

## 化学問題 I

## 問1

$$\frac{76.0d(P_0 - P)}{d_w}$$

## 解説

$P_0 = P +$  水面差の圧力

ここで、水面差  $h$  の圧力について

液面差の圧力は「液体の密度×液面差」に比例する。(理由は後述)

圧力 1[atm]を示す水銀柱の液面差は 76.0[cm]、水銀の密度は  $d$  [g/cm<sup>3</sup>]だから、

圧力 1[atm]と  $76.0d$  [g/cm<sup>2</sup>]が対応する、

したがって、水面差  $h$  [cm]の圧力を  $p$  [atm]とすると、

$$1 : p = 76.0d : hd_w \text{ より, } p = h \cdot \frac{d_w}{76.0d} \text{ [atm]}$$

$$\text{よって, } P_0 = P + h \cdot \frac{d_w}{76.0d} \quad \therefore h = \frac{76.0d(P_0 - P)}{d_w}$$

補足：液面差の圧力は「液体の密度×液面差」に比例する。

$$\text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{\text{m}^2} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \text{m} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  : 密度の単位で液体の密度

$\text{m}$  : 長さの単位で液面差,

$\frac{\text{m}}{\text{s}^2}$  : 加速度の単位で重力加速度

よって、液面差の圧力＝液体の密度×液面差×重力加速度

重力加速度は一定と見なしてよいから、

液面差の圧力は「液体の密度×液面差」に比例する。

問 2

$$\frac{2V(P - P_w)}{RT} - N$$

解説

びんの中の気体は、水蒸気と気体 A と気体 A<sub>2</sub> だから、  
 びんの中の気体の全圧  $P =$  水蒸気圧  $P_w +$  気体 A の分圧  $+ 気体 A_2$  の分圧  
 よって、気体 A の圧力  $+ 気体 A_2$  の圧力  $= P - P_w \quad \dots \textcircled{1}$   
 気体 A と気体 A<sub>2</sub> の反応と物質量の関係は次の表のようになる。

	2A	$\rightleftharpoons$	A <sub>2</sub>
反応前の物質量	N		0
物質量変化	$-(N - N_1)$		$+\frac{1}{2}(N - N_1)$
平衡時の物質量	N <sub>1</sub>		$\frac{1}{2}(N - N_1)$

したがって、平衡時の気体 A と A<sub>2</sub> の物質量の和  $= N_1 + \frac{1}{2}(N - N_1) = \frac{N + N_1}{2}$

これと①より、気体 A と A<sub>2</sub> の混合気体の状態方程式は  $(P - P_w)V = \frac{N + N_1}{2} RT$

$$\therefore N_1 = \frac{2V(P - P_w)}{RT} - N$$

あるいは、

平衡時の気体 A のモル分率  $= \frac{N_1}{N_1 + \frac{1}{2}(N - N_1)} = \frac{2N_1}{N + N_1}$  と①より、

気体 A の分圧  $= \frac{2N_1}{N + N_1}(P - P_w)$

よって、気体 A の状態方程式は、 $\frac{2N_1}{N + N_1}(P - P_w)V = N_1 RT \quad \therefore N_1 = \frac{2V(P - P_w)}{RT} - N$

問 3

$$\frac{N - N_1}{2N_1^2} V$$

解説

問 2 解説の表および気体部分の体積が  $V$  であることから、

$$[A] = \frac{N_1}{V}, \quad [A_2] = \frac{\frac{N - N_1}{2}}{V} = \frac{N - N_1}{2V} \quad \therefore K = \frac{[A_2]}{[A]^2} = \frac{\frac{N - N_1}{2V}}{\left(\frac{N_1}{V}\right)^2} = \frac{N - N_1}{2N_1^2} V$$

## 問 4

$$N \sqrt{\frac{RT}{4K(P_0 - P_w) + RT}}$$

## 解説

びんの中の気体の全圧 = 大気圧 =  $P_0$  より,

平衡時における気体 A の圧力 + 気体 A<sub>2</sub> の圧力 =  $P_0 - P_w$

一方, 気体 A と気体 A<sub>2</sub> の反応と物質量の関係は, 次の表のようになる。

	2A	$\rightleftharpoons$	A <sub>2</sub>
反応前の物質量	N		0
物質量変化	$-(N - N_2)$		$+\frac{1}{2}(N - N_2)$
平衡時の物質量	$N_2$		$\frac{1}{2}(N - N_2)$

続いて, びんの気体部分の体積を  $V'$  とし, 問 2 と同様にして,

気体 A と A<sub>2</sub> の混合気体の状態方程式を立てると,

$$(P_0 - P_w)V' = \frac{N + N_2}{2} RT \quad \therefore V' = \frac{(N + N_2)RT}{2(P_0 - P_w)} \quad \dots \textcircled{2}$$

温度が一定だから, 平衡定数は変化しない。よって,  $K = \frac{N - N_2}{2N_2^2} V' \quad \dots \textcircled{3}$

②と③より,

$$\begin{aligned} K &= \frac{N - N_2}{2N_2^2} V' \\ &= \frac{N - N_2}{2N_2^2} \cdot \frac{(N + N_2)RT}{2(P_0 - P_w)} \\ &= \frac{(N^2 - N_2^2)RT}{4N_2^2(P_0 - P_w)} \end{aligned}$$

$$\therefore N_2^2 \{4K(P_0 - P_w) + RT\} = N^2 RT$$

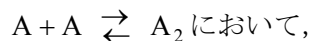
$$\text{ゆえに } N_2 = N \sqrt{\frac{RT}{4K(P_0 - P_w) + RT}}$$

## 問 5

(ア)

## 解説

定性的に考察すると,



圧力が  $P - P_w$  から  $P_0 - P_w$  に変化すると,  $P - P_w < P_0 - P_w$  より,

気体 A と気体  $A_2$  の反応系の圧力が増加する。

よって, ルシャトリエの原理により, 平衡は, 圧力の増加を抑える向き,

すなわち系の物質量が減少する向きに移動する。

物質量が減少する向きは右向きだから, 気体 A の物質量が  $N_1$  から  $N_2$  に減少する。

定量的には,

$$N_2 = N \sqrt{\frac{RT}{4K(P_0 - P_w) + RT}}$$

$$N_1 = N \sqrt{\frac{RT}{4K(P - P_w) + RT}}$$

$$\left( \begin{array}{l} N_2 \text{ は, } K = \frac{N - N_1}{2N_1^2} V' \text{ と } V' = \frac{(N + N_2)RT}{2(P_0 - P_w)} \text{ から得られるのに対し,} \\ N_1 \text{ は, } K = \frac{N - N_1}{2N_1^2} V \text{ と } V = \frac{(N + N_1)RT}{2(P - P_w)} \text{ から得られる。} \end{array} \right)$$

これと,  $P - P_w < P_0 - P_w$  より,  $N_1 > N_2$  が成り立つ。

## 化学問題 II

(a)

問 1

$1.0 \times 10^{-10}$

解説

溶液 100mL 当たり硫酸バリウムが  $1.0 \times 10^{-6}$  mol 溶けているから、  
硫酸バリウム溶液としてのモル濃度は、 $[\text{BaSO}_4] = 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L である。

これと硫酸バリウムの電離式  $\text{BaSO}_4 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  より、

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって、} K = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

$1.2 \times 10^2$

解説

0.010mol/L の硝酸鉛 (II) 水溶液 100mL に

0.012mol/L の硫酸ナトリウム水溶液を  $x$  ml 加えたとき、

$\text{Pb}^{2+}$  の濃度が  $[\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L となって溶解平衡に達し、

