

試験問題(記述式) — 理 科(化学)

(注意) 解答はすべて別紙解答用紙の定められた欄に書くこと。

1 次の文章を読み各問に答えよ。原子量：K 39.1, Mn 54.9, O 16.0

(I) 過マンガン酸カリウム 3.05 g を水 1 L に溶かした過マンガン酸カリウム水溶液を用い、[滴定 1]～[滴定 3]を行った。

[滴定 1] 0.0500 mol/L シュウ酸標準水溶液 10.00 mL をホールピペットで、水 100 mL と (a) 2 mol/L 硫酸 17 mL をメスシリンダーではかりとりコニカルビーカーに入れた。この混合液を約 70℃ に加温し、ビュレットに満たした過マンガン酸カリウム水溶液で滴定を行った。表 1 に過マンガン酸カリウム水溶液の滴下量を示した。

[滴定 2] 0.0500 mol/L シュウ酸標準水溶液 10.00 mL、水 100 mL と 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 10 mL をコニカルビーカーに入れて約 70℃ に加温し、過マンガン酸カリウム水溶液の滴下を始めた。しかしコニカルビーカー内の混合液は、(b) すぐに濁りはじめ滴定の終点を決められなかった。

[滴定 3] 硫酸鉄(II)水溶液 10.00 mL、水 100 mL と 2 mol/L 硫酸 17 mL をコニカルビーカーに入れたのち加温せずに過マンガン酸カリウム水溶液で滴定を行った(表 2)。

表 1 [滴定 1]

回数	滴下量 (mL)
1 回目	10.52
2 回目	10.56
3 回目	10.51

表 2 [滴定 3]

回数	滴下量 (mL)
1 回目	12.61
2 回目	12.64
3 回目	12.64

問 1 下線部(a)で、硫酸ではなく塩酸を用いるとどうなるか。説明せよ。

問 2 [滴定 1]～[滴定 3] で起きた変化をイオン反応式で示せ。

問 3 下線部(b)で、滴定の終点を決められなかった理由を述べよ。

問 4 実験で用いた過マンガン酸カリウム水溶液と硫酸鉄(II)水溶液の各濃度を有効数字 3 桁で答えよ。

問 5 過マンガン酸カリウム水溶液と硫酸鉄(II)水溶液を用いて、約 0.03 mol/L の二クロム酸カリウム水溶液の濃度を滴定で求めたい。

(1) 滴定の方法を、[滴定 1]～[滴定 3] の記述にならい述べよ。なお使用する器具は 5.00 mL ホールピペット、10.00 mL ホールピペット、メスシリンダー、コニカルビーカーおよびビュレットとする。

(2) このときの滴下量を V mL としたとき、二クロム酸カリウム水溶液の濃度 C mol/L を表す式を示せ。

〔II〕 次に示す金属のうち 8 種類の金属 (a) ~ (h) について①~⑤の記述がある。

Na Mg Al K Ca Fe Ni Cu Zn Ag Pt Au Hg Pb

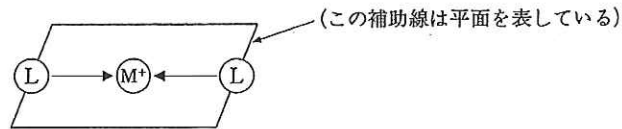
- ① (a) ~ (h) を冷水に浸したが反応するものはなく、高温の水蒸気を作用させると (a), (b), (f), (g) は反応して水素が発生した。
- ② (a) ~ (h) を希塩酸に浸すと (d) と (h) 以外は反応して水素が発生した。ただし (e) はしばらくすると水素の発生が止まり反応しなくなった。
- ③ (a) ~ (h) を希硝酸に浸すと全ての金属は反応した。しかし濃硝酸に浸したときは (c), (f), (g) は反応しなかった。
- ④ (a) ~ (h) の硝酸塩水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えたら全て沈殿が生じた。さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えていくと (a), (e), (g) の硝酸塩から生じた沈殿は溶解した。
- ⑤ (a) ~ (h) の硝酸塩水溶液にアンモニア水を加えたら全て沈殿が生じた。さらにアンモニア水を加えていくと 4 種類の沈殿は錯イオンとなって溶解した。

