

化学

問題の意図.

I. 気体の溶液への溶解を例にとって相図の知識とその取り扱いを理解しているかを確認している. 操作論的な出題であるので、その熱力学的導出までは要求していない.

II. エネルギー順位の読み方と二原子分子の分子軌道の性質を問うことで化学結合論の初歩の理解を確認している.

III. 化学結合の基礎的な知識として混成軌道状態, 立体化学, 付加反応に対する理解と立体化学に関する理解度を確認している.

IV. 原料と最終生成物から適切な化学反応を問うことで, 総合的な有機化学の理解度を問うており, アルコール合成とアルケン合成, 芳香族化合物の求電子付加反応, ホウ素系化合物を用いた位置選択的水素化反応の理解度を確認している.

I.

問 1. 曲線と $P = 4.0$ と $X_{\text{N}_2\text{O}} = 0.0$ で囲まれた領域を網掛けで塗ればよい.

問 2 気相の組成は仮定より $X_{\text{N}_2\text{O}} = 1.0$, 液相の組成は $P = 0.5$ MPa の水平線と組成曲線の交点を読み取って $X_{\text{N}_2\text{O}} = 0.295$, 仕込み比 1 : 1 ($x_{\text{N}_2\text{O}} = 0.5$) の混合物が気液平衡にあるとき, 液相の物質質量 n_{liq} と気相の物質質量 n_{vap} の比は, てこの規則より $n_{\text{liq}} / n_{\text{vap}} = 1.0 - 0.5 / 0.5 - 0.295 = 2.44$ と与えられる. 系の全物質質量が $n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}} = 2.0$ mol

であるので, $n_{\text{vap}} = 0.58 \text{ mol}$ とわかる. よって求めるべき気相中の亜酸化窒素の質量は $0.58 \text{ mol} \times 44.0 \text{ gmol}^{-1} = \underline{26 \text{ g}}$

問3 $x_{\text{N}_2\text{O}} \leq 0.1$ の範囲ではグラフはほぼ直線とみなして差し支えない. この部分の勾配を読み取ると, ほぼ 1.4 MPa の値が得られる. よって, ヘンリーの法則の定数は $K_{\text{H}} = 1.4 \text{ MPa}$ (13.8 atm) である. ヘンリーの法則の標準形は $P = K_{\text{H}} x_{\text{N}_2\text{O}}$ であるが, 本問ではこの分圧 P と液中濃度の比例関係を理解していれば充分であるため, 以下の数値も正解とする (ただし正確に単位が付されていること). $x_{\text{N}_2\text{O}} = K_{\text{H}}^{-1} P \rightarrow K_{\text{H}}^{-1} = 0.71 \text{ MPa}^{-1} = \underline{7.1 \times 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}}$, $P = K_{\text{H}} x_{\text{N}_2\text{O}} \approx K_{\text{H}} (n_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{olive}} / w_{\text{olive}}) = (K_{\text{H}} M_{\text{olive}}) M_{\text{olive}} \rightarrow K_{\text{H}} M_{\text{olive}} = \underline{1.2 \text{ MPa kgmol}^{-1}}$ もしくは $(K_{\text{H}} M_{\text{olive}})^{-1} = \underline{0.81 \text{ MPa}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ mol}}$

II.

問1 電気陰性度はマリケンの定義によると, その元素のイオン化エネルギーと電子親和力の算術平均で与えられる. イオン化エネルギーは真空準位を基準とした原子軌道 ϕ_{A} , ϕ_{B} の軌道準位エネルギーに相当し, また, 電子親和力は軌道準位に電子間反発のエネルギー (AとBで大きく隔たらないと期待される) を加えたものとなるので, 軌道準位の低い元素Aの方が元素Bより電気陰性度が大きいと判断できる.

