

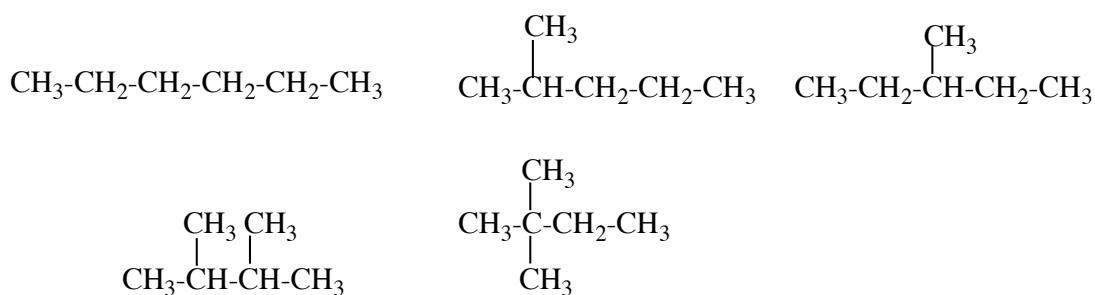
化学 ① 解答例

1

I.

問(1) 分子式： C_6H_{14}

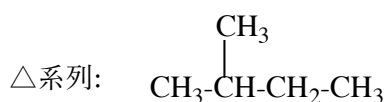
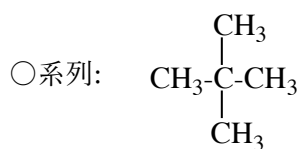
異性体の構造式：



問(2) $m = 2n + 2$

問(3) 分子が大きくなるほど接触面積が増え、分子間力が大きくなるため。

問(4)



(理由) □系列は直鎖状で、△系列、○系列への変化は、枝分かれが増加し、分子の形が棒状から丸みを帯びた形となって行くため、接触面積が減少することで分子間相互作用が小さくなって、同じ炭素原子数（同じ分子量）でも沸点が低くなる。

II.

問(1)

(a)アルデヒド：水素結合を形成しないアルデヒドは沸点が低い。

(b)アルコール：分子間に水素結合を形成することから沸点が高くなる。

(c)カルボン酸：水素結合による二量化により，見かけの分子量が大きくなるために沸点が一層高くなる。

III.

問(1) ア：HCl イ：H₂S ウ：SiH₄ エ：Cl₂ オ：Kr

問(2) (d) ⑤ (e) ③ (f) ① (g) ④

問(3) f1 (HF) においては，水素結合による分子間相互作用が大きいため。

問(4) 希ガスの単原子分子では分子間相互作用が小さいため。

IV.

問(1) 20°Cから立ち上がり，水の傾きに比べて 1.7(=4.1/2.4) 倍大きな傾きの直線を78°Cまで描き，78°C以降は水平の直線を描く。

問(2) 沸騰している。(水の蒸気圧が大気圧と等しく，液体の表面だけでなく内部からも盛んに蒸発が起こっている状態。)

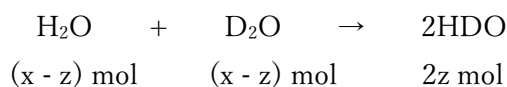
問(3) 混合物中のエタノールが減少し，水の割合が増加するため，混合物の沸騰温度は一定値を取らず，水の沸点(100°C)に向かって温度が上昇する。

2

問(1) ア：1 イ：陽子 ウ：1 エ：1 オ：中性子
カ：1 キ：2 ク：β線(電子，放射線でも可)

問(2)

xモルのH₂OとxモルのD₂Oを混合したとする。この時zモルのH₂OおよびzモルのD₂OがH，D交換をしてHDOになったとする。その結果，溶液中には(x-z)モルのH₂OとD₂O，および2zモルのHDOが生成する。すなわち



また，

$$K_{\text{HDO}} = [\text{HDO}]^2 / [\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}] = 4z^2 / (x-z)^2 = 4 \quad \text{なので,} \quad z = (1/2)x$$

したがって、

$$[\text{H}_2\text{O}] : [\text{D}_2\text{O}] : [\text{HDO}] = (1/2)x : (1/2)x : x = 1 : 1 : 2 \quad \text{となる。}$$

(別解)

等モルの H_2O と D_2O の混合溶液中で、ある酸素に軽水素 (^1H) がつく確率は 0.5 である。ここにさらに軽水素 (^1H) がつく確率も 0.5 であるので、結局 H_2O は 0.25 の確率で生成する。同様に、 D_2O も 0.25 の確率で生成する。結果、HDO は、

$$1 - 0.25 - 0.25 = 0.5 \text{ となり、}$$

0.5 の確率で生成する。したがって、

$$[\text{H}_2\text{O}] : [\text{D}_2\text{O}] : [\text{HDO}] = 0.25 : 0.25 : 0.5 = 1 : 1 : 2 \quad \text{となる。}$$

