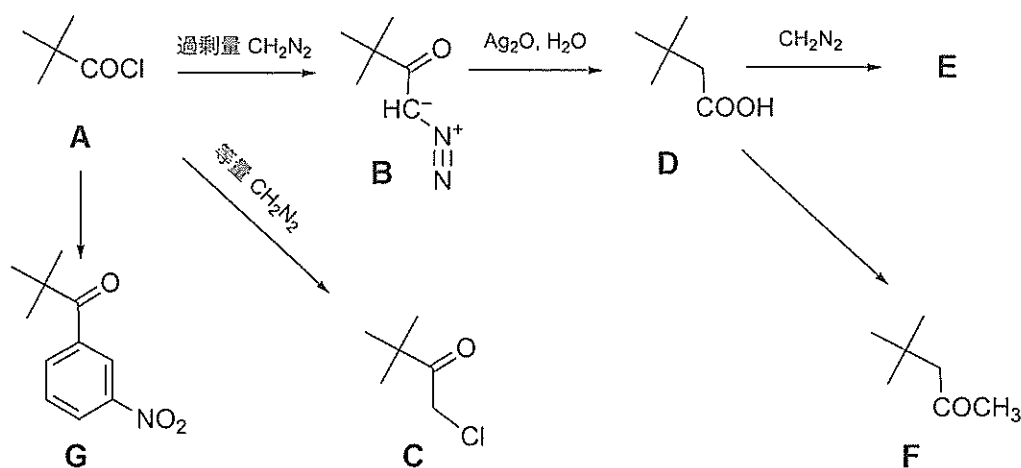


化学 I

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

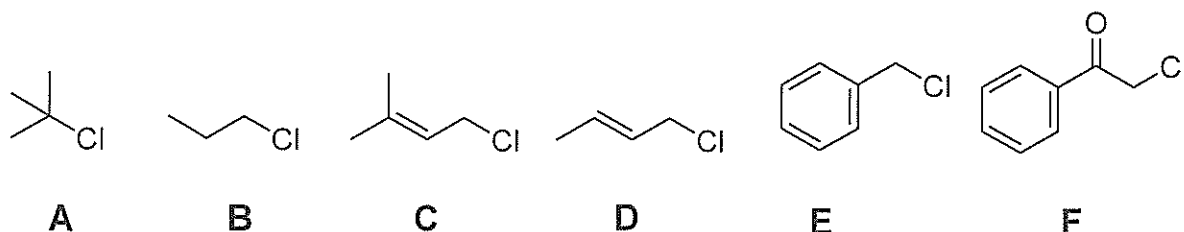
塩化アシルを出発物質とする化学変換に関する以下の問に答えよ。



- (a) 塩化アシル **A** に過剰量のジアゾメタンを作用させるとジアゾケトン **B** が主生成物として得られる。**A** から **B** が生成する反応の機構を記せ。
- (b) 一方、塩化アシル **A** にジアゾメタンを等量作用させた場合には化合物 **C** が主生成物となる。**A** から **C** が生成する反応の機構を記せ。
- (c) ジアゾケトン **B** に湿った酸化銀を作用させると窒素の脱離を伴う転位反応が起こり、化合物 **D** が得られる。**B** から **D** が生成する反応の機構を記せ。
- (d) カルボン酸 **D** にジアゾメタンを作用させて得られる主生成物 **E** の構造式を記せ。
- (e) カルボン酸 **D** からメチルケトン **F** を合成する反応式を記せ。
- (f) 塩化アシル **A** から化合物 **G** を合成する反応式を記せ。

問題 2

化合物 **A**–**F** に関する以下の問に答えよ。



(a) 化合物 **A**, **B**, **C**, **D** はエタノールと水の混合溶媒中で加水分解され、相当するアルコールを与える。

(a-1) 化合物 **A** の反応は化合物 **B** の反応より速く進行する。この理由を説明せよ。

(a-2) 化合物 **C** の反応は化合物 **D** の反応より速く進行する。この理由を説明せよ。

(a-3) 化合物 **C** の反応では、単一の生成物 **X** を与えるが、化合物 **D** の反応では主生成物 **Y** と副生成物 **Z** を与える。**X**, **Y**, **Z** の構造式を書け。

