

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。

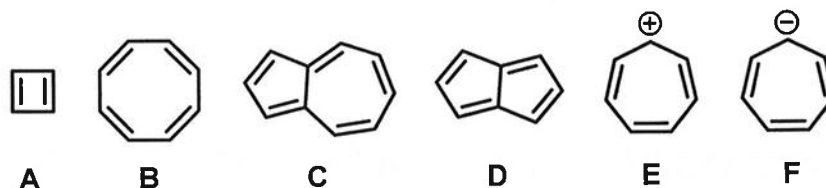
問題番号	出題分野	問題番号	出題分野
1 A	有機化学	7 A	化学工学
2 A	有機化学	8 A	化学工学
3 A	無機化学	9 A	高分子科学
4 A	無機化学	10 A	高分子科学
5 A	物理化学	11 A	工業化学
6 A	物理化学		

問題番号 1A

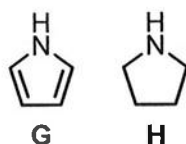
以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下の問①および②に答えよ。

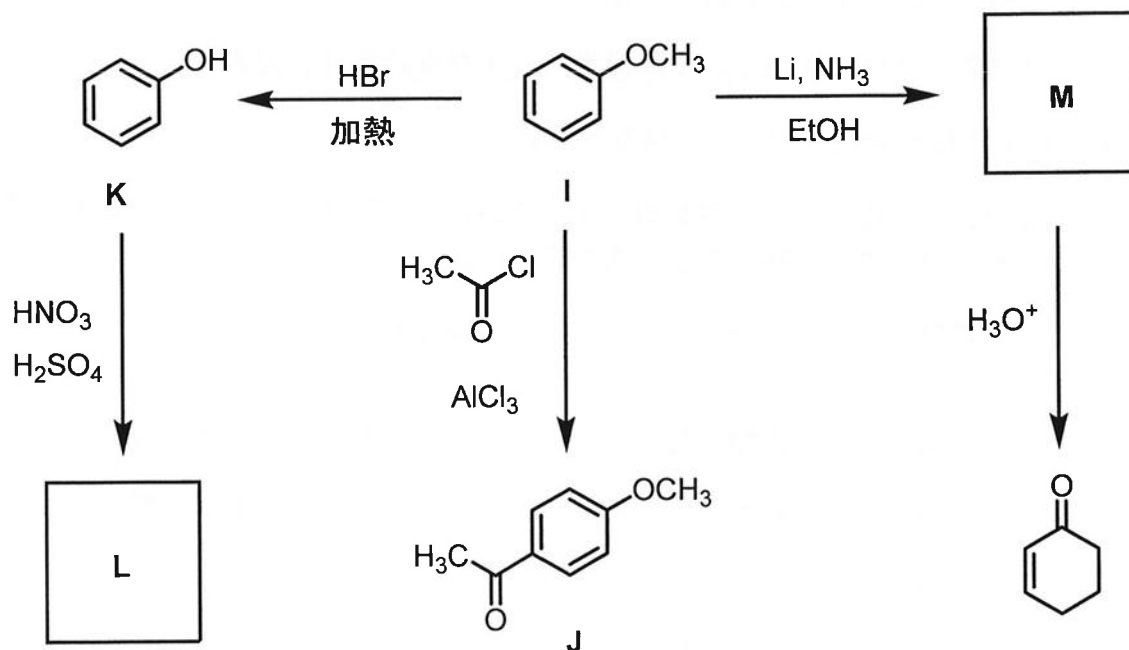
- ① 化合物 **A**～**D** およびイオン **E**, **F** のうち、芳香族化合物または芳香族イオンであるものをすべて選び、アルファベットで記せ。



- ② 化合物 **G** は、化合物 **H** よりも弱いブレンステッド塩基である。その理由を 1 行程度で説明せよ。



(2) 次のスキームに関する以下の問①～③に答えよ。



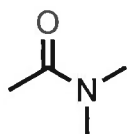
- ① 化合物 **I** から化合物 **J** が生成する反応の機構を記せ。なお、答える際には、電子の流れを表す矢印を用いて記すこと。
- ② 化合物 **L** および **M** の構造式をそれぞれ記せ。ただし、**L** はトリニトロ化合物である。
- ③ 化合物 **K** から化合物 **L** への反応において、硝酸と硫酸の混合物の代わりに希硝酸を用いると、トリニトロ化合物 **L** やジニトロ化合物は得られず、モノニトロ化合物が主生成物として得られた。モノニトロ化合物が主生成物として得られた主な理由を 3 行程度で記せ。

問題番号 2 A

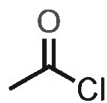
以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) カルボン酸およびその誘導体に関する以下の問①～③に答えよ。

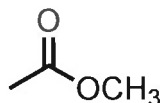
① 次のカルボン酸誘導体 **A**～**D** の求核アシル置換反応に対する反応性の順番を記せ。ただし、左から反応性の高い順に不等号(>)とアルファベットを用いて記すこと。



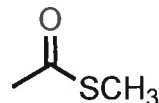
A



B

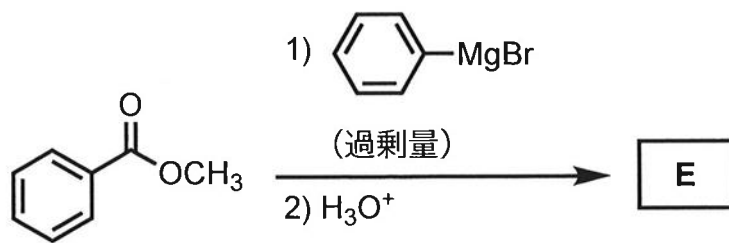


C



D

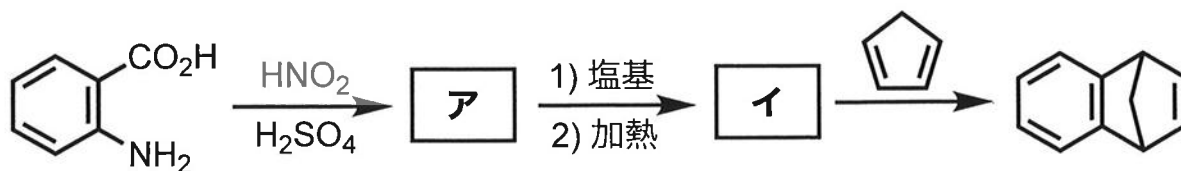
② 次に示す反応の生成物 **E** は、常温・常圧で固体であり、 3500 cm^{-1} 付近に赤外吸収を示した。この反応に関する問(a)および(b)に答えよ。



(a) 生成物 **E** の構造式を記せ。

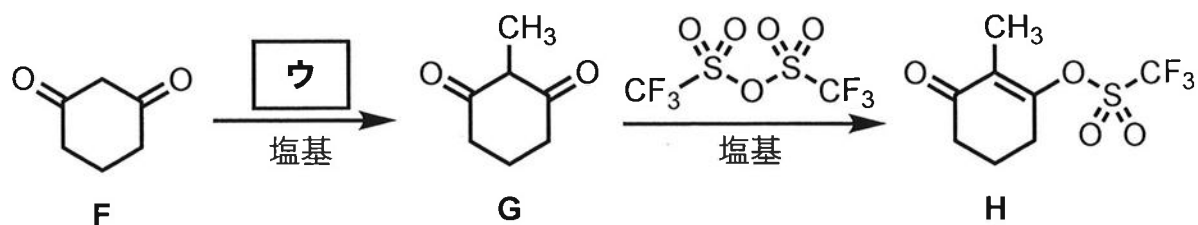
(b) 3500 cm^{-1} 付近の赤外吸収の要因となる官能基の名称を記せ。

③ 次のスキームの空欄**ア**および**イ**に当てはまる化合物の構造式を記せ。



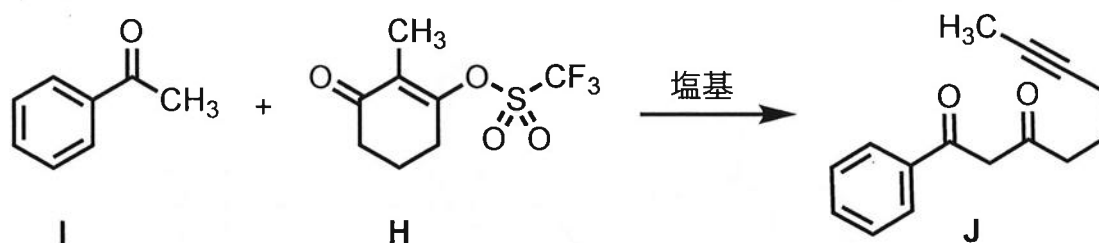
(問題は次のページに続く)

(2) 次のスキームに関する以下の問①および②に答えよ。



① 空欄ウに当てはまる適切な化合物を1つ記せ。

② 次に示す反応では、化合物 **I** と塩基から生じるエノラートイオンが化合物 **H** のカルボニル炭素原子に付加し、続いて炭素-炭素結合の開裂と CF_3SO_3^- (トリフレートイオン) の脱離を経て化合物 **J** が生成する。この反応の機構を段階的に記せ。なお、答える際には、電子の流れを表す矢印を用いて記すこと。

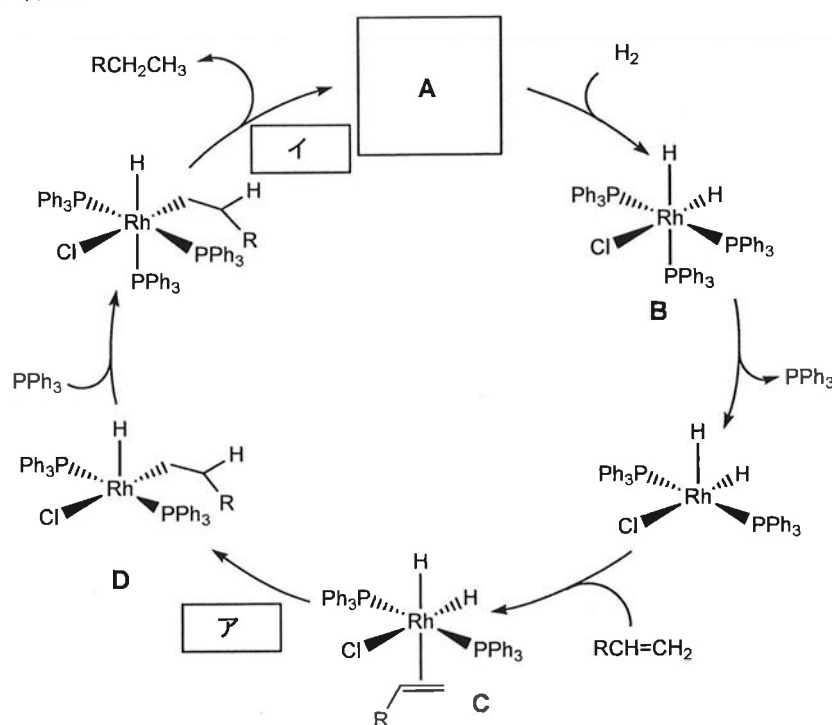


問題番号 3 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) ロジウム錯体触媒 **A** によるオレフィンの水素化反応に対する機構のひとつを下図に示す。

