

# 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23年度入学資格試験問題

第2日 (平成22年8月24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 09 : 00 ~ 11 : 30 )

## 問題 I (100点) (選択問題)

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

加熱された物体の色は、温度の上昇に伴って赤色から白色へと連続的に変化していく。振動数  $\nu$  で示せば、温度上昇とともに低振動数側から高振動数側へと変化する。すべての振動数の光を吸収・放出する理想的な物体を  と言い、これから放出される光についての研究が量子力学の世界の扉を開いたのである。

この光の振動数と強度の関係を詳しく調べることにする。一辺の長さが  $L$  の立方体型の空洞を考え、この中の電磁波について  $\nu$  と  $\nu+d\nu$  の間の振動数をもつ振動子の個数  $Z(\nu)d\nu$  を数えよう。両端を固定した長さ  $L$  の弦を想像するとわかるように、その固有振動の波長は  $2L/n$  となる ( $n$  は整数で、 $n=1, 2, 3, \dots$  である)。波長と振動数の関係から、光速度  $c$  を使って、振動数は  $\nu=nc/$    $=n\Delta$  と書いて、幅  $\Delta$  で等間隔に並んでいることがわかる。従って、振動数  $\nu$  と  $\nu+d\nu$  との間に存在する振動子の数は、一次元の場合、

$$Z(\nu)d\nu = \frac{1}{\Delta} d\nu \quad (1)$$

となる。さらに適切な因子を考慮しながら、これを三次元に拡張すると、

$$Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (2)$$

が得られる。各振動に対して <sub>(A)</sub> 等しくエネルギーが分配されていると仮定すると、

$$U'(\nu)d\nu = \frac{Z(\nu)}{L^3} k_B T d\nu = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 d\nu \quad (3)$$

により  $\nu$  と  $\nu+d\nu$  との間の振動数の光に含まれる単位体積当たりのエネルギーが与えられる。ここで  $T$  は温度、 $k_B$  は気体定数をアボガドロ定数で割った量であり  定数という。しかし、<sub>(B)</sub> この式は  $\nu$  が小さい範囲でしか実験結果を再現できない。量子論を用いて考えると、

$$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \nu^3 d\nu \quad (4)$$

となる。ここで  $h$  は  の次元を持つ定数であり、 定数あるいは作用量子という。

問 1 空欄  ~  に入る適切な数式、用語を答えよ。

(次頁へ続く)

問2 下線部(A)について、次式を計算して、エネルギーの平均値 $\langle \varepsilon \rangle$ を求めよ。

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon} \quad (5)$$

問3 下線部(B)について、 $\nu$ の小さい範囲では(3)式が実験値を再現する理由を説明せよ。正しい結果を与える(4)式において、 $h\nu \ll k_B T$ としてテーラー展開を考えると良い。

問4 (4)式について、横軸を $\nu$ 、縦軸を $U(\nu)$ として、その概略を描け。

問5 (4)式を導くためにはエネルギーが離散的であると考える必要があり、(5)式で $\varepsilon = mh\nu$ とし積分を和に置き換える。同式の分母に相当する部分は

$$\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \Rightarrow \sum_{m=0}^{\infty} e^{-mh\nu/k_B T} \quad (6)$$

