

平成 2 6 年 度

受 験 番 号

(専 門 科 目 ・ 専 門 学 術 (I))

化学システム工学専攻

平成 2 5 年 8 月 2 7 日 (火) 9 : 0 0 ~ 1 2 : 0 0

【出題】 下記 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 |
|---------|-----------|
| 第 1 問 | 物 理 化 学 1 |
| 第 2 問 | 物 理 化 学 2 |
| 第 3 問 | 無 機 化 学 |
| 第 4 問 | 有 機 化 学 |
| 第 5 問 | 化 学 工 学 1 |
| 第 6 問 | 化 学 工 学 2 |
| 第 7 問 | 化 学 数 学 |

【注意】

1. 解答用紙を 4 枚、計算用紙を 3 枚、配布する。
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. 解答用紙ごとに受験番号および問題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. 解答用紙には解答不能の場合にも選択した問題番号、受験番号を
記入して必ず提出すること。
5. 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. $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで 281.0 K まで過冷却された液体の酢酸が同温度の固体になる過程について以下の間に答えよ。ただし、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ における酢酸の融点は 291.0 K で、その時の融解熱は $11.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また $281.0 \text{ K} \sim 291.0 \text{ K}$ の範囲での酢酸の定圧モル熱容量は、固体で $94.30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、液体で $120.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

- (1) この過程における1モルあたりのエンタルピー変化を計算せよ。
- (2) この過程における1モルあたりのエントロピー変化を計算せよ。
- (3) この過程は可逆か不可逆か、外界を含めたエントロピー変化から説明せよ。

II. 温度や圧力によって、固体状態で結晶構造が変化する物質がある。例えばスズ (Sn) は、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 298.2 K において白色スズ ($\beta\text{-Sn}$) と呼ばれる金属であるが、この圧力下で 286.4 K 以下まで冷却すると灰色スズ ($\alpha\text{-Sn}$: ダイヤモンド構造、密度 5.769 g cm^{-3}) と呼ばれる半導体となることが知られている。Sn の原子量 118.7 、アボガドロ数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ として、以下の間に答えよ。ただし、 $\alpha\text{-Sn}$ および $\beta\text{-Sn}$ の密度は温度に依らず一定とする。

- (1) $\beta\text{-Sn}$ の結晶単位格子は、 $a = b = 0.5832 \text{ nm}$ 、 $c = 0.3181 \text{ nm}$ の格子定数を持つ正方晶であり、単位格子内に4つの Sn 原子を持つ。 $\beta\text{-Sn}$ の密度を g cm^{-3} 単位で計算せよ。

- (2) 以下の熱力学データを用いて、298.2 Kにおける β -Sn から α -Sn への構造変化にともなう転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ を求めよ。

表 1 熱力学データ

(298.2 K における標準エントロピー S° 、標準生成ギブスエネルギー ΔG_f°)

| | $S^\circ [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ | $\Delta G_f^\circ [\text{J mol}^{-1}]$ |
|--------------|---|--|
| α -Sn | 44.14 | 125.5 |
| β -Sn | 51.18 | 0 |

- (3) ある圧力 P 、温度 T で2つの結晶相が平衡状態にあるとき、次のクラペイロンの式が成立する。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T\Delta_{\text{trs}}V} \quad [1]$$

ここで、 $\Delta_{\text{trs}}V$ は転移が起こったときのモル体積変化である。ギブスエネルギーおよびエンタルピーの定義を用いて、式[1]を導出せよ。

- (4) Sn の圧力と温度に関する相図において、286.4 K での2つの結晶相(α と β)の相平衡線の直線の傾きを求めよ。ただし、 β -Sn から α -Sn への構造変化にともなう転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H$ は温度に依らず一定とする。
- (5) $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ より圧力を上昇させた場合、 β -Sn と α -Sn が平衡になる温度は 286.4 K より上昇するか、あるいは低下するか。また、その理由を述べよ。

第2問 (物理化学2)