(a-4) 化合物 **B** の反応系にアセトンと水酸化ナトリウムを加えると、反応速度はどのように変化するかを書け。またその理由を説明せよ。

(b) 化合物 **E**, **F** はアセトン中でヨウ化カリウムと反応し、相当するヨウ化物を与える。

(b-1) 化合物 **F** の反応は化合物 **E** の反応より速く進行する。この理由を説明せよ。

(b-2) 化合物 **E** から化合物 **F** を合成する反応式を書け。

問題 3

非水溶媒系での反応に関する以下の問に答えよ。

(a) 液体フッ化水素 (HF) について考える。

(a-1) 酢酸を液体フッ化水素に加えたときに起こる反応の反応式を記せ。

(a-2) 液体フッ化水素の自己イオン化の反応式を記せ。

(a-3) AlF_3 は液体フッ化水素にほとんど溶けないが、 NaF を加えると溶ける。溶けるようになる理由を説明せよ。

(b) 液体三フッ化臭素 (BrF_3) について考える。

(b-1) 三フッ化臭素の構造を原子価殻電子対反発モデル (VSEPR モデル) に基づき、非共有電子対も含めて立体がわかるように記せ。

(b-2) 液体三フッ化臭素の自己イオン化により生成するカチオンとアニオンの構造を VSEPR モデルに基づき、非共有電子対も含めて立体がわかるようにそれぞれ記せ。

(c) 液体四酸化二窒素 (N_2O_4) に亜鉛粉末を加えると、亜鉛に対して 2 当量の一酸化窒素が生成し、亜鉛錯体 **A** を与える。

(c-1) 一酸化窒素のルイス構造を記せ。

(c-2) 四酸化二窒素と一酸化窒素の窒素原子の酸化数をそれぞれ記せ。

(c-3) 液体四酸化二窒素の自己イオン化の反応式を記せ。

(c-4) **A** が生成する反応の反応式を **A** の化学式がわかるように記せ。

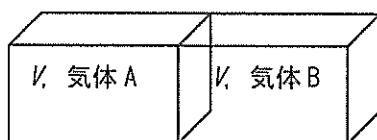
問題4

エンタルピー H およびエントロピー S に関する以下の問に答えよ。ただし R は気体定数である。

- (a) 一定圧力 p において系が膨張以外の仕事を行わないとすると、系が吸収する熱 dq とエンタルピー変化 dH の間には式(1)が成り立つことを示せ。

$$dq = dH \quad (1)$$

- (b) 温度 T で、1.0 mol の完全気体を圧力 p から $0.5p$ に可逆的に変化させたときの $\Delta H, \Delta S$ を求めよ。
- (c) 温度 T の 1.0 mol の完全気体を体積 V から $2V$ に断熱可逆的に変化させた。この過程の $\Delta H, \Delta S$ および終状態の温度 T_f を求めよ。なお、この気体の定圧モル熱容量は $C_{p,m} = 2.5R$ であり、この変化の範囲では温度には依存しない。
- (d) 下図に示すような隔壁によって2つの同じ体積 V の室に区切られた容器がある。それぞれの室には、温度 T にある 1.0 mol の完全気体 A と B が入っている。この容器の間の隔壁を取り除き平衡に達する過程の $\Delta H, \Delta S$ を求めよ。なお、A と B は化学反応を行わない。また、この容器は外界からは孤立している。



- (e) (d) の過程は不可逆であることを示せ。

問題 5

分子軌道に関する以下の問に答えよ。導出の過程も記すこと。

- (a) 最外殻原子軌道に1個の価電子をもつ原子 A および B がそれぞれの価電子を共有して2原子分子 AB を形成する。価電子が収容される AB の分子軌道関数 ψ が、次式のように A および B の規格化された原子軌道関数 ϕ_A , ϕ_B の線形結合で与えられるとする。 c_A , c_B は定数である。

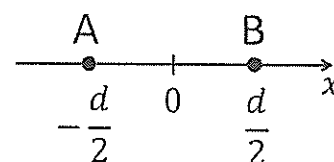
$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

この分子軌道を占有している電子のハミルトニアンを H 、クーロン積分を $\alpha_A = \int \phi_A H \phi_A d\tau$, $\alpha_B = \int \phi_B H \phi_B d\tau$ 、共鳴積分を $\beta_{AB} = \int \phi_A H \phi_B d\tau = \int \phi_B H \phi_A d\tau$ 、重なり積分を $S_{AB} = \int \phi_A \phi_B d\tau$ とする。 $d\tau$ は体積素片であり、積分区間は全空間である。

