

第3回

東工大攻略タイム (化学)

**内容的には単純であり、時間的勝負問題！
解答時間は45分が妥当？**

[解答]

1 一酸化炭素…0.

2	0
---	---

 atm 二酸化炭素…0.

4	5
---	---

 atm

2

0	4
---	---

3 電解槽Ⅱ…0.

5	8
---	---

 L 電解槽Ⅲ…0.

8	7
---	---

 L

4

1.0×10^2

 kJ

5 構造異性体…

8

 種類 不斉炭素原子を有するもの…

1

 種類

6 問 i

0	4
---	---

 種類 問 ii

0	2
---	---

 種類

- 1 容積 1.20 L の密閉容器中に全圧 1.00 atm の窒素，一酸化炭素，二酸化炭素の混合気体が入っている。これに酸素を導入し全圧 5.00 atm としたのち，完全に燃焼させたところ，圧力は 4.90 atm に減少した。さらに燃焼後の混合気体を，水酸化ナトリウムを充填した管にゆっくりと通して別の容器に集めたところ，体積は 1.00 atm において 5.10 L であった。はじめの容器中にあった一酸化炭素と二酸化炭素の分圧は，それぞれ何 atm か。解答は小数点以下第 3 位を四捨五入して，下の形式により示せ。ただし，圧力はいずれも 25 °C における値である。また，気体は理想気体としてふるまい，窒素は反応しないものとする。

一酸化炭素… 0.

--	--

 atm

二酸化炭素… 0.

--	--

 atm

1 読解と立式のみ。

容積 1.20 L の密閉容器中に全圧 1.00 atm の窒素、一酸化炭素、二酸化炭素の混合気体が入っている。

はじめの混合気体における一酸化炭素、二酸化炭素の分圧を x [atm], y [atm] とする。

これに酸素を導入し全圧 5.00 atm としたのち、完全に燃焼させたところ、圧力は 4.90 atm に減少した。 $\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

$$\frac{1}{2}x \text{ [atm]} = 5.00 \text{ atm} - 4.90 \text{ atm} \quad x = 0.20 \text{ atm}$$

燃焼後の混合気体を、

燃焼後の混合気体における二酸化炭素の分圧は $(0.20 + y)$ [atm]

燃焼後の混合気体における窒素と酸素の分圧の和は $4.90 - (0.20 + y)$ [atm] $\Rightarrow (4.70 - y)$ [atm]

燃焼後の混合気体を、水酸化ナトリウムを充填した管にゆっくりと通して別の容器に集めたところ、体積は 1.00 atm において 5.10 L であった。

水酸化ナトリウムを充填した管に通すと、二酸化炭素のみが吸収されるので、ボイルの法則より、ボイルの法則より、 $(4.70 - y) \text{ [atm]} \times 1.20 \text{ L} = 1.00 \text{ atm} \times 5.10 \text{ L}$ $y = 0.45 \text{ atm}$

- 2 水和水をもつ硫酸鉄(Ⅱ)の結晶 0.225 g を水 25 mL に溶かし, 0.010 mol/L の過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液で滴定したところ, 終点までに 20 mL を要した。この硫酸鉄結晶 $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水和水の数 n はいくらか。解答は小数点以下第 1 位を四捨五入して, 下の形式により示せ。ただし, FeSO_4 の式量は 152, H_2O の分子量は 18 とする。

--	--

2 極めて単純な酸化還元滴定の問題に過ぎない。

水和水をもつ硫酸鉄(Ⅱ)の結晶 0.225 g を水 25 mL に溶かし, 0.010 mol/L の過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液で滴定したところ,

