

難関大化学／難関大化学Ⅰ



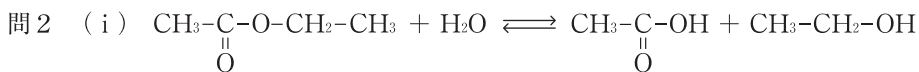
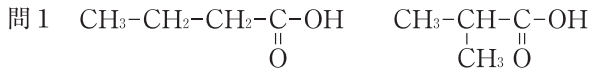
1 章 理論化学演習

問題

■ 演習

【1】

解答



(ii) 塩酸の水素イオンが触媒として働き、反応を促進するため。



問4 ア；ホールビペット イ；ビュレット

問5 加水分解を停止させるため。

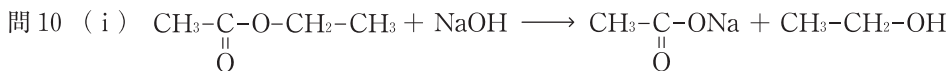
問6 (え)

問7 (i) 0.49mol/L (ii) 23.8mL

問8 (i) 酢酸； $2.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 酢酸エチル；0.47mol/L

(ii) $\bar{v} = 2.0 \times 10^{-3} \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ $k_2 = 4.2 \times 10^{-3}/\text{min}$

問9 (う), (え), (お)



(ii) $v = k_3 C_A C_B$

解説

問2 (ii) エステルの加水分解は、酸触媒または塩基を加えなければ進行しない。

問3 反応速度 v は $v = k_1 [\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]^n [\text{H}_2\text{O}]^m = k_1 C_A^n C_W^m$ となる。 $n=1$, C_W を一定とすると $k_2 = k_1 C_W^m$ において $v = k_2 C_A$ となる。

問5 加水分解反応は進行し続けるので、滴定操作の前に素早く反応を止める必要がある。通常、反応を止めるには「希釈する」、「冷却する」、「中和する」などの操作を行う。

問6 この中和滴定は、まず酸触媒として加えられた塩酸が中和され、その後に加水分解によって生じた酢酸が中和される二段階中和である。よって、中和点では塩化ナトリウムと酢酸ナトリウムの混合水溶液となっており、酢酸イオンの加水分解により水溶液は塩基性を示す。このため、フェノールフタレインが指示薬として適している。

問7 (i) 酢酸エチル(分子量 88.0)と塩酸の混合溶液の体積を 210mL(=10.0+200)とすると、酢酸エチルの濃度は

$$\frac{10.0 \times 0.900}{88.0} \times \frac{1000}{210} = 0.487 [\text{mol/L}]$$

※酢酸エチルは水に溶けないので均一溶液ではなく懸濁液となる。そのため、絶えず三角フラスコ内をかき混ぜていないと二層に分離してしまう。今回は混合溶液の体積を単純和で計算したが、一般に均一溶液になる場合は混合溶液の体積は元の溶液の体積の単純和とはならないことに留意したい。たとえば、水とメタノールの混合などがその好例である。

- (ii) 時間 0 分のとき、加水分解による酢酸の生成は起こっていないので、ここでは塩酸のみが中和される。よって、中和の量的関係は以下のとおりである。

$$0.500 \times 200 \times \frac{10.0}{210} \times 1 = 0.200 \times V_1 \times 1 \quad \therefore V_1 = 23.80 [\text{mL}]$$

- 問 8 (i) 時間 10 分, 20 分, 30 分では、塩酸と、加水分解によって生成した酢酸の両方が中和されている。塩酸は酸触媒であるから、時間に関係なく同じ量を含んでいる。よって、時間 10 分において、酢酸の中和に要した水酸化ナトリウムの量は

$$24.8 - 23.80 = 1.0 [\text{mL}]$$

よって、酢酸の濃度は

$$\frac{0.200 \times 1.0}{10.0} = 2.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

また、1mol の酢酸エチルが加水分解すると、1mol の酢酸を生じる。よって、酢酸エチルの濃度は、酢酸の濃度が増えた分だけ減少する。

$$0.487 - 2.0 \times 10^{-2} = 0.467 [\text{mol/L}]$$

- (ii) 酢酸エチルの分解反応速度は、単位時間あたりの酢酸エチルの濃度減少量で表される。時間 0 ～ 10 分における平均の反応速度を $\bar{v}$ [mol/(L・min)] とすると

$$\bar{v} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{-2.0 \times 10^{-2}}{10 - 0} = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})]$$

問 3 の B より、酢酸エチルの分解速度を表す反応速度式は $v = k_2 C_A$ である。平均の値で表せば以下の式となる。

$$\bar{v} = k_2 \bar{C}_A \quad (\bar{v}; \text{平均反応速度} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})], \bar{C}_A; \text{平均濃度} [\text{mol/L}])$$

時間 0 ～ 10 分における平均濃度は

$$\bar{C}_A = \frac{0.487 + 0.467}{2} = 0.477 [\text{mol/L}]$$

よって

$$2.0 \times 10^{-3} = k_2 \times 0.477 \quad \therefore k_2 = 4.19 \times 10^{-3} [/\text{min}]$$

- 問 10 (ii) 反応速度式を $v = k_3 C_A^a C_B^b$ (①) とする。水酸化ナトリウムの濃度だけを 2 倍にすると反応速度はもとの 2 倍になったので

$$2v = k_3 C_A^a (2C_B)^b \quad \dots\dots\dots \text{②}$$

また、水酸化ナトリウムの濃度と酢酸エチル濃度をそれぞれ 2 倍にすると、反応速度はもとの 4 倍になったので

$$4v = k_3 (2C_A)^a (2C_B)^b \quad \dots\dots\dots \text{③}$$

②式 / ①式、および③式 / ②式より

$$\begin{cases} 2 = 2^b \\ 2 = 2^a \end{cases} \quad \therefore a = 1, b = 1$$

【2】

解答

I 問1 $\frac{V}{22.4}$ [mol] 問2 $\frac{0.242}{22.4} V$ [mol] 問3 $\frac{0.032}{22.4} V$ [mol]

問4 1.8atm 問5 7.2%

II 問1 $x(1+2\alpha) \times 6.02 \times 10^{23}$ [個] 問2 $\frac{1+2\alpha}{2}$ [倍] 問3 $98H$ [Pa]

解説

I

問1 0°C , 1.0atm で, 気体 1mol の体積は 22.4L であるから, 気体 B の物質量 n_B [mol] は

$$n_B = \frac{V}{22.4} \text{ [mol]}$$

問2 隔壁を取り除いて十分に時間を置いた後では, 気体 B の液体 A への溶解による溶解平衡と, 液体 A の蒸発による気液平衡が成り立っている。気液平衡について考えると, 気体となった A は飽和蒸気圧に相当する分だけ存在しているので, 気体となった A (物質量 $n_{A(\text{気})}$ [mol] とする) について気体の状態方程式をつくる。このとき, 気相の体積が 21% 増加して $1.21V$ [L] となっていることを考慮すると

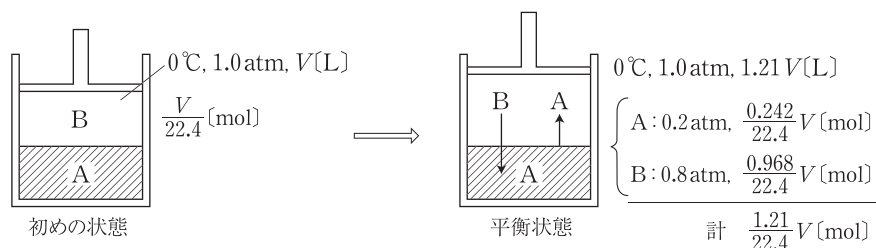
$$0.2 \times 1.21V = n_{A(\text{気})} \times 0.082 \times (273 + 0) \quad \therefore n_{A(\text{気})} = \frac{0.242}{22.4} V \text{ [mol]}$$

問3 平衡状態における気相の全圧は 1.0atm, 気体となった A の分圧は 0.2atm であるから, 気体 B の分圧は 0.8atm ($=1.0 - 0.2$) である。同温・同体積下において, 分圧比は物質量比に等しいので, 気体 A, B の物質量比は, 気体として存在する B を $n_{B(\text{気})}$ [mol] とすると

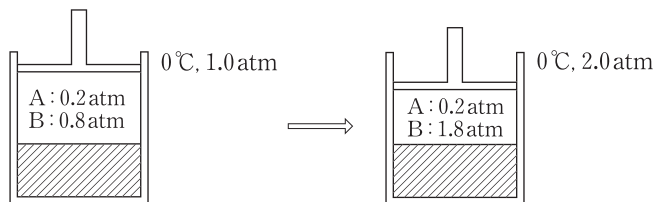
$$n_{A(\text{気})} : n_{B(\text{気})} = 0.2 : 0.8 \quad \therefore n_{B(\text{気})} = n_{A(\text{気})} \times \frac{0.8}{0.2} = \frac{0.242}{22.4} V \times \frac{0.8}{0.2} = \frac{0.968}{22.4} V \text{ [mol]}$$

よって, 液体 A に溶解している B の物質量 $n_{B(\text{液})}$ [mol] は

$$n_{B(\text{液})} = n_B - n_{B(\text{気})} = \frac{V}{22.4} - \frac{0.968}{22.4} V = \frac{0.032}{22.4} V \text{ [mol]}$$



問4 容器内の圧力を 2.0atm に上げて十分に時間をおくと, 気相と液相はともに新たな平衡状態となる。しかし, 温度が変わらなければ飽和蒸気圧は変わらないので, 気体として存在する A の分圧は 0.2atm である。全圧が 2.0atm であるから気体 B の分圧は, 1.8atm ($=2.0 - 0.2$) である。



問5 ヘンリーの法則が成り立つので、液体Aに溶解しているBの物質量は、Bの分圧に比例する。Bの分圧が0.8atm(全圧が1.0atm)のとき、Bの溶解量 $n_{B(\text{液})}$ は $\frac{0.032}{22.4}V[\text{mol}]$ であったから、Bの分圧が1.8atm(全圧が2.0atm)のときのBの溶解量 $n'_{B(\text{液})}$ は

$$n'_{B(\text{液})} = \frac{0.032}{22.4}V \times \frac{1.8}{0.8} = \frac{0.072}{22.4}V[\text{mol}]$$

よって、液体Aに溶けているBの割合は

$$\frac{\frac{0.072}{22.4}V}{\frac{V}{22.4}} \times 100 = 7.2[\%]$$

※厳密には、全圧1.0atmのときと全圧2.0atmのときを比べると、液体として存在するAの量は異なる(全圧2.0atmのとき、気相の体積は減少しているので、その分液体Aは若干増えている)。しかし、題意より、液体として存在するAの量はピストンを動かす前後で同じであったとみなすことができる。

II

問1 塩 AB_2 は水溶液中で次のように電離し、電離平衡となっている。電離度 α を用いると各溶質粒子の濃度は以下のとおりである。



電離平衡後 $x(1-\alpha)$ αx $2\alpha x$ [mol/L]

したがって、水溶液中の溶質の総濃度は、これらの和 $x(1+2\alpha)$ [mol/L]であり、1L中の溶質の粒子数は、アボガドロ数を用いて

$$x(1+2\alpha) \times 6.02 \times 10^{23} [\text{個}]$$

問2 塩CDは完全に電離するので、水溶液中の溶質の総濃度は $2y$ [mol/L]となる。実験1と実験2では同じ液面差となったことから、実験2の溶質の総濃度は、実験1のときと等しい。

$$2y = x(1+2\alpha) \quad \therefore y = \frac{1+2\alpha}{2}x$$

問3 高さ76.0cmの水銀柱に相当する圧力が1気圧($=1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)である。求める浸透圧を π [Pa]とすると

$$13.6 \times 76.0 : 1.013 \times 10^5 = 1.0 \times H : \pi \quad \therefore \pi = \frac{1.013 \times 10^5 \times H}{13.6 \times 76.0} = 98.00H[\text{Pa}]$$

【3】

解答

問1 57.2

問2 ア；赤褐色 イ；無色 ウ；可逆反応

$$\text{問3 } K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

問4 (c)

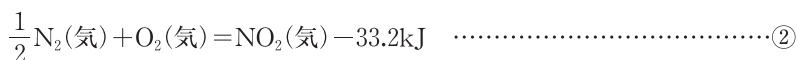
問5 NO_2 ; 0.200mol N_2O_4 ; 0.250mol N_2 ; 0.450mol

$$\text{問6 } 0.450 \left(1 - \frac{V_B}{V_A} \right)$$

問7 (b)

解説

問1 与えられた生成熱から，以下の熱化学方程式が立てられる。



①式－②式×2より



問4 問1よりこの反応は発熱反応である。よって，ルシャトリエの原理より，温度を上げると左向き(吸熱反応)に平衡が移動する。

問5 状態1における $[\text{N}_2\text{O}_4]$ を $x[\text{mol/L}]$ とすると

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{x}{(5.00 \times 10^{-2})^2} = 25.0 \quad \therefore x = 6.25 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

よって， NO_2 と N_2O_4 の物質量は

$$\text{NO}_2 : 5.00 \times 10^{-2} \times 4.00 = 0.200 [\text{mol}]$$

$$\text{N}_2\text{O}_4 : 6.25 \times 10^{-2} \times 4.00 = 0.250 [\text{mol}]$$

また，1回目と2回目の実験で，状態1においては同温・同圧・同体積であるから，両者の物質量は等しい。

$$\text{N}_2 : (\text{NO}_2 \text{の物質量}) + (\text{N}_2\text{O}_4 \text{の物質量}) = 0.200 + 0.250 = 0.450 [\text{mol}]$$

問6 気体定数を R とすると，気体の状態方程式より

$$1 \text{ 回目の状態 } 2 : P_2 V_A = 0.450 RT \quad \cdots \text{③}$$

$$2 \text{ 回目の状態 } 2 : P_2 V_B = (0.450 - y) RT \quad \cdots \text{④}$$

③式 / ④式より

$$\frac{P_2 V_A}{P_2 V_B} = \frac{0.450 RT}{(0.450 - y) RT} \quad \therefore y = 0.450 \left(1 - \frac{V_B}{V_A} \right)$$

問7 平衡定数は，温度が変わらない限り一定である。

添削課題

解答

問 1 (a) ; (オ) (b) ; (ア)

問 2 (A) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

(B) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

(C) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

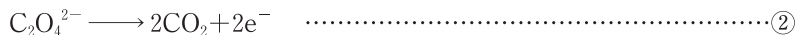
問 3 $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Cl}^- + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

問 4 $1.2 \times 10^{-3} \text{mol}$

問 5 48mg/L

解説

問 2 (C) (A), (B)のイオン反応式(電子 e^- を含む)より



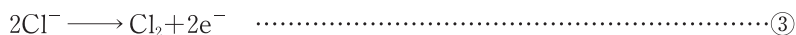
①式 $\times 2 +$ ②式 $\times 5$ より



両辺に 2K^+ , 10Na^+ , 8SO_4^{2-} を加えると化学反応式ができる。



問 3 塩化物イオン Cl^- は酸化剤と反応して塩素 Cl_2 を生成する。 Cl^- の還元剤としてののはたらしめを表すイオン反応式(電子 e^- を含む)は



