

東京医科大 2013 化学

略解

- 第1問 問1.⑥ 問2.⑤ 問3.① 問4.④ 問5.②
第2問 問1.①.⑧ 問2.⑧ 問3.③.⑥.⑦.⑧ 問4.④ 問5.③, ⑦ 問6.②, ⑦
第3問 問1.④ 問2.イ:⑦ ウ:② 問3.③ 問4.④ 問5.④ 問6.⑦
第4問 問1.② 問2.⑥ 問3.d:④ k:① 問4.f:⑧ n:③ 問5.②, ⑧
第5問 問1.③ 問2.③ 問3.⑥ 問4.②, ③, ⑤

配点

- 第1問 各4点 (4×5)
第2問 各3点 (3×6)
第3問 各4点 (4×7)
第4問 問1、2 各3点 問3、4 各2点 問5 4点 ($3 \times 2 + 2 \times 4 + 4$)
第5問 各4点 (4×4)

東医 2013 化学

略解

第1問 問1.⑥ 問2.⑤ 問3.① 問4.④ 問5.②

第2問 問1.①.⑧ 問2.⑧ 問3.③.⑥.⑦.⑧ 問4.④ 問5.③, ⑦ 問6.②, ⑦

第3問 問1.④ 問2.イ:⑦ ウ:② 問3.③ 問4.④ 問5.④ 問6.⑦

第4問 問1.② 問2.⑥ 問3.d:④ k:① 問4.f:⑧ n:③ 問5.②, ⑧

第5問 問1.③ 問2.③ 問3.⑥ 問4.②, ③, ⑤

第1問【解答】

問1 ⑥

問2 ⑤

問3 ①

問4 ④

問5 ②

第1問【解説】

問1

■原則

・理想気体の状態方程式の使い方…①②⑤に利用

理想気体はボイルの法則とシャルルの法則から導かれる。

$$pV = nRT$$

i. 方程式として利用 (R 以外の 3 変数が既知 / 静的条件で利用)

ii. 関数 (比例式) として利用 (ある状態量を変化 / 動的条件で利用)

・シャルルの法則…③に利用

理想気体において、圧力 p が一定のとき、絶対温度 T は体積 V に反比例する

$$\frac{T}{V} = k (\text{一定})$$

・ボイルの法則…④に利用

理想気体において、絶対温度 T が一定のとき、圧力 p は体積 V に反比例する

$$pV = k (\text{一定})$$

① 正しい。

$pV = nRT$ を方程式として利用する。 p 、 V 、 T の値をそれぞれ代入。

$$600 \times 10^3 \times 0.830 = n \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 127)$$

$$\therefore n = 0.150 \text{ [mol]}$$

1mol に含まれる気体分子の数は 6.0×10^{23} 個なので、含まれる気体分子数を x とすると、

$$1 : 0.15 = 6.0 \times 10^{23} : x$$

$$\therefore x = 9.0 \times 10^{22} \text{ 個}$$

② 正しい。

$pV = nRT$ を関数 (比例式) として利用する。2つの気体で異なるのはモル数である。

$$\text{He} : \frac{1.0}{4.0} = 0.25[\text{mol}]$$

$$\text{Ne} : \frac{1.0}{20} = 0.05[\text{mol}]$$

ここで、

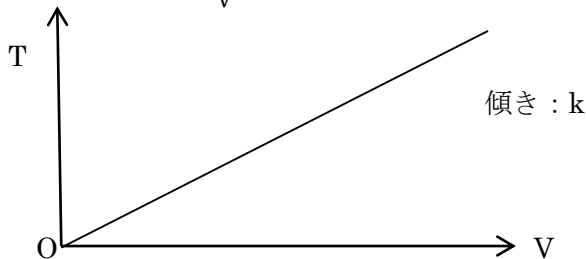
$$(p)V = n(RT) \quad \text{※}(\text{)内は定数扱い}$$

と見なすことが出来るので、モル数と体積は比例関係にあると言える。

$$\therefore \frac{0.25}{0.05} = 5 \text{ (倍)}$$

③ 正しい。

シャルルの法則 $\frac{T}{V} = k$ (一定) を変形して、 $T = kV$ という一次関数になる。



上のグラフより、セルシウス温度が -273°C のとき絶対温度 T は 0°C なので体積も 0 になる。

④ 正しい。

ボイルの法則 $pV = k$ (一定) より、圧力が n 倍になると体積は $\frac{1}{n}$ 倍になる。

⑤ 正しい。

$pV = nRT$ を方程式として利用する。

$$p \times 1.00 = \frac{1.40}{70} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 77)$$

$$\therefore p = 5.81 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

問2

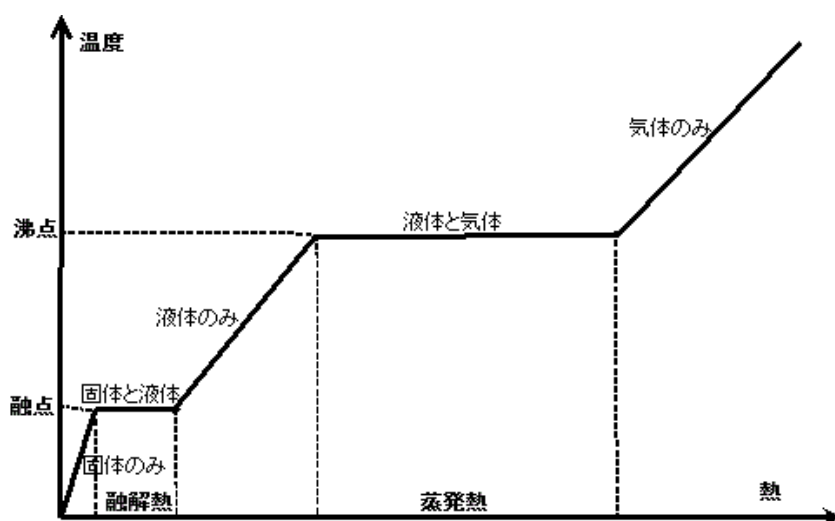
■原則

・水の状態変化の様子を表す図…①に利用

状態変化に使われる熱（水平）と単純に温度上昇に使われる熱（右肩上がり）がある。

☆単位に注意！

状態変化に関わる、水の温度上昇は特に単位に気を付ける必要がある。水の比熱は $\text{J}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$ であるが、蒸発熱は kJ/mol というように単位がバラバラなのである。よってしっかりとどちらの単位に合わせる必要があるのかを自分で確認することが計算をする前に必要な作業となる。



