

第4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？**

1

[解答]

. %

2

[解答]

$$\frac{(100-W)S}{100+S} + \frac{MW}{M+5m}$$

3

[解答]

0. K

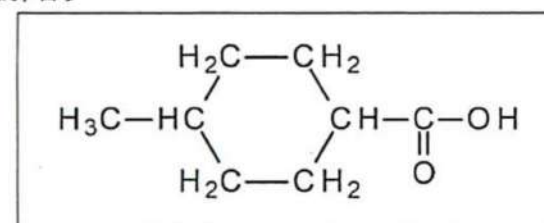
4

[解答]

炭素原子… 個 水素原子… 個

5

[解答]



1 炭素を含む鉄の試料について、その炭素濃度を調べるために、つぎの実験ア～ウを行った。

ア. 試料の融解温度まで加熱した容器に、過剰量の酸素を満たしたのち、0.10 g の試料を入れて完全に反応させた。

イ. 水上置換法により容器内の気体をすべて捕集し、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 27°C において水蒸気が飽和した気体の体積を測定したところ、50.0 mL であった。

ウ. あらかじめ酸素を飽和させた水酸化ナトリウム水溶液に実験イの気体を繰り返し通じたのち、実験イと同様の操作を行ったところ、気体の体積は 40.0 mL であった。

鉄の試料に含まれていた炭素の質量パーセントは何 % か。解答は小数点以下第 2 位を四捨五入して、下の形式により示せ。ただし、気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 、炭素の原子量は 12 とする。また、水上置換に用いた水溶液の 27°C における水蒸気圧は $3.5 \times 10^3 \text{ Pa}$ とし、反応容器内の気体のその水溶液に対する溶解は無視できる。

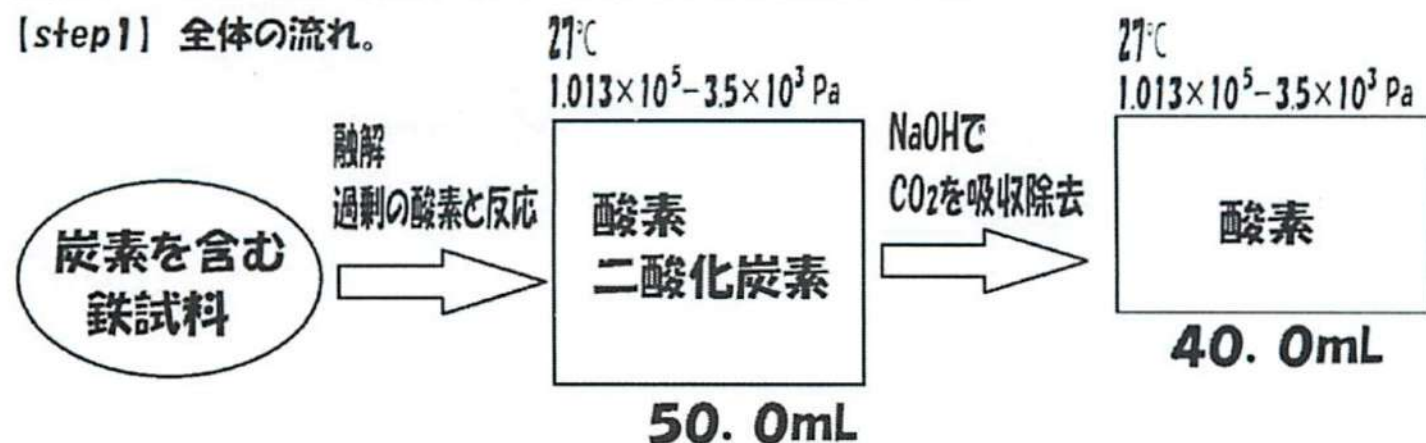
%

【1】 [解答]

4 . 7 %

[解説] いかに素早く状況・情報を読み取るかが勝負どころ。

[step1] 全体の流れ。



[step2] 二酸化炭素の物質量を算出する。

実験イ, ウより, 実験アで生じた二酸化炭素の体積は, $(1.013 \times 10^5 - 3.5 \times 10^3) \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 27°C において $(50.0 - 40.0) = 10.0 \text{ mL}$ であるから, 理想気体の状態方程式より, その物質量は,

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{9.78 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} = 3.92(7) \times 10^{-4} \text{ mol}$$

