

第 I 限

時間 9 時 30 分～10 時 40 分 (70 分)

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

注意事項

1. 11 題の問題の中から 4 題を選んで解答せよ。5 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の裏面にも解答する場合には、その旨表側に明記せよ。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに問題番号および受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。
6. この問題冊子の問題の出題分野は以下の通りである。

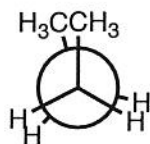
問題番号	出題分野	問題番号	出題分野
1 A	有機化学	7 A	化学工学
2 A	有機化学	8 A	化学工学
3 A	無機化学	9 A	高分子科学
4 A	無機化学	10 A	高分子科学
5 A	物理化学	11 A	工業化学
6 A	物理化学		

問題番号 1 A

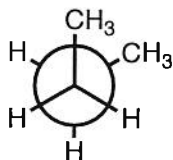
以下の設問(1)~(3)に答えよ。

(1) 以下の問①~③に答えよ。

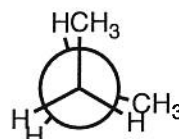
- ① 次のニューマン投影式で示した n -ブタンの立体配座 **A**~**D** について、ポテンシャルエネルギーが高い順に左から並べ、不等号(>)を用いて記号を記せ。



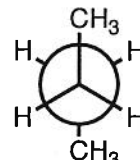
A



B



C



D

- ② ナトリウムメキシドを求核剤としたとき、次に示した化合物 **E**~**I** との S_N2 反応において反応性の大きい順に左から並べ、不等号(>)を用いて記号を記せ。



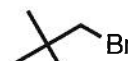
E



F



G

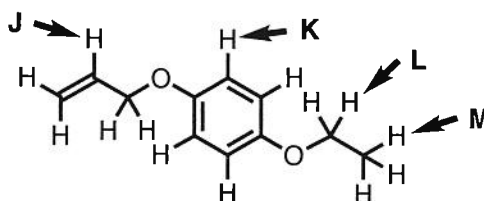


H

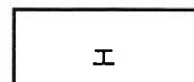
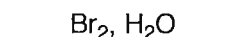
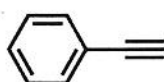
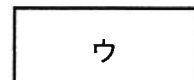
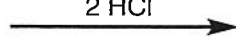
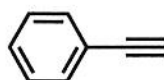
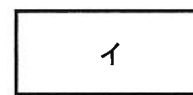
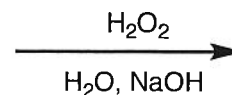
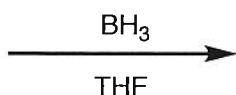
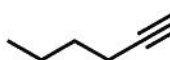
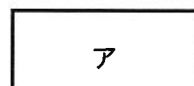
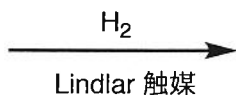
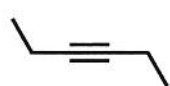


I

- ③ 次の化合物の重クロロホルム中の ^1H NMR スペクトルにおいて、**J**~**M** で示したプロトンの化学シフトを高磁場側から順に、左から記号を並べて記せ。



- (2) 次に示したアルキンの反応における主生成物 **A**~**E** の構造式を示せ。ただし、異性体があるものは、区別できるように示すこと。



(問題は次のページに続く)

(3) 次に示した文章を読んで、下記の問①～④に答えよ。

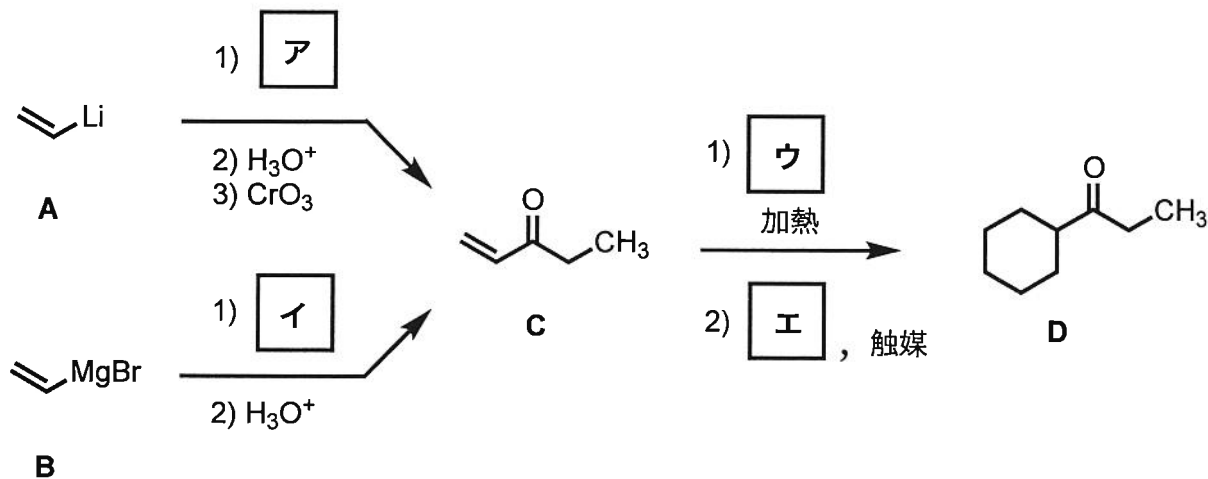
重水素を含む化合物 **X** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_2\text{Br}$) を、カリウム *tert*-ブトキシドで処理すると、重水素を含まない化合物 **Y** と重水素を含む化合物 **Z** の混合物が得られた。化合物 **Y** と化合物 **Z** の分子量は、いずれも 150 未満であった。

- ① 化合物 **X** はキラル炭素をもつ。鏡像異性体のうち *R* 体を立体構造がわかるように示せ。
- ② 化合物 **Y** の室温、溶液中での ^{13}C NMR スペクトルで観測される共鳴ピークは何本か答えよ。なお、通常使用されるブロードバンドデカップリングと呼ばれる測定法によるものとし、化学的に等価でないピークは独立して観測されるものとする。
- ③ 化合物 **Z** の構造式を示せ。
- ④ 化合物 **Y** と化合物 **Z** のうち、どちらが主生成物になると考えられるか答えよ。また、その理由を 2 行程度で説明せよ。

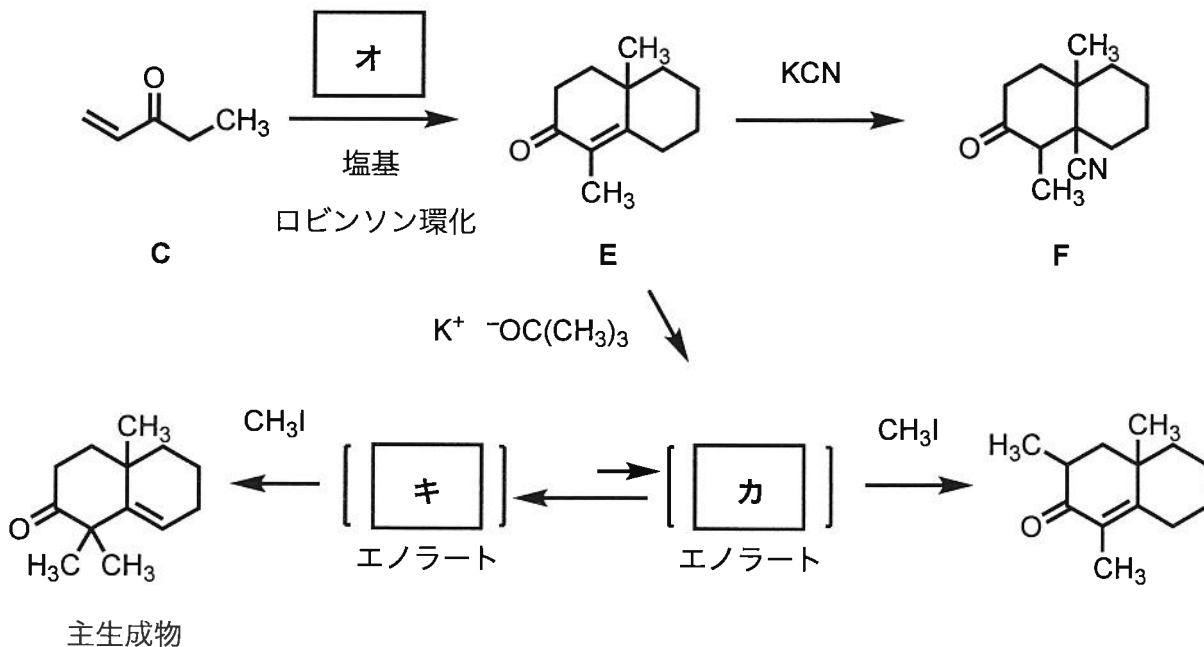
問題番号 2A

以下の設問(1)および(2)に答えよ.