出典 http://www.geocities.jp/miyagawasusumu2009/works/chemistry/2/20120421_4.html

- ・ 反応熱の計算…②③に利用

(反応熱) = (反応物が持つエネルギー) - (生成物が持つエネルギー)

☆発熱 or 吸熱

つまり、熱化学方程式に出てくる、 $\pm Q\text{kJ}$ というのは反応物と生成物のエネルギーの差である。たとえば、メタン CH_4 の酸素との反応 (完全燃焼) では 213kJ の発熱があるが、これは燃焼後の生成物の二酸化炭素や水の持つエネルギーがメタンよりも小さいことを示している。また、反応熱が吸熱の場合は生成物の持つエネルギーの方が反応物の持つエネルギーよりも大きいことを示している。

- ・ 溶解熱が「吸熱」の物質…④に利用

硝酸カリウム、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウムなど。

溶解熱にも吸熱のものがあることに注意する。

☆吸熱って... ?

自然現象において、エネルギーが低くなる方向、つまり発熱反応が起こりやすいのは事実である。それにもかかわらず、反応系内のエネルギーが大きくなる方向、つまり吸熱反応が進むのは分子や粒子がバラバラになりやすい法則 (エントロピー (乱雑さ) が増大する法則) があるからである。よって、吸熱反応は、エネルギーが低くなる方向と分子がバラバラになる方向が逆方向であり、後者の影響で吸熱反応が起こるという事になる。

- ・ 中和熱の定義…⑤に利用

中和熱とは、**酸と塩基が反応して、水 1mol が反応した時の反応熱**のことである。

① 正しい。

必要な熱量を $x[\text{kJ}]$ とすると、

$$x = \frac{900}{18} \times (6.0 + 41) + 4.2 \times 900 \times 100 \times 10^{-3} = 2.72 \times 10^3 [\text{kJ}]$$

② 正しい。

(反応熱) = (反応物が持つエネルギー) - (生成物が持つエネルギー)

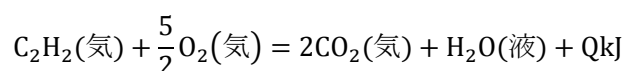
という関係があるのでこれを覚えておく。ここから、

(反応物が持つエネルギー) = (生成物が持つエネルギー) - (反応熱)

と分かる。

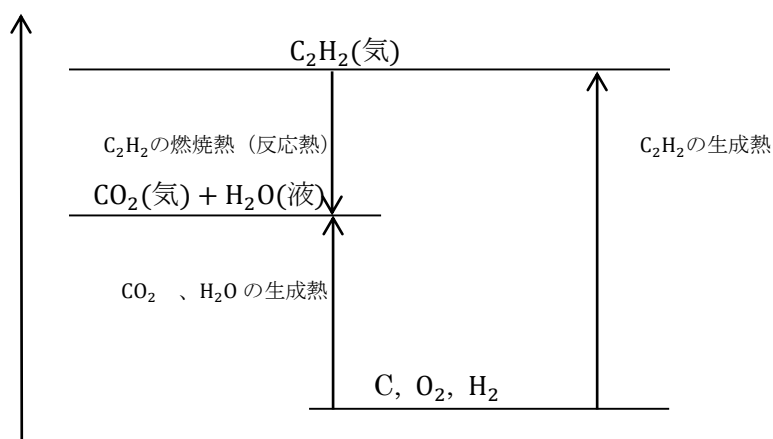
③ 正しい。

アセチレンの燃焼反応の熱化学方程式は



と表せるので、(反応熱) = (反応物が持つエネルギー) - (生成物が持つエネルギー) を用いる。

下の図より、



アセチレンの生成熱は、二酸化炭素、水の生成熱とアセチレンの燃焼熱から求めることができる。

④ 正しい。

硝酸カリウム、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウムなどの溶解熱は吸熱である。

⑤ 誤り。

中和熱は「酸と塩基が反応して、水 $1[\text{mol}]$ が反応した時の反応熱」である。

「酸 1mol と塩基 1mol が反応して水が生じる熱」ではないことに注意。

問 3

■原則

- ・蒸気圧…①に利用

蒸気圧は、温度のみに依存して決まり、それぞれの物質で特定の値である。

- ・速度と質量の関係…②に利用

運動エネルギーの式： $\frac{1}{2}mv^2$ より、 m が小さい方が v は大きくなる。

☆運動エネルギーと速さ

今回の問題は、同じ温度という条件があるので、持っているエネルギーは同じであると考
えられる。 $\frac{1}{2}mv^2$ から m と v^2 はどちらか片方が上昇すればもう片方は減少し、片方が
減少すれば、もう片方は上昇する。このように、 m と v^2 は反比例の関係にあるといえる

- ・結合力…③に利用

結合を切断するためには、エネルギーが必要であり、その結合力が大きければ大きいほど、
切断に必要なエネルギーは大きくなる。

☆結合力

ここで、結合の種類で結合力の大小関係を下に示す。

共有結合 > イオン結合 > 金属結合 > 水素結合 > ファンデルワールス力

※水素結合とファンデルワールス力はどちらも分子間力である。

- ・圧力の単位（パスカル）…④に利用

$1\text{Pa}=1[\text{N}/\text{m}^2]$ 1Pa は 1m^2 に 1N の力が加えられているときの圧力である。

- ・蒸気圧…ある温度において、その物質の液体と平衡になるような気体の圧力。…⑤に利用

-
- ① 誤り。

蒸気圧は温度のみに依存し、その他の条件により変わることは無い。

- ② 正しい。

同じ温度であるので、持っている熱エネルギーは等しい。よって、速度は分子量が小さい方が速くなる。

- ③ 正しい。

融解も蒸発も粒子間の結合を切断することにより起こる現象である。結合力が強いと、その結合を切断するために必要なエネルギーも必要となるので融解熱、蒸発熱は大きくなる。

