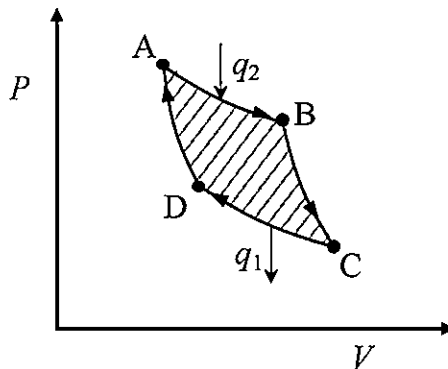


化学 正解・解答例

1

問1

(解答例)



(採点基準)

- ・ 状態 A~D が，解答例の位置関係を保って黒丸を使って図示されている。
- ・ 4つの過程が，解答例の方向の矢印を伴った線で示されている。
- ・ q_1 と q_2 が，解答例の方向および q_2 の終点，および q_1 の始点を伴った矢印を伴った線で示されている。
- ・ A~D で囲まれた領域が斜線で示されている。

問2

(解答例)

このカルノーサイクルの仕事 W は，放出する熱量 q_1 と，受け取る熱量 q_2 の差分に等しいので

$$W = q_2 - q_1 \quad \text{①式}$$

である。また，このカルノーサイクルの熱効率は

$$\gamma = W / q_2 \quad \text{②式}$$

で表せることから，①式の W を②式に代入すると

$$\gamma = (q_2 - q_1) / q_2 = 1 - q_1 / q_2$$

となる。

(採点基準)

- ・ W ， q_1 および q_2 に関する①式の関係が示されていること。
- ・ γ ， W および q_2 に関する②式の関係が示されていること。
- ・ γ ， q_1 および q_2 に関する上記の関係が示されていること。

化学 正解・解答例

(続き)

問3

(解答例)

この複合機関1サイクルの全仕事を W^* 、低温熱源に与えられた全熱量を Q^* とすると

$$W^* = W' - W$$

$$Q^* = Q_1' - Q_1$$

である。ここで各熱機関の仕事 W および W' は

$$W = Q_2 - Q_1$$

$$W' = Q_2' - Q_1' = Q_2 - Q_1'$$

であるから

$$W^* = (Q_2 - Q_1') - (Q_2 - Q_1) = Q_1 - Q_1' = -Q^*$$

となる。もしも $W^* > 0$ ならば、この複合機関は低温熱源から Q^* の熱量を得て、 W^* の仕事をする事になり、熱力学の第2法則に反する。

そのため常に $W^* \leq 0$ すなわち、 $Q^* \geq 0$ が成立つ。

$$Q^* = Q_1' - Q_1 \geq 0$$

であることから

$$Q_1' \geq Q_1$$

また、 $Q_2' = Q_2 > 0$ であるから

$$Q_1' / Q_2' \geq Q_1 / Q_2$$

可逆機関の熱効率を γ 、不可逆機関の熱効率を γ' とすると

$$\gamma = 1 - Q_1 / Q_2$$

$$\gamma' = 1 - Q_1' / Q_2'$$

であるので、

$$\gamma \geq \gamma'$$

が常に成立つ。

(採点基準)

- ・複合熱機関全体の仕事 W^* と、低温熱源が受け取る全体の熱量 Q^* 、および2つの熱機関の仕事 W および W' から、 $W^* = -Q^*$ であることが示されていること。
- ・ $W^* > 0$ の場合、熱力学の第2法則に反することが明示されていること。
- ・常に $Q^* \geq 0$ が成立つことが明示されていること。
- ・2つの熱機関の熱効率の計算から、常に $\gamma \geq \gamma'$ が成立つことが示されていること。

化学 正解・解答例

(続き)

問4

(解答例)

図の2つの熱機関が共に可逆機関であった場合、

$$\gamma \geq \gamma' \quad \text{および} \quad \gamma \leq \gamma'$$

が、ともに成り立つ。すなわち

$$\gamma = \gamma'$$

が成り立つ。

よって、決められた2つの温度の間で働く可逆機関の熱効率 は常に等しい。

(採点基準)