(1) 次のスキームについて、以下の問①および②に答えよ。



- ① **A**～**E**に適切な試薬をそれぞれ記せ。
- ② 塩化ビニルとリチウムから **A** を合成する化学反応式を各試薬の量論比を明確にした上で記せ。ただし、溶媒は解答する必要はない。
- (2) 次のスキームについて、以下の問①～④に答えよ。



- ① **オ**の構造式を記せ。
- ② **E** から **F** への反応は可逆反応であった。本反応の主生成物 **F** の最安定立体配座を水素原子を含めて記せ。ただし、光学異性体は考慮しなくてよい。
- ③ **力** および **キ** の共鳴混成体をそれぞれ記せ。ただし、共鳴混成体を構成する極限構造は、負電荷をひとつもつものに限る。
- ④ **力** と **キ** の平衡が **キ** に偏る理由を③で記した共鳴混成体に基づいて 1 行程度で記せ。

問題番号 3A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 水溶液中でヘキサアクアクロム錯体 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は淡青色であるのに対し、クロム酸イオン $[\text{CrO}_4]^{2-}$ は濃黄色を示す。以下の問①および②に答えよ。

- ① $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ および $[\text{CrO}_4]^{2-}$ それぞれについて、中心金属の酸化数および d 電子数を答えよ。
- ② $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ および $[\text{CrO}_4]^{2-}$ の可視光吸収の特徴について、以下の語句をすべて用いて 3 行程度で簡潔に説明せよ。ただし、同じ語句を何度使ってもよい。

語句： 吸収強度， 許容， 禁制， 電荷移動， 電子配置

(2) 炭素とケイ素に関する以下の問①および②に答えよ。

① 以下に示す炭素の同素体(a)~(c)について、原子軌道の混成も踏まえて、構造的特徴をそれぞれ 1~2 行程度で簡潔に説明せよ。

- (a) グラファイト
- (b) ダイヤモンド
- (c) C_{60} (フラーレン)

② 常温常圧下における CO_2 と SiO_2 について以下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) 各化合物の状態を気体・液体・固体の中から選んで答え、炭素原子もしくはケイ素原子まわりの結合の様子を立体構造も含めてそれぞれ図示せよ。

(b) 下の表に示した共有結合エンタルピー値 (kJ mol^{-1}) を参考にして、それぞれの状態および構造となることを 4 行程度で簡潔に説明せよ。ただし、昇華に伴うエネルギー変化は考えなくてよい。

表. 共有結合エンタルピー値 (kJ mol^{-1})

C—C	C—O	C=O
346	359	806
Si—Si	Si—O	Si=O
226	466	642

問題番号 4 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) イオン固体の格子エンタルピーに関する下の問①および②に答えよ。

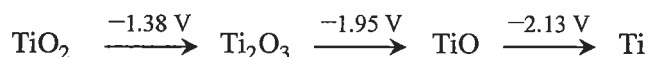
- ① NaCl (s) が解離して気体のイオン $\text{Na}^+ \text{ (g)}$ と $\text{Cl}^- \text{ (g)}$ になる反応の標準モルエンタルピー変化の値 (格子エンタルピー) を, ボルン・ハーバーサイクルの図を用いて, 符号も含めて答えよ。ただし, 各標準モルエンタルピー変化 $\Delta H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ は下表の値を用いよ。

Na (s) の昇華	+108	$\text{Cl}_2 \text{ (g)}$ の解離	+242	(基準状態の構成 元素からの) NaCl (s) の生成	-411
Na (g) のイオン化	+502	Cl (g) への電子の付加	-354		

- ② 格子エンタルピーの推定に用いられるボルン・マイヤー式に関する下の問(a)および(b)に答えよ。
- (a) NaCl のマーデルング定数 M を算出せよ。ただし, $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$ として, 第三近接イオン以上は無視し, 解答は有効数字を考慮せよ。
- (b) ハロゲン化リチウムの LiF から LiI まで格子エンタルピーがどのように変化するか, 理由も含めて 2 行程度で簡潔に説明せよ。この際, 式を用いてもよいが行数には含めない。

(2) チタン(Ti)およびその酸化物に関する下の問①～④に答えよ。

- ① (a) TiO , (b) Ti_2O_3 , (c) TiO_2 のうち, 室温において最も導電性が高いものの記号を記せ。
- ② (a) TiO , (b) Ti_2O_3 , (c) TiO_2 , それぞれの結晶における O^{2-} イオンの配位数を記せ。ただし, (a)～(c)の結晶におけるチタンイオンの配位数は, すべて 6 とする。
- ③ 次に示すラチマー図(塩基性溶液)を用いて, TiO_2 から Ti への還元反応に関する下の問(a)および(b)に答えよ。



- (a) TiO_2 から Ti_2O_3 への還元反応の半反応式を示せ。
- (b) TiO_2 から Ti へ還元する半反応の標準電位 E° を求めよ。
- ④ 化学的に安定な TiO_2 は, 種々の光電気化学セルに利用される。例えば, (i) 光触媒 (紫外光照射下で進行する水の光電気化学分解反応) や (ii) グレッツェルセル (可視光照射下で動作する光電気化学電池) に用いられる。光電気化学セルの原理や TiO_2 の役割を, 上で挙げた (i) と (ii) のいずれかひとつについて 3 行程度で説明せよ。

問題番号 5 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 水を 1.0 atm の圧力で沸騰するまで加熱した後に、12.0 V の電源から 0.5 A の電流を水に熱接触している抵抗に 300 s 流したところ、0.8 g の水が蒸発した。水の沸点を 373.0 K とする。

下の問①～③に答えよ。なお、解答は小数第1位まで求めよ。

- ① 沸点におけるモルエンタルピーの変化を求めよ。ここでは、 $1 \text{ A V s} = 1 \text{ J}$ の関係を用いる。
- ② 理想気体のエンタルピーと内部エネルギーの関係式を用いて、沸点における内部エネルギーの変化を計算し、単位 kJ mol^{-1} を用いて表わせ。なお、水の沸点 $T = 373.0 \text{ K}$ のとき R を気体定数とすると $RT = 3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。
- ③ 蒸発した水が更に温度 373.0 K から 393.0 K まで加熱されたときモルエンタルピーの変化はいくらか求めよ。このとき、水のモル定圧熱容量を $75.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- (2) 完全気体における気体分子は以下のマクスウェルの速さの分布に従う。

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$

ここで、 M はモル質量、 R は気体定数、 v は気体分子の速さ、 T は温度である。

なお $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。 k をボルツマン定数とすると、 M と気体分子の質量 m の間には $M/R = m/k$ の関係がある。下の問①～⑤に答えよ。

- ① 分布 $f(v)$ が最大値をとるときの速さである最確速さ v^* を上の式から求めよ。
- ② 27 °C における空気中の N_2 分子の平均速さ $\langle v \rangle$ はどの程度であるか、以下の 4 つの選択肢の中から選べ。

(a) 4750 m s^{-1} (b) 475 m s^{-1} (c) 47.5 m s^{-1} (d) 4.75 m s^{-1}

なお、気体分子の平均速さは以下の式で表される。

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- ③ 3次元で自由に運動できる気体分子の平均の並進運動エネルギーが $(3/2)kT$ であることを示せ。計算においては、以下の積分公式を利用せよ。

$$\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- ④ x 軸に垂直な壁に向かって、 x 軸に平行に速さ v_x で飛んでいる質量 m の気体分子が、衝突して跳ね返る状態を考える。弾性衝突の場合、衝突前後の運動量の変化は $2mv_x$ である。これより、以下の式が成り立つことを示せ。ここで、 p は圧力、 V は体積、 n は物質数(モル数)である。

$$pV = \frac{1}{3} nM \langle v^2 \rangle$$

- ⑤ ④の式は、完全気体の状態方程式と同じであることを示せ。

問題番号 6A

2 成分溶液に関する以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 下の問①～③に答えよ。ただし、2 成分溶液の成分 A および成分 B の物質量を n_A , n_B とし、モル分率を x_A , x_B とする。また、それぞれの純物質の化学ポテンシャルを μ_A^* , μ_B^* とし、気体定数は R とする。

2 種類の液体を混合したときに、2 種類の完全気体を混合した場合と同じように一方の化学種の分子が他方の化学種の分子と完全にばらばらに混じり合う場合、その溶液を **(a)** 溶液という。この溶液のそれぞれの成分の蒸気圧は **(b)** の法則に従う。しかし一般に、実際の溶液では分子間相互作用のため必ずしもそうはならない。このような実際の溶液の熱力学的性質は、**(a)** 溶液の値との差である **(c)** 熱力学量で表される。実際の溶液を表すモデルのなかで、特に **(c)** エントロピーがゼロの溶液を **(d)** 溶液という。

