

化学 訂正

P.12

□(2) p.5

環構造および $R-O-O-R'$

および $R-O-O-H$ の構造

を有するものは含めないものとする。

K 4 化 学

この冊子は、化学の問題で 1 ページより 18 ページまであります。

[注 意]

- (1) 試験開始の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
- (2) 監督者から受験番号等記入の指示があったら、解答用マークシートに受験番号及び氏名を記入し、さらに受験番号・志望学科をマークしてください。
- (3) 解答は所定の解答用マークシートにマークしたものが採点されます。
- (4) 解答用マークシートについて
 - ① 解答用マークシートは絶対に折り曲げてはいけません。
 - ② マークには黒鉛筆(H BまたはB)を使用してください。指定の黒鉛筆以外でマークした場合、採点できないことがあります。
 - ③ 誤ってマークした場合は消しゴムで丁寧に消し、消しくずを完全に取り除いたうえ、新たにマークしてください。
 - ④ 解答欄のマークは横 1 行について 1 箇所に限ります。2 箇所以上マークすると採点されません。あいまいなマークは無効となるので、はっきりマークしてください。
- (5) 試験開始の指示があったら、初めに問題冊子のページ数を確認してください。
ページの落丁・乱丁、印刷不鮮明等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
- (6) 問題冊子は、試験終了後、持ち帰ってください。

原子量を必要とするときは、次の値を用いなさい。

H 1.0, C 12, N 14, O 16, Na 23, S 32, Cl 35.5, K 39, Mn 55,

Cu 63.5, Zn 65.4, Ag 108, I 127

1 酸・塩基に関する次の(1)～(4)の設問に答えなさい。

(40 点)

(1)～(4)の文章の空欄 (ア) ～ (ク) に最も適当な語句、化学式または最も近い数値を指定された解答群から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。なお、同じ記号の箇所には同じ語句等があてはまるとし、同じ番号は何度使ってもよい。また、① ～ ⑳ には最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。なお、計算にあたっては、必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$ を用いなさい。数値は必要に応じて四捨五入し、指示された桁まで記入し、不要な桁がある場合は不要な桁に 0 をマークしなさい。

(1) 塩化水素や酢酸などの薄い水溶液は、酸味をもち、フェノールフタレインの希薄水溶液に加えた場合の水溶液の色は (ア) である。また、亜鉛や鉄などの金属と反応して (イ) を発生させる。このような「酸性」という性質は、水溶液中の (ウ) の働きによって引き起こされる。(エ) は「酸とは、水溶液中で(ウ)を生じる物質であり、塩基とは水に溶けて (オ) を生じる物質である」と定義した。

しかし、水が存在しなくても、(カ) (気体) とアンモニア (気体) が空気中で出会うと直ちに (キ) の (ク) を生じる。このように気相中や水以外の溶媒中でも適用可能とするために、(ケ) らは「酸とは (コ) を相手に与えることができ、塩基とは(コ)を相手から受取ることのできる物質である」という定義を提案した。この定義に従えば、アンモニアに水を加えた場合、水は (サ) として作用することになる。

解答群Ⅰ 【(ア), (イ)の解答群】

- | | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| 0 赤 色 | 1 青 色 | 2 無 色 | 3 水 素 |
| 4 酸 素 | 5 炭 素 | 6 塩 素 | |

解答群Ⅱ 【(ウ)～(カ)の解答群】

- | | |
|-----------------|-----------|
| 0 アレニウス(アレーニウス) | 1 ブレンステッド |
| 2 ローリー | 3 H^+ |
| 4 OH^- | 5 O_2 |
| 6 Cl^- | 7 塩化水素 |
| 8 硫 酸 | 9 酢 酸 |

解答群Ⅲ 【(キ), (ク)の解答群】

- | | | | |
|------------|------------------|----------|---------|
| 0 HCl | 1 NH_3 | 2 Cl_2 | 3 H_2 |
| 4 NH_4Cl | 5 $(NH_4)_2SO_4$ | 6 白 煙 | 7 緑 煙 |
| 8 褐色煙 | 9 黒 煙 | | |

