



直前講習会

国公立大理系化学

氏名

私立中高一貫校対象英語数学個別指導 スタディ・コラボ

❶ 学習方法について

難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実践に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。化学においては、必要事項の暗記と復習が鍵を握ります。まず基本事項と暗記事項をたたき込んでください。その上で“なぜその解き方なのか。”ということ意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

❷ 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。

欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。動画の URL はマイパにてお送りします。

*個別指導と異なり、振替授業はありません。

重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、難問～超難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 10～20 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ①予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ②解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③該当単元の公式は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

◆第1回 理論・無機①◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

<演習問題>

解答時間 70 分

【1】次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

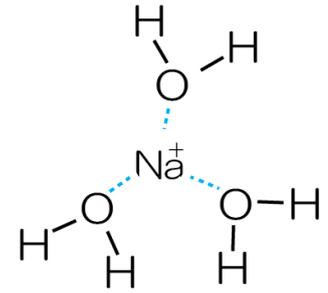
イオン結晶には、水によく溶けるものが多い。水溶液中では陽イオンと陰イオンは、それぞれいくつかの水分子に囲まれる。各イオンは水分子と引き合って安定化される。このように①水溶液中でイオンや分子が水分子と結びつく現象を水和という。

スクロース(シヨ糖) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ は非電解質であるが水によく溶ける。これは、スクロース分子中のヒドロキシ基が水分子との間で 結合を形成して水和が起こるためである。非電解質であるエタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ が水と任意の割合で混ざるのも、水分子との間で 結合を形成して水和による安定化が生じるためである。エタノールのヒドロキシ基のように水和されやすい官能基は 性を持ち、エチル基のように水和されにくい部分は 性をもつ。

イオン結晶では、陽イオンと陰イオンが静電気力(クーロン力)によるイオン結合を形成しており、中性の分子からできている結晶にくらべて、一般にかたく融点が高い。②静電気力の大きさは、イオンの電荷の大きさに比例し、イオン間距離の 2 乗に反比例する。ここでイオン間距離とは、隣接する陽イオンと陰イオンの中心間距離である。イオン結晶の安定性は、[1]陽イオンと陰イオンはできるだけ多く接する、[2]陽イオンどうし、陰イオンどうしは接しない、の二つの条件で決まる。陽イオンの半径がより小さいイオン結晶では、陽イオンと陰イオンの引力よりも、陰イオンどうしの反発力が大きくなって、結晶は不安定になる。その場合、配位数のより小さい別の結晶構造をとる。このように、安定な結晶構造は、③陽イオンと陰イオンの半径比で決まる。

(1) ア～ウにそれぞれ当てはまる最も適当な語句を記せ。

(2) 下線部①に関して、次の(i), (ii)の構造を右図の例にならって図示せよ。イオンまたは分子と水分子との間で引き合っている二つの分子を点線で結んで示せ。



- (i) 一つの塩化物イオンと3つの水分子
- (ii) 一つのエタノール分子と3つの水分子

(3) 化合物群(a)～(f)について、融点と結晶中のイオン間距離との関係を図1に示す。これら6種類の化合物では、結晶構造はすべて同じである。下線部②の内容に留意して、図中の(あ)～(か)に当てはまる化合物をそれぞれ選び記号で答えよ。

- 化合物群 (a) NaF (b) NaCl (c) NaBr
 (d) MgO (e) CaO (f) SrO

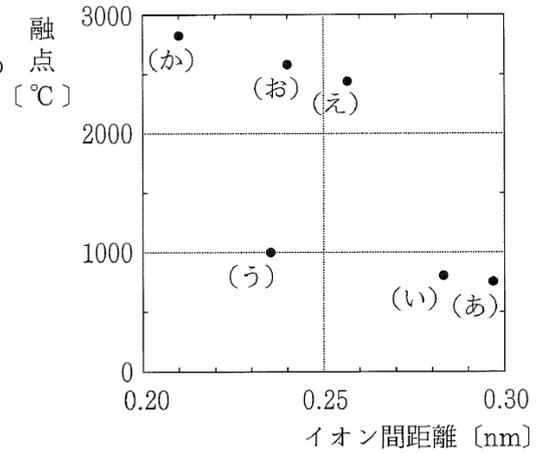


図1 融点とイオン間距離との関係

(4) 下線部③について、塩化セシウム CsCl 型と塩化ナトリウム NaCl 型の結晶(図 2)での陽イオンの半径 r_+ と陰イオンの半径 r_- との比 r_+/r_- を考える。 $r_+ < r_-$ の場合について (i)~(iii)の問いに答えよ。必要であれば次の値を用いよ。 $\sqrt{2}=1.41$, $\sqrt{3}=1.73$

- (i) CsCl 型の結晶で、半径 r_+ が CsCl(図 2a)で見られる値よりも小さくなり、ちょうど陰イオンどうしが接した場合(図 2b)の比 r_+/r_- を $X(\text{CsCl 型})$ とする。 $X(\text{CsCl 型})$ の値を答えよ。
- (ii) NaCl 型の結晶で、半径 r_+ が NaCl(図 2c)で見られる値よりも小さくなり、ちょうど陰イオンどうしが接した場合(図 2d)の比 r_+/r_- を $X(\text{NaCl 型})$ とする。 $X(\text{NaCl 型})$ の値を答えよ。
- (iii) 下の文中の A ~ F にそれぞれあてはまる数値を記せ。また、 き ~ こ には、CsCl と NaCl のいずれかを記せ。

CsCl 型の結晶では、陽イオンと陰イオンはそれぞれ、単位格子に A 個ずつ含まれ、陽イオンと陰イオンの配位数はいずれも B である。NaCl 型の結晶では、単位格子中の陽イオンと陰イオンの数はそれぞれ C 個ずつであり、配位数は D である。これら二つの結晶構造をくらべると、半径比が $X(\text{ き 型}) < r_+/r_- < 1$ の範囲では、配位数が E の く 型が安定である。半径比が $X(\text{ け 型}) < r_+/r_- < X(\text{ き 型})$ の範囲では、配位数が F の こ 型が安定である。 $r_+/r_- < X(\text{ け 型})$ の範囲では、 F より小さい配位数をもつ別の結晶構造が安定になる。

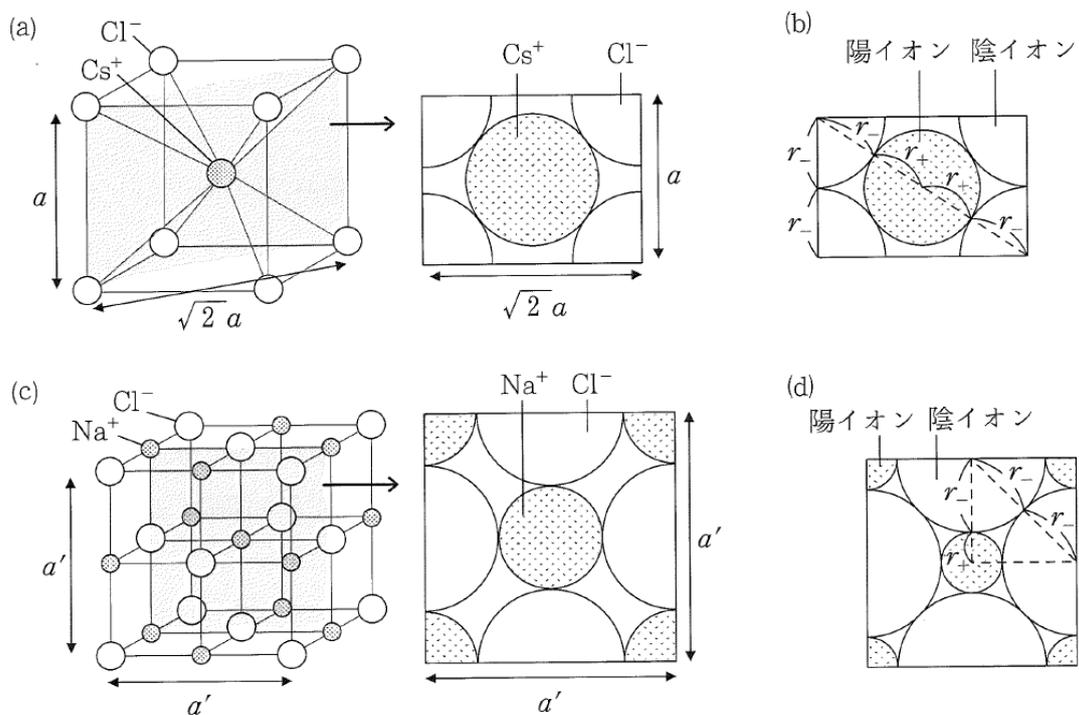


図 2 (a) CsCl の単位格子 (b) CsCl 型結晶のイオン半径の関係 (c) NaCl の単位格子 (d) NaCl 型結晶のイオン半径の関係 a と a' はそれぞれ単位格子の一辺の長さを表す。

