

化 学 I

以下の6問題の中から5問題を選び、問題ごとに別々の解答用紙に答えよ。
解答用紙に問題番号を明記すること。

問題 1

以下の問に答えよ。ただし、 p , V , T は圧力、体積、温度、 U , S , G は内部エネルギー、エントロピー、Gibbs エネルギー、 R は気体定数を表す。

(a) $dU = TdS - pdV$ から式(1)を導け。

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\} dV \quad (1)$$

(b) エントロピーが状態関数であることから出発して、式(1)から式(2)を導け。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (2)$$

(c) Maxwell の関係式から式(2)を導け。

(d) 完全気体では、式(3)が成り立つことを示せ。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (3)$$

(e) 式(4)に示す van der Waals の状態方程式に従う 1 mol の気体を、温度一定で体積 V_1 から V_2 まで可逆的に変化させた場合の ΔU および ΔG を求めよ。

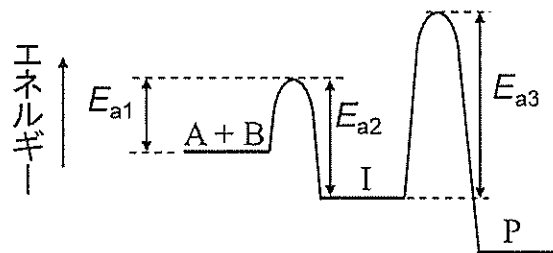
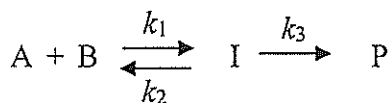
$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (4)$$

ここで a および b は定数である。

問題 2

反応速度に関する以下の問に答えよ。ただし、気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。

反応物 A および B が常に一定濃度となるように供給される流通型反応容器内で、下図のようなエネルギー関係で表される次の反応が進行する。



ただし、 k_1, k_2, k_3 は各反応素過程の速度定数であり、反応温度 T において、それぞれの素過程の活性化エネルギーを用いた次式で表されるとする。

$$k_i = v_i \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right), \quad i=1,2,3$$

さらに、各 v_i は反応温度に依存せず、 $v_2 = v_3$ が成り立つものとする。

(a) $E_{a1} = 10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a2} = 15.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{a3} = 25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、中間体 I から生成物 P を生じる素過程が律速段階となつて、その前の正反応と逆反応は化学平衡に達しているとみなすことができる場合を考える。このとき生成物 P の生成速度 v は、その平衡定数 $K (=k_1/k_2)$ を用いて表せる。

(a-1) 生成物 P の生成速度 v を、供給される反応物 A および B の濃度 c_A, c_B と速度定数 k_1, k_2, k_3 を用いて表せ。

(a-2) 反応温度 400 K および 600 K における平衡定数の比 $\frac{K(600 \text{ K})}{K(400 \text{ K})}$ を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。

(a-3) 反応温度 400 K および 600 K における生成物 P の生成速度の比 $\frac{v(600 \text{ K})}{v(400 \text{ K})}$ を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。

(次ページにつづく)

（問題2のつづき）

(b) 反応容器内に触媒を加え、活性化エネルギー E_{a3} のみを 8.0 kJ mol^{-1} に減少させた(E_{a1} , E_{a2} の値、および各 v_i の値は変化しないものとする)。この場合には反応の律速段階が変わるため、反応物と中間体との間に化学平衡が成り立つとはみなせない。

(b-1) 反応が定常状態に達しているとき、中間体 I の濃度 c_I は一定となる。生成物 P の生成速度 v を、供給される反応物の濃度 c_A , c_B と速度定数 k_1 , k_2 , k_3 を用いて表す式を導け。

(b-2) 反応温度 400 K および 600 K における速度定数の比 $\frac{k_2(400 \text{ K})}{k_3(400 \text{ K})}$ および $\frac{k_2(600 \text{ K})}{k_3(600 \text{ K})}$ を計算し、それぞれ有効数字 2 桁で答えよ。

(b-3) 反応温度 400 K および 600 K における生成物 P の生成速度の比 $\frac{v(600 \text{ K})}{v(400 \text{ K})}$ を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。

(b-4) (b-3)で得られる値は(a-3)で得られる値より小さい。生成物 P の生成速度を決める律速段階の違いに注目し、温度依存性が小さくなる理由について述べよ。