①式 $\times 2 +$ ③式 $\times 5$ より



※ 過マンガン酸カリウムを酸化剤として利用する場合、水溶液を硫酸酸性にすることが多い。

硫酸の代わりに塩酸を用いることができないのは、上記の理由からである。

問 4 河川水 20mL 中の有機物と反応した $5.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 過マンガン酸カリウム水溶液の量は、実験 2 と実験 3 の結果より

$$6.0 - 1.2 = 4.8 [\text{mL}]$$

したがって、河川水 1L 中の有機物と反応する過マンガン酸カリウムの物質量は

$$5.00 \times 10^{-3} \times \frac{4.8}{1000} \times \frac{1000}{20} = 1.2 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

問 5 COD を求めるときは、4mol の過マンガン酸カリウムにつき、5mol の O_2 (分子量 32) に換算し、これを河川水 1L あたりの質量 [mg] で表す。問 4 より

$$1.2 \times 10^{-3} \times \frac{5}{4} \times 32 \times 1000 = 48 [\text{mg/L}]$$

2章 無機化学演習

問題

■ 演習

【1】

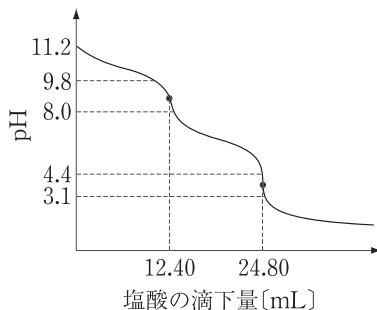
解答

問1 ホールピペット

問2 $6.20 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

問3 赤色から無色

問4



問5 Bの化学式；KBr Bの水溶液の濃度； $6.72 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

問6 $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \longrightarrow \text{AgBr}$

問7 Fe^{3+} と SCN^- とで赤色の錯イオンを生成するため。(26字)

解説

問1 20.0mLの溶液を正確にはかり取るには、20.0mL用のホールピペットを用いる。

問2 炭酸ナトリウムは2価の塩基としてはたらき、炭酸ナトリウム水溶液に塩酸を加えると、次のように2段階で中和反応が起こる。



(1)の中和によって生成した NaHCO_3 は塩基性なので、フェノールフタレインを指示薬として中和滴定を行うと(1)の中和点(第1中和点)を知ることができる(赤色→無色)。また(2)の中和反応後は CO_2 のために溶液は酸性となっている。そのため、メチルオレンジを指示薬として用いると、(2)の中和点(第2中和点)を知ることができる(黄色→赤色)。

実験1では、ビュレットの目盛りは、塩酸滴下前において2.31mL、第2中和点に達したときに27.11mLであったので、上に示した中和反応(1)および(2)がすべて終わるまでに要した塩酸は

$$27.11 - 2.31 = 24.80 \text{ [mL]}$$

(1)および(2)の中和がすべて完了するまでに要するHClの物質量は、 Na_2CO_3 の物質量の2倍であるから、炭酸ナトリウム水溶液の濃度を $x \text{ [mol/L]}$ とおくと、次の式が得られる。

$$x \times \frac{20.0}{1000} \times 2 = 0.100 \times \frac{24.80}{1000} \times 1$$

$$\therefore x = 6.20 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

問3 フェノールフタレインは、pH8.0～9.8で変色し、塩基性側で赤色、酸性側で無色となる。

ゆえに Na_2CO_3 水溶液に HCl を滴下していくと、第1中和点で赤色から無色に変色する。

問4 以下の点に注意して滴定曲線を描けばよい。

① HCl 滴下前(滴下量 0mL)の pH は 11.2 である。

② 第2中和点までに要する塩酸の体積は 24.80mL である。

第2中和点での pH は、メチルオレンジの変色域(3.1～4.4)の範囲内にある。

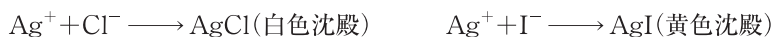
③ 第1中和点までに要する塩酸の体積は 12.40mL である。

第1段目、第2段目の中和に要する塩酸の体積は等しい。②より、第1中和点までに要する HCl の体積は、その半分の 12.40mL である。第1中和点での pH は、フェノールフタレインの変色域(8.0～9.8)の範囲内にある。

問5～問7 水溶液 B に含まれているハロゲン化物イオンと銀イオンとで淡黄色沈殿 C を生成したので、B に含まれているイオンは臭化物イオン Br^- であることがわかる。



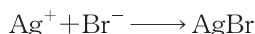
なお、その他のハロゲン化銀については次のとおりである。



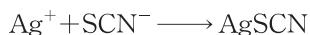
※フッ化銀 AgF は沈殿しない(水に溶ける)。

実験2の沈殿滴定の手順に沿って、反応および量的関係を追っていく。

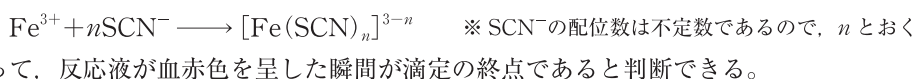
①臭化カリウム KBr 水溶液に硝酸銀 AgNO_3 水溶液を加えると、臭化銀 AgBr の淡黄色沈殿を生じる。硝酸銀水溶液は過剰に加えているため、未反応の硝酸銀が存在する。



②指示薬として鉄イオン(Ⅲ) Fe^{3+} を加え、チオシアン酸カリウム KSCN 水溶液を加えると、まずは未反応の硝酸銀と反応してチオシアン酸銀 AgSCN の白色沈殿を生じる。



未反応の硝酸銀がすべて沈殿生成に使われると、その直後に鉄イオン(Ⅲ)と反応して血赤色を呈する錯イオン $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ を形成する。



③量的関係は以下のとおりであり、これを用いて Br^- (KBr) の濃度を求めることができる。

$$(\text{Ag}^+ \text{ の物質質量}) = (\text{Br}^- \text{ の物質質量}) + (\text{SCN}^- \text{ の物質質量})$$

$$(\text{AgNO}_3 \text{ の物質質量}) = (\text{KBr の物質質量}) + (\text{KSCN の物質質量}) \quad \cdots \cdots (3)$$

臭化カリウム水溶液のモル濃度を y [mol/L] とし、各物質質量を求めると

$$(\text{AgNO}_3 \text{ の物質質量}) = 0.100 \times \frac{40.0}{1000} \text{ [mol]}$$

$$(\text{KBr の物質質量}) = y \times \frac{50.0}{1000} \text{ [mol]}$$

$$(\text{KSCN の物質質量}) = 0.100 \times \frac{6.40}{1000} \text{ [mol]}$$

これらを(3)式に代入して計算すると

$$y = 6.72 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

【2】

解答

- I 問1 あ；大きく い；高い う；強
 問2 接している原子数 カルシウム；12 マグネシウム；12
 単位格子中の原子数 カルシウム；4 マグネシウム；2
 問3 常温で水とほとんど反応しない。
 問4 $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
 問5 塩化カルシウム水溶液は中性であるため水溶液中の炭酸イオンの濃度は小さくなり炭酸カルシウムは生じない。(50字)
 問6 二酸化硫黄の質量； $3.3 \times 10^{-2} \text{g}$ 硫酸イオン濃度； $5.1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$
 問7 (1) $1.2 \times 10^{-10} \text{mol}^2/\text{L}^2$ (2) 1.9×10^{-5}
 II 問1 ア；ホールビペット イ；ビュレット ウ；白色 エ；赤褐色
 問2 オ； 1.0×10^{-4} カ； 2.0×10^{-3}
 問3 $9.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$

解説

- I
 問2 体心立方格子，面心立方格子，六方最密構造の配位数(1つの原子に接する原子数)，単位格子あたりの原子数は以下のとおりである。

	体心立方格子	面心立方格子	六方最密構造
配位数	8	12	12
単位格子あたりの原子数	2	4	2

- 問3 マグネシウムとアルカリ土類金属の性質の違いは，マグネシウムのイオン化傾向が比較的小さいことによるところが大きい。マグネシウムが常温で水とほとんど反応しないのはそのためである。他にも，「水酸化物が弱塩基性を示す」，「硫酸塩が水に可溶」，「炎色反応を示さない」なども解として正しい。
 問4 沈殿が消えるのは難溶性の炭酸カルシウムが反応して，水溶性の炭酸水素カルシウムが生成するためである。
 問5 炭酸(二酸化炭素＋水)は弱酸であり，中性の水溶液中では炭酸イオンの濃度は小さい。塩基性下では水素イオンが消費されて以下の平衡が右に傾くため，炭酸イオンの濃度が高くなり沈殿が生じる。



- 問6 1molの SO_2 (分子量 64.1)から1molの BaSO_4 (式量 233.4)が生成するので， SO_2 の質量は

$$\frac{0.12}{233.4} \times 64.1 = 3.29 \times 10^{-2} \text{ [g]}$$

また， SO_4^{2-} のモル濃度は

$$\frac{0.12}{233.4} \times \frac{1000}{100} = 5.14 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

問7 (1) BaSO_4 は $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ だけ溶解し、同濃度の Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} を生じているので、溶解度積 K_{SP} は

$$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.1 \times 10^{-5})^2 = 1.21 \times 10^{-10} \text{ [mol}^2/\text{L}^2\text{]}$$

(2) 水溶液中の $[\text{Ba}^{2+}]$ は

$$\left(0.010 \times \frac{100}{1000} - \frac{0.12}{233.4}\right) \times \frac{1000}{100+100} = 2.42 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

よって、水溶液中の $[\text{SO}_4^{2-}]$ は

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{SP}}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{1.21 \times 10^{-10}}{2.42 \times 10^{-3}} = 5.00 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$$

水溶液中の SO_4^{2-} (式量 96.1) の質量は

$$5.00 \times 10^{-8} \times \frac{100+100}{1000} \times 96.1 \text{ [g]} \cdots \cdots \cdots \textcircled{1}$$

一方、沈殿した SO_4^{2-} の質量は

$$\frac{0.12}{233.4} \times 96.1 \text{ [g]} \cdots \cdots \cdots \textcircled{2}$$

①式 / ②式を計算すると

$$(\text{質量比}) = 1.94 \times 10^{-5}$$

II

問1 一定量の液体を正確にはかり取るには、ホールビペット(計量器具)を用いる。試薬を滴下するときはビュレットを用いる。 Cl^- を含む水溶液に少量の CrO_4^{2-} を加え、これに Ag^+ を滴下していくと次のようになる。

- ① $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ [mol}^2/\text{L}^2\text{]}$ (25℃) を超えるまで沈殿は生成しない。
- ② さらに Ag^+ を滴下し、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ [mol}^2/\text{L}^2\text{]}$ を超えた瞬間に AgCl の白色沈殿が生成しはじめる。 CrO_4^{2-} の量はわずかなので、このときはまだ Ag_2CrO_4 の赤褐色沈殿は生成していない。
- ③ さらに Ag^+ を滴下すると AgCl の沈殿が増加していき、 Cl^- がほぼ完全になると Ag_2CrO_4 の沈殿が生成しはじめる。
- ④ Ag_2CrO_4 の沈殿が生成しはじめたときまでに加えた硝酸銀水溶液の量から塩化物イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ を求めることができる。

問2 滴定の終点は、 Ag_2CrO_4 の沈殿が生成しはじめるときである。したがって、そのとき、次の関係が成り立っている。

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ [mol}^3/\text{L}^3\text{]} \text{ (25℃)}$$

また、 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$ なので、このときの $[\text{Ag}^+]$ は次のように求められる。

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-12}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-4}}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

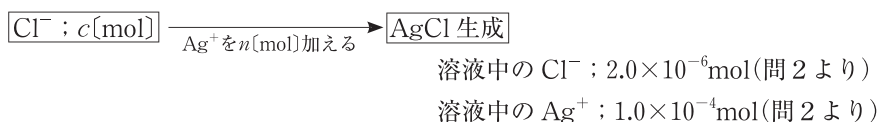
このとき、 AgCl も沈殿しているので、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ [mol}^2/\text{L}^2\text{]}$ が成り立っている。よって、 $[\text{Cl}^-]$ は次のように求められる。

$$[\text{Cl}^-] = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$$

滴定をはじめる前の塩化物イオン濃度は $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ であったので、滴定終了後に残っている塩化物イオン濃度の割合は次のように求められる。

$$\frac{2.0 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-1}} \times 100 = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [\%]}$$

問3 塩化物イオン濃度 $c \text{ [mol/L]}$ の溶液 1 L に対し、滴定の終点までに硝酸銀(銀イオン)を $n \text{ [mol]}$ 加えた場合を考えてみる(この際は、問題文にも示されているように滴定による溶液の体積は不変で、滴定後も溶液の体積は 1 L であるとする)。



これより、以下の関係が成り立つ。

$$(\text{AgClの生成に使われたAg}^+) = (\text{加えたAg}^+) - (\text{溶液中のAg}^+) = n - 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

$$(\text{AgClの生成に使われたCl}^-) = (\text{AgClの生成に使われたAg}^+) = n - 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

$$\begin{aligned} \therefore (\text{Cl}^- \text{の全物質質量 } c) &= (\text{AgClの生成に使われたCl}^-) + (\text{溶液中のCl}^-) \\ &= (n - 1.0 \times 10^{-4}) + 2.0 \times 10^{-6} \text{ [mol]} \end{aligned}$$

ところで、この沈殿滴定においては、 Cl^- の物質量が、加えた Ag^+ の物質量に等しいとみなし、これを測定値としている。この測定値が、実際に存在した Cl^- の物質量とどれだけの誤差があるのかを計算してみると

$$(\text{滴定によって得られたCl}^- \text{の物質質量 [測定値]}) = (\text{加えたAg}^+) = n \text{ [mol]}$$

$$\begin{aligned} (\text{実際に存在したCl}^- \text{の物質質量 } c) &= (\text{Cl}^- \text{の全物質質量 } c) \\ &= (n - 1.0 \times 10^{-4}) + 2.0 \times 10^{-6} \text{ [mol]} \end{aligned}$$

$$\therefore (\text{誤差}) = n - \{(n - 1.0 \times 10^{-4}) + 2.0 \times 10^{-6}\} = 9.8 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

これは溶液 1 L について得られた物質質量であるから、この値はモル濃度の値でもある。よって、求める濃度は $9.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ となる。

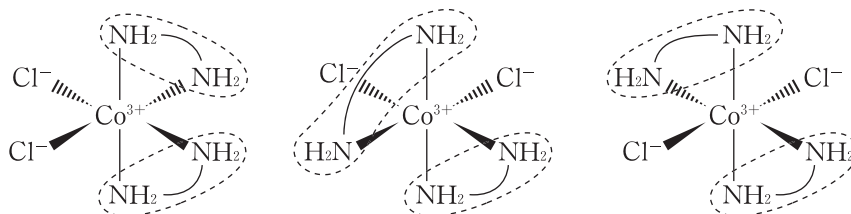
これまでの考察により、滴定によって得られる測定値が、実際の値と比べても大した誤差はなく、加えた Ag^+ の物質量から Cl^- の物質量(濃度)を求めることが正当であることを証明できた。ただしこれは、 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$ の場合であり、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$ がこの濃度よりも過大あるいは過小の場合は成り立たないので、滴定前に加えるクロム酸イオンの濃度には注意が必要である。

