

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) アルケンの反応について考える。

(a-1) 1,2-dimethylcyclopentene を酢酸中で HBr と反応させると、立体異性体の混合物が得られる。生成する化合物の構造を立体化学がわかるようにすべて示し、それぞれの化合物中のキラル炭素の *R*, *S* 配置を帰属せよ。

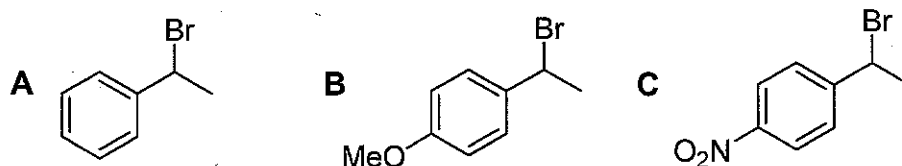
(a-2) 1,2-dimethylcyclopentene への Br₂ の付加反応では、立体異性体の混合物が得られる。生成する化合物の構造を立体化学がわかるようにすべて示し、それぞれの反応機構を説明せよ。

(a-3) 1,4-dimethylcyclopentene のヒドロホウ素化と塩基性条件での過酸化水素処理により、立体異性体の混合物が得られる。生成する化合物の構造を立体化学がわかるようにすべて示し、それぞれの化合物中のキラル炭素の *R*, *S* 配置を帰属せよ。

(b) 有機ハロゲン化物の求核置換反応について考える。

(b-1) (*S*)-1-bromo-1-phenylethane を ethanol 中で反応させると、ラセミ体のエチルエーテルが生成する。本反応における中間体の構造を示し、反応機構を説明せよ。また、ラセミ体得られる理由を述べよ。

(b-2) 化合物 **A**~**C** を ethanol 中で反応させると、対応するエチルエーテルが生成する。**A**~**C** を反応速度が大きい順に並べよ。また、その順になる理由を共鳴構造を示し説明せよ。

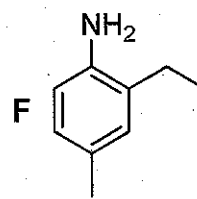
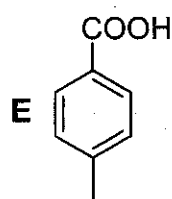
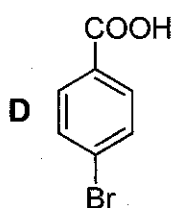


(次ページにつづく)

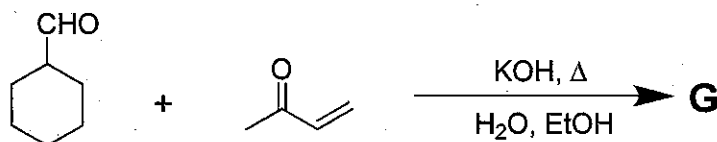
(問題 1 のつづき)

(b-3) (b-2)のエチルエーテル生成反応において、溶媒に acetonitrile を用いると ethanol 溶媒に比べて、反応速度の著しい低下がみられた。この理由を述べよ。

(c) toluene を出発物質として、化合物 **D**~**F** を合成する。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、生成しうる異性体は分離できるものとする。



(d) cyclohexanecarbaldehyde と 3-buten-2-one を塩基存在下で反応させると Robinson 環形成反応が進行し、化合物 **G** が生成する。化合物 **G** の構造を示せ。また、本反応に伴う電子の移動を曲がった矢印を用いて示せ。

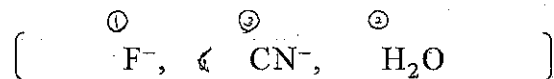


問題 2

以下の間に答えよ。

(a) 1つの金属イオンの周りに6つの同一配位子が配位した八面体構造を有する錯体について考える。

(a-1) 以下の括弧内の3つの配位子種を分光化学系列に従って、配位子場分裂の小さいものから順に並べよ。なお、 CN^- はCが配位する。



(a-2) 基底状態の錯イオン①～③について、中心金属イオンのd軌道に含まれる全電子数と不対電子数をそれぞれ記せ。



(a-3) 錯イオン③の名称を、命名法に従って日本語または英語で記せ。

(b) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化クロム (Cr_2O_3) の結晶はともにコランダム構造を有する。 Al_2O_3 中、ごくわずかの Al^{3+} が Cr^{3+} に置換されたものがルビーである。ルビー、 Cr_2O_3 とともに、結晶中の Cr^{3+} は6つの酸化物イオンに囲まれた、わずかに歪んだ八面体型の配位構造を有するが、その八面体の大きさはルビーのほうが小さい。 Cr_2O_3 とルビーは、結晶中の Cr^{3+} の t_{2g} 軌道から e_g 軌道への光吸収による電子励起により、ともに発色する。以下、この光吸収について考える。

