



化学工学 I

以下の7問題の中から6問題を選択して解答せよ。なお、各問題ごとに別々の解答用紙を用い、問題番号を明記すること。

問題 1

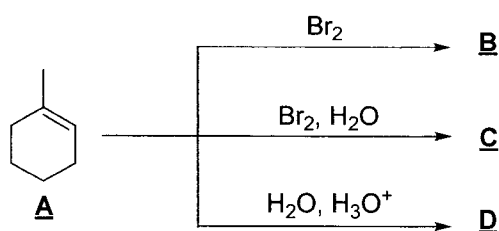
水分を含んだ固体の乾燥プロセスについて考える。含水比（＝水分の質量／乾燥固体の質量）0.20の固体を $10 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ の速度で連続的に 100°C の乾燥器に通過させ、含水比 0.010 まで乾燥した固体を得る。ただし、この乾燥プロセスにおいて、固体の昇華や、空気中の水分の結露は起こらないものとする。以下の問に答えよ。

- (a) 重量絶対湿度（＝水蒸気の質量／乾燥空気の質量）が 0.010 の供給空気が、乾燥器内で固体と向流に $0.10 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ の速度（湿り空気基準）で流される。出口空気の重量絶対湿度を求めよ。
- (b) 乾燥用の空気は固体と向流に流され、出口空気の一部がリサイクルされる場合を考える。供給空気およびリサイクル空気の重量絶対湿度は、それぞれ 0.010 および 0.015 である。乾燥器に入る空気の重量絶対湿度が 0.012 になるようにリサイクル空気と供給空気を混合する。
- (b-1) 本プロセスのフローシートを示せ。
- (b-2) リサイクル空気流量の出口空気流量に対する割合を乾き空気基準で求めよ。
- (b-3) 供給空気およびリサイクル空気の流量 $[\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}]$ を湿り空気基準で求めよ。

問題 2

以下の問に答えよ。ただし、エナンチオマーが存在する化合物については、いずれか一つの構造式を示せば良い。

- (a) 下記のアルケン **A** の反応において、付加生成物 **B**、**C**、**D** がそれぞれ主生成物として得られた。化合物 **B**、**C**、**D** の構造式をそれぞれ示せ。



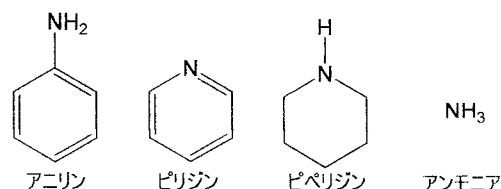
- (b) 化合物 **A** から **D** の反応が選択的に進行する理由を反応機構を示して説明せよ。
- (c) 化合物 **A** は、メタクロロ過安息香酸 (mCPBA) を用いた酸化により化合物 **E** を与えた。また、**A** を *N*-メチルモルホリンオキシド (NMO) 存在下、 OsO_4 を触媒として酸化すると化合物 **F** が生成した。化合物 **E**、**F** の構造式を立体化学がわかるように示せ。
- (d) 光学活性な 2 級アルコール **G** の化学式は $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ である。**G** を希硫酸で処理するとアルケン **H** が得られた。**H** をオゾン分解すると、ベンズアルデヒドと化合物 **I** が生成した。得られた化合物 **G**、**H**、**I** の構造式を描け。
- (e) プロペンへの HBr の付加生成物を原料として Grignard 試薬を調製し、(i)から(iii)の 3 種類の化合物とそれぞれ反応させた。得られるアルコール生成物 **J**、**K**、**L** の構造式を示せ。
- (i) ホルムアルデヒド (ii) メチルフェニルケトン (iii) エチレンオキシド

問題 3

以下の問に答えよ。

(a) 次の4つの化合物を塩基性度の高い順から記せ。

また、その順になる理由を説明せよ。

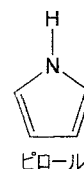


(b) ピロールに関して以下の問に答えよ。

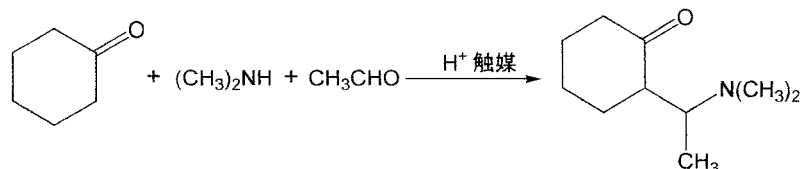
(b-1) ピロールは他の多くのアミンと異なり、ほとんど塩基性を示さない ($pK_a = 0.4$)。