【3】

解答

- (a) 問1 ア・イ Ag^+ , Cl^- (順不同)
 問2 ウ ; 1.7×10^{-10} エ ; 1.7×10^{-9}
 問3 PbSO_4
 問4 $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$
 (b) 問5 オ ; 5.0×10^{-21} カ ; 1.0×10^{-15}
 問6 キ ; 1 ク ; 2
 問7 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Co}^{2+} + 4\text{Cl}^- + 4\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 $\longrightarrow 2[\text{CoCl}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^+ + \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$

問8



解説

(a)

問1 塩化銀の飽和溶液では、次の溶解平衡が成り立っている。



化学平衡の法則より

$$K(\text{AgCl}) = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(\text{固})]} \quad [\text{mol/L}]$$

$[\text{AgCl}(\text{固})]$ を一定とみなし、 $K(\text{AgCl})$ と $[\text{AgCl}(\text{固})]$ の積を新たな平衡定数 $K_s(\text{AgCl})$ と定義する。これを塩化銀の溶解度積という。

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

問2 AgCl は、水溶液 10mL に対して最大 $1.3 \times 10^{-7} \text{mol}$ 溶けるので

$$\begin{aligned} K_s(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \left(\frac{1.3 \times 10^{-7}}{10 \times 10^{-3}} \right) \times \left(\frac{1.3 \times 10^{-7}}{10 \times 10^{-3}} \right) = (1.3 \times 10^{-5}) \times (1.3 \times 10^{-5}) \\ &= 1.69 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2] \end{aligned}$$

AgCl 飽和溶液に加えた AgNO_3 は Ag^+ と NO_3^- に完全電離する。 $[\text{NO}_3^-] = 0.10$ [mol/L] とするので、 $[\text{Ag}^+] \doteq [\text{NO}_3^-] = 0.10$ [mol/L] である (AgCl の沈殿の生成に使われた $[\text{Ag}^+]$ は 0.1mol/L に比べて極小であるため)。溶液中では AgCl の溶解平衡が成立しているので

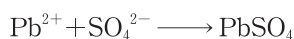
$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.69 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.69 \times 10^{-9} \quad [\text{mol/L}]$$

問3 それぞれ 0.10mol/L の Ag^+ と Pb^{2+} を含む水溶液に、1.0mol/L の KCl 水溶液を加えると AgCl , PbCl_2 の沈殿が生成する (沈殿 A)。

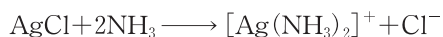


A を取り出し、水を加えて 90℃ に加熱すると PbCl_2 が溶解するが、 AgCl は溶解しない (沈

殿 B)。この上澄み液に硫酸を加えると PbSO_4 の白色沈殿を生じる(沈殿 C)。



問 4 AgCl の白色沈殿に過剰のアンモニア水を加えると、錯イオンを形成し、沈殿が溶解する。



(b)

問 5 Ag_2S や CoS が沈殿しているとき、以下の溶解度積を満たす。

$$K_S(\text{Ag}_2\text{S}) = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = 5.0 \times 10^{-51} [\text{mol}^3/\text{L}^3]$$

$$K_S(\text{CoS}) = [\text{Co}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 5.0 \times 10^{-22} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

0.10mol/L の Ag^+ と Co^{2+} を含む水溶液に硫化水素を吹き込んだ場合、先に沈殿するのは Ag_2S である。これは、以下の計算により、沈殿生成に必要な $[\text{S}^{2-}]$ がより少ないためである。

$$\text{Ag}_2\text{S} \text{ の場合} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K_S(\text{Ag}_2\text{S})}{[\text{Ag}]^2} = \frac{5.0 \times 10^{-51}}{0.10^2} = 5.0 \times 10^{-49} [\text{mol/L}]$$

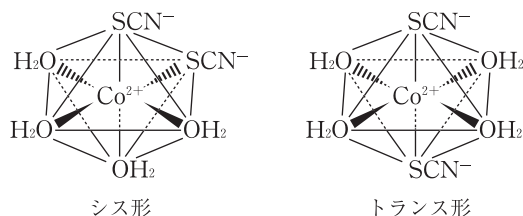
$$\text{CoS} \text{ の場合} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{K_S(\text{CoS})}{[\text{Co}^{2+}]} = \frac{5.0 \times 10^{-22}}{0.10} = 5.0 \times 10^{-21} [\text{mol/L}]$$

CoS が沈殿しはじめるときの $[\text{S}^{2-}]$ は、上記の計算より、 $5.0 \times 10^{-21} \text{mol/L}$ である。このとき、すでに Ag_2S も沈殿しているから、 Ag_2S も溶解平衡に達している。よって

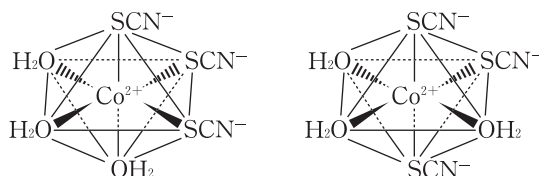
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_S(\text{Ag}_2\text{S})}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{5.0 \times 10^{-51}}{5.0 \times 10^{-21}}} = 1.0 \times 10^{-15} [\text{mol/L}]$$

この結果から、 CoS が沈殿しはじめた時点で、 Ag^+ は $1.0 \times 10^{-15} \text{mol/L}$ しか残ってなく(初濃度は 0.10mol/L であった)、ほとんどが沈殿生成に使われたことがわかる。これを利用して、両イオンを定量的に分離できることがわかる(Ag^+ は沈殿(Ag_2S)、 Co^{2+} はろ液)。

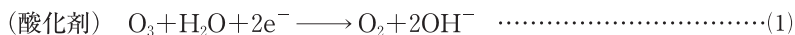
問 6 Co^{2+} に KSCN 水溶液を加えると、 SCN^- が配位結合した錯イオンが生成する。 Co^{2+} の錯イオンは、配位数 6 の正八面体型をとる ($[\text{Co}(\text{SCN})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{+(2-n)}$)。 SCN^- が 1 つ配位した $[\text{Co}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ の立体異性体は 1 種類であり、2 つ配位した $[\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ の立体異性体は次の 2 種類が考えられる(互いにシス-トランス異性の関係)。



同様に、3 つ配位した $[\text{Co}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ の立体異性体も次の 2 種類が考えられる。



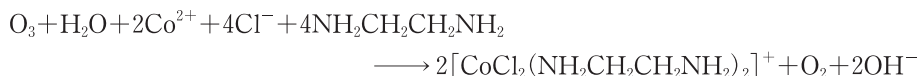
問7 オゾンが酸化剤として反応し、 Co^{2+} が Co^{3+} に酸化される。



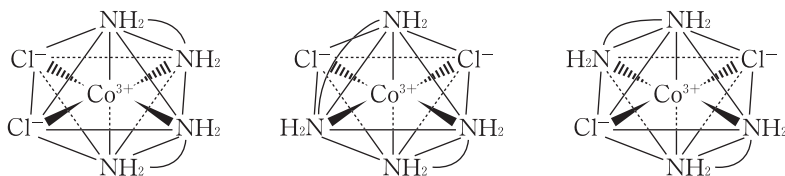
(1)式 + (2)式 $\times 2$ より



さらに、 Co^{3+} 1つにつき、 Cl^- とエチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ が2つずつ配位結合するので



問8 エチレンジアミンを配位子とすると、キレート錯体となり、3種類の立体異性体ができる。



《参考》(a)問2 **Ⅰ** の計算について

AgNO_3 は Ag^+ と NO_3^- に完全電離するので、加えた $[\text{Ag}^+]$ は、 $[\text{NO}_3^-]$ に等しく 0.10mol/L である。 AgNO_3 を加える前(塩化銀の飽和溶液)の $[\text{Ag}^+]$ は $1.3 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ であったから、 AgNO_3 を加えた直後の $[\text{Ag}^+]$ は $(0.10 + 1.3 \times 10^{-5})\text{mol/L}$ である。一方、 AgNO_3 を加えた直後の $[\text{Cl}^-]$ は、 AgNO_3 を加える前(塩化銀の飽和溶液)の $[\text{Cl}^-]$ と同じで $1.3 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ である。実際には、 AgNO_3 を加えることで新たに AgCl の沈殿を生じる。この沈殿生成に使われた $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ を $x(\text{mol/L})$ とすると、以下の溶解度積が成り立つ。

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= (0.10 + 1.3 \times 10^{-5} - x)(1.3 \times 10^{-5} - x) = 1.69 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2] \\ &(\because 0 < x < 1.3 \times 10^{-5}) \end{aligned}$$

$$y = [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} - x \quad (\because 0 < y < 1.3 \times 10^{-5}) \text{ とおくと}$$

$$(0.10 + y)y = 1.69 \times 10^{-10}$$

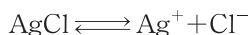
y は 0.10 と比べて極小であるから、 $0.10 + y \div 0.10$ と近似できる。

$$0.10y \div 1.69 \times 10^{-10}$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = y \div 1.69 \times 10^{-9} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore x = 1.3 \times 10^{-5} - y = 1.3 \times 10^{-5} - 1.69 \times 10^{-9} = 1.299831 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

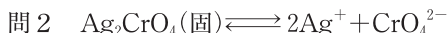
つまり、 AgNO_3 を 0.10mol/L 加えることで AgCl は新たに $1.299 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 沈殿したのである。これは、 AgCl 飽和水溶液に AgNO_3 を加えると、共通イオン効果によって、 AgCl の溶解平衡が左へ移動し、 AgCl の溶解度が小さくなる、と説明することができる。



添削課題

解答

問1 (c)



問3 塩基性の場合に生成する物質： Ag_2O

アンモニアが存在する場合に生じる錯イオン： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

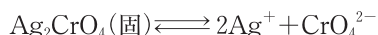
問4 $1.25 \times 10^{-2} \text{mol/L}$

問5 $[\text{Ag}^+] ; 1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ $[\text{Cl}^-] ; 2.00 \times 10^{-6} \text{mol/L}$

解説

問1 常温では水に難溶であるが、加熱すると溶解度がかなり大きくなる塩化物は PbCl_2 である。

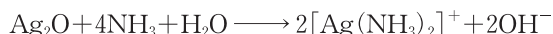
問2 クロム酸銀の溶解平衡は



問3 銀イオンに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、褐色の Ag_2O が沈殿する。



少量のアンモニア水を加える場合も、上記のように褐色の Ag_2O が沈殿する。さらに、過剰のアンモニア水を加えると、沈殿が溶けて錯イオンが生成する。



問4 沈殿滴定では、はじめに AgCl の白色沈殿が生成し、その後赤褐色の Ag_2CrO_4 が沈殿し始めたときを終点とする。そのとき、 Cl^- はすべて沈殿したとみなす。そのため、(溶液中の Cl^- の物質質量) = (加えた Ag^+ の物質質量) の関係が成立する。 $[\text{Cl}^-]$ を $x[\text{mol/L}]$ とすると

$$x \times \frac{20.0}{1000} = 1.00 \times 10^{-2} \times \frac{25.0}{1000}$$

$$\therefore x = 1.25 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

問5 Ag_2CrO_4 の赤褐色沈殿が生成し始めたとき、 Ag_2CrO_4 の溶解平衡が成り立っている。

このとき、すでに AgCl の白色沈殿も生じているから、 AgCl の溶解平衡も成り立っている。よって、以下の式を満たす。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.00 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2] \quad \cdots \cdots \text{①}$$

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-12} [\text{mol}^3/\text{L}^3] \quad \cdots \cdots \text{②}$$

$[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.00 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$ であるから、これを②式に代入すると

$$[\text{Ag}^+]^2 \times (1.00 \times 10^{-4}) = 1.00 \times 10^{-12} [\text{mol}^3/\text{L}^3]$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 1.00 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$$

これを①に代入すると

$$(1.00 \times 10^{-4}) \times [\text{Cl}^-] = 2.00 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = 2.00 \times 10^{-6} [\text{mol/L}]$$

つまり $[\text{Cl}^-]$ は、 $1.25 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ (滴下前) から $2.00 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ (滴下後) になるので、滴下前に存在していた Cl^- のほぼ全量が AgCl の沈殿生成に使われたことがわかる。

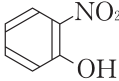
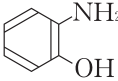
3章 有機化学演習

問題

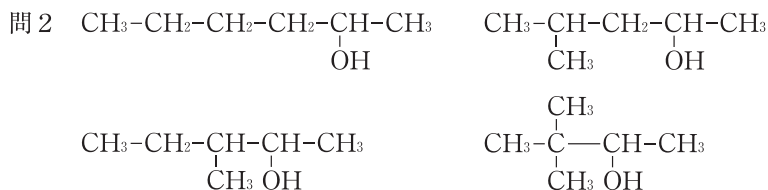
■ 演習

【1】

解答

- I A ; , (ニ) B ; $\text{CH}_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{COOH}$, (ハ) C ; , (ヘ)
- F ; $\text{CH}_3-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}_3$, (イ) G ; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$, (ヌ)
- H ; $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, (チ)

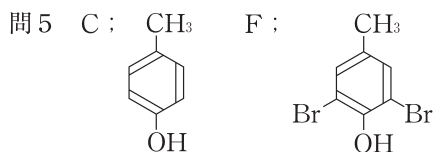
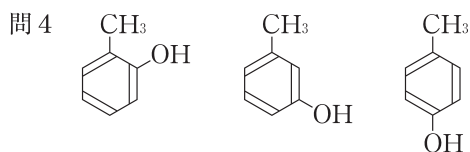
- II 問1 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$



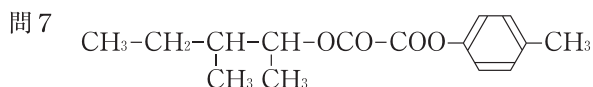
反応の名称；ヨードホルム反応

分子式； CHI_3

- 問3 B ; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ E ; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$



- 問6 D ; $\text{HOOC}-\text{COOH}$ G ; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- D から G への変化； $(\text{COOH})_2 + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow (\text{COOCH}_2\text{CH}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



解説

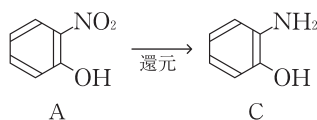
I

付記事項より，次のことがわかる。

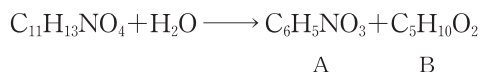
- (1) A(分子式 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$)は，フェノール性ヒドロキシ基をもつと考えられる。

- (2) B は不斉炭素原子とカルボキシ基をもつと考えられる。
 (3) C (分子式 C_6H_7NO) は、アミノ基とフェノール性ヒドロキシ基をオルト位にもつ芳香族化合物であると考えられる。
 (4) F (分子式 $C_7H_{14}O_2$) はエステルであると考えられる。
 (5) H は CH_3CO- または $CH_3CH(OH)-$ の部分構造をもつと考えられる。

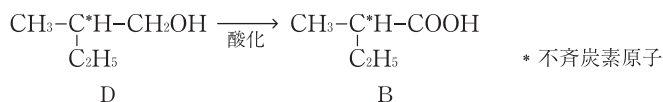
A を還元すると C を生じること、および(1)、(3)より、A は C のアミノ基をニトロ基に換えたものであると考えられる。



