

# 京都大学大学院工学研究科

先端化学専攻群 修士課程

(物質エネルギー化学専攻、分子工学専攻、合成・生物化学専攻)

## 平成26年度入学資格試験問題

第2日 (平成25年8月27日)

# 専門科目

《300点》

- 注意 : (1)問題は問題I～VII合計7題あり、このうちから3題を選んで解答しなさい。**選択した問題の番号**を、解答冊子表紙の選択問題番号欄に○印で囲みなさい。
- (2)この問題冊子の本文は22ページあります。解答は解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

( 試験時間 09 : 00 ~ 11 : 30 )

問題 I (100点) (選択問題)

下記の文を読み、以下の問いに答えよ。

二次元平面  $(x, y)$  上の電子 (質量  $m$ ) の ア (演算子) は次式で与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (\text{i})$$

$\hbar$  は イ 定数  $h$  を ウ で割った定数である。 (A) 極座標  $(r, \theta)$  へ変数変換すると、電子が半径  $R$  (一定値) の円周上に束縛されている時、演算子は

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \quad (\text{ii})$$

となる  $(0 \leq \theta < 2\pi)$ 。この演算子に対する エ 方程式

$$\hat{H}\phi_n = \varepsilon_n \phi_n \quad (\text{iii})$$

の解  $\phi_n$  は、 (B) 規格化定数  $C$  を用いて、

$$\phi_n = C e^{in\theta} \quad (\text{iv})$$

と表される。ここで  $n$  は整数で  $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  である。

以上は環状  $\pi$  電子系の電子状態を表す簡単なモデルになる。つまり  $\pi$  電子が オ 個ずつ (C) 最もエネルギーの低い  $n = 0$  の状態から順番にエネルギー準位  $\varepsilon_n$  を占有すると考えればよい。  $n = \pm 1$  の 2 つの状態の波動関数は適切な線形結合により実数の関数にできる。

問 1 空欄 ア ~ オ に入る適切な数、語句を答えよ。

問 2 下線部 (A) について、以下を  $R$  と  $\theta$  で表せ。導出過程は示さなくても良い。

$$(1) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \qquad (2) \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

ただし、この条件下で成立している次の関係を参照してよい。

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\sin \theta}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \qquad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\cos \theta}{R} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

問 3 下線部 (B) について、規格化定数  $C$  を求めよ。導出過程は示さなくても良い。

問 4 (iv) 式が、(iii) 式の解となっていることを示し、エネルギー  $\varepsilon_n$  を  $R, m, \hbar$ , および  $n$  を用いて表せ。

(次頁へ続く)

問5 下線部(C)について,  $n=0$ と $n=\pm 1$ からできる3つの実数関数の波動関数を答えよ。それぞれを規格化すること。また各々の波動関数の節 (node) の数を答えよ。

問6 このモデルの範囲で導かれる, ベンゼンの最低電子励起エネルギーを求めよ。

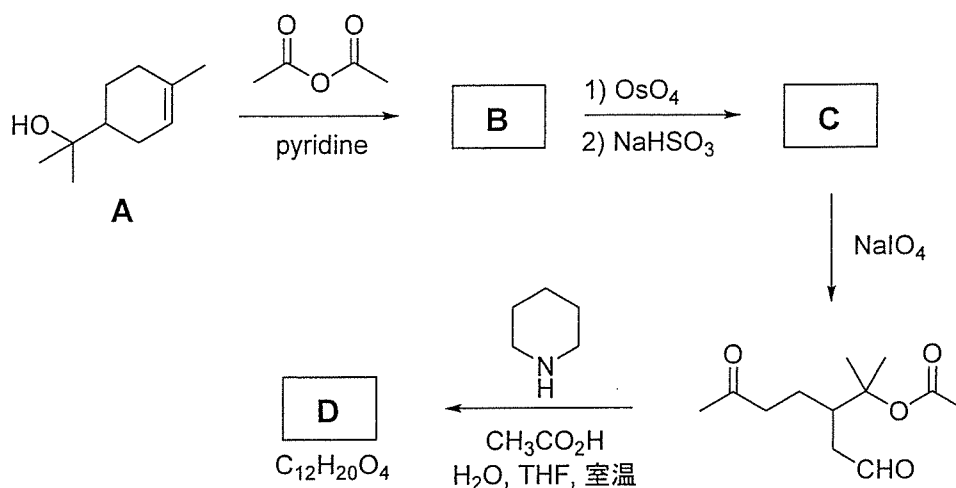
問7  $n=k$ と $n=k+\Delta$ の二つの波動関数の間の電子遷移モーメントの $x$ 成分 $M_x$ は, 次の積分値に比例する。

$$M_x \propto \int_0^{2\pi} \phi_{k+\Delta}^* x \phi_k d\theta = \frac{R}{2} \int_0^{2\pi} \phi_{k+\Delta}^* (e^{i\theta} + e^{-i\theta}) \phi_k d\theta$$

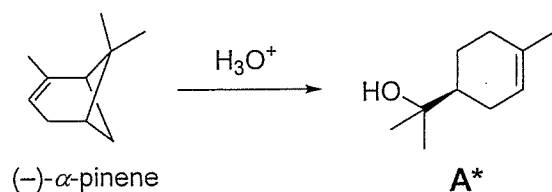
$M_x \neq 0$ すなわち遷移が起こる際に $\Delta$ が満たすべき条件を求めよ。

問題 II (100点) (選択問題)

