷移する際に観測される振動回転スペクトルを図 1 に示す。P 枝に観測される吸収線に関わる遷移を、エネルギー準位図を用い高波数側から 4 つまで図示せよ。なお、高波数側から 1 つ目と 2 つ目は図中に \diamond および \blacklozenge でそれぞれ示されている。ただし、各準位の量子数およびその遷移に伴う赤外吸収が観測される波数を明記すること。

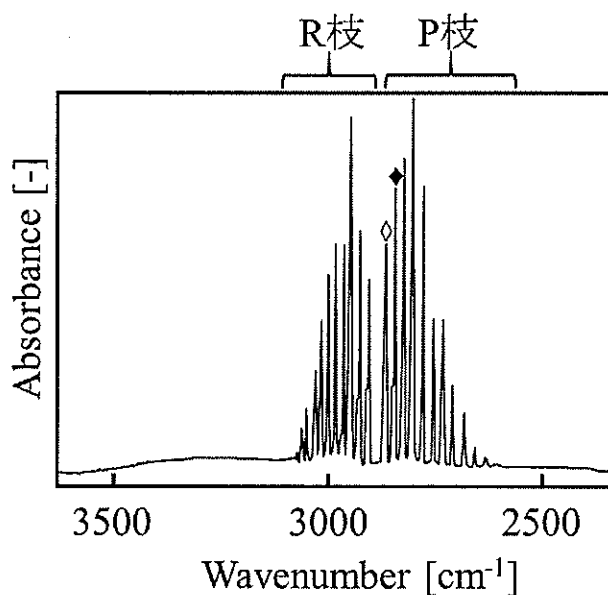


図 1. HCl の振動回転の赤外吸収スペクトル (NIST Chemistry WebBook より)

(3) 気体の HCl 分子の振動回転スペクトルにおいて、赤外吸収は始状態の占有数に比例して起こると考え、300 K における P 枝に観測される高波数側から 1 つ目(図中の \diamond)と 2 つ目(図中の \blacklozenge)の吸収線の強度比を示せ。

第2問 (物理化学2)

化学反応 $A \rightarrow B$ について、以下の間に答えよ。

(1) 化学反応 $A \rightarrow B$ が2次反応で進行する場合を考える。303 K、初濃度

$[A]_0 = 1.50 \text{ mol m}^{-3}$ のとき、 $1.20 \times 10^3 \text{ s}$ で25.0%反応した。

- i) この化学反応の速度定数を求めよ。
- ii) この化学反応による物質Aの半減期を求めよ。
- iii) 318 K で同様の反応を行ったところ、303 K で反応を行った場合と比べて2倍の速度定数が得られた。速度定数の温度依存性がアレニウスの式に従うとしたとき、活性化エネルギーを求めよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

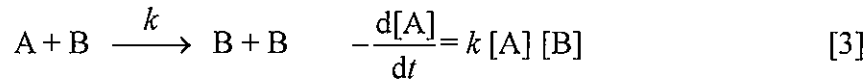
(2) 化学反応 $A \rightarrow B$ が以下の素反応[1]、[2]で進行する場合を考える。[1]の反応速度定数を k_1 及び k_2 、[2]の反応速度定数を k_3 とする。



ここで A^* は A の活性化状態を示す。

- i) $\frac{d[A^*]}{dt} = 0$ のとき A の減少速度を求めよ。
- ii) 物質 A の濃度が低い場合、高い場合それぞれにおいてこの化学反応がどのように進行するか、100字程度で説明せよ。

(3) 化学反応 $A \rightarrow B$ の速度式が[3]のように与えられるとする。反応速度定数を k とする。時間 $t=0$ のとき、 $[A]=[A]_0$, $[B]=[B]_0$ であった。以下の間に答えよ。



- i) A の減少分を x とおくと、 $[A]$ 及び $[B]$ は、 $[A]=[A]_0-x$, $[B]=[B]_0+x$ と表すことができる。 $\frac{dx}{dt}$ を $[A]_0$ 、 $[B]_0$ 、 k 、 x を用いて表せ。
- ii) x を求めよ。計算過程も記せ。また、反応時間を x 軸、B の濃度を y 軸として、B の濃度変化を図示せよ。
- iii) このように生成物によって反応が触媒される現象を何というか答えよ。
- iv) 以下の化学反応系を考える。[4]及び[5]は[3]と同様の反応機構で進行するとする。生物化学系において多く見られるこのような反応の場合、B と C の濃度は時間的に振動する（増減する）ことがある。この振動現象の定性的なメカニズムについて ii) の結果をもとに 200 字程度で説明せよ。



