

和歌山県立医科大学 一般

平成 23 年 度

理 科

問 題 冊 子

和歌山県立医科大学

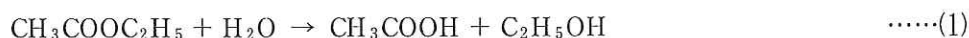
化 学

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. 次の文章を読んで、以下の間に答えよ。

酢酸エチルは水溶液中では反応式(1)のように反応し、酢酸とエタノールを生成する。この反応は純粋な水の中ではほとんど進まないが、塩酸溶液中では水素イオンの触媒作用によりかなり速く進行する。



酢酸生成の反応速度を v [mol/(L·s)], 酢酸エチルの濃度を $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ [mol/L] とすると v [mol/(L·s)] と $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ [mol/L] の間には反応速度式(2)の関係が成り立つ。この式において比例定数 k を速度定数という。

$$v = k [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad \cdots(2)$$

反応式(1)では、酢酸エチルの減少に伴って、酢酸の物質質量が増加するが、溶液中の水素イオン濃度は反応中ほとんど変化しないとみなせる。 また、実際の実験では酢酸エチルの量に比べて水の量を大過剰にしているので、水の濃度も反応中ほとんど変化しないとみなせる。

この反応速度を測定するために次のような実験を行った。0.50 mol/L HCl 水溶液 120 mL が入っている三角フラスコに酢酸エチル 5.0 mL を直接加え、激しく振り混ぜて完全に溶かした。完全に溶けた時を反応開始時刻とする。反応開始 10 分後、三角フラスコ中の反応液 5.0 mL を分取し、純水 50 mL が入ったコニカルビーカーに加えた後、直ちに、フェノールフタレインを指示薬とし⁽³⁾て 0.30 mol/L NaOH 水溶液で滴定を行った。その滴定値は V_{10} [mL] であった。ただし、指示薬の変色に要した 0.30 mol/L NaOH 水溶液の体積を滴定値とする。以下、20 分、30 分、40 分、50 分、60 分後に同様の操作を繰り返し、 V_{20} [mL], V_{30} [mL], V_{40} [mL], V_{50} [mL], V_{60} [mL] を得た。実験の間、三角フラスコは恒温槽で 28 °C に保たれていたものとする。

問 1. 下線部(1)について、酢酸の物質質量が増加するが、なぜ溶液中の水素イオン濃度は反応中ほとんど変化しないとみなせるのか簡潔に説明せよ。

問 2. 下線部(2)について、水溶液の体積は 125 mL になった。この水溶液中の酢酸エチルのモル濃度 [mol/L] を計算せよ(有効数字は二桁)。ただし、酢酸エチルの密度は 0.90 g/cm³ とする。また、この間反応は進行しないものとみなす。

問 3. 下線部(3)について、純水 50 mL が入っていることにより、酢酸の濃度をより正確に求めることができる。その理由を簡潔に説明せよ。

問 4. 下線部(4)について、反応開始 10 分後での反応溶液中の酢酸の濃度を V_{10} [mL] を用いて表せ。

問 5. 下線部(5)について、指示薬として誤ってメチルオレンジを用いると、フェノールフタレインを用いたときと比べて滴定値が小さくなった。反応時間の経過に伴って、メチルオレンジとフェノールフタレインを用いたとき得られる滴定値の差がさらに大きくなった。なぜ滴定値に差が生じ、その差が反応時間の経過に伴って大きくなったのか簡潔に説明せよ。

問 6. 反応開始後 10 分間における反応速度 v [mol/(L·s)] を V_{10} [mL] を用いて表せ。

問 7. 問題本文中の実験条件のうちあるものを変えると、反応速度式(2)の k の値が小さくなる。そのような実験条件(水の濃度は除く)とそれをどのように変えるか簡潔に答えよ(複数)。

2. 図 1 のような装置で、食塩水の電気分解を行う場合について考えてみる。装置はナトリウムイオンと水分子を通過させることができる陽イオン交換膜によって中央で仕切られており、両端に取り付けられている電極は直流電源に接続されている。陽極側に食塩水、陰極側に水を入れて電気分解を行うと、陽極からは気体

