

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31年度入学資格試験問題

第1日 (平成30年8月20日)

化学 I

《300点》

注意 : (1) 問題は、融合化学・分析化学・生化学・高分子化学・化学工学の合計5科目あり、このうち2科目を選んで解答しなさい。

解答を選択した2題の科目名を、解答冊子表紙の選択科目欄に○印で囲みなさい。

(2) この問題冊子の本文は18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 10 : 45 ~ 12 : 15)

【下書き用紙】

融合化学(150点) (選択問題)

図1に示す分子は通称 5CB と呼ばれ、コンピュータディスプレイ等の表示装置に使用される重要な機能性有機分子である。

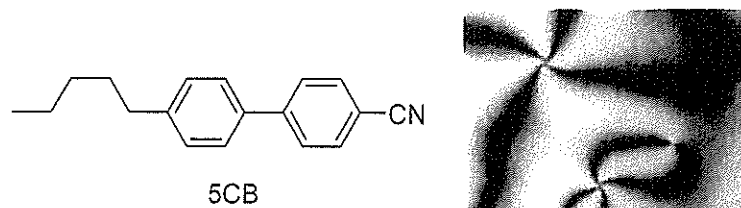
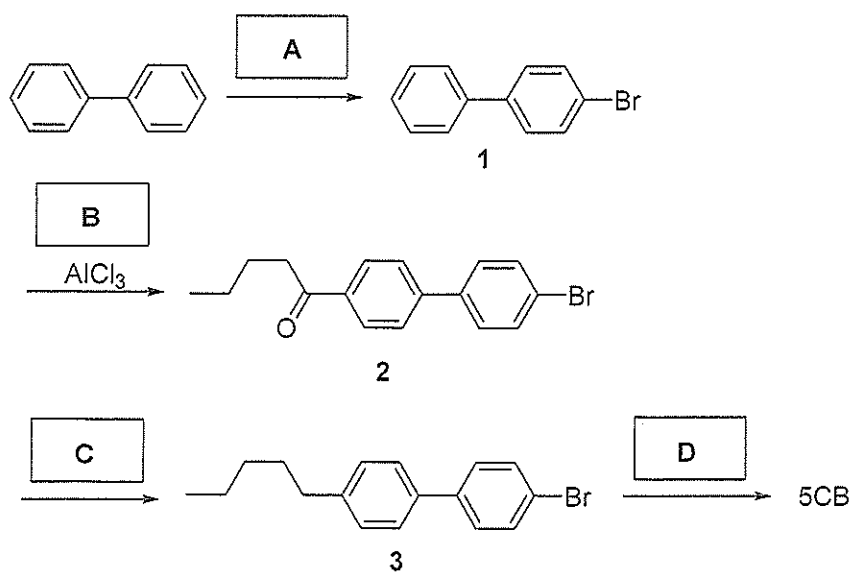


図1 5CB の分子構造および偏光顕微鏡写真

問1 5CB に関する以下の(1)～(4)に答えよ。

(1) 5CB の化合物名を IUPAC 命名法に従って記せ。

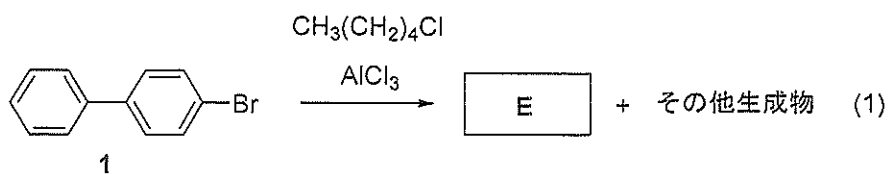
(2) 5CB の工業的合成法をスキーム1に示した。空欄 A～D に当てはまる最も適切な試薬あるいは反応剤の化学式を記せ。ただし、各反応においては、複数の反応剤および試薬を用いても良い。



スキーム1 5CB の合成法

(次頁へ続く)

- (3) スキーム 1 において、化合物 1 から化合物 2 を与える反応の反応機構を示せ。またこの反応で、複数のアシル基が導入された副生成物が得られない理由について、70 字程度で説明せよ。
- (4) 化合物 3 を合成するために、化合物 1 と $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ を、 AlCl_3 存在下で反応させ、直接アルキル化反応を試みた (式 1)。しかし、この反応では目的とする化合物 3 はほとんど得られず、化合物 3 の異性体である E を主生成物として含む多くの生成物が得られた。E の構造式を記せ。



(次頁へ続く)

問2 昇華精製して得られた高純度の5CBを薄いガラス板で挟んで摺りを加えたところ、図1に示すような偏光顕微鏡下で独特のパターンが観察された。このパターンを与える構造を解明するためにX線回折実験を行い、図2に示すX線回折パターンを得た。以下の(1)～(3)に答えよ。

