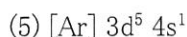
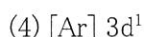
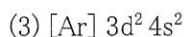
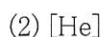


無機化学解答例

1.



2.

0°Cにおける氷の昇華熱は、273Kの氷を融解し、373Kまで加熱し、373Kで蒸発し、水蒸気のままで273Kまで冷却するための熱量に等しい。従って、

$$\begin{aligned} & 6.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 75.0 \times 100 \text{ J mol}^{-1} + 40.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 37.0 \times 100 \text{ J mol}^{-1} = 50500 \text{ J mol}^{-1} \\ & = 50.5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

この昇華熱から、氷が水蒸気となって膨張する際に系の外部にする仕事として $P\Delta V = (1.01 \times 10^5) \times \{(2.20 \times 10^{-4} - 1.80 \times 10^{-4}) \times 10^{-6}\} = 2.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ とファンデルワールス結合による結合エネルギーへの寄与 3.30 kJ mol^{-1} を差し引いた値 45.0 kJ mol^{-1} が水素結合の寄与である。氷結晶の中の水素結合の数は水分子の2倍あることから、水素結合 1 mol の結合エネルギーは 22.5 kJ mol^{-1} となる。

3.

(1) ダイヤモンドではC原子が sp^3 混成軌道を形成し、これらの混成軌道同士の重なりによってC原子同士が三次元的に共有結合で結合している。その結果、ダイヤモンドは非常に硬い物質となる。これに対して、グラファイトではC原子が sp^2 混成軌道を形成し、これらの混成軌道同士の重なりによって共有結合で結合した原子面がつくられる。この原子面同士はファンデルワールス力によって結合して積層する。この積層面間は比較的弱く結合していることから、グラファイトはこの面においてへき開する。

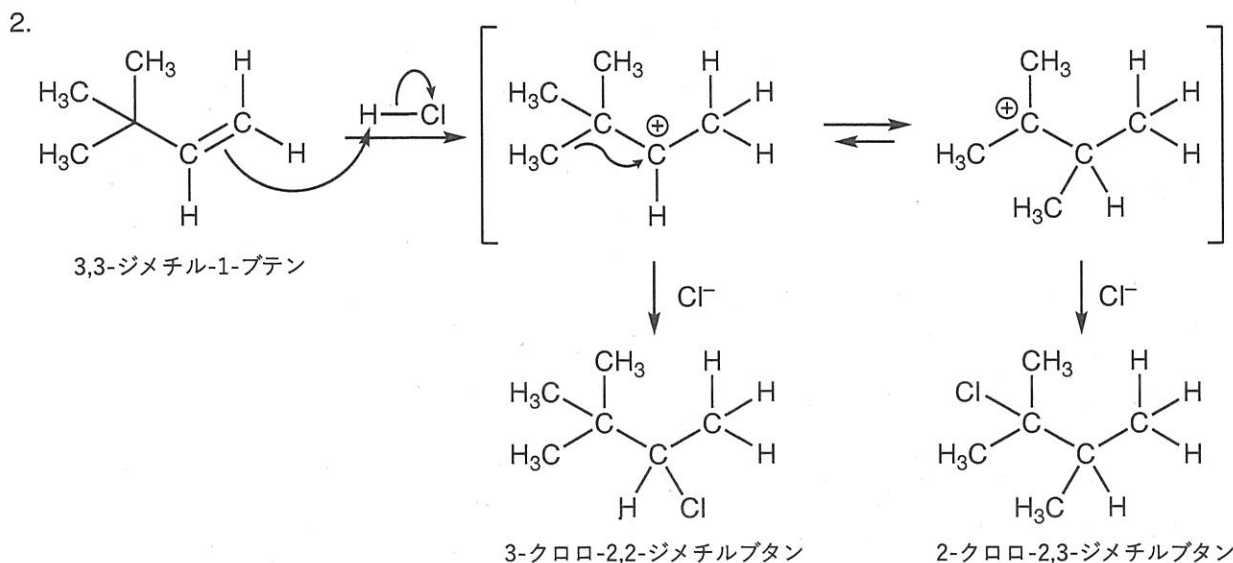
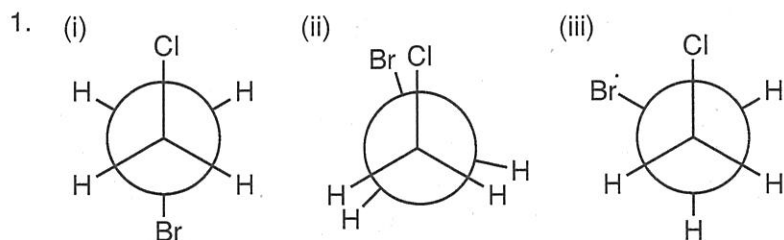
(2) グラファイトの原子面間に弱いファンデルワールス力が作用していることで、層間にいろいろな化学種が容易に挿入し、層間化合物を形成する。炭素原子の電気陰性度は中間的な値であるため、ドナーとしてもアクセプターとしても作用することができる。その結果、アルカリ金属が挿入される場合にはアクセプターとして、ハロゲンが挿入される場合にはドナーとして振る舞うことで層間化合物が形成される。