第3問（無機化学）

I. 分子に関して以下の問に答えよ。

(1) 図1の N_2 の例を参考に、 O_2 , CO_2 , O_3 , H_2O , CO , N_2O , NH_3 のルイス構造を示せ。共鳴構造を考えうる場合には併せて示すこと。また、形式電荷が生じる際には明記すること。



図1

(2) O_2 , CO_2 , O_3 , H_2O , CO , N_2O , NH_3 の立体構造を図示し、その根拠を原子価殻電子対反発モデルに基づいて説明せよ。

(3) O_2 , CO_2 , O_3 , H_2O , CO , N_2O の中で、永久電気双極子モーメントを有する分子を答えよ。

(4) NH_3 と NF_3 とを比較すると、 NH_3 の方が大きな永久電気双極子モーメントを有する。その理由を説明せよ。

(次ページに続く)

II. イオン結晶に関して以下の間に答えよ。

(1) 岩塩 (NaCl) 型結晶の構造を図示せよ。

(2) 格子定数 $2r$ の岩塩型結晶を考える。ある陽イオンに注目した場合、第一近接イオンの符号およびその数と距離、第二近接イオンの符号およびその数と距離、第三近接イオンの符号およびその数と距離、第四近接イオンの符号およびその数と距離、を答えよ。

(3) イオン結晶の格子エネルギーは式[1]で表される。

$$U = -\frac{Z_+Z_-e^2}{4\pi\epsilon_0d}MN_A + \frac{Be^2}{d^n} \quad [1]$$

ここで、 N_A はアボガドロ定数、 Z_+ は陽イオンの価数、 Z_- は陰イオンの価数、 d は最近接イオン間距離、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 M および B 、 n は正の定数である。右辺第一項および第二項の物理的意味をそれぞれ説明せよ。

(4) d に対する U の概形を図示し、 U が極小となる距離 d_{\min} を求めよ。

(5) 室温の水に対する溶解度は NaCl の方が NaF より大きい。その理由について、格子エネルギーや水和エンタルピー等の観点から議論せよ。

III. 金属錯体に関して以下の間に答えよ。必要に応じて図を用いてもよい。

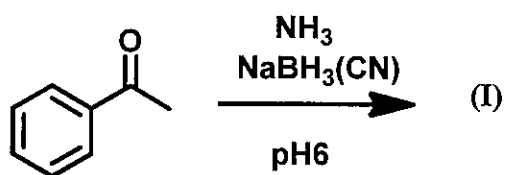
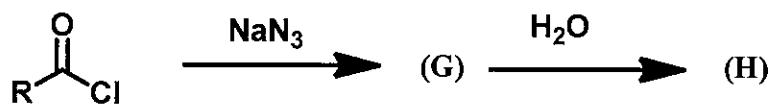
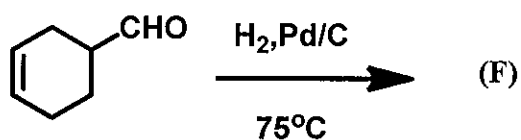
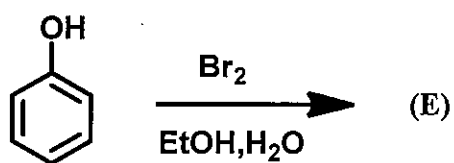
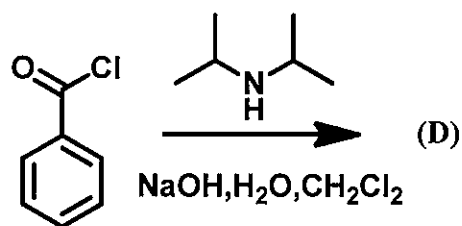
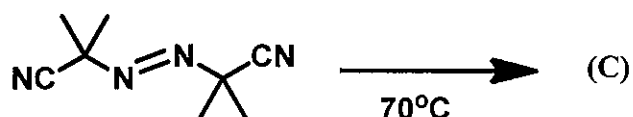
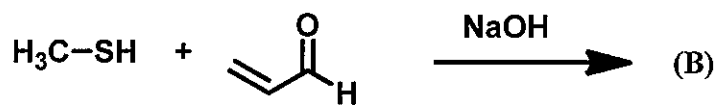
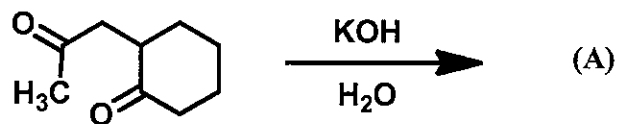
(1) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ と $[\text{CoF}_6]^{3-}$ はともに正八面体型構造をとる。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は反磁性であるが、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ は常磁性である。この磁性の差異が生じる理由を説明せよ。