問①～④に答えよ。



- ① 錯体 **A** の構造式を、金属まわりの立体構造がわかるように記せ。
- ② 錯体 **B** および **D** における金属まわりの価電子数の総和をそれぞれ答えよ。
- ③ 素過程 **A** および **I** の名称をそれぞれ答えよ。
- ④ 錯体 **C** におけるオレフィン配位子とロジウム中心の結合に関する以下の文章を読み、文章中の空欄 **ウ**～**ク** にあてはまる最も適切な語句を以下の語群の中から選んで答えよ。同じ語句を繰り返し用いてもよい。

語群: s, p, d, σ , σ^* , π , π^* , δ , δ^* , プレンステッド塩基, プレンステッド酸,
ルイス塩基, ルイス酸, σ 供与, π 供与, π 逆供与, δ 供与, δ 逆供与

オレフィン配位子は、その **ウ** 電子をロジウム中心の空の d 軌道に供与して配位している。すなわち、ここでは中心金属が **エ**、オレフィン配位子が **オ** としてはたらいっている。さらに、中心金属の **カ** 電子が、オレフィン配位子の **キ** 軌道に供与される相互作用も存在する。この相互作用を **ク** と呼ぶ。ここでは中心金属が **オ**、オレフィン配位子が **エ** としてはたらいっている。

(問題は次のページに続く)

(2) 問①および②に答えよ。

① 以下の錯体(a)～(c)における中心金属の酸化数をそれぞれ答えよ。



② 以下の文章に関する問(a)および(b)に答えよ。

六配位コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ には、**サ** 2 種類の異性体が存在し、相互に変換する。
シ この異性化は分子内反応で進行する。

(a) 下線部**サ**について、各異性体の構造式を、互いの違いがわかるようにそれぞれ記せ。

(b) 下線部**シ**について、以下の観測事実**E～I**のうち分子内反応を支持するものの組み合わせを選択肢**ス～チ**の中から1つ選んで答えよ。

E 水溶液中での異性化反応速度は、各異性体の配位子置換反応速度よりも1桁速い。

F 各異性体は互いに異なる融点を示す。

G 異性化反応の進行に伴って、水溶液の吸収スペクトルが等吸収点を示しながら変化する。

H 水溶液中での異性化反応速度は、錯体の濃度および遊離の SCN^- の濃度のいずれにも依存しない。

I この異性化反応は可逆であり、平衡時における異性体のモル比は錯体濃度に依存しない。

ス **E** と **G**

セ **E** と **H**

ソ **F** と **G**

タ **G** と **I**

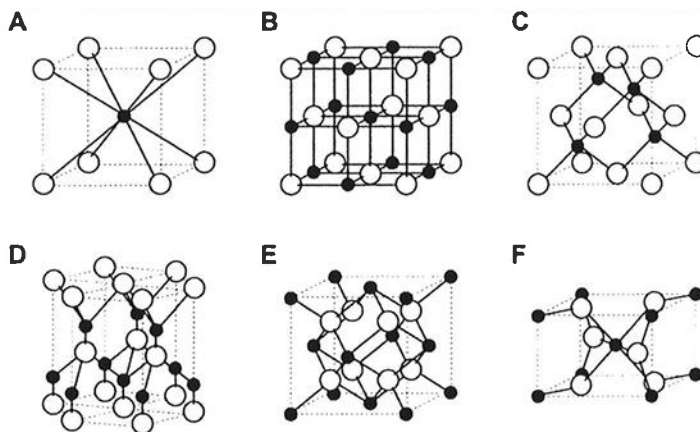
チ **H** と **I**

問題番号 4 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 図の結晶構造に関する以下の問①～③に答えよ。図中の●は陽イオン、○は陰イオンを表す。

- ① A, B, C の構造をとる酸化物における酸化物イオンのイオン半径 r_A , r_B , r_C の値は互いに異なる。配位数に着目してそれらの大小関係を推定し、2行程度の理由とともに答えよ。



- ② A, B, C, D それぞれの構造名を答えよ。

- ③ アルカリ土類金属の二フッ化物の結晶構造には、フッ化マグネシウムがとる **ア** とカルシウム、ストロンチウム、バリウムのフッ化物がとる **イ** がある。次の問に答えよ。
(a) 空欄 **ア** と **イ** に対応する構造を、図中の記号の中からひとつずつ選んで答えよ。
(b) 問(a)において、そのように推定した理由を3行程度で記せ。

(2) 酸化還元反応に関する次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

ケイ素は、酸素と反応して安定な族酸化状態をとることがある。安定な酸化状態の金属を還元して金属の単体を抽出する方法には、鉄に用いられる **カ** やアルミニウムに用いられる **キ** がある。金属によって異なる方法が用いられる理由は、金属元素のイオン化エネルギーの大きさと密接に関係する。同周期の遷移金属どうしで比較すると、原子番号が小さい元素ほどイオン化エネルギーが **ク**。言い換えると、原子番号が小さい元素ほど **ケ** しやすい。このような傾向は、 d 軌道の **コ** が弱いことに由来し、有効核電荷が **サ** 元素の方が、最外殻電子を取り除くことがより容易なためである。

- ① 文章中の空欄 **カ** ～ **サ** にあてはまる最も適切な語句を語群の中から選び答えよ。なお、同じ語句をくり返し用いて構わない。

【語群】 湿式精錬、電解精錬、乾式精錬、大きい、小さい、酸化、還元、貫入、遮へい

- ② 下線部 **シ** に関する以下の問に答えよ。なお、族酸化状態は最外殻が完全に閉殻の状態を指す。
(a) 次の例にならって酸素の還元半反応式を答えよ。【例: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ 】
(b) ケイ素の酸化反応の標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ [\text{J mol}^{-1}]$ とファラデー定数 $F [\text{C mol}^{-1}]$ を用いて、ケイ素の酸化電位 $E^\circ [\text{V}]$ を表せ。
③ 下線部 **ス** に関連してマンガンが族酸化状態をとる際に取り除かれる外殻の電子数を答えよ。

問題番号 5 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 熱力学に関する問①および②に答えよ。

① (a) 閉鎖系における可逆変化に対する内部エネルギーの微小変化 dU を、絶対温度 T 、エントロピー S 、圧力 p 、体積 V を用いて表せ。ただし、このとき非膨張仕事はないものとする。

(b) (a)の結果を用いて次の関係式を導け。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

② 定圧条件において、内部エネルギー U とヘルムホルツエネルギー A の間に次の関係式が成り立つことを示せ。

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right]_V$$

(2) 気体分子に関する問①および②に答えよ。

① 1.00 g の液体窒素がすべて気化して 101 kPa, 273 K の気体となるときの、体積は液体の何倍に膨張するか答えよ。ただし、液体窒素の密度は 0.810 g cm^{-3} 、窒素の分子量は 28.0、気化後の窒素は完全気体として扱えるものとする。

② 完全気体の分子が単位時間あたりに単位面積の壁に衝突する回数は、次式の衝突流束 Z_w を用いて表される。

$$Z_w = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k T}}$$

p は気体の圧力、 M は気体分子 1 mol の質量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。

(a) 1 nm^2 あたりに 50 個の吸着サイトをもつ清浄な固体表面に、温度 400 K、圧力 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の条件で一酸化炭素分子が吸着するとき、固体表面上の吸着サイトが一酸化炭素分子で完全に被覆されるのに要する時間を答えよ。一酸化炭素分子は吸着サイトへの 1 回の衝突で必ず吸着するものとし、 $\sqrt{2\pi M k T} = 2.0 \times 10^{-24} \text{ J}^{1/2} \text{ kg}^{1/2}$ とする。

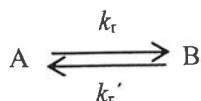
(b) 温度 298 K で金属の表面を 1 時間清浄な状態に保持するために必要な圧力 (真空) 条件について答えよ。ただし、清浄な状態として許容できる、気体分子による表面被覆率の上限を 1 % とする。また、 1 m^2 の金属表面は 1.0×10^{19} 個の原子から構成され、表面原子に衝突する気体分子は必ず吸着するものとし、298 K の空気 ($M \approx 29 \text{ g mol}^{-1}$) において、 $\sqrt{2\pi M k T} = 3.5 \times 10^{-23} \text{ N s}$ とする。

問題番号 6 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次の文を読み、以下の問①～③に答えよ。

分子 A から分子 B が生成され、順反応と逆反応の両方が 1 次である下記の可逆反応を考える。ここで、A および B のモル濃度を $[A]$, $[B]$ とする。順反応と逆反応の速度定数をそれぞれ k_r , k_r' とする。この反応は液相反応とする。



この時、A の正味の変化速度は、下記の数式で表される。

$$d[A]/dt = \boxed{\text{ア}}[A] + \boxed{\text{イ}}[B]$$

ここで、B の初濃度 $[B]_0=0$ であるとき、A の初濃度 $[A]_0$ を用いて、この速度式は下記のように表される。

$$d[A]/dt = \boxed{\text{ウ}}[A] + \boxed{\text{エ}}[A]_0$$

この微分方程式の解は、下記のようになる。

$$[A] = \left(\frac{k_r' + k_r e^{-(k_r' + k_r)t}}{k_r' + k_r} \right) [A]_0$$

$t \rightarrow \infty$ となった時の、A および B の濃度をそれぞれ $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$ とすると、 $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$ はそれぞれ $[A]_0$ を用いて、下記のように表される。

$$[A]_{eq} = \boxed{\text{オ}}[A]_0, \quad [B]_{eq} = \boxed{\text{カ}}[A]_0$$

① 文中の空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{カ}}$ に適切な係数あるいは式を入れよ。

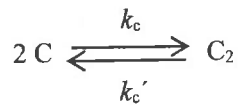
② 速度定数を用いて、この反応の平衡定数 K を表せ。

③ この反応が平衡にあるとき温度を急に变化させると、A と B の組成は新しい平衡組成に向かって指数関数的に緩和する。新しい平衡値 $[A]_{eq2}$ からの $[A]$ のずれを x として $[A] = [A]_{eq2} + x$ が成立するとき、指数関数的に緩和する様子を示す数式を導出せよ。

(問題は次のページに続く)

(2) 次の文を読み、以下の問①および②に答えよ。

分子 C の二量化によって分子 C_2 が生成する液相反応を考える。この反応は平衡反応であり、二量化反応は 2 次、逆反応は 1 次反応である。ある反応時間での C および C_2 のモル濃度をそれぞれ $[C]$, $[C_2]$ とし、順反応の速度定数を k_c 、逆反応の速度定数を k_c' とする。 C_2 の初期濃度 $[C_2]_0 = 0$ とする。