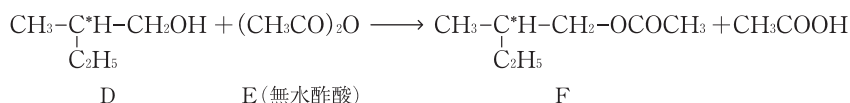
分子式 $C_{11}H_{13}NO_4$ の化合物の加水分解は以下のように表される。



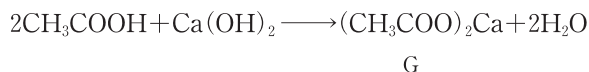
(2)より、B は不斉炭素原子をもつカルボン酸であるから以下のように構造が決定できる。また、D を酸化すると B になることから、アルコール D の構造式も決まる。



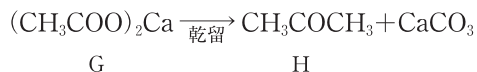
化合物 E は分子式 $C_4H_6O_3$ であるので、無水酢酸であると考えられる。アルコール D と E (無水酢酸) を反応させると F が得られたこと、および(4)より、アルコール D と E の反応は次のように表される。



無水酢酸は温水中では酢酸に変化し、水酸化カルシウムと反応して酢酸カルシウム (G) を生じる (G が $C_4H_6O_4Ca$ であることに矛盾しない)。



さらに、酢酸カルシウムを乾留するとアセトン (H) を生じる (アセトンは CH_3CO- の部分構造をもつので、(5)に矛盾しない)。



II

問 1 元素分析値より

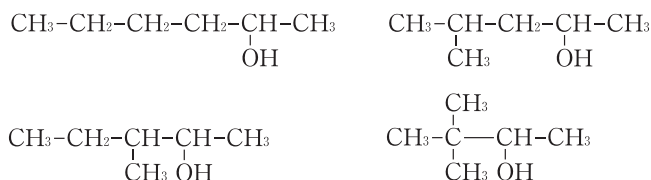
$$C : H : O = \frac{70.6}{12.0} : \frac{13.7}{1.0} : \frac{15.7}{16.0} \div 6 : 14 : 1$$

よって、化合物 B の組成式は $C_6H_{14}O$ である。

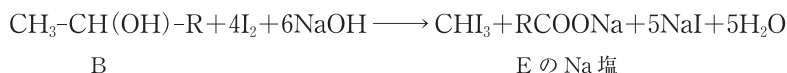
ところで、化合物 A ($C_{15}H_{20}O_4$) のけん化により、B と化合物 C (分子式 C_7H_8O) の塩と化合物 D (2 価カルボン酸) の塩を生成していることから、B に含まれる炭素原子の数は 6 以下

である。したがって、B の分子式は $C_6H_{14}O$ であるとわかる。

問2 実験2より、B はヨードホルム反応を示すが(析出する黄色の結晶は、ヨードホルム CHI_3 である)、エステルの加水分解により生成するので、 $CH_3-CH(OH)-$ の部分構造をもつアルコールである(ケトンではない)。分子式 $C_6H_{14}O$ でこの部分構造をもつものとしては、以下の4種類が考えられる。



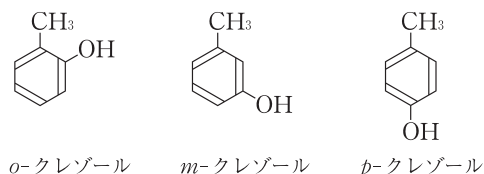
問3 B の構造を $CH_3-CH(OH)-R$ とすると、これに $NaOH$ 水溶液とヨウ素を加えてあたためると、次のようにヨードホルム反応が起こる。



B の構造は、問2で挙げた4つのうちのいずれかであるが、E には不斉炭素原子が含まれる(つまり、R には不斉炭素原子が含まれる)ので、E と B は以下のように決定できる。

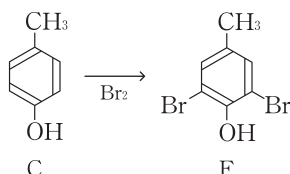


問4 実験1より、C は、A のけん化によって生成する水溶性の物質に CO_2 を吹き込むと生成する物質である。また実験4より、C は、フェノール性ヒドロキシ基をもつ。さらに分子式が C_7H_8O である。したがってC は、クレゾールであり、オルト、メタ、パラの3種類の位置異性体が考えられる。



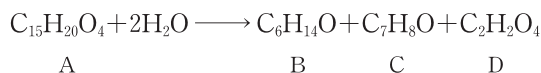
問5 実験5より、C の水素原子2個が臭素原子2個と置き換わると、対称な分子構造をもつ化合物が生成することから、C 自身も対称な分子構造をもつ p -クレゾールである。

フェノール性の $-OH$ をもつベンゼン環の水素原子は非常に置換反応を受けやすく、 o 、および p -の位置が置換されやすい。メチル基を置換基としてもつベンゼン環も o 、および p -の位置が置換されやすいが、ヒドロキシ基の方が、はるかにその傾向が大きい。そのため、 p -クレゾールに臭素を反応させると、次のように置換反応が起こる。



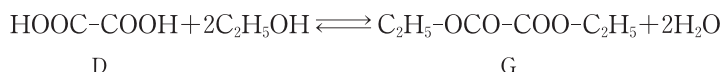
問6 エステル結合を2つもつ A ($C_{15}H_{20}O_4$) のけん化によって B、C のナトリウム塩、D のナトリウム塩が生成すると考えられるので、A の酸触媒による加水分解を化学反応式で表わす

と次のようになり、Dの分子式は $C_2H_2O_4$ とわかる。

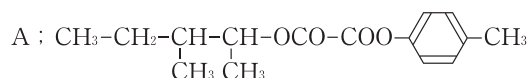


Dは2価カルボン酸なので、シュウ酸 $(COOH)_2$ であるとわかる。

Dに、濃硫酸触媒のもと、エタノールを反応させると、次のようにエステル結合を2つもつ分子式 $C_6H_{10}O_4$ の化合物Gが生成する。

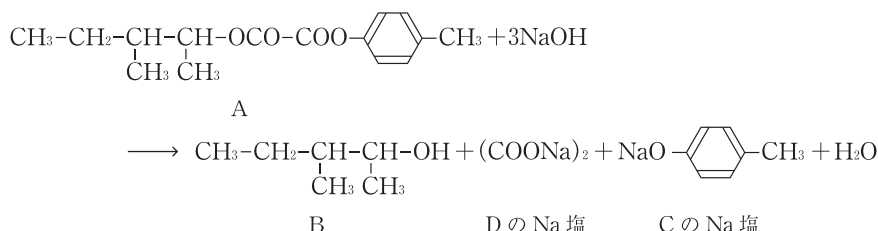


問7 Aは、Dのカルボキシ基とBのヒドロキシ基、およびCのヒドロキシ基がエステル化して生成した化合物である。したがって、Aは次の構造をもつ。



なお、実験1の結果と分離は以下のとおりである。

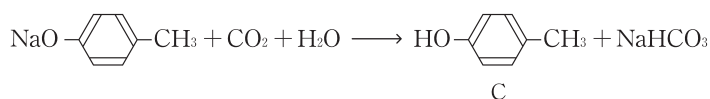
【Aのけん化】



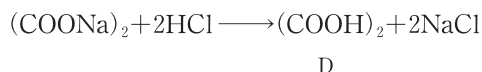
【B～Dの分離】

Bはエーテルに溶けるが水には溶けにくいので、エーテル層Ⅰに分離される。

CおよびDはともに酸であるからけん化によってNa塩として存在し、水に溶けるがエーテルには溶けにくいので、水層Ⅰに分離される。水層Ⅰに二酸化炭素を吹き込むと、炭酸よりも弱酸であるC(フェノール類)が遊離する。



Cは水には溶けにくく、エーテルによく溶けるので、エーテル層Ⅱに分離される。また、水層Ⅰに溶けているDのNa塩は、二酸化炭素を吹き込んでも変化せず、水層Ⅱに分離される。これに塩酸を加えると、塩酸よりも弱酸であるD(カルボン酸)が遊離する。



【2】

解答

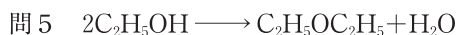
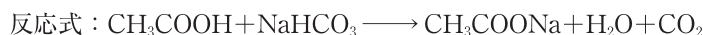


問2 触媒として作用する。(10字)

問3



問4 理由；未反応の酢酸を中和して塩にし，水層へ移行させて取り除くため。



問6 30.0gの酢酸(分子量 60.0)がすべて酢酸エチル(分子量 88.0)に変化したとき，酢酸エチルの生成量は

$$\frac{30.0}{60.0} \times 88.0 = 44.0 [\text{g}]$$

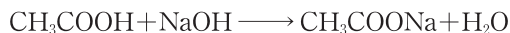
$$\therefore \text{収率} = \frac{\text{実際の生成量}}{\text{すべて反応したときの生成量}} \times 100 = \frac{18.0}{44.0} \times 100 = 40.90 [\%]$$

答 40.9%

問7 希硫酸で加水分解したとき，以下のように可逆反応で平衡状態になる。



しかし，水酸化ナトリウム水溶液で加水分解した場合，上記の加水分解からさらに中和反応が進行して酢酸が塩を生成し，酢酸は消費される。



ルシャトリエの原理により，中和反応によって酢酸が消費されると，この可逆反応の平衡は右に移動するため，加水分解反応は希硫酸を用いたときよりも速やかに進行する。



II 問1 反応名；炎色反応(バイルシュタイン反応)

元素；塩素(Cl)



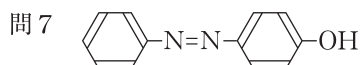
問3 水

問4 アニリン

問5 生成物；アセトアニリド

精製法；熱水に溶解し，不純物をろ別した後に(着色の有無を確認して，色がある場合には活性炭を通す)，再結晶する。

問6 塩化ベンゼンジアゾニウム



(A) エステル化の反応過程

エステルは果実の様な芳香をもつものが多いが、炭素数が増す(高級になる)ほど芳香を失う。

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{H} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} \\
 \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\
 \text{O} \quad \text{O} \\
 \text{H}^+ \text{の結合}
 \end{array}$$

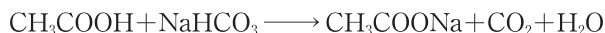
$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} + \text{R}'-\ddot{\text{O}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{R}'-\ddot{\text{O}}-\text{H} \xrightarrow{\text{H}^+ \text{の転移}} \text{R}-\text{O}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{R}'-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\
 \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\
 \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\
 \text{求核攻撃} \quad \text{H}^+ \text{の転移}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{O}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{R}'-\ddot{\text{O}}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}-\text{O}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \\
 \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\
 \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\
 \text{水の脱離}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{R}'-\text{O}-\overset{\oplus}{\text{C}}-\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}'-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H} + \text{H}^+ \\
 \text{O}=\text{C} \quad \text{O}=\text{C} \\
 \text{O} \quad \text{O} \\
 \text{H}^+ \text{の脱離}
 \end{array}$$

(B) 未反応物質の除去作業

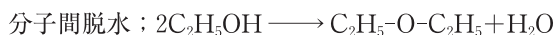
問3、問4 反応後の有機層には生成物質の酢酸エチル、未反応物質の酢酸やエタノールが混在しているので、これに NaHCO_3 水溶液を加え、カルボン酸である酢酸を酢酸ナトリウムとして取り除く。



一方、残った有機層には微量ながら水分が混在するので、無水塩化カルシウムを使って、これを除去する(塩化カルシウムは水を結晶水として取り込む)。

(C) 生成不純物の除去作業, 収率, 加水分解

3-6



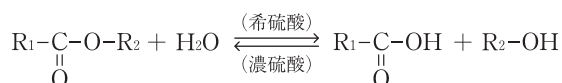
エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の沸点はかなり低く、常温で気体なので、これが反応液の有機層に残っていることはほとんど考えられない。したがって、(B)で得られた有機層に残っている有機化合物 X はジエチルエーテル $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ であると考えられる。

問6 目的物質がどの程度生成したかの指標として収率を計算する。収率は次の式で求められる。

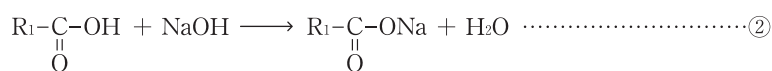
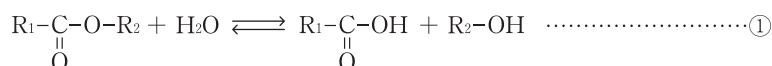
$$\text{収率}[\%] = \frac{\text{実際の生成量}}{\text{すべて反応したときの生成量}} \times 100$$

問7 エステルの加水分解；エステルに水または希硫酸を加えて加熱すると、分解しアルコールとカルボン酸が生じる。この反応を加水分解という。

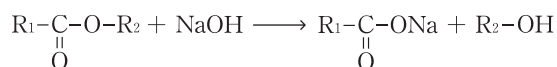
加水分解反応は可逆反応(この逆反応がエステル化)で、次式で表される。



エステルを水酸化ナトリウムなどの強塩基を使って加水分解することをけん化という。けん化は、加水分解で生じたカルボン酸を水酸化ナトリウムなどの強塩基が中和する反応と理解でき、加水分解反応で生じたカルボン酸がカルボン酸塩に変化するため、化学平衡がエステル結合の切断方向へと移動する。このため、酸触媒を用いた加水分解とは異なり、エステル結合を完全に切断することができる。

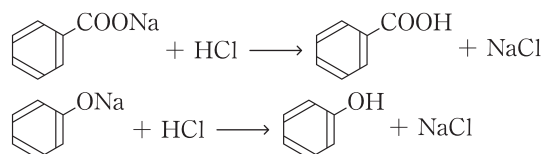


①、②式をまとめると



II

- (1) 金属銅自体は炎の中で気体状の原子にならないため炎色反応を示さないが、表面に Cl が付着した金属銅を炎にかざすと、蒸発しやすい塩化銅(Ⅱ)が生じ、これが炎の中で加熱されて青緑色の炎色反応を示す。これは Cl 原子の存在を確認するための反応で、バイルシュタイン反応という。よって、B はアニリン塩酸塩($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$)であることがわかる。
- (2) 高濃度の塩酸(HCl(aq))によって水に対して難溶化するのは弱酸の塩である安息香酸ナトリウム $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ 、ナトリウムフェノキシド $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ の2つで、弱酸の遊離反応により、安息香酸とフェノールが生じるため、反応液は白濁する。

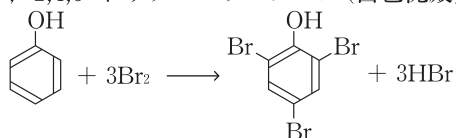


なお、ベンゼンスルホン酸は塩酸より弱酸であるが、これは水溶性のため、ベンゼンスルホ

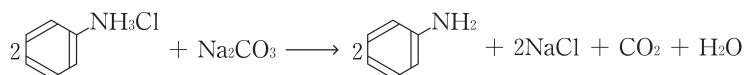
ン酸ナトリウムに同様の操作を行っても反応液が白濁することはない。

A の試料から分離した有機物が塩化鉄(Ⅲ)の呈色反応を示すことから、A はナトリウムフェノキシド、C は安息香酸ナトリウムであることがわかる(安息香酸よりもフェノールの方が水に溶けるので題意に沿う。ちなみに、安息香酸とフェノールの溶解度(20℃)はそれぞれ 0.3, 8.5[g/水 100g]である)。

