CJ

直前講習

解答

Ｚ会東大進学教室

直前東大化学発展演習

【1回目】

問題

【1】－Ⅰ

解答・解説

ア　高さ h〔mm〕の水銀柱による圧力は h〔mmHg〕なので，求める水銀の高さを $h_{ア}$〔mm〕とすると

(大気圧)＝(水銀柱の圧力)　　∴　$h=760$〔mmHg〕

(答)　760mm

イ　表1より，20℃におけるベンゼンの飽和蒸気圧は74.8mmHgなので，求める水銀柱の高さを $h_{イ}$〔mm〕とすると

(大気圧)＝(水銀柱の圧力)＋(ベンゼンの蒸気圧)

$760.0=h_{イ}+74.8$　　∴　$h_{イ}=685.2$〔mm〕

(答)　685mm，理由；ベンゼンの一部が蒸発して，密閉された空間に満たされ，その蒸気圧が水銀柱を押し下げるため。(44字)

ウ　ある揮発性の液体が入った容器の水銀柱の高さは，ベンゼンと比較して47.7mm高い。つまり，この液体の40℃における飽和蒸気圧はベンゼンの蒸気圧よりも47.7mmHg小さい。ある液体の飽和蒸気圧は

$183-47.7=135.3$〔mmHg〕

表1より，この液体はエタノールである。

(答)　エタノール

エ　60℃での飽和蒸気圧は，メタノール；621mmHg，エタノール；352.7mmHgである。

ピストンの固定を外すと，メタノールとエタノールの両方の圧力が等しくなるまでピストンは移動する。したがって，ピストンは右へ移動し，左側の容器の圧力はボイルの法則に従い621mmHgから352.7mmHgまで減少する。右側の容器は60℃でのエタノールの飽和蒸気圧352.7mmHgで一定に保たれる。

よって，左側の容積 V'_{A} は

$$621\times V_{A}=352.7\times V'_{A}\qquad \therefore\quad V'_{A}=\frac{621}{352.7}V_{A}=1.760\times V_{A}$$

(答)　1.76倍，P_{A}；3.53×10^{2}mmHg

オ　エと同様の実験を20℃のもとで行う。表1より，飽和蒸気圧は，メタノール；94.1mmHg，エタノール；43.9mmHgであるから，ピストンの固定を外すとピストンは右へ移動し，その分だけエタノールは液化する。左側の容器にボイルの法則を適用すると

$$94.1\times V_{A}=43.9\times V''_{A}\qquad \therefore\quad V''_{A}=\frac{94.1}{43.9}V_{A}=2.143\times V_{A}$$

となるが，ピストンが動ける範囲は2倍までである。液化したエタノールの体積は無視できるので，20℃では，ピストンはシリンダーの右端まで移動して左側の容積 V''_{A} は V_{A} の2倍となり，圧力は，20℃のメタノールの飽和蒸気圧の半分になる。

$$P'_{A}=\frac{94.1}{2}=47.05〔\text{mmHg}〕$$

(答)　2.00倍，P'_{A}；47.1mmHg

カ　60℃での飽和蒸気圧は，表１より，メタノール；621mmHg，エタノール；352.7mmHg であるから，右側の空間の圧力が 621mmHg になるまで温度を上げればよい。その温度を t_B〔℃〕とすると，ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{352.7\times V_B}{273+60}=\frac{621\times V_B}{273+t_B} \qquad \therefore \quad t_B=313.3$$

（答）　313℃

【配点のめやす】15点

ア　1点

イ　高さ；1点

　理由；2点

　「ベンゼンの蒸気が水銀柱を押し下げる」ことを 40 字以上で書いていれば可。

ウ　1点

エ　体積；2点　　圧力；2点

オ　体積；2点　　圧力；2点

カ　2点

【1】—Ⅱ

解答・解説

キ　分液漏斗

ク　水溶液中に残っている有機物質の質量が a_1〔g〕より，有機溶媒 S〔mL〕中に溶け込んだ有機物質の質量は $(W-a_1)$〔g〕である。

$$K=\frac{C_1}{C_2}=\frac{\dfrac{a_1}{V}}{\dfrac{W-a_1}{S}}=\frac{Sa_1}{V(W-a_1)} \quad \cdots\cdots(2)$$

