

化学工学 I

以下の7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。また、問題7の間(b)の解答には、専用の答案用紙を使用すること。



問題 1

流通型の触媒反応器により、シクロヘキサンをベンゼンと水素に変換する気相可逆反応を行う。純粋なシクロヘキサンからなる原料ガスを 525 °C に予熱し、100 mol·h⁻¹ の流量で反応器に供給する。各成分の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ (25 °C)、および平均定圧モル熱容量 \bar{C}_p は表1のように与えられる。

以下の間に答えよ。

表 1

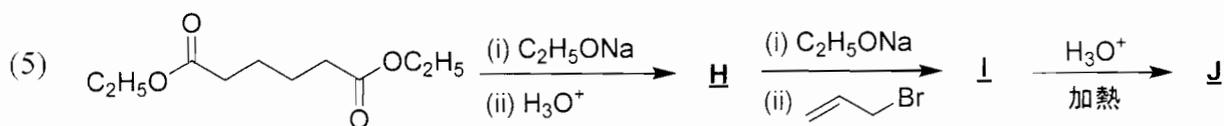
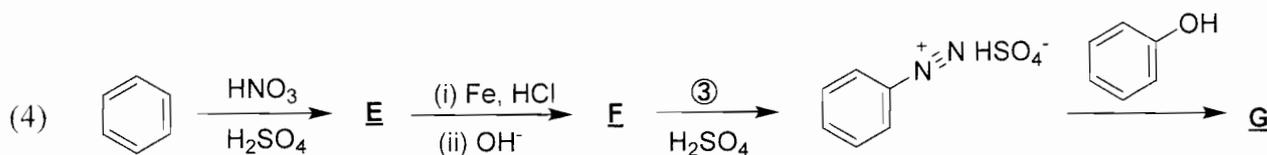
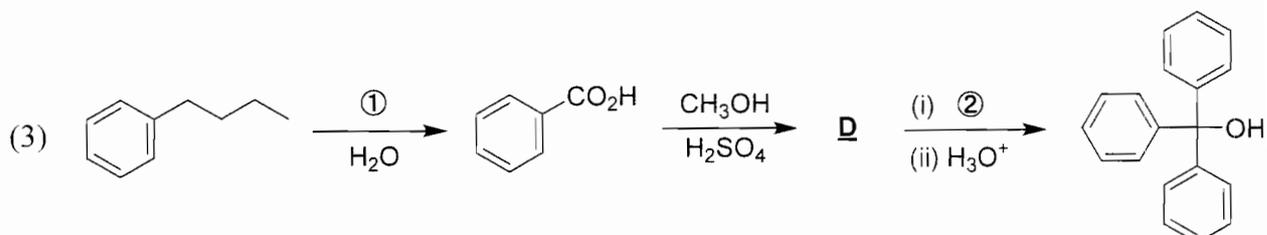
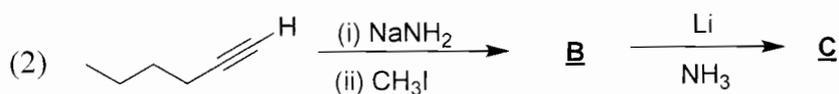
	シクロヘキサン (g)	ベンゼン (g)	H ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ [kJ·mol ⁻¹]	-123.4	82.6	0
\bar{C}_p [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	148.3	109.4	29.0

- (a) 本反応の 25 °C における標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ を求めよ。
- (b) 反応器内温度および出口ガス温度を 525 °C に保って操作する。反応器出口におけるシクロヘキサンの転化率（反応率）は 30 %であった。この場合、反応器に加えた熱量 [J·h⁻¹] を求めよ。
- (c) 本反応において以下の操作を行う。それぞれの場合において、転化率がどのように変化するかを理由とともに定性的に述べよ。
- (c-1) 原料ガスに不活性ガスを加える（反応器内温度および出口ガス濃度は 525 °C に保つ）。
- (c-2) 断熱反応操作を行う（純粋なシクロヘキサンからなる原料ガスを用いる）。