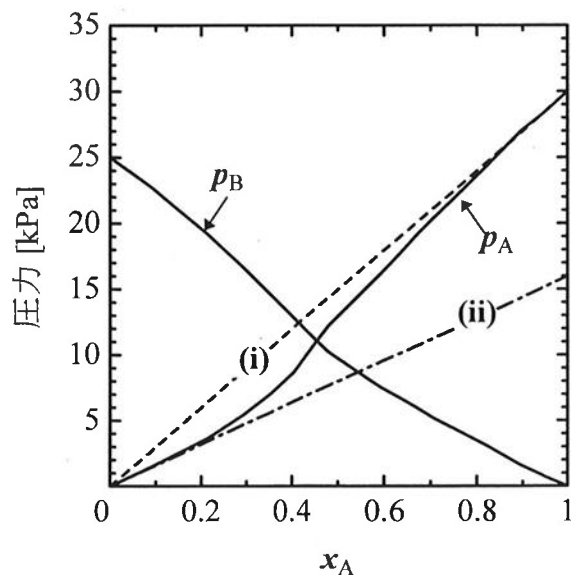
① C の初期濃度 $[C]_0$ を $[C]$ および $[C_2]$ を用いて表せ。

② $[C]$ は平衡濃度 $[C]_{eq}$ へ向かって緩和する。平衡濃度 $[C]_{eq}$ からの $[C]$ のずれを y として、 $[C] = [C]_{eq} + y$ が成立するとき、 y の変化速度は緩和時間 τ を用いて $dy/dt = -y/\tau$ と表される。このとき、 $1/\tau^2$ を速度定数および $[C]_0$ で表せ。導出過程も示すこと。ただし、 y は $[C]_{eq}$ に対して十分に小さいとする。

問題番号 7 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 成分 A と B からなる混合溶液について、温度 T_0 [K] で気液平衡にあるときの成分 A の液相モル分率 x_A と成分 A および B の蒸気圧 p_A , p_B の関係を図に示す。気相は完全気体とする。以下の問①および②に答えよ。



図

- ① 次の文章中の空欄ア～カに入る適切な語句、および空欄 a～c に入る適切な数値を以下の語群、数値群よりそれぞれ選択して答えよ。

成分 A が多量成分(溶媒)であるとき、図の破線(i)で示されるように p_A は x_A に比例し、比例定数は **ア** の蒸気圧である。これを **イ** の法則という。図より、比例定数の値は **a** kPa と読み取れる。一方、A が少量成分(溶質)であるとき、一点鎖線(ii)で示されるように p_A は x_A に比例するが、その比例定数は **ア** の蒸気圧と異なり、その値は **b** kPa である。これを **ウ** の法則という。一般に、溶質が **ウ** の法則に従い、溶媒が **イ** の法則に従う溶液を **エ** と呼ぶ。この溶液では、 $x_A \rightarrow 1$ のとき、成分 A の活量は成分 A の **オ** と等しくなり、活量係数の値は **c** になる。**ウ** の法則は低濃度の気体成分の液体中への溶解度を推算できることから、**カ** プロセスの設計において重要である。

【語群】: キルヒホッフ, ラウール, ドルトン, ヘンリー, 純物質 A, 純物質 B, 無熱溶液, 正則溶液, 理想希薄溶液, ガス吸収, 晶析, 調湿, 液相モル分率, 気相モル分率, 物質量

【数値群】: 0, 0.5, 1, 8, 11, 16, 25, 30

- ② $x_A = 0.70$ のとき、 p_A は 20 kPa であった。 $x_A = 0.70$ における成分 A の活量および活量係数をそれぞれ答えよ。

(問題は次のページに続く。)

- (2) 固体 A の分解により気体 C と固体 D が生成する反応



について考える。気体 C は完全気体とし、標準圧力を $p^\circ = 1 \text{ bar} (= 10^5 \text{ Pa})$ とする。以下の問①～③に答えよ。なお、問題の範囲において、固体の蒸気圧は十分に小さいものとする。

- ① 標準圧力、温度 300 K におけるこの反応のエンタルピー変化、エントロピー変化、ギブズエネルギー変化をそれぞれ答えよ。なお、各物質の標準圧力、温度 300 K における熱力学定数を表に示す。 $\Delta_f H^\circ$ は生成エンタルピー、 S_m° はモルエントロピーである。

表

	A (s)	C (g)	D (s)
$\Delta_f H^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$	-1200	-400	-640
$S_m^\circ [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$	90	200	40

- ② 温度 $T [\text{K}]$ における反応平衡状態での気体 C の分圧を p_C としたとき、この反応における平衡定数 K を p_C と p° を用いて答えよ。
- ③ 反応平衡状態において p_C が 1 bar であるとき、温度 $T [\text{K}]$ を答えよ。なお、この反応のギブズエネルギー変化は温度に対して 1 次に変化すると近似でき、温度 755 K および 1455 K のときのギブズエネルギー変化はそれぞれ 50 kJ mol^{-1} 、 -50 kJ mol^{-1} である。

問題番号 8 A

定常 1 次元の運動量移動と熱移動(熱伝導)に関する保存式は、それぞれ次の式で表される。以下の設問(1)～(3)に答えよ。

$$\text{運動量移動: } \mu \frac{d^2 u}{dx^2} + P = 0 \qquad \text{熱移動(熱伝導): } k \frac{d^2 T}{dx^2} + \dot{g} = 0$$

(記号欄)

μ : 粘度 [Pas] x : x 座標 [m] u : 速度 [ms^{-1}]

P : 流れ方向の単位長さあたりの圧力損失 [Pa m^{-1}]

T : 温度 [$^{\circ}\text{C}$] k : 熱伝導度 [$\text{W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$] $\dot{g}$: 単位体積あたりの発熱速度 [W m^{-3}]

- (1) 図 1 のように、平行な 3 枚の大きな板の間に 2 つの流体 A, B が互いに逆方向に流れている。上下の板は固定されており、流体 A, B を仕切る板(仕切板)は流れ方向のみに移動できる構造となっている。このため、どの場所でも流体 A の流路幅は H_A 、流体 B の流路幅は H_B である。流体 A, B を、それぞれある流量に設定したところ、仕切板は静止した。このとき、流体 A 側、B 側の 1 m あたりの圧力損失はそれぞれ P_A , P_B であった。また、この状態では、仕切板に対する両流体の流れによるせん断応力が釣り合っている。以下の問①、②に答えよ。なお、流体 A, B は共にニュートン流体であり、それぞれの粘度は μ_A , μ_B である。

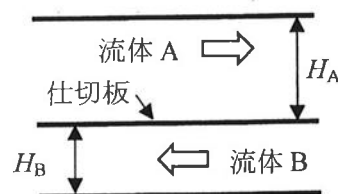


図 1

- ① 流体 A の速度分布を表す式を答えよ。(座標や原点は各自で設定すること。)
- ② P_A と P_B の関係を表す式を答えよ。

- (2) 図 2 のように一様に発熱する厚さ 20 cm の大きな板(熱伝導度 $k = 5.0 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)が、 20°C の水流で両面から冷却されており、定常状態において板の両側の表面温度は 30°C であった。板と水流との間の伝熱係数 h は、左面、右面とも $h = 100 \text{ W m}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ であるとき、次の問①、②に答えよ。

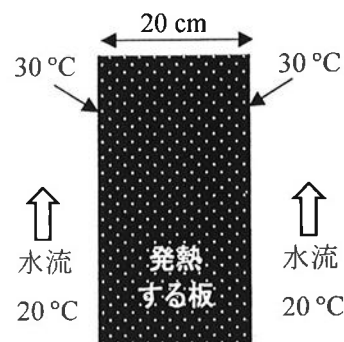


図 2

- ① 板の体積あたりの発熱速度を答えよ。
- ② 板の内部の最高温度とその位置を答えよ。

- (3) 図 3 のように、設問(2)における発熱する板の左面を、断熱材を用いて断熱した。板の右面と水流との間の伝熱係数は設問(2)と同じであるとき($h = 100 \text{ W m}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)、定常状態における板の右面の表面温度を答えよ。

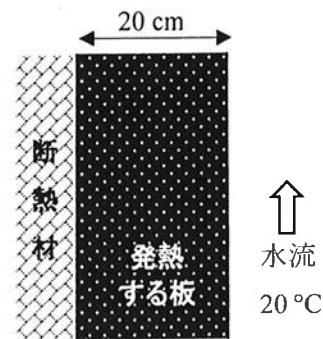
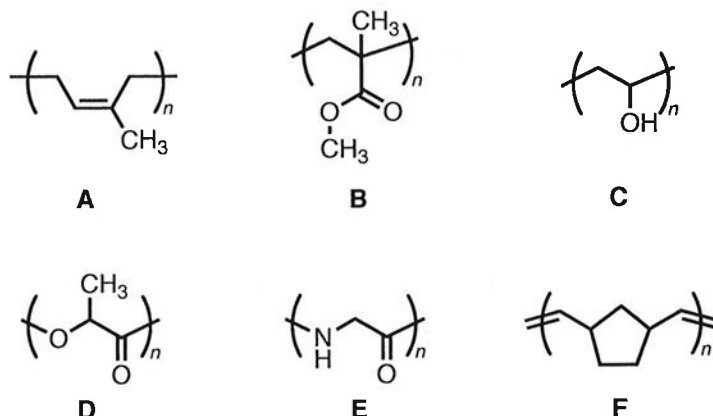


図 3

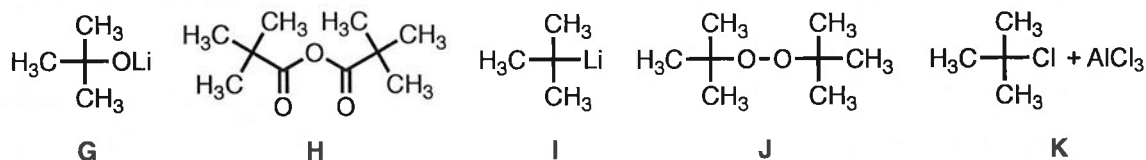
問題番号 9 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 以下に示すポリマーA～Fに関する問①～③に答えよ。



① アニオン重合でポリマーAを合成する際、およびラジカル重合でポリマーBを合成する際に、開始剤として最も適切な試薬を、以下に示す化合物G～Kよりそれぞれ1つ選んで答えよ。



② ポリマーCは、ビニルアルコールから直接合成できないが、別のモノマーLをラジカル重合して得られるポリマーMをさらに反応させることにより合成される。モノマーLとして適切な化合物を、構造式を用いて1つ記せ。

③ ポリマーD～Fは、それぞれ以下のような特徴をもつ開環重合によって得られる。このことに基づき、ポリマーD～Fを合成する際に用いる適切なモノマーの構造式をそれぞれ記せ。

ポリマーD: 六員環化合物の重合

ポリマーE: 脱炭酸を伴った五員環化合物の重合

ポリマーF: オレフィンメタセシス反応による炭素原子数が7の化合物の重合

(問題は次ページに続く)

(2) 次の文章について、問①～③に答えよ。

1950年代に Ziegler は、 TiCl_4 と $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ の反応生成物からなる (a) 触媒が、エチレンの重合を常温・常圧で進行させることを見出した。Natta は、 TiCl_3 に $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ を組み合わせた系を用いてプロピレンの重合を行い、結晶性のポリプロピレンを合成することに成功した。その後、Kaminsky らは、(b) 触媒であるメタロセン触媒が、オレフィンの重合に高活性を示すことを見出した。

