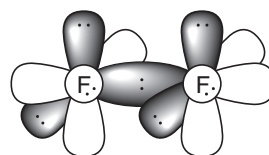
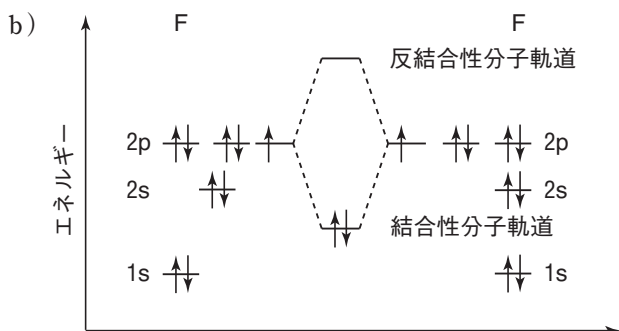
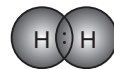
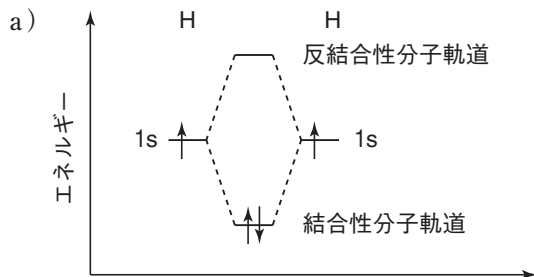
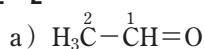


第 2 章 解 答

2・1



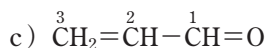
2・2



左から H の 1s と $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^3 との σ 結合三つ。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^3 と $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 と O の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の 2p と O の 2p との π 結合。



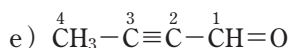
左から H の 1s と C の sp との σ 結合。
 C の sp と N の sp との σ 結合。
 C の 2p と N の 2p との π 結合二つ。
 N の sp と O の sp^3 との σ 結合。



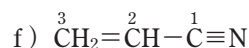
左から H の 1s と $\overset{3}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合二つ。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の sp^2 と $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の 2p と $\overset{2}{\text{C}}$ の 2p との π 結合。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 と $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 と O の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の 2p と O の 2p との π 結合。



左から H の 1s と $\overset{4}{\text{C}}$ の sp^3 との σ 結合三つ。
 $\overset{4}{\text{C}}$ の sp^3 と $\overset{3}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の sp^2 と $\overset{2}{\text{C}}$ の sp との σ 結合。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の 2p と $\overset{2}{\text{C}}$ の 2p との π 結合。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の sp と $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の 2p と $\overset{1}{\text{C}}$ の 2p との π 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合二つ。



左から H の 1s と $\overset{4}{\text{C}}$ の sp^3 との σ 結合三つ。
 $\overset{4}{\text{C}}$ の sp^3 と $\overset{3}{\text{C}}$ の sp との σ 結合。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の sp と $\overset{2}{\text{C}}$ の sp との σ 結合。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の 2p と $\overset{2}{\text{C}}$ の 2p との π 結合二つ。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の sp と $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp^2 と O の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の 2p と O の 2p との π 結合。



左から H の 1s と $\overset{3}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合二つ。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の sp^2 と $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合。
 $\overset{3}{\text{C}}$ の 2p と $\overset{2}{\text{C}}$ の 2p との π 結合。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合。
 $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 と $\overset{1}{\text{C}}$ の sp との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の sp と N の sp との σ 結合。
 $\overset{1}{\text{C}}$ の 2p と N の 2p との π 結合二つ。

g) $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

左から O の sp^2 と C の sp との σ 結合.

O の 2p と C の 2p との π 結合.

C の sp と O の sp^2 との σ 結合.

C の 2p と O の 2p との π 結合.

h) $\text{O}=\overset{4}{\text{C}}\text{H}-\overset{3}{\text{N}}=\overset{2}{\text{C}}\text{H}-\overset{1}{\text{C}}\equiv\text{N}$

左から O の sp^2 と $\overset{4}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合.

O の 2p と $\overset{4}{\text{C}}$ の 2p との π 結合.

$\overset{4}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合.

$\overset{4}{\text{C}}$ の sp^2 と N の sp^2 との σ 結合.

N の sp^2 と $\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 との σ 結合.

N の 2p と $\overset{2}{\text{C}}$ の 2p との π 結合.

$\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 と H の 1s との σ 結合.

