

高3 化学総合 S・SA～後期第11回～ <解答>◆総合演習⑤◆

【1】

<解答>

問1 ア：無 イ：亜硫酸 ウ：青 エ：赤 オ：酸化バナジウム(V)

カ：接触 キ：活性化エネルギー ク：発煙 ケ：酸化 コ：還元

問2 a：5 b：0 c：+4 d：-2 e：+6

問3 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

問4 $\text{pH}=2.5$, $[\text{OH}^-]=3.3 \times 10^{-12}$ [mol]

問5 X： 2.05×10^2 Y： 1.43×10^2

<解説>

問1～問3

硫黄は空气中で青白い炎を出しながら燃焼し、無色刺激臭の二酸化硫黄を生じる。 SO_2 は酸性酸化物で、水に溶かすと亜硫酸を生じ、水溶液は弱酸性を示すので、青色リトマス紙を赤変させる。

※ 接触法による硫酸の工業的製法

① $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \cdots (1)$

(または $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$)

② 二酸化硫黄はそのままでは酸素と反応しないので、酸化バナジウム(V)を触媒として空气中の酸素と反応させ三酸化硫黄とする。

$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3 \cdots (2)$

触媒の V_2O_5 は、この反応の活性化エネルギーを低下させ反応速度を大きくするはたらきがある。

③ 三酸化硫黄を濃硫酸に溶かして発煙硫酸とし、希硫酸で希釈して濃硫酸とする。

$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

二酸化硫黄は通常還元剤としてはたらくが、硫化水素とは次式のように反応する。

$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \cdots (3)$

このとき、二酸化硫黄は酸化剤としてはたらいっている。

二酸化硫黄は、過マンガン酸カリウムのような強い酸化力をもつ物質と反応するとき還元剤として作用する。

$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \cdots \textcircled{4}$

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \cdots \textcircled{5}$

④×5+⑤×2より

$2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \cdots (4)$

(1)式～(4)式の反応に含まれる硫黄原子の酸化数は、Sでは0、 SO_2 では+4、 H_2S では-2、 SO_4^{2-} では+6である。

問4 硫酸は水溶液中で



のように解離し2価の酸としてはたらく。ここでは両段階の解離とも解離度 α を1.0とするので、 1.5×10^{-3} mol/L 希硫酸のpHおよび水酸化物イオン濃度は、それぞれ次式で与えられる。

$$[\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-3} \times 2 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-3}) = 3 - \log_{10} 3.0 = 2.52$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-3}} \doteq 3.3 \times 10^{-12} \text{ [mol/L]}$$

問5 硫黄1 molの燃焼により二酸化硫黄が1 mol生成する。また、(4)式の係数より、

1 molの二酸化硫黄は $\frac{2}{5}$ molの過マンガン酸イオンと反応するので、用いた硫黄の質量を w [mg] とすると、過マンガン酸イオンの物質質量に関して次式が成り立つ。

$$2.00 \times 10^{-2} \times \frac{250}{1000} - \frac{w \times 10^{-3}}{32} \times \frac{2}{5} = 2.44 \times 10^{-3}$$

$$\text{これより, } w = 2.048 \times 10^2 \text{ [mg]}$$

また、発生した二酸化硫黄の 0°C 、1013 hPa (標準状態)における体積は、次式で与えられる。

$$\frac{2.048 \times 10^{-1}}{32} \times 22.4 \times 10^3 \doteq 1.43 \times 10^2 \text{ [mL]}$$

【2】

<解答>

問1 (1) 電離度： 1.3×10^{-2} pH：11 (2) 9.3

(3) (i) ア：9 イ：4 (ii) b (4) a・b

問2 (1) (i) ア：原子核 イ：陽子 ウ：中性子 エ：同位体

(ii) ^{35}Cl が x 、 ^{37}Cl が $1-x$ の割合で存在すると考えると

$$^{35}\text{Cl}_2 \text{が } 57.44\% \text{より } x^2 = 0.5744 \quad \cdots \textcircled{1}$$

$$^{37}\text{Cl}_2 \text{が } 5.86\% \text{より } (1-x)^2 = 0.0586 \quad \cdots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{より } x = 0.7579 \doteq 0.758 \quad \therefore 75.8\%$$

(iii) い

(2) (i) 1.7 L

(ii) Feの原子量を x とすると

$$\frac{5.641}{x} \times \frac{1}{2} = \frac{8.065}{2x + 16.00 \times 3} \quad \therefore x = 55.85 \doteq 55.9$$

『別解』Feと O_2 の物質質量比が4:3となることから、次のように求めてもよい。

$$\frac{5.641}{x} \times \frac{3}{4} = \frac{8.065 - 5.641}{32.00} \quad \text{より } x \doteq 55.9$$