1. 長さ L_x と L_y の長方形の2次元の箱に閉じ込められた質量 m の粒子について以下の間に答えよ。ただしポテンシャルエネルギーは箱の中でゼロ、箱の外では無限大とする。またこの系のエネルギー準位 $E(n_x, n_y)$ は、

$$E(n_x, n_y) = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad [1]$$

で与えられる。ここで h はプランク定数、 n_x と n_y は量子数である。

- (1) ゼロ点エネルギーを求めよ。
- (2) $L_x = L_y$ の場合、 $n_x = 2, n_y = 1$ の状態の波動関数を等高線図で示すと図1のようになる。 $n_x = 2, n_y = 2$ の状態の波動関数を等高線図で示せ。

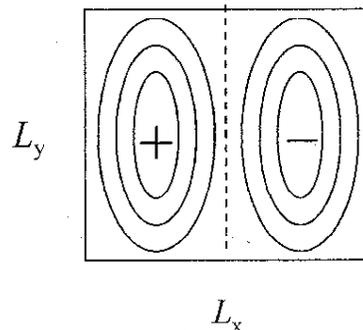


図1

- (3) $2L_x = L_y$ の場合、最低エネルギー準位から数えて6番目の準位までのエネルギー値と縮重度を求めよ。
- (4) $L_x = 2L_y$ の場合、最低エネルギー準位から数えて4番目の準位の波動関数を等高線図で示せ。

II. 異核二原子分子 AB の分子軌道について以下の問に答えよ。

- (1) 分子軌道 ψ は原子 A, B 上の原子軌道 ϕ_A, ϕ_B の線形結合 $\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$ として与えられると考え、エネルギー期待値 E 、

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad [2]$$

をクーロン積分 $\alpha_A = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau$ 、 $\alpha_B = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau$ 、共鳴積分 $\beta = \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau$ 、および重なり積分 $S = \int \phi_A^* \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \phi_A d\tau$ で表せ。ここで \hat{H} は電子ハミルトニアンであり、原子軌道 ϕ_A, ϕ_B はそれぞれ規格化されているとする。また係数 c_A, c_B は実数とする。

- (2) (1)で得られたエネルギー期待値 E から、変分法により以下の永年方程式を導け。

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \quad [3]$$

- (3) 永年方程式[3]において重なり積分 S をゼロとした場合の固有値 E を求めよ。
- (4) クーロン積分の差が $\alpha_B - \alpha_A \gg |\beta|$ の場合、(3)で得られた固有値 E はどのように表されるかを示せ。
- (5) 以上の結果に基づいて、安定な結合性軌道が形成されるための条件について述べよ。

第3問 (無機化学)

I. 以下の結晶に関する問に答えよ。ただし、結晶の原子やイオンは剛体球として考えよ。

- (1) 白金の結晶構造は面心立方格子である。この結晶内の原子の配位数はいくつか。
- (2) 白金の面心立方格子の格子定数は 0.39 nm である。白金の最密充填面である(111)面の単位面積 [m^2]あたりの白金の原子数を求めよ。計算の過程も記せ。
- (3) 岩塩型の結晶構造において、各イオンは6配位である。この構造において陽イオンと陰イオンが接触しなくなる、陽イオンの陰イオンに対する極限半径比を求めよ。ただし、陰イオンは陽イオンより大きいとする。有効数字2桁で答えよ。計算の過程も記せ。
- (4) NaCl は岩塩型の結晶構造をとるが、 ZnS はセン亜鉛鉱型の結晶構造をとる。この理由を説明せよ。ただし、岩塩型とセン亜鉛鉱型の結晶構造における各イオンの配位数はそれぞれ6配位と4配位である。また、 Na^+ , Cl^- , Zn^{2+} , S^{2-} のイオン半径はそれぞれ $97, 181, 71, 185 \text{ pm}$ として答えよ。

II. 以下の金属錯体に関する問に答えよ。

- (1) アレニウスの酸と塩基、ブレンステッドの酸と塩基、ルイスの酸と塩基の定義を述べよ。また、金属錯体における配位子と中心金属原子の関係は、どの定義に該当するか説明せよ。
- (2) 金属錯体は中心金属原子の d 軌道が配位結合の形成に関与するものが多い。d 軌道には 5 つの軌道がある。以下の図 1 に示した $2p_x$ 軌道の例にならい、5 つの d 軌道の空間的な広がりを、波動関数の正負がわかるようにそれぞれ軌道の名称とともに図示せよ。

