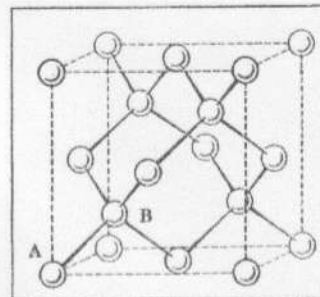


化学 B 平成 18 年 (2005 年度) 試験問題

問題 1 次の括弧に、適切な言葉や説明文または数値を記入しなさい。なお、(ア)と(イ)の解答は計算式もあわせて示しなさい。

シリコン結晶は、図のような立方単位格子からなる。この結晶構造は、炭素原子からなる(①)の結晶構造と同じ構造である。この構造では、炭素原子は(②)混成軌道をとっているので、炭素原子の周りの配位数は(③)であり、単位格子中の原子の個数は(④)である。シリコン結晶の単位格子の一辺は 5.4301 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)、シリコンの原子量は 28.1 であるので、シリコン結晶の密度は(ア) g/cm^3 、シリコンの最近接原子間距離(A-B 原子間距離)は(⑤) \AA と計算され、シリコンの原子半径は(⑥) \AA と求められる。ただし、B 原子は立方体の体対角線のうち、A 原子からの距離が対角線部分全体の $1/4$ の場所に存在している。また、単位格子体積中にシリコン原子が占める充填率は、(イ)%となる。シリコンの比伝導度は、温度が上昇すると、(⑦)。一方、金属では逆の振る舞いを示す。この理由は、半導体では(⑧)に対し、金属では(⑨)ためである。シリコンのバンド構造は、(⑩)と(⑪)から成り、電子が(⑩)と(⑪)へ励起されると、(⑩)中に(⑫)が生成される。(⑩)と(⑪)の間のエネルギーを持つ電子は存在せず、この帯域は(⑬)と呼ばれる。シリコン結晶の(⑬)の大きさは、(①)の場合と比べて(⑭)ので、半導体として振舞う。炭素の同素体で、層状構造を有する(⑮)は、(①)とは異なり、(⑯)の方向には電気が流れる。シリコンに(⑰)族の原子を添加すると、p 型半導体になる。p 型半導体では、(⑩)と(⑪)の間に(⑱)準位が形成される。p 型と n 型の半導体を接合し、p 型を(⑲)極につなぎ、n 型はそれとは逆の電極につなぐと電気が流れるが、逆につなぐと電気が流れない。これは(⑳)と呼ばれる。



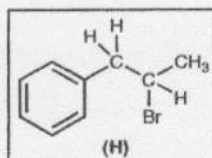
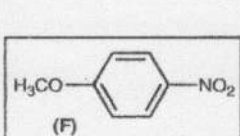
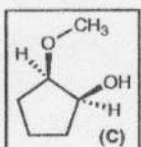
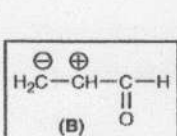
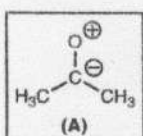
問題 2-1 (i)イオン結晶の構造を決定する基本的な要因を述べよ。(ii)どのような場合に配位数が大きくなるか、実例をあげて述べなさい。(iii)塩化セシウムの単位格子の長さ a を求めなさい。ただし、イオン半径は、 $\text{Cs}^+ 1.69 \text{ \AA}$, $\text{Cl}^- 1.81 \text{ \AA}$ である。

問題 2-2 温度 308 K で N_2O_5 の熱分解反応は 1 次反応で進むことがわかっている。 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ の速度を測定したところ、 N_2O_5 の濃度が初濃度の $1/10$ になるのに、 $1.71 \times 10^4 \text{ s}$ かかることがわかった。このときの速度定数を求めなさい。

問題 3 次の文章の(ア)~(ス)に最も適する語句を下の選択肢(a)~(z)の中から選んで記号で答えなさい(同じ語句を 2 度使ってもよい)。ただし、(ウ)は整数で答えなさい。さらに、(D),(E),(G),(I),(J),(K)に相当する有機化合物の構造式を書きなさい。必要ならば立体化学構造も示しなさい。なお、(A),(B),(C),(F),(H)の構造式は選択肢の下に示した。

