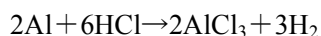


〔1〕

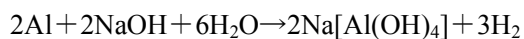
【 I 】

問 1

(1)

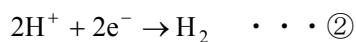
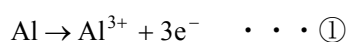


(2)

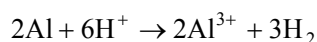


補足：化学反応式のつくり方

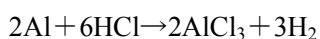
(1)



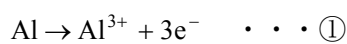
①×2+②×3 より、



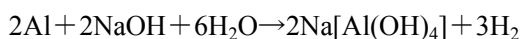
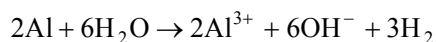
よって、



(2)



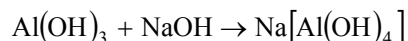
①×2+③×3 より、



問 2



問 3



問 4

テルミット法

テルミット法 (thermite process)

Al よりイオン化傾向が小さい金属の酸化物を Al を用いて還元し、製錬する方法の総称。
therm-は熱（ギリシャ語）に由来する。

発明者であるゴルトシュミットの名にちなんで、ゴルトシュミット法ともいう。

金属酸化物と金属アルミニウムの粉末混合物に着火すると、

アルミニウムは金属酸化物を還元すると同時に多量の熱を発生し、

生成した金属の単体は液体の状態下部へ沈降する。

こうして、純粋な金属が得られる。

また、この方法は、炭素を利用した製錬ではないので、生成金属に炭素が含まれない。

Al と金属酸化物の金属のイオン化傾向の差が大きいほど多量の熱を発生する。

反応例： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$

参考サイト

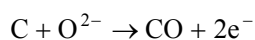
酸化鉄とアルミニウム粉末を混ぜて火を付けてみた

http://www.youtube.com/watch?v=iED1EVEUcaQ&feature=player_embedded#!

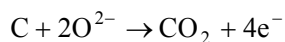
【Ⅱ】

問 5

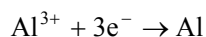
陽極：A を生成する反応



陽極：B を生成する反応



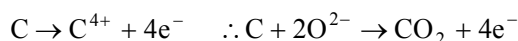
陰極



補足

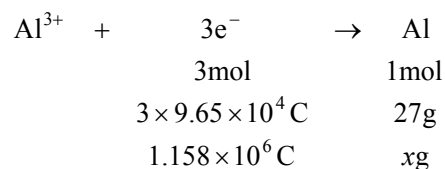
融解塩電解は高温で行われるので大きな熱エネルギーが発生する。

そのため炭素電極の炭素原子はイオン化，すなわち酸化されやすい状態にある。



問 6

(1)



$$\text{より, } x = \frac{27 \times 1.158 \times 10^6}{3 \times 9.65 \times 10^4} = 108 \quad \therefore 108 \text{ g} \quad \dots \text{(答)}$$

(2)

同じ物質量の A と B が生成するときの電子のモル比は 1 : 2

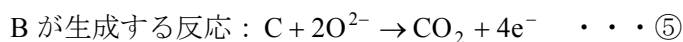
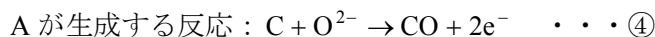
これと生成した A と B のモル比が 1 : 1 であることより，

A と B が生成するときの電子のモル比，すなわち電気量比は $1 \times 1 : 1 \times 2 = 1 : 2$

よって，A が生成する反応で流れた電気量は $1.158 \times 10^6 \text{ C}$ の $\frac{1}{1+2} = \frac{1}{3}$ である。

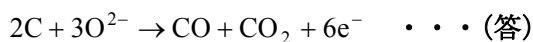
$$\text{これと(1)より, } 108 \times \frac{1}{3} = 36.0 \text{ g} \quad \dots \text{(答)}$$

問 7



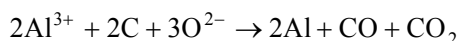
A と B が等量生成したことから,

A および B が生成する全化学反応式は, ④+⑤より,



陽極の反応: $Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$ より,

全体の化学反応式は,



これと問 6(1)より生成した Al が $\frac{108}{27} = 4.00 \text{ mol}$ であることから,

CO と CO₂ の生成量はいずれも 2.00 mol

よって,

A : 44.8 L, B : 44.8 L \dots (答)

問 8

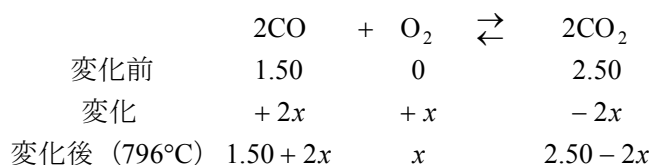
問 7 より, CO と CO₂ から成る混合ガス中の CO と CO₂ はいずれも 2.00 mol であり,

この混合ガス中の 0.50 mol の CO を CO₂ に酸化すると,

混合ガス中の CO は 1.50 mol, CO₂ は 2.50 mol になる。

これを 796°C まで加熱すると圧平衡定数 $K_p = 2.0 \times 10^9 \text{ Pa}^{-0.5}$ の新たな平衡状態になる。

そこで, 平衡の移動を下のように表で表す。



変化後の気体の総物質量が $(1.50 + 2x) + x + (2.50 - 2x) = 4.00 + x \text{ mol}$ であることより,

CO, O₂, CO₂ のモル分率は, それぞれ, $\frac{1.50 + 2x}{4.00 + x}$, $\frac{x}{4.00 + x}$, $\frac{2.50 - 2x}{4.00 + x}$

また, $\frac{P_B}{P_A \sqrt{P_{O_2}}} = 2.0 \times 10^9$ より, $P_{O_2} = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^2 \times \frac{1}{4.0} \times 10^{-18}$