このとき、 $\text{PbSO}_4$  の沈殿が  $y$  mol 生じたとすると、

反応と物質の関係は次の表のようになる。

	$\text{Pb}^{2+}$	+	$\text{SO}_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$\text{PbSO}_4 \downarrow$
反応前の物質	$\frac{0.010 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL}$		$0.012 \text{ mol/L} \times \frac{x}{1000}$		0
物質変化	- $y$		- $y$		+ $y$
溶解平衡時の物質	$\frac{1.0}{1000} - y$		$\frac{0.012x}{1000} - y$		$y$

溶解平衡時の溶液の体積は  $(100 + x)\text{mL} = \frac{100 + x}{1000}$  L だから、

溶解平衡時の  $\text{Pb}^{2+}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  のモル濃度は

$$[\text{Pb}^{2+}] = \left( \frac{1.0}{1000} - y \right) \text{ mol} \div \frac{100 + x}{1000} \text{ L} = \left( \frac{1.0}{1000} - y \right) \times \frac{1000}{100 + x} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \left( \frac{0.012x}{1000} - y \right) \times \frac{1000}{100 + x} \text{ mol/L}$$

である。

また、 $K = [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-8} (\text{mol/L})^2$ 、 $[\text{Pb}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-5}$  mol/L より、

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2.0 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

よって,

$$[\text{Pb}^{2+}] \text{ について, } \left( \frac{1.0}{1000} - y \right) \times \frac{1000}{100+x} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ について, } \left( \frac{0.012 \times x}{1000} - y \right) \times \frac{1000}{100+x} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} \text{ より, } 1.0 - 1000y = 1.0 \times 10^{-5} \times (100+x) \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\textcircled{2} \text{ より, } 0.012x - 1000y = 2.0 \times 10^{-3} \times (100+x) \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\textcircled{4} - \textcircled{3} \text{ より, } 0.012x - 1.0 = (2.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-5})(100+x)$$

ここで, 右辺について,

有効数字の和差は誤差が最も大きい測定値に合わせるから,

$$2.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-5} = 2.0 \times 10^{-3} - 0.010 \times 10^{-3} = 1.99 \times 10^{-3} \approx 2.0 \times 10^{-3}$$

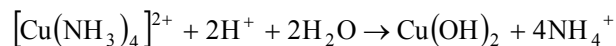
よって,  $0.012x - 1.0 = 2.0 \times 10^{-3} \times (100+x)$  としてよい。

これを解くと,  $x = 1.2 \times 10^2$

ゆえに,  $1.2 \times 10^2 \text{ mL}$

(b)

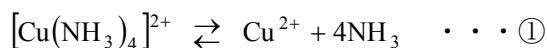
問2



解説

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ ができるように式をつくっていく。

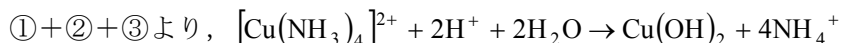
錯イオンの電離平衡



アンモニアと酸の中和反応



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ をつくるには、 $4\text{OH}^-$ を $2\text{OH}^-$ にすればよいから、



補足

溶液のpHが中性あたりまで高くなると水酸化銅(II)の沈殿が生成し始める

$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{固体}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$  の25°Cにおける溶解度積は、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 2.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^3 \text{である。}$$

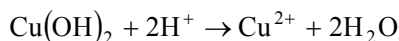
したがって、中性溶液における $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿生成開始濃度は

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2.0 \times 10^{-20}}{(1.0 \times 10^{-7})^2} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L と非常に低い。}$$

ゆえに、

溶液のpHが中性あたりまで高くなると水酸化銅(II)の沈殿が生成し始めるとしてよい。

## 問 3



## 解説

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  は、溶解平衡  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{固体}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$  の状態にあり、  
これに酸を加えると右辺の  $2\text{OH}^-$  が中和されるので、

溶解度積  $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$  を一定に保つべく平衡が右に片寄り、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が溶解する。

したがって、酸を加え続けると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の沈殿はやがてなくなる。

## 問 4

2.0mL

## 解説

テトラアンミン銅(II)硫酸塩の物質量の 2 倍を超えた硫酸は反応せず溶液中に残るから、  
その物質量は  $0.25\text{mol/L} \times 20.0 \times 10^{-3}\text{L} - 2 \times 2.00 \times 10^{-3}\text{mol} = 1.00 \times 10^{-3}\text{mol}$   
操作(2)で溶液の体積を 200mL にした後、操作(3)で 10.0mL をとり出し、  
これを操作(4)で中和するから、

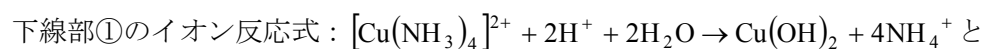
このとき中和された硫酸の物質量は  $1.00 \times 10^{-3} \times \frac{1}{20} = 0.50 \times 10^{-4}\text{mol}$

中和に用いた  $0.05\text{mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液の体積を  $x\text{mL}$  とすると、  
中和の公式 ( $\text{H}^+$  の物質量 =  $\text{OH}^-$  の物質量) より、  
 $2 \times 0.50 \times 10^{-4} = 1 \times 0.05 \times x \times 10^{-3} \quad \therefore x = 2.0$

## 補足 1

## 操作(1)の化学反応式

結果(1)で「操作(1)のあと、ビーカー中に沈殿はなかった」とあるから、  
操作(1)のイオン反応式は、



下線部②のイオン反応式： $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$  が合わさった反応である。

よって、操作(1)のイオン反応式は  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_4^+$

ゆえに、操作(1)の化学反応式は、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

この反応と物質量の関係を表にすると、

	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	+	$2\text{H}_2\text{SO}_4$	$\rightarrow$	$\text{CuSO}_4$	+	$2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
反応前の物質量	$2.00 \times 10^{-3}$		$0.25 \times 20.0 \times 10^{-3}$		0		0
物質量変化	$-2.00 \times 10^{-3}$		$-4.00 \times 10^{-3}$		$+2.00 \times 10^{-3}$		$+4.00 \times 10^{-3}$
反応後の物質量	0		$1.00 \times 10^{-3}$		$2.00 \times 10^{-3}$		$4.00 \times 10^{-3}$



## 補足 2

強い酸ほど電離しやすいから、酸の混合液では、強い酸から中和されていく。

## 詳細

酸の混合液の水素イオン濃度と個々の酸の電離度、電離で生成する水素イオン濃度

$$\text{酸 HA の電離平衡定数を } K_a \text{ とすると, } K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad \therefore \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H^+]} \quad \dots \textcircled{1}$$

溶液中の  $A^-$  は HA の電離によるものだけとすると、

$$\frac{[A^-]}{[HA]} \text{ は HA の電離度 } \alpha \text{ を用いて, } \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \dots \textcircled{2} \text{ と表せるから,}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より, } \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K_a}{[H^+]} \quad \therefore \alpha = \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_a} + 1}$$

よって、電離前の HA の濃度を  $C$ 、HA の電離による水素イオン濃度を  $[H^+]_{HA}$  とすると、

$$[H^+]_{HA} = C\alpha \text{ より, } [H^+]_{HA} = \frac{C}{\frac{[H^+]}{K_a} + 1}$$

したがって、各酸の濃度  $C$  の影響が無視できるならば、

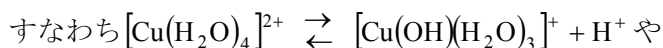
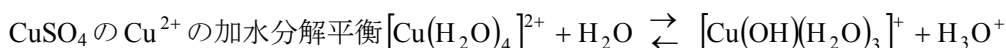
$K_a$  が大きい酸ほど、すなわち強い酸ほど  $[H^+]_{HA}$  が大きい。

ゆえに、酸の混合液では、強い酸から中和されていく。

操作(1)後の溶液中には、

$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2(NH_4)_2SO_4$  により生成した 2 種類の弱酸  $CuSO_4$  と  $(NH_4)_2SO_4$  と未反応の強酸  $H_2SO_4$  が存在する。