問1 化合物 **A** の合成と変換に関する以下の問いに答えよ。

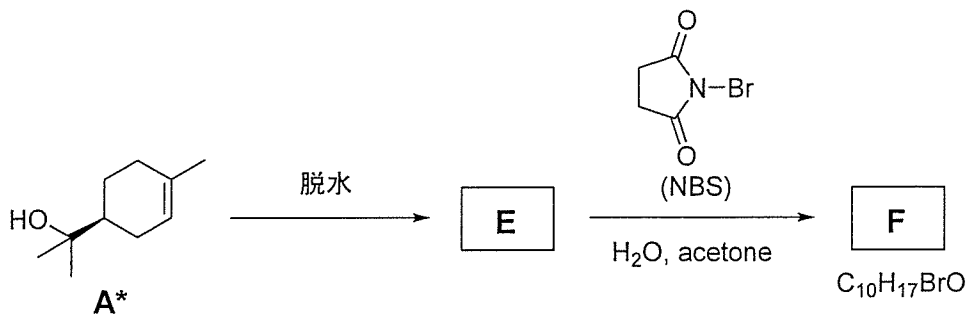


- 化合物 **A** は、アクリル酸メチルとイソプレンを出発物とする2段階の反応により合成することができる。合成経路を記せ。なお、使用する反応剤、ならびに1段階目の反応で生成する化合物の構造式を示すこと。
- 化合物 **B**, **C** の構造式を記せ。なお、立体化学は考慮しなくてよい。
- 化合物 **D** の分子式は  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$  であり、また  $^1\text{H NMR}$  を重水素化クロロホルム中室温で測定したところ、 $\delta$  9.8 ppm に特徴的な二重線(ダブルット)のシグナルが観測された。化合物 **D** の構造式を記せ。なお、立体化学は考慮しなくてよい。
- 酸性条件下 (-)- $\alpha$ -ピネン ((-)- $\alpha$ -pinene) を水と反応させることにより、光学活性な化合物 **A\*** を合成することができる。電子の流れを表す曲がった矢印を用いて、この反応の反応機構を記せ。



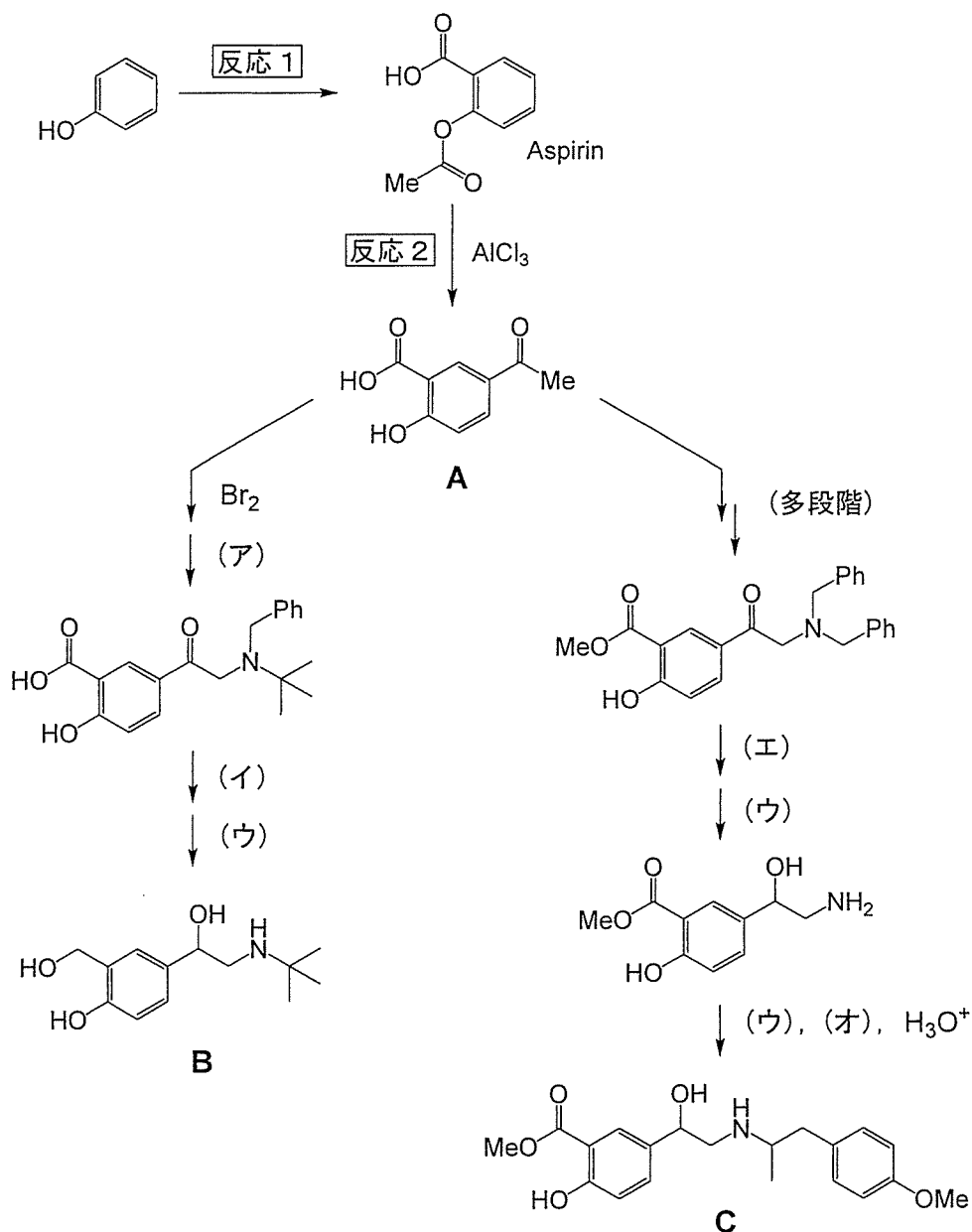
(次頁へ続く)

- (5) 化合物 **A\*** の脱水で生成する化合物 **E** の  $^1\text{H NMR}$  スペクトルには、 $\text{sp}^2$  炭素に結合した水素に由来するシグナルが 3 本見られた。また、化合物 **E** を水存在下、1 当量の NBS と反応させたところ、化合物 **F** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}$ ) が主生成物として生成した。化合物 **F** は単一のエナンチオマーであった。化合物 **E**, **F** の構造式を立体化学がわかるように記せ。



(次頁へ続く)