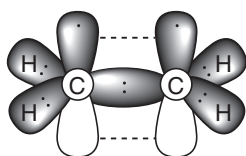
$\overset{2}{\text{C}}$ の sp^2 と $\overset{1}{\text{C}}$ の sp との σ 結合.

$\overset{1}{\text{C}}$ の sp と N の sp との σ 結合.

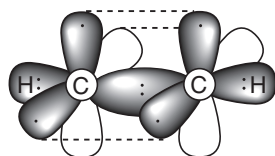
$\overset{1}{\text{C}}$ の 2p と N の 2p との π 結合二つ.

2・3

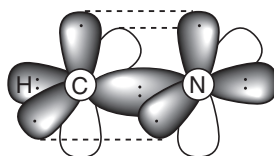
a) エチレン



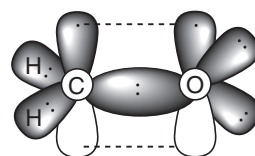
b) アセチレン



c) シアン化水素



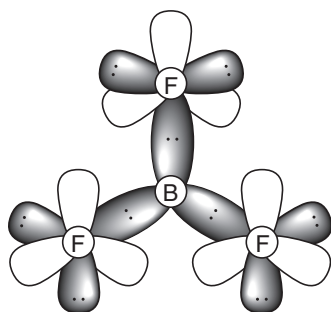
d) ホルムアルデヒド



2・4

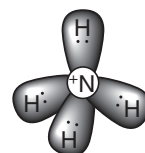
a) BF_3

B の sp^2 と F の 2p との σ 結合三つ.



b) $^+\text{NH}_4$

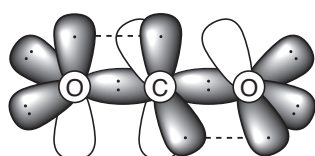
N の sp^3 と H の 1s との σ 結合四つ.



c) CO_2

O の sp^2 と C の sp との σ 結合二つ.

O の 2p と C の 2p との π 結合二つ.

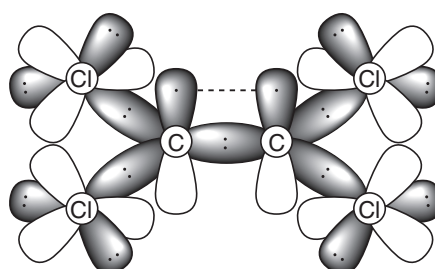


d) C_2Cl_4

Cl の 2p と C の sp^2 との σ 結合四つ.

C の sp^2 と C の sp^2 との σ 結合.

C の 2p と C の 2p との π 結合.



2・5

- a) 誤 1s, 2s, 2p 軌道 b) 誤 sp^2 混成軌道と空の p 軌道 c) 正
d) 誤 sp^2 混成軌道と sp^3 軌道から成る σ 結合 e) 正

2・6

- a) 左から O: sp^3 N: sp^2 C: sp^2 α : 109.5° β : 120°
b) 左から N: sp^2 C: sp^2 O: sp^2 α : 109.5° β : 120°
c) 左から O: sp^2 C: sp O: sp^2 α : 180°
d) 左から C: sp^2 C: sp C: sp^2 α : 120° β : 180°

2・7

- a) $\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH_2}-\overset{1}{N}=\overset{2}{N^+}=\overset{3}{N^-}$
b) C_1 : sp^2 C_2 : sp^2 C_3 : sp^3 N_1 : sp^2 N_2 : sp N_3 : sp^2
c) $C_1C_2C_3$: 120° $C_2C_3N_1$: 109.5° $C_3N_1N_2$: 120° $N_1N_2N_3$: 180°

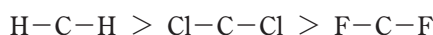
2・8

- a) $H-N-H > H-O-H$
Oの方が非共有電子対を強く引きつけているため、反発が大きく、反対側の $H-O-H$ の結合角は小さくなる。
b) ジフルオロメタンの $H-C-H >$ ジクロロメタンの $H-C-H$
電気陰性度のより大きな Fの方が結合電子は遠い Fの方に片寄っているため、結合角は小さく反対側の $H-C-H$ 結合角は大きくなる。
c) $H-C-H > F-C-F$
電気陰性度の大きい Fの方が結合電子を Fの方に引きつけるために電子どうしの反発が小さくなり、 $F-C-F$ の方が、結合角が小さくなる。
d) $H-P-H < H-N-H$
第2周期の Nよりも第3周期の Pの方が原子は大きく、結合の長さは $P-H > N-H$ となり、Hどうしの反発が小さくなるため $H-P-H$ 結合角は小さくなる。

