化 学 工 学 I

以下の８問題の中から５問題を選択して解答せよ。なお各問題ごとに別々の答案用紙を用い、問題番号を明記すること。

問題１

図１に示すように、水を満たしたタンクの底部より排水を行っている。タンクの初期水面高さは H [m] である。タンクの断面積は A_1 [m^2]、水面の低下速度は u_1 [m·s^{-1}]、排水管の断面積は A_2 [m^2]、流出速度は u_2 [m·s^{-1}] である。タンク内の水は等温に保たれており、水の粘性の影響は無視できるものとする。また、排水管の長さは無視小である。なお、重力加速度は g [m·s^{-2}] とする。

以下の問に答えよ。

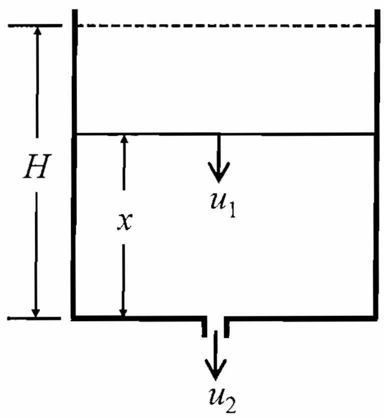


図１

（ａ）水面高さが x [m] のときの、水面の低下速度 u_1 および流出速度 u_2 を、A_1、A_2、g、x を用いて表せ。

（ｂ）水面高さが H から x に低下するまでの時間 t [s]を求めよ。

（ｃ）A_2 が A_1 よりも極めて小さい場合、水面高さが $H/2$ のときの流出速度 u_2 を求めよ。

問題２

以下の問に答えよ。

（ａ）次の (1)－(3) の反応操作において、主生成物となる環状有機化合物の構造を示せ。

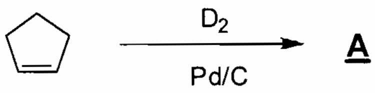
(1) (1-クロロエチル)シクロヘキサンとナトリウムエトキシドをエタノールに加え、撹拌しながら加熱する。

(2) 2-オキソシクロヘキサンカルボン酸エチルを希塩酸に加え、撹拌しながら加熱する。

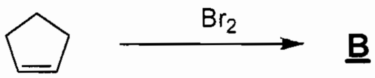
(3) 1-クロロ-1-メチルシクロヘキサンを酢酸に加え、撹拌する。

（ｂ）次の (1)－(6) の反応式において、主生成物となる有機化合物 **A**－**K** の構造を示せ。立体異性体を含むものについては、立体構造がわかるように示せ。また、反応に必要な試剤 **a**－**d** の化学式を示せ。

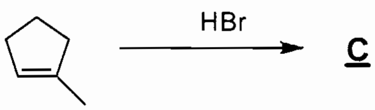
(1)



(2)

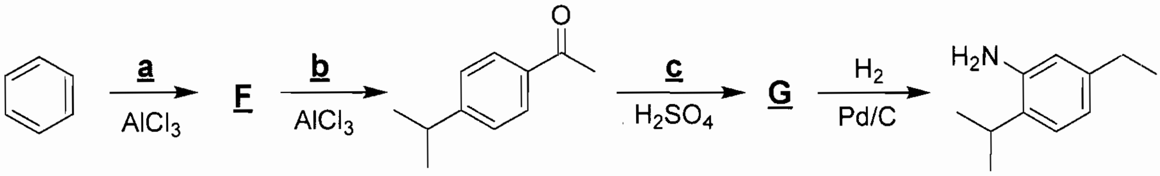


(3)

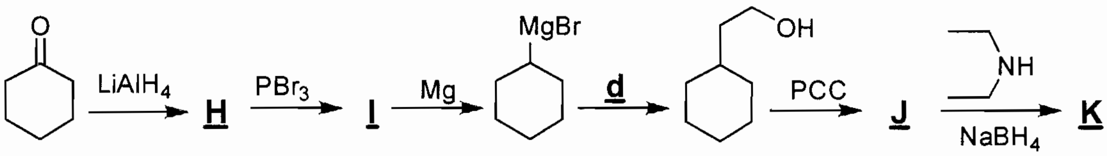


(4)

(5)



(6)