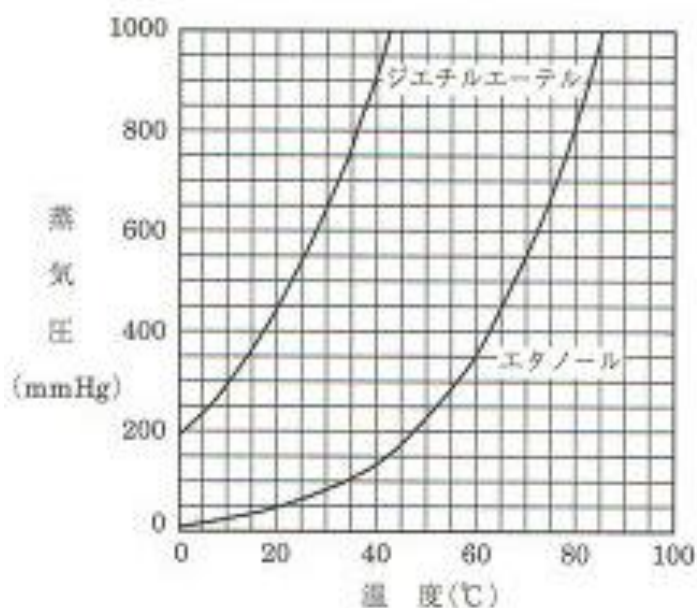
- ④ 正しい。

$1\text{Pa}=1[\text{N}/\text{m}^2]$ である。

- ⑤ 正しい。

以下の図より、 20°C における蒸気圧はジエチルエーテルよりもエタノールの方が低い。

基本的に、沸点が低い方がある温度における蒸気圧は高くなる。



出典 <http://ks.c.yimg.jp/res/chie-que-11146/11/146/019/336/i320>

問 4

■原則

- ・ イソプレン…①に利用
両端の二重結合 (π 結合) が消え、付加重合することでポリイソプレンというゴムの原料になる。
- ・ アクリロニトリル…②に利用
実験的製法では、アセチレンにシアン化水素を付加させることで生成される。
- ・ 芳香族化合物の酸化…③に利用
芳香族化合物を過マンガン酸カリウムなどで参加すると、カルボン酸が得られる。
- ・ フタル酸の呼び方…④に利用
オルト位 : フタル酸
メタ位 : イソフタル酸
パラ位 : テレフタル酸

- ・弱酸の遊離…⑤に利用

一般に、弱酸の塩に強酸の試薬を加えると弱酸が生成する。

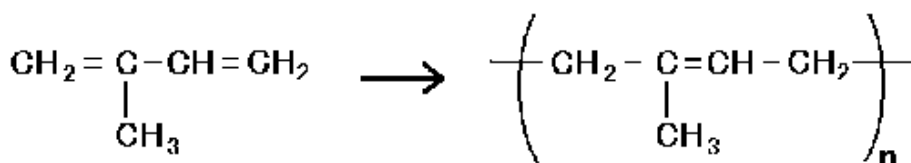
☆なぜ弱酸の遊離がおこるのか

弱酸の遊離が起こるのは、「弱酸の塩に強酸を加えたとき」である。ここで、塩を水に溶かすと 100%完全に電離するということを知っておく。弱酸の遊離の現象を例を出して考えてみよう。

HCl(強酸)が 100 分子あるとすると、強酸なので 100 分子がすべて電離する。しかし、 H_2CO_3 (弱酸)は塩酸に比べ、酸の強さが弱いので 100 分子あるとすると 20 分子しか電離しないとす。ここで、 H_2CO_3 の塩である NaHCO_3 は水に溶けると 100%電離するため、 HCO_3^- は 100 分子中 100 分子が電離していることになる。しかし、本来の H_2CO_3 は 100 分子中 20 分子しか電離しないので、HCl を加えると HCl の H^+ をうけとり、 H_2CO_3 が生成する。

-
- ① 正しい。

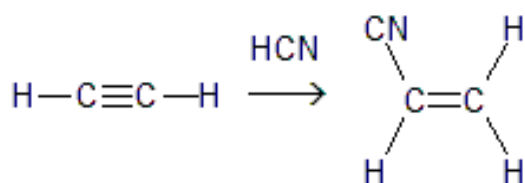
イソプレンは付加重合により重合し、ゴムの成分であるポリイソプレンを構成する。



出典 http://www.geocities.ws/yoshihitoshigihara/y_ch87.htm

- ② 正しい。

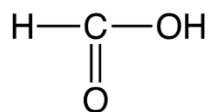
アセチレンにシアン化水素を付加させるとアクリロニトリルが生成する。



出典 <http://educ-chem.info/hc1-u4/c4/p3.html>

- ③ 正しい。

ギ酸はカルボン酸でカルボキシ基を持ちながら、同時にアルデヒド基も持つため還元性を示す。



出典 <http://togetter.com/li/586620>

- ④ 誤り。

p-キシレンはベンゼン環のパラ位にメチル基を2つ持った芳香族化合物である。
よって、過マンガン酸カリウムなどで酸化をするとメチル基がカルボキシ基まで酸化され、テレフタル酸になる。

⑤ 正しい。

酸の強さは カルボン酸 > 炭酸 である。

炭酸の塩である炭酸水素ナトリウムにカルボン酸であるサリチル酸を加えると、弱酸の遊離により二酸化炭素が発生する。

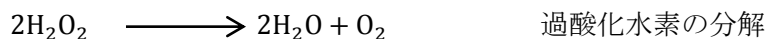
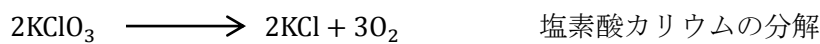
問 5

■原則

・純度…①に利用

純度 = $\frac{\text{全体の質量} - \text{不純物の質量}}{\text{全体の質量}}$ によって求められる。

・酸化マンガン(IV)の触媒としての利用…②に利用



☆酸化マンガン(IV)の利用方法 (酸化剤 or 触媒)

酸化マンガン(IV)は酸化剤と触媒の2つの働きがあることを知っておく。触媒の働きをするのは、大学受験では主に上記に示した2つがある。また、これ以外の反応が出てきたときに酸化剤の働きをする可能性が高い。酸化剤として働く例として、マンガン乾電池や濃塩酸の加熱条件での塩素の生成がある。