解答群Ⅳ 【(ケ)～(サ)の解答群】

- | | |
|-----------------|-----------|
| 0 アレニウス(アレーニウス) | 1 ブレンステッド |
| 2 ファラデー | 3 H^+ |
| 4 OH^- | 5 Cl^- |
| 6 NH_4^+ | 7 酸 |
| 8 塩 基 | |

(2) 水溶液中における酸や塩基の電離度は、下記の式で表わされる。

$$\text{電離度} = \frac{\text{電離している酸(塩基)の物質質量 (mol)}}{\text{溶解している酸(塩基)の物質質量 (mol)}}$$

強酸、強塩基の電離度は シ に近似できる。そのため、それらの溶液に純水を添加して希釈するとその割合に応じて pH は変化する。一方、弱酸、弱塩基の電離度はこれよりかなり ス 値になり、一般的に電気伝導性は強酸、強塩基に比べ セ。

解答群 V 【シ～セの解答群】

0 0

1 0.1

2 1

3 大きい

4 小さい

5 変化しない

(3) 強酸、強塩基を用いて、次の実験をした。得られた水溶液の pH を計算しなさい。なお、水温は全て 25℃ で、混合により変化しないものとする。

[実験 1] 1.00 mol/L の塩酸がある。初めに、これを純水で正確に 50 倍に希釈した。この水溶液の pH は ① ② . ③ ④ となる。

↑
小数点

[実験 2] 次に、実験 1 で得られた希釈済の塩酸 400 mL に、0.100 mol/L の NaOH 水溶液 100 mL を加えた。この水溶液の pH は

⑤ ⑥ . ⑦ ⑧ となる。

↑
小数点

[実験 3] 一方、実験 1 で用いた 1.00 mol/L の塩酸の代わりに、1.00 mol/L の酢酸水溶液を用い、これを純水で正確に 50 倍に希釈した。この水溶液の pH は ⑨ ⑩ . ⑪ ⑫ となる。なお、この時の電離度

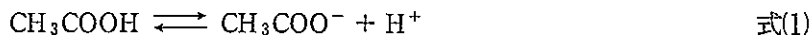
↑
小数点

は 0.0350 として計算しなさい。

右のページは白紙です。

(4) 緩衝液に少量の酸や塩基を加えてもほとんど pH が変化しない。これを緩衝作用といい、その組成は、弱酸(または弱塩基)とその塩から成っている。今、酢酸緩衝液の調製を試みた。

酢酸水溶液中では、式(1)の電離平衡が成立している。



ここへ、水溶液中の酢酸と等モルの酢酸ナトリウムを添加し、その電離で生じた多量の CH_3COO^- が加わると、式(1)の平衡は (ㄥ) , 水溶液中の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は最初(酢酸ナトリウム添加前)の酢酸水溶液濃度に対して、(ㄱ) と言える。

次に下記の実験をした。下記の pH または液量を計算しなさい。なお、水温は全て 25℃ で、混合により変化しないものとし、酢酸の電離定数は $2.80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ とする。

[実験 4] いずれも 0.200 mol/L の酢酸、および酢酸ナトリウムの水溶液を等量混合した。その時の pH は (13) (14) . (15) (16) となる。

↑
小数点

[実験 5] 実験 4 で調製した緩衝液 1.00 L に、5.00 mol/L の塩酸 10.0 mL を加えた。その時の pH は (17) (18) . (19) (20) となる。なお、ここ

↑
小数点

で塩酸を加えても体積は変わらないものとする(混合後の容量は 1.00 L)。

[実験 6] また、pH 5.00 の酢酸緩衝液は、0.200 mol/L の酢酸水溶液 100 mL に対して 0.200 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液を (21) (22) (23) mL 混合することで、調製できる。

解答群 VI (ㄥ), (ㄱ)の解答群]

- | | | |
|---------|---------|---------------------|
| 0 左に片寄り | 1 右に片寄り | 2 左右のいずれにも片寄らず |
| 3 約 2 倍 | 4 ほぼ等しい | 5 約 2 分の 1 6 0 |