PCC: Pyridinium chlorochromate

問題３

Stork エナミン反応は、(i) ケトンからのエナミン生成、(ii) α,β–不飽和カルボニル化合物への Michael 付加、(iii) エナミンの加水分解によるケトン再生、の３段階の反応から成る。図１にその例を示す。エナミン（**A**）はシクロヘキサノンとピロリジンの脱水縮合により生成する。**A** は(1)3-ブテン-2-オンへの Michael 付加反応により、両性イオンをもつイミニウム中間体（**B**）となる。**B** は分子内電子移動により Michael 付加物（**C**）を与え、これが加水分解されて 1, 5-ジケトン（**D**）が生成する。図１から分かるように、一連の反応後にピロリジンが再生する。すなわち、ピロリジンはエナミンを経由する炭素–炭素結合生成反応の触媒となる。以下の問に答えよ。

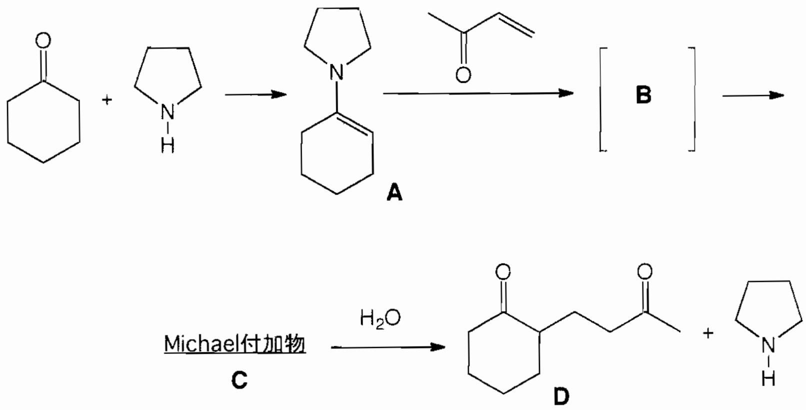


図１　Stork エナミン反応

（ａ）下線部(1)において、エナミン（**A**）の 3-ブテン-2-オンへの Michael 付加反応における遷移状態での電子の移動を、曲がった矢印で描け。

（ｂ）イミニウム中間体（**B**）の構造を描け。

（ｃ）エナミンを形成する２級アミンを、ピロリジンからアミノ酸の一種である(*S*)-プロリンに代えても同様の触媒反応が進行する。この場合のイミニウム中間体（**B'**）は、カルボキシル基がカルボキシラート構造をとることにより負電荷を保持している。(*S*)-プロリンを用いた場合の中間体（**B'**）の構造を描け。なお、プロリンとはピロリジン-2-カルボン酸のことである。

（ｄ）触媒としてピロリジンを用いた場合と(*S*)-プロリンを用いた場合では、生成物である 1, 5-ジケトンの立体構造に異なる結果が得られた。両者の立体構造の違いを説明せよ。

（ｅ）最近では、(*S*)-プロリンを有機触媒として用いたアルドール反応をはじめとする各種の結合生成反応が報告されている。アセトンの自己アルドール反応により得られるα,β–不飽和ケトンの構造を示せ。

問題４

銅に関する以下の問に答えよ。

（ａ） 硫酸銅は水溶液中では完全に電離し、ヘキサアクア銅(II)イオン $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$として存在する。この水溶液に過剰量のアンモニア水を加えると$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$の暗青色の透明な溶液となる。

(a-1) 0.1 M の硫酸銅水溶液の酸解離定数 K_a ($K_a = K[H_2O]$) は、4.5×10^{-8} M である。この溶液の pH の値を求めよ。ただし、Kは式(1)の平衡定数である。

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} [Cu(H_2O)_5(OH)]^{+} + H_3O^{+} \qquad (1)$$

(a-2) $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$の生成においては、$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$にアンモニアが逐次配位し、アンモニアが１つ、２つ、３つ、４つ配位した錯体$[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$、$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$、$[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$、$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$が生成する。それぞれの逐次生成定数は、$K_1 = 1.7 \times 10^4$、$K_2 = 3.9 \times 10^3$、$K_3 = 9.3 \times 10^2$、$K_4 = 1.6 \times 10^2$ である。式(2)の全生成定数β_4と逐次生成定数の関係式を記し、全生成定数β_4の値を求めよ。

$$[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4\,NH_3 \overset{\beta_4}{\rightleftharpoons} [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4\,H_2O \qquad (2)$$