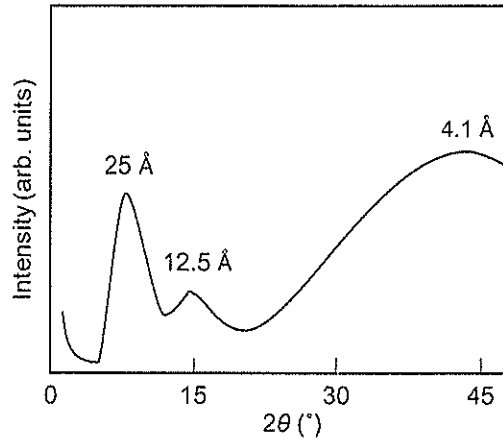


図2 5CBのX線回折パターン

- (1) 図2の回折ピークの 2θ 値を、 d 値に変換したところ、 25 \AA 、 12.5 \AA 、 4.1 \AA となった。この変換に使われた式を記せ。
- (2) 液晶相では、分子配列に秩序性が存在する。5CB分子を模式的に図3のように示すことにしよう。5CBが平面状に2次元結晶として並ぶ場合、単位胞が $a \times b$ になる配列、および $a \times 2b$ となるような分子の配列をそれぞれ記し、単位胞を四角形で示せ。なお、解答にあたっては図3の分子模式図を用いて描くこと。
- (3) 図2の 25 \AA 、 12.5 \AA 、 4.1 \AA のピークが何を反映しているのか説明せよ。ただし、5CB分子の大きさの参考として、図4に5CB固体の結晶構造、及び単位胞を示した。

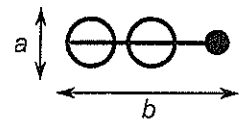


図3 5CB分子

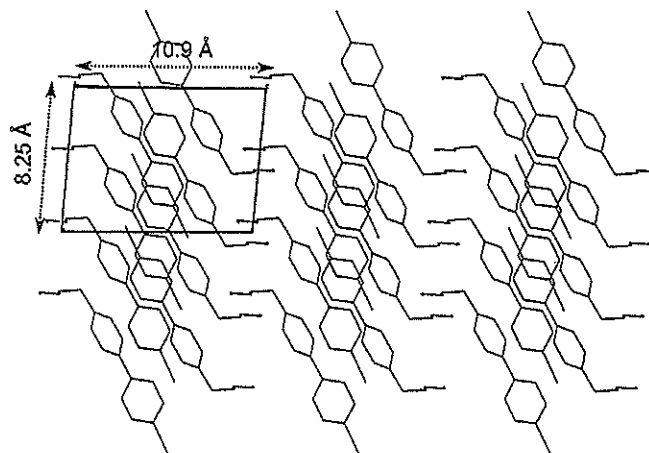


図4 5CBの固体結晶構造(ある軸からの投影図)

(次頁へ続く)

問3 5CBの秩序性に関する以下の(1)～(2)に答えよ。

図5のように5CBをOがP個つながった串団子とみなし、この串団子 n_p 個を溶解させたい。串団子が無い格子は溶媒分子で埋められていて(全部で n_s 個)、図の格子の総数 N は $N = n_s + n_p \cdot P$ である。このとき、系のエントロピー S は、定数 k と溶解の全場合の数 W により、

$$S = k \ln W \quad (2)$$

と表すことができる。

この関係を ア と呼び、19世紀の終わりに最終的にMax Planckによって定式化された。

さて、串団子を一本ずつ順に溶解させる場合の数を考えていこう。一本目の串団子を溶解させる場合の数 w_1 は、すべての格子点からその“頭”を置く場所を自由に選択したあと、串団子をどの方向に向けるか決めてやればよい。とり得る配向の場合の数を z とすると、

$$w_1 = \text{イ} \quad (3)$$

で表すことができる。このような状態を等方溶液と呼ぶ。すでに i 個の串団子が溶解されていて $i+1$ 個目の串団子を溶解する場合、空いている格子点の数は、 $N - i \cdot P = n_s + P(n_p - i)$ であるから、 $i+1$ 個目の串団子の溶解の場合の数 w_{i+1} は、

$$\begin{aligned} w_{i+1} &= (\text{“頭”を置く場合の数}) \cdot (\text{配向}) \cdot (\text{延ばしていく先が空いている確率})^{P-1} \\ &= \{n_s + P(n_p - i)\} \cdot z \cdot \left\{ \frac{n_s + P(n_p - i)}{n_s + Pn_p} \right\}^{P-1} \end{aligned} \quad (4)$$

となる。ここで、 $i+1$ 個目の鎖を伸ばすことに伴う空き格子点の減少はきわめて小さいために無視している。さて、串団子 n_p 個を全て溶解する場合の数 W は、串団子同士が区別できないことを考慮して、

$$W = \left(\frac{1}{n_p!} \right) \prod_i^{n_p} w_i = \left(\frac{z^{n_p}}{n_p!} \right) \prod_i^{n_p} N \left\{ \frac{n_s + P(n_p - i)}{n_s + Pn_p} \right\}^P \quad (5)$$

と表される。よって、全ての串団子 n_p 個を溶解した時のエントロピーは、 N を $N = n_s + Pn_p$ で置き換え、ア、およびStirlingの近似を用いて、

(次頁へ続く)

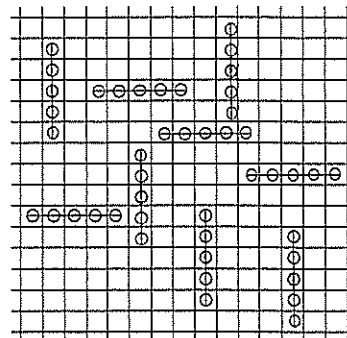


図5 串団子と溶媒の混合の様子

$$S = k \ln \left(\frac{1}{n_p!} \right) \prod_i^{n_p} w_i = -k \left\{ n_s \ln \left(\frac{n_s}{n_s + P n_p} \right) + n_p \ln \left(\frac{n_p}{n_s + P n_p} \right) + n_p (P-1) - n_p \ln z \right\} \quad (6)$$

