

〔1〕

問 1

単位格子中の炭素の原子数 = 面心立方格子中の原子数 + 4 = 4 + 4 = 8

単位格子の一辺の長さを x [m] とすると,

$$\frac{\frac{12}{6.0 \times 10^{23}} \times 8 [\text{g}]}{(x \times 10^2)^3 [\text{cm}^3]} = 3.5 [\text{g/cm}^3]$$

$$\therefore x^3 \approx 4.57 \times 10^{-29}$$

よって, $4.6 \times 10^{-29} [\text{m}^3]$. . . (答)

問 2

$$d = \frac{\sqrt{3}}{2} a$$

問 3

$$x = 2a \text{ より, } a = \frac{x}{2}$$

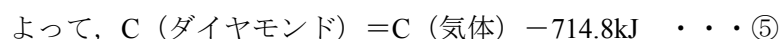
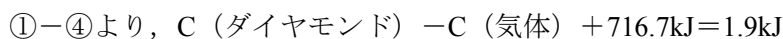
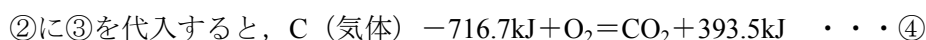
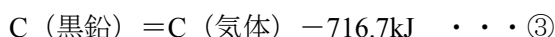
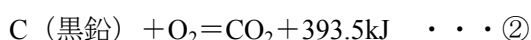
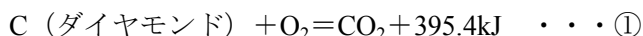
$$\therefore d^3 = \frac{3\sqrt{3}}{8} a^3 = \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot \frac{x^3}{8} = \frac{3 \times 1.7 \times 4.57 \times 10^{-29}}{64} \approx 3.64 \times 10^{-30} [\text{m}^3]$$

よって, $3.6 \times 10^{-30} [\text{m}^3]$. . . (答)

問 4

同素体

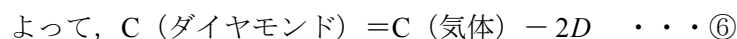
問 5



一方, C (ダイヤモンド) 1 mol あたりの炭素-炭素結合の数は,

共有結合に関与する価電子の物質質量 = 4 mol, 炭素-炭素結合 1 つあたりの価電子数 = 2

より, $4 \div 2 = 2 \text{ mol}$



$$\textcircled{5}, \textcircled{6} \text{ より, } D = \frac{714.8}{2} = 357.4 \text{ kJ}$$

$\therefore D = 3.57 \times 10^2 [\text{kJ/mol}]$. . . (答)

