

北里 2015 化学

略解

I	1 : ⑤	2 : ⑤	3 : ②	4 : ⑤	5 : ⑧	6 : ①	7 : ④	8 : ③
II	9 : ④	10 : ②	11 : ④	12 : ④				
III	13 : ⑥	14 : ②	15 : ⑦	16 : ④				
IV	17 : ⑦	18 : ⑦	19 : ⑤	20 : ④				
V	21 : ③	22 : ②	23 : ⑤	24 : ⑤				

配点

14、(2)4、(3)4、(4)4、(5)4、(6)4、(7)4、(8)4 計 32

[2](9)4、(10)4、(11)4、(12)5 計 17

[3](13)4、(14)4、(15)4、(16)5 計 17

[4](17)4、(18)4、(19)4、(20)5 計 17

[5](21)4、(22)4、(23)4、(24)5 計 17

I

原則 1. 原子量と分子量・式量 → [1] に利用

炭素原子 C の相対質量を 12 としたときの原子 1 個の相対質量のことを原子量と言う。例えば、水素 H、窒素 N、酸素 O の原子量の有効数字 2 桁の値は、それぞれ 1.0、14、16 である。また、分子 1 個を構成する原子の原子量の総和を分子量と言う。また、分子を構成する原子の比で表した式を組成式と言い、組成式を構成する原子量の和を式量と言う。例えば、マレイン酸 $C_4H_4O_4$ の分子量は、 $12 \times 4 + 1.0 \times 4 + 16 \times 4 = 116$ となる。また、マレイン酸の組成式は CHO となり、式量は $12 \times 1 + 1.0 \times 1 + 16 \times 1 = 29$ となる。なお、イオンからなる物質（例えば、 $NaCl$ ）や金属単体（例えば、 Ag ）では、分子に相当する単位粒子がないので、組成式や式量が用いられる。

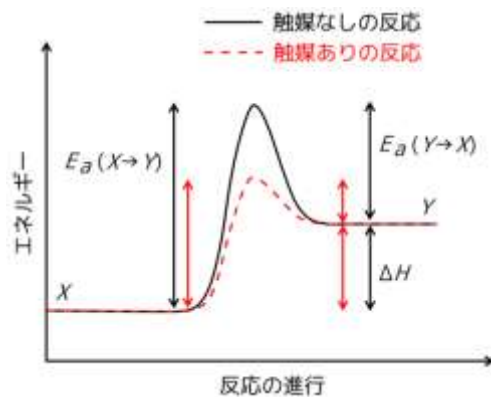
原則 2. イオン化エネルギーと電子親和力 → [2] に利用

第一イオン化エネルギーとは、中性の原子から電子 1 個を奪って 1 価の陽イオンにするのに要する最小のエネルギーのことであり、第二イオン化エネルギーとは、1 価の陽イオンからさらに電子 1 個を奪って 2 価の陽イオンにするのに要する最小のエネルギーのことである。同様に、第三イオン化エネルギー以降も定義される。なお、原子番号を横軸に、第 n イオン化エネルギーを縦軸にとったグラフをつくると、第一イオン化エネルギーはアルカリ金属（H を除く 1 族元素）で極小、希ガス（18 族元素）で極大となり、第二イオン化エネルギーは 2 族元素で極小、アルカリ金属で極大となる。

また、電子親和力とは、中性の原子が電子 1 個を得て 1 価の陰イオンになる際に放出されるエネルギーのことである。電子親和力の大きい元素ほど、陰イオンになりやすい。なお、原子番号を横軸に、電子親和力を縦軸にとったグラフをつくると、電子親和力はハロゲン（17 族元素）で極大となる。

原則 3. 活性化エネルギーと触媒 → [3] に利用

一般に、化学反応 $X \rightleftharpoons Y$ において、その反応に必要なエネルギーは、下図のように変化する。すなわち、正反応 ($X \rightarrow Y$) が進行するためには、正反応の活性化エネルギー $E_a(X \rightarrow Y)$ と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要があり、逆反応 ($Y \rightarrow X$) が進行するためには、逆反応の活性化エネルギー $E_a(Y \rightarrow X)$ と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要がある。なお、正反応と逆反応の活性化エネルギーの差 $\Delta H = E_a(X \rightarrow Y) - E_a(Y \rightarrow X)$ を反応熱と言う。反応熱が正の場合は吸熱反応（下図の場合）、反応熱が負の場合は発熱反応である。また、触媒のある化学反応では、触媒なしの場合に比べて、活性化エネルギーを小さくすることができる。それゆえ、化学反応の速度は、触媒がないときよりも速くなる。ただし、十分に時間が経過して平衡状態になったときの X と Y の物質量の比は、触媒の有無には依存しない。