$H_2SO_4$  の  $K_a$  と比べ、



$(NH_4)_2SO_4$  の  $NH_4^+$  の電離平衡  $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$  の  $K_a$  は無視できるほど小さいので、

図 1 の A 点まではもっぱら  $H_2SO_4$  が中和されるとしてよい。

また、点 A の pH が 7.0 より低いことと pH ジャンプが点 A の pH で止まり、

その後緩やかに増加していくのは、点 A で  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の中和が完了するが、弱酸の  $\text{CuSO}_4$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  のほとんどが中和されないまま残っており、それらの中和反応が進行するからである。

また、どちらの弱酸の方が中和の優先順位が高いかについては、 $\text{CuSO}_4$  ( $\text{Cu}^{2+}$  の第 1 電離平衡定数  $K_{a1} = 10^{-8} \text{ mol/L}$ ) の方が

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $\text{NH}_4^+$  の  $K_a = 5.6 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ ) より強い酸であることと、

補足 1 の表より  $\text{CuSO}_4$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  濃度が等しいことから、

$\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  の反応が

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  の反応より優先する。

したがって、図 1 のグラフのように、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  の中和完了後に加えた  $\text{OH}^-$  は  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  となってしまうため、pH の増加が非常に穏やかになる。

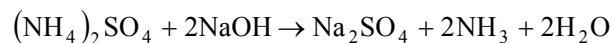
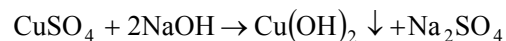
### 問 5

$9.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

#### 解説

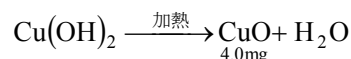
#### 沈殿した $\text{Cu}^{2+}$ の物質量について

過剰の硫酸の中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積は 2.0mL だから、残りの 2.0mL は硫酸銅(II)および硫酸アンモニウムと反応する。



$\text{CuSO}_4$  との反応では  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の青白色沈殿が生じるが、

これは加熱により黒色の  $\text{CuO}$  (4.0mmg) に変化する。



よって、生成した  $\text{CuO}$  の物質量は、 $\text{CuO}$  のモル質量 = 79.5g/mol より、 $\frac{4.0 \times 10^{-3}}{79.5} \text{ mol}$

ゆえに、沈殿として溶液から除去された  $\text{Cu}^{2+}$  も  $\frac{4.0 \times 10^{-3}}{79.5} \text{ mol}$  ……①

#### 操作(5)において沈殿が生じる前の溶液中の $\text{Cu}^{2+}$ の物質量について

問 4 解説の補足 1 の表と操作(2)より、

操作(2)終了時の溶液 200mL 中の  $\text{CuSO}_4$  の物質量は  $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  であり、

操作(3)でその 10.0mL をとり出し、操作(5)で水酸化ナトリウムと反応させるから、

操作(5)で反応した  $\text{CuSO}_4$  の物質量は  $2.00 \times 10^{-3} \times \frac{1}{20} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$

よって、操作(5)において沈殿が生じる前の溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  の物質量も

$1.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$  ……②

操作(6)のろ液中の  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度について

ろ液中の  $\text{Cu}^{2+}$  の物質量は、②-①より、

$$1.00 \times 10^{-4} - \frac{4.0}{79.5} \times 10^{-3} = \frac{7.95 - 4.0}{79.5} \times 10^{-3} \approx 0.497 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ろ液の体積は、操作(3)と操作(5)より、 $10.0 + 40.0 + 4.0 = 54.0 \text{ mL}$

$$\text{よって、ろ液中の } \text{Cu}^{2+} \text{ の濃度は } \frac{0.497 \times 10^{-4} \text{ mol}}{54.0 \times 10^{-3} \text{ L}} \approx 9.20 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

## 問 6

(う)

## 解説

操作(1)の反応で過剰となる硫酸の物質量が増加するから、

硫酸の中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積も増加する。

したがって、硫酸の中和終点である点 A に対応する点が右方向にシフトする。

つまり、硫酸の中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積が大きくなる。

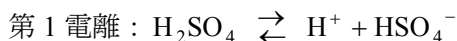
また、溶液の体積が増加するがテトラアンミン銅(II)硫酸塩と硫酸との反応生成物である 2 種の弱酸  $\text{CuSO}_4$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の物質量が減少することから、点 A に対応する

弱酸の濃度が小さくなる。よって、液性はより中性にシフトする。

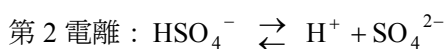
ゆえに pH はわずかに大きくなる。

## 補足

## 希硫酸の電離定数

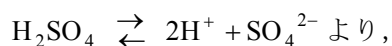


$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 10^5 \text{ mol/L}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1.02 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

第 1 電離と第 2 電離を合わせると



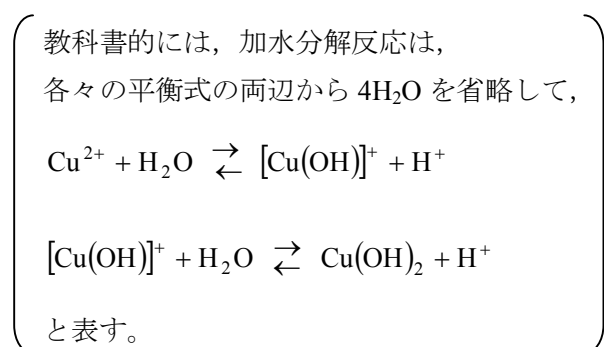
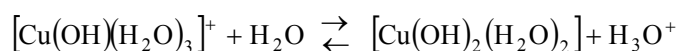
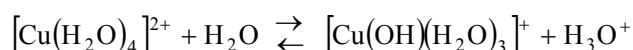
$$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = 1.02 \times 10^3 (\text{mol/L})^2$$

## 硫酸銅（Ⅱ）水溶液について

水溶液中の  $\text{Cu}^{2+}$  は水和イオン  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  として存在しており、

これが  $\text{H}^+$  供与体、すなわち酸として働き、オキソニウムイオンが生成する。

銅の加水分解反応



水和イオンからの  $\text{H}^+$  の電離は、

$\text{Cu}^{2+}$  と配位結合している  $\text{H}_2\text{O}$  の  $\text{O}$  の電子が  $\text{Cu}^{2+}$  に強く引き寄せられているため、 $\text{OH}$  間の共有電子対が、通常の水分子に比べ、より大きく  $\text{O}$  側に片寄り、

$\text{H}^+$  が電離しやすくなっていることによる。

一般に、価数が大きくサイズが小さい金属イオンほど電荷密度が高いので、

その水和イオンは  $\text{H}_2\text{O}$  と強く配位結合し、 $\text{H}^+$  が電離しやすい傾向をもつ。

つまり、酸性が強い傾向がある。

また、金属イオンと  $\text{OH}^-$  が配位結合している場合では、

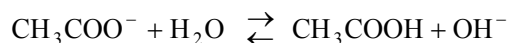
配位結合が強いほど  $\text{OH}^-$  が電離しにくいので、それだけ塩基性が弱い傾向がある。

一般に、アルカリ金属とアルカリ土類金属以外の金属の水和イオンは、

水溶液中で  $\text{H}^+$  供与体、すなわち酸として働くので、その溶液は酸性を示す。

強酸の陰イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  など) を除く陰イオンは、

水溶液中で  $\text{H}^+$  受容体、すなわち塩基として働くので、その溶液は塩基性を示す。



## 参考

### アーヴィング・ウィリアムズの順序

2価の陽イオンが形成する錯体の安定度数の順序

$\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$  をいい、

同種の配位子に対してほとんど常に成り立つ。

また、この順序は、陽イオンのイオン半径が小さくなっていく順序とほぼ一致し、これは、電荷が同じであれば、イオン半径が小さいイオンほど電荷密度が大きいので、それだけ強い配位結合が生じ、錯体が安定化することを反映している。