(b-1) Cr_2O_3 とルビーで吸収波長が短いものはどちらか示せ。またその理由を、 Cr^{3+} と酸化物イオンの距離という観点から説明せよ。

(b-2) 主寄与となる電子励起状態における Cr^{3+} のスピン多重度を求めよ。

問題 3

成分 A と B からなる 2 成分混合物の気液 2 相平衡系を考える。 x_A と y_A を、それぞれ、液相と気相における成分 A のモル分率、 T を温度、 p を圧力、 R を気体定数とし、気相は完全気体（理想気体）として扱えるものとする。

- (a) 独立に設定可能な示強性変数の数（可変度）をギブズの相律に基づいて述べ、 x_A , y_A , T , p のうちで独立に設定できるものを可変度の数だけ挙げよ。

気相での成分 A の化学ポテンシャル $\mu_A(T, p, y_A; \text{gas})$ は

$$\mu_A(T, p, y_A; \text{gas}) = \mu_A^*(T, p_A^*) + RT \ln \left(\frac{py_A}{p_A^*} \right) \quad (1)$$

と表される。ただし、右辺の p_A^* および $\mu_A^*(T, p_A^*)$ は、それぞれ、温度 T で純物質の A が気液平衡にあるときの蒸気圧と化学ポテンシャルである。また、液相における成分 A の活量係数 γ_A は、そこでの成分 A の化学ポテンシャル $\mu_A(T, p, x_A; \text{liq})$ および液相にある純物質 A の化学ポテンシャル $\mu_A^*(T, p; \text{liq})$ を用いて

$$\mu_A(T, p, x_A; \text{liq}) = \mu_A^*(T, p; \text{liq}) + RT \ln(x_A \gamma_A) \quad (2)$$

で導入される。

- (b) $v_A^*(T, p; \text{liq})$ を温度 T 、圧力 p における純物質 A の液相でのモル体積とする。 T が一定での p の変化を考えることで、式(3)が成立することを示せ。

$$RT \left(\frac{\partial}{\partial p} \ln \left(\frac{x_A \gamma_A}{y_A} \right) \right)_T = \frac{RT}{p} - v_A^*(T, p; \text{liq}) \quad (3)$$

(次ページにつづく)

(問題3のつづき)

(c) $v_A^*(T, p; \text{liq})$ が RT/p に比べて無視できるとき、式(4)が成立することを示せ。

$$x_A \gamma_A = \frac{py_A}{p_A^*} \quad (4)$$

液相と気相における成分 B のモル分率を、それぞれ、 x_B および y_B とし、温度 T で純物質の B が気液平衡にあるときの蒸気圧と化学ポテンシャルを、それぞれ、 p_B^* および $\mu_B^*(T, p_B^*)$ とする。そこで、式(2)での添字 A を B に変えることによって液相での B の活量係数 γ_B を導入すると、式(4)と同様に式(5)が成立する。