① (a) および (b) に当てはまる最も適切な語句の組み合わせを、以下の選択肢ア～エの中から1つ選んで答えよ。

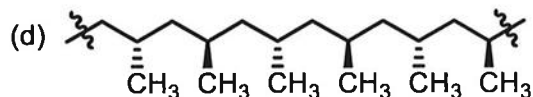
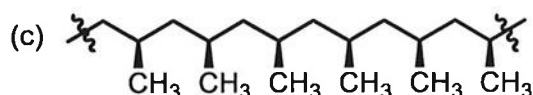
ア (a) 均一系, (b) 不均一系

イ (a) 不均一系, (b) 均一系

ウ (a) 酸, (b) 塩基

エ (a) 塩基, (b) 酸

② 以下に示す結晶性のポリプロピレンの2つの立体規則性構造(c)および(d)について、立体規則性を表す名称をそれぞれ答えよ。



③ ポリオレフィンに関する下記の記述カ～ケのうち、正しいものをすべて選んで答えよ。

カ エチレンをラジカル重合すると、多くの分岐を有する低密度ポリエチレンが得られる。

キ Ziegler-Natta 触媒を用いたプロピレンの重合では、連鎖移動反応が全く起こらない。

ク 一般に、Ziegler-Natta 触媒を用いて合成したポリエチレンは、ラジカル重合で合成したポリエチレンよりも透明度が高い。

ケ メタロセン触媒を用いたエチレンと 1-オクテンの共重合により、直鎖状低密度ポリエチレンが得られる。

問題番号 10A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 高分子物質の熱的性質に関する以下の問①と②に答えよ。

- ① ガラス転移現象に関する以下の文章を読み、文章中の ア ～ オ にあてはまる適切な語句を答えよ。なお、語句については、以下の語群から選ぶこと。

高分子物質は、融点以上での ア 状態から急冷してガラス転移温度より低い温度になると、 ア 状態でのランダムな構造を保ったままで高分子鎖の イ が凍結されたガラス状態となる。ガラス転移は、熱力学的な ウ と類似しているが、測定されるガラス転移温度の値は冷却速度によって変化するので、ガラス転移は動的な転移もしくは エ として考えられる。ガラス転移前後の試料物性の変化の一例として、ガラス化に伴い試料の弾性率は大きく オ することが知られている。

語群：

固体、液体、分解運動、反応現象、セグメント運動、一次転移、減少、緩和現象、連結運動、増加、気体、平衡現象、ガラス、過冷却、燃焼現象、二次転移

- ② ガラス転移温度から融点の範囲で等温結晶化したときの結晶化速度は、ガラス転移温度と融点の間の温度で最大となる釣鐘型の曲線で変化することが知られている。その理由を下記の3つの語句をすべて用いて、3行程度で簡潔に説明せよ。

結晶核生成 結晶成長 分子運動

(2) ポリエチレンの結晶に関する以下の問①と②に答えよ。

- ① ポリエチレンを高温で溶融し、その後、ゆっくりと室温まで冷却して得られる球晶について、光学顕微鏡を用いて直交ニコル下で観測したときの模式図を描け。なお、球晶について特徴的に観測されるものとして、以下の語群から適切な語句を2つ選んで、描いた図中に語句とともに矢印で指せ。

語群： シシ、ラメラ、ステム、マルテゼクロス、伸び切り鎖、カバブ、消光リング、ミセル

- ② あるポリエチレン試料の示差走査熱測定を行い、融解エンタルピー ΔH を求めたところ 180 J g^{-1} であった。ポリエチレンの完全結晶の融解エンタルピー ΔH_c を 290 J g^{-1} とし、完全結晶と非晶の密度がそれぞれ 1.0 g cm^{-3} と 0.82 g cm^{-3} であるとき、このポリエチレン試料の密度を有効数字2桁で求めよ。ただし、密度測定と示差走査熱測定から得られる結晶化度は一致するものと仮定する。

問題番号 1 1 A

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

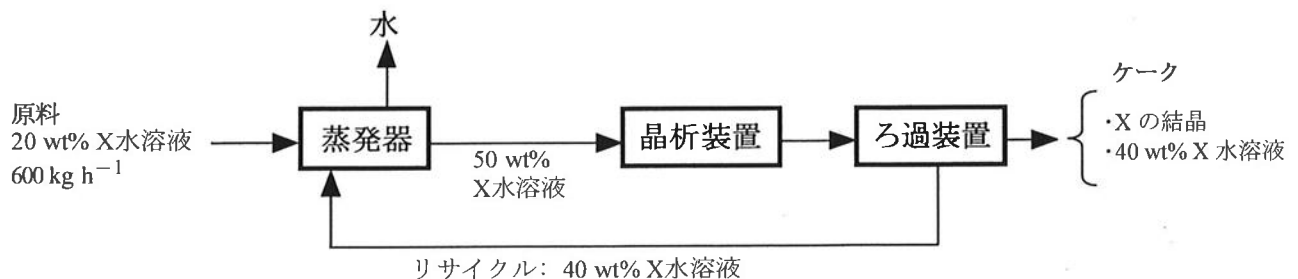
(1) 次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

プロパンを、空気を用いて燃焼させたところ、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 O_2 、 N_2 の気体のみが得られた。また、 O_2 以外のそれらの量は CO_2 : 6.0 mol, CO : 3.0 mol, H_2O : 12 mol, N_2 : 72 mol であった。なお、空気の組成は N_2 : 80 mol%, O_2 : 20 mol%とする。

- ① 燃焼後の O_2 の量[mol]を答えよ。
- ② 供給されたプロパンを完全燃焼するのに必要な空気量(理論空気量)[mol]を答えよ。
- ③ 過剰空気率[%]を答えよ。

(2) 次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

晶析は、溶解度の温度依存性を利用して濃縮・冷却により溶液から目的成分を結晶化させ、選択的に分離する操作である。下図は、晶析により物質 X を分離回収するプロセスの概略である。原料は濃度 20 wt% の X の水溶液であり、これを 600 kg h^{-1} で供給する。蒸発器で原料から一部の水を除去して 50 wt% の水溶液に濃縮し、晶析装置で冷却して X を結晶化させ、ろ過装置により分離回収する。ろ過装置で得られるケーキには X が 80 wt% 含まれており、このケーキは X の結晶と 40 wt% の X の水溶液からなる。ろ液も 40 wt% の水溶液であり、これは蒸発器にリサイクルされる。なお、X の結晶は結晶水を含まないものとする。



図

- ① ろ過装置から単位時間に取り出されるケーキ中の X の結晶量[kg h^{-1}]を答えよ。
- ② 蒸発器における水の除去量[kg h^{-1}]を答えよ。
- ③ ろ過装置から蒸発器へのリサイクル流量[kg h^{-1}]を答えよ。

第 II 限

時間 10 時 55 分～12 時 05 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

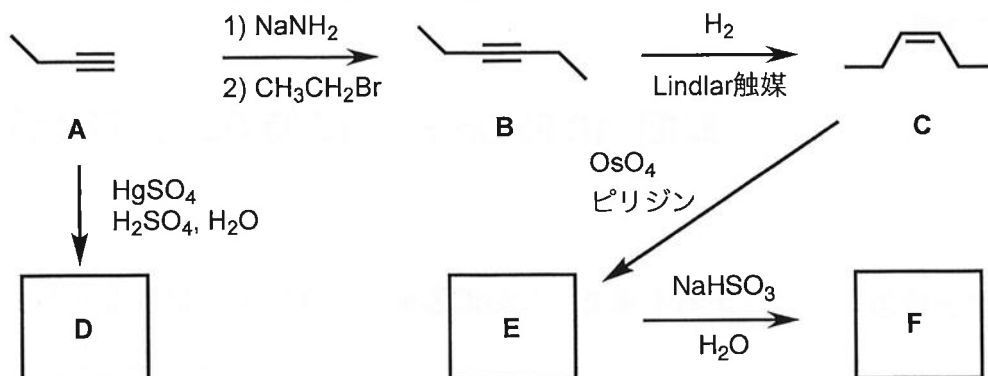
1. 11 題の問題の中から 4 題を選んで解答せよ。5 題以上の問題を解答してはならない。
2. 解答は 1 題ごとに別々の答案用紙に記入せよ。答案用紙の裏面にも解答する場合には、その旨表側に明記せよ。
3. 答案用紙には、1 枚ごとに問題番号および受験番号を記入せよ。
4. 答案用紙に氏名を記入してはならない。
5. 空欄を埋める形式の問題を解答する場合には、空欄の記号または番号とそれぞれ対応する解答をともに答案用紙に記入せよ。
6. この問題冊子の問題の出題分野は以下の通りである。

問題番号	出題分野	問題番号	出題分野
1 B	有機化学	7 B	化学工学
2 B	有機化学	8 B	化学工学
3 B	無機化学	9 B	高分子科学
4 B	無機化学	10 B	高分子科学
5 B	物理化学	11 B	工業化学
6 B	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) 次のスキームに関する問①および②に答えよ。



① 化合物 **D**～**F** の構造式をそれぞれ記せ。ただし、化合物 **E** および **F** については、炭素原子上の立体化学がわかるように記すこと。なお、化合物 **F** はジオールである。

② 次の文章を読み、以下の問(a)および(b)に答えよ。

アンモニア ($pK_a = 35$) の **ア** であるアミドイオン (NH_2^-) により、エチレンは脱プロトン化されにくい、アセチレンは容易に脱プロトン化される。このことは、エチレンの脱プロトン化により生成するビニルアニオンと、アセチレンの脱プロトン化により生成するアセチリドアニオンの相対的安定性に基づいて理解することができる。すなわち、ビニルアニオンの負電荷は、**イ** 混成軌道中にあるのに対し、アセチリドアニオンの負電荷は、**イ** 混成軌道より高い **ウ** 性をもつ **エ** 混成軌道中にあるため、アセチリドアニオンの方がビニルアニオンよりも安定である。

(a) 空欄 **ア**～**エ** にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。なお、語句については、下に示す語群の中から選び、同じ語句を複数回使用しないこと。