(a-3) 硫酸銅の水溶液に過剰量のアンモニア水を加えても$[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ や$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$は生成しない。その理由を説明せよ。また、硫酸銅から$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$を合成するための方法を書け。

（ｂ） 銅の酸性条件下での Latimer 図を以下に示す。

$$Cu^{2+} \xrightarrow{0.159} Cu^{+} \xrightarrow{0.520} Cu$$

(b-1) $Cu^{2+} \rightarrow Cu$ の標準電位を求めよ。

(b-2) Latimer 図を用いて、Cu^{+}が酸性水溶液中で不均化反応を起こすことを説明せよ。

問題５

以下の問に答えよ。ただし、p, V, T は気体の圧力、体積、温度、U, S, q, w は内部エネルギー、エントロピー、熱、仕事、$C_{p,\mathrm{m}}$, $C_{V,\mathrm{m}}$, R は定圧モル熱容量、定容モル熱容量、気体定数である。また、$C_{p,\mathrm{m}}$, $C_{V,\mathrm{m}}$ は温度に依存せず一定とする。

（ａ）$C_{p,\mathrm{m}}$ と $C_{V,\mathrm{m}}$ の差は次式で与えられる。完全気体の $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}}$ を求めよ。なお V_m はモル体積である。

$$C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p$$

（ｂ）完全気体を V_A, T_A の状態から V_B, T_B の状態へ断熱可逆膨張させたときには、以下の関係式が成り立つことを示せ。ただし $\gamma = C_{p,\mathrm{m}} / C_{V,\mathrm{m}}$ である。

$$T_\mathrm{A} V_\mathrm{A}{}^{\gamma-1} = T_\mathrm{B} V_\mathrm{B}{}^{\gamma-1}$$

（ｃ）1 molの完全気体を作業物質とする以下の可逆サイクルに関する問に答えよ。

（ｉ）状態１から２まで断熱圧縮

（ii）状態２から３まで体積一定で温度と圧力を増加

（iii）状態３から４まで断熱膨張

（iv）状態４から１まで体積一定で温度と圧力が減少

状態１から４の圧力、体積、温度をそれぞれ p_j, V_j, T_j（$j = 1,2,3,4$）とする。

(c-1) 縦軸を T、横軸を S として、このサイクルの概念図を示せ。

(c-2)（i）および（ii）の過程における q, w, ΔU, ΔS を求めよ。

(c-3) このサイクルの効率 ε は、問（ｂ）で示した γ を用いて以下の式で表されることを示せ。ただし V_max, V_min はこのサイクルにおける最大体積と最小体積である。

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{V_\mathrm{min}}{V_\mathrm{max}}\right)^{\gamma-1}$$

問題６

充電・放電が可能な鉛蓄電池は、充電された状態では希硫酸を電解液、二酸化鉛（PbO_2）をカソード、鉛（Pb）をアノードとする構造となっており、標準電位（標準 emf）E° は 2.05 V である。放電により 4 価の鉛、0 価の鉛はいずれも 2 価に変化する。以下の問に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.31\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$ とする。

（ａ）カソードおよびアノードにおける半反応、および全電池反応を示せ。

（ｂ）H_2SO_4 の濃度を c、平均活量係数を $\gamma_{\pm}$ とする。

(b-1)　この電池の 298 K における無電流電池電位（emf）E を、c および $\gamma_{\pm}$ の関数として示せ。ただし、水の活量は 1 と見なせるものとする。

(b-2)　298 K において c が $1.00\ \mathrm{kmol\ m^{-3}}$ のとき E は 1.93 V、c が $3.00\ \mathrm{kmol\ m^{-3}}$ のとき E は 2.02 V であった。それぞれの c における $\gamma_{\pm}$ を求めよ。

（ｃ）鉛蓄電池において、過度の放電により起こる現象が以後の充電・放電性能を悪化させることがある。この現象について説明せよ。

問題７

n 個の π 電子が共役した図１に示す正 n 員環平面分子 ($n = 3, 4, 5, \ldots$) の電子状態を Hückel 法により考察する。ただし、α、β、ε、φ は、各々、クーロン積分、共鳴積分（結合積分）、軌道エネルギー、分子軌道を表すものとする。以下の問に答えよ。