この滴定では, Fe^{2+} が還元剤, MnO_4^- が酸化剤としてそれぞれ次のようにはたらく。



終点までに 20 mL を要した。

Fe^{2+} は 1 mol あたり電子 e^- 1 mol を放出し,

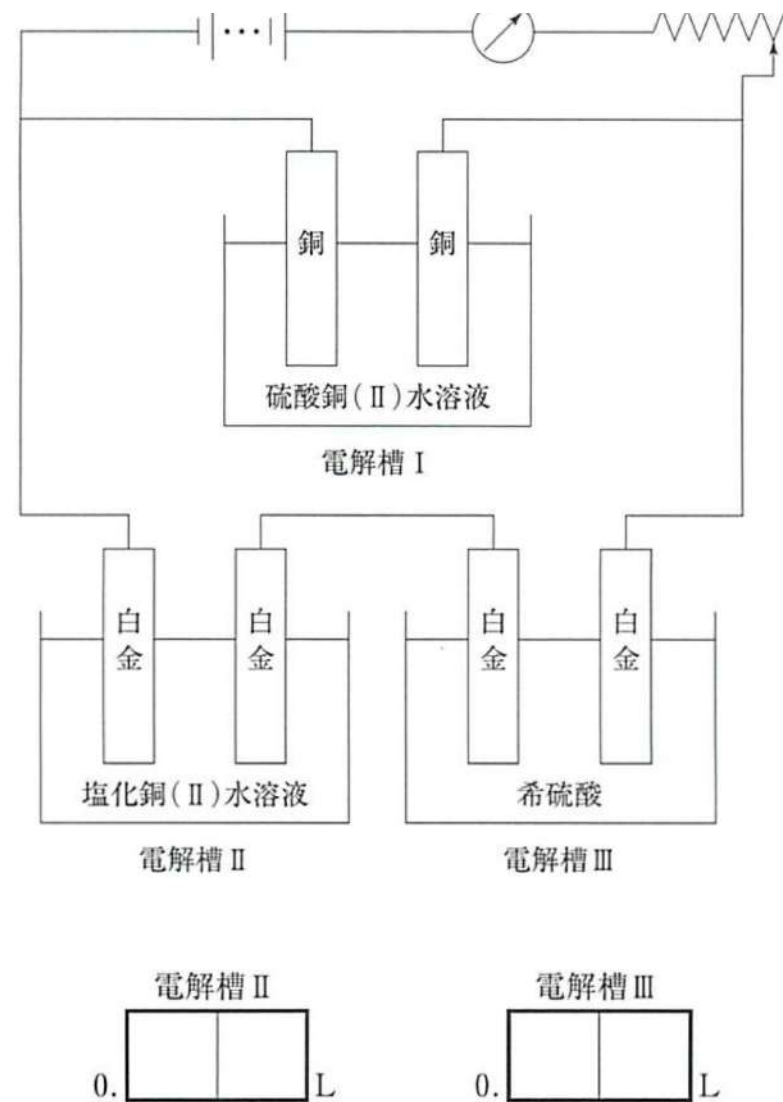
MnO_4^- は 1 mol あたり電子 e^- 5 mol を受け取るので,

この滴定で授受される電子の物質量について,

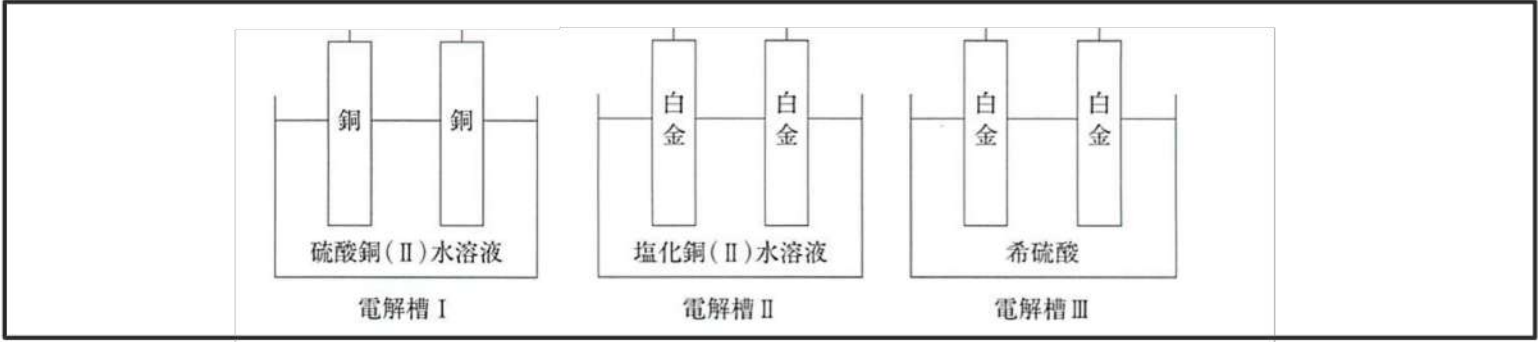
$$\frac{0.225 \text{ g}}{152 + 18n [\text{g/mol}]} \times 1 = 0.010 \text{ mol/L} \times \frac{20}{1000} \text{ L} \times 5 \quad n \div 4$$

