

I

問 1

典型 最外殻 遷移 高い

問 2

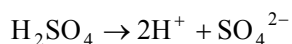
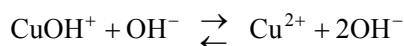
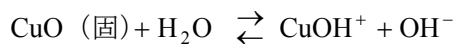
(1)

① $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ③ CuO ④ Cu

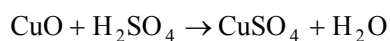
補足

「空气中で加熱」 ときたら、 O_2 による酸化を考える。

CuO と硫酸の反応

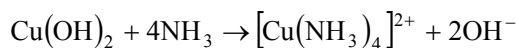


より、



(2)

反応式



名称

テトラアンミン銅 (II) イオン

(3)

(a)

イオン化傾向が $\text{Fe} > \text{Cu}$ なので、酸化還元反応 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ が起こり、

Cu が鉄くぎの表面に析出し、 Fe^{2+} が溶出する。

よって、溶液の色が青色から淡緑色に変化する。

(b)

イオン化傾向が $\text{Cu} > \text{Ag}$ なので、酸化還元反応が起こらないため、

変化が観察されない。

補足

イオン化傾向大 \Rightarrow 還元力 (酸化されやすさ) 大

問 3

(1)

沈殿 A : AgCl (白色)

沈殿 B : CuS (黒色)

沈殿 C : Fe(OH)₃ (赤褐色)

(2)

H₂S による還元で生成した Fe²⁺ を硝酸で酸化し、アンモニア水で沈殿しやすい Fe³⁺ に戻すため。

II

問 1

ア 892 イ 2.22×10^3

解説

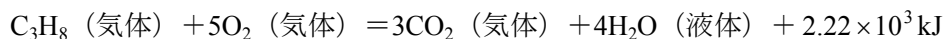
0°C, 1.01×10^5 Pa における理想気体 1mol の体積は,

理想気体の状態方程式より $\frac{8.3 \times 10^3 \cdot 273}{1.01 \times 10^5} \approx 22.43 \approx 22.4$ L だから,

$$\text{メタン} : 44.6 \times \frac{22.4}{1.12} = 892 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{プロパン} : 111 \times \frac{22.4}{1.12} = 2.22 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

問 2



解説

熱化学方程式の係数は物質質量そのものを表す。

燃焼熱で生成する H₂O は液体という約束になっている。

問 3

ウ メタン エ メタン

解説

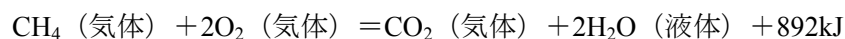
1g あたりの発生熱量

$$\text{メタン} : 892 \times \frac{1}{16} = 55.75 \quad \therefore 55.8 \text{ kJ}$$

$$\text{プロパン} : 2.22 \times 10^3 \times \frac{1}{44} \approx 50.45 \quad \therefore 50.5 \text{ kJ}$$

発熱量 1kJ あたりの CO₂ 発生量

メタン



より,

$$\frac{1}{892} \text{ mol}$$

プロパン



より,

$$\frac{3}{2.22 \times 10^3} \approx \frac{1}{317} \text{ mol}$$

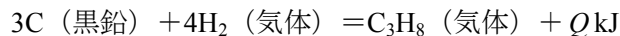
問 4

106kJ/mol

解説

プロパンの生成熱を Q kJ/mol とすると,

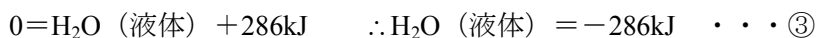
プロパンの生成熱の熱化学方程式は,



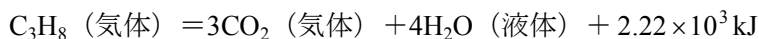
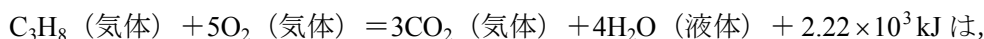
熱化学方程式の単体をすべて無視すると,

$$\text{上式は, } Q \text{ kJ} = -\text{C}_3\text{H}_8 \quad \dots \text{①}$$

与えられた熱化学方程式は,



プロパンの燃焼熱の熱化学方程式



これと②, ③より,

$$\begin{aligned} \text{C}_3\text{H}_8 &= 3 \times (-394) + 4 \times (-286) + 2.22 \times 10^3 \\ &= -106 \end{aligned}$$