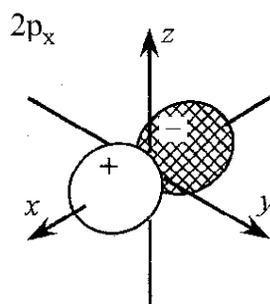


図 1

- (3) Co(III)の正八面体型の錯体、 $[\text{CoCl}_2(\text{trien})]^+$ には複数の異性体がある。ここで、(trien)はトリエチレンテトラミン、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ を表す。この錯体の異性体の 1 つを図 2 に示す。光学異性体は考慮せず、これ以外の異性体を同様な表記法で図示せよ。

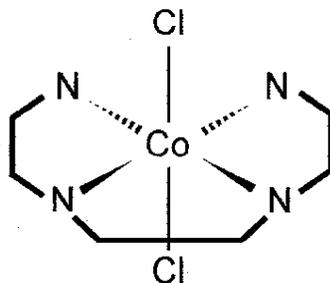
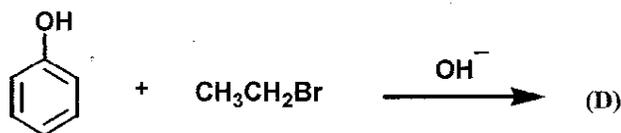
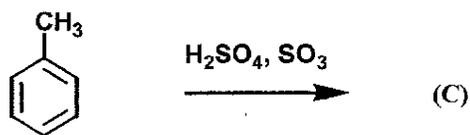
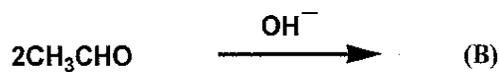
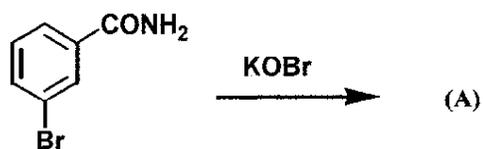


図 2

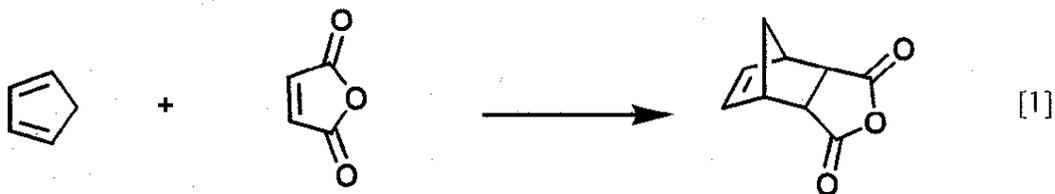
- (4) Co(III)の正八面体型の錯体において、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ の磁気モーメントは $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ より大きい。この理由を説明せよ。ただし、これらの Co 錯体は d^6 電子配置をとっている。

第4問 (有機化学)

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



II. 以下に示す環化付加反応に関する次の各問に答えよ。



(1) 図1に、波動関数が正の領域を黒塗り、負の領域を白抜きとし、ブタジエンのHOMO (最高被占分子軌道) 及びLUMO (最低空軌道) を示す。同様の表記法を用い、シクロペンタジエンのHOMO 及び無水マレイン酸のLUMO を図示せよ。

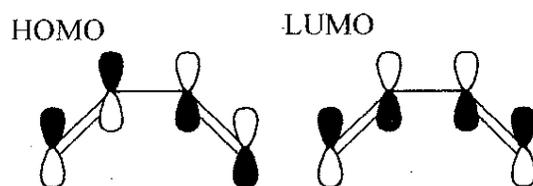
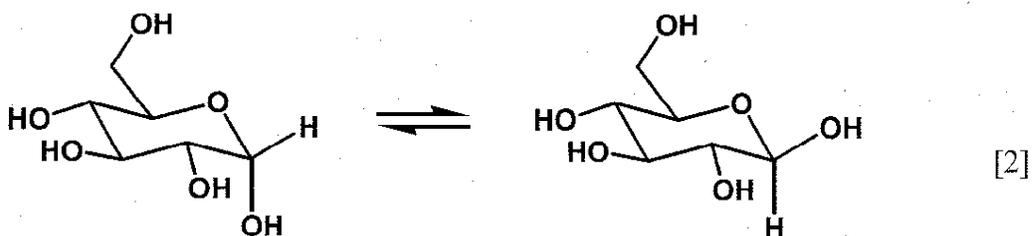


