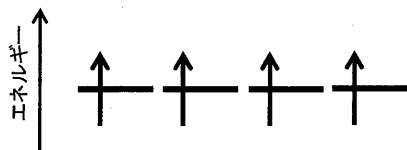
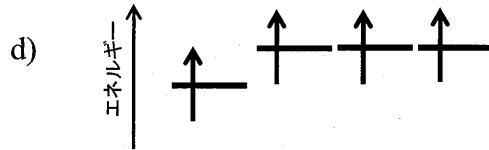
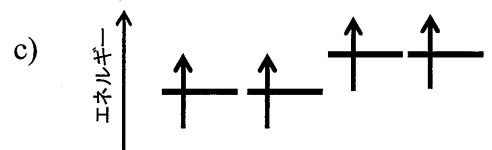
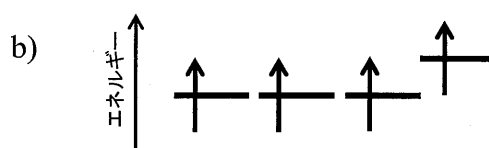
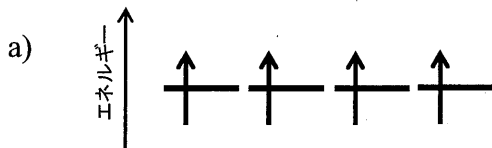
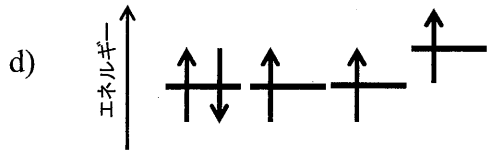
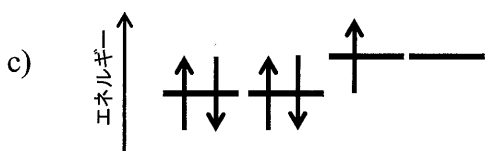
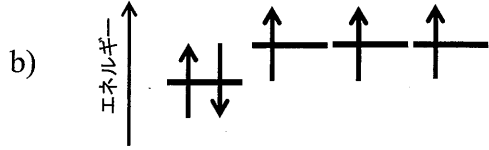
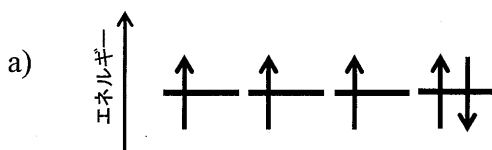
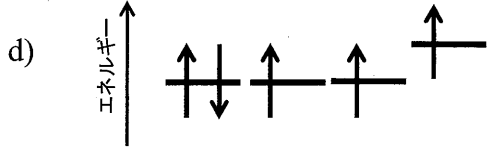
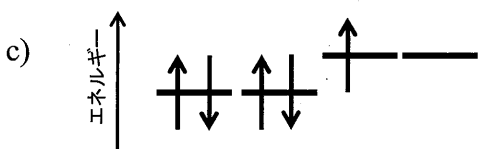
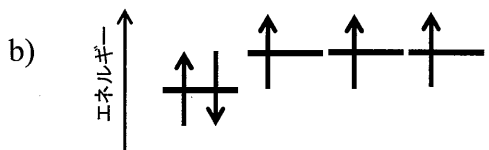


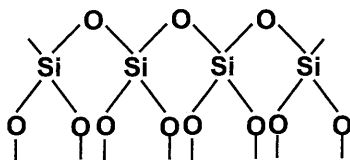
物理有機化学

【問1】1) ~ 3) の分子中の下線の原子について、分子を形成するために軌道を混成させた際の電子配置として、最も適当なものを a) から d) の中から1つ選べ。例として CH_4 中の C 原子についての電子配置を示す。横線は $2s$, $2p$, または、 $2s$ と $2p$ が混成した軌道であり、軌道中の矢印は電子を表している。

例) $\underline{\text{C}}\text{H}_4$ 1) $\text{HC}\equiv\underline{\text{C}}\text{H}$ 2) $\underline{\text{N}}\text{H}_3$ 3) $\text{C}_5\underline{\text{H}_5}\text{N}$
(ピリジン)

【問2】物質の酸性について、1) および2) に答えよ。

- 1) BH_3 がルイス酸性を示す理由を説明せよ。
- 2) ゼオライトの Si^{4+} サイトが Al^{3+} で置換されて生成したブレンステッド酸点の構造を書け。以下に示した置換前のゼオライトのモデル構造を参考にせよ。