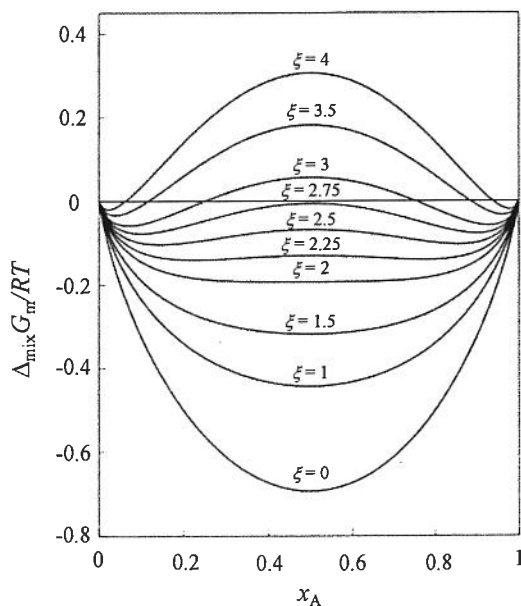
- ① 文中の **(a)** ～ **(d)** に適切な語句を入れよ。
- ② 下線部の性質をもつ溶液の混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}} S$ を表す式を書け。
- ③ 下線部の性質をもつ溶液の温度 T での全ギブズエネルギー G を表す式を書け。

- (2) モル混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}} G_m$ が式(i)で表される溶液に関して、下の問①～③に答えよ。

$$\Delta_{\text{mix}} G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \bar{\epsilon}_{\text{int}} x_A x_B \quad (\text{i})$$

ただし、 R は気体定数、 T は温度、 x_A は成分 A のモル分率、 x_B は成分 B のモル分率である。 $\bar{\epsilon}_{\text{int}}$ は、A 分子と B 分子間の相互作用 (A-B 相互作用) の大きさを、A-A 相互作用および B-B 相互作用の大きさを基準として決定したパラメーターであり、ここでは正の定数で温度変化しないものとする。

- ① この溶液の $\Delta_{\text{mix}} G_m$ は、右図に示すようにパラメーター $\xi = \bar{\epsilon}_{\text{int}} / RT$ の値によって変化する。組成 $x_A = 0.5$ の溶液の温度を高温から下げたときに起きる変化を 2 行程度で説明せよ。
- ② この溶液の組成-温度図の概略を、横軸 x_A 、縦軸 $T / R^{-1} \bar{\epsilon}_{\text{int}} = 1/\xi$ で描け。
- ③ 問②の組成-温度曲線を表す方程式を導け。



図

問題番号 7A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。なお、問題を解く過程で必要な記号がある場合には、定義して使用せよ。

(1) 次の気相反応



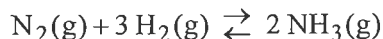
について考える。はじめにAのみを1 mol 供給し、圧力 p [bar]、温度 T [K] の条件で反応を行うと平衡に達した。系の全圧は十分に低く、各気体はすべて完全気体と仮定し、標準圧力を $p^\circ = 1 \text{ bar}$ 、平衡時におけるA, B, C のモル分率はそれぞれ y_A , y_B , y_C とすると、この反応の熱力学的平衡定数 K は以下の式で表される。

$$K = \frac{y_B y_C}{y_A} \times \left(\frac{p}{p^\circ} \right) = K_y \times \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

ここで、 $K_y (= y_B y_C / y_A)$ は平衡における反応物と生成物のモル分率から計算される定数である。以下の問①および②に答えよ。

- ① K_y をAの平衡転化率 α を用いて表せ。
- ② 系の温度を一定として、圧力を10倍にして反応を行うと、 K と K_y はそれぞれどのように変化するか。その変化を理由とともに K と K_y に対して、それぞれ2行程度で記述せよ。

(2) アンモニアの生成反応



について考える。この反応は発熱反応であり、この反応の熱力学的平衡定数を K とする。以下の問①および②に答えよ。

- ① 系の圧力 p を一定として、系の温度 T を上昇させると、 K はどのように変化するか。以下のギブズ - ヘルムホルツの式：

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

を用いて3行程度で記述せよ。ただし、 G はギブズエネルギー、 H はエンタルピーである。

- ② 以下の文章中の空欄ア～エに入る適切な語句を答えよ。

この反応では、系の圧力が ア ほど、あるいは系の温度が イ ほど、平衡はアンモニアが生成する方向に移動する。これは ウ の原理に基づく。また、系の圧力が ア ほど、反応物や生成物の各気体は完全気体としての挙動から外れるため実在気体として取り扱う。この場合、各気体の圧力は実効的な圧力と呼ばれる エ を用いて表される。

問題番号 8A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 流体中の成分 A が 1 次反応で消費される管型反応器における 1 次元定常状態の物質収支は、次式で与えられる。以下の問①および②に答えよ。

$$0 = -v \frac{dc_A}{dx} + D_A \frac{d^2c_A}{dx^2} - k_1 c_A$$

(記号欄)

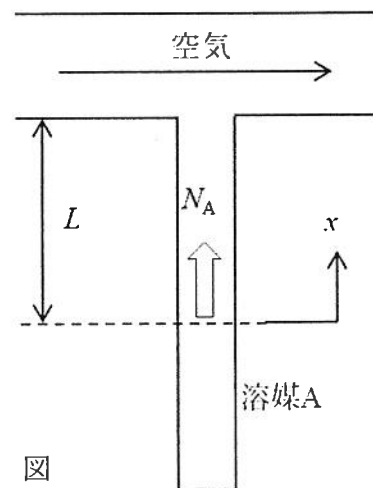
c_A : 成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}]	x : 管型反応器長さ方向の座標 [m]
v : 流体の速度 [m s^{-1}]	D_A : 成分 A の拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
k_1 : 反応速度定数 [s^{-1}]	L : 管型反応器長さ [m]

- ① 押し出し流れモデルを用いる場合について、1 次元の物質収支式を答えよ。
- ② 押し出し流れモデルを用いる場合の、反応器入口と出口における成分 A の濃度 c_{A0} と c_{AL} の関係を表す式を求めよ。流体の速度、反応速度定数は、反応器内において一定とする。
- (2) 微小空間内の溶媒蒸発について、気相への一方拡散での物質移動を考える。図に示す座標において、 x 方向の溶媒成分 A の物質移動流束は以下の式で与えられる。ただし、定常状態であり、界面では気液平衡が成り立つものとする。以下の問①および②に答えよ。

$$N_A = -\frac{cD_A}{1 - y_A} \frac{dy_A}{dx}$$

(記号欄)

N_A : 成分 A の物質移動流束 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
x : 液面から気相方向への座標 [m]
c : 気相(空気+成分 A)のモル密度 [mol m^{-3}]
D_A : 気相における成分 A の拡散係数 [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
y_A : 気相における成分 A のモル分率 [-]
L : 液面から気相上部までの距離 [m]



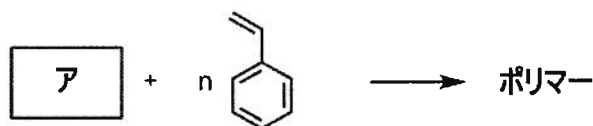
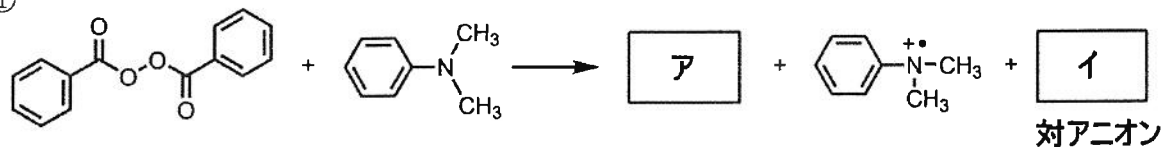
- ① x 方向の溶媒成分 A の物質移動流束について、以下の問(a)および(b)に答えよ。
- (a) 気相への物質移動流束は、拡散流束の何倍になるかを答えよ。
- (b) 物質移動流束が拡散流束と異なる理由を答えよ。
- ② 気相上部 ($x = L$) における成分 A のモル分率が 0、溶媒 A の飽和蒸気圧が 50.0 kPa、全圧 100.0 kPa における物質移動に関する以下の問(a)および(b)に答えよ。
- (a) 液面 ($x = 0$) における成分 A のモル分率を計算せよ。
- (b) 成分 A の物質移動流束 N_A を、 y_A を含まない数式で表せ。

問題番号 9A

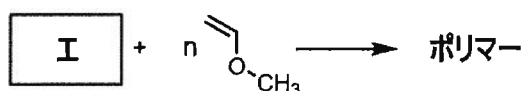
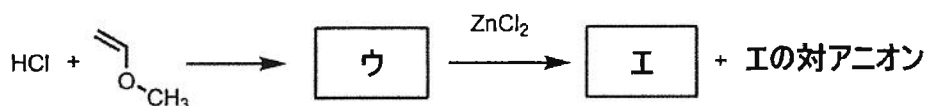
以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下の①および②の重合について、ア～エに当てはまる化学種の構造式を記せ。

