

順天堂 2013 化学

略解

I

1 1-③ 2-② 3-④ 4-⑥ 5-③ 6-② 7-⑥ 8-④ 9-① 10-② 11-①

2 1-⑥ 2-③ 3-① 4-③ 5-④ 6-② 7-③ 8-③ 9-④

3 1-③ 2-④ 3-⑥ 4-④ 5-⑤ 6-② 7-④ 8-⑤ 9-⑤

II 問1 U字管 B部分との水位差により,管内の圧力と大気圧との差を測る役割.

問2 (a)式: $P_{H_2} = 1.333 \frac{d_1}{d_2} h \times 10^3 + P_A - P_{H_2SO_4}$ 計算値: 1.03×10^5 Pa

(b) 2.27×10^{-3} mol

(c) 9.51×10^4 C/mol

問3 式: $N_a = \frac{30ti}{en}$ 計算値: 5.94×10^{23} mol⁻¹

I

第1問

原則1. 結晶格子 →問1・2で使用

粒子が規則正しく並んだ固体を結晶と呼び,その構造を結晶格子と呼ぶ.多くの結晶では結晶格子が特定の格子パターンの繰り返しになっていることが多く,その最小単位を単位格子と呼ぶ.よって多くの結晶は単位格子が無数に並んだものであると言える.1つの単位格子中の粒子を数える際には,隣接する他の単位格子にその粒子が含まれていないか注意する.実際には単位格子が3次元的に無数に並んでいるのであり,単位格子が1つだけ存在している訳ではない.よって単位格子の表面に存在する粒子は,隣接する他の単位格子にも含まれている.n個の単位格子にまたがって含まれている原子は,1つの単位格子から見れば $\frac{1}{n}$ 個含まれていることになる.

原則2. 弱酸遊離型の反応 →問2で使用

弱酸の塩と強酸を混ぜると,弱酸と強酸の塩となる.例えば青酸カリウムに塩酸を加えると, $KCN + HCl \rightarrow KCl + HCN \uparrow$ というように,塩酸が持っていた水素イオンは青酸イオンに渡り青酸となる.逆に弱酸の塩である青酸カリウムが持っていたカリウムは強酸である塩酸に取られ塩化カリウムになる.このように弱酸の塩に強酸を加え弱酸を遊離させる反応はいたるところで登場する.また酸ではなく塩基についても同様な事が言え,弱塩基の塩に強塩基を混ぜると弱塩基が遊離する.

原則 3. SI における接頭辞 →問 3 で使用

SI・国際単位系において、単位の頭に接頭辞を付けて何倍であるかを示すことができる。常識的な部分ではあるが、計算する際に桁を間違えると致命傷になるので間違えずに頭に入れておくべきである。化学の範囲で使う可能性がある接頭辞を表にまとめた。SI ではないが、長さの単位としてオングストローム Å ($1.0 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$) が使われる場合もあるので、注意が必要である。

10^6	10^3	10^2	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}
メガ (M)	キロ (k)	ヘクト (h)	デシ (d)	センチ (c)	ミリ (m)	マイクロ (μ)	ナノ (n)	ピコ (p)

問 1

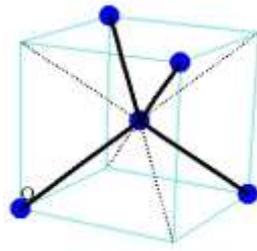
【方針】

ダイヤモンドの結晶格子が問題文中に紹介されているので、原子数は図から数え上げればよい。また結合距離は図から幾何学的に求められる。単位格子はヒントとして 8 分割されており、そのうち 1 つの立方体部分に注目する。

【解説】

- 周期表の縦の列を族、横の行を周期と呼ぶ。現代では 18 列並んだ周期表を用いることが多い。炭素は第 2 周期・第 14 族で、同じ 14 族には性質が似たケイ素 (Si) が存在している。
- 炭素の価電子は 4 である。黒鉛とは正六角形を敷き詰めたように平面的に原子が並んでいる炭素の同素体の一つである。正六角形を敷き詰めたのだから、各炭素は 3 本の結合を持っている。余った 1 つの価電子は自由電子となり、電気や熱を伝える。
- 問題文中に紹介されているダイヤモンドの単位格子の図から、炭素原子を数えればよい。ダイヤモンドの単位格子の角に存在する炭素原子は合計 8 個の単位格子に含まれているので、1 つの単位格子から見れば $\frac{1}{8}$ 個である。単位格子の角にある炭素は 8 つある。次に単位格子の面の中央にある炭素は隣の単位格子にも含まれているので $\frac{1}{2}$ 個であり、面の中央にある炭素は 6 つある。最後に単位格子の内側にあり、隣接する単位格子には含まれない炭素原子が 4 つある。全て足し合わせると、 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + 4 = 8$ 、よってダイヤモンドの単位格子に含まれる炭素原子は 8 個である。
- 問題文中の単位格子の図は 8 分割してある。下図はそのうちの 1 つを切り出したもので、この立方体の一辺は $\frac{1}{2}W \text{ nm}$ である。補助線として、結合を示す実線を延長した線を点線として書き加えた。実線と点線に注目すると、どれもこの立方体の対角線になっていることが分かる。よって結合距離は、この立方体の対角線の長さの半分である。一辺の長さが 1 の立方体の対角線の長さは $\sqrt{3}$ であるから、 $\frac{1}{2}W \text{ nm} \times \sqrt{3} \times \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}W \text{ nm}$ 。よって答えは

$\frac{\sqrt{3}}{4}W \text{ nm}$ である。



問 2

【方針】

ダイヤモンドとケイ素は同じ結晶構造であるという記述に注目する。また、生成物が水ガラス・シリカゲルの材料という記述から、ケイ酸ナトリウム・ケイ酸の生成反応であることに気付く。