・組成式…③に利用

物質を構成する原子の数最も簡単な整数比。

ある物質中に含まれる元素のそれぞれの質量を、原子量で割ったものの比を考える。

☆組成式と分子式

有機の分野などで、元素分析がある。この問題が出てきたときによく「組成式を求めなさい。」や「分子式を求めさない。」という問題が出てくることがある。この2つの聞かれていることを正確に処理する。

・「組成式を求めなさい。」なら、もっとも簡単な整数比を求める。

・「分子式を求めさない。」なら、分子量などを考慮して、組成式の整数比を整数倍して求める。

・水和物…④に利用

水和物に含まれる水和水は、水に溶解すると水溶液の溶媒となる。よって、モル濃度には含まれないことに注意。

・密度…⑤に利用

単位は g/cm^3 である。

密度がモル濃度の計算にからむ場合。単位に注意する。

① 正しい。

この塩化ナトリウムに含まれるマグネシウムの質量は全体の質量を $x[\text{g}]$ とすると、 $0.01x[\text{g}]$ になる。よって、マグネシウムは $\frac{0.01x}{24}[\text{mol}]$ で、これは塩化マグネシウムの物質質量に等しい。塩化マグネシウム（式量 95）の質量は $95 \times \frac{0.01x}{24}[\text{g}]$ であるので、塩化ナトリウムの純度は、

$$\begin{aligned}\frac{x - 95 \times \frac{0.01x}{24}}{x} &= 1 - \frac{0.95}{24} \\ &= \frac{23.05}{24} \\ &= 0.960 \quad \therefore \text{約 } 96\%\end{aligned}$$

② 誤り。

ここでは、塩化カリウムからは気体は出てこない。

酸化マンガン(IV)は $2\text{KClO}_3 \longrightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ という反応を触媒し、出てくる気体（酸素）は塩素酸カリウムの $\frac{3}{2}$ 倍である。

酸素は $\frac{336}{22400} = 0.015[\text{mol}]$ であるので、塩素酸カリウムは $0.015 \times \frac{2}{3} = 0.010[\text{mol}]$ である。

よって、混合物中の塩化カリウムの物質質量は

$$\frac{2.72 - 122.5 \times 0.010}{74.5} = 0.020[\text{mol}]$$

となり、物質質量はそれぞれ異なる。

③ 正しい。

組成式とは物質を構成する原子の数最も簡単な整数比で表したものである。

$$\text{Zn} : \text{N} : \text{O} = \frac{41.4}{65} : \frac{17.8}{14} : \frac{40.8}{16} \approx 1 : 2 : 4$$

となるので組成式は、 ZnN_2O_4 となる。

④ 正しい。

炭酸ナトリウム十水和物の物質質量は $\frac{286}{286} = 0.010[\text{mol}]$ である。水に溶解するのも同じ量なのでモル濃度は、 $0.010 \times \frac{1000}{100} = 0.10[\text{mol/L}]$ となる。

⑤ 正しい。

水 $1[\text{L}]$ に溶質 $\text{AM}[\text{g}]$ を溶かした溶液の体積を $V[\text{ml}]$ とする。密度は $\rho = \frac{1000 + \text{AM}}{V}[\text{g/cm}^3]$

となる。したがって、モル濃度は $A \times \frac{1}{V} \times 1000 = \frac{A \times \rho \times 1000}{1000 + AM}$ [mol/L] となる。

第2問【解答】

問1 ①,⑧

問2 ⑧

問3 ③,⑥,⑦,⑧

問4 ④

問5 ③,⑦

問6 ②,⑦

第2問【解説】

問1

■原則

・両性酸化物 Al, Zn, Sn, Pb の酸化物

上記の元素の酸化物を探す。

問2

■原則

・NH₃aq 過剰で沈殿溶解する Zn²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Co³⁺ etc

NaOHaq 過剰で沈殿溶解する Zn²⁺, Al³⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ etc

☆塩基の種類・量の違いによる沈殿溶解

試薬の量と沈殿沈殿溶解の様子の関係は次のよう。(※空欄は溶解することを示す)上記のようなイオンを含む沈殿は金属イオンと錯イオンを形成して沈殿が溶解する。

ポイントとしては、

- ・Zn は NaOHaq 過剰でも NH₃ 過剰でもどちらの場合も沈殿が溶解する
- ・Ag⁺ は Ag₂O として沈殿する

ということをおさえておく。また配位数も確認しておくといよい。

イオン	Cl ⁻	NaOHaq 過剰	少量の NaOHaq / NH ₃ aq	NH ₃ aq 過剰
Zn ²⁺		[Zn(OH) ₂] ²⁻	Zn(OH) ₂ ↓	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
Co ²⁺		Co(OH) ₂ ↓		[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
Cu ²⁺		Cu(OH) ₂ ↓		[Cu(NH ₃) ₄]
Ni ²⁺		Ni(OH) ₂ ↓		[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
Ag ⁺	AgCl ↓	Ag ₂ O ↓		[Ag(NH ₃) ₂] ⁺
Pb ²⁺	PbCl ₂ ↓	[Pb(OH) ₄] ²⁺	Pb(OH) ₂ ↓	
Al ³⁺		[Al(OH) ₄] ⁻	Al(OH) ₃ ↓	
Sn ²⁺		[Sn(OH) ₄] ²⁻	Sn(OH) ₂ ↓	

