

## 1章-1 反応速度

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答



問2 触媒

問3 オ

問4 10分間に発生した酸素の物質量は、気体の状態方程式より、次のように求められる。

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 80 \times 10^{-3}}{8.3 \times 10^3 \times 298} = 3.23 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

問1より、分解した過酸化水素の物質量は発生した酸素の物質量の2倍である。また、10mLの過酸化水素について10分間反応を行ったので、反応速度は次のように求められる。

$$v = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{2 \times 3.23 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 6.46 \times 10^{-2} \text{ [mol/(L} \cdot \text{min)]}$$

(答)  $6.5 \times 10^{-2} \text{ mol/(L} \cdot \text{min)}$

問5 温度をあげると分子のもつエネルギーが高くなり、活性化エネルギーを越えて反応する分子の数が増えるから。(50字)

#### 解説

問2 自分自身は変化せずに、反応を速める働きをもつ物質のことを触媒とよぶ。

問3 触媒を用いた反応では、反応物と生成物のエネルギーは変化しない。したがって、「解答」の候補はイとオに絞られる。問題文中に、酸化マンガン(IV)を加えた場合の方が塩化鉄(III)を加えた場合よりも激しく酸素が発生したとあるので、酸化マンガン(IV)を加えたときの方が活性化エネルギーが小さいと判断できる。これから、適切なグラフはオとわかる。

問5 過酸化水素が分解されるためには、反応物のもつエネルギーが活性化エネルギーを越える必要がある。分子のもつエネルギーは温度に比例し、温度が高いほど分子のもつエネルギーも増加する。したがって、高温ほど活性化エネルギーを越える分子が増え、分解速度が大きくなる。

**【2】****解答**問 i  $v=k[A][B]^2$ 

問 ii 3, 6

**解説**問 i  $aA+bB \longrightarrow cC$  の反応式で表される反応における C の生成速度  $v$  は

$$v=k[A]^x[B]^y$$

の形で表される。

まず、(ア)と(イ)を比較すると、図 1, 2, 4 から、A の濃度が 2 倍で B の濃度が変わらないとき、生成される C の濃度は 2 倍となることから、 $x=1$  とわかる。

次に、(ア)と(ウ)を比較すると、図 1, 2, 4 から、A の濃度が変わらず B の濃度が 2 倍となるとき、生成される C の濃度が 4 倍となることから、 $y=2$  とわかる。

したがって、C の生成速度は次のように表される。

$$v=k[A][B]^2$$

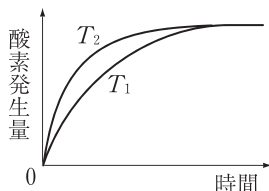
問 ii

1. 高温にすると分子のもつエネルギーが大きくなる。このため、分子が衝突したときに活性化エネルギーを越えるエネルギーをもつ分子の数が増え、反応速度が速くなる(正)。
2. 触媒は活性化エネルギーを小さくすることで反応を促進させる。このとき、反応物と生成物のもつエネルギーは変化しないが、反応経路は触媒を介した、活性化エネルギーのより小さなものに変化している(正)。
3. 酵素は触媒の一種である(生体内で化学反応を促進する)。触媒は活性化エネルギーを小さくするが、反応熱は変化しない(誤)。
4. 吸熱反応では、(反応物のエネルギー) $<$ (生成物のエネルギー)であるから、逆反応の方が活性化エネルギーは小さくなる(正)。
5. 反応速度定数は反応物の濃度に依存しない(正)。
6. 反応速度式は化学反応式からは決定できない(誤)。

**【3】**

**解答**

問 1



温度が高い  $T_2$  の方が反応速度が大きく、酸素の発生量がはじめは多いが、最終的な発生量は、 $T_1$  と  $T_2$  で等しくなる。

問 2 データより、単位時間  $t$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の平均  $m$ 、反応速度  $v$  を求めて、速度定数  $k = \frac{v}{m}$  を求めると次のようになる。

$t$ [min]	$m$ [mol/L]	$v$ [mol/(L·min)]	$k$ [1/min]
0 ~ 1	0.5195	0.045	$8.7 \times 10^{-2}$
1 ~ 2	0.4765	0.041	$8.6 \times 10^{-2}$
2 ~ 3	0.4375	0.037	$8.5 \times 10^{-2}$

$k$  がほぼ一定なので、 $v = km$  より、一次反応である。 $k$  の値は平均値であり、 $k = 8.6 \times 10^{-2}$  [1/min] と求められる。