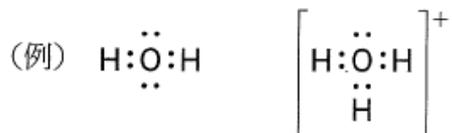
(2023 年 大阪公立大)

【2】 次の(1)と(2)の問いに答えよ。

(1) ①～⑤について、次の(i)～(iii)の問いに答えよ。

① BF_4^- ② PH_3 ③ CO_2 ④ CHCl_3 ⑤ C_2H_4

(i) ①と②の電子式を例にならって答えよ。



(ii) 直線状および平面上分子を②～⑤からすべて選んで答えよ。

(iii) 分子全体として電荷の偏りがある極性分子を②～⑤からすべて選んで答えよ。

(2) 次の文章を読み、(i)～(v)の問いに答えよ。必要ならば次の原子量を用いよ。

H=1.0, C=12.0, O=16.0, Ca=40.0

(実験 1) シュウ酸カルシウム一水和物 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とシュウ酸カルシウム二水和物 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合物を、室温から 1000°C まで一定加熱したところ、図 1 に示す段階的な質量の減少(①～③)が観測された。質量の減少はいずれも気体の脱離によるものであり、%で示された数値は加熱前の質量に対する減少率を示す。

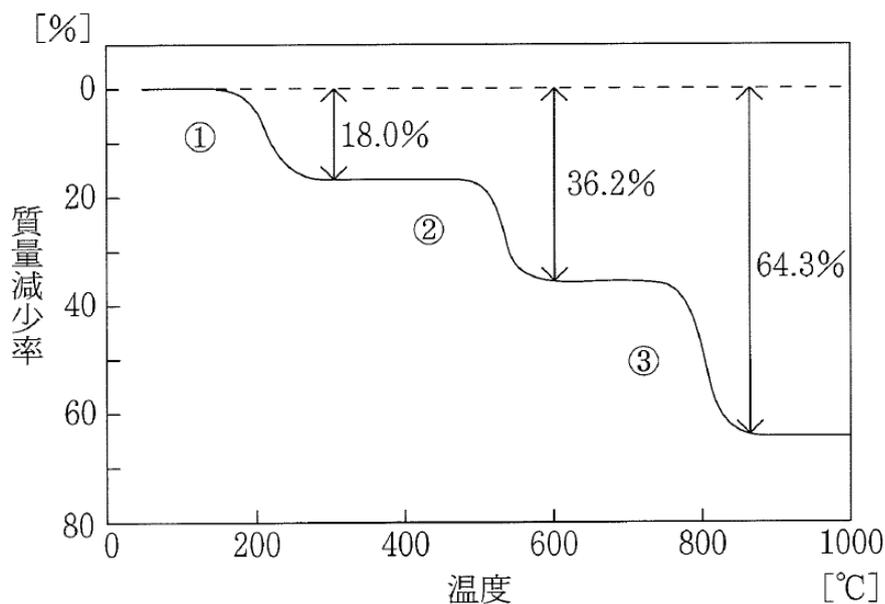


図 1 シュウ酸カルシウム水和物の加熱による質量変化

(実験 2) 実験 1 で用いたものと同じシュウ酸カルシウム水和物を 1000°C に加熱して気体 X, Y, Z の混合物を発生させた。各気体を捕捉あるいは捕集するための装置を組み立てた(図 2)。カラム 1 では充填剤 1 を用いて気体 X のみを捕捉した。カラム 2 では充填剤 2 を用いて気体 Y のみを捕捉した。カラム外に排出された気体 Z は適当な捕集法を用いて捕集した。



図 2 実験 2 で生じた気体の捕捉・捕集装置

- (i) 実験 1 において、①の質量減少率(18.0%)をもとに、シュウ酸カルシウム一水和物 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の物質質量に対するシュウ酸カルシウム二水和物 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の物質質量の比を有効数字二桁で答えよ。
- (ii) 実験 2 において、気体 X と Y の捕捉に用いる最も適当な充填剤 1 と 2 を、次の(ア)~(オ)の中から選び、それぞれ記号で答えよ。
- (ア) Na_2CO_3 (イ) NaOH (ウ) BaSO_4
 (エ) P_4O_{10} (オ) MnO_2
- (iii) 実験 2 において、気体 X と Y が充填剤 1 と 2 でそれぞれ捕捉されるときに起こる化学反応を反応式で記せ。
- (iv) 実験 2 において、気体 Z を捕集するために用いる最も適当な方法を、次の(a)~(c)の中から選び記号で答えよ。
- (a) 上方置換法 (b) 下方置換法 (c) 水上置換法
- (v) 金属触媒の存在下、気体 Z と水素を反応させるとメタノールが得られる。このメタノールが生じる化学反応を反応式で記せ。

(2023 年 大阪公立大)

【3】 次の実験に関する文章を読んで、(1)～(5)に答えよ。

水溶液中の化学反応に酸素が関係する場合、水溶液中への酸素分子の溶解速度を調べるのが大切である。ここでは亜硫酸ナトリウムと酸素の反応を利用して、水溶液中への酸素分子の溶解速度を調べてみよう。

酸素は、かくはん条件が一定であれば、水溶液に一定の速度で溶解する。水溶液に溶解した酸素は亜硫酸ナトリウムと迅速に反応するので、

亜硫酸ナトリウムの濃度は図 A のように、時間とともに直線的に減少し、この傾きから酸素の溶解速度を見積もることができる。溶解速度はかくはんが激しいほど速い。

溶解した酸素は、次の式①のように亜硫酸ナトリウムと速やかに反応する。また、亜硫酸ナトリウムの濃度は、式②のように過剰のヨウ素溶液ですべての亜硫酸ナトリウムを反応させた後、式③のように、残っているヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定して求めることができる。



以上の原理にもとづいて、次の操作を行った。

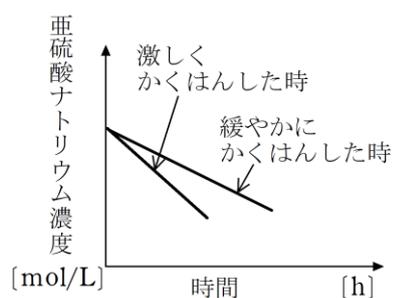


図 A

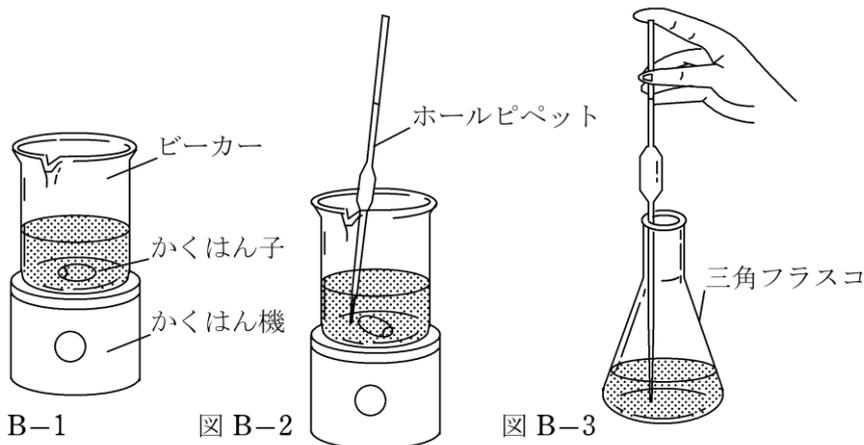


図 B-1

図 B-2

図 B-3

[操作 1]

反応器として、かくはん子とかくはん機で溶液をかき混ぜるビーカーを用いた。ビーカーに 0.45 mol/L の亜硫酸ナトリウム溶液 300 mL を入れ、かくはん機で激しくかき混ぜた(図 B-1)。かき混ぜ始めた時点を時間 0 とした。

