

$$[A] = e^{-kt} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1}$$

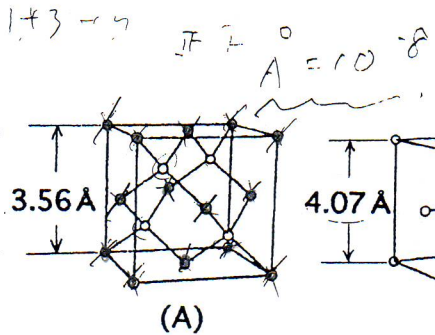
慶應義塾大学試験問題用紙 (日吉)

試験時間 50分

平成 9 年 / 月 30 日 (木) / 時限施行	学部 第 1 学 科 年 組 番	採 点 欄
担当者名 荒牧・山村・小林・小山内・中田・千田・磯部	学籍番号 6 9 6 1 0 1 5 9 1	
科 目 名 化学 B	氏 名 佐藤 紀章	
指示事項 持 込 (可) (電卓のみ) 不可	答案用紙 (要) (B 4 ⊕) B 5 ⊕) 不要 計算用紙 要 (回収一要・不要) (不要)	

【問題 1】 右図は(A)ダイヤモンド、(B)金の単位格子である。

- (a) 各々の単位格子に含まれる原子数 Z を示しなさい。
 (b) 金の結合半径 (結合した状態での原子の半径) R_{Au} を求めなさい (有効数字 3 桁)。
 (c) ダイヤモンドの結合半径は 0.770 \AA である。ダイヤモンドと金について、単位格子中の原子の占める割合 (占有率) を求めなさい (有効数字 3 桁)。
 (d) 両者の占有率の大小関係を化学結合から説明しなさい。

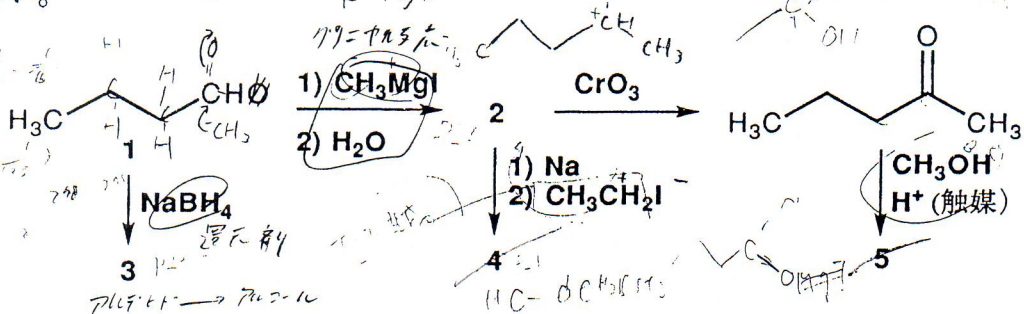


【問題 2】 反応物 A は $A \rightarrow B + C$ によって分解する。以下の問に答えなさい。(解答には、説明や式を示し、数値には単位を記すこと。有効数字 3 桁、 $\ln 2 = 0.693$ 、気体定数 $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

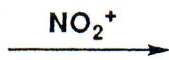
- (a) A の分解反応の半減期 $t_{1/2}$ は A の最初の濃度によらず一定である。25℃において、反応開始時 A の濃度が $1/4$ に減少した。反応次数と 25℃における反応速度定数を求めなさい。
 (b) 125℃では、A の分解に関する反応速度定数は 25℃の場合よりも 8 倍増加した。この分解の活性化エネルギーを求めなさい。

【問題 3】

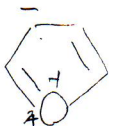
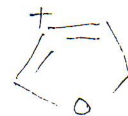
(1) 化合物 1 から出発する次の化学反応において、2 ~ 5 に相当する有機化合物の構造式を示しなさい。



(2) 化合物 6 の共鳴構造式を 2 個示しなさい。ただし、もとの構造式は除く。さらに化合物 7 の構造式を示しなさい。



分子式: $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_3$



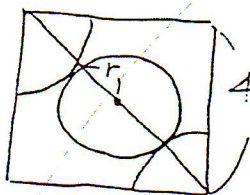
化学B (平成29年度) 解答

問1]

$$(a) A \quad \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + 4 = 8$$

$$B \quad \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

(b)



$$4r = \sqrt{2} \times 4.07 \text{ Å}$$

$$r = 1.43 \text{ Å}$$

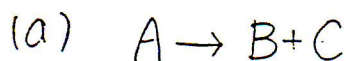
ダイヤモンドは、
すべての結合がsp³混成軌道
であり、結合に方向性があるので
六角形の網目構造を形成する。
金(銅)、
陽イオンの間を電子が埋め満ちて
いる。このため導電性がある。
また、一つの原子の周囲を8個の原子
が配位する構造を、最密充填
(closest packing)とすることが
多く、密度が大きい。

$$(c) (\text{ダイヤモンドの占有率}) = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi (1.43)^3}{(4.07)^3} \times 100 = 34\%$$

$$(\text{金の占有率}) = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (1.43)^3}{(4.07)^3} \times 100 = 73\%$$