よって, ①より, $Q = 106$

問 5

燃焼前の容器内の圧力: 1.4×10^5 Pa燃焼後の容器内の圧力: 2.0×10^5 Pa燃焼後の酸素の分圧: 8.2×10^3 Pa

解説

	C_3H_8	+	5O_2	\rightarrow	3CO_2	+	$4\text{H}_2\text{O}$
燃焼前	0.050		0.50		0		0
変化	-0.050		-0.25		+0.15		+0.20
燃焼後	0		0.25		0.15		0.20

$$\text{燃焼前の容器内の圧力} = \frac{(0.050 + 0.50) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)}{10} \approx 1.36 \times 10^5 \text{ Pa}$$

燃焼後の容器内の圧力

$$= \text{燃焼前の容器内の圧力} \times \frac{0.25 + 0.15 + 0.2}{0.050 + 0.50} \times \frac{273 + 127}{273 + 27} \approx 1.97 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{燃焼後の酸素の分圧} = 1.97 \times 10^5 \times \frac{0.25}{0.25 + 0.15 + 0.20} \approx 8.20 \times 10^4 \text{ Pa}$$

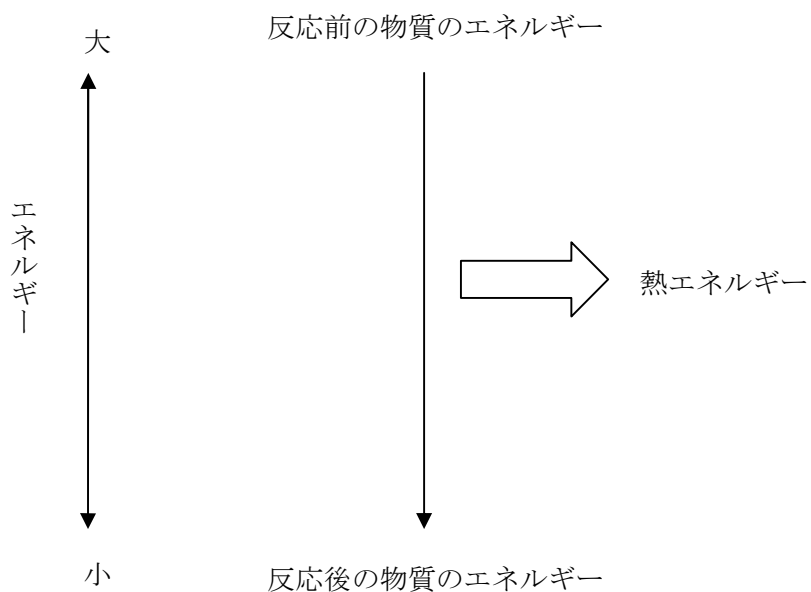
熱化学方程式と反応熱の分類

発熱反応と吸熱反応

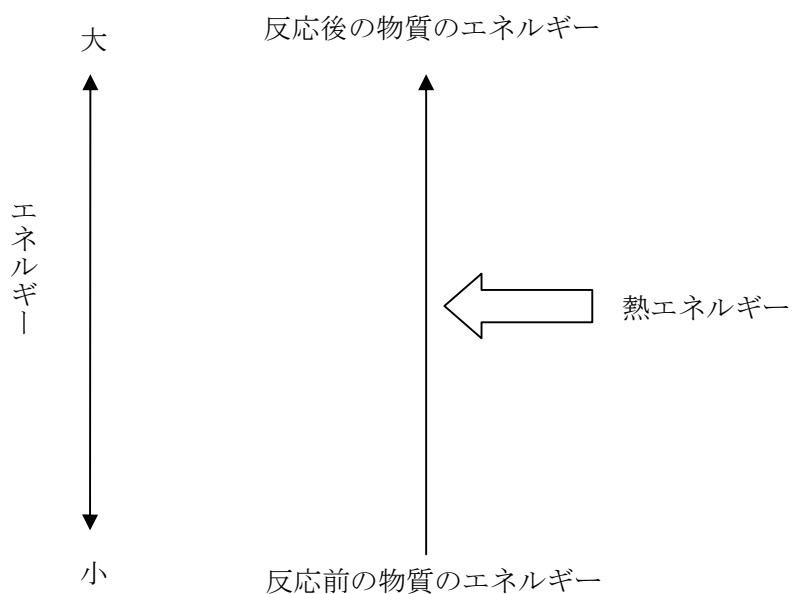
化学反応は、反応の前後の物質のエネルギーが異なるため、エネルギーの出入りを伴い、それが、熱・光・電気などのエネルギーの形で現れる。