2・9

- a) ジクロロメタンの $H-C-H >$ メタンの $H-C-H$
電気陰性の Cl が結合電子を引きつけるため、 $Cl-C-Cl$ 角が小さくなり、反対側の $H-C-H$ 角が大きくなる。
b) 四塩化炭素 $Cl-C-Cl >$ ジクロロメタン $Cl-C-Cl$
a) と同じ理由で $Cl-C-Cl$ 角が小さくなる。四塩化炭素は 109.5°
c) $H-C-H > Cl-C-Cl$
 $C-Cl$ 結合の電子は C から遠くに Cl により引きつけられる。
d) 同じ。正四面体角

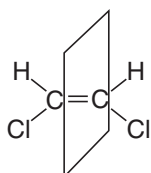
2・10



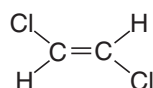
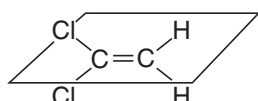
電気陰性度が高いほど結合電子を引きつけ、電子どうしは互いに遠くなり、反発が小さくなる。

2・11

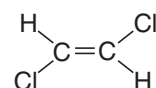
a)



b)



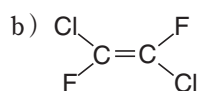
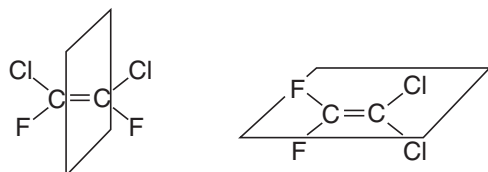
同一化合物
=



- c) 炭素に結合している元素である H と Cl では、Cl の方が電気陰性度が大きく電子を強く引きつけている。
Cl の結合している中心の炭素から電子が遠いほど、電子の反発が少なく結合角が小さくなる。よって、 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角 $>$ $\text{H}-\text{C}-\text{Cl}$ 角 $>$ $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 角の順に結合角が小さくなる。
- d) $\text{C}-\text{C}$: sp^2 と sp^2 の σ 結合, p と p の π 結合。
 $\text{C}-\text{Cl}$: sp^2 と p の σ 結合。
 $\text{C}-\text{H}$: sp^2 と s の σ 結合。

2・12

a)



c) $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} > \text{F}-\text{C}-\text{F}$

電気陰性度の大きい F はより強く結合電子を引きつけるため結合電子どうしの反発は小さくなり結合角が小さくなる。

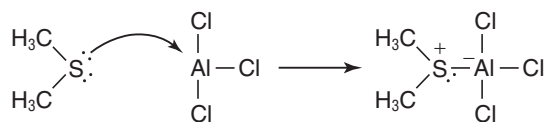
d) $\text{C}-\text{C}$: sp^2 と sp^2 の σ 結合. p と p の π 結合.

$\text{C}-\text{Cl}$: C の sp^2 と Cl の 3p との σ 結合.

$\text{C}-\text{F}$: C の sp^2 と F の 2p との σ 結合.

2・13

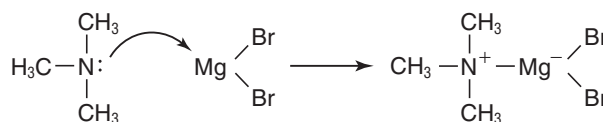
a)



ルイス塩基

ルイス酸

b)