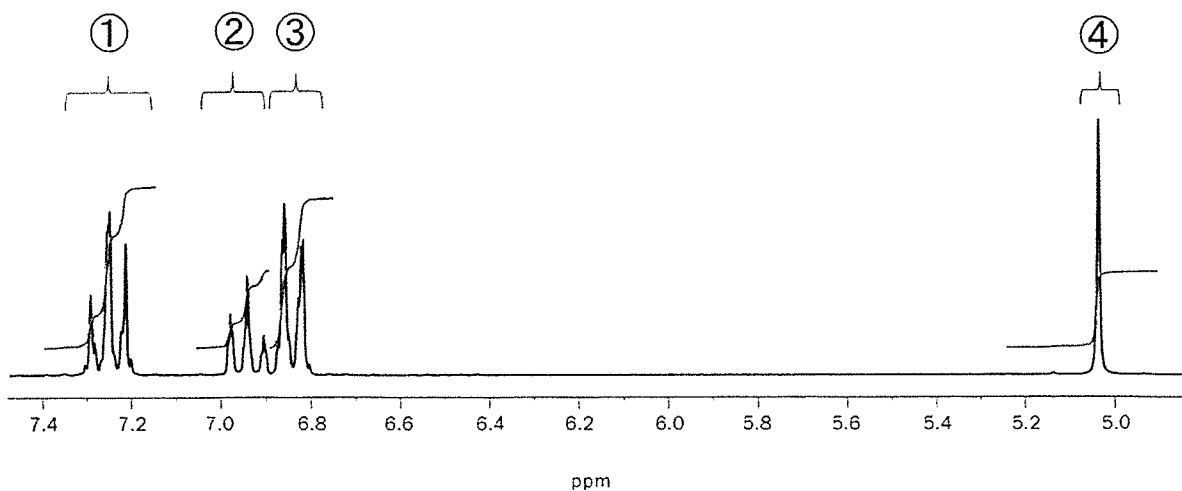
問2 次に示す芳香族化合物の変換反応に関する以下の問いに答えよ。



- (1) **反応1**はフェノールから Kolbe-Schmitt 反応を経て多段階で Aspirin を合成する方法である。必要な反応剤を記し、その合成経路を図示せよ。
- (2) **反応2**は Aspirin から Fries 転位を経て化合物 **A** を合成する方法である。その反応機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。
- (3) 化合物 **A** は化合物 **B** および **C** に誘導できる。**(ア)** ~ **(オ)** に最も適した反応剤を答えよ。ただし、触媒が必要とされる場合はその触媒も記せ。

(次頁へ続く)

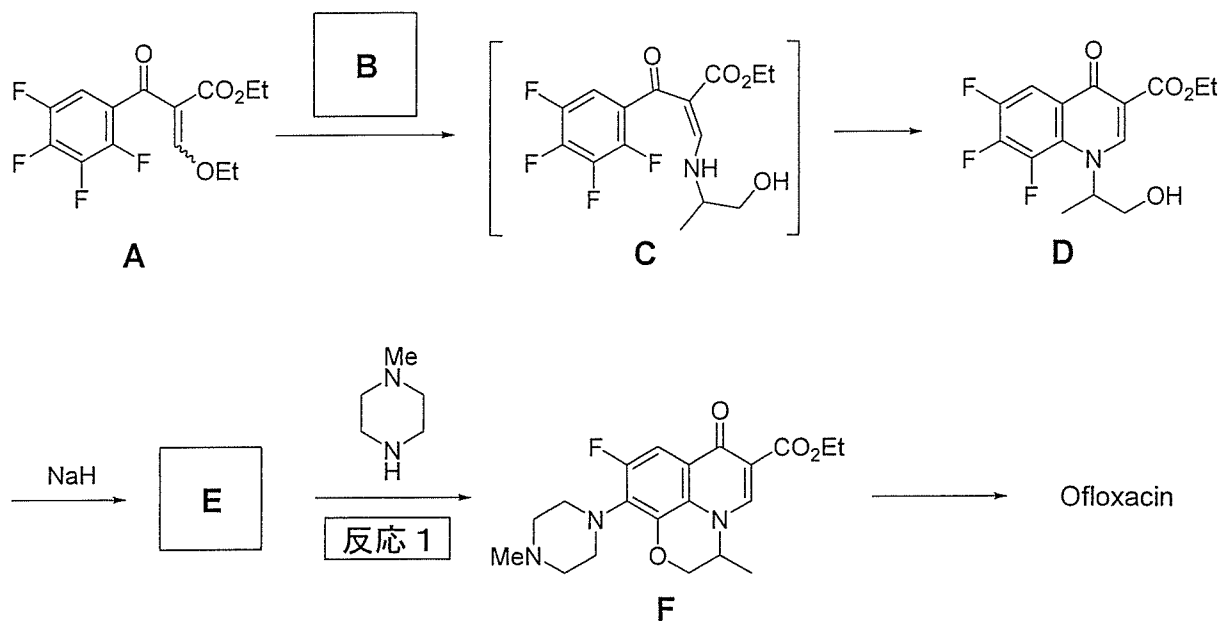
(4) 原料として使用したフェノールの  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを下图に示す。フェノールを酸性の重水 ( $\text{D}_3\text{O}^+$ ) 中でしばらく攪拌し、反応の様子を  $^1\text{H}$  NMR にて追跡したところ、3つのシグナルは著しく減少し、(a) 1つのシグナルは一重線(シングレット) に変化した。変化後の化合物の構造式を記し、下線部(a)に当てはまるシグナルを①~④の中から選べ。



フェノールの  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz) スペクトル

(次頁へ続く)

問3 化合物 **A** からの抗生物質オフロキサシン (Ofloxacin) の合成法に関する以下の問いに答えよ。



- (1) 化合物 **B** の構造式を記せ。
- (2) 中間体 **C** から化合物 **D** への変換反応の機構を、電子の流れを表す曲がった矢印を用いて記せ。
- (3) 化合物 **E** の構造式を記せ。
- (4) **反応1**において、化合物 **F** が選択的に得られる理由を反応機構を図示して説明せよ。





問2 酸化ジルコニウム (ZrO<sub>2</sub>) 結晶に関する以下の問いに答えよ。

(1) 以下の ア ~ シ に適切な用語・式・化学式・数値等を記せ。

図2に ZrO<sub>2</sub> と CaO の二成分系の相図の一部分を示す。Gibbs の相律によれば、液体および固体からなる凝縮系において、その自由度  $F$  は、成分の数  $C$ 、平衡にある相の数  $P$  を用いて、 $F = \text{ア}$  と表される。ここで、自由度  $F$  とは、平衡にある相の数に影響を与えずに独立に変化させうる示強変数の数のことである。点①に相当する組成の液体 L を冷却して 2250°C に達すると、2つの固相 イ と ウ が晶出し始める。この反応を式で表すと  $L \rightarrow \text{イ} + \text{ウ}$  となり、エ 反応と呼ばれる。また、点①では オ 種類の相が共存しているので、 $F$  の値は カ となる。このように  $F = \text{カ}$  となる点は キ 点と呼ばれる。

図2から化合物 CaZrO<sub>3</sub> は融点において融解し同じ組成の液体となることが分かる。このような溶融を ク 溶融という。一方で、化合物 CaZr<sub>4</sub>O<sub>9</sub> は加熱により②の温度に達すると、直接溶融することなく2つの固相 ケ と コ に分解する。また、降温過程で考えれば、2つの固相から1つの固相が析出することも見なせ、このような反応を サ 反応と呼ぶ。また、③では①とは異なり、1つの固相から2つの固相が析出する反応が起こるが、これは シ 反応と呼ばれる。

