

〔注意〕 必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Na = 23.0 S = 32.0 Fe = 56.0

Zn = 65.0

気体定数： $R = 8.3 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$   $\log_{10} 3 = 0.48$   $\log_{10} 7 = 0.85$

②, ③において数値を計算して答える場合は, 結果のみではなく途中の式も書き, 計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

## この問題は東京医科歯科の過去問題です。

1 次の文 A, B を読み, 問 1 ~ 問 9 に答えよ。

A. 硫酸鉄(II)  $\text{FeSO}_4$  と硫酸鉄(III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  の混合粉末を試料とし, その中の 2 価の鉄 Fe(II) と 3 価の鉄 Fe(III) のモル比  $\gamma$  を求めるために次の実験を計画した。ここで  $\gamma$  は,  $\gamma = \frac{\text{Fe(II)の物質質量(mol)}}{\text{Fe(III)の物質質量(mol)}}$  とする。  $\frac{\text{FeSO}_4\text{の物質質量(mol)}}{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{の物質質量(mol)}}$  ではないことに注意せよ。試料は電解質で, 水に溶かせば完全に電離する。実験中, 溶液が常に均一になるように, 必要に応じて振り混ぜる。

[実験計画]

- (1) 混合粉末 2 g を希硫酸に溶かして 1 L とし, これを試料溶液とする。
- (2) 試料溶液を同じ大きさの三角フラスコ a, b にほぼ同量ずつとる。
- (3) b に純度の高い亜鉛粒を入れ, a, b ともブンゼンバルブ(図参照)をつける。
- (4) a, b を 60 °C 程度の水に浸して加温する。
- (5) (4)の操作を続けながら時々 b から液を少量取り出し, チオシアン酸カリウム KSCN 溶液を一滴加える。
- (6) (4)の操作で進行する反応が完了したら加温をやめ, 静置して不溶物を沈殿させる。
- (7) a, b から 10 mL のホールピペットで液をとり (b では不溶物を吸入しないように注意する), それぞれ三角フラスコに入れ, 最大容量 25 mL のビュレットから  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  溶液(ここでは滴下液と呼ぶことにする)を滴下し,  $\text{MnO}_4^-$  イオンの桃色が消えなくなるまでの所要量(ここでは滴下量と呼ぶことにする)を測定する。

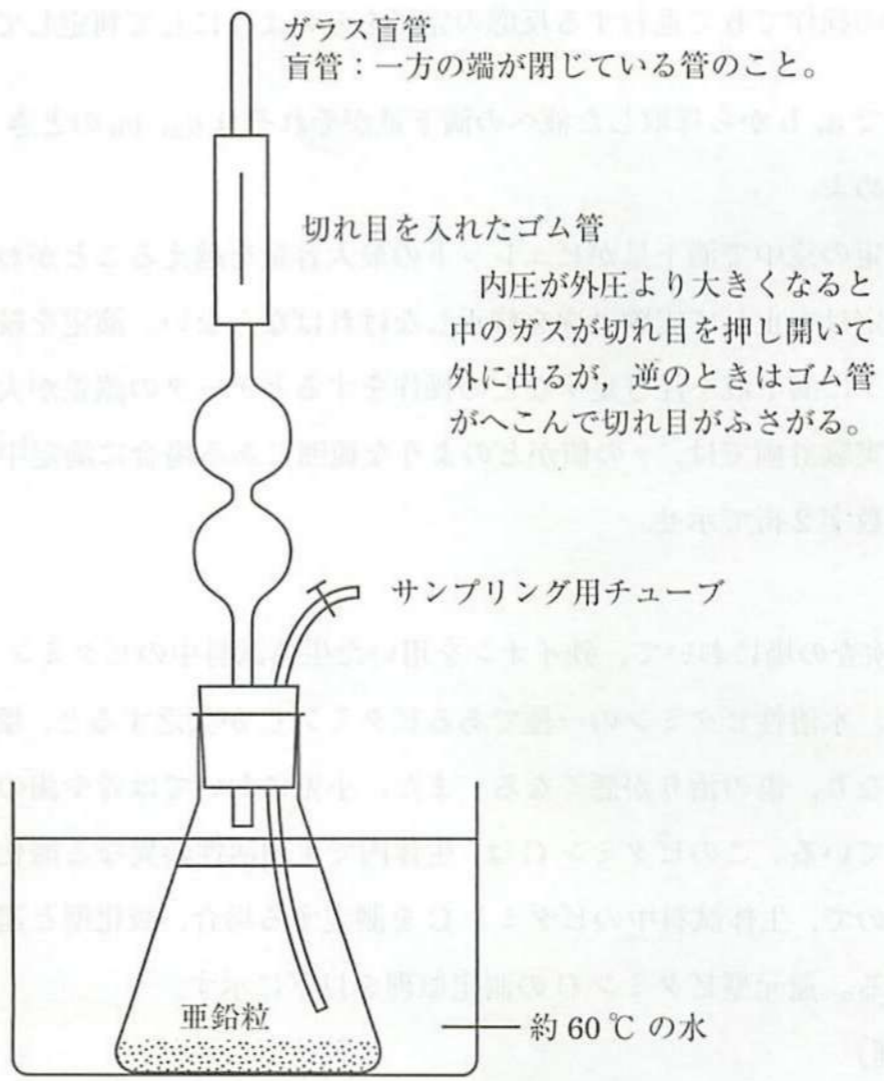


図 上図のような上部装置をつけた三角フラスコを温浴に浸し、(4)、(5)の操作を行う。

問1 水溶液中に  $\text{Fe}^{3+}$  があり、 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$  (固体) の反応によって  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  が沈殿した場合には、上澄み(上清)において平衡の式  $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = K_{\text{SP}}$  が成立している。 $K_{\text{SP}}$  は溶解度積と呼ばれ、温度が一定なら各イオンの濃度によらない定数である。25℃において  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の溶解度積は  $1.0 \times 10^{-38} \text{ mol}^4/\text{L}^4$  である。 $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{OH}^-$  があっても、 $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 < K_{\text{SP}}$  の場合には沈殿は生じない。

(1)の操作を25℃で行うこととし、試料の  $\gamma$  がどんな値であっても試料溶液に沈殿が生じないようにするためには、試料溶液の pH がどんな範囲に入っていればよいか、不等式で示せ。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の溶解度は  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の溶解度より非常に大きいので、この実験の条件では  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  は沈殿しない。数値は整数で示せ。

## 問1

単なる溶解度積の計算問題。

ただし、

溶解度積の式の意味

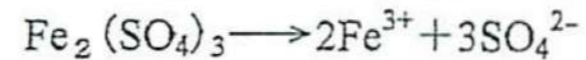
が分かっているか？

2020年度 直前講習 東京医科歯科テスト 第2講

第7問

問1【解答】 pH<2

【解説】 混合粉末 2 g がすべて  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (式量 400) であるとする、



のように電離するので、

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2}{400} \times 2 = 1 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

この  $\text{Fe}^{3+}$  が  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈殿をつくらない条件は、

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-2} \times [\text{OH}^-]^3 < 1.0 \times 10^{-38}$$

$$\therefore [\text{OH}^-]^3 < 1.0 \times 10^{-36} \quad \text{、すなわち、} [\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-12}$$

$$\therefore \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]} < 1.0 \times 10^{-12} \quad \text{、よって、} [\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-2}$$

pH =  $-\log_{10}[\text{H}^+] = 2$  であるので、

pH < 2 であれば  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  の沈殿は生じない。

step 1 ; 『 $\gamma$ がどんな値であっても』を翻訳すると、  
『すべてがFe(III)だったとしても』

step 1 ; 『 $\gamma$ がどんな値であっても』を翻訳すると、  
『すべてがFe(III)だったとしても』

step 2 ; 2gの粉末がすべて $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (式量400)なら、

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2}{400} \times 2 = 1 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$



step 1 ; 『 $\gamma$ がどんな値であっても』を翻訳すると、  
『すべてがFe(III)だったとしても』

step 2 ; 2gの粉末がすべて $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (式量400)なら、

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2}{400} \times 2 = 1 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

step 3 ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成しないためには

$$[\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 < 1.0 \times 10^{-38} \text{ (mol/L)}^4$$

$$\text{すなわち、} 1 \times 10^{-2} \times [\text{OH}^-]^3 < 1.0 \times 10^{-38}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}$$

step 1 ; 『 $\gamma$ がどんな値であっても』を翻訳すると、  
『すべてがFe(III)だったとしても』

step 2 ; 2gの粉末がすべて $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (式量400)なら、

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2}{400} \times 2 = 1 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

step 3 ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成しないためには

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 < 1.0 \times 10^{-38} \text{ (mol/L)}^4$$

$$\text{すなわち、} 1 \times 10^{-2} \times [\text{OH}^-]^3 < 1.0 \times 10^{-38}$$

$$\therefore [\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}$$

step 4 ; よって、 $\text{pH}=2$ より酸性側であれば沈殿しない。

問2 (1)で用いる希硫酸には、試料を溶かす前にある処理しておく必要がある。

- ① どんな処理が必要かを述べよ。
- ② なぜその処理が必要かを述べよ。

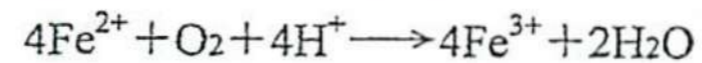
## 問2

### 無機化学の常識

問われていることは  
教科書的内容の範囲内だということを  
忘れないようにしましょう。

- 問2【解答】 ① 煮沸して溶けている酸素を除去し、密栓して冷却する。
- ② 酸素が溶けていると  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化され、 $\gamma$  の値を求めるとき誤差を生じるから。

【解説】 希硫酸中に空気中の酸素が溶け込んでいると、



の反応で  $\text{Fe}^{3+}$  が増加し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  が生成するか否かを判断する pH の値に誤差が生じる。加熱によって溶解している気体は減少する。

step 1;  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を求める実験の初期。

step 1 ;  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を求める実験の初期。

step 2 ; 定量開始前にこの比が変わってはいけない。

step 1;  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を求める実験の初期。

step 2; 定量開始前にこの比が変わってはいけない。

step 3; 酸化剤(還元剤)があってはならない。



step 1;  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を求める実験の初期。

step 2; 定量開始前にこの比が変わってはいけない。

step 3; 酸化剤(還元剤)があってはならない。

step 4; ちなみに、 $\text{Fe}^{2+}$  は溶存酸素によってさえ容易に酸化されてしまう。

step 1;  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を求める実験の初期。

step 2; 定量開始前にこの比が変わってはいけない。

step 3; 酸化剤(還元剤)があってはならない。

step 4; ちなみに、 $\text{Fe}^{2+}$  は溶存酸素によってさえ容易に酸化されてしまう。

step 5; 溶存酸素の除去が必要だ!

step 1;  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の比を求める実験の初期。

step 2; 定量開始前にこの比が変わってはいけない。

step 3; 酸化剤(還元剤)があってはならない。

step 4; ちなみに、 $\text{Fe}^{2+}$  は溶存酸素によってさえ容易に酸化されてしまう。

step 5; 溶存酸素の除去が必要だ!

step 6; 例えば  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
の滴定のときのように、加熱(煮沸)処理が有効だろう。

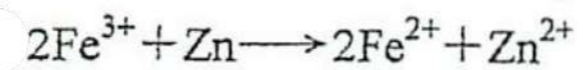
問3 亜鉛粒は試料溶液 1 L 当たり何 g 以上入れれば十分か。有効数字 3 桁で答えよ。

**問3単純な量的関係の計算問題です。**

**鉄(III)イオン [酸化剤] と  
亜鉛 [還元剤] との反応。**

問3【解答】 0.327 g

【解説】 混合粉末 2 g がすべて  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  とすると、 $\text{Fe}^{3+}$  は 1 L 中に  $1 \times 10^{-2}$  mol 存在する(問1参照)。



より Zn は  $5 \times 10^{-3}$  mol 必要になる。よって、

$$65.4 \times 5 \times 10^{-3} = 0.327 \text{ (g)}$$

step 1 ; 2gの粉末がすべて $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (式量400)なら、

$$1\text{L中に } \text{Fe}^{3+} = \frac{2}{400} \times 2 = 1 \times 10^{-2} (\text{mol})$$

step 1 ; 2gの粉末がすべて $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (式量400)なら、

$$1\text{L中に } \text{Fe}^{3+} = \frac{2}{400} \times 2 = 1 \times 10^{-2} (\text{mol})$$

step 2 ; これを還元するのに必要なZnは



$$1 \times 10^{-2} \times \frac{1}{2} = 5 \times 10^{-3} (\text{mol})$$



step 1 ; 2gの粉末がすべて $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (式量400)なら、

$$1\text{L中に } \text{Fe}^{3+} = \frac{2}{400} \times 2 = 1 \times 10^{-2} \text{ (mol)}$$

step 2 ; これを還元するのに必要なZnは



$$1 \times 10^{-2} \times \frac{1}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

step 3 ; よって求める質量は

$$65.4 \times 5 \times 10^{-3} = 0.327 \text{ (g)}$$

問4 (4)の操作でbで進行する反応の完了をどのようにして判定しているか。

## 問4

無機化学の基本中の基本。

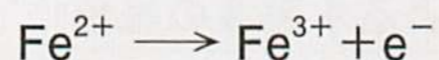
でも、意味が分かっている？

問4【解答】 bから液を少量取りだしKSCN溶液を1滴加えたとき、血赤色を呈さなければよい。

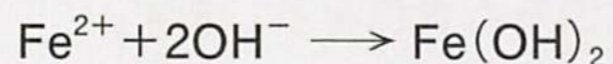
## 問2

### Fe<sup>2+</sup>の反応性

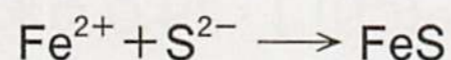
- ① 空気中の酸素によって酸化され、Fe<sup>3+</sup>になる。



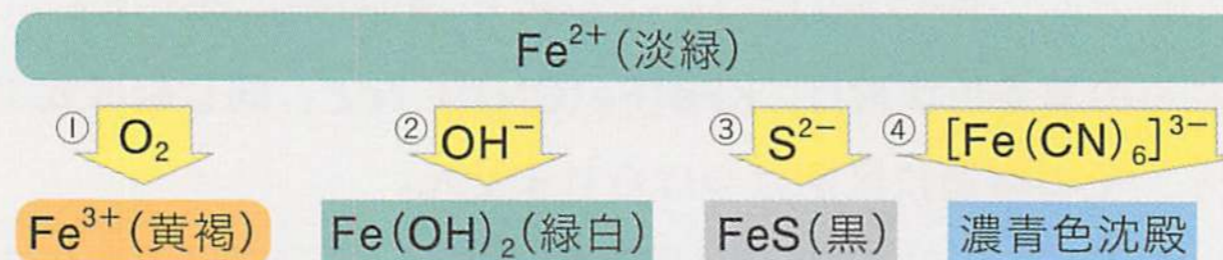
- ② Fe<sup>2+</sup>を含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液やアンモニア水を加えると、緑白色の水酸化鉄(Ⅱ)が沈殿する。



- ③ Fe<sup>2+</sup>を含む塩基性の水溶液に硫化水素を通すと、黒色の硫化鉄(Ⅱ)が沈殿する。

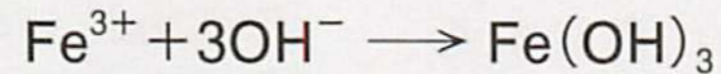


- ④ Fe<sup>2+</sup>を含む水溶液にヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムの水溶液を加えると、濃青色の沈殿(ターンプル青)が生じる。



## Fe<sup>3+</sup>の反応性

- ① Fe<sup>3+</sup>を含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液やアンモニア水を加えると、赤褐色の水酸化鉄(III)が沈殿する。



- ② Fe<sup>3+</sup>を含む水溶液にヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム水溶液を加えると、濃青色の沈殿(紺青)が生じる。

- ③ Fe<sup>3+</sup>を含む水溶液にチオシアン酸カリウム水溶液を加えると、溶液は血赤色に呈色する。



問5 (7)で a, b から採取した液への滴下量がそれぞれ  $v_a, v_b$  のとき  $\gamma$  を  $v_a, v_b$  で表す式を求めよ。

## 問5

極め付きの典型問題ですね！❤

解き始める前に、  
全体の流れを把握出来ていますね。



問5【解答】

$$\gamma = \frac{V_a}{V_b - V_a}$$

【解説】 (7)の反応は  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  と表される。

フラスコ b 中の  $\text{Fe}^{2+}$  の物質量  $n_b$  は

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_b}{1000} \times 5 = 5V_b \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

フラスコ a 中の  $\text{Fe}^{2+}$  の物質量  $n_a$  は

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_a}{1000} \times 5 = 5V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

よって、a 中の  $\text{Fe}^{3+}$  の物質量  $n_c$  は

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_b - V_a}{1000} \times 5 = 5(V_b - V_a) \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

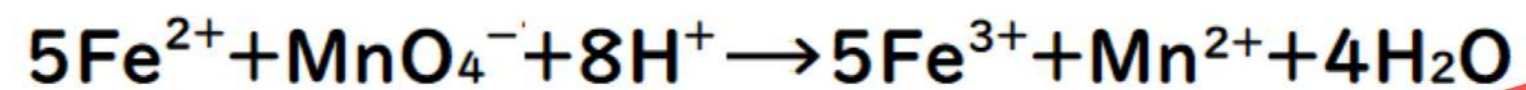
$$\text{以上より } \gamma = \frac{n_a}{n_c} = \frac{5V_a \times 10^{-6}}{5(V_b - V_a) \times 10^{-6}} = \frac{V_a}{V_b - V_a}$$

b 中の鉄イオンは、亜鉛による還元ですべて  $\text{Fe}^{2+}$  になっており、 $\text{MnO}_4^-$  と酸化還元反応をする。a には亜鉛を加えないから、鉄イオンは初めから存在する  $\text{Fe}^{2+}$  だけが  $\text{MnO}_4^-$  と反応する。 $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{MnO}_4^-$  と反応しない。

設問は  $\gamma \left( = \frac{\text{Fe(II)}[\text{mol}]}{\text{Fe(III)}[\text{mol}]} \right)$  を問うているので、 $\text{MnO}_4^-$  と反応しない  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

の物質量でなく、電離して生じている  $\text{Fe}^{3+}$  の物質量を考えることに注意する。

step 1 ; 生じる反応はフラスコa, bで共通である。



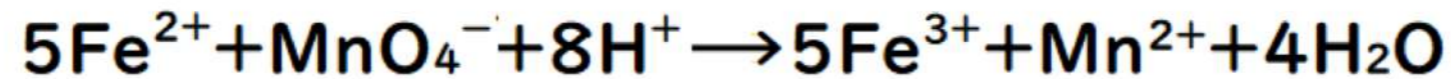
step 1; 生じる反応はフラスコa, bで共通である。



step 2; フラスコaでは最初に存在した $\text{Fe}^{2+}$ のみが反応し、その量は用いた $\text{MnO}_4^-$ の物質量の5倍。

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_a}{1000} \times 5 = 5 V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

step 1; 生じる反応はフラスコa, bで共通である。



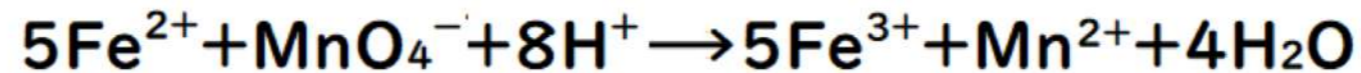
step 2; フラスコaでは最初に存在した $\text{Fe}^{2+}$ のみが反応し、その量は用いた $\text{MnO}_4^-$ の物質量の5倍。

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_a}{1000} \times 5 = 5 V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

step 3; フラスコbでは最初に存在した $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の合計量が反応し、その量は用いた $\text{MnO}_4^-$ の物質量の5倍。

