

## 化学 I

問題ごとに別々の解答用紙を用いて、全問題に解答せよ。  
解答用紙に問題番号を明記すること。

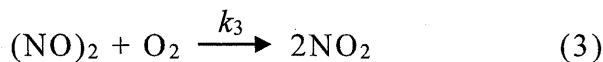
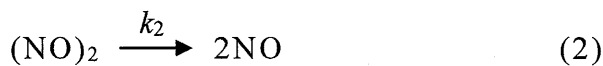
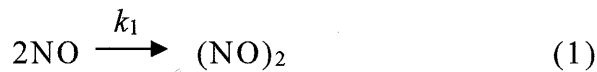
## 問題 1

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

NO の気相酸化反応



は以下の反応素過程(1)から(3)により表される。



ただし、 $k_i$  ( $i=1,2,3$ )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  $E_{ai}$ と定数  $v_i$ を用いた次のアレニウスの式で表されたとする。

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

温度 300 K に保たれた密閉容器内でこの一連の反応が進行する場合を考える。

- (a)  $(\text{NO})_2$  の濃度  $[(\text{NO})_2]$  について定常状態近似が成り立つとして、 $\text{NO}_2$  の生成速度  $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$  を濃度  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{O}_2]$  および速度定数  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  を用いて表す式を導け。

(次ページにつづく)

(問題1のつづき)

(b)  $\text{NO}_2$ の生成速度は $\text{NO}$ の濃度に2次、 $\text{O}_2$ の濃度に1次となることが実験により分かった。(a)で導いた式がこれを満たすために必要な条件を答えよ。

(c) 反応(A)と反応(1)の標準反応エンタルピーはそれぞれ $-114.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、反応(3)の活性化エネルギー $E_{a3}$ を $11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

(c-1) (b)で求めた条件の下で、反応(A)のみかけの速度定数 $k$ がアレニウスの式で表されるとして、みかけの活性化エネルギー(有効活性化エネルギー)を求めよ。また、その値を基に、容器内の温度を $300 \text{ K}$ から上昇させたときの反応(A)の速度の変化を説明せよ。

(c-2) 縦軸をエネルギー(エンタルピー)として、反応原系から生成系に至るエネルギープロファイルを描け。ただし、 $E_{a1}$ 、 $E_{a2}$ 、 $E_{a3}$ の大きさは図中に両矢印の長さをもって示し、エネルギーの数値が分かっているところは数値を記入すること。

(c-3) (c-2)のエネルギープロファイルを参照しながら、 $[(\text{NO})_2]$ について定常状態近似が成り立つという仮定が適切であったかどうかを論じよ。ただし、反応(1)の標準反応エントロピーを $-117.2 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とする。

## 問題2

液体の沸点に関する以下の問に答えよ。ただし、 $p$  は圧力、 $T$  は温度を示す。また、気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とする。

- (a) 純液体について、沸点が外圧によって変化する理由を、気液平衡と化学ポテンシャルという2つの語句を用いて説明せよ。
- (b) 密閉容器内の物質 A の純液体に、不揮発性の物質 B を溶質として加えた理想溶液について考える。ある温度  $T$  におけるこの溶液の気液平衡条件を、A の純液体の化学ポテンシャル  $\mu_A^*(l)$ 、A の純液体の蒸気の化学ポテンシャル  $\mu_A^*(g)$ 、および溶液中の A のモル分率  $x_A$  を用いて表せ。
- (c) (b) の理想溶液について、溶液の沸点を  $T_b$ 、A の純液体の沸点を  $T_b^*$  とするとき、沸点上昇  $\Delta T_b = T_b - T_b^*$  が  $R$ 、 $T$ 、溶媒 A の蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H$ 、溶質 B のモル分率  $x_B$  により表されることを導き、沸点上昇が束一的性質であることを示せ。必要があれば、蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H$  と蒸発 Gibbs エネルギー  $\Delta_{\text{vap}}G$  の間の関係式

$$\left( \frac{\partial(\Delta_{\text{vap}}G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T^2}$$