- ・ $\gamma \geq \gamma'$ および $\gamma \leq \gamma'$ が共に成り立つことが示されていること。
- ・ 上記から $\gamma = \gamma'$ が示されていること。

化学 正解・解答例

2

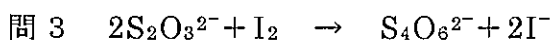
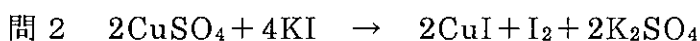
問1

(解答例)

当量点とは、化学量論的な量の滴定剤が加えられた理論上の点であり、終点とは反応が終了したと判断できる点のことである。

(採点基準)

言葉の意味が正しく述べられている。



問4

指示薬：デンプン

理由：

(解答例)

デンプンに結合したヨウ素の解離には時間がかかるため、濃度が高い状態でデンプンを加えると、当量点に達した後もヨウ素がデンプンと結合したまま残るおそれがあり、終点を正しく見極めることができなくなるため。

(採点基準)

終点の見極めが難しくなることと、その理由が記載されている。

問5

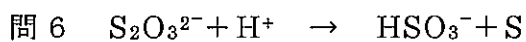
(解答例)

ヨウ化カリウムを加える量が当量よりも少なかった場合は、Cu(II)は完全に反応せず、ヨウ化カリウムの添加量に応じたヨウ素が生じ、Cu(II)が溶液中に残る。その状態で、ヨウ素をチオ硫酸イオンで還元すると、この反応で生じたヨウ化物イオンが、残っていたCu(II)と反応して新たにヨウ素を生じるため、終点が明確に確認できなくなると予測される。

(採点基準)

ヨウ化カリウムが不足している場合に生じると考えられる反応が記載されている。

化学 正解・解答例



問7

(解答例)

しばらく保管してあった精製水には二酸化炭素が溶解しており、水が酸性となっている。この水を使用すれば、チオ硫酸イオンの不均化が促進されてしまうため、使用前に、あらかじめ煮沸によって二酸化炭素を除いておく必要がある。

(採点基準)

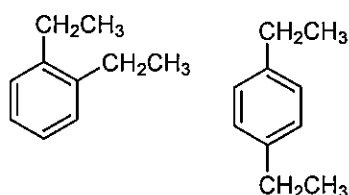
二酸化炭素が溶解により酸性となるため、事前に二酸化炭素を除く操作が必要であると記載されている。

化学 正解・解答例

3

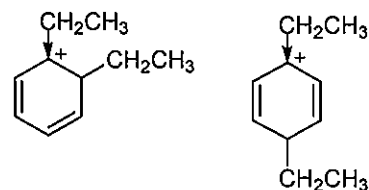
問 1

(1)



(解答例)

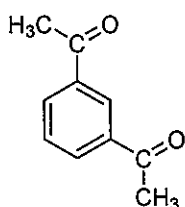
一つ目のエチル基が結合した後、さらに二つ目のエチル基が *o*-攻撃と *p*-攻撃をする時には、一つ目のエチル基が結合している炭素上にカルボカチオンが現れる共鳴寄与式（極限構造式）を書くことができる。アルキル基は電子供与性の置換基で、I-効果（誘起効果）によって生成したカチオンを安定化するため、*o*/*p*-体が優先的に生成する。



(採点基準)

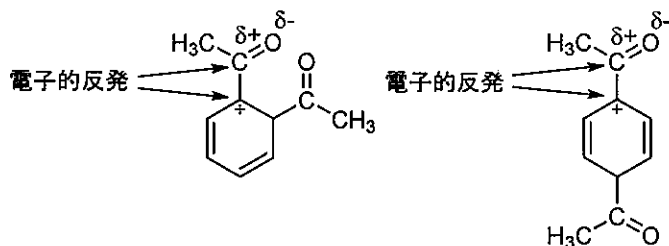
- ・ *o*/*p*-体の2つが示されている。
- ・ アルキル基が電子供与性置換基であることが述べられている。
- ・ *o*-攻撃と *p*-攻撃で生成する共鳴寄与式が安定化を受けることが述べられている。

