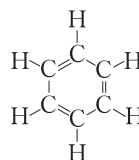


1

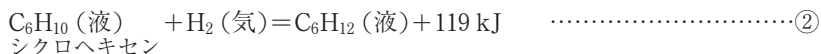
次の文章を読んで、問1、問2に答えよ。ただし、水の蒸発熱を44 kJ/mol、ベンゼンの蒸発熱(1,3,5-シクロヘキサトリエンの蒸発熱もこれと等しいものとする)を32 kJ/mol、結合エネルギーを、C-C:348 kJ/mol, C=C:607 kJ/mol, C-H:413 kJ/mol, O=O:498 kJ/mol, C=O:802 kJ/mol, O-H:463 kJ/mol とする。

ベンゼンは6つの炭素原子が正六角形の環をつくる平面状の分子である。ケクレが1865年に考えた構造は、右図に示すように1,3,5-シクロヘキサトリエンであった。しかし、この構造では平面状にはなるが、正六角形にはならないはずである。



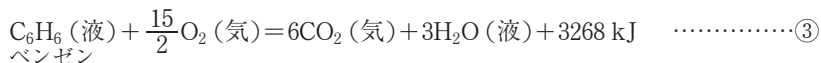
ベンゼンが1,3,5-シクロヘキサトリエンの構造ではないことを熱化学の面から説明してみよう。

熱したニッケルを触媒にしてベンゼンに高温の水素を反応させると、シクロヘキサンになる(式①)。また、二重結合1つをもつシクロヘキセンに水素を付加させると、シクロヘキサンになる(式②)。



C=C結合への水素付加の反応熱は、すべて式②と同じ119 kJ/molであると仮定すると、1,3,5-シクロヘキサトリエンに水素を付加させてシクロヘキサンにするときの反応熱は、計算上  kJ/mol になると推定できるから、式①で示される実測値より  kJ/mol だけ大きい。

また、ベンゼンの燃焼熱の実測値は式③で表される。



この燃焼熱を、ベンゼンが1,3,5-シクロヘキサトリエンの構造をもつものと仮定したときの値から計算してみよう。与えられた結合エネルギーより、1,3,5-シクロヘキサトリエン(気体, 1 mol), 酸素( $\frac{15}{2}$  mol), 二酸化炭素(6 mol), 水(気体, 3 mol)のそれぞれの結合エネルギーの和を求めると、順に  kJ,  kJ,  kJ,  kJ であり、これらの値と、水の蒸発熱, 1,3,5-シクロヘキサトリエンの蒸発熱より, 1,3,5-シクロヘキサトリエン(液体)の燃焼熱は  kJ/mol になる。この値は式③に示されている燃焼熱の実測値より  kJ/mol だけ大きい。また、この燃焼熱の計算値と実測値の差をもとにベンゼンの結合エネルギーの和を推定すると、1,3,5-シクロヘキサトリエンとベンゼンの蒸発熱が等しいので、結合エネルギーの和は  kJ/mol となる。C-H結合はベンゼンと1,3,5-シクロヘキサトリエンとで等しいと考え、ベンゼン環をつくっている炭素原子間の結合エネルギーは  kJ/mol になる。

以上より、ベンゼンはケクレが考えた1,3,5-シクロヘキサトリエンよりエネルギー的に安

定な構造になっていることが推定できる。

**問1**  ～  に適する数値を整数値で記せ。ただし、 は小数第1位を四捨五入すること。

**問2** 下線部について、1,3,5-シクロヘキサトリエンの構造では、なぜ正六角形にはならないのか。簡潔に説明せよ。