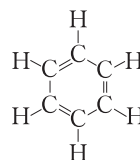


### 1 問題

#### 《ベンゼンの安定性と熱化学》

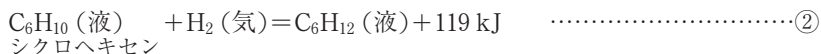
次の文章を読んで、問1、問2に答えよ。ただし、水の蒸発熱を44 kJ/mol、ベンゼンの蒸発熱(1,3,5-シクロヘキサトリエンの蒸発熱もこれと等しいものとする)を32 kJ/mol、結合エネルギーを、C-C: 348 kJ/mol, C=C: 607 kJ/mol, C-H: 413 kJ/mol, O=O: 498 kJ/mol, C=O: 802 kJ/mol, O-H: 463 kJ/mol とする。

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。



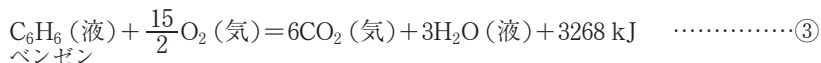
ベンゼンが1,3,5-シクロヘキサトリエンの構造ではないことを熱化学の面から説明してみよう。

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 **ア** 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 **イ** 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 **ウ** kJ, **エ** kJ, **オ** kJ, **カ** 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 **キ** 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 **ク** 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 **ケ** 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 **コ** 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。

### こう考える!

キ 反応熱を結合エネルギーで考えると次のようになる。

(反応熱) = (生成物質の結合エネルギーの総和) - (反応物質の結合エネルギーの総和)

結合エネルギーとは、気体分子中の結合をすべて切断して、個々の原子に分解するために要するエネルギーであり、化学反応式中の生成物質や反応物質に液体状態のものが含まれる場合、結合エネルギーの総和にはその蒸発熱も含めて考えなければならない。

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。

### 解答

問1 ア 357    イ 152    ウ 5343    エ 3735    オ 9624    カ 2778    キ 3424  
ク 156    ケ 5499    コ 504

問2 C-C 結合の距離と C=C 結合の距離が異なるため。

### 解説

問1

ア 実際には、1,3,5-シクロヘキサトリエン(以下 CHT と略す)の3つの C=C 結合への水素付加の反応熱は、いずれもシクロヘキセンの C=C 結合への水素付加の反応熱と等しくはないが、題意により等しいものとして計算すると

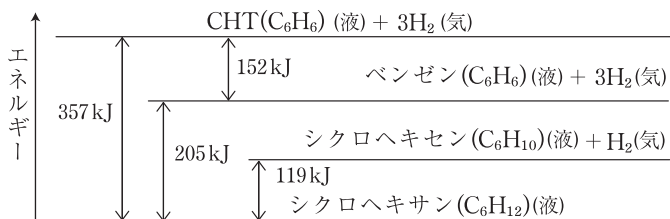
$$119 \times 3 = 357 \text{ [kJ/mol]}$$

イ アで仮定して求めた計算値から、ベンゼンへの水素付加の実測値をひくと

$$357 - 205 = 152 \text{ [kJ/mol]}$$

となり、ベンゼンの方が 152 kJ/mol の熱量に相当するだけ、エネルギー的に安定であることがわかる。エネルギー図は次ページのようになる。

補足



ウ CHT(気体) 1 mol の結合エネルギーの総和は

$$3(\text{C}-\text{C}) + 3(\text{C}=\text{C}) + 6(\text{C}-\text{H}) \\ = 3 \times 348 + 3 \times 607 + 6 \times 413 = 5343 \text{ [kJ]}$$

エ 酸素(気体)  $\frac{15}{2}$  mol の結合エネルギーの総和は

$$\frac{15}{2}(\text{O}=\text{O}) = \frac{15}{2} \times 498 = 3735 \text{ [kJ]}$$

