

〔1〕

問 1

〔ア〕 AgS 〔イ〕 Ag₂O 〔ウ〕 [Ag(NH₃)₂]⁺

問 2

目的：硫化水素の還元作用で生成した Fe²⁺ を酸化し、塩基で沈殿しやすい Fe³⁺ にする。〔エ〕 Fe(OH)₃ 〔オ〕 [Fe(CN)₆]⁴⁻

解説

25°Cの溶液中での

Fe(OH)₂ の溶解度積：4.87 × 10⁻¹⁷ (mol/L)³Fe(OH)₃ の溶解度積：2.64 × 10⁻³⁹ (mol/L)⁴pH = 8.00 における Fe²⁺ と Fe³⁺ の溶解モル濃度を比較すると、[OH⁻] = 1.00 × 10⁻⁶ mol/L だから、

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{4.87 \times 10^{-17} (\text{mol/L})^3}{(1.00 \times 10^{-6})^2 (\text{mol/L})^2} = 4.87 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2.64 \times 10^{-39} (\text{mol/L})^4}{(1.00 \times 10^{-6})^3 (\text{mol/L})^3} = 2.64 \times 10^{-21} \text{ mol/L}$$

より、[Fe²⁺] >> [Fe³⁺]

問 3

〔カ〕 ZnS

問 4

〔キ〕 BaSO₄

問 5

硫酸イオンの濃度が 1.00 × 10⁻⁵ mol/L のとき

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.11 \times 10^{-10}}{1.00 \times 10^{-5}} = 1.11 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

よって、溶液 0.100L 中の Ba²⁺ の物質量は、

$$1.11 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 0.100 \text{ L} = 1.11 \times 10^{-6} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{1}$$

硫酸イオンの濃度が 1.00 × 10⁻³ mol/L にすると、

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.11 \times 10^{-10}}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.11 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

よって、溶液 0.100L 中の Ba²⁺ の物質量は、

$$1.11 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 0.100 \text{ L} = 1.11 \times 10^{-8} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{2}$$

Ba^{2+} は、 BaSO_4 (式量 233.1) して沈殿するから、

沈殿する BaSO_4 の質量は、

$$\begin{aligned} (1.11 \times 10^{-6} - 1.11 \times 10^{-8}) \text{ mol} \times 233.1 \text{ g/mol} &= 1.11 \times 10^{-8} (100 - 1) \times 233.1 \text{ mol} \\ &= 1.11 \times 99 \times 233.1 \times 10^{-8} \text{ g} \\ &\approx 2.561 \times 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

よって、 $2.56 \times 10^{-4} \text{ g}$. . . (答)

問 6

〔ク〕 Na^+

〔ケ〕 炎色反応

操作：白金線の先にもろ液をつけ無色の炎の中に入れると黄色の炎があらわれる。

[2]

A

問 1

60.06

解説

C の原子量 = C の相対質量の平均値

= C の相対質量の基準値 + C の相対質量の基準値との差の平均値

より,

C の相対質量の基準値を 12.00 とすると,

C の原子量は,

$$12.00 + \frac{(12.00 - 12.00) \times 98.90 + (13.00 - 12.00) \times 1.10}{98.90 + 1.10} = 12.00 + \frac{1.10}{100} = 12.011$$

よって, 酢酸分子 CH_3COOH の分子量は,

$$2 \times 12.01 + 4 \times 1.01 + 2 \times 16.00 = 60.06$$

問 2

陽子の個数 : 32 電子の個数 : 32 中性子の個数 : 30

解説

酢酸分子 CH_3COOH の

電子の数の和 = 陽子の数の和 = 原子番号の和より,

$$2 \times 6 + 4 \times 1 + 2 \times 8 = 32$$

陽子の個数 = 電子の個数 = 32

酢酸分子の中性子の数 = 酢酸分子の質量数 - 酢酸分子の陽子の数

$$= 62 - 32$$

$$= 30$$

問 3

同位体 ^1H ^2H ^{12}C ^{13}C ^{16}O ^{17}O ^{18}O

個数 4 0 1 1 1 0 1

解説

 $^{12}\text{C}_2^1\text{H}_4^{16}\text{O}_4$ の構成ならば質量数 60 だから, これより質量数が 3 多い構成となる。