図1

- (2) 反応[1]の環化付加反応の立体選択性について、HOMO、LUMO、exo 付加、endo 付加の4つの用語を用いて簡潔に説明せよ。必要に応じて(1)で解答した図を用いて良い。

III. グルコースは水中において、以下に示す通り、2つのアノマーである α -D-グルコースと β -D-グルコースの平衡状態で存在する。次の各問に答えよ。



- (1) グルコースの鎖状構造を、フィッシャー投影式で示せ。
- (2) 反応[2]の反応機構を簡潔に論ぜよ。必要に応じて図を用いてよい。
- (3) 2つのアノマーの存在比率を測定する方法を一つあげよ。
- (4) α -D-グルコースが1,4-グリコシド結合により重合した高分子、及び β -D-グルコースが1,4-グリコシド結合により重合した高分子の名称を答えよ。さらに両者の水への溶解度が著しく異なる理由を簡潔に説明せよ。

第5問 (化学工学1)

炭酸飲料水の最終製造工程は炭酸ガスの吸収である。飲料水は図1に示すように、高圧の炭酸ガスで満たされたガス吸収塔に噴霧される。液滴は吸収塔内を落下していく過程で炭酸ガスを吸収する。噴霧器から液面までの高さを h とする。噴霧された液滴は図2に示されるように半径 R の球と仮定し、 CO_2 を流束 N で吸収する。装置内の CO_2 分圧は一定に保たれ P とする。液滴中の CO_2 濃度は均一で C とする。気液界面では平衡が成り立っていると仮定する。図3に示される二重境膜内の気液界面における CO_2 分圧と濃度をそれぞれ P_i 、 C_i とする。 CO_2 の水に対するヘンリー定数を H とする。 CO_2 の気相中の拡散係数を D 、気相と液相の物質移動係数をそれぞれ k_G 、 k_L 、総括物質移動係数を K_G とする。液滴と気相の密度をそれぞれ ρ_L 、 ρ_G 、気相の粘度を μ とする。液滴は速度 u で落下し終端速度を u_t とする。抵抗力、摩擦係数、重力加速度をそれぞれ、 F 、 f 、 g とする。

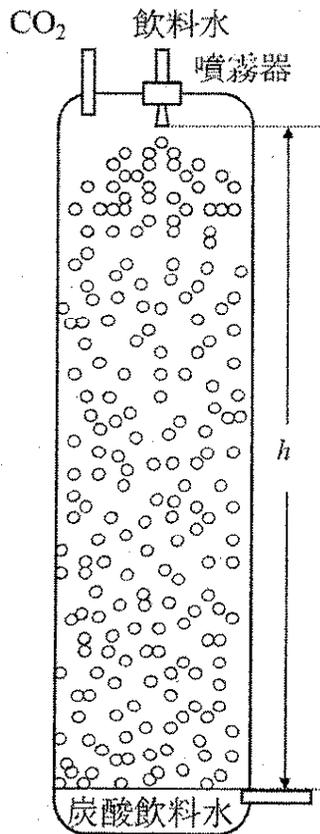


図1

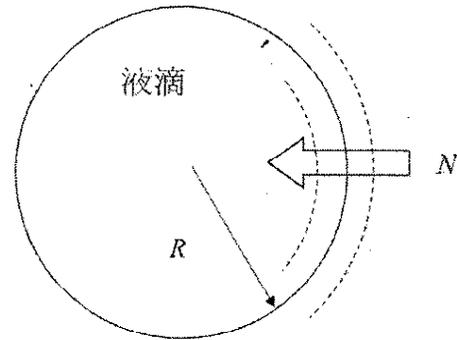


図2

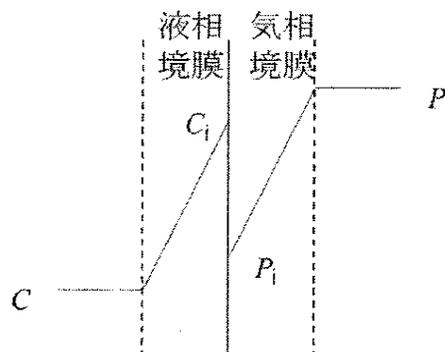


図3

以下の間に答えよ。

(1) 以下の無次元数を前述の記号を用いて表せ。

i) Sh (シャーウッド数) ii) Re_p (粒子レイノルズ数)