(図は

<https://ja.wikibooks.org/wiki/%E9%AB%98%E7%AD%89%E5%AD%A6%E6%A0%A1%E5%8C%96%E5%AD%A6%E2%85%A1/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E5%8F%8D%E5%BF%9C%E3%81%AE%E9%80%9F%E3%81%95> より引用)

原則 4. 酸化数と酸化剤・還元剤 → [5] に利用

化合物中のある着目した原子の酸化の程度を表した数値のことを、酸化数と言う。通常、電氣的に中性な化合物であれば、化合物全体の酸化数を 0 とし、化合物中の水素原子、酸素原子の酸化数をそれぞれ +1、-2 とし、他の原子の酸化数を計算すればよい。例えば、 HNO_3 (硝酸) 中の N (窒素原子) の酸化数は、 $0 - \{(+1) \times 1 + (-2) \times 3\} = +5$ となる。なお、酸化数を物質の名称に用いる場合、酸化鉄 (Ⅲ) のようにローマ数字を用いなければならない。例えば、塩化鉄 (Ⅲ) は、酸化数が +3 の Fe 原子による塩化鉄を表しており、その分子式は FeCl_3 となる。

また、ある物質が酸化剤として働くとき、その物質を構成する中心的な原子の酸化数は減少する。逆に、ある物質が還元剤として働くとき、その物質を構成する中心的な原子の酸化数は増加する。

[1]

【方針】

「分子量」や「式量」などの用語の使い方に関する問題であることに気づく。したがって、「原則 1. 原子量と分子量・式量」の知識などを利用して、正誤を考える。

【解説】

- a: 塩化ナトリウム NaCl はイオン性物質であるから、式量を用いる。ゆえに、誤っている。
- b: 組成式中の原子の原子量の総和は、式量である。ゆえに、正しい。
- c: 価標を使わずに官能基を明記した式であるから、示性式である。ゆえに、正しい。
- d: 硫酸イオンはイオン性物質であるから、化学式である。ゆえに、誤っている。

e : 同位体の相対質量の平均値は、原子量である。ゆえに、誤っている。

以上より、b と c が正しい。ゆえに、解答は、1－⑤である。

[2]

【方針】

周期表や第 n イオン化エネルギーなどの知識が必要な問題であることに気づく。したがって、「原則 2. イオン化エネルギーと電子親和力」の知識などを利用して解く。

【解説】

第一イオン化エネルギーは、気体状態の原子より電子を取り出すのに要するエネルギーで、価電子が 0 個の希ガスにおいて極大となり、価電子が 1 個のアルカリ金属において極小となる。しかし、図は、価電子 1 個のアルカリ金属で極大となり、価電子 2 個のアルカリ土類金属で極小となっているので、第二イオン化エネルギーであると考えられる。ゆえに、解答は、2－⑤である。

[3]

【方針】

「触媒」の役割について問うていることに気づく。したがって、「原則 3. 活性化エネルギーと触媒」の知識を利用して解く。

【解説】

触媒を用いると、反応速度定数 (d) は大きくなる。しかし、反応熱 (a) は変わらない。また、温度が不変であれば、平衡定数 (c) も変わらない。ゆえに、解答は、3－②である。

[4]

【方針】

「真空密閉容器に入れ」や「水（液体）の体積は無視できる」という文言より、気体の体積は一定で気体の圧力は温度に比例することに気が付く。この点を踏まえて、水蒸気の分圧を表す式を考える。

【解説】

温度 T_2 [K] において水の気液平衡が成り立っていて、水の飽和蒸気圧が 1.0×10^5 Pa であるので、水素の分圧は 0.5×10^5 [Pa] となる。圧力と絶対温度は比例するので、温度 T_1 [K] における水素の分圧は、

$$0.5 \times 10^5 \times \frac{T_1}{T_2} \text{ [Pa]}$$

となる。したがって、 T_1 [K] における水蒸気分圧は、

$$(\text{水蒸気分圧}) = (\text{全圧}) - (\text{水素分圧}) = 0.5 \times 10^5 - 0.5 \times 10^5 \times \frac{T_1}{T_2} = 0.5 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \times 10^5$$

となる。ゆえに、解答は、4－⑤である。

[5]

【方針】

「酸化還元反応」という文言から、酸化数が変化するものを選べばよいことに気づく。この点を踏まえて、「原則 4. 酸化数と酸化剤・還元剤」の知識を利用して解く。

【解説】

a : $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ において、Cl の酸化数は -1 のままで変化しない。

b : $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ において、Fe の酸化数は $+2$ のままで変化しない。

c : $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ における Cu の酸化数の変化は $0 \rightarrow +2$ である。

d : $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2$ における Cl の酸化数の変化は $-1 \rightarrow 0$ である
(注：反応後の酸化数は Cl_2 中の Cl での値)。

e : $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ において、C の酸化数は $+2$ のままで変化しない。