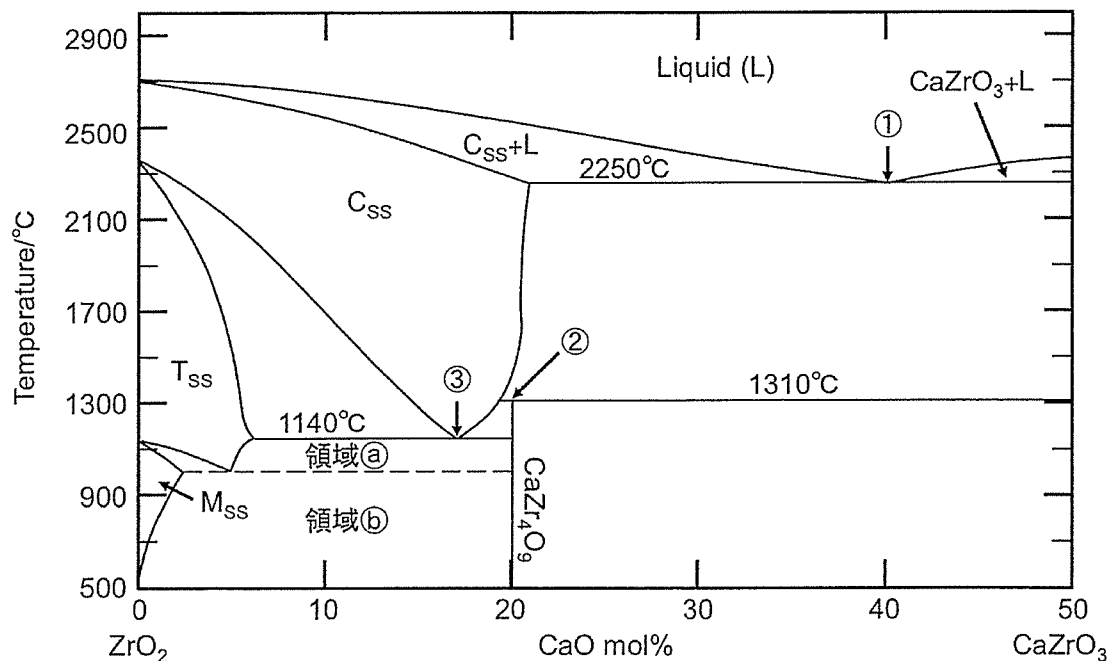


図2 ZrO<sub>2</sub>-CaO 二成分系の相図 (M<sub>ss</sub>, T<sub>ss</sub>, C<sub>ss</sub> はそれぞれ単斜晶, 正方晶, 立方晶の固溶体を表す。)

(次頁へ続く)

(2)  $ZrO_2$  と  $CaO$  の固溶体に関する以下の文章を読み、(a)と(b)の問いに答えよ。

$ZrO_2$  は低温では単斜晶(M)が安定相であるが、 $1170^\circ C$ で正方晶(T)、 $2370^\circ C$ で立方晶(C)へと相転移して図3に示す螢石型の結晶構造をとる。また、これらの相は  $CaO$  とそれぞれ固溶体  $M_{SS}$ 、 $T_{SS}$ 、 $C_{SS}$  を形成することが図2からわかる。特に  $C_{SS}$  相は約 20 mol%まで比較的少量の  $CaO$  を固溶し、高温相であるにもかかわらず、例えば③の組成では  $1140^\circ C$ の温度まで安定に存在する。そのため、これより少し高い温度から比較的速い速度で冷却すると、 $C_{SS}$  相は領域①と②を経ずに室温までその状態で保持される。このようにして得られた  $C_{SS}$  相は安定化ジルコニアと呼ばれている。

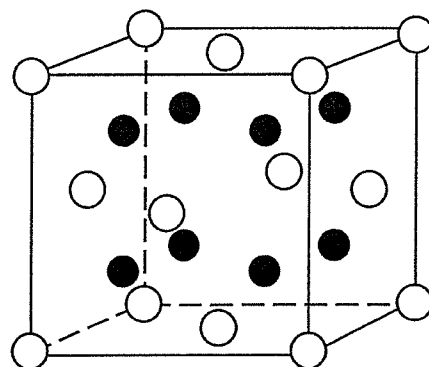


図3 立方晶  $ZrO_2$  の結晶構造

固溶体は、構造的に2種類に区分され、1つは溶質原子(またはイオン)が溶媒の結晶構造の原子(またはイオン)位置を占める **ス** 型固溶体(タイプI)、もう1つは溶質原子(またはイオン)の一部またはすべてが溶媒の結晶構造の間隙を占める **セ** 型固溶体(タイプII)である。

ここで、 $100x$  mol%の  $CaO$  (ただし、 $0 < x < 0.2$ ) を  $ZrO_2$  に固溶させた安定化ジルコニア ( $C_{SS}$  相) について、 $x$  を用いてタイプIとタイプIIに対する化学式および式量を表すと、それぞれ以下ようになる(ただし  $Zr$ ,  $Ca$ ,  $O$  の原子量をそれぞれ 91.0, 40.0, 16.0 とする)。