<解説>

問1(1) NH_3 の電離平衡について、初期濃度が 0.10 mol/L 、電離度を α とすると、物質 mol の量的関係は以下ようになる。

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
電離前	0.10				0		0
変化量	-0.10α				$+0.10\alpha$		$+0.10\alpha$
電離平衡時	$0.10(1-\alpha)$				0.10α		0.10α

このときの電離定数 K_b は

$$K_b = \frac{0.10\alpha \times 0.10\alpha}{0.10(1-\alpha)} = \frac{0.10\alpha^2}{1-\alpha}$$

となり、 NH_3 は弱塩基で $\alpha \ll 1$ から、 $1-\alpha \doteq 1$ と近似すると $K_b = 0.10\alpha^2$

となり、 $K_b = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ より $\alpha = \sqrt{1.8} \times 10^{-2} = 1.34 \times 10^{-2} \doteq 1.3 \times 10^{-2}$

また、 $[\text{OH}^-] = 0.10\alpha = 0.10 \times (1.34 \times 10^{-2}) = 1.34 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$

$$\begin{aligned} \text{より、} \quad \text{pH} &= -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 14 + \log_{10} [\text{OH}^-] = 14 + \log_{10} (1.34 \times 10^{-3}) \\ &= 11.127 \doteq 11 \end{aligned}$$

(2) 電離定数 K_b の式において、 $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ より

$K_b = [\text{OH}^-] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$ なので、 pH は

$$\text{pH} = 14 + \log_{10} [\text{OH}^-] = 14 + \log_{10} (1.8 \times 10^{-5}) = 9.255 \doteq 9.3$$

(3) (i) 指示薬 HX について、電離定数は $\frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$ となり、問題文の条件から

$$\frac{[\text{HX}]}{[\text{X}^-]} = 10 \text{ なので } [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ [mol/L]}, \quad \text{pH} = 9$$

となる。 HY についても同様にして $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}, \quad \text{pH} = 4$

(ii) 中和点で生成する塩は強酸と弱塩基からなる NH_4Cl で、中和点では加水分解して弱酸性を示す。



このことから、中和点の判定には酸性側で変色が起こる HY を用いる。

(4) (b) 正しい。得られる塩の水溶液は、加水分解して弱塩基性を示す。

(c) 誤り。水の電離は吸熱反応であり、温度を下げると発熱反応（電離の逆反応）の方向に平衡が移動する。したがって、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ の値はそれぞれ小さくなり、水のイオン積は小さくなる。

(d) 誤り。 $\text{pH} = 10$ では $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ [mol/L]}$ 、 $\text{pH} = 8$ では $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$ なので、水素イオン濃度は 100 倍になる。

(e) 誤り。酸の強さは、酸の電離度によって決まる。

問2 (1) (iii) $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} \doteq 99 : 1$, $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} \doteq 3 : 1$ と考えて, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ (分子量: 約 152) の存在比を考えると $0.99 \times 0.75^4 \times {}_4\text{C}_0 = 0.313$ で, 約 31% の存在比となる。

同様に, $^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ (分子量: 約 154) の存在比は

$$0.99 \times 0.75^3 \times 0.25 \times {}_4\text{C}_1 = 0.417 \quad \text{で, 約 41.7\% の存在比となる。}$$

$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_2$ (分子量: 約 156) の存在比は

$$0.99 \times 0.75^2 \times 0.25^2 \times {}_4\text{C}_2 = 0.208 \quad \text{で, 約 20.8\% の存在比となる。}$$

$^{12}\text{C}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_3$ (分子量: 約 158) の存在比は

$$0.99 \times 0.75 \times 0.25^3 \times {}_4\text{C}_3 = 0.046 \quad \text{で, 約 4.6\% の存在比となる。}$$

これに適するグラフは (い) となる。

(2) (i) 反応で使われた O_2 (分子量: 32) はすべて Fe と化合しているので, 化合した O_2 の質量から

$$\frac{8.065 - 5.641}{32} \times 22.4 = 1.6968 \doteq 1.7 \text{ [L]}$$

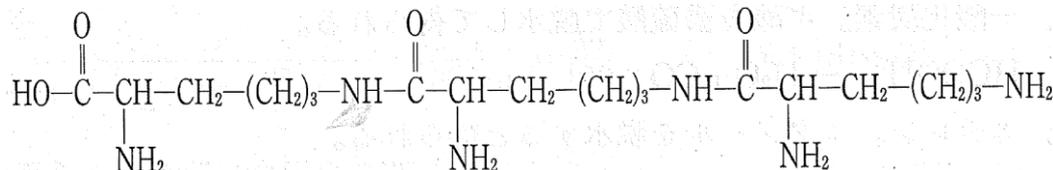
(ii) 化学反応式は $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ となる。Fe と Fe_2O_3 の物質質量比が 2 : 1 となることから式をつくる。