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_b}{1000} \times 5 = 5 V_b \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

step 1; 生じる反応はフラスコa, bで共通である。



step 2; フラスコaでは最初に存在した $\text{Fe}^{2+}$ のみが反応し、その量は用いた $\text{MnO}_4^-$ の物質量の5倍。

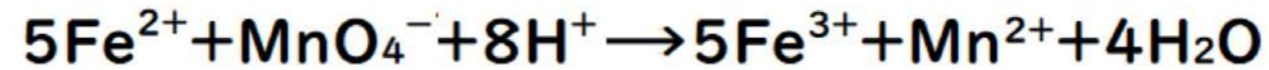
$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_a}{1000} \times 5 = 5 V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

step 3; フラスコbでは最初に存在した $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の合計量が反応し、その量は用いた $\text{MnO}_4^-$ の物質量の5倍。

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_b}{1000} \times 5 = 5 V_b \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

step 4; step 2とstep 3の物質量の差が、最初に存在していた $\text{Fe}^{3+}$ の物質量で、 $5 V_b \times 10^{-6} - 5 V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}$ 、すなわち、 $5 (V_b - V_a) \times 10^{-6} \text{ (mol)}$ である。

step 1; 生じる反応はフラスコa, bで共通である。



step 2; フラスコaでは最初に存在した $\text{Fe}^{2+}$ のみが反応し、その量は用いた $\text{MnO}_4^-$ の物質量の5倍。

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_a}{1000} \times 5 = 5 V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

step 3; フラスコbでは最初に存在した $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の合計量が反応し、その量は用いた $\text{MnO}_4^-$ の物質量の5倍。

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{V_b}{1000} \times 5 = 5 V_b \times 10^{-6} \text{ (mol)}$$

step 4; step 2とstep 3の物質量の差が、最初に存在していた $\text{Fe}^{3+}$ の物質量で、 $5 V_b \times 10^{-6} - 5 V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}$ 、すなわち、 $5 (V_b - V_a) \times 10^{-6} \text{ (mol)}$ である。

step 5; よって、step 2とstep 4の結果を用いると、

$$\gamma = \frac{\text{Fe}^{2+} \text{ (mol)}}{\text{Fe}^{3+} \text{ (mol)}} = \frac{5 V_a \times 10^{-6} \text{ (mol)}}{5 (V_b - V_a) \times 10^{-6} \text{ (mol)}} = \frac{V_a}{V_b - V_a}$$

問6 滴定の途中で滴下量がビュレットの最大容量を越えることがわかったときには、その滴定は中止して実験計画を修正しなければならない。滴定を続行しようとしてビュレットに滴下液を注ぎ足すなどの操作をするとデータの誤差が大きくなるからである。上の実験計画では、 $\gamma$ の値がどのような範囲にある場合に滴定中止となるか。数値は有効数字2桁で示せ。

## 問6

この問題が勝負問題だということになるでしょうか？  
未知数の置き方が重要なポイントになりますね。



問6【解答】  $\gamma > 5.0$

【解説】 滴定に要する  $\text{KMnO}_4$  溶液の物質量が

$$\left( 1.00 \times 10^{-3} \times \frac{25}{1000} \right) = 2.5 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

以上であれば滴定中止となる。2 g の試料を水に溶かして 1 L としたものを a, b に分けたから、1 g/500mL の試料がすべて  $\text{FeSO}_4$  (式量 152) とすると、必要な  $\text{KMnO}_4$  の物質量は、

$$\frac{1}{152} \times 1 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} = 2.631 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

であり滴定中止となる。また、1 g/500mL の試料がすべて  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (式量 400) とすると、 $\text{KMnO}_4$  の必要量は、

$$\frac{1}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} = 2.00 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

で、中止せずにする。

**どちらが多い方が問題となるのかの予備審査。**

$$x > 0.00520$$

したがって、 $\text{Fe}^{3+}$  は、

$$\frac{1 - 152 \times 0.00520}{400} \times 2 = 0.001048 (\text{mol})$$

$$\therefore \gamma = \frac{\text{Fe(II)} [\text{mol}]}{\text{Fe(III)} [\text{mol}]} > \frac{0.00520}{0.001048} = 4.96 \approx 5.0$$

$$\therefore \gamma > 5.0$$

2 g の混合粉末中の  $\text{FeSO}_4$  の量が、設問の  $\gamma$  の条件に関係することをまず考え、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の  $\text{MnO}_4^-$  水溶液が 25 mL 以内で足りる  $\gamma$  の範囲を算出する。

問6【解答】  $\gamma > 5.0$

【解説】 滴定に要する  $\text{KMnO}_4$  溶液の物質量が

$$\left( 1.00 \times 10^{-3} \times \frac{25}{1000} \right) = 2.5 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

以上であれば滴定中止となる。2 g の試料を水に溶かして 1 L としたものを a, b に分けたから、1 g/500mL の試料がすべて  $\text{FeSO}_4$  (式量 152) とすると、必要な  $\text{KMnO}_4$  の物質量は、

$$\frac{1}{152} \times 1 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} = 2.631 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

であり滴定中止となる。また、1 g/500mL の試料がすべて  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (式量 400) とすると、 $\text{KMnO}_4$  の必要量は、

$$\frac{1}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} = 2.00 \times 10^{-5} (\text{mol})$$

で、中止せずにする。

以上より、1 g/500mL の試料中に  $\text{FeSO}_4$  が  $x$  [mol] があると考えると

$$x \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} + \frac{1-152x}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} > 2.5 \times 10^{-5}$$

の場合滴定中止となる。これより、

$$x > 0.00520$$

したがって、 $\text{Fe}^{3+}$  は、

$$\frac{1-152 \times 0.00520}{400} \times 2 = 0.001048 (\text{mol})$$

$$\therefore \gamma = \frac{\text{Fe(II)} [\text{mol}]}{\text{Fe(III)} [\text{mol}]} > \frac{0.00520}{0.001048} = 4.96 \approx 5.0$$

$$\therefore \gamma > 5.0$$

2 g の混合粉末中の  $\text{FeSO}_4$  の量が、設問の  $\gamma$  の条件に関係することをおまじく考え、 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の  $\text{MnO}_4^-$  水溶液が 25 mL 以内で足りる  $\gamma$  の範囲を算出する。

step 1; 滴定は、フラスコa, bで別個に行われる。よって、それぞれの滴定において使用可能な  $\text{MnO}_4^-$  の物質量は

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{25}{1000} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ (mol) である。}$$

step 1; 滴定は、フラスコa, bで別個に行われる。よって、それぞれの滴定において使用可能な $\text{MnO}_4^-$ の物質量は $1.00 \times 10^{-3} \times \frac{25}{1000} = 2.5 \times 10^{-5}$  (mol)である。

step 2; 元の試料はフラスコa, bに二分されるから、それぞれのフラスコ中の試料は1gである。これを次のように置く。

$\text{FeSO}_4$  [式量: 152]  $\cdots x$  [mol]

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [式量: 400]  $\cdots \frac{1-152x}{400}$  [mol]

step 1; 滴定は、フラスコa, bで別個に行われる。よって、それぞれの滴定において使用可能な $\text{MnO}_4^-$ の物質量は

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{25}{1000} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ (mol) である。}$$

step 2; 元の試料はフラスコa, bに二分されるから、それぞれのフラスコ中の試料は1gである。これを次のように置く。

$\text{FeSO}_4$  [式量: 152]  $\cdots x$  [mol]

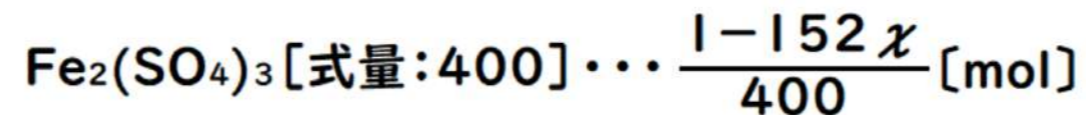
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [式量: 400]  $\cdots \frac{1-152x}{400}$  [mol]

step 3; これらと亜鉛処理後に反応する $\text{MnO}_4^-$ の物質量は

$$x \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} + \frac{1-152x}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} \text{ (mol)}$$

step 1; 滴定は、フラスコa, bで別個に行われる。よって、それぞれの滴定において使用可能な $\text{MnO}_4^-$ の物質量は $1.00 \times 10^{-3} \times \frac{25}{1000} = 2.5 \times 10^{-5}$  (mol)である。

step 2; 元の試料はフラスコa, bに二分されるから、それぞれのフラスコ中の試料は1gである。これを次のように置く。  
 $\text{FeSO}_4$  [式量: 152]  $\cdots x$  [mol]



step 3; これらと亜鉛処理後に反応する $\text{MnO}_4^-$ の物質量は $x \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} + \frac{1-152x}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5}$  (mol)

step 4; step 1とstep 3より、滴定中止になるのは次の場合。

$$x \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} + \frac{1-152x}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} > 2.5 \times 10^{-5}$$

すなわち、 $\text{Fe}^{2+}$  [mol] =  $x > 0.00520$  (mol)

$$\text{また、Fe}^{3+} \text{ [mol]} = \frac{1-152x}{400} \times 2 < 0.001048 \text{ (mol)}$$

step4; step1とstep3より、滴定中止になるのは次の場合。

$$x \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} + \frac{1-152x}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} > 2.5 \times 10^{-5}$$

すなわち、 $\text{Fe}^{2+} [\text{mol}] = x > 0.00520 (\text{mol})$

$$\text{また、} \text{Fe}^{3+} [\text{mol}] = \frac{1-152x}{400} \times 2 < 0.001048 (\text{mol})$$

step5; 求められている解答形式に合わせる。

$$\gamma = \frac{\text{Fe}^{2+} [\text{mol}]}{\text{Fe}^{3+} [\text{mol}]} > \frac{0.00520}{0.001048} = 4.96 \doteq 5.0$$

## 再掲

step 1; 滴定は、フラスコa, bで別個に行われる。よって、それぞれの滴定において使用可能な $\text{MnO}_4^-$ の物質量は $1.00 \times 10^{-3} \times \frac{25}{1000} = 2.5 \times 10^{-5}$  (mol)である。

step 2; 元の試料はフラスコa, bに二分されるから、それぞれのフラスコ中の試料は1gである。これを次のように置く。  
 $\text{FeSO}_4$  [式量: 152]  $\cdots x$  [mol]

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ [式量: 400]} \cdots \frac{1-152x}{400} \text{ [mol]}$$

step 3; これらと亜鉛処理後に反応する $\text{MnO}_4^-$ の物質量は

$$x \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} + \frac{1-152x}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} \text{ (mol)}$$

step 4; step 1とstep 3より、滴定中止になるのは次の場合。

$$x \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} + \frac{1-152x}{400} \times 2 \times \frac{10}{500} \times \frac{1}{5} > 2.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{すなわち、Fe}^{2+} \text{ [mol]} = x > 0.00520 \text{ (mol)}$$

$$\text{また、Fe}^{3+} \text{ [mol]} = \frac{1-152x}{400} \times 2 < 0.001048 \text{ (mol)}$$

step 5; 求められている解答形式に合わせる。

$$\gamma = \frac{\text{Fe}^{2+} \text{ [mol]}}{\text{Fe}^{3+} \text{ [mol]}} > \frac{0.00520}{0.001048} = 4.96 \div 5.0$$

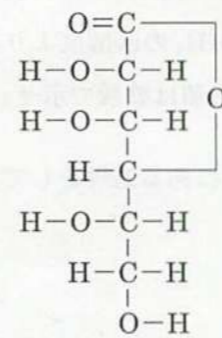


B. 臨床検査の場において、鉄イオンを用いた生体試料中のビタミンCの測定が試みられている。水溶性ビタミンの一種であるビタミンCが欠乏すると、壊血病を生じ、出血しやすくなり、傷の治りが悪くなる。また、小児においては骨や歯の発育が遅れることが知られている。このビタミンCは、生体内で生理活性の異なる酸化型と還元型で存在しているので、生体試料中のビタミンCを測定する場合、酸化型と還元型を区別する必要が生じる。還元型ビタミンCの測定原理を以下に示す。

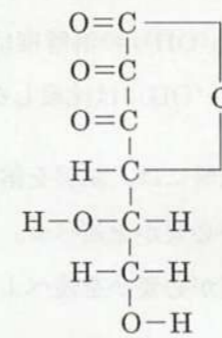
[測定原理]

- (1)  $\text{Fe}^{3+}$  は還元型ビタミンCにより  $\text{Fe}^{2+}$  になる。
  - (2)  $\text{Fe}^{2+}$  に  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジピリジル試薬(注)を反応させると、橙赤色の錯イオンが形成される。この溶液の色の濃さを測定することにより、溶液に含まれている  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度を求めることができる。
  - (3)  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度より還元型ビタミンCの濃度を求めることができる。
- (注) 酸性溶液中で特異的に  $\text{Fe}^{2+}$  と反応して、錯イオンを形成する発色試薬。

問7 次の構造式I, IIはビタミンCの還元型と酸化型である。どちらが酸化型であるか、理由もあわせて述べよ。



構造式 I



構造式 II

## 問7

ポイントは文章をちゃんと読んでいるか？

ってことかな。

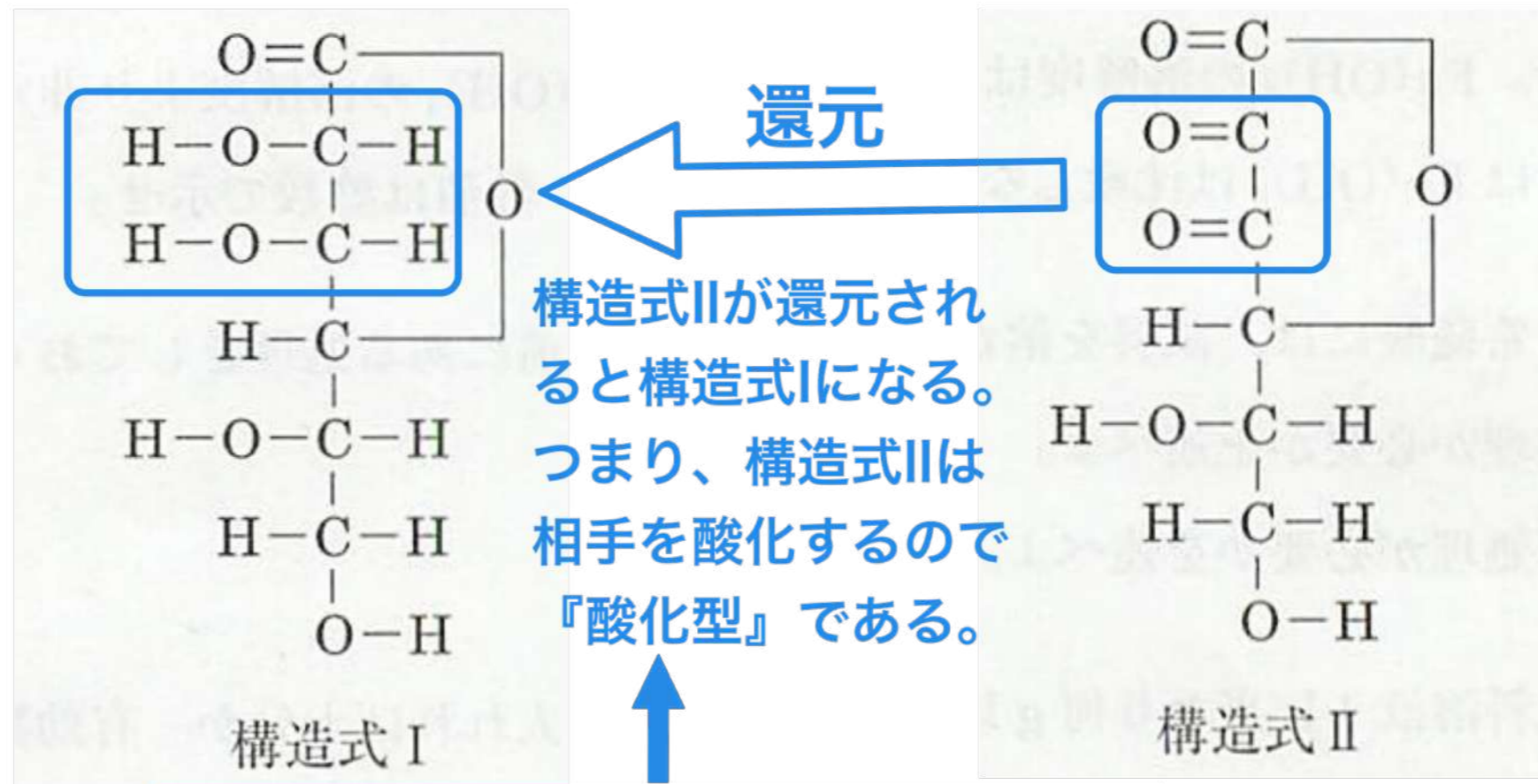
(1)  $\text{Fe}^{3+}$  は還元型ビタミンCにより  $\text{Fe}^{2+}$  になる。

**『還元型』とは相手を還元する性質をもつもの。**

問7【解答】 酸化型ビタミンCは構造式Ⅱ

(理由) 酸化型は $\text{Fe}^{2+}$ を $\text{Fe}^{3+}$ に酸化するから、酸化型自身は還元される。

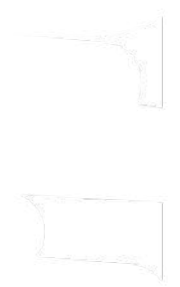
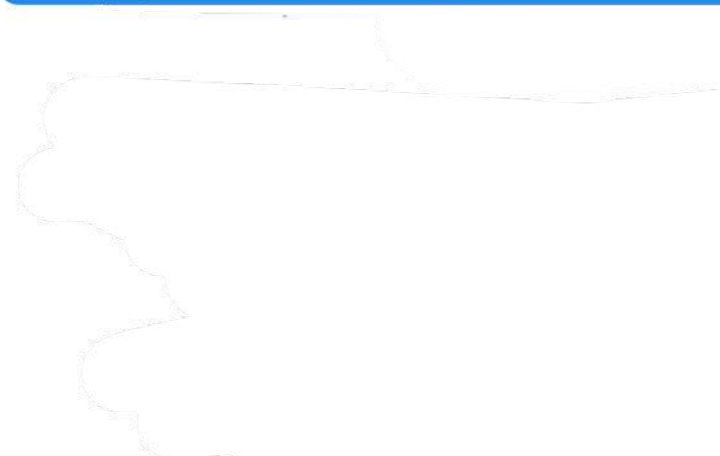
題意の構造式より「構造式Ⅱ +  $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow$  構造式Ⅰ」となるから。