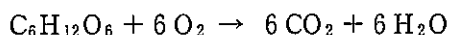
右のページは白紙です。

- 2 動物が摂取した食物のエネルギー代謝に関する次の文章を読み、以下の設問に答えなさい。(30点)

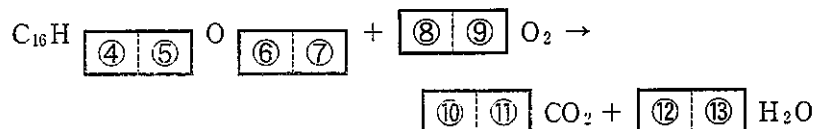
- (1) 次の文章の空欄 (ア) , (イ) には解答群Ⅰから, (ウ) ~ (キ) には解答群Ⅱから, (ク) には解答群Ⅲから, (ケ) には解答群Ⅳから最も適当な語句を選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。なお、同じ記号の箇所には同じ語句等が当てはまるとし、同じ番号は何度使ってもよい。また、① ~ ⑰ には最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、数値は必要があれば四捨五入し、指示された桁まで記入しなさい。また、不要な桁がある場合は、不要な桁に 0 をマークしなさい。

動物は食物として糖類(糖質、炭水化物)、(ア) , (イ) の三大栄養素をバランス良く摂取する必要がある。特に糖類と(ア)は動物の生体活動のエネルギー源として重要である。糖類は単糖類、二糖類、多糖類などに分類され、単糖類はペントースと(ウ) からなる。また、二糖類には(エ) や(オ) が含まれる。一方、(ア)の代表的なものにグリセリドなどがあり、他にはホルモンの作用を有する(カ) などもある。グリセリドとは① 分子の脂肪酸と② 分子の(キ) から、③ 分子の水がとれて結合した構造をもつものが多い。

動物が主として糖質や(ア)から生体活動に必要なエネルギーを獲得するための手段を(ク) という。例えば、グルコース 1 モルが燃焼する際、次の化学反応式が成り立つ。



この燃焼によって生じるエネルギーは、おもに 38 モルの(ケ) を產生するために用いられる。この式で示される燃焼に必要な酸素の分子数と燃焼により生じた二酸化炭素の分子数の比を呼吸商^(a)(CO_2 の分子数/ O_2 の分子数)とよぶ。もし動物がグルコースのみを栄養源として生体活動を行っていると仮定すると、呼吸商は 1 となる。同様に炭素数が 16 個の飽和脂肪酸であるパルミチン酸のみを栄養源として生体活動を行うとすると、次の化学反応式が成り立つ。



この時、パルミチン酸 1 モルの燃焼により 130 モルの(ケ)が作られる。また、この時の呼吸商は $\boxed{14} . \boxed{15}$ となる。すなわち、十分に酸素がある状態で

↑
小数点

同じ重量のグルコースとパルミチン酸を燃焼した時には、パルミチン酸はグルコースに比べて、約 $\boxed{16} . \boxed{17}$ 倍多くのエネルギーを生み出すことができ

↑
小数点

る。このような化学反応から考えると、動物が呼吸の時に吸収する酸素量と排出する二酸化炭素量を計測することにより、呼吸商を算出することができ、エネルギー源としての(イ)を無視して考えると、求められた呼吸商から燃焼した栄養素の割合が推定できる。

解答群Ⅰ 【(ア)、(イ)の解答群】

- | | | | |
|---------|--------|---------|-------|
| 0 無機質 | 1 ビタミン | 2 脂 質 | 3 核 酸 |
| 4 タンパク質 | 5 アミノ酸 | 6 アルコール | |

解答群Ⅱ 【(ウ)～(キ)の解答群】

- | | | |
|----------|----------|--------------|
| 0 グリコーゲン | 1 グリセリン | 2 デンプン |
| 3 ガラクトース | 4 ケトース | 5 スクロース(ショ糖) |
| 6 セルロース | 7 フルクトース | 8 ヘキソース |
| 9 マルトース | 10 ステロイド | |

解答群Ⅲ 【(ク)の解答群】

- | | | |
|-------|-------|-------|
| 0 消 化 | 1 分 解 | 2 重 合 |
| 3 縮 合 | 4 呼 吸 | 5 吸 収 |

