

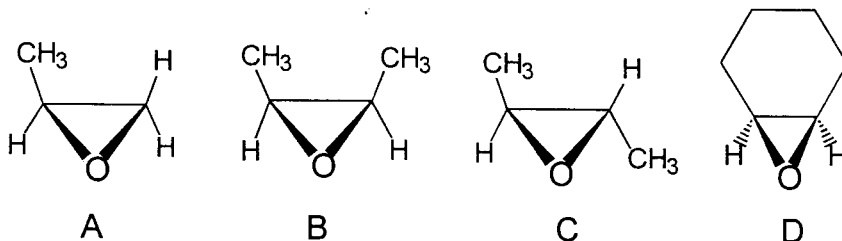


# 化学系 I

以下の8問題の中から5問題を選び、各問題毎に別々の答案用紙に答えよ。

## 問題 1

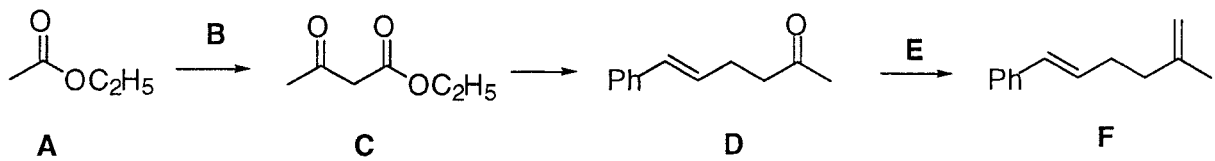
次の化合物について以下の設問に答えよ。



- (a) 化合物 A~D のうち光学活性なものの記号を書き、それらの化合物中の不斉炭素の立体配置を *R/S* 表示で表せ。
- (b) 化合物 A をメタノール中、(1)ナトリウムメトキシド存在下で処理する場合、および、(2)酸存在下で処理する場合のそれぞれについて、得られる主生成物の構造式を書け。ただし、(1)については生成物の立体配置がわかるように書くこと。
- (c) シクロヘキセンから化合物 D を得る反応を書け。
- (d) 化合物 D を酸性条件下で加水分解して得られる主生成物 E の構造をその立体配置がわかるように書け。
- (e) (d) で得られる主生成物 E のジアステレオマーをシクロヘキセンから合成する反応を書け。

## 問題 2

酢酸エチル (A) から 2-methyl-6-phenyl-1,5-hexadiene (F) を合成する経路が下に示してある。以下の設問に答えよ。



- (a) 化合物 A から化合物 C を合成するために必要な反応剤 B の構造式と化合物 C の生成機構を書け。
- (b) 化合物 C と (E)-PhCH=CHCH<sub>2</sub>Br を用いて化合物 D を合成するための反応式を書け。
- (c) 化合物 D から化合物 F を合成するために必要な反応剤 E の構造式を書け。
- (d) 化合物 C は化合物 A より強い酸性を示す。この理由を共鳴構造式を用いて説明せよ。
- (e) 金属マグネシウムとブロモベンゼン からジエチルエーテル中で調製した反応剤を化合物 A と反応させたのち、塩酸水溶液で加水分解するとアルコールが得られる。このアルコールの構造式を書け。

**問題 3**

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  を熱分解すると鉄（単体）が得られる。鉄は酸素と反応し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  となる。また、鉄は希硫酸に溶解、2価の鉄イオンとなる。2価の鉄イオンは酸素が存在しない水溶液中で安定に存在するが、酸素が存在すると3価の鉄イオンへ酸化される。2価の鉄イオンの水溶液にエチレンジアミン(en)を加える  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$  が生成する。以下の設問に答えよ。

- (a)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のそれぞれについて鉄の酸化数を書け。
- (b) 酸素酸化による  $\text{Fe}^{2+}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  への反応式を書き、この反応にともなう標準ギブズエネルギー変化を求めよ。ただし、酸性水溶液中での  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  系および  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  系の標準電極電位はそれぞれ  $+0.77\text{ V}$  および  $+1.23\text{ V}$  であり、ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4\text{ C/mol}$  である。
- (c) 3価の鉄イオンでは、高スピンと低スピンの場合が可能である。それぞれの場合についてスピンのみの磁気モーメント ( $\mu$ ) をボーア磁子単位 (BM) で求めよ。
- (d)  $[\text{Fe}(\text{en})_3]^{2+}$  の可能なすべての異性体の立体構造を書き、命名せよ。