問 3 
$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \log_e \frac{k_1}{k_2}$$

問 4 無機触媒の塩化鉄(III)の場合は、温度が高いほど、反応速度が大きくなるが、酵素カタラーゼの場合は、最適温度が存在し、ある温度以上になると、反応速度が急激に小さくなる。

**解説**

問 1 過酸化水素水中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解速度は、温度が高いほど大きいから、高い温度  $T_2$  のときの方が低い温度  $T_1$  のときより、はじめの酸素の発生量が多く、したがって発生のはじめ(反応時間の 0 近く)では、 $T_2$  の方が  $T_1$  よりグラフの傾斜が大きくなる。低い温度  $T_1$  の場合、反応速度は遅いが、反応している時間は長い。ただし、両温度( $T_1$  と  $T_2$ )で用いる試薬の量は同じであるから、最終的には発生する酸素の量は等しい。したがって高温  $T_2$  と低温  $T_1$  のグラフは、最終的には一致する。

問 2 表 1 のデータより、単位時間(毎分 min)における反応の平均速度  $v = -\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]}{\Delta t}$  [mol/(L·min)] と平均濃度  $m$  [mol/L] を求める。

$t$ [min]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol/L]	$m$ [mol/L]	$v$ [mol/(L·min)]
0	0.542	$\frac{0.542+0.497}{2}=0.5195$	$\frac{0.542-0.497}{1}=0.045$
1	0.497	$\frac{0.497+0.456}{2}=0.4765$	$\frac{0.497-0.456}{1}=0.041$
2	0.456	$\frac{0.456+0.419}{2}=0.4375$	$\frac{0.456-0.419}{1}=0.037$
3	0.419		

ここで、この反応が一次反応であるならば、 $v=km$  となり、 $k=\frac{v}{m}$  (=一定) となるはずである。そこで、 $k$  の値をそれぞれ計算すると次のようになる。

$$k_{t=0\sim 1}=\frac{0.045}{0.5195}=0.0866, \quad k_{t=1\sim 2}=\frac{0.041}{0.4765}=0.0860, \quad k_{t=2\sim 3}=\frac{0.037}{0.4375}=0.0845$$

以上より、3つの値はほぼ一定になるので、この反応は一次反応であることがわかる。速度定数  $k$  は上記3つの値の平均値から、次のように求めることができる。

$$k=\frac{0.0866+0.0860+0.0845}{3}=8.57\times 10^{-2}=8.6\times 10^{-2} \text{ [1/min]}$$

問3 問題文の(3)式に、 $T_1$ 、 $T_2$  および  $k_1$ 、 $k_2$  をそれぞれ代入すると、次の①、②式のようになる。

$$\log_e k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + C \dots\dots\dots \text{①}$$

$$\log_e k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + C \dots\dots\dots \text{②}$$

①式 - ②式より

$$\log_e k_1 - \log_e k_2 = -\frac{E_a}{RT_1} + \frac{E_a}{RT_2} = E_a \times \frac{T_1 - T_2}{RT_1 T_2}$$

$$\therefore \log_e \frac{k_1}{k_2} = E_a \times \frac{T_1 - T_2}{RT_1 T_2}$$

$$\therefore E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \log_e \frac{k_1}{k_2}$$

問4 一般に反応の速さは、温度が高いほど大きい。無機触媒として塩化鉄(Ⅲ)を用いたときも同様で、温度が高いほど反応の速さが大きくなる。

酵素カタラーゼはタンパク質からなるため、ある温度以上になると、タンパク質の変性によって凝固し、触媒としての働きが失われる(失活したという)。したがって、 $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解反応の速さは、塩化鉄(Ⅲ)を用いたときは、温度が高いほど大きくなるが、カタラーゼを用いたときは、ある温度以上では、反応の速さが急激に小さくなる。

【4】

解答

問1  $\sqrt{\frac{T}{M}}$  または  $\sqrt{\frac{2T}{M}}$

問2 1.0

問3 (d)

問4 (エ)

問5  $S$  は  $e^f$  に反比例し,  $S$  は  $E_a$  が大きく  $T$  が小さいほど大きくなるから。(33字)