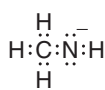
ルイス塩基

ルイス酸

2・14



HCO_3^-



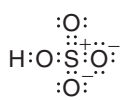
CH_3NH_2



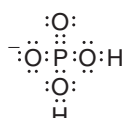
HNO_3



HBr



H_2SO_4



H_3PO_4



H_3O^+



NH_4^+



H_2O

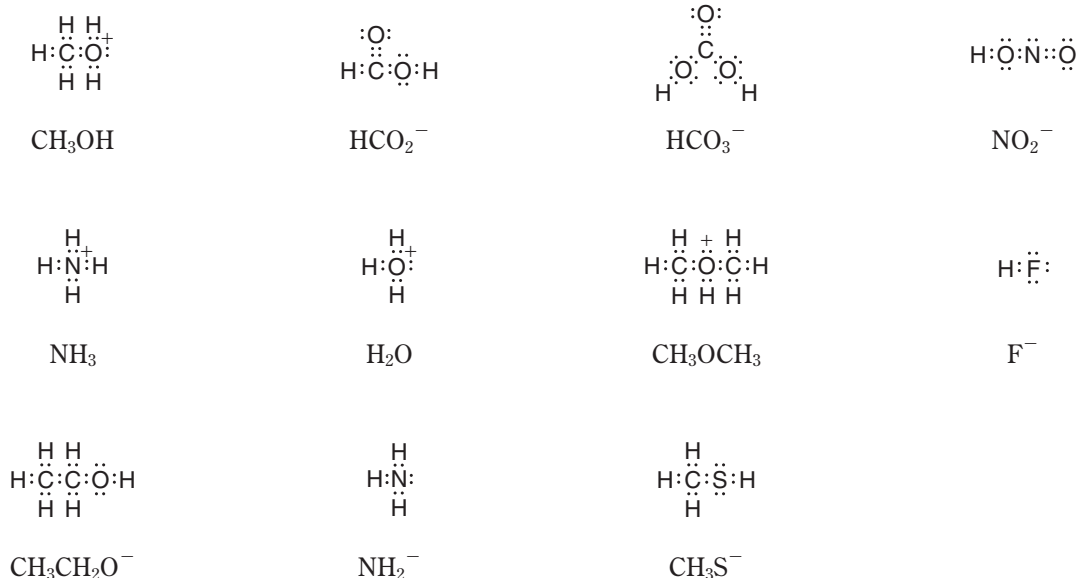


CH_3OH

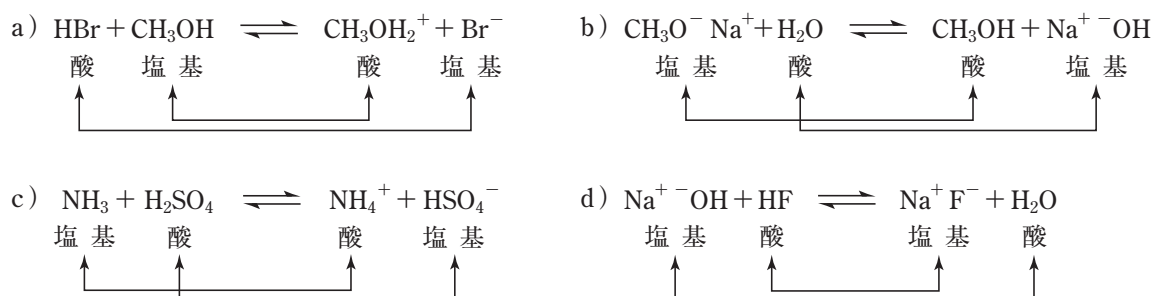


H_2S

2・15



2・16



2・17

- a) メタノールとアンモニアはどちらが強い酸であるかを $\text{p}K_a$ の値を用いて比較する。メタノールの $\text{p}K_a$ 値は 15, アンモニアの $\text{p}K_a$ 値は 36 であることから, $\text{p}K_a$ 値の小さいものがより強い酸であるので, メタノールが強い酸である。
- b) メタノールとアンモニアはどちらが強い塩基であるかを $\text{p}K_a$ の値を用いて比較するときは, $\text{p}K_a$ は化合物の酸の強さを示している, 直接塩基性を比較することはできない。つまり, 酸性を比較できるように化合物の共役酸を用いた後に塩基性を比較する。メタノールの共役酸の $\text{p}K_a$ 値は -2.2, アンモニアの共役酸 (アンモニウムイオン) の $\text{p}K_a$ 値は 9.36 である。つまり, メタノールの共役酸の方が強い酸であることからアンモニアが強い塩基となる。
- c) エチルアミンとアニリンの塩基性は, それぞれの共役酸の $\text{p}K_a$ 値が 10.66 と 4.63 であるから, $\text{p}K_a$ 値が大きいエチルアミンの共役酸は弱酸であり, その共役塩基であるエチルアミンの方が強い塩基であることがわかる。

2・18

- | | | | |
|-------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------|
| a) OH^- | b) CH_3CO_2^- | c) CN^- | d) CH_3^- |
| e) H_2O | f) H_2O | g) NH_3 | h) NH_3 |