ここで, $\frac{P_B}{P_A} = \frac{2.50 - 2x}{4.00 + x} = \frac{2.50 - 2x}{1.50 + 2x} = -1 + \frac{4.00}{1.50 + 2x}$, $0 \leq x \leq 1.25$ ($\because 2.50 - 2x \geq 0$) より,

$$0 \leq \frac{P_B}{P_A} \leq \frac{5}{3}$$

$$\therefore 0 \leq P_{O_2} = \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^2 \times \frac{1}{4.0} \times 10^{-18} \leq \frac{25}{36} \times 10^{-18}$$

$$\text{これと } P_{O_2} = \frac{x}{4.00 + x} \times 1.01 \times 10^5 \text{ より, } 0 \leq \frac{x}{4.00 + x} < \frac{25}{36} \times 10^{-13}$$

$$\therefore 0 \leq \frac{1}{\frac{4.00}{x} + 1} < \frac{25}{36} \times 10^{-13}$$

$$\therefore 0 \leq x \ll 1$$

$$\text{よって, } \frac{P_B}{P_A} = \frac{2.50 - 2x}{1.50 + 2x} = \frac{2.50}{1.50} \text{ としてよい。}$$

$$\begin{aligned} \therefore P_{O_2} &= \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^2 \times \frac{1}{4.0} \times 10^{-18} \\ &= \left(\frac{2.50}{1.50} \right)^2 \times \frac{1}{4.0} \times 10^{-18} \\ &= \left(\frac{5}{3} \right)^2 \times \frac{1}{4.0} \times 10^{-18} \\ &= \frac{25}{36} \times 10^{-18} \\ &\approx 0.694 \times 10^{-18} [\text{Pa}] \end{aligned}$$

よって、生成する酸素の分圧は、 $6.9 \times 10^{-19} \text{ Pa}$. . . (答)

補足

- x (未知数) についての方程式を立てて解こうとすると無理なのは明らかである。
- K_p の値が非常に大きい。
- 生成する酸素の分圧は K_p の式の分母である。

より、

$|x| \ll 1$ が直感できる。

この問題のように x (未知数) についての方程式を立てて解くのが困難な場合、

x (未知数) 値が極端に小さいか、あるいは極端に大きい可能性が高い。

したがって、 x (未知数) についての方程式を立てたら、

その方程式を解く前にまずその定義域について検討すべきである。

〔2〕

問 1

ア 共有 イ イオン ウ 無極性分子

補足： δ の意味

たとえば、共有結合の化合物 A-B の共有結合のイオン性 (%) は、
A と B が純粋なイオン結合性化合物 $A^{n+}B^{n-}$ (イオン結合性 100%) と仮定したとき、
 $\mu = L_{AB} \cdot n \cdot e$ である。

A-B の μ の実測値が α であったとすると、

$$A-B \text{ の共有結合のイオン性 (\%)} = \frac{\alpha}{L_{AB} \cdot n \cdot e} \times 100\%$$

となる。

ここで、 $\alpha = L_{AB} \cdot n \delta \cdot e$ とおくと、

$$A-B \text{ の共有結合のイオン性 (\%)} = \frac{L_{AB} \cdot n \delta \cdot e}{L_{AB} \cdot n \cdot e} \times 100\% = \delta \times 100\%$$

つまり、 δ は共有結合のイオン性の割合を表すものであり、

$\delta = 1$ ならば、純粋なイオン結合性化合物

$\delta = 0$ ならば、純粋な共有結合性化合物

となる。

また、 μ を双極子モーメントという。

参考

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>

小ネタの部屋→化学小ネタ→化学結合と物質の構造・性質の「分子間力」

問 2

電気陰性度

補足

共有結合している 2 個の原子の電気陰性度の差が δ の大小を決める。

当然のことながら、電気陰性度の差が大きいほど δ も大きくなる。

問 3

$$\mu = L \cdot \delta \cdot e \text{ より, } \delta = \frac{\mu}{L \cdot e}$$

最大の δ をもつ化合物名

フッ化水素 …… (答)

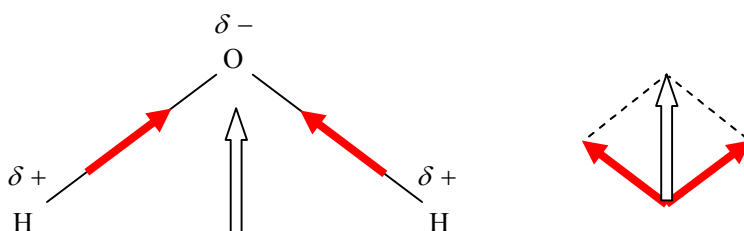
$$\delta_1 = \frac{6.09 \times 10^{-30} [\text{C} \cdot \text{m}]}{0.917 \times 10^{-10} [\text{m}] \times 1.61 \times 10^{-19} [\text{C}]} \approx 0.412 \quad \therefore \delta_1 = 0.41 \quad \dots (答)$$

最小の δ をもつ化合物名

ヨウ化水素 …… (答)

$$\delta_4 = \frac{1.50 \times 10^{-30} [\text{C} \cdot \text{m}]}{1.61 \times 10^{-10} [\text{m}] \times 1.61 \times 10^{-19} [\text{C}]} \approx 0.0578 \quad \therefore \delta_4 = 0.058 \quad \dots (答)$$