問6  $-\frac{A}{T} + B$

問7 3.2

解答

問1 問題文より

$$Mv^2 \propto T$$

であるから

$$v \propto \sqrt{\frac{T}{M}}$$

ここで, 運動エネルギーを  $\frac{1}{2}Mv^2$  とした場合, 解答は  $\sqrt{\frac{2T}{M}}$  となる。

問2 606K のときの速度を  $v_{606}$ , 626K のときの速度を  $v_{626}$  とすると

$$\frac{v_{626}}{v_{606}} = \frac{\sqrt{\frac{626}{M}}}{\sqrt{\frac{606}{M}}} = \sqrt{\frac{626}{606}} = \sqrt{1.03} \doteq 1.0$$

問3 温度が上昇すると, 大きい運動エネルギーをもつ分子の数の割合が増える。いま,  $T_1 < T_2$  であるから, 解答は(b)~(e)に絞られる。ここで, 大きい運動エネルギーをもつ分子の数の割合が増えても, 分子全体の数は変化しないので, グラフの横軸と, グラフによって囲まれる面積は同じでなければならない。したがって, (b)または(d)となる。さらに, どんなに温度をあげても, 0に限りなく近い運動エネルギーしかもたない分子は存在する。このことから, (b)は不適であり, 解答は(d)となる。

問4, 5 温度が上昇すると  $E_a$  以上のエネルギーをもつ分子の数が増える。すなわち, 分布面積  $S$  が増加する。ここで, 分布面積  $S$  は

$$S = \frac{1}{e^f}$$

で表されることから, 温度が上昇すると,  $e^f$  は減少する。すなわち,  $f$  が減少する。選択肢のうち, 温度が上昇したときに  $f$  が減少する式は(エ)のみである。

問6 傾きが $-A$ で縦軸切片が $B$ であるから

$$\log_e k = -\frac{A}{T} + B$$

問7 問6より

$$\log_e k = -\frac{A}{T} + B$$

$$k = e^{-\frac{A}{T} + B}$$

であるから

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{A}{T_2} + B}}{e^{-\frac{A}{T_1} + B}} = \frac{e^{-\frac{A}{626} + B}}{e^{-\frac{A}{606} + B}}$$

$$\begin{aligned}\log_e \frac{k_2}{k_1} &= \log_e \frac{e^{-\frac{A}{626} + B}}{e^{-\frac{A}{606} + B}} \\ &= \log_e e^{-\frac{A}{626} + B} - \log_e e^{-\frac{A}{606} + B} \\ &= -\frac{A}{626} + B - \left(-\frac{A}{606} + B\right) \\ &= 1.154\end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned}\log_{10} \frac{k_2}{k_1} &= \log_e \frac{k_2}{k_1} \times \log_{10} e \\ &= 1.154 \times 0.4343 \\ &= 0.501\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{k_2}{k_1} &= 10^{0.501} = \sqrt{10} = \sqrt{2} \times \sqrt{5} = 1.414 \times 2.236 \\ &= 3.16\end{aligned}$$

## 添削課題

### 解答

問1 ①；2 ②；5 ③；1

問2 反応物のエネルギーの和よりも生成物のエネルギーの方が小さい

問3 適当な触媒を加える

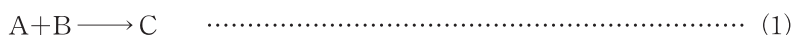
問4  $v=k[A][B]$

問5 3

問6 活性化エネルギー以上の運動エネルギーをもつ反応物分子の割合が増加し、分子の衝突回数も増加するから。

### 解説

問4, 問5



式(1)は本文記述より「単純に2つの反応物分子(AとB)の衝突により一段階で反応が進む」のであるから、複雑な素反応の組み合わせを考慮する必要はなく、正の反応速度 $v$ は次式のように表せる。

$$v=k[A][B] \quad (k: \text{反応速度定数})$$

これに従うと、[A]の値を2倍、[B]の値を1.5倍に変えたときの反応速度 $v'$ は

$$\frac{v'}{v} = ([A] \text{の比}) \times ([B] \text{の比}) = 2 \times 1.5 = 3 \quad \therefore v' = 3v$$

と変化することがわかる。

問6 素反応の反応速度を表す式は、その反応物の濃度と反応速度定数の積で表せる。この反応速度定数( $k$ )と絶対温度( $T$ )との関係を糖の転化反応の研究からアレニウスが1889年に次式のようにまとめた。

$$k = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$

これをアレニウスの式といい、 $E$ が活性化エネルギーである。 $A$ は、詳細は避けるが、構造と配置および衝突回数に関わる要素で、頻度因子とよばれる。 $E$ 、 $A$ とも反応に固有な定数としてよい(厳密には $E$ も $A$ も温度関数であるが、温度範囲があまり広くなければ定数として適用できる)。