語群

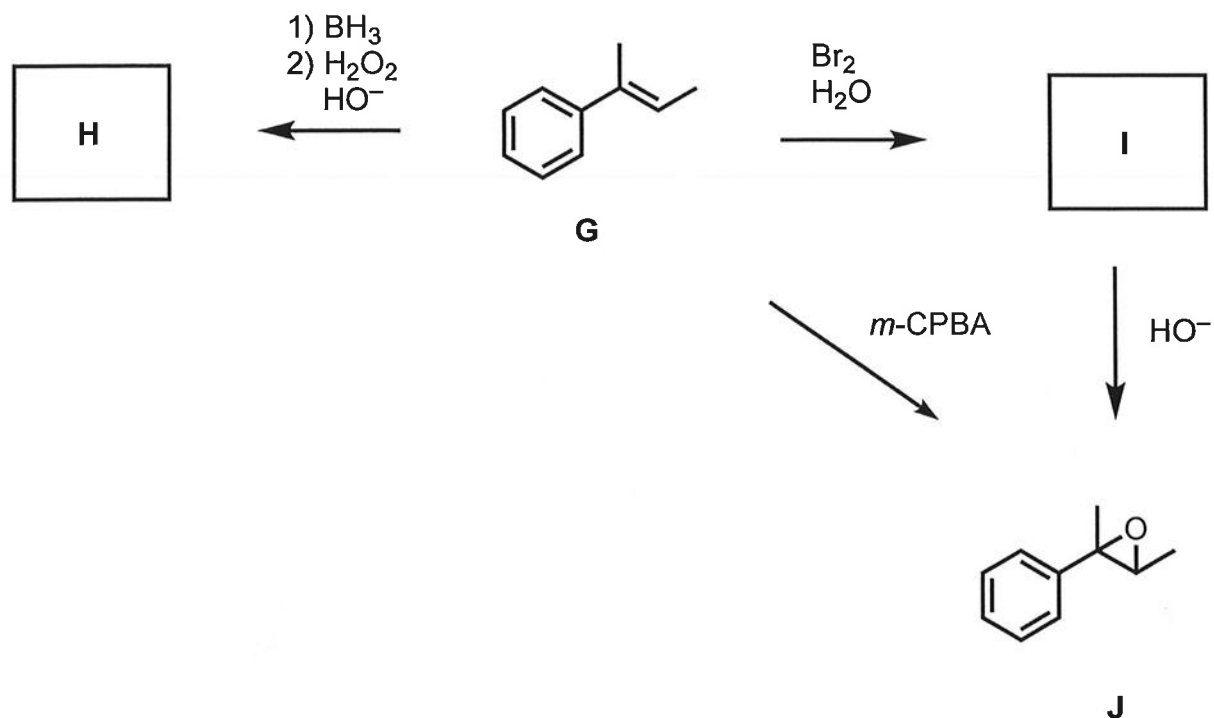
共役塩基、共役酸、ルイス酸、ルイス塩基、s, p, d, f, sp , sp^2 , sp^3

(b) アセチレンとエチレンの pK_a 値の組として適切なものを選択肢 **カ**～**ケ** から選んで答えよ。

- カ** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 11 \\ \text{エチレンの } pK_a & 25 \end{bmatrix}$
- キ** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 25 \\ \text{エチレンの } pK_a & 44 \end{bmatrix}$
- ク** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 44 \\ \text{エチレンの } pK_a & 25 \end{bmatrix}$
- ケ** : $\begin{bmatrix} \text{アセチレンの } pK_a & 44 \\ \text{エチレンの } pK_a & 60 \end{bmatrix}$

(問題は次のページに続く)

(2) 次のスキームに関する以下の問①および②に答えよ.



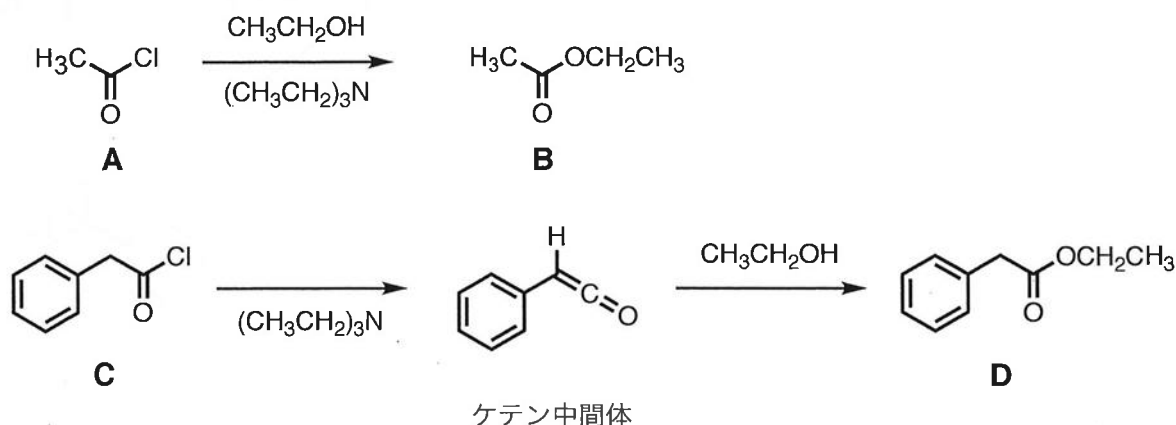
- ① 化合物 **H** および **I** の構造式を炭素原子上の立体化学がわかるようにそれぞれ記せ. ただし, 生成物がラセミ体の場合は, 片方の鏡像異性体のみを記すこと.
- ② m -クロロ過安息香酸 ($m\text{-CPBA}$)を用いて, 化合物 **G** より化合物 **J** を合成する反応の機構を電子の流れを表す矢印を用いて記せ.

問題番号 2 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

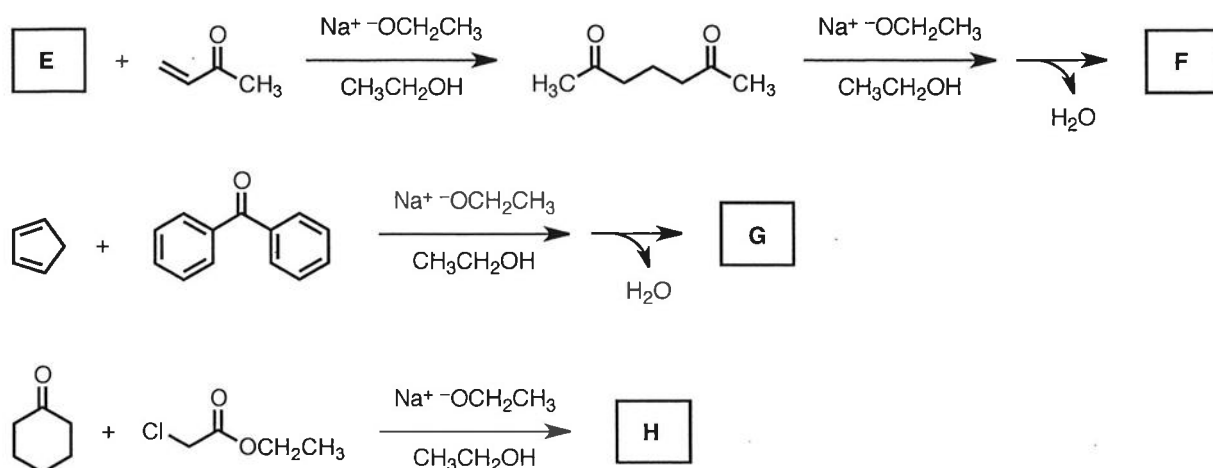
(1) 次の文章を読み、問①～③に答えよ。

下に示すスキームは、酸塩化物からエステルを合成する反応を示している。化合物 C から化合物 D が生成する際には、ケテン中間体を経由するが、化合物 A から化合物 B への変換は、ケテン中間体を経由せずに進行する。生成するエステル B と D の混合 Claisen 縮合により、複数のエステル化合物が得られた。



- ① 化合物 A から化合物 B が生成する反応の機構を、電子の流れを表す矢印を用いて記せ。
- ② 下線部 ア に関して、化合物 A よりも、化合物 C の方がケテン中間体を生じやすい理由を、化合物 A と C の構造の違いに着目して 2 行以内で簡潔に説明せよ。
- ③ 下線部 イ に含まれる可能性のあるエステル化合物のうち、分子式が $C_{12}H_{14}O_3$ で表される化合物の構造式をすべて記せ。

(2) 次に示すスキーム中の空欄 E～H に当てはまる適切な化合物の構造式を示せ。なお、化合物 F, G, H については、主生成物を 1 つ示せ。



問題番号 3 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 問①および②に答えよ。

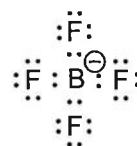
① 以下の化合物 A～C のルイス構造を例 1 にならってそれぞれ 1 つ記せ。ただし、化合物 C についてはオクテット則を満たす構造を記すこと。

A 三フッ化ホウ素 BF_3

B 五塩化リン PCl_5

C 二酸化硫黄 SO_2

例 1)

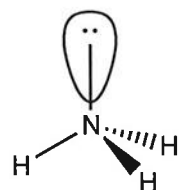


② 原子価殻電子対反発(VSEPR)モデルをもとに、以下の化合物 D およびイオン E の構造を、それぞれ例 2 にならい、中心原子の孤立電子対を含めて立体構造がわかるように記せ。

D 四フッ化キセノン XeF_4

E 三ヨウ化物イオン I_3^-

例 2)



(2) Ni^{2+} およびその錯体に関する問①～③に答えよ。

① Ni^{2+} 自由イオンの d 電子数およびスピン多重度を答えよ。

② $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ について問(a)および(b)に答えよ。

(a) 電子配置を例 3 にならって答えよ。

例 3) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} : t_{2g}^1$

(b) 配位子場安定化エネルギーを、配位子場分裂パラメーター Δ_o を単位として答えよ。

③ 以下の文章中の空欄 X, Y にあてはまる数字, および空欄ア～カにあてはまる最も適切な語句を答えよ。なお、語句については以下の語群の中から選んで答えよ。同じ語句を繰り返し用いてもよい。

分光化学系列は、中心金属が受ける **ア** の強さを反映する。分光化学系列における H_2O , Cl^- , CN^- の序列は、**イ** である。 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は、**ウ** 形構造をもち、その不対電子が **X** 個であることから **エ** 性を示す。一方、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は **オ** 形構造をもち、その不対電子が **Y** 個であることから **カ** 性を示す。

語群: $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{CN}^-$, $\text{H}_2\text{O} < \text{CN}^- < \text{Cl}^-$, $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{CN}^-$, $\text{Cl}^- < \text{CN}^- < \text{H}_2\text{O}$, $\text{CN}^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O}$, $\text{CN}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^-$, 強磁, 三方両錐, 四角錐, 磁場, 正四面体, 常磁, 電場, 配位子場, 反磁, 反強磁, 平面四角

問題番号 4 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 酸と塩基に関する次の文章を読み、問①～②に答えよ。

硫酸は、中心原子の硫黄にヒドロキシ基とオキシ基が結合した酸であるため、**ア**とよばれる。硫酸の1つのヒドロキシ基をフッ素で置換したフルオロ硫酸(フルオロスルホン酸)は、フッ素が電子**イ**基であるため、硫酸よりも酸解離定数 K_a が**ウ**する。硫酸のヒドロキシ基を電子**エ**基であるアミノ基で置換したアミド硫酸(スルファミン酸)は、硫酸よりも K_a が**オ**する。単核**ア**において、オキシ基の数の増加にともない K_a が**カ**することが知られていて、この傾向をポーリングの規則(ペルの法則)という。

金属カチオンが種々のハロゲン化物イオンと反応する際の錯形成平衡定数 K_f を比較すると、金属カチオンが**キ**酸である場合はフッ化物イオンからヨウ化物イオンになるにつれて K_f が大きくなる傾向を示すのに対して、金属カチオンが**ク**酸である場合は逆の傾向を示す。**ケ**酸と**ケ**塩基の相互作用は主に静電気力に起因し、**コ**酸と**コ**塩基の相互作用は主に共有結合性に起因するとされている。

① 文章中の**ア**～**コ**にあてはまる適切な語句を以下の語群の中から答えよ。ただし、同じものを複数回使用してもよい。

【語群】 アクア酸, ヒドロキソ酸, オキシ酸, 供与, 求引, 増加, 減少, 硬い, 軟らかい

② 酢酸の K_a を $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ として、初期濃度 c_0 が $4.25 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の場合、酢酸の解離度 α を導出過程も含めて有効数字2桁で答えよ。