ダイヤモンドと黒鉛の 1 モルあたりの共有結合の物質質量

求め方 1

炭素原子 1 個あたりにできる共有結合の数はダイヤモンドが 4, 黒鉛が 3 である。

2 原子間にできる結合であるから, 共有結合 1 本につき原子が分担する本数は $\frac{1}{2}$ である。

より,

炭素原子 1 個あたりが関与する共有結合の数は,

ダイヤモンドの場合 $4 \div 2 = 2$

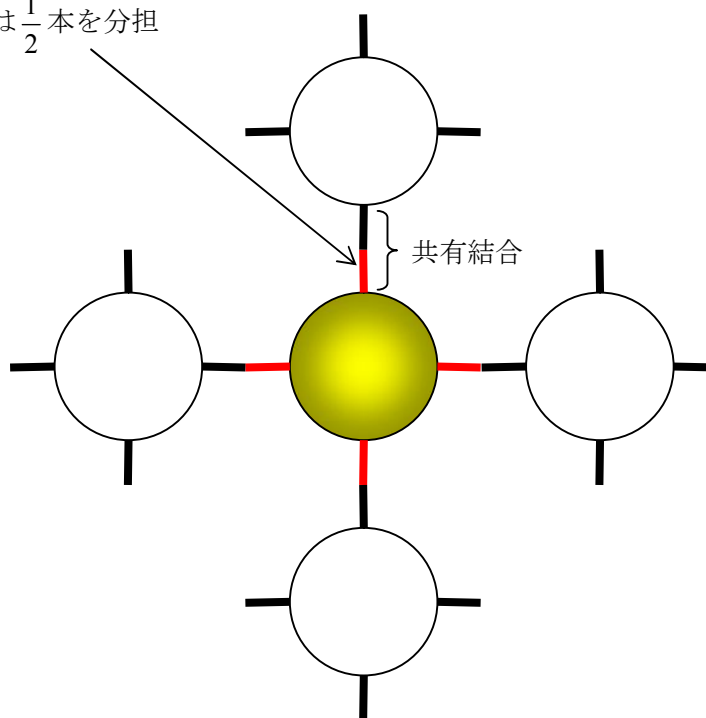
黒鉛の場合 $3 \div 2 = 1.5$

よって, 炭素原子 1mol あたりの共有結合数は,

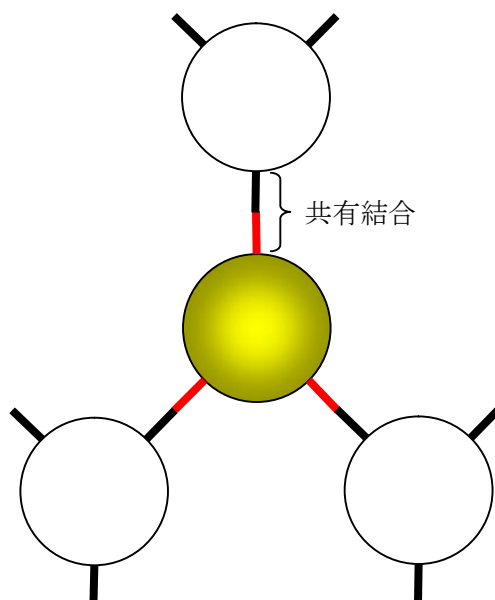
ダイヤモンドの場合 2mol, 黒鉛の場合 1.5mol である。

ダイヤモンドの場合

黄色の原子は $\frac{1}{2}$ 本を分担



黒鉛の場合



求め方 2

ダイヤモンドの場合

共有結合に関与する価電子数はダイヤモンド 1mol あたり 4mol である。

共有結合 1 本あたり 2 個の価電子を必要とする。

より、

$$4 \div 2 = 2 \text{ mol}$$

黒鉛の場合

共有結合に関与する価電子数は黒鉛 1mol あたり 3mol である。

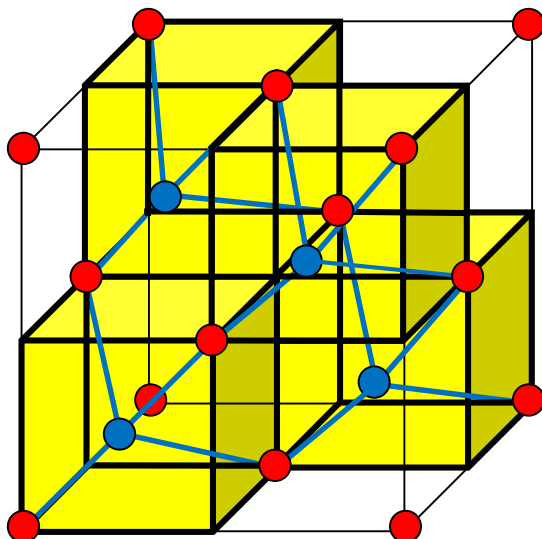
共有結合 1 本あたり 2 個の価電子を必要とする。

より、

$$3 \div 2 = 1.5 \text{ mol}$$

ダイヤモンド型結晶構造の単位格子中の原子配置

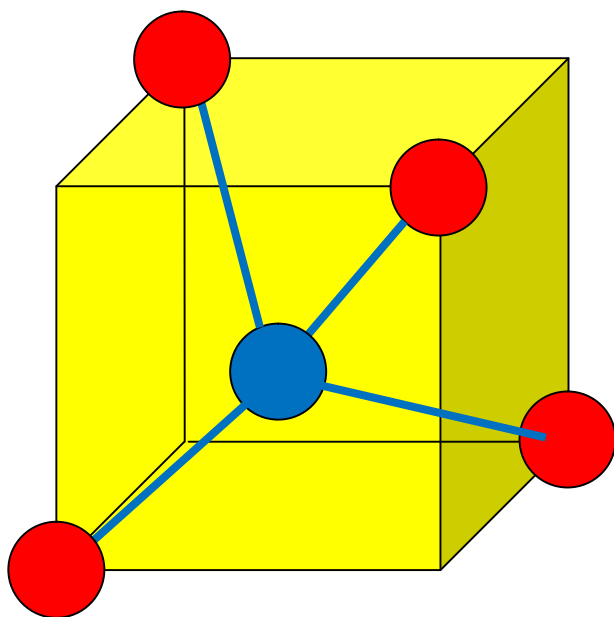
ダイヤモンド型結晶構造の単位格子の原子は、下図に示すように、面心立方格子の原子配置をとる原子（赤色）と単位格子の中にもまるまる含まれる 4 個の原子（青色）から構成されている。したがって、単位格子中の原子数は、面心立方格子の原子数に 4 を加えた数となる。よって、ダイヤモンド型結晶構造の単位格子の原子数は、 $4 + 4 = 8$



単位格子の中にもまるまる含まれる 4 個の原子（青）は、単位格子を 8 等分した小立方体のうち太線枠で囲った黄色の小立方体に含まれている。

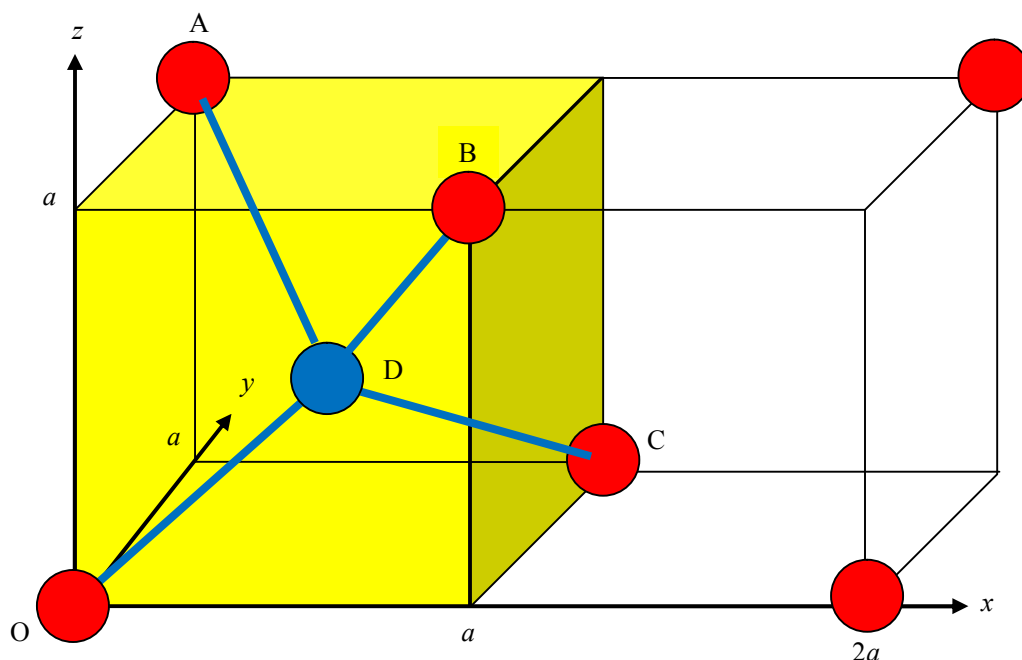
黄色の立方体の拡大図

赤色の原子は正四面体の頂点に図のように位置し、青色の原子は 4 個の赤色原子の重心と一致する。



ダイヤモンド型結晶の原子間の距離

小立方体の1辺の長さを a とし、下図の xyz 直交座標系で考えることにする。



質点の重心の座標は、 $\left(\frac{\sum m_i x_i}{\sum m_i}, \frac{\sum m_i y_i}{\sum m_i}, \frac{\sum m_i z_i}{\sum m_i} \right)$ ($i=1,2,\dots$, m_i は質点 i の質量)

で与えられる。

そこで、

O, A, B, C の質量を m ,

それぞれの座標を $O(0,0,0)$, $A(0,a,a)$, $B(a,0,a)$, $C(a,a,0)$ とすると、

$$D \left(\frac{m \cdot 0 + m \cdot 0 + m \cdot a + m \cdot a}{4m}, \frac{m \cdot 0 + m \cdot a + m \cdot 0 + m \cdot a}{4m}, \frac{m \cdot 0 + m \cdot a + m \cdot a + m \cdot 0}{4} \right)$$

よって、

$$D \left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right)$$

$$\text{ゆえに、原子間の距離 } OD = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

〔2〕

問 1

ア・イ 水素・水酸化物 ウ 10^{-7} エ 発生 オ 増加
補足



純水を加熱すると平衡が左に移動し、新たな平衡定数の平衡状態になる。

問 2

水と二酸化炭素の反応により水素イオンと炭酸水素イオンが生じ、
全イオン濃度が純水より高くなるから。

問 3

$$C = C_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+] + C_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + C_W$$

Ag^+ と Cl^- は AgCl が電離して生じたものだから、

水溶液に溶けた AgCl の濃度を x [mol/L] とすると、 $x = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

よって、

$$C = C_{\text{Ag}^+} x + C_{\text{Cl}^-} x + C_W$$

$$\therefore x = \frac{C - C_W}{C_{\text{Ag}^+} + C_{\text{Cl}^-}} \text{ [mol/L]} \quad \dots \text{ (答)}$$

問 4

(1)