(2)



(解答例)

二つ目のアセチル基の *o*-攻撃と *p*-攻撃の時には、一つ目のアセチル基が結合している炭素上にカルボカチオンが現れるカルボニル炭素の部分的正電荷とカルボカチオンとの間の電子的反発があるため、共鳴構造におけるカチオンの非局在化への寄与は小さい。その結果、二つ目のアセチル基の *o*-攻撃と *p*-攻撃が相対的に起こりにくくなり、結果的に *m*-体が優先的に生成する。



化学 正解・解答例

(採点基準)

- ・ *m*-体が示されている。
- ・ アセチル基が電子求引性置換基であることが述べられている。
- ・ *o*-攻撃と *p*-攻撃で生成する共鳴寄与式が不安定化することが述べられている。

(3)

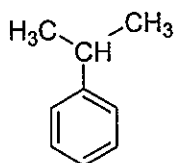
(解答例)

エチル基はアルキル基の電子供与性のため、活性化置換基である。そのため、芳香環の電子密度が上がって、求電子反応の反応性を上げるため、二つ目のエチル基が入りやすい。一方、アセチル基は電子求引性置換基であり、不活性化置換基である。したがって、芳香環の電子密度が下がり、求電子反応の反応性を下げるため、二つ目のアセチル基が入りにくくなる。

(採点基準)

- ・ エチル基が電子供与性で、活性化置換基であることが述べられている。
- ・ アセチル基が電子求引性で、不活性化置換基であることが述べられている。
- ・ アセチル基の場合、芳香環の電子密度が下がり二つ目のアセチル基が入りにくいことが示されている。

(4)



(解答例)

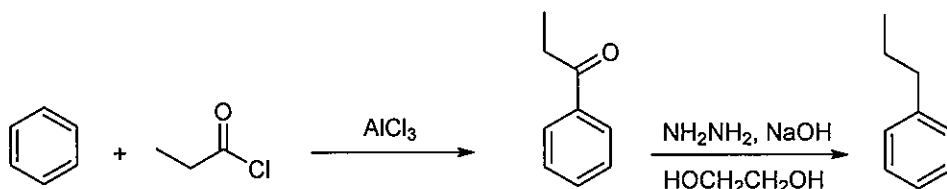
1-クロロプロパンから生成する中間体のカルボカチオンは第一級カチオンだが、ヒドライドイオン H^- が転位することで、より安定な第二級カチオンが生成する。このため、この第二級カチオンから生成するイソプロピルベンゼンが主生成物となる。

(採点基準)

- ・ 第一級カチオンから転位して、より安定な第二級カチオンが生成することが述べられている。
- ・ より安定な第二級カチオンから生成するイソプロピルベンゼンが主生成物であることが示されている。

化学 正解・解答例

(5)

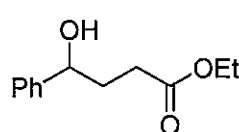


(採点基準)

- ・一置換体が得られやすいアシル化を第一段階目に行っている。
- ・第二段階目の還元反応は、クレメンゼン還元など他の方法を用いてもよい。

問2

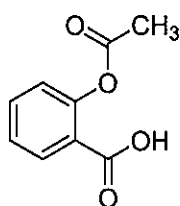
A



(理由)

NaBH_4 はケトンを還元できるが、エステルは還元できないため。

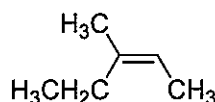
B



(理由)

酸性条件下、酸無水物はヒドロキシ基と反応してエステルを生成するが、カルボキシ基とは反応しないため。

C



(理由)

ザイツェフ則にしたがって三置換体が得られ、-Hと-Brがアンチに配置して脱離するため、メチル基がトランスの生成物が得られる。

(採点基準)

- ・分子中の各原子の結合状態や空間での並び方がわかるように書かれている。
- ・試薬の反応性や、位置および立体選択性について簡潔に説明されている。
- ・構造式については、炭素原子と水素原子を省略して結合線のみ記した略記法でも、省略せずに全て記した表記法でもよい。