アレニウスの式の中の $\left(-\frac{E}{RT}\right)$ の項は絶対温度の増加に伴い、単調に増加する傾向をもつ(また $e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$ は定温下における分子のエネルギー分布を示した簡略化したボルツマン分布と同形である)。

これは、温度上昇に伴い分子の平均のエネルギーが大きくなり、熱運動が活発となるので、衝突回数が増えることが1つの原因と考えられる。さらに素反応が進むのに最低限必要なエネルギーを上回る分子の数も増えるため、単位時間当たりに進む素反応数が増えることになる。

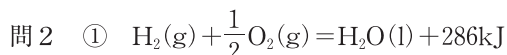
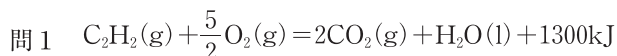
## 1章-2 総合演習(1)

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】- I

#### 解答



②  $-226kJ/mol$

③  $1642kJ/mol$

④  $816kJ/mol$

#### 解説

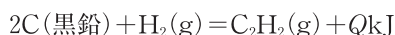
問1 熱化学方程式を立てる際の注意事項は

- ① 状態を記入する
- ② メインの物質の係数を1とする

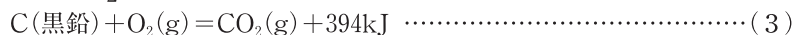
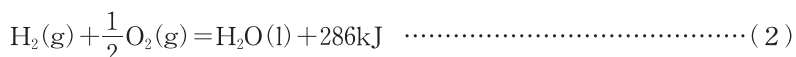
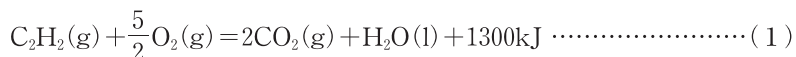
である。今回はアセチレンの燃焼熱なので  $C_2H_2$  の係数が1となっている。また、熱化学方程式では  $1300kJ/mol$  とせず  $1300kJ$  とする点も重要である。

問2

- ①  $H_2(g)$  の係数は1となる。
- ② 生成熱の熱化学方程式を立てる際、左辺は単体、右辺は生成物である。アセチレンの生成熱を  $Q[kJ/mol]$  とすると



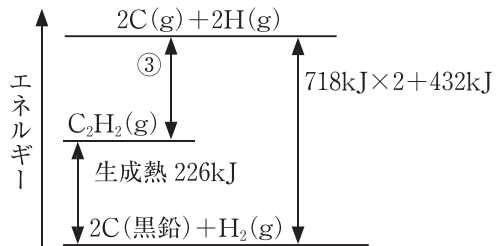
となる。ここで必要な式は、表1と問1、①より



これらの式を整理して目的の式になるようにする。(2)+(3)×2-(1)より、 $Q=-226[kJ/mol]$  となる。

- ③ 原子に分解するというので、結合エネルギーを利用する。エネルギー図は次のようになる。





求めるエネルギーは

$$718 \times 2 + 432 - 226 = 1642 \text{ [kJ/mol]}$$

- ④ アセチレンの構造は  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  であり、これらを原子状態に分解するには  $\text{C}-\text{H}$  結合を二つ切断し、 $\text{C}\equiv\text{C}$  結合を一つ切断する必要がある。したがって、③を用いて

$$413 \times 2 + (\text{C}\equiv\text{C} \text{ 結合の結合エネルギー}) = 1642$$

$$\therefore (\text{C}\equiv\text{C} \text{ 結合の結合エネルギー}) = 816 \text{ [kJ/mol]}$$

【1】-Ⅱ

**解答** .....

ア 氷 1.00g の融解 (凝固) により体積は,  $\frac{1.00}{0.917} - \frac{1.00}{1.00} = 0.0905 [\text{cm}^3]$  減少 (増加) する。

このとき出入りする熱量は,  $6.00 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \times \frac{1.00}{18.0} [\text{mol}] = \frac{1}{3.00} [\text{kJ}]$  であるから, メニスカスの下降 1.00cm あたりの発熱量は

$$\frac{\frac{1}{3.00}}{0.0905 \times \frac{1}{0.0100}} = \frac{1}{3.00 \times 9.05} [\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

である。いま, メニスカスが 9.05cm 下降したので, この反応の中和熱は

$$\frac{9.05 \times \frac{1}{3.00 \times 9.05}}{1.00 \times \frac{6.00}{1000}} = 55.55 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

(答)  $\text{HCl(aq)} + \text{KOH(aq)} = \text{KCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(液体)} + 56\text{kJ}$

