



2021 年度 日本大学

【 講 評 】

大問構成は昨年と同様に 4 題であった。第 1 問は見慣れないテーマだったが、ブレンステッドの定義に基づいて誘導に乗れば難しくない。第 2 問については、化学の問題というよりは数学の問題であった。ほとんどの受験生は、試験時間中に対偶を考える余裕は無かったと思われる。第 3 問の蒸気圧は典型的な問題である。第 4 問の DO の測定、COD の測定も典型的な問題であり、得点したい。全体としては昨年度よりもやや易化。70%は得点したい。

【 解 答 】

1

1 ⑥ 2 ⑤ 3 ① 4 ⑤ 5 ① 6 ③
7 ① 8 ⑤ 9 ⑧ 10 ③ 11 ① 12 ⑦ 13 ⑤

2

問 1 14 ⑥
 問 2 15 ⑥
 問 3 16 ⑧

3

問 1 17 ⑦
 問 2 18 ③

4

問 1 19 ② 20 ① 21 ②
 問 2 22 ③ 23 ④ 24 ① 25 ③
 問 3 26 ① 27 ④ 28 ④ 29 ②
 問 4 30 ⑧ 31 ①
 問 5 32 ⑥
 問 6 33 ⑥ 34 ①

【 解 説 】

1

設問の指示どおり、陽イオン→中性分子→陰イオンの順で解答することに気を付ける。

1 2

上の水の電離の自己解離と同様にして、2分子ある硫酸分子の片方からもう片方へ水素イオンを受け渡す。

3 4

硫酸が酸で、酢酸が塩基としてはたらくという記述から、硫酸が水素イオンを放出し、その水素イオンを酢酸が受け取ると判断する。

5 6

水や硫酸のときと同様にして、片方の酢酸分子から水素イオンを放出し、その水素イオンをもう1分子の酢酸分子が受け取る。

7 8

酢酸を溶媒としたときも硫酸が酸としてはたらくという記述から、3 4 と同じ式となる。

9 10

アンモニアが塩基、酢酸が酸としてはたらくので、酢酸が水素イオンを放出して酢酸イオンとなり、アンモニアがその水素イオンを受け取り、アンモニウムイオンとなる。

11 12

アンモニウムイオンは酸としてはたらくという記述から、アンモニウムイオンが水素イオンを放出してアンモニアとなり、酢酸が水素イオンを受け取る。

13

$K_a \times K_b$ を実行すると、 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$ となり、これは K_{AcOH} に等しい。なお、これは酢酸の電離定数 K_a と酢酸イオンの加水分解定数 K_b の積が水のイオン積 K_w に等しくなるという典型的な電離平衡に関して、溶媒を水から酢酸に変えると酢酸のイオン積 K_{AcOH} が導出されたということに他ならない。

2

問1 条件1「2価陽イオンが安定に存在する元素の裏面は1価陰イオンが安定に存在する元素である」を満たすためには、

条件1の対偶「1価陰イオンが安定に存在しない元素の裏面は2価陽イオンが安定に存在しない元素である」も満たす必要がある。したがって、確認しなければならないのは、**2価陽イオンが安定に存在する元素と1価陰イオンが安定に存在しない元素の裏面**である。

(a), (b)は1価陰イオンが安定に存在する元素（ハロゲン）が表になっている。もし、裏面が2価陽イオンが安定に存在する元素であれば、条件1を満たすし、そうでなくても、条件1とは関係のない事象になるため、裏面を見る必要はない。

一方、(c), (d)は**2価陽イオンが安定に存在する元素**が表になっている。もし、裏面が1価陰イオンが安定に存在する元素であれば、条件1を満たすが、そうでなければ、条件1の反例となってしまう。よって、(c), (d)は裏面を見る必要がある。

問2 条件2「鏡像異性体が存在しうる分子の裏面は還元性のある分子である」を満たすためには、

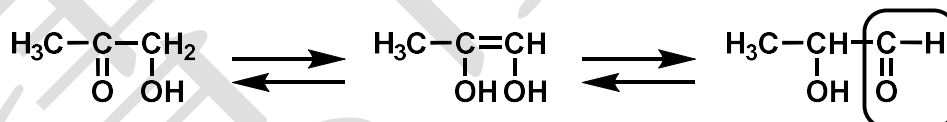
条件2の対偶「還元性のない分子の裏面は鏡像異性体が存在しない分子である」も満たす必要がある。

したがって、確認しなければならないのは、**鏡像異性体が存在しうる分子と還元性のない分子の裏面**である。

(a), (b)は不斉炭素を有し、**鏡像異性体が存在しうる分子**が表になっているので、先ほどと同様に、裏面にフェーリング反応を示す分子が書かれているか否かを見る必要がある。

一方、(c), (d)は還元性を有する分子が表になっている（注参照）。先ほどと同様に、裏面に何が書かれていても条件2を不成立にさせないため、裏面を見る必要はない。

(注) (c)はアルデヒド基を持ち、還元性を示す。(d)は α -ヒドロキシケトン基を有するため、以下のような平衡が成立してアルデヒドを生じ、還元性を示す。



問3 条件3「アルカリ金属元素の裏面は希ガス元素である」を満たすためには、

条件3の対偶「希ガス元素でないものの裏面はアルカリ金属元素でない」も満たす必要がある。

したがって、確認しなければならないのは、**アルカリ金属元素と希ガス元素でない元素の裏面**である。

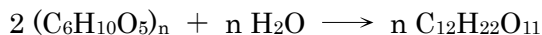
(a)は**アルカリ金属元素**が表になっている。先ほどと同様に、裏面に希ガス元素が書かれているか否かを見る必要がある。