となる。

一方、図6のように串団子の向きが完全にそろっている場合を考えよう。配向の場合の数 $z = 1$ (図中で必ず上から下に伸ばしていくことにする) となるので、

$$w_1 = \boxed{\text{ウ}} \quad (7)$$

となる。 $i+1$ 個目の串団子の溶解の場合の数 w_{i+1} は、

(伸ばしていく先の格子が空いている確率)

$$= (\text{空いている格子の数}) / \{(\text{空いている格子の数}) + (\text{すでに溶解している串団子の“頭”の数})\}$$

であることに注意して、

$$w_{i+1} = (\text{“頭”を置く場合の数}) \cdot (\text{伸ばしていく先が空いている確率})^{P-1} \\ = \{n_s + P(n_p - i)\} \cdot \left(\boxed{\text{エ}} \right)^{P-1} \quad (8)$$

となるので、 S は P に依存せず、

$$S = k \ln \left(\frac{1}{n_p!} \right) \prod_i^{n_p} w_i = -k \left\{ n_s \ln \left(\frac{n_s}{n_s + n_p} \right) + n_p \ln \left(\frac{n_p}{n_s + n_p} \right) \right\} \quad (9)$$

が得られる。このような状態を液晶溶液という。

ここで、式6と式9について $\varphi = P n_p / (n_s + P n_p)$ を用いてまとめると、

$$\text{等方溶液: } S = k(n_s + P n_p) \left\{ (1-\varphi) \ln \left(\frac{1}{1-\varphi} \right) + \frac{\varphi}{P} \left(\ln \frac{P}{\varphi} - P + 1 + \ln z \right) \right\} \quad (10)$$

$$\text{液晶溶液: } S = k(n_s + P n_p) \left[(1-\varphi) \ln \left\{ 1 + \frac{\varphi}{P(1-\varphi)} \right\} + \frac{\varphi}{P} \ln \left\{ 1 + \frac{P(1-\varphi)}{\varphi} \right\} \right] \quad (11)$$

が得られる。

(次頁へ続く)

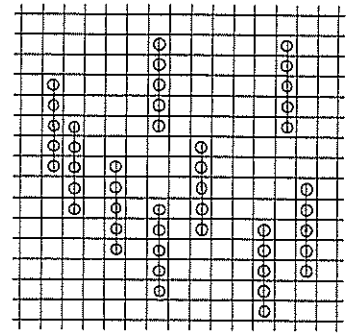


図6 向きがそろった串団子と溶媒の混合の様子

ここまで考えてきた等方溶液、液晶溶液の両者について比較してみる。どちらの場合も溶解した串団子を取り囲む溶媒分子の数は等しく、混合に伴うエンタルピー変化 ΔH_{mix} は等しいとみなしてよい。この時、混合に伴う自由エネルギー変化 ΔG_{mix} は、式 10, 11 によって与えられる ΔS_{mix} のみが支配的と考えられる。式 10, 11 で与えられるエントロピーの差: $\Delta S_{\text{mix 等方}} - \Delta S_{\text{mix 液晶}}$ を計算してみよう。両者の差をとって整理し、 $k(n_s + Pn_p)$ で規格化して示せば、

$$\frac{\Delta S_{\text{mix 等方}} - \Delta S_{\text{mix 液晶}}}{k(n_s + Pn_p)} = \varphi \left(\frac{1-P}{P} + \frac{\ln z}{P} \right) - \frac{P(1-\varphi) + \varphi}{P} \ln \left\{ \frac{P(1-\varphi) + \varphi}{P} \right\} \quad (12)$$

のようになる。これを φ で微分してみよう。特に第二項については、 $\{P(1-\varphi) + \varphi\}/P$ の変調範囲に注意して微分を実行すれば、結果的に

$$\frac{d}{d\varphi} \left(\frac{\Delta S_{\text{mix 等方}} - \Delta S_{\text{mix 液晶}}}{k(n_s + Pn_p)} \right) = \boxed{\text{オ}} \quad (13)$$

が得られる。この結果、見積もられる液晶溶液の ΔG_{mix} を熱エネルギーで規格化した値と串団子の体積分率 φ の関係 ($\Delta G_{\text{mix}}/(kT)$ vs. φ , T : 絶対温度) についてのグラフが描ける。棒状分子による液晶相の発現は、本質的に分子間相互作用の強弱には依存しないのである。

(1) 空欄 ア ~ オ に当てはまる最も適切な語句および式を答えよ。

(2) 波線部について、 $z=4$ で $P=10$ のときの等方溶液の $\Delta G_{\text{mix}}/(kT)$ vs. φ のグラフを解答欄の図に示した。式 10 と式 11 の違いが明確にわかるように、液晶溶液の $\Delta G_{\text{mix}}/(kT)$ vs. φ のグラフの概形を解答欄の図中に描け。