(タイプI) 化学式: **ソ**, 式量: **タ**

(タイプII) 化学式:  $Zr_{2(1-x)/(2-x)}Ca_{2x/(2-x)}O_2$ , 式量: **チ**

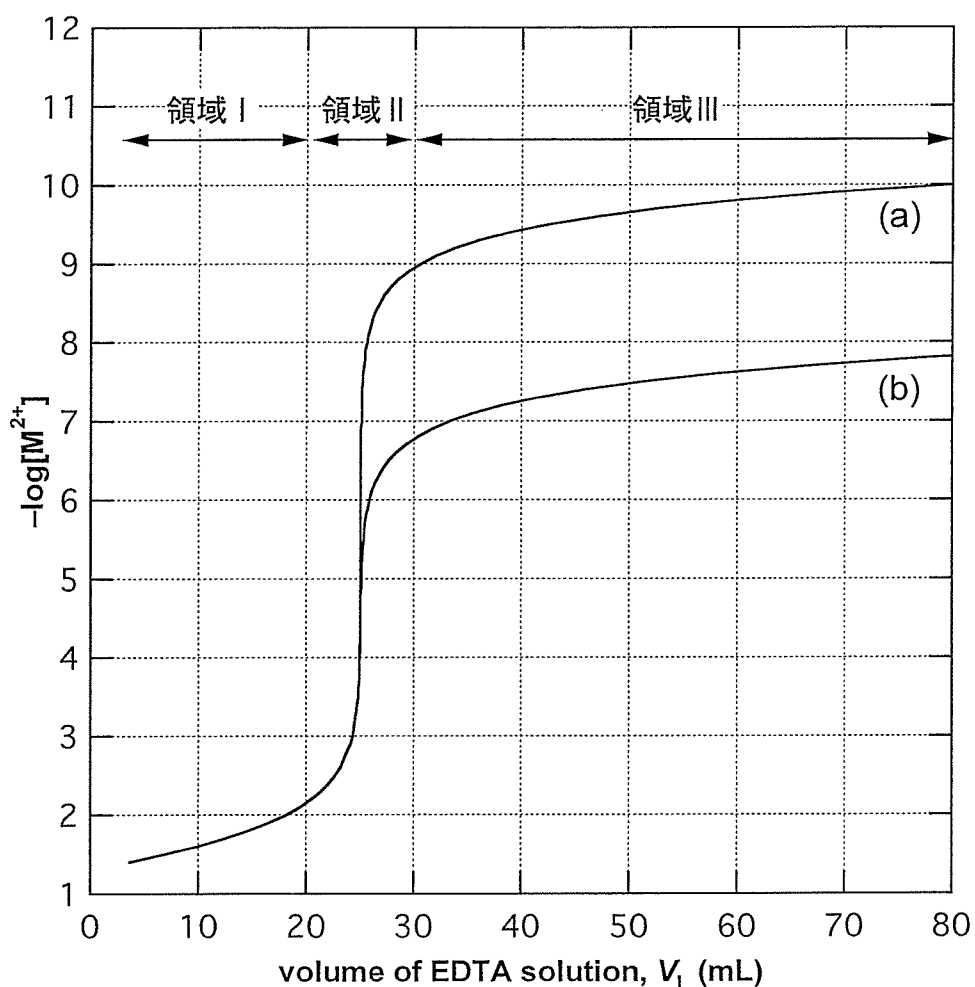
(a) **ス** ~ **チ** に適切な用語・化学式・数値等を記せ。

(b) 15 mol%の  $CaO$  を  $ZrO_2$  に固溶させて合成した安定化ジルコニア ( $C_{SS}$  相) の格子定数と密度を測定したところ、それぞれ  $0.513$  nm と  $5.58$   $g\ cm^{-3}$  となった。 $x$  を 0.15、アボガドロ定数  $N_A$  を  $6.02 \times 10^{23}$   $mol^{-1}$  とし、タイプIとタイプII固溶体の理論密度の値を計算すると、それぞれ **ツ** と **テ** ( $g\ cm^{-3}$ ) となる。これらの結果から、この安定化ジルコニアがどちらのタイプの固溶体であるかを判別することができる。**ツ** と **テ** に当てはまる数値を計算過程とともに示せ。なお計算の際には、図3に示した  $ZrO_2$  の結晶構造図を参考にせよ(図中の●および○は単位格子中のイオンの位置を表す)。

問題 IV (100点) (選択問題)

以下の問1および問2に答えよ。ただし、濃度にはモル濃度を用い、単位  $\text{mol dm}^{-3}$  を M と表記する。また、活量係数はすべて1とする。

問1 金属イオン  $M^{2+}$  が溶解している pH 緩衝溶液 50 mL を 0.050 M の EDTA (エチレンジアミン四酢酸) 水溶液で滴定したところ、下図の滴定曲線が得られた。図中の (a) と (b) では被検液の pH が異なる。錯形成は EDTA の 4 価のアニオン ( $Y^{4-}$ ) でのみ起こるものとし、その生成定数  $K_f$  は  $1.0 \times 10^{10}$  とする。以下の問いに答えよ。



(1) 滴定前の試料溶液の  $M^{2+}$  のモル濃度を求めよ。

(次頁へ続く)

- (2) 加えた EDTA 溶液の体積  $V_L$  (単位は mL) を変数として、領域 I の曲線を表す近似式を導け。
- (3) 加えた EDTA 溶液の体積  $V_L$  (単位は mL) および条件付き生成定数  $K_f'$  を変数として、領域 III の曲線を表す近似式を導け。
- (4) グラフを読み取ることにより (a) および (b) の場合についてそれぞれ条件付き生成定数  $K_f'$  の値を求めよ。解答には計算過程も記せ。
- (5) 当量点における未錯化の EDTA のモル濃度を (a) および (b) の場合についてそれぞれ求めよ。解答には計算過程も記せ。
- (6) (a) と (b) で、pH が大きい方はどちらか。理由を付して答えよ。

問 2 サンプル中の微量元素を定量するための手法として、原子吸光分析 (AAS: Atomic Absorption Spectrometry) や誘導結合プラズマ-原子発光分光分析 (ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) などがよく使われる。以下の問いに答えよ。

- (1) これらの手法では、高温によってサンプル中の元素を原子状の気体にする (原子化)。その際、気化した原子の一部は電子励起される。ナトリウムを例として、Na-D<sub>2</sub> 線の発光または吸収に対応する励起状態と基底状態の占有数がボルツマン分布に従うものとして、2600 K と 6000 K それぞれにおける励起状態と基底状態の占有数の比を求めよ (有効数字 2 桁)。ただし、これらの電子状態の原子あたりのエネルギー差 ( $\Delta E$ ) を  $3.371 \times 10^{-19}$  J、基底状態の多重度 ( $g_0$ ) に対する励起状態の多重度 ( $g^*$ ) の比 ( $g^*/g_0$ ) を 2、ボルツマン定数 ( $k$ ) を  $1.381 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup> とせよ。
- (2) AAS と比較して ICP-AES では、原子化をより高温で行う。(1) の結果に基づいて、その理由を述べよ。

(次頁へ続く)

- (3) AAS と ICP-AES では、検出領域の温度変動の影響はどちらが受けやすいか。理由を付して答えよ。
- (4) AAS において、ベールの法則を適用するために光源の線幅と目的原子の吸収スペクトルの線幅が満たすべき条件を述べよ。また一般的に、どのような理由で、その条件が達成されているか説明せよ。
- (5) AAS において、装置の不安定性以外で、目的原子の吸光度測定を妨害する要因について述べよ。
- (6) (5) の影響を防ぐための装置的手法を説明せよ。

