

化学工学 I

以下の6問題全てについて解答せよ。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

円管内の Hagen-Poiseuille 流れに関する以下の問に答えよ。

(a) 円管内の半径方向の速度分布は、次式で表される。

$$u = \frac{\Delta p R^2}{4\mu l} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]$$

ここで、 u は流速、 Δp は圧力損失、 R は管の半径、 μ は粘度、 l は管長、 r は管中心からの半径方向の距離である。速度分布を積分して、体積流量 Q を求めよ。途中の導出過程も省略せずに示せ。

(次ページにつづく)

(問題 1 のつづき)

次に、管径が等しい管をつなげた配管系について考える。ただし、流動および接合部分におけるエネルギー損失、および重力の効果は無視できるとする。

- (b) 図 1 に示すように管①～⑤をつなげた配管系において、①内の流量は 14 kg/s であり、②と④内の流量は 10 kg/s であった。ここで、②の長さは L 、③の長さは $2L$ である。②および③の圧力損失をそれぞれ ΔP_2 、 ΔP_3 とする。 $\Delta P_2/\Delta P_3$ を求めて、②の出口 (A 点) と③の出口 (B 点) ではどちらの圧力が高いか答えよ。

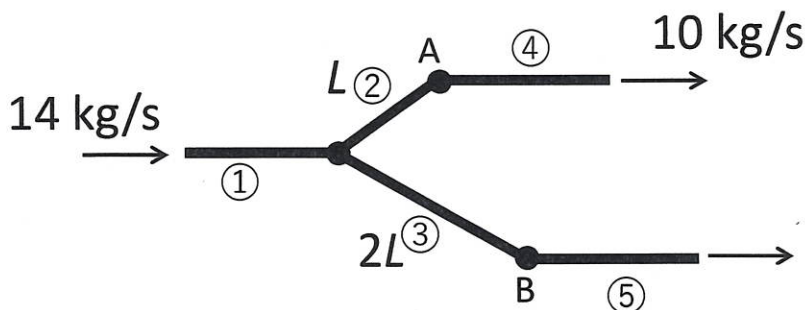


図1

- (c) 図 2 に示すように管⑥～⑪をつなげた配管系において、⑦の長さは L 、⑧および⑨の長さは $2L$ である。⑥内の流量は 15 kg/s であり、⑩内の流量は 5 kg/s であった。

(c-1) ⑨内では、C 点から D 点に流れることを示せ。

(c-2) ⑨内の流量を求めよ。

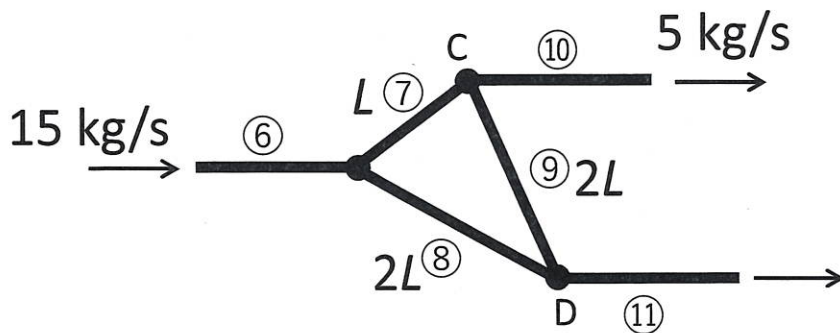


図2

問題 2

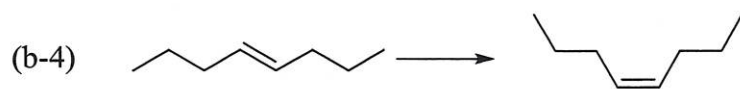
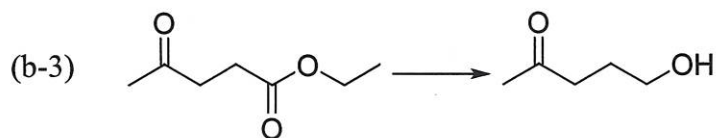
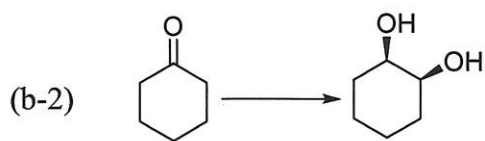
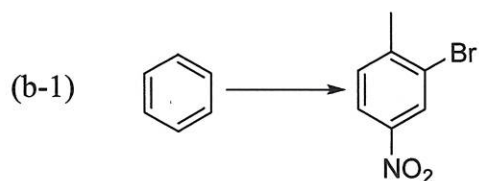
以下の問に答えよ。