4.

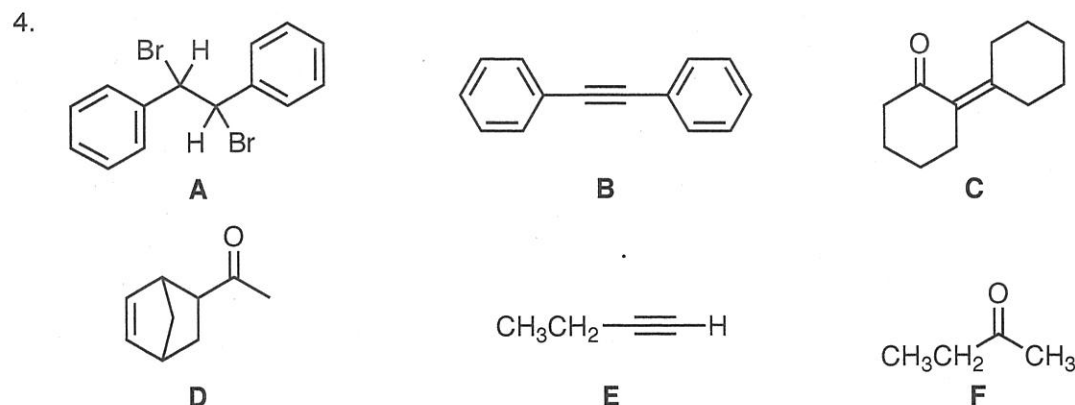
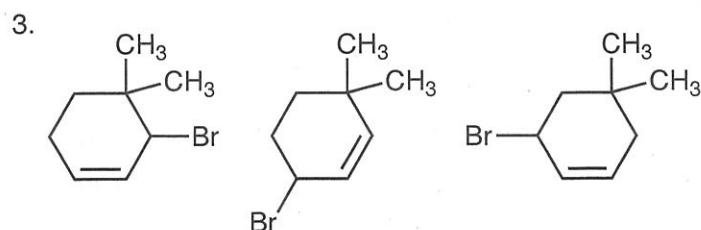
(1) イオン結晶における静電的なポテンシャルエネルギーを表す際の結晶構造の種類により決まる定数のこと。Madelung定数は、最近接のイオンによる静電エネルギー、第二近接のイオンによる静電エネルギーと順次足し合わせることで求められる。

(2) ランタノイドの原子半径とイオン半径は原子番号が大きくなるほど小さくなる傾向のこと。これはランタノイドにおいて原子番号が増加すると原子核の正電荷と4f電子の数が増加するが、4f電子は内殻に存在するので数が増えても原子半径に影響を及ぼさないため、正電荷による影響が現れて原子半径とイオン半径は原子番号の増加と共に減少することになる。

有機化学解答例



3,3-ジメチル-1-ブテンとHClの反応で生成した第2級カルボカチオンは、安定な第3級カルボカチオンに転位する。第2級カルボカチオンとCl⁻の反応で3-クロロ-2,2-ジメチルブタン、第3級カルボカチオンとCl⁻の反応で2-クロロ-2,3-ジメチルブタンが生成する。



物理化学解答例

1.