- 3 電解槽Ⅰ、Ⅱ、Ⅲを下図のように接続し、3.86 A で55分間電気分解したところ、電解槽Ⅰの陰極の質量が2.54 g 増加し、電解槽Ⅱおよび電解槽Ⅲで気体が発生した。電解槽Ⅱおよび電解槽Ⅲで発生した気体の総体積(0℃, 1.013×10^5 Pa)はそれぞれいくらか。解答は小数点以下第3位を四捨五入して、下の形式により示せ。ただし、発生した気体は電解液に溶けない理想気体とし、ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol, 各元素の原子量は、H=1, O=16, S=32, Cl=35.5, Cu=63.5 とする。

の陰極の質量が2.54 g 増加し、電解槽Ⅱおよび電解槽Ⅲで気体が発生した。電解槽Ⅱおよび電解槽Ⅲで発生した気体の総体積(0℃, 1.013×10^5 Pa)はそれぞれいくらか。解答は小



3 極めてオーソドックスな電気分解の計算ですね。



電解槽Ⅰ～Ⅲの各電極で起こる変化は、

電解槽Ⅰ	陽極； $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	(1)
	陰極； $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	(2)
電解槽Ⅱ	陽極； $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	(3)
	陰極； $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$	(4)
電解槽Ⅲ	陽極； $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	(5)
	陰極； $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	(6)

3.86 A で55分間電気分解したところ、

回路全体を流れた電子の物質量は、 $\frac{3.86 \text{ A} \times (55 \times 60) \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.132 \text{ mol}$

電解槽Ⅰの陰極の質量が 2.54 g 増加し、

電解槽Ⅰに流れた電子の物質量は、(2)式より、 $\frac{2.54 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} \times 2 = 0.0800 \text{ mol}$

したがって、電解槽Ⅱおよび電解槽Ⅲに流れた電子の物質量は、

$$0.132 \text{ mol} - 0.0800 \text{ mol} = 0.052 \text{ mol}$$

- 4 メタノールは一酸化炭素と水素から合成される。この反応の熱化学方程式は、次式で表される。



この熱化学方程式中の Q の値はいくらか。解答は有効数字 2 桁で、下の形式により示せ。ただし、メタノール分子において、 C-H 、 C-O 、 O-H の結合エネルギーはそれぞれ 414 kJ/mol 、 385 kJ/mol 、 418 kJ/mol であり、また、一酸化炭素分子、水素分子の解離エネルギーはそれぞれ 1075 kJ/mol 、 435 kJ/mol とする。

--

kJ

4 語る言葉がないほど…基本中の基本(●👁️)ㇿ。



この熱化学方程式中の Q の値はいくらか。

問題で示された熱化学方程式に,

反応熱 = (生成物の結合エネルギーの総和) - (反応物の結合エネルギーの総和)

の関係を適用して,

$$Q = (414 \times 3 + 385 + 418) - (1075 + 435 \times 2) = 100 \text{ kJ/mol}$$

- 5 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ で表される化合物(アミン)には何種類の構造異性体が存在するか。また, そのうち不斉炭素原子を有するものは何種類か。