両性酸化物でも Al(OH)₃ はアンモニア水には溶けない。一方で、Zn(OH)₂ はアンモニア水に溶ける。

問 3

■原則

- ・ 共有結合…非金属元素+非金属元素の結合。

金属元素が入ってしまうと、純粋な共有結合同士の物質とは言えない。そのため、金属元素が含まれている酸化物を除く。

問 4

■原則

酸の相対的な強さ

強 HClO₄ HBr H₂SO₄ HCl HNO₃ H₂SO₃ H₃PO₄ HSO₄ HF CH₃COOH CO₃ 弱

☆弱酸の遊離について

弱酸の遊離が起きるかどうかはこの「酸の強弱関係」を覚えておく必要がある。

まず、カルボン酸などの酸は除外して考える。

次に、Cl や Br などの陰性大きい元素に注目して考えるとよい。

強い水溶液が酸性になるのは、③、④、⑥、⑧の4つ。⑦は共有結合結晶であるので、溶けない。強酸の水溶液になるのは、④の Cl_2O_7 である。

$\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HClO}_4$ という反応がおきる。

問 5

■原則

- ・酸化数を数える時のきまり

水素の酸化数：+1

酸素の酸化数：-2

で数える。

酸化数が決まっている、O,H の酸化数を書き込んでしまうとよい。

③の Cl の酸化数：+7

⑥ の S の酸化数：+6

である。

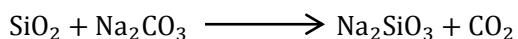
問 6

■原則

- ・融解塩電解…①に利用

陰極で得られるのが、金属である。

- ・ケイ酸ナトリウムの製法…②に利用。



などがある。

- ・酸化剤…③に利用

相手を酸化する。つまり、自身は還元される (=電子を受け取る)。

- ・電池では正極が酸化剤、負極が還元剤となる。…③⑥に利用

☆正極と負極、陽極と陰極

正極と負極、陽極と陰極などの用語の確認をしておく。正極、負極とは電池の話であり、

電子が出ていく方を負極、電子が入っていく方を正極という。一方で、陽極と陰極は電気分解などの時に出てくる用語であり、電池の正極につながれている方を陽極、負極につながれている方を陰極と呼ぶ。

・乾燥剤…⑤に利用

反応してしまうような乾燥剤と気体の組み合わせはNG。

酸性の乾燥剤は塩基性の気体の乾燥には使用できない。

・鉄…⑦に利用

赤さび Fe_2O_3

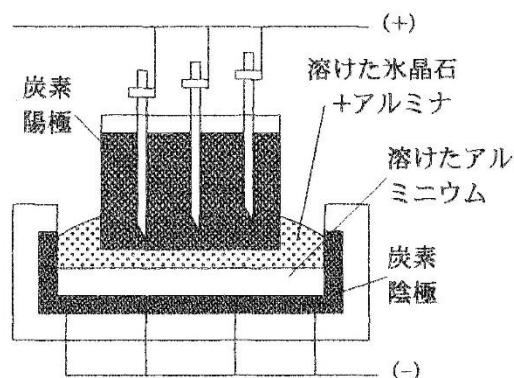
黒さび Fe_3O_4

・ナトリウム…石油中に保存する。(カリウムも同様である。) …⑧に利用

すぐに酸化されてしまう。また、しばらく空气中に放置すると空气中の水分と反応し、水酸化ナトリウムが生成してしまう。すると、水酸化ナトリウムの潮解性により高温になってしまうため危険。

① 正しい。

アルミニウムなどのイオン化傾向の大きい金属は融解塩電解などで精製する。



出典 <http://kagakumania.seesaa.net/article/414175176.html>

② 誤り。

二酸化ケイ素を融解した水酸化ナトリウムと反応させると、ケイ酸ナトリウムが生成する。

③ 正しい。

鉛蓄電池は正極が酸化鉛(IV)、負極が鉛である。

④ 正しい。

十酸化四リンは吸湿性が高いので、乾燥材として用いられる。

ちなみに、十酸化四リンは酸性であるので、反応してしまう塩基の気体の乾燥剤としては使用できない。

⑤ 正しい。

酸化銅(IV)は有機化合物の燃焼の際に出てくる一酸化炭素を完全に酸化するために用いられる。

⑥ 正しい。

マンガン電池では正極が酸化マンガン(IV)、負極が亜鉛である。

⑦ 誤り。

赤さびは三酸化二鉄 Fe_2O_3 である。黒さびが四酸化三鉄 Fe_3O_4 である。

⑧ 正しい。

イオン化傾向が大きいナトリウムイオンは、空気中の酸素にすぐに酸化されてしまう。また、しばらくすると空気中の水分と反応し水酸化ナトリウムと水素になってしまうので大変危険である。 $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$

第3問【解答】

問1 ④

問2 イ：⑦ ウ：②

問3 ③

問4 ④

問5 ④

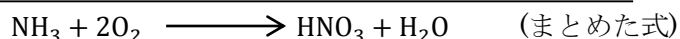
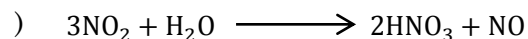
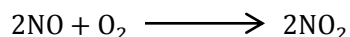
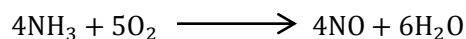
問6 ⑦

第3問【解説】

問1

■原則

・オストワルト法の3つの式



反応式の係数比に注目して、比例式をたてるとよい。

$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ の式からアンモニア 1.00[mol]を完全に酸化するため

に必要な酸素の物質量は、 $1.00 \times \frac{5}{4} = 1.25[\text{mol}]$ である。

問 2

■原則

- ・弱塩基の遊離…①に利用
弱塩基の塩に強塩基を加えると、弱塩基が遊離する。弱酸の遊離反応と同じ原理で起こる。

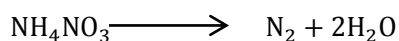
- ・二量体の形成…②に利用

☆二量体の形成

二量体の形成には、水素結合が関与する。**水素結合**とは窒素、酸素、フッ素などの電気陰性度が強い元素と水素が非共有結合性の引力作用である。

- ・二酸化窒素が二量体をとること（この問題で取り上げられている）
- ・酢酸などのカルボン酸が有機溶媒中では、二量体を形成する
ということをおさえておく。

- ・窒素の実験的製法…③に利用

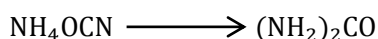


硝酸アンモニウムを加熱することで窒素と水が得られる。

☆実験的製法と工業的製法

実験的製法と工業的製法という単語が化学を勉強していくと出会うと思う。まず、実験的製法というのは実験室のような小さな場所で、比較的少量なものを簡単な反応で作るという製法である。一方で工業的製法というのは、コストが低く安価で大量に目的の物質を作ることが出来る方法である。