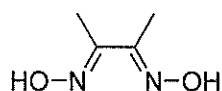
問題 3

以下の問に答えよ。

(a) 洋白は銅と亜鉛とニッケルから成る合金である。

(a-1) 洋白の硝酸溶液から銅を選択的に沈殿分離させる方法を記せ。

(a-2) 洋白の硝酸溶液から銅を除いた溶液中に、ジメチルグリオキシムのエタノール溶液を加え、さらにアンモニア水を加えて pH 9 程度の弱塩基性とするこゝで、ニッケル錯体を赤色沈殿として得た。得られたニッケル錯体の立体構造を記せ。



ジメチルグリオキシム

(b) CrCl_3 はテトラヒドロフラン (THF) に不溶である。少量の亜鉛存在下に、 CrCl_3 を THF 中で加熱すると $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ が得られる。

(b-1) 少量の亜鉛が $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ の生成に必要な理由を記せ。

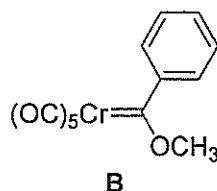
(b-2) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ の可能な立体構造をすべて記し、それぞれ立体構造がわかるように命名せよ。

(c) クロムカルボニル錯体 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ について考える。

(c-1) $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ と $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ の赤外吸収スペクトルにおける CO の伸縮振動は、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ の CO の伸縮振動に比べ、それぞれ高波数側あるいは低波数側のいずれにシフトするかを記せ。また、その理由を説明せよ。

(c-2) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ をベンゼン中で加熱した結果、 $\text{CrC}_9\text{H}_6\text{O}_3$ の組成をもつ錯体 **A** が得られた。この錯体 **A** の立体構造を記せ。

(c-3) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ からカルベン錯体 **B** を合成する反応式を記せ。

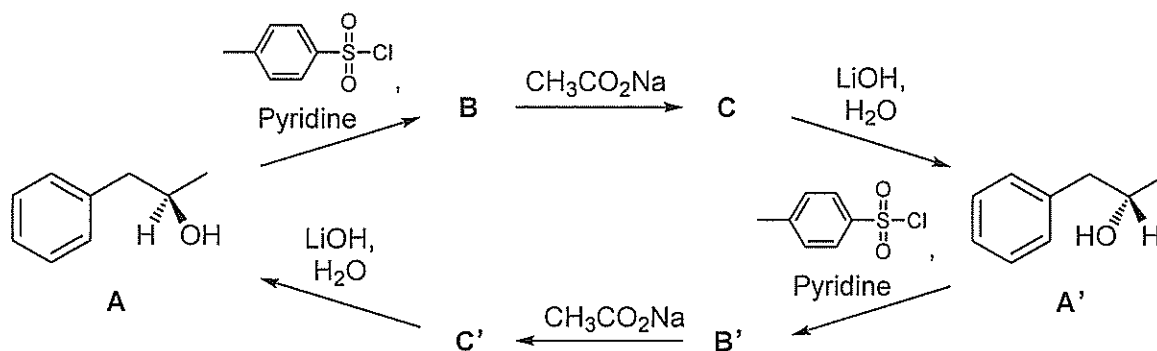


(c-4) カルベン錯体 **B** と BBr_3 の反応により得られる錯体 **C** の立体構造を記せ。

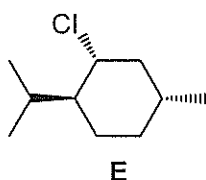
問題 4

有機化合物の反応と立体構造に関する以下の間に答えよ。

- (a) 鏡像異性体 **A** と **A'** は下記の Walden サイクルによって相互に変換できる。
 なお化合物 **B** と **B'** および化合物 **C** と **C'** も鏡像異性体の関係にある。



- (a-1) 化合物 **B** と **C** の構造式を立体化学がわかるように書け。
 (a-2) 化合物 **B** から化合物 **C** を合成する反応の遷移状態の構造を立体化学がわかるように書け。
 (a-3) 化合物 **A** はオキサシクロプロパン環をもつ化合物 **D** の LiAlH_4 による三員環の開環反応によって得られる。化合物 **D** の構造式を立体化学がわかるように書け。
 (b) 化合物 **E** は脱離反応によってアルケンを合成する。

