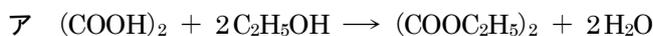


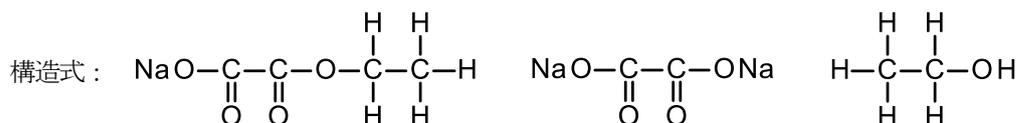
第1問

I



イ エステル化は可逆反応であり、逆反応である加水分解反応も起こるようになるため、最終的に平衡状態になるから。

ウ a : けん化



エ 分留する。

オ 下層の溶液に含まれる水の体積は $52.0 \times \frac{1}{1+1} = 26.0 \text{ mL}$ である。この水は、エステル化で生じた水のほかに、実験に用いたシュウ酸二水和物およびエタノールに含まれる水が含まれるため、エステル化で生じた水の質量は、

$$1.00 \times 26.0 - 42.0 \times \frac{18.0 \times 2}{126.0} - 1.00 \times 100 \times \frac{5.0}{100} = 9.0 \text{ (g)}$$

エステル化では、反応したカルボキシ基 1 mol 当たり水 1 mol が生じるので、エステル化されたカルボキシ基の物質量は、

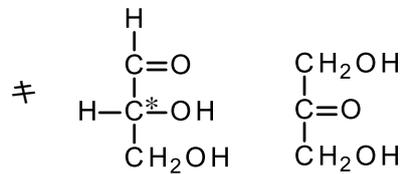
$$\frac{9.0}{18.0} = 0.50 \text{ (mol)}$$

したがって、求める割合は、

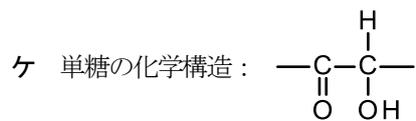
$$\frac{0.50}{\frac{42.0}{126.0} \times 2} \times 100 = 75 \text{ (\%)} \quad \text{答 } \underline{75 \text{ \%}}$$

カ 通常のエタノールのほかに、質量数 18 の酸素原子のみを含むエタノールを用意し、用いるエタノールのみが異なる条件で、図 1-2 に示した実験装置を用いたエタノールと酢酸のエステル化を別々に行う。生じた酢酸エチルを適切な方法で分離し、後者の方が質量が大きければ、問題で示された内容が確認できる。

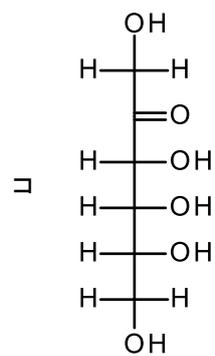
II



ク b : 9 c : 1



理由：カルボニル基に隣接した炭素原子に水素原子が結合しておらず、酸化されやすい中間体に変化できないから。(49字)



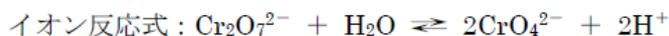
第2問

I

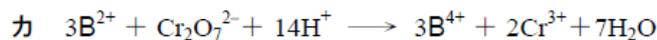
ア Zn

イ Sn

ウ 水に難溶の硫酸鉛(II)が鉛を覆うから。(19字)

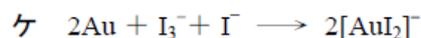
エ Xの化学式： CrO_4^{2-} 

オ ニクロム酸鉛(II)の溶解度に対して、クロム酸鉛(II)の溶解度の方が極めて小さく、クロム酸鉛(II)の沈殿が生成するため、問エで示した平衡がクロム酸イオン生成の方向に移動し、さらにクロム酸鉛(II)の沈殿が生成する。結果として、水溶液中の二クロム酸イオン、クロム酸イオンがほぼすべて消失し、クロム酸鉛(II)の沈殿となる。

キ $4.5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

II

ク a：面心立方格子 b：イオン化傾向

コ K_1 ：(い) K_2 ：(え)