(1)  $\text{Fe}^{3+}$  は還元型ビタミンCにより $\text{Fe}^{2+}$ になる。

『還元型』とは相手を還元する性質をもつもの。

問8 生体試料中の酸化型ビタミンCの濃度を上述の〔測定原理〕により求めるにはどのようにしたらよいか述べよ。



## 滴定の終点の常識

問われていることは  
教科書的内容の範囲内だということを  
忘れないようにしましょう。

過酸化水素水に、過マンガン酸カリウム標準溶液を滴下する。



過マンガン酸イオンの色が消えなくなり、コニカルビーカー中の溶液が、わずかに赤く着色した点を終点とする。

問8 生体試料中の酸化型ビタミンCの濃度を上述の〔測定原理〕により求めるにはどのようなにしたらよいか述べよ。

問8【解答】 一定量の $\text{Fe}^{2+}$ に $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジピリジル試薬を加えて、 $\text{Fe}^{2+}$ について一定濃度の橙赤色の溶液(これを試薬Aとする)をつくる。一方、酸化型ビタミンCを含む試料溶液の一定量をホールピペットによってコニカルビーカーにとり、ビュレットからA溶液を滴下し、橙赤色が消えなくなるまでの滴下量を知り、酸化型ビタミンCの濃度を算出する。

step 1 ; 周知の『酸化還元滴定の終点の判別方法』についての再確認。 $\text{MnO}_4^-$ 水溶液の色は赤褐色だが、反応するとほぼ無色の $\text{Mn}^{2+}$ 水溶液となる。



step 1; 周知の『酸化還元滴定の終点の判別方法』についての再確認。 $\text{MnO}_4^-$ 水溶液の色は赤褐色だが、反応するとほぼ無色の $\text{Mn}^{2+}$ 水溶液となる。

step 2; 本題の読解。 $\text{Fe}^{2+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液の色は橙赤色だが、反応すると無色の $\text{Fe}^{3+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液となる。

step 1; 周知の『酸化還元滴定の終点の判別方法』についての再確認。 $\text{MnO}_4^-$ 水溶液の色は赤褐色だが、反応するとほぼ無色の $\text{Mn}^{2+}$ 水溶液となる。

step 2; 本題の読解。 $\text{Fe}^{2+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液の色は橙赤色だが、反応すると無色の $\text{Fe}^{3+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液となる。

step 3; すなわち、濃度が既知である「 $\text{Fe}^{2+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液」は酸化剤に対して「 $\text{MnO}_4^-$ 水溶液」と同様の使い方ができる。ちなみに、「 $\text{Fe}^{2+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液」の濃度は溶液の色の濃さによって知ることができる。

## 再掲

step 1; 周知の『酸化還元滴定の終点の判別方法』についての再確認。 $\text{MnO}_4^-$ 水溶液の色は赤褐色だが、反応するとほぼ無色の $\text{Mn}^{2+}$ 水溶液となる。

step 2; 本題の読解。 $\text{Fe}^{2+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液の色は橙赤色だが、反応すると無色の $\text{Fe}^{3+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液となる。

step 3; すなわち、**濃度が既知である**「 $\text{Fe}^{2+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液」は酸化剤に対して「 $\text{MnO}_4^-$ 水溶液」と同様の使い方ができる。**ちなみに**、「 $\text{Fe}^{2+}$  with  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジル試薬水溶液」の濃度は溶液の色の濃さによって知ることができる。

問9  $\text{Fe}^{2+}$  は、弱アルカリ性で過剰のシアン化物イオンを加えると、(2)と同様に錯イオンを形成して溶解する。この錯イオンの化学式、配位数を記述し、立体構造を図示せよ。



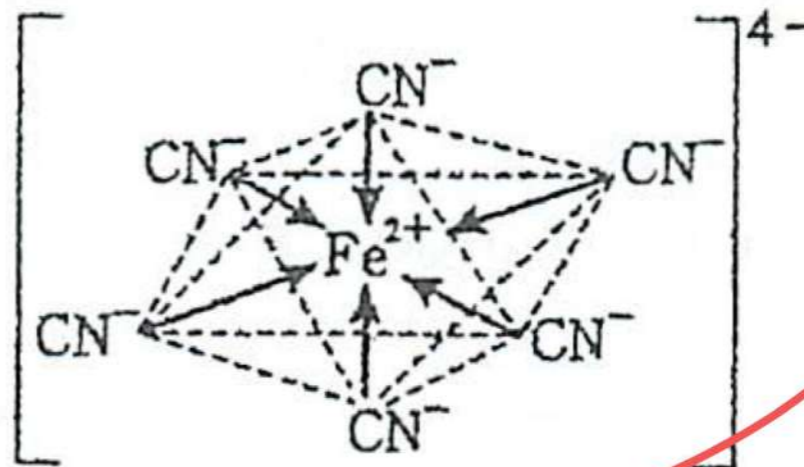
**問9**

**無機化学の基本中の基本**

問9  $\text{Fe}^{2+}$  は、弱アルカリ性で過剰のシアン化物イオンを加えると、(2)と同様に錯イオンを形成して溶解する。この錯イオンの化学式、配位数を記述し、立体構造を図示せよ。

問9【解答】 化学式： $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  配位数：6

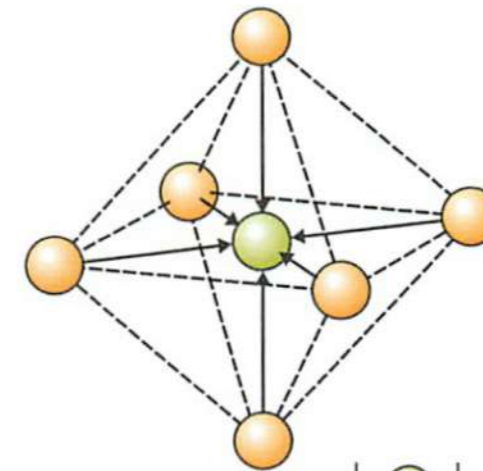
立体構造：





ちなみに、 $K_3[Fe(CN)_6]$  の結晶は暗赤色ですが、水溶液は黄色です。水溶液中に存在するヘキサシアニド鉄(III)酸イオン  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  は、 $Fe^{3+}$  を中心とする正八面体の各頂点に、6個のシアニ化物イオン  $CN^-$  が配位した構造をもつ錯イオンです (右図中の  $\rightarrow$  は配位結合)。

また、 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  の結晶は黄色ですが、水溶液は淡黄色です。水溶液中に存在するヘキサシアニド鉄(II)酸イオン  $[Fe(CN)_6]^{4-}$

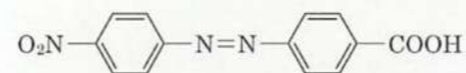
は、 $Fe^{2+}$  を中心とする正八面体の各頂点に、6個のシアニ化物イオン  $CN^-$  が配位した構造をもつ錯イオンです。



$[Fe(CN)_6]^{4-}$ のとき		
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ のとき	$Fe^{2+}$	$CN^-$
	$Fe^{3+}$	$CN^-$

2 ドイツの A. Butenandt は、カイコ蛾の雌が放出し、雄を誘引する物質(性フェロモンと呼ばれる)の研究を 1930 年代から始め、50 万匹の雌のカイコ蛾からボンピコールと命名した性フェロモンを約 6 mg 単離・精製して、1959 年にその推定構造を発表した。ボンピコールの構造決定に関する次の文を読み、以下の各問いに答えよ。なお、この問題文は Butenandt の実験を忠実に再現したものではない。

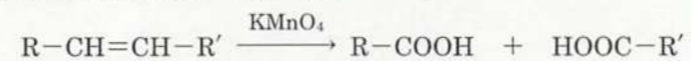
Butenandt は、精製の途中でボンピコールがヒドロキシ基をもつことに気がつき、ボンピコールを橙赤色で結晶化しやすい *p*-ニトロフェニルアゾ安息香酸のエステルに導き、再結晶を繰り返して、融点 95~96 °C の純粋な結晶を得ている。ボンピコールの *p*-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステルは、分子内に不斉炭素原子をもたず、また三重結合ももっていない。このエステルを加水分解すると定量的にボンピコールが得られた。



*p*-ニトロフェニルアゾ安息香酸(分子式  $C_{13}H_9N_3O_4$ 、分子量 271)

得られたボンピコール 1.19 mg をパラジウム触媒の存在下で水素と完全に反応させたところ、1.21 mg の生成物 A が得られた。1.21 mg の生成物 A を完全燃焼させたところ、3.52 mg の二酸化炭素と 1.53 mg の水だけが得られた。

一方、ボンピコールの *p*-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステル 4.91 mg を過マンガン酸カリウム水溶液と反応させたところ、*p*-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステル基を含む 1 価のカルボン酸 B が 4.41 mg、2 価のカルボン酸 C が 0.90 mg、1 価のカルボン酸 D が 0.88 mg 得られた。このときの反応では、下図のような炭素-炭素二重結合が酸化的に切断され、他の官能基は影響を受けなかった。





問1 1 mol の生成物 A を完全燃焼するために必要な酸素の物質量はいくらか。小数点以下第 1 位を四捨五入して、整数で答えよ。

問2 1 mol のボンビコールと反応する水素の物質量はいくらか。

問3 ボンビコールを構成している炭素と水素の数は、それぞれいくつか。

問1 1 mol の生成物 A を完全燃焼するために必要な酸素の物質量はいくらか。小数点以下第 1 位を四捨五入して、整数で答えよ。

問2 1 mol のボンビコールと反応する水素の物質量はいくらか。

問3 ボンビコールを構成している炭素と水素の数は、それぞれいくつか。

**まさにここが「主軸」でしょう！  
そもそも過マンガン酸塩酸化って？**

## 第2問

問1【解答】 24 mol

【解説】 Aの組成式は、 $C_{16}H_{34}O$

Aの分子式も、 $C_{16}H_{34}O$

環状構造はもたない。

ボンビコール1分子中にもつ炭素原子間二重結合の数を  $n$  個とおくと、  
分子量は、 $242 - 2n$  となり、

$242 - 2n : 242 = 1.19 \times 10^{-3} : 1.21 \times 10^{-3}$  より、 $n = 2$

すなわち、ボンビコールの分子式は、 $C_{16}H_{30}O$  で、環状構造はもたない。

問2【解答】 2 mol

【解説】 問1の結果より、ボンビコール +  $2H_2 \rightarrow A$

問3【解答】 炭素；16個、水素；30個

【解説】 ボンビコールの分子式は、 $C_{16}H_{30}O$  である。

ところ、1.21 mg の生成物 A が得られた。1.21 mg の生成物 A を完全燃焼させたところ、3.52 mg の二酸化炭素と 1.53 mg の水だけが得られた。

**step 1 ; 元素分析の結果の整理 (化合物A)**

$$\text{C}: 3.52 \times \frac{12}{44} = 0.96 \quad \text{H}: 1.53 \times \frac{2}{18} = 0.17$$

$$\text{O}: 1.21 - (0.96 + 0.17) = 0.08$$

$$\text{C:H:O} = \frac{0.96}{12} : \frac{0.17}{1} : \frac{0.08}{16}$$

$$= 0.08 : 0.17 : 0.005 = 16 : 34 : 1$$

ところ、1.21 mg の生成物 A が得られた。1.21 mg の生成物 A を完全燃焼させたところ、3.52 mg の二酸化炭素と 1.53 mg の水だけが得られた。

### step 1 ; 元素分析の結果の整理 (化合物A)

$$\text{C} : 3.52 \times \frac{12}{44} = 0.96 \quad \text{H} : 1.53 \times \frac{2}{18} = 0.17$$

$$\text{O} : 1.21 - (0.96 + 0.17) = 0.08$$

$$\begin{aligned} \text{C} : \text{H} : \text{O} &= \frac{0.96}{12} : \frac{0.17}{1} : \frac{0.08}{16} \\ &= 0.08 : 0.17 : 0.005 = 16 : 34 : 1 \end{aligned}$$

### step 2 ; 組成式と分子式の決定 (化合物A)

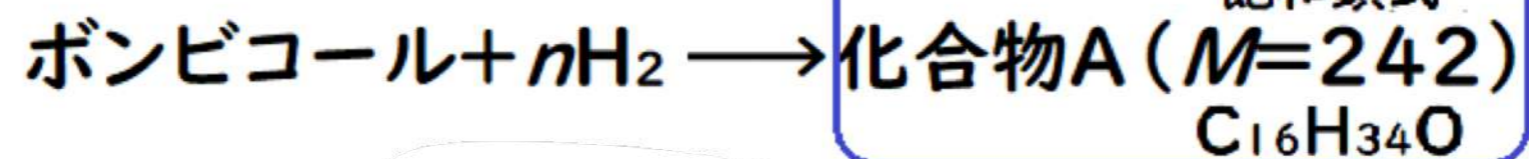
組成式： $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$  これは、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$   
(飽和鎖式化合物) の化学式と一致する。

この組成式を整数倍しても妥当な分子式とはならない。

予想される分子式： $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$  (分子量：242)

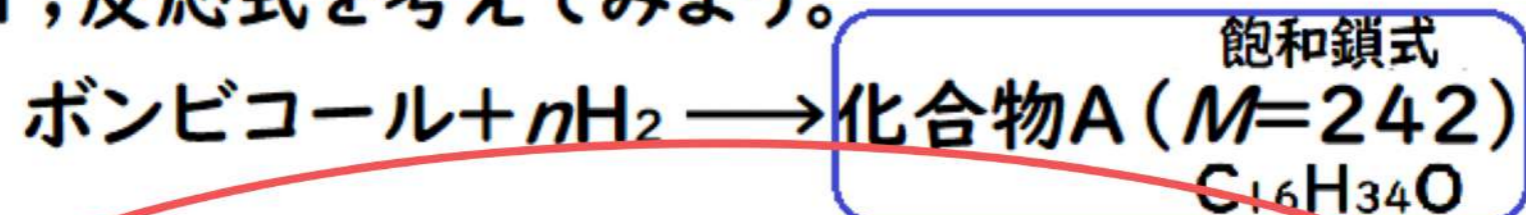
得られたボンビコール 1.19 mg をパラジウム触媒の存在下で水素と完全に反応させたところ、1.21 mg の生成物 A が得られた。1.21 mg の生成物 A を完全燃焼させたところ、

step 1 ; 反応式を考えてみよう。



得られたボンビコール 1.19 mg をパラジウム触媒の存在下で水素と完全に反応させたところ、1.21 mg の生成物 A が得られた。1.21 mg の生成物 A を完全燃焼させたところ、

step 1 ; 反応式を考えてみよう。



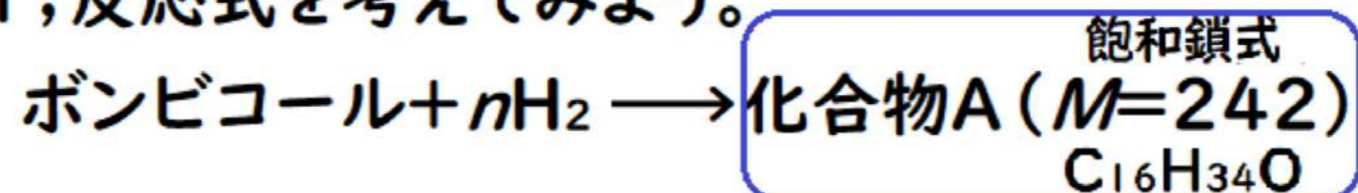
step 2 ; 量的関係を考えてみよう。

$$\text{ボンビコール} : \text{A} = \frac{1.19 \times 10^{-3}}{242 - 2n} : \frac{1.21 \times 10^{-3}}{242} = 1 : 1$$

$n = 2$

得られたボンビコール 1.19 mg をパラジウム触媒の存在下で水素と完全に反応させたところ、1.21 mg の生成物 A が得られた。1.21 mg の生成物 A を完全燃焼させたところ、

step 1 ; 反応式を考えてみよう。



step 2 ; 量的関係を考えてみよう。

$$\text{ボンビコール} : \text{A} = \frac{1.19 \times 10^{-3}}{242 - 2n} : \frac{1.21 \times 10^{-3}}{242} = 1 : 1$$

$n = 2$

step 3 ; ボンビコールの構造を考えてみよう。

分子式は  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}$  で  $\text{C}=\text{C}$  を 2 つもつ (環状構造なし)。  
題意より三重結合はない。

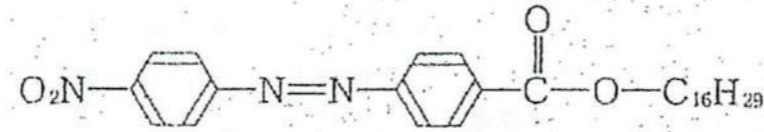
題意 (ヒドロキシ基をもつ) より 1 価のアルコール。



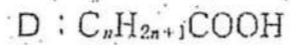
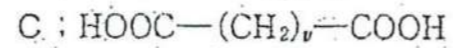
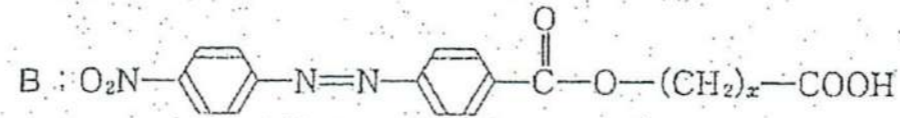
問4 1価のカルボン酸Bを構成している炭素の数はいくつか。

問4【解答】 23個

【解説】 ボンビコールの *p*-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステルの構造は以下の通り。その分子量は、491である。



この酸化生成物であるB, C, Dの構造を仮に次のようにおく。



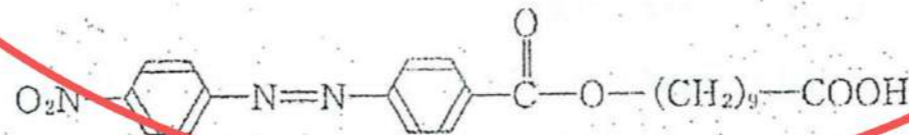
ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $n$ は次のように求められる。

$$\text{B} : \frac{4.41 \times 10^{-3}}{14x + 315} = 1.00 \times 10^{-5} \quad \text{これより} \quad x = 9$$

$$\text{C} : \frac{0.90 \times 10^{-3}}{14y + 90} = 1.00 \times 10^{-5} \quad \text{これより} \quad y = 0$$

$$\text{D} : \frac{0.88 \times 10^{-3}}{14n + 46} = 1.00 \times 10^{-5} \quad \text{これより} \quad n = 3$$

よって、カルボン酸Bの構造は次の通りであり、その炭素原子数は23個。



step 1 ; 構造を仮置きしてみよう。

$p$ -ニトロ~安息香酸とボンビコールのエステルを  
↓  
次のように考えてみる。



step 1 ; 構造を仮置きしてみよう。

$p$ -ニトロ~安息香酸とボンビコールのエステルを  
↓  
次のように考えてみる。



step 2 ; その過マンガン酸化(二重結合の切断)について考えよう。

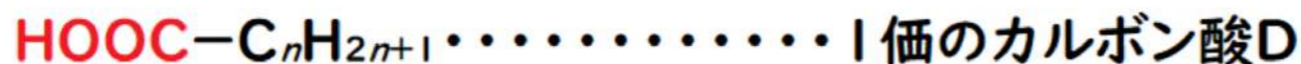


step 1 ; 構造を仮置きしてみよう。

$p$ -ニトロ~安息香酸とボンビコールのエステルを  
↓ 次のように考えてみる。



step 2 ; その過マンガン酸化(二重結合の切断)について考えよう。



step 3 ; ~~その量的関係について考えてみよう。~~

$$\text{ボンビコールの物質質量} : \frac{4.91 \times 10^{-3}}{271 + 238 - 18} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

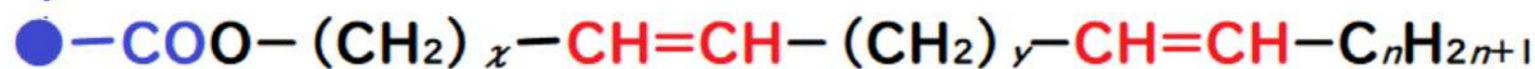
$$\text{B} : \frac{4.41 \times 10^{-3}}{14x + 315} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad x=9$$

$$\text{C} : \frac{0.90 \times 10^{-3}}{14y + 90} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad y=0$$

$$\text{D} : \frac{0.88 \times 10^{-3}}{14n + 46} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad n=3$$

step 1; 構造を仮置きしてみよう。

p-ニトロ安息香酸とボンビコールのエステルを  
↓ 次のように考えてみる。



step 2; その過マンガン酸化(二重結合の切断)について考えよう。



step 3; その量的関係について考えてみよう。

$$\text{ボンビコールの物質質量} = \frac{4.91 \times 10^{-3}}{271 + 238 + 18} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{B: } \frac{4.41 \times 10^{-3}}{14x + 315} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad x=9$$

$$\text{C: } \frac{0.90 \times 10^{-3}}{14y + 90} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad y=0$$

$$\text{D: } \frac{0.88 \times 10^{-3}}{14n + 46} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad n=3$$

step2; その過マンガン酸化(二重結合の切断)について考えよう。

●  $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ ... カルボン酸B

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ ..... 2価のカルボン酸C

$\text{HOOC}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ..... 1価のカルボン酸D

step3; その量的関係について考えてみよう。

$$\text{ボンビコールの物質質量} : \frac{4.91 \times 10^{-3}}{271 + 238 - 18} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