[操作 2]

そのまま 1 時間かくはんを続けた後、ホールピペットを使って 5.0 mL を正確にとった(図 B-2)。

[操作 3]

直ちに 5.0×10^{-2} mol/L のヨウ素溶液 50 mL を入れた三角フラスコに、このホールピペットを入れ、(a) ピペットの先端を液中に入れて、ゆっくりと加えた (図 B-3)。

[操作 4]

すべて加えたら、軽くふり混ぜ、 5.0×10^{-2} mol/L のチオ硫酸ナトリウム溶液を使って (b) 未反応のヨウ素を滴定した。

- (1) 式①の反応で硫黄原子の酸化数は(ア) から(イ) に変化した。空欄に適切な酸化数を入れよ。
- (2) 下線部(a)の操作をする理由を 50 字以内で述べよ。
- (3) 下線部(b)の滴定の終点を見やすくするための何を加えるべきか。それを加えて滴定したときの終点前後の色の変化と合わせて 50 字以内で説明せよ。
- (4) 時間 0 で亜硫酸ナトリウムが酸素と全く反応していないとみなして、滴定に必要なチオ硫酸ナトリウム溶液の体積[mL]を求めたい。空欄に適切な数字を記せ。

酸素と全く反応していないとき、ビーカー中の亜硫酸ナトリウム濃度は 0.45 mol/L である。亜硫酸ナトリウム 1 mol はヨウ素(ウ) mol と反応するので、亜硫酸ナトリウム溶液 5.0 mL を三角フラスコ中のヨウ素溶液 50 mL に加えたとき、三角フラスコ中に残存するヨウ素は(エ) mol である。ヨウ素 1 mol はチオ硫酸ナトリウム 2 mol と反応するので、そのヨウ素とちょうど反応するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量は(オ) mL となる。

- (5) [操作 4]の結果、滴定量は、(4)の結果と比べて 2.0 mL 多かった。このかくはん条件での酸素の溶解速度、すなわち、1 時間の間にビーカー中の水溶液に溶解した酸素分子の量[mol/h]を、有効数字 2 桁で答えよ。

(2001 年 名古屋大)

【4】以下の問いに関して，計算問題の解答は有効数字3桁で答えよ。

窒素と水素からアンモニアを合成する反応は $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ ($\Delta H = -92 \text{ kJ}$)で表され，ある触媒存在下での活性化エネルギーは 96 kJ であった。

アンモニアから窒素と水素を生成する逆向きの反応も起こる。この反応は 熱反応である。 1 mol のアンモニアの反応では，反応エンタルピーは kJ である。

水素をアンモニアから製造するため，図1(a)に示すように，触媒を均一に充填した長さ Z の円筒状の反応器にアンモニアとアルゴンの混合気体を連続的に供給した。

反応器内の圧力は，反応器出口の圧力調整器により調整することが可能であり，入口から出口まで一定に保った。また，反応器内の温度は，ヒーターを用いて入口から出口まで一定に保った。これらの気体はすべて理想気体とみなせ，アルゴンは化学反応しない。

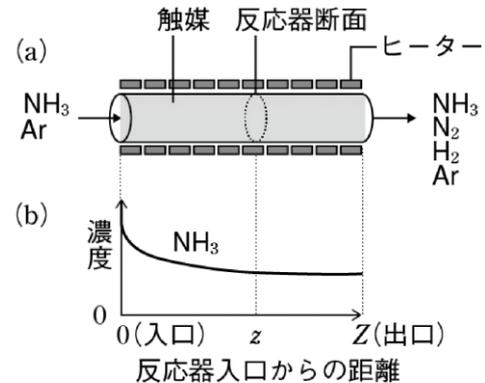


図1 (a)反応器, (b)アンモニアの濃度分布

混合気体は反応しながら左から右に円筒の軸方向に進む。各成分のモル流量(単位時間に反応器断面を流れる気体の物質量)は反応器入口からの距離 z の値に応じて変化する。また，反応器内では圧力が一定に保たれているため，体積流量(単位時間に反応器断面を流れる気体の体積)も z の値に応じて変化する。その結果，各成分の濃度(反応器断面を流れる気体の単位体積あたりの物質量)は z の値に応じて変化する。ただし，円筒軸に垂直な反応器断面における気体の流速および各成分の濃度は断面のどの位置でも等しく， z のみに依存する。

この反応器を用いて，以下の実験を行った。なお，いずれの実験においても，反応器出口では反応は平衡に達していた。

【実験1】

反応器入口における混合気体の体積流量を 1.25 L/min ，アンモニアおよびアルゴンのモル流量をそれぞれ 4.00 mol/min ， 6.00 mol/min としたところ反応器出口での水素のモル流量は 3.00 mol/min となった。このときのアンモニアの濃度分布(反応器入口からの距離とアンモニア濃度の関係)を図1(b)に示した。

次に，実験1の条件から，温度と供給するアンモニアのモル流量は変えずに，アルゴンのモル流量を増加させ，以下の条件で実験を行った。

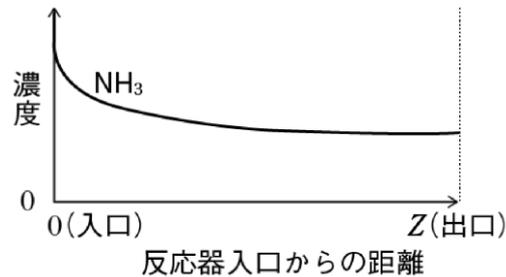
【実験2】

圧力を増加させ，供給する混合気体の体積流量を実験1と同じ流量に保った。

【実験3】

実験1と同じ圧力に保ち，供給する混合気体の体積流量を増加させた。

- 問1 , に適切な語句あるいは数値を入れよ。
- 問2 実験1における反応器出口でのアンモニアと窒素のモル流量 [mol/min] をそれぞれ求めよ。
- 問3 実験1での反応器出口における水素の濃度 [mol/L] を求めよ。
- 問4 実験1の条件における反応 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ の濃度平衡定数を, 単位とともに記せ。
- 問5 実験1における反応器内の水素と窒素の濃度分布を, それぞれ太線(水素)と点線(窒素)で下のグラフに記せ。ただし, グラフに示したアンモニアの濃度分布に基づき答えよ。



- 問6 実験2における反応器出口での水素のモル流量は, 下線部の値に比べてどのようになるか, 以下から正しいものを選び。また, その理由も記せ。
 (A) 大きくなる (B) 小さくなる (C) 変化しない
- 問7 実験3における反応器出口での水素のモル流量は, 下線部の値に比べてどのようになるか, 以下から正しいものを選び。また, その理由も記せ。
 (A) 大きくなる (B) 小さくなる (C) 変化しない

(2017年 大阪大)

◆第2回 理論化学②◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

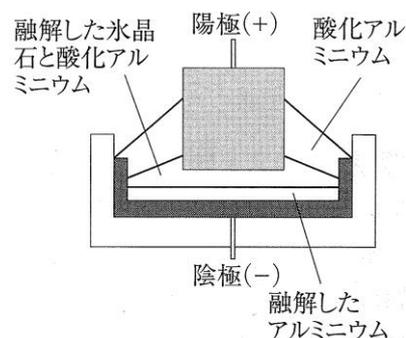
<予習用問題>

【1】次の文を読み、以下の問いに答えよ。ただし、数値は有効数字2桁で答えよ。

(A) アルミニウムは、その陽イオンを含む水溶液を電気分解しても、金属として析出しない。それで、アルミニウム製造には、ボーキサイトから精製した

(B) 酸化アルミニウムを融解塩電解する。融点を下げるために氷晶石を加える。

電解槽は、図のように示され、陽極、陰極とも炭素を電極として用いる。陽極には、二酸化炭素と少量の一酸化炭素が生成する。この電解槽を用いて、電気分解したところ、20 Lの気体が陽極に発生した。



- (1) 下線部 (A) の理由を 50 字以内で説明せよ。
- (2) 下線部 (B) の化合物を化学式で示せ。
- (3) 陽極及び陰極で起こる反応をイオン反応式で示せ。
- (4) 陽極に発生した気体 20 L に 3 L の酸素を加えて、一酸化炭素を燃やしすべて二酸化炭素に変えたところ、二酸化炭素と未反応の酸素を合わせて 22.4 L になった。電気分解で発生した二酸化炭素および一酸化炭素の体積を求めよ。また、陽極で減少した炭素電極の質量を求めよ。ただし、気体の体積はすべて $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 27°C とし、理想気体として計算せよ。
- (5) このとき流れた電気量、および陰極に生じたアルミニウムの質量を求めよ。なお、電流は 100% 電気分解に使われたものとする。