[step3] 題意の質量%を計算する。

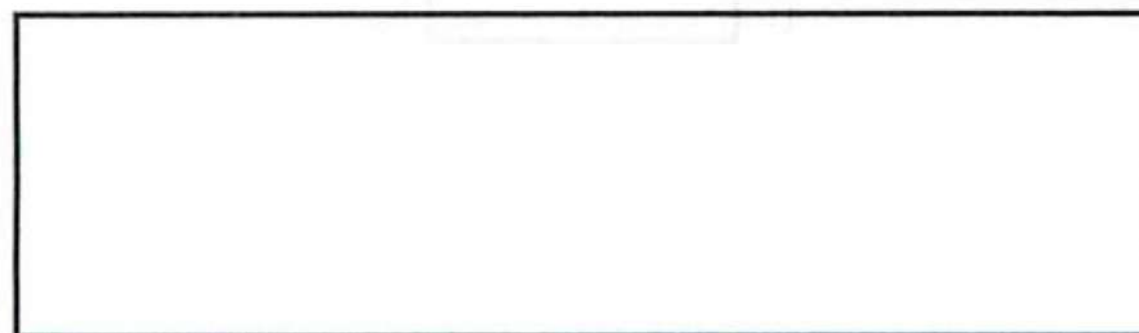
実験アにおいて, 鉄試料中の炭素はすべて二酸化炭素に変化しており, 炭素 1 mol あたり二酸化炭素は 1 mol 生じるので, 求める鉄試料中の炭素の質量パーセントは,

$$\frac{12 \text{ g/mol} \times 3.92 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.10 \text{ g}} \times 100 = 4.70 \%$$

注意

正解を導けたとしても、本当に全体を把握できているかどうかは疑問です。上の流れで、なぜ、水蒸気圧を引いて、酸素と二酸化炭素の混合気体について考えているのでしょうか？ 50mLのときと40mLのときでは、水蒸気の物質量が異なるからです。

- 2 硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 の飽和水溶液 100 g を 20°C まで冷却すると、硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶が W [g] 析出した。はじめの飽和水溶液の質量パーセント濃度 x [%] を求めよ。ただし、 CuSO_4 の式量を M 、 H_2O の分子量を m 、 20°C における硫酸銅(Ⅱ)の水に対する溶解度(水 100 g に溶けうる無水物の最大質量 [g] の数値)を S とし、解答は m 、 M 、 S 、 W のうち、必要な記号を用いて示せ。



【2】

〔解答〕

$$\frac{(100-W)S}{100+S} + \frac{MW}{M+5m}$$

〔解説〕

20℃において、結晶と共存する飽和水溶液について、

$$\frac{\text{溶質の質量}[\text{g}]}{\text{溶液の質量}[\text{g}]} = \frac{100 \text{ g} \times \frac{x}{100} - W[\text{g}] \times \frac{M}{M+5m}}{100 \text{ g} - W[\text{g}]} = \frac{S[\text{g}]}{100 \text{ g} + S[\text{g}]}$$

$$x = (100 - W) \times \frac{S}{100 + S} + W \times \frac{M}{M + 5m} = \frac{(100 - W)S}{100 + S} + \frac{MW}{M + 5m}$$

- 3 質量パーセント濃度 3.65 % の塩酸 100 g と質量パーセント濃度 1.00 % の水酸化ナトリウム水溶液 400 g を混合して得られる水溶液の凝固点降下度は何 K 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、水のモル凝固点降下は $1.86 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ 、各元素の原子量は $\text{H} = 1$ 、 $\text{O} = 16$ 、 $\text{Na} = 23$ 、 $\text{Cl} = 35.5$ とする。

0.

--	--

 K

【3】〔解答〕 0.

7	5
---	---

 K

〔解説〕 東工大的には、極めてオーソドックスかつ、このタイプの問題としては、生成した水の量を検討するでもなく、生成した塩が沈殿するわけでもなく、比較的容易な問題ですね。

〔step1〕 混合水溶液の質量モル濃度の計算。

質量パーセント濃度 3.65 % の塩酸 100 g に含まれる HCl は $\left(\frac{3.65 \text{ g}}{36.5 \text{ g/mol}}\right) 0.100 \text{ mol}$

質量パーセント濃度 1.00 % の水酸化ナトリウム水溶液 400 g に含まれる NaOH は $\left(\frac{4.00 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}}\right) 0.100 \text{ mol}$

これらの水溶液を混合すると、 $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ が起こる。

混合後の水溶液は、0.100 mol の NaCl と水のみからなる 500 g の水溶液である。

よって、質量モル濃度は、
$$\frac{0.100}{\frac{500 - 58.5 \times 0.100}{1000}} \text{ mol/kg}$$

〔step2〕 凝固点降下度の計算。電離の考慮は当たり前ですが、ミスが怖い
ですね。

水溶液中で完全に電離するので、求める凝固点降下度は、

$$\Delta t = km = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{0.100 \text{ mol}}{\frac{500 - 58.5 \times 0.100}{1000} \text{ kg}} \times 2 = 0.752 \text{ K}$$

