

平成 31 年度入学者選抜試験問題（後期日程）

化学基礎・化学〔解答例〕

問題 1〔解答例〕

問 1 前半（陽極） $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

前半（陰極） $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

後半（陽極） $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

後半（陰極） $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

問 2 電流が 200mA であるため、析出に使用された電気量は $0.2a[\text{C}]$ となる。析出した Cu の物質量は、2 電子反応であるため $0.2a/(9.65 \times 10^4)/2 = 127 \times 10^{-3}/63.5$ となる。

つまり、 $a = 127 \times 10^{-3} / 63.5 \times 2 \times 9.65 \times 10^4 / 0.2 = 1930$ 秒

問 3 3.6 時間後で流れる総電気量は $3.6 \times 3600 \times 0.2 = 2592[\text{C}]$ なので、物質量で表すと $2592/96500 = 2.686 \times 10^{-2} [\text{mol}]$ となる。この値を用いて陽極と陰極両方の気体生成量が計算できる。

（陽極）前半後半とも同じく O_2 が生成するので、総 O_2 生成量 $= 2.686 \times 10^{-2} / 4 \times 22.4 = 0.1504[\text{L}]$ ①

（陰極）Cu 析出 $\rightarrow \text{H}_2$ 発生。CuSO₄aq の初期濃度 $C_0[\text{mol/L}]$ より、総 Cu 生成量は $0.05C_0[\text{mol}]$ 、Cu 生成に必要な電子の量は $0.1C_0[\text{mol}]$ 。残りの電子の量が H_2 生成に使用されるため次式が成り立つ。

H_2 総生成量 $= (2.686 \times 10^{-2} - 0.1C_0) / 2 \times 22.4 = 0.3008 - 1.12C_0[\text{L}]$ ②

気体の総体積は 0.339L なので、①+② $= 0.4512 - 1.12C_0 = 0.339$ つまり初期濃度は 0.10mol/L

問題 2〔解答例〕

問 1 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$

問 2 エチレン、エタンの生成熱を用いた熱化学方程式は、

$2\text{C}(\text{固}) + 2\text{H}_2(\text{気}) = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{気}) - 52 \text{ kJ} \quad \dots (1)$

$2\text{C}(\text{固}) + 3\text{H}_2(\text{気}) = \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{気}) + 84 \text{ kJ} \quad \dots (2)$

(2)-(1) より $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{気}) + \text{H}_2(\text{気}) = \text{CH}_3\text{CH}_3(\text{気}) + 136 \text{ kJ}$

容器 A 中の水素は $(10 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ 、容器 B 中のエチレンは $(5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ だから、エチレンはすべて反応する。この時に発生する熱量は $136 \times (5 \times 10^5) / (8.31 \times 10^3 \times 298) = 27.45 \text{ kJ}$ 答: 27kJ

問 3 操作①後、 $(5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ のエタンと、 $(5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ の水素が存在する。

エタンと水素の燃焼の反応式は $2\text{CH}_3\text{CH}_3 + 7\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ である。

完全燃焼させると、エタンは $(7/2) \times (5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ の O_2 を消費し、 $(4/2) \times (5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ の CO_2 を放出する。また、水素は $(1/2) \times (5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ の O_2 を消費する。

容器 C 中の酸素は $(40 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ 存在していたので、残存する O_2 の物質量は $(40 \times 10^5)/RT - (7/2) \times (5 \times 10^5)/RT - (1/2) \times (5 \times 10^5)/RT = (20 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ となる。

容器全体は 55 L なので、容器内の圧力は $((20 \times 10^5)/RT + (4/2) \times (5 \times 10^5)/RT) \times RT / 55 = (30/55) \times 10^5 = 0.545 \times 10^4$ 答: $5.5 \times 10^4 \text{ Pa}$

「この他にも、分圧を用いた解答など、理論的に正しく導出された解答は全て正答とする」

問 4 水、二酸化炭素の生成熱を用いた熱化学方程式は、

$\text{H}_2(\text{気}) + 1/2\text{O}_2(\text{気}) = \text{H}_2\text{O}(\text{液}) + 286 \text{ kJ} \quad \dots (3)$

$\text{C}(\text{固}) + \text{O}_2(\text{気}) = \text{CO}_2(\text{気}) + 394 \text{ kJ}$ である。 $\dots (4)$

