

〔1〕

〔A〕

問 1

フェノールフタレイン メチルオレンジ

問 2

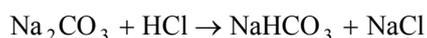
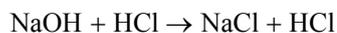
炭酸水素ナトリウム

問 3

 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 0.10\text{mol/L}$ $\text{NaOH} : 0.20\text{mol/L}$

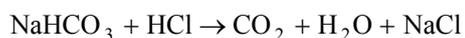
解説

フェノールフタレインが指示薬のときの中和反応

溶液 S 中の Na_2CO_3 , NaOH の濃度をそれぞれ $x \text{ mol/L}$, $y \text{ mol/L}$ とすると, Na_2CO_3 は 1 価の塩基として反応することに注意し,反応した OH^- の物質量 = 反応した H^+ の物質量より,

$$x \text{ mol/L} \times \frac{2.00}{1000} \text{ L} + y \text{ mol/L} \times \frac{2.00}{1000} \text{ L} = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{6.00}{1000} \text{ L} \quad \dots \textcircled{1}$$

メチルオレンジが指示薬のときの中和反応

フェノールフタレインが指示薬のときの反応により生成する NaHCO_3 の物質量は, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ より, 反応した Na_2CO_3 の物質量と等しいから,

$$x \times \frac{2.00}{1000} \text{ mol} \text{ である。}$$

よって,

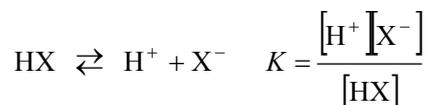
反応した OH^- の物質量 = 反応した H^+ の物質量 (中和の公式) より,

$$x \times \frac{2.00}{1000} = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{2.00}{1000} \text{ L} \quad \dots \textcircled{2}$$

②より, $x = 0.10$ これと①より, $y = 0.20$

〔B〕

問 4



問 5

$$\text{p}K = \text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

解説

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \text{ より, } \log_{10} K = \log_{10} [\text{H}^+] + \log_{10} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

$$\therefore -\log_{10} K = -\log_{10} [\text{H}^+] - \log_{10} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

$$\therefore \text{p}K = \text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

問 6

$$\text{p}K = \text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]} \text{ より, } \text{pH} = \text{p}K + \log_{10} \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

青色を帯び始めるときの pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K + \log_{10} \frac{20}{80} \\ &= \text{p}K - 2 \log_{10} 2 \\ &= \text{p}K - 2 \times 0.30 \\ &= \text{p}K - 0.60 \end{aligned}$$

色が変わらなくなるときの pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K + \log_{10} \frac{90}{10} \\ &= \text{p}K + 2 \log_{10} 3 \\ &= \text{p}K + 2 \times 0.48 \\ &= \text{p}K + 0.96 \end{aligned}$$

より、変色域の幅は、 $\text{p}K + 0.96 - (\text{p}K - 0.60) = 1.56$

よって、1.6 …… (答)

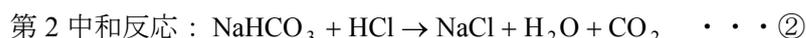
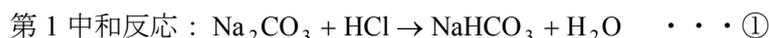
より強い塩基（酸）から中和される理由

塩基も酸も理屈は同じなので、入試問題頻出の炭酸ナトリウムの2段階中和反応および炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合液を例に考えることにする。

炭酸ナトリウムの2段階中和

塩基（酸）は強い塩基（酸）から順に中和されていく。

このことを入試問題頻出の炭酸ナトリウムの2段階中和反応



を例に考えてみよう。

第1 中和点までの反応： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ の途中過程において、

反応物 Na_2CO_3 と生成物 NaHCO_3 が共存しているが、

このとき、第2 中和反応がどの程度起きているのかについては、

電離平衡定数から知ることができる。

イオン反応式では、

①の反応で、 HCO_3^- が生成する。

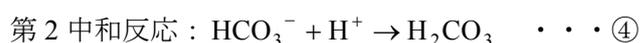
②の反応では、 H_2O と CO_2 が生成するが、

これは、 H_2CO_3 は、ある濃度以上になると、 H_2O と CO_2 に分解されるためである。

そこで、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ を H_2CO_3 とし、

第2 中和反応では、 H_2CO_3 が生成するものとする、

2段階中和の各段階のイオン反応式は、



となる。

第1 中和反応において、④の反応がどの程度起こるのかの指標は、

反応物 HCO_3^- と生成物 H_2CO_3 の濃度比

$$X = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

から知ることができる。

つまり、 $X = \frac{\textcircled{3}\text{の反応の起こりやすさ}}{\textcircled{4}\text{の反応の起こりやすさ}}$ を意味しており、