分析化学（150点）（選択問題）

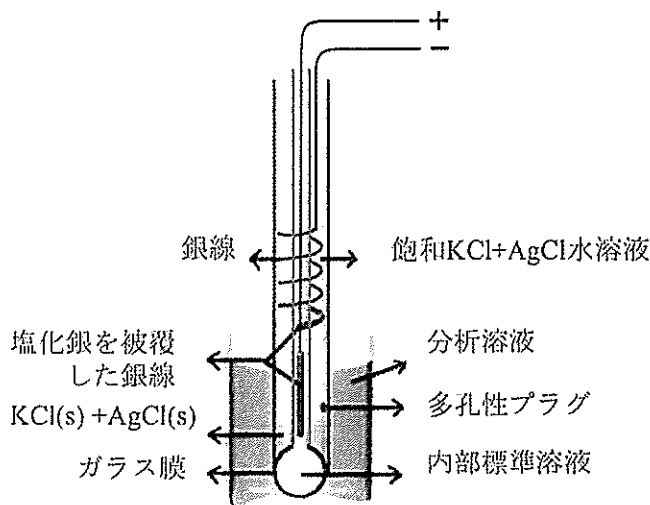
問1 酸解離定数 K_a が 1.00×10^{-5} である弱酸 HA の 0.100 M 水溶液 1.00 L（溶液 a とする）について考える。以下の（1）～（4）に答えよ。なお、水の自己プロトリス定数 K_w は 1.00×10^{-14} とする。また、活量係数はすべて 1 とする。

- （1）溶液 a の pH を求めよ。
- （2）溶液 a に NaOH を 0.0500 mol 加えたときの pH を求めよ。
- （3）（2）で得られた溶液に、さらに NaOH を追加して、pH を 1.00 だけ上昇させた。追加した NaOH の物質量は何 mol かを計算せよ。
- （4）溶液 a に 0.100 M NaOH 水溶液 1.00 L を加えたときの pH を求めよ。

（次頁へ続く）

問2 pHメータに関する以下の文章を読み、(1)～(7)に答えよ。

右図は H^+ イオン選択性のガラス膜を用いた pHメータの模式図である。二本の銀 | 塩化銀参照電極を用いており、内部標準溶液と飽和 $KCl+AgCl$ 水溶液にこれらの電極を浸漬し、二極間の電圧を測定することにより pHを測定できる。この二極間の電圧 E は、ガラス膜と分析溶液およびガラス膜と内部標準溶液の界面で熱力学的な平衡状態が保たれていることを考慮すると、 $25^{\circ}C$ において次のように表すことができる。



pHメータの模式図

$$E = C + \beta(0.05916) \log a(H^+) \quad (i)$$

ここで、 C は定数、 β は起電効率であり1に近い値を示す。また、 $a(H^+)$ は分析溶液中の H^+ の活量である。

- (1) 銀 | 塩化銀参照電極では、銀と塩化銀の酸化還元反応を利用している。この半反応式を記せ。
- (2) 上記の半反応の標準電位は $0.196 \text{ V vs. S.H.E.}$ である。銀 | 塩化銀参照電極の電位 $E(Ag|AgCl)$ をネルンスト式で表し、その電位は塩化物イオンの活量 $a(Cl^-)$ に依存することを示せ。ただし、気体定数、絶対温度、ファラデー定数を R , T , F とする。
- (3) 銀 | 塩化銀参照電極が浸漬されている溶液 (飽和 $KCl+AgCl$ 水溶液) と分析液との間には液間電位が生じる。液間電位とは何か、簡潔に記せ。
- (4) (3) の液間電位の値は非常に小さい。この理由を簡潔に記せ。
- (5) pHを測定するためには事前に校正が必要である。(i)式を参考にして、どのような校正をすればよいかを簡潔に記せ。
- (6) pH測定 of 誤差となる要因を2つ記せ。ただし、液間電位は除く。
- (7) pHではなく pF や pCl などハロゲン化物イオンを測定できるセンサーを構築したい。このとき、どのような膜を用いればよいかを、具体例を用いて示せ。

(次頁へ続く)

問3 EDTA は多塩基酸であり、水溶液中で H_nY^{n-4} ($n = 0, 1, \dots, 6$) の形をとる。このうち、 Y^{4-} は次式のように金属イオン M^{n+} に配位し、錯体 MY^{n-4} を生成する。



この反応の平衡定数 (生成定数) を K_f とする。以下の (1) ~ (5) に答えよ。ただし、EDTA は Y^{4-} のみが金属イオンに配位するものとする。また、EDTA 中の Y^{4-} の割合 $\alpha_{Y^{4-}}$ は次表のように pH に依存する。