問題 V (100点) (選択問題)

問1 タンパク質の構造や機能に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 下文中の  ~  に最も適する語句を、 ~  に適するアミノ酸の一例を、それぞれ記入せよ。

タンパク質はアミノ酸をモノマー単位として、それらが連結して作られるポリマーである。アミノ酸 (モノマー) どうしが  結合により連結した配列を一次構造という。またタンパク質の主鎖において、立体的に近接する N-H 基と C=O 基の間の  結合により形成されるのが二次構造である。二次構造の代表的な例として  や  などが挙げられる。さらに、タンパク質の折りたたまれた機能的な立体的構造を三次構造と呼ぶ。タンパク質の立体構造を維持するためにはアミノ酸残基の側鎖間の結合も関与する。例えば  と  の側鎖間のイオン結合、 と  の側鎖間の疎水的相互作用、2つの  側鎖間のジスルフィド結合などが挙げられる。

- (2) ミオグロビンとヘモグロビンはいずれもヘムとよばれる補欠分子族を含み、酸素結合能を有する球状タンパク質である。前者は主に筋組織、後者は血液中の赤血球内に存在する。図1は各タンパク質の酸素分圧 ( $pO_2$ ) に対する酸素飽和度 (全ての酸素結合可能部位の数に対する酸素が結合している部位の数の割合) をプロットした酸素結合曲線を示したものである。筋組織の酸素分圧と肺の酸素分圧は、通常それぞれ約 20 Torr と約 100 Torr であることが知られている。このことを踏まえ、肺から生体内の各組織への酸素運搬体としてミオグロビンよりもヘモグロビンが有用とされている理由を記せ。なお、必要なら図を用いて説明してもよい。

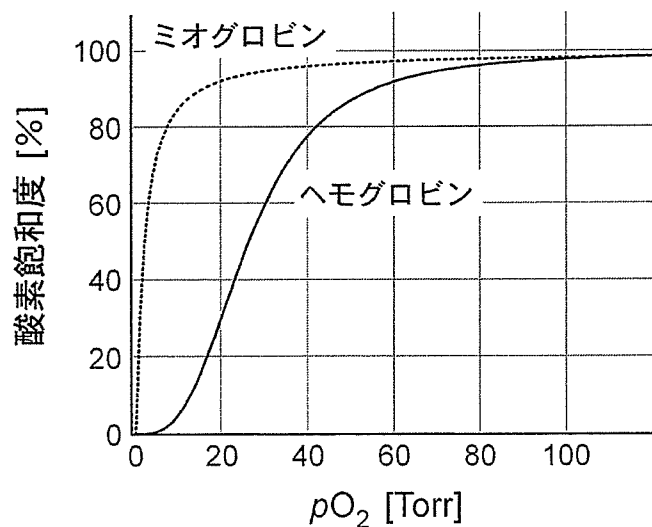


図 1

(次頁へ続く)

問2 遺伝子発現に関連する下記の用語を説明せよ。

- (1) コドン
- (2) オペロン
- (3) アミノアシル tRNA
- (4) リボソーム
- (5) シグナルペプチド (シグナル配列)

(次頁へ続く)



問3 真核生物や大腸菌における解糖系 (Embden-Meyerhof 経路) の概略を図2に示す。各酵素反応を①～⑩で示す。以下の問いに答えよ。

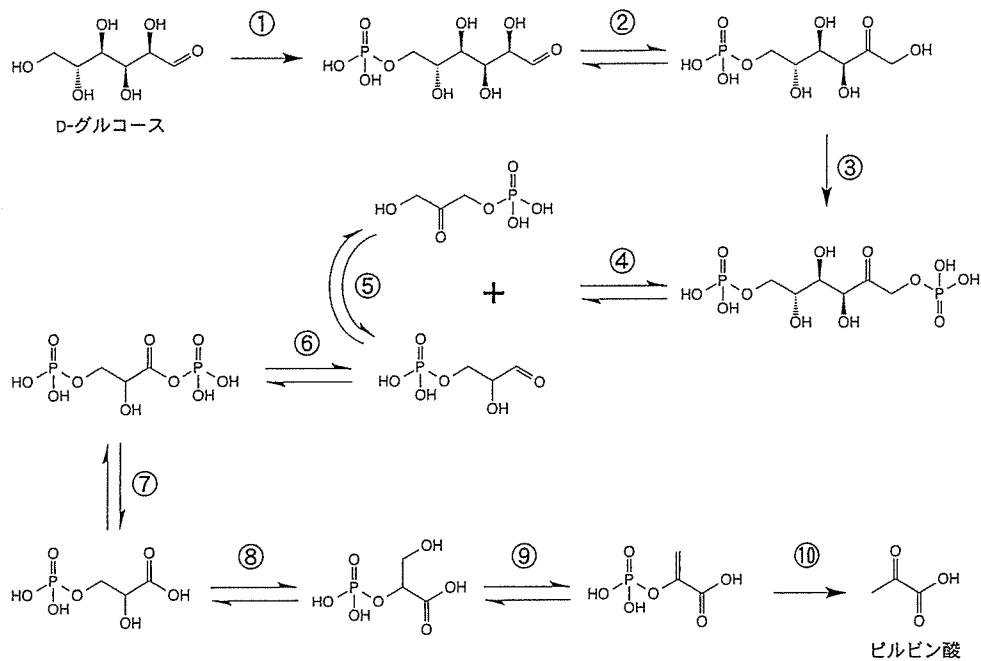
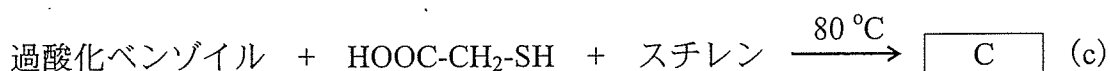
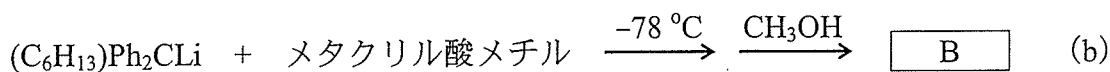
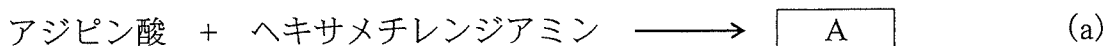