とくに、化学変化と熱エネルギーの関係を扱う化学の一部門を熱化学という。

発熱反応



吸熱反応



熱化学方程式と反応熱の分類

反応熱

化学反応の前後での熱エネルギーの出入を表す方程式を熱化学方程式という。

熱化学方程式は化学反応式と似ているが、根本的に異なるので注意が必要である。

熱化学方程式のつくり方

1. 化学反応式の「→」を「＝」にする。
2. 反応熱は常温常圧（25℃，1気圧）での値を使い，方程式の右辺に記す。
このとき，発熱反応なら＋の符号を，吸熱反応なら－の符号をつける。
3. 物質の化学式の後に常温常圧（25℃，1気圧）における物質の状態を，
固体なら（固体）（固）または固体は英語で solid なので（s）と，
液体なら（液体）（液）または液体は英語で liquid なので（l）と，
気体なら（気体）（気）または気体は英語で gas なので（g）と記す。
ただし，水などのように，常温常圧で2つ以上の状態をとる物質の場合，
H₂O（液体）なのか H₂O（気体）をはっきりさせる必要があるので，
必ずその状態を記さなければならない。
一方，酸素などのように1つの状態しかない物質の場合，その状態を記す必要はない。
4. 同素体がある場合は状態名の代わりに同素体名を書いてもよい。
同素体名には常温常圧で最も安定な状態にあるものが選ばれる。
たとえば，炭素は，C（固）でもよいし C（黒鉛）でもよい。
5. 化学反応式の各係数は物質質量比を表すが，
熱化学方程式の係数は物質質量そのものを表す。
例えば，物質に係数がついてなければ 1mol の物質，係数が 2 なら 2mol の物質である。

熱化学方程式の見方

例：C（黒鉛）＋O₂（気体）＝CO₂（気体）＋394kJ

1. 熱の出入りによる見方
C（黒鉛）1mol と O₂（気体）1mol が反応して CO₂（気体）が 1mol 生成するとき，
394kJ の発熱がある。
2. エネルギー的見方
C（黒鉛）1mol と O₂（気体）1mol の化学エネルギーの和は，
CO₂（気体）1mol がもつ化学エネルギーより 394kJ 大きい。
熱化学方程式の計算問題では，エネルギー的見方が重要である。

反応熱の分類：注目する物質の係数を 1 にする

反応熱は化学変化の種類により，生成熱，燃焼熱，溶解熱，中和熱などに分類される。
熱化学方程式で表す場合，注目する物質の係数を 1，すなわち 1mol とおいて式を立てる。
そのため，他の物質の係数が分数になる場合もある。

生成熱

化合物 1mol がその成分元素の単体から生成するとき発生または吸収する熱量を
その化合物の生成熱という。

たとえば，メタン CH_4 （気）1mol が，
その成分元素の単体である水素 H_2 （気）2mol と C（黒鉛）1mol から生成されると
74.9kJ の発熱がある。