イ メニスカスが 4.40cm 上昇したので, この変化は,  $4.40 \times \frac{1}{3.00 \times 9.05} = 0.1620 [\text{kJ}]$  の吸熱となる。よって溶解熱は

$$\frac{0.1620}{\frac{0.500}{80.0}} = 25.9 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

(答)  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{固体}) + \text{aq} = \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq}) - 26\text{kJ}$

ウ この中和反応により発生する熱量は

$$6.00 \times \frac{15.0}{1000} \times 55.55 = 4.999 [\text{kJ}]$$

である。デュワー瓶の氷 10.0g が融解した後, さらに水 100.0g と反応後の水溶液 30.0g の水温が  $t[^\circ\text{C}]$  上昇したとすると, 次式が成り立つ。

$$6.00 \times \frac{10.0}{18.0} + 4.20 \times 10^{-3} \times 130.0 \times t = 4.999 [\text{kJ}] \quad \therefore t = 3.05[^\circ\text{C}]$$

反応前の反応物およびデュワー瓶内の水は  $0^\circ\text{C}$  だったので, 反応後の水温は  $3.05^\circ\text{C}$  となる。

(答)  $3.1^\circ\text{C}$

エ 凝固点降下度は溶質粒子の質量モル濃度に比例するので, 次式が成り立つ。

$$2.3 = 2 \times K_f \times \frac{\frac{0.50}{80.0}}{\frac{10.0}{1000}} \quad \therefore K_f = 1.84 [\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

(答)  $1.8\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

オ 氷の結晶では, 水分子が酸素原子を中心とする正四面体の頂点方向に水素結合しているため, 隙間の多い構造となっている。氷が融解すると水素結合が部分的に切断され, 隙間に水

分子が入り込むため体積が減少する。(98 字)

**解説**

ア 「解答」には、メニスカスが1.00cm 下降（上昇）したときの発熱（吸熱）量 [kJ] を求めて、後の計算に利用する方法を示したが、次のように計算することもできる。氷と水それぞれの密度変化から、1.00g の氷が融解したときに減少する体積を求めると

$$\frac{1.00}{0.917} - \frac{1.00}{1.00} = 0.0905 \text{ [cm}^3\text{]}$$

よって、1.00g の氷が融解したときにメニスカスは 9.05cm 下降する。いま、中和反応によりメニスカスが 9.05cm 下降したことから、1.00g の氷が融解したことがわかる。1.00g の氷が融解するときに発生する熱量は

$$6.00 \times \frac{10.0}{18.0} = \frac{1}{3.00} \text{ [kJ]}$$

である。この中和反応は  $\text{HCl} + \text{KOH} \longrightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  と表せるので、中和により生じる水の物質量は  $1.00 \text{ [mol/L]} \times 6.00 \times 10^{-3} \text{ [L]} = 6.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$  であるから、中和熱は

$$\frac{\frac{1}{3.00}}{6.00 \times 10^{-3}} = 55.55 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

となり、熱化学方程式は「解答」のように表される。

イ 硝酸アンモニウム 0.500g が水に溶解したことにより出入りする熱量から、溶解熱を求めればよい。メニスカスが 4.40cm 上昇したことから、この反応で吸収される熱量は、次のように求めることもできる。

$$\frac{4.40}{9.05} \times \frac{1}{3.00} = 0.1620 \text{ [kJ]}$$

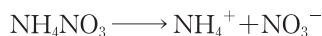
これより、硝酸アンモニウム  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (式量 80.0) の溶解により吸収される熱量を求めると、「解答」のようになる。

ウ 中和反応  $\text{HCl} + \text{KOH} \longrightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  により生じた熱量は

$$6.00 \times \frac{15.0}{1000} \times 55.55 = 4.999 \text{ [kJ]}$$

であり、この発熱量が氷 10.0 g の融解およびデュワー瓶内の水と反応容器内の水溶液の温度上昇にすべて使われた。6.00mol $\cdot$ L $^{-1}$  の塩酸および水酸化カリウム水溶液をそれぞれ 15.0mL ずつ混合したので、反応後の水溶液は 30.0mL であり、130mL (=130.0g) となる。これより水温を求めると「解答」のようになる。

エ 溶液の凝固点降下度は、溶質粒子の質量モル濃度に比例する。1mol の硝酸アンモニウムは、水溶液中で



と完全に電離し、2mol のイオンを生じることに注意して、凝固点降下の式を適用し、 $K_f$  を求める。

【2】

解答

ア 塩化物イオンが過マンガン酸イオンによって酸化されるので、滴定量が増え、CODは正しい値よりも大きくなる。(52字)



