

一般入試後期D日程

化学

必要ならば、原子量とファラデー定数 F として次の値を使え。

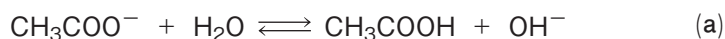
H : 1.0, C : 12, O : 16, Na : 23, Cl : 35, I : 127

$F = 9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$

I (配点 50)

次の文章を読み、(1) ~ (9) の問いに答えよ。数値での解答は、有効数字 2 桁で示せ。

CH_3COONa 水溶液の pH は、 CH_3COOH の電離定数 K_a および水のイオン積 K_w を用いて求められる。 CH_3COONa は水に溶解すると完全に電離して CH_3COO^- と Na^+ になり、 CH_3COO^- の一部は水と式 (a) のように反応する。



式 (a) の平衡定数を K 、各物質またはイオンの濃度を $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 、 $[\text{OH}^-]$ とすると、 K は式 (b) のように表せる。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{b})$$

ここで $[\text{H}_2\text{O}]$ は十分に大きく一定とみなせるので、 $K[\text{H}_2\text{O}]$ を K_h で表すと式 (b) は式 (c) のように変形できる。

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (\text{c})$$

式 (c) の分母と分子に $[\text{H}^+]$ をかけて整理すると、i) K_h は K_a および K_w を用いて表せる。式 (a) において CH_3COOH と **A** の濃度は等しい。また、式 (a) の平衡は大きく左に片寄っているため、**B** と CH_3COONa の濃度は等しいとみなせる。ここで ii) CH_3COONa の濃度を x (mol/L) とし、 $[\text{OH}^-]$ を K_h および x で表すと、iii) $[\text{H}^+]$ は K_a 、 K_w 、 x を用いて表せる。これより iv) pH は K_a 、 K_w 、 x を用いて表せる。

- (1) CH_3COOH の電離定数 K_a を, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ を用いて表せ。
- (2) 下線部 i) について, K_h を K_a および K_w を用いて表せ。
- (3) 式 (a) の平衡が左向きに移動するとき, K_h の値はどうか。解答群 1 から選び, 番号で記せ。

解答群 1

- ① 大きくなる ② 小さくなる ③ 変わらない

- (4) および にあてはまる物質またはイオンを解答群 2 から選び, 番号で記せ。

解答群 2

- ① CH_3COO^- ② H_2O ③ CH_3COOH ④ OH^-

- (5) 下線部 ii) について, $[\text{OH}^-]$ を K_h および x を用いて表せ。
- (6) 下線部 iii) について, $[\text{H}^+]$ を K_a , K_w , x を用いて表せ。
- (7) 下線部 iv) について, pH を K_a , K_w , x を用いて表せ。
- (8) 25℃における $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の CH_3COONa 水溶液の pH を求めよ。ただし, $K_a = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。必要ならば, $\log_{10} 1.8 = 0.26$, $\log_{10} 2.0 = 0.30$, $\log_{10} 3.0 = 0.48$ を用いよ。
- (9) 弱酸とその塩, あるいは弱塩基とその塩の混合水溶液は, 少量の酸や塩基を加えても pH はあまり変化しない。このように水溶液の pH をほぼ一定に保つ作用を何というか。

II

(配点 50)

次の文章を読み、(1)～(8)の問いに答えよ。数値での解答は、有効数字2桁で示せ。

水素以外の1族元素をアルカリ金属といい、それらは多くの場合、天然に塩として存在している。アルカリ金属の化合物を炎の中に入れると、i)それぞれの元素に特有な炎色がみられ、この炎色反応は花火に利用されている。 ii) アルカリ金属はイオン化傾向が大きいため、空気中の酸素と容易に反応する。例えば、iii)ナトリウムは空气中で速やかに酸化され金属光沢を失う。 また、iv)アルカリ金属の単体は、化合物を高温で熱して液体の状態にした後、電気分解することによって得られる。例えば、ナトリウムは液体状の塩化ナトリウムの電気分解によって製造されている。

塩化ナトリウムの飽和水溶液を図1のような装置を用いて電気分解すると、陰極側で **ア** の水溶液が得られる。このとき、陽極および陰極から **気体A** および **気体B** がそれぞれ発生する。 **ア** の水溶液は塩基性を示し、二酸化炭素を吸収すると、v)炭酸ナトリウムが生じる。

