

## 1.

- (1) (ア) ハーバー (・ボッシュ) (イ)  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (ウ)  $\text{Al}(\text{OH})_3$   
 (2) (エ)  $4.0 \times 10^{-5}$  (オ)  $2.0 \times 10^{-5}$   
 (3) (カ) 4 (キ) 3 (ク) 1.2  
 (4) (ケ) 0.36 (コ) 2.4 (サ) 表面積

## 〔解答のポイント〕

(エ) 硝酸アンモニウムの濃度を  $C$  [mol/L], 水のイオン積を  $K_w$  [(mol/L)<sup>2</sup>] とおくと,

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(Ch)^2}{C(1-h)} \doteq Ch^2$$

硝酸アンモニウムの式量が 80 であるから,  $C = \frac{60}{80} \times \frac{1.0}{3.0} = 0.25$  mol/L であり,

25°C であるから,  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$  (mol/L)<sup>2</sup> を用いて,

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-5}} = 0.25h^2$$

これを解いて,  $h = 4.0 \times 10^{-5}$

(オ)  $\text{NH}_4^+$  の加水分解において,  $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]$  なので,

$$\frac{K_w}{K_b} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C}$$

となり,  $C = \frac{240}{80} \times \frac{1.0}{3.0} = 1.0$  mol/L であるから,

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.5 \times 10^{-5}} = [\text{H}^+]^2$$

これを解いて,  $[\text{H}^+] = 4.0 \times 10^{-5}$  [mol/L]

(ク) (キ) より 1 mol の  $\text{NH}_3$  が 3 mol の電子を放出するので, 電気量と電子の物質量の関係から,

$$\frac{3.5 \times 10^5}{9.65 \times 10^4} \times \frac{1}{3} = 1.20 \dots \doteq 1.2 \text{ [mol]}$$

(ケ) 反応速度を濃度のかわりに圧力を用いて計算すればよい。

$$v = \frac{\Delta P}{\Delta t} = - \frac{3.6 - 5.4}{5 - 0} = 0.36 \text{ [Pa/min]}$$

(コ) 問題文より, 反応速度定数を  $k$  [/min],  $\text{NH}_3$  の平均の分圧を  $P$  [Pa] とおくと,  $v = kP$  [Pa/min] である。求める 10 分における  $\text{NH}_3$  の平均の分圧を  $x$  [Pa] とおけば, 5~10 分間における平均の吸収速度は  $-\frac{x-3.6}{10-5}$  [Pa/min] であるから, 温度一定のため反応速度定数  $k$  の値が変化しないことを利用して,

$$\frac{0.36}{\frac{5.4 + 3.6}{2}} = \frac{\frac{3.6 - x}{5}}{\frac{3.6 + x}{2}}$$

これを解いて,  $x = 2.4$  [Pa]

## 2.

- (1) (ア) 5.1 (イ)  $6.1 \times 10^{-2}$  (ウ) 79 (78も可)  
 (2) (エ)  $2.2 \times 10^{-2}$  (オ)  $1.0 \times 10^5$   
 (3) (カ)  $2.7 \times 10^3$  (キ)  $3.5 \times 10^3$  (ク)  $8.9 \times 10^2$   
 (4) (ケ)  $1.0 \times 10^{-3}$  (コ)  $4.0 \times 10^{-3}$  (サ)  $2.4 \times 10^4$

## 〔解答のポイント〕

(ア) モル凝固点降下を  $K_f$  [ $\text{K} \cdot \text{kg/mol}$ ] とおくと,

$$5.53 - 5.02 = K_f \times 5.00 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{50.0}$$

これを解いて,  $K_f = 5.1$  [ $\text{K} \cdot \text{kg/mol}$ ]

(イ) 求める質量モル濃度を  $m$  [ $\text{mol/kg}$ ] とし, (ア) で求めた  $K_f$  を用いて凝固点降下の計算を行うと,

$$5.53 - 5.22 = 5.1 \times m$$

これを解いて,  $m = 6.07 \times 10^{-2} \doteq 6.1 \times 10^{-2}$  [ $\text{mol/kg}$ ]

(ウ) 会合度を  $\beta$  とおくと, 反応によって, 安息香酸は  $0.10(1 - \beta)$  [ $\text{mol/kg}$ ] となり,

会合体が  $0.10 \times \frac{1}{2} \beta$  [ $\text{mol/kg}$ ] 生成し, あわせて,  $0.10 \left(1 - \frac{1}{2} \beta\right)$  [ $\text{mol/kg}$ ] となる。