X が大きいほど③の反応割合が高いことになる。

次に、 X と pH の関係について考えてみよう。

$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ の電離平衡定数 (25°C) は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \text{ である。}$$

$$\text{これを变形すると, } X = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{4.4 \times 10^{-7}}{[\text{H}^+]}$$

第 1 中和点 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) の pH は約 9 であるから、

$$\text{第 1 中和点における } X = \frac{4.4 \times 10^{-7}}{10^{-9}} = 4.4 \times 10^2 \text{ となり,}$$

これは、第 1 中和点において、 HCO_3^- は H_2CO_3 の 440 倍も存在することを意味する。
よって、第 1 中和点の pH において、

NaHCO_3 の中和反応は、 Na_2CO_3 の中和反応の $\frac{1}{440}$ 程度しか起こらないことになる。

第 1 中和反応の途中過程の pH はさらに大きいから、

NaHCO_3 の中和はさらに起こりにくいことになるから、

第 1 中和反応において、第 2 中和反応は起こらないと見なしてよい。

NaOH と Na_2CO_3 の混合液の場合

炭酸ナトリウムの中和反応 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ がどの程度起こっているかについては、

$$Y = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ から知ることができる。}$$

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ の電離平衡定数 (25°C) は、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \text{ であるから,}$$

$$Y = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]}$$

0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の pH は 13 だから、

このとき、

$$Y = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-13}} = 4.7 \times 10^2$$

よって、

pH13 では、 CO_3^{2-} が HCO_3^- の約 500 倍も存在することになる。

CO_3^{2-} の中和反応のイオン反応式 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$ は、

加水分解反応式 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ と中和反応式 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

を合わせたものであり、 CO_3^{2-} が HCO_3^- の約 500 倍も存在することは、

pH13 では、加水分解反応 (OH^- の生成) が非常に起こりにくいことを意味する。

したがって、pH13 の溶液中の OH^- のほとんどは水酸化ナトリウムからのものであり、より強い塩基である水酸化ナトリウムから中和されていくことになる。

pH 指示薬の色と電離平衡

pH 指示薬の色の变化は、

指示薬の化学構造が H^+ または OH^- と化学反応することで変化することによる。

変色域

指示薬の色が変化する pH の範囲

覚えておきたい pH 指示薬と変色域

メチルオレンジ

～pH3.1 : 赤

pH3.1～4.4 : 変色域

pH4.4～ : 黄

フェノールフタレイン

～pH8.0 : 無色

pH8.0～9.8 : 変色域

pH9.8～ : 赤

pH 指示薬の選び方

中和滴定では、中和点の前後で pH が急激に変化する。

縦軸に pH、横軸に滴定溶液の体積をとってグラフを描くと、

中和点の前後で pH がジャンプするようなグラフになるので、これを pH ジャンプという。

したがって、pH ジャンプする pH 領域を変色域とする色素を使えば、

中和とタイミングを合わせるようにして色素の色が急激に変化するので、

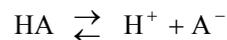
中和点を知ることができる。

指示薬の色と pH について

指示薬の液性は弱酸性あるいは弱塩基性なので、水溶液中で電離平衡が成立している。

たとえば、指示薬を弱酸 HA とすると、

水溶液中で、HA 型色素（共役酸）と A^- 型色素（共役塩基）が平衡状態にある。



酸 H^+ を加えていくと、

右辺の H^+ が増加するので、ルシャトリエの原理により、

平衡が左へ移動し HA 型色素の色が強くなる。

塩基 OH^- を加えていくと、

右辺の H^+ が減少するので、ルシャトリエの原理により、

平衡が右へ移動し A^- 型色素の色が強くなる。

HA と A^- の量がほぼ等しいときは、

HA 型色素と A^- 型色素の中間色を示し、これが変色域の色である。

平衡定数を使って説明すると、

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ より,}$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \times \frac{[HA\text{色}]}{[A^-\text{色}]}$$