pH	8	9	10	11	12
$\alpha_{Y^{4-}}$	0.0042	0.041	0.30	0.81	0.98

- (1) 式 (i) の M^{n+} が、 Fe^{3+} の場合と、 Fe^{2+} の場合とでは、 K_f の値はどちらが大きいか。理由を付して答えよ。
- (2) 式 (i) の M^{n+} が Ca^{2+} のとき、 $K_f = 4.5 \times 10^{10}$ である。0.10 M Ca^{2+} 水溶液 0.10 L に 0.10 M EDTA 水溶液を当量加えたとき、 Y^{4-} と錯生成していない Ca^{2+} の濃度を求めよ。ただし、溶液の pH は 10.0 に保たれているものとする。
- (3) Zn^{2+} を EDTA で滴定することを考え、補助錯化剤として NH_3 を加えた。補助錯化剤の役割を説明せよ。
- (4) Zn^{2+} と NH_3 は錯体 $Zn(NH_3)_n^{2+}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) を生成し、その全生成定数 β_n は、 $\beta_1 = 1.5 \times 10^2$ 、 $\beta_2 = 2.7 \times 10^4$ 、 $\beta_3 = 5.5 \times 10^6$ 、 $\beta_4 = 5.0 \times 10^8$ である。 NH_3 の濃度が 0.10 M のとき、すべての亜鉛種の中で、 NH_3 と錯生成していない亜鉛イオン (Zn^{2+}) の割合 $\alpha_{Zn^{2+}}$ を求めよ。
- (5) 式 (i) の M^{n+} が Zn^{2+} のとき、 $K_f = 3.2 \times 10^{16}$ である。 2.0×10^{-3} M Zn^{2+} 水溶液 0.10 L に 2.0×10^{-3} M EDTA 水溶液を当量加えたとき、 NH_3 と Y^{4-} とともに錯生成していない亜鉛イオン (Zn^{2+}) の濃度を求めよ。ただし、溶液の pH は 10.0 に、補助錯化剤 NH_3 の濃度は 0.10 M に保たれているものとする。

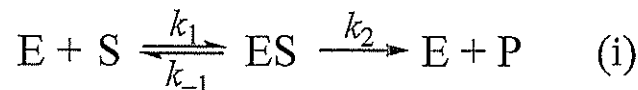
生化学（150点）（選択問題）

問1 タンパク質および酵素反応に関する以下の（1）と（2）に答えよ。

（1）天然タンパク質には、 α ヘリックスおよび β シートとよばれる二次構造が形成されることが多い。 α ヘリックスおよび β シートにおいてペプチド主鎖が形成する水素結合について、それぞれ簡潔に説明せよ。図を用いても構わない。

（2）以下の文章を読み、（a）～（d）に答えよ。

酵素反応速度の解析においては、式 (i) で表されるミカエリス・メンテンモデルが知られている。E は酵素、S は基質、ES は酵素-基質複合体、P は生成物を示す。



式 (i) に関して定常状態近似法を採用すると、反応初速度 v_0 は式 (ii) で表される。ここで $[S]$ は基質濃度、 K_M は $(k_{-1} + k_2)/k_1$ 、 V_{\max} は $k_2[E]_T$ をそれぞれ示し、 $[E]_T$ は全酵素濃度である。

$$v_0 = V_{\max} \frac{[S]}{[S] + K_M} \quad (\text{ii})$$

（a）上記の酵素反応に関して、基質濃度に対して反応初速度をプロットすると曲線を与えるため、 K_M 値と V_{\max} 値をグラフから読み取ることは難しい。そこで、式 (ii) を線形化してプロット解析するラインウィーバー・バークプロット（二重逆数プロット）が用いられる。この方法で用いられる線形式を示せ。

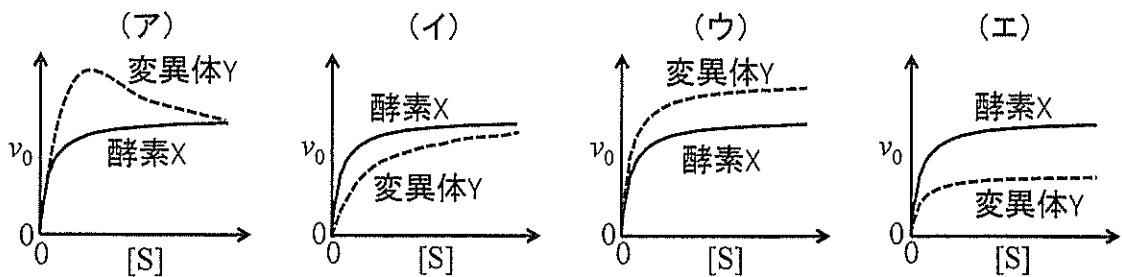
（b）ラインウィーバー・バークプロットから、 V_{\max} 値および K_M 値をどのように概算できるかを説明せよ。図を用いても構わない。

（次頁へ続く）

- (c) ミカエリス・メンテンモデルに従う酵素 X に関して、基質濃度を変えて酵素反応を行ったところ、以下の表に示す反応初速度が得られた。ラインウィーバー・バークプロットに基づき、表の値を用いて K_M 値 および V_{max} 値を算出せよ。その際には、算出過程および単位も示せ。

基質濃度 [S] (M)	反応初速度 v_0 ($M \cdot sec^{-1}$)
1.25×10^{-4}	4.00×10^{-4}
5.00×10^{-4}	1.00×10^{-3}

- (d) 酵素 X に遺伝子変異を導入した変異体 Y の酵素活性を評価したところ、 V_{max} 値はほとんど変化せずに、 K_M 値が大きくなった。酵素 X および変異体 Y の酵素反応を示すもっとも適切なグラフを、以下の (ア) ~ (エ) から 1 つ選べ。また、そのグラフを選んだ根拠を、酵素の代謝回転数と基質親和性の 2 つの観点から述べよ。



(次頁へ続く)