2・19

- | | |
|--|--|
| a) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 4.56 <u>右</u> HCN 9.1 | b) H_2S 7.02 <u>左</u> HI -10 |
| c) H_2SO_4 -5.2 <u>右</u> H_3O^+ -1.7 | d) H_2O 15.7 <u>右</u> CH_4 49.0 |
| e) NH_4^+ 9.36 <u>右</u> CH_4 49.0 | f) H_3O^+ -1.7 <u>右</u> H_2O 15.7 |
| g) NH_4^+ 9.36 <u>右</u> H_2O 15.7 | h) H_2S 7.02 <u>右</u> H_2O 15.7 |
| i) HBr -9 <u>右</u> H_3O^+ -1.7 | j) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 4.56 <u>右</u> NH_4^+ 9.36 |

2・20



$$pK_a = 9.1$$

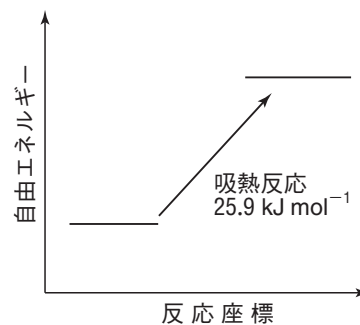
$$pK_a = 4.56$$

$$K = 10^{-9.1} \times \frac{1}{10^{-4.56}} = 10^{-4.54}$$

$$\Delta G^\circ = -5.7 \times (-4.54) = 25.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ふつうはこの解答でよいが、はじめのうちはさらに詳しく、

2・20 b) のような解答が望ましい。



$$pK_a = 3.54$$

$$pK_a = 7.02$$

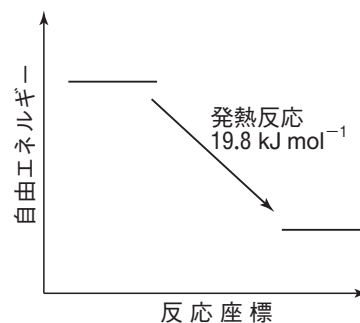
この式を二つに分けて考える。



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{HCO}_2^-]}{[\text{SH}^-][\text{HCO}_2\text{H}]} = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{SH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$= \frac{1}{10^{-7.02}} \times 10^{-3.54} = 10^{3.48}$$

$$\Delta G^\circ = -5.7 \times 3.48 = -19.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



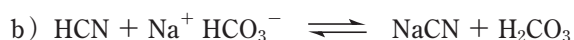
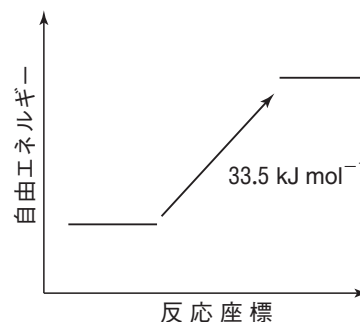
2・21



$$pK_a = 9.87$$

$$pK_a = 4.00$$

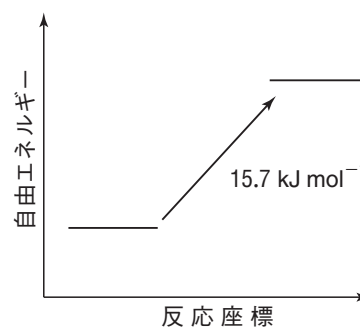
$$\Delta G^\circ = +33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$pK_a = 9.1$$

$$pK_a = 6.35$$

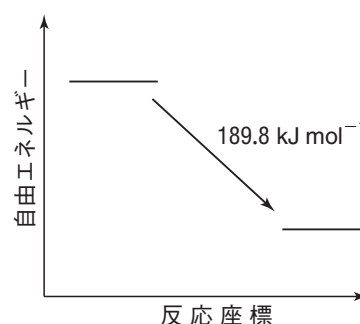
$$\Delta G^\circ = 15.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

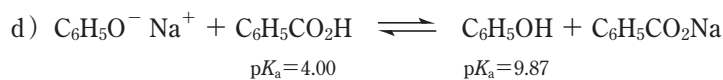


$$pK_a = 15.7$$

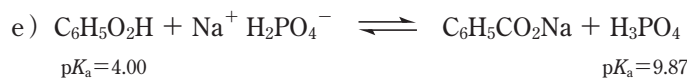
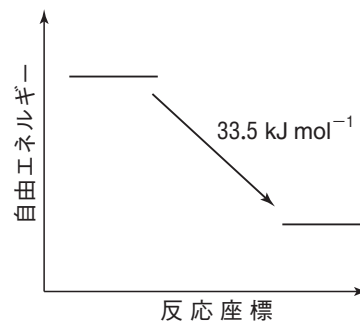
$$pK_a = 49.0$$