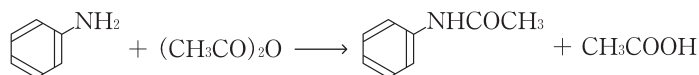
フェノールのベンゼン環は置換反応を起こしやすい。そのため、常温で速やかに置換反応が起こり、2,4,6-トリブロモフェノール(白色沈殿)に変化し、赤褐色の臭素水を脱色する。



- (3) (1), (2)の考察から、D はベンゼンスルホン酸ナトリウムであることもわかる。この水溶液を蒸発乾固または再結晶して得たベンゼンスルホン酸ナトリウムは 1 ~ n (n は不定)の結晶水を含む。加熱して結晶水を脱水すると、粒の細かい粉末状結晶を得ることができる。
- (4) 炭酸ナトリウムの水溶液は比較的強い塩基性を示す。この水溶液を、弱塩基の塩である B (アニリン塩酸塩)に加えると、弱塩基のアニリンが油状物質として遊離する。また、このとき、二酸化炭素が発生する。

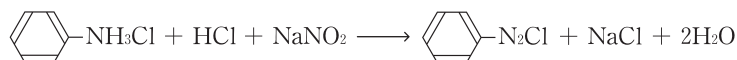


遊離したアニリンをエーテル抽出し、溶媒除去後、無水酢酸を作用させるとアミノ基のアセチル化が起こり、アセトアニリドが生成する。

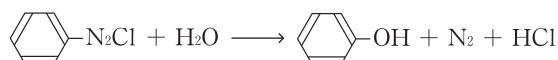


アセトアニリドは、無色の固体で、冷水にはほとんど溶けないが熱水には可溶である。また、アニリンは空気によって酸化されやすく、赤色～褐色になる。わずかに赤色に着色したのは、アセチル化しなかったアニリンの空気酸化生成物によるものである。

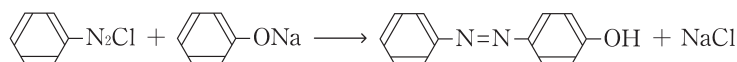
- (5) 濃塩酸に B(アニリン塩酸塩)を溶かし、水冷しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、やや黄色の塩化ベンゼンジアゾニウムが生じる。



なお、ジアゾニウム塩は、加温によって容易に N_2 を脱離して分解してしまうため、冷温下保存する必要がある。



- (6) (5)の反応後にナトリウムフェノキシド水溶液(Aの水溶液)を加えると橙赤色のアゾ染料を得る(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)。



【3】

解答

問1 O_3

問2 酸素中で無声放電を行う(11字)，酸素に紫外線を照射する(11字)

問3 $O_3 + 2KI + H_2O \longrightarrow O_2 + I_2 + 2KOH$

問4 ア；紫外線 イ；クメン ウ；縮合

問5 試薬名；塩化鉄(Ⅲ)水溶液
色；紫色

問6 $C_6H_{12}O$

問7 A； $H_3C-C(=O)-CH_3$ B； $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ H_2C-CH-OH \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2 \end{array}$ C； $\begin{array}{c} CH_2-H \\ | \quad | \\ H_2C-C \\ | \quad | \\ H_2C-CH_2-H \end{array}$
D； $HO-C(=O)-CH_2CH_2CH_2CH_2-C(=O)-OH$ E； $H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2$

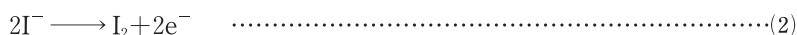
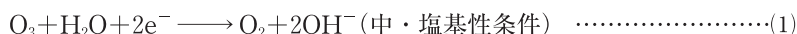
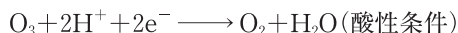
解説

問1，問4ア オゾン O_3 は，地球上層の成層圏にあるオゾン層において太陽光線中の波長の短い紫外線を吸収しており，地上の生物を紫外線から守っている。また，地球から放射される波長の長い赤外線は水蒸気，メタン，二酸化炭素などに吸収され，温室効果によって地球全体を暖めている。

問2 実験室でオゾンを生成するためには，①酸素中で無声放電を行う，もしくは，②酸素に紫外線を照射するとよい。



問3 オゾンは強い酸化剤であり，水で湿らせたヨウ化カリウムデンプン紙を青紫色に変化させる。このとき，液性条件に注意しなければならない。



(1)式+(2)式を行い，両辺に $2K^+$ を加えると



問4 イ フェノールは，工業的にはベンゼンとプロペン(プロピレン)を原料として，クメン法で合成される。その際，副生物として有機溶媒として利用されるアセトン(化合物A)が得られる。

ウ ナイロン66は，アジピン酸(化合物D)とヘキサメチレンジアミン(化合物E)との縮重合によって生じる高分子化合物である。

問5 フェノールの検出には，塩化鉄(Ⅲ)水溶液が用いられる。フェノール性ヒドロキシ基をもつ有機化合物は， Fe^{3+} と錯体を形成するため，青紫色～赤紫色に呈色する(2-ナフトールは緑色)。

問6 化合物Bの元素分析の結果より

$$\text{C} : 132 \times \frac{12}{44} = 36[\text{mg}]$$

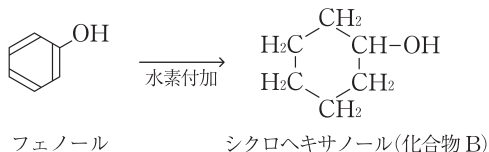
$$\text{H} : 54 \times \frac{2}{18} = 6[\text{mg}]$$

$$\text{O} : 50 - (36 + 6) = 8[\text{mg}]$$

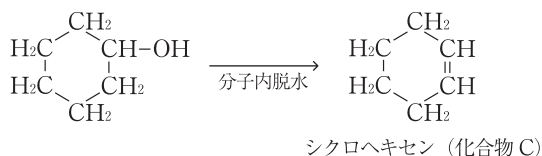
$$\therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{36}{12} : \frac{6}{1} : \frac{8}{16} = 6 : 12 : 1$$

よって、Bの組成式は $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ と決まる。

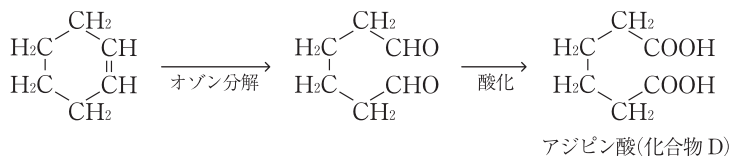
問7 化合物Bはフェノールに水素を付加させることによって得られる化合物なので、環を1つもつシクロヘキサノールであると推測される。



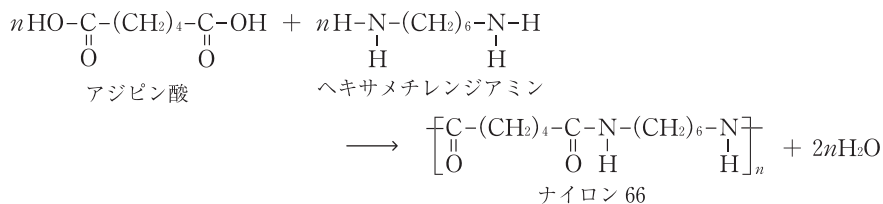
シクロヘキサノールの分子式は $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ であり、問6で求めた組成式に合う。シクロヘキサノールを濃硫酸で処理すると、分子内脱水によってシクロヘキセン(化合物C)となる。



シクロヘキセンをオゾン分解すると、 $\text{C}=\text{C}$ 結合が開裂して開環しアルデヒドが生成する。そのアルデヒドをさらに酸化すると、直鎖状のジカルボン酸であるアジピン酸(化合物D)が生成する。



アジピン酸とヘキサメチレンジアミン(化合物E)を縮合重合すると、ナイロン66が合成される。



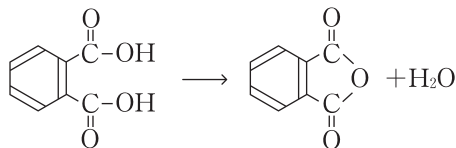
添削課題

解答

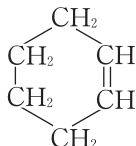
問1 $C_8H_{10}O$

問2 B: 5 種類 C: 9 種類

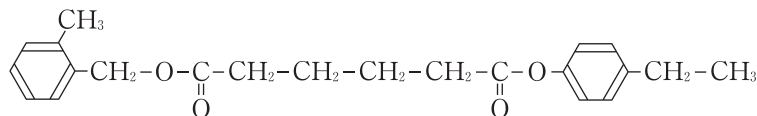
問3



問4



問5



解説

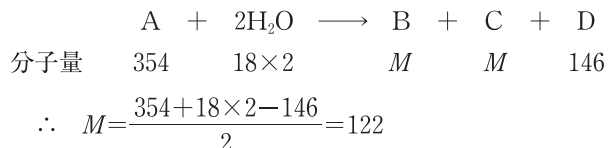
問1 (2)で化合物 B の元素分析値が与えられているので

$$\text{C} : \frac{78.7}{12.0} = 6.558 \quad \text{H} : \frac{8.2}{1.00} = 8.2 \quad \text{O} : \frac{100 - 78.7 - 8.2}{16.0} = 0.8187$$

$$\therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} = 8 : 10 : 1$$

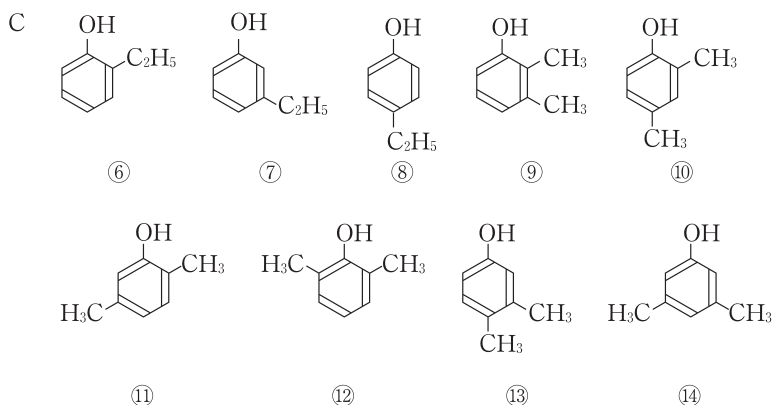
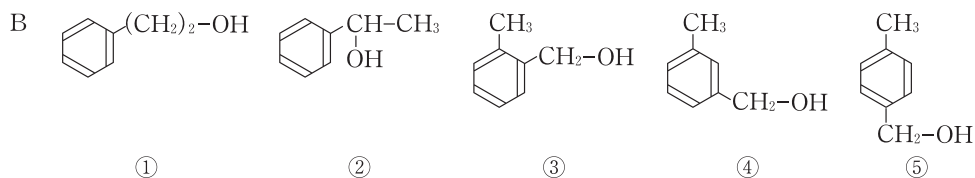
よって, B の組成式は $C_8H_{10}O$ (式量 122) である ((3)より, これは化合物 C の組成式でもある)。

(1)より, 化合物 A (分子量 354) をジエステルとし, これが加水分解して B, C, および化合物 D が 1 分子ずつ生じると仮定する。(8)より, D はアジピン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ (分子量 146) であることがわかる。よって, B と C の分子量を M とすると, ジエステル A を酸触媒で加水分解したときの様子を表す反応式, および量的関係は以下のようになる。

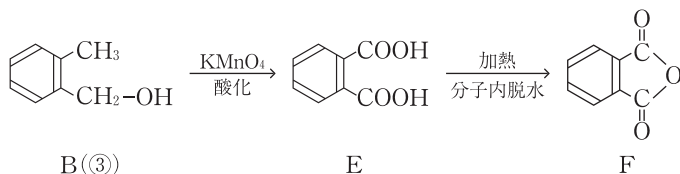


この結果は, B と C の式量が 122 (B と C の組成式が $C_8H_{10}O$) であることに矛盾せず, これまでの考察が誤っていないことを示す。よって, B と C の分子式は $C_8H_{10}O$ であると考えられる。

問2 問1の結果, および(3)~(5)より, B はアルコール性ヒドロキシ基を 1 つもつ芳香族化合物, C はフェノール性ヒドロキシ基を 1 つもつ芳香族化合物であることがわかる。分子式を考慮すると, B として考えられる構造は 5 種類, C として考えられる構造は 9 種類ある。



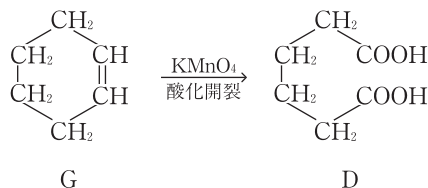
問3 ①～⑤の構造のうち、(6)の反応を起こし得るのは、オルト二置換体の③であり、これが化合物Bである。③は、過マンガン酸カリウムによる酸化でジカルボン酸であるフタル酸(化合物E)を生じ、これを加熱するとカルボキシ基間で分子内脱水が起こり、酸無水物である無水フタル酸(化合物F)を生じたのである。



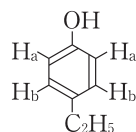
問4 化合物G(分子式 C_6H_{10})の不飽和度 U は

$$U = \frac{(2 \times \text{炭素数} + 2) - (\text{水素数})}{2} = \frac{(2 \times 6 + 2) - 10}{2} = 2$$

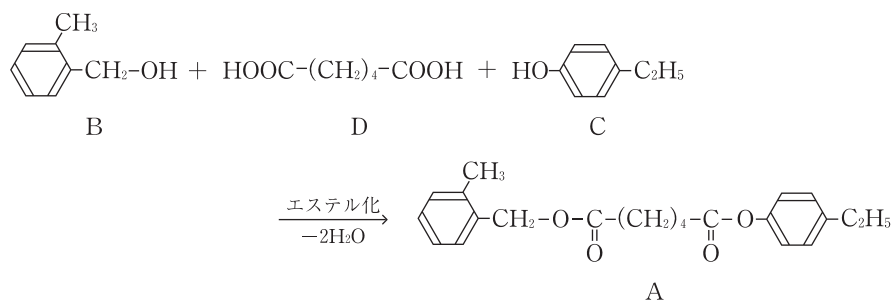
である。Gは過マンガン酸カリウム水溶液との反応によって炭素数が同じD(アジピン酸、炭素数6)を生じたことから、ここでは $\text{C}=\text{C}$ 結合の酸化開裂により、環状構造が開環してジカルボン酸を生じたと考えられる。よって、Gはシクロヘキセンである。



問5 ⑥～⑭の構造のうち、ベンゼン環に直接結合した水素原子の分析の結果、異なる性質をもつ水素原子が2種類、その存在比率が1:1であったことから((7)より)、Cはパラ二置換体の⑧である(右図参照)。



A は、B(③) : C(⑧) : D(アジピン酸) = 1 : 1 : 1 で構成されたジエステルである。



4章 総合演習①

問題

■ 演習

【1】

解答

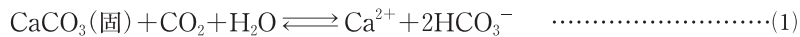
問1 ア； Ca^{2+} イ； HCO_3^- ウ； HCO_3^- エ； Ca^{2+} オ； HCO_3^- カ； Ca^{2+}