以上より、c と d が酸化還元反応である。ゆえに、解答は、5－⑧である。

[6]

【方針】

マグネシウム (Mg) やカルシウム (Ca) はいずれも 2 族元素であるが、性質や特徴について似ている点もあれば全く異なる点もある。このことに留意して、Mg や Ca に関する知識にもとづいて、両方に当てはまる記述がどれであることを考える。

【解説】

a : Mg や Ca の単体は、いずれも金属である。

b : Mg や Ca の単体は、いずれも同一周期のアルカリ金属より密度は大きい。

c : Mg の単体は、常温で水と反応しない。

d : 硫酸カルシウム CaSO_4 の水への溶解度は低い。

e : Mg は炎色反応を示さない。

以上より、a と b が、Mg と Ca の両方に当てはまる。ゆえに、解答は、6－①である。

[7]

【方針】

分子式が C_8H_{10} であるので、この芳香族炭化水素は 1 個のベンゼン環に 2 個のメチル基 ($-\text{CH}_3$) か 1 個のエチル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) が付いた構造になっていると推測される。この点に着目して複数の構造異性体を描き出し、それらがいずれも該当しない記述がどれであることを考える。

【解説】

分子式が C_8H_{10} である芳香族炭化水素の構造異性体は、以下の 4 種類である。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

- ①：極性分子は、 o -キシレンと m -キシレンである。
- ②：無極性分子は、 p -キシレンとエチルベンゼンである。
- ③：エチルベンゼンは、エチル基にある水素原子 1 個を塩素原子に置換した場合、2 通りの構造異性体が生じる。
- ④：ベンゼン環に結合した水素原子 1 個を塩素原子に置換することで 4 通りの構造異性体ができるものは、上図の 4 分子の中にはない。
- ⑤： o -キシレンを酸化するとフタル酸が生じ、続いて加熱すると無水フタル酸が生じる。
- ⑥： p -キシレンを酸化するとテレフタル酸が生じ、続いてエチレングリコールを加えた場合、縮合重合が起きてポリエチレンテレフタレートが生じる。
- 以上より、解答は、7-④である。

[8]

【方針】

安息香酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)、アニリン($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)、フェノール($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)、トルエン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)は、いずれも代表的な芳香族化合物であることに気づく。この点を踏まえて、芳香族化合物に関する知識などにもとづいて解く。

【解説】

水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を加えることによって塩が作られ水層に分離された物質は、安息香酸とフェノールでいずれも酸性物質である。この水層に CO_2 を通じると、酸性が CO_2 より弱いフェノールの塩は、フェノールになって遊離する。ゆえに、解答は、8-③である。

II

原則 5. 電離定数と水素イオン指数 → [2] ～ [4] に利用

一般に、弱酸性水溶液中のある物質のモル濃度 $[A]$ とその陰イオンのモル濃度 $[A^-]$ および水素イオン (H^+) のモル濃度 $[H^+]$ の 3 つが平衡状態にあるとき、 $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[A]}$ が定義

できる。この定数 K_a を酸の電離定数と言う。また、 $\frac{[A^-]}{[A]}$ を電離度と言う。同様に、弱塩

基性水溶液中のある物質のモル濃度 $[A]$ とその陽イオンのモル濃度 $[A^+]$ および水酸化物イオン (OH^-) のモル濃度 $[OH^-]$ の 3 つが平衡状態にあるとき、 $K_b = \frac{[A^+][OH^-]}{[A]}$ が定義で

きる。この定数 K_b を塩基の電離定数と言う。また、 $\frac{[A^+]}{[A]}$ を電離度と言う。

また、水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ の大きさを表すとき、次式で定義される水素イオン指数 pH (ペーハー) がしばしば用いられる。

$$pH = -\log_{10}[H^+] = \log_{10} \frac{1}{[H^+]} \quad \text{または} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

例えば、 $[H^+] = 10^{-7}$ は $pH = 7$ 、 $[H^+] = 10^0$ は $pH = 0$ 、 $[H^+] = 10^{-14}$ は $pH = 14$ となる。また、 $pH = 7$ 、 $pH < 7$ 、 $pH > 7$ の各水溶液は、それぞれ中性、酸性、塩基性を示す。なお、純粋な水では $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ [mol/L]}^2$ という式が成り立つので、次式のように、水素イオン指数 pH は水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ から計算できる。