(d) 金は、立方最密充填なので、占有率は高い。
ダイヤモンドは、体心立方構造の一部が組み合わさったもの
であり、金より、占有率が低い。(かな)

問2]



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$[A] = A_0 e^{-kt} \quad (A_0 = \text{const.})$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt$$

$$\ln\left(\frac{A_0}{\frac{1}{4}A_0}\right) = 3k$$

$$\ln 2 = 3k$$

$$\therefore k = \frac{2}{3} \ln 2$$

$$= \frac{2}{3} \times 0.693$$

$$= 0.462 \text{ h}^{-1}$$

1次反応

(b) 活性化エネルギー

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\left(\begin{array}{l} k_{25^\circ} = 0.462 = A \cdot e^{-\frac{E}{298R}} \\ k_{15^\circ} = 0.462 \times 8 = A e^{-\frac{E}{322R}} \end{array} \right)$$

$$\frac{k_{15^\circ}}{k_{25^\circ}} = 8 = \frac{e^{-\frac{E}{322R}}}{e^{-\frac{E}{298R}}} = e^{-\frac{E}{322R} + \frac{E}{298R}}$$

対数をとる

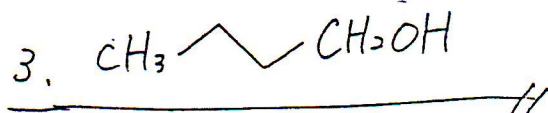
$$3 \ln 2 = E \left(\frac{1}{298R} - \frac{1}{322R} \right)$$

$$\Leftrightarrow E = \frac{3 \ln 2}{\frac{1}{298R} - \frac{1}{322R}} = 2.10 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

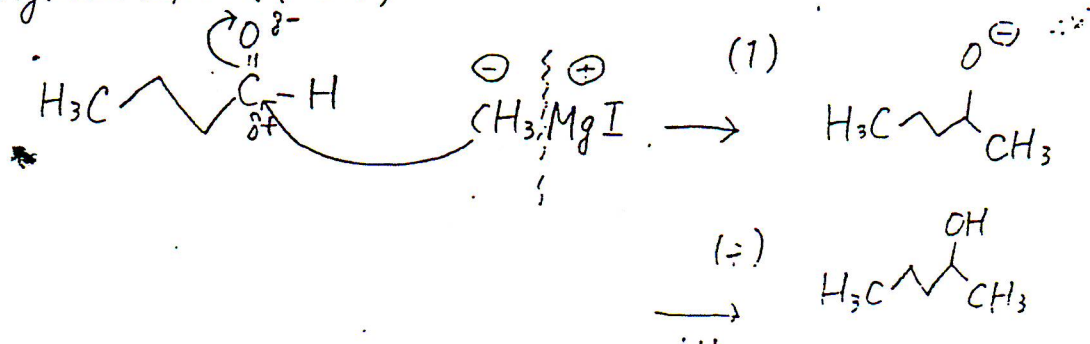
[問3]

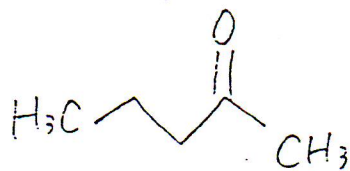
(1→3)

(1) NaBH_4 (還元剤) \Rightarrow アルデヒドの還元 \Rightarrow アルコール

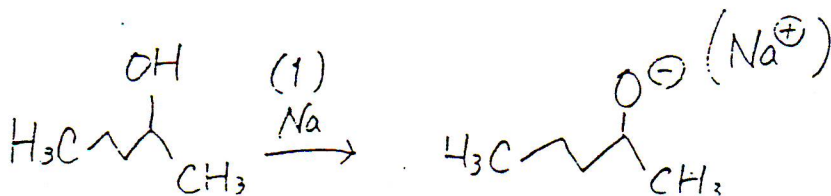


Grignard 反応 (1→2)

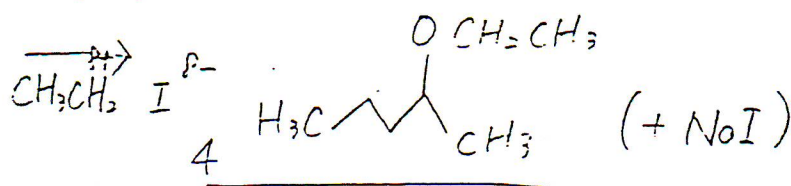




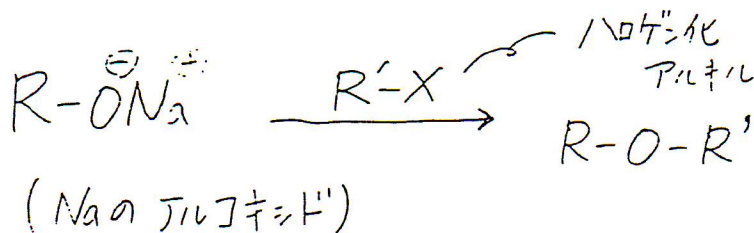
(2→4)



(2)



I-テルの Williamson 合成



(1→5)