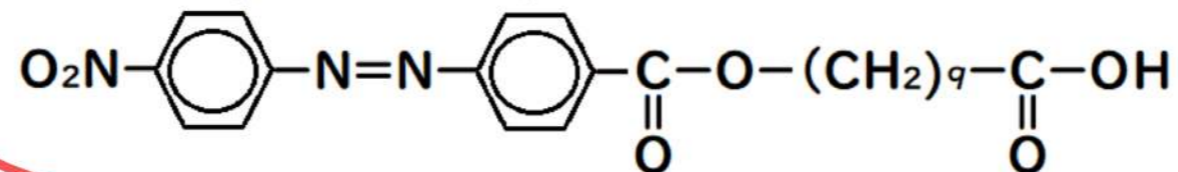
$$\text{B} : \frac{4.41 \times 10^{-3}}{14x + 315} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad x = 9$$

$$\text{C} : \frac{0.90 \times 10^{-3}}{14y + 90} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad y = 0$$

$$\text{D} : \frac{0.88 \times 10^{-3}}{14n + 46} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad n = 3$$

step4, 設問に答えよう。

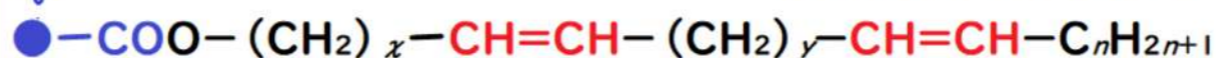
次の構造(カルボン酸B)の炭素原子数は23個である。



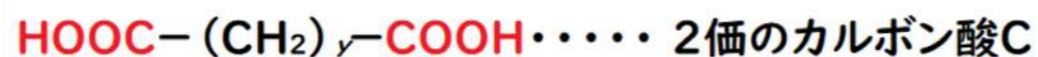
## 再掲

step 1; 構造を仮置きしてみよう。

$p$ -ニトロ~安息香酸とボンビコールのエステルを  
↓  
次のように考えてみる。



step 2; その過マンガン酸化(二重結合の切断)について考えよう。



step 3; その量的関係について考えてみよう。

$$\text{ボンビコールの物質質量} : \frac{4.91 \times 10^{-3}}{271 + 238 - 18} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

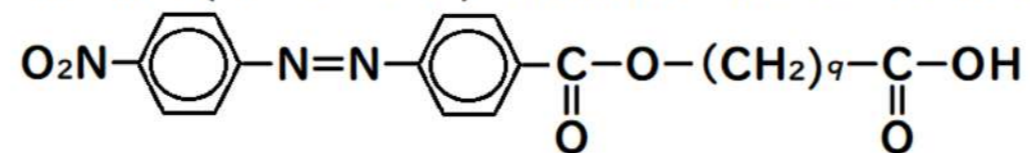
$$\text{B} : \frac{4.41 \times 10^{-3}}{14x + 315} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad x = 9$$

$$\text{C} : \frac{0.90 \times 10^{-3}}{14y + 90} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad y = 0$$

$$\text{D} : \frac{0.88 \times 10^{-3}}{14n + 46} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \quad n = 3$$

step 4; 設問に答えよう。

次の構造(カルボン酸B)の炭素原子数は23個である。





問5 ボンビコールとして考えられる構造に関する次の記述1～6のうち、正しいものはどれか。ただし、幾何異性体は考慮しないものとする。

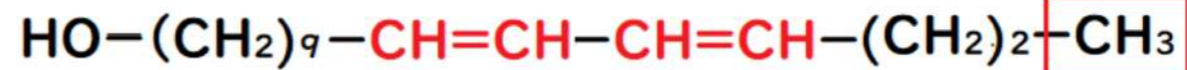
1. 環状構造をもつ。
2. メチル基( $\text{CH}_3$ -基)の数が1つであるとする、考えられる構造は1つである。
3. メチル基( $\text{CH}_3$ -基)の数が2つであるとする、考えられる構造は2つである。
4. メチル基( $\text{CH}_3$ -基)の数が3つであるとする、考えられる構造は3つである。
5. 第一級アルコールであるとする、考えられる構造は1つである。
6. 第三級アルコールであるとする、考えられる構造は3つである。

問5【解答】 2

- 【解説】
1. 炭素原子間の二重結合をもつので、環状構造はないので、誤り。
  2. メチル基は末端にあり、考えられる構造は1つなので、正しい。
  3. 2つ以上考えられるので、誤り。
  4. 3つ以上考えられるので、誤り。
  5. 1つではないので、誤り。
  6. 3つではないので、誤り。

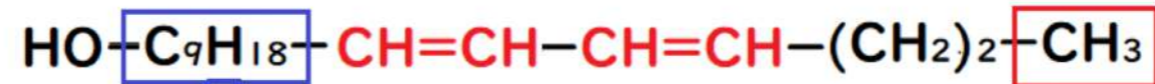
2. について

ボンビコールの構造の一例;メチル基を1つしかもたない場合 [次の構造のみ]



3. について

ボンビコールの構造の一例;メチル基を2つもつ場合



この部分に2つ目のメチル基がある可能性だけでも2種類以上あるよね?

4. について

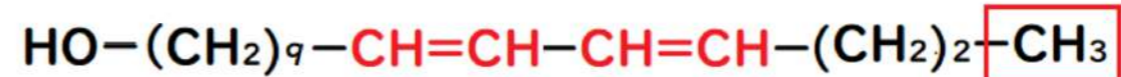
ボンビコールの構造の一例;メチル基を3つもつ場合



この部分に3つ目のメチル基がある可能性だけでも3種類以上あるよね?

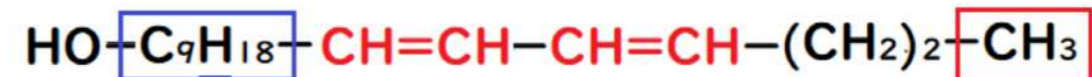
2. について

ボンビコールの構造の一例;メチル基を1つしかもたない場合 [次の構造のみ]



3. について

ボンビコールの構造の一例;メチル基を2つもつ場合



この部分に2つ目のメチル基がある可能性だけでも2種類以上あるよね?

4. について

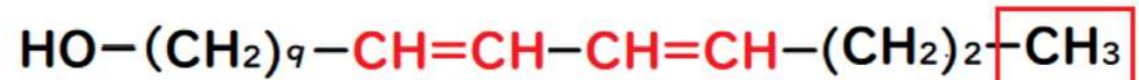
ボンビコールの構造の一例;メチル基を3つもつ場合



この部分に3つ目のメチル基がある可能性だけでも3種類以上あるよね?

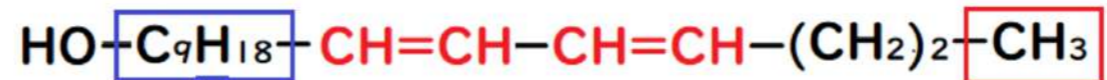
2. について

ボンビコールの構造の一例;メチル基を1つしかもたない場合 [次の構造のみ]



3. について

ボンビコールの構造の一例;メチル基を2つもつ場合



この部分に2つ目のメチル基がある可能性だけでも2種類以上あるよね?

4. について

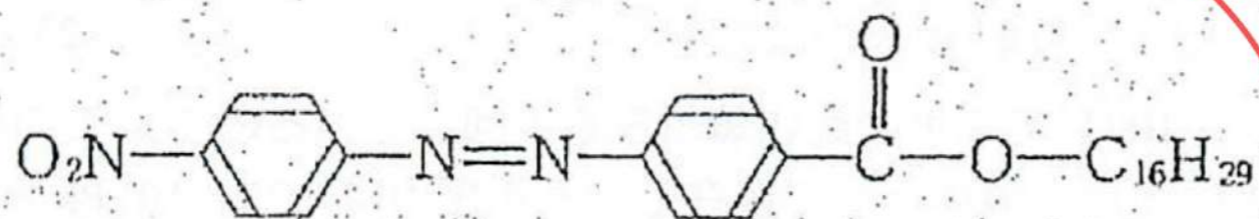
ボンビコールの構造の一例;メチル基を3つもつ場合



この部分に3つ目のメチル基がある可能性だけでも3種類以上あるよね?

問6 ボンビコールの *p*-ニトロフェニルアゾ安息香酸エステルの考えられる構造式を1つ示せ。

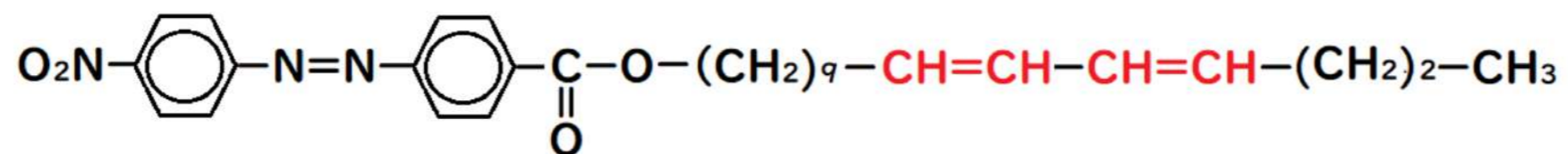
問6【解答】



ただし、 $-\text{C}_{16}\text{H}_{29}$ については、



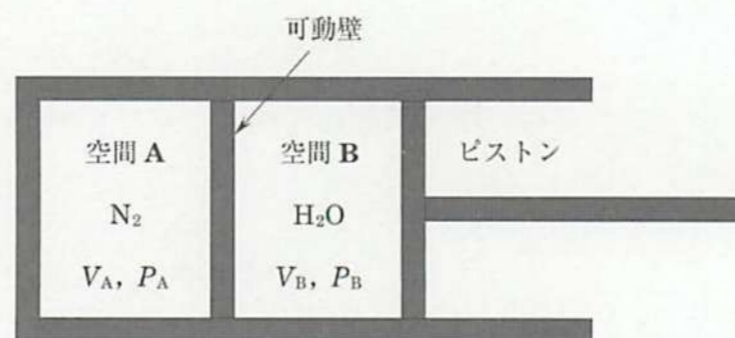
問6 解答の一例



3 次の文章を読み、下記の問1～問7に答えよ。気体は実在気体であるが、窒素はすべての条件下で、水蒸気は下線部(b)の現象が観察されるまで、それぞれ理想気体として振舞うものとする。

図のように常に  $100\text{ }^\circ\text{C}$  に保たれ、壁の両面で圧力が釣り合うようになめらかに動く可動壁と、ピストンで区画された2つの密閉空間 A, B をもつ容器を使って次のような実験を行った。

空間 A には窒素  $\text{N}_2$  を、空間 B には水  $\text{H}_2\text{O}$  をそれぞれ封じ込めた。空間 A, B の体積をそれぞれ  $V_A, V_B$ 、圧力を  $P_A, P_B$  で表す。最初の状態では、(a)  $V_A = 20\text{ L}$ ,  $P_A = 5.065 \times 10^4\text{ Pa}$ 、また、 $V_B = 20\text{ L}$ ,  $P_B = 5.065 \times 10^4\text{ Pa}$  であった。十分な時間をかけて、ピストンを押し込んで  $V_B$  を変化させた。(b)  $V_B$  が  $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$  に達したとき、空間 B ではある現象が観察された。ここからさらにピストンを押し込んで  $V_B$  を変化させた。しばらくピストンを押し込み続けると、(c)  $V_B$  はある値より変化しなくなった。



図



**問題文を読んだら、  
取り敢えずは全体像を思い描きましょう。  
思い描けたなら、あとは簡単です。**

問1 下線部(a)について、空間 A の窒素は何 g か求め、有効数字 2 桁で記せ。

問2 下線部(b)で観察されたのはどのような現象か、句読点を含め 30 字以内で記せ。

問3 次の文章中の空欄 ， に入る最も適切な語句を記せ。

下線部(b)で観察された現象は水蒸気が理想気体ではないから起こる。気体が理想気体として振舞うためには、気体分子自身に  がなく、かつ気体分子の間に  が働かないことが必要である。

問1 下線部(a)について、空間 A の窒素は何 g か求め、有効数字 2 桁で記せ。

**第3問**

問1【解答】 9.2g

問1【解説】 空間 A に封入した窒素の質量を  $w$  g とすると

$$5.065 \times 10^4 \times 20 = \frac{w}{28.0} \times 8.3 \times 10^3 \times 373 \quad \therefore w = 9.16 \text{ (g)}$$

**単なる  $PV=nRT$**

問2 下線部(b)で観察されたのはどのような現象か、句読点を含め 30 字以内で記せ。

単なる  $PV=nRT$   
 $P \leq$  飽和蒸気圧

問2【解答】 水蒸気の一部が凝縮し、容器内に液滴が生成する。(23 字)

【解説】 ピストンが押し込まれて容器内の気体の圧力が次第に大きくなり、空間 B 内の気体の水の圧力が 100℃での水の飽和蒸気圧  $1.013 \times 10^5$  Pa に到達すると、気体の水の凝縮が始まる。

問3 次の文章中の空欄  ,  に入る最も適切な語句を記せ。

下線部(b)で観察された現象は水蒸気が理想気体ではないから起こる。気体が理想気体として振舞うためには、気体分子自身に  がなく、かつ気体分子の間に  が働かないことが必要である。

## 基本事項:理想気体の定義

問3【解答】 ア：体積

イ：分子間力

【解説】 理想気体は、以下の条件を満たす仮想の気体である。

- (a) 気体を構成する分子の分子間力は働かない。
- (b) 分子自体の固有の体積は、気体の体積（容積）に比べて無視できる。

問4  $V_B = 14 \text{ L}$  のとき,  $P_B$  の値は何 Pa か, 有効数字 2 桁で記せ。

単なる  $PV=nRT$   
 $P \leq$  飽和蒸気圧 の計算

問4【解答】  $7.2 \times 10^4 \text{ Pa}$

【解説】 空間 B に封入した水がすべて気体として存在していると仮定すると,  
14L となった時の容器 B 内の水の圧力は,  $5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{14} = 7.23 \times 10^4 \text{ (Pa)}$   
この圧力は,  $100^\circ\text{C}$  での水の飽和蒸気圧を下回っているため, この時に容器 B 内に  
存在する水はすべて気体として存在し, その圧力は  $7.23 \times 10^4 \text{ Pa}$  となる。

(すべて気体であると考えたとき)

**step 1**;  $PV=nRT$  の検討

温度・物質質量一定のとき、 $P$ は $V$ に反比例するので

$$5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{14} = 7.23 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

(すべて気体であると考えたとき)

**step 1**;  $PV=nRT$  の検討

温度・物質一定のとき、 $P$ は $V$ に反比例するので

$$5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{14} = 7.23 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

**step 2**;  $P \leq$ 飽和蒸気圧 の検討

$$7.23 \times 10^4 \leq 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

↑  
100°Cにおける水の飽和蒸気圧(自明!)



(すべて気体であると考えたとき)

**step 1**;  $PV=nRT$  の検討

温度・物質質量一定のとき、 $P$ は $V$ に反比例するので

$$5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{14} = 7.23 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

**step 2**;  $P \leq$ 飽和蒸気圧 の検討

$$7.23 \times 10^4 \leq 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

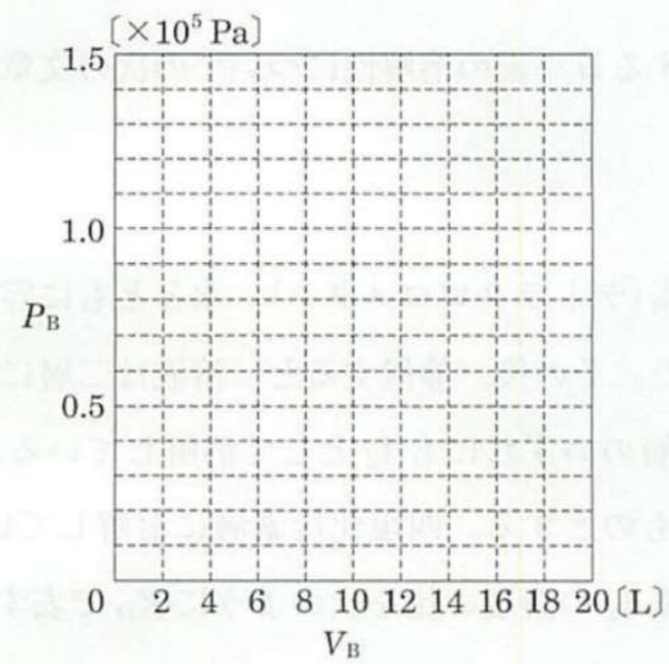
100°Cにおける水の飽和蒸気圧(自明!)