ウ 酸素が酸化剤として働くときの半反応式は



$4.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の  $\text{KMnO}_4$  水溶液 1.00mL 中の  $\text{KMnO}_4$  は  $4.80 \times 10^{-6} \text{ mol}$  である。受け取る電子の物質量は  $5 \times 4.80 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 。これと同物質量の電子を受け取る酸素の物質量は、酸素と電子の物質量の比が 1 : 4 であることより

$$\frac{5}{4} \times 4.80 \times 10^{-6} [\text{mol}]$$

したがって、mg に換算すると

$$\frac{5}{4} \times 4.80 \times 10^{-6} \times 32.0 \times 10^3 = 0.192 [\text{mg}]$$

(答) 0.19mg

エ 操作5より、有機物の酸化に用いられず、分解してしまう  $\text{KMnO}_4$  の量がわかっているの  
で、有機物を酸化するのに必要であった過マンガン酸カリウムの物質量は

$$4.80 \times 10^{-3} \times \frac{3.11 - 0.51}{1000} = 1.248 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

試料水 1L に換算すると、 $1.248 \times 10^{-4} \text{ mol}$  であるから、ウより、CODは

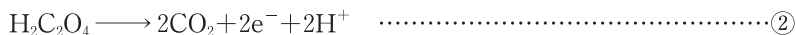
$$\frac{5}{4} \times 1.248 \times 10^{-4} \times 32.0 \times 10^3 = 4.99 [\text{mg}]$$

(答)  $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

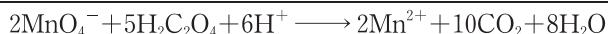
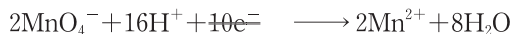
解説

ア  $\text{Cl}^-$  は酸化剤として加える  $\text{MnO}_4^-$  により酸化されるため、 $\text{MnO}_4^-$  の消費量が多くなり、正しい測定結果とならない。

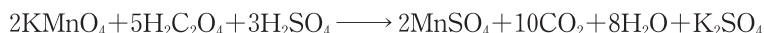
イ



①×2+②×5より



両辺に  $2\text{K}^+$ 、 $3\text{SO}_4^{2-}$  を足して整理すると、化学反応式が得られる。



エ 以下で、波下線が還元剤、下線が酸化剤である。

操作2で、試料溶液中の有機物を、 $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の過マンガン酸カリウム水溶液 10.0mL

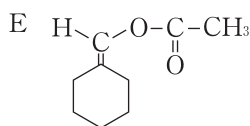
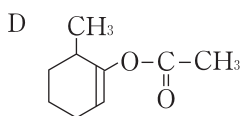
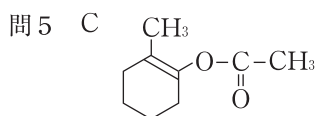
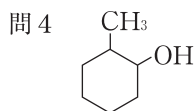
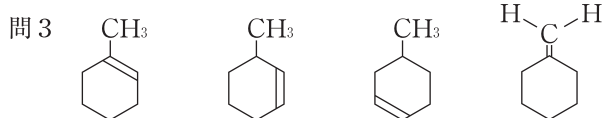
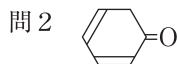
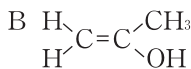
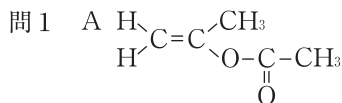
で酸化している（過マンガン酸カリウムは過剰）。

操作3で、過剰の過マンガン酸カリウムを約  $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  のシュウ酸二ナトリウム水溶液  $10.0 \text{ mL}$  で還元している（シュウ酸ナトリウムは過剰）。

操作4で、過剰のシュウ酸二ナトリウムを  $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の過マンガン酸カリウム水溶液  $3.11 \text{ mL}$  で酸化している。

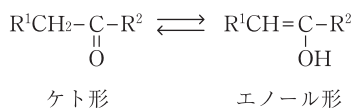
【3】

解答



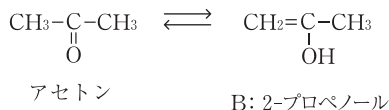
解説

I カルボニル基をもつ化合物（ケト形：keto form）は、アルケンにヒドロキシ基が結合した化合物（エノール形：enol form）と平衡関係にあり、これらの関係を互変異性体（tautomer）という。