と考えればよい。(6)式の右辺(矢印右側)を計算せよ。必要ならば $|r| < 1$ で成立する以下の式を使ってよい。

$$\sum_{k=0}^{\infty} r^k = \frac{1}{1-r}$$

問6

(1) (5)式の分子に相当する部分の和である次式を計算せよ。

$$\sum_{m=0}^{\infty} mh\nu e^{-mh\nu/k_B T}$$

必要ならば $|r| < 1$ で成立する以下の式を使ってよい。

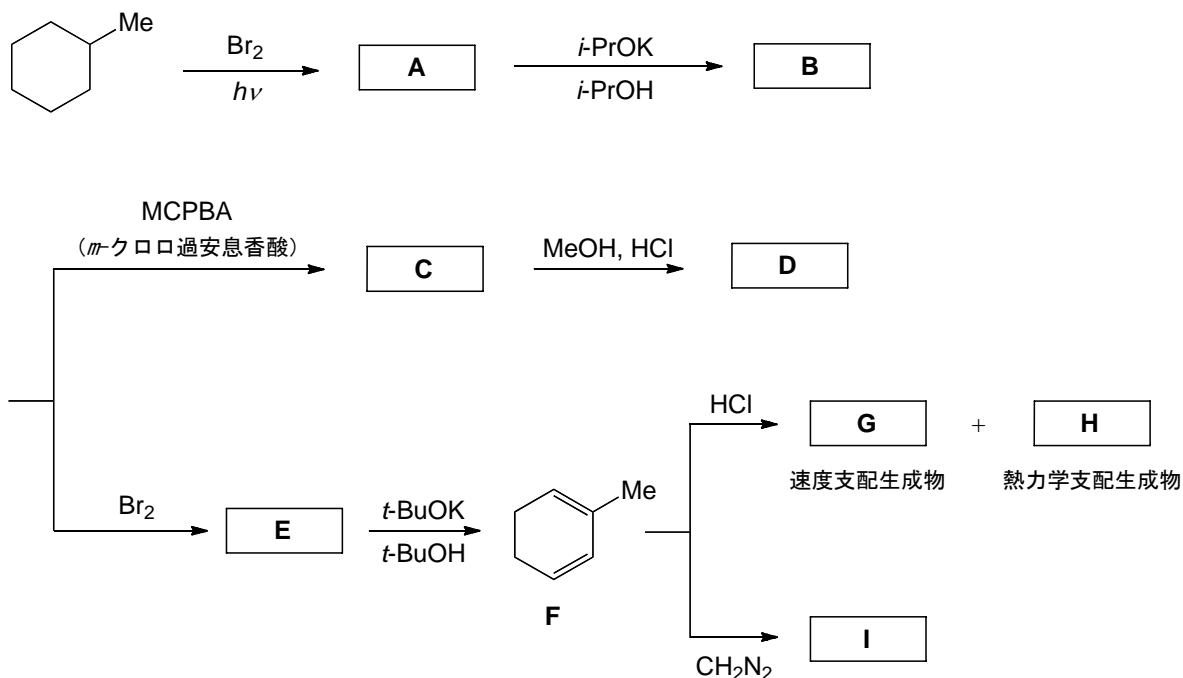
$$\sum_{k=0}^{\infty} kr^k = \frac{r}{(1-r)^2}$$

(2) 問5および前問を踏まえて、(4)式に現れる $U(\nu)$ を導け。

問7  $h$ が十分に小さいと見なせる極限では $h\nu \ll k_B T$ となり、 $\nu$ や $T$ の大きさとは無関係に、(4)式は(3)式に一致する。量子力学と古典力学の関係について、この結果を踏まえて説明せよ。

問題 II (100点) (選択問題)

問1 次のスキームについて、以下の問いに答えよ。

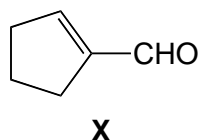


- (1) 化合物 **A** および **B** として最も適切な構造式を記せ。
- (2) 化合物 **C** および **E** として最も適切な構造式を立体配置がわかるように記せ。ただし、エナンチオマーが存在する場合には、一方の異性体のみを記せばよい。
- (3) 化合物 **C** を酸性条件下、メタノールと反応させると **D** が主生成物として得られた。化合物 **D** の構造式を立体化学がわかるように記せ。また、立体化学を考慮し、**D** が主生成物として得られた理由を説明せよ。
- (4) 化合物 **F** と化学量論量の **HCl** との反応で得られる速度支配生成物 **G** と熱力学支配生成物 **H** の構造をそれぞれ示せ。
- (5) 化合物 **F** は1分子のジアゾメタン ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) と反応し、化合物 **I** を選択的に与えた。化合物 **I** の構造を示せ。また、化合物 **I** がさらにジアゾメタンと反応しなかった理由を述べよ。

(次頁へ続く)

問2 分子式  $C_6H_{10}$  で表される不飽和炭化水素の構造異性体 **J**~**N** について、以下の問いに答えよ。ただし、構造式は立体化学がわかるように記せ。

- (1) 化合物 **J** をオゾン分解し、得られた化合物を塩基性条件下で反応させたところ、アルデヒド **X** が得られた。化合物 **J** の構造を示せ。

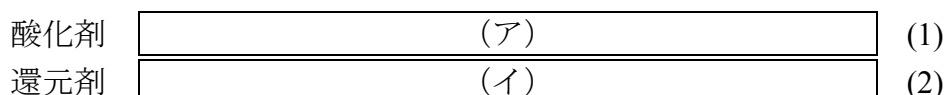


- (2) 化合物 **K** は熱反応条件下、1,5-水素シフト ([1,5]シグマトロピー転位) により、(2*Z*, 4*E*)-ヘキサジエンを与えた。化合物 **K** の構造を示せ。
- (3) 水銀(II)イオン触媒の存在下で化合物 **L** に水を付加させたところ、化合物 **Y** が生成した。化合物 **Y** の  $^1H$  NMR スペクトルには、2種類のシグナルが観測された。また、化合物 **Y** に水酸化ナトリウムとヨウ素を加えて加熱することにより、ヨードホルムが生じた。化合物 **L** の構造を示せ。
- (4)  $C_6H_{10}$  の分子式を有し、 $^{13}C$  NMR スペクトルで3種類のシグナルを示す共役ジエンは三つある。このうち、化合物 **M** はアルケンとの Diels-Alder 反応において最も不活性である。化合物 **M** の構造を示せ。また、化合物 **M** の反応性が最も低い理由を他の二つの化合物の構造を示して説明せよ。
- (5) 化合物 **N** は熱反応条件下、電子環状反応により、*trans*-3,4-ジメチルシクロブテン(**Z**)を与えた。化合物 **N** の構造を示せ。また、化合物 **N** から立体選択的に **Z** が得られる理由を述べよ。