(a) (*R*)-2-octanol の求核置換反応について考える。

(a-1) (*R*)-2-octanol は PBr_3 によるハロゲン化と sodium ethoxide ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$) を用いた $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応により、出発物のアルコールと同じ立体配置をもつ生成物 ethyl (*R*)-1-methylheptyl ether へと変換される。本反応に伴う電子の移動を曲がった矢印を用いて示せ。

(a-2) (*R*)-2-octanol を ethyl (*S*)-1-methylheptyl ether へ変換する合成法を示せ。また、原料化合物と生成物では、不斉炭素の絶対配置が反転する。その理由を説明せよ。

(b) (b-1)~(b-4)の変換を行うにはどうすればよいか。必要な試薬や触媒を明記し、合成経路を示せ。ただし、2段階以上の反応が必要な場合もある。また、ortho 体と para 体は分離できるものとする。



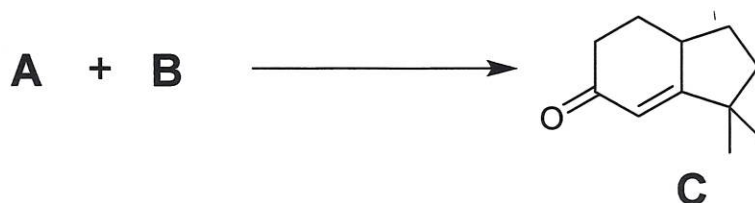
(次ページへつづく)

(問題 2 のつづき)

(c) cyclohexene と benzene の反応性について考える。

- (c-1) cyclohexene と benzene の水素化熱をそれぞれ -118 kJ/mol および -206 kJ/mol とする。この水素化熱から benzene の安定性を説明せよ。
- (c-2) cyclohexene への Br_2 の付加反応について、立体化学がわかるように生成物の構造を示し、反応機構を説明せよ。
- (c-3) benzene は、触媒存在下で Br_2 と反応し、求電子置換反応が進行する。benzene では付加反応ではなく置換反応が進行する理由を、カチオン中間体を含む反応機構を示し、説明せよ。
- (c-4) 求電子置換反応における benzene の反応性は、pyridine よりも高く、pyrrole よりも低い。その理由を説明せよ。

(d) α,β -不飽和ケトン化合物 A とケトン化合物 B を塩基存在下で反応させると、Robinson 環形成反応が進行し、生成物 C が得られる。化合物 A と B の構造を示せ。また、本反応に伴う電子の移動を曲がった矢印を用いて示せ。



問題 3

以下の問に答えよ。

(a) 次の①～⑤の分子ならびに分子イオンを考える。



(a-1) ①～⑤の非共有電子対（孤立電子対）の数をそれぞれ求めよ。

(a-2) ①～⑤の構造のうち、水分子と同じ点群に属するものを全て選べ。
またその点群を記せ。

(a-3) ②を1電子還元して中性分子とした場合、分子構造はどのように変化するか。理由とともに述べよ。

(b) 下記の八面体構造を有する2つの錯イオン⑥、⑦を考える。⑥、⑦の鉄イオンの配位子場分裂パラメータ (Δ_0) は、それぞれ 10400 cm^{-1} 、 32200 cm^{-1} である。またスピン対生成エネルギーはともに 17600 cm^{-1} である。



(b-1) ⑥、⑦の鉄イオンの酸化数と不対電子の数をそれぞれ記せ。

(b-2) ⑥、⑦の配位子場安定化エネルギーを求めよ。符号は安定な方向を負とする。

問題 4

溶液の凝固点 T_{fus} は、一般的に純溶媒の凝固点 T_{fus}^* よりも低い。ただし、溶質の濃度は十分に低く、凝固点降下 ($\Delta T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}}$) は T_{fus}^* より十分に小さく、溶質は固相に含まれないものとする。また、1 mol あたりの融解エンタルピー ΔH_{fus} は一定とする。 γ は溶媒の活量係数、 x は溶質のモル分率、 R は気体定数 ($8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 T は絶対温度とする。さらに、 $|y| \ll 1$ の時、 $\ln(1-y) \approx -y$ 、 $1/(1-y) \approx 1$ と近似してよい。

- (a) 凝固点においては、液相と溶媒が凝固した固相が平衡状態で共存する。固相の標準化学ポテンシャル $\mu^*(s)$ と液相の溶媒の標準化学ポテンシャル $\mu^*(l)$ 、溶媒の活量 a の間に式 (1) が成り立つことを示せ。

$$\ln a = \frac{\mu^*(s) - \mu^*(l)}{RT} \quad (1)$$

- (b) 溶質が非電解質である実在溶液について式 (2) が成り立つことを示せ。

$$\Delta T_{\text{fus}} = \frac{RT_{\text{fus}}^{*2}}{\Delta H_{\text{fus}}} (x - \ln \gamma) \quad (2)$$

