

# 化学工学 I

以下の5問題全てについて解答せよ。なお、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。

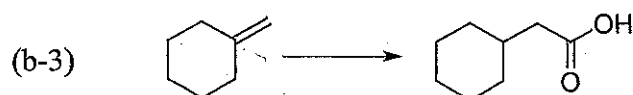
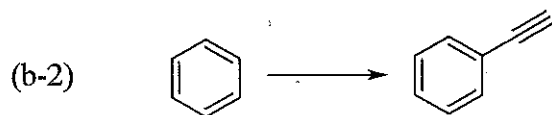
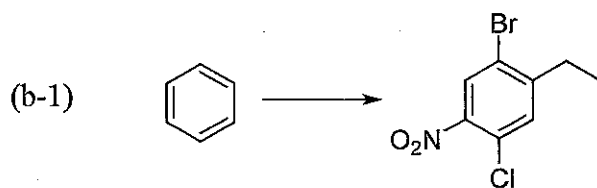
## 問題1

以下の問に答えよ。

(a) 求核置換反応について考える。

- (a-1) (*S*)-1-phenylethan-1-ol は  $\text{PBr}_3$  と反応して、ハロゲン化物 A へと変換された。A の立体構造を示し、その立体配置を含めて命名せよ。
- (a-2) 化合物 A を水中で加熱したところ、ラセミ体のアルコールが得られた。本反応における中間体の構造を示し、ラセミ体を得られる理由を説明せよ。
- (a-3) (*R*)-2-bromobutane をアセトニトリル中、ナトリウムメトキシドで処理すると、置換生成物 B が得られた。この反応機構を立体構造がわかるように示せ。
- (a-4) (a-3)の反応において、アセトニトリルの代わりにメタノールを溶媒に用いると反応速度の著しい低下がみられた。この理由を述べよ。

(b) (b-1)~(b-3)に示す変換に必要な試薬や触媒を明記し、合成経路を示せ。ただし、2段階以上の反応が必要な場合もある。また、生成し得る異性体は分離できるものとする。



(次ページへつづく)

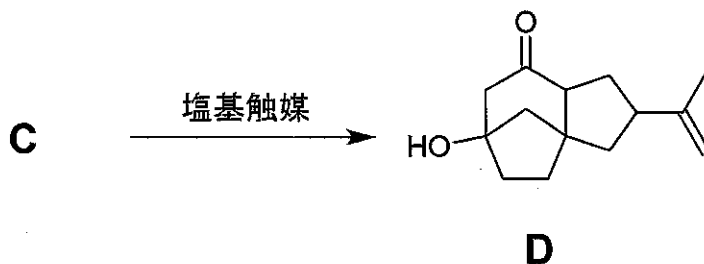
(問題 1 のつづき)

(c) pyridine の性質と反応性について考える。

(c-1) pyridine の塩基性は pyrrole よりも高く、trimethylamine よりも低い。その理由を分子軌道の立場から説明せよ。

(c-2) pyridine の芳香族求電子置換反応に対する反応性は benzene と比べて高いか、低い。また、その理由を述べよ。

(d) 化合物 C を塩基触媒存在下で反応させると、分子内 Michael 反応とそれに続く分子内アルドール反応が進行し、生成物 D へと変換された。化合物 C の構造を示せ。また、各段階の反応に伴う電子の移動を曲がった矢印を用いて示せ。



## 問題 2

以下の問に答えよ。

(a) 異核二原子分子 NO について考える。

(a-1) NO の分子軌道エネルギー準位図を描け。ただし、下図の N および O 原子の 2s および 2p 軌道のエネルギー準位図にもとづき、結合性軌道 ( $\sigma_{2s}$ 、 $\pi_{2p}$ 、 $\sigma_{2p}$ ) および反結合性軌道 ( $\sigma^*_{2s}$ 、 $\pi^*_{2p}$ 、 $\sigma^*_{2p}$ ) を示すとともに、電子配置をスピンの向きを考慮して描くこと。