①

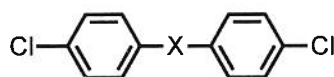


②



(2) 芳香族求核置換重合に関する次の文章について、空欄 **オ** ～ **コ** に最も適切な語句を下記の語群から選べ。

下図の化学構造式で示される芳香族化合物は、芳香族求核置換重合のモノマーとして用いられる。この芳香族化合物の中のXとして、**オ**基や**カ**基を有するモノマーと、ビスフェノール A のナトリウム塩を重縮合させると芳香族**キ**が生成する。しかしながら、150 °C の高温条件を要するため、**ク**反応による副反応が起こって、高分子量体は生じにくい。そこで、下図のモノマーのクロロ基のオルト位に電子**ケ**基であるニトロ基を導入すると、ニトロ基の**コ**効果によってモノマーが活性化されるので、重縮合は副反応を起こすことなく室温で進行し、高分子量体の芳香族**キ**が生成する。



図

語群：アミド交換，アミノ，エステル交換，エーテル交換，求引，共鳴，供与，カルボニル，シアノ，スルホニル，メチレン， π 電子，ポリエステル，ポリエーテル，ラジカル

(3) ポリプロピレンを合成するには、ラジカル重合は用いられない。その主な理由を 3 行程度で説明せよ。化学構造式、および図を用いてもよいが、行数には含めない。

問題番号 10A

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 以下の文章を読んで、下記の間①および②に答えよ。

ゴムに使われる高分子は、一般に、(a) が室温よりも 50 °C 以上低い (b) 性高分子である。このような高分子は、室温では外力で変形しやすく、その変形は完全に回復しない。分子鎖の間にとりどころ結合をつくっておく(これを (c) という)と、三次元網目構造が形成され、ゴム特有の弾性を示すようになる。

① 文中の空欄 (a) ~ (c) に最も適する語句を下の語群から選び、答えよ。

語群:

液晶, 解離温度, 架橋, ガラス転移温度, からみあい, 結晶, 親水, 水素結合, 水溶, 曇点, 非晶, 融点, 両親媒, 臨界点温度

② 結合点が分子量 8.3×10^3 のガウス鎖で連結された理想的な網目構造を有するゴムについて、27 °C における、せん断弾性率 G を求めよ。ただし、気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ゴムの密度は $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ とする。

(2) 以下の文章を読んで、下記の間①および②に答えよ。

高分子融体の粘弾性挙動は温度に強く依存する。時間スケールである緩和時間 τ は、その値に関係なく、温度が基準温度 T_r [°C] から T [°C] に変化したとき、 a_T 倍になる。 a_T は (d) と呼ばれ、 T_r をガラス転移温度 T_g [°C] としたとき、多くの高分子について、

$$\log_{10} a_T = \frac{-17(T - T_g)}{52 + (T - T_g)} \quad (\text{i})$$

の経験式で整理できる。式(i)は (e) と呼ばれる。弾性率 G 、粘性率 η の粘弾性体の τ は (f) に等しい。液体では G の温度変化に比べて η の温度変化が圧倒的に大きい。

① 文中の空欄 (d) ~ (f) に最も適する語句あるいは式を答えよ。

② ある無定形高分子の T_g は 10 °C であり、26 °C での η は $4.0 \times 10^7 \text{ Pa s}$ である。この高分子の η が $4.0 \times 10^5 \text{ Pa s}$ になる温度を答えよ。ただし、 a_T の温度依存性は式(i)に従うものとする。

(3) 粘弾性体に周期的なひずみ $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ を与えると応力 $\sigma = G'(\omega)\gamma_0 \sin \omega t + G''(\omega)\gamma_0 \cos \omega t$ が生じる。以下の間①および②に答えよ。

① ひずみ 1 周期の間に粘弾性体になされる仕事 W が $\pi G''(\omega)\gamma_0^2$ に比例することを示せ。

② $G''(\omega)$ は動的損失弾性率と呼ばれる。ひずみ 1 周期の間に「何が」「どのようにして」失われるのか、熱力学的な観点から 5 行程度で説明せよ。ただし、粘弾性体は等温に保たれているとする。

問題番号 11A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 石油精製プロセス、特にナフサ周りの概要を示す。問①および②に答えよ。

石油精製プロセスは、出発原料である原油を、トッパーと呼ばれる[A.]装置で、ガス、軽質ナフサ留分、重質ナフサ留分、灯油留分、軽油留分、常圧残さに分離することにはじまり、常圧残さは減圧蒸留装置でさらに減圧軽油と減圧残さとに分離される。これら留分は、硫黄、窒素、バナジウムなどの除去、燃焼性などの品質改善、重質留分の軽質成分への分解、を目的として[B.]装置で処理されたのちに、各石油製品の品質要求に適した処理が行われる。

軽質ナフサ留分は、主に石油化学産業の主要原料であるエチレン、プロピレンなど(a.)製造のために、[C.]装置に送られる。ガソリンにブレンドする場合には、耐ノック性能を表す品質項目である(b.)価を向上させるために、[D.]装置により直鎖パラフィンをもイソパラフィンに転化して使用する。重質ナフサ留分は、ガソリン基材とするために、[E.]装置を用い、環化脱水素反応により、パラフィン類(直鎖パラフィンおよび(c.))を芳香族に転化して、(b.)価を調整する。また、ここで得られる重質ナフサからのガソリン基材には、ベンゼン、トルエン、キシレンが多く含まれ、一部を BTX 製造プロセスに送り、石油化学産業の主要原料であるベンゼン、キシレンを精製する。

① 上記文章中の空欄[A]～[E]に、以下に示す選択肢 iより、最も適切な用語を選び答えよ。また(a)～(c)に、以下に示す選択肢 iiより、最も適切な用語を選び答えよ。

選択肢 i

[接触改質、抽出、異性化、常圧蒸留、熱分解、水蒸気改質、流動接触分解、水素化精製]

選択肢 ii

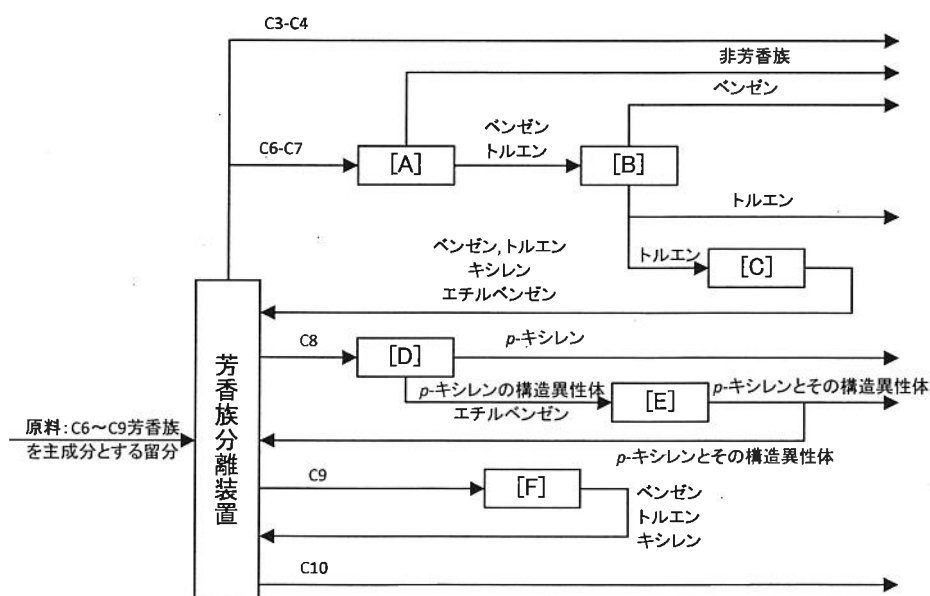
[ナフテン、クメン、セタン、シクロオレフィン、オクタン、オレフィン、チオフェン]

② 常圧残さを、減圧蒸留する理由を、3 行程度で簡潔に述べよ。

(問題は次のページに続く)

(2) BTX 製造プロセスの例を説明し、その概要図を示す。問①および②に答えよ。

石油精製プロセスから得られる C6-C9 芳香族を主成分とする留分より、特に単価の高いベンゼン、*p*-キシレンを中心に、需要に合った製品構成の芳香族を生成するのが、BTX 製造プロセスである。原料留分は、はじめに芳香族分離装置により非芳香族、ベンゼン、トルエンからなる C6-C7 留分、キシレン、エチルベンゼンからなる C8 留分、トリメチルベンゼンなどから成る C9 留分、および C10 以上の残さに分離される。ベンゼンとトルエンは、C6-C7 留分より[A.]された後、[B.]操作により分離される。ベンゼンは製品となり、トルエンの一部は溶剤として出荷され、残りは[C.]装置において、水素雰囲気下でメチル基の移動によりベンゼン、キシレン、エチルベンゼンに転化された後に、芳香族分離装置にリサイクルされる。キシレンには、*p*-キシレンのほか、その構造異性体である(a.), (b.)が含まれる。C8 留分より、*p*-キシレンは[D.]分離され、その他の C8 留分は[E.]装置において、水素雰囲気下でメチル基の移動、エチル基の分解により、*p*-キシレンを多く含む留分に転化された後、その多くは芳香族分離装置にリサイクルされる。C9 留分のトリメチルベンゼンなどは、[F.]装置により、ベンゼン、トルエン、キシレンに転化された後に、芳香族分離装置にリサイクルされる。C10 留分は、燃料となる。



