

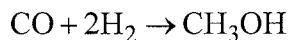


化学工学 I

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

流通型反応器により、一酸化炭素と水素を原料とするメタノール合成を行う。



プロセスの概略を下図に示す。このプロセスでは、反応器出口ガスを凝縮器に入れることにより、生成したメタノールを回収し、未反応ガスを循環させる。原料ガスには不純物としてメタンが含まれている。メタンは不活性であり、循環ガスに含まれたまま反応系内に蓄積してしまう。そのため、出口ガスの一部をバージすることによりメタンの蓄積を防いでいる。

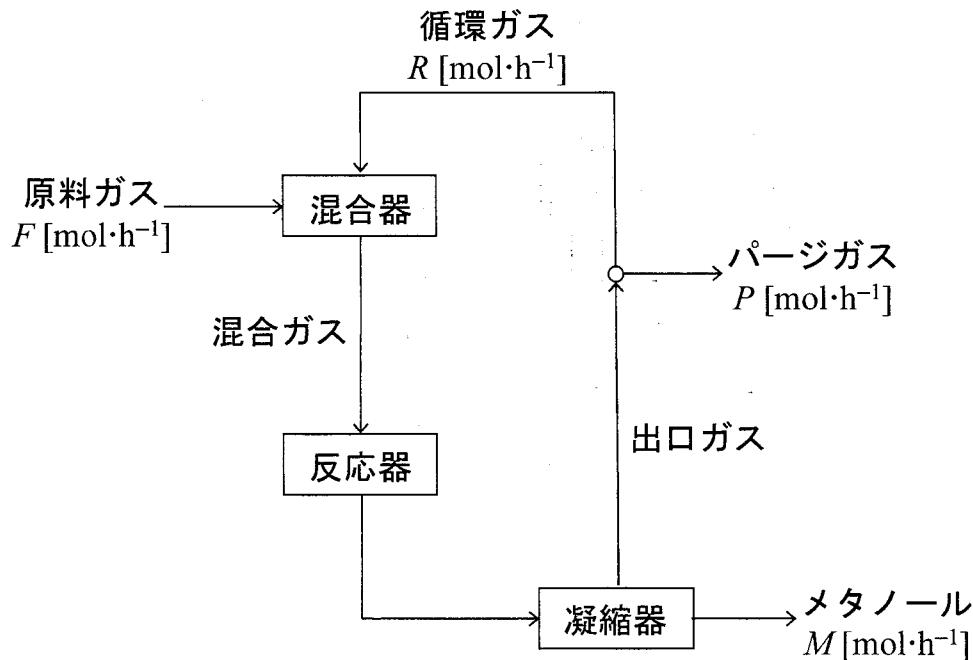


図 メタノール合成プロセス

(次ページにつづく)

(問題1のつづき)

原料ガスに含まれる CO、H₂、CH₄のモル分率は、それぞれ 0.33、0.66、0.01 であり、原料ガスの流量は $F [\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}]$ である。原料ガスは循環ガスと混合され、混合ガスとして反応器へ導入される。なお、本反応器では他の反応は進行しない。また、凝縮器を出た出口ガスにメタノールは含まれず、凝縮したメタノールに原料ガスは溶解しない。