(a-2) NO、NO<sup>+</sup>、NO<sup>-</sup>の結合次数をそれぞれ求めよ。

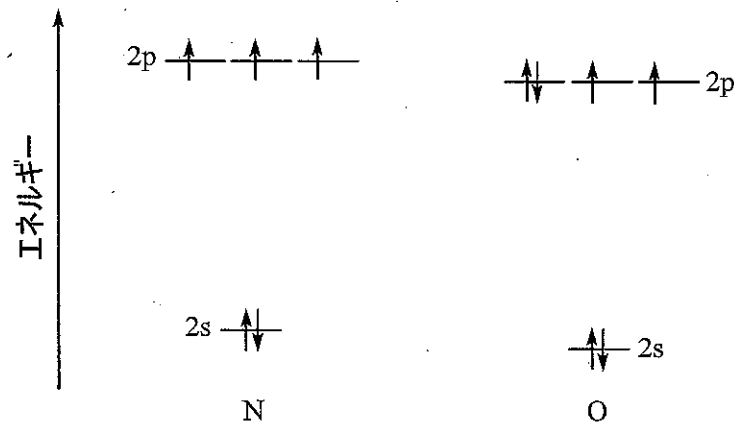


図 N および O 原子のエネルギー準位図

(b) 遷移金属錯体について考える。

(b-1) Cr、Mn、Co、Ni のカルボニル (CO) 錯体について、単核錯体または多核錯体を形成しやすいものに分類せよ。また、その理由を説明し、それぞれの錯体の組成式を書け。

(b-2) 溶液中の SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>、SnF<sub>3</sub><sup>-</sup>、GeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> イオン (三角錐型錯体) を、結合角の大きい順に並べ、その理由を原子価殻電子対反発 (VSEPR) 理論を用いて説明せよ。

(b-3) [Ti(Cl)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>、[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>、[Ti(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> 錯体を極大吸収波長の短い順に並べ、その理由を説明せよ。

## 問題 3

偏微分に関わる連鎖則は式 (1) で与えられる。

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (1)$$

また、気体定数を  $R$ 、物質量を  $n$ 、温度を  $T$ 、圧力を  $p$ 、体積を  $V$ 、エントロピーを  $S$ 、膨張率を  $\alpha$ 、等温圧縮率を  $\kappa_T$ 、定圧熱容量を  $C_p$  と表すものとする。

(a) 式 (1) から出発して

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (2)$$

が成り立つことを示せ。

(b) 常圧における等温可逆膨張において、多くの物質では  $S$  は増加するが、凝固点近くの液体の水では  $S$  は減少する。この理由を  $\alpha$  の符号に即して述べよ。

(c) 常圧において凝固点近くの液体の水では  $(\partial S / \partial V)_T < 0$  となる。このことに対して、「乱雑さ」または「秩序」の言葉を用いて物理的な解釈を与えよ。

(d) 断熱可逆変化において

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{\alpha V T} \quad (3)$$

が成り立つことを示せ。

(e) 完全気体（理想気体）の断熱可逆変化では  $p/T^A$  が一定となることを、式 (3) から出発して示せ。ここで、 $A = C_p/nR$  であり、 $C_p$  の値は系の状態によらず一定とする。

(f) 完全気体（理想気体）において、温度変化に対する圧力の応答を同じ  $T$  と  $p$  で比べると、定積可逆変化の場合と断熱可逆変化の場合のどちらが大きいかを導出とともに述べよ。ここで、 $A > 1$  としてよい。

## 問題 4

図 1 に示した、平面上の  $n$  個の炭素からなる、電気的に中性な正  $n$  員環  $\pi$  共役化合物 ( $C_nH_n$ ) の電子状態を Hückel 法により考える。  $k$  を

$$n \text{ が奇数の場合 } k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1)/2$$

$$n \text{ が偶数の場合 } k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-2)/2, n/2$$

を満たす整数とすると、この化合物の 2p 原子軌道からなる  $\pi$  分子軌道の軌道エネルギー ( $\epsilon_k$ ) の一般式は、次のようになる。

$$\epsilon_k = \alpha + \lambda_k \beta, \quad \lambda_k = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}k\right) \quad (\pi: \text{円周率})$$

