

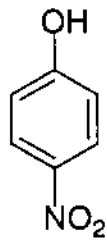


化学系 I

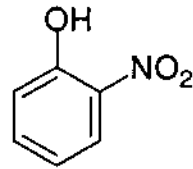
以下の8問題の中から5問題を選び、問題毎に別々の答案用紙に答えよ。

問題 1

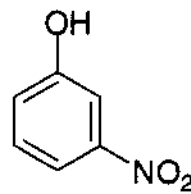
ニトロフェノール化合物 **A-C** に関する以下の設問に答えよ。



A



B



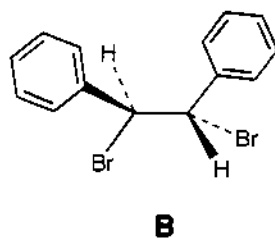
C

- 化合物 **A** をフェノールから合成するために必要な反応剤を書け。
- 化合物 **A** を Br_2 で臭素化した際の主生成物の構造式を書き、この反応の配向性を中間体の構造式を用いて説明せよ。
- 化合物 **B** は、化合物 **A** と比べて水に溶けにくい。この理由を説明せよ。
- 化合物 **C** を *m*-ニトロアニリンから合成する方法を反応式で示せ。
- 化合物 **A** は化合物 **C** に比べて酸性度が高い。この理由を共鳴安定化の概念を用いて説明せよ。

問題 2

以下の設問に答えよ。

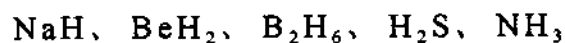
- (a) 2-プロモ-2-メチルブタン (A) をエタノール中でナトリウムエトキシドと反応させると、主生成物として何が得られるか。また、その反応機構を書け。
- (b) 炭素数が3以下の有機化合物から化合物Aを合成するための反応式を書け。
- (c) 化合物Bをエタノール中でナトリウムエトキシドと反応させることによって得られる主生成物の構造式を書き、それが生成する理由を Newman 投影式を用いて説明せよ。



- (d) 化合物BのジアステレオマーCの化合物名(立体化学の表記を含む)を書け。また、化合物Cをエタノール中でナトリウムエトキシドと反応させることによって得られる生成物の化合物名(立体化学の表記を含む)を書け。
- (e) アルケンDにBr₂を付加させると化合物Cが得られる。アルケンDの構造式を書け。また、この反応の反応機構を書け。

問題 3

次の化合物について (a) から (d) の設問に答えよ。



- (a) 水と反応して水素を発生する化合物をすべて選び、それぞれについて反応式を記せ。
- (b) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ と反応して付加物を与える化合物をすべて選び、それぞれについて反応式を記せ。
- (c) B_2H_6 の気体状態での立体構造を記せ。また、その構造をとる理由を説明せよ。
- (d) BeH_2 の気体状態での構造を VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) モデルから推定し、その理由を説明せよ。

問題4

以下の3つの過程について、系のエントロピー変化 (ΔS_1) とその周囲のエントロピー変化 (ΔS_2) を求め、それぞれの過程の可逆・不可逆性について論ぜよ。

- (a) 290 K の水 1 mol と 340 K の水 1 mol を断熱的に混合する。
- (b) 273.15 K において水 1 mol が氷になる。ただし、周囲が 273.15 K の場合と 265 K の場合についてそれぞれ考えよ。
- (c) 263 K の過冷却状態の水 1 mol が断熱的に変化して 273.15 K の水と氷になる。

ただし、水と氷のモル比熱は温度によらず一定とし、それぞれ $C_p(\text{水}) = 75.3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 、 $C_p(\text{氷}) = 36.9 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。また、273.15 K における氷のモル融解熱は、 $\Delta H_m = 5950 \text{ J/mol}$ である。

問題5

再結晶操作において、過飽和状態の溶液中で半径 r の球状クラスターが発生するとき、自由エネルギー変化は式(1)で表現されるとして以下の設問に答えよ。

$$\Delta G = -4\pi r^3 \Delta \mu / 3b + 4\pi r^2 \Gamma \quad (1)$$

ここで、 $\Delta \mu$ は過飽和状態と飽和状態にある溶質成分1分子あたりの化学ポテンシャル差(正の値)、 Γ はクラスター単位面積あたりの表面自由エネルギー、 b はクラスターを構成する溶質成分の有効分子体積である。

- (a) 式(1)の右辺各項の物理的な意味を述べよ。
- (b) ΔG と r との関係図を描き、クラスターの成長・消失について述べよ。
- (c) 大きな結晶を得るために有効な操作法を述べ、それと式(1)との関連を定性的に説明せよ。

問題 6

以下の文を読み、(①)から(⑨)に入る数値、式、あるいは語句を記せ。

$\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_k-\text{H}$ ($k=2$ の場合は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)のような直鎖状ポリエンの π 電子を、長さ L の一次元の箱形ポテンシャル場を運動する質量 m の粒子に対する波動方程式を用いて取り扱う。

$0 \leq x \leq L$ の範囲ではポテンシャルエネルギー $V=0$ とし、 $x < 0$ 及び $L < x$ の範囲で $V = \infty$ とする。その波動方程式は、 $0 \leq x \leq L$ の範囲で、 $\phi_n(x)$ を波動関数、 E_n をエネルギー固有値として、