CH_3COO^- イオン、 H^+ イオン 1mol/L あたりの電気伝導率をそれぞれ C_1 、 C_2

水溶液(A)、水溶液(B)の電気伝導率をそれぞれ C_A 、 C_B

水溶液(A)、水溶液(B)の電離度をそれぞれ α_A 、 α_B

水溶液(A)の酢酸の濃度を $10y$ [mol/L] とする。

水溶液 (A) について

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 10y\alpha_A$$

$$\text{よって、} C_A = C_1 [\text{CH}_3\text{COO}^-] + C_2 [\text{H}^+] \quad \therefore C_A = 10(C_1 + C_2)y\alpha_A \quad \dots \text{ ①}$$

水溶液(B)について

水溶液(B)の酢酸の濃度は水溶液(A)の濃度の $\frac{1}{10}$ より、 y [mol/L]

$$\therefore [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = y\alpha_B$$

$$\text{よって、} C_B = C_1 [\text{CH}_3\text{COO}^-] + C_2 [\text{H}^+] \quad \therefore C_B = (C_1 + C_2)y\alpha_B \quad \dots \text{ ②}$$

また、 $0.3C_A = C_B \quad \dots \text{ ③}$

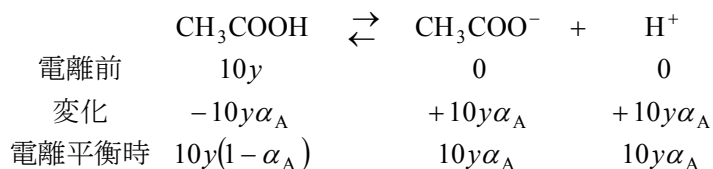
①, ②, ③より,

$$0.3 \times 10(C_1 + C_2)y\alpha_A = (C_1 + C_2)y\alpha_B$$

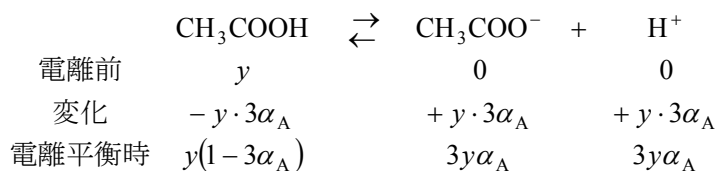
$$\therefore \alpha_B = 3\alpha_A$$

よって,

水溶液(A)の電離平衡



水溶液(B)の電離平衡



電離定数は温度で決まるから,

水溶液 (A) の電離定数 = 水溶液(B)の電離定数

である。

$$\therefore \frac{10y\alpha_A \cdot 10y\alpha_A}{10y(1-\alpha_A)} = \frac{3y\alpha_A \cdot 3y\alpha_A}{y(1-3\alpha_A)}$$

$$\therefore \frac{10}{(1-\alpha_A)} = \frac{9}{(1-3\alpha_A)}$$

$$\therefore 10 - 30\alpha_A = 9 - 9\alpha_A$$

$$\therefore \alpha_A = \frac{1}{21} \approx 0.0476$$

よって, 水溶液(A)の酢酸の電離度 = 4.8×10^{-2} . . . (答)

(2)

$$\frac{10y\alpha_A \cdot 10y\alpha_A}{10y(1-\alpha_A)} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}, \quad \alpha_A = \frac{1}{21} \text{ より,}$$

$$10y = \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A^2} \times 1.78 \times 10^{-5} = 21 \cdot 20 \cdot 1.78 \times 10^{-5} \approx 747 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

よって, 水溶液 (A) の酢酸の濃度 = 7.5×10^{-3} [mol/L] . . . (答)

問 5

(1)

とりあえず、計算の煩雑さを避ける目的で、というか相対値を求める問題だから、
 0.010mol/L の NaOH 水溶液 100mL について、
 水溶液の体積を v ， Na^+ と OH^- の物質量を $(\text{Na}^+, \text{OH}^-) = (n, n)$ とおく。
 すると、0.010mol/L の HCl 水溶液 100mL については、
 水溶液の体積が v ， H^+ と Cl^- の物質量が $(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (n, n)$ となる。
 まず、HCl を加える前の水酸化ナトリウム水溶液の電気伝導率の相対値を求めると、

$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] = \frac{n}{v} \text{ より,}$$

$$C_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + C_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 10 \cdot \frac{n}{v} + 40 \cdot \frac{n}{v} = 50 \cdot \frac{n}{v} \quad \dots \textcircled{3}$$

(i)

$(\text{Na}^+, \text{OH}^-) = (n, n)$ と $(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (n, n)$ の反応により、
 反応後のイオンの物質量は $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-) = (n, n)$ になる。

$$\text{また, 体積は } 2v \text{ になるから, } [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{n}{2v}$$

よって、電気伝導率の相対値は、

$$C_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + C_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] = 10 \cdot \frac{n}{2v} + 15 \cdot \frac{n}{2v} = \frac{25}{2} \cdot \frac{n}{v} \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\frac{\textcircled{4}}{\textcircled{3}} \text{ より, } \frac{25}{50} = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ 倍} \quad \dots \text{(答)}$$

(ii)

$(\text{Na}^+, \text{OH}^-) = (n, n)$ と $(\text{H}^+, \text{Cl}^-) = (2n, 2n)$ の反応により、
 反応後の物質量は $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{H}^+) = (n, 2n, n)$ になる。

$$\text{また, 体積は } 3v \text{ になるから, } [\text{Na}^+] = [\text{H}^+] = \frac{n}{3v}, \quad [\text{Cl}^-] = \frac{2n}{3v}$$

よって、電気伝導率の相対値は、

$$C_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + C_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-] + C_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = 10 \cdot \frac{n}{3v} + 15 \cdot \frac{2n}{3v} + 70 \cdot \frac{n}{3v} = \frac{110}{3} \cdot \frac{n}{v} \quad \dots \textcircled{5}$$

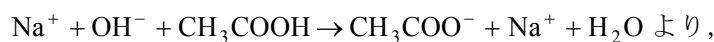
$$\frac{\textcircled{5}}{\textcircled{3}} \text{ より, } \frac{110}{50} = \frac{11}{5} \approx 2.2 \text{ 倍} \quad \dots \text{(答)}$$

(2)

(c) . . . (答)

解説

加えた酢酸水溶液の体積が 100mL までのとき

電気伝導率が大きい OH^- イオンの減少分だけ,電気伝導率が小さい CH_3COO^- イオンが増加する。 Na^+ イオンの物質量は変化しない。

つまり, イオンの全物質量が一定のまま電気伝導率の小さいイオンの割合が増加する。

このことと水溶液の体積の増加による全イオン濃度の低下により,

電気伝導率が低下していく。

よって, グラフは(a), (b), (c)のいずれかである。

加えた酢酸水溶液の体積が 100mL~200mL のとき (酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液)

