

化学工学 I 

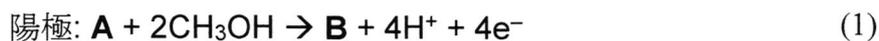
以下の6問題全てについて解答せよ。なお、各問題ごとに別々の解答用紙を用い、問題番号を明記すること。

問題 1

平行平板電極間に反応液を一方向に流す電解反応器は、化学品の製造プロセスに用いられる。以下、電解反応器を用いた製造プロセスの定常操作について考える。ここで、「製造におけるエネルギー効率」を（製造された化学品の総量 [mol]） / （流れた電子の量 [mol]）と定義する。ただし、反応液の流量を L [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]、ファラデー定数を F [$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$] とし、比熱 c_p [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]、密度 ρ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] は一定とする。

- (a) 電解反応器を用いて化合物 **A** から化学品である化合物 **B** を製造するプロセスを考える。半反応式 (1) と (2) のように、陽極では **A** が酸化されて **B** が生成し、陰極ではプロトンが還元されて水素が生成する。ただし、この水素は純度が低く、化学品として利用できないため、廃棄される。全反応は吸熱反応であり、(1) と (2) の反応エンタルピーは、それぞれ ΔH_1 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]、 ΔH_2 [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] とする。

電圧 V [V] を印加する場合を考える。このとき電流 I [A] が流れ、速度 v_B [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$] で **B** が生成する。電力 $V \cdot I$ [W] と一致する発熱が生じるため、除熱しない限り、反応後に温度が上昇する。ただし、 v_B は温度に依存しない。



- (a-1) 反応による単位時間あたりの吸熱量 [W] を求めよ。
(a-2) 反応前後で温度を一定とするために必要な単位時間あたりの除熱量 [W] を求めよ。
(a-3) 製造におけるエネルギー効率を求めよ。

(次ページにつづく)

（問題 1 のつづき）

上記の製造プロセスでは、水素は化学品として利用できない。陰極における反応によって化学品を製造できれば、製造におけるエネルギー効率を向上させることができる。

(b) 陰極で水素を生成する代わりに、半反応式 (3) のように、化合物 **C** を還元して化学品である化合物 **D** を生成する製造プロセスを考える。(a) の製造プロセスの陽極における **B** の生成に加えて、陰極で **D** が生成することで、製造におけるエネルギー効率が向上する。全反応は吸熱反応であり、(3) の反応エンタルピーは $\Delta H_3 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$ とする。水素の発生を無視できる時、電圧 $V [\text{V}]$ 印加時に、電流 $I [\text{A}]$ が流れ、速度 $v_B [\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}]$ で **B** が生成すると同時に、速度 $v_D [\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}]$ で **D** が生成する。ただし、 v_B と v_D は温度に依存しない。



(b-1) 全反応式を示せ。

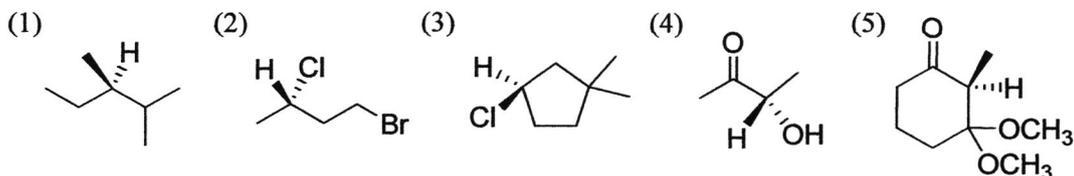
(b-2) 製造におけるエネルギー効率を求め、(a-3) の結果と比較せよ。

(b-3) 除熱しない場合の反応器入口に対する反応器出口での温度上昇 $[\text{K}]$ を求めよ。

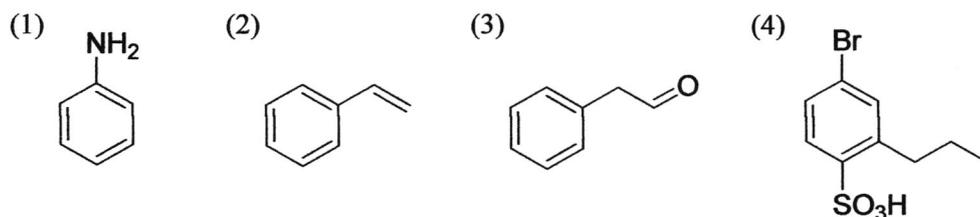
問題 2

以下の問に答えよ。

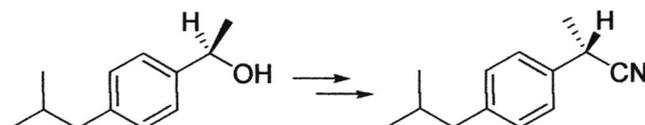
(a) 下記の (1)–(5) の分子の中から、絶対配置が R 配置であるものをすべて示せ。