(山口大)

【2】下の文章を読んで、以下の問いに答えよ。ただし、解答に際しての数値の有効数字は2桁とせよ。 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{10} = 3.16$, $\log_{10}2 = 0.301$, $\log_{10}3 = 0.477$ とする。

酢酸は、昔から人類に利用されてきた重要な物質であり、今でも医薬品や繊維などの原料として世界中で最も大量に生産されている酸である。この酢酸の工業的製法には、メタノールのカルボニル化、エチレンの酸化、発酵などがある。発酵法では、エタノールが酸化されて **ア** ができ、さらにそれが酸化されて酢酸が得られる。酢酸2分子を縮合させると **イ** が得られる。(a)酢酸とエタノールの混合物に少量の濃硫酸を添加して加熱すると、**ウ** と水ができる。この生成物である **ウ** のようにカルボン酸とアルコールが脱水縮合してから生成する化合物を総称して **エ** という。

一方、水溶液中では、酢酸は、その一部が①式のように電離して、電離しない分子と平衡状態にある。電離して生じる H^+ により酢酸は弱酸性を示す。



ここで、①式の電離定数 K_a は、次式で定義される。

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad \cdots \textcircled{2}$$

いま、酢酸 x [mol] を水に溶解させて 1.0L の酢酸水溶液を調製した。このとき、酢酸の電離度を α とすると、平衡状態における各成分のモル濃度は、 x , α を用いて次式のようなになる。

$$[CH_3COOH] = \text{カ} \text{ [mol/L]}, \quad [CH_3COO^-] = \text{キ} \text{ [mol/L]}, \quad [H^+] = \text{ク} \text{ [mol/L]}$$

これらを用いて、電離定数を表すと

$$K_a = \text{ケ} \quad \cdots \textcircled{3}$$

となる。なお、(b)酢酸のような弱酸では α は 1 に比して非常に小さいため、 $(1-\alpha) \approx 1$ と近似して計算されることが多い。

②式の電離定数は、酢酸水溶液のみならず、酢酸分子や酢酸イオンを含む水溶液ならば適用できる。例えば、酢酸ナトリウムの水溶液にも適用できる。酢酸ナトリウムは水溶液中で次のようにほぼ完全に解離する。



生成した酢酸イオンは、⑤式のような平衡状態をとる。



すなわち、(c)酢酸ナトリウム水溶液では④式と⑤式のいずれも成り立っているわけである。⑤式中の OH^- の存在により、(d)酢酸ナトリウム水溶液は弱塩基性を示す。

問1 空欄 ～ に入る適切な語句を書け。

問2 化合物 は、水と少量の酸を加えて加熱すると、下線部(a)の逆反応が起こり、カルボン酸とアルコールが生じる。一方、水酸化ナトリウム水溶液などの塩基を加えて加熱すると、カルボン酸の塩とアルコールが生成する。この両者はいずれも加水分解反応によるが、塩基による場合は特に という。

(1) 下線部(a)が説明している化学反応式を書け。

(2) 空欄 に入る適切な語句を書け。

問3 空欄 ～ に入る適切な数式を書け。

問4 下線部(b)の近似の妥当性を濃度 0.10mol/L の酢酸水溶液のときの電離度を算出して確認してみる。まず、この近似が成立するとすれば、③式は次のように書き換えられる。

$$K_a = \text{ }$$

酢酸の電離定数の値 (25°C で $K_a = 2.7 \times 10^{-5}\text{mol/L}$) を用いて電離度 α を算出すると、

$$\alpha = \text{ }$$

となり、 $(1 - \alpha) \doteq 1$ という近似の妥当性がわかる。

(1) 空欄 に入る数式を書け。

(2) 空欄 に該当する数値を求めよ。

(3) このときの pH 値として適切な記号を○で囲め。

(a) 2.0 (b) 2.4 (c) 2.8 (d) 3.2 (e) 3.6 (f) 4.0

問5 下線部(c)から酢酸ナトリウム水溶液中の化学反応式を書け。

問6 下線部(d)に関して、 0.080mol/L の酢酸ナトリウム水溶液中の pH を以下のように算出して確認してみる。

まず、問題文中⑤式と水のイオン積 K_w からは次式が成り立つ。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

ここで、⑤式のように水と反応する酢酸イオンはわずかであるので、⑤式は圧倒的に左辺に寄っている。これを利用すると、次式のように近似できる。

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \doteq \text{ } \text{mol/L}$$

この近似と、 K_a 値 ($= 2.7 \times 10^{-5}\text{mol/L}$) および K_w 値 ($= 1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$) を用いると、この酢酸ナトリウム水溶液の水酸化物イオン濃度が

$$[\text{OH}^-] = \text{ } \text{mol/L}$$

と求められ、さらに水のイオン積 K_w を用いて水素イオン濃度を求めて、pH を算出すると次のようになる。

$$\text{pH} = \text{ }$$

(1) 空欄 に入る数値を書け。

(2) 空欄 に入る適切な数値を計算せよ。その計算過程も示せ。

問7 酢酸水溶液に、酢酸ナトリウムを溶かすと、混合溶液中の酢酸イオン濃度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が大きくなり、①式の電離平衡が左に移動し、新たな平衡状態に達する。この現象を平衡移動（ル・シャトリエ）の原理と呼ぶ。

実際に、 0.10mol/L の酢酸水溶液 100mL に、酢酸ナトリウムを 0.82g 溶解させた。酢酸ナトリウムは水溶液中で完全解離するので、①式の酢酸の電離平衡は左側に移動する。このときの体積変化は無視でき、問6での近似が成立すると考えれば、混合溶液の pH は酢酸の電離定数 K_a に上述した値を代入することで $[\text{H}^+]$ が算出でき、 $\text{pH} = \boxed{\text{ソ}}$ となる。

空欄 $\boxed{\text{ソ}}$ の値として最も適切な記号を○で囲め。

- (a) 3.1 (b) 3.4 (c) 3.7 (d) 4.0 (e) 4.3 (f) 4.6 (g) 4.9

(2010年 東北大)

<演習問題>

解答時間 40 分

【1】 次の文 I と II を読み、下記の問い（問 1～問 5）に答えよ。

〔I〕 強酸である硫酸は水溶液中で下記の式 1 と式 2 のように 2 段階で電離する。

硫酸は強酸なので第 1 段階目の電離（式 1）は完全におこるが、第 2 段階目の電離（式 2）は、希硫酸の濃度が極めて低い場合を除けば、完全に電離がおこるわけではない。濃度が $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ の硫酸水溶液に関して、式 1 の電離は完全におこり電離度は 1 であり、式 2 では電離平衡が成り立ち、その電離定数は $1.00 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ とする。



問 1 HSO_4^- の電離度 α を小数点以下第 2 位まで記せ。 $\sqrt{2}=1.41$ とする。

問 2 この硫酸水溶液の pH を小数点以下第 2 位まで記せ。ただし、 $\log_{10}2=0.300$ とする。

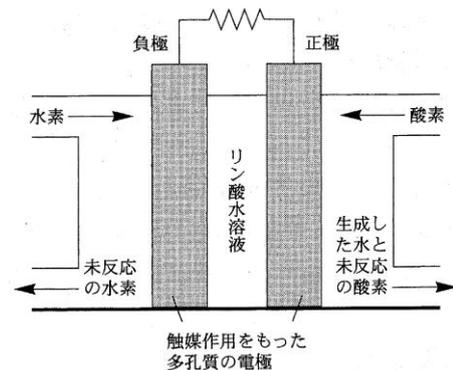
〔II〕 水素などの燃料に酸素を供給して、負極では酸化、正極では還元をおこし酸化還元反応のエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置を燃料電池という。燃料電池はとくに自動車の動力源として、近年開発が進められている。図は水素-酸素燃料電池の概略図である。触媒作用のある 2 枚の多孔質電極に仕切られた容器に電解液（リン酸水溶液）を入れてある。そして、負極、正極にはそれぞれ気体の水素と酸素を供給した。