溶液中の CH_3COOH の物質量が 0 から増加していくが,溶液中に存在する CH_3COO^- イオンによりその電離が抑えられるため,

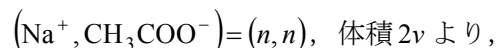
酢酸の電離による全イオンの物質量の増加より水溶液の体積の増加の影響が上回り,

全イオン濃度が低下していく。

よって, グラフは(c)と推測できる。

実際に(1)と同様の手法で検証してみると,

加えた酢酸水溶液の量が 100mL のとき

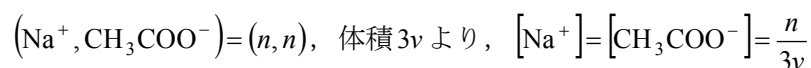


電気伝導率の相対値は,

$$C_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10 \times \frac{n}{2v} + 8 \times \frac{n}{2v} = 9 \cdot \frac{n}{v} \quad \dots \textcircled{6}$$

 $\frac{\textcircled{6}}{\textcircled{3}}$ より, 酢酸水溶液を加える前の $\frac{9}{50} = 0.18$ 倍になる。

加えた酢酸水溶液の量が 200mL のとき


 これと $\frac{n}{v} = 0.01$ [mol/L] より, $[\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.01}{3}$ [mol/L]
 $[\text{H}^+]$ については, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ としてよいから,

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.78 \times 10^{-5} \text{ [mol/L] より, } [\text{H}^+] = 1.78 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

よって、電気伝導率の相対値は、

$$C_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] + C_{\text{H}^+} [\text{H}^+] = 10 \times \frac{0.01}{3} + 8 \times \frac{0.01}{3} + 70 \times 1.78 \times 10^{-5} \\ \approx 0.0612$$

また、③については、

$$C_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + C_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] = 50 \cdot \frac{n}{v} = 50 \cdot 0.01 = 0.5$$

よって、酢酸水溶液を加える前の $\frac{0.0612}{0.5} = 0.1224$ 倍になる。

一方、酢酸の電離を無視すると、

$$C_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10 \times \frac{n}{3v} + 8 \times \frac{n}{3v} = 6 \cdot \frac{n}{v}$$

これと③より、酢酸水溶液を加える前の $\frac{6}{50} = 0.12$ 倍になる。

したがって、酢酸の電離を無視して考えてよい。

[3]

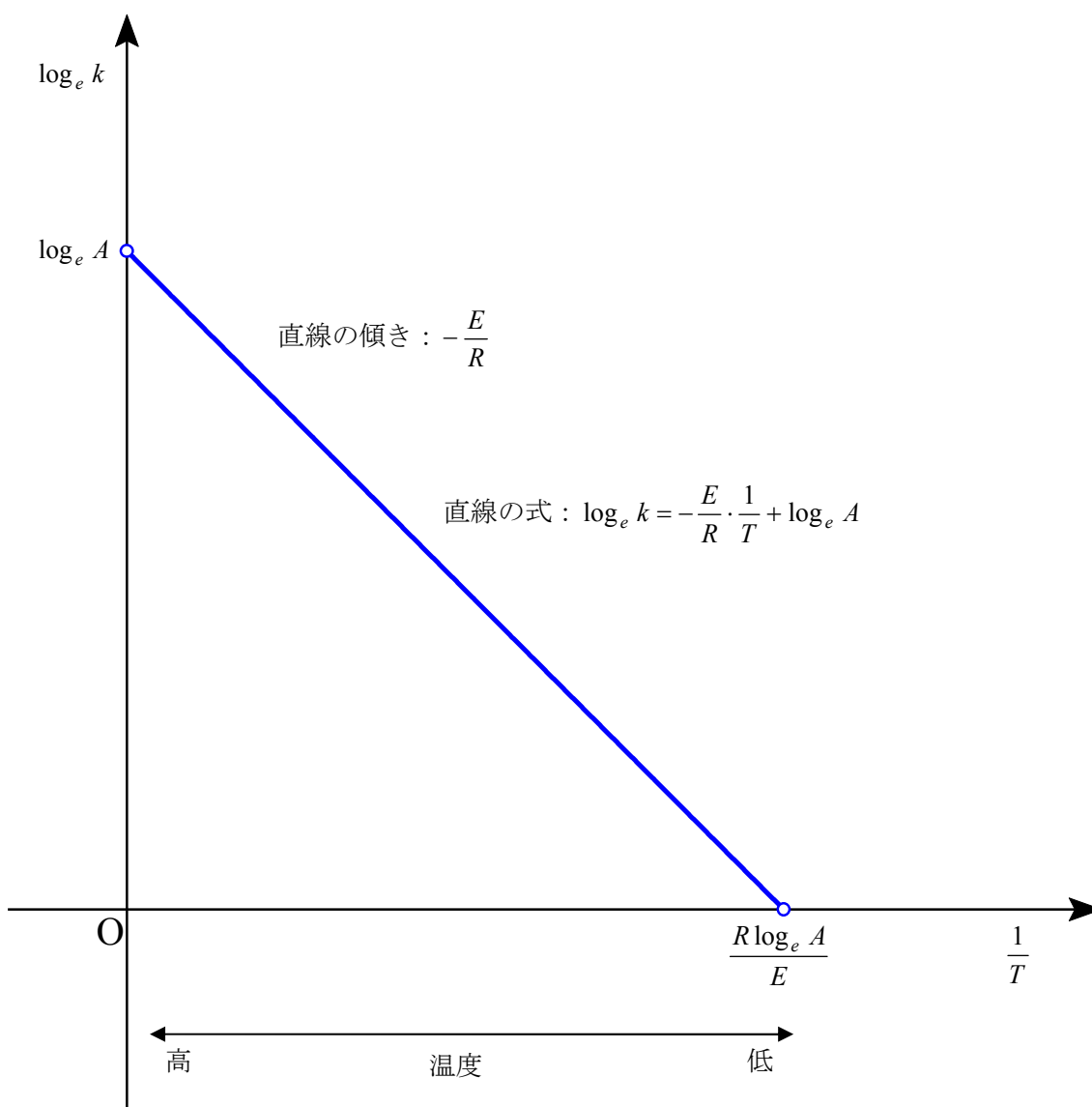
【I】

問 1

第一段階の反応の活性化エネルギー： $E_2 - E_1$

第二段階の反応の活性化エネルギー： $E_4 - E_3$

問 2



(ア) 増加 (イ) 大きく

(ウ) 大きくなる

解説

温度変化に対する $\log_e k$ の変化が大きくなるから

(エ) 小さい (オ) 大きくなる (カ) 大きくなる

解説

中間体 M が生成するときの活性化状態はエネルギー E_2 の状態であり、中間体 M の状態はエネルギー E_2 の状態に構造と性質の点で近いというのは、中間体 M の原子間の結合の性質や種類および中間体 M を構成する原子の振る舞いがエネルギー E_2 のそれと似ているということになる。