問題 2

以下の問に答えよ。

- (a) 次の (1)–(5) の反応式において、主生成物となる炭素数 6 以上の有機化合物 **A–J** の構造を示せ。立体異性体を含む化合物については、立体構造が分かるように示せ。また、反応に必要な試剤①–③の化学式を示せ。

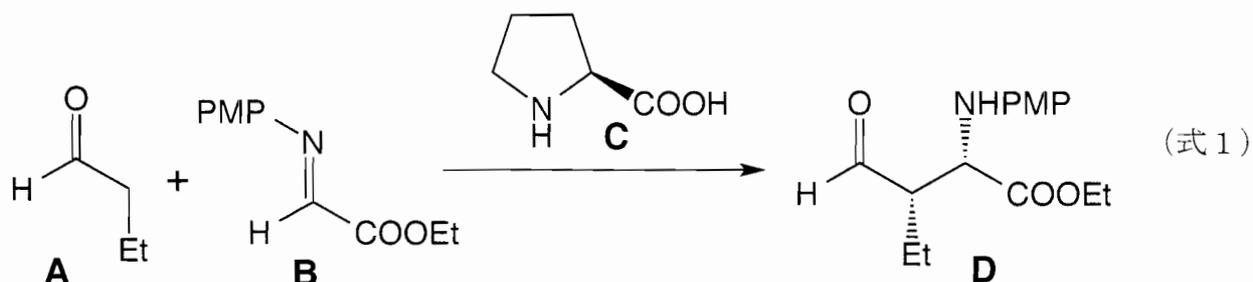


- (b) (*R*)-2-chlorobutane を用いる benzene の Friedel-Crafts 反応を行った。主生成物の構造式を示せ。また、この生成物は光学活性体かラセミ体のいずれであるかを理由とともに記せ。

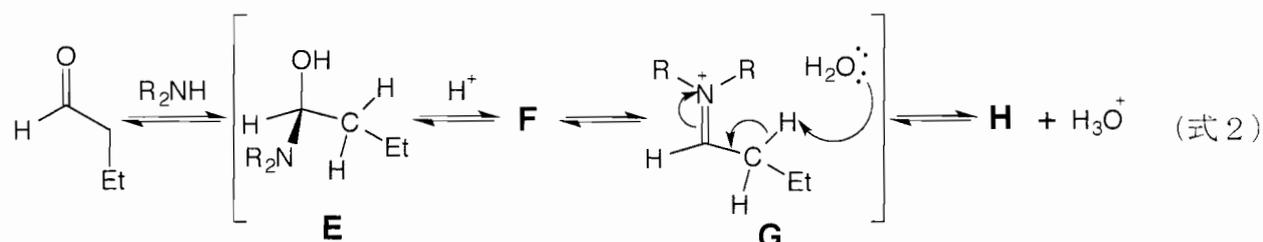
問題 3

Mannich 型反応に関する以下の問に答えよ。

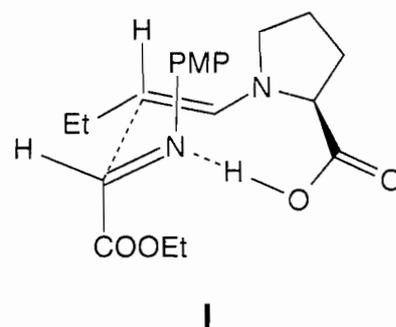
式 1 に示すように、 α 水素をもつカルボニル化合物(A)から生成したエノールと、イミン(B)の反応は Mannich 型反応と呼ばれる。この反応は、アミノ酸の一種である L-proline(C)を触媒として用いており、有機触媒反応という新しい分野を開拓した(式 1 における PMP は *p*-メトキシフェニル基を示す)。



この反応は A と C から多段の反応を経て形成されるエナミン(H)を中間体として進行する。式 2 に示すように、C が A に求核付加した後、窒素から酸素へのプロトン移動によりカルビノールアミン中間体(E)が生成する。続いてプロトン化によりヒドロキシ基が優れた脱離基に変換された F となり、さらに窒素上の非共有電子対の押し込みを経て脱水され、G を生成する。最後に、 α 炭素からプロトンが脱離して H が生成する(式 2 では C を第二級アミンとして R_2NH と表記する)。