図 2

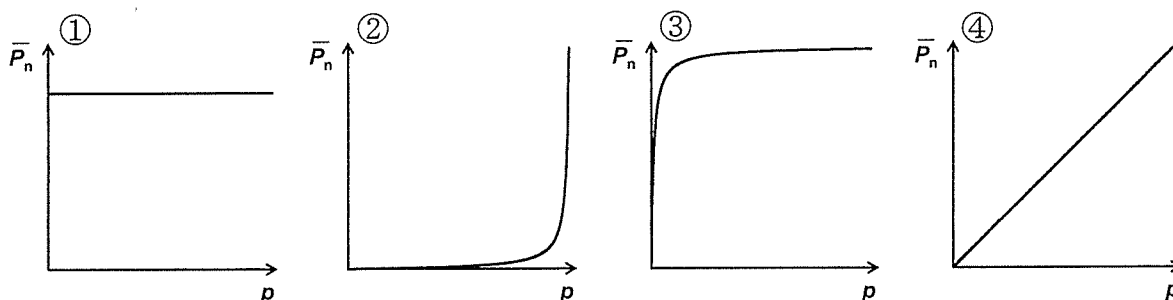
- (1) 解糖方向の代謝において、ATP からの ADP 生成を伴う酵素反応を、図中の①～⑩の中から2つ選べ。
- (2) 異性化反応に相当する酵素反応を、図中の①～⑩の中から全て選べ。
- (3) 解糖方向の代謝において、ADP からの ATP 生成を伴う酵素反応を、図中の①～⑩の中から2つ選べ。
- (4) 解糖系により 1 mol のグルコースが 2 mol のピルビン酸にまで変換される際に ATP は差し引き何 mol 生成されるか答えよ。ただし、基質レベルのリン酸化のみ考慮するものとする。
- (5) ピルビン酸は細胞内で様々な化合物へと変換される。ピルビン酸を基質として単一酵素反応で得られる化合物を2つ答えよ。
- (6) 解糖系の生理的役割を2つ答えよ。

問題 VI (100点) (選択問題)

問1 次の反応 (a) ~ (c) について、以下の問いに答えよ。



- (1) A ~ C に該当する高分子の構造式を、繰り返し単位を用い、末端構造を明示して記せ。
- (2) 反応 (a) ~ (c) における数平均重合度  $\bar{P}_n$  と重合率 (モノマー転化率)  $p$  の関係を、それぞれ、以下の①~④から選択して番号で答えよ。



- (3) 反応 (a) において、一定温度、一定時間で、分子量の大きい高分子を生成する条件を2つ答えよ。
- (4) 反応 (b) と反応 (c) において、モノマーを、メタクリル酸メチルとスチレンから、 $CH_2=CHX$  で表されるビニルモノマーDとEに変えた。ただし、Xの化学式は  $C_2H_3O_2$  である。モノマーDは、反応 (b) と反応 (c) の両方で重合が進行したのに対し、モノマーEは、反応 (c) のみで重合が進行した。モノマーDとEの構造式を記せ。

(次頁へ続く)

- (5) 反応 (c) において、モノマーを、スチレンから $\alpha$ -メチルスチレンに変えたところ、重合がほとんど進行しなかった。重合温度に着目して、その理由を答えよ。
- (6) 高分子の合成には、反応 (a) ~ (c) 以外の重合方法も広く利用されている。プロピレンの重合に適した開始剤を、以下の①~④から選択して番号で答えよ。

①  $\text{H}_2\text{O}/\text{BF}_3$ ,    ②  $\text{Et}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ ,    ③  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_2$ ,    ④  $n\text{-BuMgBr}$

(次頁へ続く)

問 2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

高分子溶液の混合 Gibbs 自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ を考える上で、Flory と Huggins による格子モデルがよく用いられる。この Flory-Huggins モデルによれば、 $\Delta_{\text{mix}}G$  は次式で表される。

$$\Delta_{\text{mix}}G = NRT\left(\phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{P} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2\right) \quad (\text{i})$$

ここで、 $N$  は全格子点の数をアボガドロ定数で割った値であり、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $\chi$  は成分 1 (溶媒) と成分 2 (溶質である高分子) の間の相互作用の強さを示す相互作用パラメーターである。すべての格子点は溶媒あるいは高分子で占められているとする。 $\phi_1, \phi_2$  はそれぞれ成分 1, 2 の体積分率であり、溶媒のモル数  $n_1$ 、高分子のモル数  $n_2$ 、およびその重合度  $P$  を用いて次式で表される。

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + Pn_2} \quad (\text{ii})$$

$$\phi_2 = \frac{Pn_2}{n_1 + Pn_2} \quad (\text{iii})$$

- (1)  $\phi_1, \phi_2$  が(ii)および(iii)式で表されるとき、どのような仮定に基づいているか、答えよ。
- (2)  $N$  を  $n_1, n_2, P$  を用いて表せ。
- (3)  $\Delta_{\text{mix}}G$  が(i)式で与えられるとき、混合エントロピー $\Delta_{\text{mix}}S$  および混合エンタルピー $\Delta_{\text{mix}}H$  をそれぞれ式で表せ。
- (4)  $\Delta_{\text{mix}}G$  が(i)式で与えられるとき、溶媒の化学ポテンシャル $\mu_1$ が下記(iv)式となることを導け。

$$\mu_1 = \mu_1^\bullet + RT \left\{ \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{P}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right\} \quad (\text{iv})$$

ここで、 $\mu_1^\bullet$  は純溶媒の化学ポテンシャルである。

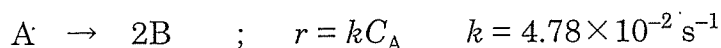
(次頁へ続く)

- (5) 上記(4)の問いにおいて、溶質が低分子であり、かつ、理想溶液の場合、溶媒の化学ポテンシャルはどのような式で表されるか。
- (6) 純溶媒にごく少量の高分子を  $\phi_2$  だけ溶かしたとき、沸点がわずかに  $\Delta T$  だけ上昇した。上記(iv)式より、 $\Delta T$  を純溶媒の沸点  $T^\bullet$ 、純溶媒のモル蒸発エンタルピー  $\Delta H_{\text{vap,m}}$  および  $R, \phi_2, P$  を用いて表せ。ただし、モル蒸発エンタルピーおよびモル蒸発エントロピーは温度、濃度に依存せず一定とする。また、必要に応じ、 $|\varepsilon| \ll 1$  について、 $\ln(1-\varepsilon) \approx -\varepsilon$ 、 $\varepsilon^2 \approx 0$ 、 $\frac{1}{1+\varepsilon} \approx 1-\varepsilon$  の近似を用いよ。

