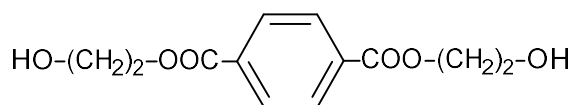


後期化学問題 解答例

問題 1

問 1



問 2 (d) (重合反応で生成するエチレングリコールが反応系から除去されることにより反応は促進される。従って、エチレングリコールの沸点より高く、化合物 X の沸点より低い温度が反応に適切である)

問 3 16 mol/kg

問 4 HO-CH₂-COOH

問 5 pH 7.4 ではシュウ酸カルシウムの溶解度積 $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $[\text{Ca}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であるから、沈殿が形成しない $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ の上限は $1.42 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 。
 $S = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ であるが、pH7.4 でも pH5.0 でも $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ の濃度は非常に小さいので、無視して良い。 $[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]/[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 5.4 \times 10^{-5} (K_{a2})$ なので沈殿が生成しない $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ の上限の値を代入すると

pH 7.4 では $(4.0 \times 10^{-8}) \times (1.42 \times 10^{-6}) = (5.4 \times 10^{-5}) [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ となり、 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ も $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ と比べて非常に小さいので無視して良い。考慮するのは $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ だけになり、 $S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.42 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 有効数字 2 桁をとって $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

pH 5.0 では $(10^{-5}) \times (1.42 \times 10^{-6}) = (5.4 \times 10^{-5}) [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$
 $S = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (10^{-5}) \times (1.42 \times 10^{-6}) / (5.4 \times 10^{-5}) + (1.42 \times 10^{-6}) = (1/5.4 + 1) \times (1.42 \times 10^{-6}) = 1.68 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 有効数字 2 桁をとって $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

問 6 加える塩化カルシウム水溶液の量を M mL とする。シュウ酸溶液の濃度 $S = 6.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ pH 7.4 では、ほぼ $S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ である。

$$(6.0 \times 10^{-6}/1+M)(1.19 \times 10^{-3} M/1+M) = 1.7 \times 10^{-9}$$

$$M^2 - 2.2 M + 1 = 0$$

$$M = \{2.2 \pm \sqrt{(-2.2)^2 - 4}\} / 2 = (2.2 \pm \sqrt{0.84}) / 2 = 1.1 \pm \sqrt{0.21}$$

$$\sqrt{0.21} = 1/10 \times (\sqrt{3} \times \sqrt{7}) = 1/10 \times (1.73 \times 2.65) = 0.46$$

沈殿が出来始める時の M は $1.1 - 0.46 (0.64 \text{ mL})$ を超えた時、再び消える時の M は $1.1 + 0.46 = 1.56 \rightarrow 1.6 \text{ mL}$ となる。

問題 2



問 2 操作④から、Y の完全燃焼で生じた H_2O を A で吸収、 CO_2 を過剰の水酸化バリウムで BaCO_3 (分子量=197) として沈殿させたことが分かる。題意から Y 中に含まれる C と H の質量は、

$$\text{C} : 106.38 \times \frac{12}{197} = 6.48 \text{ g} \quad \text{H} : 4.86 \times \frac{2}{18} = 0.54 \text{ g}$$

$$\text{これより原子比は、} \text{C} : \text{H} = \frac{6.48}{12} : \frac{0.54}{1} = 1 : 1$$

Y の分子量 M は、空気の平均分子量 $28.0 \times \frac{4}{5} + 32.0 \times \frac{1}{5} = 28.8$ を用いて、

$$M = 28.8 \times 2.7 = 77.7 \approx 78$$

すなわち、 $(\text{C}_1\text{H}_1)_n = 78$ ($13n = 78$) から、 $n = 6 \therefore \text{C}_6\text{H}_6$ (ベンゼン)

問 3 ベンゼンの沸点は、図の蒸気圧が 1 atm の時を読み 80 °C と分かる。即ち、①の状態ではベンゼンは気体として存在し、3 成分の混合ガスとなっている。混合ガスの各ガス成分の物質量は、

$$n_{\text{Ar}} = \frac{5.20}{40.0} = 0.13 \text{ (mol)} \quad n_{\text{O}_2} = \frac{22.4}{32.0} = 0.70 \text{ (mol)} \quad n_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{7.02}{78.0} = 0.09 \text{ (mol)}$$

これよりベンゼンの分圧は、

$$p_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1 \times \frac{0.09}{0.13 + 0.70 + 0.09} = 0.097 \approx 0.10 \text{ (atm)}$$