**step 3**; 結論

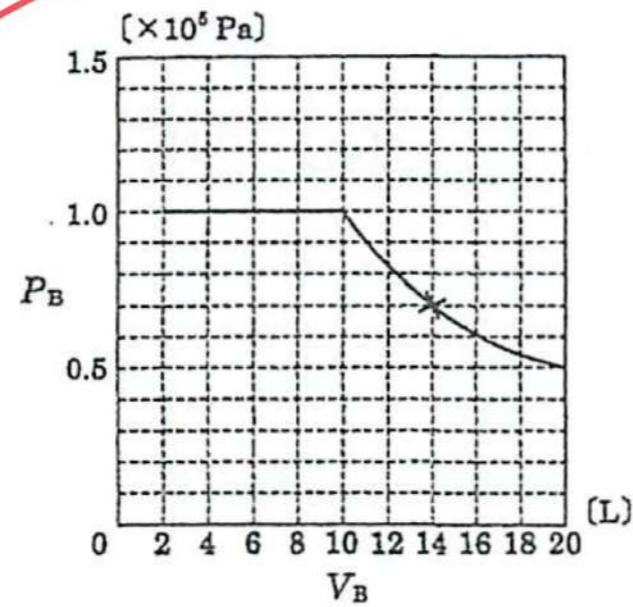
すべて気体であり、

その圧力は  $7.23 \times 10^4 \text{ Pa}$  である。

問5  $V_B$  を 20 L から 2 L まで変化させる過程における  $P_B$  と  $V_B$  の関係を、 $V_B$  を横軸に、 $P_B$  を縦軸にとったグラフで図示せよ。また、 $V_B = 14$  L におけるグラフ上の点を × 印で示せ。



問5【解答】

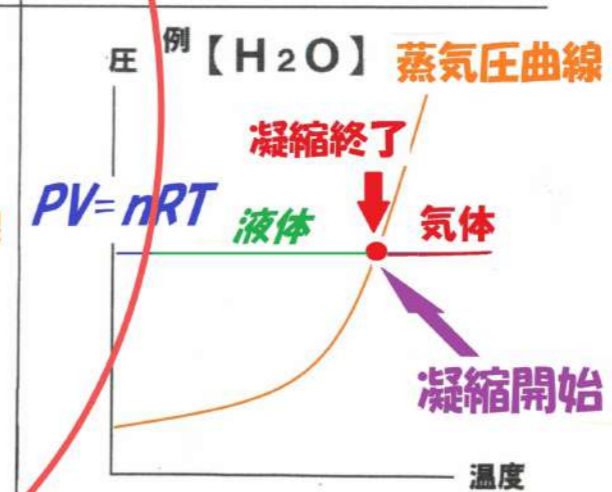
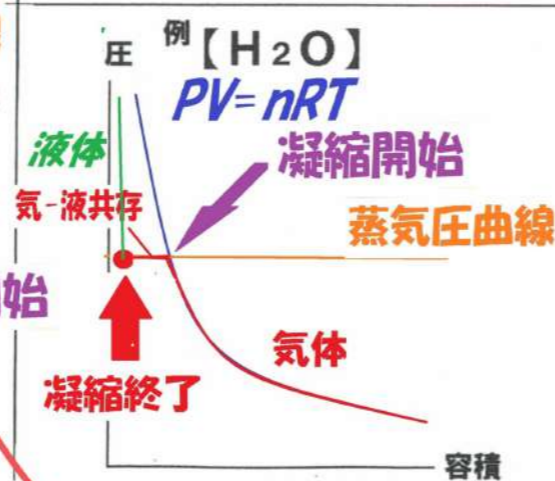
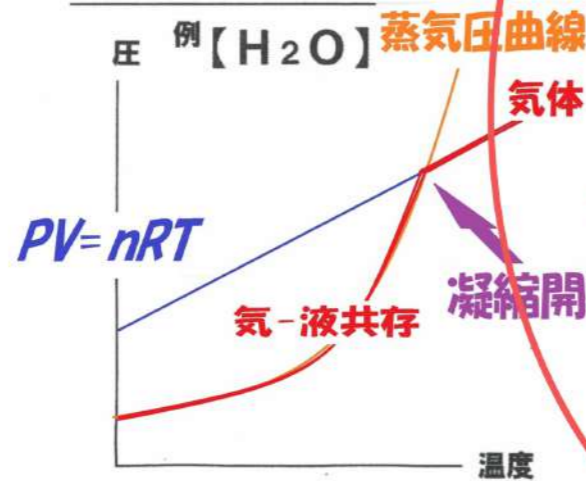


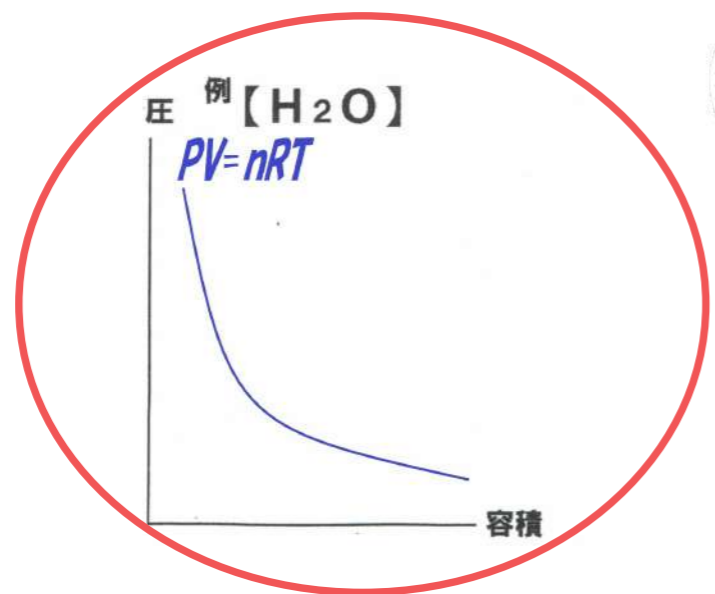
【解説】  $V_B=10$ L となった時に、容器内の水の圧力は  $1.013 \times 10^5$  Pa に達するので、 $V_B$  が 10L より大きい体積の時には、気体の体積と気体の水の圧力は反比例し、 $V_B$  が 10L より小さい体積となると、水は気液平衡となり、水蒸気圧は  $1.013 \times 10^5$  Pa に保たれる。

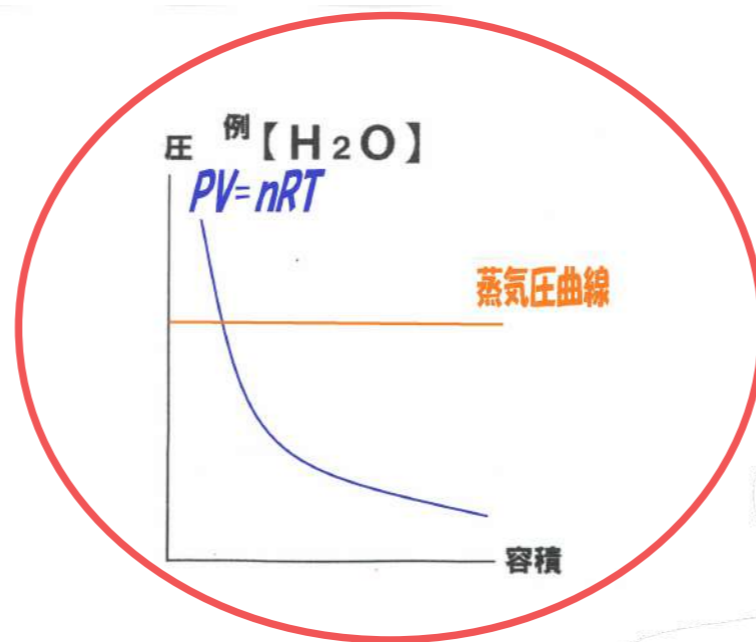
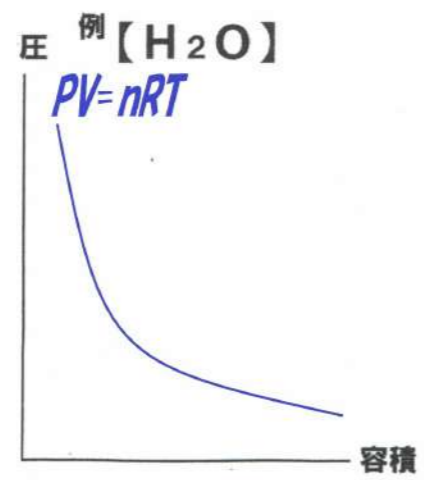
題材

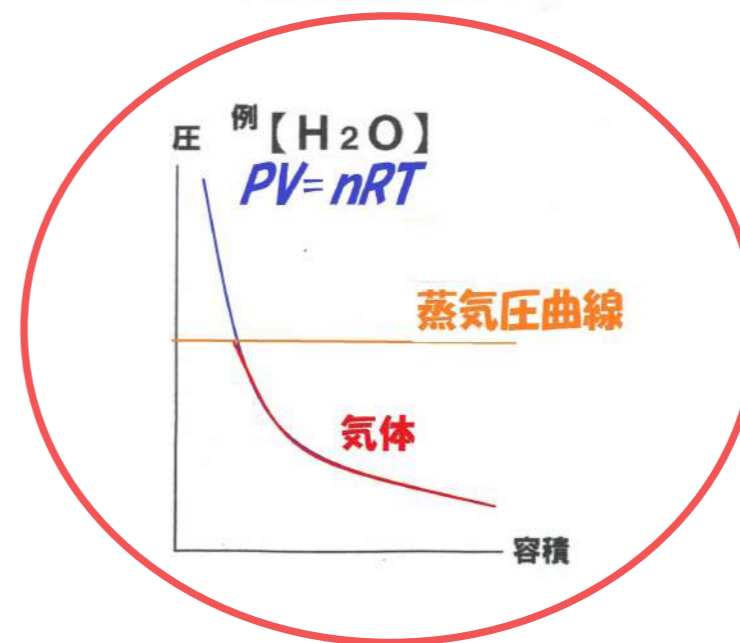
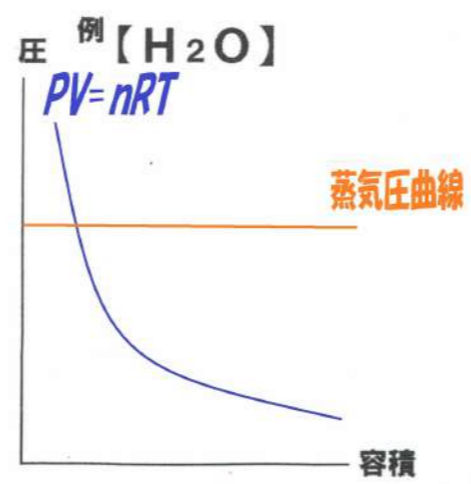
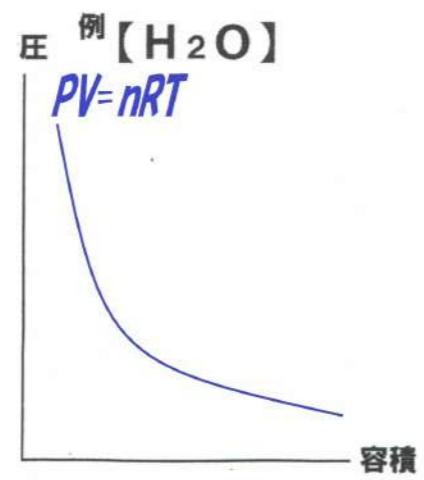
液化する物質 (H<sub>2</sub>O) のみの一成分系

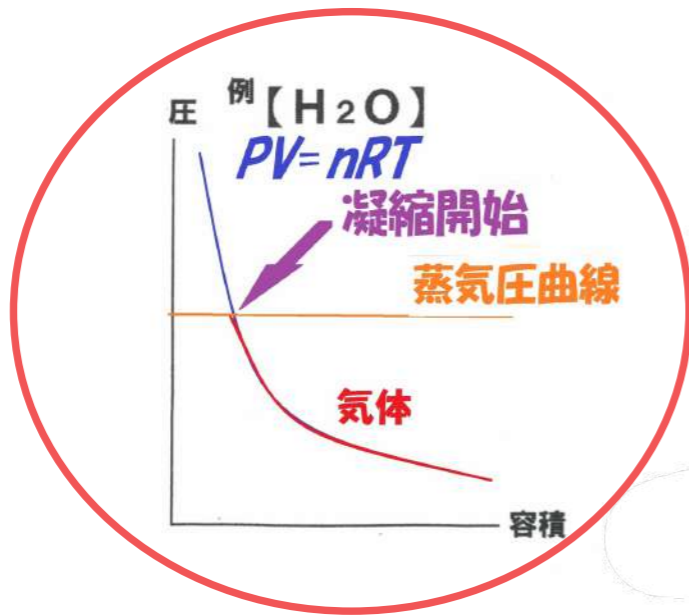
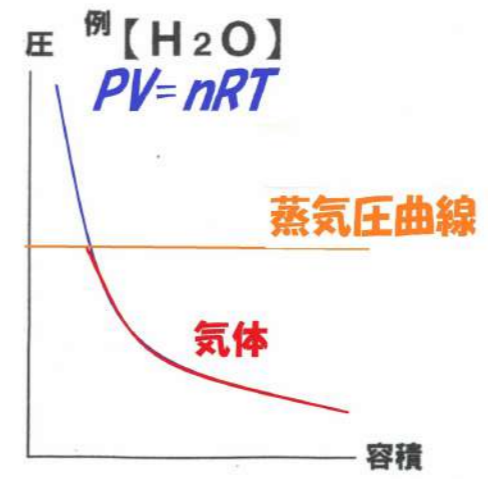
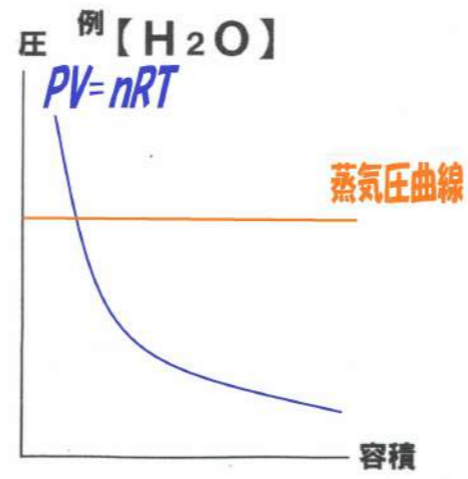
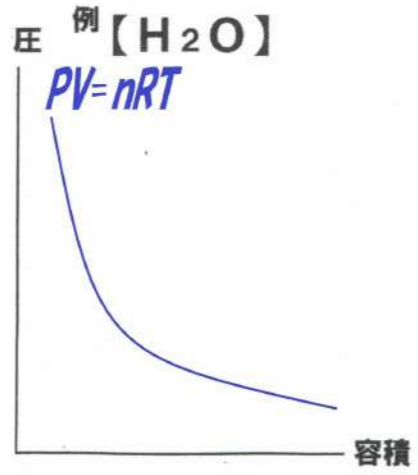
体積一定	温度一定	圧一定
ピストンを固定して、 温度を下げる。	温度を一定に保って、 ピストンを押し下げる。	ピストンにかかる圧力 を保って、温度を下げる。
空間が確保されているので、 飽和水蒸気分は残る。	ピストンに押しつぶされ、 やがてすべて液化する。	ピストンに押しつぶされ、 やがてすべて液化する。



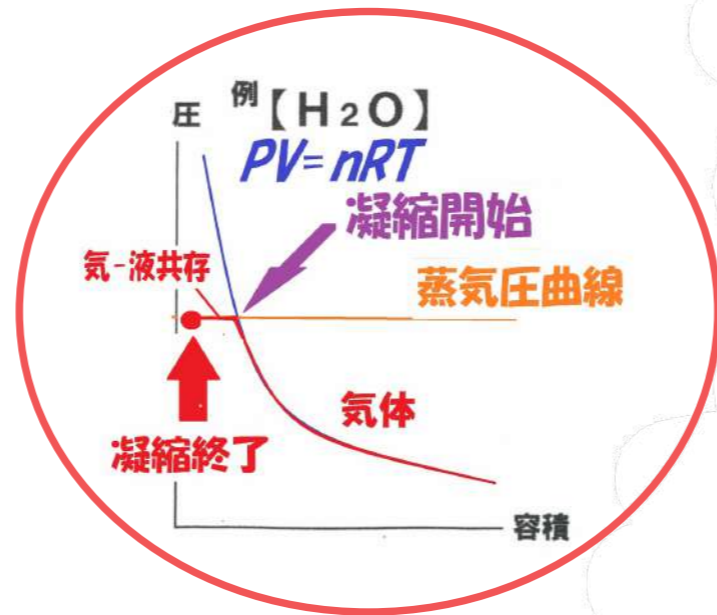
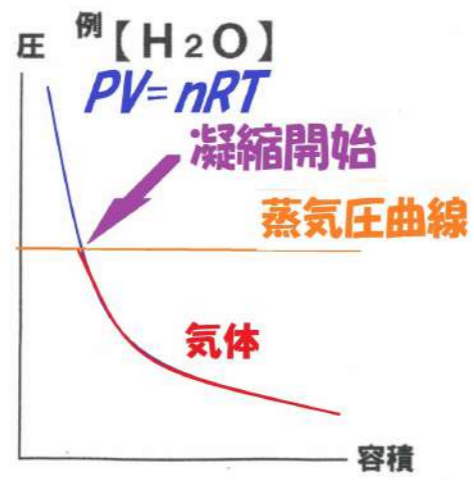
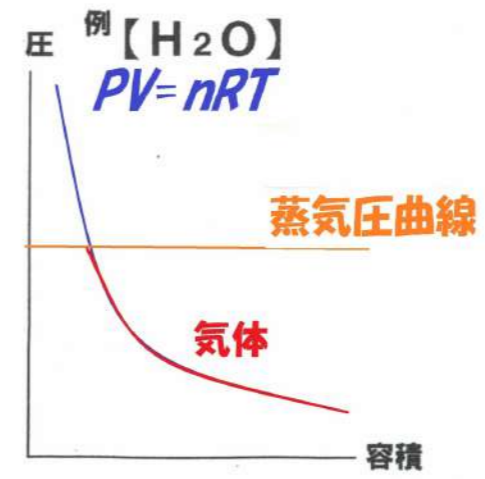
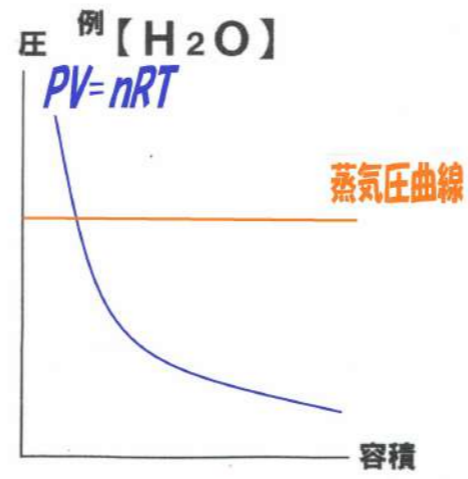
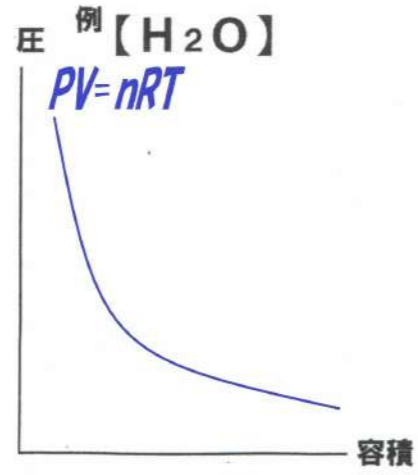


