

和歌山県立医科大学

平成 25 年 度

理 科

問 題 冊 子

化 学

注意. 原子量が必要なときは, 次の値を用いよ。H = 1.0, C = 12, O = 16, Na = 23

計算を要する解答については, それを求めるのに最小限必要な計算式を解答欄に記入せよ。

1. 水に c_1 [mol] の安息香酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ を添加し, pH を調整して, pH 2.0 および pH 5.0 の安息香酸水溶液をそれぞれ 1.0 L 調製した。これらの c_1 [mol/L] 安息香酸水溶液中では $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ とが共存していて, 次のような平衡状態になっている。^①



安息香酸の電離平衡(1)では, 平衡定数 K_{a1} [mol/L] は次のように表される。

$$K_{a1} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

ここで $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ は $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, H^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ の濃度 [mol/L] をそれぞれ表す。

この pH 2.0 および pH 5.0 の c_1 [mol/L] 安息香酸水溶液の pH を変化させずに, これらの水溶液から水を除き濃縮していくと, pH 2.0 の安息香酸水溶液の方が少量の水を除いた時点で沈殿を^②じ始めた。

pH 5.0 の c_1 [mol/L] 安息香酸水溶液 1.0 L にエーテル 1.0 L を加えて, よく振り混ぜた後, 静かに放置すると水層とエーテル層の 2 層に分離した。安息香酸水溶液中の $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ は大部分が水層に残り, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ は大部分がエーテル層に移動した。このことから $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ と比べて^③ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ は水中で安定であることが推測される。

pH 5.0 の c_1 [mol/L] 安息香酸水溶液 1.0 L に水 1.0 L を加えても, 平衡定数 K_{a1} は変化しなかった。一方, pH 5.0 の c_1 [mol/L] 安息香酸水溶液 1.0 L にエタノール 1.0 L を加えて, よく振り混ぜると 2 層に分離することなく互いによく混合し, エタノール添加前の平衡定数 K_{a1} と比べ^④ると, エタノール添加後の平衡定数 K_{a1} の方が小さかった。

次に, 水に c_2 [mol] のアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ を添加し, pH を調整して, pH 5.0 のアニリン水溶液を 1.0 L 調製した。この c_2 [mol/L] アニリン水溶液中では $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ と $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ とが共存していて, 次のような平衡状態になっている。



電離平衡(2)では、平衡定数 K_{a2} (mol/L) は次のように表される。

$$K_{a2} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}$$

ここで $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ は $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, H^+ , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ の濃度 (mol/L) をそれぞれ表す。

pH 5.0 の c_2 (mol/L) アニリン水溶液 1.0 L にエタノール 1.0 L を添加して、よく振り混ぜると、2 層に分離することなく互いによく混合した。エタノール添加前の平衡定数 K_{a2} とエタノール添加後の平衡定数 K_{a2} を比べると、大きな変化がなかった。^⑤

なお、一般に平衡定数は温度や溶媒により変化することが知られている。

以下の問に答えよ。

問 1. 下線部①について、pH 2.0 の c_1 (mol/L) 安息香酸水溶液中の $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ の濃度 (mol/L) を c_1 (mol/L) および K_{a1} (mol/L) を用いて表せ。

問 2. 下線部①について、pH 5.0 の c_1 (mol/L) 安息香酸水溶液中の $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ の濃度 (mol/L) を c_1 (mol/L) および K_{a1} (mol/L) を用いて表せ。

問 3. 下線部②について、pH 5.0 と比べて pH 2.0 の安息香酸水溶液の方が、少量の水を除いた時点で沈殿を生じ始めた理由を簡潔に説明せよ。

問 4. 下線部③について、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ と比べて $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ が水中で安定である理由を簡潔に説明せよ。

問 5. 下線部④について、エタノール添加前の平衡定数 K_{a1} と比べると、エタノール添加後の平衡定数 K_{a1} の方が小さかった理由を簡潔に説明せよ。

問 6. 下線部⑤について、エタノール添加前の平衡定数 K_{a2} とエタノール添加後の平衡定数 K_{a2} を比べると、大きな変化がなかった理由を簡潔に説明せよ。