図

- ① 上記文章中および概要図中の空欄 [A]～[F]に、以下に示す選択肢より最も適切な用語を選び答えよ。また文章中(a), (b) に最も適切な物質名を答えよ。

選択肢

[吸収, 不均化, アルキレーション, 蒸留, 抽出, トランスアルキレーション, 吸着, 異性化]

- ② BTX プロセスで、C6-C7 留分、C8 留分、C9 留分を[C], [E], [F]装置で処理した流体をリサイクルするメリットとデメリットを、3 行程度で簡潔に述べよ。

第 II 限

時間 10 時 50 分～12 時 00 分 (70 分)

「解答始め」の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。

注意事項

1. 11 題の問題の中から 4 題を選んで解答せよ。5 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の裏面にも解答する場合には、その旨表側に明記せよ。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに問題番号および受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。
6. この問題冊子の問題の出題分野は以下の通りである。

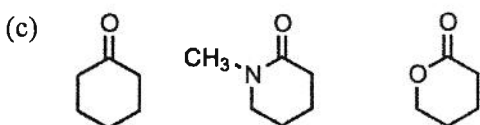
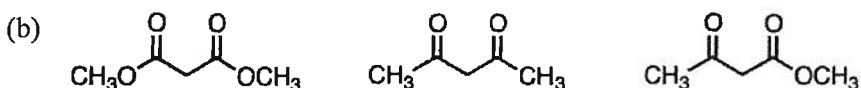
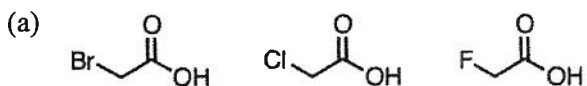
問題番号	出題分野	問題番号	出題分野
1B	有機化学	7B	化学工学
2B	有機化学	8B	化学工学
3B	無機化学	9B	高分子科学
4B	無機化学	10B	高分子科学
5B	物理化学	11B	工業化学
6B	物理化学		

問題番号 1 B

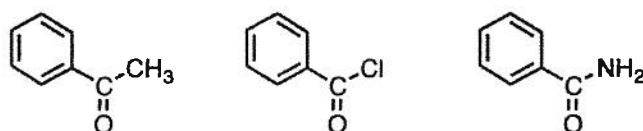
以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次の問①および②に答えよ。

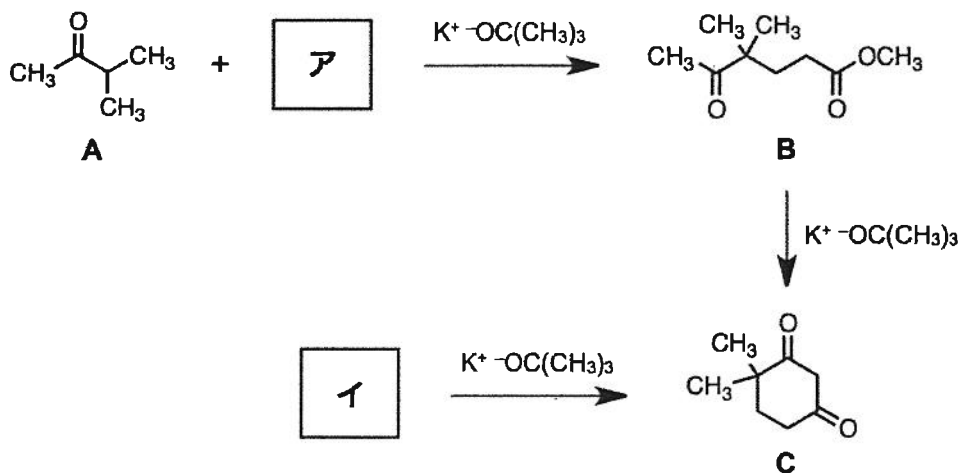
① 以下に示す(a)～(c)の化合物それぞれについて、共役塩基の構造を記し、その安定性の高い順に左から並べ、不等号(>)を用いて記せ。



② 次に示す化合物を、赤外吸収スペクトルにおける C=O 伸縮振動の波数の大きい順に左から並べ、不等号(>)を用いて記せ。またその理由について 3 行程度で説明せよ。



(2) 次の反応スキームに関する以下の問①～③に答えよ。



① 化合物アの構造を示せ。

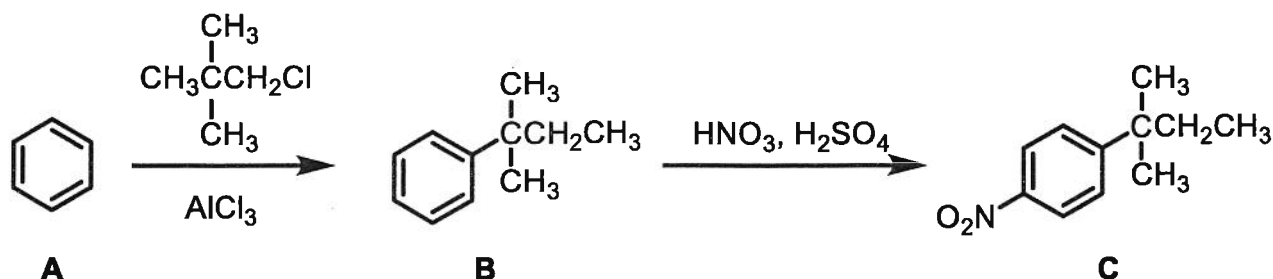
② 化合物 B から C が生成する反応の機構を、電子の動きを表す矢印を用いて記せ。

③ 化合物イは B と同一の組成をもつ異性体である。イの構造を記せ。

問題番号 2B

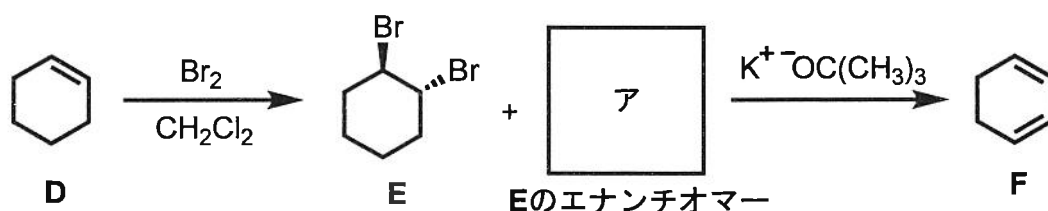
以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次のスキームに関する以下の問①～③に答えよ。



- ① 化合物 **A** から化合物 **B** が生成する反応の機構を記せ。
- ② 化合物 **B** から化合物 **C** が生成する反応において、化合物 **C** が主生成物となる理由を、下記の3つの語句をすべて用いて、2行程度で簡潔に説明せよ。
- 求電子置換反応 配向性 立体障害
- ③ 化合物 **C** を還元して得られるアニリン誘導体の塩基性と、アニリンの塩基性を比較した場合、どちらがより強いのか、1行程度の理由とともに答えよ。

(2) 次のスキームに関する以下の問①～④に答えよ。



- ① 化合物 **E** のエナンチオマー **A** の構造式を **E** にならって記し、すべてのキラル原子の立体配置を *R* または *S* を用いて示せ。
- ② 化合物 **D** から化合物 **E** が生成する反応の機構を記せ。
- ③ 化合物 **D** と 化合物 **F** を還元してシクロヘキサンが生成する反応の水素化熱は、それぞれ 120 kJ mol^{-1} と 233 kJ mol^{-1} であった。二重結合ひとつあたりの水素化熱を比較した場合に差が生じる理由を2行程度で簡潔に説明せよ。
- ④ 化合物 **F** と等モル量の臭化重水素 (DBr) を反応させたときに生成する2つの構造異性体の構造式をそれぞれ記せ。ただし、立体異性体は考慮しなくてよい。

問題番号 3B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ の組成をもち、それぞれが異性体の関係にある平面四角形構造の白金(II)錯体 **A**, **B**, **C** がある。以下の記述①～③に基づいて、錯体 **A**～**D** の構造式を記せ。

- ① 錯体 **A** は、等モル量の 1,2-ジアミノエタンと反応して錯体 **D** を与えた。
- ② 錯体 **B** は、等モル量の 1,2-ジアミノエタンと反応しなかった。
- ③ 錯体 **C** は、中心金属に同一種類の配位子が結合したイオン対である。