問 4



問 5

原子間の極性 \rightarrow のベクトル和 \Rightarrow が 0 にならないものを選ばよ。

よって,

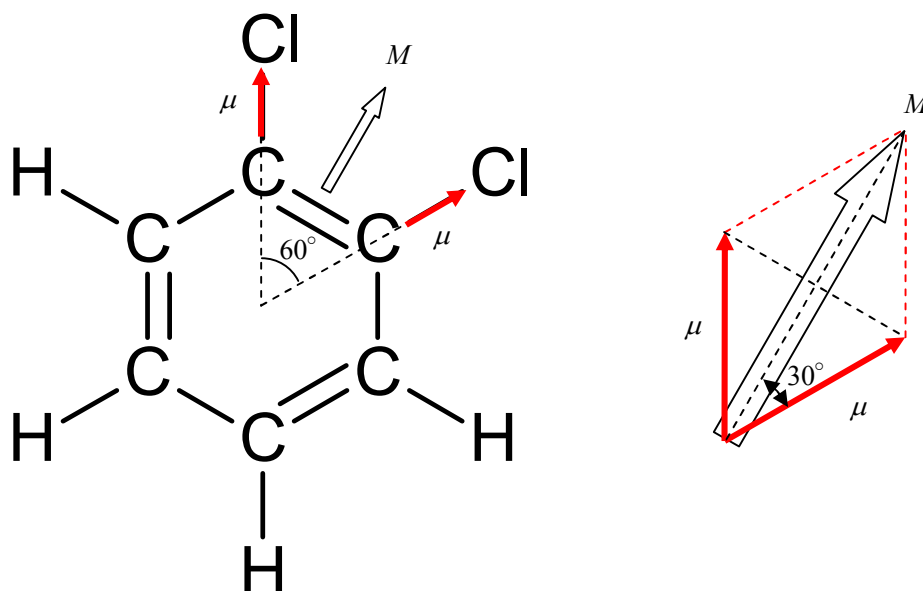
$\text{NH}_3, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CH}_3\text{Cl} \dots$ (答)

問 6

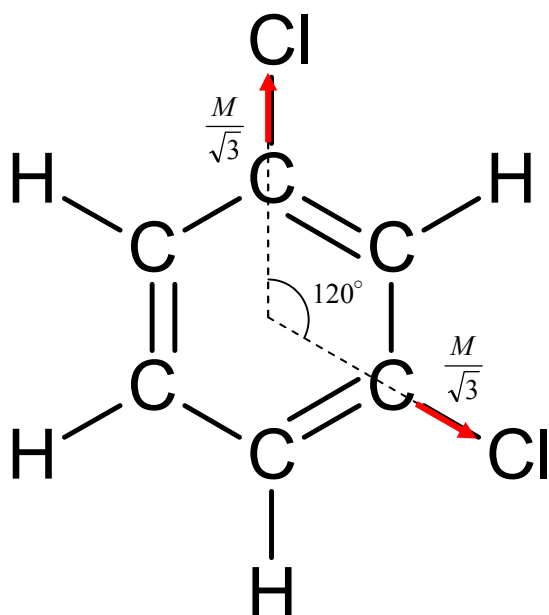
(1)

「C-Cl 結合以外の極性は無視する」とあるから, $M = 2 \times \mu \cos 30^\circ$

$$\therefore \mu = \frac{M}{\sqrt{3}} \quad \dots (答)$$



(2)



(1)と同様の方法により、分子全体の $\mu = 2 \times \frac{M}{\sqrt{3}} \cos 60^\circ = \frac{M}{\sqrt{3}}$. . . (答)

問 7

化合物名

フッ化水素

理由

分子間に水素結合が形成されるから。

補足

ファンデルワールス力の強さは水素結合の強さの 1/10 程度である。

[3]

問 1

アミノ酸 A

アミノ酸 $\text{NH}_2 - \text{CHR} - \text{COOH}$ の側鎖 R を除いた部分の式量は、
 $\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ より 74 である。

アミノ酸 A の分子量は 75 であるから、側鎖 R は H
 よって、アミノ酸 A はグリシンであると推測できる。

実際、元素分析により、

アミノ酸 A 151mg 中の H, C, N, O の質量

$$\text{H の質量} = 89 \times \frac{2.0}{18.0} \approx 9.9 \text{ mg}$$

$$\text{C の質量} = 178 \times \frac{12.0}{44.0} \approx 48.5 \text{ mg}$$

$$\text{N の質量} = 28 \text{ mg}$$

$$\text{O の質量} : 151 - (9.9 + 48.5 + 28) = 64.6 \text{ mg}$$

より、

アミノ酸 A を構成する原子の組成比は、

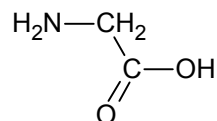
$$\text{H} : \text{C} : \text{N} : \text{O} = 9.9 : \frac{48.5}{12} : \frac{28}{14} : \frac{64.6}{16}$$

$$\approx 5 : 2 : 1 : 2$$

よって、アミノ酸 A の組成式は $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ であり、
 その式量は 75 で、アミノ酸 A の分子量が一致することから
 アミノ酸 A の分子式は $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ と決まる。

よって、アミノ酸の側鎖 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N} = \text{H}$

ゆえにアミノ酸 A はグリシンである。



アミノ酸 B

アミノ酸 B は分子量 133 だから側鎖 R の式量は, $133 - 74 = 59$

また, 水溶液の pH が 2.96 であることから, 側鎖 R は $\text{CH}_2 - \text{COOH}$

よって, アミノ酸 B はアスパラギン酸であると推測できる。

実際, 元素分析により,

アミノ酸 B 397mg 中の H, C, N, O の質量

$$\text{H の質量} = 183 \times \frac{2.0}{18.0} \approx 20 \text{ mg}$$

$$\text{C の質量} = 528 \times \frac{12.0}{44.0} = 144 \text{ mg}$$

$$\text{N の質量} = 41 \text{ mg}$$

$$\text{O の質量} : 397 - (20 + 144 + 41) = 192 \text{ mg}$$

より,

アミノ酸 B を構成する原子の組成比は,

$$\text{H} : \text{C} : \text{N} : \text{O} = 20 : \frac{144}{12} : \frac{41}{14} : \frac{192}{16}$$

$$\approx 20 : 12 : 2.9 : 12$$

$$\approx 6.9 : 4.1 : 1 : 4.1$$

$$\approx 7 : 4 : 1 : 4$$

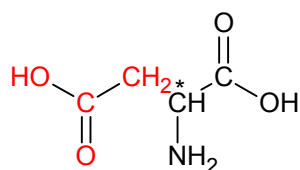
よって, アミノ酸 B の組成式は $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ であり,