アセトンの共鳴構造を表わすのに、(A)のような極限構造式は通常書かないのは、炭素より(ア)の大きい酸素原子上に正電荷があり、酸素原子には(イ)が(ウ)個しかなく(エ)則を満足していないからである。一方、アクロレインの共鳴構造を表わすのに、(B)のような極限構造式は通常書かないのは、(オ)性置換基であるカルボニル基の隣に正電荷が生じているからである。キラルな化合物(C)に HBr を作用させると、(カ)反応でエーテル結合が切断され、化合物(D)および化合物(E)が得られる。化合物(D)はその鏡像と(キ)ので(ク)化合物である。化合物(F)を $\text{Br}_2\text{-FeBr}_3$ で臭素化すると化合物(G)が得られるが、これは(ケ)性置換基である OCH_3 が(コ)、(サ)配向性あり、(シ)性置換基である NO_2 基が(ス)配向性であるからである。化合物(H)に CH_3ONa を作用させると、脱離反応で化合物(I)、化合物(J)および化合物(K)が得られる。ただし、化合物(I)と化合物(J)は幾何異性体の関係にある化合物である。

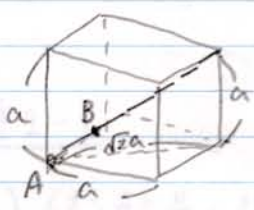
選択肢 (a)非共有電子対: (b)不対電子: (c)電気陰性度: (d)最外殻電子: (e)内殻電子: (f)ルイス: (g)マルコフニコフ: (h)フィッシャー: (i)オクテット: (j)ニューマン: (k)ワルデン: (l)電子吸引: (m)電子供与: (n) $\text{S}_{\text{N}}1$: (o) $\text{S}_{\text{N}}2$: (p)酸化: (q)還元: (r)重なる: (s)重ならない: (t)エナンチオマー: (u)ジアステレオマー: (v)ラセミ: (w)メソ: (x)パラ: (y)メタ: (z)オルト



化学B, H18

問題1

- ① ダイヤモンド ②
- sp^3
- ③ 4 ④ 8

- ⑤
- 
- 体対角線の長さは
- $\sqrt{3}a$
- .

A-B原子間距離は、その1/4であるので、

$$\frac{1}{4} \times \sqrt{3} \times 5.4301 \text{ \AA} = \underline{2.3513 \text{ \AA}}$$

- ⑥ A-B原子間距離は、原子半径の2倍ゆえ、
- 1.1757 \AA

- ⑦ 大きくなる

- ⑧ 完全に満たされたバンドから熱励起して自由に動けるようになる電子が増えるの

- ⑨ 正イオンや不純物などの熱運動が激しくなるため、自由電子の移動が阻害され電気抵抗率が上昇する

- ⑩ 価電子帯 ⑪ 伝導帯 ⑫ 正孔(ホール) ⑬ 禁制帯

- ⑭ 小さい ⑮ グラファイト ⑯
- π
- 結合 ⑰ 13

- ⑱ アノード - ⑲ プラス ⑳ 整流作用

- (ア) 密度
- ρ
- は、

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\text{単位格子中の原子の質量 [g]}}{\text{単位格子の体積 [cm}^3\text{]}} \\ &= \frac{28.1 \text{ g/mol} \times 8 \text{ ユ} \times 1/6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{(5.4301 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3} \\ &= \underline{2.33 \text{ g/cm}^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_A &= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ &\text{: アボガドロ数} \\ 1 \text{ \AA} &= 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} \end{aligned}$$

(1) 充填率は、格子の辺の長さを a とし、

⑤, ⑥より, $r = \sqrt{3}a/8$

$$\frac{\text{単位格子中の原子が占める体積}}{\text{単位格子の体積}} \times 100 = \frac{8 \times \left(\frac{1}{8} 4\pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{8} \right)^3 \right)}{a^3} \times 100$$

$$= \underline{\underline{34.0\%}}$$

問題 2-1

i) イオン結晶の構造は、陽イオン半径 r_c と陰イオン半径 r_a との比である。
イオン半径比 r_c/r_a の値により決まる。

ii) イオン半径比が大きくなると、陽イオンの配位数も大きくなる。

たとえば、NaCl 型と CsCl 型では、

$$\frac{r_c}{r_a \text{ NaCl}} = 0.414 : \text{配位数 } 6 \text{ (正八面体)}$$

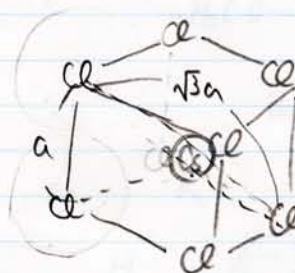
$$\frac{r_c}{r_a \text{ CsCl}} = 0.732 : \text{ " } 8 \text{ (体心立方)}$$