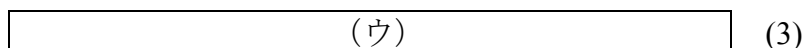
### 問題 III (100点) (選択問題)

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

水は酸化剤および還元剤として作用することができ、半反応は以下のように表される。



これらの半反応に対する還元電位  $E$  は pH の関数として表すことができる。水が還元剤として作用する場合、系内すべてのガス種の分圧を 1 bar, 温度を 298 K, 標準 (電極) 電位を  $E^\circ$  とすると  $E$  は次式のようなになる。



同様にして求めた半反応(1)に対する還元電位の pH 依存性の式と(3)式を用いると水の安定領域を決定することができ、ある化学種の水中における安定性を評価することができる。

- (1)  ~  に適切な半反応および数式を記せ。必要ならば、気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ファラデー定数  $F$  は  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  を用いよ。
- (2)  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  系および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  系の標準 (電極) 電位は,  $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.52 \text{ V}$  および  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = +0.16 \text{ V}$  であり, 水の酸化還元はこの条件では起こらない。しかし,  $\text{Cu}^+$  は水溶液中において安定ではない。この理由を熱力学的に説明せよ。
- (3)  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  系の標準 (電極) 電位は  $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1.68 \text{ V}$  であり, 金属アルミニウムの安定領域は水の安定領域より大きく外れている。しかし, 金属アルミニウムは水の存在下で長期間使用することができる。この理由を簡潔に記せ。

(次頁へ続く)

問2 岩塩型構造を有する化合物について以下の問いに答えよ。

- (1) フッ化リチウム (LiF) の Born-Haber サイクルを表1の熱力学データを用いて作図せよ。

表1

	エンタルピー変化 (kJ mol <sup>-1</sup> )
LiF(s)の格子エンタルピー ( $\Delta H_L^\ominus$ )	(エ)
LiF(s)の生成エンタルピー ( $\Delta H_f^\ominus$ )	-616
F <sub>2</sub> (g)の解離エンタルピー ( $\Delta H_{dis}^\ominus$ )	+160
F <sub>2</sub> (g) → 2F(g)	
F(g)の電子取得エンタルピー ( $\Delta H_{eg}^\ominus$ )	-328
Li(g)から Li <sup>+</sup> (g)へのイオン化エンタルピー ( $\Delta H_{ion}^\ominus$ )	+513
Li(s)の昇華エンタルピー ( $\Delta H_{sub}^\ominus$ )	+161

- (2) 表1の値を用いて、(エ)に当てはまる LiF(s)の格子エンタルピーを求めよ。
- (3) 1価のイオン同士から構成される結晶の格子エンタルピーは、クーロンポテンシャルとイオン間の反発を考慮して Born-Mayer 式から推測することができる。LiF の場合、Born-Mayer 式を用いて計算した格子エンタルピーは実験値と良い一致を示す。しかし、同じ結晶構造を有するフッ化銀 (AgF) では、計算値と実験値の差は LiF の場合に比べてかなり大きくなる。この理由を説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 以下の問いに答えよ。

(1) 空欄に入る適切な語句，式を記入せよ。

Gibbs によって導かれた ( オ ) によれば，平衡にあるすべての相において，互いに，温度，圧力および ( カ ) は等しく，自由度  $f$ ，成分の数  $c$ ，相の数  $p$  を用いて ( キ ) の関係が与えられる。

(2) 次に，図1のような圧力一定条件における凝縮系の二成分系相平衡状態図を考えよう。

- (a) 点 a のことを何と呼ぶか記せ。また，この点における自由度について上の ( キ ) を用いて説明せよ。
- (b) 点 b において平衡にある相は何か。その組成，量比とともに記せ。
- (c) 点 c からゆっくりと温度を上げたときに起こる変化を記述せよ。