その式量は 133 で, アミノ酸 B の分子量が一致することから

アミノ酸 B の分子式は $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ と決まる。

よって, アミノ酸の側鎖 $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{COOH}$ となる。

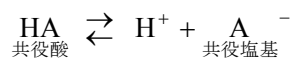
ゆえにアミノ酸 B はアスパラギン酸である。



問 2

問 2 と問 3 は含みが多いので、寄り道しながら解説していく。

まず、 pK_a と pH の関係について、



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ より, } [\text{H}^+] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} K_a$$

$$-\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} K_a$$

$$\therefore -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

よって、

$\text{pH} < \text{p}K_a$ のとき

$$[\text{HA}] > [\text{A}^-]$$

$\text{pH} = \text{p}K_a$ のとき

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-]$$

$\text{pH} > \text{p}K_a$ のとき

$$[\text{HA}] < [\text{A}^-]$$

となる。

アミノ酸 A, アミノ酸 B においては、

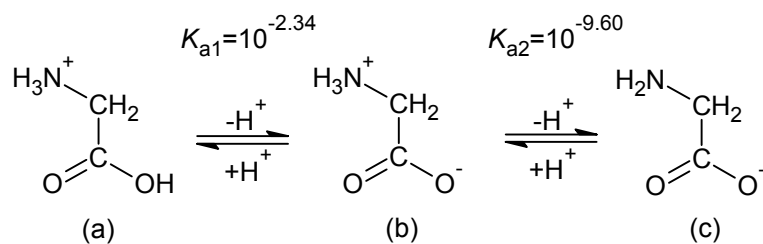
a と b, b と c, d と e, e と f, f と g のそれぞれが共役酸と共役塩基の関係にある。

補足

電離平衡の化学反応式は、正しくは、 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ であるので、

HA と A^- が共役酸と共役塩基の関係、

H_2O と H_3O^+ は共役塩基と共役酸の関係にある。



より,

pH < 2.34 のとき

$$[\text{a}] > [\text{b}] > [\text{c}]$$

pH = 2.34 のとき

$$[\text{a}] = [\text{b}] > [\text{c}]$$

2.34 < pH < 9.60 のとき

$$[\text{b}] > [\text{a}] > [\text{c}], [\text{a}] = [\text{c}], [\text{a}] < [\text{c}]$$

とくに, $[\text{b}] > [\text{a}] = [\text{c}]$ のとき, グリシンの正味の電荷が 0 となる。

このように, アミノ酸の正味の電荷が 0 となる pH を等電点という。

では, グリシンの等電点を求めてみよう。

グリシンの等電点においては, $[\text{a}] = [\text{c}]$ だから,

$$K_{a1} = \frac{[\text{b}][\text{H}^+]}{[\text{a}]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{c}][\text{H}^+]}{[\text{b}]}$$
 より,

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{c}]}{[\text{a}]} \cdot [\text{H}^+]^2 = [\text{H}^+]^2$$

$$\therefore [\text{H}^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore -\log_{10} [\text{H}^+] = \frac{-\log_{10} K_{a1} + (-\log_{10} K_{a2})}{2}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{2.34 + 9.60}{2} = 5.97$$

よって, グリシンの等電点は 5.97 である。

pH = 9.60 のとき

$$[\text{b}] = [\text{c}] > [\text{a}]$$

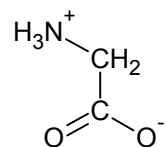
9.60 < pH のとき

$$[\text{c}] > [\text{b}] > [\text{a}]$$

以上のことと①の pH は約 6.00, ②の pH は約 11.0 であることから,

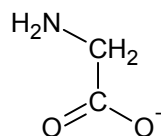
①で最も多く存在するイオンは a であり,

その構造式は,

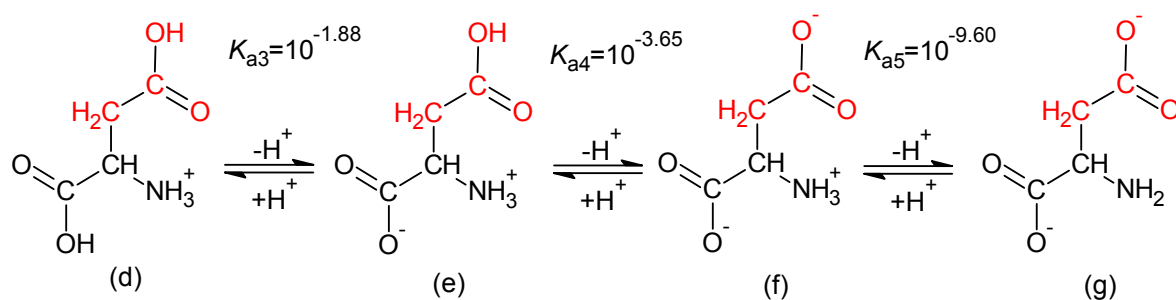


②で最も多く存在するイオンは c であり,

その構造式は,



問 3



より,

pH < 1.88 のとき

$$[d] > [e] > [f] > [g]$$

pH = 1.88 のとき

$$[d] = [e] > [f] > [g]$$

1.88 < pH < 3.65 のとき

$$[e] > ([d] > [f], [d] = [f], [d] < [f]) > [g]$$

ここで, アスパラギン酸の等電点を求めてみよう。

[g] は非常に小さいので 0 と見なしてよい。

実際,

$$K_{a5} = \frac{[g][\text{H}^+]}{[f]} \text{ より, } \frac{[g]}{[f]} = \frac{K_{a5}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-9.60}}{[\text{H}^+]}, \quad 10^{-1.88} < [\text{H}^+] < 10^{-3.65} \text{ より,}$$