および  $\ln(1-x_B) \approx -x_B$ 、 $T_b T_b^* \approx T_b^{*2}$  の関係を用いてよい。

- (d) 純粋な水の場合、1 気圧では沸点  $T_b^* = 373 \text{ K}$ 、蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。1 気圧で、1.00 kg の純粋な水に NaCl を溶かし、沸点を 1.00 K 上昇させるには、何 g の NaCl が必要か示せ。ただし、今考えている温度域では蒸発エンタルピー  $\Delta_{\text{vap}}H$  は一定であるものとする。また、NaCl のモル質量は  $58.4 \text{ g mol}^{-1}$  であり、NaCl は溶液中で完全に解離するものとする。
- (e) 一般に、純液体に不揮発性の溶質を一定量加えた場合の沸点上昇は、同じ束一的性質である凝固点降下に比べて温度変化の絶対値が小さい。その理由を化学ポテンシャルの温度依存性に着目して説明せよ。

## 問題3

(a) 基底状態にある化合物に関する以下の問に答えよ。

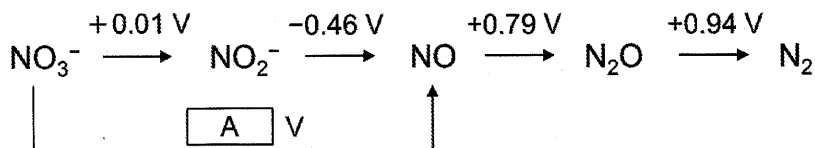
(a-1)  $F_2$  の電子配置は  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$  である。これに倣い、 $O_2$  の電子配置を記せ。

(a-2)  $O_2$  の全スピン量子数を記せ。

(a-3)  $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$  の結合次数をそれぞれ記せ。また、これら3つの化合物について、不等号 (>) を用いて、結合距離が長い順に記せ (例: A > B > C)。

(a-4)  $O_3$  が極性分子であるかどうかを答えよ。また、その答えに至った理由を  $O_3$  のルイス構造および立体構造を基に説明せよ。

(b) 塩基性 (pH 14) 水溶液中における窒素の Latimer 図を下に示す。この図に関する以下の問に答えよ。



(b-1) A に該当する数値を記せ。

(b-2) Latimer 図を基に、 $N_2O$  が  $NO$  と  $N_2$  に不均化する反応が自発的に進むかどうかを答えよ。また、その答えに至った理由を記せ。