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log_{10}[OH^-]$$

例えば、 $[OH^-] = 10^{-7}$ は $pH = 7$ 、 $[OH^-] = 10^{-14}$ は $pH = 0$ 、 $[OH^-] = 10^0$ は $pH = 14$ となる。

[1]

【方針】

実験器具の名称についての問題である。したがって、実験器具の名称や使い方に関する知識にもとづいて、適切な選択肢を選ぶ。

【解説】

水酸化ナトリウム水溶液の滴下に用いる器具はビュレットであり、酢酸水溶液が入っている器具はコンカルビーカーである。ゆえに、解答は、9-④である。

[2]

【方針】

「電離度」という文言が記述の中にしばしば現れることに気づく。したがって、「原則 5. 電離定数と水素イオン指数」の知識などを利用して、各記述の正誤を考える。

【解説】

a: 電離度は、酢酸イオン濃度を電離前の酢酸濃度で割った値である。ゆえに、誤っている。

b: 酢酸の電離は可逆反応なので、温度が変化すると平衡が移動する。ゆえに、正しい。

c: 酢酸の電離度は、一般に $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$ と表されるから、濃度が増大すると電離度は小さくなる。ゆえに、誤っている。

d: 酢酸ナトリウムは、正塩である。ゆえに、正しい。

e: 酢酸イオンは加水分解によって酢酸になる。ゆえに、正しい。

以上より、a と c が誤っている。ゆえに、解答は、10－②である。

[3]

【方針】

水素イオン濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ はそれぞれ pH 4.0、pH 5.0 であり、pH 4.0 と pH 5.0 に対応する水酸化ナトリウム水溶液の滴下量は表に記載されていることに気が付く。この点を踏まえて、「原則 5. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

【解説】

表より、水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (pH=4.0) から $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (pH=5.0) の範囲における水溶液は緩衝作用をもっている。そのため、滴下した水酸化ナトリウム水溶液の中の水酸化物イオン OH^- のほとんどが酢酸 CH_3COOH と反応し、酢酸イオン CH_3COO^- をつくる。したがって、酢酸イオンの物質量は滴定によって生じたものだけを考慮すればよい。表より、水素イオン H^+ が $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ になるときは、4mL の水酸化ナトリウム水溶液を加えたときであるから、酢酸イオン CH_3COO^- の物質量は

$$0.10 [\text{mol/L}] \times \frac{4}{1000} [\text{L}] = 4 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

となる。また、水素イオン H^+ が $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ になるときは、14mL の水酸化ナトリウム水溶液を加えたときであるから、酢酸イオン CH_3COO^- の物質量は

$$0.10 [\text{mol/L}] \times \frac{14}{1000} [\text{L}] = 14 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

となる。したがって、酢酸イオンの物質量の比は

$$\frac{14 \times 10^{-4} [\text{mol}]}{4 \times 10^{-4} [\text{mol}]} = 3.5 [\text{倍}]$$

となる。ゆえに、解答は、11－④である。

[4]

【方針】

酢酸水溶液の pH を求める問題なので、はじめに電離定数 K_a の値を求めておく必要があることに気づく。この点を踏まえて、「原則 5. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

【解説】

水酸化ナトリウム溶液を 20mL 加えたときに中和点に達することから、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が等しくなるのは、10mL の水酸化ナトリウム水溶液を加えたときである。このとき、 $[\text{H}^+]$ と K_a の値は等しくなる。また、このときの pH は、表より 4.6 であるから、

$$\text{pH} 4.6 = \text{pH}(4 + 0.6) = -\log_{10} 10^{-4} + 2 \log_{10} 2 = -\log_{10} \left(\frac{1}{4} \times 10^{-4} \right) = -\log_{10} (2.5 \times 10^{-5})$$

となつて、 $[\text{H}^+]$ は 2.5×10^{-5} となり、 K_a も 2.5×10^{-5} となる。

よつて、0.020 [mol/L] の酢酸水溶液の $[\text{H}^+]$ は、 $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ であるから、

$$[\text{H}^+] = \sqrt{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times K_a} = \sqrt{0.020 \times 2.5 \times 10^{-5}} = \sqrt{50} \times 10^{-4}$$

と求まる。したがつて、この酢酸水溶液の pH は

$$\text{pH} = -\log_{10} (\sqrt{50} \times 10^{-4}) = -\log_{10} \left(2^{-\frac{1}{2}} \times 10^{-3} \right) = 3.15 \approx 3.2$$

となる。ゆえに、解答は、12-④である。

III

原則 6. ファラデー定数と電気分解 → [1] に利用

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4$ [C/mol] は、電子 1 mol が有する電気量の絶対値である。すなわち、ファラデー定数は、電気素量にアボガドロ定数をかけたものである（次式参照）。

$$F = (1.60 \times 10^{-19} \text{ [C]}) \times (6.02 \times 10^{23} \text{ [/mol]}) = 9.65 \times 10^4 \text{ [C/mol]}$$

