

## 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

石炭を乾留して製造するコークスは、炭素と水素を含む燃料であり、灰分（不燃性の鉱物質）と水分を不純物として含んでいる。

いま、灰分 15.4 wt %、水分 4.5 wt % を含むコークスを燃焼炉において空気により全て燃焼させた。乾燥（水を含まない）基準の燃焼ガスの組成は、 $\text{CO}_2$  : 15.9 mol %、 $\text{CO}$  : 0.2 mol %、 $\text{O}_2$  : 4.6 mol %、 $\text{N}_2$  : 79.3 mol % であった。供給空気に水分は含まれない。なお、空気の組成は、 $\text{N}_2$  : 79.0 mol %、 $\text{O}_2$  : 21.0 mol % であり、 $\text{N}_2$  は不活性とする。

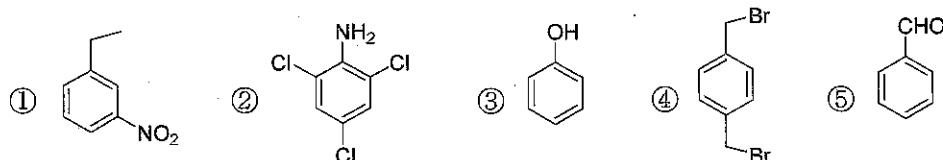
乾燥基準の燃焼ガスが 100 kmol であるとして、以下の問に答えよ。数値は小数点以下第一位まで求めること。

- (a) 空気として供給された  $\text{O}_2$  量 [kmol] を求めよ。
- (b) 供給された  $\text{O}_2$  のうち、コークス中の水素の燃焼に使われた  $\text{O}_2$  量 [kmol] を求めよ。
- (c) コークス中の炭素を完全燃焼させるために必要な  $\text{O}_2$  量 [kmol] を求めよ。
- (d) 供給空気の過剰空気率 [%] を求めよ。
- (e) コークス中の炭素の含有率 [wt %] を求めよ。

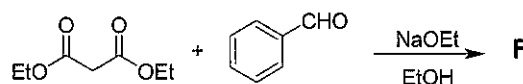
## 問題 2

以下の間に答えよ。

- (a) benzene を出発物質として、次の①～⑤の化合物を合成する方法を示せ。オルト、パラ異性体は分離できるものとする。



- (b) (*S*)-2-methylcyclopentanone を塩酸水溶液中で処理するとラセミ化が起こる。その理由を説明せよ。
- (c) 化合物 **A** ( $C_9H_{12}$ ) をオゾン分解すると cyclohexanone を生成することがわかっている。Pd 触媒を用いた **A** の水素化では、3 当量の  $H_2$  を吸収して化合物 **B** ( $C_9H_{18}$ ) が生成する。また、**A** を液体  $NH_3$  中、 $NaNH_2$  で処理し、続いて  $CH_3I$  と反応させると化合物 **C** ( $C_{10}H_{14}$ ) が得られる。**A**～**C** の構造をそれぞれ示せ。
- (d) 2,3-dimethyl-1-butene と  $HBr$  の反応では、臭化アルキル化合物 **D** が得られる。**D** を methanol 中、 $KOH$  で処理すると、2,3-dimethyl-1-butene とは異なる構造のアルケン化合物 **E** が主生成物として得られた。**D** と **E** の構造をそれぞれ示せ。また、**E** が選択的に得られる理由を説明せよ。
- (e) 4-methyl-1,4-pentanediol を  $H_2SO_4$  で処理すると分子内脱水反応が進行し、環状エーテルが生成する。本反応における電子の移動を曲がった矢印を用いて示せ。また、二つの酸素原子のどちらが主生成物に含まれるか答え、その理由を説明せよ。
- (f) Knoevenagel 反応では、塩基存在下で活性メチレン化合物とアルデヒドまたはケトンの脱水縮合により置換アルケンが得られる。下式の diethyl malonate と benzaldehyde の Knoevenagel 反応で得られる、主生成物 **F** の構造を答えよ。また、本反応における電子の移動を曲がった矢印を用いて示せ。