のようになる。

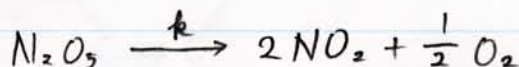
iii) CsCl は体心立方で、

$$\sqrt{3}a = 2r_c + 2r_a = 7.00 \text{ \AA}$$

$$\therefore a = \underline{\underline{4.04 \text{ \AA}}}$$



問題 2-2



反応速度定数 k とする、反応速度式は、

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

よって、 $t=0$ で $[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0$ とし、

$$[\text{N}_2\text{O}_5] = [\text{N}_2\text{O}_5]_0 \exp(-kt)$$

1) $t = 1.71 \times 10^4 \text{ s}$ とき $[N_2O_5] = [N_2O_5]_0 / 10$ となる。

$$\frac{1}{10} [N_2O_5]_0 = [N_2O_5]_0 \exp(-k \cdot 1.71 \times 10^4)$$

$$\therefore \ln \frac{1}{10} = -k \cdot 1.71 \cdot 10^4 \text{ s}$$

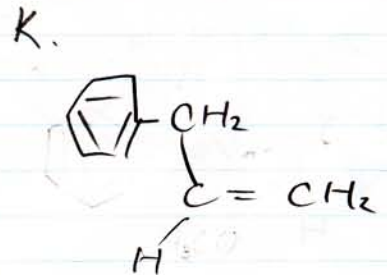
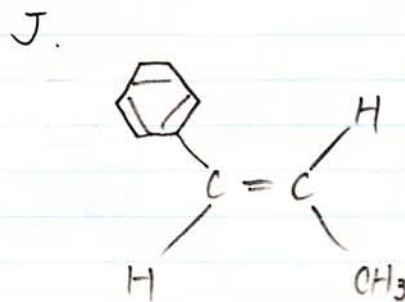
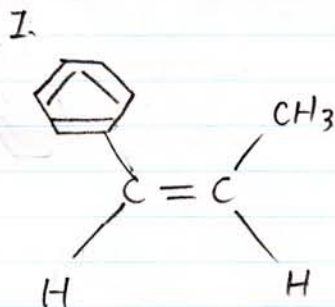
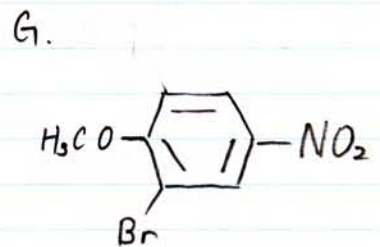
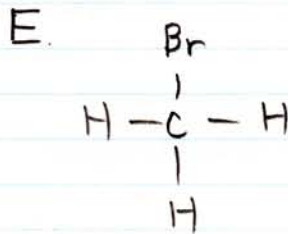
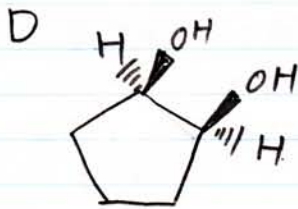
$$\therefore k = \frac{\ln 10}{1.71 \times 10^4 \text{ s}} = \underline{1.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