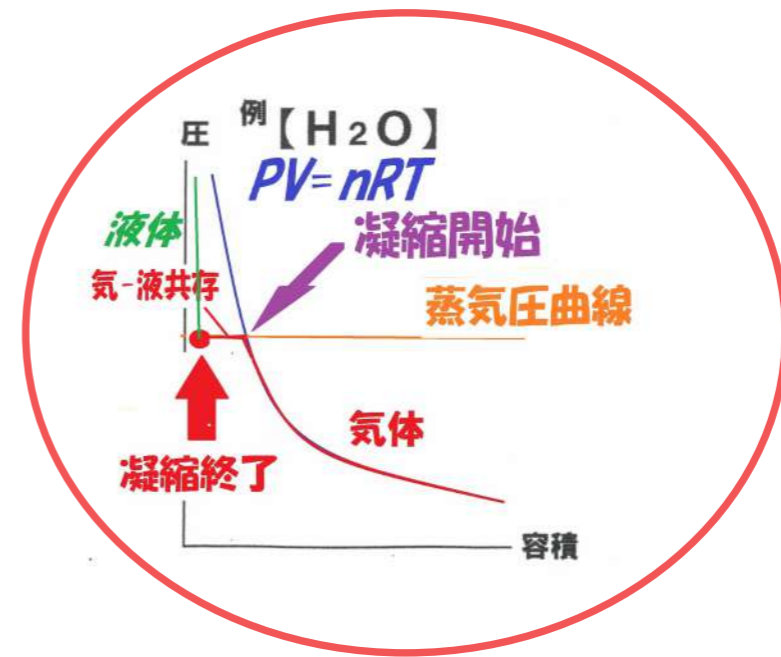
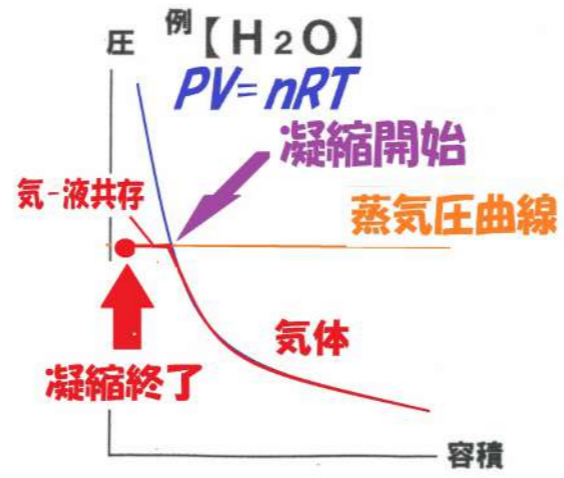
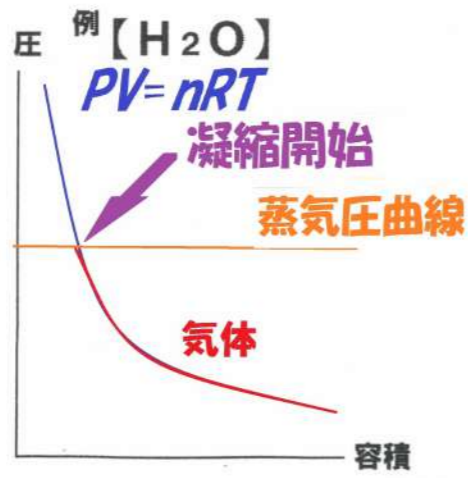
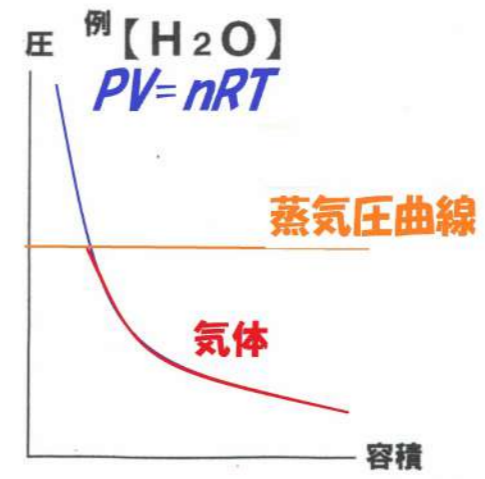
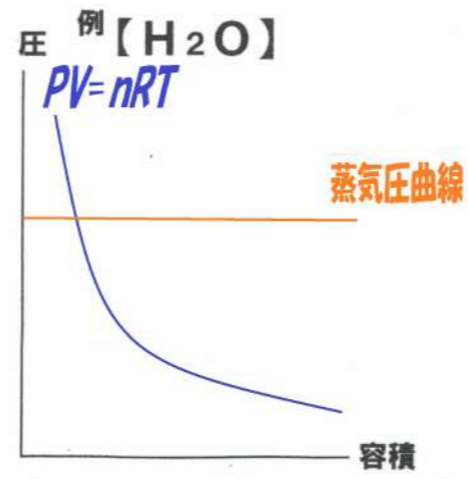
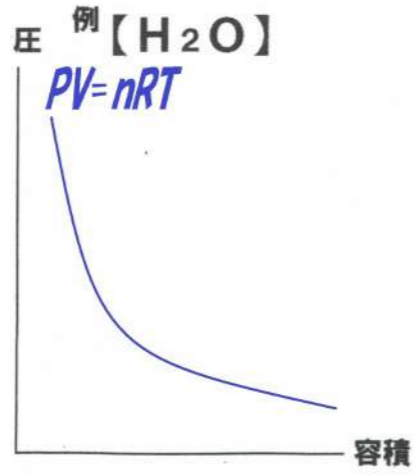












(すべて気体状態である考えたとき)

**step 1**;  $PV=nRT$  の検討

温度・物質質量一定のとき、 $P$ は $V$ に反比例するので  
空間B内の圧力が

$100^{\circ}\text{C}$ における水の飽和蒸気圧  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

に達するときの体積を  $V_B$  とおくと、

$$5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{V_B} = 1.013 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$\therefore V_B = 10 \text{ (L)}$$

(すべて気体状態である考えたとき)

**step 1**;  $PV=nRT$  の検討

温度・物質質量一定のとき、 $P$ は $V$ に反比例するので  
空間B内の圧力が

$100^{\circ}\text{C}$ における水の飽和蒸気圧  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

に達するときの体積を  $V_B$  とおくと、

$$5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{V_B} = 1.013 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$\therefore V_B = 10 \text{ (L)}$$

**step 2**; 考察

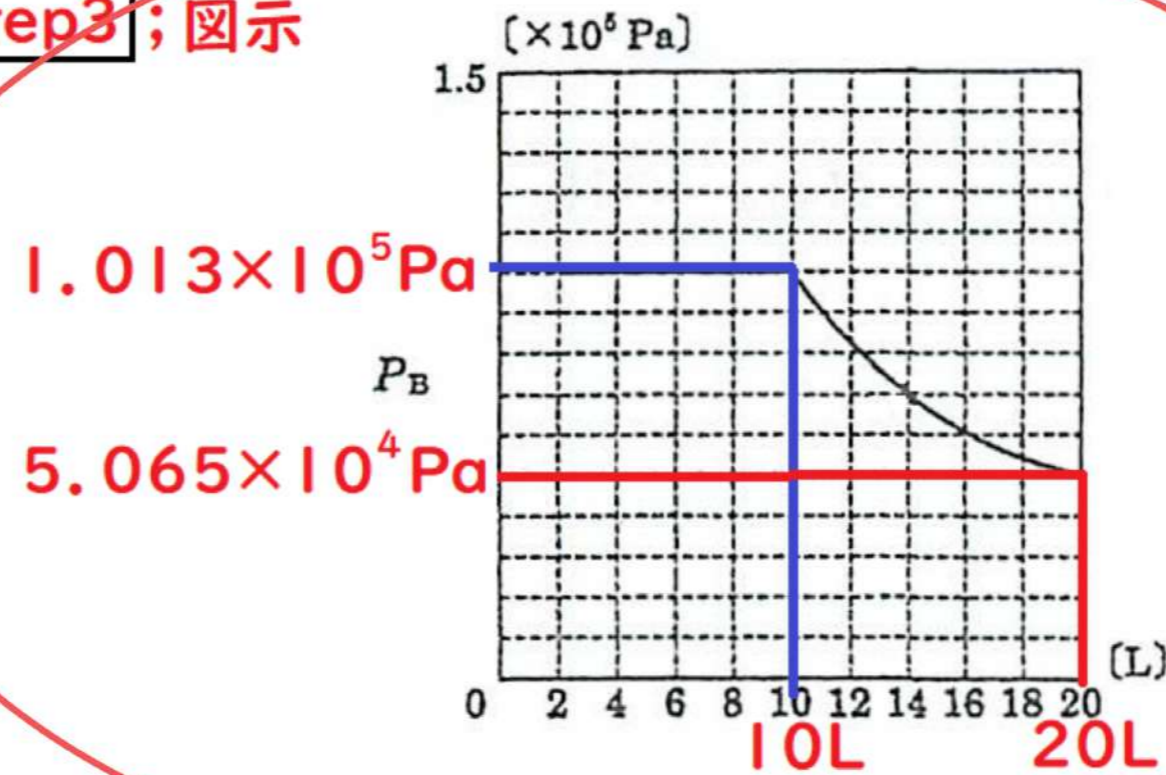
- ① 体積  $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$ :  $PV=nRT$  に従って変化  
( $PV=\text{一定}$  の双曲線)
- ② 体積  $10\text{L} \Rightarrow$  凝縮完了まで: 飽和蒸気圧のまま一定

**step2**; 考察

① 体積20L⇒10L:  $PV=nRT$ に従って変化  
( $PV=一定$  の双曲線)

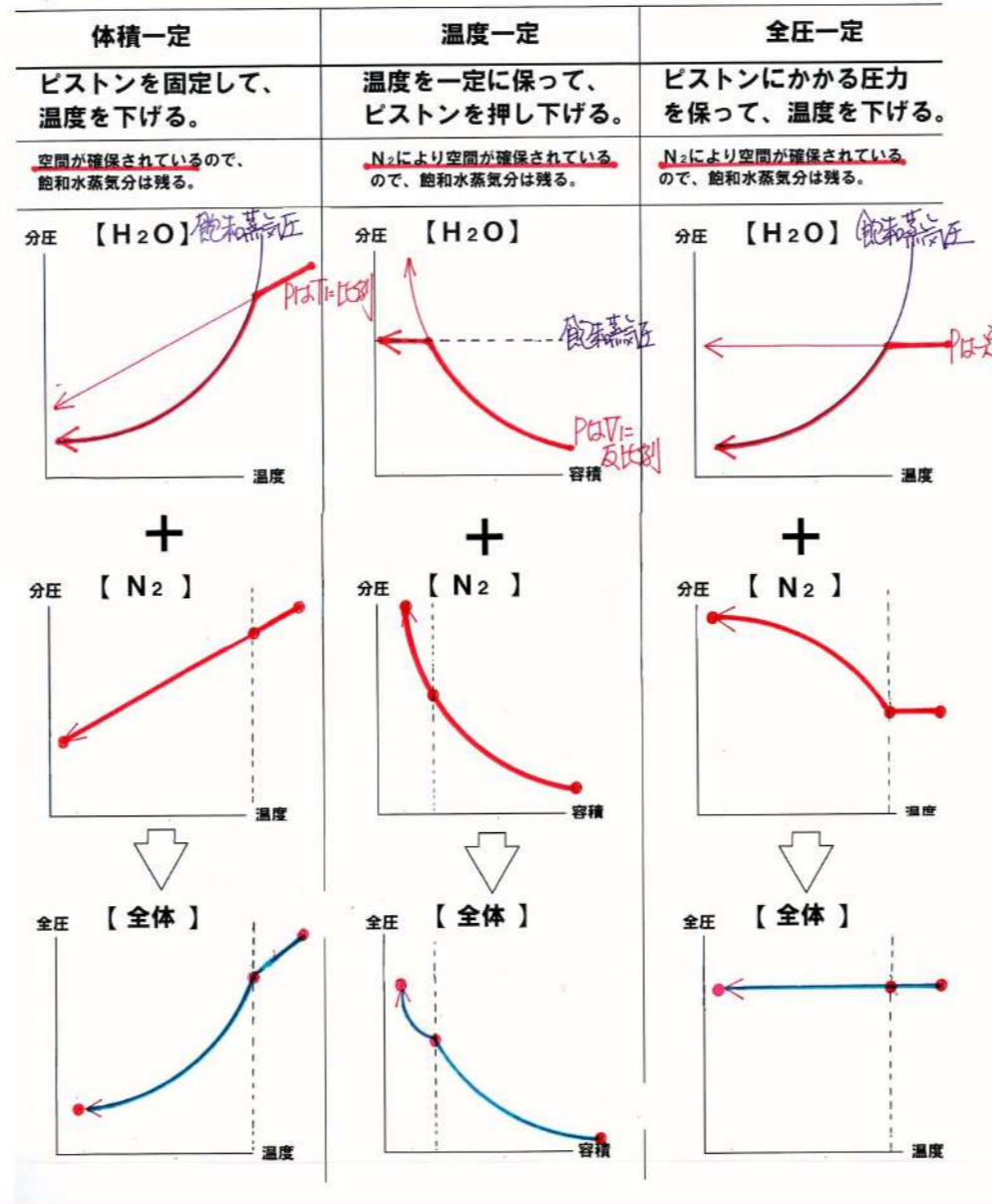
② 体積10L⇒凝縮完了まで: 飽和蒸気圧のまま一定

**step3**; 図示

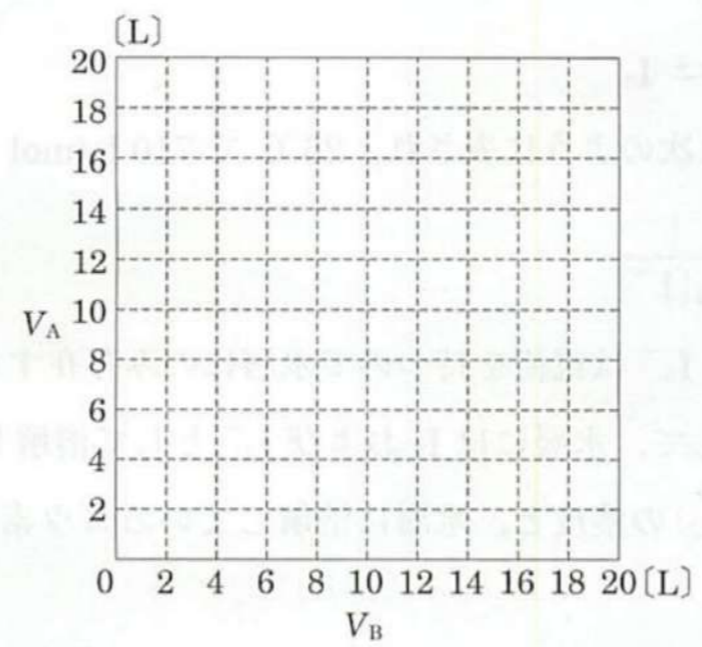


参考

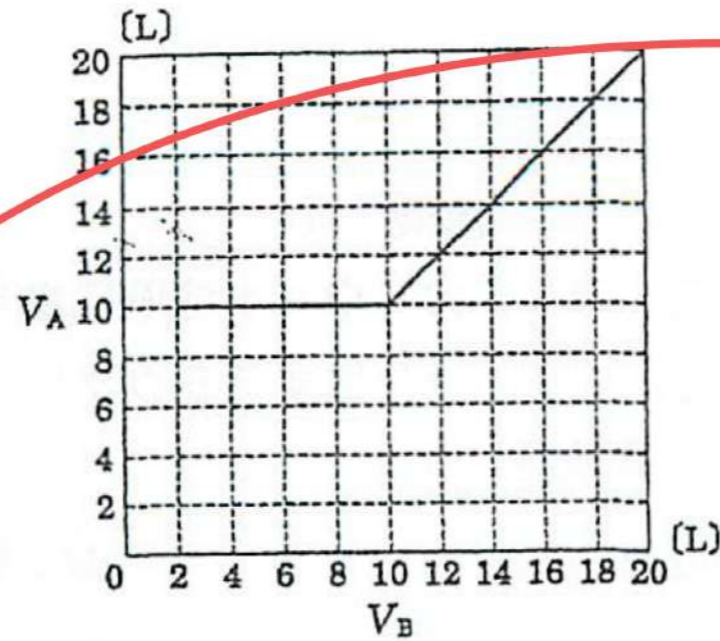
題材 → 液化する物質 (H<sub>2</sub>O) と液化しない物質 (N<sub>2</sub>) の二成分系



問6  $V_B$  を 20 L から 2 L まで変化させる過程における  $V_A$  と  $V_B$  の関係を、 $V_B$  を横軸に、 $V_A$  を縦軸にとったグラフで図示せよ。



問6【解答】



問6【解説】 容器 A 内と B 内には、はじめ同物質量の窒素と水蒸気が封入されているから、容器 B 内の気体の水の圧力が  $1.013 \times 10^5$  Pa に達するまでは、 $V_A$  と  $V_B$  は等しいまま体積  $g$  は変化する。しかし、 $V_B$  が 10L になると、水の凝縮が始まり、その後は、封入されている水すべてが液体となるまでは、容器 A 内の窒素の圧力は  $100^\circ\text{C}$  での水の飽和蒸気圧  $1.013 \times 10^5$  Pa と同じ圧力に保たれるので、その間は、 $V_A$  は 10L に保たれたままである。なお、 $V_B$  が 2L となったとき、容器 B 内には、気体の水がまだ存在する。その確認は問 7 で行われているので、ここではあえて割愛する。



(すべて気体状態である考えたとき)

**step 1**;  $PV=nRT$  の検討

温度・物質質量一定のとき、 $P$ は $V$ に反比例するので  
空間B内の圧力が

100°Cにおける水の飽和蒸気圧  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

に達するときの体積を  $V_B$  とおくと、

$$5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{V_B} = 1.013 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$\therefore V_B = 10 \text{ (L)}$$

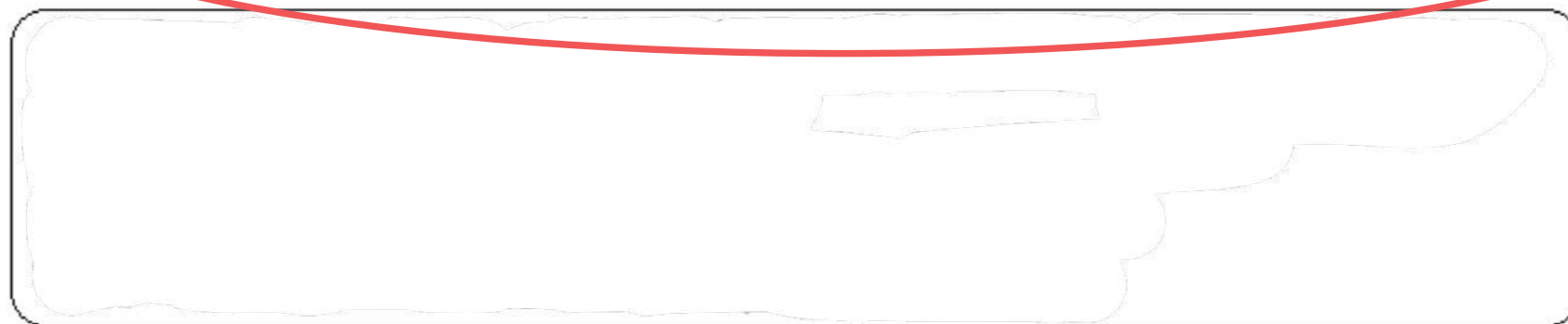
**step2**; 考察

① 空間B内の体積;  $20L \Rightarrow 10L$

**step2**; 考察

① 空間B内の体積;  $20L \Rightarrow 10L$

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ ( $20L \Rightarrow 10L$ )。  
よって、 $V_B - V_A$  グラフは比例関係の直線となる。



**step2**; 考察

① **空間B内の体積; 20L  $\Rightarrow$  10L**

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ(20L  $\Rightarrow$  10L)。  
よって、 $V_B - V_A$ グラフは比例関係の直線となる。

**空間A内の窒素の物質質量 = 空間B内の水の物質質量**  
(すべて気体)

**step2**; 考察

① **空間B内の体積; 20L ⇒ 10L**

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ(20L ⇒ 10L)。  
よって、 $V_B - V_A$ グラフは比例関係の直線となる。

空間A内の窒素の物質質量 = 空間B内の水の物質質量  
温度はどちらも100°C  
(すべて気体)

**step2**; 考察

① 空間B内の体積;  $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ ( $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$ )。  
よって、 $V_B - V_A$  グラフは比例関係の直線となる。

空間A内の窒素の物質質量 = 空間B内の水の物質質量  
温度はどちらも  $100^\circ\text{C}$   
自由に動くピストンにより圧力も同じ

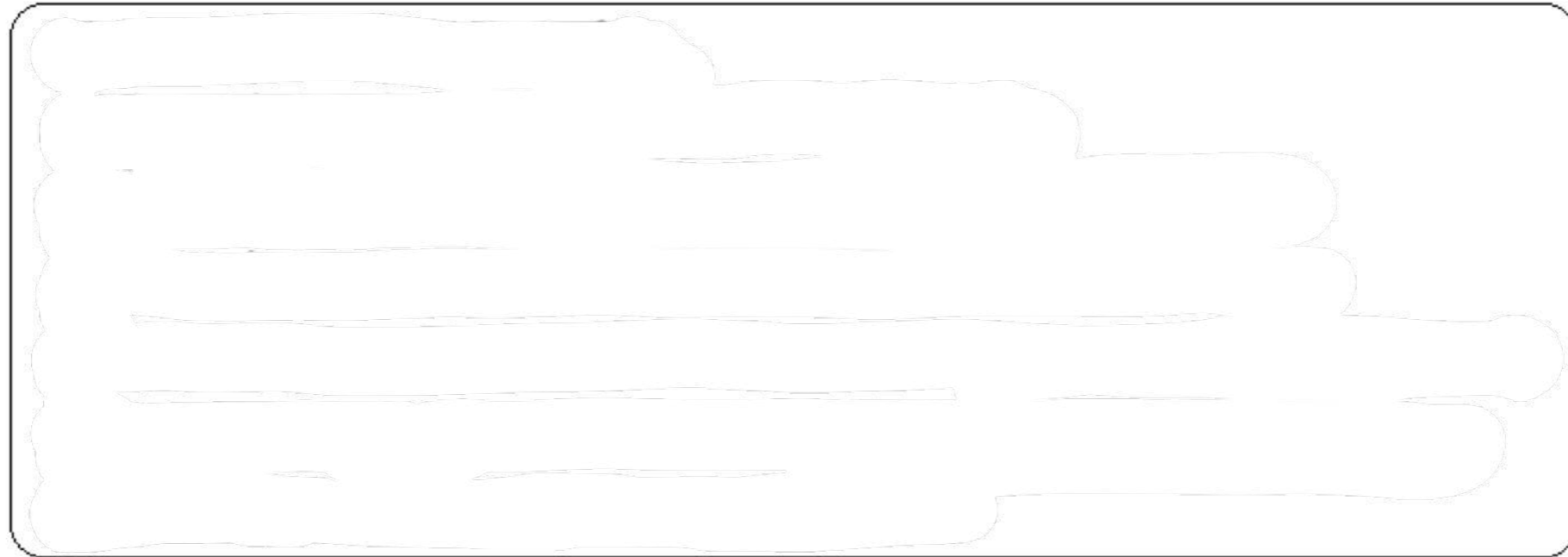
**step2**; 考察

① 空間B内の体積;  $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ( $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$ )。  
よって、 $V_B - V_A$ グラフは比例関係の直線となる。