$$\Delta G^\circ = -189.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

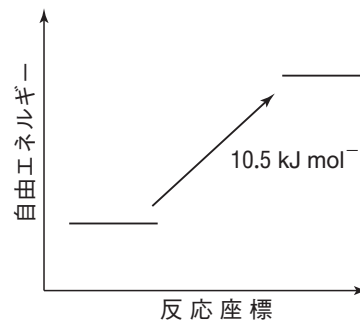




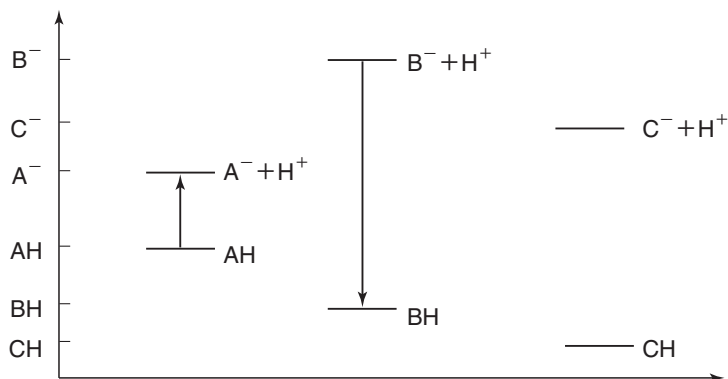
$$\Delta G^\circ = -33.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = 10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



2・22



2・23

- a) CH b) AH c) A⁻ d) C⁻ e) AH f) BH g) C⁻ h) B⁻

2・24

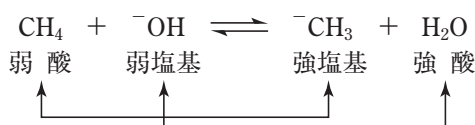
アンモニア NH_3 、フッ化水素 HF 、水 H_2O 、メタン CH_4 であり、中心原子はそれぞれ N, F, O, C である。同一周期であるため原子の大きさはほとんど同じであり、電気陰性度の順に並べると $\text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F}$ である。電子陰性度の高いものほどより強く電子を保持して、電子は安定であるので、それぞれの共役塩基はプロトンを取りにくく弱塩基である。つまり、酸性度は $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3 > \text{CH}_4$ である。

2・25

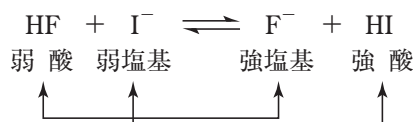
- a) NH_4^+ , NH_3 , NH_2^- それぞれの共役塩基は NH_3 , NH_2^- , NH^{2-} である。 NH^{2-} は電子を豊富にもっているため、プロトンと反応しやすく強塩基である。よってその共役酸である NH_2^- は弱酸なので、酸性度は $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3 > \text{NH}_2^-$ の順である。
- b) CH_4 , NH_3 , H_2O , HF それぞれの共役塩基は CH_3^- , NH_2^- , OH^- , F^- であり、電気陰性度が大きいほど電子は安定に収容されて弱塩基となるので酸性度の強さは逆となり、 $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ となる。以下同様。
- c) H_3O^+ , H_2O , HO^- それぞれの共役塩基は H_2O , HO^- , O^{2-} であり、その強さは $\text{H}_2\text{O} < \text{HO}^- < \text{O}^{2-}$ となるため酸の強さは逆の順、 $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{O} > \text{HO}^-$ となる。ただし O^{2-} は水溶液中では存在しない。
- d) HF , HCl , HBr , HI それぞれの共役塩基は F^- , Cl^- , Br^- , I^- であり、イオン半径の大きいほど電荷は分散して安定化し、塩基性は弱くなり、 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ である。したがって酸性度は、 $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ の順となる。

2・26

- a) OH^- と CH_3^- の共役塩基の塩基性を比較すると、O と C では電気陰性度が $\text{O} > \text{C}$ であるので、O の方が電子を強く引きつけて弱塩基である。反応は強酸と強塩基から弱酸と弱塩基が生成する方向に進む。よって反応は左に進行する。