C の数と同位体の質量数から, 質量数の増加に対する C の寄与の最大値は +2 だから,

| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | <i>F</i> | <i>G</i> | <i>H</i> | <i>I</i> |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ^{12}C の質量数からの増分 | +2 | +2 | +1 | +1 | +1 | | | | |
| ^1H の質量数からの増分 | +1 | | +2 | +1 | | +3 | +2 | +1 | |
| ^{16}O の質量数からの増分 | | +1 | | +1 | +2 | | +1 | +2 | +3 |

よって,

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I |
|------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $^{12}\text{C}(\pm 0)$ | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| $^{13}\text{C}(+1)$ | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $^1\text{H}(\pm 0)$ | 3 | 4 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| $^2\text{H}(+1)$ | 1 | 0 | 2 | 1 | 0 | 3 | 2 | 1 | 0 |
| $^{16}\text{O}(\pm 0)$ | 2 | 1 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 |
| $^{17}\text{O}(+1)$ | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| $^{18}\text{O}(+2)$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |

尚, E と H の O については, 存在率の高い組合せにした。

これらから, 存在率が際立って高い ^{12}C , ^1H , ^{16}O の割合が高いものを選ぶと,

$$A : \frac{5}{8}, B : \frac{5}{8}, C : \frac{5}{8}, D : \frac{5}{8}, E : \frac{6}{8}, F : \frac{5}{8}, G : \frac{5}{8}, H : \frac{6}{8}, I : \frac{6}{8}$$

より, E, H, I となる。

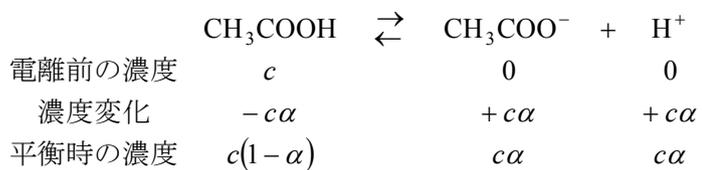
さらに, 存在率: $^1\text{H} > ^{16}\text{O} > ^{12}\text{C} >> ^{13}\text{C} > ^{18}\text{O} > ^{17}\text{O} > ^2\text{H}$ より,

| | ^1H | ^{16}O | ^{12}C | ^{13}C | ^{18}O | ^{17}O | ^2H |
|---|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| E | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | | |
| H | 3 | 1 | 2 | | 1 | | 1 |
| I | 4 | | 2 | | 1 | 1 | |

よって, 存在率の積が最も大きいのは E である。

B**問 4**

$$-\log K_a$$

解説

$$\text{よって, } [\text{CH}_3\text{COOH}] = c(1-\alpha), \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = c\alpha$$

$$\therefore K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = c\alpha \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = c\alpha = K_a \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

$$\therefore \frac{1}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{pH} &= \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} \\ &= \log_{10} \left(\frac{1}{K_a} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \\ &= -\log_{10} K_a + \log_{10} \frac{\alpha}{1-\alpha} \end{aligned}$$