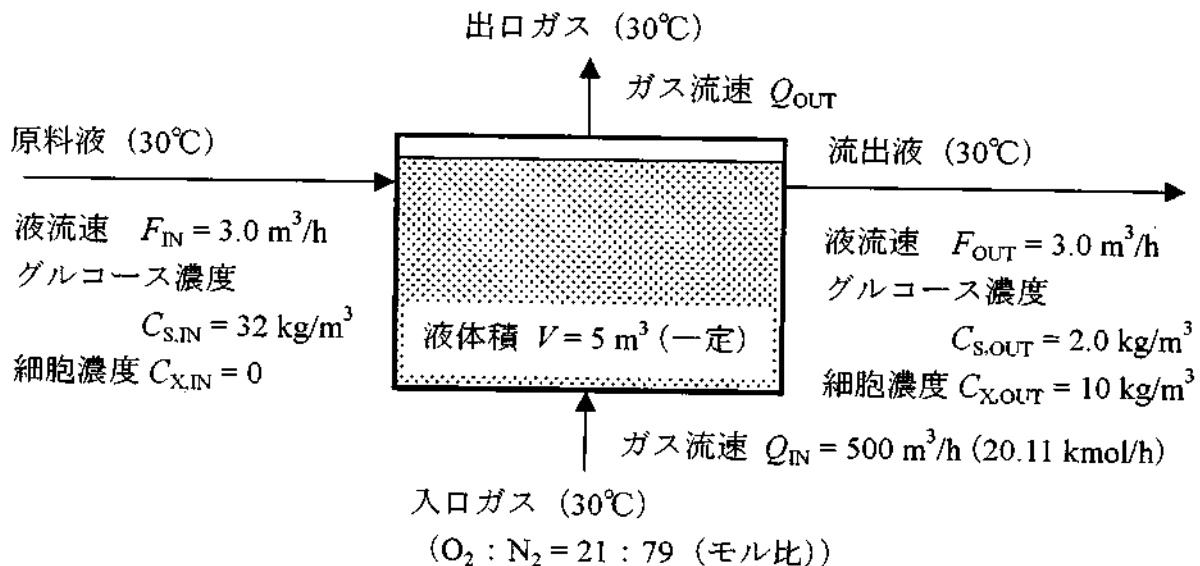
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi_n(x)}{dx^2} = E_n \phi_n(x) \quad (\text{ただし } \hbar = h/2\pi, n = 1, 2, 3, \dots)$$

と与えられる。境界条件は、 $\phi_n(0) = \phi(L) =$ (①) である。波動関数 $\phi_n(x)$ に対応する波長は $\lambda_n =$ (②) となる。これらの条件を満足する波動関数は、 $\phi_n(x) = (2/L)^{1/2} \times$ (③)、エネルギー固有値は、 $E_n =$ (④) と与えられる。

上の結果に基づくと、 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_k-\text{H}$ の最低励起エネルギー ΔE は、(⑤) 番目のエネルギー準位の電子を (⑥) 番目のエネルギー準位に励起するために必要なエネルギーである。ここで炭素-炭素結合の長さは全て等しいと仮定し、その値を a とおくと、 $L = (2k-1) \times a$ と近似できる。したがって、 ΔE は k に依存しない項 (⑦) と、 k に依存する項 (⑧) の積として、 $\Delta E =$ (⑦) \times (⑧) と表される。このことから鎖長が長くなると吸収スペクトルが (⑨) 側にシフトすることが理解できる。

問題7

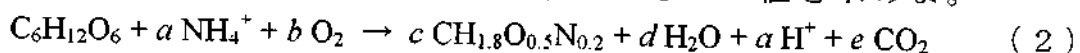
グルコースやアンモニウム塩などの栄養源を含む原料液を供給して微生物の連続培養を行っている（下図参照）。グルコース（ $C_6H_{12}O_6$ 、分子量180）を 32 kg/m^3 の濃度で含む原料液を $3.0 \text{ m}^3/\text{h}$ で供給し、同一速度で培養液を流出させている。流出液中のグルコース濃度は 2.0 kg/m^3 、細胞濃度は 10 kg/m^3 である。一方、ガス成分として、酸素と窒素からなる混合ガス（酸素：窒素 = 21 : 79（モル比））を $500 \text{ m}^3/\text{h}$ （ 20.11 kmol/h ）の流速で通気している。培養槽内の液体積は 5 m^3 一定に保たれ、完全混合状態である。各成分について定常状態が成立しているものとして、以下の設問に答えよ。



- (a) この細胞の増殖速度 r_x [$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$] および細胞収率 $Y_{X/S}$ の値を求めよ。ただし、細胞収率は式(1)のように定義される。

$$Y_{X/S} = \frac{\text{増殖した細胞質量}}{\text{消費されたグルコース質量}} \quad (1)$$

- (b) この細胞の元素組成比は $CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2}$ であった。細胞の増殖過程が次の量論式で表されるとき、量論係数 a から e の値を求めよ。



- (c) この細胞が式(2)に従って酸素を吸収して二酸化炭素を放出するとき、培養槽を出る出口ガス組成 (N_2 、 O_2 、 CO_2 のモル比) を求めよ。ただし、流出液中に溶解して排出されるガスの量は無視できるものとする。

問題 8

以下の設問に答えよ。

(a) 次の行列を計算せよ。

(a-1) ZX

(a-2) XYZ

(a-3) Y^{2001}

ただし、

$$X = \begin{pmatrix} 6 & -1 & 1 \\ 3 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 6 & -4 & -3 \\ 0 & 2 & 3 \end{pmatrix} \quad Z = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 3 & -4 & -3 \\ -2 & 2 & 3 \end{pmatrix}$$

である。

(b) 次の微分方程式の解を求めよ。

(b-1) $\frac{d^2x}{dt^2} - a^2x = 0$

ただし、 $t=0$ で $x=1$ 、 $t>0$ で x は有限、 $a>0$ とする。

(b-2) $\frac{dy}{dt} + ax + by = 0$

ただし、 x は(b-1)の解、 $t=0$ で $y=1$ 、 $a \neq b$ とする。