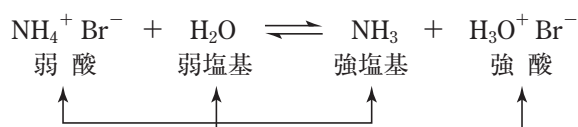


- b) 反応は左に進む。

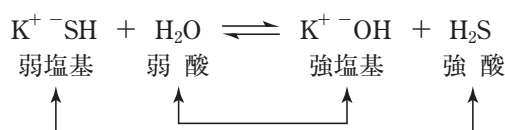


2・27

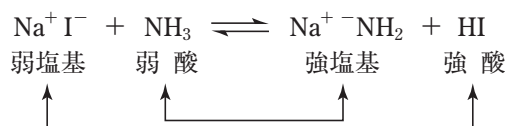
- a) 電気陰性度の大きい酸素 (H_2O) が窒素 (NH_3) よりも弱塩基となり、反応は左に進む。



- b) イオン半径の大きい硫黄 (SH^-) が酸素 (OH^-) よりも弱塩基となり、反応は左に進む。

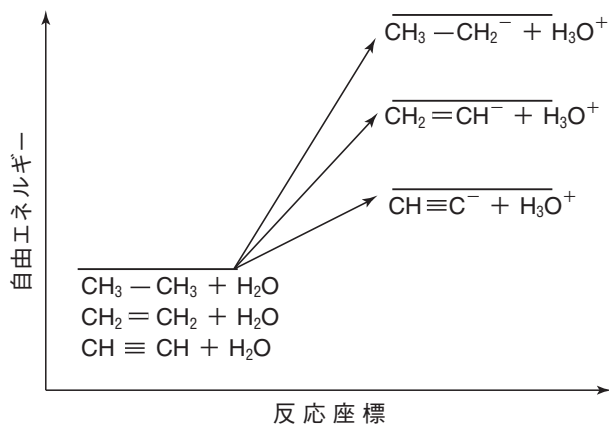
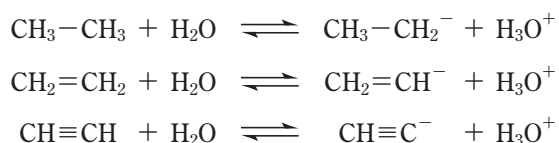


- c) I^- は F^- よりもイオン半径が大きく弱塩基となる。 F^- は NH_2^- よりも電気陰性度が大きく弱塩基である。したがって塩基性は $\text{I}^- < \text{F}^- < \text{NH}_2^-$ で、反応は左に進む。



2・28

エタン、エチレン、アセチレンの共役塩基の電子を収容している軌道は、それぞれ sp^3 、 sp^2 、 sp 軌道であり、エタン<エチレン<アセチレンの順に s 性が大きくなる。それぞれの共役塩基は s 性が大きいほど電子が核に引きつけられており、安定に電子が収容されているので、弱塩基である。つまりアセチレンの共役酸は強酸である。したがって、 $\text{p}K_a$ 値はアセチレンが最も小さく、ついでエチレン、エタンの順となる。事実、 $\text{p}K_a$ 値はエタン CH_3CH_3 で 47、エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ で 44、アセチレン $\text{HC}\equiv\text{CH}$ で 25 である。

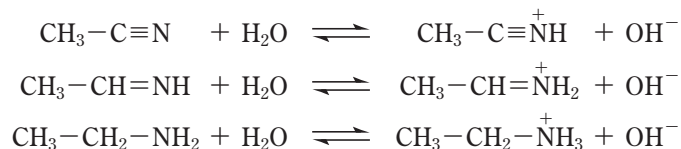


2・29

a) 正 b) 正 c) 誤: $K_a = K[\text{H}_2\text{O}]$ d) 正 e) 正 f) 正

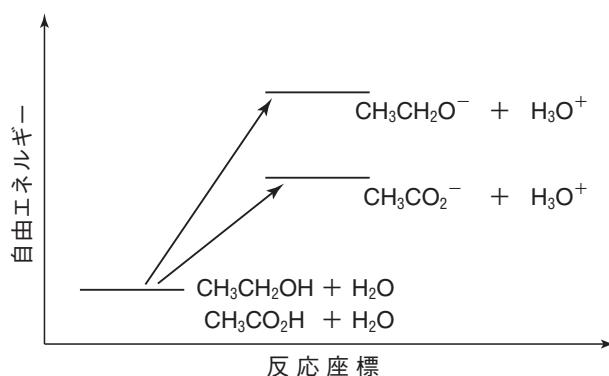
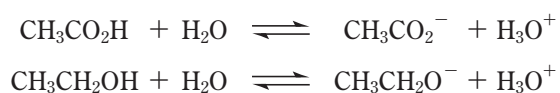
2・30