その理由を述べよ。

(b-2) ピロールの求電子ブロモ化反応は通常 C2 で起こる。その理由を共鳴構造式を示して説明せよ。



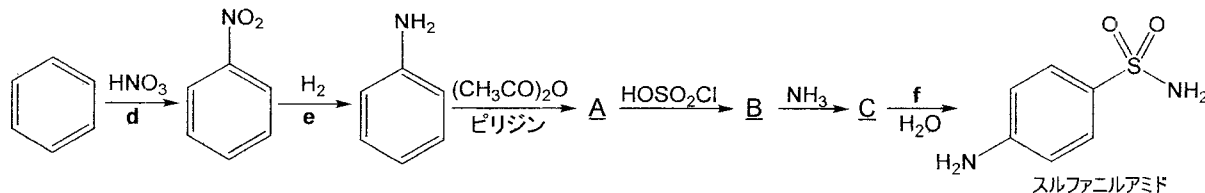
(c) ケトン、アミン、アルデヒドからアミノケトンを与える **Mannich** 反応は 3 成分間の反応である。下記のシクロヘキサノンとジメチルアミンとアセトアルデヒドを用いた **Mannich** 反応は 2 段階で起こり、それぞれが典型的なカルボニル基の反応である。本反応に関して以下の問に答えよ。



(c-1) 第一段階は、アルデヒドとアミンから中間体のイミニウムイオンと水を生成する反応である。本反応過程における電子移動を曲がった矢印を使って示せ。

(c-2) 第二段階は、イミニウムイオンとケトンから最終生成物を与える反応である。本反応過程における電子移動を曲がった矢印を使って示せ。

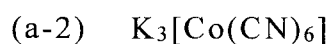
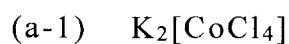
(d) サルファ薬のスルファニルアミドは、感染症に対して初めて臨床的に使われた薬剤である。ベンゼンから出発してスルファニルアミドを合成する次の反応式において、主生成物となる **A**—**C** の構造を示せ。また、反応に必要な試剤 **d**—**f** の化学式を示せ。



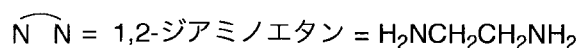
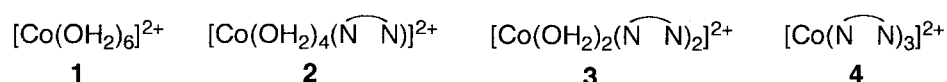
問題 4

コバルトに関する問に答えよ。

(a) 以下のコバルト錯体について立体構造を記し、コバルトの酸化数と不対電子の数を記せ。



(b) 水溶液中における錯体 **1** と 1,2-ジアミノエタンとの逐次反応により、錯体 **2, 3, 4** が生成する。それぞれの逐次生成定数を K_1, K_2, K_3 とする。なお、 $K_1 = 7.8 \times 10^5$, $K_2 = 6.8 \times 10^4$, $K_3 = 1.3 \times 10^3$ である。



(b-1) 錯体 **1** から錯体 **4** を合成する反応の全生成定数の値を求めよ。

(b-2) 逐次生成定数の値が、 $K_1 > K_2 > K_3$ となる理由を説明せよ。

(b-3) 錯体 **1** と 3 当量の 1,2-ジアミノエタンを反応させた後、過剰量の Cl^- 存在下で空気酸化することにより得られる 3 価のコバルト錯体の主生成物の組成式を記し、可能な立体構造をすべて記せ。

問題 5

成分 A と B からなる 2 成分混合物で、 n_A を成分 A の物質量、 n_B を成分 B の物質量、 x_A を成分 A のモル分率、 x_B を成分 B のモル分率、 μ_A を成分 A の化学ポテンシャル、 μ_B を成分 B の化学ポテンシャル、 G を系全体のギブズエネルギー、 R を気体定数、 T を温度、 p を圧力とする。以下の間に答えよ。

- (a) λ を任意の正数とするとき

$$G(T, p, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda G(T, p, n_A, n_B) \quad (1)$$