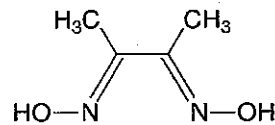
問題 3

以下の問に答えよ。

(a) 洋白は銅と亜鉛とニッケルから成る合金である。

(a-1) 洋白の硝酸溶液から銅を選択的に沈殿分離させる方法を記せ。

(a-2) 洋白の硝酸溶液から銅を除いた溶液中に、ジメチルグリオキシムのエタノール溶液を加え、さらにアンモニア水を加えて pH 9 程度の弱塩基性とすることで、ニッケル錯体を赤色沈殿として得た。得られたニッケル錯体の立体構造を記せ。



ジメチルグリオキシム

(b)  $\text{CrCl}_3$  は、テトラヒドロフラン (THF) に不溶である。一方、少量の亜鉛存在下で、 $\text{CrCl}_3$  を THF 中で加熱すると、 $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  が得られる。

(b-1) 少量の亜鉛が  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  の生成に必要な理由を記せ。

(b-2)  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  の可能な立体構造をすべて記し、それぞれ立体構造がわかるように命名せよ。

(c) クロムカルボニル錯体  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  について考える。

(c-1)  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$  と  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  の赤外吸収スペクトルにおける CO の伸縮振動は、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$  の CO の伸縮振動に比べ、それぞれ高波数側あるいは低波数側のいずれにシフトするかを記せ。また、その理由を説明せよ。

(c-2)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  をベンゼン中で加熱した結果、 $\text{CrC}_9\text{H}_6\text{O}_3$  の組成をもつ錯体を得られた。この錯体の立体構造を記せ。

問題 4

式 (1) のファンデルワールスの状態方程式に従う気体（以降、ファンデルワールス気体と呼ぶ）について考える。ここで、 $p$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $n$ ,  $R$  は、それぞれ気体の圧力、体積、温度、物質量、気体定数を表す。 $a$ ,  $b$  は、 $V$ ,  $T$  に依存しない定数である。以下の問に答えよ。

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (1)$$

(a)  $V$ ,  $T$  の変化に伴う内部エネルギー  $U$  の変化は、式 (2) で表される。

$$dU = \pi_T dV + C_V dT \quad (2)$$

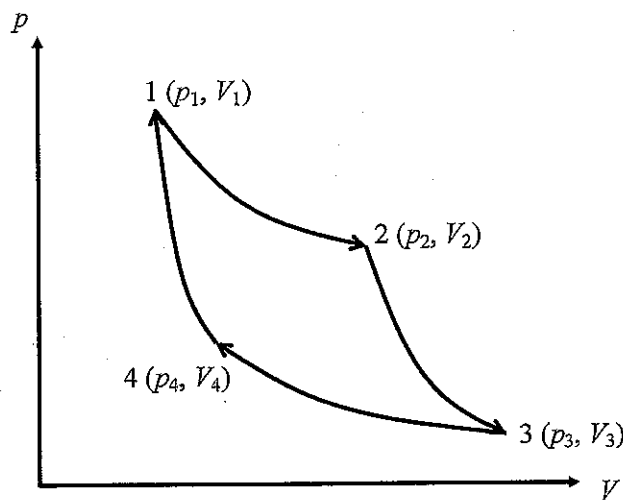
ここで、 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  は定容熱容量、 $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  は内圧である。内圧に関して、一般に式 (3) の熱力学的状態方程式が成り立つことを示せ。また、ファンデルワールス気体における内圧を、式 (3) を用いて求めよ。

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (3)$$

(次ページにつづく)

(問題4のつづき)