問題3

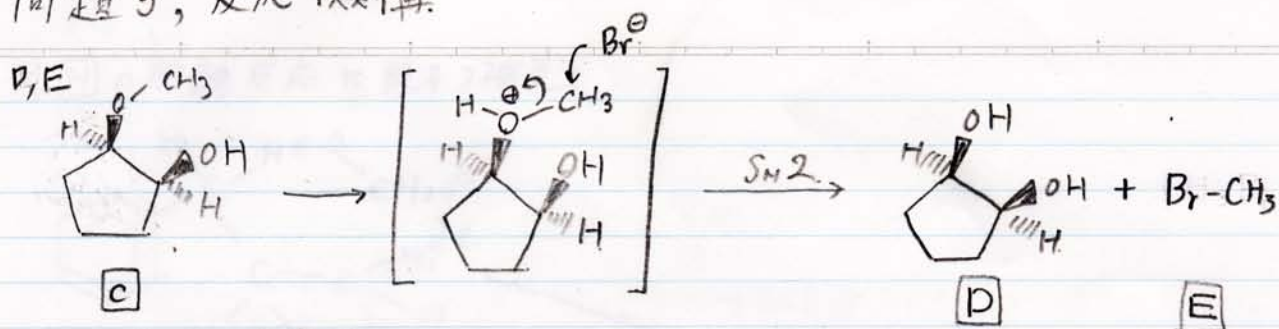
(ア) c (イ) d (ウ) e (エ) f (オ) g

(カ) h (キ) i (ク) j (ケ) k (コ) l

(カ) x (シ) y (ス) z



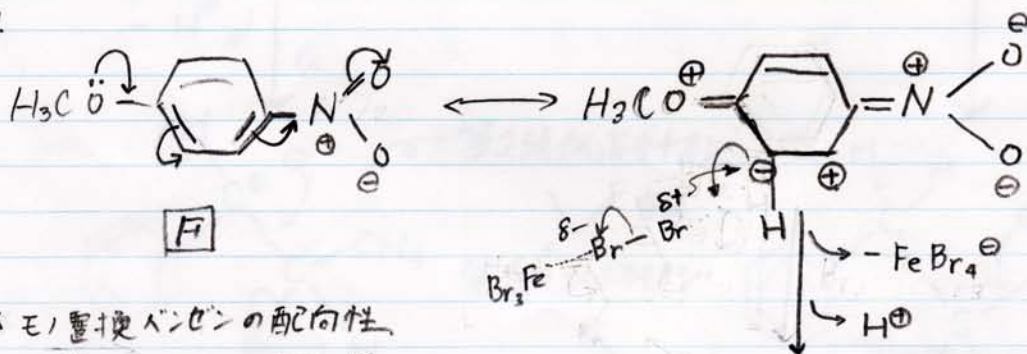
問題3, 反応機構



* S_N2 の反応性

$1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

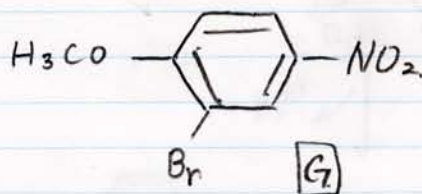
G.