【解説】

- a) ダイヤモンドとケイ素は同じ結晶構造である旨が記述されている。つまり単位格子の大きさに対する結合距離の比も、単位結合に含まれる原子の個数も、単位格子の形状等も同じであるから簡単に比べられる。もしも結合距離が短ければ単位格子も同様に小さくなり、密度は大きくなるだろう。このようにして密度を使って比べる場合単位格子の質量が等しければすぐに比べられるが、炭素とケイ素では原子の重さが異なるので原子の質量の情報が必要である。原子の質量は原子量をアボガドロ数で割れば求められるから、必要な情報は密度と原子量のみである。もしも式を立てるなら、

$$\text{密度} = \frac{\text{単位格子の質量}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\text{単位格子中の原子数} \times (\text{原子量} \div \text{アボガドロ定数})}{\text{単位格子の体積}}$$

となる。密度を d 、原子量を M 、結合距離を l 、アボガドロ定数を N_a とすると、前問から

$$l = \frac{\sqrt{3}}{4}W \text{ なので,}$$

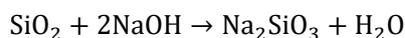
$$d = \frac{8 \times M \div N_a}{W^3} = \frac{8 \times M \div N_a}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}l\right)^3} = \frac{3\sqrt{3}M}{8N_a l^3}$$

よって、

$$l_{\text{Si}}^3 : l_{\text{C(dia)}}^3 = \frac{3\sqrt{3}M_{\text{Si}}}{8N_a d_{\text{Si}}} : \frac{3\sqrt{3}M_{\text{C(dia)}}}{8N_a d_{\text{C(dia)}}} = \frac{M_{\text{Si}}}{d_{\text{Si}}} : \frac{M_{\text{C(dia)}}}{d_{\text{C(dia)}}$$

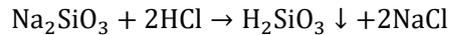
原子量と密度が分かれば結合距離を求められることが分かる。

- b) 二酸化ケイ素は反応性に乏しい物質であるが、水酸化ナトリウムを混ぜて熱すると融解してケイ酸ナトリウムになる。この操作をアルカリ融解と呼ぶ。



ケイ酸ナトリウムの水溶液は水ガラスと呼ばれ、無色透明で粘性が大きいという特徴がある。ケイ酸は弱酸であるから、弱酸の塩であるケイ酸ナトリウムに強酸(今回は塩酸)を

加えると弱酸遊離型の反応が起きて、ケイ酸が遊離し沈殿する。



ケイ酸を乾燥させたものがシリカゲルである。

問 3

【方針】

正孔の個数とホウ素の個数は同じであることに気付き、問 1・問 2 の結果を用いる。問題文中に半導体に関する記述が多くあるが、この問題を解く為に必要な情報ではないことに注意する。

【解説】

ケイ素は価電子を 4 つもっているがホウ素は 3 つしかないので、ケイ素原子がホウ素原子に置き換わった場所では電子が 1 つ足りなくなる。この場所を正孔(ホール)と呼ぶ。つまり正孔の個数とホウ素原子の個数は同じである。正孔が 4.0×10^{18} 個あるということは、ホウ素原子が 4.0×10^{18} 個あるという事を示している。単位格子の一边の長さは 0.50 nm であると記述されており、前問よりケイ素の単位格子には 8 個のケイ素原子が含まれているので、ケイ素 1 原子当たりの体積は

$$\frac{(0.50 \times 10^{-9} \text{ m})^3}{8 \text{ 個}} \approx 1.56 \times 10^{-29} \text{ m}^3/\text{個}$$

である。半導体の大きさは $5.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm} \times 100 \text{ }\mu\text{m}$ であるから、この半導体に含まれる原子の個数は

$$\frac{5.0 \times 10^{-2} \text{ m} \times 5.0 \times 10^{-2} \text{ m} \times 100 \times 10^{-6} \text{ m}}{1.56 \times 10^{-29} \text{ m}^3/\text{個}} \approx 1.60 \times 10^{22} \text{ 個}$$

ホウ素の割合を知りたいので、この個数でホウ素原子の個数を割ると

$$\frac{4.0 \times 10^{18} \text{ 個}}{1.60 \times 10^{22} \text{ 個}} \approx 2.5 \times 10^{-4}$$

よって答えは 0.025%

第 2 問

原則 4. 窒素・硫黄の酸化物 → 問 1・2 で使用

窒素や硫黄には様々な酸化物が存在する。石油や石炭に含まれる窒素や硫黄が燃焼時に酸化され排出される為、環境問題になっている。窒素酸化物をまとめて NO_x 、硫黄酸化物をまとめて SO_x と呼ぶ。これら酸化物の性質を表にまとめた。

N ₂ O	亜酸化窒素 (笑気ガス)	亜硝酸アンモニウムを熱すると発生する。
NO	一酸化窒素	無色で水に溶けにくく空気酸化で二酸化窒素になる。 銅に希硝酸で発生 $8\text{HNO}_3 + 3\text{Cu} \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
NO ₂	二酸化窒素	赤褐色で有毒, 人間の呼吸器系にダメージを与える。 水に溶けやすく溶けると硝酸になる $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 銅に濃硝酸で発生 $4\text{HNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
N ₂ O ₄	四酸化二窒素	無色, NO ₂ と平衡状態にあり, 低温・高圧下で N ₂ O ₄ 側に平衡が移動する。 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 57 \text{ kJ}$
SO ₂	二酸化硫黄 (亜硫酸ガス)	無色で特異臭がある。水に溶けると亜硫酸になり, 空気酸化で硫酸になる。 銅に熱濃硫酸で発生 $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 亜硫酸ナトリウムに希硫酸で発生 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{NaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 硫黄の燃焼で発生 $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
SO ₃	三酸化硫黄	硫酸の材料に使われる。硫酸に三酸化硫黄を溶かしたものを発煙硫酸と呼ぶ。 二酸化硫黄を酸化バナジウム (V) の下で加熱すると生成する (接触法)。