$$[f] \gg [g]$$

となる。

このことと e の電荷が 0 であることより、

$[d] = [f]$ となるときの pH がアスパラギン酸の等電点である。

$$K_{a3} = \frac{[e][H^+]}{[d]}, \quad K_{a4} = \frac{[f][H^+]}{[e]} \text{ より,}$$

$$K_{a3} \cdot K_{a4} = \frac{[f]}{[d]} \cdot [H^+]^2 = [H^+]^2$$

よって、問 3 の解説でグリシンの等電点を求めたのと同様にして、

$$\text{アスパラギン酸の等電点は } \frac{pK_{a3} + pK_{a4}}{2} = \frac{1.88 + 3.65}{2} = 2.765 \approx 2.77 \text{ となる。}$$

pH = 3.65 のとき

$$[e] = [f] > [d] > [g]$$

$[d]$ と $[g]$ の大小関係については、

$$K_{a3} = \frac{[e][H^+]}{[d]}, \quad K_{a5} = \frac{[g][H^+]}{[f]}, \quad [e] = [f] \text{ より, } K_{a3} \cdot K_{a5} = \frac{[g]}{[d]} [H^+]^2$$

$$\therefore \frac{[g]}{[d]} = \frac{K_{a3} \cdot K_{a5}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-1.88} \cdot 10^{-9.60}}{(10^{-3.65})^2} = \frac{10^{-11.48}}{10^{-7.3}} = 10^{-4.18} \ll 1$$

$$\therefore [d] \gg [g]$$

3.65 < pH < 9.60 のとき

$$[f] > ([e] > [g], [e] = [g], [e] < [g]) > [d]$$

ここで、アスパラギン酸の全電荷が最大になる pH を求めてみよう。

アスパラギン酸の全電荷が最大になるのは $[f]$ が最大値をとるときである。

このとき $[e] = [g]$ となるのは直感でわかる。

実際、

$$K_{a4} = \frac{[f][H^+]}{[e]} \text{ より, } [H^+] = \frac{[e]}{[f]} K_{a4}$$

$$\text{これを } K_{a5} = \frac{[g][H^+]}{[f]} \text{ に代入すると, } K_{a5} = \frac{[e][g]}{[f]^2} K_{a4}$$

$$\therefore [f] = \sqrt{\frac{K_{a4}}{K_{a5}}} \cdot \sqrt{[e][g]} \leq \sqrt{\frac{K_{a4}}{K_{a5}}} \cdot \frac{[e] + [g]}{2} \quad (\text{等号成立は } [e] = [g] \text{ のとき})$$

よって、 $[f]$ が最大値をとるのは、 $[e] = [g]$ のときである。

では、このときの pH を求めてみよう。

$$K_{a4} \cdot K_{a5} = \frac{[g]}{[e]} \cdot [H^+]^2 = [H^+]^2 \text{ より,}$$

アスパラギン酸の全電荷が最大になる pH は,

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a4} + \text{p}K_{a5}}{2} = \frac{3.65 + 9.60}{2} = 6.625 \approx 6.63 \text{ であることがわかる。}$$

pH = 9.60 のとき

$$[f] = [g] > [e] > [d]$$

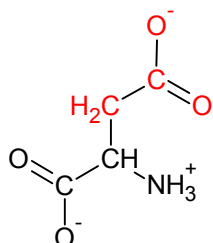
9.60 < pH のとき

$$[g] > [f] > [e] > [d]$$

以上のことと①の pH は約 8.00, ②の pH は約 11.5 であることから,

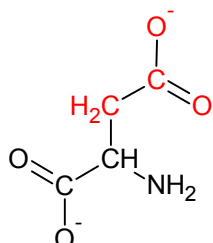
①で最も多く存在するイオンは f であり,

その構造式は,



②で最も多く存在するイオンは g であり,

その構造式は,



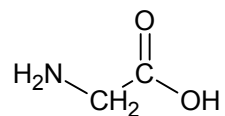
問 4

pH = 2.94 で主に存在するイオンは a と b である。

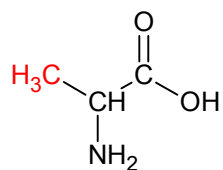
$$K_{a1} = \frac{[b][H^+]}{[a]} \text{ より, } \frac{[b]}{[a]} = \frac{K_{a1}}{[H^+]} = \frac{10^{-2.34}}{10^{-2.94}} = 10^{0.6} = (10^{0.3})^2 = 2^2 = 4 \quad \dots \text{(答)}$$

アミノ酸の構造式

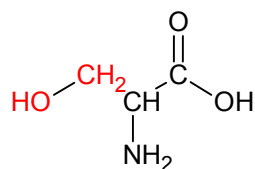
グリシン (Gly, G)



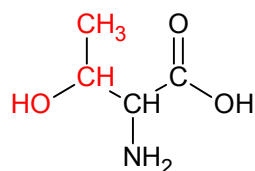
アラニン (Ala, A)



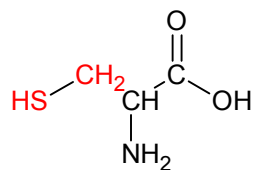
セリン (Ser, S)



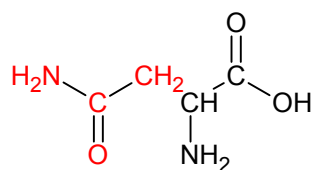
トレオニン (Thr, T)



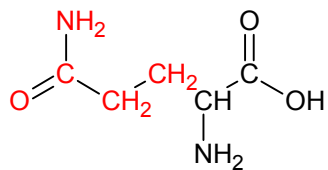
システイン (Cys, C)



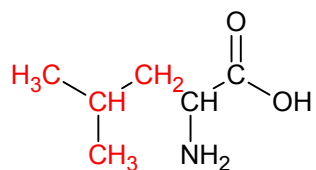
アスパラギン (Asn, N)



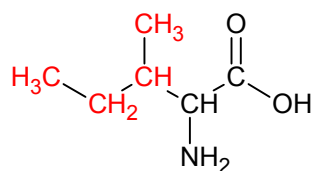
グルタミン (Gln, Q)