変色域では $[HA]$ と $[A^-]$ がほぼ等しい。

補足

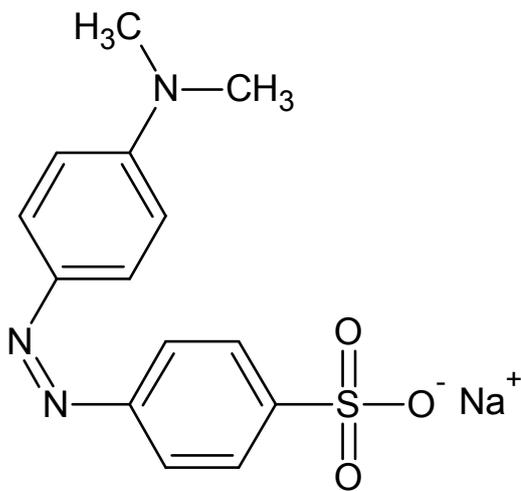
変色域を 2 つもつ指示薬は、その構造中に電離定数の異なる 2 つの基をもつ。

酸性指示薬の例

メチルオレンジ



4-ジメチルアミノアゾベンゼン-4-スルホン酸ナトリウム



〔2〕

問 1

ア 分子間の引力 イ アンモニア ウ ブタン

問 2

エ ルシャトリエ オ 減少 カ 増加 キ 減少 ク 小さく

問 3

③

問 4

①

解説

- ・ 圧力 P ， 温度 T における $\frac{\text{実在気体の体積 } V_r}{\text{理想気体の体積 } V_i}$ を圧縮因子という。

理想気体の状態方程式より， $V_i = \frac{nRT}{P}$ だから， $\frac{V_r}{V_i} = \frac{PV_r}{nRT}$ となる。

- ・ 理想気体分子には大きさがないうえ、理想気体の体積は気体分子が熱運動できる空間の体積で与えられる。

よって， $\frac{\text{気体分子が熱運動できる空間の体積}}{\text{理想気体の体積(容器内部の体積)}} = 1 \quad \dots \textcircled{1}$

- ・ 実在気体分子には大きさがあるため、実在気体の体積は気体分子が熱運動できる空間の体積と熱運動できない領域の体積（排除体積）に分けられる。

同温同圧下における分子間引力の影響

わかりやすさのため， 排除体積の影響を無視すると，
気体分子が容器の壁に衝突する際， 後方の気体分子との分子間引力のため，
その勢いが削がれる。したがって， 理想気体と同じ圧力となるには，
容器の壁との単位時間あたりの衝突回数を増やさなければならない。
つまり，

実在気体が熱運動できる空間の体積 < 理想気体の体積
を満たさなければならない。

また， 排除体積の影響を無視するから，
実在気体の体積 = 実在気体分子が熱運動できる空間の体積

よって， 分子間力は， $\frac{PV_r}{nRT} = \frac{\text{実在気体の体積 } V_r}{\text{理想気体の体積 } V_i} < 1$ に寄与する。

同温同圧下における排除体積の影響

わかりやすさのため、分子間引力の影響を無視すると、
 実在気体の体積 > 実在気体が熱運動できる空間の体積より、

$$\frac{\text{気体分子が熱運動できる空間の体積}}{\text{実在気体の体積}} < 1 \quad \dots \textcircled{2}$$

分子間力の影響を無視するから、
 理想気体が熱運動できる空間の体積 = 実在気体が熱運動できる空間の体積
 よって、

$$\textcircled{1} = \frac{\text{実在気体の体積 } V_r}{\text{理想気体の体積 } V_i} > 1$$

したがって、排除体積、すなわち気体分子の大きさは、

$$\frac{PV_r}{nRT} = \frac{\text{実在気体の体積 } V_r}{\text{理想気体の体積 } V_i} > 1 \text{ に寄与する。}$$