原則 5. ヘンリーの法則 →問 3 で使用

ヘンリーの法則とは, 温度が一定のとき溶媒に溶ける気体の物質量は圧力に比例すると主張する法則である。二酸化炭素は水に溶けにくい気体なので, 市販されている炭酸水は大気圧の 4 倍の圧力をかけて二酸化炭素を溶かしている。大気圧の 4 倍の圧力をかけているので常圧時に比べて 4 倍の二酸化炭素を溶かすことができるが, 栓を開けた瞬間に溶けることができる二酸化炭素が $\frac{1}{4}$ になってしまうので溶けきれない二酸化炭素が勢いよく出てくる。気体の場合溶媒の温度が上がると溶けることができる物質量は小さくなるという事実もセットで覚えておくべきだろう。

原則 6. pH →問 3 で使用

pH とは, $[\text{H}^+]$ を水素イオンの濃度とするとき $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ で定義される数値である。例えば $[\text{H}^+] = 10^{-11}$ であれば, $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} 10^{-11} = -(-11 \log_{10} 10) = 11$ となる。対数の基本的な性質を列挙しておく。

$$\log_a a = 1, \log_a b^c = c \log_a b, \log_a bc = \log_a b + \log_a c, \log_a \frac{b}{c} = \log_a b - \log_a c$$

原則 7. 平衡定数 →問 3 で使用

A, B, C, D, … という物質について $a\text{A} + b\text{B} + \dots \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D} \dots$ (a, b, c, d は係数) というような平衡があった場合, それぞれの濃度を $[\text{A}], [\text{B}], [\text{C}], [\text{D}], \dots$ とおくと $\frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d \dots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots}$ は定数となる。この定数を平衡定数と呼び, 大概 K とおく。ただし溶媒の溶媒に対する濃度は定数となる (水の水に対する濃度は, 密度を 1.0 g/mL とすると $\frac{1000 \text{ mL} \times 1.0 \text{ g/mL}}{18 \text{ g/mol}} \approx 56 \text{ mol/L}$ で一定) ので, 溶媒の項は平衡定数に入れてしまうのが慣例である。例えば $\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ という沈殿を生成する平衡で

あっても, $\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl(固)]} = K_c$ と定数になるが, $[AgCl(固)]$ も定数なので

$[Ag^+][Cl^-] = [AgCl(固)]K_c = K_{sp}$ としたものがよく用いられる.この際の定数 K_{sp} を溶解度積と呼び, $[Ag^+][Cl^-] > K_{sp}$ となると沈殿が生成することを示している.また気体についても平衡定数の概念を使えるが,実際の実験ではモル濃度ではなく分圧で観測することが多いので,

$\frac{P_C^c P_D^d \dots}{P_A^a P_B^b \dots} = K_p$ で定義される圧平衡定数 K_p を用いることもある.分圧はモル分率で表わ

られることから,モル濃度で考えていた平衡定数の概念を分圧として表現することもできることは自明であろう.

原則 8. 酸化還元反応 →問 3 で使用

酸化還元反応とは原子同士で電子がやり取りされた結果,酸化数が大きくなる酸化と,酸化数が小さくなる還元がセットで起こる反応のことである.相手を酸化し自らは還元されるものを酸化剤,相手を還元し自らは酸化されるものを還元剤と呼ぶ.酸化還元反応式を立てるには以下のステップを踏めば良い.①強い酸化剤や強い還元剤を探す,もしくは問題文中の表現から何が酸化され,何が還元されたのかを理解する.②酸化・還元された際にどのような物質に変化するか予想を立てておく(表を参照).③酸素原子が余った場合 H_2O で調整し,その後水素原子に過不足があった場合 H^+ で調整する.最後に両辺の電荷が釣り合うように電子を足す.この時電荷の符号に気を付ける.④電子の項がちょうど消えるように整数倍して,①～③で作った酸化剤についての式と還元剤についての式を足し合わせる.⑤酸化還元反応に直接は関係しないイオンを戻して完成させる.

自身の酸化数が大きくなるもの(還元剤)		自身の酸化数が小さくなるもの(酸化剤)	
反応前	反応後	反応前	反応後
H_2O_2	O_2	H_2O_2	H_2O
SO_2	SO_4^{2-}	SO_2	S
陽性の大きな金属	金属イオン	O_3	O_2, H_2O
$(COOH)_2$	CO_2	MnO_4^- (酸性)	Mn^{2+}
H_2	H^+	MnO_4^- (中性・塩基性)	MnO_2
Sn^{2+}	Sn^{4+}	MnO_2	Mn^{2+}
H_2S	S	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}
I^-	I_2	HNO_3 (濃)	NO_2
Fe^{2+}	Fe^{3+}	HNO_3 (希)	NO
$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-}$	H_2SO_4 (濃熱)	SO_2
		Cl_2	Cl^-
		ClO^-	Cl^-

問 1

【方針】

変数が 2 つあるということは一次方程式を最低 2 本立てないといけないことに気付く. よって石炭を燃やした前後でそれぞれ式を立てれば良い.

【解説】

石炭を燃やす前の窒素の質量比を r_N , 硫黄の質量比を r_S とする. 炭素の質量比が 0.900, 水素が 0.0476, その他が 0.0320 であるから, $0.900 + 0.0476 + 0.0320 + r_N + r_S = 1$ でなければならず, $r_N + r_S = 0.0204$ であると分かる. 次に石炭を燃やした後について考える. 石炭は 1.00 kg あるのだから, 石炭の質量に各元素の質量比を掛ければ各元素の質量が分かり, 質量をモル質量で割れば物質量が分かる. 各元素の燃焼前の質量・物質量, 反応式, 燃焼後の物質量について表にまとめた.