問(3) 混合溶液が、 H_2O あるいは D_2O をそれぞれ $n/2$ モル含むとする。

この混合溶液中の水の平均分子量は $(18+20)/2 = 19$

また、水 2 分子からガス (H_2, O_2) が 3 分子できるので、

$$V = (3/2) \times (W/19) \times 22.4$$

$$V = 1.77 W \text{ [L]}$$

問(4)

[記号] : (a)

[理由] : 電気分解された $0.5 W$ [g] の混合溶液には、軽水素 (^1H) が重水素 (^2H) に比べより多く含まれている。したがって、電気分解された水の平均分子量は 19 より小さくなるので、発生した気体の体積は、問(3)の V の半分($0.5 V$) より大きくなる。

問(5) ①' [計算過程] : $\text{pD} = -\log_{10} 0.01 = 2$ $\text{pD} = 2$

②' [計算過程] : $\text{pD} = -\log_{10} (0.005) = -\log_{10}(0.01/2)$
 $= -(-2 - 0.3) = 2.3$ $\text{pD} = 2.3$

(解説) 0.1 mol/L の DCl の重水溶液 5 mL に重水を加え 100 mL にした溶液、すなわち 0.005 mol/L の DCl 重水溶液と同等の pD 。 D_2O の自己解離から生ずる重水素イオン濃度は相対的に極めて小さいので寄与しない。

③' [計算過程] : $\text{pD} = -\log_{10} ((1.6 \times 10^{-15})^{0.5}) = -\log_{10} ((16 \times 10^{-16})^{0.5})$
 $= -\log_{10} ((2^4 \times 10^{-16})^{0.5}) = -\log_{10} (2^2 \times 10^{-8})$
 $= -(2 \times 0.3 + (-8)) = 7.4$ $\text{pD} = 7.4$

(解説) DCl の重水溶液に等量の NaOD 重水溶液を加えた溶液。このとき、重水素イオン濃度は D_2O と同等になるので、その値はイオン積の平方根になる。

化学⑧ 解答例

1

問(1) (ア) 硫酸 (イ) 赤紫 (ウ) 消えなくなる (同様の意味ならば可) (エ) 触媒

問(2) 下線部の化学反応式： $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

気体 B の化学式： O_2

問(3)

増える

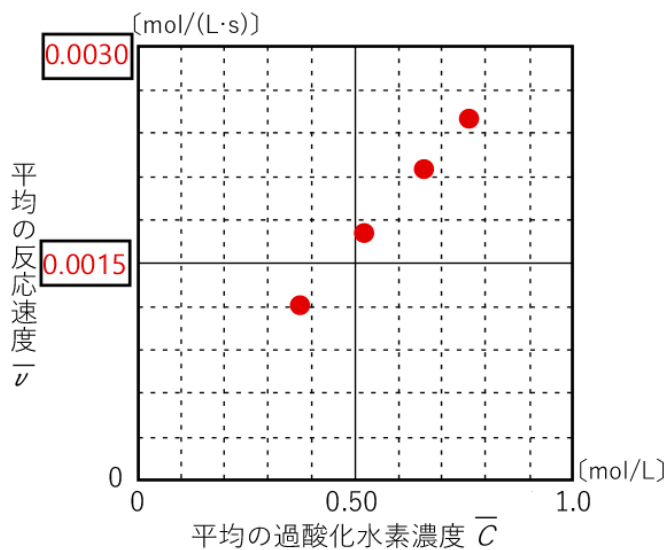
理由：触媒である酸化マンガンの質量あたりの表面積が増し反応速度が上昇するから。

問(4)

$$C_0 = (5.00 \times 10^{-2}) \times 32.0 \times 5 / (5.00 \times 2) = \underline{0.80 \text{ mol/L}}$$

問(5)

(例)



※ 平均の過酸化水素濃度に対する平均の反応速度のプロット 4 点の位置ならびに縦軸の空欄の目盛数値を採点対象としている。

問(6) (オ) 2 (カ) 比例 (キ) kC (ク) 0.0033 s^{-1}

問(7) (i) $C_{300} = C_{90}/2$ 。よって $t_{1/2} = 300 - 90 = \underline{210 \text{ s}}$

(ii) $C_{6x}/C_0 = 0.0125/0.80 = 1/64 = 1/2^6$

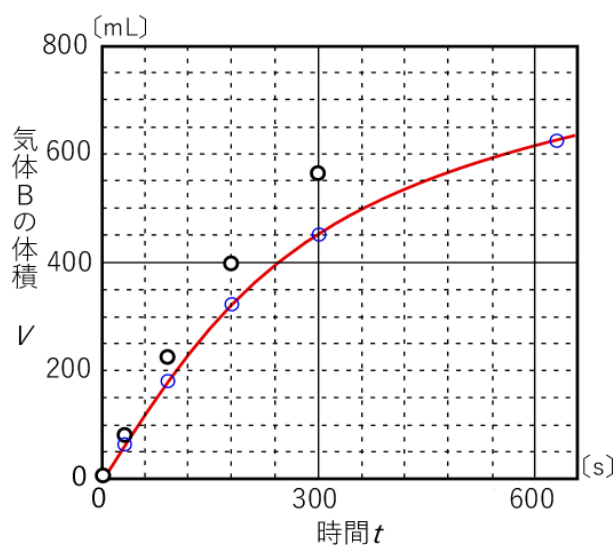
$$t_x = 6 \times 210 = 1260 = \underline{1.3 \times 10^3 \text{ s}}$$

