

化 学

【第6問】

I 次の A, B 二つの化合物は同じ C_2H_6O の化学式をもつ。以下の問いに答えよ。

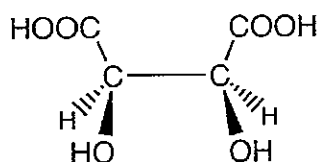


- (1) A, B それぞれの化合物の名前を答えよ。
- (2) A の沸点は $78.3^{\circ}C$ であるのに対し, B の沸点は $-24.8^{\circ}C$ である。沸点が大きく異なる理由を 50 字程度で説明せよ。
- (3) A をクロロクロム酸ピリジニウムなどの弱い酸化剤と過マンガン酸などの強い酸化剤を用いて酸化すると, それぞれどんな化合物が得られるか。分子式と化合物名を答えよ。

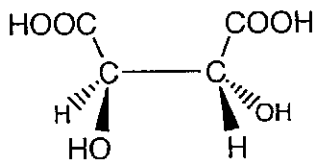
II 次の立体化学についての問いに答えよ。

- (1) メソ体とラセミ体は, ともに光学活性を示さない。その理由を両者の相違点がわかるように 100 字程度で説明せよ。
- (2) 酒石酸には次の 3 つの異性体 A, B, C がある。黒太線で示された結合は紙面から手前に, 破線は奥へ向いている。3 つの異性体がどんな量比のときにメソ体, ラセミ体になるか答えよ。

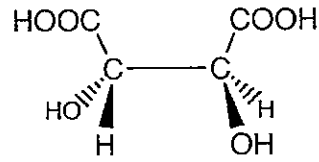
A.



B.



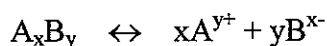
C.



Ⅲ 次頁の表にはいくつかの難溶性塩の溶解度積定数 (K_{sp}) を示す。次の問いに答えよ。ただし、問題を解く際には、イオン活量は近似的にモル濃度で表すことができるとする。M はモル濃度 mol/l を表す。必要であれば以下の値を参考にせよ。

$$2^5 = 32, 3^5 = 243, 4^5 = 1024, 5^5 = 3125, 6^5 = 7776, 7^5 = 16807, 8^5 = 32768, 9^5 = 59049$$

- (1) 以下の式のように解離する塩 A_xB_y の K_{sp} を表す式をモル濃度を用いて示せ。ただし、ここで例えば A^{y+} のモル濃度は $[A^{y+}]$ と表すこととする。



- (2) 表中の AgCl 以外の難溶性塩を、水に対するモル溶解度が大きい順に左から並べて書け。また、AgCl のモル溶解度に一番近いモル溶解度を持つ塩はどれか示せ。ただし、解離したイオンの水和や加水分解は無視することとする。考え方もわかるように記述せよ。

- (3) 以下の (3-1) から (3-3) の溶液に対する Ag_2CrO_4 のモル溶解度を有効数字 1 桁で求めよ。クロム酸イオンの加水分解のような効果は無視してよい。また、計算の際に、 Ag_2CrO_4 のモル溶解度は 0.01 M よりも十分に小さいという近似を用いてよい。

(3-1) 水

(3-2) 0.010 M K_2CrO_4

(3-3) 0.010 M $AgNO_3$

- (4) $AgCl$ の 0.005 M の $AgNO_3$ 溶液への溶解度は、水に溶かしたときの溶解度に比べ低くなる。この効果の名称を答えよ。
- (5) 0.1 M の $AgNO_3$ 溶液に $AgCl$ を溶解させたところ、(4) とは逆に $AgCl$ は水に溶かしたときよりもよく溶けた。この理由を 40 字程度で答えよ。

表：難溶性塩の溶解度積定数 (K_{sp}) (18~25°C)

化学式	K_{sp}
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	5.4×10^{-13}
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}
Ba ₃ (PO ₄) ₂	3.4×10^{-23}

Lange's Handbook of Chemistry 第15版より

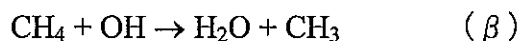
化 学

【第7問】

I ある実験室に次の薬品と装置が備わっている。この実験室において水試料中のカルシウムイオン濃度を定量する。その分析法を2つ考え、それぞれ100から200字で説明せよ。水試料中の他のイオンの影響は無視できるとしてよい。

0.01 mol/l EDTA 標準液, EBT 指示薬, 緩衝溶液 (pH = 10), ビュレット, ビーカー, シュウ酸溶液, 磁性ルツボ, 天秤, バーナー, デシケーター

II A, B の2種類の気体分子同士が反応し C, D の異なった種類の気体分子が生成する。分子種 A, B, C, D の 1 cm^3 の体積あたりに含まれる分子の数を数密度と呼び $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ と記述する。1秒あたり、また 1 cm^3 当たりで A と B の分子が反応する速度は良い近似で $k[A][B]$ と表すことができることが実験的に示されている。k は反応速度定数と呼ばれている。このような反応の具体例には以下の2式がある。



- (1) 分子 A と B が反応する反応速度定数 k の単位を求めよ。また、 k はしばしばアレニウスの因子 $\exp(-E/RT)$ に比例するという温度依存性を持つ。ここで、 R は気体定数、 E はエネルギーの次元を持つ一定値、 T は絶対温度である。この温度依存性が生じる理由を分子運動論に基づき200字以内で説明せよ。
- (2) 分子 A が、A と B との反応だけで失われるとする。また A, B の分子を含まない分子間の反応により分子 A が一定速度 $P \text{ [cm}^{-3} \text{ s}^{-1}]$ で生成されるとする。この状態での $[A]$ の時間変化 $d[A]/dt$ を P , k , $[A]$, $[B]$ を用いて表せ。また、 $[A]$ が時間によらない場合の $[A]$ を表す式を示せ。
- (3) 上記の微分方程式を解き、 $[A]$ を P , k , $[B]$, $[A]_0$ を含む形で表せ。ただし、 $[A]_0$ は時刻 $t = 0$ での $[A]$ の値であり、 $[B]$ は時間によらず一定であるとせよ。また、時間が十分経過して $[A]$ の値が一定になった。この時の $[A]$ の値である $[A]_L$ を求めよ。

- (4) (2) で述べた反応の進行の結果, 時刻 t における $[A]$ と $[A]_L$ の差 $[A] - [A]_L$ は時刻 $t = 0$ での値に比べ, 時間の経過と共に小さくなる. $[A] - [A]_L$ が $[A]_0 - [A]_L$ の $1/e$ (e は自然対数の底) になる時間を k と $[B]$ を用いて表せ.
- (5) 大気中に放出される CO , CH_4 はそれぞれ (α) と (β) の反応で失われる. また, 地球表層から大気への CO の年間の放出量は CH_4 の年間の放出量に比べ 12 倍多い. 一方, 定常状態での地球大気平均の CH_4 の数密度は CO の数密度に比べ 25 倍高い. このことを用いて CO と OH との反応定数 k_{CO} と, CH_4 と OH との反応定数 k_{CH_4} の比を求めよ. 考え方もわかるように記述せよ.