よって，メタンの生成熱は 74.9kJ/mol である。

これを熱化学方程式で表すと，



となる。

燃焼熱

物質 1mol が酸素と反応して完全燃焼するときに発生する熱量を
その物質の燃焼熱という。

発熱反応のみである。

注意

水素が完全燃焼すると水になる。

水の常温常圧の状態は，液体または気体であり，
生成するのが液体の水と気体の水とでは燃焼熱の値が異なる。

燃焼熱の熱化学方程式では，液体の水が生じるときの値 286kJ を使う約束になっている。

エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ （液）1mol が完全燃焼し，

二酸化炭素 CO_2 （気）が 2mol，水 H_2O （液）が 3mol 生成するときの燃焼熱は 1368kJ/mol
であるが，これを熱化学方程式で表すと，



となる。

溶解熱

物質 1mol を多量の溶媒に溶かすときに発生または吸収した熱量をその物質の溶解熱という。

物質が溶解する過程で、化学結合の切断や溶媒分子との結合（溶媒和）が起こるが、これも広い意味で化学反応とみなせるので、反応熱として扱う。

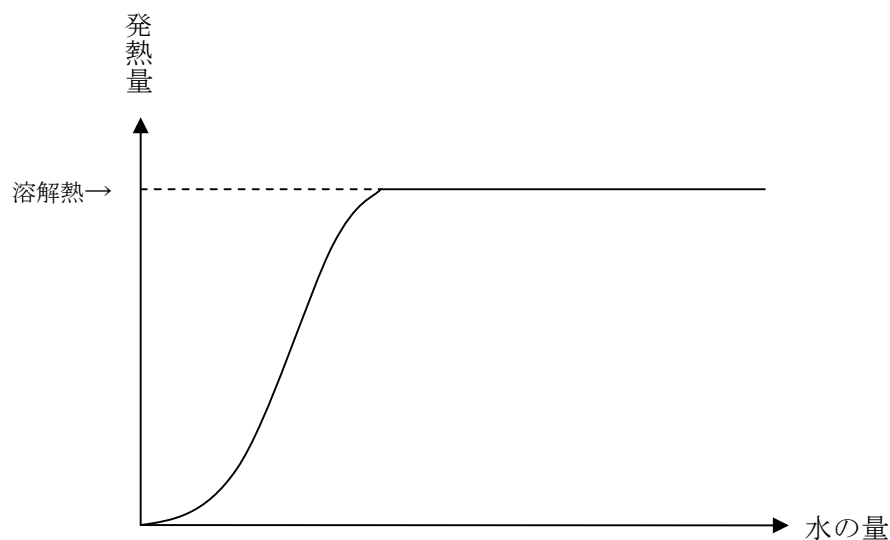
補足

「多量の溶媒に溶かすときに」としなければならない理由

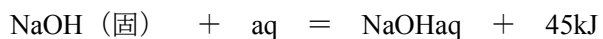
たとえば、水酸化ナトリウム 1mol を水の量を変えて溶かしたときの水の量と発熱量の関係を調べると、発熱量は水の量の増加とともに大きくなり、やがて一定になる。

この一定になったときの発熱量を溶解熱と定義するからである。

よって、「多量の溶媒に溶かすときに」としなければならない。



水酸化ナトリウムの溶解熱の熱化学方程式は



aq はラテン語 aqua の略で多量の水の意味

化学式の後に aq をつけると薄い水溶液の意味になる。

したがって、NaOHaq とは薄い水酸化ナトリウム水溶液のことである。

中和熱

水溶液中で酸と塩基が中和反応し H_2O が 1mol 生成するときの発生熱量を中和熱という。

電離による反応熱の影響を避けるために、酸も塩基も十分薄い水溶液を使う。

したがって、薄い水溶液という意味を表すために、酸・塩基の化学式の後に aq をつける。

強酸と強塩基の中和熱

強酸と強塩基の場合の中和熱は約 56.5kJ/mol である。



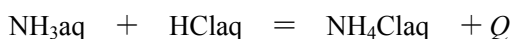
弱酸と強塩基または弱塩基と強酸の中和熱

中和反応と同時に弱酸（弱塩基）の電離反応も起こるので、その反応熱の影響が出る。

例えば、アンモニアと塩酸の中和反応では、アンモニアの電離反応が同時進行する。

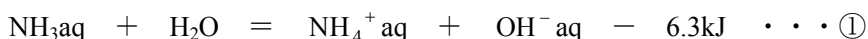
そのため、アンモニアの電離に必要な熱量だけ中和熱が小さくなる。

熱化学方程式を



とすると、

アンモニアの電離の熱化学方程式



中和反応の熱化学方程式



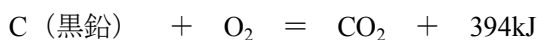
①+②より、



よって、中和熱 $Q = 50.2\text{kJ}$

熱化学方程式が同じでも、その反応熱は注目する物質で異なる

例



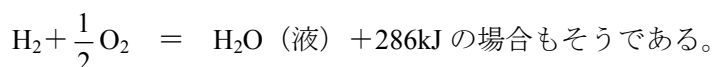
C（黒鉛）に注目したとき

C（黒鉛）（熱化学方程式では係数は物質量 mol そのものを表す）の燃焼熱は 394kJ

CO_2 に注目したとき

その成分元素の単体である C（黒鉛）と O_2 から生成することを示しているから、394kJ は CO_2 の生成熱である。

このように、どの 1mol の物質に注目するかにより、同じ熱化学方程式であっても、反応熱が異なる場合がある。



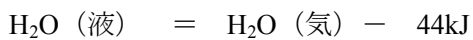
286kJ は $\text{H}_2\text{O}(\text{液})$ の生成熱とも H_2 の燃焼熱とも見ることができる。