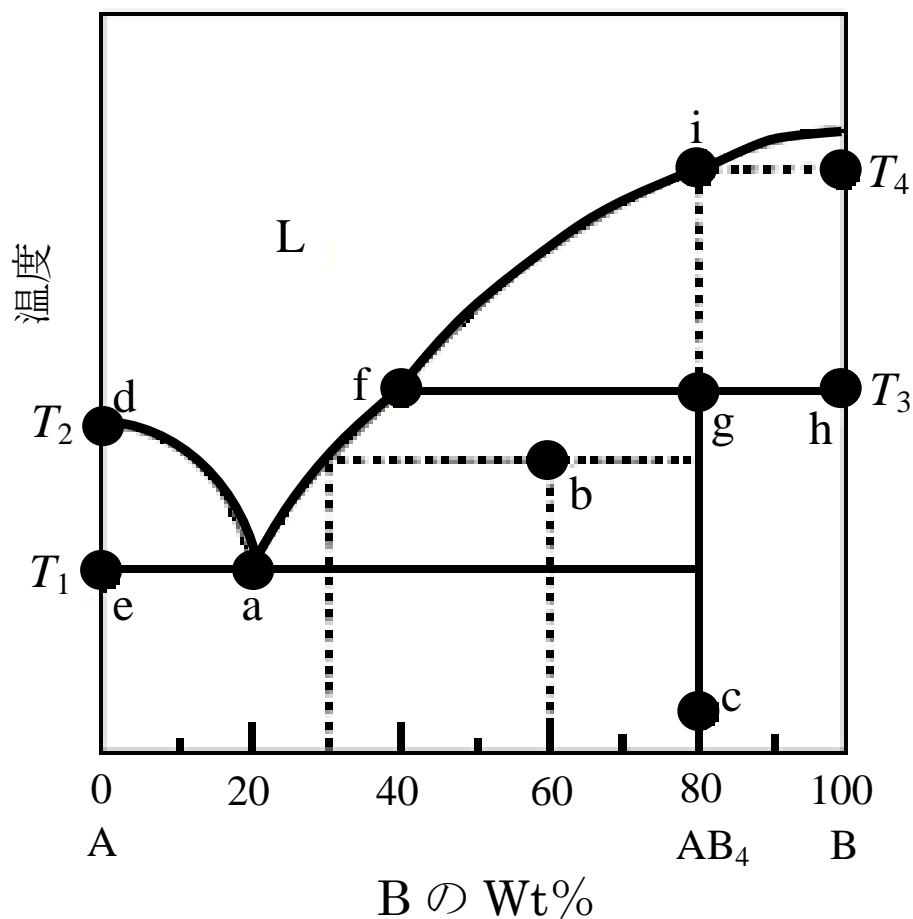


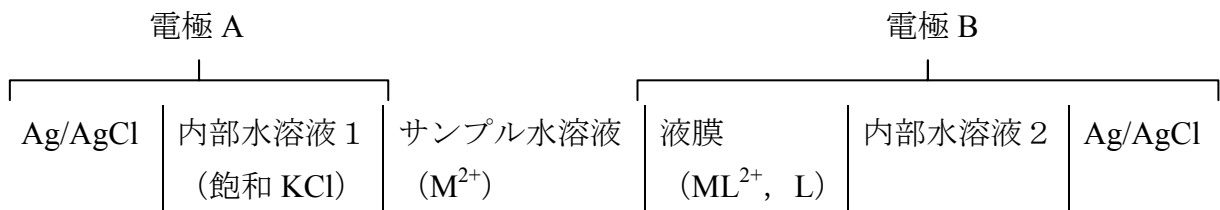
図1 凝縮系の二成分系相平衡状態図



問題 IV (100点) (選択問題)

問1 以下の問いに答えよ。

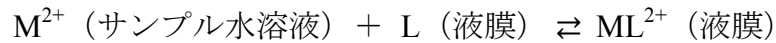
ある2価の金属イオン ( $M^{2+}$ ) は、中性の配位子 (L) と有機溶媒中で1:1錯体 ( $ML^{2+}$ ) を選択的に形成する。それを利用して水中における  $M^{2+}$  の活量を電気化学的に測定するために下記の構成の電池を構築した。液膜とは有機溶媒を可塑剤として加えたポリマー膜のことを指す。



- (1) 電極 A, 電極 B をそれぞれ何と言うか。名称を記せ。
- (2) 上記の構成から考えて、電池の端子間電圧を安定にするために「内部水溶液 2」にあらかじめ添加するとよいイオン種を2種類答えよ。
- (3) 「Ag/AgCl | 内部水溶液 1」界面で起こっている半電池反応を書け。
- (4)
  - (a) 「内部水溶液 1 | サンプル水溶液」界面で生じる電位差を何と言うか。
  - (b) (a) の電位差の発生原理を簡潔に記せ。
  - (c) 内部水溶液 1 に含まれる飽和 KCl を飽和 NaCl に変えると、「内部水溶液 1 | サンプル水溶液」界面の電位差はどうなるか。電位差の正負および電位差の絶対値の大小を説明せよ。ただし、 $Na^+$  の移動度は  $K^+$  の移動度より小さいとする。このときサンプル水溶液中のイオンは無視してよい。

(次頁へ続く)

(5) 「サンプル水溶液 | 液膜」界面において、



のイオン分配平衡が成立している。相  $\alpha$  における化学種  $i$  の電気化学ポテンシャル  $\bar{\mu}_i^\alpha$  は次式のように書ける。