- ・ヴェーラー合成…④に利用



シアン酸アンモニウムを加熱すると尿素になる。

- ・弱酸の遊離…⑤に利用

弱酸の塩に強酸を加えると、弱酸が遊離し、発生する。下の順番に気を付けながら確認していくとよい

強 HClO_4 HBr H_2SO_4 HCl HNO_3 H_2SO_3 H_3PO_4 HSO_4 HF CH_3COOH CO_3 弱

- ・一酸化炭素と二酸化窒素…⑥に利用

一酸化窒素…水に難溶で、無色・無臭。

二酸化窒素…水によく溶け、赤褐色。

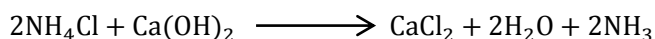
・血管拡張作用…⑦に利用

一酸化炭素は血管拡張作用であるので、低血圧の原因にもなる。

・塩基性の気体…⑧に利用

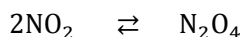
大学受験では、窒素化合物で塩基性の気体はアンモニアが代表的である。

① 弱塩基の塩である塩化アンモニウムに、強塩基の水酸化カルシウムを加えると、弱塩基のアンモニアが発生する。

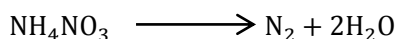


② 赤褐色の二酸化窒素は無色の四酸化二窒素と平衡をとる。

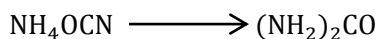
四酸化二窒素は二酸化窒素の二量体である。



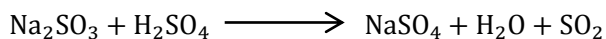
③ 亜硝酸アンモニウムを熱すると、窒素が発生する。



④ シアン酸アンモニウムを加熱すると、尿素を生じる。



⑤ 亜硫酸ナトリウムに希硫酸を加えると、二酸化硫黄が発生する。



⑥ 一酸化窒素は難溶性であるが、二酸化窒素は水に溶けやすい。両方で色が異なるので、分りやすい。

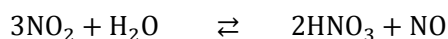
⑦ 一酸化炭素は血管拡張作用を持つ。

⑧ 水に溶けて塩基性を示すのは、窒素酸化物だとアンモニアである。

問 3

■原則

・二酸化窒素が水に溶けて硝酸が生成する反応



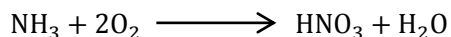
反応式の係数比から比例式をたてるとよい。

ウ：二酸化窒素は上記の反応式で、水と反応して溶けるので 1.00[mol]の二酸化窒素が水に溶けた場合、 $1.00 \times \frac{2}{3} = 0.667[\text{mol}]$ （有効数字 3 桁）の硝酸が生成する。

問 4

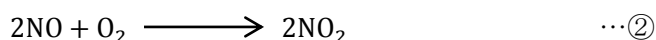
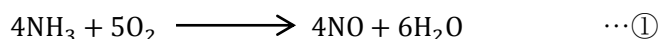
■原則

- ・オストワルト法の反応をまとめた式



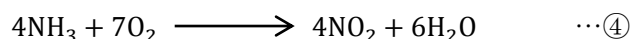
☆式のまとめ方

3つの式の反応をまとめるには



上記の3つの式のうち、まず、①と②に注目する。

式①では、右辺にNOが4つ、式②では左辺にNOが2つあるので式②を2倍してそれぞれの両辺を足し合わせる。すると



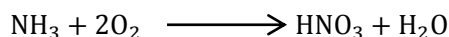
次に式③と式④に注目する。式③では左辺にNO₂が3つ、式④では右辺にNOが4つあるので、式③を4倍、式④を3倍する。それらの両辺を足し合わせると、



最後にNOを消去するために、式①と式⑤を両辺引き算して、



となり、両辺を8で割ると



と出てきます。これは、反応中間体が消えていくように、式を順番に足し合わせていった方法で、三元連立方程式を解くような方法です。しかし、実際の本番などでは時間がかかり向きません。よって、(式①+式②×3+式③×2)÷4と覚えておくとよいでしょう。

比例式をたてて、内項・外項の積で等式を作る。

ア：アンモニウムの物質量は、 $\frac{5.1 \times 10^3}{17} = 3.0 \times 10^2 [\text{mol}]$ である。硝酸（式量63）も同じ物質

量であるので、 $3.0 \times 10^2 [\text{mol}] \times 63 \times 10^{-3} [\text{kg/mol}] = 1.89 \times 10^{-1} [\text{kg}]$ である。

よって、70%硝酸の質量 $x [\text{kg}]$ は、

$$100 : 70 = 1.89 \times 10^{-1} : x$$

$$\therefore x = 27 [\text{kg}]$$

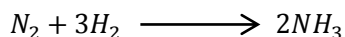
問 5

■原則

- 結合エネルギーによる反応熱

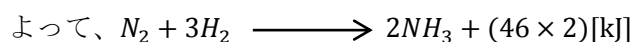
(反応熱) = (生成物の結合エネルギーの和) - (反応物の結合エネルギーの和)

- ハーバー・ボッシュ法



また、ハーバー・ボッシュ法では触媒に四酸化三鉄が用いられる。

アンモニアの生成熱は問題文より、 $46[\text{kJ/mol}]$ である。



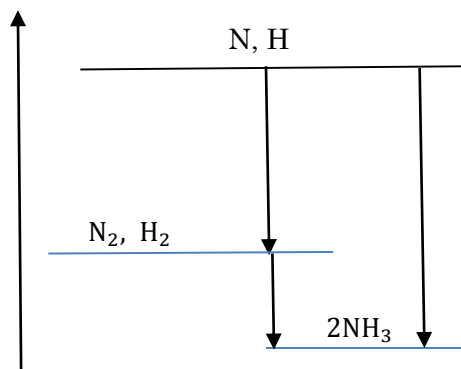
N-N の結合エネルギーを $x[\text{kJ/mol}]$ とすると、

$$46 \times 2 = 2 \times 3 \times 391 - (x + 3 \times 436)$$

$$\therefore x = 946[\text{kJ/mol}]$$

(別解)

エネルギー準位図でも同様に考えることが出来る。原子状態は単体(分子)状態よりもエネルギー準位が高い。



問 6

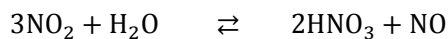
■原則

- 硝酸の利用

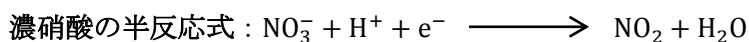
硝酸は強酸であるため、酸塩基反応の試薬として用いられるほか酸化剤としても用いられる。よって、酸化剤として使われているのか酸として使われているのかをしっかりと判断する。