問 6 (a), (b), (c) を元素記号で答えよ。

問 7 ④の記述で、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えたとき有色沈殿 (白色は含まない) が生じた金属はどれか。4 つ選び (a) ~ (h) の記号で答えよ。

問 8 ⑤の記述で、配位数が 4 で水溶液が有色となる錯イオンの立体構造を例にならって記せ。なお配位子は①で、金属イオンは元素記号を用いて表し、立体配置が分かるように補助線も描くこと。

(例)



問 9 (a) ~ (h) の中で鉱石から融解塩電解を用いて製錬するのはどれか。(a) ~ (h) の記号で答えよ。

- 2 必要があれば以下の数値を用いよ。原子量：N 14.0, O 16.0；気体定数 = $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ ； $\log_{10} 2 = 0.30$
 計算問題は、計算過程を示し、答は有効数字2桁で記せ。

(I) 四酸化二窒素 N_2O_4 と二酸化窒素 NO_2 は問題の条件下では気体であり、式①に従った解離・生成反応を行う。



気体は全て理想気体として振る舞うものとし、 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ と $[\text{NO}_2]$ は各分子のモル濃度を表す。

問1 式①の右方向への反応(正反応)の -20°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ における反応生成熱を求めよ。ただし、 -20°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ における N_2O_4 と NO_2 の生成熱はそれぞれ -5.7 kJ/mol と -31.5 kJ/mol とする。

問2 -20°C で平衡にある N_2O_4 と NO_2 の混合気体の温度を上昇させたとき、 N_2O_4 濃度が低下した。これを説明せよ。

問3 式①の正反応と逆反応の反応速度定数をそれぞれ k_1 と k_2 とする。正反応の反応速度は $v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_4]$ 、逆反応の反応速度は $v_2 = k_2[\text{NO}_2]^2$ と表せ、正反応の見かけの反応速度 v は式②で表せる。

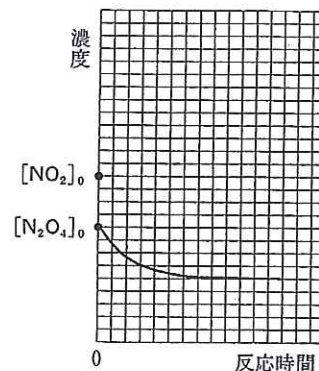
$$v = v_1 - v_2 = k_1[\text{N}_2\text{O}_4] - k_2[\text{NO}_2]^2 \quad \dots\dots \text{②}$$

式①の反応のモル濃度平衡定数 K を k_1 と k_2 で表せ。

問4 内容積が70 mLの真空容器に N_2O_4 と NO_2 の混合気体 $8.6 \times 10^{-4} \text{ g}$ を導入した。

(1) この気体を -15°C で平衡に保ったとき、容器内の圧力は $4.2 \times 10^3 \text{ Pa}$ であった。 -15°C におけるモル濃度平衡定数 K を計算せよ。

(2) この気体を -20°C で平衡状態にした後、瞬間的に -15°C に温度を上昇させた。右図はこのとき N_2O_4 の濃度が -20°C での平衡濃度から -15°C における平衡濃度に向かって低下していく過程を示したものである。 $[\text{N}_2\text{O}_4]_0$ と $[\text{NO}_2]_0$ はそれぞれ -20°C における N_2O_4 と NO_2 の平衡モル濃度を表している。図中の N_2O_4 の濃度変化に対応する NO_2 の濃度変化を解答用紙の図に描き加えよ。



(3) (2)の $[\text{N}_2\text{O}_4]$ の時間変化は近似的に式③で与えられる。

$$\log_{10}[A] = -0.43 \times (k_1 + 4k_2[\text{NO}_2]_0) \times t + \log_{10}[A]_0 \quad \dots\dots \text{③}$$