問 3 この燃料電池の負極でおこる反応を、電子 e^- を含む反応式で記せ。

問 4 この燃料電池をある時間運転したところ、 $1.93 \times 10^8 \text{C}$ の電気量が得られた。

このときの化学エネルギーが全て電気エネルギーに変換されたとすれば、何 kg の水が生じたかを整数値で記せ。

問 5 この燃料電池に供給する酸素源として空気を使用し、取り出した電流で硫酸銅（II）水溶液を電気分解したところ銅が 12.7g 析出した。この燃料電池に必要な空気の体積は標準状態で何 L か。ただし、空気の体積の 20.0% が酸素とする。解答は小数点以下第 1 位まで記せ。



(2008 年 東京慈恵会医科大)

【2】次の文章を読んで、問い
 (1)～(6)に答えよ。温度変化による水銀の膨張・収縮および水銀の蒸気圧は無視する。
 エタノール蒸気と窒素は理想気体とみなせ。

エタノールの蒸気圧を水銀柱の
 高さ(mm)で測定したところ、
 図1に示すような結果を得た。
 下の表はその一部の値を示した
 ものである。ただし、
 水銀柱 760 mm の圧力 = 1.01×10^5 Pa
 とする。

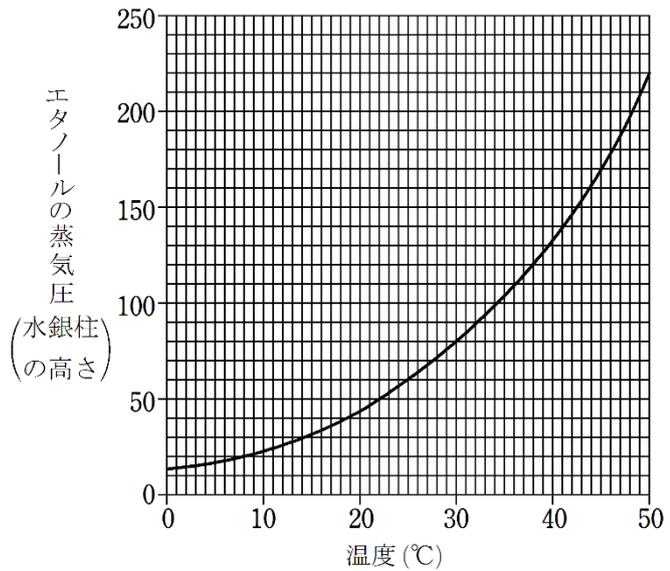


図1

1.01×10^5 Pa のもとで、一端を閉じたガラス管に水銀を満たし、水銀の入った容器中に図2のように倒立させた。水銀面からの水銀柱の高さを h_1 、ガラス管の上部空間の高さを h_2 、 $(h_1 + h_2)$ をガラス管の高さとする。ガラス管の上部空間の容積は h_2 に比例するものとする。

はじめの状態では $h_1 = 760$ mm,
 $h_2 = 240$ mm であった。

次の実験1と実験2はこの
 状態から出発したそれぞれ
 別の実験である。

温度 [°C]	エタノールの蒸気圧 [水銀柱の高さ (mm)]
10	23
20	44
30	80
40	133
50	220

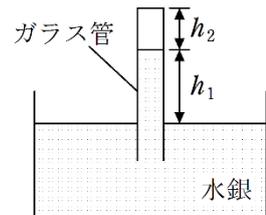


図2

<実験1>

4.3×10^{-5} mol のエタノールをガラス管の下端から管内に入れ、全体の温度を 30°C に保ったところ、 $h_1 = 730$ mm, $h_2 = 270$ mm となった。この状態から操作1～3を続けておこなった。

操作1 全体の温度を 30°C 、ガラス管の高さを 1000 mm に保ち、エタノールを
 ガラス管内に加えたところ、 $h_1 = 710$ mm, $h_2 = 290$ mm となった。

操作2 さらにエタノールをガラス管内に加えて、ガラス管の上部空間がエタノールの飽和蒸気のみで満たされるようにした。

操作3 ガラス管上部空間の高さ h_2 を操作2のときの値に保つようにガラス管の高さを調整しながら、全体の温度を 10°C に下げた。

- (1) 操作1のとき、ガラス管内には何 mol のエタノール蒸気があるか。有効数字2桁で答えよ。
- (2) 操作2のときの水銀柱の高さ h_1 は何 mm か。必要な場合は四捨五入して整数値で答えよ。
- (3) 操作3でエタノール蒸気の何%が凝縮するか。凝縮したエタノールがガラス管の上部空間で占める容積は無視する。必要な場合は四捨五入して整数値で答えよ。

<実験2>

同じ物質量の窒素とエタノールをガラス管に入れ、全体を 50°C に保ったところ、 $h_1=640\text{ mm}$ 、 $h_2=360\text{ mm}$ となった。この状態から操作4~6をそれぞれ別々におこなった。

操作4 水銀柱の高さ h_1 を 640 mm に保つようガラス管の高さを調整しながら、全体の温度を下げた。

操作5 温度を 50°C に保ったまま、ガラス管を下げることによりガラス管の上部空間の圧力を上げた。

操作6 ガラス管の上部空間の高さ h_2 を 360 mm に保つようガラス管の高さを調整しながら、全体の温度を下げた。

- (4) 操作4でエタノール蒸気が凝縮し始める温度は何 $^{\circ}\text{C}$ か。必要な場合は四捨五入して整数値で答えよ。
- (5) 操作5でエタノール蒸気が凝縮し始めるときの水銀柱の高さ h_1 は何 mm か。必要な場合は四捨五入して整数値で答えよ。
- (6) 操作6でエタノール蒸気が凝縮し始める温度は操作4でエタノール蒸気が凝縮し始める温度より高いか低いかわかれば答えよ。

(2004年 新潟大)

◆第3回 有機・高分子◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

化合物 A は C，H，O からなる炭素数 14 の芳香族化合物である。A を水酸化ナトリウム水溶液に加えて加熱した後、希塩酸で中和すると、化合物 B，C，D が得られた。

(1) B，C，D は水酸化ナトリウム水溶液にナトリウム塩を作って溶けたが、その水溶液に二酸化炭素を通じると C が遊離した。 (2) D の硝酸銀水溶液に塩基性でアンモニア水を加えて加熱すると、容器の壁面が鏡のようになった。 B にメタノールと酸を反応させると、 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ の分子式をもつ化合物 E になった。一方、B に無水酢酸を反応させると、 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ の分子式をもつ化合物 F になった。ベンゼンに触媒存在下でプロペンと反応させた後、酸化、分解反応により C が合成できる。

問 1 下線部(1)からわかることを、(a)～(d)の中から一つ選べ。

- (a) B，C，D はカルボン酸である。 (b) C は B，D より強い酸である。
(c) C は二酸化炭素の水溶液より強い酸である。
(d) B，D は C より強い酸である。

問 2 D の性質のうち、下線部(2)の反応を起こす原因となるものを、(e)～(i)の中から一つ選べ。

- (e) 揮発性 (f) 還元性 (g) 酸性 (h) 塩基性 (i) 潮解性

問 3 下線部(2)の反応により D から生成する化合物を、(j)～(m)の中から一つ選べ。

- (j) H_2 (k) CO_2 (l) CH_4 (m) CO

問 4 A の分子式を記せ。

問 5 F にあてはまるが、E にあてはまらないものを(n)～(q)から一つ選べ。

- (n) *o*-, *m*-, *p*-異性体が存在する。
(o) 水酸化ナトリウム水溶液を加えるとナトリウム塩をつくって溶解する。
(p) 二酸化炭素の水溶液より強い酸性を示す。
(q) フェーリング液に加えて加熱すると赤色沈殿が生じる。

(2013 年 北海道大)

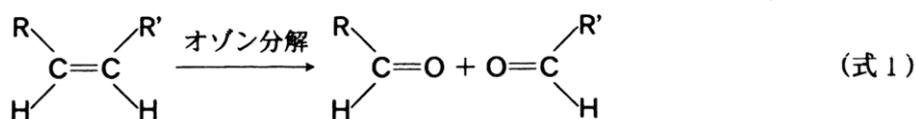
【2】次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

油脂は、3分子の脂肪酸と3価アルコールのグリセリン1分子がエステル結合した化合物である。天然物から抽出し、精製したある油脂Aの構造を明らかにするため、以下の実験を行った。