☆硝酸の濃度の違いによる酸化剤の働き

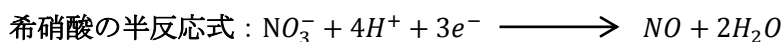
オストワルト法の第三式より、



の反応に注目する。濃硝酸だと硝酸 HNO_3 の濃度が高いため、ルシャトリエの原理により、硝酸をを減少させる方向（左）に平衡が傾き、



希硝酸だと硝酸の濃度が低く、ルシャトリエの原理により硝酸を増加させる方向（右）に平衡が傾き、



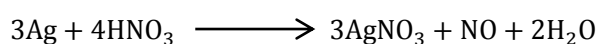
となる。

よって、オストワルト法の第三式は、硝酸の半反応式も導けるといいう一石二鳥なことがおこるので、暗記しておくとう望ましい。

☆ルシャトリエの原理

ルシャトリエの原理とは、化学平衡に関する法則である。外から何かを加えられたりすると、その変化量をなるべく少なくしようとその反応系の中で平衡移動がおこる。

銀と希硝酸の半反応式を組み合わせると、



となる。

発生した一酸化炭素の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると、

$$(996 - 36) \times 10^2 \times 2.0 = x \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore x = 0.0771[\text{mol}]$$

したがって、反応した銅の質量は

$$0.0771 \times 3 \times 108 = 24.9 \approx 25[\text{g}]$$

第4問【解答】

問1 ②

問2 ⑥

問3 d : ④ k : ①

問4 f : ⑧ n : ③

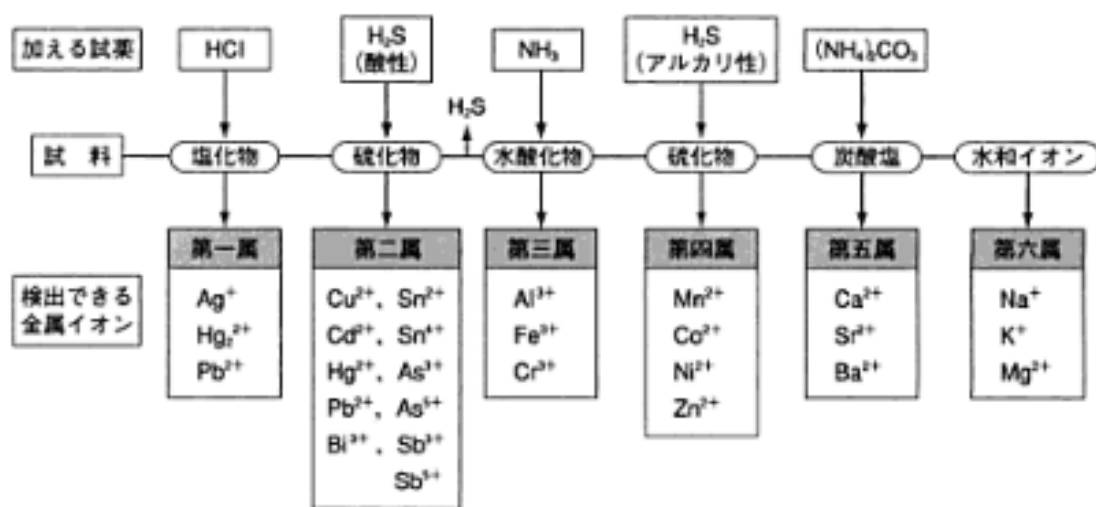
問5 ②, ⑧

第4問【解説】

問1&問2

■原則

・陽イオン系統分析



金属イオンの系統的分離

出典 <http://note.chiebukuro.yahoo.co.jp/detail/n227838>

まず、問題文中に与えられている元素がどのような金属で、どの試薬で沈殿するのかを覚える。今回はAg⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺の4種類である。

Ag⁺について、塩化銀は溶解度が小さく沈殿しやすいということを知っておく。

Cu²⁺, Zn²⁺について、それぞれの硫化物について考える。硫化銅は酸性条件下で、硫化物イオン濃度が小さい条件でも沈殿する。一方で、硫化亜鉛は溶解度が比較的大きいので、塩基性条件下にして、硫化物イオン濃度が大きくなると沈殿しない。

また、Al³⁺は塩化物や硫化物では沈殿しにくい。しかし、アンモニアを過剰にすると、水酸化物となり、白色沈殿を生じる。

問3&問4

■原則

・共通イオン効果

ある種のイオンを含む溶液に、それと同じイオン（共通イオン）を放出する物質を加えると、共通イオンの相手のイオンの濃度を減少させるように平衡が移動する。

・溶解度積よりもイオン濃度積が大きくなった時、沈殿が生成し始める。

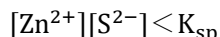
AgCl の飽和水溶液に塩化ナトリウムを加えると、共通イオン効果により、Cl の濃度を減少させるような平衡移動が生じる。したがって、 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$ から AgCl の沈殿が生成する。

酸性条件下では硫化水素は、



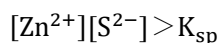
の平衡が $[\text{H}^+]$ を減少させようと平衡が左に移動するため $[\text{S}^{2-}]$ も減少する。

よって、溶解度積の比較的大きい硫化亜鉛は

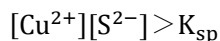


となり、沈殿は生成しない。

また、塩基性条件下では上の反応式の平衡が右に移動するため、 $[\text{S}^{2-}]$ が増加し、硫化亜鉛は



となり、沈殿が生成する。一方で、溶解度積の小さい硫化銅は酸性条件下でも、



となり、沈殿が生成する。

問 5

■原則

- ・溶解度積…①に利用

イオン濃度は、その物質の濃度の、1分子に含まれる原子の数の累乗に比例する。

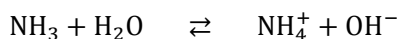
- ・沈殿の生成…②⑥⑧に利用

イオンの濃度の積が溶解度積をこえたとき、沈殿が生成する。

☆溶解度積とは

溶解度積とは、2つのイオンからなる沈殿が生じる瞬間における各イオンの積である。この値は K_{sp} とあらわされ、温度のみに依存して決定される。

- ・平衡移動…③に利用



の平衡がルシャトリエの原理より左に傾くので、塩基性が弱まる。

- ・共通イオン効果…④⑤に利用

ある種のイオンを含む溶液に、それと同じイオン（共通イオン）を放出する物質を加えると、共通イオンの相手のイオンの濃度を減少させるように平衡が移動する。

・錯イオン…⑦に利用

銀は様々な分子と錯イオンを形成する。直線型の錯イオンを形成する。

(例) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ジアンミン銀 (I) イオン

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$ ジシアノ銀 (I) 酸イオン

① 正しい。

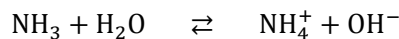
$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (14 \times 10^{-5})^2 = 1.96 \times 10^{-10} \cong 2.0 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$