(2) カルボニル錯体に関する以下の文章を読み、問①～③に答えよ。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ は **ア** 価の鉄中心をもつ錯体であり、**イ** 形構造をもつ。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は、赤外吸収スペクトルにおいて CO 伸縮振動に基づく吸収を 2025 cm^{-1} と 2000 cm^{-1} に示す。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ をナトリウムアマルガムで還元すると、 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ が生成する。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ は **ウ** 価の鉄中心をもつ **エ** 電子の錯体であり、**オ** 形構造をもつ。 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ は等モル量の有機ハロゲン化物 RX と反応して R-Fe 結合をもつ 18 電子単核錯体を与えることが知られている。

- ① 文章中の**ア**～**オ**にあてはまる適切な数字または語句を答えよ。なお、語句については、以下の語群の中から選ぶこと。

【語群】

三角錐, 三方両錐, 四角錐, 四面体, 八面体, 平面三角, 平面四角

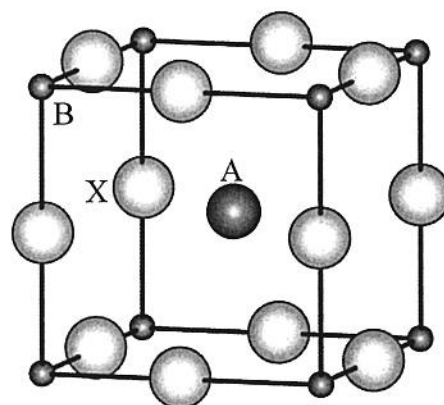
- ② 下線部**力**について、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ と $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ を比較すると、より大きな CO 伸縮振動数の値を示すのはどちらの錯体であるかを答えよ。また、その理由を 4 行程度で簡潔に説明せよ。
- ③ 下線部**キ**について、生成物を予想し、その構造式を記せ。なお、可能な幾何異性体がある場合はすべて記すこと。

問題番号 4 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 結晶構造に関する下の問①および②に答えよ。

① 三元系イオン固体は、カチオンを A, B として、アニオンを X とすると、 $A_cB_dX_e$ の組成式で表される。この構造のひとつにペロブスカイト型構造があり、図に示す単位格子をもつ。これについて下の問(a)および(b)に答えよ。



図

(a) c, d, e の値をそれぞれ記せ。

(b) カチオン A とカチオン B の配位数をそれぞれ記せ。

② 二元系イオン固体の配位数の推定に用いられるイオンの半径比 γ に関する下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) カチオンの半径を r_c 、アニオンの半径を r_a として、 γ の定義を式で示せ。ただし、カチオンの半径は、アニオンの半径より小さいものとする。

(b) カチオンの配位数が 6 である場合、その結晶構造が安定となる γ の範囲を、導出過程も含めて答えよ。ただし、 $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$ として、解答は有効数字を考慮せよ。

(2) 以下の文章について、下の問①～③に答えよ。

スピネル型酸化物 M_3O_4 は、イオン電荷が異なるカチオンが O^{2-} イオンの (a) 配列の四面体および八面体間隙を部分的に占有する割合によって、正スピネル、逆スピネル、混合スピネルに分類される。 Fe_3O_4 は (イ) 逆スピネル である。 Fe^{2+} イオンのすべてと Fe^{3+} イオンの半分とが、ともに (b) 間隙の (c) を占め、残り半分の Fe^{3+} イオンが (d) 間隙の (e) を占める。ここで、(b) 間隙の Fe^{3+} イオンと (d) 間隙の Fe^{3+} イオンのスピンは、(f) に並ぶので (g)。一方、(b) 間隙の Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンのスピンは、(h) に並ぶ。したがって、 Fe_3O_4 は (イ) フェリ磁性体 である。

① 空欄 (a) から (h) に入る適切な語句を下の語群の中から選んで記せ。

語群：ccp, hcp, 四面体, 八面体, 1/8, 1/4, 1/2, すべて, 平行, 反平行, 強め合う, 打ち消し合う

② 下線(ア)について、 Fe_3O_4 が逆スピネルであることを、配位子場安定化エネルギー(LFSE)の考え方を用いて 3 行程度で説明せよ。

③ 下線(イ)の飽和磁化について、 Fe_3O_4 の化学式あたりのスピンオンリーの磁気モーメントを求めよ。簡単のため、磁気モーメントの単位はボーア磁子 μ_B とし、電子ひとつのスピンオンリーの磁気モーメントを $1\mu_B$ とせよ。

問題番号 5B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 水素原子の電子軌道に関する以下の文を読み、問①～④に答えよ。ただし、 r を原子核からの距離、 a_0 をボーア半径とする。

水素原子の電子軌道は波動関数 ψ により表わされる。この波動関数は (a) 方程式を解くことにより求めることができる。(ア) ψ は動径波動関数 $R(r)$ と球面調和関数 $Y(\theta, \phi)$ の積により表わされ $R(r)$ は (b) 量子数 n と (c) 量子数 l によって、 $Y(\theta, \phi)$ は l と (d) 量子数 m_l によってそれぞれ表わされる。ただし、 θ は余緯度、 ϕ は方位角である。(イ)これら 3 つの量子数の組み合わせにより電子軌道が決まる。また原子の殻(K, L, M, N ...)および副殻(s, p, d, f ...)はそれぞれ (e) および (f) によって決まる。各電子軌道において、半径 r の位置に電子が存在する確率密度を示す動径分布関数 $P(r)$ は、 $P(r) =$ (g) である。

- ① 空欄 (a) ～ (f) に適切な語句を下の語群より選んで記せ。

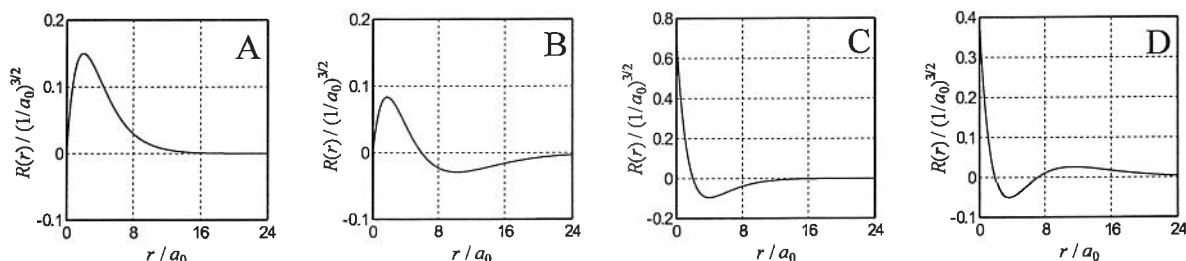
語群:エルミート, シュレーディンガー, ハイゼンベルグ, ハミルトン, ラグランジュ, 角度, 軌道角運動量(方位), 磁気, スピン, 主, 副, l , m_l , n

- ② 下線(ア)の関数 $Y(\theta, \phi)$ について、以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 関数 $Y(\theta, \phi)$ における電子の位置を示す変数 θ, ϕ を, xyz 直交座標を用いて図示せよ。
 (b) θ および ϕ の範囲をそれぞれ記せ。

- ③ $R(r)$ と r の関数からなる空欄 (g) を, 体積素片 $dr = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ を用いて導出せよ。

- ④ 下線(イ)について、2s 軌道の $R(r)$ を示した図は下の A から D のどれかを記せ。



- (2) 多電子原子に関して下の問①～③に答えよ。

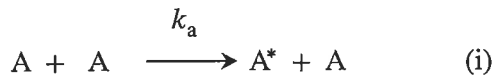
- ① 多電子原子では、基底状態の電子配置において、電子はエネルギー準位が低いところから占める。このときひとつの軌道に 3 つの電子が入ることができない。このことを示す原理の名称を記せ。
 ② 電子を 1 個もつ水素型原子では 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギー準位は同じである。しかし、多電子原子では 2s 軌道の方が低い。この理由を 3 行以内で説明せよ。
 ③ p 軌道や d 軌道では同じエネルギー準位にある複数の軌道が存在する。以下の問(a)および(b)に答えよ。
 (a) 酸素原子では電子はどのように配置されるか、2p 軌道を p_x, p_y, p_z とすると、 p_x, p_y, p_z それぞれの軌道を占める電子数を記せ。
 (b) 縮退した複数の軌道を電子が占めるとき、電子配置を決める規則の名称を記せ。

問題番号 6B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 以下の文を読み、下の問①～③に答えよ。ただし、A および A* のモル濃度をそれぞれ [A], [A*] とする。