よって、

特徴 A では、分子間引力の影響が排除体積の影響より顕著であり、

特徴 B では、排除体積の影響が分子間引力の影響より顕著である。

排除体積の影響が顕著である特徴 B においては、

温度が高くなるにつれ、気体分子が熱運動する空間の体積が大きくなるため、
 排除体積の影響がそれだけ小さくなる。

つまり、 $\textcircled{2}$ の $\frac{\text{気体分子が熱運動できる空間の体積}}{\text{実在気体の体積}}$ が 1 に近づいていく。

よって、 $\frac{\text{実在気体の体積 } V_r}{\text{理想気体の体積 } V_i} = \frac{PV_r}{nRT}$ も 1 に近づいていくことになり、

これは直線的な関係にある部分の直線の傾きが小さくなることを意味する。

問 5

$$\textcircled{ク} \quad \frac{mN_A}{RT} P + 1$$

解説

$$\frac{PV}{nRT} = \frac{P(V_1 + V_2)}{nRT} = \frac{PV_1}{nRT} + \frac{PV_2}{nRT} = \frac{P \cdot n \times N_A \times m}{nRT} + \frac{nRT}{nRT} = \frac{mN_A}{RT} P + 1$$

$$\textcircled{ク} \quad 1.8 \times 10^{-25} \text{ [L]}$$

解説

$$\frac{PV}{nRT} = \frac{mN_A}{RT} P + 1 \text{ は、} \frac{PV}{nRT} \text{ と } P \text{ の関係式を表している。}$$

つまり、グラフにすると、傾き $\frac{mN_A}{RT}$ 、切片 1 の直線になることを示している。

$$\therefore \frac{mN_A}{RT} = 4.6 \times 10^{-8}$$

$$\begin{aligned}\therefore m &= \frac{RT}{N_A} \times 4.6 \times 10^{-8} \\ &= \frac{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times 290 \text{ K}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 4.6 \times 10^{-8} / \text{Pa} \\ &\approx 1.84 \times 10^{-25} \text{ L}\end{aligned}$$

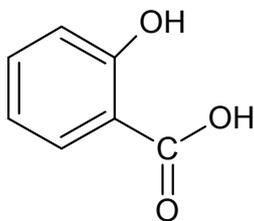
参考：化学小ネタの部屋 <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

気体の法則と性質「理想気体と実在気体」

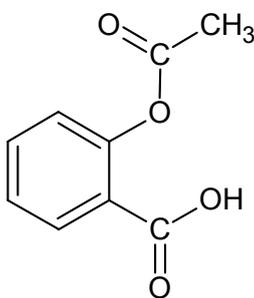
[3]

問 1

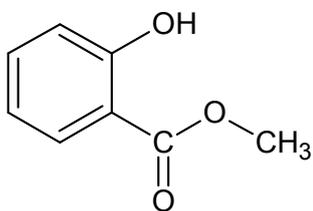
A



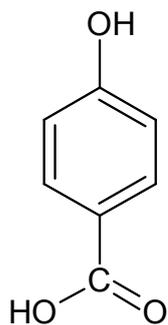
B



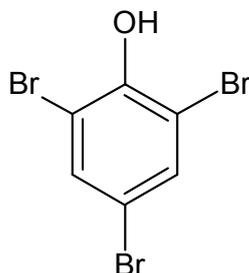
C



D



E



解説

オルト・パラ配向性置換基

-OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -R, ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I)

無置換ベンゼンより反応性を高くする置換基

-OH, -OR, -NH₂, -NR₂, -R (アルキル基)

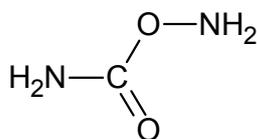
無置換ベンゼンより反応性を低くする置換基

ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I)

参考：化学小ネタの部屋 <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

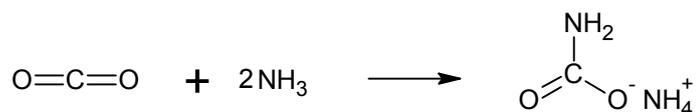
有機化学小ネタ オルト・パラ配向性とメタ配向性

F

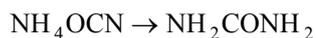


解説

尿素は工業的には、アンモニアと二酸化炭素を反応させ、カルバミン酸アンモニウム NH₂COONH₄ を生成させてから、これを加熱により脱水させることにより得ている。