問2 結合電子は電気陰性度の高い原子A側により引きつけられるので, 結合性軌道 σ の中で原子Aの軌道 ϕ_{A} の寄与が大きくなる. よって係数 C_1 の方が大きな絶対値を持つ. 軌道係数の二乗 c_1^2 , c_2^2 が各原子上への電子の存在確率に相当するので, $c_1^2 > c_2^2$ より原子Aが負の部分電荷を担っていることがわかる. よって電気双極子モーメントは正に帯電したB原子から負に帯

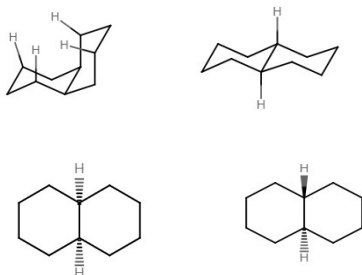
電したA原子の方向, すなわち c_1^2 の小さな側から大きな側へ向かう.

問3 σ^* は σ と直交しているので, $\int \sigma^* \sigma d\tau = \int (c_1 \phi_A + c_2 \phi_B)(c_3 \phi_A + c_4 \phi_B) d\tau = c_1 c_3 \int \phi_A^2 d\tau + c_2 c_4 \int \phi_B^2 d\tau + (c_1 c_4 + c_2 c_3) \int \phi_A \phi_B d\tau = c_1 c_3 + c_2 c_4 = 0$. よって $c_3/c_4 = -c_2/c_1 = -\sqrt{(1-c_1^2)}/c_1$ である. 符号の取り方により, 等価な複素組の解の表現が可能であるが, 例えば, $c_3 = -\sqrt{(1-c_1^2)}$, $c_4 = c_1$ となる.

III.

問1 (a) 180度. sp 混成軌道 (b) $I-C-I$ の角は 109.5 度以上. $H-C-I$ の角は 109.5 度以下. sp^3 混成軌道 (c) $H-C=O$ の角は 120 度以上, $H-C-H$ は 120 度以下, sp^2 混成軌道

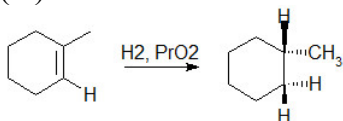
問2.



シス型の異性体には付加的な非結合の $H-H$ 反発があるため, トランス型の異性体のほうが低いエネルギーである. シス異性体は縮環の $C-C$ 結合の 1 つがアキシアルなのに対して, トランス異性体ではそれらの結合は共にエクアトリアルである.

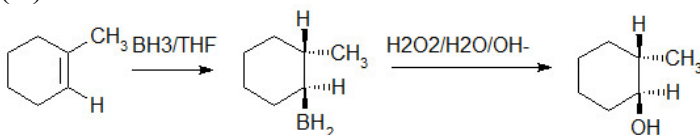
問3.

(A)



金属に結合した水素を触媒表面に作り出しシン付加が進行する.

(B)



逆Markovnikov付加. BH_3 の空のp軌道の関与が必要. 水素が4中心遷移状態を経由してアルケン炭素に移るため.

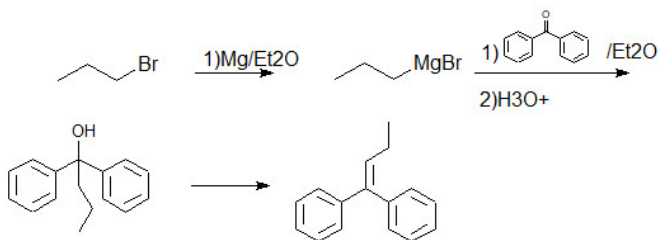
(C)



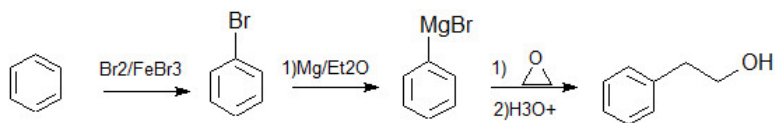
アンチ付加. $\text{Br}-\text{Br}$ 結合は求核剤と反応すると, ヘテロリシス開裂する. アルケンの π 電子雲が求核剤としてはたらく.

IV.

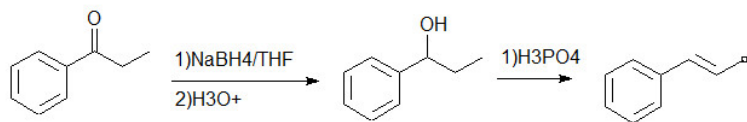
問 1 .



問 2 .



問 3



問 4