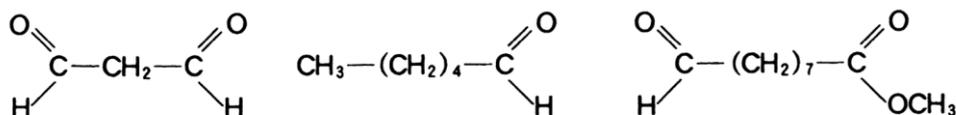
(実験1) 油脂A 44.1 gを完全に水酸化ナトリウムで加水分解すると、4.60 gのグリセリンとともに、直鎖不飽和脂肪酸Bと直鎖飽和脂肪酸Cのそれぞれのナトリウム塩が得られた。

(実験2) 油脂A 3.00 gに、白金触媒存在下で気体水素を反応させると、305mL (1.01×10^5 Pa, 0°C)の水素が消費され、油脂Dが得られた。油脂Aは不斉炭素原子を含んでいたが、油脂Dは不斉炭素原子を含んでいなかった。

(実験3) 二重結合を含む化合物 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ をオゾン分解すると、式1のように二重結合が開裂し、2種類のアルデヒド ($\text{R}-\text{CHO}$, $\text{R}'-\text{CHO}$) が生成する。



脂肪酸Bをメタノールと反応させてエステル化した後に、オゾン分解すると、次の3種類のアルデヒドが1:1:1の物質量の比で得られた。



問1 油脂Aの分子量を求めよ。

問2 油脂Aの1分子に含まれる二重結合の数を書け。

問3 脂肪酸Bの構造を下の例にならって示せ。ただし、二重結合の立体構造(シスおよびトランス異性体の区別)は問わない。

(例) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$

問4 脂肪酸BおよびCをそれぞれ R^1COOH , R^2COOH と略記する。 R^1 , R^2 を用いて油脂AおよびDの構造式を示せ。

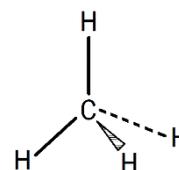
(2006年 大阪大)

【3】次の文章を読んで、問い（1）～（4）に答えよ。

分子式が、 $C_9H_{12}O$ で、ベンゼン環および不斉炭素原子をもつアルコール類には、光学異性体を別の化合物として数えると、（A）個の異性体が存在する。これらを二クロム酸カリウム等で酸化して得られるカルボニル基をもつ異性体の中では、（B）個がヨードホルム反応を起こす。さらに、はじめの（A）個の異性体の中では、光学異性体の関係にある（a）および（b）が、硫酸などによる脱水によって、3種類のアルケン類（c）、（d）および（e）を生じる。（e）に臭素を付加して得られる化合物は、1個の不斉炭素原子をもつ。

（1）（A）および（B）にあてはまる異性体は全部で何個あるか。それぞれその数を記せ。

（2）（a）および（b）について、右図のような立体構造式を完成させよ。ただし、中心の炭素原子を不斉炭素原子とし、これに結合する原子あるいは原子団については、実線の価標は紙面上に、太線の価標は紙面の手前に、破線の価標は紙面の奥に配置されるものとする。



（3）（c）、（d）および（e）の構造式を記せ。

（4）（a）あるいは（b）を酸化した後、ヨードホルム反応を行って得られる化合物のうち、 CHI_3 以外の有機化合物の構造式を記せ。

（1998年 岡山大）

<演習問題>

解答時間 60 分

【1】二種類の液体試料 A および B の分子式はいずれも C_4H_6O で、金属ナトリウムと反応せず、それぞれの (a) 四塩化炭素溶液にうすい臭素の四塩化炭素溶液を加えると いずれも臭素の色は脱色され、A から C、B からは D が得られ、分析結果から いずれも分子式 $C_4H_6OBr_2$ となる。B はおだやかに酸化すると E となり、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けるようになるが、A は変化しない。

一方、(b) 分子式 C_3H_6 の炭化水素 P を過マンガン酸カリウムで強く酸化すると、二重結合が酸化的に切断されて、酢酸とギ酸が生成するが、ギ酸は更に酸化されて二酸化炭素と水に分解される。

A を同様に過マンガン酸カリウムで酸化すると、分子式 $C_3H_4O_3$ の新しい酸 S を生じこの物質は分子式 $C_3H_6O_3$ の光学活性な酸（不斉炭素原子を含んでいる）を酸化して得られる物質と同一物である。B の同様な酸化では、酢酸とシュウ酸が生成する。

上の事柄から、次の問いに答えよ。

- (1) 下線 (a) の部分の化学反応を化合物 P を用いて反応式で示せ。
- (2) 下線 (b) の部分の化学反応を構造式を用いて示せ。ただし、酸化剤によって与えられる酸素原子は (O) で示せ。
- (3) 化合物 S に含まれている官能基の名称を示せ。
- (4) 試料 A および B と、化合物 C および E の構造式を書け。
- (5) 試料 A および B の化学的性質を示す有効な方法をそれぞれ 1 つ、用いる試薬およびその結果とともに示せ。

(1993 年 和歌山県立医科大)

【2】化合物 A は炭素，水素，酸素からなる糖脂質の一種である。化合物 A の構造を決定するため，実験 1～実験 5 を行った。

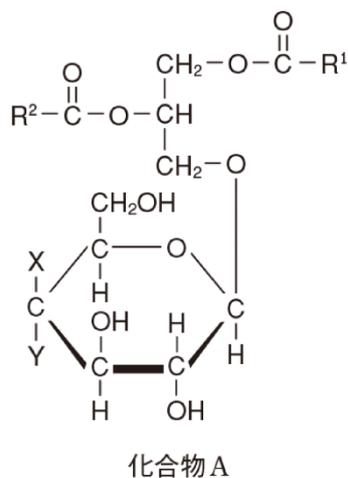
実験 1 化合物 A に含まれるヒドロキシ基をすべてアセチル化すると，分子量が 210 増加した。

実験 2 化合物 A を (a)水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し，ついで中和すると，不飽和脂肪酸 B，カルボン酸 C，および化合物 D が得られた。化合物 B の分子量は 304 であり，化合物 B 19 mg を完全燃焼させると，二酸化炭素 55 mg と水 18 mg が生じた。

実験 3 質量分析から，化合物 C の分子式を $C_5H_{10}O_3$ と決定した。化合物 C は光学活性であった。また化合物 C を酸化すると，銀鏡反応を示す化合物 E が得られた。

実験 4 化合物 C のカルボキシ基を第一級アルコールに還元すると，光学不活性の化合物 F が得られた。

実験 5 化合物 A を (b)希塩酸で加水分解すると，化合物 G と化合物 H が得られた。化合物 G は，(c)マルトースを構成する単糖類 I および (d)セルロースを構成する単糖類 J のいずれとも，立体異性体の関係にあった。



問 1 下線部(a)および(b)で切断された，結合の名称をそれぞれ記せ。

問 2 (1) 化合物 B の分子式を記せ。

(2) 化合物 B 1.0 mol に触媒の存在下，水素を反応させて飽和脂肪酸を得るには，理論上，何 mol の水素が必要か。有効数字 2 桁で答えよ。

問 3 次の問いに答えよ。ただし，立体異性体は区別しなくてよい。

(1) 実験 1～実験 3 の結果のみから考えると，化合物 C として考えられる構造は何種類あるか答えよ。

(2) 実験 4 の結果から，化合物 C および化合物 F の構造を決定し，それぞれの構造式を示せ。また，構造式の中の不斉炭素原子に○をつけよ。

問 4 (1) 単糖類 I の名称を記せ。

(2) 単糖類 I を水に溶かすと，鎖状構造を持つ化合物 K との平衡混合物となる。化合物 K の構造式を化合物 A の書き方にならって示せ。

問 5 化合物 A の構造について，X および Y にあてはまる，原子もしくは原子団をそれぞれ記せ。

問 6 下線部(c) に関して，マルトースはフェーリング溶液を加えて加熱すると赤褐色の沈殿を生じるが，スクロースは沈殿を生じない。スクロースが沈殿を生じない理由を，その構造の特徴から 50 字以内で述べよ。

問7 下線部(d)に関して、次の問いに答えよ。

- (1) セルロースの繊維が丈夫な理由を、その構造の特徴から45字以内で述べよ。
- (2) セルロースをシュワイツァー試薬に溶かし、細孔から希硫酸中に押し出すことで得られる再生繊維の名称を記せ。