解答群Ⅳ 【(ケ)の解答群】

- | | | |
|-------|-------|-------|
| 0 AMP | 1 ADP | 2 ATP |
| 3 DNA | 4 RNA | |

- (2) パルミチン酸と同様に飽和脂肪酸に該当する物質を解答群Ⅴから一つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

解答群Ⅴ 【(2)の解答群】

- | | | |
|----------|-------------|----------|
| 0 アラキドン酸 | 1 オルトケイ酸 | 2 オレイン酸 |
| 3 クエン酸 | 4 グルタミン酸 | 5 ステアリン酸 |
| 6 テレフタル酸 | 7 ドコサヘキサエン酸 | 8 メタケイ酸 |
| 9 リノール酸 | 10 リノレン酸 | |

- (3) ペントースに分類される物質を解答群Ⅵから二つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

- (4) (ㄅ)の構成成分を解答群Ⅵから二つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

解答群Ⅵ 【(3), (4)の解答群】

- | | | |
|------------|---------|------------|
| 0 ガラクトース | 1 セルロース | 2 デオキシリボース |
| 3 フルクトース | 4 マルトース | 5 リボース |
| 6 アデニン | 7 アラニン | 8 チロシン |
| 9 フェニルアラニン | 10 リシン | |

- (5) 前述の下線部(a), (b)を参考にし, 下記の⑮～㉑を求め, 最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

ある動物が1日に吸収した酸素量は263.2 L, 排出した二酸化炭素量は224.0 Lであった。体外から摂取したグルコースとパルミチン酸のみがエネルギー源として利用されていたと仮定した時, 呼吸商は ⑮ . ⑰ ⑱ , こ

↑
小数点

の動物が1日に摂取したグルコース量は ⑲ ⑳ ㉑ g, パルミチン酸量は

㉒ ㉓ ㉔ g で, 作られたATPは ㉖ ㉗ . ㉘ モルと推定でき

↑
小数点

る。ただし, 気体1モルの体積は22.4 Lとする。

3 次の(1)～(2)の設問に答えなさい。

(40 点)

(1) グルコースが結合した芳香族化合物 A を植物から得た。図の反応式にはこの芳香族化合物 A の分解反応およびベンゼンからの合成反応を示した。化合物 A から得られた化合物 C はベンゼンから合成することが出来る。下記の(a)～(k)の文章を読み、空欄 (ア) ～ (オ) (図中には(ア)～(オ)の反応を示した)には最も適当な反応名を解答群Ⅰから、図中に示した化合物 B～G の置換基 $X_B \sim X_E$ および $Y_C \sim Y_G$ は解答群Ⅱから選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、置換基 $X_B \sim X_E$ は X_A に由来する置換基であり、 $X_B \sim X_E$ および $Y_C \sim Y_G$ において記号が異なっても置換基が異なっているとは限らない。また、空欄 ① ～ ⑨ にあてはまる数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。数値は四捨五入し、指示された桁まで記入しなさい。なお、不要な桁がある場合には、不要の桁に 0 をマークしなさい。

- (a) 芳香族化合物 A を 1 mol/L の硫酸で加水分解を行うとグルコースと化合物 B を与えた。
- (b) 化合物 B は (ア) 反応により化合物 C を与えた。
- (c) 化合物 C は無水酢酸で (イ) すると化合物 D を与えた。
- (d) 化合物 C は濃硫酸を触媒としてメタノールで (ウ) すると化合物 E を与えた。
- (e) ベンゼンを濃硫酸で (エ) すると化合物 F を与えた。
- (f) 化合物 F を高温で水酸化ナトリウム(固体)と (オ) すると化合物 G を与えた。
- (g) 化合物 G を高温・高圧のもとに二酸化炭素と反応させた後、希硫酸で酸性にすると化合物 B から得られた化合物 C と同一物質を与えた。
- (h) 化合物 B は炭素、水素、酸素よりなり、化合物 B 2.48 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 6.16 mg と水 1.44 mg を生じた。