窒素の電子対は $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ では sp 混成軌道, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH}$ では sp^2 混成軌道, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ では sp^3 混成軌道である。塩基は s 性が高いほど電子を安定に収容しており弱塩基である。よってその塩基性は $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2 > \text{CH}_3-\text{CH}=\text{NH} > \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ である。



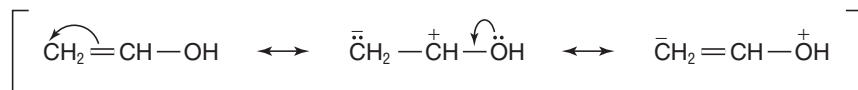
2・31

共役塩基の負電荷の安定性を比較すると、アセタートは共鳴で大きく安定化しているが、エトキシドはエチル基で不安定化している。したがって弱塩基の共役酸である酢酸の方が強酸。

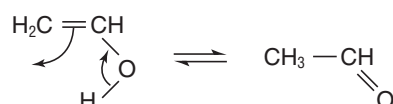


2・32

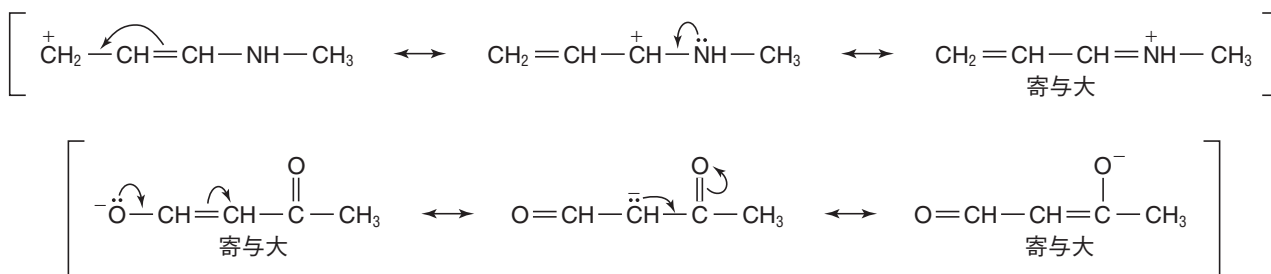
共鳴構造



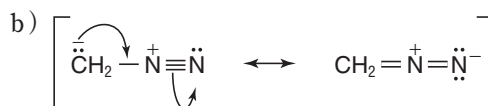
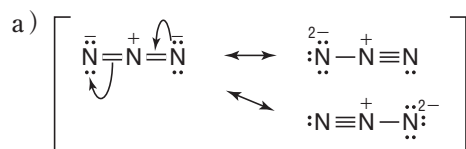
互変異性体



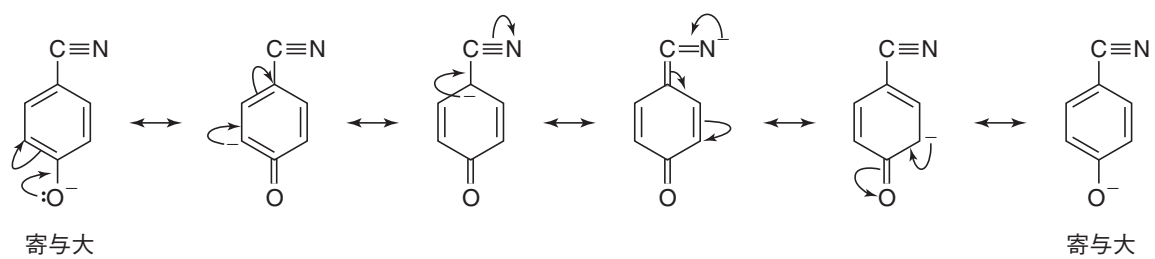
2・33



2・34



2 · 35



2 · 36

$-\text{C}_6\text{H}_5$ F	$-\text{CH}_3$ E	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ F	$-\text{C}\equiv\text{CH}$ F	$-\text{C}\equiv\text{N}$ A	$-\text{CHO}$ A	$-\text{NH}^-$ D	$-\text{N}^+\text{H}_3$ F
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ B	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ F	$-\text{NO}_2$ A	$-\text{Br}$ B	$-\text{Cl}$ B	$-\text{F}$ B	$-\text{OCH}_3$ B	$-\text{CO}_2^-$ C
$-\text{O}^-$ D	$-\text{OH}$ B	$-\text{SO}_3\text{H}$ A	$-\text{SO}_2\text{CH}_3$ A	$-\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$ F	$-\text{OCOCH}_3$ B	$-\text{CO}_2\text{H}$ A	$-\text{COCH}_3$ A