空気中の酸素のモル分率は

$$y_{O_2} = p_{O_2}/p = 2.12 \times 10^4 / 1.01 \times 10^5 = 2.10 \times 10^{-1}$$

ヘンリーの法則 $y_{O_2} = m_H x_{O_2}$ より

$$2.10 \times 10^{-1} = 4.36 \times 10^4 x_{O_2} \quad x_{O_2} = 4.82 \times 10^{-6}$$

水の全モル濃度 $C_{T,L}$ は以下のように求まる。

$$C_{T,L} = \frac{9.97 \times 10^2}{18.0 \times 10^{-3}} = 5.54 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$$

$$C_{O_2} = C_{T,L} \times x_{O_2} = 5.54 \times 10^4 \times 4.82 \times 10^{-6} = 2.67 \times 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$$

A. $2.67 \times 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$

2.

温度 T で理想気体が V_i から V_f へ等温可逆膨張するときの仕事は以下となる。

$$w = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

与えられた数値を代入して計算すると

$$w = -1.00 \times 8.31 \times 298 \times \ln 2 = -1.72 \times 10^3 \text{ J}$$

A. (1) $-w = 1.72 \times 10^3 \text{ J}$, (2) $\Delta U = 0.00 \text{ J}$, (3) $q = 1.72 \times 10^3 \text{ J}$

3.

(1) 0 次反応

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_0 \rightarrow \int_{[A_0]}^{[A_t]} d[A] = - \int_0^t k_0 dt \rightarrow [A_t] - [A_0] = -k_0 t$$

$$1.00 - 2.00 = -k_0 \times 100 \rightarrow k_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$$

(2) 1 次反応

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \rightarrow \int_{[A_0]}^{[A_t]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k_1 dt \rightarrow \ln [A_t] - \ln [A_0] = -k_1 t$$

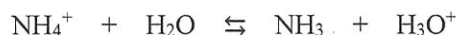
$$\ln 1.00 - \ln 2.00 = -k_1 \times 100 \rightarrow k_1 = 6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

A. (1) $k_0 = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$, (2) $k_1 = 6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

分析化学解答例

1. 塩化アンモニウムは完全解離する $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

NH_4^+ はブレンステッド酸であり、以下の平衡になる



平衡濃度 $a-x$ b x x

$$\text{酸解離定数 } K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{4}{7} \times 10^{-9}$$

また, $[\text{NH}_4^+] \gg K_a$ なので平衡濃度を用いて近似を行う $K_a = \frac{x^2}{a-x} \approx \frac{x^2}{a}$

両式から x を求めると $x = \left(\frac{1}{7} \times 10^{-9}\right)^{1/2}$ となり, $\text{pH} = -\log x = \underline{4.92}$

2. 滴定に要した HCl の物質量 $= 4.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$

炭酸イオン 1 mol の中和に塩酸 2 mol が必要なので、混合物中の Na_2CO_3 質量は

$$106 \times (4.00 \times 10^{-3}) / 2 = 0.212 \text{ (g)}$$

よって、割合は $(0.212 / 0.215) \times 100 = \underline{98.6 \text{ (\%)}}$

3.

- (1) 白色

- (2) AgNO_3 の溶解による Ag^+ の物質量 $= 0.0020 \text{ (mol)}$

NaCl の溶解による Cl^- の物質量 $= 0.0010 \text{ (mol)}$

- 7 AgCl は難溶性塩であるため溶液中の Ag^+ は 0.0010 mol となり、

溶液 20 mL 中の $[\text{Ag}^+] = 0.050 \text{ (mol/L)}$

よって, $[\text{Cl}^-] = K_{\text{SP}} / [\text{Ag}^+] = (1.0 \times 10^{-10}) / 0.050 = \underline{2.0 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}}$

4. 吸光度 A , モル吸光係数 ϵ , 光路長 b , ピクリン酸アミン濃度 c の関係は $A = \epsilon bc$

$c \text{ (mol/L)}$ はアミンの質量 x , 分子量 M , 溶液体積 V により $c = x / (MV)$ と表されるので

$$M = \frac{\epsilon bx}{AV} = 129.2$$

直鎖飽和アルキル1級アミン $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2 (= \text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N})$ の分子量 $M = 14n + 17$

$n = 8$ のとき $M = 129$ となるので示性式は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$