補足

数学の自然対数 : $\log x$

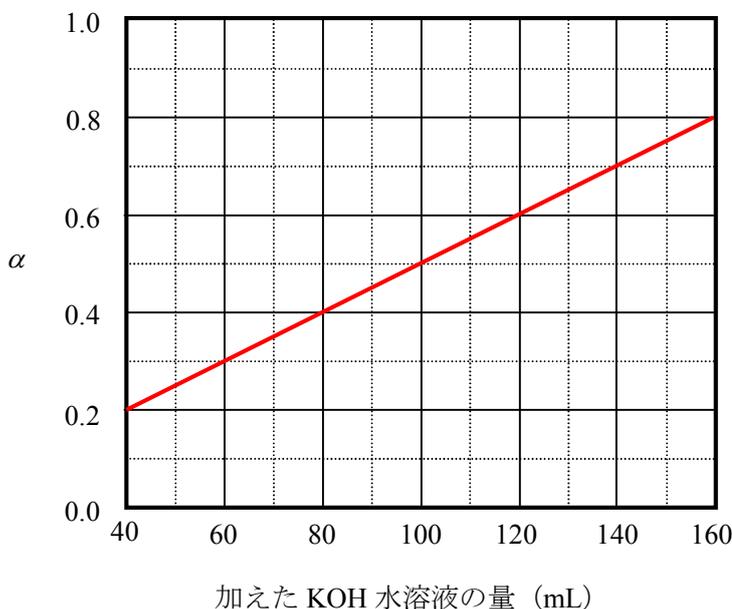
数学の常用対数 : $\log_{10} x$

数学以外の科学の自然対数 : $\ln x$

数学以外の科学の常用対数 : $\log x$

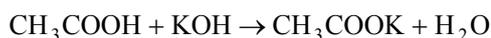
問 5

(1)

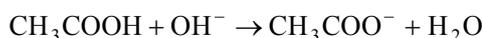


解説

CH_3COOH と KOH の水溶液中における化学反応式は、



これをイオン反応式で表すと、



よって、加えた KOH の物質量 = 生成した CH_3COO^- の物質量となり、

加えた KOH の物質量だけ酢酸イオンの物質量が増加し、同時にその濃度も増加する。

一方、溶液の温度が一定 (とは書いていないが) だから、 $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ は一定。

よって、 $[\text{H}^+]$ は減少する。

$[\text{H}^+]$ が減少する反応は、 $\text{CH}_3\text{COOH} \leftarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ であり、

酢酸が弱酸であることを考慮すれば、未反応の酢酸は電離していないとしてよい。

よって、電離している酢酸の物質量 = 中和反応で生成した酢酸イオンの物質量

= 水酸化カリウムの物質量

ここで、水酸化カリウム水溶液の量を x mL とすると、その物質量は $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{x}{1000} \text{ L}$

これと反応前の酢酸の総物質量が $0.10 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L}$ であることから、

$$\alpha = \frac{0.050 \text{ mol/L} \times \frac{x}{1000} \text{ L}}{0.10 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L}} = 0.0050x$$

(2)

5.2

解説

 $\alpha = 0.0050x$ と $x = 150$ より, $\alpha = 0.75$ また, $\alpha = 0.50$ のとき pH が 4.72 だから,

$$\text{pH} = -\log_{10} K_a + \log_{10} \frac{\alpha}{1-\alpha} \text{ より,}$$

$$\begin{aligned} 4.72 &= -\log_{10} K_a + \log_{10} \frac{0.50}{1-0.50} \\ &= -\log_{10} K_a \end{aligned}$$

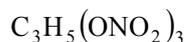
よって, 求める pH は,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4.72 + \log_{10} \frac{0.75}{1-0.75} \\ &= 4.72 + \log_{10} 3 \\ &= 4.72 + 0.48 \\ &= 5.20 \end{aligned}$$

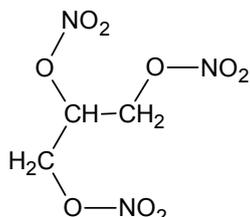
$$-\log_{10} K_a = \text{pH} - \log_{10} \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

[3]

問 1



解説

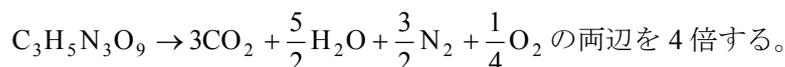


ニトログリセリンはグリセリンと硝酸のエステル（硝酸エステル）である。
ニトロ化合物であるためには C と $-\text{NO}_2$ が直接結合していなければならない。
よって、ニトログリセリンはニトロ化合物ではない。