次に、H は B のイミン炭素を攻撃する。この際、イミン炭素とカルボニル α 炭素の炭素-炭素結合生成を遷移状態(I)として、最終生成物である(2*S*,3*S*)-体(D)を与える。反応の選択性は、I のように C のカルボン酸とイミン窒素間の水素結合により制御されている。



(次ページにつづく)

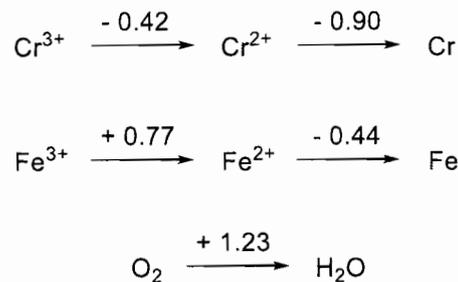
(問題 3 のつづき)

- (a) L-proline の別名をその絶対配置が分かるように IUPAC 名 (体系的命名法) で書け。
- (b) 下線部で説明した **F** から **G** への変換における電子の動きを、曲がった矢印で示せ。式 2 における **E** の構造を参考にする事。
- (c) エナミン(**H**)の構造を描け。L-proline 部位の立体配置も表記すること。
- (d) 遷移状態(**I**)を、新たに生成する炭素-炭素結合を軸とする Newman 投影式で描け。なお、イミン炭素を手前に置き、水素結合も表記すること。PMP はそのままの表記でよい。
- (e) **C** の代わりに、(3*R*,5*R*)-5-methylpyrrolidine-3-carboxylic acid を触媒として用い、式 1 と同様の反応を行うと、生成物は **D** のジアステレオマーである(2*S*,3*R*)-体であった。この(2*S*,3*R*)-体の構造を **D** の表記法にならって描け。

問題4

クロム化合物に関する以下の問に答えよ。

- (a) クロムはクロム鉄鉱 (FeCr_2O_4) として産出される。
- (a-1) クロム鉄鉱に含まれる鉄は2価である。クロムの価数を記せ。
- (a-2) クロム鉄鉱に炭酸ナトリウムを加えて空気下で約 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で反応後、温水を加えると水に不溶の鉄化合物 (Fe_2O_3) とともに、水溶性のクロム化合物 **A** が得られる。化合物 **A** の組成式を記せ。
- (a-3) 化合物 **A** に過剰量の酸を加えたところ、脱水縮合反応が進行して化合物 **B** が得られた。化合物 **B** の組成式を記せ。
- (b) クロムと鉄を含む合金であるステンレス鋼は、室温、空気下で酸化反応が進行し、その表面に金属酸化物 (M_2O_3) を不動態として形成する。以下に示す酸性溶液中におけるクロム、鉄、ならびに酸素の Latimer 図を参考に、表面上でいずれの金属が酸化されやすいか説明せよ。



- (c) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の NH_3 配位子は Cr^{3+} と配位結合し、六配位八面体形錯体を与える。
- (c-1) Cr^{3+} の基底状態における電子配置を記せ。
- (c-2) 配位子場理論に基づき、6個の NH_3 配位子との配位結合に用いられる Cr^{3+} の原子軌道を記せ。
- (c-3) Cr^{3+} の5個のd軌道のうち、 NH_3 配位子との配位結合に用いられるd軌道を記し、その理由を説明せよ。

問題 5

定圧熱容量 C_p と定容熱容量 C_v に関する以下の問に答えよ。系の体積を V 、圧力を p 、温度を T 、内部エネルギーを U とする。

(a) C_p と C_v の相互の関係は、式 (1) で与えられる。

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

式 (1) から出発して式 (2) を導け。

$$C_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

(b) 式 (2) を用いて、完全気体の $C_p - C_v$ が pV/T となることを導け。

(c) 系の膨張率 α と等温圧縮率 κ_T は、それぞれ、式 (3) と式 (4) で与えられる。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4)$$

