

## 式 其ノ式

また

$$d'Q_2 = dU + p dV$$

$$= p dV$$

ここで Boyle 則より

$$1 \cdot V_2 = 5 \cdot V_3 \Leftrightarrow \frac{V_2}{V_3} = 5$$

よって

$$\Delta \dot{S}_2 = \int \frac{d'Q_2}{T} = \int_{V_2}^{V_3} \frac{p}{T} dV$$

$$= \int_{V_2}^{V_3} \frac{nR}{V} dV \left( \because p = \frac{nRT}{V} \right)$$

$$= -nR \ln \frac{V_2}{V_3}$$

$$= -2R \ln 5$$

以上の値を用いて

$$1) \Delta S = \Delta \dot{S}_1 + \Delta \dot{S}_2$$

$$= 2C_{pm} \ln \frac{4}{3} - 2R \ln 5$$

$$= -11.05 \dots$$

$$= -11.1 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1}) \dots (\text{答}) //$$

$$2) \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$= 200 \text{ (p.m.)}$$

$$= 5.46 (\text{kJ}) \dots (\text{答}) //$$

13) 変化 1, 2 を系総合して 1 つの反応系としてみると  
この反応系は定圧, 等温過程ではない。  
したがって

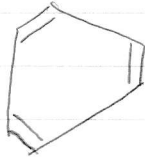
この反応系全体の  $\Delta G$  かさは

この変化の可否や可逆性は検証不能

... (答) //

## 肆 補足

- (2)の“仮想的ケクレ構造”とは  
(C原子間に単結合と二重結合が交互に配列した、  
環状の benzene の構造)を指しているのであらう。  
即ち、benzene をアルケン型の固定された二重結合3個をもつ、  
仮想的な化合物(1,3,5-シクロヘキサトリエン)と考えている。



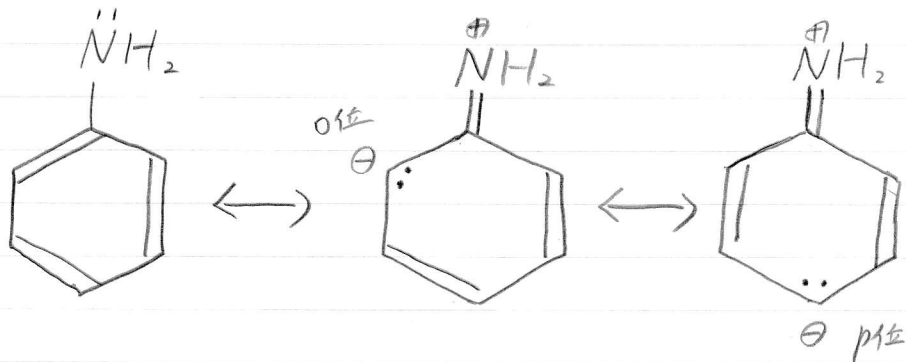
然し 実際には

benzene の大結合に関与している 6 個のπ電子が  
全ての C 原子間上に広がるように存在(非局在化)し、  
分子全体が安定化している。  
本問は 此事を確認させるものである。

- 本問で扱ったような benzene の水素化には厳しい条件が必要であらう。  
具体的には①  $\text{Ni}$ , Pt 触媒下, ②  $200^\circ\text{C}$ , ③  $10 \sim 30 \times 10^5 \text{ Pa}$   
(化学履習者は御存知であらう)

## 陸 其ノ式

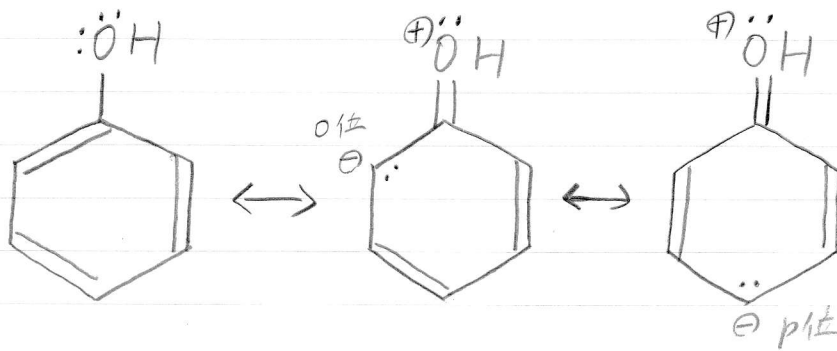
(ii)



aniline の非共有電子対は  
上図の共鳴構造式が示すように  
o位, p位に存在する確率が高いため、  
その反応性は benzene 単体よりも遙かに高く、  
o位, p位の  $\text{H}^+$  が  $\text{Br}^+$  に置換され易い。  
(全ての o位, p位の  $\text{H}^+$  が置換可)

陸 其ノ肆

(ii)



(phenol を混酸( $\text{HNO}_3$ aq +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ aq)でニトロ化した)  
 2,4,6-トリニトロフェノール(picric acid)には、  
 強い電子吸引性のニトロ基  $-\text{NO}_2$  が3個も結合している。  
 このため、benzene 環のπ電子の密度がかなり下がり、  
 -OH 基の極性が大きくなるので、  
 -OH 基の  $\text{H}^+$  がさしに電離しやすくなる。  
 (2,4,6-トリニトロフェノールは SA)

・ニトロ基  $-\text{NO}_2$  は m 配向性を有する。

他の官能基で m-配向性となるものは何か？

また一般的に、m-配向性の官能基は反応速度を低下させるが何故か？ 各自検討してみよ。