## 化学問題 III

## 問 1

D : CH<sub>2</sub> E : C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O

## 解説

飽和 CH 化合物 D の組成式

$$\text{C の物質質量} : \text{H の物質質量} = \frac{22.0 \times \frac{12}{44}}{12} : \frac{9.0 \times \frac{2}{18}}{1} = \frac{22}{44} : 1 = 1 : 2$$

よって、化合物 D の組成式は CH<sub>2</sub>

CHO 化合物 E の組成式

化合物 E 6.1g 中の

$$\text{C の質量} = 17.6 \times \frac{12}{44} \text{ g}$$

$$\text{H の質量} = 4.5 \times \frac{2}{18} \text{ g}$$

$$\text{O の質量} = 6.1 - \left( 17.6 \times \frac{12}{44} + 4.5 \times \frac{2}{18} \right) \text{ g}$$

よって、

$$\begin{aligned} \text{C の物質質量} : \text{H の物質質量} : \text{O の物質質量} &= \frac{17.6 \times \frac{12}{44}}{12} : \frac{4.5 \times \frac{2}{18}}{1} : \frac{6.1 - \left( 17.6 \times \frac{12}{44} + 4.5 \times \frac{2}{18} \right)}{16} \\ &= 0.4 : 0.5 : 0.05 \\ &= 40 : 50 : 5 \\ &= 8 : 10 : 1 \end{aligned}$$

よって、化合物 E の組成式は C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O

## 問 2

(ウ) (キ)

## 解説

化合物 D の分子量を求める方法には、

化合物 D を溶質としたときの溶媒の凝固点降下度測定 (ウ)、

化合物 D を溶質としたときの溶媒の沸点上昇度測定、

化合物 D (気体) の密度測定 (キ)、

化合物 D を溶質としたときの溶液の浸透圧測定

が考えられる。

## 補足

## 溶媒の凝固点降下や沸点上昇の測定からの分子量決定

溶媒の凝固点降下度または沸点上昇度を  $\Delta T$ ,

溶媒のモル凝固点降下度またはモル沸点上昇度を  $K$ ,

溶液の質量モル濃度を  $m$  とすると,  $\Delta T = Km$  が成り立つ。

これと  $\Delta T$ ,  $K$  の測定値から溶液の質量モル濃度  $m$  がわかる。

溶媒 1kg あたり試料  $w$  g を溶かした溶液の質量モル濃度は, 分子量を  $M$  とすると,

$m = \frac{w}{M}$  だから,  $M = \frac{w}{m}$  の計算をすることにより, その分子量を知ることができる。

しかし, **高分子化合物の分子量を測定するには適さないことが多い。**

なぜならば, 凝固点降下度  $\Delta T$  は試料溶液の質量モル濃度  $m$  に比例するが,

同じ質量モル濃度の試料溶液を調製するにあたり, 溶媒 1kg あたりに溶かさなければならぬ試料の質量がその分子量に比例して大きくなるため,

分子量が 1 万を超える試料では, 凝固点降下測定可能な濃度の溶液の調製が困難または不可能になるからである。

## 気体の密度または浸透圧測定からの分子量決定

浸透圧と理想気体の状態方程式は, 圧力を  $P$  とすると, いずれも  $PV = nRT$  で表される。

よって, 分子量  $M$  の試料の質量を  $w$  とすると,  $n = \frac{w}{M}$  より,  $M = \frac{wRT}{PV}$  となる。

$M = \frac{wRT}{PV}$  より,  $M$  は試料の質量に依存し, 濃度に依存しないので

**浸透圧測定による分子量決定は, 高分子化合物の分子量測定に適している。**

(ウ) の場合

溶媒の性質がわかっているから, モル凝固点降下度については問題ない。

試料は溶液中で解離しないから, 溶質粒子の濃度と試料の濃度が一致する。

会合の問題については, 溶質が会合しないような溶媒を使えばよい。

(キ) の場合

「蒸気は理想気体として扱うことができるものとする」とあるから,

$M = \frac{wRT}{PV}$  から分子量が求められる。

(ア) (エ) (オ) の場合

体積を  $V$   $\text{cm}^3$ , 試料の質量を  $w$  g とすると, 密度  $d = \frac{w}{V}$   $\text{g/cm}^3$

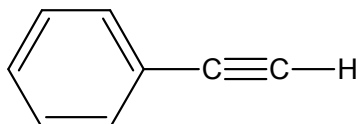
よって, これからは分子量について何の情報も得られない。

(イ) (カ) の場合

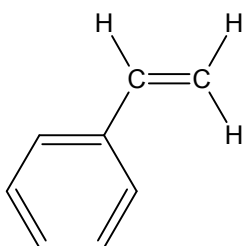
溶媒の凝固点降下や沸点上昇の測定でないから無意味

## 問 3

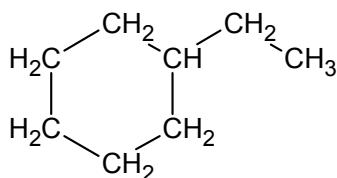
A



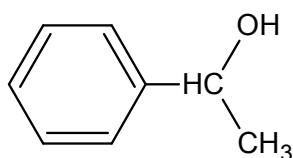
B



D



E



## 解説

化合物 D 組成式  $\text{CH}_2$  より，分子式を  $(\text{CH}_2)_n$  とおくと，

化合物 D の分子量が 120.0 以下だから， $14n \leq 120.0$

また， $\text{CH}_2$  という化合物は存在しない。よって， $2 < n \leq 8$

これと，化合物 E の組成式  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$  から， $n = 8$

ゆえに，化合物 D の分子式は  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ，化合物 E の分子式は  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$

化合物 D

$$\text{不飽和度} = \frac{(2 + 8 \times 2) - 16}{2} = 1 \text{ の飽和炭化水素だから，環式飽和炭化水素である。}$$

化合物 E

$$\text{C と H の数がほぼ等しく，不飽和度} = \frac{(2 + 8 \times 2) - 10}{2} = 4 \text{ であることから，}$$

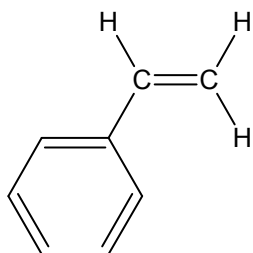
ベンゼン環をもつ化合物であると推測される。



そこで、化合物 E がベンゼン環をもつ不飽和度 4 の C<sub>8</sub> 化合物であると仮定し、各化合物の構造式を求めていくことにする。

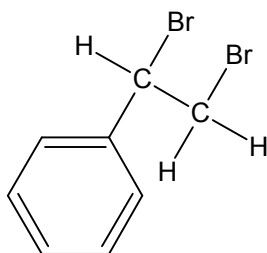
1mol の化合物 B に 1mol の臭素が付加することから、化合物 B はアルケンであり、水との付加反応で化合物 E になることから、