空間A内の窒素の物質質量 = 空間B内の水の物質質量  
温度はどちらも  $100^\circ\text{C}$   
自由に動くピストンにより圧力も同じ  
よって、 $PV = nRT$ より、体積も同じ。

② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで





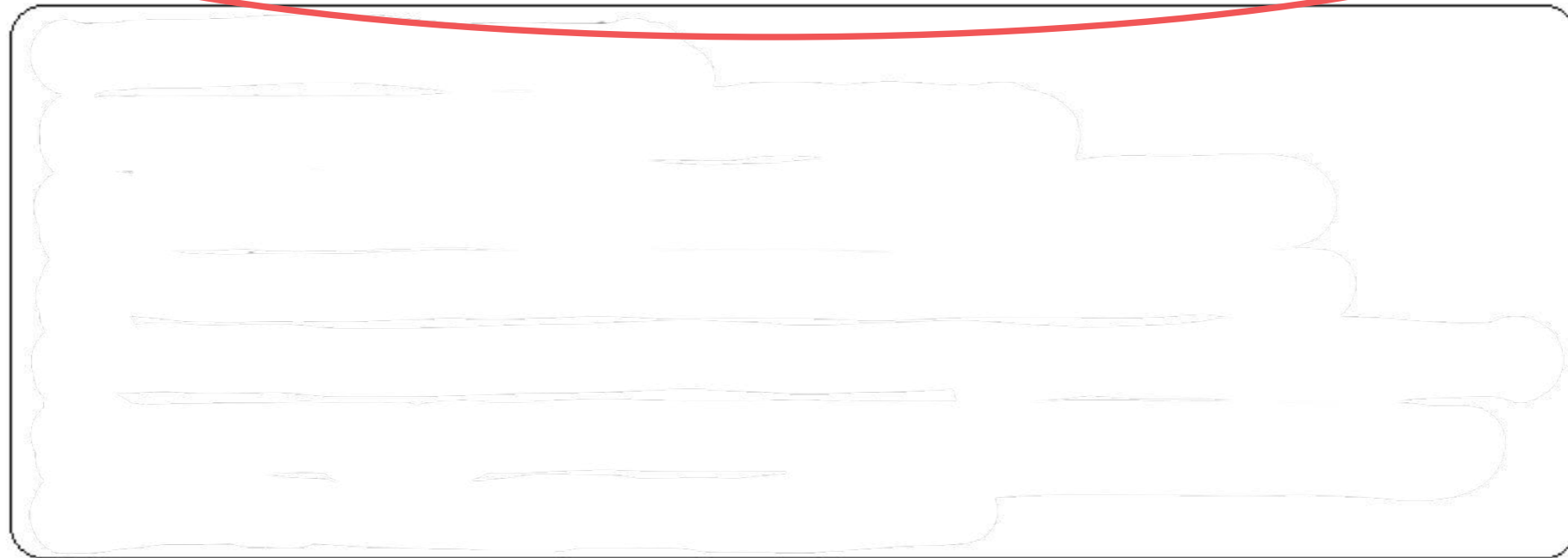
② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが)空間A内の体積は変化しない。



② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

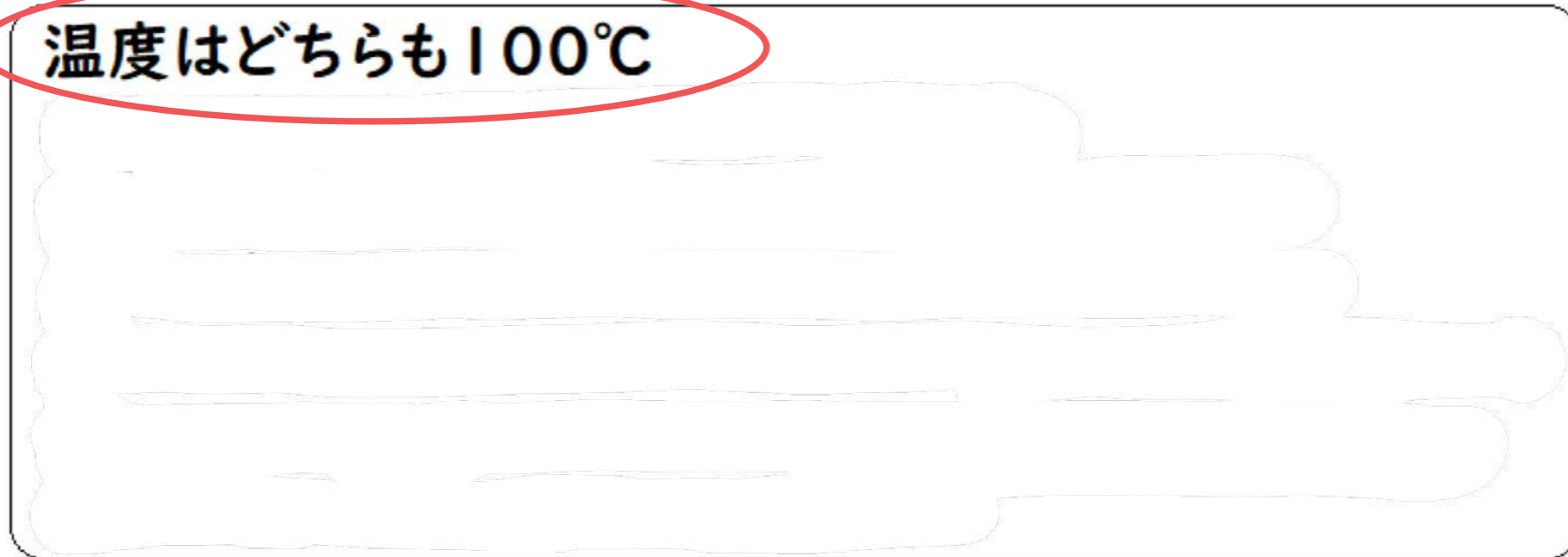
(空間B内の体積は徐々に減少するが)空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$ グラフは $V_A = \text{一定}$ という横軸に平行の直線となる。



② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが) 空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$ グラフは $V_A = \text{一定}$ という横軸に平行の直線となる。

温度はどちらも $100^\circ\text{C}$



② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが)空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$ グラフは $V_A = \text{一定}$ という横軸に平行の直線となる。

温度はどちらも $100^\circ\text{C}$

自由に動くピストンにより圧力も同じ

ただし、圧力は(飽和蒸気圧のまま)一定の値

② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが)空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$ グラフは $V_A = \text{一定}$ という横軸に平行の直線となる。

温度はどちらも100°C

自由に動くピストンにより圧力も同じ

ただし、圧力は(飽和蒸気圧のまま)一定の値

空間A内の窒素の物質量は不変(凝縮しない)

② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが) 空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$ グラフは $V_A = \text{一定}$ という横軸に平行の直線となる。

温度はどちらも100°C

自由に動くピストンにより圧力も同じ

ただし、圧力は(飽和蒸気圧のまま)一定の値

空間A内の窒素の物質量は不変(凝縮しない)

空間B内の水蒸気の物質量は徐々に減少(凝縮の進行)

② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが) 空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$ グラフは $V_A = \text{一定}$ という横軸に平行の直線となる。

温度はどちらも $100^\circ\text{C}$

自由に動くピストンにより圧力も同じ

ただし、圧力は(飽和蒸気圧のまま)一定の値

空間A内の窒素の物質量は不変(凝縮しない)

空間B内の水蒸気の物質量は徐々に減少(凝縮の進行)

よって、 $PV = nRT$ より、空間A内の体積は不変だが、

② 容器B内の体積；体積10L⇒凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが)空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$ グラフは $V_A = \text{一定}$ という横軸に平行の直線となる。

温度はどちらも100°C

自由に動くピストンにより圧力も同じ

ただし、圧力は(飽和蒸気圧のまま)一定の値

空間A内の窒素の物質量は不変(凝縮しない)

空間B内の水蒸気の物質量は徐々に減少(凝縮の進行)

よって、 $PV = nRT$ より、空間A内の体積は不変だが、

空間B内の体積は徐々に減少する。



## 再掲

(すべて気体状態である考えたとき)

**step1**;  $PV=nRT$  の検討

温度・物質一定のとき、 $P$ は $V$ に反比例するので  
空間B内の圧力が

100°Cにおける水の飽和蒸気圧  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

に達するときの体積を  $V_B$  とおくと、

$$5.065 \times 10^4 \times \frac{20}{V_B} = 1.013 \times 10^5 \text{ (Pa)} \\ \therefore V_B = 10 \text{ (L)}$$

**step2**; 考察

① 空間B内の体積; 20L  $\Rightarrow$  10L

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ(20L  $\Rightarrow$  10L)。  
よって、 $V_B - V_A$  グラフは比例関係の直線となる。

空間A内の窒素の物質質量 = 空間B内の水の物質質量  
温度はどちらも100°C  
自由に動くピストンにより圧力も同じ  
よって、 $PV=nRT$ より、体積も同じ。

② 容器B内の体積; 体積10L  $\Rightarrow$  凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが) 空間A内の体積は  
変化しない。よって、 $V_B - V_A$  グラフは  $V_A = \text{一定}$  という横軸  
に平行の直線となる。

温度はどちらも100°C  
自由に動くピストンにより圧力も同じ  
ただし、圧力は(飽和蒸気圧のまま)一定の値  
空間A内の窒素の物質質量は不変(凝縮しない)  
空間B内の水蒸気の物質質量は徐々に減少(凝縮の進行)  
よって、 $PV=nRT$ より、空間A内の体積は不変だが、  
空間B内の体積は徐々に減少する。

**step2**; 考察

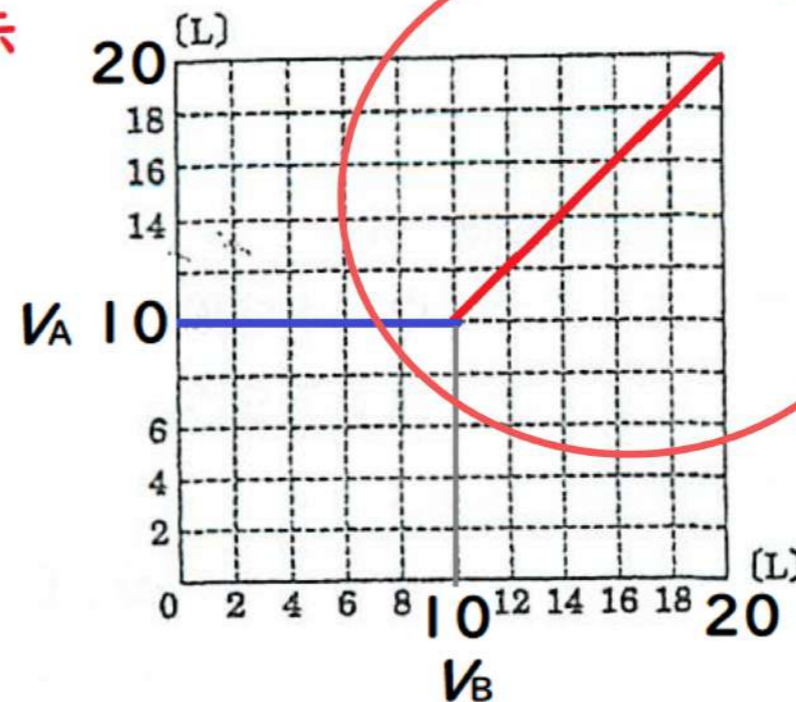
**再確認 ①** 空間B内の体積;  $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ ( $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$ )。よって、 $V_B - V_A$  グラフは比例関係の直線となる。

**再確認 ②** 容器B内の体積; 体積  $10\text{L} \Rightarrow$  凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが) 空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$  グラフは  $V_A = \text{一定}$  という横軸に平行の直線となる。

**step3**; 図示



**step2**; 考察

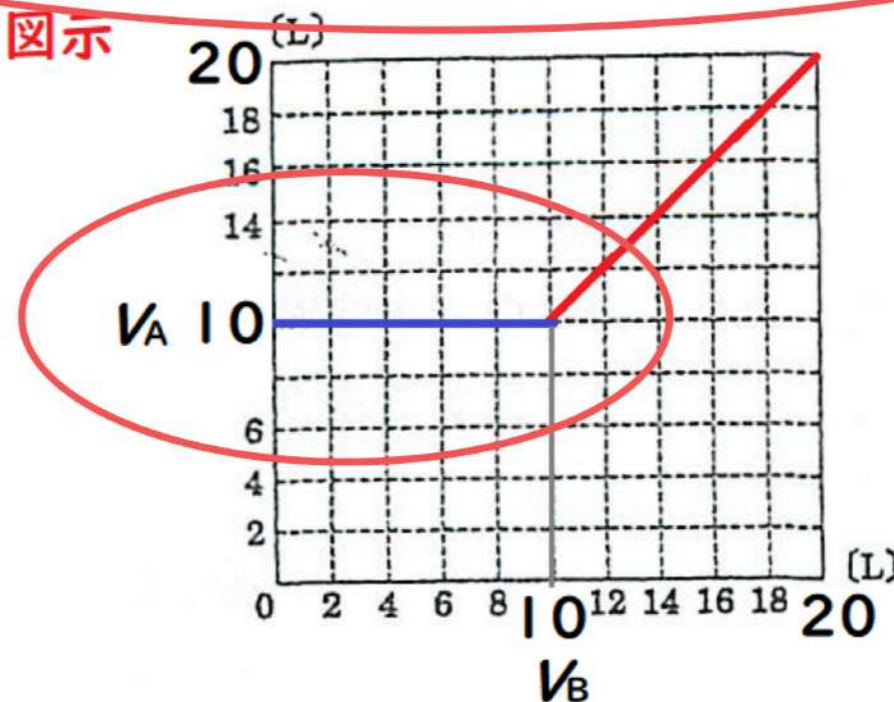
**再確認 ①** 空間B内の体積;  $20L \Rightarrow 10L$

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ ( $20L \Rightarrow 10L$ )。よって、 $V_B - V_A$  グラフは比例関係の直線となる。

**再確認 ②** 容器B内の体積; 体積  $10L \Rightarrow$  凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが) 空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$  グラフは  $V_A = \text{一定}$  という横軸に平行の直線となる。

**step3**; 図示



**step2**; 考察

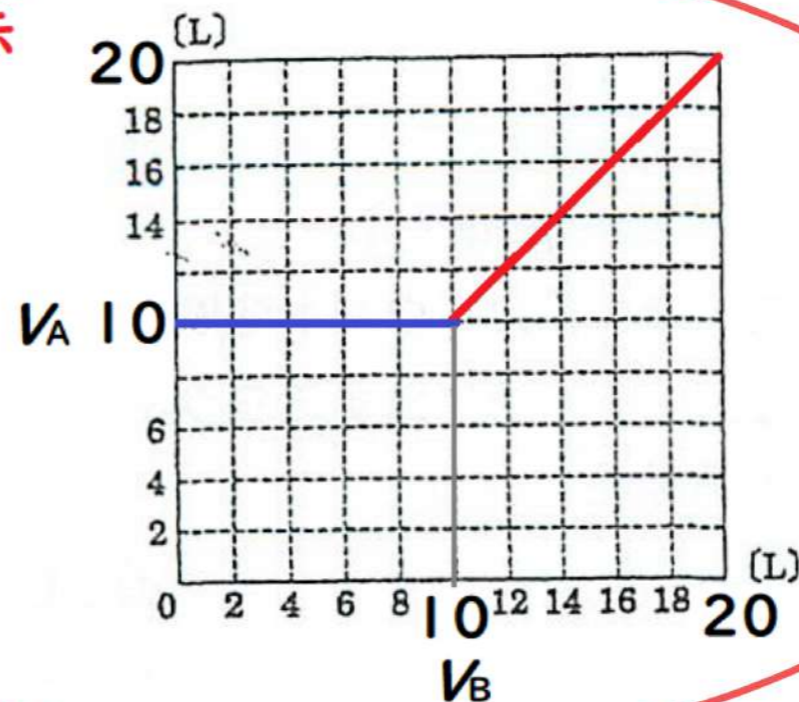
**再確認 ①** 空間B内の体積;  $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$

空間A内の体積も空間B内の体積と同じ ( $20\text{L} \Rightarrow 10\text{L}$ )。よって、 $V_B - V_A$  グラフは比例関係の直線となる。

**再確認 ②** 容器B内の体積; 体積  $10\text{L} \Rightarrow$  凝縮完了まで

(空間B内の体積は徐々に減少するが) 空間A内の体積は変化しない。よって、 $V_B - V_A$  グラフは  $V_A = \text{一定}$  という横軸に平行の直線となる。

**step3**; 図示



問7 下線部(c)で  $V_B$  が変化しなくなったとき  $V_B$  の値は何 L か求め、有効数字 2 桁で記せ。このとき空間 **B** に存在する水の密度は  $0.96 \text{ g/cm}^3$  であるとする。