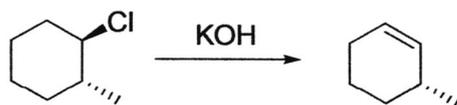
(b) ベンゼンから出発して、下記の (1)–(4) の置換ベンゼンを合成する方法を示せ。



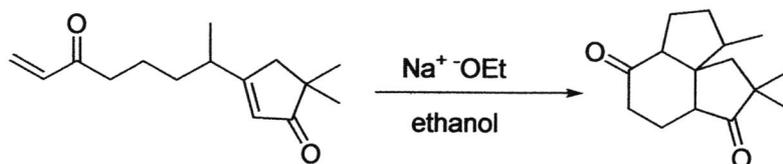
(c) 次の変換に必要な試薬を示して合成法を説明せよ。また、原料化合物と生成物では、不斉炭素の絶対配置が反転する。その理由を説明せよ。



(d) *trans*-1-chloro-2-methylcyclohexane は、塩基処理により非 Zaitsev 型脱離生成物である 3-methylcyclohexene を与える。その理由を説明せよ。



(e) 次の反応は連続する 2 回の分子内 Michael 反応から成る。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。



問題 3

典型元素化合物に関する以下の問に答えよ。

- (a) BF_3 と BBr_3 のどちらがより弱いルイス酸であるかを理由とともに記せ。
- (b) Me_2SO と Ph_2SO のどちらがより強いルイス塩基であるかを理由とともに記せ。
- (c) ルイス酸である $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ とルイス塩基である $\text{P}(\text{CMe}_3)_3$ 、ならびに N_2O を 1 分子ずつ含む錯体を考える。この錯体の N_2O 部分は折れ曲がった構造をとる。この錯体がとりうる構造のうち最も安定な構造を N_2O 部分のルイス構造がわかるように記せ。
- (d) 硫黄のフッ化物について考える。
- (d-1) S_2F_2 には S-S を含む化合物と S=S を含む化合物の 2 種類がある。原子価殻電子対反発モデルに基づいて、それぞれ立体構造を記せ。
- (d-2) SF_4 の立体構造を原子価殻電子対反発モデルに基づいて記し、その構造をとる理由を説明せよ。
- (d-3) SF_6 の属する点群を記せ。

問題 4

熱力学第三法則について考える。ここで、 $\Delta G (= G_{II} - G_I)$ と $\Delta H (= H_{II} - H_I)$ は、状態 I と状態 II の間の Gibbs エネルギー変化およびエンタルピー変化を表し、 T および p はそれぞれ、温度と圧力を表す。

(a) 次式を証明せよ。

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \frac{1}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

(b) ΔH が温度の関数 $\Delta H(T)$ として与えられているとき、上式より ΔG を求めようとする
と、 ΔG の値が一義的に決定できないことを示せ。

(c) ΔG を一義的に求めるために、 ΔH を温度の連続関数 $\Delta H(T) = \Delta H_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$ (ΔH_0 、 α 、 β 、 γ は定数) とし、また $T \rightarrow 0$ のとき、 $\partial \Delta G / \partial T = \partial \Delta H / \partial T$ と仮定する。

(c-1) α の値を求め、 ΔG を温度の関数で示せ。ただし、温度に関して四次以上の高次の項は省略する。

(c-2) $T \rightarrow 0$ でのエントロピー変化 $\Delta S (= S_{II} - S_I)$ の極限值を求めよ。

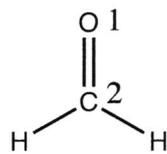
(c-3) $T \rightarrow 0$ のとき $S_I \rightarrow 0$, $S_{II} \rightarrow 0$ (熱力学第三法則) とすると、絶対零度に到達できないことを示せ。