このファラデー定数は電気分解の量的計算をするときに使われる。電気分解を行う回路に流れた電気量（＝電流×時間）をファラデー定数で割った値が、電気分解反応に関わった電子の物質量となるからである。

原則 7. イオン化傾向と電池・電気分解 → [2] に利用

金属の単体が水もしくは水溶液中で電子を放出し、陽イオンに変わろうとする性質のことを、その金属のイオン化傾向と呼んでいる。イオン化傾向の大きさは、金属の種類によって異なる。イオン化傾向の大きいものから、主な金属と H_2 を順に並べると、次のようになる。

K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb $[\text{H}_2]$ Cu Hg Ag Pt Au

なお、イオン化傾向の異なる 2 種類の金属を電解液に浸して電池を構成したとき、負極がイオン化傾向の大きい方の金属、正極がイオン化傾向の小さい方の金属になる。また、2 種類の金属のイオン化傾向の差が大きいほど、電池の起電力は大きくなる。

また、イオン化傾向の大きい金属（K、Ca、Na、Mg、Al 等）では、その金属イオンを含む水溶液の電気分解を行っても、 H_2 が発生するだけで、その金属の単体は析出しない。そのため、イオン化傾向の大きい金属では、水溶液ではなく無水塩そのものを高温で融解して電気分解を行う融解塩電解と言う方法により、金属単体を抽出する。なお、この融解塩電解では、金属の単体は陰極側に析出する。

[1]

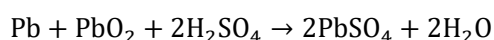
【方針】

鉛蓄電池についての問題であるが、(2) は計算問題であることに気づく。したがって、鉛蓄電池に関する知識と「原則 6. ファラデー定数と電気分解」の知識を利用して解く。

【解説】

(1)

a : 放電によって、



と言う反応が起こり、 H_2SO_4 が減って H_2O が増えるから、密度は小さくなる。ゆえに、誤っている。

b：放電によって両極は PbSO_4 になるため、白色になる。ゆえに、正しい。

c：硫酸を加えても、正極・負極とも PbSO_4 のままであるから、起電力は回復しない。ゆえに、誤っている。

d：充電すると放電とは逆の反応が起こる。ゆえに、正しい。

e：充電するときは、外部電源の正極を酸化鉛（IV）極板、負極を鉛極板に接続する。ゆえに、誤っている。

以上より、b と d が正しい。ゆえに、解答は、13－⑥である。

(2) 充電するのに電流 5.00 A を 12 分 52 秒 流す必要があるから、放電時もこれと同等の電気量が流れる。また、負極は 2 mol の電子によって Pb が Pb_2SO_4 になるから、 SO_4 分だけ質量が増える。よって、負極の質量増加を x [g] とすると、次式が成り立つ。

$$2 \text{ [mol]} : 96 \text{ [g]} = \frac{5.00 \text{ [A]} \times (12 \times 60 + 52) \text{ [s]}}{9.65 \times 10^4 \text{ [C/mol]}} : x \text{ [g]}$$

この式を解いて、 $x = 1.92 \text{ [g]}$ と求まる。ゆえに、解答は、14－②である。

[2]

【方針】

表より、各電解槽の水溶液にはイオン化傾向の異なる 3 種類の金属 Na、Cu、Ag のイオンのいずれかが含まれていることに気が付く。この点に着目して、水溶液の電気分解に関する知識と「原則 7. イオン化傾向と電池・電気分解」の知識を利用して解く。

【解説】

(1) 電解槽 B では陽極から塩素 (Cl_2)、陰極から水素 (H_2) がそれぞれ発生する。また、電解槽 E では陽極から酸素 (O_2)、陰極から水素 (H_2) がそれぞれ発生する。ゆえに、解答は、15－⑦である。

(2) 電解槽 D の陽極においては $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の反応が起こるため、pH が最も減少する。ゆえに、解答は、16－④である。

IV

原則 5. 電離定数と水素イオン指数 (前述) → [2] ~ [4] に利用

原則 8. 主要な気体の分子量や性質 → [1] に利用

主要な気体の分子量や性質の一覧を、下表に示す。なお、単位体積当りの気体の重さは、分子量に比例するので、気体の分子量の値から、その気体が空気より重いか軽いかがわかる。

