

## H 1 5. 化学B

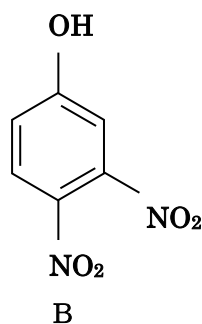
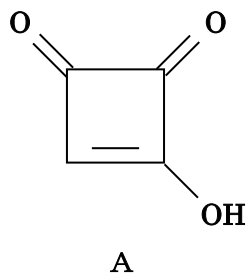
1. 次にあげる六通りの化学結合などの特徴をそれぞれ説明しなさい（図や式を用いてもよい）。次にそのような特徴をもつ化合物の例をそれぞれに1つずつあげなさい。また、その化合物に特徴的な物性（融点が高い、低い、格子エネルギーが大きい、小さい、硬い、柔らかい、もろい、電気伝導性、磁気モーメントなどなど）をあげ、そのような物性を示す理由を原子間に働く力や構造に着目して説明しなさい。

- (1) イオン結合                      (2) 共有結合              (3) 金属結合  
(4) ファンデルワールス力      (5) 水素結合              (6) 配位結合

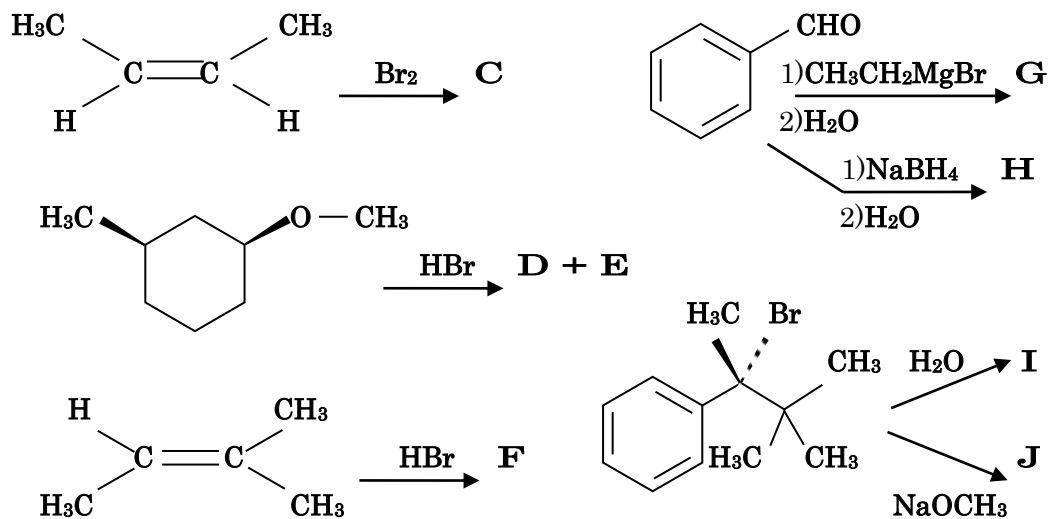
2. 可逆的に進行する反応  $A + B \rightleftharpoons C + D$  について問いに答えなさい。

- (1) この正反応  $A + B \rightarrow C + D$  の速度定数を  $k_a$  とすると、反応速度( $r$ )式は  $r = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k_a[A][B]$  で表わされる。逆反応  $C + D \rightarrow A + B$  の反応速度定数を  $k_b$  としてその反応速度( $r'$ )式を示しなさい。ただし、A、B、C、Dの濃度をそれぞれ  $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$  とする。
- (2) 平衡状態における正逆反応の反応速度の関係を式で示しなさい。
- (3) この反応の平衡定数  $K$  を各成分の濃度のみを用いて示し、さらにそれを  $k_a$ 、 $k_b$  を用いて表わしなさい。
- (4) 最初に、A 1mol と B 1mol のみを混合して反応させた場合、 $K=9$  であった。このときのC、Dの生成量を求めなさい。
- (5) 平衡定数の温度依存性をあたえるファントホッフの式は、 $\ln K_1 - \ln K_2 = -(\Delta H / R)(1/T_1 - 1/T_2)$  で与えられる。この反応のエンタルピー変化 $\Delta H$ は負の値をとる。平衡状態で温度を上昇させると平衡は正逆どちらに移動するか、理由を付して述べなさい。

3. ある化合物が酸性を示す理由は、その化合物が  $H^+$  を放出した結果生じる陰イオンが安定化されている場合である。次の2つの化合物AとBは酸性を示すが、その理由を最もよく表わす共鳴構造式をそれぞれ1つずつ描きなさい。



4. 次の反応の主生成物（有機化合物）**C**～**J**の構造式を描きなさい。さらに、**C**～**J**はメソ体であるか、ラセミ体であるか、光学活性体であるか、あるいはいずれでもないか、をそれぞれの構造式の下に示しなさい。



1.