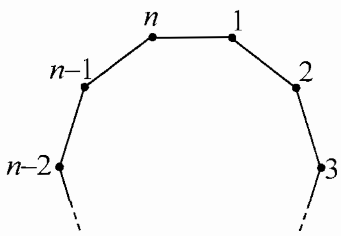


図１　正 n 員環平面分子（一部）の例。各サイトに π 原子軌道 χ_m ($m = 1, 2, \ldots, n$) がある。

（ａ）　$\lambda \equiv (\varepsilon - \alpha)/\beta$ とおき、分子軌道を $\varphi = \sum_{m=1}^{n} c_m \chi_m$ と表すとき、正 n 員環平面分子の永年方程式を示せ。ただし、χ_m は m サイトの π 原子軌道、c_m は係数を表す。

（ｂ）　$c_m = A\exp(\mathrm{i}m\theta)$（$A$ ：規格化定数）とおいて、問（ａ）で求めた永年方程式から、θ と n の関係を与える式を求めよ。

（ｃ）　問（ｂ）の関係式を満たす θ を整数 $k = 0,\ \pm 1,\ \pm 2, \ldots$ および n ($= 3, 4, 5, \ldots$) を用いて表せ。

（ｄ）　k 番目の分子軌道エネルギー ε_k を α、β、n、k を用いて表せ。また、n が偶数の場合（偶数員環）と奇数の場合（奇数員環）について、各々のエネルギー準位図を示し、両者の特徴の違いを説明せよ。

（ｅ）　問（ｄ）で求めたエネルギー準位図より、π 電子の数が $4N, 4N+1, 4N+3$ となる分子より、$4N+2$ となる分子の方が化学的に安定であることを説明せよ。ただし、$N = 1, 2, 3, \ldots$ である。

問題８

（ａ）二項定理

$$(1+x)^n=\sum_{k=0}^{n}{}_nC_k x^k \tag{1}$$

に関する以下の問に答えよ。ここで、$n \geqq k$ はいずれも非負の整数、x は実数である。

(a–1) 式 (1) を、級数展開

$$(1+x)^n=\sum_{k=0}^{n}a_k x^k$$

で表したとき、両辺を m 階微分した係数を比較して二項定理を証明せよ。

(a–2) 式 (1) を用いて、以下の関係式を証明せよ。

$${}_{n+1}C_{k+1}={}_nC_k+{}_nC_{k+1}$$

なお、この関係式はパスカルの三角形と呼ばれ、右図のように、任意の数は右上および左上の数の和となる関係を示している。

$$\begin{array}{ccccccccccc}
 & & & & & 1 & & & & & \\
 & & & & 1 & & 1 & & & & \\
 & & & 1 & & 2 & & 1 & & & \\
 & & 1 & & 3 & & 3 & & 1 & & \\
 & 1 & & 4 & & 6 & & 4 & & 1 & \\
1 & & 5 & & 10 & & 10 & & 5 & & 1
\end{array}$$

（ｂ）$|x|<1$、ならびに α が実数の場合、一般化した二項定理

$$(1+x)^\alpha=\sum_{k=0}^{\infty}\begin{pmatrix}\alpha\\k\end{pmatrix}x^k$$

が成り立つ。ここで、

$$\begin{pmatrix}\alpha\\k\end{pmatrix}=\begin{cases}\dfrac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)\cdots(\alpha-k+1)}{k!} & k\geqq 1\\ 1 & k=0\end{cases}$$

である。例えば、以下の関係式 (2) が成立する。

$$\frac{1}{\sqrt{1-x}}=1+\frac{1}{2}x+\frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}x^2+\frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6}x^3+\cdots \tag{2}$$

以下の問に関して、計算の詳細もあわせて記述せよ。

(b–1) 式 (2) について $x=2/100$ として $\sqrt{2}$ の近似値を小数第６位まで求めよ。

(b–2) $(1+x)^{-1}$ の積分を利用して自然対数 $\log 1.1$ の近似値を小数第６位まで求めよ。