② 誤り。

硫化銀は溶解度積が小さいため、酸性条件下でも沈殿する。

③ 正しい。

塩化アンモニウムをアンモニア水に加えると、塩であるため完全に電離する。すると、アンモニウムイオンが放出され、



の平衡が左に傾くので、塩基性が弱まる。

④ 正しい。

共通イオン効果により、塩化銀の沈殿が生じる。

⑤ 正しい。

共通イオン効果により、塩化ナトリウムが析出する。

⑥ 正しい。

希硫酸を加えると、 SO_4^{2-} が増加するので、平衡が傾き沈殿が生成する。

⑦ 正しい。

銀はアンモニアと錯体 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ を作り、溶けるので沈殿は溶解する。

⑧ 誤り。

溶解度積の大きい塩ほど、沈殿しにくい。

第5問【解答】

問1 ③

問2 ③

問3 ⑥

問4 ②, ③, ⑤

第5問【解説】

問1

■原則

・けん化

油脂と水酸化ナトリウム（水酸化カリウムなどでも可）は1:3で反応する。

トリエステルである油脂は水酸化ナトリウムと1:3の比で反応して加水分解される。油脂の分子量をxとおくと

$$1:3 = \frac{6.42}{x} : \left(\frac{1.00 \times 22.5}{1000} \right)$$
$$\therefore x=856$$

問2

■原則

・油脂に水素付加

油脂+n 水素

nは油脂内の不飽和結合の数に対応する。

まずは、油脂中の不飽和度を求める。

次に、分かっている脂肪酸の分子量を求めていき、最後に、油脂の分子量から求める脂肪酸以外の脂肪酸の分子量を引き算する。

その際、グリセリンや水分子の存在に注意して計算を行う。

油脂A内の不飽和結合の数を求めると、

$$1:n = \frac{3.21}{856} : \frac{252}{22400}$$
$$\therefore n=3$$

また、酸化開裂反応によりDは $C_2H_{13}-CH=CH-CH_2COOH$ と分かる。Dに不飽和結合が1つあり、三重結合が油脂A中には存在しないということから、Cに2つ不飽和結合があると分かる。

Bの元素分析より、 $C:H:O=18:36:2$ であり、飽和脂肪酸であるので、Bは $C_{17}H_{35}COOH$ である。Aの炭素数から、FはCに水素が完全に付加されたものであると考えられる。

Aの分子量：856

Bの分子量：284

Dの分子量：254

で、Aを加水分解するとグリセリン（式量92）とB, C, Dが生成する。ここで注意するの

は、けん化により水分子 3 つ分がグリセリンと脂肪酸についている。
よって、C の分子量は

$$856 + 18 \times 3 - 284 - 254 = 280$$

であり、示成式は $C_{17}H_{35}COOH$ と分かる。

C と水素は 1 : 2 で反応するので付加する水素の体積を $x[\text{ml}]$ とおくと

$$1 : 2 = \frac{4.20}{280} : \frac{x \times 10^{-3}}{22.4}$$
$$\therefore x = 672[\text{ml}]$$

問 3

■原則

- ・ 油脂と水酸化ナトリウムは 1 : 3 で反応する。

☆油脂

油脂はグリセリンと 3 つの脂肪酸がエステル結合を形成して構成されている。そのため、
油脂 1 分子を加水分解するには、3 分子の水酸化ナトリウムが必要となる。

反応式の係数比を考えて、比例式をたてるとよい。

油脂 E の分子量は、油脂 A に水素が 3 つ分ついたものである。856 + 2.0 × 3 = 862 である。したがって、求める水酸化ナトリウムの体積 $x[\text{ml}]$ は

$$1 : 3 = \frac{4.31}{862} : \frac{1.00 \times x}{1000}$$
$$\therefore x = 15.0[\text{ml}]$$

問 4

■原則

- ・ 脂肪酸の融点は飽和・不飽和が関係する。

☆脂肪酸の融点

飽和 or 不飽和…①④に利用

飽和脂肪酸の方が不飽和脂肪酸よりも、融点が高い。不飽和脂肪酸だと、シス、トランスの構造が出来てしまい、分子同士がきれいに並ぶことが出来なくなってしまう。そのため、分子間力が小さくなってしまい、不飽和脂肪酸の方が融点は下がる。

分子量…②③に利用

飽和脂肪酸どうし、不飽和脂肪酸どうしの場合、分子量が大きい方が分子間力は大きくなるため、融点が高い。

・けん化…⑤に利用

油脂 + 3NaOH

という反応がけん化ではおこるので、油脂の物質量が少なければ少ないほど、けん化に必要な水酸化ナトリウムの物質量は少なくなる。

① 正しい。

B(C₁₇H₃₅COOH)、F(C₁₅H₃₅COOH)はどちらも飽和脂肪酸であるが、分子量が B の方が大きいいため B の方が融点が高い。

② 誤り。

C(C₁₇H₃₁COOH)は不飽和脂肪酸なので飽和脂肪酸である B(C₁₇H₃₅COOH)よりも融点が高い。

③ 正しい。

D(C₁₅H₂₉COOH)は不飽和脂肪酸なので飽和脂肪酸である F(C₁₅H₃₅COOH)よりも融点が高い。

④ 正しい。

油脂 A には不飽和結合があり、また油脂 E は水素が付加しているため分子量が大きく分子間力が大きいので油脂 E の方が融点が高い。

⑤ 誤り。

油脂 A の方が油脂 E よりも分子量が小さい。そのため、同じ質量なら A の方が物質量は多くなり、けん化に必要な水酸化ナトリウムの量は多くなる。