(2) 二重境膜における気相側と液相側の CO_2 流束を求めよ。

(3) ヘンリーの法則 ($P_i = HC_i$) を用いて、総括物質移動係数は式[1]で表されることを示せ。

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad [1]$$

(4) 液滴の CO_2 に関する物質収支を、総括物質移動係数を用いて微分方程式で示せ。

(5) この微分方程式を解析的に解け。液滴中の CO_2 初期濃度はゼロとする。

(6) 液滴の落下運動を考える。液滴が受ける抵抗力は式[2]で表される。粒子レイノルズ数 Re_p が 1 より小さい時は、ストークス抵抗力といわれ、摩擦係数は式[3]で表される。ストークス抵抗力は速度 u に比例することを示せ。

$$F = \frac{f}{2} \pi R^2 \rho_G u^2 \quad [2]$$

$$f = \frac{24}{Re_p} \quad [3]$$

(7) 液滴の落下運動における運動方程式を示せ。液滴の抵抗力はストークス抵抗力とする。

(8) 液滴の終端速度を求めよ。

(9) 液滴中の濃度が平衡 CO_2 濃度 (P/H) の 50% と 90% に到達するために必要な高さを、それぞれ h_{50} 、 h_{90} とする。高さ比 h_{90}/h_{50} を求めよ。液滴は最初から終端速度で落下しているものと仮定する。

第6問 (化学工学2)

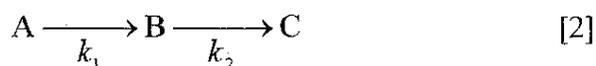
I. 流通式反応器を用いて式[1]で示される液相反応を行う。反応は2次反応で、定常状態で行われる。反応に伴う液体の体積変化、温度変化は無視できるものとする。



反応器入口の流体はAのみを含み、モル濃度は C_{A0} [mol m^{-3}]である。反応速度定数を k [$\text{mol}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$]、反応器出口におけるAの反応率を x_A [-]、流体の体積流量を v_0 [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]とする。以下の問に答えよ。

- (1) 連続槽型反応器 (CSTR) を用いた場合、必要となる反応器体積 V [m^3]を、与えられた変数を用いて示せ。
- (2) 断面積 S [m^2]の管型反応器 (PFR) を用いた場合、必要となる反応器の長さ L [m]を、与えられた変数を用いて示せ。
- (3) 反応器体積比、 $\frac{V}{SL}$ 、を x_A を用いて示せ。また、目標とする x_A が 0.9 のとき、この反応器体積比を求めよ。

II. バッチ式反応器を用いて式[2]で示される液相反応を行う。反応はともに1次反応である。反応に伴う液体の体積変化、温度変化は無視できるものとする。反応開始時におけるAのモル濃度は C_{A0} [mol m^{-3}]、B、Cのモル濃度はともに0である。反応時間 t [s]におけるA、B、Cのモル濃度を C_A [mol m^{-3}]、 C_B [mol m^{-3}]、 C_C [mol m^{-3}]とする。反応速度定数を k_1 [s^{-1}]、 k_2 [s^{-1}]とする。ただし $k_1 \neq k_2$ である。以下の問に答えよ。



(1) C_A の時間変化を表す微分方程式を示せ。またこれを C_A について解け。

(2) C_B の時間変化を表す微分方程式を示せ。またこれを C_B について解いて、式[3]のように整理したとき、 \boxed{W} と \boxed{X} を求めよ。

必要であれば a を定数とする微分方程式 $\frac{dy}{dx} + ay = f(x)$ の一般解

$y = \exp(-ax) \left\{ \int \exp(ax) f(x) dx + b \right\}$ を用いてもよい (b は任意定数)。

$$C_B = C_{A0} \left(\boxed{W} \exp(-k_1 t) + \boxed{X} \exp(-k_2 t) \right) \quad [3]$$