元素	燃焼前の質量	燃焼前の物質量	燃焼時の反応式	生成物の物質量
C	$1000\text{ g} \times 0.900 = 900\text{ g}$	$\frac{900\text{ g}}{12.0\text{ g/mol}} = 75.0\text{ mol}$	$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$	75.0 mol
H	$1000\text{ g} \times 0.0476 = 47.6\text{ g}$	$\frac{47.6\text{ g}}{1.00\text{ g/mol}} = 47.6\text{ mol}$	$\text{H} + \frac{1}{4}\text{O}_2 \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	23.8 mol
N	$1000\text{ g} \times r_N = 1000r_N\text{ g}$	$\frac{1000r_N\text{ g}}{14.0\text{ g/mol}} \approx 71.43r_N\text{ mol}$	$\text{N} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2$	$71.43r_N\text{ mol}$
S	$1000\text{ g} \times r_S = 1000r_S\text{ g}$	$\frac{1000r_S\text{ g}}{32.0\text{ g/mol}} = 31.25r_S\text{ mol}$	$\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$	$31.25r_S\text{ mol}$

二酸化炭素の生成量は 75.0 mol であり, 問題文より二酸化炭素の体積比は 75.0% となっていることから生成物全体の物質量は 100 mol であると分かる. よって

$$100\text{ mol} = (75.0 + 23.8 + 71.43r_N + 31.25r_S)\text{ mol}$$

つまり $71.43r_N + 31.25r_S = 1.20$ である. $r_N + r_S = 0.0204$ と $71.43r_N + 31.25r_S = 1.20$ から $r_N \approx 0.0140, r_S \approx 0.00640$. よって窒素の質量比(%)は 1.40%, 硫黄は 0.640% である.

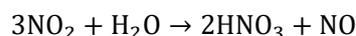
問 2

【方針】

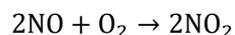
問 1 の結果を用いて, 硝酸の物質量と水酸化ナトリウムの物質量が同じになる量を計算する.

【解説】

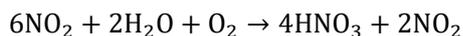
a) 二酸化窒素を水に溶かすと硝酸と一酸化窒素が発生する



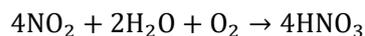
一酸化窒素は空気中の酸素で簡単に酸化され二酸化窒素となる.



この 2 式をつなげると



両辺にある NO_2 を整理すると



となる. もしもこれらの式が思い出せなくても, N の数を比較すれば(ハ)と(ホ)は同じであると分かり, H の数を比較すると(ニ)は(ハ)・(ホ)の半分の値であると分かる. O の数を比較すると(ハ)×2+2+(ニ)=(ホ)×3 であるから, (ハ)=(ホ)より 2+(ニ)=(ホ)である. 2+(ニ)=(ホ)かつ(ニ)= $\frac{1}{2}$ (ホ)から(ハ)=(ホ)=4, (ニ)=2 と分かる.

- b) 問 1 から発生した二酸化窒素は $71.43r_N \text{ mol} = 71.43 \times 0.0140 \text{ mol} \approx 1.00 \text{ mol}$ と分かる. また問 2(a) より, 1.00 mol の二酸化窒素からは 1.00 mol の硝酸ができるので, この硝酸を水に溶かして 10 L にした後 20 mL 分取すると

$$1.00 \text{ mol} \times \frac{20 \times 10^{-3} \text{ L}}{10 \text{ L}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

の硝酸を分取したことになる. よって $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の水酸化ナトリウムを加えればちょうど中和される. 加える水酸化ナトリウム溶液の濃度は 0.10 mol/L なので, 加えた水酸化ナトリウム溶液の体積を V とすれば,

$$2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \times V$$

$V = 2.0 \times 10^{-2} \text{ L}$ であるから答えは 20 mL となる.

問 3

【方針】

(a) の問題では物質質量ではなく体積を問われていることに注意する. (b) の問題では理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ に必要なパラメータのうち未知なものが P と n であることに気付く. よってヘンリーの法則から一次方程式をもう 1 本立てればよい. (c) の問題では二酸化硫黄全ても二酸化硫黄になり水素イオンを放出するわけではないことに注意する. (d) の問題ではヨウ素の色が消えという記述から, I_2 が I^- に還元されていることに気付く.

【解説】

- a) ヘンリーの法則から, 温度と溶媒の量が同じならば気体の溶ける量は気圧に比例する. よって 2 倍の圧力をかければ 2 倍溶ける. しかし問われているのは物質質量ではなく体積である. 圧力が 2 倍になると体積は $\frac{1}{2}$ になってしまうので, 結局のところ溶けた体積は 1 倍である.
- b) 問 1 より生成した二酸化硫黄は $31.25r_S \text{ mol} = 31.25 \times 0.00640 \text{ mol} = 0.200 \text{ mol}$ である. 問題文より $1000 \text{ hPa} \cdot 300 \text{ K} \cdot$ 水 100 mL の時二酸化硫黄が $8.00 \text{ g} (=0.125 \text{ mol})$ 溶ける. (b) の問題では水が 800 mL 入っているので, この条件で 1.00 mol 溶ける. また容器に水が 800 mL 入っているということは, 3.57 L の容器のうち水が 0.800 L , 気体が 2.77 L 入っていることに注意する. ヘンリーの法則から, 気圧が $P \text{ (Pa)}$ の時溶ける二酸化硫黄は

$$\frac{1.00P}{1000 \times 10^2} \text{ mol} \text{ であるから, 溶けていない気体の二酸化硫黄の物質質量は } n = 0.200 \text{ mol} -$$

$$1.00 \text{ mol} \times \frac{P}{1.00 \times 10^5} \text{ となる (気圧の単位を hPa から Pa に変換したことに注意). この関係を}$$

P について書き直すと $P = 2.00 \times 10^4 - 1.00 \times 10^5 n$ であるから, これを理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ に入れると

$$(2.00 \times 10^4 - 1.00 \times 10^5 n) \times (3.57 - 0.8) = n \times 8.31 \times 10^3 \times 300$$

これを解くと $n \approx 0.0216 \text{ mol}$, 溶けていない二酸化硫黄が 0.0216 mol なのだから, 溶けた

二酸化硫黄は $0.200 \text{ mol} - 0.0216 \text{ mol} \approx 0.180 \text{ mol}$ となる.