状態変化も熱化学方程式のように表せる

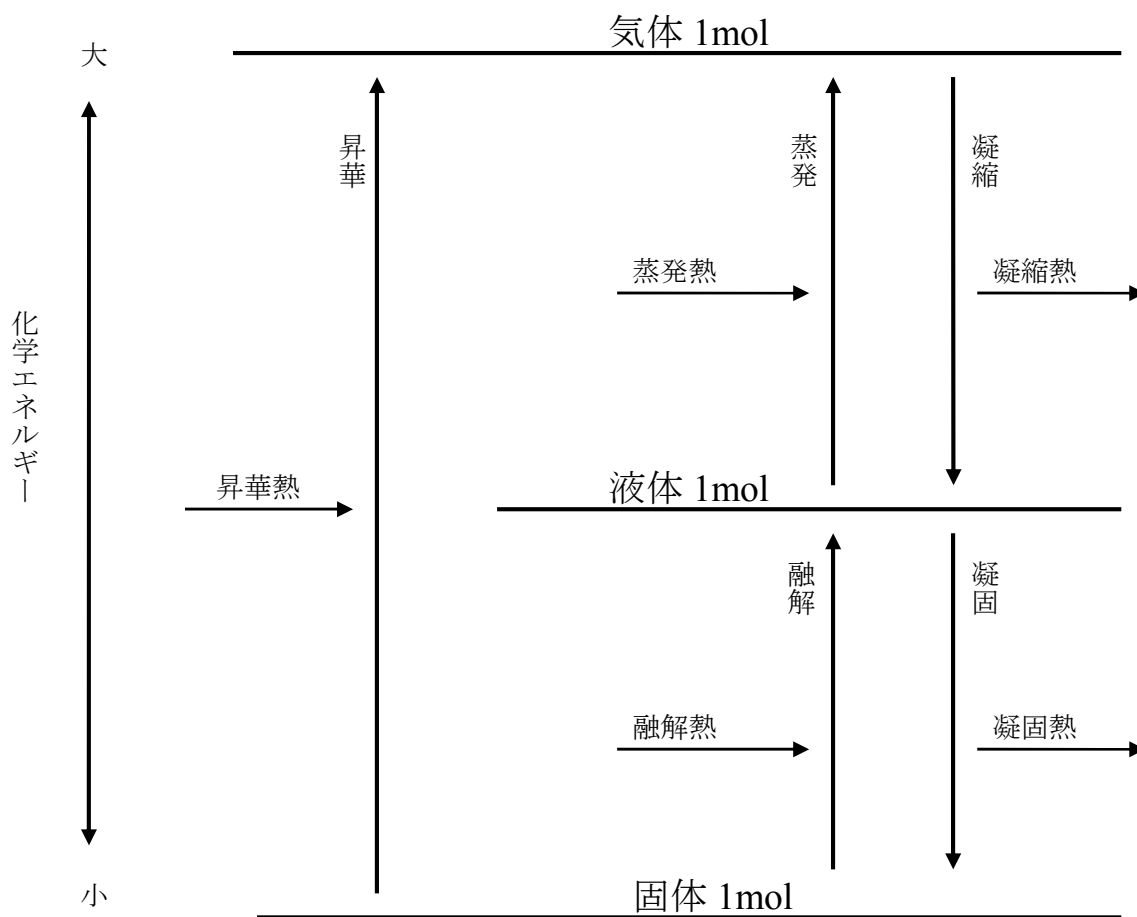
状態変化は化学変化ではないが、状態変化においても化学変化同様、熱の出入りを伴う。