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^{\alpha,0} + RT \log_e a_i^\alpha + z_i F \phi^\alpha$$

ただし、 $\mu_i^{\alpha,0}$  は標準状態における化学種  $i$  の化学ポテンシャル、 $R$ 、 $T$ 、 $F$  はそれぞれ気体定数、温度、ファラデー定数、 $a_i^\alpha$  は相  $\alpha$  における化学種  $i$  の活量、 $z_i$  は化学種  $i$  の電荷、 $\phi^\alpha$  は相  $\alpha$  の電位を表わす。相  $\alpha$  を表わす添え字には、サンプル水溶液の場合は  $W$ 、液膜の場合は  $O$  を用いるとする。上記のイオン分配平衡が成立しているとき、界面電位差  $\Delta\phi = \phi^O - \phi^W$  を上記の変数および定数を用いて記せ。

(6) 実際にサンプル水溶液中の  $M^{2+}$  の活量  $a_{M^{2+}}^W$  を測定するには、その前に、 $a_{M^{2+}}^W$  が既知の水溶液により電池を較正する必要がある。較正では、この電池の端子間電圧  $E$  と  $pM$  ( $pM = -\log_{10} a_{M^{2+}}^W$ ) の間に  $E = a \times pM + b$  の線形性を仮定し検量線を引く。その傾き  $\left( a = \frac{\partial E}{\partial pM} \right)$  の理論値を求めよ。ただし、「内部水溶液 1 | サンプル水溶液」界面で生じる電位差がサンプル水溶液によらず一定で、 $E = \Delta\phi + \text{定数}$ 、と書けるとする。

問2 以下の文章を読んで問いに答えよ。

$n$  組の実験データ  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), (x_3, y_3), \dots, (x_n, y_n)$  において、 $x$  の値と  $y$  の値に、 $a, b, c, \dots$  をパラメーターとした  $y = f(x; a, b, c, \dots)$  の関数関係が期待されるとき、 $a, b, c, \dots$  を決定する方法の一つに最小二乗法がある。データ各組における関数値  $f(x_i; a, b, c, \dots)$  と実験値  $y_i$  との差を残差と言い、残差の二乗和  $\sum_{i=1}^n \{y_i - f(x_i; a, b, c, \dots)\}^2$  が最小になるように  $a, b, c, \dots$  を決定する。

(次頁へ続く)

具体的に  $f(x; a, b) = ax + b$  のときに、 $a, b$  を決定する手順を考えてみよう。残差の二乗和  $S(a, b)$  は、

$$S(a, b) = \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2 \cdots \text{(i)}$$

となる。ここで  $S(a, b)$  を最小とするようにパラメーターを決定すればよい。パラメーター  $a, b$  を求めるには、

$$\frac{\partial S(a, b)}{\partial a} = 0 \quad \cdots \text{(ii)} \qquad \frac{\partial S(a, b)}{\partial b} = 0 \quad \cdots \text{(iii)}$$

からなる連立方程式を解けばよい。式(ii)、式(iii)は、それぞれ、

$$\boxed{\text{ア}} a + \boxed{\text{イ}} b = \sum_{i=1}^n x_i y_i \quad \cdots \text{(iv)}$$

$$\left( \sum_{i=1}^n x_i \right) a + \boxed{\text{ウ}} b = \boxed{\text{エ}} \quad \cdots \text{(v)}$$

と計算される。

(1) 文中の  $\boxed{\text{ア}}$  -  $\boxed{\text{エ}}$  に適当な数式を入れよ。

(2) 式(iv)、式(v)の連立方程式を解いて、 $a, b$  を求めよ。

(3) 表1には、ある化学反応の反応初速度  $r_0$  を、温度を変化させて測定したときの結果を示した。このデータから最小二乗法を用いてこの反応の活性化エネルギー  $E_a$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を求めよ。

ただし、 $r_0$  は、 $R$  を気体定数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )、 $T$  を温度、 $A$  を定数として

$$r_0 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ で与えられる。}$$

表1. 反応初速度の自然対数と温度の関係

$T / \text{K}$	303.0	333.0	363.0	393.0
$\ln[r_0 / \text{mmol min}^{-1}]$	2.18	2.77	3.26	3.65

## 問題 V (100点) (選択問題)

問1 セントラルドグマに関する以下の問いに答えよ。

(1) 以下の空欄①～⑫に適する語句を解答欄①～⑫に記入せよ。

セントラルドグマとは、遺伝情報の源である ( ① ) から、遺伝情報の運搬役である ( ② ) を経て、最終生成物である ( ③ ) が生じる、遺伝情報の一連の流れをいう。この①から②を生成する過程を ( ④ ) といい、その反応を触媒する酵素を ( ⑤ ) という。①の鎖のうち、②に写し取られる方を ( ⑥ ) 鎖といい、その相補鎖を ( ⑦ ) 鎖という。