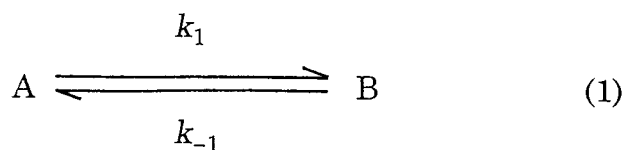
問題4

エンタルピー ( $H$ ) とエントロピー ( $S$ ) に関する以下の設問に答えよ。

- (a) 一定圧力  $P$  のもとで系が吸収する熱量 ( $dq$ ) は、系のエンタルピー変化 ( $dH$ ) に等しいことを示せ。また、この微小変化が可逆過程であるとき、系のエントロピー変化 ( $dS$ ) はどのように表されるか。
- (b) 一定温度  $T$  のもとで物質質量  $n$  の理想気体を圧力  $P$  から  $P/2$  へ可逆的に変化させるときの  $\Delta H$  および  $\Delta S$  を求めよ。
- (c) コックで仕切られた同じ容積の2つの容器がある。一方の容器には物質質量  $n/2$  の理想気体 A が、もう一方の容器には物質質量  $n/2$  の理想気体 B が同じ温度  $T$  で入っている。この状態からコックを開き平衡に達した。この過程の  $\Delta H$  および  $\Delta S$  を求めよ。ただし、2つの容器は外界から孤立している。
- (d) 設問 (c) の過程が不可逆過程であることを示せ。

## 問題 5

*cis*-2-ブテン (A) から *trans*-2-ブテン (B) への熱異性化は一次可逆反応とみなせる (副反応はないものとする)。



ここで  $k_1$  と  $k_{-1}$  は一次速度定数である。時間  $t$  における A の濃度を  $C$ 、A の初濃度および平衡濃度をそれぞれ  $C_0$  および  $C_e$  とし、B の初濃度は 0 であるとする、

$$\ln[(C_0 - C_e)/(C - C_e)] = (k_1 + k_{-1})t \quad (2)$$

の関係がある。

(a) 式 (2) を導け。

(b) 純粋な *cis*-2-ブテンを 723 K に保つと、10 時間後には *cis* 体 77 % を含む *cis-trans* 異性体混合物になった。この温度で長時間放置して平衡に達したとき *cis/trans* 異性体比は 41/59 であった。これらの結果から  $k_1$  と  $k_{-1}$  を計算せよ。

(c) 純粋な *trans*-2-ブテンを 723 K に 10 時間 保つと、*cis/trans* 異性体比はいくらになると予想されるか。

問題6

2原子分子について、以下の設問に答えよ。

- (a) 窒素分子の分子軌道のエネルギー準位を概略的に図示し、説明せよ。ただし、窒素分子は基底状態にあるとし、また、電子の入った分子軌道のみを考えればよい。
- (b) 窒素分子の基底状態は一重項であるが、酸素分子の基底状態は三重項である。この理由を説明せよ。
- (c) 窒素分子 ( $N_2$ ) では陽イオン ( $N_2^+$ ) になっても結合距離はほとんど変わらないが、酸素分子 ( $O_2$ ) では陽イオン ( $O_2^+$ ) になると結合距離はかなり短くなる。この理由を説明せよ。
- (d) 塩素分子 ( $Cl_2$ ) の結合解離エネルギーは  $2.47\text{ eV}$  であるが、塩素分子イオン ( $Cl_2^+$ ) のそれは  $4.4\text{ eV}$  である。後者の結合解離エネルギーの方が大きくなる理由を説明せよ。

問題7

二酸化炭素、水素および不活性成分である窒素からなる混合気体を反応器に流通し、反応温度600 Kでメタノールの合成を行う。副反応はないものとして、以下の設問に答えよ。

- (a) この反応の量論式を示せ。
- (b) 反応器入口に二酸化炭素30mol%、水素60mol%および窒素10mol%からなる混合気体を導入し反応させたところ、反応器出口での混合気体中の二酸化炭素および窒素の濃度はそれぞれ27.4mol%および11.3mol%であった。二酸化炭素からメタノールへの転化率を求めよ。また、反応器出口における混合気体中のメタノールの濃度を求めよ。
- (c) 反応器の後に凝縮器を連結し、反応生成物をすべて液化した。凝縮器を出る気体および液体の組成を求めよ。
- (d) 上記の反応条件で反応はほぼ平衡に達している。この場合、未反応物質を有効利用するためにはどのような操作が必要か。

## 問題8

ラザフォード後方散乱(RBS)分析法は、加速されたHe原子核を試料に衝突させ、反射してくるHe原子核の運動エネルギー分布を測定することで試料の組成を分析する方法である。

図のように、質量 $m$ 、半径 $r$ のHe原子核が速度 $v_0$ で一様に入射し、試料内の静止した質量 $M$ 、半径 $R$ の原子核と完全弾性衝突するとして、以下の設問に答えよ。ただし、両原子核は滑らかな剛体球であるとする。

- (a) 試料内の原子核が衝突時に動かないと仮定した場合、
- (1) 衝突したHe原子核が後方に散乱される(散乱角 $\theta$ が $90^\circ \sim 180^\circ$ となる) $b$ の値の範囲を示せ。
  - (2) 試料中の原子核に衝突するHe原子核のうちで、後方に散乱されるものの割合を求めよ。
- (b) 実際の衝突では、衝突を受けた試料内の原子核も運動する。He原子核が試料内の原子核と正面衝突( $b=0$ )したとき、反射後のHe原子核の持つ運動エネルギーを求めよ。

