

解 答 例

学 類 名	物質化学類（化学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目 化学（1／7）

I

問1 ア：90，イ：水素，ウ：ヘリウム，エ：酸素，オ：ケイ素

カ：第一イオン化エネルギー，キ：電子親和力，ク：電気陰性度

問2 太陽光のスペクトル分解によって未知の元素として発見された。

問3 (1) $\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}$

(2) 電子式では全ての電子が対になっているため，酸素分子の磁性は反磁性を示すと予想されるが，実際の酸素分子は常磁性を示す。

問4 カ：(b)，キ：(a)，ク：(c)

問5 同周期内の遷移元素の最外殻は最も主量子数の大きいs軌道だが，主量子数の小さなd軌道やf軌道が閉殻ではない。よって原子番号が変化しても同じs軌道から電子1個が取り除かれるエネルギーがイオン化エネルギーとなるため。

解答例

学 類 名	物質化学類（化学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目 化学（2 / 7）

II

問1

- (1) $F < Cl < Br < I$ の順に原子の大きさが大きくなり、結合距離が長くなるとともに、軌道間のエネルギー差が大きくなり、相互作用が小さくなるから。
- (2) F原子はCl原子よりも小さく、F-F結合はCl-Cl結合よりも短いため、F上の非共有電子対間の反発が大きくなる。そのため、 F_2 の結合エネルギーは、 Cl_2 よりも小さい。
- (3) $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$
 $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$

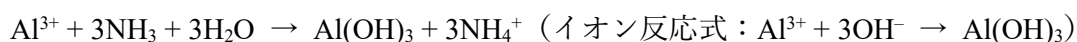
- 問2 (a) NaCl：正塩，中性；(b) MgCl(OH)：塩基性塩，酸性；(c) NH_4Cl ：正塩，酸性；
 (d) $NaHSO_3$ ：酸性塩，酸性；(e) $CuSO_4$ ：正塩，酸性

問3 $HClO_4 > H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_4SiO_4$

オキソ酸の一つ目のプロトンが解離した後の構造を考えると、 ClO_4^- は、4つの共鳴構造、 HSO_4^- は、3つの共鳴構造、 $H_2PO_4^-$ は、2つの共鳴構造、 $H_3SiO_4^-$ は、共鳴構造がない。したがって、共鳴安定化は、 $HClO_4 > H_2SO_4 > H_3PO_4 > H_4SiO_4$ の順に小さくなり、この順でプロトン解離が起こりにくくなる。

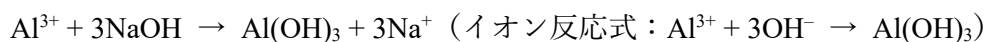
問4

- (1) アンモニア水溶液を加え始めると、次の反応が起こり、水酸化アルミニウムの白色沈殿が生じる。

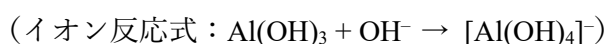


さらにアンモニア水溶液を加え続けても白色沈殿は溶けず、変化はない。

- (2) 水酸化ナトリウム水溶液を加え始めると、次の反応が起こり、水酸化アルミニウムの白色沈殿が生じる。



さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え続けると、次の反応が起こり、白色沈殿はテトラヒドロキソアルミン酸イオン（ヒドロキソアルミン酸ナトリウム）となり溶け、無色透明の溶液となる。