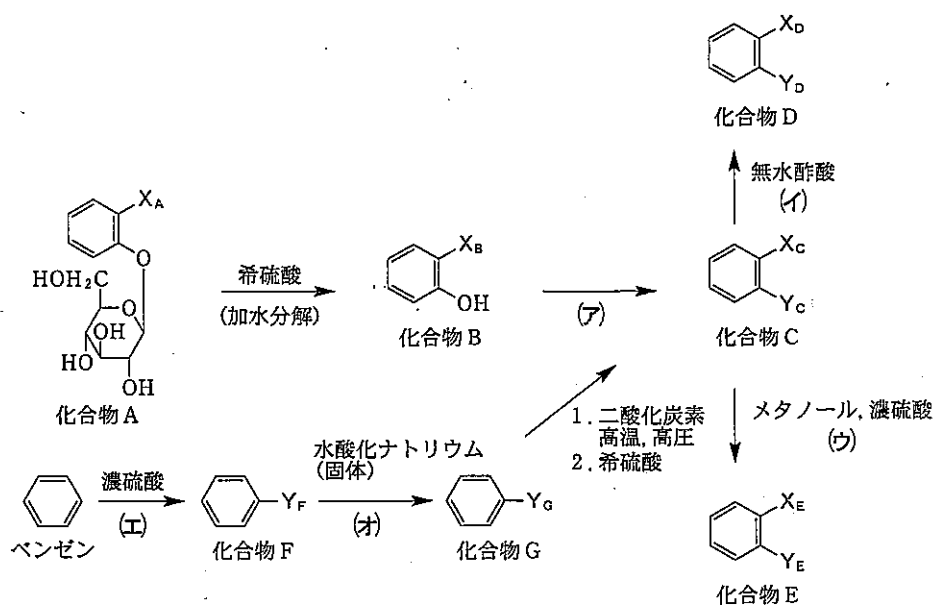
(i) 化合物 B 中に含まれる酸素の質量は $\boxed{①}.\boxed{②}\boxed{③}$ mg になる。

↑
小数点

(j) 化合物 B の分子量を 180 以下とすると、化合物 B の分子式は

C $\boxed{④}$ H $\boxed{⑤}$ O $\boxed{⑥}$ となる。

(k) 400 mg の化合物 B より 60.0 % の収率で化合物 C が得られた。得られた化合物 C は $\boxed{⑦}\boxed{⑧}\boxed{⑨}$ mg である。なお、収率とは、反応後に得られた生成物の物質量を、反応が 100 % 進行したと仮定した場合の生成物の物質量で割り、100 を掛けた数値である。



図

解答群 I 【(ア)～(オ)の解答群】

- | | | |
|----------|---------|----------|
| 0 酸 化 | 1 還 元 | 2 アルカリ融解 |
| 3 アルカリ分解 | 4 アセチル化 | 5 スルホン化 |
| 6 エステル化 | 7 ニトロ化 | 8 アルキル化 |
| 9 ジアゾ化 | 10 中 和 | |

解答群 II 【化合物 B～G の置換基 $X_B \sim X_E$ および $Y_C \sim Y_G$ 】

- | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|--|
| 01 $-\text{CH}_3$ | 02 $-\text{CH}_2\text{OH}$ | 03 $-\text{OCH}_3$ |
| 04 $-\text{CHO}$ | 05 $-\text{COOH}$ | 06 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| 07 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ | 08 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ | 09 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| 10 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ | 11 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ | 12 $-\text{COCH}_3$ |
| 13 $-\text{COOCH}_3$ | 14 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ | 15 $-\text{OH}$ |
| 16 $-\text{OCOCH}_3$ | 17 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ | 18 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ |
| 19 $-\text{ONa}$ | 20 $-\text{OSO}_3\text{H}$ | 21 $-\text{SO}_3\text{H}$ |
| 22 $-\text{SH}$ | 23 $-\text{SCH}_3$ | |