$$\therefore \quad a_1=\frac{KVW}{S+KV} \quad \cdots\cdots(3)$$

1回の抽出によって抽出される割合を r，水溶液中に残存する割合を $(1-r)$ とすると，式(2)より

$$1-r=\frac{a_1}{W}=\frac{KV}{S+KV}$$

よって，2回目の抽出で水溶液中に残る有機物質の質量 a_2〔g〕は

$$a_2=W\left(\frac{KV}{S+KV}\right)^2 \quad \cdots\cdots(4)$$

同様に，n〔回〕繰り返したときに水溶液中に残る有機物質の質量 a_n〔g〕は

$$a_n=W\left(\frac{KV}{S+KV}\right)^n \quad \cdots\cdots(5)$$

（答）（2）$\dfrac{Sa_1}{V(W-a_1)}$　（3）$\dfrac{KVW}{S+KV}$　（4）$W\left(\dfrac{KV}{S+KV}\right)^2$　（5）$W\left(\dfrac{KV}{S+KV}\right)^n$

ケ　抽出溶媒の全量が一定ならば1回で抽出するより，何回かに分けて抽出した方がより多く溶質を抽出できる。

コ　(5)式において，n〔回〕以上抽出したときに $\dfrac{a_n}{W}=\left(\dfrac{K'V}{S+K'V}\right)^n<0.01$ となればよい。$K=\dfrac{1}{3}$ より

$$\frac{a_n}{W}=\left(\frac{K'V}{S+K'V}\right)^n=\left(\frac{\dfrac{1}{3}\times 100}{25+\dfrac{1}{3}\times 100}\right)^n=\left(\frac{100}{25\times 3+100}\right)^n<0.01$$

両辺の対数をとると

$$\log\left(\frac{4}{7}\right)^n<\log 10^{-2}$$

$$\therefore \quad n(2\log 2-\log 7)<-2 \qquad \therefore \quad n>\frac{2}{0.24}=8.33$$

したがって，最小抽出回数は9回になる。

（答）　9回

サ　水と四塩化炭素の2液相にヨウ素を溶けるだけ溶かすと，両液はヨウ素で飽和され，2液相ともヨウ素の飽和溶液になる。溶液が飽和するまで分配の法則が成り立つので，2つの飽和溶液のヨウ素の溶解度をS_1〔g/L〕，S_2〔g/L〕とすると

$$K=\frac{C_1}{C_2}=\frac{S_1}{S_2}$$

が成り立ち，飽和溶液の濃度比が分配係数Kに等しくなる。したがって，四塩化炭素に対するヨウ素の溶解度をx〔g/L〕とすれば

$$\frac{0.0503}{4.287}=\frac{0.340}{x} \qquad \therefore \quad x=28.97 \text{〔g/L〕}$$

（答）　29.0g/L

【配点のめやす】15点

キ　1点

「分液ろうと」でも可。

ク　8点(各2点)