(1) 化合物例：NaCl

イオン結合は、各原子が閉殻構造をとるようにイオン化し結合しているため結合力は大きい。そのため、融点、格子エネルギーは高くなっている。また、イオン結合による結晶は、下図1のような構造をとっており、結合面がずれると電気的な反発が生じるため、比較的もろい。イオン結合による結晶は、通常、電気伝導性を示さないが、融解すると正負のイオン自体が電荷のキャリアーとなるため、電気伝導性を示す。



図1

(2) 化合物例：ダイヤモンド

共有結合は、各原子が荷電子を共有し、閉殻構造をとっているため結合力は大きい。そのため、融点、格子エネルギーは高く、結晶は非常に硬い。共有結合性の結晶は一般に電気伝導性を示さないが、グラファイトのように電気伝導性を示すものも存在している。これは、グラファイトが図2のような構造をとっており、各炭素原子が持つ不対電子がキャリアーとなるためである。

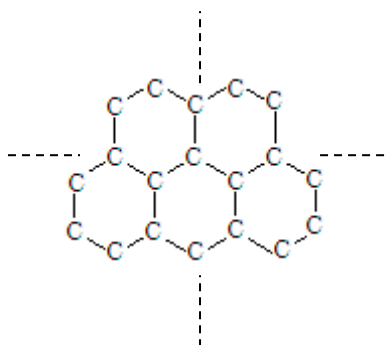


図2

(3) 化合物例：鉄 (Fe)

金属結合は図3のような構造をしており、各原子の電子殻が重なっているため、荷電子が自由電子として移動することができる。そのため、各原子は閉殻状態となり、結合力は強く、融点は一般に高い。しかし、水銀のように常温で液体のものや、アルカリ金属のように融点の低いものも一部存在する。また、前述の自由電子の存在により高い電気伝導性を示す。また、金属結合は、結合に方向性がないため、周囲にできるだけ多くの原子を結合させようとする結果、密度が大きくなっている。

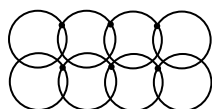


図 3

(4) 化合物例：ナフタレン

ファンデルワールス結合は、長い期間では電氣的に中性な分子に瞬間的に双極子モーメントが生じる誘起双極子同士の結合なので、結合力は非常に小さい。このため、融点や沸点は低く、ナフタレン、ヨウ素のように昇華性を示すものもある。また、電荷のキャリアが存在しないため、電気伝導性を示さない。

(5) 化合物例：水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )

水素結合は、分子内に常時、極性を持つ永久双極子同士の結合であるため、ファンデルワールス結合と比較すると結合力は大きい。そのため、沸点はファンデルワールス結合の分子よりも高くなっている。

(6) 化合物例：アンモニウムイオン ( $\text{NH}_3$ )

配位結合は、非共有電子対を持つ原子に別の原子が配位する結合であるが、電子の軌道への入り方によって2つのタイプに分かれる。

下図4－(a)のように、 $\Delta_o$ ：配位子場安定化エネルギーが小さいとき、1つの軌道に電子が1つしか入らないような分布をする高スピン型となる。このとき、反結合性軌道にも電子が入るため、結合力は小さく、格子エネルギーも小さい。

また、逆に $\Delta_o$ が大きいときは、図4－(b)のようになるべく多くの電子がエネルギー的に安定な結合性軌道に入ろうとするため、結合力は大きく、格子エネルギーも大きい。

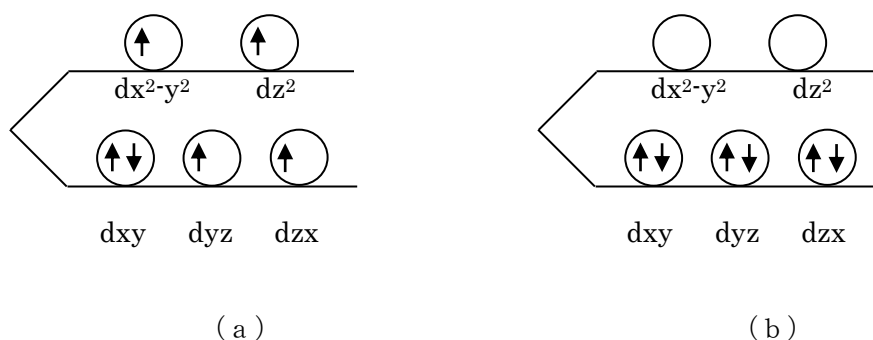


図 4

2.

(1)

$$r' = k_b [C][D]$$

(2)

平衡状態なので、正反応と逆反応の速度は等しい。

$$\therefore r = r' \Leftrightarrow k_a [A][B] = k_b [C][D]$$

(3)

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_a}{k_b}$$

(4)

$$K = 9 = \frac{a \times a}{(1-a)(1-a)} = \frac{a^2}{(1-a)^2}$$

$$\Leftrightarrow \frac{a}{1-a} = 3 \quad \therefore a = 0.75 \text{ mol}$$

	A	B	C	D
反応前	1	1	0	0
反応量	a	a	a	a
平衡時	1 - a	1 - a	a	a

(5)

$$T_1 \rightarrow T_2 \text{ と温度を上昇させると } T_1 < T_2 \Leftrightarrow \frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = -(\Delta H / R)(1/T_1 - 1/T_2) > 0 \quad (\therefore \Delta H < 0)$$

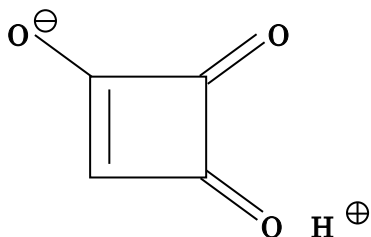
$\therefore K_1 > K_2$  平衡定数が小さくなる方向なので、

C, D が減少し、A, B が増加。

$\therefore$  平衡は逆に移動する

3.

A.



B.