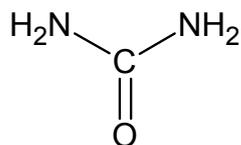
1828年ウェーラー（ドイツ語発音ではヴェーラー）は、シアン酸アンモニウムの加熱により、尿素を得た。



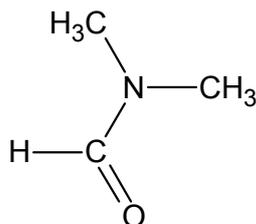
当時、「有機化合物とは物理・化学の法則だけでは説明できない独特な生命原理（活力）により生体内でのみ合成される物質である」とされており、尿素についても腎臓の作用がないとつくれないと思われていたため、ウェーラーが生体外で無機化合物から尿素を合成したことは世界に衝撃を与え、同時に有機合成への扉が開かれた。

ウェーラーと尿素合成の反応式 $\text{NH}_4\text{OCN} \rightarrow \text{NH}_2\text{CONH}_2$ は暗記しておくこと。

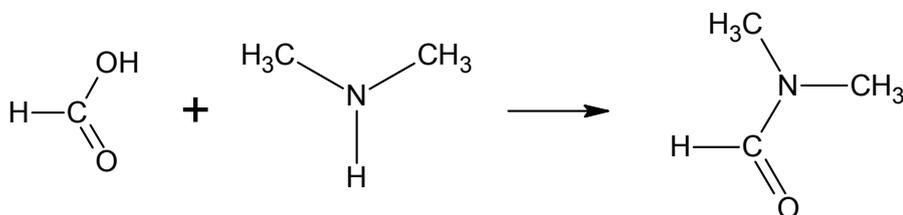
G



H



解説



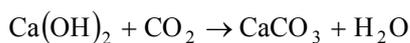
補足

生氣論

生命現象の根底には物理・化学の法則だけでは説明できない独特な生命の原理（活力）があるという説。18世紀以後，一部の生理学者・哲学者が唱えた。活力説

(広辞苑より)

問 2



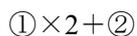
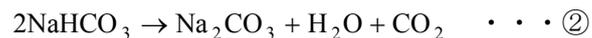
解説

石灰水に二酸化炭素を吹き込んだときの反応である。

問 3



解説



参考：化学小ネタの部屋 <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

無機化学小ネタ ソルベール法と塩安ソーダ法

問 4

炭酸ナトリウム水溶液から得られる結晶は無色透明の炭酸ナトリウム十水和物であり、風解により水和水が失われると結晶が壊れ、炭酸ナトリウム一水和物の白色の粉末になる。

参考：化学小ネタの部屋 <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

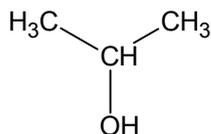
物質の三態 空気中の水蒸気圧と潮解・風解

[4]

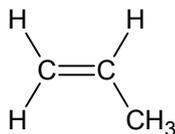
[A]

問 1

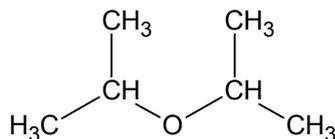
A



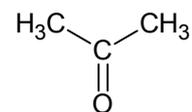
B



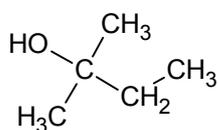
C



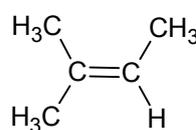
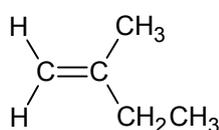
D



E

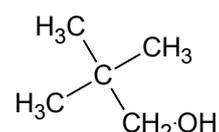
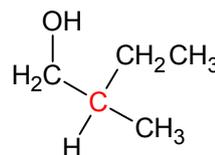
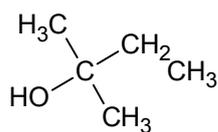
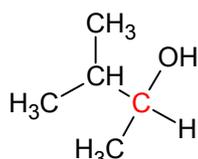
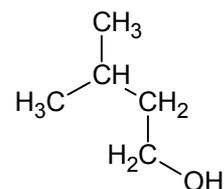
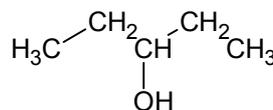
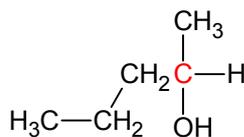
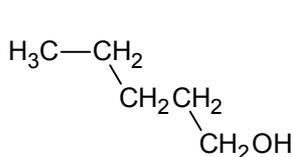