②から③を生成する過程を ( ⑧ ) といい、その反応を触媒する RNA・タンパク質複合体を ( ⑨ ) という。過程⑧においては、②と⑨のほかに、( ⑩ ) が必須である。また、②から①を生成する過程も報告されており、その過程を ( ⑪ ) という。この過程を触媒する酵素を ( ⑫ ) という。

(2) 過程④の分子機構について具体的に説明せよ。

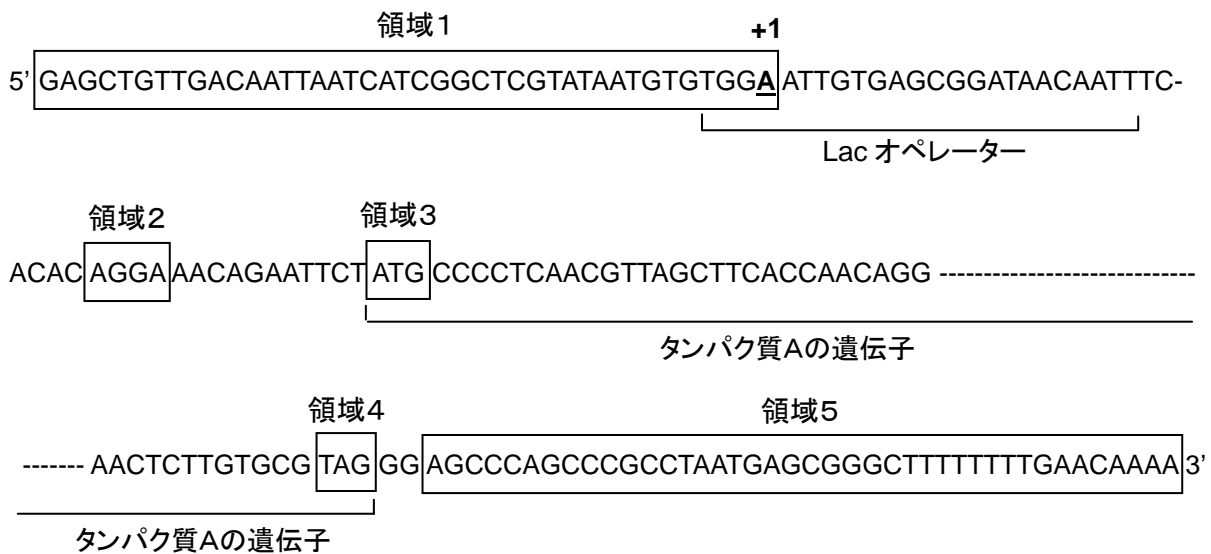
(3) 過程⑧において、①の配列が③の構成単位の配列に対応付けられる基本的な仕組みについて説明せよ。

(4) 酵素⑫は、レトロウイルスで発見されたものであるが、この酵素の利用法の一つを簡潔に述べよ。

(次頁へ続く)

**問2** 下の図に示してある DNA 配列は、ヒトから単離したタンパク質Aの遺伝子を大腸菌で発現させるために必要な配列で、発現プラスミドに組み込まれている。このタンパク質Aはヒトには重要なタンパク質であり、その機能を解析するため大腸菌で発現・精製するのであるが、大腸菌にとっては毒性を示すことが知られている。以下の問いに答えよ。

(注) 図では2重鎖 DNA のうち1本鎖だけを表示している。+1の塩基A(太字下線)は転写開始点を示している。図中のタンパク質Aの遺伝子は全長で1320塩基対であるが、5'および3'末端の一部の配列のみを示している。



- (1) 与えられた情報からタンパク質Aを構成するアミノ酸総数を答えよ。
- (2) この配列上で四角い枠で示されている各 DNA 領域は、この遺伝子の大腸菌での発現に必要なものである。それぞれの DNA 領域1～5の一般名称及び機能を簡潔に説明せよ。
- (3) このタンパク質Aの発現プラスミドを大腸菌に導入しても、ラクトース・オペロンのオペレーター (Lac オペレーター) が領域1の下流にあるため、タンパク質Aの遺伝子は発現されなかった。発現されなかった理由を説明し、目的のタンパク質Aを産生させるためにはどうすればよいかを具体的に説明せよ。さらに、大腸菌にとって毒性のあるタンパク質Aを得るために、なぜ Lac オペレーターを含む上図のような発現系をわざわざ用いる必要があるか、その理由を具体的に説明せよ。

(次頁へ続く)