- 4 直鎖の不飽和脂肪酸 A 3.84 g を完全に燃焼するには、0.300 mol の酸素が必要であった。また、飽和脂肪酸を得るため、3.84 g の不飽和脂肪酸 A に触媒の存在下で水素を作用させたところ、0.0800 mol の水素を要した。1 分子の不飽和脂肪酸 A に含まれる炭素原子と水素原子の数はいくらか。ただし、各元素の原子量は、 $H = 1$, $C = 12$, $O = 16$ とする。

炭素原子…

--	--

 個 水素原子…

--	--

 個

【4】〔解答〕 炭素原子…

1	2
---	---

 個 水素原子…

1	6
---	---

 個

〔解説〕 頭を使うことより、読むことだと私は思うのですが、読むことには、根気というか、忍耐力が必要なようですね。

〔step1〕 不飽和脂肪酸を特徴づけるポイントは炭素原子数と $C=C$ の数。

飽和脂肪酸の示性式は $C_nH_{2n+1}COOH$ 、よって、分子式は、 $C_{n+1}H_{2n+2}O_2$ 。

すなわち、 $C_nH_{2n}O_2$ ともおける。この脂肪酸が $C=C$ を x 個もつと、分子式は、 $C_nH_{2n-2x}O_2$ 、すなわち、 $C_nH_{2(n-x)}O_2$ とおける。

不飽和脂肪酸 A の炭素原子の数を n 、1 分子の不飽和脂肪酸 A に付加する水素分子の数を x とすると、不飽和脂肪酸 A の分子式は $C_nH_{2(n-x)}O_2$ (分子量 $14n+32-2x$) と表される。

〔step2〕 この不飽和脂肪酸の完全燃焼に必要な酸素原子は $2n+(n-x)-2$ mol である。
このことから、完全燃焼に関する方程式を構築する。

1 mol の不飽和脂肪酸 A を完全燃焼させるために必要な酸素は $\left(n+\frac{n-x}{2}-1\right)$ [mol] であるから、
3.84 g の不飽和脂肪酸 A を完全燃焼させるために必要な酸素の物質質量について、

$$\frac{3.84 \text{ g}}{14n+32-2x[\text{g/mol}]} \times \left(n+\frac{n-x}{2}-1\right) = 0.300 \text{ mol} \quad (1)$$

〔step3〕 水素の付加に関する方程式を構築する。

また、3.84 g の不飽和脂肪酸 A に付加する水素の物質質量について、

$$\frac{3.84 \text{ g}}{14n+32-2x[\text{g/mol}]} \times x = 0.0800 \text{ mol} \quad (2)$$

〔step4〕 あとは解くだけ。

(1), (2) を解いて、 $n=12$, $x=4$

したがって、不飽和脂肪酸 A の炭素原子の数は 12、

水素原子の数は $(2 \times (12-4)) = 16$ である。

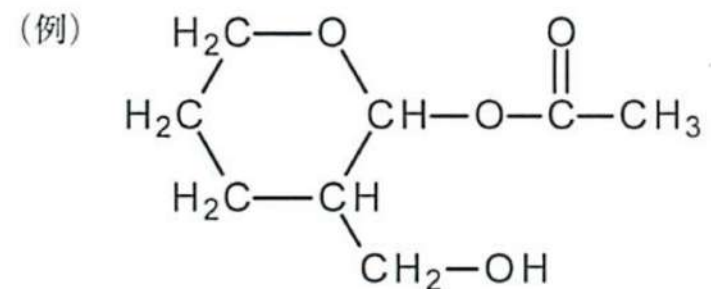
5 有機化合物 A に関するつぎの記述ア、イを読み、下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $H=1$, $C=12$, $O=16$ とする。

ア. A は炭素原子 6 つ以上が環状に結合した構造をもち、分子量 200 以下の化合物である。

また、不斉炭素原子をもたないが、立体異性体が存在する。

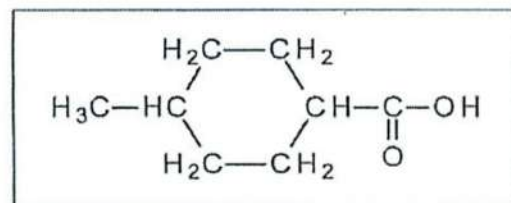
イ. A をエタノールと反応させてエステルを得た。このエステル 3.40 mg を完全燃焼させると二酸化炭素 8.80 mg と水 3.24 mg が得られた。

問 A の構造式を例にならって記せ。ただし、立体異性体は考慮しなくてよい。



A large empty rectangular box for drawing the chemical structure of compound A.