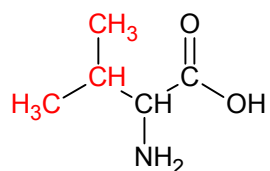
ロイシン (Leu, L)



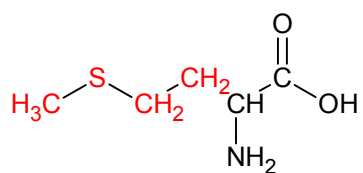
イソロイシン (Ile, I)



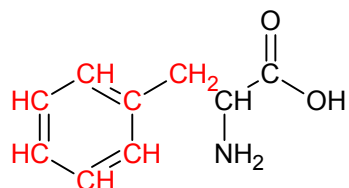
バリン (Val, V)



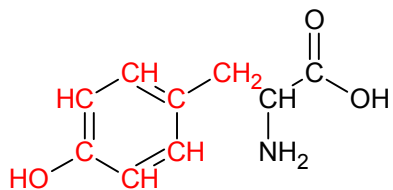
メチオニン (Met, M)



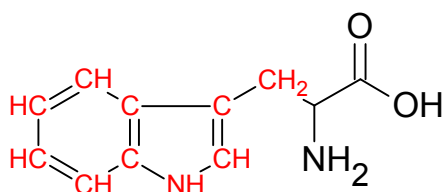
フェニルアラニン (Phe, F)



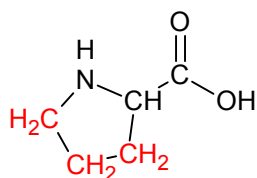
チロシン (Tyr, Y)



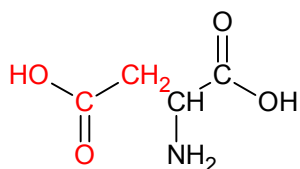
トリプトファン (Trp, W)



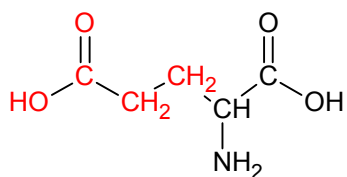
プロリン (Pro, P)



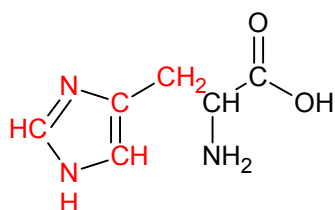
アスパラギン酸 (Asp, D)



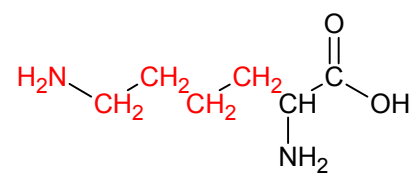
グルタミン酸 (Glu, E)



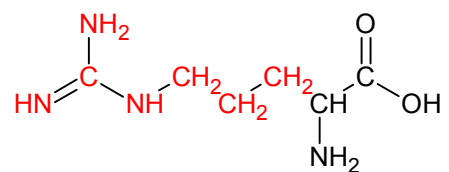
ヒスチジン (His, H)



リシン (Lys, K)



アルギニン (Arg, R)



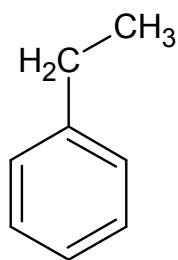
[4]

C の数からベンゼン環に置換基が結合した化合物である。

$$C_8H_{10} \text{ の不飽和度} = \frac{(2 + 2 \times 8) - 10}{2} = 4$$

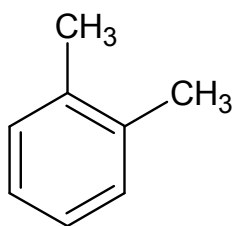
ベンゼン環の不飽和度は 4 だから、置換基は鎖式の飽和炭化水素基である。

よって、次の 4 通りの構造が考えられる。



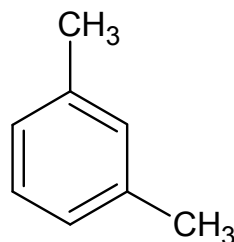
(1)

エチルベンゼン



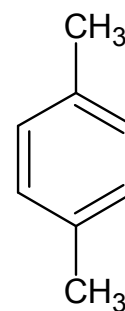
(2)

o-キシレン



(3)

m-キシレン



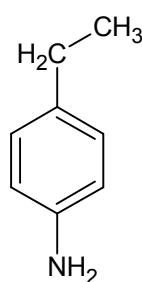
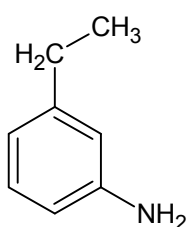
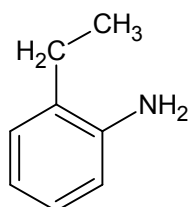
(4)

p-キシレン

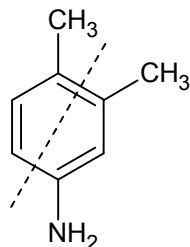
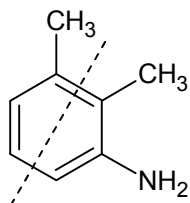
分子量 121.0 の化合物はアミノ基が置換した化合物であり、