問(8)

(i) $t (= 630 \text{ s}) = 3t_{1/2}$ より $C_0' = C_{630}' \times 2^3$

$$C_0' = (0.627/22.4 \times 8/7 \times 2) / 0.1 = 0.639 = \underline{0.64 \text{ mol/L}}$$

(ii)



※おおよそ青丸で示す位置を通る曲線を描いていること。

(青丸そのものは採点対象には含まない。)

(iii)

(解答の指針)

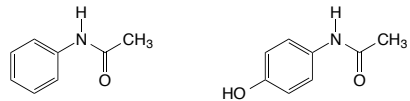
過酸化水素の分解反応の進行と過酸化水素濃度の関係に着目し、反応速度を出来るだけ小さくすることの必要性とその方策について述べていること。

(解答例)

触媒が無くても過酸化水素は徐々に分解し、過酸化水素濃度が低下してしまう。そのため、試薬を冷暗所で保管することでその反応速度を出来るだけ小さくし、分解反応の進行を抑える必要がある。

2

問(1) アセトアニリド アセトアミノフェン



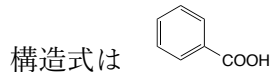
問(2) **A** : 無水酢酸, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ **B** : 酢酸, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$

問(3) **A** : アミド **I** : ペプチド

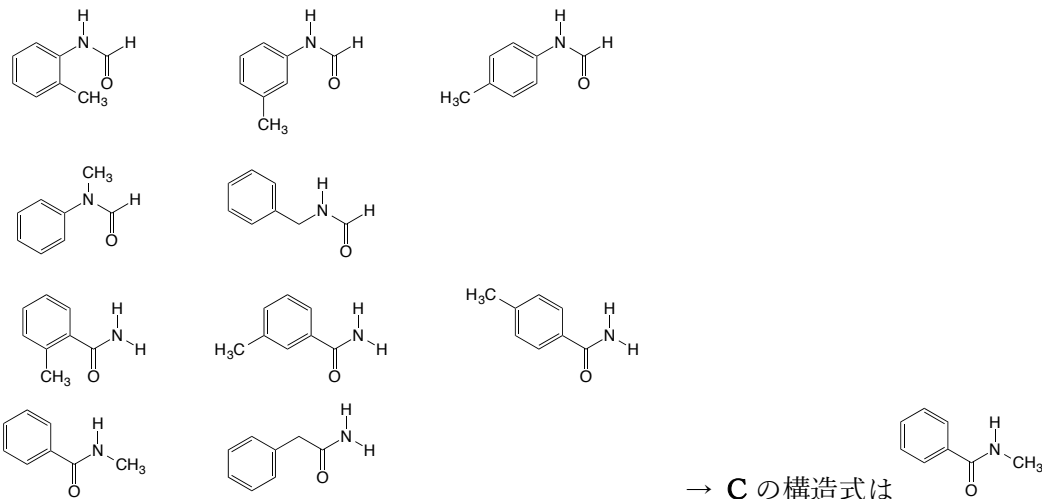
問(4) 炭素 : $68.8/12 = 5.73$, 水素 : $5.0/1 = 5.0$, 酸素 : $(100-68.8-5.0)/16 = 1.63$

$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 5.73 : 5.0 : 1.63 = 3.5 : 3 : 1 = 7 : 6 : 2$

D はアセトアニリドの異性体の加水分解で得られるので, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

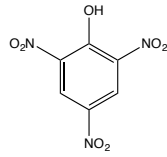


問(5) アセトアニリドの異性体は以下の通り。**D** が安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) なので, **C** は $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_3$ となる。



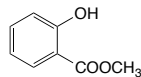
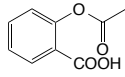
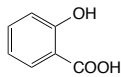
問(6) アニリン : さらし粉水溶液で呈色する。
アセトアミノフェン : 塩化鉄III水溶液で呈色する。
アセトアニリド : 上記のどちらでも呈色しない。

問(7) 2,4,6-トリニトロフェノール (ピクリン酸) の構造を記す。



問(8) E: 二酸化炭素 F: 硫酸 (など) G: メタノール

問(9) サリチル酸, アセチルサリチル酸, サリチル酸メチルは以下の通り。



問(10) $(2.5/138) \times 180 = 3.26$ (理論量) $3.26 \times 0.87 = 2.85$ 2.9 g

問(11) エーテルに溶かして, NaHCO_3 水溶液で抽出すると, サリチル酸は水層に移動し, サリチル酸メチルがエーテル層に残る。