名称	分子式	分子量	分子形状	色	臭い	水溶液の性質	
						溶解度	酸・塩基性
水素	H ₂	2.0	直線形	無色	無臭	小	—
窒素	N ₂	28.0	直線形	無色	無臭	小	—
酸素	O ₂	32.0	直線形	無色	無臭	小	—
塩素	Cl ₂	70.9	直線形	黄緑色	刺激臭	中	酸性
アルゴン	Ar	40.0	球形	無色	無臭	小	—
二酸化炭素	CO ₂	44.0	直線形	無色	無臭	中	酸性
二酸化硫黄	SO ₂	64.1	折れ線形	無色	刺激臭	大	酸性
二酸化窒素	NO ₂	46.0	折れ線形	褐色	刺激臭	大	酸性
アンモニア	NH ₃	17.0	三角錐形	無色	刺激臭	大	塩基性
硫化水素	H ₂ S	34.1	折れ線形	無色	腐卵臭	中	酸性
塩化水素	HCl	36.5	直線形	無色	刺激臭	大	酸性
メタン	CH ₄	16.0	正四面体形	無色	無臭	小	—

なお、単位体積当りの気体の重さは、分子量に比例する。したがって、気体の分子量の値から、その気体が空気より重いか軽いかがわかる。

[1]

【方針】

硫化水素の特徴や性質についての問題であると気づく。したがって、「原則 8. 主要な気体の分子量や性質」の知識などを利用して、正誤を考える。

【解説】

a : 還元剤としてはたらく。ゆえに、正しい。

b : 各結合に極性があり、分子の形が折れ線形のため、分子全体で極性を打ち消せないで、極性分子である。ゆえに、誤っている。

c : 毒性がある。ゆえに、正しい。

d : 分子量は 34.1 であるから、空気の平均分子量 28.8 より大きい。ゆえに、正しい。

e：無色であるが、腐卵臭がある。ゆえに、誤っている。

以上より、b と e が誤っている。ゆえに、解答は、17－⑦である。

[2]

【方針】

「(2) 式の電離定数 K_2 が (1) 式の電離定数 K_1 に比べて非常に小さい」という文言より、(2) 式を無視して (1) 式だけに着目すればよいことに気づく。この点を踏まえて、「原則 5. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

【解説】

(2) 式は無視できるから、(1) 式に着目すると、 $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$ であることがわかる。よって、 $[\text{H}^+]$ を x [mol/L] とすると、

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{x^2}{0.1}$$

となる。したがって、

$$x = \sqrt{K_1 \times 0.1} = \sqrt{95 \times 10^{-10}} = \sqrt{95} \times 10^{-5} \text{ [mol/L]}$$

となり、pH は

$$\text{pH} = -\log_{10}(\sqrt{95} \times 10^{-5}) = 5 - 0.99 \approx 4.0$$

と求まる。ゆえに、解答は、18－⑦である。

[3]

【方針】

(3) 式より、 $[\text{S}^{2-}]$ は $[\text{H}^+]^2$ に反比例することに気づく。この点に着目して、「原則 5. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

【解説】

(3) 式より、 $K_t = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$ であるから、

$$[\text{S}^{2-}] = K_t \times \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

である。よって、 $[\text{S}^{2-}]$ は $\frac{1}{[\text{H}^+]^2}$ に比例するので、pH を 1 大きくする ($[\text{H}^+]$ を $\frac{1}{10}$ にすると、 $[\text{S}^{2-}]$ は 100 倍になる。ゆえに、解答は、19－⑤である。

[4]

【方針】

「pH を測定したところ、いずれも 1.0 であった」という文言より、 $[\text{H}^+]$ および $[\text{S}^{2-}]$ がわかり、各金属イオン濃度と $[\text{S}^{2-}]$ の積が計算できることに気が付く。この点に着目して、「原

則 5. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

【解説】

前問の解説の①式を用いると、pH 1.0 ($[H^+] = 10^{-1}$) のとき、

$$[S^{2-}] = K_t \times \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} = 1.2 \times 10^{-21} \times \frac{1.0 \times 10^{-1}}{(10^{-1})^2} = 1.2 \times 10^{-20} \text{ [mol/L]}$$

となる。この値と、各金属イオンのモル濃度 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ を使って、順に計算する。
まず、 Ag_2S については、

$$[Ag^+]^2 \times [S^{2-}] = (1.0 \times 10^{-1})^2 \times 1.2 \times 10^{-20} = 1.2 \times 10^{-22} \text{ [(mol/L)^3]}$$

となるが、この値は Ag_2S の溶解度積 ($6.1 \times 10^{-44} \text{ [(mol/L)^3]}$) よりも大きいから、沈殿を生じる。

また、 CuS については、

$$[Cu^{2+}] \times [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-1} \times 1.2 \times 10^{-20} = 1.2 \times 10^{-21} \text{ [(mol/L)^2]}$$