分子 A が別の分子 A と衝突して A* へと励起される以下の 2 分子過程を考える。



式(i)の過程による A* の生成速度は、速度定数を k_a とすると、速度式(ii)で表される。

$$d[A^*]/dt = \boxed{(a)} \quad (ii)$$

生成した A* はまた別の分子 A と衝突して、過剰なエネルギーを失うこともある。



式(iii)の過程は式(i)の逆反応であり、速度定数を k'_a とすると、速度式(iv)で表される。

$$d[A^*]/dt = \boxed{(b)} \quad (iv)$$

さらに、(v) A* は 1 分子分解によって生成物 P となることもある。

下線(ア)の過程における速度定数を k_b とすると、速度式(v)が成立する。

$$d[A^*]/dt = \boxed{(c)} \quad (v)$$

- ① 文中の空欄 $\boxed{(a)}$ ～ $\boxed{(c)}$ に適切な式を入れよ。

- ② A* の正味の生成速度に定常状態の近似を適用できるとする。以下の(a)および(b)における P の生成速度を [A] を用いて記せ。

(a) [A] が十分に大きい反応初期

(b) [A] が十分に小さい反応終期

- ③ 式(i), (iii)および下線(ア)で表される反応機構はリンデマン－ヒンシェルウッド機構と呼ばれる。[A] の変化速度を、見かけの速度定数 k_r を用いて $v = k_r[A]$ と仮定し、リンデマン－ヒンシェルウッド機構で反応が進行していることを示すための実験および結果の解析手順を簡潔に述べよ。

- (2) 分子 B が C へ不可逆的に変化する反応において、下の問①および②に答えよ。ただし、B および C のモル濃度をそれぞれ [B], [C] とする。導出過程も示すこと。

- ① 2 分子の B から C が生成する反応を解析すると、2 次反応であった。問(a)および(b)に答えよ。

(a) 初濃度 $[B]_0$ から [B] に変化するのに要する時間を t とするとき、 t を速度定数 k と [B] および $[B]_0$ を用いて記せ。

(b) 速度定数 $k = 5.0 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であるとき、B の濃度が 0.200 mol L^{-1} から 0.010 mol L^{-1} へ変化するのに要する時間を有効数字 2 桁で求めよ。

- ② 1 分子の B から C が生成する反応を解析すると、自己触媒反応であった。B の消失速度が速度定数 k' を用いて $v = k'[B][C]$ で表されるとき、[B] の減少量 x の変化速度 (dx/dt) の速度式を記せ。B および C の初期濃度はそれぞれ $[B]_0$ および $[C]_0$ とする。

問題番号 7B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 式(i)の液相一次反応を、連続攪拌槽型反応器(CSTR)を用いて、定常状態で行った。



$k [\text{min}^{-1}]$ は反応速度定数, $C_A [\text{mol m}^{-3}]$ は成分 A の濃度である。 $C_{A0} [\text{mol m}^{-3}]$ を反応器入口での成分 A の濃度とし、この原料を体積流量 $v [\text{m}^3 \text{min}^{-1}]$ で CSTR へ供給した。なお、反応器入口の原料流体中に生成物 C は含まれない。反応による流体の体積変化はなく、反応器内では、等温条件下、理想的な完全混合状態で反応が進行しているとする。以下の問①および②に答えよ。

- ① 体積 $V [\text{m}^3]$ の CSTR を 1 槽用いたとき、成分 A の反応率を、導出過程とあわせて答えよ。
- ② 同一の体積 $V [\text{m}^3]$ の CSTR を、2 槽直列に連結して反応に用いた。2 槽全体としての A の反応率を、導出過程とあわせて答えよ。

- (2) 液相一次反応を、1 槽の CSTR (体積 $V = 1.0 \text{ m}^3$) を用いて等温条件下、定常状態で行った。原料として用いた成分 A の濃度を C_A として表し、反応器入口での成分 A の濃度は $C_{A0} = 20 \text{ mol m}^{-3}$ であった。この原料を体積流量 $v = 2.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{min}^{-1}$ で反応器へ供給した。反応速度定数は $k = 3.0 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$ である。なお、反応器入口の原料流体中に生成物は含まれない。反応の結果、成分 A の反応率は、反応器全体が理想的な完全混合状態であると仮定したときより小さい値となった。その原因は、反応器に供給された原料流体の一部がバイパス流れとなり、未反応のまま反応器出口から流出するためであった(図 1 参照)。そこで、反応器内の混合状態を、図 2 のようにモデル化した。原料流体(体積流量 v)の一部はバイパス流れ(体積流量 v_b)となり、未反応のまま反応器出口から排出される。残りの原料流体(体積流量 $v_m = v - v_b$)は完全混合流れ部(体積 V)に流入して反応し、反応器出口から排出される。ここで、 $\alpha = v_m/v$ は体積流量比、 x_{Am} は完全混合流れ部の反応率、 x_{Af} は反応器出口における反応率とする。このモデルでは、反応器出口における成分 A の物質収支は、以下のようになる。

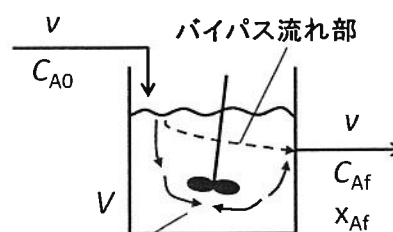
$$v C_{Af} = \boxed{\text{(ア)}} \quad (\text{ii})$$

式(ii)より、反応器出口における反応率 x_{Af} は、式(iii)のようになる。

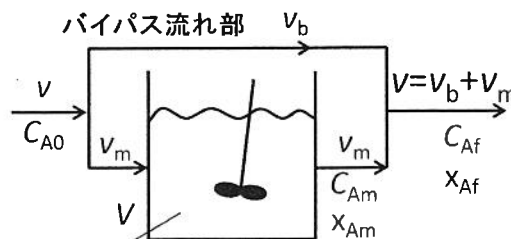
$$x_{Af} = \alpha x_{Am} \quad (\text{iii})$$

以下の問①～③に答えよ。

- ① 完全混合流れ部と反応器出口における成分 A の濃度を、それぞれ C_{Am} , C_{Af} とする。(ア)に適する式を答えよ。
- ② 式(iii)の関係式が成り立つことを示せ。
- ③ $\alpha = 0.8$ のとき、反応器出口における成分 A の反応率 x_{Af} を答えよ。



完全混合流れ部
図1 実際の反応器



完全混合流れ部
図2 モデル化された反応器

問題番号 8B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 空气中を重力落下する球形粒子の沈降分級操作に関する以下の問①および②に答えよ。
解答には記号欄と問題中で使用されている記号だけを用いること。

(記号欄)

ρ_p : 粒子の密度

d_p : 粒子の直径

u : 粒子と空気の相対速度

C_D : 抵抗係数

ρ_f : 空気の密度

μ_f : 空気の粘性係数

g : 重力加速度

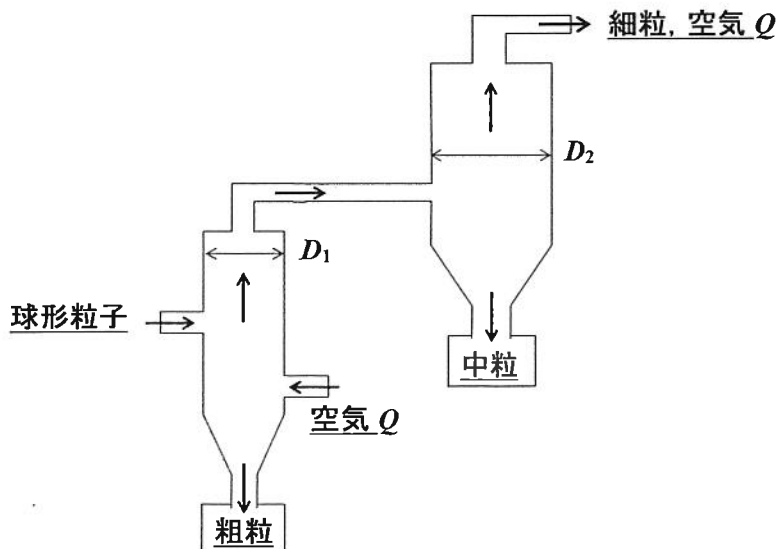
- ① 単一球形粒子が重力場で静止流体中を速度 u で沈降するとき流体が粒子に及ぼす抵抗を $C_D(\pi d_p^2/4)(\rho_f u^2/2)$ とすると、終末沈降速度 u_t は式(i)で与えられる。式(i)を導出せよ。

$$u_t = \sqrt{\frac{4(\rho_p - \rho_f)g d_p}{3\rho_f C_D}} \quad (i)$$

- ② 抵抗係数 C_D が粒子レイノルズ数 $Re_p = d_p u \rho_f / \mu_f$ を用いて $C_D = 24/Re_p$ と表すことができるものとする。終末沈降速度 u_t を C_D , Re_p を使わない式で表せ。

- (2) 図のような2段式の重力分級機によって、球形粒子を、粒径 d_1, d_2 ($d_1 > d_2$) をしきい値として、粗粒、中粒、細粒とに分級したい。1段目の分級機の内径を D_1 とし、装置内で空気の密度と体積流量は変化しないものとして以下の問①および②に答えよ。ただし、粒子の空気に対する相対速度は終末沈降速度に達しており、終末沈降速度は粒子の粒径の2乗に比例するものとする。また、粒子の体積流量は空気の体積流量に対して無視できるものとし、粒子間の相互作用も無視できるものとする。