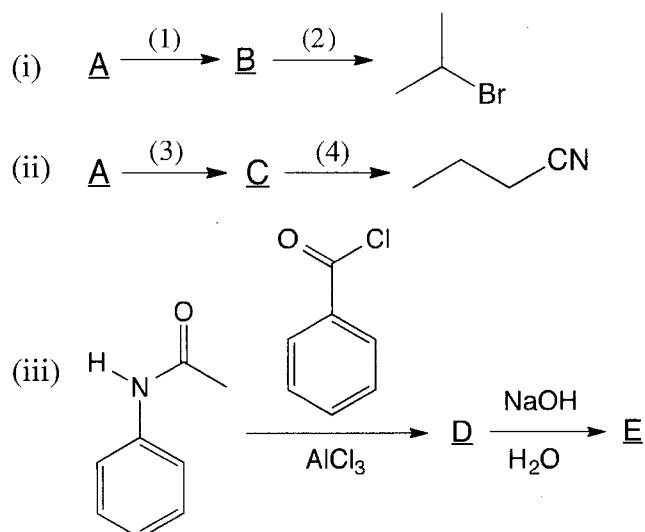
以下の間に答えよ。

- (a) メタノール生成速度を $M [\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}]$ 、バージガス流量を $P [\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}]$ 、バージガス中の CO のモル分率を y とする。プロセス全体における CO および CH₄ の物質収支式を示せ。
- (b) 原料ガス流量を 100 mol·h⁻¹ として、メタノールを 30 mol·h⁻¹ の生成速度で製造する。問 (a) の物質収支式に基づき、バージガス流量 $P [\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}]$ を求めよ。
- (c) 問 (b) の操作を行う場合に、混合ガス中の CH₄ のモル分率を 0.05 に保ちたい。原料ガス、循環ガスおよび混合ガスにおける CH₄ の物質収支より、循環ガス流量 $R [\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}]$ を求めよ。
- (d) 問 (c) の条件で操作を行う場合、本反応器における CO の一回通過転化率（反応器を通過する際の転化率） $x [\%]$ を小数点第一位まで求めよ。
- (e) 問 (c) の条件で操作を行う場合、本プロセスにおける CO の転化率 $X [\%]$ を小数点第一位まで求めよ。

問題2

以下の間に答えよ。

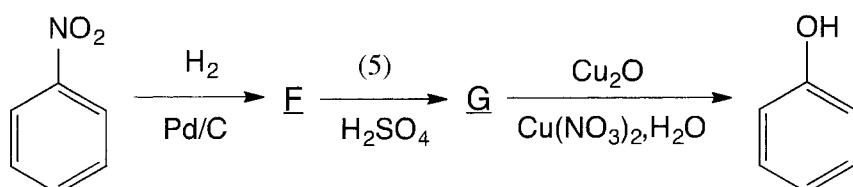
- (a) Propanal は塩基の存在下で自己アルドール縮合したが、Benzaldehyde は自己アルドール縮合しなかった。この理由を述べよ。
- (b) 2-Methyl-2-pentanol と 2-Methyl-3-pentanol とをそれぞれ希硫酸存在下に加熱すると、どちらの場合も 2-Methyl-2-pentene が主生成物として得られた。しかし、2-Methyl-2-pentanol の方が速やかに反応が進行した。この理由を述べよ。
- (c) 2,5-Hexanedione の分子内アルドール縮合では、2種類の生成物が得られると予想できる。しかし実験の結果、3-Methyl-2-cyclopentenone のみが得られた。この理由を反応機構を示して説明せよ。
- (d) 次の各2段階の反応式(i)～(iii)のA～Eに該当する有機化合物を示せ。また、(1)～(4)に適した試薬を示せ。



- (e) Benzene を $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ で処理すると Nitrobenzene が生成した。

(e-1) Benzene のニトロ化の反応機構を示せ。

(e-2) Nitrobenzene を原料に用い3段階で Phenol を合成する下記の反応において、中間に生成する2種類の Benzene 誘導体 F と G に該当する有機化合物を示せ。また、(5)に適した試薬を示せ。



問題3

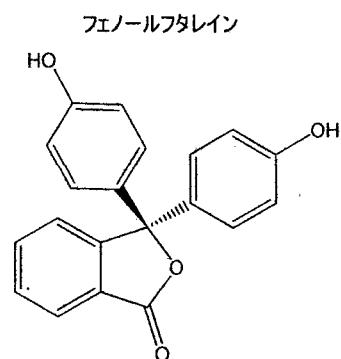
以下の間に答えよ。

- (a) 次の3つの化合物を酸性度の高い順から記せ。また、その順になることを共鳴構造式を示して説明せよ。

安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸

- (b) フェノールフタレンは塩基と反応し、桃色を呈する。

これは、ラクトン環が開いて、1つのフェノールがキノン型になり、隣接炭素との間で二重結合が形成され、ベンゼン環と共に役することによって、長波長の光を吸収するためである。上記反応における電子移動を曲がった矢印を使って示せ。