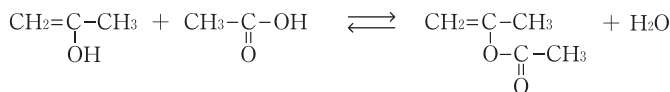


この互変異性体は酸・塩基の存在下で平衡となるが、一般にエノールはアルケンのπ電子とヒドロキシ基のO原子の非共有電子対の反発で不安定であるため、分子内水素結合などの安定要因が働かなければ、ほとんど存在しないと考えるべく、ケト形の占有率が高い。

問1 アセトンはケト形なので、このもののエノール形は2-プロペノールである。



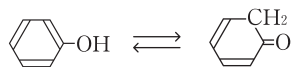
加水分解によって酢酸と2-プロペノールを生じるのは、酢酸と2-プロペノールから生じるエステル「酢酸2-プロペニル」である。




A: 酢酸2-プロペニル

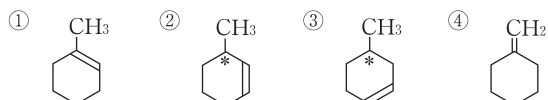
問2 ベンゼン環内のπ電子は非局在化しており、環内での電子分布は安定している（共鳴安定化）。これによりケクレ構造式上ではエノール形であることになるが、酸触媒により、ケ

ト形に異性化したとすれば、次式のようになる。



## II

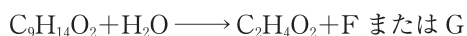
問3  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  (J, K, Lに相当) は不飽和度  $2\left((7 \times 2 + 2 - 12) \times \frac{1}{2}\right)$  なので、題意の通り、六員環構造と  $\text{C}=\text{C}$  を1つずつもつことで、不飽和構造のすべてを満たす。シクロヘキサンの炭素骨格を  とすると、考える構造異性体は次の4種である (\*は不斉炭素原子)。



問4 分子式について

C, D, E :  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$

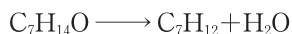
F, G : C, D, E の加水分解により、酢酸  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  とともに生じるので



分子式は、 $\text{C}_{9-2}\text{H}_{14+2-4}\text{O}_{2+1-2} = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  となる。

H, I : F, G は異性化でケト形 (カルボニル化合物) となっているので、酸化で生じる場合、アルコールが前駆体となる。したがって、分子式は  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  となる。

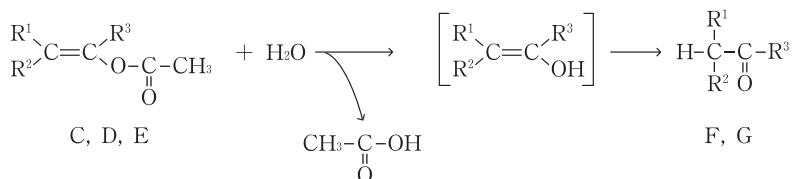
J, K, L : H, I は分子内脱水でアルケン (J, K, L) を生じる。



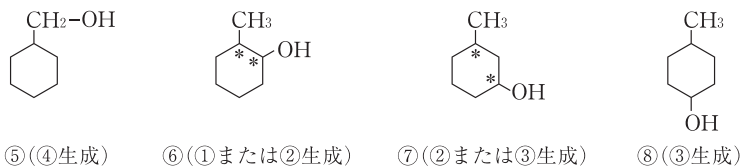
これより、分子式は  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  となる。

構造について

F, G の生成はすべて異性化を伴っているため、次式が進行する。



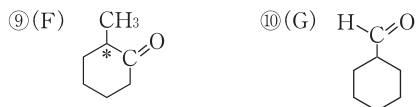
分子内脱水により問3で求めた J, K, L の候補を生じる被酸化性のアルコールは、次の4種である。( ) 内は問3の異性体の番号である (\*は不斉炭素原子)。



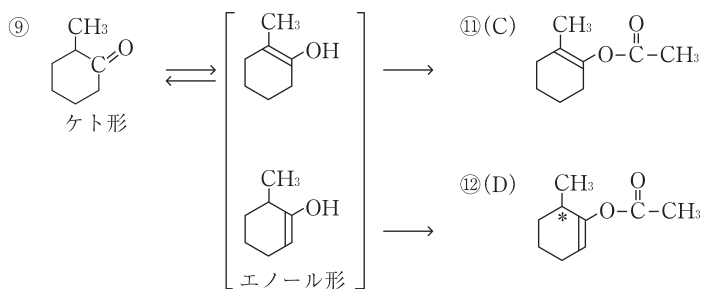
よってHは、自身が不斉炭素をもち、脱水生成物は一方のみが不斉炭素をもつアルケンであるから、⑥と決定する。

