

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解答用紙を用い、問題番号を明記すること。

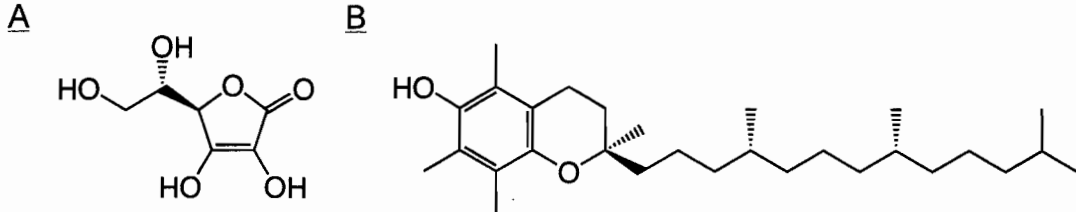
問題 1

大気圧下、263 K の過冷却水 1 kg が、263 K の氷に変化する過程について考える。ここで、大気圧下、273 K における氷の融解熱は $334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ である。また、過冷却水および氷の比熱容量は、それぞれ 4.18 および $2.06 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ であり、温度により変化しないとする。以下の問に答えよ。

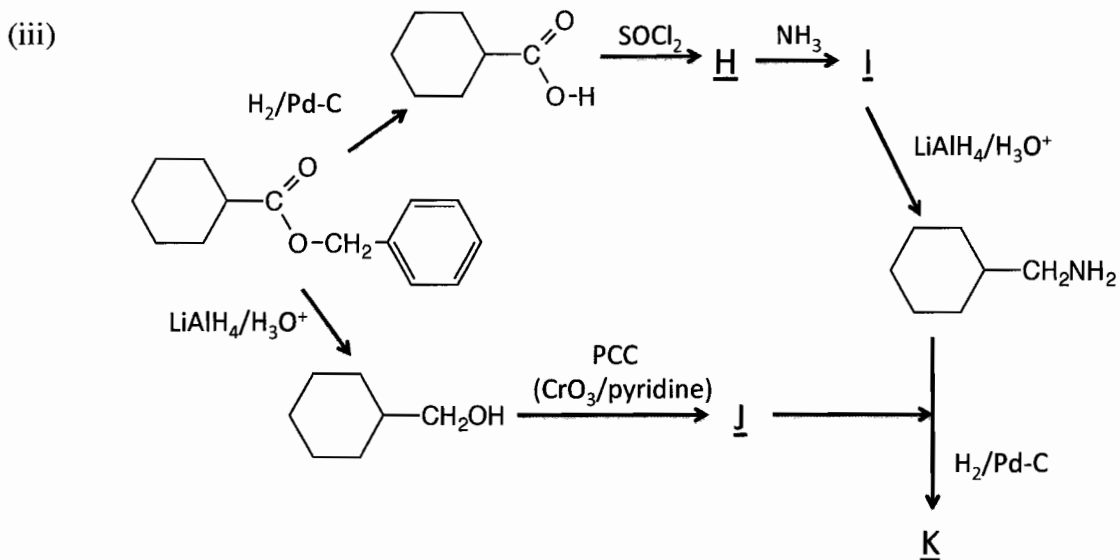
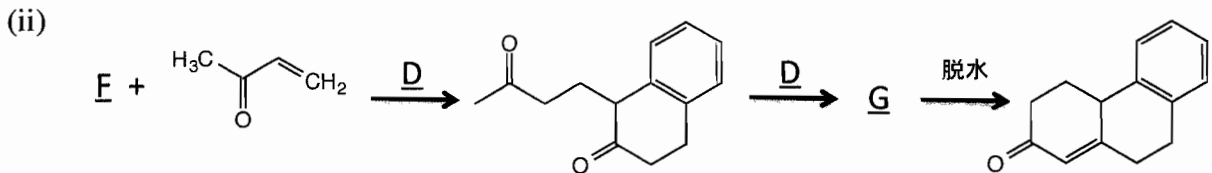
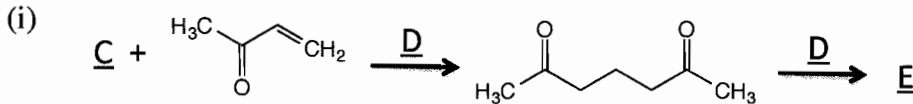
- (a) この過程における系のエンタルピー変化 (ΔH) を求めよ。
- (b) この過程における系のエントロピー変化 (ΔS) を求めよ。
- (c) この過程における外界のエントロピー変化 (ΔS_{sur}) を求めよ。
- (d) この過程が自発的变化であるか否か理由を付して説明せよ。
- (e) この過程は、系に振動を加えると著しく促進される。その理由を定性的に説明せよ。