- (c) ヒドロキシ安息香酸は3つの構造異性体をもつ。

(c-1) 最も酸性度が高い構造異性体の構造式を示し、その理由も述べよ。

(c-2) *o*-ヒドロキシ安息香酸は他の構造異性体よりも融点が低い。その理由を述べよ。

- (d) *o*-ヒドロキシ安息香酸を酸触媒存在下で無水酢酸によってアセチル化すると、鎮痛剤として用いられているアセチルサリチル酸が合成される。

(d-1) この反応式を書け。

(d-2) 上記反応における電子移動を曲がった矢印を使って示せ。

問題 4

八面体錯体に関する以下の間に答えよ。

(a) 八面体錯体の配位子場理論について考える。

(a-1) 六つのσ供与性配位子を有する典型的な八面体錯体の分子軌道エネルギー準位図を右図に示す。配位子場分裂パラメータ Δ_0 は図のどの準位間のエネルギー差か述べよ。

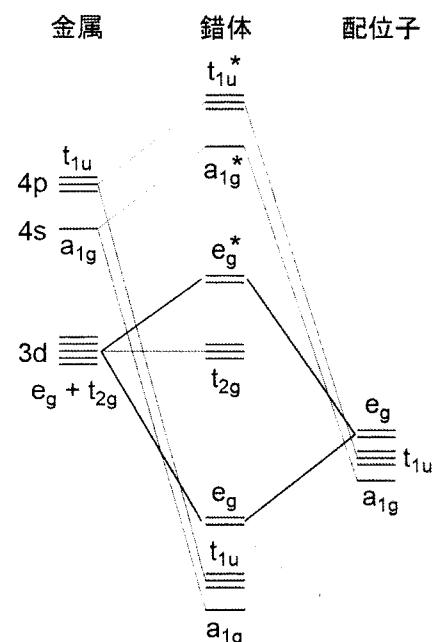
(a-2) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (A)、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (B) の d-d 遷移の極大吸収波長は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (C) に比べて長波長側、短波長側のいずれにシフトするか、それぞれ記せ。またその理由を、金属と配位子との間に生じる π 結合を考慮して、分子軌道エネルギー準位図を用いて説明せよ。

(b) FeCl_3 とエチレンジアミン(en)の反応により $[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ (D) が生成する。

(b-1) $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{3+}$ の A および Δ 異性体の構造を立体化学がわかるように書け。

(b-2) スピンだけからなる磁気モーメントの計算値は $\mu = 2[S(S+1)]^{1/2}\mu_B$ で与えられる。3 個の鉄錯体において、高スピンの場合、ならびに低スピンの場合の μ の値を μ_B を用いて記せ。ただし、S は全スピン量子数、 μ_B はボア磁子である。

(b-3) 錯体 D は低スピン錯体であり、その磁気モーメントの実測値は $2.45\mu_B$ である。磁気モーメントの実測値がスピンだけからなる磁気モーメントの計算値とは異なる理由を説明せよ。



問題5

内部エネルギー $U = U(V, S)$ を図のように、 V 、 S 、 U を直交軸とする3次元空間の曲面で表す。この曲面上のある点 A ($U_A = U(V, S)$)において、 SU 面、 VU 面に対して平行な2本の接線が、それぞれ VU 面、 SU 面と交わる点を点 B、D とし、また接平面が U 軸を切る点を点 C とする。ただし、 S 、 V 、 T 、 p はそれぞれエントロピー、体積、温度、圧力を表す。以下の間に答えよ。