**問3** タンパク質精製に関する以下の問いに答えよ。

(1) カラムクロマトグラフィーによるタンパク質の主な精製法を3つ挙げ、それぞれの名称および、その分離原理を説明せよ。

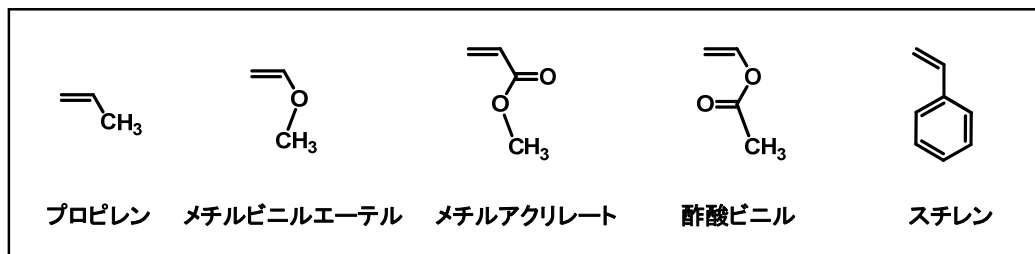
(2) 以下の2種類のタンパク質の混合物から、それぞれのタンパク質を精製するには、どのようなカラムクロマトグラフィーを用いるのが適切か、また、その手順を簡潔に説明せよ。ただし、タンパク質AとBともに単量体で存在するものとする。

タンパク質A：分子量 50,000 Da, 等電点 9.0

タンパク質B：分子量 52,000 Da, 等電点 6.0

問題 VI (100点) (選択問題)

問1 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。



CH<sub>2</sub>=CHX 型のビニル化合物をモノマーとする付加重合の重合性は、置換基 X によって大きく変化する。上記の枠内のモノマーについて、 はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合のいずれも進行するが、 はラジカル重合とアニオン重合のみが進行し、 はラジカル重合のみが、 はカチオン重合のみが進行する。 はラジカル重合やイオン重合に適さないが、配位重合により高分子量ポリマーを得ることができる。

ラジカル重合は、汎用性と簡便性が高いことから、工業的にはポリマーの約半数がこの重合法により製造されている。ラジカル重合で得られるポリマーの立体規則性は、一般に であるが、低温で重合を行うことにより の割合が増加する。ラジカル重合の重合速度  $R_p$  の式は、定常状態において、次のように導出される。開始剤、モノマー、および成長ラジカルの濃度を、それぞれ、 $[I]$ 、 $[M]$ 、 $[P^*]$  とし、開始剤の分解速度定数を  $k_d$ 、開始効率を  $f$ 、成長速度定数を  $k_p$ 、停止速度定数を  $k_t$  とする。 $[P^*]$  の定常状態において、 $P^*$  の生成速度（開始速度） と消失速度（停止速度） は等しいため

$$\text{H} = \text{I}$$

が成立する。したがって、 $[P^*]$  は

$$[P^*] = \text{J}$$

と表される。このとき、 $R_p$  は

$$R_p = -d[M]/dt = \text{K}$$

と表される。この式は、開始剤濃度を 2 倍高くすることにより、重合速度は 倍増大することを意味する。ラジカル重合において、成長ラジカルの平均寿命  $\tau$  は、成

(次頁へ続く)

長ラジカルの失活が停止反応のみによって生じるとき、

$$\tau = \boxed{\text{M}}$$

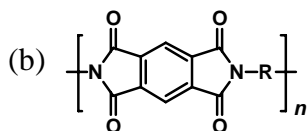
と表される。 $\tau$  の間に付加するモノマー数  $N_\tau$  は

$$N_\tau = \boxed{\text{N}}$$

と表される。典型的な系では、 $2fk_d = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_t = 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_p = 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $[\text{I}] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[\text{M}] = 10^1 \text{ mol L}^{-1}$  であり、このとき、 $\tau = \boxed{\text{O}} \text{ s}$ , および  $N_\tau = \boxed{\text{P}}$  となる。

- (1)  $\boxed{\text{A}}$  から  $\boxed{\text{E}}$  に該当するモノマーを記せ。
- (2)  $\boxed{\text{F}}$  と  $\boxed{\text{G}}$  に該当する立体規則性を記せ。
- (3)  $\boxed{\text{H}}$  から  $\boxed{\text{P}}$  に該当する式、または数値を記せ。
- (4) ラジカル重合の停止反応には再結合と不均化がある。不均化のみで停止反応が起こる系では、生成ポリマーの分子量分布は理想的には最確分布に従い、重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  の比 ( $M_w/M_n$ ) は 2.0 となる。再結合のみで停止反応が起こる場合は、不均化のみで停止反応が起こる場合と比べて、分子量分布は広くなるか、同じか、狭くなるか、その理由も付して簡潔に答えよ。なお、解答に数式の導出は不要である。
- (5) ポリマーの合成法には、付加重合以外の方法も広く利用されている。以下に示すポリマーの合成法を化学構造式を用いて示せ。(a)はポリマーの構造も示せ。