問題2

- (a) ビタミンCとビタミンEはいずれも抗酸化作用を示すが、ビタミンCは水溶性であり、ビタミンEは脂溶性である。以下に示す **A** と **B** のうち、どちらがビタミンCで、どちらがビタミンEであるのかを、その理由とともに説明せよ。



- (b) tri(*n*-butyl)amine は存在するが、tri(*tert*-butyl)amine は存在しない。その理由を説明せよ。
- (c) 次の3種類の化合物を塩基性の強い順に並べよ。
aniline、1-hexylamine、pyrrole
- (d) 以下の(i)と(ii)に示す3種類の化合物を、それぞれ酸性の強い順に並べよ。
(i) CH₃COOH、ClCH₂COOH、CF₃COOH
(ii) *p*-methoxyphenol、*p*-nitrophenol、phenol
- (e) 以下の反応式(i)-(iii)に示した **C-K** に該当する化合物あるいは試薬を示せ。



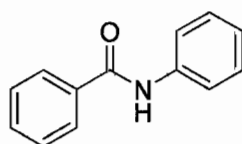
問題 3

芳香族化合物に関する以下の問に答えよ。

(a) benzene を過剰量の重水素化硫酸 (D_2SO_4) で処理すると、最終的にはすべての水素が重水素に置換された重水素置換ベンゼン (C_6D_6) が得られる。 C_6H_6 から第一段階の置換生成物である C_6H_5D への反応について、その中間体の構造を示して反応機構を説明せよ。

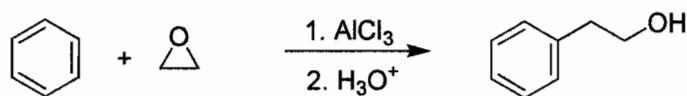
(b) benzene を出発原料として octylbenzene を選択的に合成する方法を、必要な C_8 化合物と試薬を示して説明せよ。

(c) *N*-phenylbenzamide の塩素化反応で得られる主生成物の構造を示し、その理由を説明せよ。



N-phenylbenzamide

(d) benzene と ethylene oxide は $AlCl_3$ の存在下、Friedel-Crafts アルキル化反応により 2-phenylethanol を与える。



上記の反応において ethylene oxide の代わりに 1,1-dimethylethylene oxide を用いた場合についてその反応機構を説明し、主生成物の構造と化合物名を示せ。

(e) toluene の求電子置換反応による臭素化では、3,5-dibromotoluene を合成することができない。しかし、*p*-methylaniline を出発物質として何段階かを経ることで合成することができる。その方法を反応式と必要な試薬を示して説明せよ。

問題4

(a) 原子半径に関する以下の問に答えよ。

- (a-1) リン、硫黄、塩素の 3p 軌道の電子に対する有効核電荷を算出せよ。ただし、Slater 則に基づき、電子 1 個あたりの寄与については、3s 軌道と 3p 軌道では 0.35、2s 軌道と 2p 軌道では 0.85、1s 軌道では 1.00 の値を用いて遮へい定数を計算すること。
- (a-2) 有効核電荷をもとにして予想されるリン、硫黄、塩素の原子半径の順序を記し、その理由を説明せよ。
- (a-3) ジルコニウムとハフニウムの基底状態電子配置を以下に示す。ジルコニウムとハフニウムの原子半径がほぼ同じとなる理由を説明せよ。ただし、[Kr], [Xe] はそれぞれクリプトン、キセノンの基底状態電子配置を表す。
- Zr: [Kr](4d)²(5s)² Hf: [Xe](4f)¹⁴(5d)²(6s)²

(b) BrF₃ に関する以下の問に答えよ。

- (b-1) VSEPR (原子価殻電子対反発) モデルに基づき BrF₃ の最安定構造を図示せよ。また、その理由を説明せよ。
- (b-2) BrF₃ は BrF の不均化によって生じる。不均化の化学反応式を記し、この反応における Br の酸化数変化を述べよ。
- (b-3) BrF₃ は SiO₂ のフッ素化剤として作用し SiF₄ を与える。この化学反応式を記せ。また、反応における酸化される元素、還元される元素のそれぞれの酸化数変化を述べよ。ただし、この反応において臭素の酸化物は生成しないとす。