問2 A； 1.6×10^{-13} B； 7.9×10^{-24} C； 4.0×10^{-6} D； 3.2×10^2 E； 2.5×10^{-8}

問3 大気中の二酸化炭素の圧力(40Pa)は、一度生じた炭酸カルシウムが溶解するための圧力($3.18 \times 10^2 \text{Pa}$)よりかなり小さい。そのため、二酸化炭素の溶けた水溶液が地面に滴り、その後水が蒸発すると炭酸カルシウムが生じる反応が起こり、生じた炭酸カルシウムが蓄積して鍾乳石ができる。

解説

炭酸カルシウムが生じている溶液に二酸化炭素を吹き込むと、炭酸水素カルシウムを生じて溶ける。これをイオン反応式で表すと



(2)、(3)式の電離定数、(4)式の溶解度積を、各イオン濃度を用いた式で表すと

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]} \quad \cdots(2)$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ [mol/L]} \quad \cdots(3)$$

$$K_4 = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 4.0 \times 10^{-9} \text{ [mol}^2\text{/L}^2] \quad \cdots(4)$$

(2)式を変形して(5)式を代入すると

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= K_2 \times \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} = 5.0 \times 10^{-7} \times 3.15 \times 10^{-7} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \\ &= 1.57 \times 10^{-13} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \quad \cdots(6) \end{aligned}$$

(3)式を変形して(6)式を代入すると

$$\begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}] &= K_3 \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = 5.0 \times 10^{-11} \times 1.57 \times 10^{-13} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \\ &= 7.85 \times 10^{-24} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad \cdots(7) \end{aligned}$$

これらの反応が中性付近の水溶液で起こっているとすれば、(6)式と(7)式のそれぞれに $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ [mol/L]}$ を代入して

$$[\text{HCO}_3^-] = 1.57 \times 10^{-13} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{1.0 \times 10^{-7}} = 1.57 \times 10^{-6} \times P_{\text{CO}_2}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 7.85 \times 10^{-24} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{(1.0 \times 10^{-7})^2} = 7.85 \times 10^{-10} \times P_{\text{CO}_2}$$

となり、水溶液中に存在する主な陰イオンは HCO_3^- と考えてよいことがわかる。また、陽イオンは Ca^{2+} であり、水溶液中では電氣的に中性であることから、陽イオンの電荷の総和と陰イオンの電荷の総和は等しい。

$$[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] \quad \dots\dots\dots(8)$$

一方、 CaCO_3 が完全に溶解するとき、 $K_4 \geq [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ となる。これを変形すると

$$[\text{CO}_3^{2-}] \leq K_4 \times \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad \dots\dots\dots(1)$$

この実験では、 $5.6 \times 10^{-2} \text{g}$ の生石灰 CaO (式量 56.0) を 1.0L に溶解させているので

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{5.6 \times 10^{-2}}{56.0} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]} \quad \dots\dots\dots(2)$$

①式、②式より

$$[\text{CO}_3^{2-}] \leq K_4 \times \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]} = 4.0 \times 10^{-9} \times \frac{1}{1.0 \times 10^{-3}} = 4.0 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]} \quad \dots\dots\dots(9)$$

また、中性付近での水溶液中であると仮定し、②式を(8)式に代入すると

$$[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}] = 2 \times 1.0 \times 10^{-3} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]} \quad \dots\dots\dots(3)$$

③式を(6)式に代入すると

$$2.0 \times 10^{-3} = 1.57 \times 10^{-13} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 7.85 \times 10^{-11} P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

(7)式、④式、(9)式より

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 7.85 \times 10^{-24} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} = 7.85 \times 10^{-24} \times \frac{P_{\text{CO}_2}}{(7.85 \times 10^{-11} P_{\text{CO}_2})^2} \leq 4.0 \times 10^{-6}$$

$$\therefore P_{\text{CO}_2} \geq 3.18 \times 10^2 \text{ [Pa]}$$

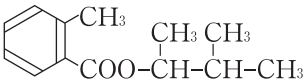
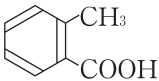
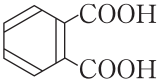
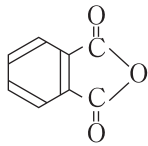
$P_{\text{CO}_2} = 3.18 \times 10^2 \text{ [Pa]}$ のときの水素イオン濃度は、④式を用いて

$$[\text{H}^+] = 7.85 \times 10^{-11} P_{\text{CO}_2} = 7.85 \times 10^{-11} \times 3.18 \times 10^2 = 2.49 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$$

つまり、pH は 7 から 8 の間で中性付近といってよく、③式を導出するときの仮定(水溶液が中性付近であるという仮定)は正しかったことがわかる。

【2】

解答

- I 問1 ア； $2\text{H}_2\text{O}$ イ； O_2 ウ； 4H^+ エ； 4Ag オ； 4HNO_3 (エ，オは順不同)
 問2 $9.64 \times 10^4 \text{C/mol}$
 問3 カ；0.500 キ；0.648 ク；0.985
 問4 同族元素では，イオン半径が大きいほど移動度は大きくなる。(28字)
- II 問1 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$
 問2 136
 問3 A;  B;  C; 
 D;  E; $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OH)-CH}_3$ F; $\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=CH}_2$
 G; $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$
- 問4 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-OH}$
 問5 フェノール樹脂，尿素樹脂など

解説

- I
 問1 実験1は，両極とも白金電極を用いることによる硝酸銀水溶液 AgNO_3 の電気分解である。白金電極は反応しないので，各極では，水溶液中のイオンが次のように反応する。
 陰極 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$ (1)
 陽極 $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (2)
 (1)式 $\times 4$ +(2)式より

$$4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{Ag} + 4\text{H}^+$$
 両辺に 4NO_3^- を加えると

$$4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{Ag} + 4\text{HNO}_3$$
- 問2 陰極では(1)式の反応により銀が析出する。これより，電子 e^- が 1mol 流れると銀 Ag が 1mol 析出する。実験1により銀が $\frac{0.675}{108} \text{mol}$ 析出したので，流れた電子も $\frac{0.675}{108} \text{mol}$ である。したがって，ファラデー定数を $x[\text{C/mol}]$ とすると次の式が成り立つ。

$$\frac{0.250 \times 2410}{x} = \frac{0.675}{108}$$

$$\therefore x = 9.64 \times 10^4 [\text{C/mol}]$$
- 問3 実験2の概略は次のとおりである。

電気分解前

0.010g/mL の硝酸銀水溶液が陰極区画に 50.0mL あるから、陰極区画に含まれる銀イオンの質量は

$$0.010 \times 50.0 = 0.500 \text{ [g]}$$

0.050A で 193 分間電気分解する

流れた電子の物質量は

$$\frac{0.050 \times 193 \times 60}{9.64 \times 10^4} = 6.00 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

析出した銀の質量は

$$108 \times 6.00 \times 10^{-3} = 0.648 \text{ [g]}$$

陰極区画の銀イオンの増減

電気分解前		電気分解による減少 0.648g		電気分解後
0.500g	→	イオン移動による増加 y[g]	→	0.837g

イオン移動した銀イオンの質量を y [g] とすると

$$0.500 - 0.648 + y = 0.837$$

$$\therefore y = 0.985 \text{ [g]}$$

問4 表はアルカリ金属イオンについて比較されており、周期が大きいほどイオンの相対移動度が大きいことがわかる。これは、同族元素内のイオンでは、原子番号が小さい元素ほど陽イオン半径が小さく、陽イオン半径が小さいほど水分子と強く水和するようになり、溶液中を移動しにくくなると考えられる。

II

問1 化合物 A 3.09mg の完全燃焼により、二酸化炭素が 8.58mg、水が 2.43mg 生成したので、これに含まれる炭素原子、水素原子、および酸素原子の質量は次のとおりである。

$$\text{C} : 8.58 \times \frac{12}{44} = 2.34 \text{ [mg]}$$

$$\text{H} : 2.43 \times \frac{2}{18} = 0.27 \text{ [mg]}$$

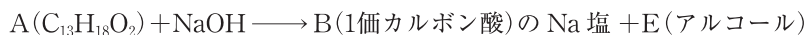
$$\text{O} : 3.09 - (2.34 + 0.27) = 0.48 \text{ [mg]}$$

$$\therefore \text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{2.34}{12} : \frac{0.27}{1} : \frac{0.48}{16} = 13 : 18 : 2$$

したがって、組成式は $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (組成式量 206) である。この分子量は 206 であるから、分子式も $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ であるとわかる。

問2 A を水酸化ナトリウム水溶液とともに加熱すると、化合物 B (の Na 塩) と化合物 E が得られるが、B は 1 価カルボン酸であり、E は脱水するとアルケンを生じることからアルコールであると考えられる。したがって、A はエステルであると考えられる。

エステル A を水酸化ナトリウムでけん化し、ジエチルエーテルを加えて振り混ぜると、B (1 価カルボン酸) の Na 塩は水層に、E (アルコール) はジエチルエーテル層に溶解込む。水層に希塩酸を加えると、弱酸であるカルボン酸 B が遊離する。



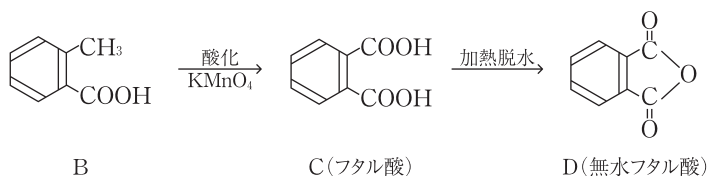


Bの分子量を M とすると、中和の量的関係より

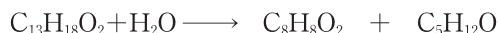
$$\frac{89.8 \times 10^{-3}}{M} \times 1 = 0.10 \times \frac{6.6}{1000} \times 1$$

$$\therefore M = 136.0$$

問3 問題文には、Bのアルカリ水溶液を過マンガン酸カリウムとともに加熱し、酸性にすると化合物Cが沈殿し、Cを160～170℃で加熱すると容易に脱水して化合物Dとなる、と示されている。この一連の反応では、「Bはベンゼン環のオルト位にカルボキシ基と炭化水素基が結合した化合物であり、Bは過マンガン酸カリウムの酸化作用によって炭化水素基が酸化されてカルボキシ基に変換され(つまり、Cはジカルボン酸)、Cを加熱すると2つのカルボキシ基間で容易に脱水が起こって酸無水物になる」ことが推測される。Bが分子量136.0の1価カルボン酸であること、および以上の推測から、一連の反応は以下のようであると考えられる。



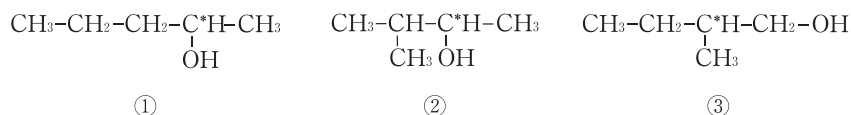
Aを酸触媒で加水分解した場合、B(カルボン酸)およびE(アルコール)が生成する。これは次の反応式で表すことができ、Eの分子式は $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ であることがわかる。



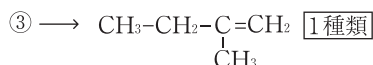
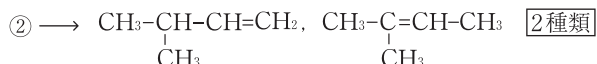
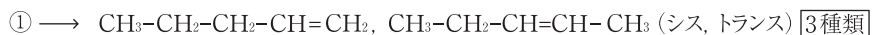
A(エステル)

B(カルボン酸) E(アルコール)

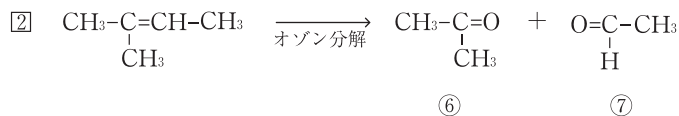
Eは光学活性であり不斉炭素原子をもつので、次の3種類のいずれかである。



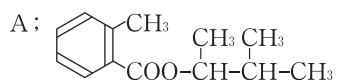
これらが分子内脱水したときに生じるアルケンは以下のとおりである。



①～③のうち、脱水すると2種類のアルケンが生成するのは②であり、これがEであることがわかる。また、E(②)の脱水によって生じる2種類のアルケン(以下の①, ②)が化合物F, Gのいずれかである。これらをオゾン酸化したときの様子は以下のとおりである。



A は、B と E のエステル化によって生じる物質であるから、以下のような構造である。



問5 H(⑤)はホルムアルデヒドである。ホルムアルデヒドは、フェノール樹脂や尿素樹脂の原料として用いられる。

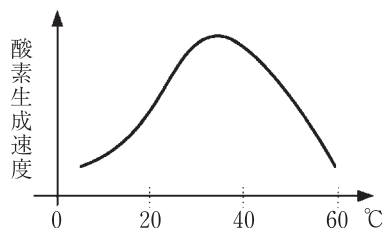
【3】

解答

問1 ア；タンパク質 イ；酸化マンガン(Ⅳ) ウ；カタラーゼ エ；基質特異性
オ；活性部位

問2 $7.70 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$

問3 グラフ；



理由；酵素には最適温度があり，高温になるとタンパク質が変性し失活するから。(34字)

問4 $\frac{[E_T][S]}{K+[S]}$

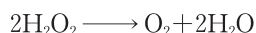
問5 イ(酸化マンガン(Ⅳ))を用いた場合； 0.750 mol/L
ウ(カタラーゼ)を用いた場合； $6.57 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

解説

問1 触媒には，無機触媒と有機触媒(生体触媒)があり，生体触媒である酵素はタンパク質の一種である。過酸化水素の分解反応の触媒には，無機触媒である酸化マンガン(Ⅳ)や Fe^{3+} ，生体触媒であるカタラーゼなどがある。酸化マンガン(Ⅳ)は塩素酸カリウムの分解反応の触媒にもなり，複数の反応の触媒として働くが，生体触媒である酵素は特定の基質・反応にしか作用せず，これを基質特異性・反応特異性という。

一般に，酵素反応では，基質(S)が酵素(E)の活性部位に取り込まれ，酵素基質複合体(ES)が形成され，酵素基質複合体(ES)から反応生成物(P)ができる場合と，逆反応により基質(S)と酵素(E)に戻る場合がある。

問2 過酸化水素の分解反応は次の式で示され， 1 mol の O_2 が発生するとき， 2 mol の H_2O_2 が分解する。



水の飽和蒸気圧を考慮すると，発生した酸素の分圧 $p_{\text{O}_2} [\text{Pa}]$ は

$$p_{\text{O}_2} = 1.00 \times 10^5 - 4.00 \times 10^3 = 9.6 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

気体の状態方程式より，2分間に捕集された酸素の物質質量 $n_{\text{O}_2} [\text{mol}]$ は

$$n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} V}{RT} = \frac{9.6 \times 10^4 \times 2.00 \times 10^{-3}}{8.31 \times 10^3 \times (273 + 27)} = 7.701 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

よって，2分間に分解した過酸化水素の物質質量 $\Delta n [\text{mol}]$ は

$$\Delta n = 2 \times n_{\text{O}_2} = 2 \times 7.701 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