化合物 B



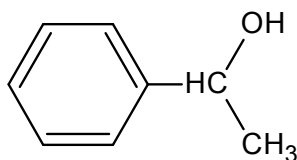
化合物 B を臭素付加すると化合物 F が生成するから、

化合物 F

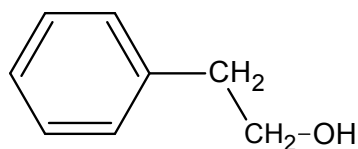


化合物 E の構造として考えられる構造は、次の 2 つがあるが、不斉炭素原子をもつことから、化合物 E は左の化合物である。

化合物 E

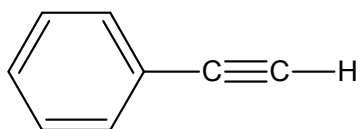


副生成物



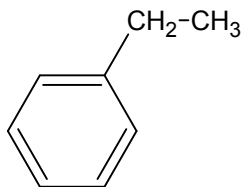
化合物 A と水素の付加反応生成物が化合物 B だから、

化合物 A



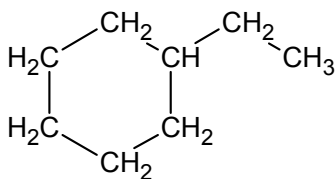
化合物 B を水素付加すると化合物 C になるから、

化合物 C



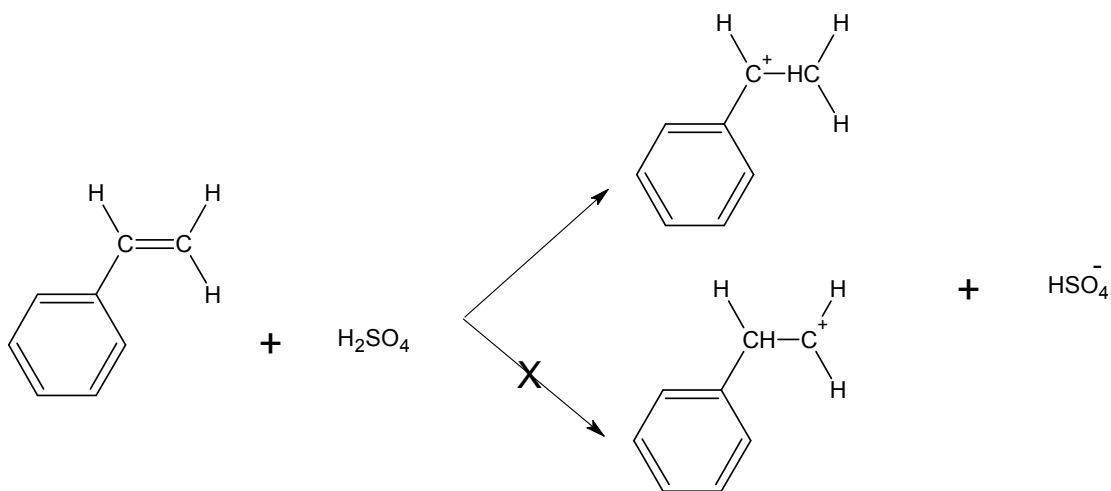
化合物 C に無理やり水素を付加すると化合物 D になるから、

化合物 D

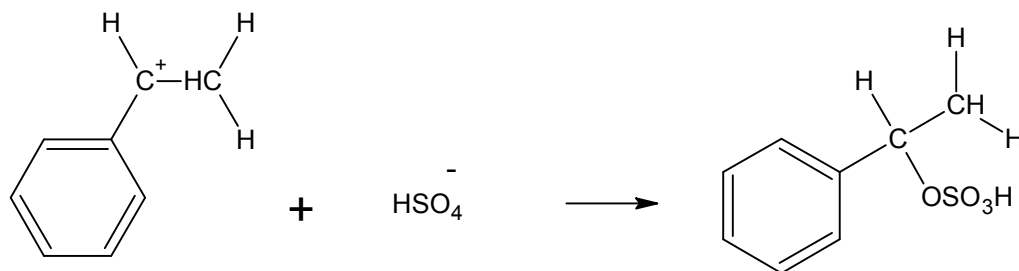


### 化合物 E 生成反応の詳細

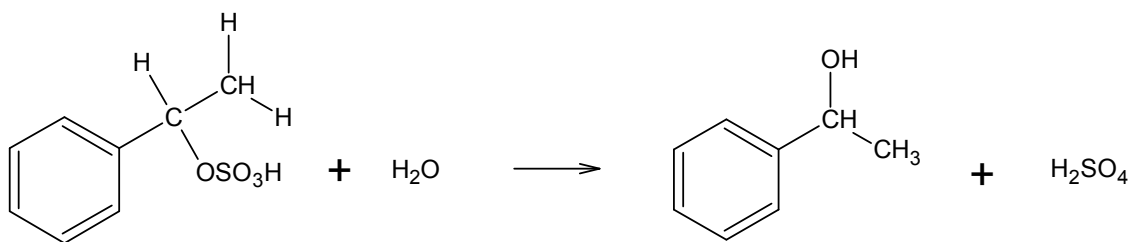
触媒の濃硫酸からの  $H^+$  と次のように付加反応し、  
第 2 級カルボニウムイオン（下図右上）が生成する。



カルボニウムイオンの  $C^+$  に硫酸水素イオンが付加する

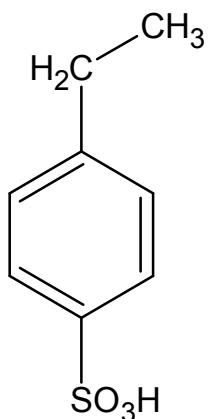


H<sub>2</sub>O からの OH<sup>-</sup> と -OSO<sub>3</sub>H が置換反応する。



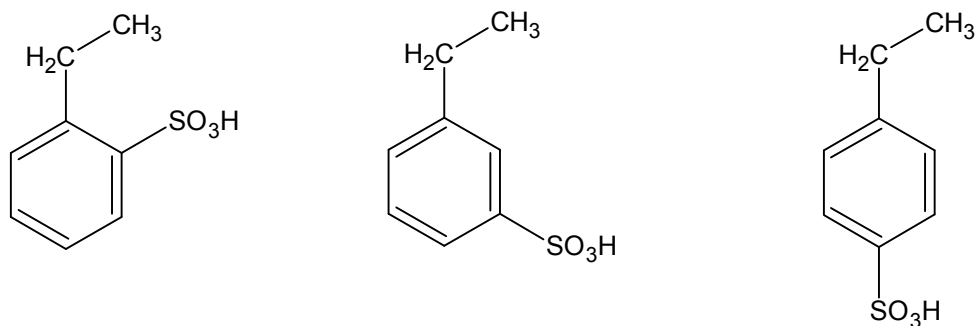
反応前後で硫酸は化学変化していないから、硫酸は触媒である。

問 4

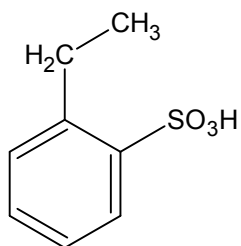


解説

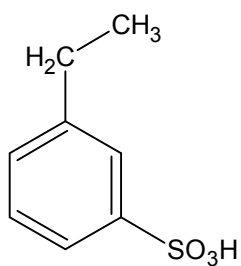
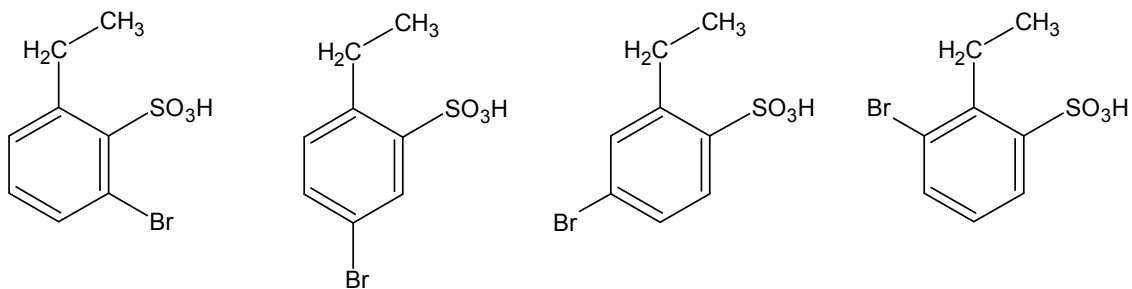
ベンゼン環が置換反応により、スルホン化されるから、化合物 G の候補として、次の 3 つの構造が考えられる。絞り込むなら、化合物 C はアルキル置換基をもつから、オルト・パラ配向性を示す。よって、正解は、左か右かのいずれかである。



