

出題のねらい

一般(後期)の化学は、化学基礎・化学全般からの出題です。基本的な内容で、化学事象や理論を十分に理解できているか、グラフを読み取ることができるか、反応量の計算ができるかが問われています。平衡に関する文字式を考えさせる問題も出題されました。

- 【1】** 電離平衡に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。濃度がわかっている塩基の水溶液のpHを、水のイオン積を用いて文字式で表すことができるかがポイントです。また、酢酸水溶液の電離度やpHを、電離定数を用いてどのように求めたらよいかを確認しておきましょう。
- 【2】** 鉛蓄電池に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。まず、鉛蓄電池の放電時の各極のイオン反応式を書けるようにしておきましょう。これをもとに、充電時の反応を考え、グラフの範囲内の通電時間に変化した電極の質量を計算できるかがポイントです。
- 【3】** 硫黄とその化合物に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。硫黄の同素体について性質を整理しましょう。気体の二酸化硫黄の酸化反応の平衡では、分子の総数と反応熱より、平衡がどのように移動するかを考えられるようにしておきましょう。
- 【4】** 脂肪族化合物の構造決定の問題です。基本となる元素分析の計算をすばやくできるようにしましょう。また、アルコールの酸化反応・脱水反応と生成物の性質についての知識を確認し、与えられた条件より構造決定ができるようにしましょう。
- 【5】** タンパク質とアミノ酸に関する、設問文の空所補充式を含んだ問題です。タンパク質の構造や酵素のはたらきを確認しましょう。アミノ酸の水溶液中での2つの電離平衡の電離定数から、水素イオン濃度を求める方法をおさえておきましょう。

【1】

【解答】 (30点)

- | | | | |
|----------------------------|---------|---------|--------------------|
| (1) ア② | イ① | ウ④ | (3点×3) |
| (2) エ $\frac{K_w}{a}$ | オ a^a | カ K_w | (5点)
(5点・オカは完答) |
| (3) $\sqrt{\frac{K_a}{C}}$ | | | (5点) |
| (4) 2.5 | | | (6点) |

【解説】

電離平衡

(1) ア～ウ 水は、わずかに $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ と電離していて、一定の温度では、水素イオンと水酸化物イオンのモル濃度の積は一定の値を示す。この関係は水のイオン積と呼ばれ、 $K_w = [H^+][OH^-]$ で表される。

(2) エ～カ 強塩基の水溶液の水酸化物イオンのモル濃度 $[OH^-]$ が a [mol/L] のとき、水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ は、 $K_w = [H^+][OH^-]$ より、 $[H^+] = \frac{K_w}{a}$ と求められる。また、 $pH = -\log_{10}[H^+]$ であるから、このときのpHは、

$$pH = -\log_{10} \frac{K_w}{a} = \log_{10} a - \log_{10} K_w$$
 となる。

(3) 酢酸は弱酸で、その水溶液では、



の電離平衡が成り立っている。この電離平衡の電離定数 K_a は、酢酸のモル濃度 $[CH_3COOH]$ 、酢酸イオンのモル濃度 $[CH_3COO^-]$ 、水素イオンのモル濃度 $[H^+]$ を用いて、

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

と表される。酢酸水溶液の電離前のモル濃度を C [mol/L]、電離度を a とすると、電離平衡時では、 $[CH_3COOH] = C(1-a)$ [mol/L]、 $[CH_3COO^-] = Ca$ [mol/L]、 $[H^+] = Ca$ [mol/L] となる。また、電離はごくわずかなので、 $(1-a) \approx 1$ と近似できる。これより、

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(Ca)^2}{C(1-a)} \approx Ca^2$$

よって、 $a = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ となる。

(4) 電離平衡時、 $[H^+] = Ca$ であるから、

$$[H^+] = Ca = C \times \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{CK_a}$$