式 (5) が成り立つことを示せ。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (5)$$

(d) 系が、 $T = 298 \text{ K}$ 、 $p = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の状態にある水（液体）のとき、 $\alpha = 2.6 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 、 $\kappa_T = 4.5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ である。この状態にある水の $C_p - C_v$ の値は、温度、圧力、体積が同じ完全気体の $C_p - C_v$ の何倍になるか。有効数字 2 桁で記せ。

問題 6

金属/金属イオン電極（反応： $M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$ ）をカソード、水素電極（反応： $H^+(aq) + e^- \rightarrow 1/2H_2(g)$ 、水素分子の活量は 1 とする）をアノードとする電池の無電流電池電位（emf）を E 、標準電池電位を E° とする。温度を T 、ファラデー定数を F 、気体定数を R として、以下の問に答えよ。ただし、すべての溶存種について活量は濃度に等しいとしてよい。

(a) 電池の表記法に従ってこの電池を表記せよ。また、この電池の全電池反応を示せ。

(b) ネルンストの式に従って E を表せ。ただし、 M^+ と H^+ の仕込み濃度をそれぞれ $[M^+]_0$ 、 $[H^+]_0$ とする。

(c) この系に、 M^+ と錯体 ML_2^- を形成する分子 L^- の塩を添加した。錯体 ML_2^- は酸化還元反応に関与せず、安定度定数は K である。また、分子 HL の酸解離定数を K_a とする。

(c-1) 錯形成していない M^+ の濃度を $[M^+]_L$ 、 L^- と結合していない H^+ の濃度を $[H^+]_L$ とする。 $[M^+]_L$ と $[H^+]_L$ をそれぞれ $[M^+]_0$ 、 $[H^+]_0$ 、 $[L^-]$ 、 K 、 K_a を用いて表せ。

(c-2) このときの無電流電池電位 E_L を、 $[M^+]_0$ 、 $[H^+]_0$ 、 $[L^-]$ 、 K 、 K_a を含む式で表せ。

(c-3) E と E_L の差 ΔE を用いて K を求める式を導け。

問題 7

図 1 に水分子の形を屈曲型 ($\theta = 90^\circ$) から直線型 ($\theta = 180^\circ$) に変化させたときの分子軌道 (MO) エネルギーの定性的な変化の一部を示す。ただし、 θ は H-O-H の結合角を表し、MO および MO エネルギーは、屈曲型の場合、それぞれ φ_i 、 ε_{φ_i} ($i = 1 - 5$)、直線型の場合、それぞれ ϕ_i 、 ε_{ϕ_i} ($i = 1 - 5$) と表す。なお、屈曲型の電子配置は $(\varphi_1)^2(\varphi_2)^2(\varphi_3)^2(\varphi_4)^2(\varphi_5)^2$ である。この図より、屈曲型から直線型に変化させたときの MO エネルギーの変化をもとに分子の取りうる構造を定性的に予測する規則を Walsh 則とよぶ。これに関して以下の問に答えよ。