(3) $C_C = C_{A0} - C_A - C_B$ であることに留意して C_C を求め、式[4]のように整理したとき、 \boxed{Y} と \boxed{Z} を求めよ。

$$C_C = C_{A0} \left(1 + \boxed{Y} \exp(-k_1 t) + \boxed{Z} \exp(-k_2 t) \right) \quad [4]$$

(4) $k_1 \ll k_2$ が成り立つとき、以下の i) から iv) に答えよ。

i) C_B を示せ。

ii) C_C を示せ。

iii) モル濃度を縦軸、反応時間を横軸にとり、 C_A 、 C_B 、 C_C の経時変化の概形を同一図内に示せ。

iv) $A \rightarrow B$ 、 $B \rightarrow C$ のどちらが律速段階であるか答えよ。

第7問 (化学数学)

I. 式[1]に示す三元連立微分方程式について以下の問に答えよ。

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = x_2 + 2x_3 \\ \frac{dx_2}{dt} = 2x_1 + x_3 \\ \frac{dx_3}{dt} = 2x_1 + x_2 \end{cases} \quad [1]$$

(1) 式[1]を式[2]に示すような行列の形式で表現したとき、係数行列 \mathbf{A} を求めよ。

$$\frac{d}{dt} \mathbf{x} = \mathbf{A} \mathbf{x} \quad [2]$$

ここで $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$ とする。

(2) 係数行列 \mathbf{A} は整数の固有値をもつ。係数行列 \mathbf{A} の固有値と固有ベクトルを求めよ。

固有ベクトルは1つの固有値に対して1つの例を示し、正規化は行わなくてよい。

(3) 係数行列 \mathbf{A} を対角化するための対角化行列 \mathbf{P} を求めよ。

(4) 係数行列 \mathbf{A} を対角化した行列 $\mathbf{D} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{P}$ を用いて、 $\mathbf{y} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{x}$ とし、式[2]から以下の式[3]を導出せよ。

$$\frac{d}{dt} \mathbf{y} = \mathbf{D} \mathbf{y} \quad [3]$$

(5) 式[3]において $\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix}$ とし、 y_1, y_2, y_3 の一般解を求めよ。ここで $t=0$ における

y_1, y_2, y_3 の値をそれぞれ y_1^0, y_2^0, y_3^0 とする。

(6) x_1, x_2, x_3 の一般解を、 y_1^0, y_2^0, y_3^0 を用いて示せ。

II. 物質Aの分解について、経過時間 t と物質Aの濃度[A]が以下のように測定された。
以下の問に答えよ。

表1 経過時間と物質Aの濃度の測定結果

| t [h] | 0.500 | 2.00 | 4.00 | 10.0 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| [A] [mol m ⁻³] | 5.00 | 0.800 | 0.500 | 0.200 |

ただし、解答において式 $V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$ および $Cov = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})$ を必要に応じて使用してよい。ここで V は分散、 Cov は共分散、 X_i と Y_i は標本値、 \bar{X} と \bar{Y} は標本平均、 n は標本数である。

- (1) $\frac{1}{[A]}$ が t の一次関数になると仮定し、この直線の傾きと切片を表1のデータを用いた回帰分析により求めよ。ただし、2つの変数 (X, Y) 間の回帰直線の傾きは、 X と Y の共分散を X の分散で割った値である。また、表1のデータは回帰分析に十分な観測数をもっていると仮定する。
- (2) (1)で求めた回帰直線の決定係数 (R^2 値) を求めよ。ただし、2つの変数 (X, Y) 間の相関係数 (R) は、 X と Y の共分散を X および Y の標準偏差の積で割った値である。
- (3) 上記の結果に基づき、 $t = 5$ hのときの物質Aの濃度を推定せよ。

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。

- X線回折について説明せよ。
- 窒素と水素からアンモニアを作る反応を例に、ルシヤトリエの原理を説明せよ。
- 層流と乱流について説明せよ。

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。

- 工業製品のリサイクルについて、知っていることを述べよ。
- バイオ燃料の一例をあげ、知っていることを述べよ。
- わが国における最近の放射性物質による環境汚染について、知っていることをのべよ。