- (b) ファンデルワールス気体を用いた、下図のカルノーサイクルについて考える。ここで、状態  $i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) における圧力、体積をそれぞれ  $p_i, V_i$  と表す。状態1から2、および、状態3から4はそれぞれ温度  $T_h, T_c$  の等温過程である。また、状態2から3、および、状態4から1は断熱過程である。 $T_h, T_c$  の等温過程において、熱源から系に移動する熱  $Q_h, Q_c$  を求めよ。



- (c) 断熱過程における状態変化をもとに、式(2)が完全微分であることを用いて、 $V_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) の間に成り立つ関係を  $p_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ),  $T_h, T_c$  を含まない1つの等式で表せ。
- (d) 問(b)、(c)の結果を用いて、本カルノーサイクルの効率が  $\eta = 1 - (T_c/T_h)$  と表されることを示せ。

問題 5

シクロプロペニルラジカル ( $C_3H_3\cdot$ ) の  $\pi$  電子の状態を Hückel 法で考える。

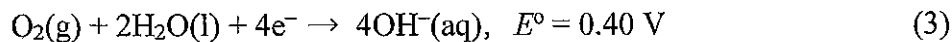
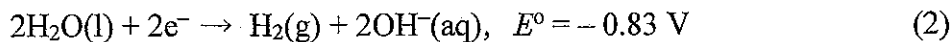
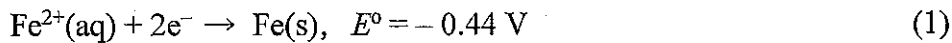
- (a) クーロン積分を  $\alpha$ 、共鳴積分を  $\beta$  と表すとき、永年方程式を示せ。
- (b) 問 (a) の永年方程式を解いて軌道エネルギーを求めよ。
- (c) 分子平面に垂直な、各炭素原子上の 2p 軌道を  $\{\chi_m\}$  ( $m=1, 2, 3$ ) とすると、3つの  $\pi$  分子軌道  $\varphi_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_3 \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3 \\ \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_1 - \frac{2}{\sqrt{6}}\chi_2 + \frac{1}{\sqrt{6}}\chi_3\end{aligned}$$

ここで、 $\varphi_2$  と  $\varphi_3$  は縮重している。シクロプロペニルラジカルの軌道エネルギー準位図を電子配置とともに示し、上記の分子軌道を用いて各炭素原子上の  $\pi$  電子密度を算出せよ。

## 問題 6

鉄の腐蝕 (Fe から  $\text{Fe}^{2+}$  への酸化溶解) は、電池反応の考え方で理解できることが知られている。すなわち、水溶液中で鉄の表面の一部がアノードとなって  $\text{Fe}^{2+}$  への酸化が起こる一方、放出された電子が鉄の表面の別の一部に移動し、その部分がカソードとなって  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{O}_2$  が還元されると考える局部電池機構により説明できる。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  $298 \text{ K}$  とする。 $\text{Fe}^{3+}$  への酸化や過電圧は無視できるものとし、下記の標準電極電位のデータを用いよ。 $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の活量は 1 としよ。



(a) 水溶液中に  $\text{O}_2$  が存在しない場合の鉄の腐蝕を考える。

(a-1) 電池反応を記せ。

(a-2) この反応の電池電位(起電力) $E$ を  $\text{Fe}^{2+}$  の活量  $a_{\text{Fe}^{2+}}$  および pH の関数として表せ。

(a-3)  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1.0 \times 10^{-8}$  の場合において、腐蝕が自発的に進む pH の範囲を示せ。

(b) 水溶液中に  $\text{O}_2$  が十分に存在する場合の鉄の腐蝕を考える。

(b-1) 電池反応を記せ。

(b-2) この反応の電池電位(起電力) $E$ を  $\text{Fe}^{2+}$  の活量  $a_{\text{Fe}^{2+}}$  および pH の関数として表せ。

(b-3)  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1.0 \times 10^{-8}$  の場合において、問 (a) の  $\text{O}_2$  が存在しない場合と比較して、腐蝕が自発的に進む pH の範囲が広がるか、あるいは狭くなるかを理由とともに答えよ。