過酸化水素の分解速度 $v [\text{mol/min}]$ は(※濃度ではなく，物質質量であることに注意)

$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{2 \times 7.701 \times 10^{-5}}{2} = 7.701 \times 10^{-5} [\text{mol/min}]$$

問3 無機触媒は高温ほど反応速度が高まるのに対し、生体触媒は38℃くらいで最も活性が高まる最適温度がある。これは、酵素の主成分であるタンパク質が高温になるほど立体構造が変化して変性し、酵素の働きを失ってしまうからである。これを失活という。

問4 酵素基質複合体(ES)の生成速度は、酵素基質複合体(ES)の分解速度と等しいので、 $v_1=v_{-1}+v_2$ の関係が成立する。 $v_1=k_1[E][S]$, $v_{-1}=k_{-1}[ES]$, $v_2=k_2[ES]$ より

$$k_1[E][S]=k_{-1}[ES]+k_2[ES]$$

$$\therefore \frac{[E][S]}{[ES]} = \frac{k_{-1}+k_2}{k_1} = K \quad \dots\dots\dots(1)$$

また、 $[E_T]=[E]+[ES]$ より

$$\therefore [E]=[E_T]-[ES] \quad \dots\dots\dots(2)$$

(1)式に(2)式を代入して整理すると

$$[ES] = \frac{[E_T][S]}{K+[S]}$$

問5 酸化マンガン(IV) MnO_2 を触媒として用いた場合、反応速度は $[H_2O_2]$ に比例する。

$$v=k[H_2O_2]$$

よって、生成速度を0.750倍に低下させる場合、 $[H_2O_2]$ を1.00mol/Lから0.750mol/Lにすればよい。

一方、カタラーゼを触媒として用いる場合、反応生成物(P)の生成速度は $v_2=k_2[ES]$ で表される。 $[S]=1.00$ [mol/L]のときの生成速度を $v_{2(1.00)}$, $[S]=x$ [mol/L]のときの生成速度を $v_{2(x)}$ とすると

$$v_{2(1.00)}=k_2 \times \frac{[E_T][S]}{K+[S]} = k_2 \times \frac{[E_T] \times 1.00}{K+1.00}$$

$$v_{2(x)}=k_2 \times \frac{[E_T][S]}{K+[S]} = k_2 \times \frac{[E_T] \times x}{K+x}$$

本問は、 $v_{2(x)}=0.750v_{2(1.00)}$ の場合を考えるので

$$k_2 \times \frac{[E_T] \times x}{K+x} = 0.750 \times k_2 \times \frac{[E_T] \times 1.00}{K+1.00}$$

ここに $K=2.40 \times 10^{-2}$ [mol/L]を代入すると

$$\frac{x}{2.40 \times 10^{-2} + x} = 0.750 \times \frac{1.00}{2.40 \times 10^{-2} + 1.00}$$

$$\therefore x=6.569 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

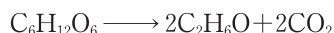
添削課題

解答

- 問1 ア；グルコース オ；マルトース カ；マルターゼ
 問2 イ；0.26 ウ； 1.4×10^{-5} エ； 1.2×10^{-5} キ；基質特異性 ク；最適温度
 ケ； n コ；2 サ；2 シ； $2n$ ス；0.97
 問3 反応物であるアミロースの濃度が減少した(19字)
 問4 $v = k_2[ES]$
 問5 酵素がすべて基質と結びつき、複合体の濃度が最大値をとる(27字)
 問6 え・お C_2H_6O , CO_2 (順不同)

解説

- 問1 ア, オ, カ アルコール発酵は、酵素群チマーゼをもつ酵母によって、グルコースからエタノール C_2H_6O と二酸化炭素 CO_2 が発生する。



デンプンは酵素アミラーゼによって、デンプンより低分子量のデキストリンを経て、二糖類のマルトースに分解される。マルトースは酵素マルターゼによって単糖類であるグルコースに分解される。

- 問2 イ $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ のアミロース(分子量 6.48×10^4)水溶液 100mL を作るのに必要なアミロースは

$$4.0 \times 10^{-5} \times \frac{100}{1000} \times 6.48 \times 10^4 = 0.259 \text{ [g]}$$

- ウ, エ アミロースの分解実験のデータは以下のとおりである。

時間 $t[\text{min}]$	0	30	60	90	120
時間差 $\Delta t[\text{min}]$ (①)		30	30	30	30
濃度 $c[\text{mol/L}]$	0.00000	0.00044	0.00086	0.00126	0.00163
濃度差 $\Delta c[\text{mol/L}]$ (②)		0.00044	0.00042	0.00040	0.00037
平均の分解速度 $\bar{v} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})]$ (②/①)		1.46×10^{-5}	1.4×10^{-5}	1.33×10^{-5}	1.23×10^{-5}

この結果、アミロースの分解速度が時間の経過とともに小さくなることがわかる。これは反応が進行するにしたがって、反応物であるアミロースの濃度が減少したためである。

- キ, ク 酵素には基質特異性がある。たとえば、マルターゼはマルトースを分解することはできるが、デンプンを分解することはできない。アミラーゼは、デンプンを分解することはできるが、マルトースを分解することはできない。

また、酵素には最も動きやすい温度や pH がある(最適温度, 最適 pH)。

- ケ 重合度 n のデンプン 1 分子を加水分解すると、グルコース n [分子] が生成する。



- コ, サ 「解説」問1 参照

- シ グルコース 1 分子のアルコール発酵により、エタノール 2 分子が生成するので、デンプ

ン 1mol から生成するエタノールの物質量は $2n$ [mol] である。

ス デンプン (分子量 $162n$) 1mol とエタノール $2n$ [mol] のそれぞれを燃焼させたときに生じる熱量は

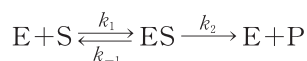
デンプン ; $17.5 \times 162n$ [kJ]

エタノール ; $1370 \times 2n$ [kJ]

$$\therefore \frac{\text{エタノール}}{\text{デンプン}} = \frac{1370 \times 2n}{17.5 \times 162n} = 0.966 \text{ [倍]}$$

問 3 「解説」問 2 ウ, エ参照。

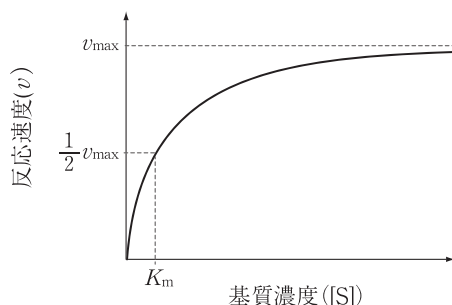
問 4 酵素反応では, 次のように酵素 (E) と基質 (S) が結びついて複合体 (ES) を形成し, 複合体が分解して生成物 (P) ができる。



そのため, 酵素反応の反応速度は複合体の濃度 $[ES]$ によって決まり, 以下のように表される。

$$v = k_2 [ES]$$

問 5 一般に反応速度は反応物の濃度によって決まるため, 希硫酸を触媒としてデンプンを分解する場合, デンプンの濃度を大きくすれば, デンプンの分解速度は大きくなる。しかし, 酵素でデンプンを分解する場合, 複合体 (ES) を形成しなければならないため, 酵素 (アミラーゼ) がすべて基質 (デンプン) と結びついて複合体になってしまうと, それ以上デンプンの濃度を大きくしても $[ES]$ は変わらないため, 反応速度はある値よりも大きくなることはない。この値を最大速度 $v_{\max}$ という。また, 反応速度が最大速度 $v_{\max}$ の $\frac{1}{2}$ になるときの基質濃度 $[S]$ を, ミカエリス定数 K_m といい, 生化学分野でよく用いられる定数である。



問 6 「解説」問 1 参照。

5章 総合演習②

問題

■ 演習

【1】

解答

- (A) (a) ; 19.5 (b) ; 6.63 (c) ; 5.87
 (B) (d) ; 7.80×10^{-2} (e) ; 2.76×10^{-4}
 (C) ア ; RMX_3 (f) ; 12 (g) ; 0.148 (h) ; 3.87

解説

- (A) 塩化ナトリウムに濃硫酸を加えると、塩化水素 HCl を発生する。



発生した塩化水素(式量 36.5)の物質質量 n_{HCl} [mol]、および質量 w_{HCl} [g] は、気体の状態方程式を用いて

$$n_{\text{HCl}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.0 \times 10^3 \times 16.5}{83 \times (273 + 27)} = 0.6626 \text{ [mol]}$$

$$w_{\text{HCl}} = 36.5 \times 0.6626 = 24.18 \text{ [g]}$$

水溶液の質量は

$$(\text{水の質量}) + (\text{塩化水素の質量}) = 100 + 24.18 = 124.18 \text{ [g]}$$

水溶液の体積は

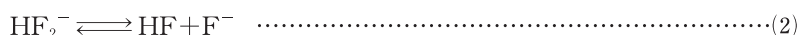
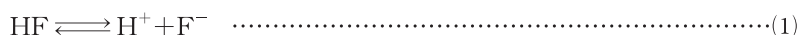
$$\frac{124.18}{1.10} = 112.8 \text{ [cm}^3\text{]}$$

$$(a) \text{ 質量 \% 濃度} = \frac{24.18}{124.18} \times 100 = 19.47 \text{ [\%]}$$

$$(b) \text{ 質量モル濃度} = 0.6626 \times \frac{1000}{100} = 6.626 \text{ [mol/kg]}$$

$$(c) \text{ モル濃度} = 0.6626 \times \frac{1000}{112.8} = 5.874 \text{ [mol/L]}$$

- (B) フッ化水素は水溶液中で反応(1)のように電離している。ここで生じた F^- の一部は反応(2)を起こす。



- (d) 水溶液中では電気的中性が成り立っているから

$$[\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] = 3.00 \times 10^{-3} + 7.50 \times 10^{-2} = 7.80 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

- (e) 化学平衡の法則より、(1)の電離定数 K は以下のように表される。

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$[\text{H}^+]$ と $[\text{F}^-]$ はすでにわかっているのて、 $[\text{HF}]$ を求めればよい。HF は(1)および(2)によって減少する。(1)による濃度減少は生成した $[\text{H}^+]$ に等しく、(2)による濃度減少は生成した $[\text{HF}_2^-]$ に等しい。ゆえに

$$K = \frac{7.80 \times 10^{-2} \times 3.00 \times 10^{-3}}{1.000 - 7.80 \times 10^{-2} - 7.50 \times 10^{-2}} = 2.762 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

(c) ア 単位格子中に含まれる R, M, X の個数は

$$\text{R} : \frac{1}{8} \times 8 = 1 \text{ [個]} \quad \text{M} : 1 \text{ 個} \quad \text{X} : \frac{1}{2} \times 6 = 3 \text{ [個]}$$

よって、組成式は RMX_3 となる。

(f) 単位格子の一边を a とすると、R から距離 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ の位置に X が 12 個(図 1 の面 k, l, m 上に 4 個ずつ)隣接している。

(g) $\text{M}(\text{Ti}^{4+})$ と $\text{X}(\text{O}^{2-})$ が隣接していることから、単位格子の一边の長さ a が求められる(単位格子の中心を通る面で考える、図 2 参照)。

$$a = 2 \times (\text{M のイオン半径} + \text{X のイオン半径}) = 2(0.068 + 0.126) = 0.388 \text{ [nm]}$$

4 個の $\text{X}(\text{O}^{2-})$ とこれに隣接する R は、図 3 のようになる。R がこの図のように入るためには、以下の関係を満たさなければならない。

$$2 \times (\text{R の半径} + \text{X の半径}) < \sqrt{2} \times 0.388$$

X の半径 = 0.126 [nm] を代入すると

$$\text{R の半径} < 0.1475 \text{ [nm]}$$

(h) CaTiO_3 の式量は 136.0 であるから

$$\text{密度} = \frac{\text{質量}}{\text{体積}} = \frac{136.0}{\frac{6.02 \times 10^{23}}{(0.388 \times 10^{-7})^3}} = 3.868 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

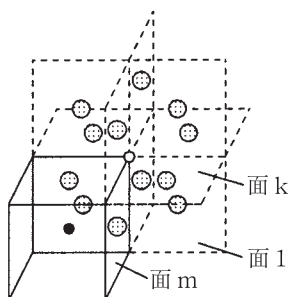


図 1

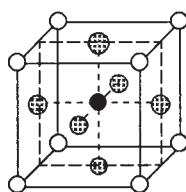


図 2

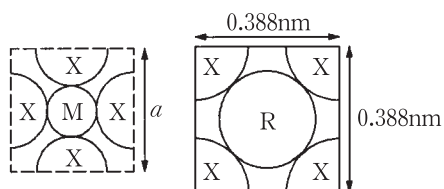


図 3

【2】

解答

I a ; 1 b ; 4 c ; 4

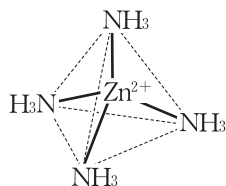
II 問1 $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

問2 (イ)

問3 (B) ; CrO_4^{2-} (C) ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

問4 (M)

問5



問6 テトラヒドロキソ亜鉛(II)酸イオン

問7 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

問8 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$

問9 (I), (K), (J)

問10 (X) ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Y) ; Ag_2CrO_4 (Z) ; PbSO_4

解説

I 塩化鉄(III)水溶液を沸騰水と反応させると、赤色の水酸化鉄(III)コロイド溶液が生成する。



Fe^{3+} が完全に反応すると、コロイド粒子以外に不純物として H^+ と Cl^- を含むので、透析によりそれらを除去して、コロイドを精製する。

(1) a 反応した Fe^{3+} は塩化鉄(III)の物質質量に等しく

$$0.15 \times \frac{10}{1000} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

半透膜内に存在するコロイド粒子の物質質量 n_1 [mol] は、ファントホッフの式より

$$1.245 = \left(n_1 \times \frac{1000}{90 + 10} \right) \times 83 \times (273 + 27) \quad \therefore n_1 = 5.0 \times 10^{-6} \text{ [mol]}$$

よって、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の Fe^{3+} が凝集して $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ のコロイド粒子となるから、コロイド粒子 1 分子あたりに存在する Fe^{3+} の数は

$$\frac{1.5 \times 10^{-3}}{5.0 \times 10^{-6}} = 3.0 \times 10^2 \text{ [個]}$$

b 塩化カルシウム CaCl_2 (式量 111.0) の溶解量を n_2 [mol]、電離度を α とする。電離後の量的関係は以下のとおりである。

	$\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$		
電離前	n_2		
変化量	$-n_2\alpha$	$+n_2\alpha$	$+2n_2\alpha$
電離平衡時	$n_2(1-\alpha)$	$n_2\alpha$	$2n_2\alpha$ [mol]

電離平衡時の溶質粒子の総物質量は $n_2(1+2\alpha)$ [mol], 溶解量を w [g] とすると $n_2 = \frac{w}{111.0}$

[mol], $\alpha=0.89$ であるから, ファントホッフの式より

$$1.245 = \left\{ \frac{w}{111.0} (1+2 \times 0.89) \times \frac{1}{10.0} \right\} \times 83 \times (273+27)$$

$$\therefore w = 1.996 \times 10^{-2} [\text{g}] = 19.96 [\text{mg}]$$

- (2) c イオンは半透膜を通過し, 長時間置くと半透膜の内外でイオン濃度が等しくなる。したがって, 1 回の透析でイオン濃度は 10^{-1} 倍 $\left(= \frac{100}{100+900} \right)$ になる。 n [回] の透析を行うと, イオン濃度は 10^{-n} 倍になる。透析を行う前の $[\text{Cl}^-]$ は

$$0.15 \times 3 \times \frac{10}{10+90} = 4.5 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