(2) $[\text{CuF}_6]^{4-}$ は歪んだ八面体型構造をとる。歪んだ構造をとる理由を説明せよ。

(3) $[\text{CuF}_6]^{4-}$ の配位子を置換する反応と、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の配位子を置換する反応では、どちらの錯体の方が、反応が容易に進行すると考えられるか、理由を含めて説明せよ。

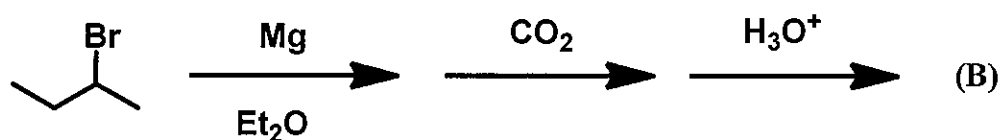
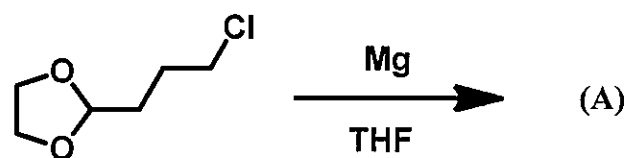
第4問 (有機化学)

I. 以下の反応において、主生成物 (A) ~ (I) の化学構造式を示せ。



II. Grignard 反応に関する次の各問に答えよ。

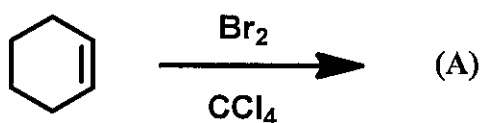
(1) 以下の反応において、主生成物 (A)、(B) の化学構造式を示せ。



(2) 上記反応において、溶媒としてアルコールやジクロロメタンなどを用いず、Et₂O (ジエチルエーテル) や THF (テトラヒドロフラン) を利用している理由を2つ挙げ、簡潔に説明せよ。

III. 求電子付加反応に関する次の各問に答えよ。

(1) 以下の反応において、主生成物(A)の化学構造式を示せ。立体配座を明示すること。



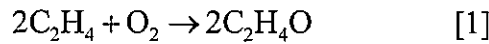
(2) 上記反応の反応機構を簡潔に説明せよ。必要に応じて図を用いてよい。

IV. 以下の分子が求核置換反応を起こしにくい理由を簡潔に説明せよ。必要に応じて図を用いてよい。



第5問（化学工学1）

エチレンオキシド（ C_2H_4O ）をエチレン（ C_2H_4 ）から合成するプロセスのフローダイアグラムを図1に示す。図中でF1～F11はプロセス中のフローを意味しており、図中の円(O)はフローの合流/分岐を表している。反応器では以下の主反応[1]および副反応[2]が起きている。