サ 合金中の金はすべて純粋な金として回収されているので、沈殿 E は銀の化合物のみからなるとわかる。金と銀は損失なく回収されたので、沈殿 E 中に銀は 7.00 mg 含まれる。銀 1 mol を含む沈殿 E の質量を $M(\text{g})$ とすると、

$$\frac{7.00}{107.9} = \frac{9.30}{M} \quad \text{よって、} M = 143.3 \text{ (g)}$$

したがって、E を構成する銀以外の式量は $143.3 - 107.9 = 35.4$ であり、与えられた原子量から、E を構成する銀以外の元素は塩素 Cl であると推定できる。

答 AgClシ 5.8×10 秒

第3問

I

ア a 高 b 低 c 分子間力 d 分子自身の体積

イ 気体部分の CO_2 の圧力を $x \times 10^5 \text{ Pa}$ とすると、 CO_2 の全物質量について、

$$0.0600 \times 10^{-5} \times x \times 10^5 \times 100 + 3.00 \times \frac{x \times 10^5}{1.00 \times 10^5} = 6.00 \quad x = \frac{2.00}{3.00}$$

したがって、液体から気体部分に移動した CO_2 の物質量は、

$$3.00 \times \frac{\frac{2.00}{3.00} \times 10^5}{1.00 \times 10^5} = 2.00 \text{ (mol)}$$

答 2.0 mol

ウ (A) (2) (B) (3)

エ 気体部分の CO_2 の物質量は $3.00 \times \frac{1.25 \times 10^5}{1.00 \times 10^5} \times \frac{280}{T}$ (mol) であり、水に溶けている CO_2 の物質量は $k_H \times 1.25 \times 10^5 \times 100$ (mol) だから、 CO_2 の全物質量について、

$$3.00 \times \frac{1.25 \times 10^5}{1.00 \times 10^5} \times \frac{280}{T} + k_H \times 1.25 \times 10^5 \times 100 = 6.00$$

$$k_H \times 10^5 = 0.0480 - 8.40 \times \frac{1}{T} \quad \dots(a)$$

式(a)の直線のグラフと図3-2(下)のグラフとの交点を読み取ることで温度を知ることができる。

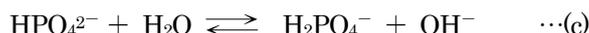
答 (2)

II

オ H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} からなる緩衝液に少量の NaOH 水溶液を加えても次の式(b)の反応が進行するため、水溶液の pH の変動が抑えられるから。



カ HPO_4^{2-} の電離は考えないから、 HPO_4^{2-} の加水分解のみを考慮すればよい。



式(c)の電離定数を K_b とすると、 $K_b = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}}$ と表される。

この水溶液では、 $[\text{HPO}_4^{2-}] \gg [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、また、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \doteq [\text{OH}^-]$ とみなせるから、

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[\text{HPO}_4^{2-}] \times \frac{K_w}{K_{a2}}} = \sqrt{0.0100 \times \frac{10.0}{30.0} \times \frac{1.00 \times 10^{-14}}{6.30 \times 10^{-8}}}$$

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \times (16 + \log_{10} 3.00 - 7.20) = 4.6385$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.63 = 9.37$$

答 9.4

キ 弱酸を HA とすると、 $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ のとき $\text{pH} = -\log_{10} K_a$ となる。 HA と A^- のモル濃度が近いときに pH の変化が緩やかなので、電離定数が $K_a = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ に近い酸を用いればよい。

ク $\text{pH} = 7.0$ のとき、

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{6.30 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-7}} = \frac{0.630}{1.0}$$

したがって、求める NaOH 水溶液の体積は、

$$10.0 + 10.0 \times \frac{0.630}{1.0 + 0.630} = 13.8 \text{ (mL)}$$

答 14 mL

ケ 温度を下げると K_{a2} は小さくなる。 $[\text{H}^+] = K_{a2} \times \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ より、 $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ の変化は小さいため $[\text{H}^+]$ は小

さくなり、pH は大きくなる。