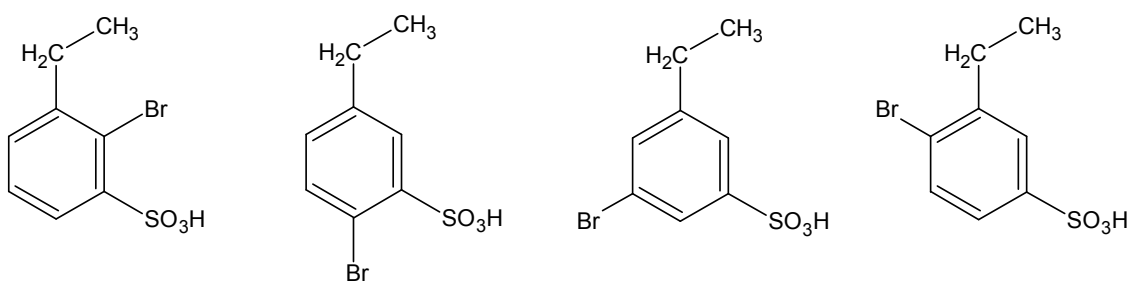
ベンゼン環の H 原子の 1 つが臭素原子で置換された構造異性体の数を調べればよい。

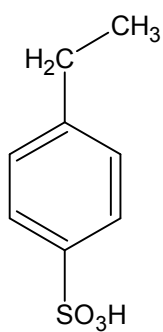


分子内に対称軸がないから、次の4種類は互いに構造異性体である。

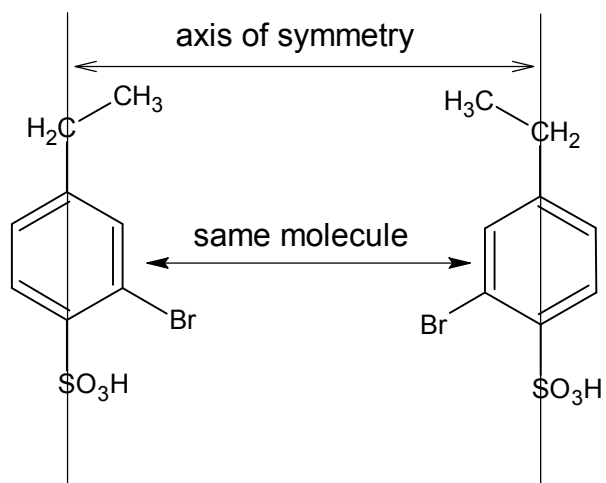
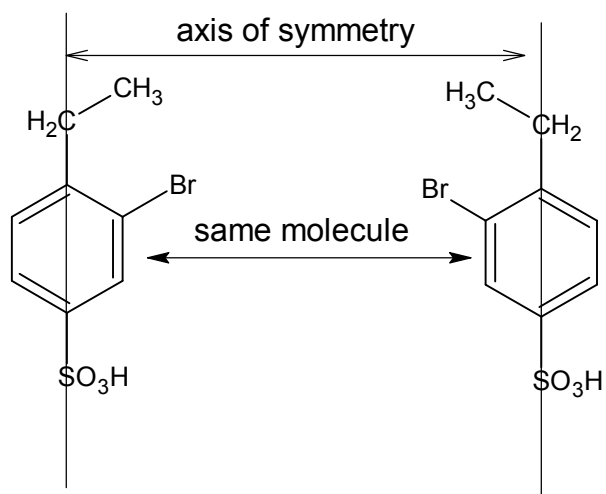


分子内に対称軸がないから、次の4種類は互いに構造異性体である。

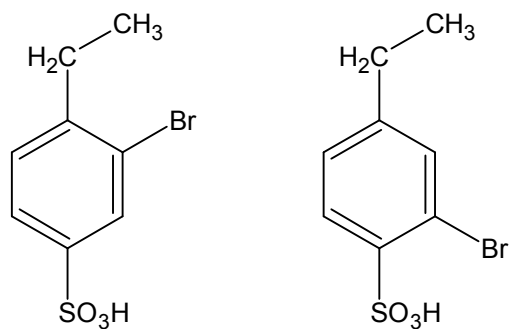




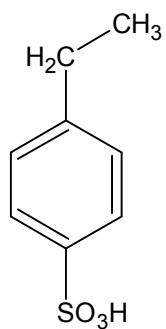
分子内に対称軸があるから，それぞれ左と右は同一分子である。



よって、次の 2 種類は互いに構造異性体である。

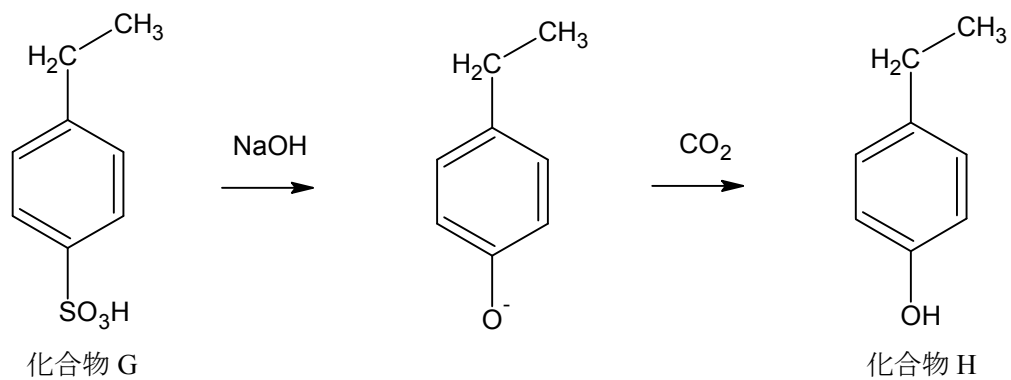


ゆえに、化合物 G の構造式は、



補足

化合物 H は、フェノール合成と同じ反応である。



## 化学問題 IV

## 問 1

化合物 B : マルトース (麦芽糖)

化合物 D : スクロース (ショ糖)

化合物 E : フルクトース (果糖)

## 解説

化合物 A : セロビオース

化合物 C : グルコース

二糖類	由来と加水分解酵素	構成単糖および縮合反応する OH 基の部位	加水分解酵素
マルトース	デンプン(アミロース) アミラーゼ	$\alpha$ -グルコース C-1 位 グルコース C-4 位	マルターゼ
セロビオース	セルロース セルラーゼ	$\beta$ -グルコース C-1 位 グルコース C-4 位	セロビアーゼ
ラクトース		$\beta$ -ガラクトース C-1 位 グルコース C-4 位	ラクターゼ
スクロース		$\alpha$ -グルコース C-1 位 $\beta$ -フルクトース+C-2 位	インベルターゼ (スクラーゼともいう)

## インベルターゼの名前の由来

スクロースは $+66^\circ$ の右旋性を示すが、

その加水分解生成物のグルコースとフルクトースの旋光性は、それぞれ $+52^\circ$ ,  $-92^\circ$ で、平均すると $-20^\circ$ の左旋性を示す。