2. 金属ナトリウムは反応性が高いので、一般的には石油の中に入れて保存する。金属ナトリウムを実験に用いる際には、石油から出した金属ナトリウムの塊をナイフなどで適当な大きさに切って用いる。

金属ナトリウムが水に対して高い反応性をもっていることは、次のような実験で示すことができる。ビーカーに水を入れ、適当な大きさに切った金属ナトリウムの塊を1片入れると、激しく反応しながら水面上を動き回り、時には発火することもある。

また、金属ナトリウムは種々のハロゲンの単体と容易に反応して、イオンからなる物質である NaF, NaCl, NaBr, NaI を生成することも知られている。

以下の問に答えよ。

- 問 1. 金属ナトリウムをナイフで切断すると、切断面には金属光沢があるが、空気中ではすぐにこの光沢は消えてしまう。このとき金属ナトリウムの切断面で起こっている反応を化学反応式で書け。
- 問 2. 上の実験で、23 mg の金属ナトリウムをビーカーに入れ、水との反応が完全に終了した後の水溶液の体積を測定すると 100 mL であった。この水溶液の pH を計算せよ。
- 問 3. ビーカーに入れた金属ナトリウムの塊が反応しながら水面を動き回っているときにその形状を観察すると、ナイフで切ったときの角張った形ではなく、球のように丸みを帯びた形をしている。なぜこのような形になるのか説明せよ。
- 問 4. ビーカーに入れた金属ナトリウムの塊が水中に沈まずに水面に浮くことから、金属ナトリウムは水よりも軽いことがわかる。金属ナトリウムの結晶構造は体心立方格子で、ナトリウムの原子半径は $1.9 \times 10^{-10} \text{ m}$ であるとして、金属ナトリウムの密度 $[\text{g}/\text{cm}^3]$ を計算せよ。ただし、結晶内では最近接の原子は互いに接触しているものとする。また、アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$, $\sqrt{3} = 1.7$ とする。
- 問 5. 金属ナトリウムとハロゲンの単体との反応で生成した NaF, NaCl, NaBr, NaI の結晶において、ナトリウムイオンと一番近いイオン半径を有するハロゲンイオンはどれか。また、そのハロゲンイオンがナトリウムイオンと近いイオン半径を有している理由を説明せよ。
- 問 6. 問 5 の四種類のイオン結晶 NaF, NaCl, NaBr, NaI を融点が高い順に並べよ。また、そのような順になる理由を説明せよ。ただし、四種類のイオン結晶はすべて同じ種類の結晶格子からなる。

3. 炭素、水素、酸素からなる有機化合物 A がある。0.81 g の A を完全に燃焼させると、0.27 g の水と 1.98 g の二酸化炭素が生成した。100 mL のベンゼンに 0.50 g の A を溶解させて、このベンゼン溶液の凝固点を測定すると、5.26 °C であった。A は二つのカルボニル基と一つの環構造をもつ化合物で、適当な試薬を用いて還元すると B となった。B は芳香族化合物であり、A に水素原子が 2 個付加した構造である。また、B を酸化すると水素原子が 2 個取れて A になった。B には置換基の位置が異なる異性体 C、D が存在する。C を酸化すると B と同様に水素原子が 2 個取れて E になった。E も A と同様に二つのカルボニル基と一つの環構造をもつ化合物である。B は 100 mL の水に対して約 6 g しか溶けなかったが、C は 40 g 以上溶けた。D は B や C のように容易には酸化されなかった。

以下の問に答えよ。ただし、ベンゼンの密度は 0.88 g/cm^3 、融点は $5.53 \text{ }^\circ\text{C}$ 、モル凝固点降下は $5.1 \text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ であるとする。

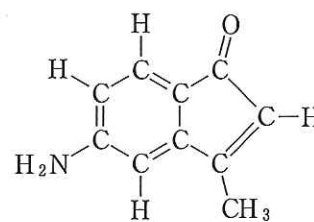
問 1. A を完全に燃焼させて、生じる水と二酸化炭素の質量を測定する方法を、実験装置全体の概略図を書いて説明せよ。

問 2. A の組成式を求めよ。

問 3. 凝固点降下の値から、A の分子式を決定せよ。

問 4. A ~ E の構造式を [例] にならって書け。

問 5. B よりも C の方が水によく溶ける理由を説明せよ。



[例]