B からの生成物は 1 種類だけであったことから、B は(4)である。

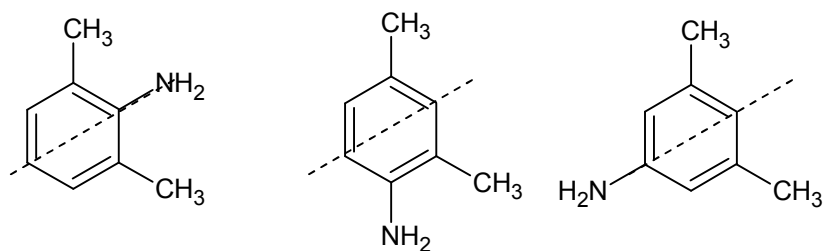
(1)からの生成物



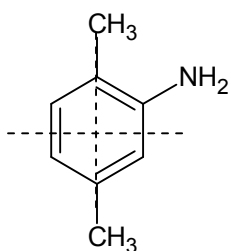
(2)からの生成物



(3)からの生成物



(4)からの生成物



破線は回転軸

過マンガン酸カリウムで酸化すると、

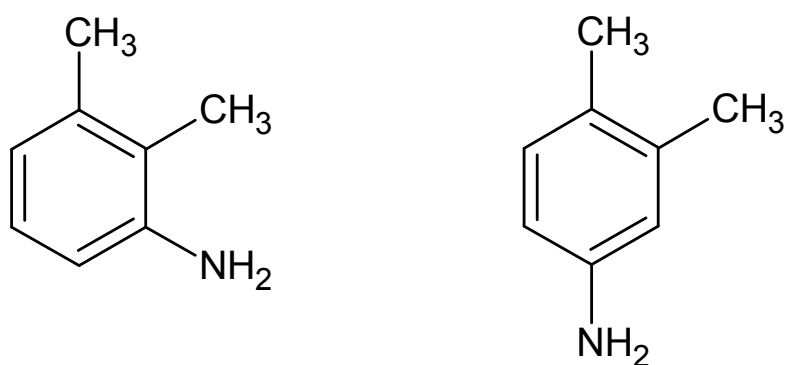
(1)からの生成物は安息香酸

(2), (3), (4)からの生成物はフタル酸, イソフタル酸, テレフタル酸

A と B は分子式が同じで, A からの生成物 D は無水フタル酸 (G) に変化することから, D はフタル酸, よって A は(2)である。

また, C は(1)で, C からの生成物 F は安息香酸である。

問 1



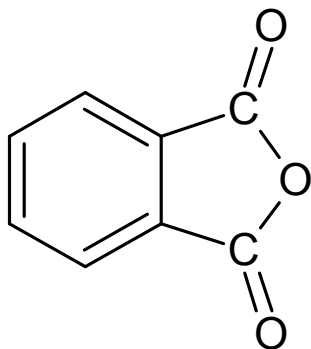
問 2

安息香酸

問 3

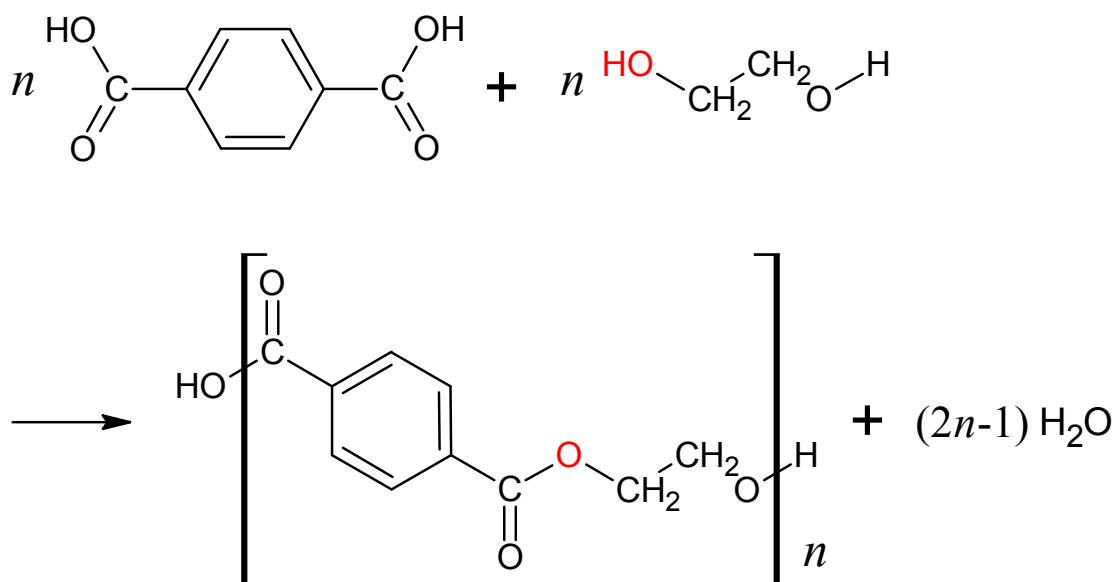
混合物にエーテルと水酸化ナトリウム水溶液を加えよく振った後、
分取した水層に塩酸を加え析出させる。

問 4



問 5

重合度 n のポリエチレンテレフタレートが 1 分子できる場合で考えればよい。
1 分子のポリエチレンテレフタレートが生成するとき、
テレフタル酸とエチレングリコールの間の数は $2n - 1$ だから、
エステル結合が $2n - 1$ 本できる。よって、生成する H_2O は $2n - 1$ 分子である。



注意

解答の化学反応式は,

重合度 n のポリエチレンテレフタレート⁽¹⁾の生成量を 1 としたもので,

たとえば, 重合度 n のポリエチレンテレフタレートが 1 mol 生成するとき,

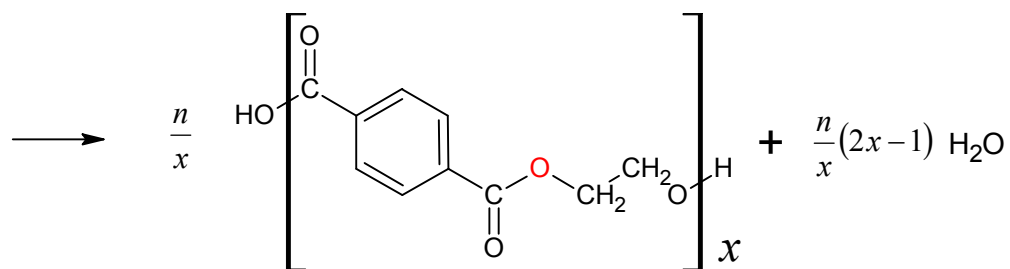
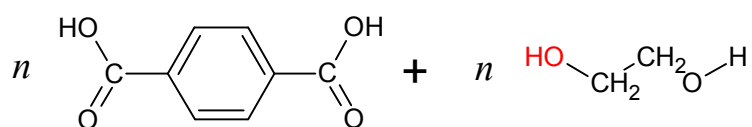
n mol のテレフタル酸と n mol のエチレングリコールが反応し,