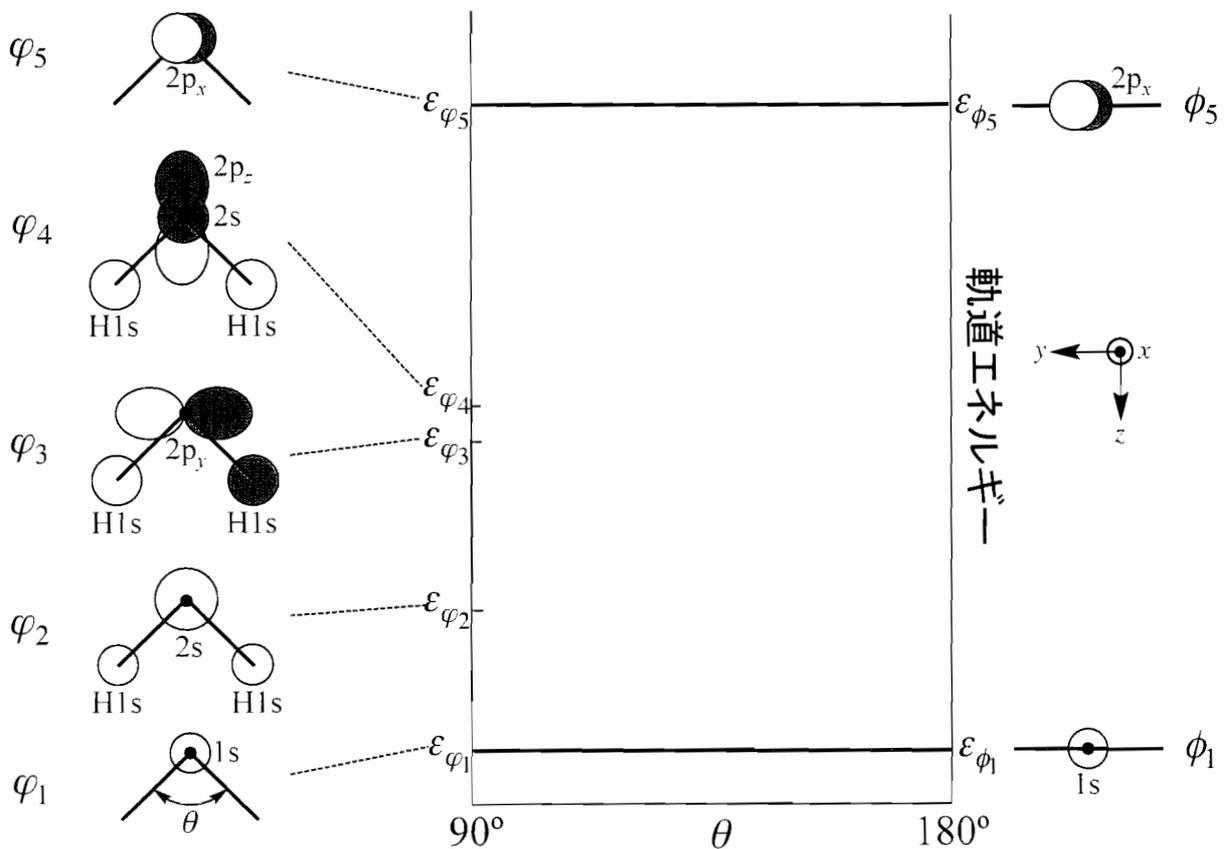


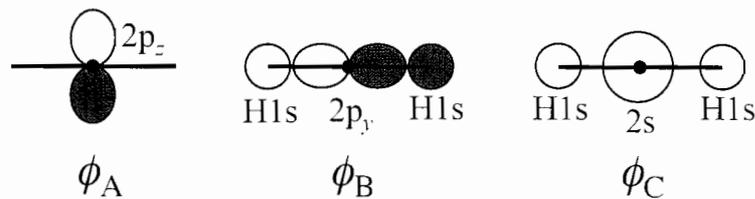
図 1. 水分子の結合角 θ と MO エネルギーの関係。各 MO を構成する原子軌道も示す。

(a) 屈曲型の軌道 φ_5 の MO エネルギーは θ が変わっても変化しない ($\varepsilon_{\varphi_5} = \varepsilon_{\phi_5}$)。この理由を簡単に説明せよ。

(次ページにつづく)

(問題7のつづき)

- (b) 図2に直線型の水分子の残りのMO (ϕ_A , ϕ_B , ϕ_C) を示す。これらのMOエネルギー (ε_{ϕ_A} , ε_{ϕ_B} , ε_{ϕ_C}) の位置を図1の $\theta = 180^\circ$ の軸上に示し、 θ を 90° から 180° まで増大させていったときのMOエネルギーの変化を定性的に図示せよ。なお解答には専用の答案用紙を使用すること。
- (c) 問(b)の θ の増加に伴うMOエネルギー ε_{ϕ_2} の変化の理由を定性的に説明せよ。
- (d) 問(b)の θ の増加に伴うMOエネルギーの変化のうち、水分子が基底状態で屈曲型を持つ最も重要な原因となるMOエネルギーの変化はどれか。またその理由も述べよ。
- (e) 問(d)と同様な考察により、メチレン(CH_2)の一重項の最低エネルギー状態と三重項の最低エネルギー状態の結合角の違いを予測せよ。また、その理由も述べよ。

図2. 直線型水分子のMO (ϕ_A , ϕ_B , ϕ_C)