(2) 炭素、水素および酸素から構成された分子量 200 以下の化合物 X がある。

この化合物 X の元素分析を行ったところ、 $C = 70.6\%$ 、 $H = 5.9\%$ であった。この元素分析の結果から導き出される分子式を有する化合物の異性体群(化合物 X を含む)は一置換および二置換ベンゼンからなる。ただし、ベンゼン環以外の環構造および $R-O-O-R'$ の構造を有するものは含めないものとする。また、 $R-CH=CH-OH$ の構造を有するものは $R-CH_2-CHO$ と同じと考えるものとする。次の(a)から(g)に示す記述を読み、空欄 ⑩ ~ ⑳ にあてはまる最も適当な数字を解答用マークシートの指示された欄にマークしなさい。ただし、必要のない桁には 0 をマークしなさい。

- (a) 化合物 X の分子式は C ⑩ H ⑪ O ⑫ となる。
- (b) 異性体群中で一置換ベンゼンは、合計 ⑬ ⑭ 個存在する。このうち、光学異性体は ⑮ ⑯ 種類存在する。なお、異性体の総数を数える際には光学異性体を含めて数えること。
- (c) 一置換ベンゼンの中で、カルボキシ(ル)基を有する化合物は ⑰ ⑱ 個存在する。また、エステル結合を有する化合物は ⑲ ⑳ 個存在する。
- (d) 異性体群中で二置換ベンゼンは、合計 ㉑ ㉒ 個存在する。
- (e) 二置換ベンゼンの中で、塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色する化合物は ㉓ ㉔ 個存在する。また、アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると銀鏡を生じる異性体は合計 ㉕ ㉖ 個存在する。
- (f) 二置換ベンゼンの中で、炭酸水素ナトリウム水溶液に発泡して溶解する異性体は合計 ㉗ ㉘ 個存在する。
- (g) 二置換ベンゼンの中で、過マンガン酸カリウムと反応するとカルボキシ(ル)基を 2 個有する化合物を与える異性体は合計 ㉙ ㉚ 個存在する。このうち、ペットボトルの原料となる化合物を与える異性体は ㉛ ㉜ 個存在する。

- 4 電解質の溶解に関する次の(1)～(3)の文章の空欄 (ア) ～ (ト) には指定された解答群から最も適当なものまたは語句を選んでその番号を、空欄 (a) ～ (d) には+または-の符号を、空欄 ① ～ ⑫ には最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。数値は四捨五入し、指示された桁まで記入しなさい。不要な桁がある場合には、不要な桁に0をマークしなさい。(40点)

(1) 塩化ナトリウムのような強電解質の結晶を水に入れると、結晶を作っている Na^+ と Cl^- の周りを水分子が取り囲み、その結果 NaCl のイオン結合が切れて Na^+ と Cl^- が水分子を引き付けた水和イオンとなって水の中へ拡散していく。これが電解質の溶解である。結晶の NaCl を Na^+ イオンと Cl^- イオンにするために必要なエネルギーと Na^+ イオンと Cl^- イオンに水分子が水和する際に放出されるエネルギーの総和が塩化ナトリウムを溶解した時に発生または吸収する熱量で、溶解熱と呼ばれている。電解質 MX が水に溶解する時の反応は式(1)の平衡式で表される。ただし、 $\text{MX}(\text{固})$ は固体の電解質、 $\text{M}^+(\text{水})$ と $\text{X}^-(\text{水})$ は水分子が水和した M^+ イオンと X^- イオンを、 Q は溶解熱を表す。この溶解平衡にはルシャトリエの法則が成り立っている。

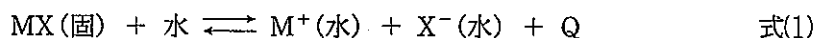


図1は3種類の電解質の水に対する溶解度と温度との関係を示した溶解度曲線である。この図で温度が高くなるほど溶解度が増加している NaNO_3 と NaCl では、式(1)から考えて溶解熱 Q の符号は (ア) で、水への溶解が (イ) 反応であることを示している。

Na_2SO_4 の溶解度曲線は、 32.4°C の b 点で折れ曲がった曲線 a—b—c で表される。この b 点を転移点と呼び、 32.4°C より低い温度では飽和濃度以上