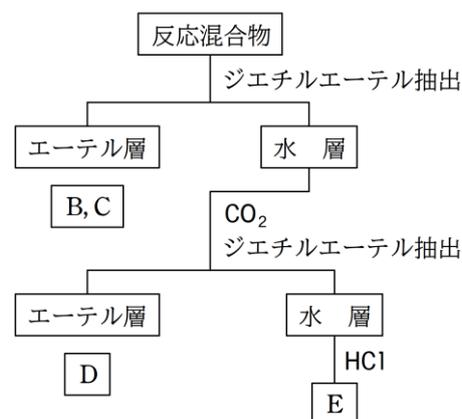
(2016年 筑波大)

【3】次の文章を読んで、(1)~(4)に答えよ。H=1.00 , C=12.0, O=16.0, N=14.0,
Na=23.0, 気体定数=8.3×10³ L・Pa/(K・mol)

分子式が C₂₃H₂₀O₄ で表される芳香族化合物 A を芳香族化合物 B に溶かした溶液がある。A および B の構造を決定するために、次に述べる操作および実験 1~4 を行った。ただし、すべての反応は完全に進行し、分離・精製も完全に行われたものとする。

—操作—

上の溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え激しく攪拌しながら加熱した。冷却後、右の図にしたがって分離を行った。すなわち、ジエチルエーテルで抽出し、エーテル層から B と C からなる液体混合物を得た。次いで沸点の差を利用して純粋な B と C に分離した。一方、水層に常温、常圧で二酸化炭素を十分に吹き込んだ後、再びエーテル抽出を行った。エーテル層から D が得られた。水層に塩酸を加えたところ化合物 E が白色の結晶として得られた。



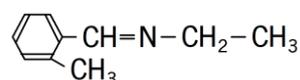
—実験—

- B の分子量を測定したところ 100 から 120 の間の値が得られた。37.0 mg の B を完全に燃焼させると 123 mg の二酸化炭素と 31.5 mg の水が生じた。また、ニトロ化によって生成するモノニトロ体(ニトロ基が 1 つ存在するもの)は 1 種類のみであった。さらに、B を過マンガン酸カリウムによって酸化すると F が生成した。
- 室温で 732 mg の C に十分な量のナトリウムを反応させると、標準状態(0°C, 1.0×10⁵ Pa)に換算して mL の水素を発生した。C に濃硫酸を加え加熱すると分子量が 18 減少した G になった。G をニッケル触媒の存在下で水素と反応させるとエチルベンゼンが得られた。また、C に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めると特有の臭気をもつ黄色結晶 H が生成した。
- D を水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、これに塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液を反応させると分子式が C₁₃H₁₂N₂O で示される橙赤色化合物 I が得られた。また、D の酸化によってカルボン酸 J が得られたが、この J はアセチルサリチル酸の加水分解によって得られる化合物と同じものであった。
- E は F の異性体であり、E を約 230°C で加熱すると分子量が 18 減少した K に変化した。

問 1 下線部の操作を何とよぶか。

問 2 空欄 a に適当な数値を入れよ。

問 3 A, B, D, H, I および K の構造式を示せ。いくつかの構造が考えられる場合は、そのうちの 1 つを示せ。構造は例にならって記せ。 例：



問 4 J に炭酸水素ナトリウムを反応させたときの化学反応式を示せ。

(1993 年 神戸大)

◆第4回 総合演習①◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

ペプチドAは下の表に示す α -アミノ酸のうち、異なる4つの α -アミノ酸が直鎖状に縮合した化合物である。表に各 α -アミノ酸名と等電点を示す。

α -アミノ酸	等電点
グリシン	5.97
アラニン	6.00
グルタミン酸	3.22
システイン	5.07
フェニルアラニン	5.48
リシン	9.74

ペプチドAのアミノ酸配列を決定する目的で実験(a)~(f)を行った。以下に実験(a)~(f)の内容と結果を示す。

- (a) ペプチドAをある条件で部分的に加水分解すると、3種類のペプチドB、C、Dといくつかの α -アミノ酸に分解された。
- (b) ペプチドB、C、Dを分離し、それぞれの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えて呈色反応を行った結果、いずれのペプチド水溶液においても呈色は観察されなかった。
- (c) 分離したペプチドBとCそれぞれの水溶液に濃硝酸を加えると、いずれの水溶液も黄色に変化し、冷却後アンモニア水を加えると橙黄色に変化した。
- (d) 分離したペプチドCとDそれぞれの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると、いずれの水溶液からも黒色沈殿が生じた。
- (e) ペプチドAをアミノ酸にまで完全に加水分解し、得られた4種類の α -アミノ酸をpH=7.4の緩衝液中で電気泳動により分析した結果、陰極側へ移動する α -アミノ酸が存在することがわかった。
- (f) ペプチドDをアミノ酸にまで完全に加水分解すると複数の α -アミノ酸が得られた。これらのうち、一つの α -アミノ酸のメタノール溶液に濃硫酸を加えて加熱後、炭酸水素ナトリウムで中和すると分子量103の化合物が生成した。

問1 実験(b)の呈色反応の名称を記せ。また、この実験(b)の結果からわかることを簡潔に説明せよ。

問2 実験(c)の呈色反応の名称を記せ。また、この反応により検出される α -アミノ酸を表から一つ選び、名称を記せ。

問3 実験(d)の反応で検出される α -アミノ酸を表から一つ選び、名称を記せ。また、この反応で生じる黒色沈殿を化学式で記せ。

問4 実験(e)の陰極側に移動する α -アミノ酸を表から一つ選び、名称を記せ。また、この α -アミノ酸が陰極側に移動する理由を簡潔に説明せよ。

問5 ペプチドAを構成する α -アミノ酸の正しい配列を以下の(ア)～(コ)の中から一つ選び、記号で記せ。

- (ア) リシン-システイン-フェニルアラニン-アラニン
- (イ) アラニン-システイン-フェニルアラニン-グルタミン酸
- (ウ) アラニン-グリシン-グルタミン酸-リシン
- (エ) グリシン-システイン-グルタミン酸-リシン
- (オ) リシン-アラニン-システイン-フェニルアラニン
- (カ) アラニン-グルタミン酸-グリシン-フェニルアラニン
- (キ) システイン-アラニン-リシン-フェニルアラニン
- (ク) アラニン-システイン-フェニルアラニン-リシン
- (ケ) フェニルアラニン-グリシン-アラニン-グルタミン酸
- (コ) グルタミン酸-グリシン-リシン-システイン

(2013年 広島大)

【2】次の記述を読み，設問（1）～（3）に答えよ。ただし， CO_2 ， CO ， O_2 は理想気体とみなす。また，解答は有効数字2桁で記せ。

真空中に排気した容積10.0Lの反応容器に CO_2 を入れて2000Kに加熱保持したところ， CO_2 が解離して以下の平衡状態に到達した。



このとき CO_2 ， O_2 の濃度は，それぞれ， $[\text{CO}_2] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ， $[\text{O}_2] = 5.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ であった。

- （1）反応容器に入れた CO_2 は何molか。
- （2）上の解離反応の2000Kにおける平衡定数を求めよ。単位がある場合は単位も記せ。
- （3）上述の平衡状態にある反応容器の温度と容積は変えずに反応容器に O_2 を加えたところ， $[\text{O}_2] = 2.00 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ で再び平衡状態となった。加えた O_2 は何molか。計算過程も示せ。

(2003年 名古屋大)

【3】5種類の金属イオン Cu^{2+} , Al^{3+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Cr^{3+} を含む水溶液がある。

それぞれの金属イオンを分離検出するために次の操作1~7を行った。

操作1 水溶液に塩酸を加え、沈殿〔a〕とろ液〔b〕に分離した。

操作2 沈殿〔a〕にアンモニア水を加えたところ、沈殿は溶けて無色の溶液となった。

操作3 ろ液〔b〕に水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加え、沈殿〔c〕とろ液〔d〕に分離した。

操作4 沈殿〔c〕にアンモニア水を過剰に加え、沈殿〔e〕とろ液〔f〕に分離した。

操作5 沈殿〔e〕に塩酸を溶かし、試薬Xの水溶液を加えると濃青色の沈殿が生じた。

操作6 ろ液〔d〕に過酸化水素水を過剰に加え煮沸した。じゅうぶん煮沸して過剰の過酸化水素を除去したのち冷却し、(1)硝酸を加えて酸性にしたところ溶液の色が黄色から赤橙色に変化した。アンモニア水を加えて塩基性とし、沈殿〔g〕とろ液〔h〕に分離した。