(c) 二ハロゲン化物が関与する錯形成について以下の問に答えよ。

- (c-1) Br₂ とアセトンを混合して得られる錯体の構造を図示し、どちらがルイス酸として作用しているか記せ。
- (c-2) I₂ と I⁻ の反応から三ヨウ化物イオン (I₃⁻) が生成する。I₃⁻ の構造を図示し、その構造をとる理由を説明せよ。

問題5

以下の問に答えよ。ただし、 p , V , T は圧力、体積、温度、 H , G はエンタルピー、Gibbs エネルギー、 q_h , w は高温熱源から系に与えられる熱、仕事、 $C_{p,m}$, $C_{v,m}$, R は定圧モル熱容量、定容モル熱容量、気体定数を表す。また、 $C_{p,m}$, $C_{v,m}$ は温度に依存せず一定とする。

(a) 以下の式を証明せよ。

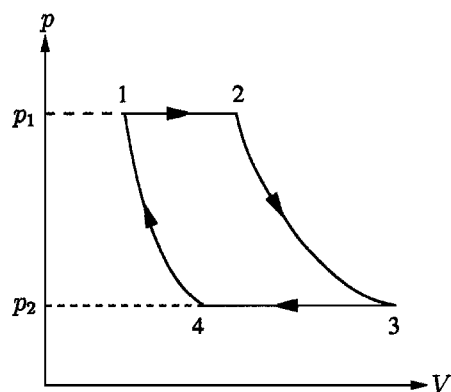
(a-1)

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

(a-2)

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right)_p = H$$

(b) 1 mol の完全気体を作業物質とした、可逆サイクルを下図に示す。状態1から2および状態3から4はそれぞれ圧力 p_1 , p_2 一定の定圧過程、状態2から3は断熱膨張、状態4から1は断熱圧縮である。



(b-1) このサイクルの w と q_h を、状態1から4までの温度 T_i ($i = 1, 2, 3, 4$) および $C_{p,m}$ を用いてそれぞれ表せ。

(b-2) このサイクルの効率 ε を p_1 , p_2 , γ を用いて表せ。ただし、 $\gamma = C_{p,m} / C_{v,m}$ である。

問題6

正三角形構造のシクロプロペニルのカチオン ($C_3H_3^+$)、中性ラジカル ($C_3H_3^\cdot$)、アニオン ($C_3H_3^-$) について、Hückel 法を用いて考える。以下の問に答えよ。ただし、クーロン積分を α 、結合積分 (共鳴積分) を β と表す。

- (a) Hückel 行列式 (永年方程式) を示し、分子軌道エネルギーを求めよ。
- (b) シクロプロペニルのカチオン、中性ラジカル、アニオンについて全 π 電子エネルギーと非局在化エネルギーを求めよ。ただし、エチレンの全 π 電子エネルギーは、 $2\alpha + 2\beta$ である。
- (c) 各炭素上の分子面に垂直な $2p$ 原子軌道を $\{\chi_a, \chi_b, \chi_c\}$ とすると、3つの π 分子軌道は、

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_a + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_b + \frac{1}{\sqrt{3}}\chi_c$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_a - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_c$$

$$\varphi_3 = (A)\chi_a + (B)\chi_b + (C)\chi_c$$

で与えられ、 φ_2 と φ_3 は縮重している。上式の **A**, **B**, **C** の値を求めよ。ただし、各軌道は規格直交化されているものとする。

- (d) シクロプロペニルのカチオン、中性ラジカル、アニオンの各炭素原子上の π 電子密度を上記の分子軌道を用いて算出せよ。計算過程も示せ。

問題 7

燃料電池に関する以下の問に答えよ。ただし、ファラデー定数 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ 、温度を 298 K とする。表の熱力学データも参考にせよ。ただし、 $\Delta_f G^\circ$ は標準生成 Gibbs エネルギー、 S_m° は標準モルエントロピーである。

	$\Delta_f G^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	130.684
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.138
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394.36	213.74
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.13	69.91
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-166.27	126.8

(a) アノードに $\text{H}_2(\text{g})$ 、カソードに $\text{O}_2(\text{g})$ を供給する燃料電池を考える。

(a-1) 標準起電力 E° を求めよ。

(a-2) E° の温度依存性を示す係数 $\frac{dE^\circ}{dT}$ を求めよ。

(b) アノードに $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ 、カソードに $\text{O}_2(\text{g})$ を供給し、 CH_3OH が完全に酸化される燃料電池を考える。

(b-1) 全反応を示せ。

(b-2) この反応において移動する電子数を求めよ。

(b-3) 標準起電力 E° を求めよ。