問題 VII (100点) (選択問題)

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。理想気体の状態方程式が成り立つとし、気体定数には  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  を用いよ。なお、解答に際しては、導出過程を明記すること。

以下に表される気相反応を、等温等圧に保たれた管型反応器(押し出し流れ反応器)を用いて実施し、製品である成分 B を生産する。



反応温度は、 $T = 600 \text{ K}$ 、圧力は、 $P = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  である。反応器は、図1に示すように、直径  $3.00 \text{ cm}$ 、長さ  $3.00 \text{ m}$  の円筒型反応管  $N$  本からなっており、反応器に供給された原料ガスは、均等に  $N$  分割され、各反応管に供給される。原料ガスには、成分 A と不活性な成分 I が含まれており、反応器入口における成分 A の濃度は、 $C_{A0} = 18.0 \text{ mol m}^{-3}$  である。反応器出口での成分 A の反応率  $x_{Af} = (F_{A0} - F_{Af})/F_{A0} = 0.900$  とし、製品である成分 B を1日あたり  $40.0 \text{ kmol}$  生産する。

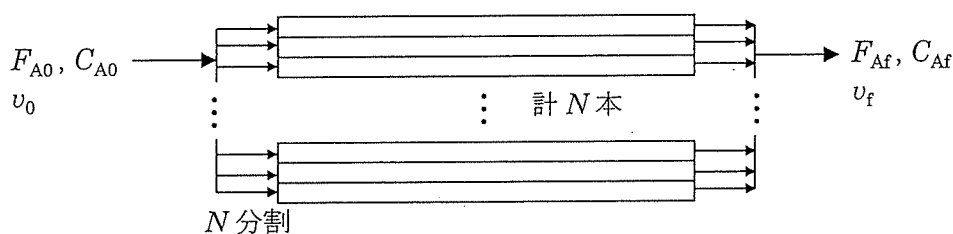


図1

$r$ : 反応速度 [ $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ],  $k$ : 反応速度定数 [ $\text{s}^{-1}$ ]

$C_{A0}, C_{Af}$ : 反応器入口および出口の成分 A のモル濃度 [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$v_0, v_f$ : 反応器入口および出口の全気体成分の体積流量 [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ]

$F_{A0}, F_{Af}$ : 反応器入口および出口の A のモル流量 [ $\text{mol s}^{-1}$ ]

- (1)  $F_{A0}$  を求めよ。
- (2) 原料ガス中の成分 A のモル分率を求めよ。
- (3)  $v_f/v_0$  および  $C_{Af}$  を求めよ。
- (4) 1本の反応管に供給する成分 A のモル流量  $F_{A0}/N$  を求め、 $N$  を決定せよ。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

ベンゼンとトルエンの混合液と平衡状態にある蒸気では、各成分の示す蒸気圧は、それぞれの純物質の飽和蒸気圧と液中のモル分率の積に等しく、**ア**の法則に従う。このような溶液は、**イ**と呼ばれる。純ベンゼンの飽和蒸気圧は常に純トルエンの飽和蒸気圧よりも高いため、蒸気中のベンゼンのモル分率はそれに平衡な液中よりも高い。このように、気液相間の組成の違いを利用して、成分の分離をする操作を蒸留と呼ぶ。

蒸留の気液平衡を表すのに、 $x-y$ 線図がよく用いられる。これは、圧力一定のもとで、低沸点成分について、液中のモル分率を  $x$  軸に、それに平衡な蒸気中のモル分率を  $y$  軸にプロットしたものである。ベンゼン-トルエン系の常圧での  $x-y$  線図を図1に示す。図2に示すように、原液を連続的に供給し、加熱した後減圧することで低沸点成分を優先的に蒸発させ、液と蒸気に分離する操作は **ウ** 蒸留と呼ばれる。

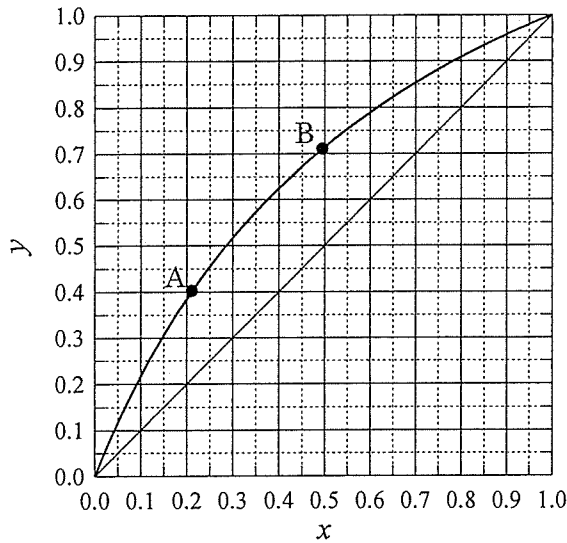


図1

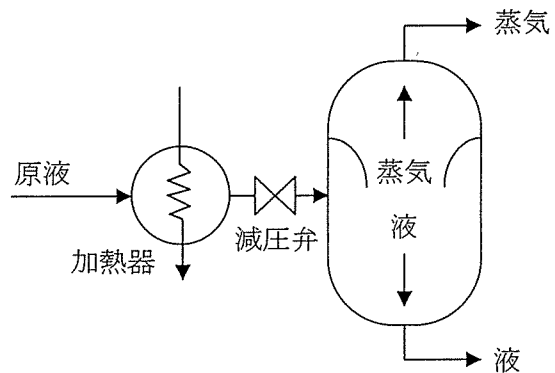


図2

- (1) **ア** ~ **ウ** にあてはまる適切な語句を答えよ。
- (2) 図1において、平衡線上の点Aと点Bの温度を比較すると、どうなっているか。{点Aの方が高い、同じである、点Bの方が高い}のうちから選べ。
- (3) 比揮発度は、液中の平衡比に対する蒸気の平衡比で定義される(平衡比は高沸点成分に対する低沸点成分のモル比で表される)。ベンゼン-トルエン系では、比揮発度は、組成によらずほぼ一定とみなせる。図1から比揮発度を求めよ。なお、計算過程を示すこと。
- (4) ベンゼンとトルエンを等モル含む原液を、図2の装置を用いて原液の50% (モル基準) を蒸気として回収したとき、蒸気中のベンゼンのモル分率を求めよ。減圧後は、常圧で蒸気と液は平衡状態にあるため、(3)で求めた比揮発度を使用してよい。