(2) 物性測定に関する以下の問①～③に答えよ。

① 立方晶の結晶において、格子定数が a である場合、(110)面の面間隔 d を導出過程も含めて答えよ。

② 赤外分光法やラマン分光法において重要な「基準振動モードの数」は、 N 個の原子を含む分子の場合、直線形分子と非直線形分子でそれぞれどのようになるか、 N を含む式を用いて答えよ。また、その理由を2行程度で説明せよ。

③ 水の電気分解を電流 10 mA で30分間行ったとき、温度 T が 27°C 、圧力 P が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ において発生する水素の体積 V を、導出過程も含めて有効数字2桁で答えよ。ただし、ファラデー定数 F を $9.6 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 R を $8.3 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、水素は理想気体であるとす

問題番号 5 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) H_2O の圧力-温度相平衡状態図(図 1)について、次の問①～③に答えよ。

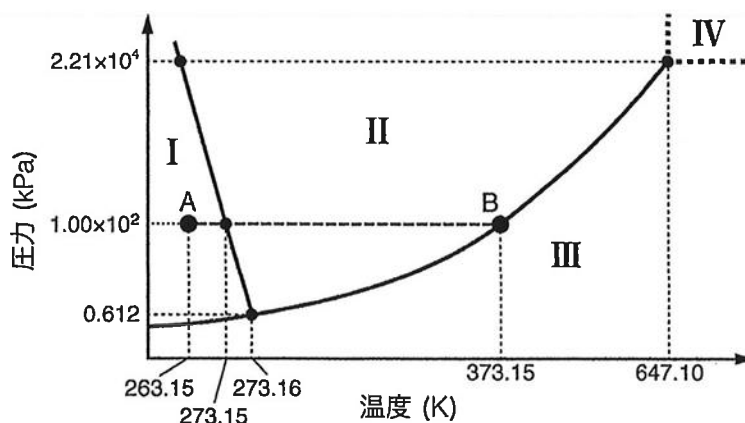


図 1

① 9.00 g の H_2O を図 1 の AB 間の経路で温度上昇させ、相 I であった全量を相 III に相転移させるために必要な熱量[J]を求めよ。

ただし、相 I と II の標準定圧モル熱容量をそれぞれ $37.4 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ および $75.3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とし、相 I から相 II への転移にともなう標準エンタルピー変化を $\Delta H_{\text{I} \rightarrow \text{II}}^\circ = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、相 II から相 III への転移にともなう標準エンタルピー変化を $\Delta H_{\text{II} \rightarrow \text{III}}^\circ = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

また H_2O の分子量を 18.0 とし、解答は有効数字 3 桁で記せ。

② 図 2(a)～(d)は、それぞれある純物質の圧力一定条件におけるギブズエネルギー G の温度依存性を示している。曲線 I～IV は、それぞれ図 1 の相 I～IV に相当する状態を表しているものとする。

$1.00 \times 10^2 \text{ kPa}$ における H_2O のギブズエネルギーの温度依存性を示したものがどれであることを記せ。

③ 図 2(a)～(d)に示した矢印の相転移ア、交点イ、および温度ウ、エ、オの名称をそれぞれ記せ。

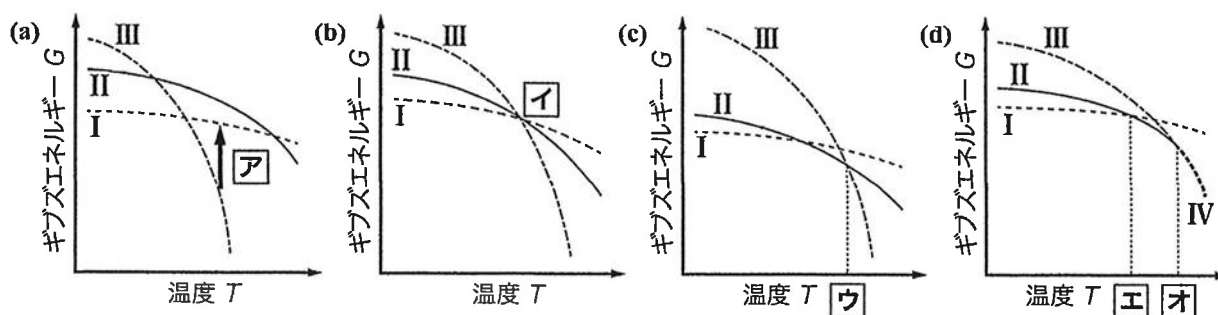


図 2

(問題は次のページに続く)

(2) 相平衡に関する次の文章を読み、以下の問①～④に答えよ。

ある純物質において、ある相 α から別の相 β への相転移を考える。このなかで、相 i の物質質量 $n^{(i)}$ に対するギブズエネルギー $G^{(i)}$ の変化を表す状態量 $\left(\frac{\partial G^{(i)}(p,T,n^{(i)})}{\partial n^{(i)}}\right)_{p,T}$ は、この相の **力** と呼ばれ記号 μ^i で表される。ここで、平衡状態ではギブズエネルギー $G^{(i)}$ が **キ** をとることに等しく、相 α と相 β との平衡状態では、それぞれの相における μ^α および μ^β は一様で、かつ **X** の関係にある。またギブズの **ク** では、成分数 C の系において P 個の相が平衡状態にあるとき、示強性変数の自由度の数 F は **Y** で表され、この系では **ケ** あるいは **コ** が示強性変数である。

① 文章中の空欄**力**～**コ**にあてはまる適切な語句を記せ。

② 文章中の空欄**X**と**Y**にあてはまる数式を記せ。

③ 温度 T および T^* における圧力をそれぞれ p および p^* としたときの、固相／液相境界線の近似式を $p = \text{□}$ の形で示せ。ただし、融解に伴うエンタルピー変化 ΔH_{fus} および体積変化 ΔV_{fus} は、温度と圧力によらないものとする。

④ 1 成分系の圧力－温度相平衡状態図において、以下の (i) および (ii) についてそれぞれ 2 行以内で述べよ。

(i) 固相／液相境界線が液相／気相境界線に対して急峻である理由。

(ii) 固相／液相境界線の傾きが、多くの物質において正になる理由。

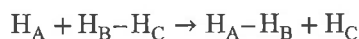
問題番号 6 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) 反応のポテンシャルエネルギー面に関する次の文を読み、以下の問①および②に答えよ。

反応性分子衝突の動力学において重要な概念であるポテンシャルエネルギー面について考える。これは、反応に関与するすべての原子の相対位置の関数として表したポテンシャルエネルギーであり、通常は図1のように等高線図として表示される。

ここで1個の水素原子と1個の水素分子が衝突して生じる反応



を考える。H_A原子がH_B-H_C軸に沿って接近する場合を考えると、この衝突過程の記述に必要なパラメータはH_AとH_Bの距離 R_{AB} およびH_BとH_Cの距離 R_{BC} の2つのみとなる。(i) 出会いの始まりにおいて R_{AB} は十分大きく、 R_{BC} は平衡結合長に等しい。その後、ポテンシャルエネルギー面上のさまざまな経路をたどって、反応が進行する。

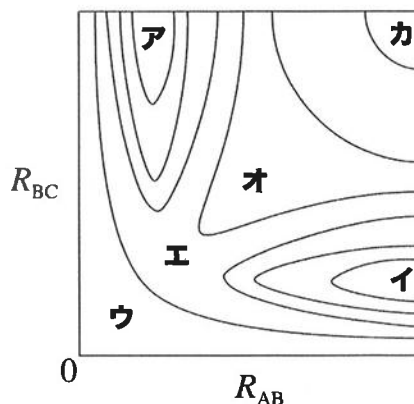


図1

- ① 以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 下線部 (i) の状況を表しているのは図1中のア～カのどこか。
(b) このポテンシャルエネルギー面の鞍点は図1中のア～カのどこか。

- ② 以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 図2に太線で示した経路の特徴を、反応前後の分子の状態に着目して、2行程度で述べよ。
ただし図2中のC[‡]は活性錯合体である。
(b) 図3に太線で示した経路の特徴を、反応前後の分子の状態に着目して、2行程度で述べよ。

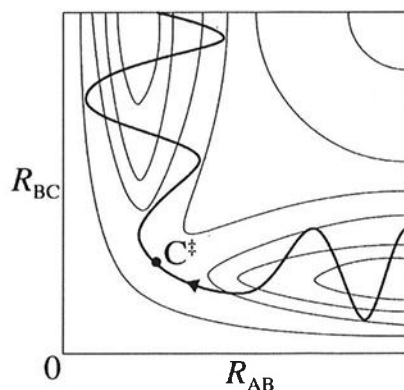


図2

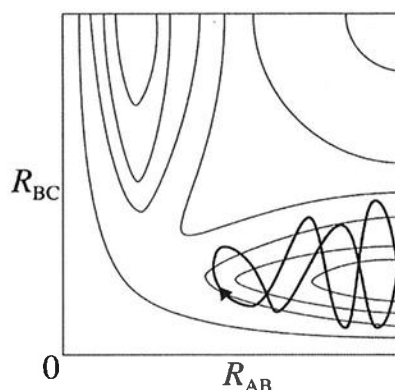


図3

(問題は次のページに続く)

- (2) 遷移状態理論に関する次の文を読み、以下の問①～③に答えよ。

$X + Y \rightleftharpoons Z^\ddagger \rightarrow P$ という反応を考える。ただし $Z^\ddagger$ は活性錯合体である。P の生成速度に対する速度定数を k_2 ($d[P]/dt = k_2[X][Y]$) とすると、

$$k_2 = A e^{-\Delta E_0/RT} = \frac{kT}{h} \frac{RT}{p^\circ} \frac{N_A \bar{q}^\circ_{Z^\ddagger}}{q^\circ_X q^\circ_Y} e^{-\Delta E_0/RT}$$

と表される。A は頻度因子と呼ばれ、 ΔE_0 は生成物と反応物の零点エネルギーの差である。ただし h , k , N_A , R , T はそれぞれプランク定数、ボルツマン定数、アボガドロ数、気体定数、絶対温度であり、 $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ である。また q°_J は物質 J の標準モル分配関数、 $\bar{q}^\circ_{Z^\ddagger}$ は活性錯合体の標準モル分配関数のうち、振動の寄与を除いたものである。

- ① 速度定数 k_2 に含まれる分配関数の大きさを見積もるために、ここでは並進(T)と回転(R)の寄与のみ考える。絶対温度 $T = 400 \text{ K}$ 、モル質量 $M = 25 \text{ g mol}^{-1}$ として以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 並進の寄与 $q^{\circ T}/N_A$ の値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、並進の寄与は以下の式で与えられる。

$$\frac{q^{\circ T}}{N_A} = 3.0 \times 10^{-2} (T/\text{K})^{\frac{5}{2}} (M/\text{g mol}^{-1})^{-\frac{3}{2}}$$