- (a-1) この分子軌道のエネルギー E を c_A , c_B , α_A , α_B , β_{AB} , S_{AB} を用いて表せ。

- (a-2) $c_B = \gamma c_A$ とする。波動関数 ψ の規格化条件を考慮し、 c_A を γ および S_{AB} のみを用いて表せ。

- (a-3) 2原子分子 AB において、原子 A と B の結合軸を x 軸とし、右図のように原子核の座標を定める。電子の x 座標の期待値 $\langle x \rangle$ は $x=0$ からの変位の平均値である。 $\bar{x}_{AB} = \int \phi_A x \phi_B d\tau$ とし、また (a-2) の結果に基づいて $\langle x \rangle$ を γ , S_{AB} , d , \bar{x}_{AB} を用いて表せ。

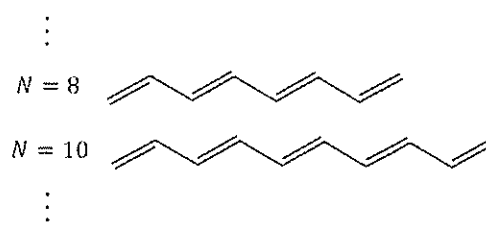


- (a-4) (a-3) の結果に基づき、2原子分子 AB の双極子モーメントを電気素量 e および γ , S_{AB} , d , \bar{x}_{AB} を用いて表せ。内殻電子の分極は考慮しないものとする。

(次ページにつづく)

(問題 5 のつづき)

(b) 多数の原子からなる分子の軌道エネルギーを求めるためには、種々の近似が用いられる。ヒュッケル近似はそのうちの1つである。右図に例示した構造をもつ N 個 (N は偶数) の炭素原子からなる直鎖共



役ポリエンにおいて、ヒュッケル法により得られる l 番目の π 分子軌道のエネルギー E_l は次式で与えられる。 α, β ($\alpha < 0, \beta < 0$) はそれぞれクーロン積分、共鳴積分である。

$$E_l = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{l\pi}{N+1}\right)$$

$$l = 1, 2, 3, \dots, N$$

- (b-1) $N = 14$ のとき、最高被占分子軌道と最低空分子軌道のエネルギー差を求めよ。
- (b-2) 炭素数 N が十分大きいとき、準位間のエネルギー差は小さくなり、系のエネルギー準位はバンド構造を示す。このバンドのエネルギー幅と基底状態において最もエネルギーの高い電子のエネルギーを求めよ。

問題 6

一酸化炭素と水素からメタノールを製造する気相反応プロセスを考える。一酸化炭素と水素を反応器に供給し、反応後の混合物を冷却して気液分離する。メタノールへの転化率が低いため、気液分離後に原料をリサイクルする。補給原料に含まれる一酸化炭素と水素のモル流量比は1:2である。反応器内の圧力は一定に保たれるものとする。各物質の25℃における生成エンタルピーをCO(g): ΔH_c° [kJ·mol⁻¹]、H₂(g): ΔH_h° [kJ·mol⁻¹]、CH₃OH(g): ΔH_m° [kJ·mol⁻¹]として、定圧モル比熱をCO(g): $C_{p,c}$ [J·mol⁻¹·K⁻¹]、H₂(g): $C_{p,h}$ [J·mol⁻¹·K⁻¹]、CH₃OH(g): $C_{p,m}$ [J·mol⁻¹·K⁻¹]とし、温度に依存しないものとする。ただし、定常状態を考え、生成したメタノールは全て回収でき、他の成分はメタノールに不溶であるとする。また、反応器内の温度は T [°C] で一定に保たれている。

(a) 副反応が起こらず、不純物も含まれない場合を考える。

(a-1) プロセスフローシートを示せ。

(a-2) リサイクル比（リサイクル流量／原料流量）を求めよ。ただし、単通転化率を X [-] とする。

(a-3) メタノール1モル当たりの反応熱を求めよ。

(b) 反応器の出口において分離が困難な気体の不純物が含まれる場合を考える。この場合、リサイクルプロセスに改良を加える必要がある。プロセスフローシートを示し、改良の意図を説明せよ。