したがって、M が安定化すること、すなわち M のエネルギーが小さくなることは、エネルギー E_2 も同様に小さくなることを意味する。

一方、反応物のエネルギー E_1 の大きさは置換基の影響を受けない。

よって、第一段階の反応の活性化エネルギー $E_2 - E_1$ は小さくなる。

活性化エネルギーが小さいほど反応速度は大きいから、

このとき、M の生成速度は大きくなる。

反応全体の速度を支配するのは、活性化エネルギーが最も大きい反応段階であり、この反応段階は、全体の反応速度を律する段階といえるので、「律速段階」とよばれる。

M はエネルギー E_2 の状態に近い状態にあるので、 E_4 と E_3 の差は小さい。

したがって、 $E_2 - E_1 \gg E_4 - E_3$ である。

よって、この反応の律速段階は中間体 M が生成する反応である。

ゆえに、M の生成速度が大きくなることで全体の反応速度が大きくなる。

問 3

250K のときの反応速度定数を k 、求める温度を T [K] とすると、アレニウスの式より、250K のとき

$$k = AE^{-\frac{E}{R \cdot 250}} \quad \dots \textcircled{1}$$

300K のとき

$$100k = AE^{-\frac{E}{R \cdot 300}} \quad \dots \textcircled{2}$$

T [K] のとき

$$1000k = AE^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\frac{\textcircled{2}}{\textcircled{1}} \text{ より, } 100 = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{250} - \frac{1}{300} \right)} \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\frac{\textcircled{3}}{\textcircled{2}} \text{ より, } 10 = e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)} \quad \therefore 100 = e^{2 \cdot \frac{E}{R}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)} \quad \dots \textcircled{5}$$

④, ⑤より,

$$\frac{E}{R}\left(\frac{1}{250} - \frac{1}{300}\right) = 2 \cdot \frac{E}{R}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\therefore \frac{1}{250} - \frac{1}{300} = \frac{2}{300} - \frac{2}{T}$$

$$\therefore \frac{2}{T} = \frac{1}{100} - \frac{1}{250}$$

$$\therefore T = \frac{1000}{3} \approx 333.3$$

よって, 333K \dots (答)

問 4

パラ置換体, メタ置換体が生成するときの速度定数をそれぞれ k_p , k_m とすると, ベンゼン誘導体 1 分子あたりのパラ位の数 は 1, メタ位の数 は 2 であるので, パラ位で反応が起こる確率とメタ位で反応が起こる確率の比は 1 : 2 である。よって, 生成比は $k_p : 2k_m$ と表せる。

生成比が 16 : 1 より,

$$k_p : 2k_m = 16 : 1 \quad \therefore \frac{k_p}{k_m} = 32$$

$$\begin{aligned} \therefore |\Delta E| &= \left| -8.3 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot 300[\text{K}] \log_e 32 \right| \\ &= 8.3 \cdot 300 \cdot 5 \log_e 2 [\text{J/mol}] \\ &= 8.3 \cdot 300 \cdot 5 \cdot 0.69 [\text{J/mol}] \\ &\approx 8.59 [\text{kJ/mol}] \end{aligned}$$

よって, 8.6[kJ/mol] \dots (答)

補足

アレニウス Arrhenus は 1889 年に、反応速度と温度の関係についての実験データから、

実験式 $\frac{d \log_e k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$ を導いた。これをアレニウスの式という。

E は化学反応に固有の正の定数で、活性化エネルギーと呼ばれる。

$$\frac{d \log_e k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \text{ より, } d \log_e k = \frac{E}{RT^2} dT$$

両辺を不定積分し、積分定数を C とすると、 $\log_e k = -\frac{E}{RT} + C$

$$\therefore k = e^{\frac{E}{RT} + C} = e^C \cdot e^{\frac{E}{RT}}$$

ここで、 $e^C = A$ とおくと、 $k = Ae^{\frac{E}{RT}}$

実験結果をグラフで表す場合は、通常、解析しやすさの目的で直線のグラフにする。

$k = Ae^{\frac{E}{RT}}$ 両辺の自然対数を取り、 $\log_e k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log_e A$ と変形するのは、