問2 以下の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。

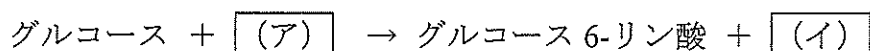
解糖系により1分子のグルコースから2分子のピルビン酸が産生される。
哺乳動物では、ピルビン酸は代謝状態や組織の違いにより主に以下の反応経路をたどる。

- (I) アセチル CoA に変換され、クエン酸 (TCA) 回路により異化される。
- (II) 糖新生によるグルコースの産生に利用される。
- (III) 乳酸へと変換される。
- (IV) アセチル CoA に変換され、脂肪酸の生合成に用いられる。

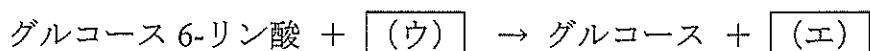
(1) クエン酸回路により産生する還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) と還元型フラビンアデニンジヌクレオチド (FADH₂) を用いてミトコンドリアで ATP が産生される。Peter Mitchell は、ATP が産生される機構として化学浸透圧説を提唱した。化学浸透圧説について簡潔に説明せよ。

(2) 以下の文中の空欄 (ア) ～ (エ) にあてはまる適切な化学式または語句を答えよ。

解糖系ではグルコースがピルビン酸に変換され、糖新生ではピルビン酸がグルコースに変換される。解糖系においては、以下の反応によりグルコースからグルコース 6-リン酸が生成する。



一方、肝臓等の細胞では、血中のグルコース濃度を保つために糖新生が行われ、以下の反応によりグルコース 6-リン酸からグルコースが生成される。



(3) 激しい運動中の骨格筋のように酸素の量が制限されている環境下では、解糖系で生成したピルビン酸の多くは乳酸デヒドロゲナーゼにより乳酸へと変換される。乳酸デヒドロゲナーゼを欠損した骨格筋では、激しい運動中における解糖系での ATP の持続的な産生が可能であるか否かを、その理由とともに答えよ。

(次頁へ続く)

- (4) 以下の文中の空欄 (オ) にあてはまる酵素名を答えよ。また、空欄 (カ) ~ (ク) にあてはまる適切な語句、化合物名または数字を答えよ。

ミトコンドリアで生成したアセチル CoA は、細胞質に運搬され脂肪酸の生合成に利用される。脂肪酸の生合成は、アセチル CoA が (オ) により (カ) に変換される反応で始まる。脂肪酸合成酵素は、1分子のアセチル CoA と (キ) 分子の (カ) から、炭素数 16 の飽和脂肪酸である (ク) を 1分子合成する。

高分子化学（150点）（選択問題）

問1 片末端に一官能性の会合基を有する高分子鎖のメルト系では、下図のような会合・解離反応が起こる。

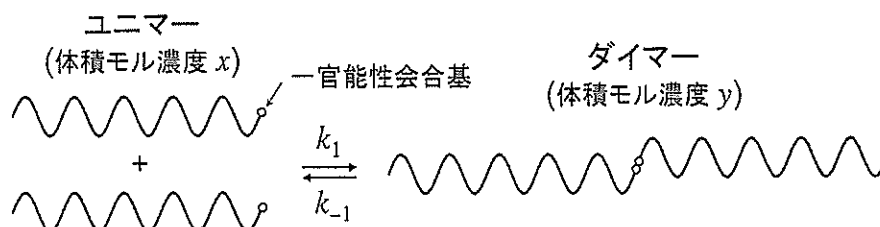


図1. 一官能性会合高分子系の模式図

この系に関して、以下の（1）～（5）に答えよ。なお、文中に現れる「濃度」は、全て、体積モル濃度を指す。また、（2）～（5）では、ユニマーの分子量分布はないものとせよ。

- （1）リビングアニオン重合法によって、1,4結合を80%程度以上含むポリイソプレン (PI) 鎖の片末端に一官能性会合基であるカルボキシ基 (-COOH) を持ち、分子量分布が狭い高分子試料（ユニマー）を合成したい。この合成に関して以下の問いに答えよ。
- 重合溶媒と開始剤は何を用いればよいか、理由とともに説明せよ。
 - 鎖の片端にカルボキシ基を導入するために必要な重合停止反応とその後の末端修飾反応を簡潔に説明せよ。化学反応式を用いて説明しても良い。
 - 望みの高分子試料が得られたことを確認するために、ユニマーの分子特性を決定する必要がある。この分子特性として、どのような量を数値として得る必要があるかを答えよ。また、それらの量を測定する方法も簡潔に説明せよ。なお、この測定方法の中で、ユニマーの会合が無視できる条件下（たとえば極性溶媒を用いた希薄溶液中）においてのみユニマーの分子特性を正しく与える方法には、下線を付けよ。

（次頁へ続く）

- (2) (1) の会合性 PI メルト系の室温における粘度は、ユニマーと同一分子量ではあるが非会合性の PI メルト系の同一温度における粘度と比べて大きいか小さいかを、線形粘弾性域における高分子の緩和時間、緩和強度と粘度の関係に基づいて説明せよ。なお、いずれの系でも、絡み合いはないとする。
- (3) 図1のメルト系中のユニマー濃度を x とし、会合反応と解離反応の速度定数を k_1, k_{-1} とする。全ての鎖がユニマーとなる場合の鎖濃度 a および k_1, k_{-1} を用いて、 x の時間変化は下式で記述される。

$$\frac{1}{2} \frac{dx}{dt} = -k_1 x^2 + k_{-1}(a - x) \quad (I)$$

式 (I) に基づいて、ユニマーとダイマーの平衡濃度 x_{eq} と y_{eq} を a および速度定数比 $r = k_{-1}/k_1$ を用いて表現せよ。また、この表現の導出過程も簡潔に示せ。