構造異性体

種類

不斉炭素原子を有するもの

種類

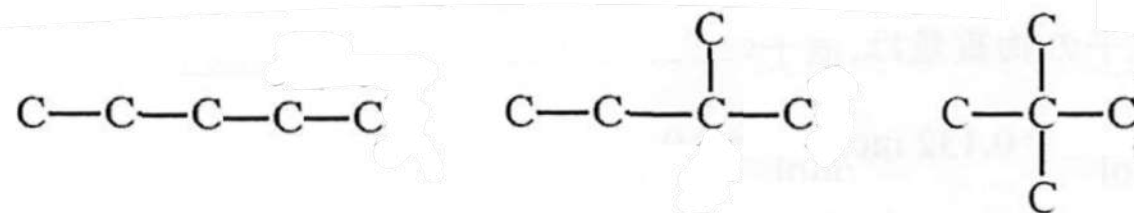
5 定番の方法

【種類の炭化水素に置き換えてみると】

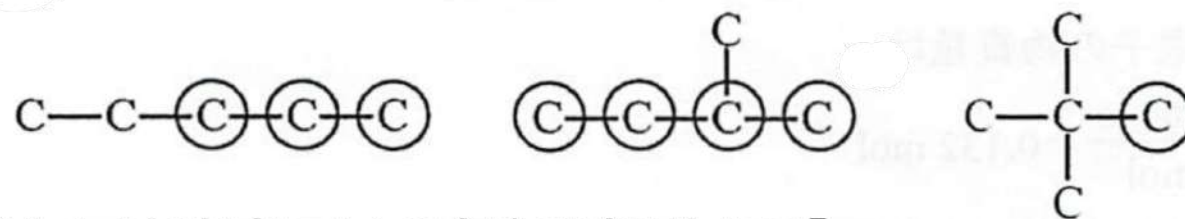
アミンは炭化水素の炭素原子 C を窒素原子 N に置き換えた化合物とみなすことができる。ただし、N の原子価は 3 であり、C の原子価は 4 であるから、C を N に置き換えるときには、水素原子 H を 1 つ取り除く必要がある。したがって、分子式 $C_4H_{11}N$ で表されるアミンは、分子式 C_5H_{12} で表される炭化水素(アルカン)の C を N に置き換えた化合物と考えることができる。

C_5H_{12} の C 1 個を N に置き換えた化合物

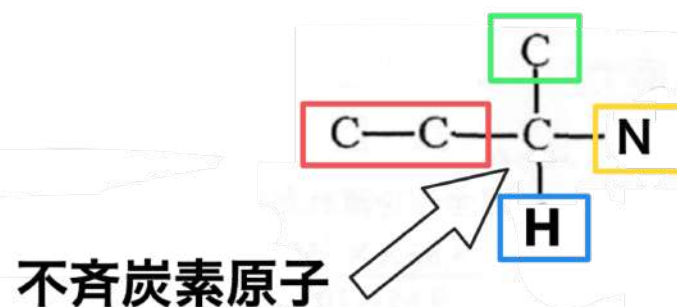
【種類の炭化水素の構造異性体を検討する】



【それをベースに題意の化合物の構造異性体を数える】



【最後に不斉炭素原子の存在を検討する】



- 6 構造式 $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (R , R' はいずれもアルキル基) で表される炭素数 6 の鎖式炭化水素のすべての異性体それぞれに水を付加させた。つぎの問いに答えよ。ただし、鏡像異性体(光学異性体)は区別しないものとする。