したがって、0.30 mol/L の酢酸水溶液のpHは、

$$\begin{aligned} pH &= -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}\sqrt{CK_a} \\ &= -\log_{10}\sqrt{0.30 \times 3.0 \times 10^{-5}} \\ &= -\log_{10}\sqrt{9.0 \times 10^{-6}} = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-3}) \\ &= 3.0 - 0.48 = 2.52 \approx 2.5 \end{aligned}$$

一般入試／化学(後期)

【2】

【解答】(30点)

- (1) ア② イ③ ウ⑥ (3点×3)
 (2) エ負 オ正 (5点・エオは完答)
 (3) 鉛極

$$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$$
 酸化鉛(IV)極

$$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (5点 \times 2)$$

 (4) ⑨ (6点)

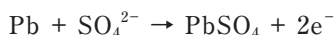
【解説】

鉛蓄電池

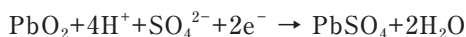
(1)ア 充電することで繰り返し使用できる電池を二次電池という。
 イウ 鉛Pbは酸化されて Pb^{2+} となり、電子を放出する。

(2)エオ 鉛Pbは酸化され電子を放出するので負極、酸化鉛(IV) PbO_2 は正極である。

(3)放電時、負極の鉛Pbは硫酸鉛(II) PbSO_4 に変化する。



また、正極の酸化鉛(IV) PbO_2 は硫酸鉛(II) PbSO_4 に変化する。



(4)充電時は放電時の逆の反応がおこる。酸化鉛(IV) PbO_2 極の充電時の反応は次のようになる。



これより、2molの電子が流れたとき、1molの PbSO_4 が1molの PbO_2 に変化することがわかり、このとき、質量は SO_2 分の64g減少する。

0.965Aの電流を100秒間流して充電したとすると、流れた電子の物質量は、

電流(A)×時間(秒)

$$= 0.965 \times 10^4 \text{C} / \text{mol} \times \text{流れた電子の物質量}(\text{mol})$$

より、 $\frac{0.965 \times 100}{9.65 \times 10^4} \text{mol}$ 。よって、質量は、

$$\frac{0.965 \times 100}{9.65 \times 10^4} \times \frac{1}{2} \times 64 \times 10^3 = 32 \text{ mg} \text{ 減少する。}$$

したがって、グラフ⑨が該当する。

【3】

【解答】(31点)

- (1) ア③ イ⑤ ウ⑧ エ⑫ (3点×5)
 オ① (3点×5)
 (2) FeS_2 (6点)
 (3) ③ (5点)
 (4) ③ (5点)

【解説】

硫黄とその化合物

(1)ア～ウ 硫黄の同素体には、斜方硫黄、単斜硫黄、ゴム状硫黄があり、このうち、常温では斜方硫黄が最も安定である。

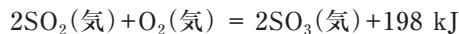
エオ 斜方硫黄と単斜硫黄は、8個の硫黄原子が環状構造をつくっている。

(2)黄鉄鉱100gで考えるとよい。質量割合で鉄Feを46.6%、硫黄Sを53.4%含むことより、この黄鉄鉱100g中に含まれる鉄Feは46.6g、硫黄Sは53.4gである。よって、物質比は、Fe、Sのモル質量がそれぞれ56g/mol、32g/molより、

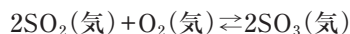
$$\text{Fe} : \text{S} = \frac{46.6}{56} : \frac{53.4}{32} = 1 : 2$$

よって、この黄鉄鉱の化学式は、 FeS_2 となる。

(3)熱化学方程式



より、右向き反応は発熱反応である。



が平衡状態にあるとき、ルシャトリエの原理により、低温にすると、平衡は発熱の方向、すなわち、右に移動する。また、高圧にすると、平衡は分子数が少ない方向、すなわち、右に移動する。よって、 $\text{SO}_3(\text{気})$ の生成量を増やすためには、低温・高圧がよい。