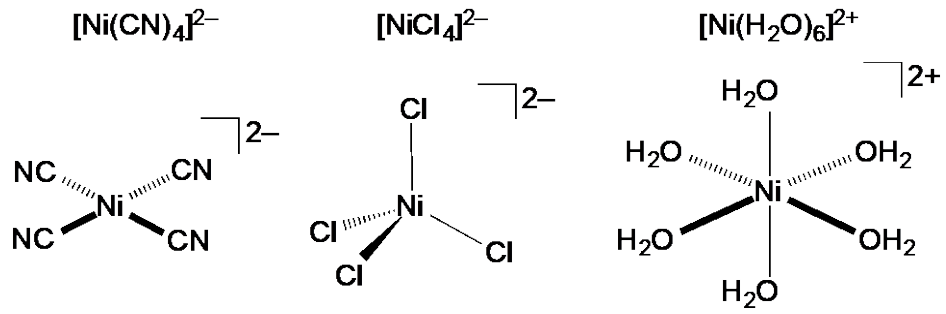


解答例

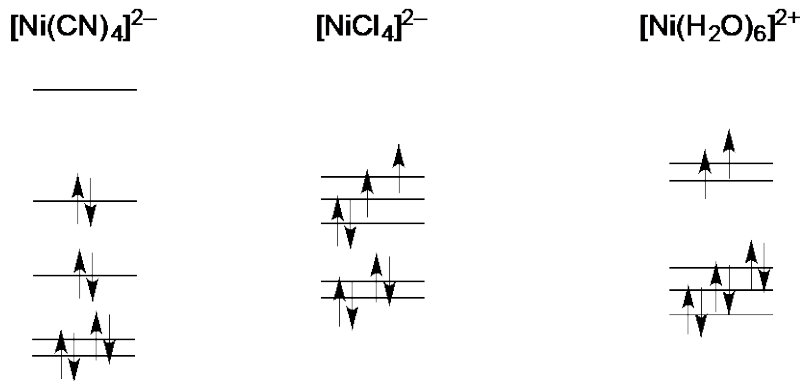
学 類 名	物質化学類 (化学コース) (一般選抜)
試験科目名	専門科目 化学 (3 / 7)

問5

(1)



(2)



解答例

学 類 名	物質化学類 (化学コース) (一般選抜)
試験科目名	専門科目 化学 (4 / 7)

III

問 1

- (1) (a) HA の仕込み濃度:
- $C_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 0.20 \text{ mol/L}$

電荷収支: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

$$K_{\text{a,HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}$$

ここで、酸性では $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ であり、 $C_{\text{HA}} \gg [\text{H}^+]$ だから、

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{a,HA}} C_{\text{HA}})^{1/2}$$

$$\text{pH} = -\log((K_{\text{a,HA}} C_{\text{HA}})^{1/2}) = 1/2 \times (\text{p}K_{\text{a,HA}} - \log C_{\text{HA}}) = 1/2 \times (4.62 + 0.70)$$

$$\therefore \text{pH} = 2.66$$

- (b) 半当量点では
- $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$
- だから、

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_{\text{a,HA}} = 4.62$$

- (c) 当量点では
- 0.10 mol/L NaA
- 水溶液となるから、

物質収支: $[\text{Na}^+] = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$

電荷収支: $[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$

NaA の濃度を $C_{\text{NaA}} \text{ mol/L}$ ($= [\text{Na}^+]$) とすると、

$$[\text{A}^-] = C_{\text{NaA}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-], [\text{HA}] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$K_{\text{a,HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+](C_{\text{NaA}} + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{([\text{OH}^-] - [\text{H}^+])}$$

ここで、弱酸-強塩基の中和反応の当量点では $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$ 、 $C_{\text{NaA}} \gg [\text{OH}^-]$ だから、

$$K_{\text{a,HA}} = \frac{[\text{H}^+] C_{\text{NaA}}}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2 C_{\text{NaA}}}{K_{\text{w}}}$$

$$[\text{H}^+] = (K_{\text{a,HA}} K_{\text{w}} / C_{\text{NaA}})^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log((K_{\text{a,HA}} K_{\text{w}} / C_{\text{NaA}})^{1/2}) = 1/2 \times (\text{p}K_{\text{a,HA}} - \log K_{\text{w}} + \log C_{\text{NaA}}) \\ &= 1/2 \times (4.62 + 14.00 - 1.00) \end{aligned}$$

$$\therefore \text{pH} = 8.81$$

- (2)
- $K_{\text{a,HIn}} = [\text{H}^+][\text{In}^-]/[\text{HIn}]$
- より、
- $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a,HIn}} + \log([\text{In}^-]/[\text{HIn}])$

酸性色: $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 1/10$, $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{a,HIn}} - 1.0$

塩基性色: $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$, $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{a,HIn}} + 1.0$

$$\therefore \text{変色域の pH 範囲は } \text{p}K_{\text{a,HIn}} - 1.0 \text{ から } \text{p}K_{\text{a,HIn}} + 1.0 \text{ の間}$$

- (3) 滴定誤差を小さくするためには、終点検出に用いる指示薬の変色域が急激な pH 変化の生じる当量点 (pH 8.81) に近い pH 領域である必要がある。また、変色域は
- $\text{p}K_{\text{a,HIn}}$
- 付近のため、(ウ) Thymol Blue が最も適している。