$$x_B \gamma_B = \frac{py_B}{p_B^*} \quad (5)$$

(d) 式(4)と式(5)に基づいて、理想溶液は共沸混合物にならないことを示せ。ただし、 $p_A^* \neq p_B^*$ とする。

γ_A と γ_B が x_A や x_B に依存しない定数 β によって

$$\ln \gamma_A = \beta x_B^2 \quad (6)$$

$$\ln \gamma_B = \beta x_A^2 \quad (7)$$

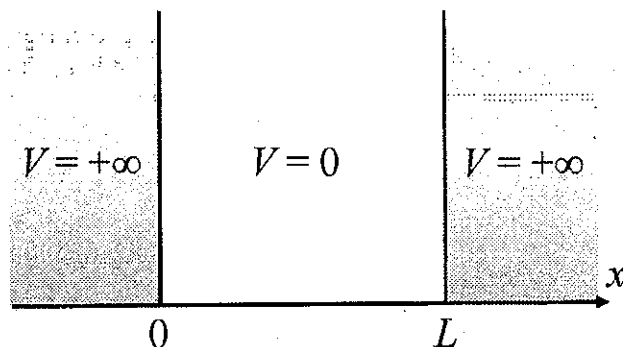
で与えられるものとする。

(e) 共沸が起きる混合物の成分 A のモル分率を β , p_A^* , および p_B^* を用いて表せ。

(f) A と B が共沸しうる β の範囲を、 p_A^* および p_B^* を用いて表せ。

問題 4

右図に示す侵入できない壁がある一次元の箱に閉じ込められた電子について考える。定常状態の Schrödinger 方程式は、式(1)で与えられ、その解として電子波動関数 $\Psi(x)$ 、エネルギー固有値 E が得られる。 m_e は電子質量、 h は Planck 定数を表す。



$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (1)$$

ここで、 $V(x)$ はポテンシャルであり、箱の外側では $V = +\infty$ 、内側では $V = 0$ と設定されている。以下の問に答えよ。

- (a) 箱の境界 $x = 0, L$ で $\Psi(x)$ はどのような値を取るか。理由とともに答えよ。
- (b) 式(1)の $V(x) = 0$ における一般解は、 α, β を任意定数として式(2)で表される。

$$\Psi(x) = \alpha \cos\left(\frac{\sqrt{8\pi^2 m_e E}}{h} x\right) + \beta \sin\left(\frac{\sqrt{8\pi^2 m_e E}}{h} x\right) \quad (2)$$

式(2)に (a) の結果を適用し、箱の内側の解として許されるエネルギー準位が、量子数 n を用いて式(3)で表されることを導け。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

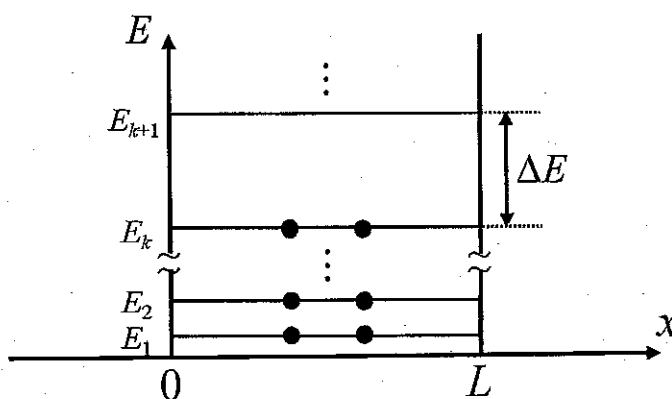
(次ページにつづく)

(問題4のつづき)

- (c) 式(3)のエネルギー準位 E_n に対応する電子波動関数 $\Psi_n(x)$ は、式(4)で表される。
 $\Psi_n(x)$ を規格化し β を L を用いて表せ。ただし、 β は正の実数とする。

$$\Psi_n(x) = \beta \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (4)$$

- (d) 式(3)のエネルギー準位 E_n を用いて、エチレンや直鎖状 π 共役分子の π 電子状態を議論する。 π 電子が分子中を一次元的に運動する際の有効長さを L とし、基底状態では下図のように、 E_1 から E_k のエネルギー準位まで2個ずつ π 電子が占有されるとする。



基底状態の電子配置の模式図
 (●は π 電子を表す)

- (d-1) エチレン、1,3-ブタジエンの場合について k を求めよ。
 (d-2) 図中に示すエネルギー差 $\Delta E = E_{k+1} - E_k$ は、エチレンと1,3-ブタジエンのどちらが大きいのか、式(3)に基づき議論せよ。ただし、1,3-ブタジエンの L はエチレンの場合の2倍とする。

問題 5

電池 $\text{Pt(s)} | \text{H}_2(\text{g}) | \text{HCl(aq)} | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$ の 298 K における標準電池電位 (E°) は 0.22 V である。この電池について、以下の問に答えよ。

- (a) カソード側、アノード側および全体の電池反応を示せ。ただし、各物質の相を上記のように明記すること。
- (b) この電池の電池電位 E は、 E° 、 a_i (成分 i の活量)、 R (気体定数)、 F (Faraday 定数)、 T (絶対温度) を用いて、以下のように表される。反応における Gibbs 関数の変化に基づいて導出過程を示せ。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}} a_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

- (c) 298 K において E が 0.34 V であるとき、pH を求めよ。また、計算過程を示せ。ただし、水素イオンおよび塩化物イオンの活量係数は平均活量係数に等しいとし、水素の活量は 1 とする。また、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とする。