

化 学

注 意

1. 問題は全部で10ページである。
2. 解答用紙に氏名・受験番号を忘れずに記入すること。
3. 解答はすべて解答用紙に記入すること。
4. 解答用紙は必ず提出のこと。この問題冊子は提出する必要はない。
5. **I** の答はマーク・シート解答用紙に記入し、**II** , **III** の答は記述式解答用紙に記入すること。
6. 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけない。

マーク・シート記入上の注意

1. HBの黒鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
2. 解答用紙にあらかじめプリントされた受験番号を確認すること。
3. 解答する記号の○を塗りつぶしなさい。○で囲んだり×をつけたりしてはいけない。

解答記入例(解答が1のとき)

1	●	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

4. 一度記入したマークを消す場合は、消しゴムでよく消すこと。×をつけても消したことになる。
5. 解答用紙をよごしたり、折り曲げたりしないこと。

<余 白>

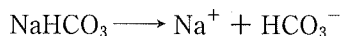
<余 白>

I 以下の文を読み、下線①～③の値を有効数字2桁で求め、それぞれ 1

～ 8 にあてはまる最も適切な数値を、同じ番号の解答欄にマークせよ。
ただし、水のイオン積は $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とし、全ての可逆反応は 25°C での平衡状態を考える。必要ならば、 $\log_{10} 7.7 = 0.89$ 、 $\log_{10} 1.3 = 0.11$ を用いよ。

炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 は、化学式の中に酸の H が残っている塩であるため酸性塩とよばれる。しかし、この名称は塩の組成からつけられたものであり、水溶液が示す性質とは関係ない。

NaHCO_3 は、水溶液中で完全に電離し、 Na^+ と HCO_3^- を生じる。



ここで、 NaHCO_3 をつくるもとの酸である炭酸 H_2CO_3 は、2価の弱酸であり、次のように2段階で電離する。

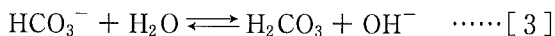


K_1 と K_2 は、それぞれ炭酸の第1電離と第2電離の電離定数である。

NaHCO_3 水溶液中に生じた HCO_3^- が関係する以下の(A)～(C)の可逆反応を考える。

(A) HCO_3^- は、炭酸の第2電離([2]式)によって H^+ を放出する。その平衡定数は、炭酸の第2電離の電離定数 K_2 であり、 $1.3 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ である。

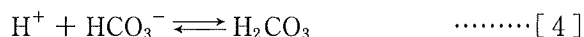
(B) HCO_3^- が、以下のような加水分解によって H_2CO_3 と OH^- を生じる。



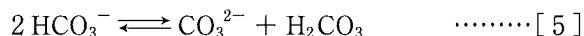
この加水分解反応([3]式)の平衡定数(加水分解定数) K_h は、炭酸の第1電離の電

① 平衡定数 K_1 と水のイオン積 K_w を用いて、 1 . 2 $\times 10^{-$ 3 mol/L と計算される。

(C) HCO_3^- が、炭酸の第2電離([2]式)によって放出した H^+ を受け取って、以下のような可逆反応によって H_2CO_3 を生じる。



この可逆反応は、[2]式と[4]式の両辺を加えると



となるため、 HCO_3^- の不均化反応といわれる。この不均化反応([5]式)の平衡定数 K_d は、炭酸の第1電離の電離定数 K_1 と第2電離の電離定数 K_2 を用いて、

$$\boxed{4} \cdot \boxed{5} \times 10^{-\boxed{6}} \text{ と計算される。}$$

これまでに考えた(A)~(C)の3つの可逆反応の平衡定数から、0.10 mol/L 程度の濃度の NaHCO_3 水溶液では、不均化反応(C)の正反応(右向き→の反応)が、 HCO_3^- の電離平衡(A)や加水分解反応(B)の正反応に比べてはるかに起こりやすいことがわかる。そこで、(A)と(B)の可逆反応の寄与は不均化反応(C)の寄与に比べて無視できるくらい小さいとして0.10 mol/L の NaHCO_3 水溶液の pH を計算すると、

$$\boxed{7} \cdot \boxed{8} \text{ となり、} \textcircled{3} \text{ 弱い塩基性を示すことがわかる。}$$

II

次の問1, 問2の答を解答欄に記入せよ。

問1 以下の文を読み, 設問(1)~(3)に答えよ。必要ならば, 原子量は H 1.0, N 14, O 16, Cl 35, Co 59, Ag 108 を用いよ。

錯体は配位結合をもつ化合物であり, Co^{3+} は様々なイオンや分子と錯体を形成する金属イオンである。ここに, 2種類の錯体Aと錯体Bがあり, これらはいずれも $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_n$ (n は整数) という組成式で表すことができる。また, Co^{3+} の配位数は6であり, NH_3 は Co^{3+} に配位結合しており, Co^{3+} に配位結合している塩化物イオンは硝酸銀と反応しない。

2.0×10^{-3} mol の錯体Aと錯体Bをそれぞれはかり取って別々に水1Lに溶かし, それらに過剰量の硝酸銀水溶液を加えたところ, 錯体Aの水溶液からは 2.9×10^{-1} g の沈殿が得られたが, 錯体Bの水溶液は沈殿を生じなかった。