よって、状態変化も熱化学方程式のように表すことができる。

たとえば、常温常圧の下、液体の水 1mol を水蒸気にするには 44kJ の熱が必要なので、



と表される。



実験による測定から 昇華熱 ≒ 融解熱 + 蒸発熱 がいえる。

熱化学方程式の楽な解き方

結合エネルギーを考えなくていい場合

熱化学方程式の物質をすべて単体で表すと、左辺と右辺の単体の種類と数は等しいので、単体が消去され、数式になる。

結合エネルギーを考える場合

熱化学方程式の物質をすべて原子で表すと、左辺と右辺の原子の種類と数は等しいので、原子が消去され、数式になる。

例題

CH₄, CO₂, H₂O (液体) の生成熱はそれぞれ 75kJ, 394kJ, 286kJ である。

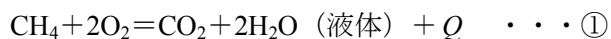
これらの値を使って CH₄ の燃焼熱をもとめよ。

解法のポイント

燃焼熱の熱化学方程式の両辺の化合物を生成熱と単体に置き換えてから整理すればよい。

求める燃焼熱を Q とすると、

CH₄ の燃焼の熱化学方程式は、



注意：燃焼熱で生成する水は液体という約束になっている。

熱化学方程式も化学反応式と同様、式の左辺の右辺で原子の種類と数が等しい。

ということは、

両辺の化合物を単体に置き換えると、**単体の種類と数が両辺で等しい**ことになる。

また、生成熱の熱化学方程式は、

化合物 1mol の成分元素の単体 = 化合物 1mol + 生成熱

より、

化合物 1mol = 化合物 1mol の成分元素の単体 - 生成熱

したがって、熱化学方程式の両辺の化合物を単体と生成熱で表して整理すると、

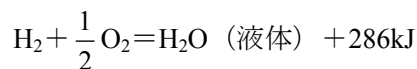
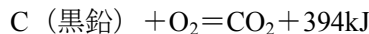
単体が消去され、燃焼熱 Q と生成熱だけの 1 次方程式になってしまうので、

燃焼熱 Q が簡単に求められる。

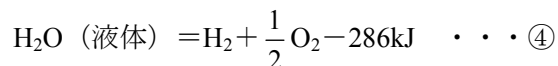
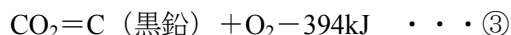
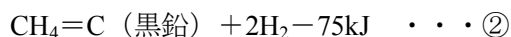
解法

手順 1.

化合物を成分元素の単体と生成熱で表す。

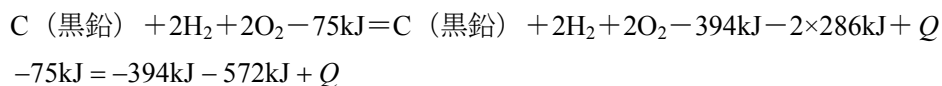
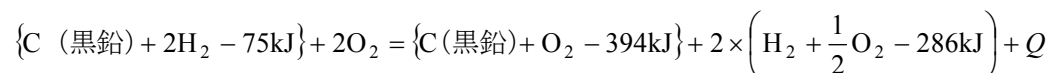


より,



手順 2.

①式に②, ③, ④を代入し, 整理する。



よって,

$$Q = 572\text{kJ} + 394\text{kJ} - 75\text{kJ} = 891\text{kJ}$$

補足

記述問題でなければ,

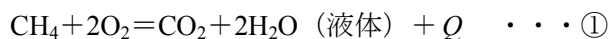
単体が消去されるのは明らかなので,

すべての単体, すなわち熱化学方程式に含まれる単体および

「化合物 1mol = 化合物 1mol の成分元素の単体 - 生成熱」の単体を無視し,

単体を除いた熱化学方程式に, **化合物 1mol = -生成熱**を代入すればよい。

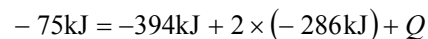
したがって,



の単体を無視し,



これに, $\text{CH}_4 = -75\text{kJ}$, $\text{CO}_2 = -394\text{kJ}$, $\text{H}_2\text{O (液体)} = -286\text{kJ}$ を代入すると,



よって,

$$Q = 891\text{kJ}$$

III

問 1

122

解説

$$4.20 \times 10^{-1} = 5.12 \times \frac{10.0}{M} \quad \therefore M \approx 121.9$$

問 2

 $C_8H_{10}O$

解説

$$C \text{ の質量} = 72.1 \times \frac{12.0}{44.0}$$

$$H \text{ の質量} = 18.4 \times \frac{2.0}{18.0}$$

$$O \text{ の質量} = 25.0 - \left(72.1 \times \frac{12.0}{44.0} + 18.4 \times \frac{2.0}{18.0} \right)$$