問 i このとき得られたアルコールは何種類か。

--	--

種類

問 ii 得られたアルコールのうち、ヨードホルム反応を示すものは何種類か。

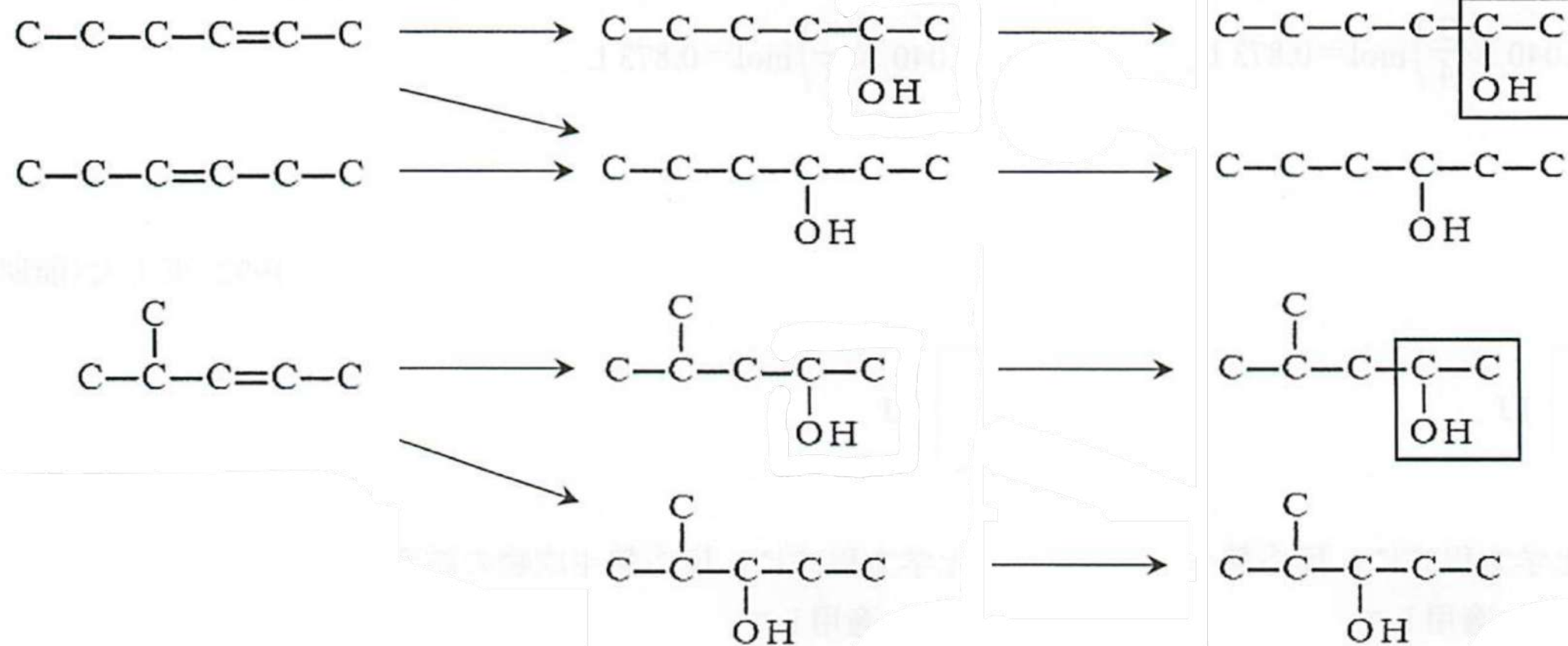
--	--

種類

6 ちょっと拍子抜けしたかな？

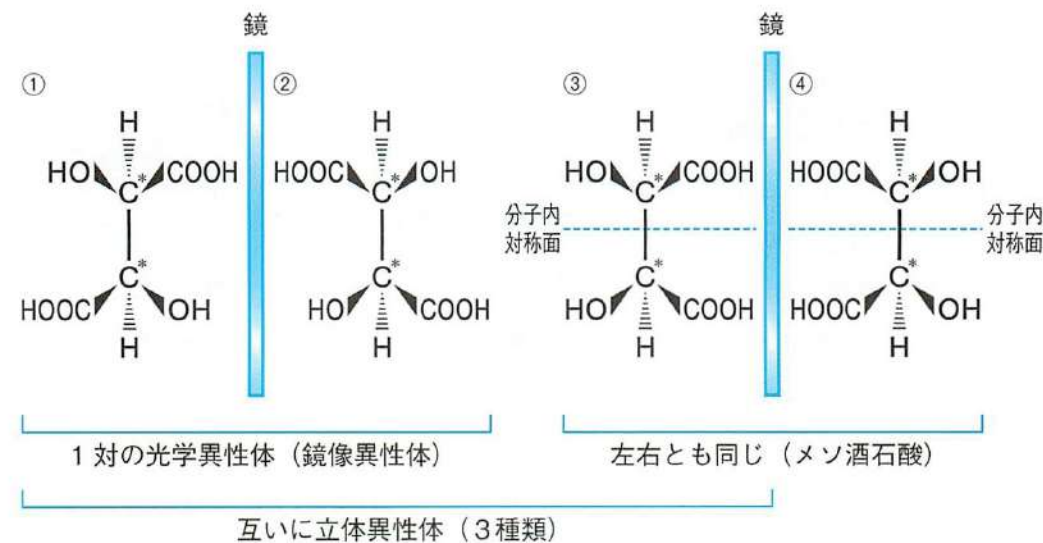
【アルコールの検討】

【ヨードホルム 反応の検討】

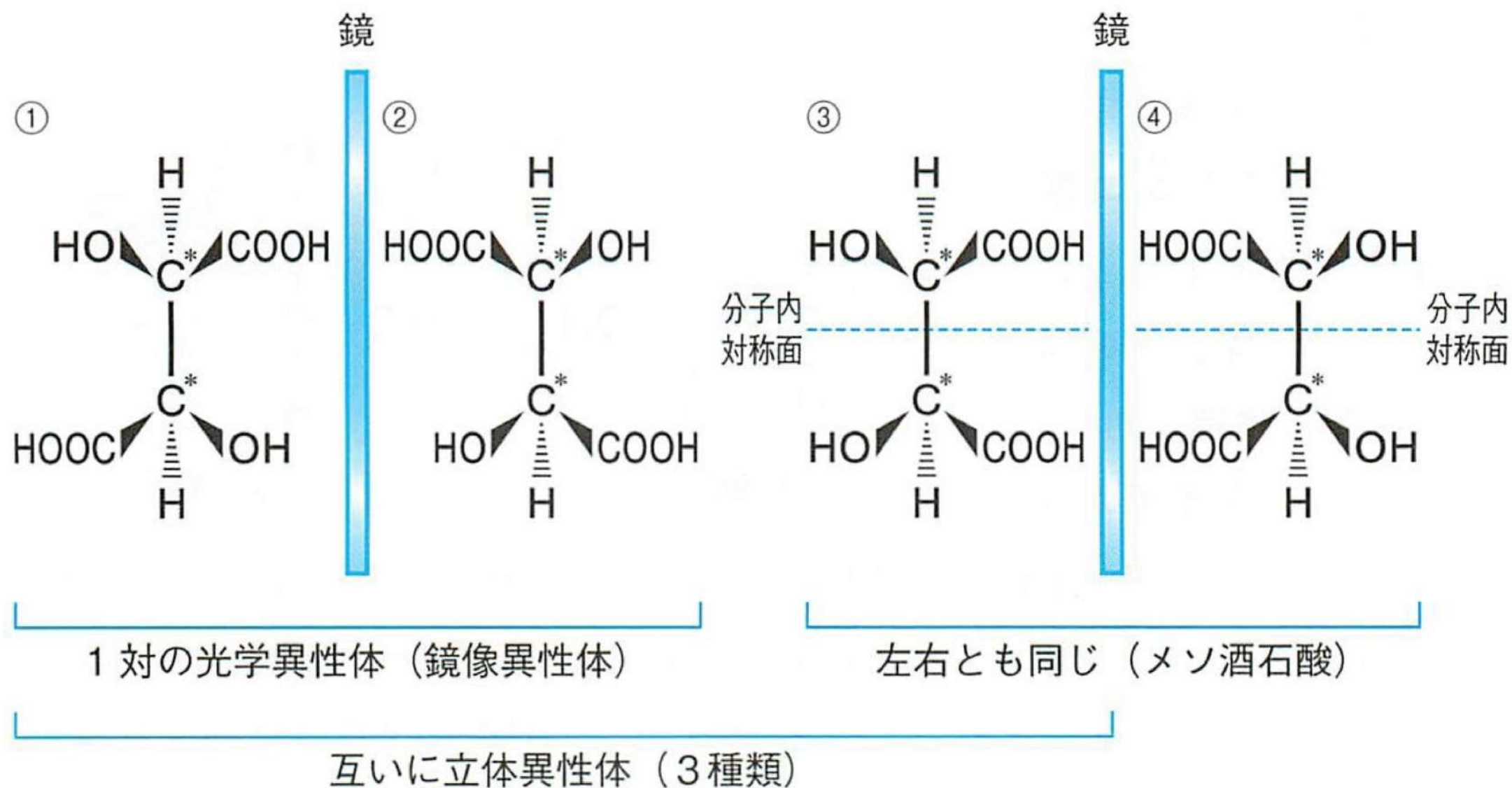


酒石酸の立体異性体

不斉炭素原子を1個もつ化合物には、1対の光学異性体（鏡像異性体）が存在します。光学異性体のそれぞれは、偏光板を通して得られた**平面偏光**（平面内でのみ振動する光）の**偏光面**（振動面）を回転させる性質をもち、この性質を**旋光性**といいます。実像と鏡像の関係にある光学異性体間では、互いに旋光性の方向が異なります。光の進行方向にそった平面偏光の回転方向が右ねじまわりのときを**右旋性**（ d または $+$ で表記）、左ねじまわりのときを**左旋性**（ l または $-$ で表記）、その大きさを**旋光度**といいます。酒石酸は、不斉炭素原子 C^* を2個もちます。 C^* を2個もつ化合物には、通常、2組の光学異性体、言い換えれば、 $(2^2=)$ 4種類（不斉炭素原子を n 個もつ場合には 2^n 種類）の立体異性体があり得ます。しかし、酒石酸には、1対の光学異性体（①、②）とメソ体の酒石酸（③または④）の3種類の立体異性体しかありません。便宜的に鏡像体のように描かれた③と④は、分子内に対称面をもち、立体構造が同一で互いに重ね合わせることができる、すなわち、同じものです。ちなみに、③または④（**メソ異性体**）は、分子内対象面が2つの C^* の間にあり、2つの C^* による旋光性が互いに打ち消され、全体として旋光性を示しません。



補足 ①と②の関係はエナンチオマー（鏡像異性体）と呼ばれる。互いに立体異性体ではあるが互いに鏡像異性体ではない①と③(④) や②と③(④) の関係は、ジアステレオマーと呼ばれる。



補足 ①と②の関係はエナンチオマー (鏡像異性体) と呼ばれる。互いに立体異性体ではあるが互いに鏡像異性体ではない①と③(④) や②と③(④) の関係は、ジアステレオマーと呼ばれる。