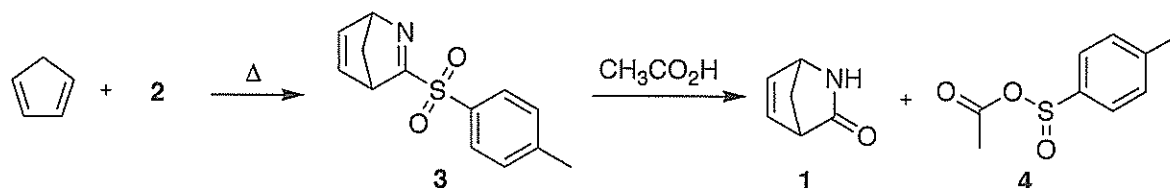


- (b-1) 化合物 **E** をナトリウムエトキシドとともにエタノール中で加熱すると化合物 **F** が単一の生成物として得られた。化合物 **F** の構造を立体化学がわかるように書け。また、この反応の機構をシクロヘキサンの立体配座がわかるように書け。
 (b-2) 化合物 **E** をエタノール中で加熱すると化合物 **F** とともにその異性体も生成した。異性体の構造を立体化学がわかるように書け。また、この反応の機構を書け。

問題 5

2-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-one (1) に関する以下の問に答えよ。

(a) 化合物 1 の合成を考える。

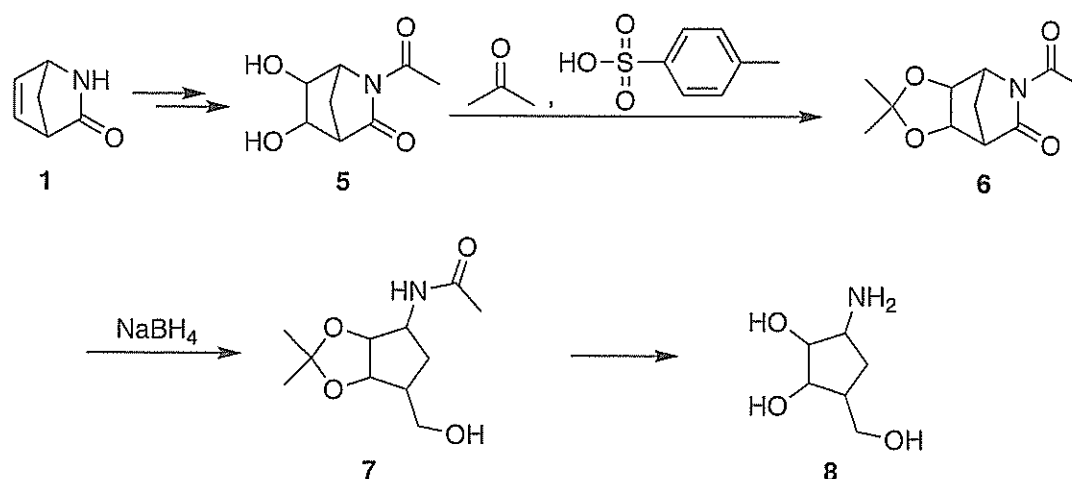


(a-1) 化合物 1 はラセミ体として得られる。各エナンチオマーの構造式を立体化学がわかるように書け。

(a-2) 1,3-cyclopentadiene と化合物 2 の[4+2]環化付加反応により、化合物 3 が得られる。化合物 2 の構造式を書け。

(a-3) 化合物 3 と酢酸の反応により、化合物 1 と化合物 4 が得られる。この反応の機構を書け。

(b) 化合物 1 を出発物質とした反応を考える。



(b-1) 化合物 5 から化合物 6 を与える反応の機構を書け。

(b-2) 化合物 6 から化合物 7 を与える反応では、2つのアミド結合のうち環内アミド結合が選択的に反応する。その理由を説明せよ。

(b-3) 化合物 7 から化合物 8 を得るために必要な反応剤を書け。

問題 6

石炭を乾留して製造するコークスは、炭素と水素を含む燃料であり、灰分（不燃性の鉱物質）と水分を不純物として含んでいる。

いま、灰分 15.4 wt %、水分 4.5 wt %を含むコークスを燃焼炉において空気により全て燃焼させた。乾燥（水を含まない）基準の燃焼ガスの組成は、 CO_2 : 15.9 mol %、 CO : 0.2 mol %、 O_2 : 4.6 mol %、 N_2 : 79.3 mol %であった。供給空気に水分は含まれない。なお、空気の組成は、 N_2 : 79.0 mol %、 O_2 : 21.0 mol %であり、 N_2 は不活性とする。

乾燥基準の燃焼ガスが 100 kmol であるとして、以下の問に答えよ。数値は小数点以下第一位まで求めること。

- (a) 空気として供給された O_2 量 [kmol] を求めよ。
- (b) 供給された O_2 のうち、コークス中の水素の燃焼に使われた O_2 量 [kmol] を求めよ。
- (c) コークス中の炭素を完全燃焼させるために必要な O_2 量 [kmol] を求めよ。
- (d) 供給空気の過剰空気率 [%] を求めよ。
- (e) コークス中の炭素の含有率 [wt %] を求めよ。