(4) $\times 2$ + (3) $\times 3$ - (2) より、エタンの燃焼における熱化学方程式は

$\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{気}) + 7/2 \text{ O}_2(\text{気}) = 2\text{CO}_2(\text{気}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{液}) + 1562 \text{ kJ}$ となる。

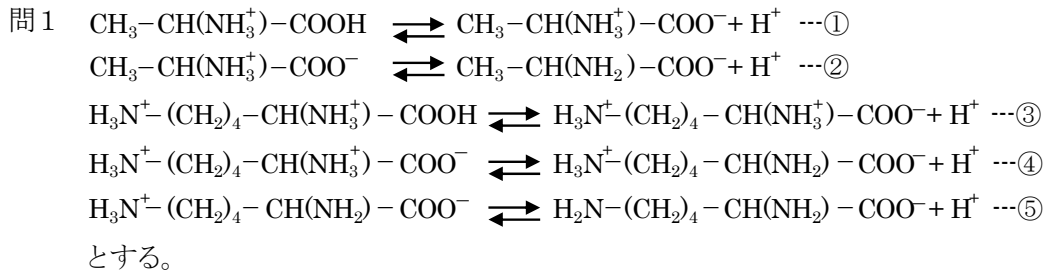
エタンは $(5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ 反応するので、 $1562 [\text{kJ/mol}] \times (5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ の発熱

水素は $(5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ 反応するので、 $286 [\text{kJ/mol}] \times (5 \times 10^5)/RT [\text{mol}]$ の発熱

これを併せて、 $(1848 \times 5 \times 10^5) / (8.31 \times 10^3 \times 298) = 373.1 \text{ kJ}$ 答: 373kJ

「①で生じた熱量 (27.45KJ) を加えた総合熱量である 401kJ も正答とする」

問題3 [解答例]



アラニンの等電点を考える。 $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-]$ が等しくなる
 ときなので、

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COOH}]} \times \frac{[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-]}$$

$$[\text{H}^+]^2 = 1.00 \times 10^{-12.06}$$

$$pH = -\log_{10} 10^{-6.03} = 6.03$$

リシンの等電点を考える。電荷が0となる双性イオン $(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-$ が関係する

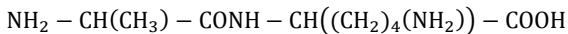
平衡④と⑤を考えれば良い。 $[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-]$ と $[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-]$ が
 等しくなるときなので、

$$K_4 \times K_5 = \frac{[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-][\text{H}^+]}{[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+\text{-CH}(\text{NH}_3^+)\text{-COO}^-]} \times \frac{[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-][\text{H}^+]}{[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COO}^-]}$$

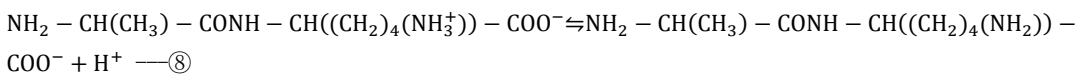
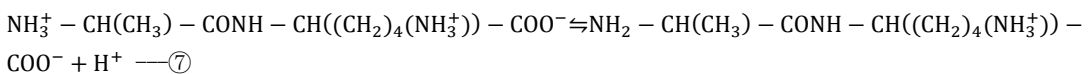
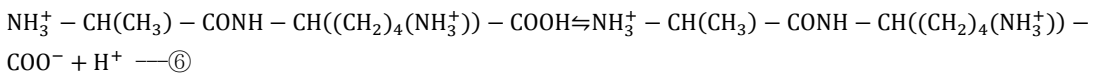
$$[\text{H}^+]^2 = 1.00 \times 10^{-19.56}$$

$$pH = -\log_{10} 10^{-9.78} = 9.78$$

問2 Ala-Lys の構造式は以下のようになる。



より酸性の条件下からより塩基性の条件下への平衡状態を書き並べると、



これらの平衡の電離定数はそれぞれ、 $K_6 = K_3 = 1.00 \times 10^{-2.16}$ 、 $K_7 = K_2 = 1.00 \times$

$10^{-9.70}$ 、 $K_8 = K_5 = 1.00 \times 10^{-10.5}$ となる。電荷が0になる双性イオンは $\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) -$