(イ) の結果から,

$$0.10 \left(1 - \frac{1}{2} \beta\right) = 6.07 \times 10^{-2}$$

これを解いて,  $\beta = 0.786 \dots \doteq 0.79$

(エ) 求めるスクロース濃度を  $C$  [ $\text{mol/L}$ ] とおくと, 浸透圧の計算式から,

$$5.54 \times 10^4 = C \times 8.31 \times 10^3 \times 300$$

これを解いて,  $C = 2.22 \dots \times 10^{-2} \doteq 2.2 \times 10^{-2}$  [ $\text{mol/L}$ ]

(オ) 1 mol のスクロースが加水分解すると, グルコースとフルクトースが 1 mol ずつ生成するから, 80% 反応した時の溶液中の溶質濃度は, スクロース  $0.20C$ , グルコースとフルクトースがそれぞれ  $0.80C$  の計  $1.80C$  [ $\text{mol/L}$ ]。ここで, 溶液の体積と温度が変わらないので, 浸透圧は溶質の物質質量に比例する。よって, 求める浸透圧を  $\Pi$  [ $\text{Pa}$ ] とおけば,

$$\frac{\Pi}{5.54 \times 10^4} = \frac{1.80C}{C}$$

これを解いて,  $\Pi = 9.97 \dots \times 10^4 \doteq 1.0 \times 10^5$  [ $\text{Pa}$ ]

(カ) C-H が 4 本  $\times 1$ , O=O が 1 本  $\times 2$  であるから,

$$415 \times 4 + 498 \times 2 = 2656 \doteq 2.7 \times 10^3$$
 [ $\text{kJ}$ ]

(キ) C=O が 2 本  $\times 1$ , O-H が 2 本  $\times 2$  であるから,

$$803 \times 2 + 463 \times 2 \times 2 = 3458 \doteq 3.5 \times 10^3$$
 [ $\text{kJ}$ ]

- (ク) 燃焼熱では生成する水は液体であるから、求める燃焼熱は (式1) - (式2) × 2 より、 $Q + 88$  [kJ]。ここで反応熱は (生成熱の結合エネルギーの総和) - (反応物の結合エネルギーの総和) で与えられるので、

$$Q = 3458 - 2656 = 802 \text{ [kJ]}$$

よって、求める燃焼熱は  $Q + 88 = 802 + 88 = 890 = 8.9 \times 10^2$  [kJ]

- (ケ) 問題文より、プロパンの分圧は  $2.75 \times 10^4 - 2.50 \times 10^4 = 2.5 \times 10^3$  [Pa] であるから、求める物質量を  $n$  [mol] とおくと、気体の状態方程式より、

$$2.5 \times 10^3 \times 1.00 = n \times 8.31 \times 10^3 \times 300$$

これを解いて、 $n = 1.00 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-3}$  [mol]

- (コ) 混合気体における分圧比 = モル比の関係から、酸素は  $1.0 \times 10^{-2}$  [mol] 存在する。よって、プロパンの燃焼反応  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  でプロパンは完全に燃焼するため、生成する水は反応の量的関係から  $1.0 \times 10^{-3} \times 4 = 4.0 \times 10^{-3}$  [mol] となる。

- (サ) 体積と温度が一定の条件であるから、反応の量的関係を分圧で計算できる。

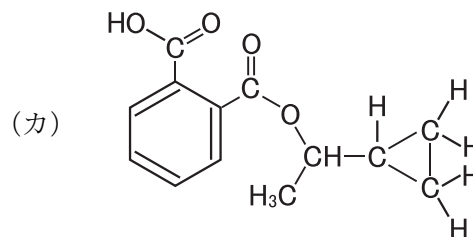
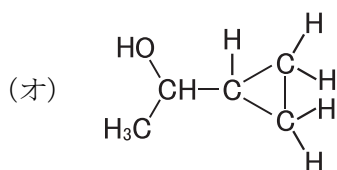
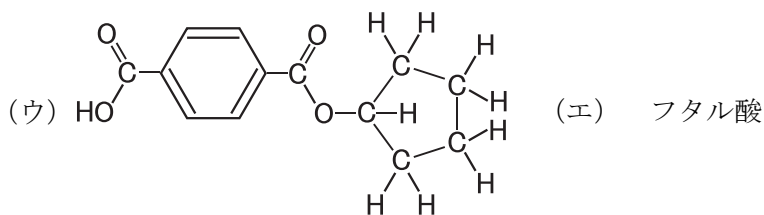
[Pa]	$\text{C}_3\text{H}_8$	+	$5\text{O}_2$	→	$3\text{CO}_2$	+	$4\text{H}_2\text{O}$
反応前	$2.5 \times 10^3$		$2.5 \times 10^4$		0		0
反応量	$-2.5 \times 10^3$		$-2.5 \times 10^3 \times 5$		$+2.5 \times 10^3 \times 3$		$+2.5 \times 10^3 \times 4$
反応後	0		$1.25 \times 10^4$		$7.5 \times 10^3$		$1.0 \times 10^4$

