

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

一酸化炭素と水素からメタノールを製造する気相反応プロセスを考える。一酸化炭素と水素を反応器に供給し、反応後の混合物を冷却して気液分離する。メタノールへの転化率が低いため、気液分離後に原料をリサイクルする。補給原料に含まれる一酸化炭素と水素のモル流量比は1:2である。反応器内の圧力は一定に保たれるものとする。各物質の25℃における生成エンタルピーを $\text{CO(g): } \Delta H_c^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 、 $\text{H}_2(\text{g}): \Delta H_h^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ 、 $\text{CH}_3\text{OH(g): } \Delta H_m^\circ [\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ として、定圧モル比熱を $\text{CO(g): } C_{p,c} [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ 、 $\text{H}_2(\text{g}): C_{p,h} [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ 、 $\text{CH}_3\text{OH(g): } C_{p,m} [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ とし、温度に依存しないものとする。ただし、定常状態を考え、生成したメタノールは全て回収でき、他の成分はメタノールに不溶であるとする。また、反応器内の温度は $T [^\circ\text{C}]$ で一定に保たれている。

(a) 副反応が起こらず、不純物も含まれない場合を考える。

(a-1) プロセスフローシートを示せ。

(a-2) リサイクル比（リサイクル流量／原料流量）を求めよ。ただし、単通転化率を $X[-]$ とする。

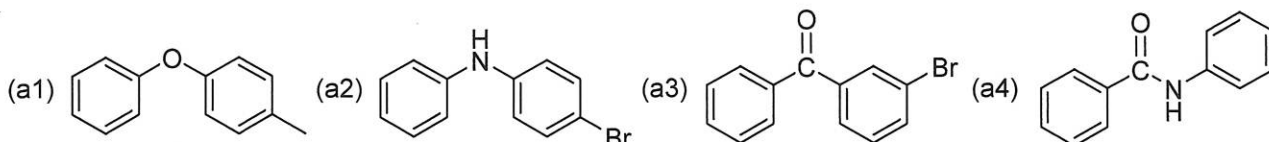
(a-3) メタノール1モル当たりの反応熱を求めよ。

(b) 反応器の出口において分離が困難な気体の不純物が含まれる場合を考える。この場合、リサイクルプロセスに改良を加える必要がある。プロセスフローシートを示し、改良の意図を説明せよ。

問題 2

以下の問に答えよ。

- (a) 下記の化合物 (a1) ~ (a4) について、芳香族求電子置換反応が優先的に起こる位置を図示せよ。

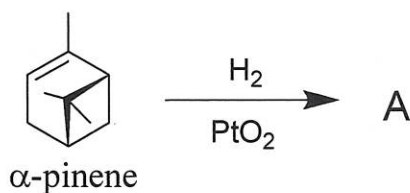


- (b) 下記の反応に伴う電子の移動を曲がった矢印を用いて示せ。

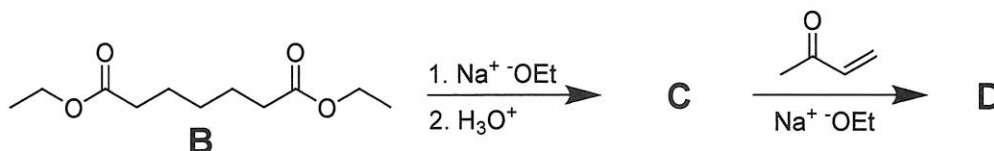
- (b-1) SOCl_2 による cyclohexanol のハロゲン化反応
 (b-2) HBr による 2-methyl-2-propanol のハロゲン化反応
 (b-3) 酸触媒による 2-methyl-2-butanol の脱水反応
 (b-4) pyridine 中での POCl_3 による cyclohexanol の脱水反応

- (c) pyrrole および pyridine の求電子置換反応は、それぞれ 2 位および 3 位で起こる。この配向性の違いを中間体の共鳴構造を示して説明せよ。

- (d) 白金触媒を用いた α -pinene の水素化反応について、立体化学がわかるように生成物 A の構造を示し、反応機構を説明せよ。



- (e) ジエステル B を塩基存在下で反応させると、Dieckmann 環化によりケトエステル C が得られる。さらに、C と 3-buten-2-one 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 D が得られる。化合物 C と D の構造を示せ。また、上記の B から C への反応、および C から D への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

非水溶媒系での反応に関する以下の問に答えよ。

(a) 液体フッ化水素 (HF) について考える。

- (a-1) 酢酸を液体フッ化水素に加えたときに起こる反応の反応式を記せ。
- (a-2) 液体フッ化水素の自己イオン化の反応式を記せ。
- (a-3) AlF_3 は液体フッ化水素にほとんど溶けないが、 NaF を加えると溶ける。溶けるようになる理由を説明せよ。

(b) 液体三フッ化臭素 (BrF_3) について考える。

- (b-1) 三フッ化臭素の構造を原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) に基づき、非共有電子対も含めて立体がわかるように記せ。
- (b-2) 液体三フッ化臭素の自己イオン化により生成するカチオンとアニオンの構造を VSEPR モデルに基づき、非共有電子対も含めて立体がわかるようにそれぞれ記せ。