が成り立つ。式(1)に基づいて

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (2)$$

となることを示せ。

- (b) 混合物が気液平衡にあり、液相における A の化学ポテンシャル $\mu_A(\text{liq})$ は、 x_A に依存しない定数 μ_A^* によって

$$\mu_A(\text{liq}) = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (3)$$

と表されたとする。また、気相は完全気体であり、成分 A の化学ポテンシャル $\mu_A(\text{gas})$ は、 μ_A° を分圧（蒸気圧） p_A に依存しない定数として

$$\mu_A(\text{gas}) = \mu_A^\circ + RT \ln p_A \quad (4)$$

で与えられる。上記の条件で、成分 A に対して p_A/x_A で定義されるヘンリー定数 K_H を μ_A^* 、 μ_A° 、 R 、 T を用いて表せ。

- (c) 気液平衡下の液相が正則溶液である場合を考える。液相側の混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}}G$ が定数 β を用いて

$$\Delta_{\text{mix}}G = RT[n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + \beta(n_A + n_B)x_A x_B] \quad (5)$$

と表され、気相は完全気体で成分 A の化学ポテンシャルは式(4)で与えられる。このときの成分 A の蒸気圧 p_A を、 x_A 、 β 、 μ_A^* 、 μ_A° 、 R 、 T を用いて表せ。また、 $\beta < 0$ のときの p_A を $\beta = 0$ での p_A と比較し、それらの大小関係を物理的解釈とともに述べよ。

- (d) ギブズの相律について述べよ。さらに、2 成分混合物が気液平衡にあるときの可変度（自由度）を記し、独立に設定できる示強性変数を可変度の数だけ挙げよ。

問題 6

系が平衡状態にあるとき、運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギーの平均値（期待値）をそれぞれ、 $\langle T \rangle$ 、 $\langle V \rangle$ とおくと、古典力学においても量子力学においても、 $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$ が成立する。これをビリアル定理とよぶ。以下の間に答えよ。なお、原子核の運動は考えないものとする。下記では原子単位系（ $m = e = \hbar = 1$ a.u.）を用いる。ここで、 \hbar はPlanck定数を 2π で割ったもの、 m は電子の質量、 e は電気素量である。

また、 $\int_0^\infty r^n \exp(-\alpha r) dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$ を用いてよい。

(a) 水素原子の基底状態を表す1s関数についてビリアル定理が成り立つことを証明せよ。

ただし、水素原子のハミルトニアンは、

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

で表され、水素原子の1s関数およびエネルギー E_{1s} は、以下のように書ける。

$$\phi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r) \text{ a.u.}, \quad E_{1s} = -\frac{1}{2} \text{ a.u.}$$

(b) ビリアル定理は水素分子の基底状態の平衡核間距離においても成り立つ。水素原子の平衡状態の運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの期待値をそれぞれ、 $\langle T \rangle_{\text{H}}$ 、 $\langle V \rangle_{\text{H}}$ 、水素分子の基底状態の平衡核間距離での運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの期待値をそれぞれ、 $\langle T \rangle_{\text{H}_2}$ 、 $\langle V \rangle_{\text{H}_2}$ とおく。ここで、水素分子の結合エネルギーの定義を $D_e = -\{E(R_e) - E(\infty)\}$ とする。ただし、 $E(R_e)$ は、水素分子の平衡核間距離 R_e でのエネルギー、 $E(\infty)$ は核間距離が無量大での水素分子のエネルギー（水素原子のエネルギーの2倍）である。ビリアル定理を用いて、水素原子から水素分子が形成されるとき運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの変化について説明せよ。

問題 7

多孔質の隔壁で左右に隔てられた水槽の R（右）室と L（左）室にそれぞれ金属 M の電極をセットし、下記の電解液をそれぞれ入れ、 $M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$ の反応による濃淡電池をつくった。

R 室：M の硝酸塩 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ と硝酸ナトリウム 0.1 mol kg^{-1} を含む水溶液 1 kg

L 室：M の硝酸塩 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$ と硝酸ナトリウム 0.1 mol kg^{-1} を含む水溶液 1 kg

気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、温度を 298 K とし、上記の電解液についてデバイーヒュッケルの極限法則が適用できるものとして、以下の問に答えよ。

- (a) 電池の表記法に従ってこの電池を表記し、電池反応を示せ。R 室と L 室の M^+ はそれぞれ $M^+(aq, R)$ 、 $M^+(aq, L)$ と表記せよ。
- (b) この電池の起電力 E を R 室、L 室の M^+ の質量モル濃度 b_R 、 b_L を用いて表せ。
- (c) $9.65 \times 10^{-2} \text{ A}$ の一定電流でこの電池に自発的に仕事をさせた。仕事の開始時を $t = 0$ とし、仕事の終了に至るまでの E の経時変化を専用の解答用紙に示せ。求める過程も記すこと。電池の内部抵抗や過電圧の影響は考えなくてよいものとする。