- (4) メルト系の質量密度は、ユニマー分子量 M には依存しない。このことを考慮して、温度、圧力を一定に保ったまま M を大きくすると、ユニマーに対するダイマーの平衡濃度比 y_{eq}/x_{eq} は増加するか減少するかを答えよ。また、その理由も簡潔に示せ。なお、速度定数比 r は M に依存しないとせよ。
- (5) 時刻 $t = 0$ において $x = a$ という初期条件の下で式 (I) を解き、 x をユニマーの $t = 0$ における濃度 a と平衡濃度 x_{eq} 、時間 t 、および $\lambda \equiv 2k_{-1}\sqrt{1 + 4a(k_1/k_{-1})}$ と定義される因子 λ を用いて表せ。また、解を得る過程も簡潔に示せ。

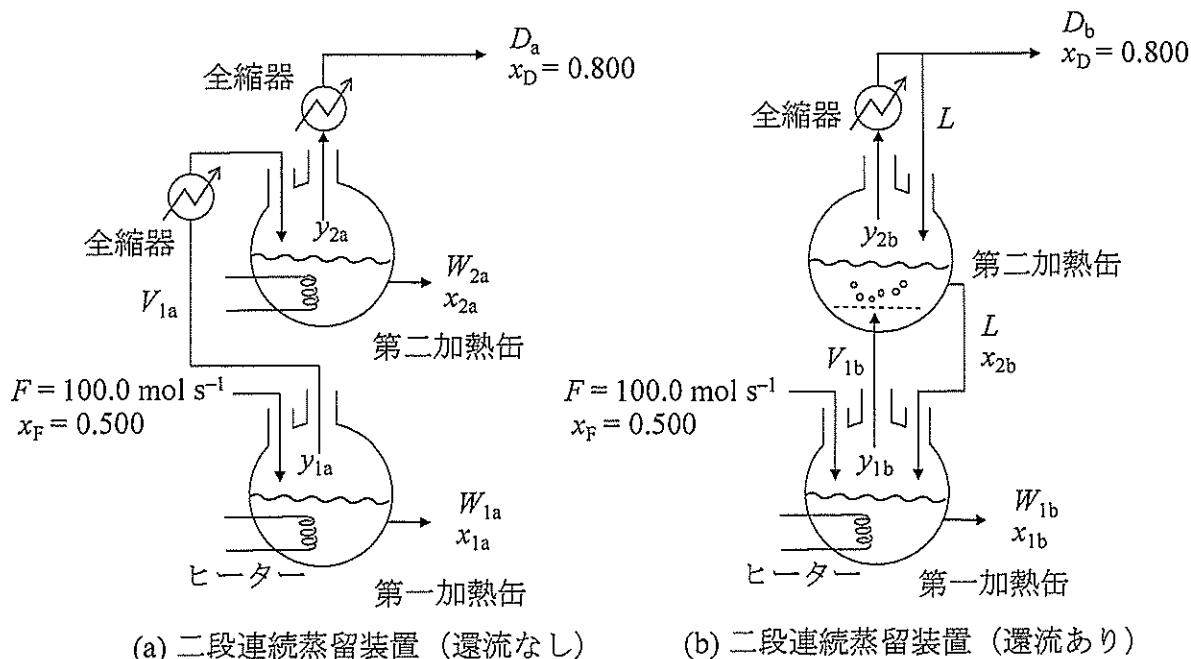
化学工学（150点）（選択問題）

問1 次の文章を読み、(1)～(3)に答えよ。

ベンゼンとトルエンが等モル量含まれている混合溶液（溶液中のベンゼンのモル分率は $x_F = 0.500$ ）から、下図に示す二種類の連続蒸留装置を用いて、ベンゼンのモル分率を $x_D = 0.800$ に濃縮した留出液を連続的に得る。それぞれの装置は定常状態で操作され、第一および第二加熱缶内での気液は平衡状態にある。平衡状態において、液相のモル分率に対する気相のモル分率の比を蒸発平衡比と呼び、二成分系では、高沸点成分の蒸発平衡比に対する低沸点成分の蒸発平衡比の比を比揮発度と定義する。ベンゼン-トルエン系の比揮発度は、温度、組成によらず 2.50 で一定とする。この条件では、平衡状態にある液相および気相のベンゼンのモル分率を、それぞれ x, y とおくと、以下の関係式 (i) が成立する。

$$x = y / (2.50 - 1.50 y) \quad (i)$$

装置(a)は還流なしの装置で、原料溶液は第一加熱缶に総モル流量 $F = 100.0 \text{ mol s}^{-1}$ で供給される。第一加熱缶で発生した蒸気は全量が凝縮されたのち、第二加熱缶に供給される。第二加熱缶から発生した蒸気は、全量を凝縮させて留出液としてベンゼン濃縮液を流量 $D_a [\text{mol s}^{-1}]$ で得る。第一および第二加熱缶では、缶出液をそれぞれ流量 $W_{1a}, W_{2a} [\text{mol s}^{-1}]$ で抜き出す。



x_{1a}, x_{1b} : 第一加熱缶における液相中のベンゼンのモル分率
 x_{2a}, x_{2b} : 第二加熱缶における液相中のベンゼンのモル分率
 y_{1a}, y_{1b} : 第一加熱缶における気相中のベンゼンのモル分率
 y_{2a}, y_{2b} : 第二加熱缶における気相中のベンゼンのモル分率