となるが、この値は CuS の溶解度積 ($6.5 \times 10^{-30} \text{ [(mol/L)^2]}$) よりも大きいから、沈殿を生じる。

つぎに、 ZnS については、

$$[Zn^{2+}] \times [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-1} \times 1.2 \times 10^{-20} = 1.2 \times 10^{-21} \text{ [(mol/L)^2]}$$

となるが、この値は ZnS の溶解度積 ($2.2 \times 10^{-18} \text{ [(mol/L)^2]}$) よりも小さいから、沈殿を生じない。

最後に、 MnS については、

$$[Mn^{2+}] \times [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-1} \times 1.2 \times 10^{-20} = 1.2 \times 10^{-21} \text{ [(mol/L)^2]}$$

となるが、この値は MnS の溶解度積 ($5.1 \times 10^{-9} \text{ [(mol/L)^2]}$) よりも小さいから、沈殿を生じない。

以上より、沈殿するのは Ag^+ と Cu^{2+} である。ゆえに、解答は、20-④である。

V

原則 1. 原子量と分子量・式量 (前述) → [1]・[2] に利用

原則 9. 物質量とモル質量・モル濃度 → [1]・[2] に利用

物質を構成している粒子（原子、分子、イオン等）の個数をもとに表現した物質の数量を、物質量と呼ぶ。物質量は、次式で表される。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{粒子の個数}}{\text{アボガドロ定数}} = \frac{\text{粒子の個数}}{6.02 \times 10^{23} \text{ [/mol]}}$$

また、同一種類の粒子 1 mol あたりの質量のことをモル質量と呼ぶ。原子（分子、イオン）のモル質量は、原子量（分子量、式量）に単位 g/mol をつけたものである。例えば、CO₂ の分子量は 44 であるから、CO₂ のモル質量は 44 g/mol となる。また、次式のように、物質の質量をモル質量で割ったものは物質量となる。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{物質の質量 [g]}}{\text{モル質量 [g/mol]}}$$

例えば、CO₂ 88 g の物質量は、CO₂ のモル質量が 44 g/mol であるから、 $\frac{88 \text{ [g]}}{44 \text{ [g/mol]}} =$

2 [mol] と計算できる。

質量だけでなく、濃度（＝溶液中に存在する溶質の割合）についてもモルを使って表すことがあり、次式のように溶液 1 L 当りの溶質の物質量で表した濃度をモル濃度と言う。

$$\text{モル濃度 [mol/L]} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶液の体積 [L]}}$$

例えば、NaCl 0.01 mol を溶かした 2 L の水溶液のモル濃度は、 $\frac{0.01 \text{ [mol]}}{2 \text{ [L]}} = 0.005 \text{ [mol/L]}$

と計算できる。なお、次式のように溶媒 1kg 当りの溶質の物質量で表した濃度のことを質量モル濃度と言う。

$$\text{質量モル濃度 [mol/kg]} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}}$$

原則 10. 気体の状態方程式 → [2] に利用

一般に、体積 V [L]、圧力 P [Pa]、温度 T [K]、物質量 n [mol] の気体においては、次式で表される気体の状態方程式が成り立つ。

$$PV = nRT$$

なお、 R は気体定数と呼ばれるもので、 $R \cong 8.31 \times 10^3 \text{ [Pa} \cdot \text{L/(K} \cdot \text{mol)]}$ である。

また、気体の状態方程式より、標準状態（0℃、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）での気体 1 mol の占める体積は、気体の種類によらず 22.4 L となる。

原則 1 1. 有機化合物の官能基 → [3] に利用

化合物の特性を示す原子団（または原子）を官能基と呼ぶ。構造式が似ている 2 つの化合物の間でも、ただ一つの官能基が異なるだけで、特性が大きく異なる場合も多い。そこで、有機化合物において比較的頻繁に現れる官能基を、一覧として下表に示す。

官能基	同族体の名称	有機化合物の例
ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)	アルコール (※ 1、※ 2)	エタノール
	フェノール類	フェノール
カルボキシ基 ($-\text{CO}-\text{OH}$)	カルボン酸 (※ 2、※ 3)	ギ酸、酢酸
アミノ基 ($-\text{NH}_2$)	アミン (※ 3)	アニリン
アルデヒド基 ($-\text{CO}-\text{H}$)	アルデヒド	ホルムアルデヒド
ケトン基 ($-\text{CO}-$)	ケトン	アセトン
ニトロ基 ($-\text{NO}_2$)	ニトロ化合物	ニトロベンゼン
スルホ基 ($-\text{SO}_2-\text{OH}$)	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸
シアノ基 ($-\text{CN}$)	ニトリル	アセトニトリル
チオール基 ($-\text{SH}$)	—	システイン
エーテル結合 ($-\text{O}-$) (※ 1)	エーテル (※ 1)	ジメチルエーテル
エステル結合 ($-\text{CO}-\text{O}-$) (※ 2)	エステル (※ 2)	酢酸メチル
アミド結合 ($-\text{CO}-\text{NH}-$) (※ 3)	アミド (※ 3)	アセトアニリド
ジスルフィド結合 ($-\text{S}-\text{S}-$)	—	シスチン