問 2

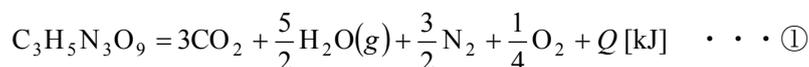


解説

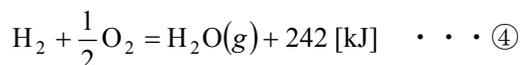
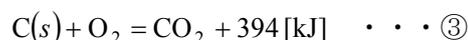
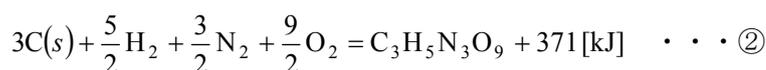


問 3

発生する熱量を Q [kJ] とすると、



また、



②, ③, ④を①に代入すると、

$$\begin{aligned} 3\text{C}(s) + \frac{5}{2}\text{H}_2 + \frac{3}{2}\text{N}_2 + \frac{9}{2}\text{O}_2 - 371 \text{ [kJ]} \\ = 3(\text{C}(s) + \text{O}_2 - 394 \text{ [kJ]}) + \frac{5}{2}\left(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 - 242 \text{ [kJ]}\right) + \frac{3}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{4}\text{O}_2 + Q \text{ [kJ]} \end{aligned}$$

$$\therefore Q = -371 + 3 \times 394 + \frac{5}{2} \times 242 = 1416$$

よって、 1.4×10^3 kJ \dots (答)

問 4

系が得た熱量を Q ，系の温度変化を ΔT ，系の気体の物質量を n ，定積モル比熱を C_v とすると，定積変化と熱力学第一法則より， $Q = nC_v\Delta T$

$$Q = 1416 \times 10^3 [\text{J}], \quad n = 3 + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} + \frac{1}{4} = 7.25 [\text{mol}], \quad C_v = 43 [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \text{ より,}$$

$$1416 \times 10^3 [\text{J}] = 7.25 [\text{mol}] \times 43 [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times \Delta T [\text{K}]$$

$$\therefore \Delta T \approx 4542 [\text{K}]$$

よって，求める温度は， $25 + 4542 = 4567 \approx 4.6 \times 10^3 [^\circ\text{C}]$. . . (答)

問 5

もとめる圧力を P [atm] とすると，理想気体の状態方程式より，

$$P [\text{atm}] = \frac{7.25 [\text{mol}] \times 0.082 [\text{atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times (273 + 4567) [\text{K}]}{0.14 [\text{L}]} \approx 20552 [\text{atm}]$$

よって， 2.1×10^4 [atm] . . . (答)

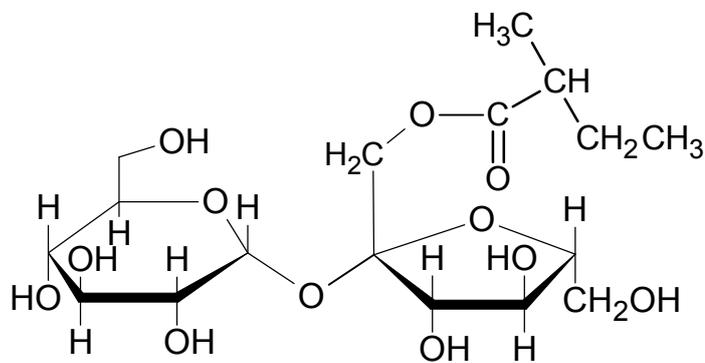
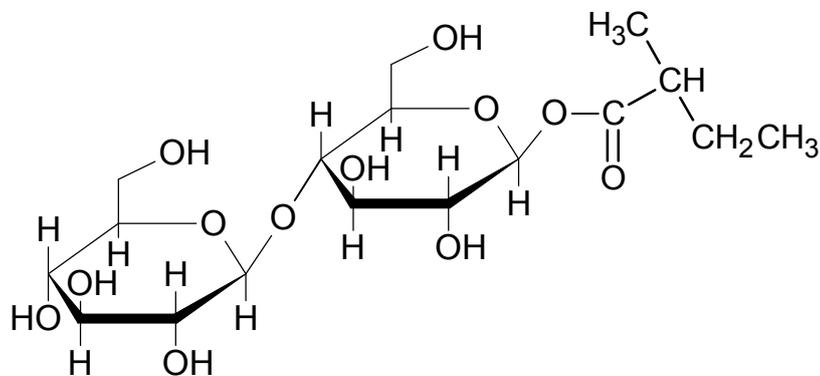
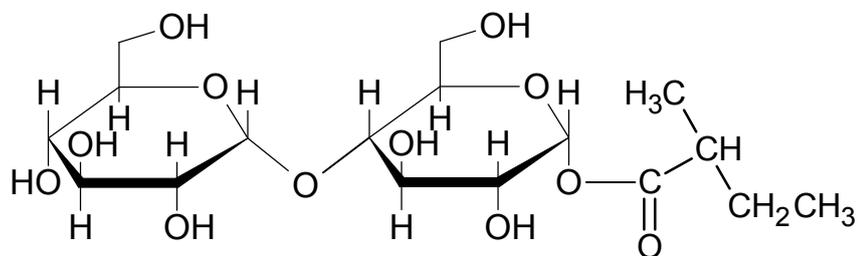
問 6