いずれの反応も転化率は100%ではない。 C_2H_4O は水への溶解度がとても高いことが知られている。なお、定常状態を仮定する。

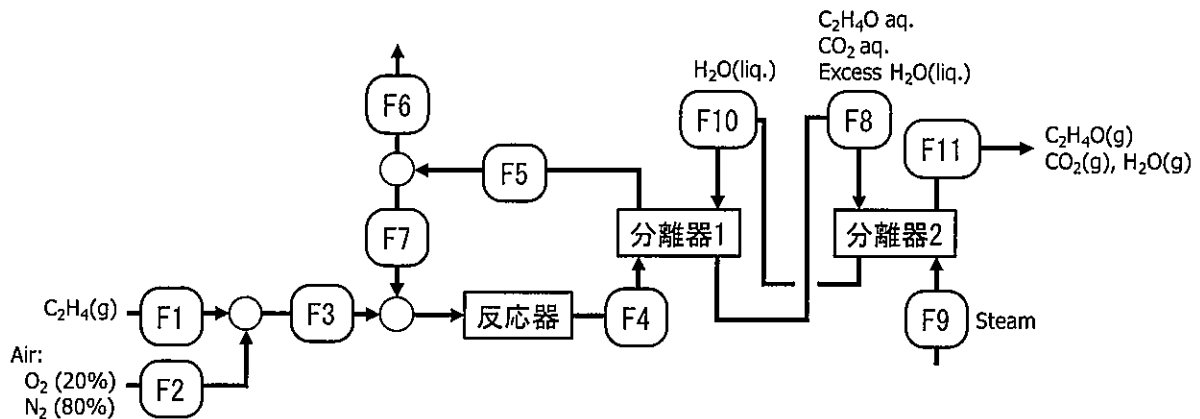


図1

(1) 反応器に関して、以下の問に答えよ。

- i) 連続槽型反応器(CSTR)あるいは管型反応器(PFR)を採用する場合を考える。それぞれの特徴を200字程度で説明せよ。
- ii) C_2H_4 の転化率を20%、 C_2H_4O と CO_2 の選択率をそれぞれ80%、20%と仮定したとき、F4の各成分のモル比（ $C_2H_4 : C_2H_4O : CO_2$ ）を求めよ。

(2) 分離器に関して、以下の問に答えよ。

- i) 分離器1の装置名を、そのメカニズムとともに40字程度以内で答えよ。
- ii) 分離器2は蒸気を吹き込むことによって C_2H_4O を分離している。このメカニズムを簡潔に説明せよ。
- iii) F11に含まれる C_2H_4O は2つ程度の単位操作を追加して精製できる。その単位操作を理由とともに説明せよ。必要に応じて表1を使ってよい。

表 1

| | H ₂ O | C ₂ H ₄ O | CO ₂ |
|---------------|------------------|---------------------------------|-----------------|
| 常圧における融点 [°C] | 0 | -111 | N/A |
| 常圧における沸点 [°C] | 100 | 11 | -79 |

- (3) 未反応成分をリサイクルするために必要となる F6 について、以下の問に答えよ。ここで、式[2]の副反応が起きないと仮定し、分離器 1 においてすべての C₂H₄O が F8 に回収できるとする。反応器に全成分合計で 100 kmol h⁻¹ の原料が投入されているとし、C₂H₄ の転化率を 10%、反応器入口における C₂H₄ と O₂ のモル比を C₂H₄ : O₂ = 2 : 1 とする。また、反応器入口における N₂ のモル分率が 60% になるように F6 の流量が調整されているとする。さらに、F3 の各成分のモル比が C₂H₄ : O₂ = 2 : 1 になるように F1 と F2 の流量が調整されているとする。F5 のモル流量に対する F6 のモル流量の割合を α とする。なお、有効数字は 3 桁とする。
- このプロセスにおける F6 の役割を 30 字程度で説明せよ。
 - 反応器入口における成分のモル比 (C₂H₄ : O₂ : N₂) を求めよ。
 - F5 の各成分のモル流量を求めよ。ただし、H₂O は全て分離され F8 に含まれているとし、F5 には含まれないものとする。
 - F3 と F6 のモル流量を求めよ。
 - α を求めよ。
 - α を小さくするために講ずることができる、原料、反応器、分離器などに関連する手段について、簡潔に説明せよ。

第6問 (化学工学2)

内径 D [m] の直円管内を流れる流体の軸方向 (z 軸方向) の速度 v_z [m s^{-1}] は、層流、定常状態で軸対称流れの場合に粘性を考慮すると式[1]のようになる。座標系は、図1に示す円筒座標系を用いる。

$$v_z = \left(-\frac{\Delta p}{L} \right) \frac{1}{4\mu} \left\{ \left(\frac{D}{2} \right)^2 - r^2 \right\} \quad [1]$$

ここで、 Δp [Pa] は直円管の入口と出口の圧力差、 L [m] は直円管の長さ、 μ [Pa s] は流体の粘性係数、そして r [m] は中心軸からの距離である。流体はニュートン流体とし、粘性係数は定数とする。

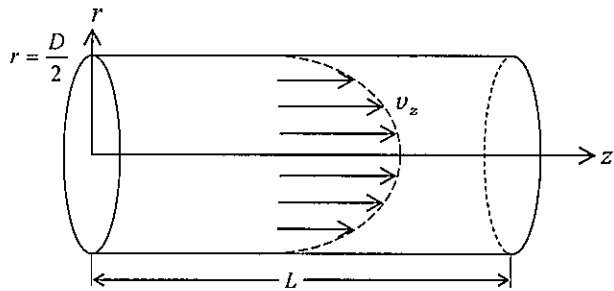


図1

以下の間に答えよ。

- (1) 式[1]で表される速度分布をもつ流れの名称を答えよ。
- (2) 管内の流量 Q [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$] を求めよ。ここで、 $y(r)$ の管断面での面積分 Y は、 $Y = \int_0^{D/2} 2\pi r y(r) dr$ で計算できることを用いて良い。
- (3) 管内の平均流速 U [m s^{-1}] を求めよ。
- (4) 平均流速 U [m s^{-1}] と管内の最大流速 v_{max} [m s^{-1}] の関係を求めよ。
- (5) 直円管の管内壁面から流体が受ける粘性力を、 μ, L, U を用いて表せ ((3)の結果を用いて Δp を消去せよ)。
- (6) 直円管の流体抵抗 F [N] を以下のように表した時の f [-] は管摩擦係数と呼ばれる。