- (b) 回転の寄与 $q^{\circ R}$ の値を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、回転の寄与は以下の式で与えられ、回転定数を $B = 4.0 \text{ cm}^{-1}$ とする。

$$q^{\circ R} = \frac{T/\text{K}}{B/\text{cm}^{-1}}$$

- ② 内部構造をもたない X と Y (それぞれ $M = 25 \text{ g mol}^{-1}$ とする) が衝突して、2 原子分子に似た活性錯合体を形成する場合の、絶対温度 $T = 400 \text{ K}$ における頻度因子 A を有効数字 2 桁で求めよ。なお $q^{\circ T}$ と M の間には $q^{\circ T} \propto M^{3/2}$ の関係があることに注意せよ。また簡単のために $kR/hp^\circ = 2.0 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、 $\sqrt{2} = 1.4$ とせよ。

- ③ 衝突分子に内部構造が存在する場合について、以下の問(a)および(b)に答えよ。

- (a) 頻度因子 A が極端に小さくなる可能性がある理由を 2 行程度で述べよ。
 (b) 内部構造が存在する場合の頻度因子と、内部構造をもたない場合の頻度因子との比の呼称を答えよ。

問題番号 7 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

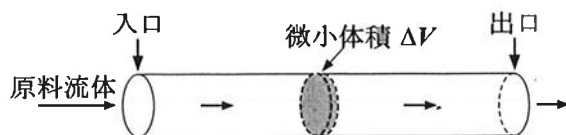


図1 管型反応器

(1) 次の文章を読み、以下の問①～④に答えよ。

図1に示す体積 V の押し出し流れとみなすことのできる管型反応器を用いて液相反応 $A \rightarrow B$ を行う。原料流体の体積流量を v 、 A の濃度と転化率(反応率)をそれぞれ C_A 、 x_A 、反応器入口における A の濃度を C_{A0} 、出口における転化率を x_{Af} とする。原料は溶媒に A のみを溶解した液体とする。 A の反応速度は、 k [h^{-1}]を反応速度定数として $-r_A = kC_A$ [$\text{mol m}^{-3} \text{h}^{-1}$]と表される。流体の圧力、温度、体積は変化しないものとする。

- ① 流体が管の2断面にはさまれた微小体積 ΔV を通過する間の反応による A の濃度の微小変化を ΔC_A 、 ΔV 内の A の濃度の平均値を C_{Aa} とする。流体が微小体積 ΔV を通過する時間 $\Delta \tau$ を ΔC_A 、 C_{Aa} を含む式で表せ。
- ② 原料流体の体積流量 $v = 2.00 \text{ m}^3 \text{h}^{-1}$ 、出口転化率 $x_{Af} = 0.800$ とした場合の管型反応器の体積 V を求めよ。計算の過程も示すこと。ただし $k = 0.800 \text{ h}^{-1}$ とする。また、必要があれば $\ln 0.200 = -1.61$ として計算せよ。
- ③ ②と同じ原料流量、出口転化率の条件で1基の連続槽(完全混合槽)型反応器を用いた場合の反応器体積を求めよ。計算の過程も示すこと。
- ④ ②および③の計算結果を比較するとわかるように、速度が $-r_A = kC_A$ と表される反応では、管型と比較して連続槽型の反応器体積を大きくしなければならない。その理由を2～3行程度で述べよ。

(2) 次の文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

図1に示す体積 V の管型反応器に固体触媒粒子を充填した押し出し流れとみなすことのできる装置により気相反応 $A \rightarrow D + 2E$ を行う。 A 、 D 、 E はすべて気体である。 A のモル流量、濃度と転化率(反応率)をそれぞれ F_A 、 C_A 、 x_A 、反応器入口における原料流体の体積流量を v_0 、反応器入口における A のモル流量、濃度をそれぞれ F_{A0} 、 C_{A0} 、反応器出口における転化率を x_{Af} とする。原料流体は A のみとする。触媒単位質量当たりの A の反応速度は k_m [$\text{m}^3 (\text{kg-触媒})^{-1} \text{h}^{-1}$]を反応速度定数として $-r_{Am} = k_m C_A$ [$\text{mol (kg-触媒)}^{-1} \text{h}^{-1}$]と表される。流体は完全気体とし圧力、温度は変化しないものとする。

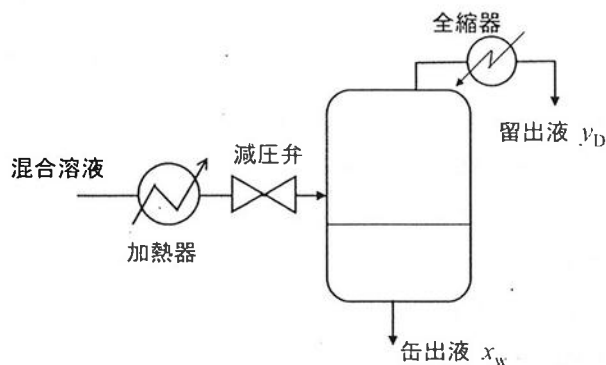
- ① 管の2断面にはさまれた微小体積 ΔV 内に充填されている触媒質量を ΔW 、 ΔV 内の A の濃度の平均値を C_{Aa} とする。流体が微小体積 ΔV を通過する間の A の転化率の微小変化 Δx_A を ΔW と C_{Aa} を含む式で表せ。
- ② A の濃度 C_A と転化率 x_A の関係を表す式を示せ。
- ③ 反応器単位体積当たりの触媒粒子の充填質量を ρ_v として、反応器の体積 V と出口転化率 x_{Af} の関係を表す式を導出過程と共に示せ。

問題番号 8 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

- (1) トルエンとエチルベンゼンの混合溶液を原料とする図のようなフラッシュ蒸留操作に関する以下の問①～③に答えよ。ここで、混合溶液中のトルエンのモル分率を 0.50, 混合溶液を理想溶液, 気相を完全気体とする。また、留出液および缶出液のトルエンのモル分率を、それぞれ y_D , x_W とする。

- ① エチルベンゼンに対するトルエンの相対揮発度を α とする場合、気液平衡におけるトルエンの気相モル分率 y と、液相モル分率 x との関係式を答えよ。



図

- ② フラッシュ蒸留の物質収支より, y_D と x_W の関係式を答えよ。ここで、留出液量と缶出液量をそれぞれ D , W とする。

- ③ 缶出液のトルエンのモル分率が 0.40, エチルベンゼンに対するトルエンの相対揮発度が 3.0 である場合、缶出液の留出液に対する液量比 (W/D) を答えよ。

- (2) 水分を含む木材を熱風で乾燥する過程における恒率乾燥に関する以下の問①～③に答えよ。解答には、記号欄にある記号を用いて答えよ。

(記号欄)

k_g : 水の気相側物質移動係数 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$]

p_s : 木材表面における水の分圧 [Pa], p : 空気相における水の分圧 [Pa]

T_s : 木材表面の温度 [$^{\circ}\text{C}$], T : 空気相の温度 [$^{\circ}\text{C}$]

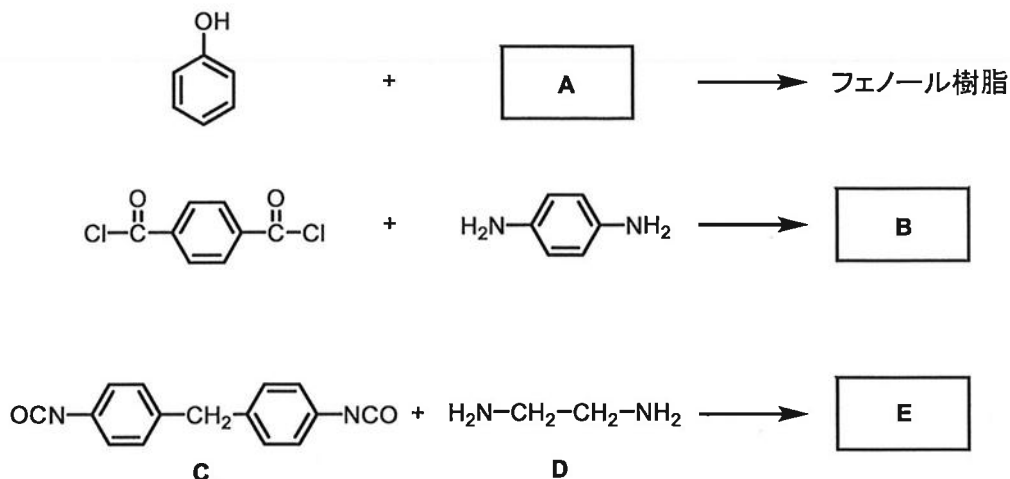
ΔH : 水のモル蒸発エンタルピー [J mol^{-1}]

- ① 木材表面からの水の単位面積あたりの蒸発速度を答えよ。
- ② 熱風から木材表面への熱流束を答えよ。
- ③ 熱風と木材表面の間の伝熱係数を答えよ。

問題番号 9 B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次に示す重合反応に関する問①～③に答えよ。



- ① 化合物 **A**、生成するポリマー**B**、およびポリマー**E** の構造式を示せ。ただし、ポリマーの構造式を答える際には繰返し単位のみを示し、末端は無視してよい。
- ② モノマー**C**と**D**の間の重付加において、2つのモノマーを等モルで混合し、反応度が0.95の場合、生成するポリマーの数平均重合度を答えよ。ただし、環化物は生成しないこととする。
- ③ モノマー**C**と**D**の間の重付加において、片方のモノマーを1%過剰に用いた場合、生成するポリマーの到達最高平均重合度を答えよ。ただし、環化物は生成しないこととする。

(2) 以下の重合**F**～**H**について、問①～③に答えよ。

重合 **F**: 水中に分散させた液滴中、60 °C、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)存在下での塩化ビニルの重合