【問3】ジクロロシクロアルカンに関する1) ~ 3) に答えよ。それぞれの化合物は、最も安定な配座で存在するものとする。

- 1) メソ体の1,2-ジクロロシクロブタンの分子構造を立体構造がわかるように書け。
- 2) *cis*-1,3-ジクロロシクロヘキサンと *trans*-1,3-ジクロロシクロヘキサンの分子構造を立体構造がわかるように書け。
- 3) *cis*-1,3-ジクロロシクロヘキサンと *trans*-1,3-ジクロロシクロヘキサンの分子の極性はほぼ等しい。その理由を説明せよ。

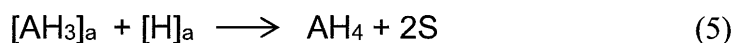
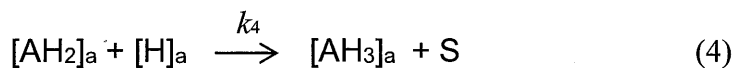
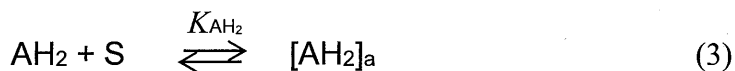
【問4】金属表面を触媒とする不飽和炭化水素の水素化反応について、1) ~ 3) に答えよ。ここでは、不飽和炭化水素をAとし、1分子のH₂が付加した生成物をAH₂(A + H₂ → AH₂)、AH₂にさらにもう1分子のH₂が付加した生成物をAH₄(AH₂ + H₂ → AH₄)と表す。反応条件において、A, AH₂, AH₄, H₂はいずれも気体である。AおよびAH₂は触媒表面の吸着サイトSに分子状吸着し、AH₄は吸着しないものとする。また、H₂は触媒表面の吸着サイトSに解離吸着する。吸着は、いずれもLangmuir型であるとし、触媒反応はLangmuir-Hinshelwood機構で進行するものとする。P_xは成分Xの分圧、Sは触媒表面上の空きサイトを表し、[X]_aは、Xの吸着種を表す。

- 1) H₂の吸着サイトへの解離吸着平衡の化学式を、式(1)に示す。H₂のみを触媒に接触させた場合、H₂の吸着等温式が式(2)となることを示せ。ここで、V_HはH原子としての吸着量、aは吸着サイトの総数、K_{H₂}はH₂の吸着平衡定数である。



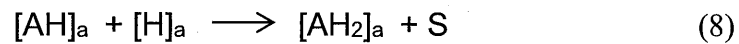
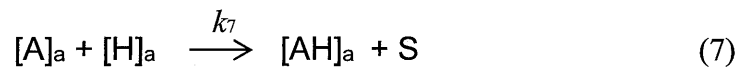
$$V_{\text{H}} = a (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2} / (1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2}) \quad (2)$$

- 2) AH₂ : H₂ = 1 : 1の混合ガスを触媒に接触させると、AH₂のAH₄への水素化反応が進行する。この反応の素反応式は、式(1)および式(3)~(5)で表される。K_{AH₂}はAH₂の吸着平衡定数、k₄は式(4)の速度定数である。律速段階が、式(4)である場合について、a) およびb)に答えよ。



- a) 空きサイトの被覆率 θ_{vacant} をK_{H₂}, P_{H₂}, K_{AH₂}, P_{AH₂}を用いて表せ。ここでは、[AH₃]_aの被覆率は極めて低く無視できるものとする。
- b) K_{AH₂}P_{AH₂} >> 1, K_{H₂}P_{H₂} << 1のとき、AH₄生成速度のP_{AH₂}およびP_{H₂}に対する反応次数を答えよ。

- 3) $A:AH_2:H_2=1:1:3$ の混合ガスを触媒に接触させた場合について考える。式 (1) および式 (3)~(5) のほか、式 (6)~(8) の反応が進行することが想定される。 K_A は A の吸着平衡定数、 k_7 は式 (7) の速度定数である。ここでは、 k_7 は k_4 と等しく、 AH_2 生成および AH_4 生成の律速段階は、それぞれ式 (7) および式 (4) であるとする。また、 $[AH_3]_a$ および $[AH]_a$ の被覆率は極めて低く無視できるものとする。a) および b) に答えよ。



- a) $K_{AH_2}P_{AH_2} \gg 1, K_A P_A \ll 1, K_{H_2}P_{H_2} \ll 1$ の場合について、反応開始直後、 AH_2 の量は、減少する、増加する、変化しない、のいずれであるか答えよ。また、その理由を、数式などを用いて説明せよ。
- b) $K_{AH_2}P_{AH_2} \ll 1, K_A P_A \gg 1, K_{H_2}P_{H_2} \ll 1$ の場合について、反応開始直後、 AH_2 の量は、減少する、増加する、変化しない、のいずれであるかを答えよ。また、その理由を、数式などを用いて説明せよ。