【5】〔解答〕



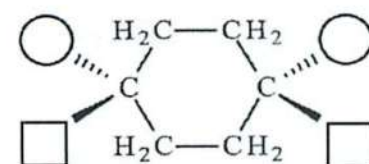
〔解説〕

「不斉炭素原子をもたないが、立体異性体が存在する。」に焦ったかな？

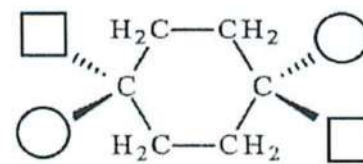
それとも、「幾何異性体の存在」を考えた？

ここは、「環状に結合した構造」がヒントになっているかな。

次のような構造どうしも、互いに立体異性体だよ。幾何異性体の一種だね。



cis 形



trans 形

〔step1〕 元素分析には真っ先に手を付けよう。

イより、A とエタノールのエステル 3.40 mg に含まれている C, H, O の質量はそれぞれ、

$$\text{C} ; 8.80 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 2.40 \text{ mg}$$

$$\text{H} ; 3.24 \text{ mg} \times \frac{2}{18} = 0.36 \text{ mg}$$

$$\text{O} ; 3.40 \text{ mg} - (2.40 \text{ mg} + 0.36 \text{ mg}) = 0.64 \text{ mg}$$

よって、

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{2.40}{12} : \frac{0.36}{1} : \frac{0.64}{16} = 0.20 : 0.36 : 0.040 = 5 : 9 : 1$$

したがって、このエステルの組成式は C₅H₉O (式量 85) であり、A の分子量が 200 以下であることを考慮すると、このエステルの分子式は C₁₀H₁₈O₂ に決まる※。

※気楽に考えて (仮定でも) いいとおもうけど、丁寧に考えるなら、次の通り。

このエステルの分子式は (C₅H₉O)_n (n は 2 以上の自然数) と表されるので、このエステルの価数を a 価 (a は $\frac{n}{2}$ 以下の自然数) とすると、A の分子量について、次式が成り立つ。

$$85n + 18a - 46a \leq 200$$

以上を満たすのは、n=2, a=1 のみである。

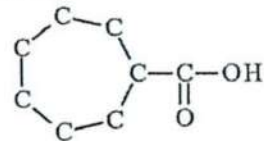
【step2】構造の推定は、要領の良さも捨てがたいが、きちんとした書き出しは、ミスの防止につながる。
私なら、解答時間の短縮より、ミスの防止を優先するだろうな。

書き出し

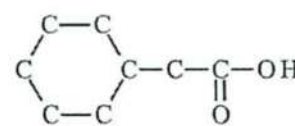
以上より、Aの分子式は $(C_{10}H_{18}O_2 + H_2O - C_2H_5OH) = C_8H_{14}O_2$ であり、示性式は $C_7H_{13}COOH$ である。

示性式が $C_7H_{13}COOH$ であり、炭素原子6つ以上が環状に結合した構造をもつものは、次の6種類である。ただし、炭素原子に結合した水素原子は省略して示している。

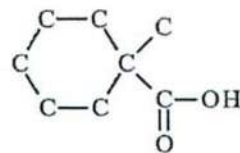
① 7員環



② 6員環、炭素原子の側鎖×1

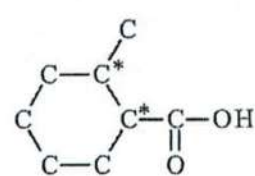


③ 6員環、同じ炭素原子からの炭素原子の側鎖×2

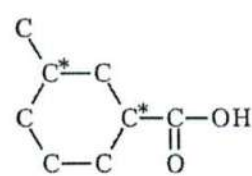


④、⑤、⑥ 6員環、異なった炭素原子からの炭素原子の側鎖×2

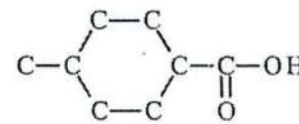
④



⑤



⑥

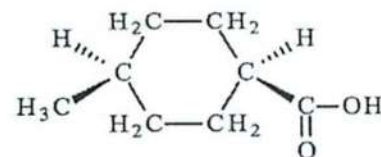


判定

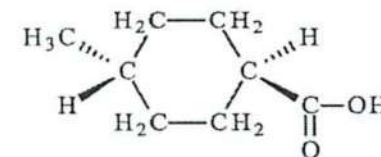
このうち、不斉炭素原子をもたないが、立体異性体が存在するものは、⑥のみである。

結論

⑥の立体異性体は、次の2種類である。



cis 形



trans 形