即ち、この圧力が蒸気圧曲線と交わる温度で液化が始まるので、その温度を読み取りおおよそ 20 °C 以下で液化することが分かる。

問 4 10 °C におけるベンゼンの蒸気圧は、図より 0.06 atm と読み取れる。この時のベンゼンの気相の物質量 x とすると、問 3 と同様に、

$$\frac{p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{P} = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_6}}{n_{\text{total}}} \therefore \frac{0.06}{1} = \frac{x}{0.13 + 0.70 + x} \rightarrow x = \frac{0.06 \times 0.83}{1 - 0.06} = 0.0529 \approx 0.053 \text{ (mol)}$$

ゆえに、液化したベンゼンは、

$$\frac{0.09 - 0.053}{0.09} \times 100 = 41.11 = 41.1 \text{ (\%)}$$

問 5 反応ガス成分は、不活性ガスのアルゴン(0.13 mol)と過剰(未反応)の酸素である。ベンゼンの燃焼反応は、 $2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ なので、ベンゼン 7.02g (0.09 mol) を完全燃焼させるための酸素を y (mol) とすると、

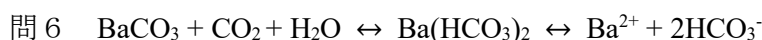
$$y = 0.09 \times \frac{15}{2} = 0.675 \text{ (mol)}$$

従って、過剰の酸素は、 $0.70 - 0.675 = 0.025$ (mol)

則ち、全未反応ガス成分の物質量は、 $0.13 + 0.025 = 0.155$ (mol)

標準状態(0 °C, 1 atm)で占める体積は、

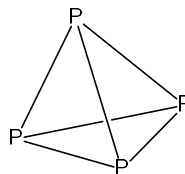
$$0.155 \text{ (mol)} \times 22.4 \text{ (L/mol)} = 3.472 = 3.47 \text{ (L)}$$



生成した白色沈殿物 (BaCO_3) が再溶解し、無色透明になる。

問題 3

問 1 名称：黄リン（白リンも可） 構造：



問 2 P_4O_{10}

問 3 $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$

問 4 2段階目の電離定数は1回目の電離定数に比べてかなり小さいので、2段階目の解離は無視できるとして良い。

	H_3PO_4	\rightleftharpoons	H^+	$+$	$H_2PO_4^-$
電離前	0.09		0		0
電離平衡	$0.09(1-\alpha)$		0.09α		0.09α

$$K_{a1} = [H^+][H_2PO_4^-]/[H_3PO_4] = 0.09\alpha^2/(1-\alpha) = 1.5 \times 10^{-2}$$

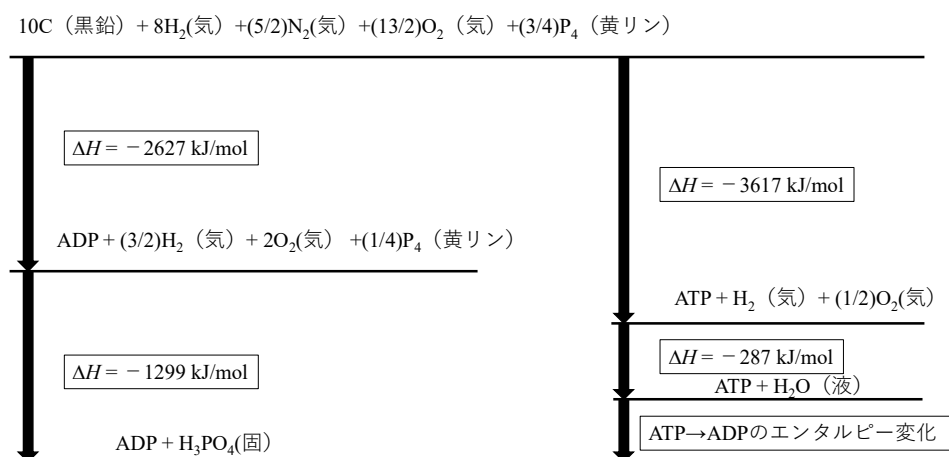
この場合、 α は1より十分小さくはないので、近似せずにこの二次方程式を解くことになる。

$$6\alpha^2 + \alpha - 1 = 0 \quad \text{より} \quad \alpha = 1/3$$

$$[H^+] = 0.09 \times 1/3 = 0.03 \text{ mol/L} \quad \text{よって、} \text{pHは } -\log(0.03) = 2 - \log 3 = \underline{1.52}$$

問 5 ヌクレオチド

問 6 下のエネルギー図より、 $\Delta H = -22 \text{ kJ/mol}$ 。放出するエネルギーは 22 kJ



問 7 不飽和結合の数を n 個とすると、分子式は $C_{44}H_{(88-2n)}O_8PN$ となるため、分子量は $789-2n$ で表される。ヨウ素価は 65 なので、 $100/(789-2n) \times n \times 254 = 65$ より $n=2$ となる。よって組み合わせは、次の2組。

- ・ステアリン酸（二重結合 0）とリノール酸（二重結合 2）
- ・オレイン酸（二重結合 1）とオレイン酸（二重結合 1）