- c) 0.200 mol の二酸化硫黄が 1.00 L の水に溶けている. 亜硫酸の濃度を $c \text{ (mol/L)}$ とすれば, 問題文中の平衡の式から

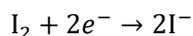
$$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = \frac{c \times c}{0.200 \text{ mol/L} - c}$$

c は濃度なので $c \geq 0$ であるから, この式を解くと $c = 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ となる. $c = [\text{SO}_3^-] = [\text{H}^+]$ であるから, pH の定義式にこの値を入れると

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} 4.00 \times 10^{-2} = -(\log_{10} 2^2 + \log_{10} 10^{-2}) = -2 \log_{10} 2 + 2$$

第2問の冒頭に $\log_{10} 2 \approx 0.30$ である旨が書かれているので, 代入すると pH は 1.4 となる.

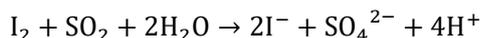
- d) I_2 は有機溶媒に溶けやすい反面水に溶けにくく, 水に溶けた I_2 は薄い黄色である. しかしあまりにも薄いので滴定は難しく, 普通はデンプン溶液をあらかじめ入れておくかヨウ化カリウム溶液を使って三ヨウ化物イオン I_3^- (赤褐色) にして溶かすかのどちらかである. この問題文ではどのような操作をしたのか不明であるが, 以下 I_2 が存在するとき呈色し, I_2 が還元されて I^- (無色) になったかどうかを確認できるとする. ヨウ素の色が消えたという記述から, $\text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}^-$ となったことが分かる. 電荷が釣り合うように電子を足すと,



次にヨウ素が還元されたということは二酸化硫黄が酸化されたということであるから, $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ となる. 足りない O を H_2O で, その後足りない H を H^+ で調整し, 最後に電荷が釣り合うように電子を足すと,



この2式を電子の項が消えるように足し合わせれば



硫酸もヨウ化水素酸も強酸で, 水溶液中で水素イオンを完全に放出すると考えられるから, 滴定終了時の H^+ の物質量は滴定前の SO_2 の4倍となる. 0.200 mol の二酸化硫黄を水に溶かして 1.00 L にし, 20倍して 20 mL 分取したので, 二酸化硫黄を

$$0.200 \text{ mol} \times \frac{20 \times 10^{-3} \text{ L}}{1.00 \text{ L} \times 20} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

分取したことになる. よってヨウ素も $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 必要なので, 必要なヨウ素溶液は $2.0 \times 10^{-2} \text{ L}$ であるとわかる. 滴下したヨウ素溶液 $2.0 \times 10^{-2} \text{ L}$ を足すと溶液は全体で $4.0 \times 10^{-2} \text{ L}$ となり, 水素イオンは $4 \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ だから

$$[\text{H}^+] = \frac{8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{4.0 \times 10^{-2} \text{ L}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

pH の定義式から

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} 2.0 \times 10^{-2} = -(\log_{10} 2 + \log_{10} 10^{-2}) = -0.3 + 2 = 1.7$$

よって滴定終了時の pH は 1.7 である.

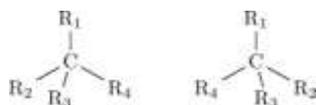
第3問

原則 9. 油脂 →問 1~9 で使用

油脂とは、三価のアルコールであるグリセリンに高級脂肪酸がエステル結合したものである。より一般に単純脂質もしくは中性脂肪と言った場合、何らかのアルコールに高級脂肪酸がエステル結合したものを指す。脂肪酸とはカルボキシル基に炭化水素が結合しているもので、特に炭化水素が長い脂肪酸の事を高級脂肪酸と呼ぶ。高級とは値段が高いという意味ではなく、炭素数が多いという意味である。高級脂肪酸のうち、二重結合を持たないものを飽和脂肪酸、二重結合を持つものを不飽和脂肪酸と呼ぶ。二重結合があると分子の形がいびつになり、分子同士がきれいに並びにくくなる。よって分子間力が働きにくくなるので、一般的には不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸よりも低い融点で融解する。油脂の中でも常温で液体のものを脂肪油、固体のものを脂肪と言いつけることもある。油脂の性質を調べる手法として①水酸化カリウムでグリセリンと脂肪酸の間のエステル結合を切る→使用した水酸化カリウムの物質量の $\frac{1}{3}$ が油脂の物質量である。②不飽和結合を水素もしくはヨウ素で飽和結合にする→油脂中にどれだけ不飽和結合が存在しているか知ることができる。の2つがよく用いられる。

原則 10. 不斉炭素 →問 9 で使用

炭素が単結合のみで他の原子・原子団と結合する際には、正四面体型構造をとる。もしも4つ全てが異なる原子・原子団だった場合、どう回転させても一致させることができない2種類の構造が考えられる(下図)。この関係を光学異性体と呼び、中心の炭素を不斉炭素と呼ぶ。



アミノ酸はグリシンを除いて全て不斉炭素を持つが、生体内で蛋白を作る際に使われるのはL型のみでD型は使われない。

問 1

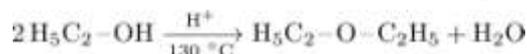
【方針】

油脂の定義から、水酸化カリウムでエステル結合を切ると3つの脂肪酸とグリセリンが生成することに気付く。

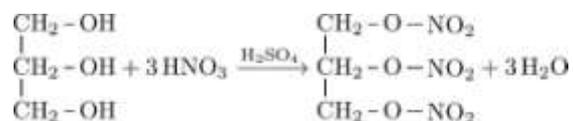
【解説】

生成した物質はグリセリンである

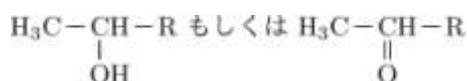
- ① エタノールに濃硝酸を加え 130°C に熱すると、エタノールが分子間脱水されジメチルエーテルが生成する。よって誤文。更に温度を上げて 160°C 程度にすると分子内脱水が起こり、ジメチルエーテルではなくエチレンが生成することにも注意。