- ① 分級機に供給する空気の体積流量 Q を D_1 と粒径 d_1 の粒子の終末沈降速度 u_{t1} を用いて表せ。
- ② 2段目の分級機の内径 D_2 を D_1, d_1, d_2 を用いて表せ。



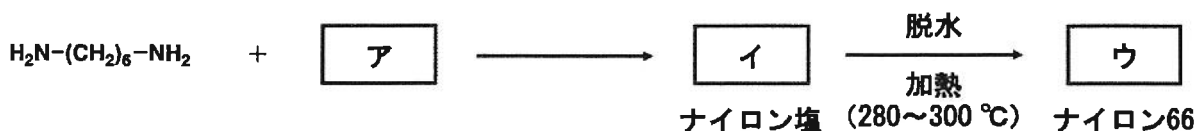
図

問題番号 9B

以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) 汎用合成繊維であるナイロン類の合成に関する以下の問①および②に答えよ。

- ① ナイロン66は、対応するナイロン塩の熔融重合により製造される。ア～ウに当てはまるモノマー、ナイロン塩およびポリマーの構造式を記せ。

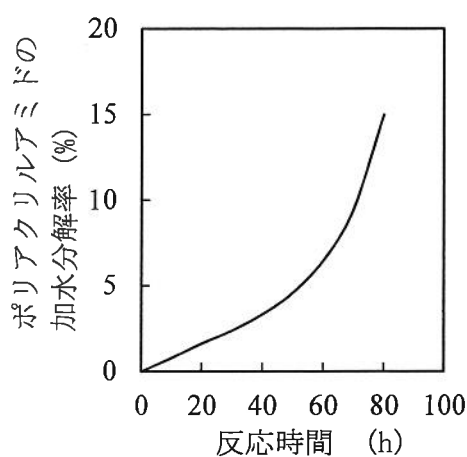


- ② ナイロン6の合成方法のひとつに、6-アミノヘキサン酸(融点 204～205 °C)を用いた固相重合(170 °C, 減圧)がある。この方法では、配向性の高いナイロン6が得られる。その理由を固相重合の特徴に基づいて3行程度で説明せよ。化学構造式や図を用いてもよいが、行数には含めない。

(2) 以下の①および②について2行程度で説明せよ。化学構造式や図を用いてもよいが、行数には含めない。

- ① 乳化重合
② 天井温度

- (3) 触媒として酢酸を用いてポリアクリルアミドを加水分解したところ、図に示すように反応の進行に伴い、加水分解の速度が増大した。この理由を化学構造式に基づいて3行程度で説明せよ。ただし、化学構造式や図は行数には含めない。



図

問題番号 10B

高分子溶液の特性に関する以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1) つぎの文章に関して、以下の問①および②に答えよ。

重合度が十分に大きいアタクチックポリスチレン鎖の平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ は、34.5 °C のシクロヘキサン中においては重合度 n に $\langle S^2 \rangle / n$ が依存せず一定の値となる一方、良溶媒のトルエン中では n の増加に伴い $\langle S^2 \rangle / n$ は (a) する。以上の実験により、ポリスチレン鎖は (b) 中において Θ 状態となっており、みかけ上、遠隔相互作用が働かない (c) 鎖として振る舞うことがわかる。結合数 m 、結合長 l' であるランダムコイル鎖モデルを考えると $\langle S^2 \rangle =$ (d) となるが、シクロヘキサン中で得られるポリスチレン鎖の $\langle S^2 \rangle$ の実験値を代入して求まる $l' = 0.47 \text{ nm}$ は、ポリスチレン主鎖における実際の C – C 結合長 $l = 0.15 \text{ nm}$ より長い。このときの比 $(l'/l)^2 = 9.8$ はアタクチックポリスチレンの (e) を示しており、ポリエチレンにおける 6.7 と比べて非常に大きな値となる。

① (a) ～ (e) に最も適当な用語または式を下記の語群から選択せよ。

語群： 増加，減少，シクロヘキサン，トルエン，臨界，摂動，緩和，過冷却，ガラス，理想，実在，膨張因子，排除体積パラメーター，特性比，第二ビリアル係数， $\frac{1}{6}ml'^2$ ， $\frac{1}{3}ml'^2$ ， $\frac{1}{6}m^2l'^2$ ， $\frac{1}{3}m^2l'^2$

② 下線部のようになる理由を 3 行程度で説明せよ。

(2) 分子量がそれぞれ、 2.5×10^3 ， 5.0×10^3 ， 1.0×10^4 ， 2.0×10^4 である単分散ポリスチレン **A**，**B**，**C**，**D** および、それぞれを同じ質量ずつ含む混合物 **E** について、以下の問①および②に答えよ。

① **E** の数平均分子量はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。

② **E** をサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) で分離したときに、紫外吸収検出器を用いて得られる溶出曲線の概形を描き、曲線上に **A**，**B**，**C**，**D** のフラクションの位置をそれぞれ示せ。使用するカラムの排除限界分子量は **D** の分子量より大きいものとする。

(3) 分子量 M である単分散ポリスチレンの Θ 状態における固有粘度を $[\eta]$ とするとき、 $[\eta]$ が $M^{1/2}$ と比例関係となることを、必要に応じて式や図等を用いて簡潔に説明せよ。

なお、 $[\eta]$ は分子量 M と流体力学半径 r_H 、アボガドロ数 N_A を用いてつぎの式

$$[\eta] = 2.5 \frac{N_A}{M} \left(\frac{4\pi}{3} r_H^3 \right)$$

で表されるものとする。流体力学半径 r_H は回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ と比例関係にあるとしてよい。

問題番号 11B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

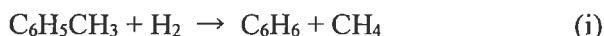
- (1) 下記の組成の液化天然ガス(LNG) 100 kmol を燃焼させるプロセスについて、以下の問①および②に答えよ。なお、空気の組成は 窒素:80.0 mol%, 酸素:20.0 mol% とする。

LNG の組成

メタン: 87.0 mol%, エタン: 6.00 mol%, プロパン: 4.00 mol%, 二酸化炭素: 3.00 mol%

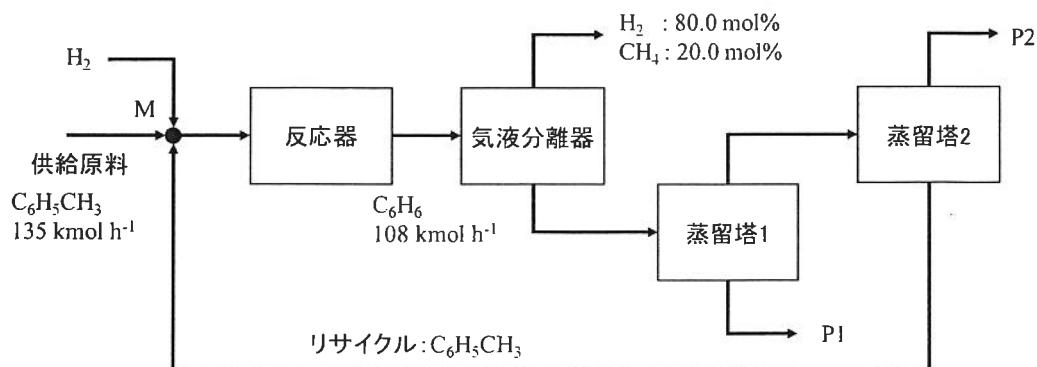
- ① LNG 100 kmol を完全燃焼させるために必要な理論空気量 [kmol] を求めよ。
② LNG を完全燃焼させたとして、燃焼器出口ガス中の二酸化炭素のモル量 [kmol] を求めよ。

- (2) 図は、トルエンを水素と反応させることでベンゼンを製造するプロセスの一部を示したものである。反応器においては、以下のトルエンの水素化脱アルキル化反応 (i) と、ビフェニル($C_6H_5C_6H_5$)が生成する副反応 (ii) が生じる。



反応器の出口において、気液分離器によって水素、メタンと、芳香族炭化水素に分離される。気液分離器から留出する芳香族炭化水素の各成分がさらに蒸留によって分離され、未反応のトルエンのみが再び反応器に供給される。供給原料のトルエンと、反応器出口のベンゼンのモル流量がそれぞれ 135 kmol h^{-1} と 108 kmol h^{-1} として、以下の問①～③に答えよ。なお、分離においては、完全分離を仮定する。

- ① 図中の蒸留塔 1 の塔底から分離される物質 P1 と、蒸留塔 2 の塔頂から分離される物質 P2 をそれぞれ答えよ。また、その理由を 3 行程度で記述せよ。
② 反応器出口のビフェニルのモル流量 [kmol h^{-1}] を求めよ。
③ 気液分離器出口の混合ガス中のメタンのモル濃度は 20.0 mol% であった。反応器におけるトルエンの転化率を 90.0 % とした場合、反応器入口(図中 M 点)におけるトルエンに対する水素のモル流量の比を求めよ。



図