問題 5

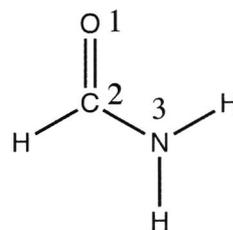
ホルムアルデヒドとホルムアミドの電子状態についてヒュッケル分子軌道法を用いて考察する。ただし、原子 X のクーロン積分を α_X 、結合 X-Y の結合積分を β_{XY} とし、以下のようにおく。

$$\text{クーロン積分} \quad \alpha_C = \alpha, \quad \alpha_N = \alpha + 1.5\beta, \quad \alpha_O = \alpha + \beta$$

$$\text{結合積分} \quad \beta_{CO} = \beta, \quad \beta_{CN} = 0.8\beta$$



ホルムアルデヒド



ホルムアミド

(数字は原子の番号 m を表す)

(a) ホルムアルデヒドの分子軌道 ϕ_i^A と軌道エネルギー ε_i^A は以下のように書ける。

ただし、 χ_m^A は m 番目の原子の 2p 軌道である。

$$\phi_1^A = 0.851\chi_1^A + 0.526\chi_2^A \quad \varepsilon_1^A = \alpha + 1.618\beta$$

$$\phi_2^A = 0.526\chi_1^A - 0.851\chi_2^A \quad \varepsilon_2^A = \alpha - 0.618\beta$$

(a-1) ホルムアルデヒドの全 π 電子エネルギーを求めよ。

(a-2) ホルムアルデヒドの C 原子および O 原子のマリケン電子密度と C-O 結合の π 結合次数を求めよ。

(次ページにつづく)

(問題 5 のつづき)

(b) ホルムアミドのヒュッケル分子軌道 ϕ_i^B と軌道エネルギー ϵ_i^B は以下のように書ける。
ただし、 χ_m^B は m 番目の原子の $2p$ 軌道である。

$$\phi_1^B = 0.476\chi_1^B + 0.508\chi_2^B + 0.717\chi_3^B \quad \epsilon_1^B = \alpha + 2.067\beta$$

$$\phi_2^B = 0.749\chi_1^B + 0.193\chi_2^B - 0.634\chi_3^B \quad \epsilon_2^B = \alpha + 1.257\beta$$

$$\phi_3^B = 0.460\chi_1^B - 0.839\chi_2^B + 0.289\chi_3^B \quad \epsilon_3^B = \alpha - 0.824\beta$$

- (b-1) ホルムアミドの全 π 電子エネルギーを求めよ。
- (b-2) ホルムアミドの **C** 原子および **O** 原子のマリケン電子密度と **C-O** 結合の π 結合次数を求め、これらを問 (a-2) のホルムアルデヒドの結果と比較せよ。また、この違いについて両化合物の共鳴構造式を用いて説明せよ。
- (b-3) ホルムアミドの $\pi \rightarrow \pi^*$ 励起状態 (**HOMO-LUMO** 遷移による状態) の **C-O** 結合の長さは基底状態に比べてどう変化するか、分子軌道に基づいて説明せよ。

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。

(a) 式(1)および式(2)をもとに式(3)の標準電極電位 E° を求めよ。



(b) $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の Fe^{2+} と十分な量の不活性な電解質を含む電解液 $5.00 \times 10^{-1} \text{ kg}$ を電解槽 (R 槽) に入れ、白金電極を挿入した。一方、電解槽 (L 槽) は標準水素電極 (SHE) とし、両槽の電解液を塩橋で連結した。R 槽側の白金電極がアノード、標準水素電極がカソードとなるように外部電源を接続し、 $9.65 \times 10^{-3} \text{ A}$ の一定電流を 1 h 流したあと、外部電源を外した。この電池について考える。R 槽中の鉄イオンの活量係数は常に一定とみなせるものとし、通電による SHE の変化は無視できるとする。

(b-1) 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 槽側を右側に書くこと。

(b-2) この電池の起電力 E を求めよ。

(b-3) この電池を $3.00 \times 10^{-3} \text{ A}$ の一定電流で R 槽側をカソードとして放電させたとき、起電力が標準起電力 E° と等しくなるまでの時間を求めよ。