よって, n [回] の透析を行った後は $4.5 \times 10^{-2} \times 10^{-n} [\text{mol/L}]$ となる。一方, 硝酸銀水溶液の濃度は 0.020 mol/L である。これらを 10 mL ずつ加えるので, 混合した瞬間の $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ は

$$[\text{Ag}^+] = 0.020 \times \frac{10}{10+10} = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

$$[\text{Cl}^-] = 4.5 \times 10^{-2} \times 10^{-n} \times \frac{10}{10+10} = 2.25 \times 10^{-(n+2)} [\text{mol/L}]$$

塩化銀 AgCl の沈殿が生じない条件は, $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \leq 2.0 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$ である。

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.0 \times 10^{-2}) \times (2.25 \times 10^{-(n+2)}) = 2.25 \times 10^{-(n+4)} \leq 2.0 \times 10^{-10}$$

$$\therefore 10^n \geq 1.125 \times 10^6$$

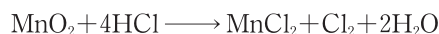
両辺の常用対数をとると

$$n \geq \log_{10} 1.125 + 6$$

よって, 7 回目の操作で沈殿は生じなくなる。

II

- (a), (b) (A)~(C)は酸化剤として働くことを考慮する。(A)は赤紫色であることから MnO_4^- としてよい。(B)は黄色の CrO_4^{2-} , (C)は橙色の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と考えておく。
- (c) (D)から生じる水酸化物沈殿が淡緑色であること, また, 酸化されて赤褐色の沈殿(X)を生じることから, (D)は Fe^{2+} であると考えられる。(E)は Fe^{2+} が酸化されて生じるイオンであるから Fe^{3+} であり, チオシアン酸イオンと反応して血赤色を呈することも題意に一致する。したがって, 沈殿(X)は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ である。(G)は MnO_4^- が酸性中で酸化剤として働いたときに生じる陽イオンであり Mn^{2+} である。
- (d) 中性条件下で MnO_4^- を還元すると, MnO_2 を生じる。 MnO_2 に濃塩酸を加えて加熱すると塩素が発生する。



- (e) (C)と(B)は液性の違いにより, イオンの形が異なることから, (a)で想定したクロムのイオンであるとしてよい。





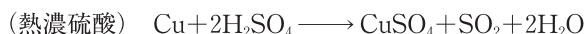
(B) CrO_4^{2-} の水溶液に Ag^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} を加えると、それぞれ難溶性の塩を生じる。その色は順に、 Ag_2CrO_4 赤褐色、 BaCrO_4 黄色、 PbCrO_4 黄色である。したがって、(L)は Ag^+ 、沈殿(Y)は Ag_2CrO_4 と予想できる。

- (f) 少量の NH_3 水で沈殿する以下のイオンについて、過剰のアンモニア水および過剰の水酸化ナトリウム水溶液によって沈殿が溶解するものを○で示す。

	(D) Fe^{2+}	(E) Fe^{3+}	(F)	(H)	(L)	(M)	(N)
NH_3aq			○	○	○		
NaOHaq				○		○	○

(a) で与えられたイオンのうち、一旦生じた沈殿が過剰の NH_3 水または過剰の NaOH 水溶液に溶ける可能性があるものは、 Al^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} である。いずれの水溶液にも溶ける(H)は Zn^{2+} 、アンモニア水のみに溶ける(F), (L)は Cu^{2+} , Ag^+ のいずれか、水酸化ナトリウム水溶液のみに溶ける(M), (N)は Al^{3+} , Pb^{2+} のいずれかである。

- (g) (F)は青緑色の炎色反応を示すことから Cu^{2+} と決まる。したがって、(L)は Ag^+ 、沈殿(Y)は Ag_2CrO_4 である。 Cu の単体は酸化力のない酸には溶けないが、酸化力のある硝酸や熱濃硫酸には溶解する。



- (h) 塩基性条件下で硫化水素を吹き込むと沈殿する以下のイオンについて、硫化物とその色を、さらに HCl によって硫化物が溶解するものには○を示す。

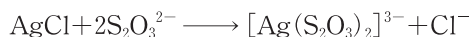
	(D) Fe^{2+}	(F) Cu^{2+}	(G) Mn^{2+}	(H) Zn^{2+}	(M) Al^{3+} か Pb^{2+}	(O)
H_2S (塩基性)	FeS 黒色	CuS 黒色	MnS 淡赤色	ZnS 白色	黒色	黄色
HClaq	○		○	○		

黄色の硫化物沈殿は CdS であると考えられるので、(O)は Cd^{2+} となる。また、(M)は黒色の硫化物を生じるので Pb^{2+} と決まる (Al^{3+} は硫化物の沈殿を生じず、水酸化物を沈殿する)。したがって、(N)は Al^{3+} である。 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} は塩基性条件下でのみ硫化物を沈殿するため、 FeS , MnS , ZnS に塩酸を加えて溶液を酸性にすると硫化物は溶解し、 Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} として存在するようになる。

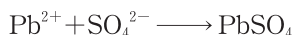
- (i) (L)と(M)の水溶液に希塩酸を加えると、白色の塩化銀(I)、白色の塩化鉛(II)を生じて沈殿する。



AgCl はチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液に、錯イオン $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ (ビス(チオスルファト)銀(I)酸イオン)を生じて溶ける。



PbCl_2 は熱湯に溶ける。 Pb^{2+} は SO_4^{2-} と反応して白色の硫酸鉛 PbSO_4 を生じて沈殿する(沈殿(Z)は PbSO_4)。



(j) (a)で与えられたイオンと、炎色反応の色より、(I)は Li^+ 、(J)は K^+ 、(K)は Na^+ と決まる。
以上より、(A)～(O)の各イオンは以下のとおりである。

(A) MnO_4^-	(B) CrO_4^{2-}	(C) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	(D) Fe^{2+}	(E) Fe^{3+}
(F) Cu^{2+}	(G) Mn^{2+}	(H) Zn^{2+}	(I) Li^+	(J) K^+
(K) Na^+	(L) Ag^+	(M) Pb^{2+}	(N) Al^{3+}	(O) Cd^{2+}

問1 下線部(1)における酸化剤、還元剤の反応は



①式+②式×5より

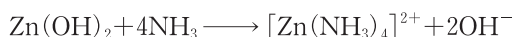
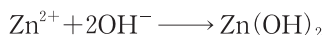


問2 下線部(2)で発生する気体は塩素であり、空気より重く、水にやや溶け、酸化作用をもつ。
同素体は存在しない。

問3 「解説」Ⅱ(a)、(b)および(e)参照。

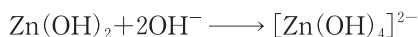
問4 「解説」Ⅱ(e)参照。

問5 (H) Zn^{2+} は、少量のアンモニア水によって $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿を生じ、さらに過剰のアンモニア水によって沈殿は溶解し、錯イオン $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (テトラアンミン亜鉛(Ⅱ)イオン)を生じる。



$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は正四面体形の構造をもつ。

問6 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は水酸化ナトリウム水溶液によって溶解し、錯イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (テトラヒドロキソ亜鉛(Ⅱ)酸イオン)を生じる。



$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ も正四面体形の構造をもつ。

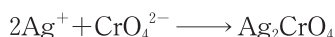
問7 「解説」Ⅱ(g)参照。

問8 「解説」Ⅱ(i)参照。

問9 イオン化エネルギーは、同族では、周期表の上に位置するものほど大きい。

問10 (X) 「解説」Ⅱ(c)参照。

(Y) (B) CrO_4^{2-} の水溶液に(L) Ag^+ を加えると、クロム酸銀(Ⅰ) Ag_2CrO_4 の赤褐色沈殿を生じる。

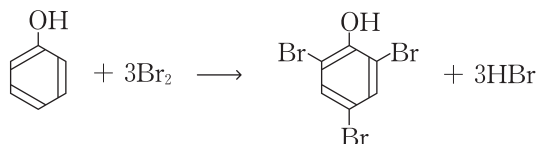


(Z) 「解説」(i)参照。

【3】

解答

I 問1



問2 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$

問3 反応式； $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

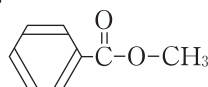
色の変化；赤橙色→緑色

問4 H；変化する (生成物) CO_2 , MnSO_4 , H_2O , K_2SO_4

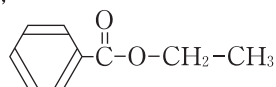
I；変化しない

問5 ア； H_2O イ； H_2 ウ； CO エ； CO_2 オ； CaO

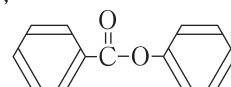
問6 A；



B；



C；



問7 銀の析出には溶液を塩基性にする必要があるが、酸化銀(I)の沈殿を防ぐために、アンモニアを加えて錯イオンにするから。(57字)

II 問1 デンプンはらせん構造を有するのに対し、セルロースは直線状の分子である。ヨウ素デンプン反応はヨウ素がらせん構造に入り込むことによって呈色が起こるので、デンプンはヨウ素デンプン反応を示すが、セルロースはヨウ素デンプン反応を示さない。

問2 12g

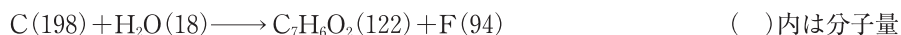
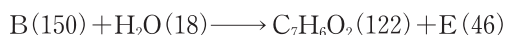
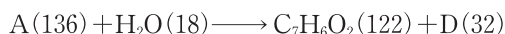
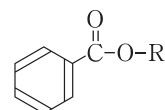
問3 $4.2 \times 10^3 \text{kJ}$

問4 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + 3n\text{HNO}_3 \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n + 3n\text{H}_2\text{O}$

解説

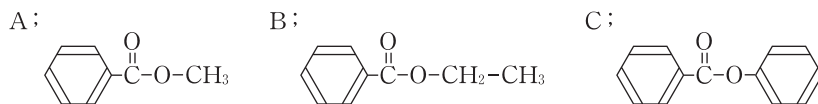
I

化合物 A, B, C は、水酸化ナトリウム水溶液でけん化(加水分解)して酸処理を行うと、すべてから安息香酸 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (分子量 122) が得られることから、安息香酸エステル(右図)であることがわかる。A, B, C を酸触媒で加水分解した場合の反応式は以下のとおりであり、化合物 D, E, F はヒドロキシ基をもつと考えられる。



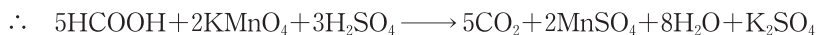
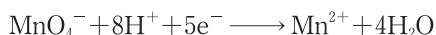
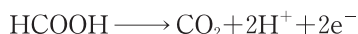
D, E, F のそれぞれを $\text{R}_\text{D}-\text{OH}$, $\text{R}_\text{E}-\text{OH}$, $\text{R}_\text{F}-\text{OH}$ とすると、各分子量および反応性から $\text{R}_\text{D}=\text{CH}_3$, $\text{R}_\text{E}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_\text{F}=\text{C}_6\text{H}_5$ (ベンゼン環) であると考えられる。したがって、D はメタノール CH_3OH , E はエタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, F はフェノール $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ であると考えられる。この結果は、D(メタノール)と E(エタノール)は水によく溶け、F(フェノール)は熱水に可溶であること、F(フェノール)は十分な量の臭素水を加えると 2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈

殿を生じること、E(エタノール)が $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ の部分構造をもつためにヨードホルム反応を示すこととも一致する。以上より、化合物 A, B, C の構造は以下のように決定できる。

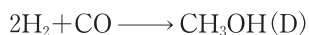
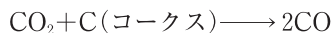
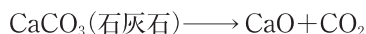


問2 エタノール(E)は濃硫酸を触媒とし、 160°C 以上に加熱すると、分子内脱水してエチレン(化合物G)を生じる。エチレンを臭素の四塩化炭素溶液に通すと、容易に臭素の付加反応が起こり、無色の1,2-ジブロモエタンが生成し、臭素の赤褐色が脱色される。ちなみに、エチレンを臭素水に通しても、臭素の付加反応によって臭素水の赤褐色が脱色されるが、この場合、1,2-ジブロモエタンではなく、ブロモヒドリンが生成する。

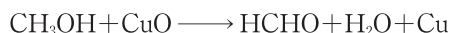
問4 メタノール(D)を二クロム酸カリウムで酸化すると、ホルムアルデヒドを経て、ギ酸(化合物H)が生成する。また、エタノール(E)を二クロム酸カリウムで酸化すると、アセトアルデヒドを経て、酢酸(化合物I)が生成する。ギ酸(H)は還元性をもつので、過マンガン酸カリウムによって酸化され、二酸化炭素になる。それに対し、酢酸(I)はこれ以上酸化されず、還元性は示さない。



問5 メタノール(D)は、工業的には水性ガスとよばれる CO と H_2 の混合ガスから、高温・高圧下で触媒を使って合成される。



問7 メタノールの蒸気に、赤熱した銅線(酸化銅 CuO)を触れさせると、メタノールが酸化され、還元性を示すホルムアルデヒドが生成する。

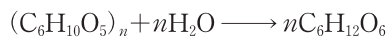


ホルムアルデヒドは還元性を示すので、銀鏡反応やフェーリング反応に陽性である。また、銀鏡反応を行う場合、銀を析出させるために溶液を塩基性にしなければならないが、溶液が塩基性であれば酸化銀(Ⅰ) Ag_2O の褐色沈殿が生成してしまう。そこで、 Ag_2O の沈殿が生じるのを防ぐために、アンモニアを加え、ジアンミン銀(Ⅰ)イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ の錯イオンにしておく必要がある。

II

問1 α -グリコシド結合を多数形成してできたデンプンはらせん構造を有しており、一方、 β -グリコシド結合を多数形成してできたセルロースは直線状分子が重なった構造を有する。ヨウ素デンプン反応は、ヨウ素がらせん内部に取り込まれることによって紫色に呈色する反応である。そのため、らせん構造を有しないセルロースはヨウ素デンプン反応を示さない。

問2 デンプン $(C_6H_{10}O_5)_n$ の分子量は $162n$ 、グルコース $C_6H_{12}O_6$ の分子量は 180 である。デンプンが加水分解してグルコースになることを表す反応式は



よって、加水分解の前後で質量は $\frac{180n}{162n}$ 倍になる。よって、得られるグルコースの質量は

$$10.8 \times \frac{180n}{162n} = 12.0 \text{ [g]}$$

問3 1mol (=180g) のグルコースを完全燃焼させると 2800kJ の熱量を発生するので、グルコース 270g の場合は

$$2800 \times \frac{270}{180} = 4.20 \times 10^3 \text{ [kJ]}$$

問4 ヒドロキシ基に濃硝酸と濃硫酸の混合溶液を作用させると硝酸エステルが生成する。



この反応によってセルロースからニトロセルロースをつくることができる。



会員番号

氏 名