このように反応前後で旋光度の符号が逆転する化学変化を転化 (inversion),

それを触媒する酵素をインベルターゼ (転化酵素) という。

スクロース加水分解酵素 (スクラーゼ) は転化酵素 (インベルターゼ) でもあり、

一般に、スクラーゼではなく、インベルターゼと呼ばれる。

また、スクロースを加水分解して得られるグルコースとフルクトースの等量混合物を転化糖という。ハチミツは転化糖である。

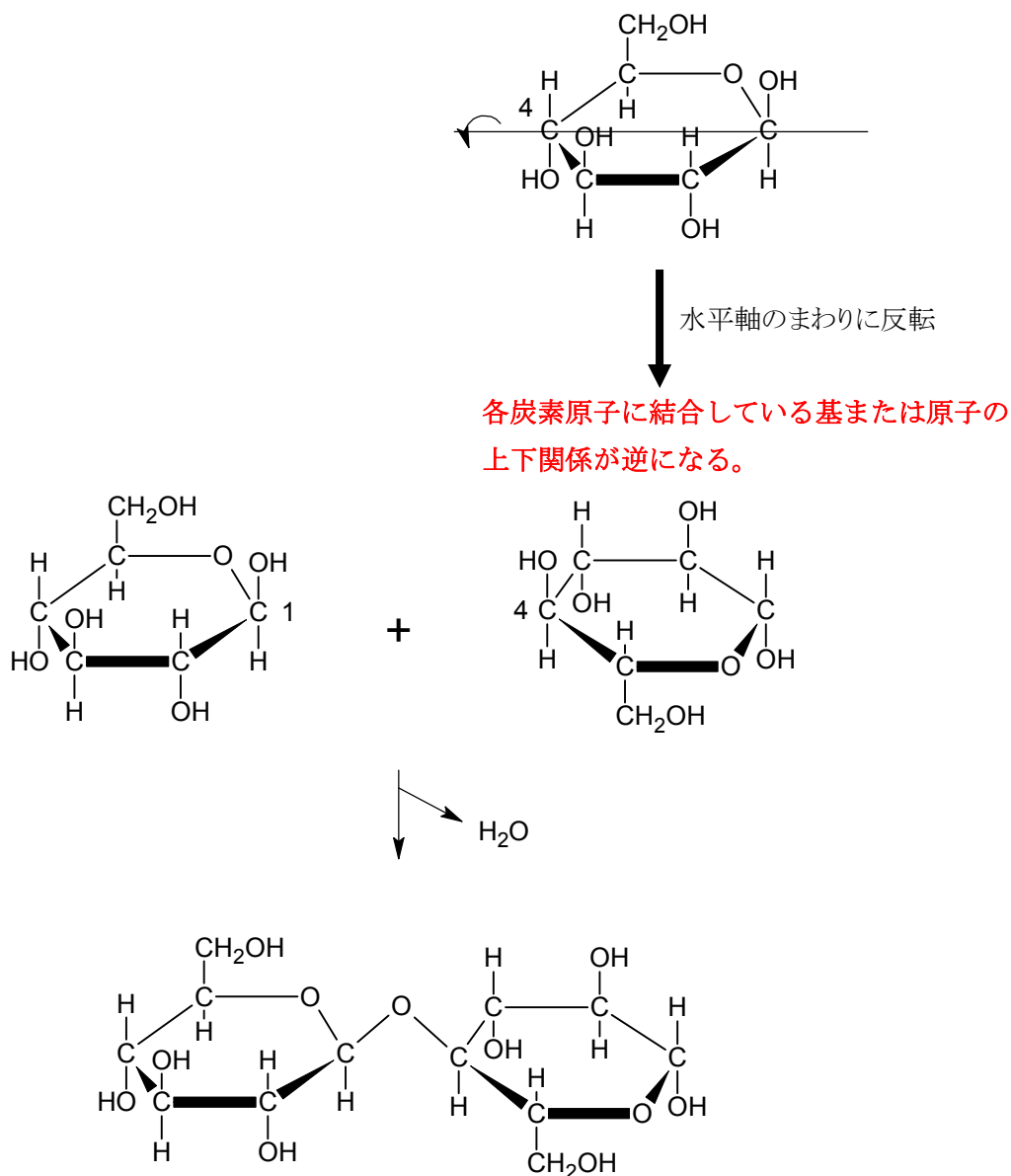
問 2

(d)

解説

セロビオースは、 $\beta$ -グルコースの C-1 位ヒドロキシ基と C-4 位ヒドロキシ基がグリコシド結合した 2 糖類である。

セロビオースの構造式の作り方





## 問3

70.0%

## 解説

問題文と教科書的知識より、1molの単糖から1molのCu<sub>2</sub>Oの赤色沈殿が生成する。  
 化合物D（スクロース）1mol（342g）を加水分解すると2molの単糖が生成するから、  
 フェーリング反応でCu<sub>2</sub>Oの赤色沈殿が2mol（286g）生じる。  
 したがって、34.20gのスクロースが加水分解された場合、得られるCu<sub>2</sub>Oの沈殿は28.6g。  
 実験で得られたCu<sub>2</sub>Oの沈殿は20.02gだから、

スクロースの加水分解率は、 $\frac{20.02}{28.6} \times 100\% = 70\%$

## フェーリング反応

## 反応式



## 反応の原理

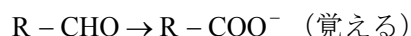
Cu<sup>2+</sup>を酸化剤、アルデヒドを還元剤とする酸化還元反応である。

## 還元剤（アルデヒド（R-CHO））の半反応式



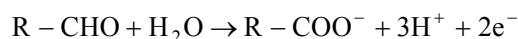
## 半反応式のつくり方と解説

## ステップ1



## ステップ2

半反応式を、酸化還元で学習した方法にしたがって、完成する。



## ステップ3

右辺にH<sup>+</sup>があるため、ルシャトリエの原理により、酸性条件下では反応が進みにくい。

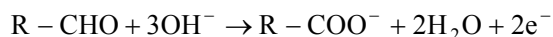
さらに、Cuは、イオン化傾向が小さいとはいえ陽性元素であるので、

Cu<sup>2+</sup>は還元されにくい、すなわち酸化力が非常に弱い。

これは銀鏡反応で用いるAg<sup>+</sup>についても同じである。

そこで、ステップ2で得られた反応式右辺の3H<sup>+</sup>を消去（中和）する目的で、

その両辺に3OH<sup>-</sup>を加え式を整理すると、次の反応式ができる。



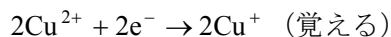
左辺のOH<sup>-</sup>により、ルシャトリエの原理から、塩基性条件下なら反応が進行しやすいことがわかる。

酸化剤 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) の半反応式

## 半反応式のつくり方と解説

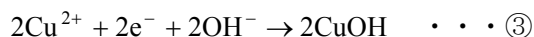
## ステップ 1

銅 (II) イオンが銅 (I) イオンに変化する。



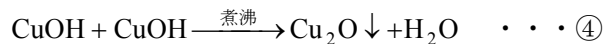
## ステップ 2

両辺に  $2\text{OH}^{-}$  を加え  $\text{Cu}^{+}$  を  $\text{CuOH}$  にする。

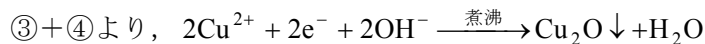


## ステップ 3

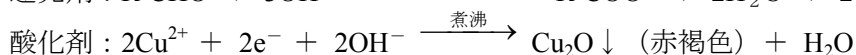
煮沸により  $\text{CuOH}$  どうしが脱水縮合し、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の赤色沈殿が生じる。



## ステップ 4



## 酸化剤と還元剤の反応 (フェーリング反応)



↓



問 4

18

解説

化合物 F は、グルコースの 2 つの OH 基がアセチル化された化合物だから、ジアセチルグルコースである。(アセチル基 (-COCH<sub>3</sub>) は -Ac と表すことが多い)  
 化合物 F (ジアセチルグルコース) は相互変換が可能なものと不可能なものに分類でき、不可能なものは、さらに、ジアセチル化されたグルコース (α 型, β 型, アルデヒド型) によって 3 つに分類できる。