操作7 ろ液〔h〕を酢酸で中和し、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると沈殿が生じた。

問1 沈殿〔e〕,〔g〕の化学式を書け。

問2 操作2で起こる変化を化学反応式で示せ。

問3 ろ液〔f〕に含まれている錯イオンの名称と化学式を書け。

問4 試薬Xとして適切なものは何か、化学式を書け。

問5 操作7で生じた沈殿の化学式と色を書け。

問6 下線部(1)のイオン反応式を書け。

(1998年 神戸大)

<演習問題>

解答時間 40 分

【1】次の文章 A および B を読んで、問いに答えよ。H=1.00, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Na=23.0

(A) 合成高分子化合物は単位となる **a** が極めて多数重合したもので、重合には付加結合と縮(合)重合によってつくられる樹脂の例には、熱可塑性樹脂の **b** があり、縮(合)重合によってつくられる繊維にはポリアミド系の **c** がある。

合成高分子化合物の中には、イオン交換樹脂のように特別の性質を利用して使用されるものもある。分子内に **d** やスルホ基などの基を多く含む合成樹脂は、これらの基の電離によって生じた水素イオンが水溶液中の他の陽イオンと交換できる。このような樹脂を陽イオン交換樹脂という。また、分子内に **e** のような基を多くもつものを陰イオン交換樹脂という。

(B) ある α -アミノ酸(化合物 A) 225 mg に等モルの無水酢酸を反応させ、化合物 B の合成反応を行った。反応は完全には進行せずに、反応液中には合成された化合物 B, 未反応の化合物 A および反応に関与した他の化合物が混在した。化合物 B を化合物 A などから分離して精製するため、スルホ基をもつ陽イオン交換樹脂を使用することにした。この反応液に希塩酸を加えて酸性水溶液とした後、希塩酸で洗浄した陽イオン交換樹脂を詰めたガラス管に通した。この操作により、化合物 A は樹脂とのイオン交換によってガラス管内に留まったが、化合物 B などは通過してきた。次いで通過液から化合物 B を精製し、279 mg を得た。化合物 B は 1 価の酸であった。

次に、精製した化合物 B 81.9 mg を水に溶かして 100 mL とした。その水溶液 20.0 mL をとって、0.0100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和するのに 14.0 mL 必要であった。

問 1 空欄 a~e に最も適当な語句を次の語群欄から選べ。

[語群] (ア) メチル基 (イ) 異性体 (ウ) メラニン樹脂 (エ) 単体
(オ) アゾ基 (カ) ポリプロピレン (キ) ビニル基 (ク) 単量体
(ケ) ポリエステル (コ) 同族体 (サ) ポリペプチド
(シ) アルキルアンモニウム基 (ス) ニトロ基 (セ) フェノール基
(ソ) アルデヒド基 (タ) カルボキシ基 (チ) 尿素樹脂
(ツ) 6, 6-ナイロン(ナイロン-6, 6) (テ) カルボニル基

問 2 下線部のような酸性水溶液中における化合物 A の構造を、 α -アミノ基の一般式で示せ。

問 3 下線部において、もし、この反応式にうすい水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性水溶液とした後、うすい水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した同じ陽イオン交換樹脂を詰めたガラス管に通した場合、化合物 A と化合物 B は樹脂に対してどのような挙動を示すか、最も適切なものを次の記述(ア)~(エ)のうちから選べ。また、それを選んだ理由を 50 字以内で説明せよ。

- (ア) 化合物 A, B とも樹脂とのイオン交換樹脂によりガラス管に留まる。
- (イ) 化合物 A は樹脂とのイオン交換によりガラス管に留まるが, 化合物 B は通過する。
- (ウ) 化合物 B は樹脂とのイオン交換によりガラス管に留まるが, 化合物 A は通過する。
- (エ) 化合物 A, B とも通過する。

問 4 化合物 B の分子量を求めよ。

問 5 B の化合物名を記し, その構造式を示せ。

問 6 最終的に得られた化合物 B の収率(%)を有効数字 3 桁で求めよ。

(1993 年 神戸大)

【2】次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。計算結果は、すべて有効数字 2 桁で答えること。

ある純溶媒、分子量 120 の不揮発性物質 X、および中央を半透膜で仕切った左右対称な U 字型の容器(U 字管)を用いて、以下に示す 2 種類の実験 A, B を行った。物質 X は、用いた溶媒中において電離度 α で Y^+ と Z^- に電離する。なお、溶液中では、これらのイオンも溶質粒子として働く。

実験温度 T [K] は一定で、気体定数 R [$\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$] との積を $RT=2.5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{L}/\text{mol}$ とする。実験時の大気圧は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で、空気は理想気体とする。空気は溶媒に溶解せず、溶媒は蒸発しないものとする。U 字管の内径の断面積は 1.0 cm^2 で一定であり、かつ、高さ 1000 cm の溶液の液柱が底面に及ぼす液柱による圧力は、溶液の濃度に関わらず $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

実験 A(図 1 参照)

15 mg の物質 X を純溶媒に溶解し、全体積が 500 mL となるように溶液を調整した。その溶液のうち、20 mL を U 字管の右側に入れた。一方、U 字管の左側には、純溶媒を 20 mL 入れた(図 1(a))。その後、十分な時間放置すると右側の液面が上昇し、左右の液面の高さの差が 10 cm で一定となった(図 1(b))。以降、U 字管の右側の溶液を溶液 1 と呼ぶ。

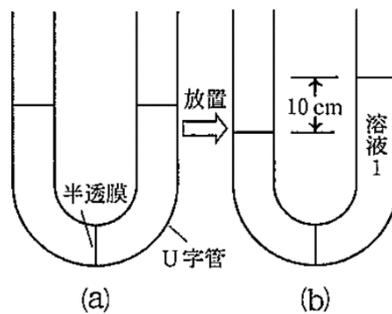


図 1

問 1 希薄溶液の浸透圧 Π [Pa] は、溶液中の溶質粒子のモル濃度 C [mol/L] と絶対温度 T [K] に比例し、溶媒や溶質の種類にはよらない。この法則を、提唱者の名前にちなんで何と呼ぶか答えなさい。

問 2 図 1(b)の状態にある溶質 1 の浸透圧は何 Pa となるか答えなさい。

問 3 溶液 1 中の全溶質粒子のモル濃度 C_1 を、溶液 1 中に存在する物質 X の電離前のモル濃度 C_X と、物質 X の電離度 α を用いて表しなさい。

問 4 図 1(b)の状態にある溶液 1 中の物質 X の電離度 α を求めなさい。なお、解答に際しては計算過程も示しなさい。

実験 B(図 2 参照)

U 字管の左側に純溶媒，右側に同じ溶媒に物質 X を溶解させた濃度未知の溶液を，それぞれ 20 mL 入れ，直後にしっかりと栓をして空気の出入りを遮断した。このとき，左右の液面の高さは等しく，液面から栓までの距離は 15 cm で，閉じ込められた空気相の圧力は左右いずれも $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。(図 2(a))。その後，十分な時間放置すると右側の液面が上がり，左右の液面の高さの差が実験 A と同じ 10 cm で一定となった(図 2(b))。以降，U 字管の右側の溶液を溶液 2，左側の空気相を空気 1，右側の空気相を空気 2 と呼ぶ。

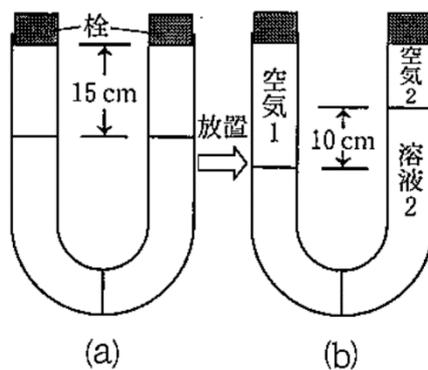


図 2

問 5 図 2(b)の状態にある空気 1，空気 2 の圧力はそれぞれ何 Pa であるか答えなさい。

問 6 図 2(b)の状態にある溶液 2 の全溶質粒子のモル濃度 C_2 は，実験 A の図 1(b)の状態にある溶液 1 の全溶質粒子のモル濃度 C_1 の何倍であるか答えなさい。なお，解答に際しては計算過程も示しなさい。

(2017 年 神戸大)