(※ 1) アルコールどうしが縮合すると、エーテル結合を含むエーテルが生成される。

(※ 2) カルボン酸とアルコールが縮合すると、エステル結合を含むエステルが生成される。また、カルボン酸どうしが縮合すると、酸無水物ができる。

(※ 3) カルボン酸とアミンが縮合すると、アミド結合を含むアミドが生成される。なお、アミノ酸どうしのアミド結合をペプチド結合と言う。

[1]

【方針】

「炭素，水素，酸素のみからなる有機化合物 A」という文言があり、消費した酸素と燃焼後の生成物の質量が示されているので、化合物 A を構成する炭素・水素・酸素の個数比が求められることに気づく。この点を踏まえて、「原則 1. 原子量と分子量・式量」と「原則 9. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して解く。

【解説】

化合物 A を完全燃焼させたとき、酸素 (O_2) 96mg を消費し、生成した二酸化炭素 (CO_2) 132mg と水 (H_2O) 54mg の中に含まれる酸素 (O) の質量は、それぞれ

$$132 \text{ [mg]} \times \frac{32}{44} = 96 \text{ [mg]}, 54 \text{ [mg]} \times \frac{16}{18} = 48 \text{ [mg]}$$

となる。よって、化合物 A に含まれる酸素の質量は

$$(96 + 48) - 96 = 48 \text{ [mg]}$$

となる。また、化合物 A に含まれる炭素、水素の質量は、それぞれ

$$132 \text{ [mg]} \times \frac{12}{44} = 36 \text{ [mg]}, 54 \text{ [mg]} \times \frac{2}{18} = 6 \text{ [mg]}$$

である。したがって、化合物 A を構成する炭素・水素・酸素の個数比は、

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{36}{12.0} : \frac{6}{1.0} : \frac{48}{16.0} = 1 : 2 : 1$$

となる。よって、組成式は CH_2O となる。ゆえに、解答は、21-③である。

[2]

【方針】

「化合物 A 100 mg」を気体にしたときの圧力・体積・温度が示されているので、気体の状態方程式を用いて化合物 A の分子量が求められることに気が付く。このことを踏まえて、「原則 1. 原子量と分子量・式量」、「原則 9. 物質量とモル質量・モル濃度」と「原則 10. 気体の状態方程式」の知識を利用して解く。

【解説】

化合物 A の分子量を M とすると、気体の状態方程式より、次式が成り立つ。

$$5.54 \times 10^3 \text{ [Pa]} \times 0.750 \text{ [L]} = \frac{\frac{100 \text{ [mg]}}{M}}{1000} \times 8.31 \times 10^3 \times 300 \text{ [K]}$$

これを解くと、 $M = 60$ となる。よって、 $(\text{CH}_2\text{O})_n = 60$ とおくと、

$$n = \frac{60}{12.0 + 1.0 \times 2 + 16.0} = 2$$

となるから、分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ と求まる。したがって、炭素原子は 2 個である。ゆえに、解答は、22-②である。

[3]

【方針】

化合物 A の分子式に O 原子が 2 個あることと「化合物 A を加水分解したところ、化合物 B と化合物 C が生成した」という文言から、化合物 A はエステル結合 ($-\text{CO}-\text{O}-$) を含むことが推測される。この点に着目して、「原則 11. 有機化合物の官能基」の知識などを利用して解く。

【解説】

2 個の C 原子をもつ化合物 A は、エステル結合 ($-\text{CO}-\text{O}-$) を含むので、加水分解により、それぞれ 1 個の C 原子をもつアルコールとカルボン酸に変わる。よって、刺激臭がある化合物 B は C 原子が 1 個のカルボン酸、すなわちギ酸 (HCOOH) とわかる。また、ギ酸は還元性を示す。ゆえに、解答は、23-⑤である。

[4]

【方針】

前問の結果から、化合物 C はメタノールとわかる。したがって、メタノールに関する知識にもとづいて、各記述の正誤を考える。

【解説】

前問の結果より、化合物 A はギ酸メチル (HCOOCH_3) で、化合物 C は C 原子が 1 個のアルコール、すなわちメタノール (CH_3OH) とわかる。メタノールは毒性があり、酸化されるとギ酸に変わる。よって、b と c が該当する。ゆえに、24－⑤である。