$\text{CONH} - \text{CH}((\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3^+)) - \text{COO}^-$ であるから、等電点は⑦と⑧において

$$[\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH} - \text{CH}((\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3^+)) - \text{COO}^-]$$

$$= [\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH} - \text{CH}((\text{CH}_2)_4(\text{NH}_2)) - \text{COO}^-]$$

となる。

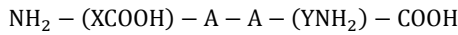
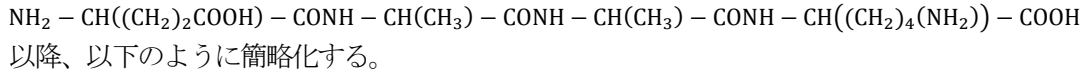
$K_7 \times K_8$

$$= \frac{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH} - \text{CH}((\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3^+)) - \text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH} - \text{CH}((\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3^+)) - \text{COO}^-]} \\ \times \frac{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH} - \text{CH}((\text{CH}_2)_4(\text{NH}_2)) - \text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CONH} - \text{CH}((\text{CH}_2)_4(\text{NH}_3^+)) - \text{COO}^-]}$$

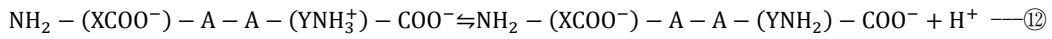
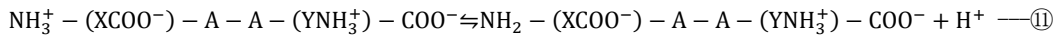
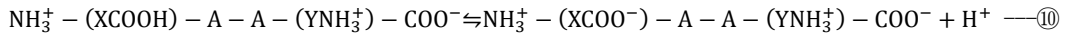
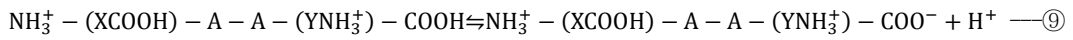
$$[\text{H}^+]^2 = 1.00 \times 10^{-20.2}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} 10^{-10.1} = 10.1$$

問3 Glu-Ala-Ala-Lys の構造式は以下のようになる。



このテトラペプチドの電離は pH がより低い状態から高い状態において、以下のようになる。



これらの平衡の電離定数はそれぞれ、 $K_9 = K_3 = 1.00 \times 10^{-2.16}$ 、 $K_{10} = K_R = 1.00 \times$

$10^{-4.07}$ 、 $K_{11} = K_{\text{NH}_2} = 1.00 \times 10^{-9.50}$ 、 $K_{12} = K_5 = 1.00 \times 10^{-10.50}$ となる。

pH=10.0 において、

$$\frac{[\text{NH}_3^+ - (\text{XCOOH}) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-]}{[\text{NH}_3^+ - (\text{XCOOH}) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COOH}]} = \frac{K_9}{10^{-10.0}} = 10^{7.84}$$

$$\frac{[\text{NH}_3^+ - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-]}{[\text{NH}_3^+ - (\text{XCOOH}) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-]} = \frac{K_{10}}{10^{-10.0}} = 10^{5.93}$$

$$\frac{[\text{NH}_2 - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-]}{[\text{NH}_3^+ - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-]} = \frac{K_{11}}{10^{-10.0}} = 10^{0.5} = 3.16$$

$$\frac{[\text{NH}_2 - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_2) - \text{COO}^-]}{[\text{NH}_2 - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-]} = \frac{K_{12}}{10^{-10.0}} = 10^{-0.5} = \frac{1}{3.16}$$

$$\begin{aligned} &[\text{NH}_3^+ - (\text{XCOOH}) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COOH}] : [\text{NH}_3^+ - (\text{XCOOH}) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-] \\ &: [\text{NH}_3^+ - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-] \\ &: [\text{NH}_2 - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-] \\ &: [\text{NH}_2 - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_2) - \text{COO}^-] = 10^{-13.77} : 10^{-5.93} : 1 : 3.16 : 1 \end{aligned}$$

前の二種は無視して良いので、

$$\begin{aligned} &[\text{NH}_3^+ - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-] : [\text{NH}_2 - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_3^+) - \text{COO}^-] \\ &: [\text{NH}_2 - (\text{XCOO}^-) - \text{A} - \text{A} - (\text{YNH}_2) - \text{COO}^-] = 1 : 3.16 : 1 \end{aligned}$$