

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_T [mm] とすると

$$(\text{大気圧}) = (\text{水銀柱の圧力}) \quad \therefore h = 760 \text{ [mmHg]}$$

(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_I [mm] とすると

$$(\text{大気圧}) = (\text{水銀柱の圧力}) + (\text{ベンゼンの蒸気圧})$$

$$760.0 = h_I + 74.8 \quad \therefore h_I = 685.2 \text{ [mm]}$$

(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

$$183 - 47.7 = 135.3 \text{ [mmHg]}$$

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

$$621 \times V_A = 352.7 \times V'_A \quad \therefore V'_A = \frac{621}{352.7} V_A = 1.760 \times V_A$$

(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

$$94.1 \times V_A = 43.9 \times V''_A \quad \therefore V''_A = \frac{94.1}{43.9} V_A = 2.143 \times V_A$$

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

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

(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 字以上で書いていけば可。

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。

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

$$\therefore a_1 = \frac{K'VW}{S+K'V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

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

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

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

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

$$(\text{答}) \quad (2) \quad \frac{Sa_1}{V(W-a_1)} \quad (3) \quad \frac{K'VW}{S+K'V} \quad (4) \quad W \left(\frac{KV}{S+KV} \right)^2 \quad (5) \quad W \left(\frac{KV}{S+KV} \right)^n$$

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 $\frac{a_n}{W} = \left(\frac{K'V}{S+K'V} \right)^n < 0.01$ となればよい。 $K = \frac{1}{3}$

より

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

両辺の対数をとると

$$\log \left(\frac{4}{7} \right)^n < \log 10^{-2} \\ \therefore n(2\log 2 - \log 7) < -2 \quad \therefore n > \frac{2}{0.24} = 8.33$$

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

$$\frac{0.0503}{4.287} = \frac{0.340}{x} \quad \therefore x = 28.97 \text{ [g/L]}$$

(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。

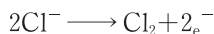
コ 2 点

サ 2 点

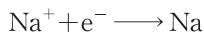
【2】- I

解答・解説

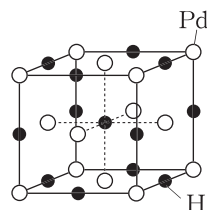
ア 陽極ではいずれの電解でも塩素が発生する。



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。



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。



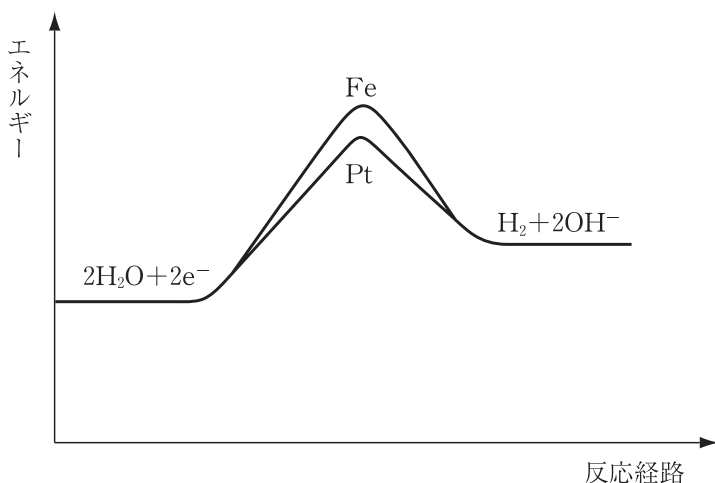
(答) ① 水銀 ② 水酸化ナトリウム ③ 塩素 ④ 4 ⑤ 1

イ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

ウ 水銀とナトリウム

エ (1) 触媒

(2)



オ $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$

カ a 理由：①の水銀電極の反応は， $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$ 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

$$1.3 \times 10^{-7} \times \frac{1000}{10} = 1.3 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

したがって，溶解度積は

$$1.3 \times 10^{-5} \times 1.3 \times 10^{-5} = 1.69 \times 10^{-10} [\text{mol/L}]^2$$

(答) 1.7×10^{-10}

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

$$\frac{1.69 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.69 \times 10^{-9} [\text{mol/L}]$$

(答) 1.7×10^{-9}

ケ PbSO_4

コ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

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

$$[\text{Ag}^+]^2 \times 5.0 \times 10^{-21} = 5.0 \times 10^{-51}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-15} [\text{mol/L}]$$

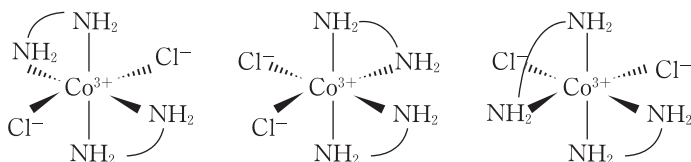
(答) お； 5.0×10^{-21} か； 1.0×10^{-15}

シ き；1 く；2

ス $2\text{Co}^{2+} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}^- + 4\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$



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】- 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

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

(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

$$\frac{k_2}{k} = \left(\frac{k_o}{k}\right)^2 = 600^2 = 3.6 \times 10^5$$

B Aと同様に考えて、4位の反応速度定数を k_4 として

$$\frac{k_4}{k} = \frac{k_o}{k} \times \frac{k_p}{k} = 600 \times 800 = 4.8 \times 10^5$$

6位も考慮して、Bについては $2 \times 4.8 \times 10^5$ 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

$$k_2 + (k_4 + k_6) + k_5 = (3.6 \times 10^5 + 2 \times 4.8 \times 10^5 + 25)k = 1.32 \times 10^6 k$$

$$\frac{1.32 \times 10^6 k}{6k} = 2.2 \times 10^5$$

(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

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

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)

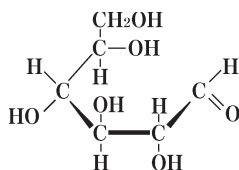
ウ 3点

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。

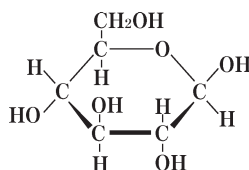
【3】-Ⅱ

解答・解説

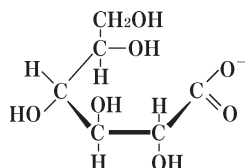
エ B



C



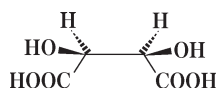
オ



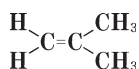
カ a ; CH₂OH b ; OH c ; H d ; H e ; OH

f ; CH₂OH g ; OH h ; H i ; OH j ; H

キ

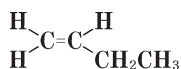


ク



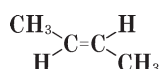
ケ 臭素付加体(CH₃)₂CBr-CH₂Br は不斉炭素原子をもたないから。

コ

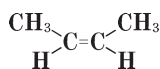


サ 臭素付加体 CH₂Br-C*HBr-CH₂-CH₃ は、一対の光学異性体の等量混合物であるため、それぞれの異性体による平面偏光に対する作用が相殺してしまうから。

シ



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 がすべて正しく書いて 2 点, f ~ j がすべて正しく書いて 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)



会員番号	
------	--

氏 名	
-----	--