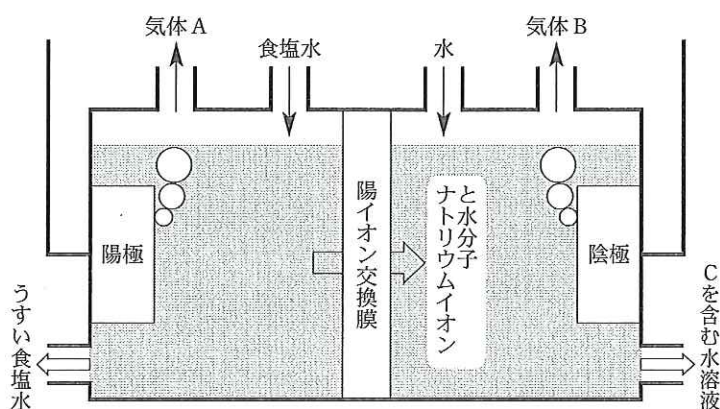


図 1

A が、陰極からは気体 B が発生する。装置の陽極側から電気分解後のうすい食塩水を、装置の陰極側から物質 C を含む水溶液を流し出し、新たに食塩水と水を追加することによって、電気分解を継続して行うことができる。なお、物質 C は装置の陰極側から得られる水溶液から、水を蒸発させて残る固体であるとする。以下の問に答えよ。ただし、ファラデー定数は $F = 9.6 \times 10^4$ [C/mol]、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3$ [L·Pa/(K·mol)] とする。

問 1. 気体 A、気体 B および物質 C の化学式を書け。

問 2. この電気分解を行ったときに、陰極でおこる化学変化を電子 e^- を含むイオン反応式で書け。

問 3. 10 A の電流をある時間流して電気分解を行うと、陰極で発生する気体 B の体積は、 27°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 830 cm^3 であった。電流を流した時間は何秒間か。有効数字は二桁であるとして求めよ。ただし、B は理想気体であるものとする。

問 4. 物質 A とエチレンを原料として、数段階の反応過程を経て合成樹脂として用いられる高分子化合物を合成することができる。この一連の反応を化学反応式で書け。

問 5. 食塩水の電気分解によって金属ナトリウムを得ることはできない。電気分解によって金属ナトリウムを得るにはどのようにしたらよいか。また、食塩水の電気分解で金属ナトリウムを得ることができない理由も簡単に説明せよ。

問 6. 図 2 のように装置の陽極側に食塩水を加えながら陰極側には水を加えずに電気分解を行った。この時、陰極側には直接水を加えてはいないが、陽極側から陽イオン交換膜を通して、ナトリウムイオンとともに水分子も入ってくるので、陰極側の液量は電気分解をしている間は常に一定に保たれていた。

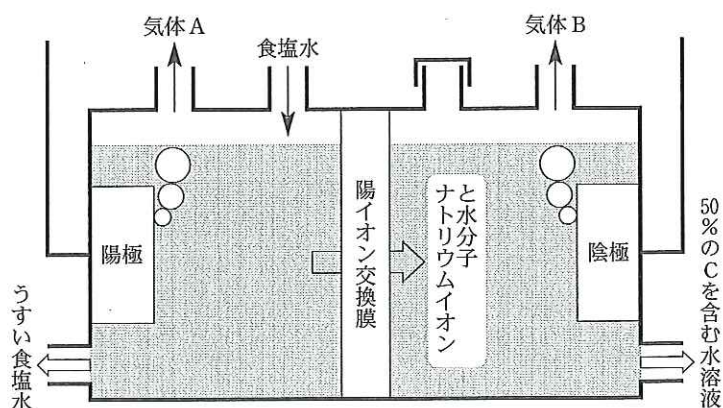
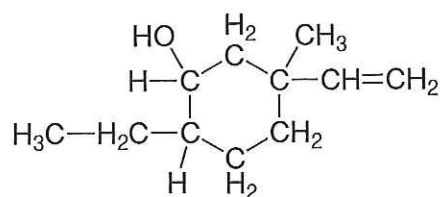


図 2

陰極側から得られる水溶液中の C の質量パーセント濃度が電気分解をしている間は常に一定で 50 % であったとすると、1 個のナトリウムイオンは平均して何個の水分子とともにイオン交換膜を通過していると考えられるか。有効数字は二桁であるとして求めよ。

3. 分子式 C_4H_8O で表される有機化合物にはいくつかの異性体がある。これらの異性体のうちヒドロキシ基をもつものについて、以下の問に答えよ。

問 1. 不斉炭素原子を 1 つだけもつ化合物を A とするとき、A の構造を〔例〕にならって書き、不斉炭素原子を○で囲んで示せ。



〔例〕

問 2. 不斉炭素原子を 2 つ以上もつ化合物を B とするとき、B の構造を〔例〕にならって書き、不斉炭素原子を○で囲んで示せ。

問 3. 問 1 で答えた A の構造をいくつかの簡単な化学反応によって確認したい。A の構造を確認するために行わなくてはならない実験操作と、その操作によってなぜ A の構造が確認できるのかを簡単に書け。