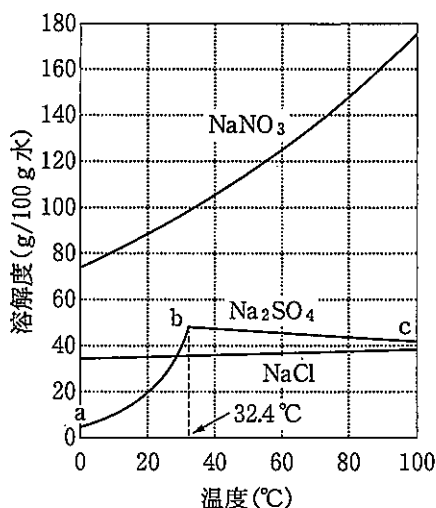


図1

の硫酸ナトリウムは $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ となって析出する。一方、 32.4°C より高い温度では、飽和濃度以上の硫酸ナトリウムは結晶水をもたない無水物 Na_2SO_4 として析出する。ただし、図の溶解度は a—b, b—c いずれの領域についても Na_2SO_4 の溶解量(g/100 g 水)を示している。この溶解度曲線は、硫酸ナトリウムを 32.4°C 以下で溶解した場合は NaNO_3 や NaCl と同じように (イ) 反応であるが、 32.4°C 以上で溶解した場合には (ウ) 反応になることを示している。

これら 3 種類の電解質について、 60°C の飽和溶液を作製し、ろ過して沈殿を除いた後に 40°C まで冷却した場合、結晶の析出量が最も多いのは (エ) で、(オ) では結晶は全く析出しないはずである。 60°C の硫酸ナトリウムの飽和水溶液 145 g (水 100 g に Na_2SO_4 が 45 g 溶解) に、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を 30 g 加え、水温を 60°C に保ったまま充分攪拌すると、

(1) . (2) g の Na_2SO_4 が析出する。また、水 100 g に Na_2SO_4 が 45 g 溶解した 60°C の硫酸ナトリウムの飽和水溶液を冷却していくと、 32°C 付近から結晶が析出し始め、 20°C まで冷却すると (3) (4) g の $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ が析出する。ただし、 20°C での硫酸ナトリウムの溶解度は 20 (g/100 g 水) である。

解答群 I 【(ア)～(オ)の解答群】

- | | | | |
|-----------------|-------------------|----------------------------|------|
| 0 プラス | 1 マイナス | 2 発熱 | 3 吸熱 |
| 4 NaCl | 5 NaNO_3 | 6 Na_2SO_4 | |

(2) 塩化銀 AgCl のような難溶性の塩では、電解質はごくわずかに水に溶解しただけで飽和溶液となってしまう。水に溶解した塩化銀は、完全に電離しているとみなせるから、固体の AgCl と水溶液中の銀イオン Ag^+ および塩素イオン Cl^- の間には、式(2)のような電離平衡が成り立っていると考えられる。



式(2)の平衡に質量作用の法則を適用すると、平衡定数 K は次式で与えられる。

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl(固)}]}$$

$[\text{Ag}^+]$ は水溶液中の銀イオンのモル濃度、 $[\text{Cl}^-]$ は塩素イオンのモル濃度である。 $[\text{AgCl(固)}]$ は固体のモル濃度を表し、一定とみなせるので、次のように書き直すことが出来る。

$$K[\text{AgCl(固)}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$$

K_{sp} は温度に依存する塩化銀固有の定数で、塩化銀の溶解度積と呼ばれる。塩化銀水溶液における Ag^+ イオンの濃度を $[\text{Ag}^+]$ mol/L、 Cl^- イオンの濃度を $[\text{Cl}^-]$ mol/L とすると (カ) の時は沈殿が生じないが、沈殿が生じた時は (キ) となっているはずで、(ク) となることはない。

右表は AgCl を含めた水に溶けにくい難溶性電解質の室温 (25℃) での水に対する溶解度または溶解度積を示したものである。溶解している電解質濃度が低いので、これら水溶液の密度は 1.0 g/cm^3 とみなせる。したがっ