(次頁へ続く)

第一加熱缶で発生する蒸気の流量を V_{1a} [mol s^{-1}] とすると、第二加熱缶でのベンゼンの物質収支は、以下の式 (ii) で表せる。

$$V_{1a} y_{1a} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{ii})$$

$W_{2a}/D_a = 4.00$ で操作すると、 y_{1a} は x_D, x_{2a} を用いて、以下の式 (iii) で表せる。

$$y_{1a} = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{iii})$$

装置(a)全体でのベンゼンの物質収支より、

$$D_a = \boxed{\text{ウ}} \text{ mol s}^{-1}$$

が得られる。

装置(b)は還流がある装置で、第二加熱缶で発生した蒸気は、全量凝縮されたのち、留出液と還流液に分割される。それぞれの流量は D_b および L [mol s^{-1}] であり、還流液は第二加熱缶に戻される。この装置では、第一加熱缶で発生した蒸気を直接第二加熱缶に吹き込むことにより、第二加熱缶を加熱している。ここで、第二加熱缶で発生する蒸気量は第一加熱缶で発生する蒸気量に等しいとする。一方、第二加熱缶の液も第一加熱缶に還流される。第一加熱缶で発生する蒸気の流量を V_{1b} [mol s^{-1}] とすると、第二加熱缶でのベンゼンの物質収支は、以下の式 (iv) で表せる。

$$V_{1b} y_{1b} = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

L/D_b は還流比であり、これを R とおくと、 y_{1b} は x_D, x_{2b}, R を用いて、以下の式 (v) で表せる。

$$y_{1b} = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{v})$$

$R = 4.00$ で操作すると、

$$D_b = \boxed{\text{カ}} \text{ mol s}^{-1}$$

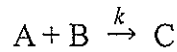
が得られる。 D_a と D_b を比較すると、還流することで多量の留出液を得られることがわかる。

- (1) 比揮発度の定義式から式 (i) を導出せよ。
- (2) 空欄ア, イ, エ, オ には適する式を、空欄ウ, カには適する数値を有効数字二桁で答えよ。
- (3) 装置(b)において、 $x_D = 0.800$ の留出液を得るための R に関する制約条件は、 $R > R_{\min}$ である。 R_{\min} を求めよ。なお、導出過程を示すこと。

(次頁へ続く)

問2 次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。

以下に示す液相反応を、等温に保たれた完全混合流れ反応器で行う。

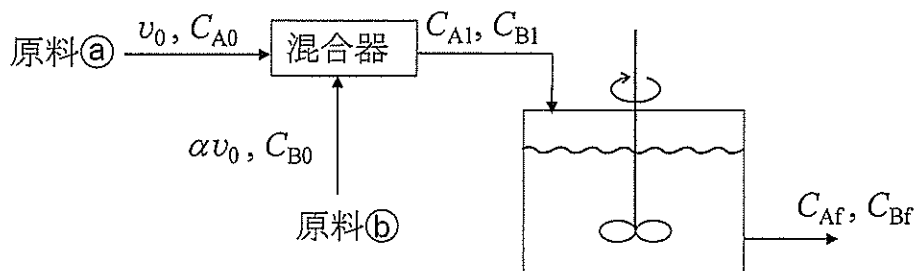


$$r = kC_A C_B$$

$$k = 8.60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ただし、 r は反応速度 [$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$]、 k は反応速度定数であり、 C_A および C_B は成分Aおよび成分Bのモル濃度 [mol m^{-3}]である。

成分Aと溶媒のみを含む原料①(成分Aのモル濃度は $C_{A0} = 30.0 \text{ mol m}^{-3}$)と成分Bと溶媒のみを含む原料②(成分Bのモル濃度は $C_{B0} = 20.0 \text{ mol m}^{-3}$)を反応器手前にある混合器で混合した後に反応器に供給する。混合器および配管内では反応は起こらない。原料①の体積流量は $v_0 = 1.50 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ であり、原料②はその α 倍、すなわち体積流量が αv_0 である。図に示すように、混合後の成分Aおよび成分Bの濃度は、それぞれ C_{A1} 、 C_{B1} とする。成分Aの反応率(反応器に供給された成分Aが反応によって消失する割合)を0.800と設定し、反応器内の反応液体積 V_m [m^3]が最小となる α について考える。解答に際しては、計算過程を明記すること。なお、反応に伴う反応液の体積変化は無視できるとする。



- (1) C_{A1} および C_{B1} を α を用いて表せ。
- (2) 反応器内の r を k と α を用いて表せ。
- (3) V_m が最小となる α を有効数字二桁で答えよ。
- (4) (3)における V_m を有効数字二桁で答えよ。