F・G

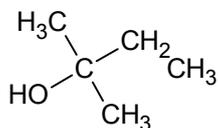


解説

C₅H₁₂O の異性体 (赤色は不斉炭素原子)

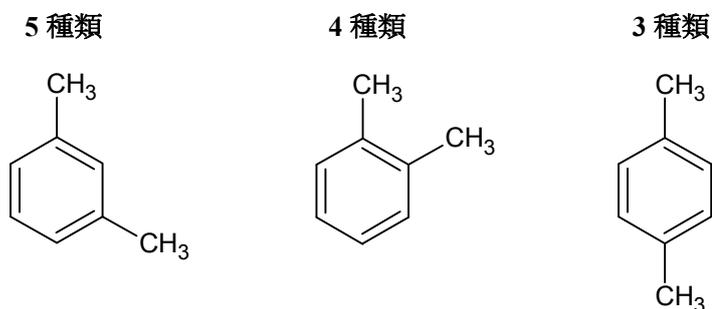


アルコール E は分子内脱水で 2 種類のアルケンが生じ且つ不斉炭素原子を含まないから、



〔B〕

問 3



解説

分子中に物理的・化学的性質の異なる炭素原子が何種類存在するかを観測した。

ベンゼン

1 種類のみ炭素原子が観測された。

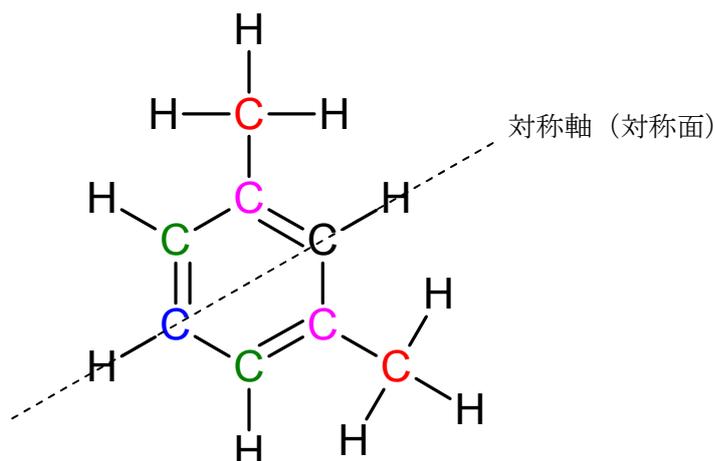
これは、ベンゼンの炭素骨格が平面正六角形であるため、分子中の炭素原子の性質が全て等しいことによる。

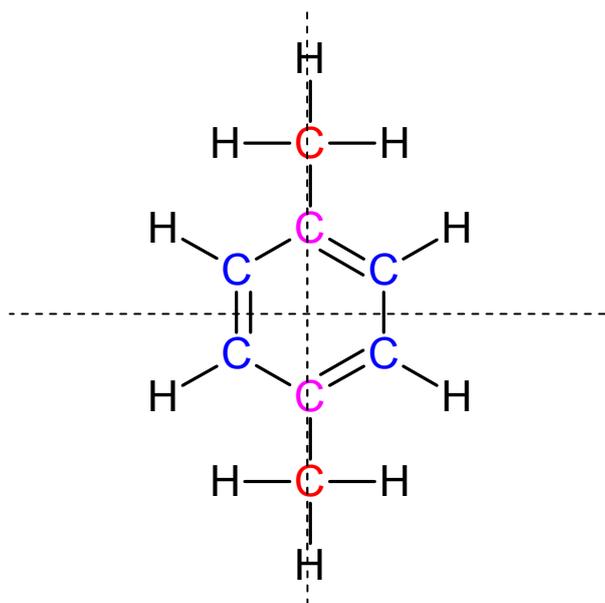
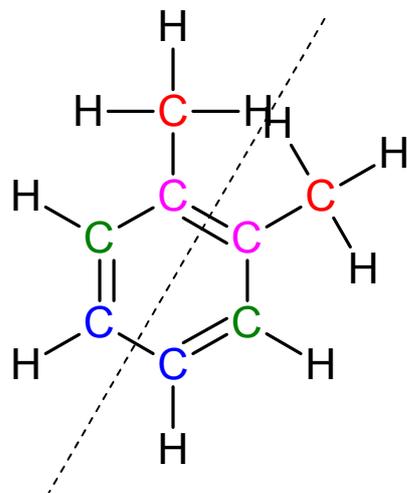
エチルベンゼン