$(2n-1)$ mol の H_2O が脱水されることを表している。

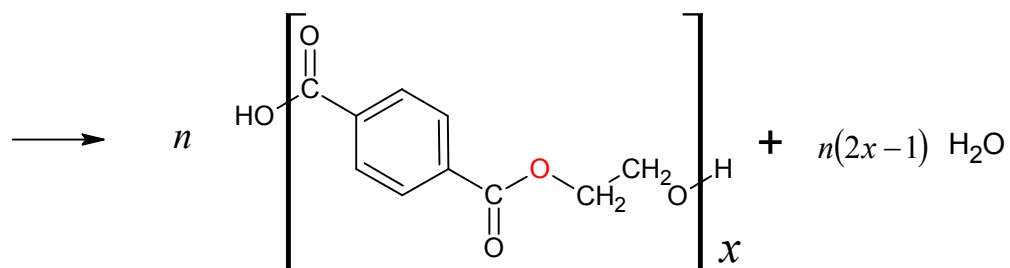
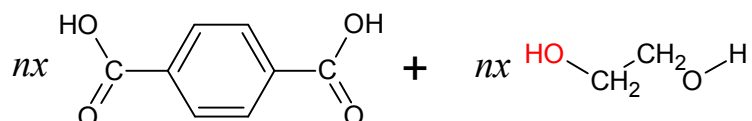
したがって,

n mol のテレフタル酸と n mol のエチレングリコールが反応し,

重合度 x のポリエチレンテレフタレートが生成する場合の化学反応式は,



より,



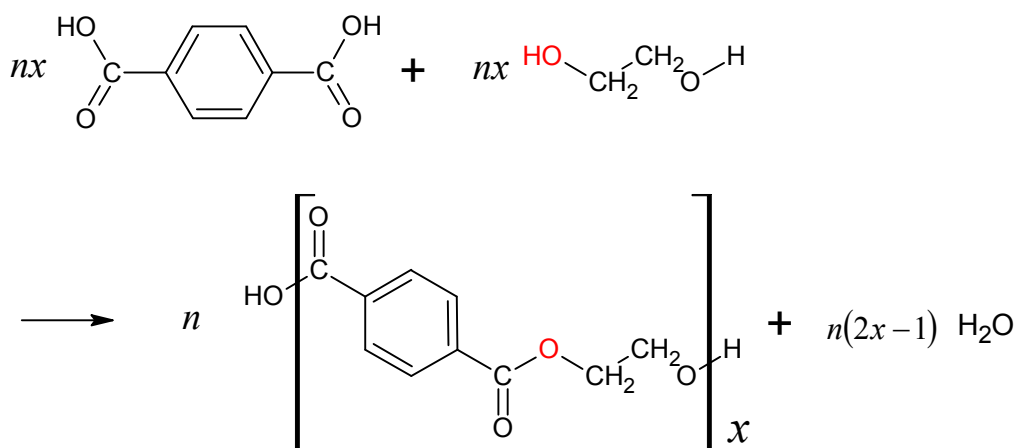
としなければならない。

理由

乾燥剤により水を除くと、ルシャトリエの原理によりエステル化反応が進む方向に平衡が移動するから。

問 6

重合度を x とすると、化学反応式は、一般に次のように表せる。



反応に用いた化合物 E の物質量は $\frac{83.0}{166.0} = 0.500 \text{ mol}$

エチレングリコールの物質量は $\frac{31.0}{62.0} = 0.500 \text{ mol}$

生成した高分子 H の重合度を x とすると、高分子 H の分子量は $192.0x + 18.0$ より、

0.500mol の化合物 E と 0.500mol のエチレングリコールが縮重合反応し、

高分子 H が $\frac{96.2}{192.0x + 18.0} \text{ mol}$ 生成したことになる。

よって、

$nx = 0.500$ とすると、 $n = \frac{96.2}{192.0x + 18.0}$ となるから、

$$\frac{96.2}{192.0x + 18.0} \times x = 0.500 \quad \therefore 96.2x = 96.0x + 9.00$$

$$\therefore x = 45 \quad \dots \text{(答)}$$

あるいは、

生成した水に注目すると、

$$nx = 0.500 \text{ とすると、} n(2x-1) = \frac{83.0 + 31.0 - 96.2}{18.0} = \frac{17.8}{18.0} \text{ より、}$$

$$\frac{n(2x-1)}{nx} = \frac{17.8}{18.0 \times 0.500} \quad \therefore x = 45 \quad \dots \text{(答)}$$

オーソドックスな解法

反応に用いた化合物 E の物質量は $\frac{83.0}{166.0} = 0.500 \text{ mol}$

エチレングリコールの物質量は $\frac{31.0}{62.0} = 0.500 \text{ mol}$

生成した高分子 H の重合度を x とすると、高分子 H の分子量は $192.0x + 18.0$ によって、

0.500mol の化合物 E と 0.500mol のエチレングリコールが縮重合反応し、

高分子 H が $\frac{x \cdot 96.2}{192.0x + 18.0} \text{ mol}$ 生成したことになる。

一方、重合度 x の高分子 H が 1mol 生成するとき、

$x \text{ mol}$ の化合物 E と $x \text{ mol}$ のエチレングリコールが縮重合反応する。

よって、

$$x : 1 = 0.500 : \frac{96.2}{192.0x + 18.0}$$

$$\therefore x = 45$$

よって、高分子 H の分子量は、 $192.0 \times 45 + 18.0 = 8658$ である。