(1) 錯体Aと錯体Bの組成式を求め, n の値をそれぞれ解答用紙のA, B欄に記せ。

(2) 下線(a)をあらわす化学反応式を示せ。錯体Aに関しては Co^{3+} の配位子の種類や数がわかるように例に示すような化学式で記すこと。

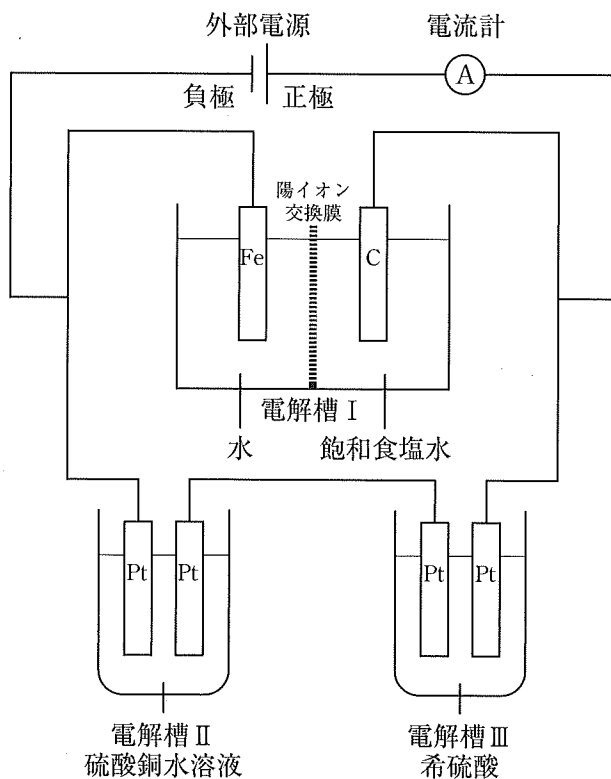
例 ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウムの場合は, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

(3) 錯体Aと錯体Bにおいて, 2種類の配位子が Co^{3+} のまわりに正八面体構造を保って配位するとき, 配位子が結合する位置の違いによって立体異性体が存在する可能性がある。錯体A, Bに関して考えられる異性体の数をそれぞれ解答用紙のA, B欄に記せ。

<余 白>

問 2 以下の文を読み，設問(1)~(4)に答えよ。ただし，ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ，水のイオン積は $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。

図に示したように電解槽 I，II，IIIをつなぎ，電流計が 9.65 A を示した状態で 2.00×10^3 秒間電気分解を行った。電解槽 I の陽極と陰極は，それぞれ炭素および鉄でできており，その他の電極は全て白金でできている。電解槽 I は陽極と陰極の間を陽イオン交換膜で仕切っており，陰極側には水を入れ，陽極側には飽和食塩水を入れた。また，電解槽 II と III にはそれぞれ十分な量の硫酸銅水溶液と希硫酸を入れた。電気分解の結果，電解槽 III の陰極から，標準状態で体積が 1.68 L の気体が発生した。各電極上では通電によって進行する主たる化学反応のみが起こるものとし，副反応は起こらないものとする。また，発生する気体は水に不溶とする。

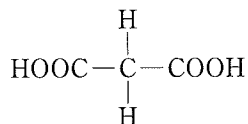
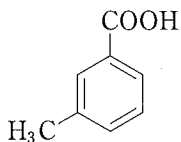


- (1) 電解槽ⅡとⅢの陽極からは、同一の気体が発生した。その気体の分子式を記せ。
- (2) 電解槽Ⅰの陽極と陰極で起こる反応を電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。なお、陽極で起こる反応を解答欄Aに、陰極で起こる反応を解答欄Bに示せ。
- (3) 電解槽Ⅱの陰極には金属が析出した。生成した金属の物質量を有効数字2桁で求めよ。
- (4) 電気分解後、電解槽Ⅰの陰極側の水溶液の体積は500 mLであった。この水溶液のpHを有効数字2桁で求めよ。

III

次の問1, 問2の答を解答欄に記入せよ。ただし, 原子量はそれぞれ H 1.0, C 12.0, O 16.0 とし, 構造式は下の例にならって示せ。

例



問1 以下の文を読み, 設問(1)~(3)に答えよ。

化合物Aは, 炭素, 水素, 酸素からなる二置換芳香族化合物であり, その成分元素の質量組成は炭素 81.0%, 水素 8.2%で, 分子量は 148 である。A は, アンモニア性硝酸銀溶液との反応により銀鏡を生じる。また, A は触媒の存在下でベンゼンとプロペンを反応させることにより得られる化合物Bのパラ(*p*-)位に置換基をもつ構造である。

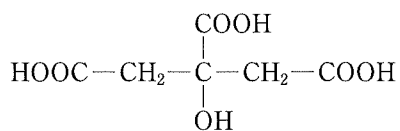
- (1) 化合物Aの分子式を記せ。
- (2) 化合物Aの構造式を示せ。
- (3) 化合物Bを空気酸化したのち, 希硫酸で分解して得られる生成物の構造式を全て示せ。

問 2 以下の文を読み，設問(1)，(2)に答えよ。

分子中にヒドロキシ基をもつカルボン酸をヒドロキシ酸という。以下の表はヒドロキシ酸A～Dの分子式とカルボキシ基の数および分子中に存在する不斉炭素原子の数をまとめたものである。

ヒドロキシ酸	分子式	カルボキシ基の数	不斉炭素原子の数
A	$C_3H_6O_3$	1	1
B	$C_4H_6O_5$	2	1
C	$C_4H_6O_6$	2	2
D	$C_6H_8O_7$	(ア)	(イ)

(1) ヒドロキシ酸Dは下のような構造式で表される。表の空欄(ア)，(イ)に該当する数字を記せ。



(2) ヒドロキシ酸A～Cの構造式を示せ。