(c) 液体四酸化二窒素 (N_2O_4) に亜鉛粉末を加えると、亜鉛に対して 2 当量の一酸化窒素が生成し、亜鉛錯体 **A** を与える。

- (c-1) 一酸化窒素のルイス構造を記せ。
- (c-2) 四酸化二窒素と一酸化窒素の窒素原子の酸化数をそれぞれ記せ。
- (c-3) 液体四酸化二窒素の自己イオン化の反応式を記せ。
- (c-4) **A** が生成する反応の反応式を記せ。

問題 4

成分 A と B からなる 2 成分液体を考える。成分 A の物質量、モル分率、化学ポテンシャルを、それぞれ n_A 、 x_A 、 μ_A とし、成分 B の物質量、モル分率、化学ポテンシャルを n_B 、 x_B 、 μ_B とする。また、 $x_A = 1$ における μ_A および $x_B = 1$ における μ_B を、それぞれ μ_A^* 、 μ_B^* とし、温度を T 、圧力を p 、気体定数を R とする。

(a) 2 成分液体のギブスエネルギー G が

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (1)$$

を満たすことから出発して、定温定圧で系の組成が変化するとき

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad (2)$$

が成り立つことを示せ。

(b) 定温定圧における μ_A の組成依存性が x_A や x_B に依存しない定数 β によって

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + \beta RT (x_B)^2 \quad (3)$$

で与えられるとき、式 (2) から出発して、定温定圧における μ_B の組成依存性が

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B + \beta RT (x_A)^2 \quad (4)$$

となることを示せ。

(c) 式 (3) と式 (4) を満たす 2 成分液体が気液平衡にあるものとする。気相は完全気体（理想気体）として、成分 A と B の分圧を、それぞれ p_A 、 p_B とする。また、 $x_A = 1$ と $x_B = 1$ における蒸気圧を、それぞれ p_A^* と p_B^* とし、気相中における成分 A のモル分率を y_A とする。

(c-1) p_A を β 、 x_A 、 p_A^* を用いて表せ。また、温度 T と液相における成分 A のモル分率 x_A が与えられたときの p_A を、液体が理想溶液である場合の p_A と比較し、それらの大小関係を β の正負によって場合分けして述べよ。

(c-2) 液体が理想溶液であり、純物質では成分 A の蒸気圧が成分 B より高い ($p_A^* > p_B^*$) とき、A のモル分率は気相の方が液相より高くなる ($y_A > x_A$) ことを示せ。

(c-3) 温度 T と液相における成分 A のモル分率 x_A が与えられたとき、気相における成分 A のモル分率 y_A を、液体が理想溶液である場合の y_A と比較し、それらの大小関係を β の正負および x_A の値によって場合分けして述べよ。

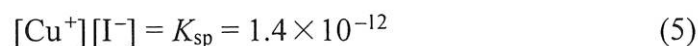
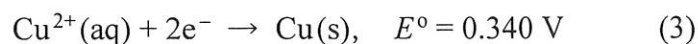
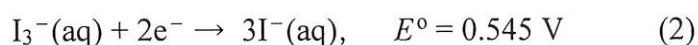
問題 5

一重項基底状態における水素分子の波動関数について以下の問に答えよ。

- (a) 水素分子を構成する2つの水素原子をA、Bとする。ここで原子Aに属する電子1および2の原子軌道をそれぞれ $\chi_A(1)$ 、 $\chi_A(2)$ とし、同様に原子Bに属する電子1および2の原子軌道をそれぞれ $\chi_B(1)$ 、 $\chi_B(2)$ とする。このとき、Heitler-London法（原子価結合法）による水素分子の波動関数の空間部分 Ψ_{HL} を、これらの原子軌道を用いて表せ。ただし、規格化因子を C とする。
- (b) LCAO-MO法の適用を考える。問(a)の原子軌道を用いて、電子1および2の占める分子軌道 $\phi(1)$ 、 $\phi(2)$ をそれぞれLCAOにより記述せよ。ただし、規格化因子を d とする。
- (c) LCAO-MO法による水素分子の波動関数 $\Psi_{LCAO-MO}$ を、問(a)の原子軌道を用いて表せ。ただし、電子1および2のスピン関数を、上向きスピンの場合は $\alpha(1)$ 、 $\alpha(2)$ とし、下向きスピンの場合は $\beta(1)$ 、 $\beta(2)$ とせよ。また、共有結合性およびイオン結合性の寄与を示す項はどれかを示し、その理由も説明せよ。
- (d) 水素分子の波動関数に含まれる共有結合性とイオン結合性の寄与の比（共有結合性：イオン結合性）を、Heitler-London法およびLCAO-MO法で得られた波動関数についてそれぞれ求めよ。

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。必要であれば下記の標準電極電位 E° および溶解度積 K_{sp} のデータを用いよ。活量は質量モル濃度で代用してよい。



(a) I^- を含む水溶液に I_2 を加えると I_3^- を生じる。この反応の平衡定数 K を求めよ。

(b) $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の Cu^{2+} を含む水溶液 1 kg に $2.0 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ の I^- を含む水溶液 1 kg を加えると、 Cu^{2+} が還元され CuI が沈殿する。

(b-1) Cu^{2+} の還元反応 $2\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{I}_3^-(\text{aq})$ の E° と平衡定数 K_1 を求めよ。

(b-2) (b-1) の還元反応と沈殿反応を含む全反応を示し、その反応の平衡定数 K_2 を求めよ。また、この溶液中の $[\text{Cu}^{2+}]$ と $[\text{I}_3^-]$ を求めよ。