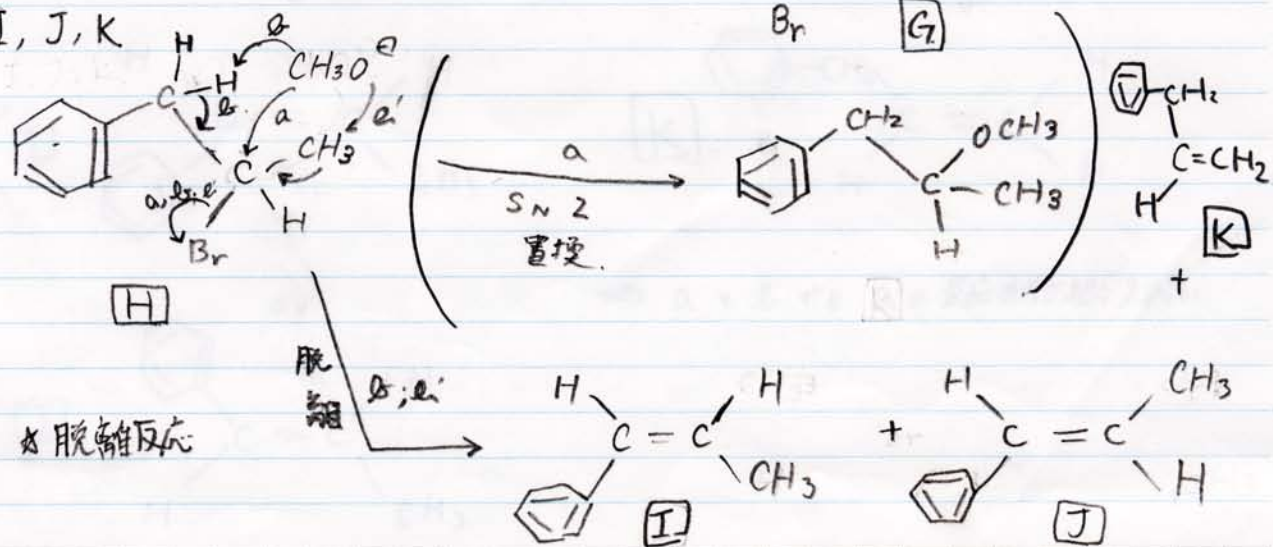
* E1置換ベンゼンの配向性

$-OCH_3 \dots o, p$ -配向性

$-NO_2 \dots m$ -配向性

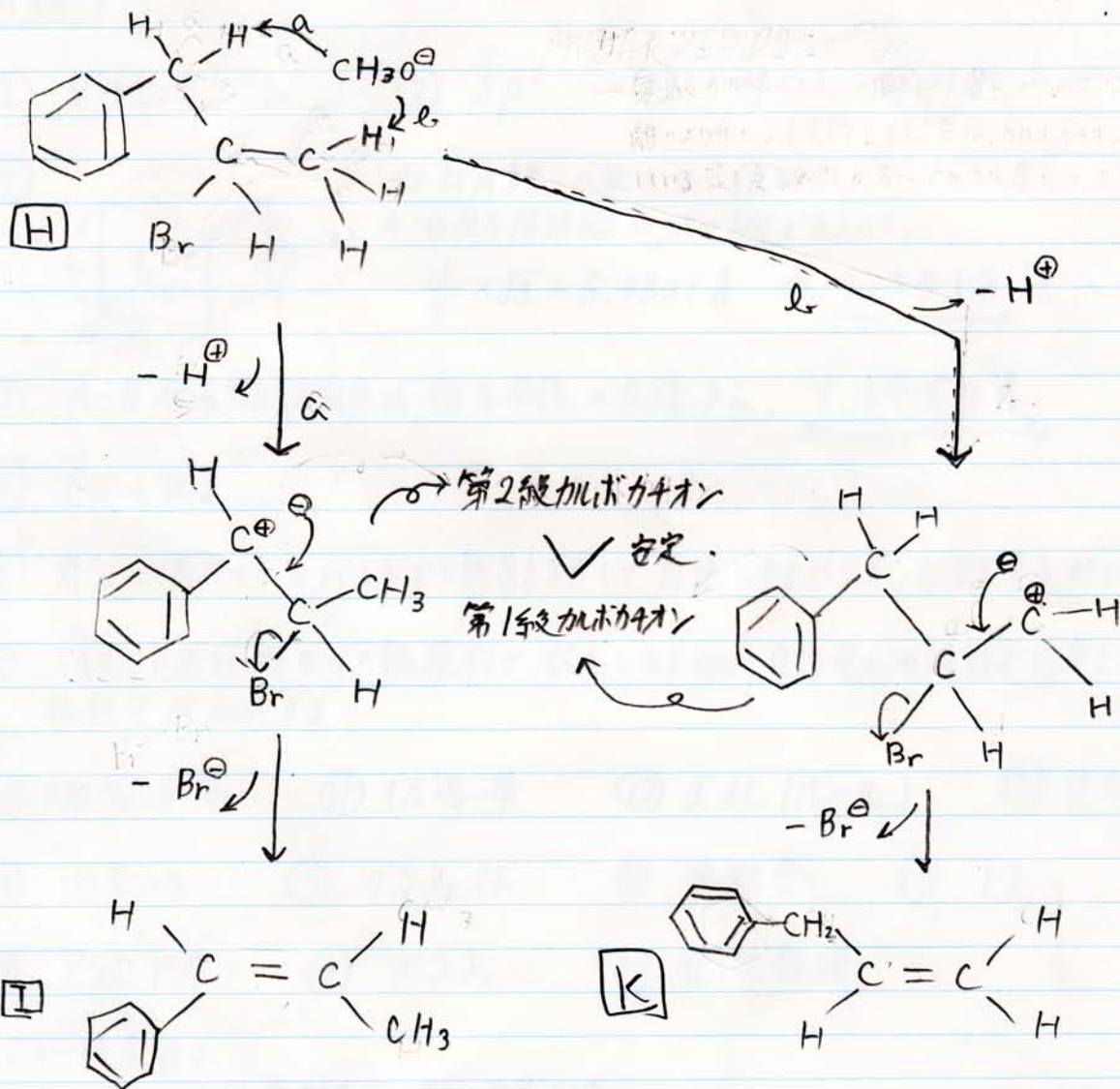


I, J, K



* 脱離反応

< [H] の脱離反応に 関する 3 確定 >



$\Rightarrow a \times b \times c$ a の反応の妨げに ならない.