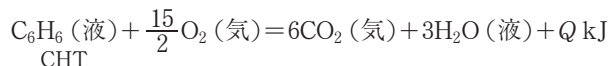
オ 二酸化炭素(気体) 6 mol の結合エネルギーの総和は

$$6 \times 2(\text{C}=\text{O}) = 6 \times 2 \times 802 = 9624 \text{ [kJ]}$$

カ 水(気体) 3 mol の結合エネルギーの総和は

$$3 \times 2(\text{O}-\text{H}) = 3 \times 2 \times 463 = 2778 \text{ [kJ]}$$

キ CHT(液体)の燃焼の熱化学方程式は、燃焼熱を  $Q$  [kJ/mol] ( $Q > 0$ ) とすると以下のように書ける。



左辺の物質が原子に解離するときに吸収されるエネルギーは  
(結合エネルギーの総和) + (CHTの蒸発熱)

$$= 5343 + 3735 + 32 = 9110 \text{ [kJ]}$$

右辺の物質が原子から生成するとき放出されるエネルギーは  
(結合エネルギーの総和) + (水の蒸発熱)

$$= 9624 + 2778 + 44 \times 3 = 12534 \text{ [kJ]}$$

したがって、求める燃焼熱は

$$Q = 12534 - 9110 = 3424 \text{ [kJ/mol]}$$

ク ベンゼンの燃焼熱(実測値)とキで求めた値の差を求める。

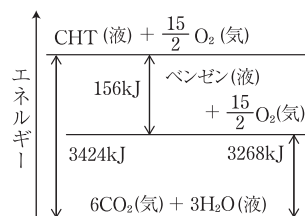
$$3424 - 3268 = 156 \text{ [kJ/mol]}$$

ケ クより、CHTよりベンゼンの方が 156 kJ/mol の熱量に相当するだけ、エネルギー的に安定しており、また、ベンゼンと CHT の蒸発熱が等しいので

$$\begin{aligned} & (\text{ベンゼンの結合エネルギーの総和}) \\ & = (\text{CHTの結合エネルギーの総和}) + 156 \\ & = 5343 + 156 = 5499 \text{ [kJ/mol]} \end{aligned}$$

◀ 結合エネルギーは、気体状態の分子中の、ある結合 1 mol を切断するときに必要なエネルギーをいう。このため、CHTの蒸発熱をたす必要がある(右辺についても同様に考える)。

◀ エネルギー図は次のようになる。



コ C-H 結合はベンゼンと CHT とで等しいと考えてよいので、ケと同様に次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 & \text{(ベンゼンの結合エネルギーの総和)} \\
 & = (\text{CHT の結合エネルギーの総和}) + 156 \\
 & \text{(ベンゼンの炭素原子間の結合エネルギーの総和)} \\
 & = (\text{CHT の C-C 結合と C=C 結合の結合エネルギーの総和}) \\
 & \quad + 156 \\
 \therefore & \text{(ベンゼンの炭素原子間の結合エネルギー)} \\
 & = \{3(\text{C-C}) + 3(\text{C=C}) + 156\} \times \frac{1}{6} = 503.5 \text{ [kJ/mol]}
 \end{aligned}$$

**問2** ベンゼン環は内角  $120^\circ$  の平面正六角形で、結合距離は炭素原子間が  $1.40 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、C-H が  $1.10 \times 10^{-8} \text{ cm}$  である。鎖状化合物などの C=C 結合と異なり、ベンゼンの構造式(ケクレ環)の3つの二重結合に相当する電子はベンゼン環内の一部に局在するのではなく、6つの炭素全体に分布して結合に関与していると考えればよい。

◀ケでベンゼンの結合エネルギーの総和が求められているので  
 (ベンゼンの結合エネルギーの総和)  
 = (ベンゼンの炭素原子間の結合エネルギーの総和)  
 + (ベンゼンの C-H 結合の結合エネルギーの総和)  
 より  
 (ベンゼンの炭素原子間の結合エネルギー)  
 =  $\{5499 - 6(\text{C-H})\} \times \frac{1}{6}$   
 = 503.5 [kJ/mol]  
 と求めてもよい。

### 採点基準

**配点** 25点

問1 22点 問2 3点

**配点のめやす**

問1 ア, イ, ク 各1点 ウ, エ, オ, カ 各2点 キ 3点 ケ, コ 各4点

・コ 503.5, 503 整数指定違反, 四捨五入ミス 各-1点

問2 3点

・「炭素原子間の距離がすべて同じではないから。」

これは正六角形ではないということを言い換えただけで答になっていないので**不可**