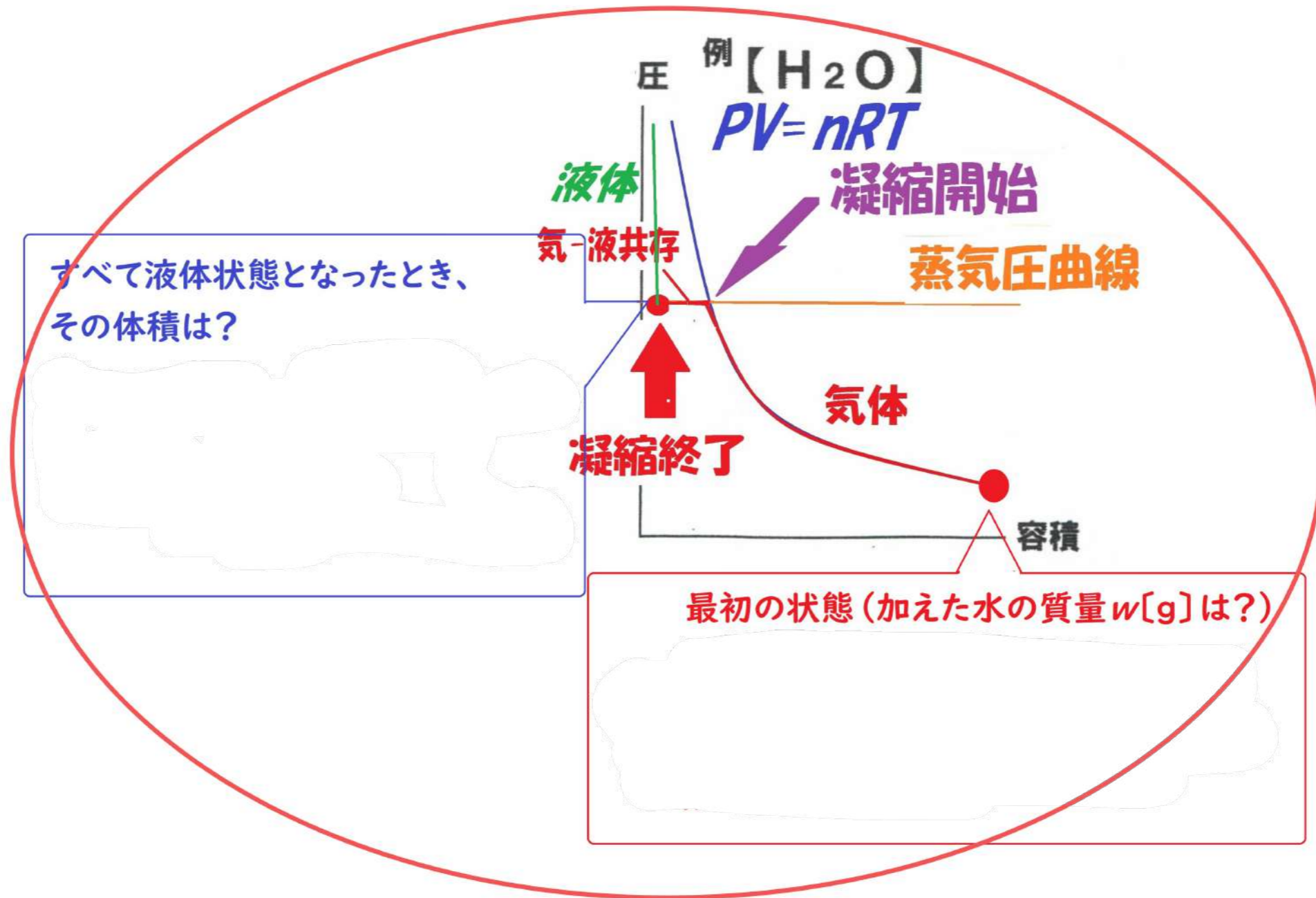
問7【解答】  $6.1 \times 10^{-3}$  L

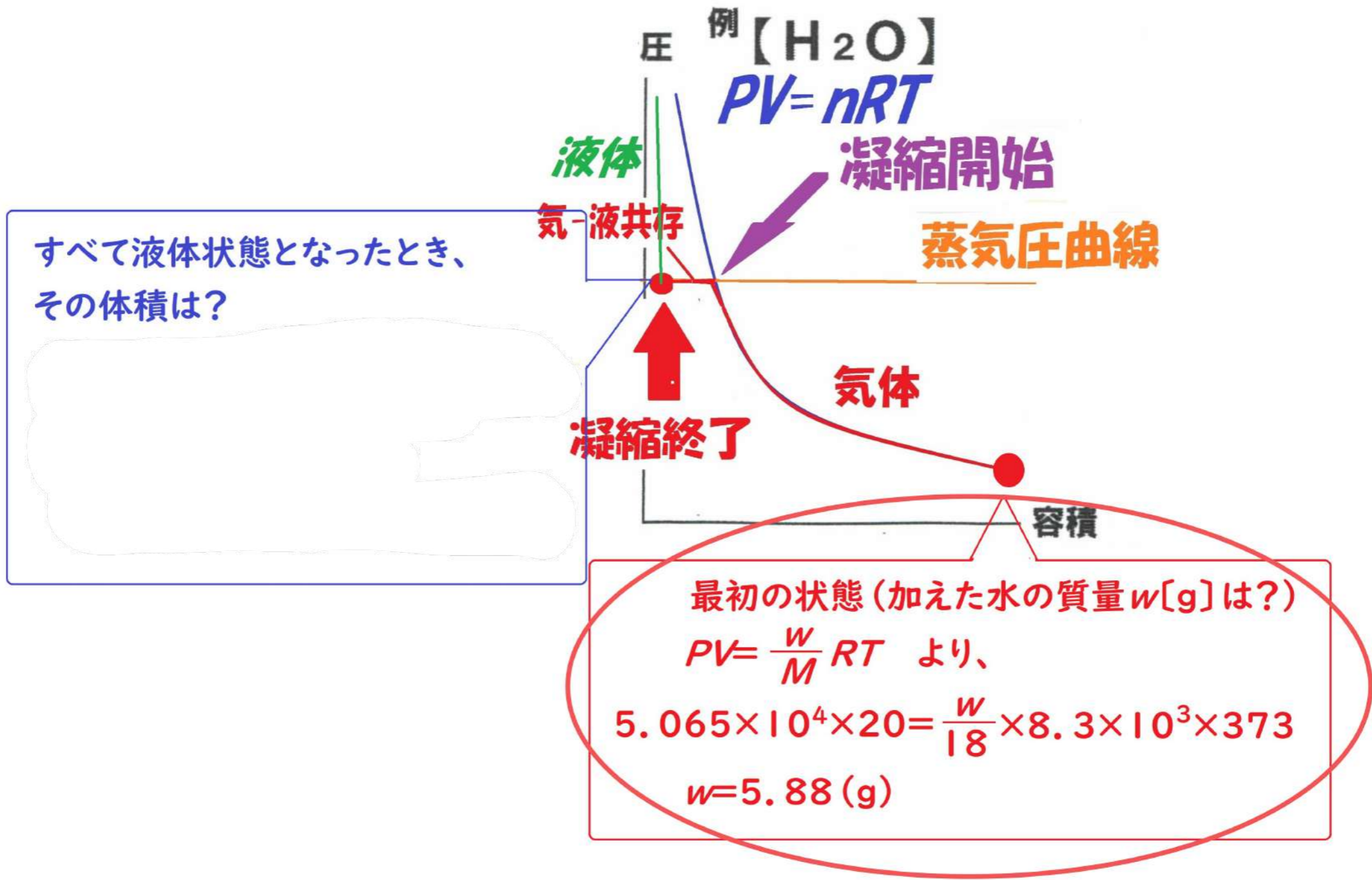
問7【解説】 加えた水蒸気の質量を  $x$  g とおくと、

$$5.065 \times 10^4 \times 20 = \frac{x}{18.0} \times 8.3 \times 10^3 \times 373 \quad \therefore x = 5.88 \text{ (g)}$$

この水すべてが液体となった状態が③の状態であるから、その体積は

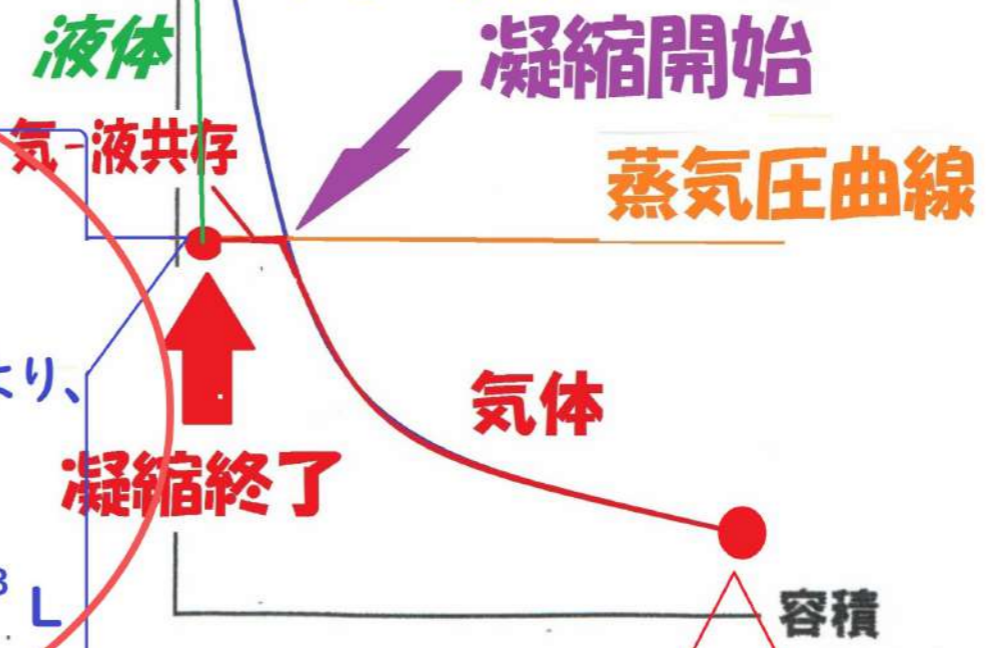
$$\frac{5.88}{0.96} \times 10^{-3} = 6.12 \times 10^{-3} \text{ (L)}$$







例【H<sub>2</sub>O】  
 $PV=nRT$



すべて液体状態となったとき、  
その体積は？  
体積 (cm<sup>3</sup>) =  $\frac{\text{質量 (g)}}{\text{密度 (g/cm}^3)}$  より、  
 $\frac{5.88}{0.96} = 6.12 \text{ (cm}^3)$   
すなわち、 $6.12 \times 10^{-3} \text{ L}$

最初の状態 (加えた水の質量  $w$  [g] は?)  
 $PV = \frac{w}{M} RT$  より、  
 $5.065 \times 10^4 \times 20 = \frac{w}{18} \times 8.3 \times 10^3 \times 373$   
 $w = 5.88 \text{ (g)}$

### 補充問題

問1【解答】 (イ)  $X=42, Y=72, Z=36$  (ロ)  $(C_6H_{10}O_5)_n$

【解説】 (イ)  $7C_6H_{12}O_6 - 6H_2O = C_{7 \times 6}H_{7 \times 12 - 6 \times 2}O_{7 \times 6 - 6} = C_{42}H_{72}O_{36}$

7分子重合した場合、6分子の水がとれている。

(ロ)  $nC_6H_{12}O_6 - (n-1)H_2O = C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1} \doteq C_{6n}H_{10n}O_{5n} = (C_6H_{10}O_5)_n$

$n$ が非常に大きいので  $10n+2 \doteq 10n$ ,  $5n+1 \doteq 5n$  となる。

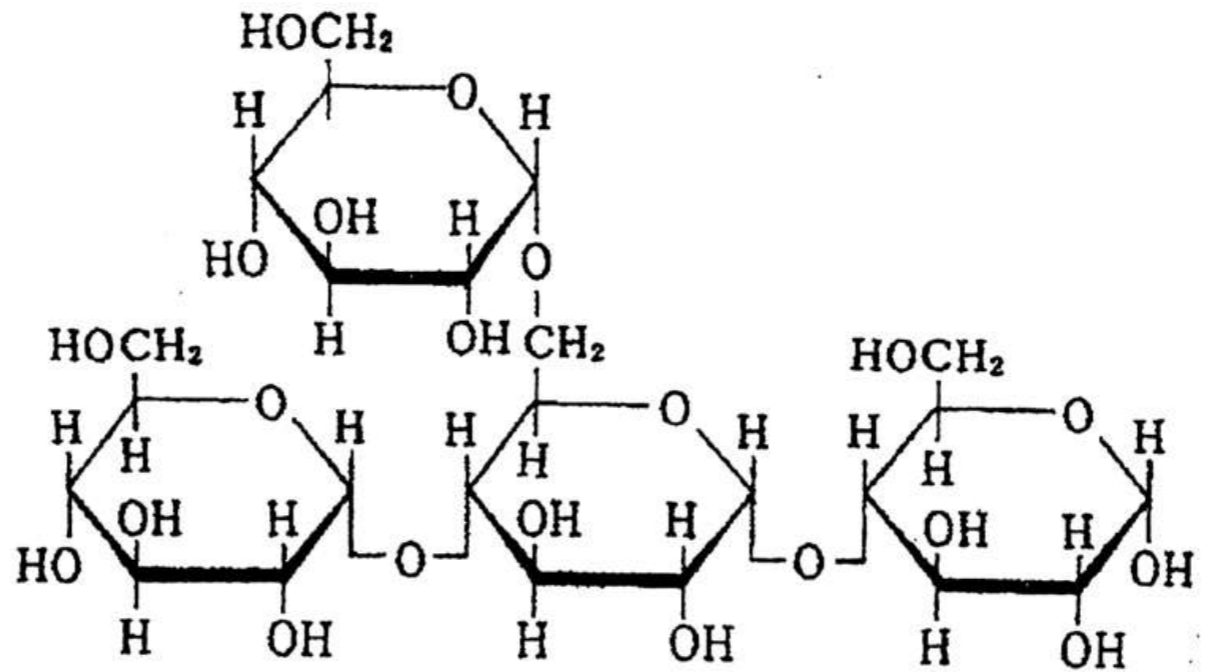
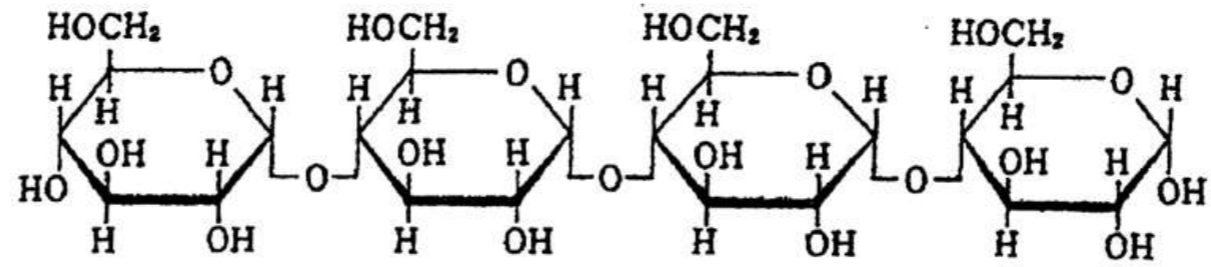
**問2【解答】** らせん状の部分が短くなるにつれ、とりこまれるヨウ素分子が減少し、青→青紫→紫→赤紫→赤と変化し、マルトースやグルコースになると色がつかなくなる。

**【解説】**  $\alpha$ -グルコースが多数縮合したデンプンは、分子内の水素結合によりらせん状になっており、 $I_2$ 分子がとりこまれると、青～赤紫色に呈色する。

問3【解答】 (イ) 酸化銅(I)

(ロ) 4個

(ハ)

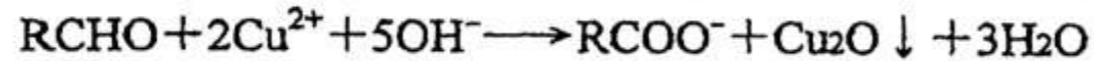


【解説】

- (イ) 重合体の末端のグルコースの1位は1つあり、アルデヒド基-CHOになる部分が1つあるので、重合体1 molあたり、深青色のフェーリング液を還元して1 molの赤色の酸化銅(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  の沈殿を生じる。



デンプンのらせん構造  $\text{I}_2$ 分子



- (ロ) 重合体の分子量を  $M$  とすると、重合体1 molあたり沈殿物1 molを生じる

ので、 $\text{Cu}_2\text{O} = 63.5 \times 2 + 16 = 143$  より、

$$\frac{15}{M} = \frac{3.2}{143} \quad \therefore M \approx 670$$

グルコースが  $x$  (個) つながっているとすると、

$$x\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 - (x-1)\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{6x}\text{H}_{10x+2}\text{O}_{5x+1} = 12 \times 6x + 10x + 2 + 16(5x+1) = 670$$

$$162x = 652 \quad \therefore x = 4 \text{ (個)}$$

- (ハ)  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 4 結合,  $\alpha$  1 $\rightarrow$ 6 結合で4個のグルコースをつなげばよい。

問4【解答】  $1.11 \times 10^6$  Pa

【解説】 溶液 1 L で考えると、グリコーゲンは、

$$1000 \times \frac{7}{100} = 70 \text{ (g)}$$

グリコーゲンの分子量は数百万より、これによる浸透圧は極めて小さい。

グルコースの形にしたら



ファントホッフの式  $\pi V = nRT$  より

$$\pi \times 1 = \frac{70}{162n} \times n \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 37)$$

$$\therefore \pi = 11.11 \times 10^6 \text{ (Pa)}$$

グリコーゲン 1 mol がすべてグルコースの形になると  $n$  mol になる。グリコーゲンによる浸透圧は極めて小さいので、グルコースによる浸透圧分上昇することになる。

問5【解答】 (イ)  $2.05 \times 10^3$  個 (ロ)  $8.62 \times 10^6 \leq M \leq 1.66 \times 10^7$

【解説】

(イ) 長い鎖の一端から  $n$  回枝分かれするとし、グリコーゲンの分子量を  $M$  とすると、

$$162 \times \{10 \times (1+2+\dots+2^{n-1}) + 2^n\} \leq M \leq 162 \times 10 \times (1+2+\dots+2^n)$$

$M=4.86 \times 10^6$  を代入し

$$10 \times \frac{2^n - 1}{2 - 1} + 2^n \leq 30000 \leq 10 \times \frac{2^{n+1} - 1}{2 - 1}$$

$$\therefore 11 \times 2^n \leq 30010, 2^{n+1} \geq 3001$$

これを解いて、 $n=11$

末端の数は  $2^n + 1 = 2^{11} + 1 = 2049 \doteq 2.05 \times 10^3$  (個)

参：初項  $a$ 、公比  $r$ 、第  $n$  項 ( $a r^{n-1}$ ) までの和は、

$$\frac{a(r^n - 1)}{r - 1}$$

(ロ) アミロペクチンの分子量を  $M'$  とすると

$$162 \times (25 \times (1 + 2 + \dots + 2^{10}) + 2^{11}) \leq M' \leq 162 \times 25 \times (1 + 2 + \dots + 2^{11})$$

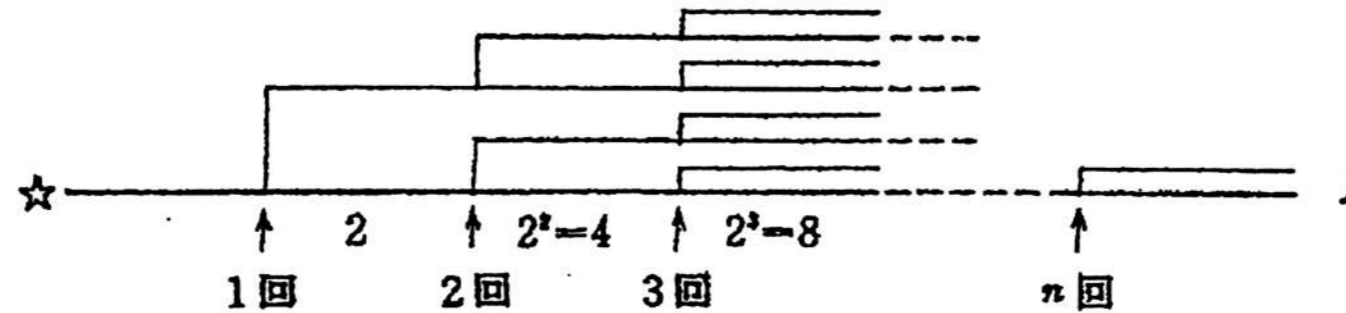
$$162 \times (25 \times \frac{2^{11}-1}{2-1} + 2^{11}) \leq M' \leq 162 \times 25 \times \frac{2^{12}-1}{2-1}$$

ちなみに、 $2^{11}-1=2047$ 、 $2^{11}=2048$

$$8622126 \leq M' \leq 16584750$$

$$\therefore 8.62 \times 10^6 \leq M' \leq 1.66 \times 10^7$$

長い鎖の一端から 1 回枝分かれすると 2 つに分かれ、2 回だと  $2^2$  に分かれ、 $n$  回だと  $2^n$  に分かれることになる。



末端の数は☆印を加え、 $2^n + 1$  個と表せる。

$2^{11}$  に枝分かれした末端のグルコースは 1~25 個と考えられるので、分子量に幅が生じる。