ケ　2点

「複数回に分けて抽出する」ことが説明できていれば可。

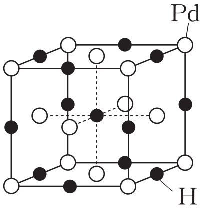
コ　2点

サ　2点

【2】－Ⅰ

解答・解説

ア　陽極ではいずれの電解でも塩素が発生する。



$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2+2_e^{-}$$

陰極では，鉄，白金電極では，イの反応が，水銀電極では，次の反応が起こる。

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

パラジウムの結晶格子と，水素原子の吸蔵の様子は右の図のようになる。

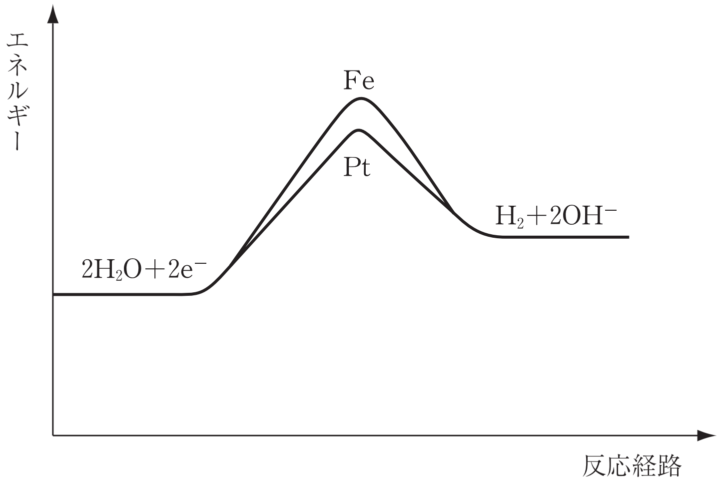
（答）①　水銀　　②　水酸化ナトリウム　　③　塩素　　④　4　　⑤　1

イ　$2H_2O+2e^- \longrightarrow H_2+2OH^-$

ウ　水銀とナトリウム

エ　(1)　触媒

(2)



オ　$2Na+2H_2O \longrightarrow 2NaOH+H_2$

カ　a　理由；①の水銀電極の反応は，$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$ であり，水や H^+ などが関与せず，pH は一定である。鉄，白金については，同じ電流値で同じ時間電気分解を行っているので，発生する OH^- の物質量は等しく，pH のグラフは同一となる。

（滋賀医科大　改）

【配点のめやす】16 点

ア　5点(各1点)

イ　2点

ウ　1点(両方正しくて可)

エ　(1)　1点

(2)　2点(各曲線1点)

オ　2点

カ　3点　(記号1点，理由2点)

・理由は

「水銀電極付近の pH は変化しない」ことが書けて1点。

「同電流，同時間で鉄・白金電極で生じる OH^- の物質量は等しい」ことが書けて1点。

【2】－Ⅱ

解答・解説

キ　あ；Ag^+　　い；Cl^-　　(順不同)

ク　う；溶解している塩化銀の濃度，すなわち，銀イオン，塩化物イオンの濃度はそれぞれ

$$1.3\times10^{-7}\times\frac{1000}{10}=1.3\times10^{-5}\text{〔mol/L〕}$$

したがって，溶解度積は

$$1.3\times10^{-5}\times1.3\times10^{-5}=1.69\times10^{-10}\text{〔mol/L〕}^2$$

(答)　1.7×10^{-10}

え；硝酸イオンの濃度を 0.10mol/L としたとあるので，銀イオンの濃度も 0.10mol/L と近似して考えることができる。

$$\frac{1.69\times10^{-10}}{0.10}=1.69\times10^{-9}\text{〔mol/L〕}$$

(答)　1.7×10^{-9}

ケ　$PbSO_4$

コ　$AgCl+2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$

サ　CoS が沈殿し始めるときの溶液中の $[Co^{2+}]$ は 0.10mol/L としてよいので，そのときの $[S^{2-}]$ は，CoS の溶解度積より，5.0×10^{-21}mol/L である。これを Ag_2S の溶解度積にあてはめると

$$[Ag^+]^2\times5.0\times10^{-21}=5.0\times10^{-51}$$

$$\therefore\ [Ag^+]=1.0\times10^{-15}\text{〔mol/L〕}$$

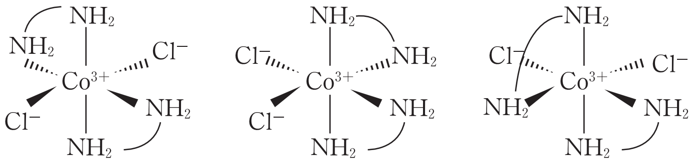
(答)　お；5.0×10^{-21}　　か；1.0×10^{-15}

シ　き；1　く；2

ス　$2Co^{2+}+O_3+H_2O+4Cl^-+4NH_2CH_2CH_2NH_2$

$$\longrightarrow 2[CoCl_2(NH_2CH_2CH_2NH_2)_2]^+ + O_2 + 2OH^-$$

セ



(京都大　後期)