Iは、不斉炭素をもたず、脱水生成物は不斉炭素をもたない1種類のみであることより、⑤となる。

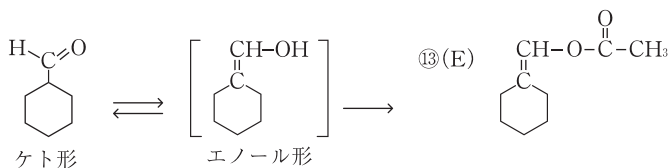
問5 問4よりアルコールの酸化生成物であるFは以下の⑨、Gは⑩である(\*は不斉炭素原子)。



⑨のエノール形は2種あり、それぞれの酢酸エステルは次の⑪、⑫であるが、不斉炭素原子の有無より、Cが⑪、Dが⑫と決定する。



⑩のエノール形は環側鎖の末端アルケン構造をもつ。Eは⑬となる。





**【4】****解答**問 i  $9.3 \times 10^2 \text{kJ/mol}$ 問 ii  $1.98 \text{mol}$ 

問 iii 水素：0.63    メタン：0.00    エタン：0.00    プロパン：0.37

**解説**

問 i 水素の燃焼熱  $285.0 \text{kJ/mol}$ 、プロパンの燃焼熱  $2220 \text{kJ/mol}$  より、水素  $2 \text{mol}$  とプロパン  $1 \text{mol}$  を混合した気体  $1 \text{mol}$  あたりの燃焼熱は

$$\frac{285.0 \times 2 + 2220 \times 1}{2 + 1} = 9.30 \times 10^2 \text{ [kJ/mol]}$$

問 ii 水素の燃焼熱  $285.0 \text{kJ/mol}$ 、メタンの燃焼熱  $890.0 \text{kJ/mol}$  より、この2種類の混合気体では、エタンと燃焼熱が等しい  $1560 \text{kJ/mol}$  の気体は調製できない。よって、水素とプロパンまたはメタンとプロパンを混合する。水素とプロパンを混合した場合、混合気体  $1.000 \text{mol}$  中のプロパンの物質量を  $x \text{ [mol]}$  とすると、次式が成り立つ。

$$285.0 \times (1.000 - x) + 2220 \times x = 1560$$

$$\therefore x = 0.6589 \text{ [mol]}$$

混合気体  $1.000 \text{mol}$  の燃焼により発生する二酸化炭素の物質量は

$$0.6589 \times 3 = 1.976 \text{ [mol]}$$

同様に、メタンとプロパンを混合した場合、混合気体  $1.000 \text{mol}$  中のプロパンの物質量を  $y \text{ [mol]}$  とすると、次式が成り立つ。

$$890.0 \times (1.000 - y) + 2220 \times y = 1560$$

$$\therefore y = 0.5037 \text{ [mol]}$$

混合気体  $1.000 \text{mol}$  の燃焼により発生する二酸化炭素の物質量は

$$(1.000 - 0.5037) + 0.5037 \times 3 = 2.007 \text{ [mol]}$$

以上より、二酸化炭素の物質量の最小値は、 $1.976 \text{mol}$  になる。

問 iii 燃焼熱が  $1000 \text{kJ/mol}$  の気体を調製するには、エタンとプロパンのうち、少なくとも片方を混合しなければならない。ここで、問 ii の結果より、気体  $1.000 \text{mol}$  の燃焼で  $1560 \text{kJ}$  の熱量を得るとき、発生する二酸化炭素の物質量は次のようになる。

水素とプロパンなら、二酸化炭素は  $1.976 \text{mol}$

メタンとプロパンなら、二酸化炭素は  $2.007 \text{mol}$

したがって、発生する二酸化炭素の物質量を最小にするには、水素とプロパンを混合すればよいとわかる。混合気体  $1.000 \text{mol}$  中のプロパンの物質量を  $z \text{ [mol]}$  とすると、問 ii の場合と同様に、次式が成り立つ。

$$285.0 \times (1.000 - z) + 2220 \times z = 1000$$

$$\therefore z = 0.370 \text{ [mol]}$$

したがって、水素は  $1.000 - 0.370 = 0.630 \text{ [mol]}$  になる。なお、メタンとエタンは混合しないから、 $0.00 \text{mol}$  である。