そのためである。

速度定数 k について

反応速度式の比例定数 k は速度定数と呼ばれる各化学反応固有の温度の関数である。

アレニウスの式： $k = Ae^{\frac{E}{RT}}$

A ：頻度因子、活性錯体の生成しやすさの指標で各化学反応に固有の定数

E ：活性化エネルギー、活性錯体 1mol を生成するのに必要とするエネルギー

R ：気体定数

T ：絶対温度

温度と反応速度

一般に、速度定数の大きさは温度上昇 10K につき 2~3 倍になる。

したがって、反応速度の大きさも温度上昇 10K につき 2~3 倍になる。

たとえば、温度が 10K 上昇するごとに反応速度が 2 倍になるとすると、

温度変化が ΔT のとき、

反応速度は $2^{\frac{\Delta T}{10}}$ 倍になる。

「温度が 10K 上昇するごとに反応速度は 2~3 倍になる」 は知識・計算問題で頻出

また、アレニウスの式は大学の物理化学の授業で学ぶが、

それを扱った入試問題（東北大・慶応大）もある。

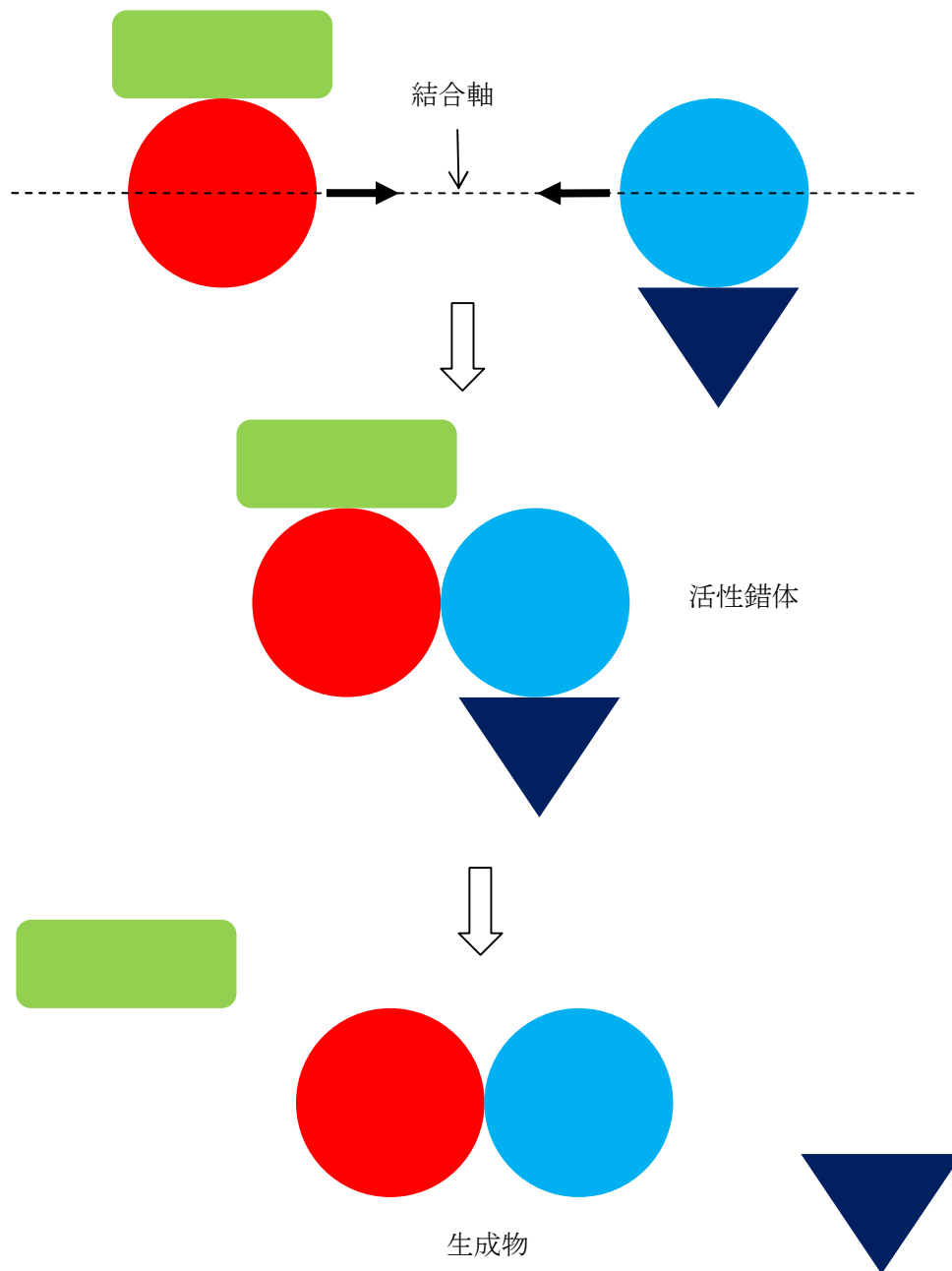
2 次反応における「反応物 ⇒ 活性錯体 ⇒ 生成物」の流れ

1. 分子の運動エネルギーの和が活性化エネルギーより大きく且つ結合軸上で結合をつくる向きに接近する。
2. 原子の表面は電子でおおわれているから分子の表面も当然電子でおおわれている。したがって、接近に伴い分子間の静電的反発力が大きくなり、分子の運動エネルギーの一部は分子間の静電的反発力に逆らう仕事で失われる。
3. 静電気力は保存力なので、その仕事は静電エネルギーに変化する。
4. 静電エネルギーの一部は分子内の原子間の結合を切断するエネルギーと分子間の結合エネルギーに変化し新しい分子（生成物）ができる。
また、残りの静電エネルギーは生成物の運動エネルギーとなる。

反応速度は衝突回数と活性化エネルギーをもつ分子の割合で決まる。

衝突回数を決めるのはモル濃度

活性化エネルギーをもつ分子の割合を決めるのは温度である。

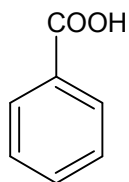


【Ⅱ】

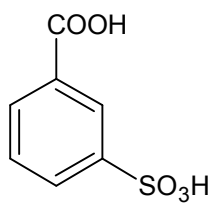
問 5

ア (1) イ (2) ウ (3) エ (2) オ (1) カ (3)

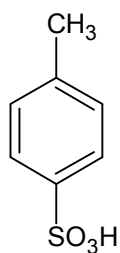
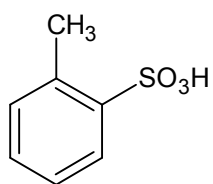
A



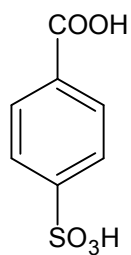
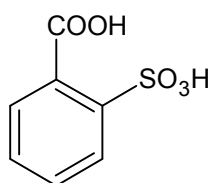
B



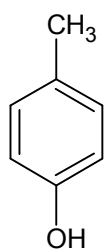
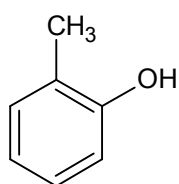
C



D

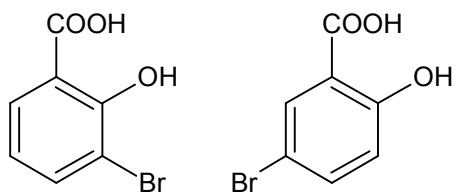


E

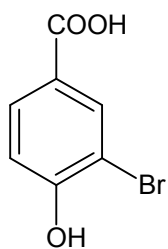


問 6

化合物 2 からの生成物



化合物 3 からの生成物

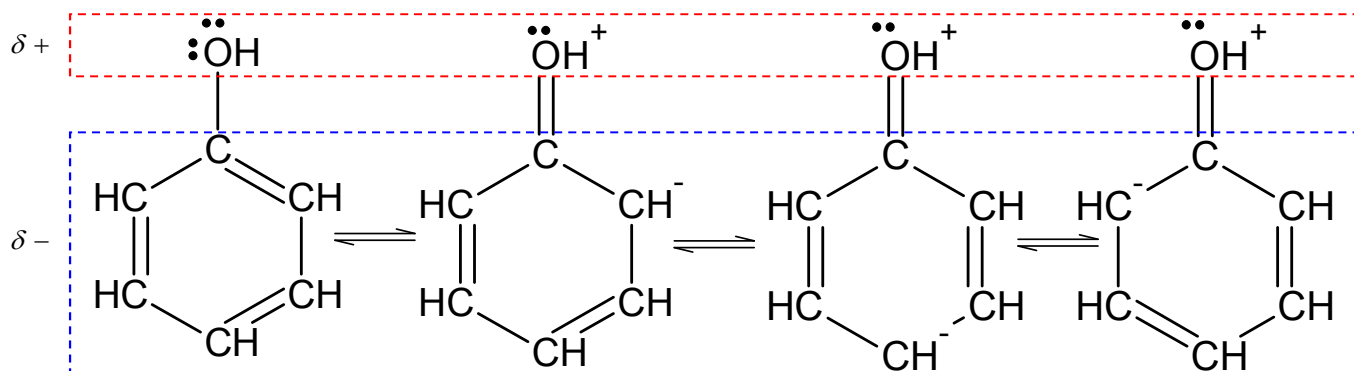


オルト・パラ配向性とメタ配向性について

オルト・パラ配向性

置換基-OH, -OR, -NH₂, -NR₂のOやNがベンゼン環に直接結合しているとき、O(N)の非共有p電子は、O(N)の束縛から開放され自由に動き回ることで、つまり、O(N)の非共有p電子は、O(N)とベンゼン環を駆け巡ることで、エネルギー的、エントロピー的に安定になろうとする(共鳴効果)。