ベンゼン環の炭素原子が a~d の 4 種類に分かれるのは、ベンゼンにエチル基が置換すると、置換基との距離が異なるため、a~d の環境（物理的・化学的性質）が等しくなくなるからである。より、

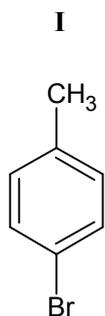
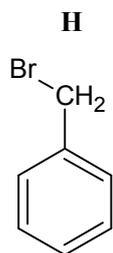
「同じ種類の炭素原子は対称な位置関係にある」ということになる。

同じ種類の炭素原子を同色で表した。

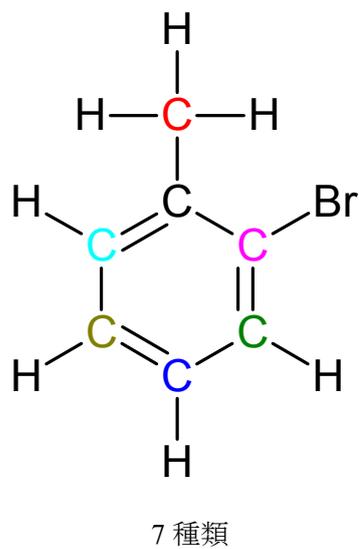
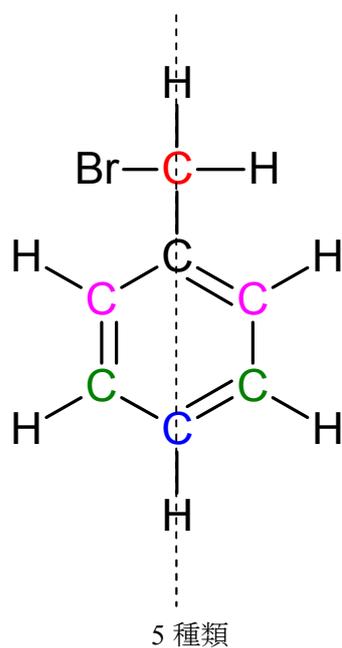


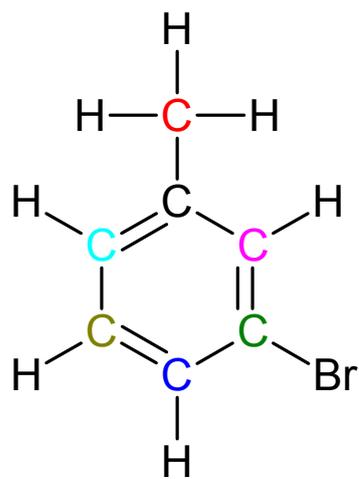


問 4

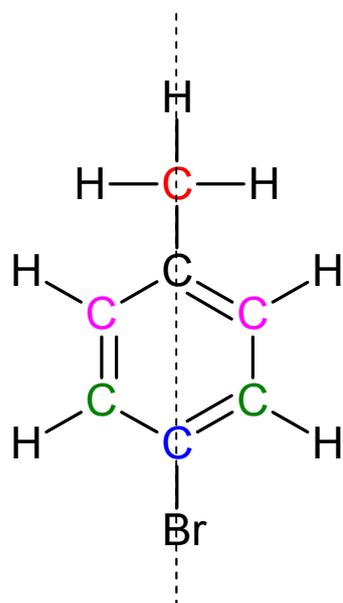


解説





7 種類



5 種類