解答例

学 類 名	物質化学類（化学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目 化学（5 / 7）

問2

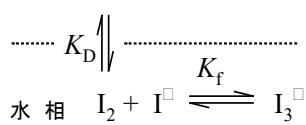
(1) D は水相と有機相の S の濃度比であり，有機相に分配する S の分配量を x g とすると，

$$D = 20 = (x/10)/((1.00 - x)/20)$$

$$\therefore x = 0.91 \text{ g}$$

(2) (a) I_2

(b) 有機相 I_2



$$D = [I_2]_o / ([I_2]_w + [I_3^-]_w)$$

(c) $D = K_D / (1 + K_f [I^-]_w)$

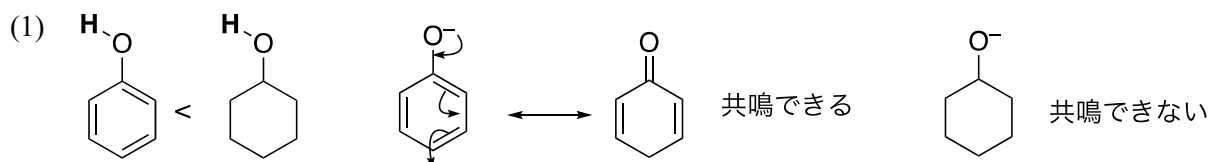
(d) ヨウ化カリウム濃度が小さい $K_f [I^-]_w \ll 1$ の条件では $D \approx K_D$ となって一定値(最大値)になるが，ヨウ化カリウム濃度の増加とともに D は減少する。

解答例

学 類 名	物質化学類 (化学コース) (一般選抜)
試験科目名	専門科目 化学 (6 / 7)

IV

問1



共役塩基において、アニオンの非局在化が大きいほど酸が強くなるので、共鳴ができるフェノールのほうが、酸性度が高くなる。

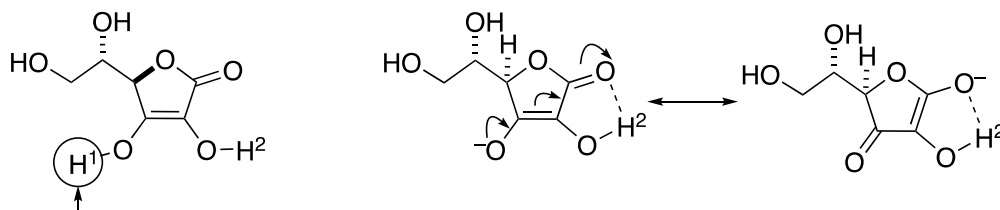


硫黄原子の方が酸素原子より大きく、アニオンを安定化できるため。



s軌道はp軌道よりも原子核の近くにあるので、s軌道にある電子のエネルギーは低く安定である。そのため、軌道のs性が大きいほど、その電子は核に強く保持されるため。

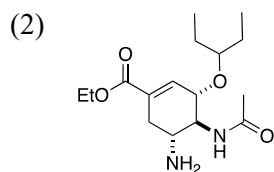
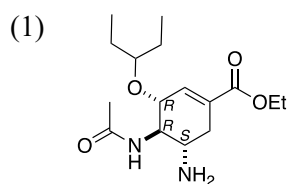
問2



この水素原子の pK_a が最も低い

H^1 を脱プロトン化した共役塩基は、上記の共鳴構造をとることができるため、他の水素原子と比較して酸性度が高くなる。

問3

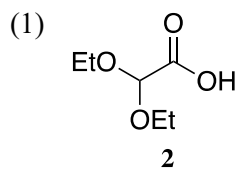


(3) 8個

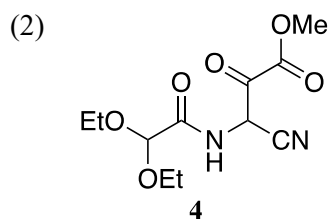
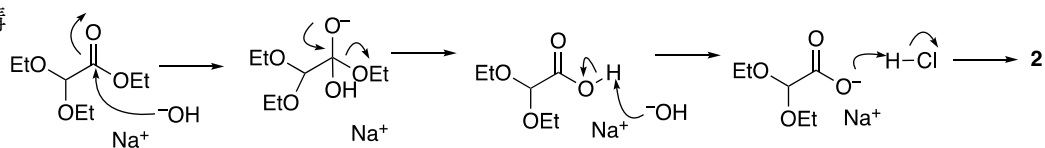
解答例

学 類 名	物質化学類 (化学コース) (一般選抜)
試験科目名	専門科目 化学 (7 / 7)

問4



反応機構



(3) 例 NaOH aq

問5