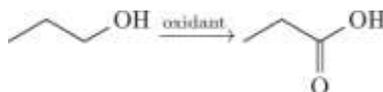
- ② ヘキサメチレンジアミンと重合させると合成繊維になる物質はアジピン酸であり,できる合成繊維は 6,6-ナイロンである.よって誤文.
- ③ グリセリンは無色で粘り気があり甘く,合成樹脂やダイナマイト(ニトログリセリン)の原料となる.よって正文.



- ④ ヨウ素と水酸化ナトリウムを加え温めると黄色結晶が生じる反応をヨードホルム反応と呼ぶ.ヨードホルム反応は以下の 2 つの構造のどちらかを持っていれば示す.よって誤文.



- ⑤ 1 級アルコールを酸化するとアルデヒドを経由してカルボン酸になる.よって 1-プロパノールを酸化するとプロピオン酸となるので誤文.



- ⑥ テレフタル酸と縮合重合させると PET になる物質はエチレングリコールである.よって誤文.

問 2

【方針】

油脂には 3 つのエステル結合があるのだから,1 分子の油脂を鹼化するのにちょうど 3 分子の水酸化カリウムが必要であることに気付く.

【解説】

鹼化するのに使われた水酸化カリウムは 1.68 g であり,物質質量に直すと 0.0300 mol である.油脂には 3 つのエステル結合があり,1 つのエステル結合を切るのに水酸化カリウムが 1 つ必要なので,油脂の物質質量は 0.0100 mol と分かる.油脂 A は 0.0100 mol で 9.12 g なのだから,1 mol で 912 g になる.よって分子量は 912.

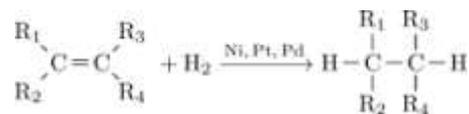
問 3

【方針】

二重結合が 1 ヶ所あるごとに,水素 1 分子が使われることに気付く.

【解説】

白金やニッケルを触媒に用いると,C=C 二重結合に水素を付加して単結合にすることができる.この操作は水素化や水素添加と呼ばれる.



前問より油脂 A 2.28 g は 0.00250 mol であり, 気体の体積は標準状態で 1 mol 当り 22.4 L なので水素 168 mL は 0.00750 mol である. よって脂肪酸中に C=C 二重結合は 3 ケ所ある. これに加えて脂肪酸とグリセリンの間のエステル結合中に C=O 二重結合が 1 つあり, 油脂 1 分子中にエステル結合は 3 ケ所あるので, C=C 二重結合と C=O 二重結合を合計すると 6 ケ所となる.

問 4

【方針】

実験 1 と実験 2 の炭素数に関する記述に注目する.

【解説】

実験 2 によれば水素化して得られた脂肪酸は 2 種類である. グリセリンに 3 つの脂肪酸がエステル結合しているので, 水素化するとそのうち 2 つが同じ物質になることを示している. 水素化をしても炭素の数は変わらないので, もともと炭素の数は一致していたことが分かる. 実験 1 に脂肪酸 D と脂肪酸 B・C は炭素数が異なると記述されているので, 炭素数が同じ脂肪酸は B と C である. また, 実験 3 から, C=C 二重結合を持っているのは脂肪酸 C のみであり, 前問から脂肪酸 C は C=C 二重結合を 3 ケ所もっていると分かる. 以上のことから脂肪酸 B の炭素数を n_B とした時に各脂肪酸の構造について分かることを表にまとめた.

脂肪酸	炭素数	構造
B	n_B	$H_3C^{(1)} - C^{(2)}H_2 - C^{(3)}H_2 - C^{(4)}H_2 - \dots - C^{(n_B-2)}H_2 - C^{(n_B-1)}H_2 - C^{(n_B)}OOH$
C	n_B	$H_3C^{(1)} - \dots - C^{(1)}H = C^{(2)}H - \dots - C^{(p)}H = C^{(q)}H - \dots - C^{(x)}H = C^{(y)}H - \dots - C^{(n_B)}OOH$
D	$n_B + 2$	$H_3C^{(1)} - C^{(2)}H_2 - C^{(3)}H_2 - C^{(4)}H_2 - \dots - C^{(n_B)}H_2 - C^{(n_B+1)}H_2 - C^{(n_B+2)}OOH$

これら原子を数え上げれば脂肪酸の物質質量が分かる. また油脂の分子量は 3 種の脂肪酸とグリセリンの物質質量を足し合わせ, エステル結合でなくなる水 3 分子分を引けばよい. よって油脂 A の分子量は以下のように計算できる.

脂肪酸	C	H	O	分子量
B	n_B	$2n_B$	2	$12.0 \times n_B + 1.00 \times 2n_B + 16.0 \times 2 = 14.0n_B + 32.0$
C	n_B	$2n_B - 6$	2	$12.0 \times n_B + 1.00 \times (2n_B - 6) + 16.0 \times 2 = 14.0n_B + 26.0$
D	$n_B + 2$	$2(n_B + 2)$	2	$12.0 \times (n_B + 2) + 1.00 \times 2(n_B + 2) + 16.0 \times 2 = 14.0n_B + 60.0$
小計				$42.0n_B + 118$
グリセリン				92.0
水				$-18.0 \times 3 = -54.0$
合計				$42.0n_B + 156$

問 2 より油脂 A の分子量は 912 であるから $912 = 42.0n_B + 156$, よって $n_B = 18$ である. 脂肪酸 B の分子量は $14.0n_B + 32.0 = 284$ となる.