(4)銅はイオン化傾向が小さく、希硫酸とは反応しない。

【4】

【解答】(31点)

(1) C ₃ H ₈ O	(6点)
(2) CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	(5点)
(3) ④	(5点)
(4) 2-プロパノール	(5点)
(5) ③	(5点)
(6) CH ₃ -CH ₂ -OH	(5点)

【解説】

脂肪族化合物

(1) 元素分析の結果より、化合物A 30mg中の C, H, Oの質量を求めると、

$$C : 66 \times \frac{12}{44} = 18\text{mg}, H : 36 \times \frac{2.0}{18} = 4.0\text{mg}$$

$$O : 30 - 18 - 4.0 = 8\text{mg}$$

これより、物質量の比は、

$$C : H : O = \frac{18}{12} : \frac{4.0}{1.0} : \frac{8}{16} = 3 : 8 : 1$$

よって、組成式はC₃H₈O。化合物Aの分子量は100未満なので分子式はC₃H₈Oとなる。

(2) 化合物Bは化合物Aの構造異性体であるので、分子式はC₃H₈O。化合物Bは、酸化されると還元性をもつアルデヒドに変化し、さらに酸化されてカルボン酸になることから、第一級アルコールの1-プロパノールCH₃CH₂CH₂OHとわかる。

(3) 還元性を調べる方法には、銀鏡反応やフェーリング液の還元がある。

(4) 化合物Cを酸化するとカルボニル基をもつ物質が得られることより、化合物Cは第二級アルコールの2-プロパノールCH₃CH(OH)CH₃とわかる。

(5) 化合物Dは2-プロパノールを酸化して得られたアセトンCH₃COCH₃。アセトンは水とよく混ざり合う。

(6) 化合物Aの分子式はC₃H₈O。1価のアルコールである化合物Eと化合物Fを脱水縮合して得られるので、エチルメチルエーテルCH₃OCH₂CH₃と考えられる。化合物Fは、一酸化炭素と水素を高温・高圧下で反応させて得られるメタノールCH₃OHであるので、化合物EはエタノールCH₃CH₂OHである。

【5】

【解答】(28点)

(1) ア② イ④ ウ⑥	(3点×3)
(2) ④	(3点)
(3) 必須アミノ酸	(5点)
(4) (a) 双性イオン	(5点)
(b) $\sqrt{\frac{[A] \times K_1 \times K_2}{[C]}}$	(6点)

【解説】

タンパク質・アミノ酸

(1) ア 生体内で触媒として作用するタンパク質は酵素といい、体温程度の温度で速やかに反応を進めるはたらきがある。

イウ あるアミノ酸と別のアミノ酸において、アミノ基とカルボキシ基との間で次々とペプチド結合をつくり、多数のアミノ酸が結合してできた高分子化合物が、タンパク質である。そのアミノ酸の配列順序をタンパク質の一次構造という。

(2) タンパク質を構成するアミノ酸は約20種類ある。

(3) アミノ酸のうち、生体内では合成できない、あるいは、合成してもごくわずかであるものは、必須アミノ酸と呼ばれ、外部から摂取しなければならない。

(4) (a) 図中のBのように、正と負の電荷を合わせもつ状態のイオンは、双性イオンと呼ばれる。

(b) 電離平衡 $A \rightleftharpoons B + H^+$ 、および、 $B \rightleftharpoons C + H^+$ それぞれの電離定数 K_1, K_2 は、

$$K_1 = \frac{[B][H^+]}{[A]}, \quad K_2 = \frac{[C][H^+]}{[B]}$$

で表されるので、ここで、 $K_1 \times K_2$ を求めると、

$$K_1 \times K_2 = \frac{[B][H^+]}{[A]} \times \frac{[C][H^+]}{[B]} = \frac{[C][H^+]^2}{[A]}$$

よって、

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[A] \times K_1 \times K_2}{[C]}}$$

なお、等電点では、 $[A] = [C]$ となるので、

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \times K_2}$$

となる。