# 後期化学 解答例

# 問題 1

## 問1

- (1)  $K_3[Fe(CN)_6]: +3$   $K_4[Fe(CN)_6]: +2$
- (2)  $2K_3[Fe(CN)_6] + 2KI \rightarrow 2K_4[Fe(CN)_6] + I_2$
- (3) 反応式: $I_2+2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$ 指示薬としてはデンプン水溶液を用いる。終点で青紫色が消える。
- (4) 残存 K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]と等モルの Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が消費される。

 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 0.560 mL 使用,  $2.80 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 

検出試薬中の  $K_3$ [Fe(CN)<sub>6</sub>]は  $2.00 \times 10^3$  mol/L が 2.00 mL なので、 $4.00 \times 10^6$  mol が当初の量である。残存量が  $2.80 \times 10^6$  mol なので、消費された量は  $1.20 \times 10^6$  mol である。グルコース 1 mol に対し、 $K_3$ [Fe(CN)<sub>6</sub>]は 2 mol 反応するので、グルコースの量は  $6.00 \times 10^7$  mol となる。これが 0.1 mL 分なので、グルコース濃度は 6 m mol/L であり、108 mg/dL となる。

### 問2

- (1) A: 活性化エネルギー B: 基質特異性
- $(2) H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
- (3) 酵素名 酵素 2

理由 正常値から異常値の範囲まで、基質濃度(血糖値)と反応速度の間に相関関係があるから。酵素1では正常値と異常値で反応速度の違いが見られない。

## 問題2

- 問 1 陰極  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$  陽極  $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
- 問2 目的 高純度の水酸化ナトリウムを得るため。 役割 陰極側への塩化物イオンの通過を防ぐ。
- 問3 通過電気量 5.0 A×40×60 s = 1.2×10<sup>4</sup> C 2 電子反応より、標準状態での水素の生成量は 1.2×10<sup>4</sup> C/(9.65×10<sup>4</sup> C/mol)/2×22.4 L/mol= 1.39... = 1.4 L
- 問4 陰極  $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$  陽極  $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$
- 問5 食塩電解の熱化学方程式

 $2H_2O$  (液)+ 2NaCl  $aq = H_2$  (気) +  $Cl_2$  (気) + 2NaOH aq - 444 kJ アルカリ水電解の熱化学方程式  $H_2O$  (液) =  $H_2$  (気) +  $1/2O_2$  (気) -286 kJ 電気エネルギー (%)

水素 1 mol を得る場合を考え、アルカリ水電解の食塩電解に対する吸熱量の割合は 286/444 × 100 = 64.4... = 64 %

### 問6

## 圧縮水素ガス

気体水素 2 g は 1 mol であるので、Z=PV/(nRT)=1.5 より V = ZnRT/P = 1.5×1 mol × 8.31 ×10<sup>3</sup> Pa・L /(mol・K) × 300 K/(7.0 × 10<sup>7</sup> Pa) =5.3 × 10<sup>-2</sup> L

# 液体水素

 $2.0 \text{ g}/(7.0 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3) = 0.286 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 2.9 \times 10^{-2} \text{ L}$ 

# 問題3

問1

#### 問2

安息香酸と炭酸水素ナトリウムとの反応式は次のように表される。

COOH + NaHCO<sub>3</sub> + 
$$H_2CO_3$$

$$K_a(PhCOOH) = \frac{[PhCOO^-][H^+]}{[PhCOOH]} = 10^{-4}$$

$$K_a(H_2CO_3) = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.4}$$

$$K = \frac{[PhCOO^-][H_2CO_3]}{[PhCOOH][HCO_3^-]} = \frac{[PhCOO^-][[H^+][H_2CO_3]}{[PhCOOH][HCO_3^-][H^+]} = \frac{K_a(PhCOOH)}{K_a(H_2CO_3)} = 10^{-4}/10^{-6.4} = 10^{2.4}$$

一方、フェノールと炭酸水素ナトリウムとの反応式は次のように表される。

OH + NaHCO<sub>3</sub> + 
$$H_2CO_3$$

$$K_a(PhOH) = \frac{[PhO^-][H^+]}{[PhOH]} = 10^{-10}$$

$$K_a(H_2CO_3) = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = 10^{-6.4}$$

$$K = \frac{[PhO^{-}][H_{2}CO_{3}]}{[PhOH][HCO_{3}^{-}]} = \frac{[PhO^{-}][[H^{+}][H_{2}CO_{3}]}{[PhOH][HCO_{3}^{-}][H^{+}]} = \frac{K_{a}(PhOH)}{K_{a}(H_{2}CO_{3})} = 10^{-10}/10^{-6.4} = 10^{-3.6}$$

よって、安息香酸(b)と炭酸水素ナトリウムの反応における平衡定数が1よりずっと大きい値であるため、平衡は右に偏っており、安息香酸(b)は炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けやすい。それに対して、フェノール(f)と炭酸水素ナトリウムの反応における平衡定数が1よりずっと小さい値であるため、平衡は左に偏っており、フェノール(f)は炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けにくい。

## 問3

フェノールと水酸化ナトリウムの平衡反応式は次のように表される。

$$K_a(PhOH) = \frac{[PhO^-][H^+]}{[PhOH]} = 10^{-10}$$

$$K_w = [OH^-][H^+] = 10^{-14}$$

$$K = \frac{[PhO^{-}]}{[PhOH][OH^{-}]} = \frac{[PhO^{-}][[H^{+}]}{[PhOH][OH^{-}][H^{+}]} = \frac{K_a(PhOH)}{K_w} = 10^{-10}/10^{-14} = 10^4$$

 $[PhO^{-}] = 99$ 、[PhOH] = 1を上式に代入すると、

$$K = \frac{[PhO^{-}]}{[PhOH][OH^{-}]} = \frac{99}{[OH^{-}]} = 10^{4}$$

よって、 $[OH^-] = 9.9 \times 10^{-3}$ mol/L となる。[NaOH] = 0.396g/L

水酸化ナトリウム水溶液 100 g あたり、0.0396 g の NaOH を含むので、0.0396%となる。