より,

物質質量比は,

$$\begin{aligned} C : H : O &= 72.1 \times \frac{12.0}{44.0} \times \frac{1}{12.0} : 18.4 \times \frac{2.0}{18.0} : \frac{25.0 - \left(72.1 \times \frac{12.0}{44.0} + 18.4 \times \frac{2.0}{18.0} \right)}{16.0} \\ &= 1.638 : 2.044 : 0.206 \\ &= \frac{1.638}{0.206} : \frac{2.044}{0.206} : 1 \\ &\approx 7.95 : 9.92 : 1 \\ &\approx 8 : 10 : 1 \end{aligned}$$

よって,

組成式は, $C_8H_{10}O$ 分子式を $(C_8H_{10}O)_n$ とすると, 分子量は $122n$ これと分子量の測定値 122 より, $n=1$ ゆえに, 分子式は, $C_8H_{10}O$

問 3

アルコール性ヒドロキシ基

解説

$C_8H_{10}O$ の不飽和度は 4 であり、分子内脱水によりスチレンが生成するから、ベンゼン環をもつ化合物である。

ベンゼン環の不飽和度は 4 だから、ベンゼン環以外の CHO 部分は飽和されている。

したがって、その CHO 部分にエーテル結合かヒドロキシ基が存在し、

金属ナトリウムとの反応性から、ヒドロキシ基と結論づけることができる。

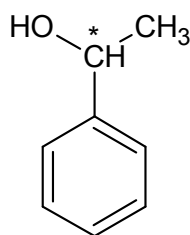
また、分子内脱水によりスチレンが生成することから、それはアルコール性ヒドロキシ基である。

補足

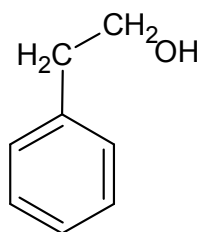
C の数と H の数が近いことと C の数が 8 であることからベンゼン環をもつことが直感でわかる。

問 4

化合物 A



化合物 B



問 5

A : (c)

B : (f)

解説

(a) ビウレット反応 トリペプチドより長いペプチド～タンパク質を検出

(b) フェノール性ヒドロキシ基検出反応

(c) ヨードホルム反応

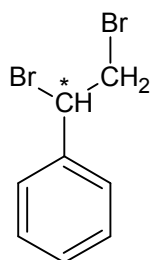
(d) ヨウ素デンプン反応

(e) 銀鏡反応

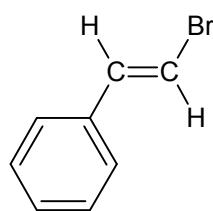
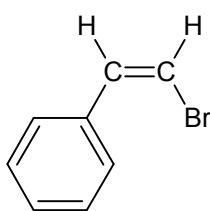
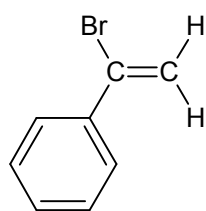
(f) 第一級アルコールのカルボン酸への酸化反応

問 6

(1)



(2)



IV

問 1

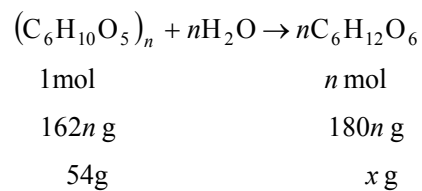
ア α (または α -D-) イ β (または β -D-) ウ アミロース エ アミロペクチン
 オ アミラーゼ カ アルデヒド キ 還元 ク 3

問 2

(1)

60g

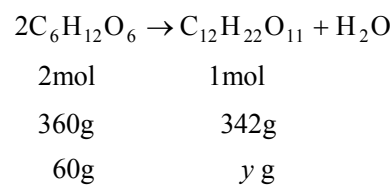
解説

より, $162nx = 180n \times 54$ よって, $x = \frac{180 \times 54}{162} = 60$

(2)

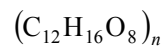
57g

解説

より, $360y = 342 \times 60$ よって, $y = 57$

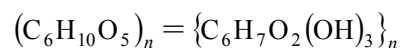
問 3

(1)

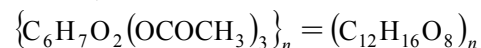


解説

グルコース単位あたり 3 個のヒドロキシ基が存在するから,



よって, 題意を満たす酢酸セルロース (トリアセチルセルロース) の分子式は,



(2)

48g

解説

$$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n : (\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8)_n = 162 : 216$$

より,

$$27 \times \frac{288}{162} = 48 \text{ g}$$