【3】

<解答>

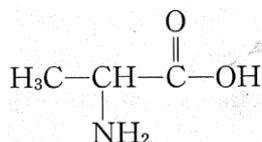
(1) $K_2 = \frac{[C]}{[B][H^+]}$ (2) キ

(3)



(4) (a) Y の塩基性を示すアミノ基が、アセチル化されるから。 (b) 9 個

(c)



<解説>

(2) (1) の式で, $[B]=[C]$ のとき

$$K_2 = \frac{1}{[H^+]} = 8.9 \times 10^8 \quad \text{pH} = -\log[H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} = \log 8.9 \times 10^8 = 8 + \log 8.9$$

よって, $8 < \text{pH} \leq 9$ の範囲の中に存在する。

(3) (i) より, ϵ 位の (側鎖の) アミノ基の方が, α 位のアミノ基より塩基性が強いことがわかる。塩基性が最も弱いトリペプチドは, ϵ 位のアミノ基でペプチド結合したものである。

(4) (a) $-\text{NH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow -\text{NHCOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$

生成した酸アミドは, 中性物質である。

(b) ペプチド Y 中のアミノ基の数を x とする。無水酢酸と反応させると,

$-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NHCOCH}_3$ によって, 式量は 42 増加するので

$$2868 - 2448 = 42x \quad \therefore x = 10$$

ペプチド Y 中のリシン単位 1 個につき 1 個のアミノ基が含まれる。また, 末端に

1 個アミノ基が残っているので, ペプチド Y 中に含まれるリシン単位は,

$10 - 1 = 9$ [個] である。

(c) α -アミノ酸 X の分子量を M とする。ペプチド Y はリシン 9 分子と X 18 分子が脱水縮合したものであるので, ペプチド Y の分子量はリシンと X の分子量の総和から水 26 個分を引いたものである。

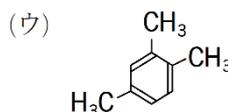
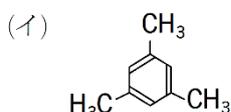
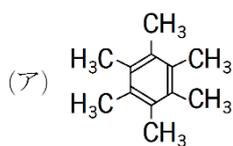
$$146 \times 9 + M \times 18 - 18 \times 26 = 2448 \quad \therefore M = 89$$

<演習問題>

【1】

<解答>

問1



((イ), (ウ)は順不同)

問2 構造

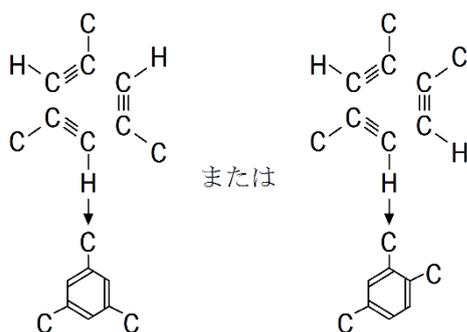
問3 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

問4 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

問5 5.53 g

<解説>

問1 反応式①より、 $\text{C}\equiv\text{C}$ をつくる炭素原子が、付加反応によりベンゼン環に変化する。よって、Aのメチル基はすべてベンゼン環の炭素につく置換基となる。Bは $\text{C}\equiv\text{C}$ に対して非対称なアルキンなので、付加反応するときの分子の向きにより、2種類の異性体(イ)、(ウ)を生じる。



問3 Cのベンゼン環のC-Cを形式的に切断し、 $\text{C}=\text{C}$ を $\text{C}\equiv\text{C}$ に変えた分子が(オ)に相当する。

問4 問3の解説と同様に考えると、1分子のビフェニルは、4分子のアセチレンと、1分子の $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (D)を付加させてできたと考えられる。このDは C_4H_2 なので題意に適する。

問5 問4より、生成したビフェニル $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (分子量154)の物質量の4倍が、ビフェニル生成に消費されたアセチレンの物質量に等しい。初めにあったアセチレンの物質量から、ビフェニル生成に消費された物質量を引いた分が、ベンゼン生成に使われたアセチレンの物質量である。反応式①より、生成するベンゼン C_6H_6 (分子量78.0)の質量は、

$$\left(\frac{5.00}{22.4} - \frac{0.400}{154} \times 4 \right) \times \frac{1}{3} \times 78.0 \approx 5.53 \text{ [g]}$$