(b), (d)は**希ガス元素でない元素**が表になっている。もし、裏にアルカリ金属元素が書かれていれば条件3の反例となってしまうが、アルカリ金属元素以外の元素が書かれていれば条件3とは関係のない事象となる。よって、条件3の成立のためには、裏面がアルカリ金属元素以外であることを確認しなければならない。

(c)は希ガス元素が表になっている。先ほどと同様に、裏面に何が書かれていても条件3を不成立にさせないため、裏面を見る必要はない。

3

問1 アミロースを加水分解してマルトースを生じる反応式は以下のとおりである。



溶かしたアミロースの質量を w g とすると、 β -アミラーゼによって生じたマルトースの物質量は、

$$\frac{w}{162n} \times \frac{n}{2} \text{ mol}$$

また、水の物質量は $180 / 18.0 = 10.0$ mol である。これらを与えられた蒸気圧の式に代入すると、

$$3.1500 \times 10^3 = \frac{10.0}{\frac{w}{162n} \times \frac{n}{2} + 10.0} \times 3.1660 \times 10^3 \quad \therefore w = 16.45 \text{ g}$$

問2 マルトースを加水分解してマルターゼを生じる反応式は以下のとおりである。



よって、フラスコ B ではフラスコ A の 2 倍の物質量の溶質が存在する。すなわち、

$$\text{A} : \frac{16.45}{162n} \times \frac{n}{2} = 0.05077 \text{ mol} \quad \text{B} : 0.05077 \times 2 = 0.1014 \text{ mol}$$

A から B に水 x mol が移動して、蒸気圧が等しくなったとすると、与えられた蒸気圧の式より、

$$\frac{10.0 - x}{0.05077 + 10.0 - x} P_0 = \frac{10.0 + x}{0.1014 + 10.0 + x} P_0 \quad \therefore x = 3.333 \text{ mol}$$

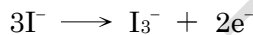
4

問1 MnO_2 と $\text{MnO}(\text{OH})_2$ を係数 1 であるとする、その差分は酸素原子 1 個であるので、左辺の酸素分子 O_2 の係数は $1/2$ となる。最後に全体を 2 倍して、係数を整数にする。

問2 酸化水酸化マンガン(IV) $\text{MnO}(\text{OH})_2$ の半反応式は、



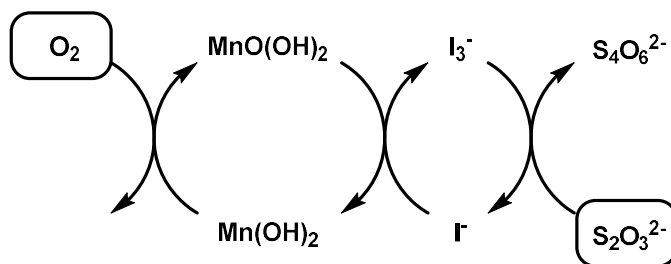
ヨウ化物イオンの半反応式は、



これらの半反応式の電子を消去すると求める式が得られる。

問3 酸素が酸化剤として反応して水となる半反応式である。これは水の電気分解の陽極の式の逆反応となっている。

問4 この滴定において、水中に溶存している酸素は、チオ硫酸イオンが放出した電子を受け取っており、途中に出てきたマンガン化合物はその仲介に過ぎない。



酸素(4 価酸化剤)とチオ硫酸イオン(1 価還元剤)について、酸化還元の電子の関係式を立式する。200 mL の試料水中に溶存した酸素の物質量を x mmol とおくと、

$$x \times 4 = 2.5 \times 10^{-2} \times 8.0 \times 1 \quad \therefore x = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

DO (溶存酸素量) の定義は試料水 1 L に対する溶存酸素の質量であるので、求める DO の値は、

$$5.00 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{200} \times 32.0 = 8.00 \text{ mg/L}$$

問5 試料水中の塩化物イオンは還元剤としてはたらいて、今後の酸化還元滴定の測定が不正確になるおそれがあるため、あらかじめ沈殿として除しておく。塩化銀は水溶性の低い塩であり、沈殿として除去できるので、銀イオンを含むものを選ぶ。

問6 対照実験との差は、水中の有機化合物の有無によるものであるので、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 過マンガン酸カリウム水溶液 $6.3 - 0.3 = 6.0 \text{ mL}$ 分が試料水中の有機化合物との反応によって消費されたとわかる。この過マンガン酸カリウムを同じ物質量の電子を奪うことのできる酸素に変換する。過マンガン酸カリウムは以下のように 5 価の酸化剤である。



一方、酸素は問3のような反応を示す 4 価の酸化剤である。よって、同じ物質量の電子を奪うためには、過マンガン酸カリウムの $5/4$ 倍の物質量の酸素が必要となる。

よって、必要となる酸素の物質量は、

$$5.0 \times 10^{-3} \times 6.0 \times \frac{5}{4} = 3.75 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

これは、200 mL の試料水に対する実験であったので、定義に合わせて 1 L の試料水を酸化するのに必要な酸素の質量(mg)に変換すると、

$$3.75 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{200} \times 32.0 = 6.00 \text{ mg/L}$$

お問い合わせは ☎0120-302-872

<https://keishu-kai.jp/>