ここで  $\alpha$  と  $\beta$  はそれぞれクーロン積分と結合積分である。以下の問に答えよ。

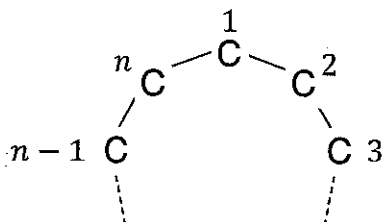


図 1 正  $n$  員環  $\pi$  共役環状化合物 ( $C_nH_n$ ) の模式図

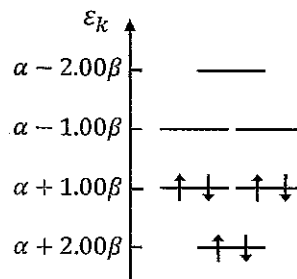


図 2 ベンゼンの軌道エネルギー準位図

- (a)  $C_5H_5$  と  $C_7H_7$  のそれぞれの  $\lambda_k$  を、とりうる全ての  $k$  に対して求めよ。
- (b)  $C_5H_5$  と  $C_7H_7$  の軌道エネルギー準位図をそれぞれ示せ。その際、図 2 のベンゼン ( $C_6H_6$ ) の例のように  $\epsilon_k$  と基底状態の電子配置も記せ。
- (c)  $C_5H_5$  と  $C_7H_7$  が、それぞれ陽イオン ( $C_nH_n^+$ )、陰イオン ( $C_nH_n^-$ ) のどちらになりやすいかを示し、その理由を (b) の結果を用いて説明せよ。
- (d) 図 3 に示したアズレンは極性分子である。この理由を説明せよ。

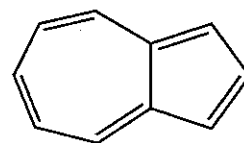
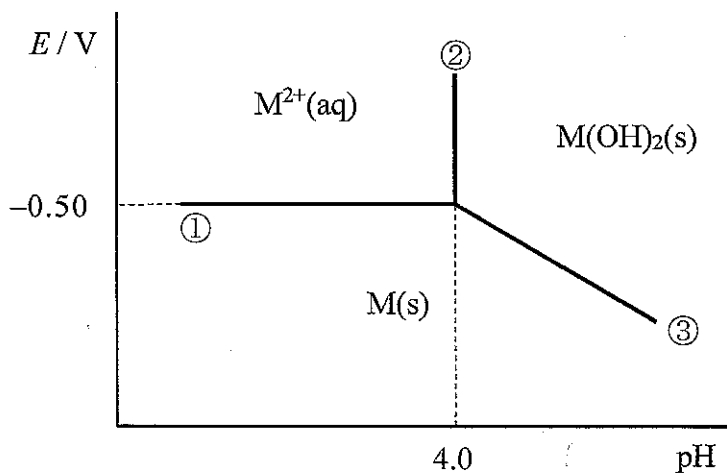


図 3 アズレン

## 問題 5

以下の問に答えよ。

- (a) 2種類の電極を用いて電池をつくり、水溶液の pH を電気化学的に測定したい。用いる電極を示し、測定の方法を説明せよ。
- (b) ある金属 M の水溶液中での状態を示す pH-電位 ( $E$ ) 図を下に示す。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  $T = 298 \text{ K}$  とする。



- (b-1) 実線①は  $M^{2+}$  の活量  $a_{M^{2+}} = 0.10$  における  $M^{2+}/M$  の酸化還元反応に対応する線である。この反応の式を示し、標準電極電位  $E^\circ$  を求めよ。
- (b-2) 実線②は  $a_{M^{2+}} = 0.10$  における  $M^{2+}$  と  $H_2O$  の反応に対応する線である。この反応の式を示し、平衡定数  $K_{eq}$  を求めよ。
- (b-3) 実線③は、 $M(OH)_2/M$  の反応が起こる電位  $E$  が pH によって変化することを示す線である。 $E$  と pH の関係を示す式を示し、 $pH = 7.0$  における  $E$  を求めよ。