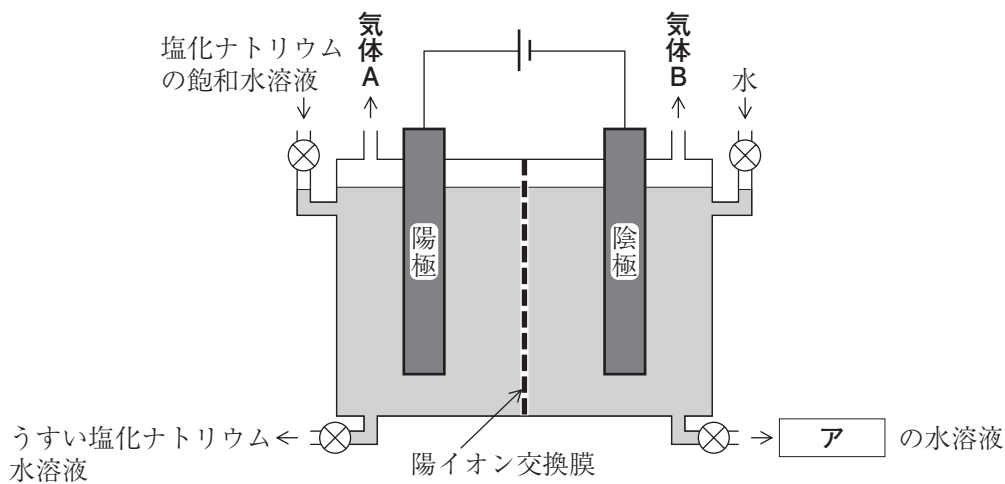


図1

- (1) 下線部 i) について、ナトリウムの炎色反応の色を**解答群 1**から選び、番号で記せ。

解答群 1

① 赤 ② 青 ③ 黄 ④ 緑

- (2) 下線部 ii) について、第 4 周期までのアルカリ金属のうちイオン化傾向の最も大きな元素の名称を記せ。
- (3) 下線部 iii) で起こる反応を化学反応式で記せ。
- (4) 下線部 iv) の製造法の名称を記せ。
- (5) **ア** にあてはまる化合物の名称を記せ。
- (6) **図 1** の 1) 陽極 および 2) 陰極で起こる変化を、電子 e^- を含むイオン反応式で記せ。
- (7) **図 1** の装置を用いて 10 A の電流を流したとき、**気体 B** が 0.10 mol 発生した。電流を流した時間は何秒か。
- (8) 下線部 v) について、
- 3) 炭酸ナトリウム十水和物の結晶を乾いた空气中に放置すると、水和水が失われていく。このような現象を何というか。
 - 4) 炭酸ナトリウムの水溶液に二酸化炭素を通じると炭酸水素ナトリウムが生じる。この反応を化学反応式で記せ。

III

(配点 50)

次の文章を読み、(1)～(9)の問いに答えよ。ただし、構造式は例1にならって記せ。

i) 炭化水素の水素原子1つをOH基に置き換えた化合物を1価アルコールという。化合物A～Dは、いずれも分子式が $C_4H_{10}O$ の1価アルコールであり、それぞれ構造異性体の関係にある。化合物A～Dを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液に加えて加熱すると、Aは反応しないが、B～Dでは酸化反応が進行する。化合物Bの酸化反応で生じる化合物Eにii) ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させると、特有の臭気をもつ黄色の化合物Fが沈殿する。また、化合物AとCをそれぞれ濃硫酸と混合して加熱すると、いずれもアルケンGが生成する。

- (1) 下線部 i) について、酒類や消毒液に含まれる1価アルコールの名称を記せ。
- (2) 化合物A～Dの構造式を記せ。
- (3) 化合物A～Dのうち、不斉炭素原子をもつものはどれか。化合物の名称を記せ。
- (4) 化合物Eの構造式を記せ。
- (5) 下線部 ii) について、
 - 1) 反応の名称を記せ。
 - 2) 化合物Fを化学式で記せ。
 - 3) 化合物E 7.2 g がすべて反応すると、理論上、化合物Fは何g生成するか。有効数字2桁で示せ。
- (6) 化合物Gの名称を記せ。
- (7) 化合物Gを臭素水に加えると、臭素水の色が消失する。この変化を化学反応式で記せ。
- (8) 化合物Bを濃硫酸と混合して加熱すると、化合物Gとは異なるアルケンが生成する。生成するアルケンとして考えられるものをすべて構造式で記せ。なお、立体異性体が存在する場合は、それらを区別して記すこと。
- (9) 化合物A～D以外で、分子式 $C_4H_{10}O$ をもつ化合物はいくつあるか。

例1