【配点のめやす】20点

キ　1点(「あ」と「い」がともにできて可)

ク　2点(各1点)

ケ　1点

コ　2点

サ　4点(各2点)

シ　2点(各1点)

ス　2点

セ　6点(各2点)

【3】ーⅠ

解答・解説

ア　あ；$2k_o$　　い；$2k_m$

う；トルエン分子全体の速度定数について $2k_o+2k_m+k_p=2010k$ がなりたつので

$$0.398=\frac{k_p}{2010k} \qquad \therefore \quad \frac{k_p}{k}=799.9$$

（答）　800

イ　A　2つのメチル基から互いにオルト位にあるので，2位の反応速度定数を k_2 として

$$\frac{k_2}{k}=\left(\frac{k_o}{k}\right)^2=600^2=3.6\times10^5$$

B　Aと同様に考えて，4位の反応速度定数を k_4 として

$$\frac{k_4}{k}=\frac{k_o}{k}\times\frac{k_p}{k}=600\times800=4.8\times10^5$$

6位も考慮して，Bについては $2\times4.8\times10^5$ となる。

C　Aと同様に考えて，5位の反応速度定数を k_5 として

$$\frac{k_5}{k}=\left(\frac{k_m}{k}\right)^2=5^2=25$$

（答）　B＞A＞C

ウ　m-キシレン分子全体の反応速度定数は

$$k_2+(k_4+k_6)+k_5=(3.6\times10^5+2\times4.8\times10^5+25)k=1.32\times10^6k$$

$$\frac{1.32\times10^6k}{6k}=2.2\times10^5$$

（答）　2.2×10^5 倍

（京都大）

【配点のめやす】12点

ア　あ，い　各1点

う　2点

イ　5点

$\frac{k_2}{k}$，$2\times\frac{k_4}{k}$，$\frac{k_5}{k}$ が正しく求められて3点(各1点)

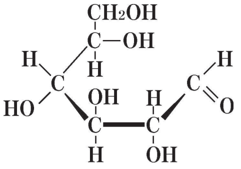
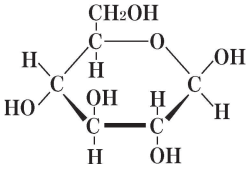
大小関係を正しく表せて2点(大小関係のみは部分点2点のみ)

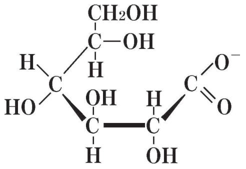
ウ　3点

計算過程は，前記の式および計算が書いてあればよい。答のみ示したものは1点。

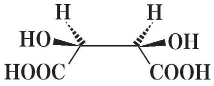
【3】－Ⅱ

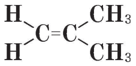
解答・解説

エ　B 　C 

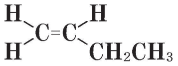
オ 

カ　a；CH_2OH　b；OH　c；H　d；H　e；OH
　f；CH_2OH　g；OH　h；H　i；OH　j；H

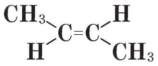
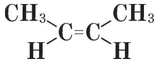
キ 

ク 

ケ　臭素付加体$(CH_3)_2CBr$-CH_2Brは不斉炭素原子をもたないから。

コ 

サ　臭素付加体CH_2Br-C^*HBr-CH_2-CH_3は，一対の光学異性体の等量混合物であるため，それぞれの異性体による平面偏光に対する作用が相殺してしまうから。

シ　Ⅱ 　Ⅲ 

（京都府立医科大）

【配点のめやす】22点

エ　BとCがともにできて1点

オ　2点

カ　4点

　a～eがすべて正しく書けて2点，f～jがすべて正しく書けて2点

キ　2点

ク　2点

ケ　2点

コ　2点

サ　3点

・「臭素付加体が一対の光学異性体の等量混合物であるから」1点

・「臭素付加体の光学異性体による平面偏光の回転が相殺しあうから」2点

シ　4点（各2点）

CJ

直前東大化学発展演習

【1回目】

Z-KAI

会員番号		氏　名	

不許複製