問 5

【方針】

問 4 の結果を用いる.

【解説】

問 4 から脂肪酸 D の炭素数は $n_B + 2 = 20$ である.

問 6**【方針】**

化合物 E と G の炭素数は同じであるが, E の分子量は G の 0.746 倍という記述に注目する.

【解説】

脂肪酸 C は C=C 二重結合を 3 ヶ所もっているので酸化切断すると合計 4 つの分子になる. 問題文より酸化切断するとその両端はカルボキシル基になるので, 内側 2 分子はジカルボン酸になる. 端の 2 分子のうちグリセリンと結合していた端はメチル化されている旨が記述されているので, どちらの端もカルボン酸となる. 化合物 G のみがジカルボン酸であるという記述から, 内側の 2 分子はどちらも化合物 G であると分かる. 端の 2 分子は E か F であるが, 同じ炭素数であればメチル化されている方の化合物とジカルボン酸の分子量は変わらない (例 炭素数 4 の場合 ジカルボン酸: $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}=118$ 端にエステル結合とメチル基を持ったカルボン酸: $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOCH}_3=118$). よってもしも E がメチル化された方の端であるとする, E と G の炭素数は同じで分子量が異なるという条件に合わなくなってしまう. よってメチル化された端が F であり, メチル化されていない端が E である. 以上のことから, 化合物 E の炭素数を n_E とした時, 化合物 E・G の構造は表のようにまとめることができる.

化合物	炭素数	構造
E	n_E	$\text{H}_3\text{C}^{(1)} - \text{C}^{(2)}\text{H}_2 - \text{C}^{(3)}\text{H}_2 - \dots - \text{C}^{(n_E-1)}\text{H}_2 - \text{C}^{(n_E)}\text{OOH}$
G	n_E	$\text{HOOC}^{(1)} - \text{C}^{(2)}\text{H}_2 - \text{C}^{(3)}\text{H}_2 - \dots - \text{C}^{(n_E-1)}\text{H}_2 - \text{C}^{(n_E)}\text{OOH}$

原子を数え上げると E の分子量は $14.0n_E + 32.0$, G の分子量は $14.0n_E + 62.0$ となるので, E の分子量は G の 0.746 倍という実験結果から

$$\frac{\text{E の分子量}}{\text{G の分子量}} = \frac{14.0n_E + 32.0}{14.0n_E + 62.0} = 0.746$$

これを解くと $n_E \approx 4$ となる. よって化合物 G の炭素数は 4 である.

問 7**【方針】**

問 6 の結果を用いる.

【解説】

問 6 から化合物 E の分子量は $14.0n_E + 32.0 = 88$ である.

問 8

【方針】

問 4・6 の結果を用いる.

【解説】

問 4 より脂肪酸 C の炭素数は 18 である.化合物 E・G がそれぞれ炭素数 4 であり,なおかつ化合物 G は脂肪酸 C から 2 分子生成されるので残りの炭素は 6 である.しかし化合物 C はメチル化してあるので,メタノール由来の炭素がもう 1 つ増えて合計 7 個になっている.問 6 で解説した通り,化合物 F の分子量は同じ炭素数のジカルボン酸と同じになるので,化合物 F の炭素数を n_F とした時,分子量は $14.0n_F + 62.0$ となる.よって分子量は

$$14.0n_F + 62.0 = 14.0 \times 7 + 62.0 = 160$$

である.

問 9

【方針】

グリセリンの中央の炭素が不斉炭素になっていることに気付く.

【解説】

脂肪酸 B・C・D がグリセリンへ結合する仕方を考えると,グリセリンの中央のヒドロキシル基に脂肪酸 B が結合する場合・C が結合する場合・D が結合する場合の 3 種類に分けることができる(残りの 2 つの脂肪酸が中央以外のどちらのヒドロキシル基に結合しても,裏からも見れば同じになる).また,脂肪酸 B・C・D はそれぞれ異なる物質なので,中央の炭素は不斉炭素となる.よって異性体の数は 2 倍になり,合計 6 種類となる.

II

原則 11. 力学 →問 1・2 で使用

本来化学の範囲ではないが本問題を解くためには必要な知識であるので,必要な部分に限って解説する.ニュートン力学の根本となるのはニュートンの運動法則である. \mathbf{F} を力のベクトル, m を質量, \mathbf{a} を加速度のベクトルとした時,ニュートンの運動方程式 $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ が成り立つことをニュートンの運動法則は主張する.我々は地球が巨大な質量を持つために万有引力によって引かれている(この力を重力と呼ぶ)が,その力は地球表面での重力加速度を g とおくとニュートンの運動方程式から $\mathbf{F} = m\mathbf{g}$ と計算できる. $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ という式から分かることの一部として,①質量 m とは,力を加えた際に力が加速度へ変換されるのをどれぐらい妨げるかというパラメータである. ②力の向きと,加速度の向きは同じである. ③ $\mathbf{F} = \mathbf{0}$ の時,つまりそもそも力がかかっていないか, $\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \dots = \mathbf{0}$ というように物体にはたらく力のベクトルを全て合成した結果 $\mathbf{0}$ ベクトルになった場合は, $\mathbf{a} = \mathbf{0}$ である.加速度が $\mathbf{0}$ ならば止まっている物体は止まっているままであるし,運動していた物体は速度や方向を変えずにその運動

を続ける.逆に言えば, $\mathbf{F} \neq \mathbf{0}$ の時,物体は常に速度を変えながら運動してしまう.物体にはたらく力のベクトルを全て合成した結果 $\mathbf{0}$ ベクトルになることを,力が釣り合っているという.以下の問題を解くためには運動方程式の③の性質に注意しなければならない.つまり電気分解によって発生した気体や蒸発した水蒸気が電解液を押し出そうとする力と,空気中の大気の重力,押し出された電解液の重力が釣り合っていないと,水面の高さが動いてしまい,止まらない.逆に言えば,止まっているということは釣り合っているということである.また化学でも使う場面が多い圧力とは,ある面にかかっている力を面の面積で割ったものである.大気圧とは単位面積当たりの,宇宙から地球表面との間にある大気の重力である.例えば A4 の紙の上に大気圧がかかっている時,紙の上にある大気の重力は

$$A4 \text{ の紙の面積} \times \text{大気圧} \approx 6.2 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \times 1000 \times 10^2 \text{ Pa} \approx 6000 \text{ N}$$

である.これは地上で質量が 600 kg の物体にかかる重力と同程度である.つまり地上にいるすべての物体には知らずして重い重い大気に乗っているのである.