ここで、 $\text{H}_2\text{O}$  の分圧は  $27^\circ\text{C}$  における蒸気圧を超えているので、 $\text{H}_2\text{O}$  は気液平衡で分圧は蒸気圧  $3.50 \times 10^3$  [Pa]。よって、全圧は、

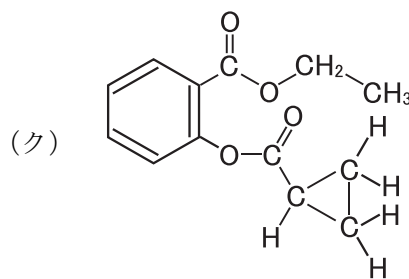
$$1.25 \times 10^4 + 7.5 \times 10^3 + 3.50 \times 10^3 = 2.35 \times 10^4 \approx 2.4 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

3.

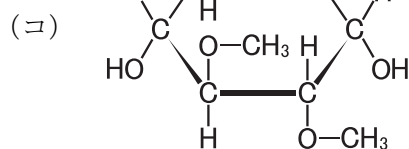
- (1) (ア) テレフタル酸 (イ)  $C_5H_{10}O$



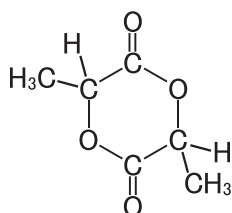
- (キ) サリチル酸



- (2) (ケ) 1134



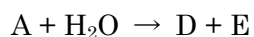
- (3) (サ)



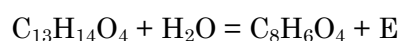
- (シ) 生分解性

〔解答のポイント〕

(イ) A は  $NaHCO_3$  と反応するため、D (テレフタル酸  $C_8H_6O_4$ ) の一方のカルボキシ基のみエステルになっていると判別できる。よって、A の加水分解の反応式は

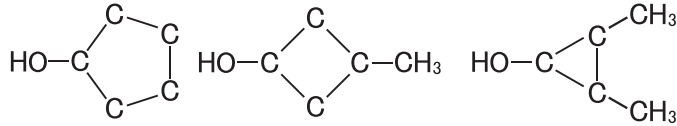


A の分子式は組成分析から  $C_{13}H_{14}O_4$  であるから、化学反応における原子数保存の関係から、

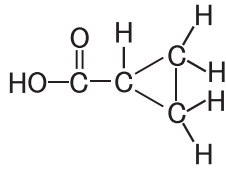


これを解いて、E の分子式は  $C_5H_{10}O$  となる。

- (ウ) 環状構造をもち、不斉炭素原子を持たない第二級アルコールである E の候補は以下の 3 種類であり、うち、分子内脱水で対称面を有するシクロアルケンになるものは五員環のシクロペンタノールのみである。



- (オ) 先に C の加水分解生成物を考える。問題文より H はサリチル酸、J はエタノールであるから、I の分子式は (イ) と同様に考えて  $C_4H_6O_2$  となる。I は環状構造を持ち、かつ、G のヨードホルム反応で I の塩が得られることからカルボン酸であり、条件を満たすものはシクロプロパンカルボン酸 (下図) のみである。



ヨードホルム反応は、末端のメチル基が  $-ONa$  に変化する反応であるので、I のカルボキシ基中の  $-OH$  を  $-CH_3$  に変えたものが G となる。

- (ク) (オ) を考える過程で H, I, J すべて決まるので、これをエステルにすれば C となる。
- (ケ) 鎖状デキストリンでは(グルコース分子数 - 1)分子の水が抜け、環状になる時にさらに 1 分子抜けるのでグルコースと同数の水分子が抜ける。よって、分子量は  

$$180 \times 7 - 18 \times 7 = 1134$$
- (コ) メチル化後加水分解するため。グリコシド結合で使われているグルコースの 1, 4 位のヒドロキシ基はメチル化されず、2, 3, 6 位のヒドロキシ基がメチル化されたものが得られる。