(a) ナイロン 6



(次頁へ続く)



**問 2** 以下の問いに答えよ。式の導出過程の記述は不要である。

- (1) 主鎖 C-C 結合の長さ  $l$ , 結合数  $n$  を用いて自由連結鎖の (a) 平均二乗両端間距離  $\langle R^2 \rangle$ , (b) 平均二乗回転半径  $\langle S^2 \rangle$  を表わせ。
- (2) 低分子同士に比べて, 高分子同士は混ざりにくい。その理由を Flory-Huggins の式を用いて説明せよ。
- (3) 非晶性高分子のモル体積  $v$  の温度 ( $T$ ) 依存性は, ガラス転移温度  $T_g$  の上下で変化する。この変化を解答欄に図示せよ。

問題 VII (100点) (選択問題)

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

図1に示すリサイクル流れをもつ化学プロセスが定常状態で運転されている。供給原料(図中の流れ①)は、成分Aと不活性な溶媒のみからなり、体積流量は  $v_0 = 0.0127 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  である。これを点(K)でリサイクル流れ④と混合して反応器へ送る。反応器は管型反応器(PFR、押し出し流れ反応器)であり、次式(1)の液相不可逆反応が進行している。



ただし、 $-r_A$ は反応による成分Aの消失速度、 $C_A$ は成分Aのモル濃度である。 $k$ は反応速度定数であり、 $k = 3.10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  である。

反応器出口流れ②は、点(L)で製品流れ③とリサイクル流れ④に流量比  $1 : \gamma$  で分割されている(製品流れ③とリサイクル流れ④の組成は等しい)。

リサイクル比を  $\gamma = 1.00$  とし、製品流れ③中の成分Aと成分Cのモル流量がそれぞれ  $F_{Af} = 5.00 \text{ mol s}^{-1}$ ,  $F_{Cf} = 40.0 \text{ mol s}^{-1}$  となるように生産したい。以下の各問いに答えよ。ただし、プロセス全体が等温に保たれているものとし、反応に伴う反応器内流体の体積変化は無視できるものとする。なお、解答に際しては計算過程を明記すること。

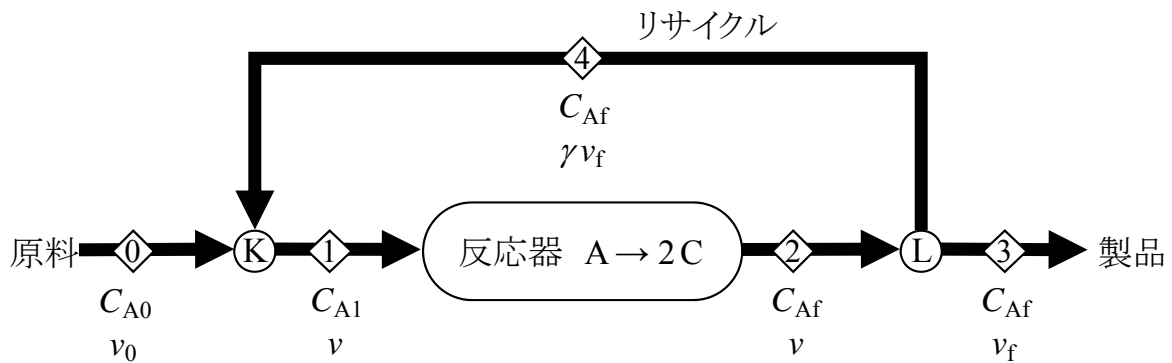


図1 リサイクル式反応器システム

(流れ番号の下の記事は、成分Aのモル濃度と全体積流量を表す)

(次頁へ続く)

問 1 このプロセス入口（流れ①）で供給しなければならない成分 A のモル流量  $F_{A0}$  の値を求めよ。

問 2 反応器入口（流れ②）における成分 A のモル濃度  $C_{A1}$  ならびに成分 C のモル濃度  $C_{C1}$  の値を求めよ。

問 3 反応器における成分 A の単通反応率（反応器に供給した物質のうち、反応器で反応した割合） $X_A$  が次式(2)を満たすことを示し、その値を求めよ。

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_{Af}}{F_{A0} + \gamma F_{Af}} \quad (2)$$

問 4 必要な反応器体積  $V$  の値を求めよ。

問 5 同じ反応器，反応温度，反応原料供給の条件で，リサイクル比  $\gamma$  を変えると，反応器における成分 A の単通反応率  $X_A$  はどのように変化するかを理由を付して定性的に説明せよ。

問 6 同じ反応器，反応温度，反応原料供給の条件で，リサイクル比を  $\gamma = 10.0$  に変更する。反応器における成分 A の単通反応率  $X_A$  ならびに製品流れ③中の成分 C のモル流量  $F_{Cf}$  の値を求めよ。