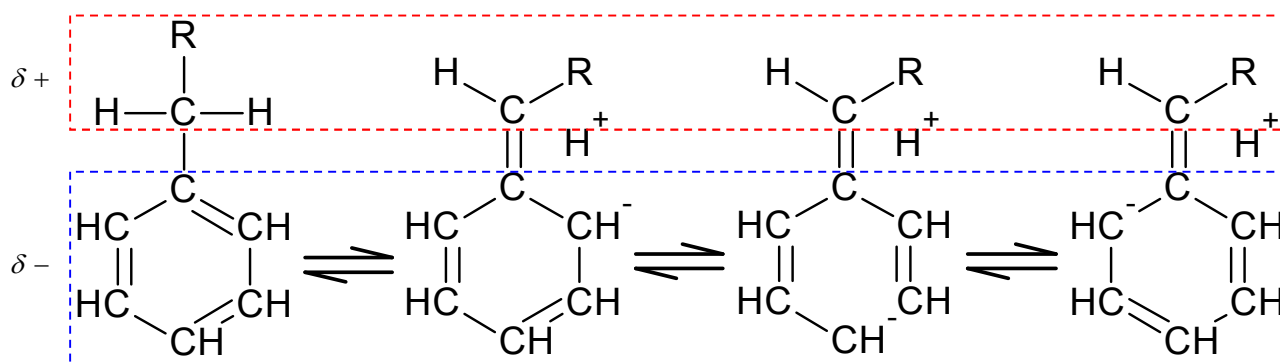
このとき、電子は、バトンリレーのバトンのように炭素原子に受け渡されながら動くため、置換基とオルト位またはパラ位の位置関係にある炭素原子は負電荷をもつことになる。そのため、オルト位とパラ位は、陽イオンが近づき置換反応しやすい部位となる。また、ベンゼン環全体も負に帯電しているため、無置換ベンゼンより反応性が高い。



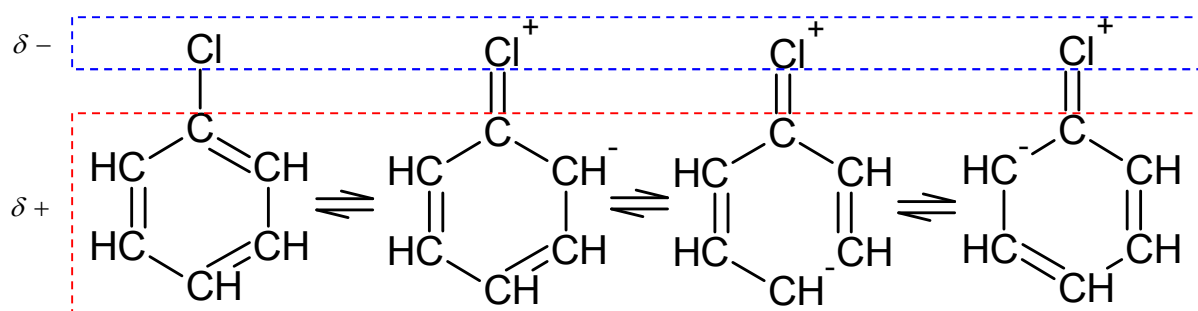
オルト・パラ配向性をもつ他の置換基

-R (アルキル基), ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I) がある。

アルキル基には非共有電子がないが、超共役という現象により、ベンゼン環と直接結合しているCのC-H間のσ電子がベンゼン環に流れ込み、共鳴効果によりオルト・パラ位が負の電荷をもち、置換反応が起こりやすくなる。また、ベンゼン環全体も負に帯電しているため、無置換ベンゼンより反応性が高い。



ハロゲンも非共有 p 電子をもつので、ハロゲン置換ベンゼンは、共鳴効果により、オルト・パラ配向性を示すが、C-ハロゲン間の結合は、電気陰性度の大きいハロゲンに電子対が片寄った極性結合であるため、ベンゼン環はやや正の電荷を帯び置換反応が起こりにくくなっている。そのため、無置換ベンゼンより反応性が低い。



オルト・パラ配向性置換基のまとめ

オルト・パラ配向性置換基

-OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -R, ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I)

無置換ベンゼンより反応性を高くする置換基

-OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -R (アルキル基)

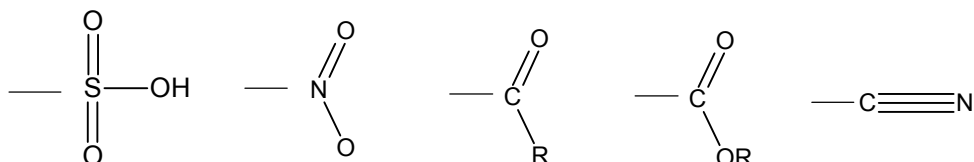
無置換ベンゼンより反応性を低くする置換基

ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I)