相互変換可能なジアセチルグルコースの数

C-2 位, C-3 位, C-4 位, C-6 位の 4 つの OH 基のうちの 2 つがアセチル化されている。

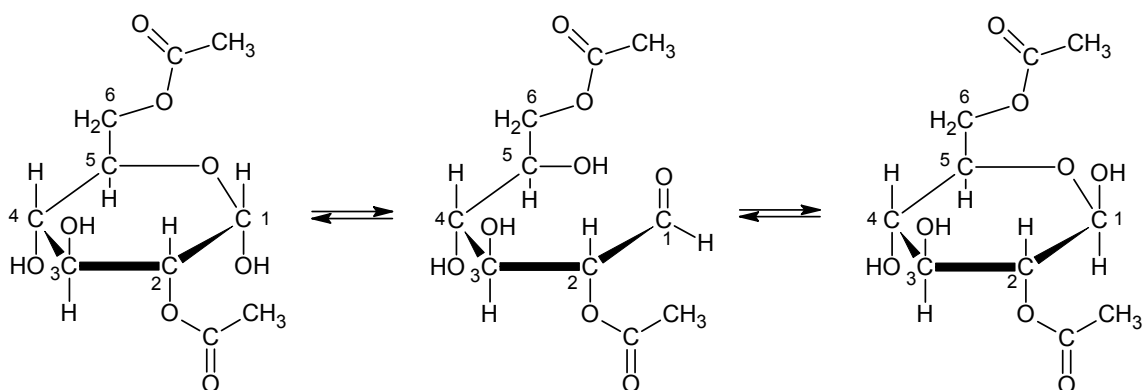
条件より、相互変換可能な場合は、3 種の構造を 1 つの構造とみなすから、

その数は  ${}_4C_2 = 6$  種類 ((2,3), (2,4), (2,6), (3,4), (3,6), (4,6))

例)

C-2 位と C-6 位の OH 基がアセチル化されたグルコース

2,6-ジアセチルグルコース



α 型

アルデヒド型

β 型

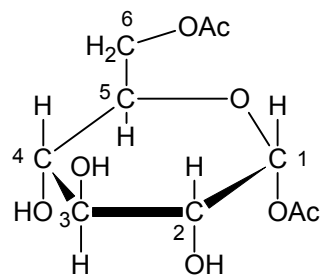
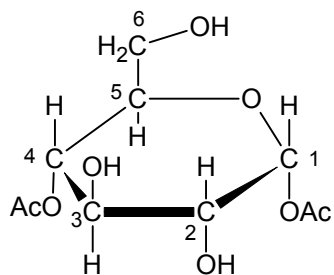
相互変換不可能なジアセチルグルコース

α-D-グルコースがジアセチル化されたもの

必要十分条件は開環部位である C-1 位の OH 基がアセチル化されていることから、

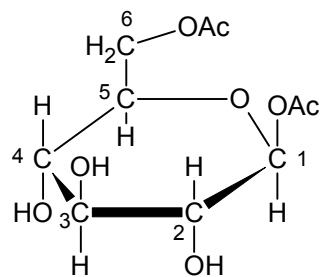
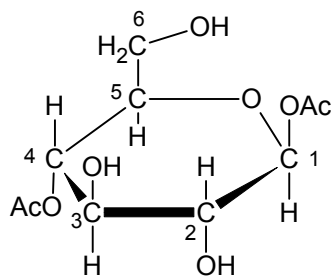
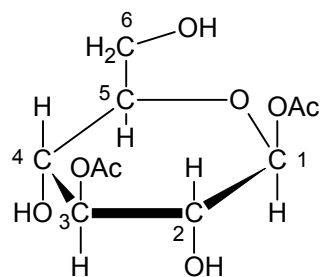
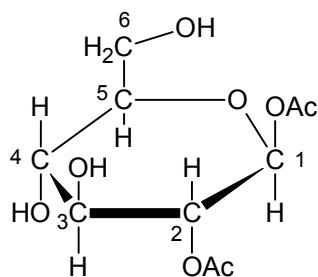
(1,2), (1,3), (1,4), (1,6) の 4 種類





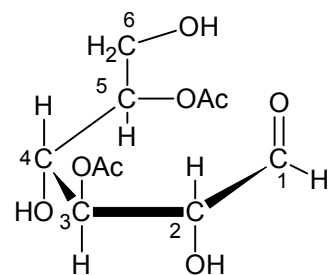
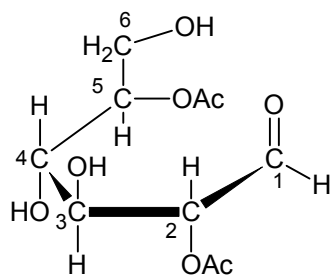
**$\beta$ -D-グルコースがジアセチル化されている場合**

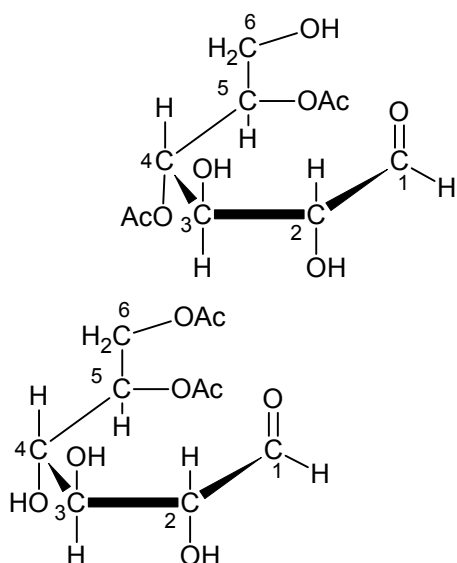
必要十分条件は開環部位である C-1 位の OH 基がアセチル化されていることから、(1,2),(1,3),(1,4),(1,6) の 4 種類



**アルデヒド型グルコースがジアセチル化されている場合**

必要十分条件は分子内へミアセタール化反応をする C-5 位の OH 基がアセチル化されていることから、(5,2),(5,3),(5,4),(5,6) の 4 種類





以上より、全部で 18 種類の異性体が存在する。

問 5

- ア ヨウ素デンプン    イ らせん    ウ 水素

解説

アミロースはグルコースが  $\alpha$ -1,4-グリコシド結合した長い糖鎖であり、らせん構造をしている。

このらせん構造の中に  $I_2$  が入ると発色する。色は、グルコースの数が多くなるにつれ、無色 (12 個以下)  $\rightarrow$  褐色 (12~15 個)  $\rightarrow$  赤色 (20~30 個)  $\rightarrow$  紫色 (35~45 個)  $\rightarrow$  青色 (45 個以上)

と変化する。アミロースはグルコースが 100~1000 個あるので青色を呈する。

問 6

- エ  $(162 + 14a)n$     オ  $12(6 + a)n$     カ 1.8

解説

エ

OH 基がメチル化されると  $OCH_3$  になるから、1 個の OH 基がメチル化されると繰り返し単位の式量が  $OCH_3 - OH = CH_2 = 14$  増す。よって、繰り返し単位あたりに含まれるメチルエーテルの個数が  $a$  個の場合、繰り返し単位の式量は  $162 + 14a$  となる。

ゆえに、求める分子量は、 $(162 + 14a)n$

オ

メチルエーテルの炭素原子数は 1 だから、

$a$  個がメチル化された繰り返し単位の炭素原子数は  $6 + a$  個

1 分子の X の繰り返し単位数が  $n$  だから、1 mol の X の繰り返し単位は  $n$  mol である。

よって、1 mol の X に含まれる炭素原子数は  $(6 + a)n$  mol

ゆえに、その質量は、 $12(6 + a)n$  [g]

カ

$$\begin{aligned} X \text{ の炭素の質量百分率} &= \frac{\text{繰り返し単位 1 mol 中の炭素原子の平均質量}}{\text{繰り返し単位 1 mol の質量}} \times 100\% \\ &= \frac{12(6+a)}{162+14a} \times 100\% \end{aligned}$$

より,

$$\frac{12(6+a)}{162+14a} \times 100 = 50 \quad \therefore a = 1.8$$