- (c) 電解質水溶液を考える。溶質 $A_p X_q$ が溶解すると、式量あたり p 個の陽イオンと q 個の陰イオンに電離する。 M は溶媒 (水) のモル質量 ($18.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 b は溶質の質量モル濃度 (単位は $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)、 γ_{\pm} は平均イオン活量係数、 z_+ と z_- はそれぞれ陽イオンと陰イオンの電荷、 F はファラデー定数 ($9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($8.85 \times 10^{-12} \text{ J}\cdot\text{C}^2\cdot\text{m}^{-1}$)、 ϵ_r は 273 K の水の比誘電率 (88.2)、 N_A はアボガドロ定数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) とする。

- (c-1) M , b , p , q , γ , R , T_{fus}^* , ΔH_{fus} を用いて、 ΔT_{fus} を表せ。

- (c-2) デバイ長 r_D が式 (3) で表されることを示せ。ただし、理想溶液と実在溶液における各イオン種の化学ポテンシャルの差は $w_{e,i} = -z_i^2 F^2 / (8\pi\epsilon_0\epsilon_r N_A r_D)$ で与えられるものとする (i には + もしくは - が入る)。

$$r_D = - \frac{|z_+ z_-| F^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r N_A RT \ln \gamma_{\pm}} \quad (3)$$

- (c-3) $x = 1.77 \times 10^{-3}$, $\Delta H_{\text{fus}} = 6.01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $p = q = |z_+| = |z_-| = 1$ のとき、デバイ長を求めよ。また、理想溶液の凝固点と実在溶液の凝固点の差を求めよ。ただし、式 (4)、(5) が成り立つとする。 n_j と μ_j は成分 J の物質質量と化学ポテンシャルであり、イオン強度 I は $55.5x$ と等しいとする。

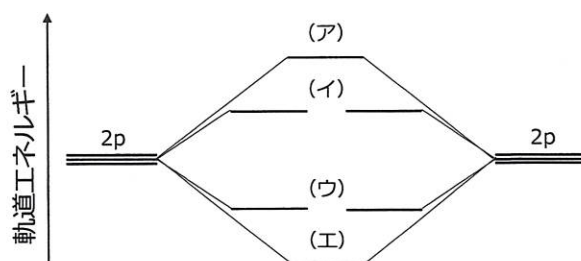
$$\sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad (4)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -1.12 |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (5)$$

問題 5

第2周期元素の等核2原子分子 X_2 ($X = \text{Li, Be, B, C, N, O, F}$)に関する以下の問に答えよ。

- (a) 下図は、ある分子 X_2 における2p原子軌道に由来する分子軌道 (σ 軌道、 π 軌道) のエネルギー準位構造を模式的に示したものである。(ア) ~ (エ) に該当する分子軌道の対称性に基づく分類記号を、選択肢の中から選べ。ここで、下付きの g, u は、等核2原子分子の中心に対して波動関数が対称、反対称であることを表す。



【選択肢： $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$ 】

- (b) 結合次数 b を次式で定義する。ただし、 n, n^* はそれぞれ結合性分子軌道と反結合性分子軌道を占有する電子数とし、 $n + n^*$ は系の全電子数とする。基底状態の N_2 と O_2 の n, n^*, b を求めよ。

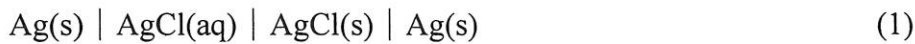
$$b = (n - n^*)/2$$

- (c) 基底状態の O_2 と O_2^+ の平衡核間距離の違いを、結合次数 b を用いて説明せよ。
- (d) X_2 ($X = \text{Li, Be, B, C, N, O, F}$) のうち、基底状態で常磁性を示すものをすべて挙げよ。挙げた分子について、上図にならって2p原子軌道由来の分子軌道のエネルギー準位構造を模式的に描き、スピンのわかるように電子を配置させよ。

問題 6

以下の問に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、温度を 298 K とする。活量は質量モル濃度で代用してよい。

- (a) AgCl の溶解度 S は $1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ である。(1)で表される電池の標準電池電位 E° を求めよ。



- (b) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元反応の標準電極電位は $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ である。 CN^- を加えると式(2)、(3)のようにシアノ錯体を形成するが、電極電位 E は変化しないものとして $E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ の値を求めよ。



- (c) Cu^{2+} と Pb^{2+} を含む水溶液中で、 $[\text{Pb}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ のとき、 Pb が析出する $[\text{Cu}^{2+}]$ の条件を求めよ。下記の標準電極電位 E° のデータを用いよ。