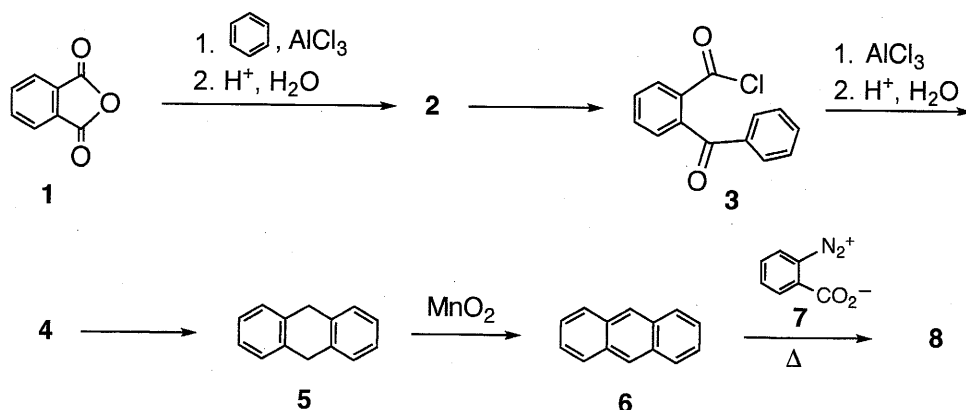
(c) 原子のイオン化エネルギーに関する以下の問に答えよ。

(c-1) B, C, N の順に第一イオン化エネルギーは増加する。この理由を記せ。

(c-2) O の第一イオン化エネルギーは N のそれよりも小さい。この理由を記せ。

## 問題 4

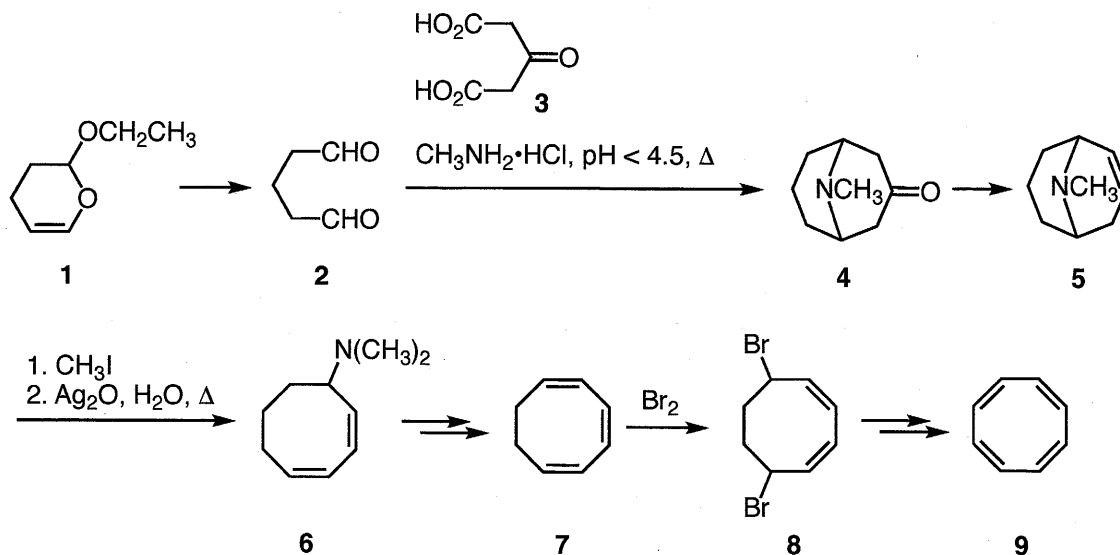
Friedel-Crafts 反応を用いた芳香族化合物の合成に関する以下の問に答えよ。



- (a) 化合物 2 および化合物 4 の構造式を書け。
- (b) 化合物 2 から化合物 3 を得るために必要な反応剤を書け。
- (c) 化合物 2 を合成する反応および化合物 4 を合成する反応において各々の反応を完結させるために必要となる  $\text{AlCl}_3$  のモル当量を書け。また、その答えに至った理由をそれぞれ書け。
- (d) 化合物 4 から化合物 5 を得るために必要な反応剤を書け。
- (e) 化合物 6 を化合物 7 と加熱条件下で反応させると化合物 8 が得られる。なお、化合物 8 の NMR 分析データは以下の通りである。
- $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.39$  (6H),  $7.00$  (6H),  $5.44$  (2H).
- $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.4$ ,  $125.3$ ,  $123.7$ ,  $54.2$ .
- (e-1) 化合物 8 の構造式を書け。
- (e-2) 化合物 6 と化合物 7 から化合物 8 が生じる反応の機構を書け。
- (f) トルエンから化合物 7 を合成する反応式を書け。

## 問題 5

化合物 **9** の合成経路を次に示す。以下の間に答えよ。



- (a) 化合物 **1** から化合物 **2** を得るために必要な反応剤を書け。
- (b) 酸性条件下で化合物 **2** はメチルアミンと反応し、中間体 **A** を与える。これは化合物 **3** と反応して二酸化炭素の発生を伴いながら化合物 **4** に変換される。中間体 **A** と化合物 **3** から化合物 **4** が生成する反応の機構を書け。
- A**
- (c) 化合物 **4** から化合物 **5** を合成するための反応式を書け。
- (d) 化合物 **5** から化合物 **6** が生成する反応の機構を書け。
- (e) 化合物 **7** から化合物 **8** が生成する反応の機構を書け。
- (f) 化合物 **9** は  $8\pi$  環状分子であるが、反芳香族ではなく非芳香族である。その理由を分子構造に基づいて説明せよ。