メタ配向性置換基

メタ配向性置換基の特徴は、

O や N のように電気陰性度が大きい基がいくつもついているため、ベンゼン環に直接結合している原子が電子不足の状態になっている。

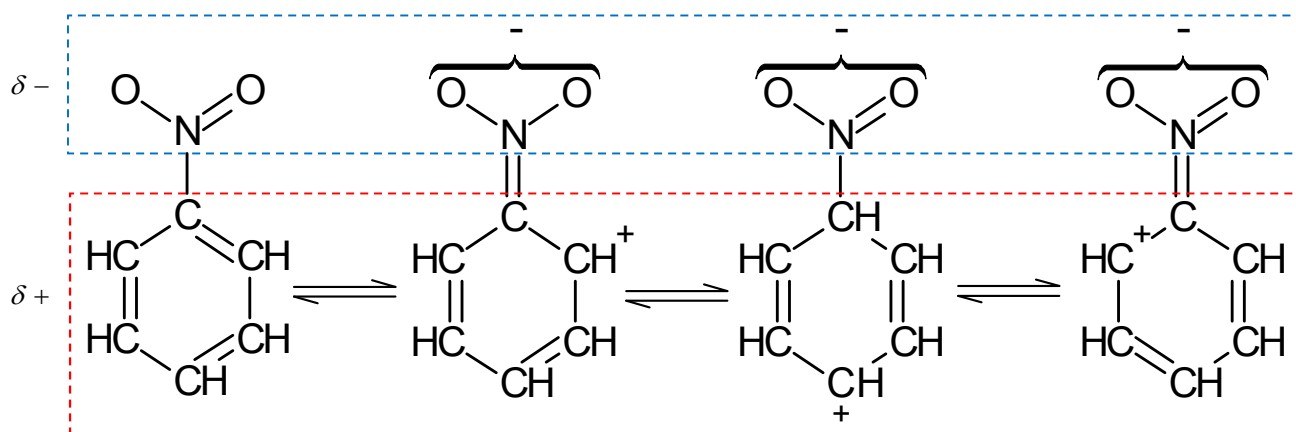


S, N, C は、その電子が O に引き寄せられているので、電子不足の状態であり、それを解消しようと、ベンゼン環から電子を引き寄せる。

そのため、ベンゼン環は、電子不足の状態になり、全体として正に帯電する。

それでも、共鳴寄与構造からわかるように、メタ位だけは正に帯電しないので、反応が起こるならメタ位で起こる。

したがって、無置換ベンゼンより反応性が低い。

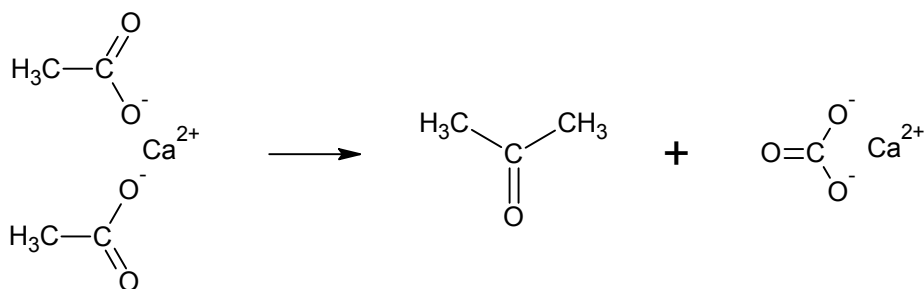


〔4〕

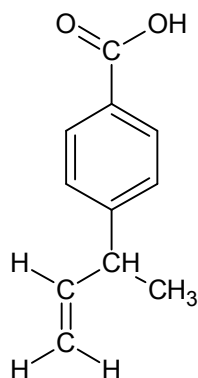
【 I 】

問 1

炭酸カルシウム



問 2



解説

A は不飽和度 6 の化合物で、

A を加水分解して得られるアルコール (B) は 2-プロパノールであるから、
カルボン酸 (C) は不飽和度 6 の芳香族カルボン酸である。

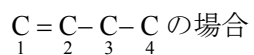
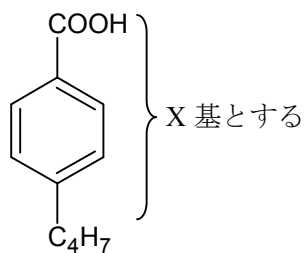
$$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 \text{ (カルボン酸 (C))} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O} \text{ (アルコール (B))}$$

カルボン酸 (C) のベンゼン環の不飽和度は 4、カルボキシル基の不飽和度は 1 だから、
パラ位の置換基に二重結合が 1 つ存在する。

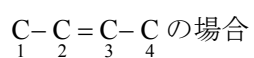
また、カルボキシル基とベンゼン環に不斉炭素原子は存在し得ないから、
不斉炭素原子はパラ位の置換基に存在する。

そこで、カルボン酸 (C) のパラ位の置換基 C_4H_7 に注目し、

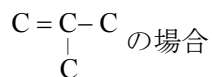
つまり C_4H_7 を主鎖とするアルケンと見なし、その構造を考える。



3 位の C に X が結合すると、その C は不斉炭素原子となる。

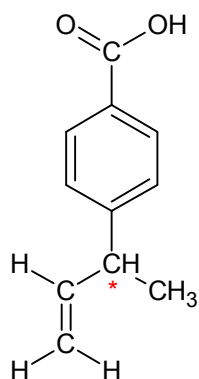


不斉炭素原子ができない。

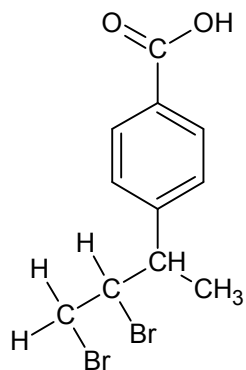


不斉炭素原子ができない。

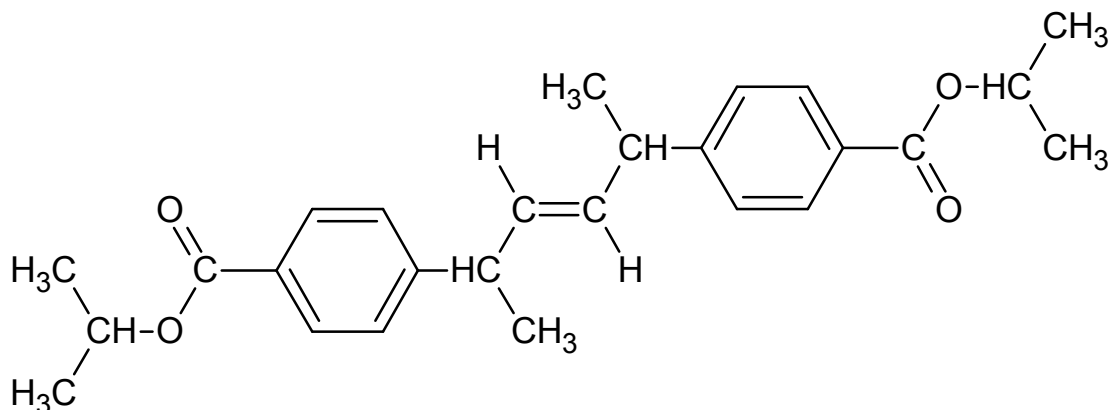
よって、化合物 C の構造は、



問 3



問 4



【II】

問 5

1 P 2 F 3 A 4 R 5 V 6 T 7 Z

トランス脂肪酸に関するサイト <http://www.g-live.jp/shokuanzen/shokuanzen25.html>

問 6

脂肪酸の物質質量比から平均的な油脂は、

オレイン酸・リノール酸・リノレン酸から構成されていることがわかる。

よって、この油脂のヨウ素価を求めればよい。

油脂の分子量

オレイン酸の分子量を求めると 282 となるから、

リノール酸の分子量は 280、リノレン酸の分子量は 278 である。

また、グリセリン ($C_3H_8O_3$) は 92 であり、

油脂が 1mol できるとき脱水縮合により 3mol の水が脱水することから、

分子量は、 $282 + 280 + 278 + 92 - 3 \times 18 = 280 \times 3 + 92 - 3 \times 18 = 3 \times (280 - 18) + 92 = 878$

油脂 1mol あたりに付加するヨウ素 I_2 の物質質量

オレイン酸、リノール酸、リノレン酸 1mol あたりの $C=C$ 結合の物質質量は、

それぞれ 1mol, 2mol, 3mol であるから、

油脂 1mol あたりの $C=C$ 結合の物質質量は 6mol である。

よって、油脂 1mol あたりに付加するヨウ素 I_2 は 6mol である。

ヨウ素価

ヨウ素価を x とすると、 $\frac{x}{100} = \frac{6 \times 254}{878}$ より、 $x \approx 173.5$

よって、この油脂のヨウ素価は 174 …… (答)