ア ・ イ 高温 ・ 高圧

問 3

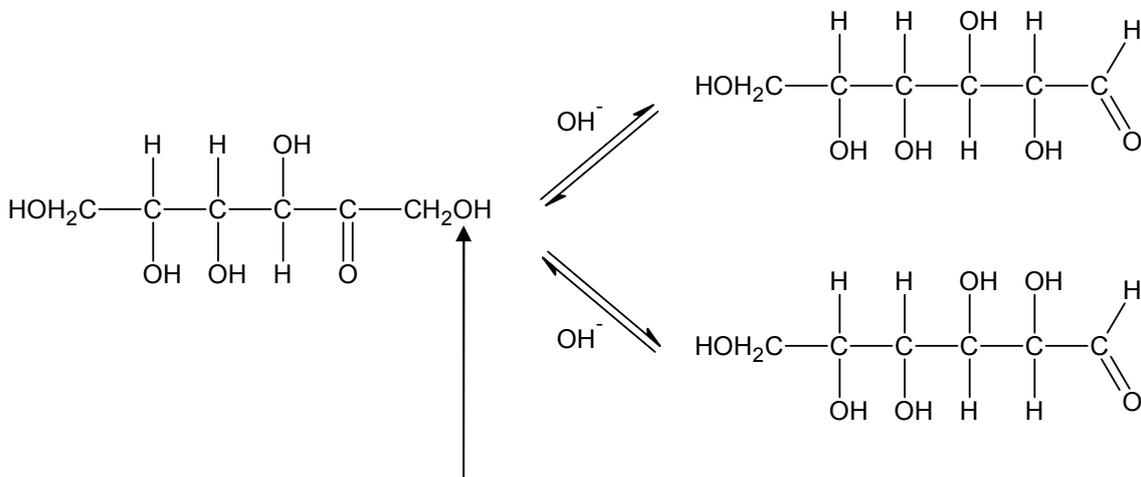
グルコースとフルクトースのいずれも還元性のあるアルデヒド基生成部分がグリコシド結合しているため。

問 4



解説

D-フルクトースは、塩基性条件下では、
D-グルコースまたはD-マンノースに変化できる。



このヒドロキシ基がエステル結合すると、
アルデヒド基ができない。

問 5

エステルを加水分解し、二糖類を得る。
二糖類の一定量をマルターゼで反応させた後、フェーリング試験をし、
生成した酸化銅 (I) を定量する。

解説

マルターゼで処理したとき

マルトースの場合

加水分解によりマルトース 1 分子からグルコースが 2 分子生成するから、
フェーリング反応によりマルトース 1mol あたり 2mol の Cu_2O の沈殿が生成する。

セロビオースの場合

加水分解されないから、
フェーリング反応によりセロビオース 1mol あたり 1mol の Cu_2O の沈殿が生成する。

スクロースの場合

加水分解されないから、フェーリング反応陰性である。

参考サイト

<http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

有機化学小ネタ：糖の構造，グルコースからフルクトースへの構造式変換の仕方，
フェーリング反応・銀鏡反応