原則 12. ファラデーの法則とファラデー定数 →問 2・3 で使用

ファラデーの法則とは,電気分解によって得られる物質の物質量は流れた電気量に比例するという主張である.現代から見れば当たり前であるが,当時はまだ電子の存在すら分かっていない時代であり先進的な研究であった.そもそも電流とは 1 秒あたりに流れた電荷の値であるから,電流が一定値ならば電流と時間の積を計算すれば流れた電気量の総和が分かる.よって時間(もしくは電流)を 2 倍にすれば流れた電気量も 2 倍になり,生成物も 2 倍になる.この関係をファラデーの法則と呼ぶ.しかしながら電子が 1 mol あった時の電気量が分からなければ,流した電気量を計算できたとしても生成物の物質量が分からず不便である.そこで電子 1 mol 当りの電気量を計算したところ,約 96500 C/mol と分かった.この値は電気分解に関するファラデーの偉業を讃え,ファラデー定数と名付けられている.

問 1

【方針】

装置内外の気圧に注目する.

【解説】

ガラス管 D の口は開いているので,常にガラス管 D 内の界面は大気圧で押されることになる.ガラス管内で気体が発生すると,ガラス管の内部から大気圧とは逆向きの圧力がかかるので,その圧力に釣り合うまで電解液が押し出される.つまり U 字管 B 部分に比べてどれだけガラス管 D の界面が押し上げられているかを見れば, U 字管 B 部分の中の気体の圧力が分かる.

問 2

【方針】

力学の問題だと考え,力の釣り合いを意識する.

【解説】

- a) U字管 B 部分に比べてガラス管 D 内の界面が h 上昇したということは, U字管 B 部分内の気圧が, 大気圧と上昇した電解液の水圧の和と等しくなっていることを示している. ガラス管 D の断面積を s とすると, ガラス管 D 内で上昇した電解液の体積は sh であり, 電解液の密度は d_1 なので, 上昇した電解液の質量は shd_1 となる. 重力加速度を g とすればニュートンの運動方程式から下向きの力 F は shd_1g であり, 力を断面積で割った圧力は hd_1g である. しかしながら重力加速度 g が与えられていない上に, 水銀柱での圧力とパスカルとの関係式が与えられているので, 一度水銀柱での圧力にしなければならない. 同じ圧力を与えるだけの水銀柱の高さが h' だとすると, 同様の議論から圧力は $h'd_2g$ である. 同じ圧力になるように h' を設定したので, $hd_1g = h'd_2g$ つまり $h' = \frac{d_1}{d_2}h$ になる. 問題文から水銀柱 1 cm 当り 1.333×10^3 Pa であるから, 上昇した電解液による圧力は

$$1.333 \frac{d_1}{d_2} h \times 10^3 \text{ Pa} \text{ となる. よって ガラス管 D 内の下向きの圧力} = 1.333 \frac{d_1}{d_2} h \times 10^3 + P_A$$

である. 最後に U字管 B 部分内では, 生成した水素と蒸発した水が存在しているから, 水素の分圧を P_{H_2} とすると U字管 B 部分内の気圧 $= P_{H_2} + P_{H_2SO_4}$ となる. よって

$$P_{H_2} + P_{H_2SO_4} = 1.333 \frac{d_1}{d_2} h \times 10^3 + P_A$$

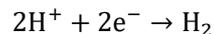
$$P_{H_2} = 1.333 \frac{d_1}{d_2} h \times 10^3 + P_A - P_{H_2SO_4} \approx 1.03 \times 10^5 \text{ Pa} \text{ である.}$$

- b) 理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ に前問の結果と表の値を代入すると

$$1.03 \times 10^5 \text{ Pa} \times 55.0 \times 10^{-3} \text{ L} = n \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

$$\text{これを解くと } n \approx 2.27 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

- c) 酸性条件下で水を電解し水素を取り出しているので, 半反応式は



となる. よって生成した水素の 2 倍電子が流れなければならない. 電流とは電荷の移動速度であるから, 電流 i に時間 t をかけた ti は流れた電子の電気量を表す. ただし電流 i は秒速であり, 時間 t を秒に直さなければならない. よって流れた電子の電気量は $60ti$ である. 一方で発生した水素の物質質量から $2 \times 2.272 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の電子が流れていることが分かっている. ファラデー定数とは電子 1 mol 当りの電気量であるから

$$60ti = 2 \times 2.272 \times 10^{-3} \text{ mol} \times F$$

$$\text{これを } F \text{ について解くと, } F \approx 9.51 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

問 3

【方針】

ファラデー定数の定義から, 電子がアボガドロ数個集まった時の電気量がファラデー定数で

あることに気付く.アボガドロ定数の単位に注意する.

【解説】

電子 1 mol 当りの電気量がファラデー定数なので

$$F = eN_a$$

また前問より

$$F = \frac{60ti}{2n}$$

よって

$$eN_a = \frac{30ti}{n}$$

N_a について解くと

$$N_a = \frac{30ti}{en} \approx 5.94 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

である.素直に計算すれば,分子の ti の単位は C であり,分母の e の単位も C であるからアボガドロ係数の単位は mol^{-1} となる事が分かるだろう.