$$F = \pi DL \left(\frac{\rho U^2}{2} \right) f \quad [2]$$

ここで、 ρ [kg m^{-3}] は流体の密度である。

流体抵抗は、管内壁面で生じる粘性応力であることを考慮すると、直円管内の

層流流れにおける $f[-]$ は、レイノルズ数 $Re[-]$ を用いてどのように表されるか示せ。レイノルズ数 $Re[-]$ の算出では、代表長さを管内直径、代表速度を管内平均流速とせよ。

(7) 管内の流れが乱流となった場合には、管内の流速分布は層流の場合と比べてどのように変化するか 100 字程度で説明せよ。

(8) 図 2 のようなタンク内の粘性液体が、内径 $D=10\text{ mm}$ の直円管から放出する場合について考える。タンク液面と直円管の高さの差 h は 1.0 m 、直円管の長さ L は 2.0 m とする。

直円管内の流れを層流と仮定して、管内流れの平均流速 U を求めよ。なお、エネルギー保存の以下の関係式を用いよ。

$$gh = 2\frac{U^2}{2} + 4f\frac{L U^2}{D 2} \quad [3]$$

ここで、 $g[\text{m s}^{-2}]$ は重力加速度である。粘性液体の密度を $1.0 \times 10^3\text{ kg m}^{-3}$ 、粘性液体の粘性係数を $1.0 \times 10^{-2}\text{ Pa s}$ 、重力加速度を 9.8 m s^{-2} とする。なお、タンク液面高さは一定であるとし、直円管部内以外の流体抵抗および直円管内での重力の影響は無視して良い。

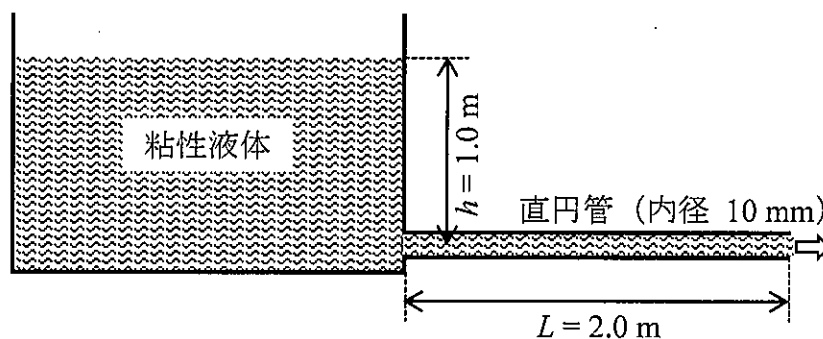


図 2

(9) (8)の計算結果から、直円管内の流れを層流と仮定したことが妥当であることを確認せよ。

第7問 (化学数学)

I. 以下の微分方程式の一般解を求めよ。

$$(1) \frac{d^2 y}{dx^2} + 4y = 0$$

$$(2) \frac{d^2 y}{dx^2} + 4y = 4 \cos 2x$$

$$(3) y = x \frac{dy}{dx} + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2$$

II. 以下の積分の値を計算せよ。

$$\iiint_R xyz \, dx dy dz \quad (R: x + y + z \leq 1, x \geq 0, y \geq 0, z \geq 0)$$

III. FT-IR や NMR など、化学分野でフーリエ変換は広く利用されている。関数 $f(t)$ のフーリエ変換 $F(\omega)$ を

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt$$

で定義すると、フーリエ逆変換は

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

で与えられる。以下の間に答えよ。ただし、 a, A, ω_0 は正の実数、 $i = \sqrt{-1}$ とする。

(1) $t \geq 0$ における減衰振動 $f(t) = Ae^{-at} e^{i\omega_0 t}$ について、 $|F(\omega)|^2$ の概形を図示せよ。

(2) ガウス型関数 $f(t) = e^{-at^2}$ のフーリエ変換 $F(\omega)$ を求めよ。ただし、ガウス積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$
 を用いてよい。