(a) 次式を証明せよ。

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

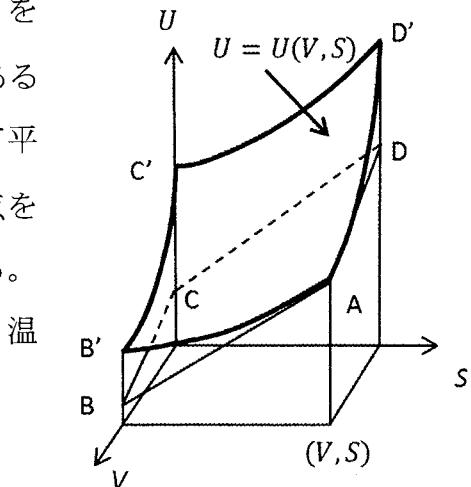


図. 内部エネルギー曲面とその接平面

(b) 点 B、C、D の内部エネルギー U_B 、 U_C 、 U_D を、点 A における状態量で表せ。

(c) α 相と β 相の物質が共存し、平衡になっている状態を考える。ただし、物質すべてが α 相のときは体積 V_1 、エントロピー S_1 および内部エネルギー $U_1 = U_\alpha(V_1, S_1)$ とし、同様に物質すべてが β 相のときは、それぞれ V_2 、 S_2 、 $U_2 = U_\beta(V_2, S_2)$ とする。

- (c-1) 全モル数 N のうちモル数 n_α が α 相、 n_β が β 相のとき、全体の体積とエントロピーおよび内部エネルギーを求めよ。
- (c-2) (c-1) のとき、全体の内部エネルギーがどのような点で表されるか、幾何学的に説明せよ。
- (c-3) α 相と β 相が平衡を保つための条件を、幾何学的に説明せよ。

問題6

水素原子の基底状態について考える。原子核は原点に固定しているとする。下記では原子単位系 ($m = e = \hbar = 1 \text{ a.u.}$) を用い、原子核からの電子の距離を r とする。ただし、 m は電子の質量、 e は電気素量、 \hbar は Planck の定数を 2π で割ったものである。また、

$$\int_0^\infty r^n \exp(-\alpha r) dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

を用いてよい。

(a) 基底状態の波動関数の形として、 $\psi = A \exp(-\zeta r)$ を考える。規格化定数 A を ζ を用いて表せ。

(b) 問 (a) の波動関数を用いた水素原子のエネルギー $E = \int \psi H \psi dv$ を ζ を用いて表せ。

ここで、 dv は微小体積素片を表す。水素原子のハミルトニアンは、

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}$$

で表される。また、 ∇^2 の極座標表示は、

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

である。

(c) 変分法を用いて、水素原子の基底状態のエネルギーと波動関数を求める。問 (b) で求めたエネルギーの極小条件から ζ を求め、基底状態の波動関数とエネルギーを求めよ。また、Bohr 半径を求めよ。

(d) 半径 a の球の中に電子を閉じ込めた水素原子モデルを古典力学で考える。このとき、電子の原子核からの距離(r)と運動量(p)の不確定性関係 $\Delta r \Delta p \geq 1$ を用いて、問 (c) で求めた水素原子の基底状態のエネルギーと Bohr 半径を再現できることを示せ。

問題7

以下の間に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、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。 a は活量を表す。

(a) 塩酸水溶液中で銀電極をアノード、白金電極をカソードとし、十分な電流を流して銀一塩化銀電極を作製した。この電極の断面の概略図を描け。

(b) 銀一塩化銀電極（カソード）を漬けた塩酸水溶液と、銀電極（アノード）を漬けた硝酸銀水溶液 ($a_{\text{Ag}^+} = 1.0$) を塩橋で接続した電池（標準起電力 $E^\circ = -0.58 \text{ V}$ ）を作製した。

(b-1) 電池の表記法に従ってこの電池を表記せよ。

(b-2) この電池の起電力 E が -0.50 V であるとき、塩酸水溶液中の a_{Cl^-} を求めよ。

(c) 塩化銀の溶解度積 K_s を求めよ。

(d) 塩化銀を含む水溶液に硝酸カリウム $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ を溶解させた場合の塩化銀の溶解度 s を求めよ。ただし、この溶液ではデバイ一ヒュッケルの極限法則が適用できるものとする。