難溶性電解質の水に対する溶解度

電解質	溶解度 (25℃) g/100 g(水)	溶解度積 K_{sp}
AgCl	1.9×10^{-4}	—
ZnS	—	2.2×10^{-18}
CuS	—	6.5×10^{-30}

て AgCl の溶解度は (5) . (6) $\times 10^{-7}$ mol/L となるから、AgCl の
↑ 小数点 ↑ 指数

溶解度積は (8) . (9) $\times 10^{-(10)(11)}$ (mol/L)² となる。
↑ 小数点 ↑ 指数

電解質を溶かす溶媒を水ではなく、pH 1.0 の HCl 水溶液にした場合、25℃

での NaCl の溶解度は 35 (g/100 g 水) で、水の場合とほとんど変わらない。しかし、同じ pH 1.0 の HCl 水溶液に AgCl を溶解した時の溶解度を溶解度積に基づいて算出すると $\boxed{12} \cdot \boxed{13} \times 10^{-\boxed{14}}$ (g/100 g 水) となる。これは水の場合の溶解度のおおよそ $\boxed{(ケ)}$ で、難溶性 AgCl の溶解度には Cl^- イオンの効果が非常に大きいことがわかる。これを $\boxed{(コ)}$ 効果という。

解答群 II 【(カ)~(コ)の解答群】

0 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$ 1 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \leq K_{sp}$ 2 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{sp}$

3 1/10 4 1/100 5 1/1000 6 1/10000

7 対イオン 8 追加イオン 9 共通イオン 10 溶解イオン

(3) pH 1.0 の希塩酸に ZnCl_2 と CuCl_2 を溶解してそれぞれ 0.10 mol/L の混合水溶液を調製した。この水溶液に硫化水素を吹き込むと、(イ) 色の (シ) の沈殿が生じた。

硫化水素は弱酸で、水溶液中では式(3)のような電離平衡がなりたっており、このときの平衡定数は $1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$ である。また、この水溶液に H_2S を吹き込んだときの H_2S の飽和濃度は 0.10 mol/L であるので、水溶液中の S^{2-} イオン濃度は (15) $\times 10^{-$ (16) (17) mol/L となる。



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$$

塩化亜鉛と塩化銅が溶解した pH 1.0 の希塩酸に H_2S を吹き込んだ場合、硫化亜鉛の溶解度積を満足する Zn^{2+} は (18) (19) $\times 10^{$ (a) (20) (21)

mol/L となり、これは初めの Zn^{2+} 濃度 0.10 mol/L より (ス) ので、初めに溶解していた Zn^{2+} は (セ)。

一方、硫化銅の溶解度積を満足する Cu^{2+} 濃度 (22) (23) $\times 10^{$ (b) (24) (25) mol/L は、初めの Cu^{2+} 濃度 0.10 mol/L より (ソ) ので、初めに溶解していた Cu^{2+} は (タ) ことを示している。

次に pH 10.0 の塩基性にした ZnCl_2 と CuCl_2 の 0.10 mol/L 混合水溶液に H_2S を吹き込むと、(イ) 色の (シ) の沈殿と同時に (チ) 色の (ツ) の沈殿が生じ、両者が混ざった沈殿となった。pH 10.0 でも硫化水素の飽和濃度は 0.10 mol/L であるとする、水溶液中の S^{2-} イオン濃度は (26) $\times 10^{$ (c) (27) (28) mol/L となる。

したがって (ツ) の場合でも、溶解度積を満足する (テ) の濃度は (29) (30) $\times 10^{$ (d) (31) (32) mol/L となり、初めの 0.10 mol/L より (ト) ので、溶解していたほとんどの (テ) が沈殿してしまうことがわかる。

解答群Ⅲ 【(サ)～(ト)の解答群】

- | | | | |
|----------------|----------------|--------------------|---------------------|
| 0 白 | 1 黒 | 2 茶 | 3 著しく高い |
| 4 著しく低い | 5 ほとんどが沈殿してしまう | 6 沈殿を生じない | |
| 7 CuS | 8 ZnS | 9 Zn^{2+} | 10 Cu^{2+} |