重合 **G**: ジクロロメタン中、-40 °C、三フッ化ホウ素存在下でのイソブチレン(イソブテン)の重合

重合 **H**: テトラヒドロフラン中、-78 °C、ナトリウムナフタレニド存在下での α -メチルスチレンの重合

① 重合**F**～**H**の重合法を以下の**ア**～**エ**からそれぞれ1つずつ選んで答えよ。

ア 配位重合、**イ** ラジカル重合、**ウ** カチオン重合、**エ** アニオン重合

② 重合**F**～**H**のそれぞれの特徴を最も適切に説明している文を、以下の選択肢**カ**～**ケ**から1つずつ答えよ。

カ この重合で用いるモノマーは、天井温度が61 °Cであり、一定温度以上では高分子量体は得られにくい。

キ この重合では、重合熱の除去が容易であり、種々の大きさの微粒子状ポリマーを得ることができる。

ク この重合では、プロトンが脱離することによる連鎖移動反応が起きやすい。

ケ この重合で得られるポリマーは、融点が110 °Cの結晶性ポリマーである。

③ 重合 **F** をトルエン中で行うと、トルエンが関与する連鎖移動を伴う。この連鎖移動反応の反応式を記せ。

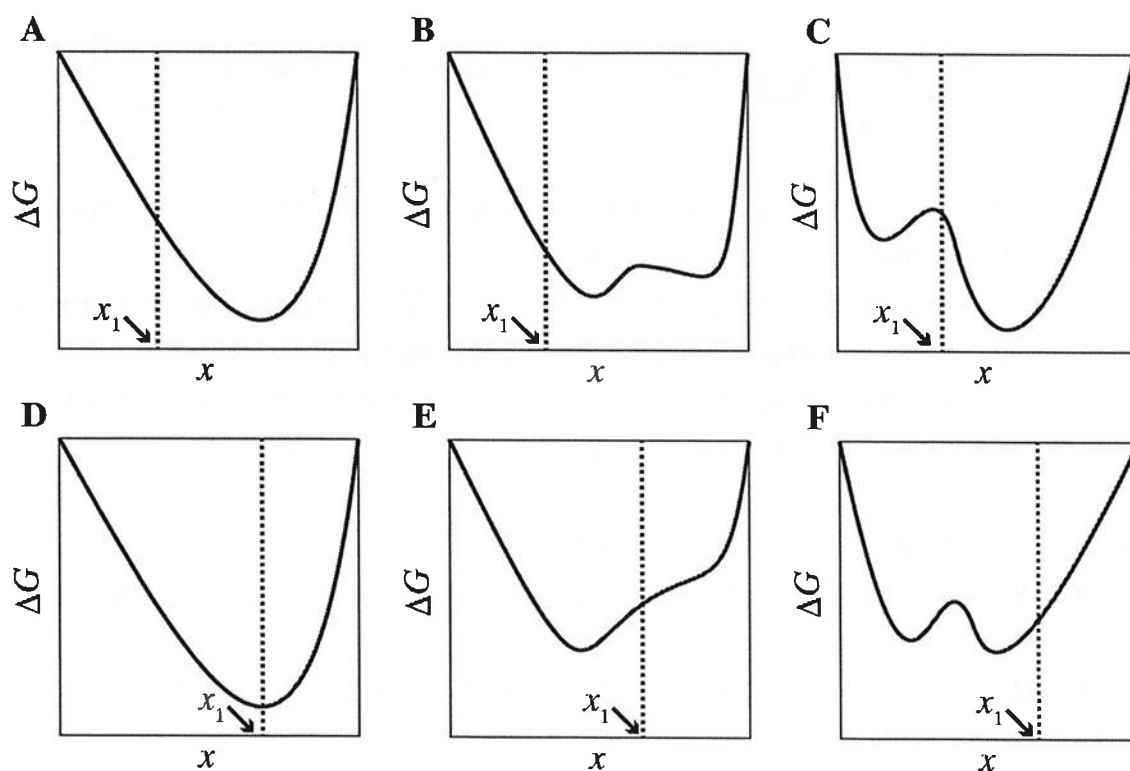
問題番号 10B

以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 次の文章を読み、問①～③に答えよ。

ある単分散ポリスチレンが温度 T_1 において初期濃度 x_1 (ポリスチレンのモル分率)でシクロヘキサンに溶解している溶液を考える。この溶液を温度 T_2 までゆっくりと冷却すると濁りはじめ、さらに温度 T_3 まで冷却すると溶液が完全に相分離した。

① 上の文章の挙動を示す溶液はどれか。温度 T_3 におけるモルあたりの混合ギブズエネルギー ΔG と濃度 x の関係、および初期濃度 x_1 を示した図として適当なものを次の選択肢 A～F より全て選び記号で答えよ。



② この単分散ポリスチレンのシクロヘキサン中における臨界点温度 T_c と臨界点濃度 x_c を実験的に求める方法を3行以内で説明せよ。

③ 臨界点ではスピノーダル条件を満たすため、以下の関係式が成立している。

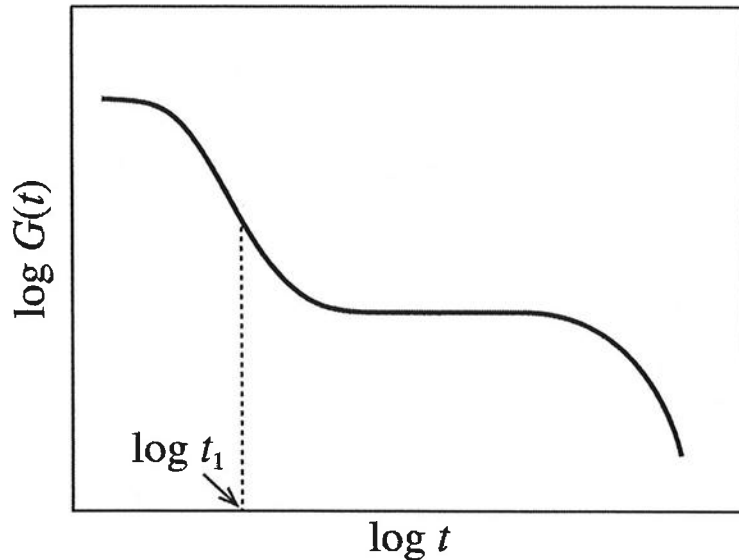
$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} \right]_{x=x_c} = 0$$

この条件に加えて、臨界点で $\left[\frac{\partial^3 \Delta G}{\partial x^3} \right]_{x=x_c}$ と $\left[\frac{\partial^4 \Delta G}{\partial x^4} \right]_{x=x_c}$ がそれぞれ満たす関係(等式または不等式)を答えよ。

(問題は次のページに続く)

- (2) 高分子濃厚溶液の粘弾性に関するつぎの文章を読み、以下の問①～③に答えよ。

高濃度の高分子溶液に階段状のせん断ひずみを与えると、応力 $\sigma(t)$ が時間 t とともに減衰する粘弾性が観察される。ひずみの量 γ が十分に大きいときは **ア** を示す一方、 γ が小さいときは γ と応力 $\sigma(t)$ が比例する **イ** が観察され、その比例定数 $G(t)$ は **ウ** と呼ばれる。 $G(t)$ は下図に示すような時間依存性を示す。まず t_1 までに (オ) 速い応力の緩和 が起こる。そして、 t_1 より後に高分子主鎖に含まれる結合軸の回転に伴う **エ** の消失に相当する遅い緩和が起こる。この間に観測される応力は、(カ) せん断で引き伸ばされた高分子セグメントの末端間に働く張力 が主因である。



- ① 文中の空欄 **ア** ～ **エ** に最も適切な語句をつぎの語群から選べ。

語群: ワイゼンベルグ効果, バラス効果, ゴム弾性, 非線形粘弾性, 線形粘弾性, 粘性, せん断緩和弾性率, 動的弾性率, ポアソン比, 絡み合い, 配向異方性, 長周期構造

- ② 下線部(オ)の過程の主因となる高分子鎖の運動を1行で答えよ。
- ③ 下線部(カ)において、各セグメントをばねとみなすことができる。このばね定数を、平衡状態におけるセグメントの平均長 a 、ボルツマン定数 k および温度 T を用いて表わせ。ただしセグメントは理想鎖であるとする。また、末端間ベクトル $\mathbf{R}$ の分布関数は $P(\mathbf{R}) \propto \exp(-3\mathbf{R}^2/2a^2)$ であり、この分布はボルツマン分布に一致するものとする。

問題番号 1 1 B

以下の設問(1)と(2)に答えよ。

(1) 下記のアンモニア製造プロセスに関する文章を読み、以下の問①と②に答えよ。

アンモニア製造プロセスは、「アンモニア合成用水素ガスの製造」、「原料ガス(水素および窒素)の精製」、「アンモニア合成」の 3 つのプロセスから成り立っている。水蒸気改質法を用いたアンモニア合成用水素ガスの製造プロセスにおいては、脱硫工程によって硫黄分が除去された 天然ガス中のメタンをスチームと反応(水蒸気改質)させ、主に化合物 **A** と水素を生成させる。また、空気によるメタンの部分酸化の工程を経て得られた混合ガス中の化合物 **A** をスチームと反応させることで、水素と化合物 **B** を生成させる。高温条件下で行われる下線部 **A** の工程は、大きな **ウ** を伴う反応であり、下線部 **イ** の工程との間で熱交換を行うことで、アンモニア合成用水素ガスの製造プロセス全体の省エネルギー化をはかっている。

アンモニア合成プロセスにおいては、優れた性能を有する **C** 系触媒が、ほぼ 1 世紀にわたり工業的に使用されている。これに対し最近、**C** と同族元素であるルテニウム(Ru)系触媒が **エ** 分子に対して優れた解離吸着特性を有し、さらにはアンモニアの脱離も容易なことから、**C** 系触媒と併用する形式で実用化されている。

Ru 系触媒の多くは、アンモニア生成速度 r を表す次式中の分圧の指数 α と β がそれぞれ正の値と負の値を示す。

$$r = k p_N^\alpha p_H^\beta p_A^\gamma \quad (k: \text{反応速度定数}, p_N: \text{窒素分圧}, p_H: \text{水素分圧}, p_A: \text{アンモニア分圧})$$

これは、解離した **オ** 原子によりアンモニア生成の進行が妨げられるためである。そこで、原料ガス中の **エ** に対する **オ** のモル比を量論比 **カ** ことで、優れた触媒性能を発揮させることができる。

① 文章中の化合物 **A**、化合物 **B**、金属元素 **C** をそれぞれ答えよ。

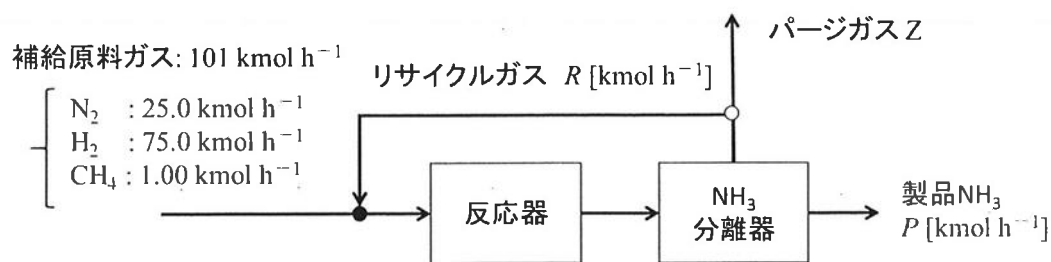
② 上記文章中の空欄 **ウ** ～ **カ** にあてはまる適切な用語・語句を、以下の語群の中から選び答えよ。

【語群】

酸素、水素、窒素、メタン、より大きくする、と等しくする、より小さくする、発熱、吸熱

(問題は次のページに続く)

- (2) 図はアンモニア製造プロセスの一部を示したものである。101 kmol h⁻¹ の補給原料ガス中には、窒素 25.0 kmol h⁻¹、水素 75.0 kmol h⁻¹ と反応に関与しないメタン 1.00 kmol h⁻¹ が含まれる。反応器内では反応 ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$) のみの進行と、分離器ではアンモニアと未反応原料ガスの完全分離を仮定する。いま、窒素の 1 回通過転化率を 20.0 %、総括収率を 96.0 % とするとき、以下の問①～③に答えよ。



図

- ① 補給原料ガス 101 kmol h⁻¹ あたりのアンモニア生成量 $P \text{ [kmol h}^{-1}]$ を求めよ。
- ② パージ操作を行う必要がある理由を 2 行程度で簡潔に説明せよ。また、パージガス Z 中の各成分の流量 $\text{[kmol h}^{-1}]$ をそれぞれ求めよ。
- ③ リサイクルガスの流量 $R \text{ [kmol h}^{-1}]$ を求めよ。