ただし、 $[A] = [\text{N}_2\text{O}_4] - [\text{N}_2\text{O}_4]_0$ である。 $[\text{N}_2\text{O}_4]_0$ と $[\text{NO}_2]_0$ はそれぞれ -15°C における N_2O_4 と NO_2 の平衡モル濃度を表し、 $[A]_0$ は時間 $t = 0$ における $[A]$ を表す。

$[A]$ の値が時間 $t = 0$ における値の $\frac{1}{2}$ になるのにかかった時間は $2.1 \times 10^{-4} \text{ s}$ であった。 -15°C における反応速度定数 k_1 と k_2 の値を求めよ。

(II)

問5 次の記述の中から内容が誤っているものを4つ選び、番号と理由を答えよ。

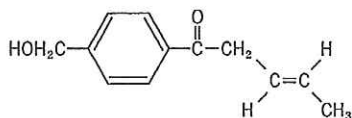
- (1) NaCl 結晶と CsCl 結晶の各イオンの配位数は等しい。
- (2) 酸素には同素体が存在するが、窒素には存在しない。
- (3) NH_4^+ の核外電子数の総和は F^- の核外電子数に等しい。
- (4) ダイヤモンドの融点は塩化カルシウム結晶の融点より高い。
- (5) アンモニア分子の結合角はメタン分子の結合角より大きい。
- (6) 金属の電気伝導性は液体状態の方が固体状態より小さくなる。
- (7) 黒鉛の結晶は共有結合結晶であるが、不対電子があるため電流を通す。
- (8) ハロゲン原子のイオン化エネルギーは、原子番号が大きいほど大きくなる。
- (9) 同位体は中性子の数は異なるが、電子の数が等しいのでほぼ同じ化学的性質を示す。
- (10) ハロゲン分子が他の物質を酸化する力の強さは、原子番号が大きいほど小さくなる。
- (11) HIの沸点がHClに比べて高いのは分子間のファンデルワールス力が大きいからである。
- (12) メタンが無極性分子であるのはC-H原子間に電気陰性度の差がほとんどないからである。
- (13) 少量のヨウ素に水と四塩化炭素を加えよく振って静置すると、二層に分かれ、下層が紫色を示す。
- (14) 電子配置が等しいNeと Na^+ から電子1個をとり去るのに必要なエネルギーは Na^+ の方が大きい。
- (15) 気体のハロゲン分子が集合して液体や固体になろうとする傾向は、原子番号が大きいほど大きくなる。

3 必要があれば次の値を用いよ。H 1.0, C 12, N 14, O 16, S 32; 理想気体のモル体積 22.4 L/mol (0°C, 1.0×10⁵ Pa)

(I) 次の文章を読み、各問に答えよ。

化学構造式は異性体を考慮し例にならって記入し、不斉炭素原子は○で囲め。

(例)



炭素-酸素二重結合 $>C=O$ をもつ化合物を下の反応式に示すように 1) エーテル中で水素化アルミニウムリチウム ($LiAlH_4$) を用いて還元した後、2) 酸で処理するとアルコールが得られる。



(1) 炭素、水素、酸素からなる化合物 A 1.0 g を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 2.1 g と水 0.43 g が生成した。また A の分子量は 84 であった。

次に、A の構造式を決定するため以下の実験を行った。A を水酸化ナトリウム水溶液中で加熱し次に硫酸を加え酸性にすると化合物 B が得られた。A と B をそれぞれ水素化アルミニウムリチウムで還元し次に酸で処理すると、同じ分子式をもつ化合物 C が得られた。C を臭化水素と反応させると化合物 D が得られた。

問 1 A の分子式を記せ。

問 2 下線部(1)に必要な酸素量は標準状態で何リットルか。有効数字 2 桁で答えよ。

問 3 化合物 A~D の構造式を記せ。

(II) 次の文章を読み、各問に答えよ。

下に示す化合物①~⑬のうち三種類が結合した分子量 324 の化合物がある。これを加水分解して生じた E, F, G を、それぞれ試験管中で (1) ニンヒドリン反応を行ったところ、E と F が発色した。次に pH 5.7 の緩衝溶液に浸したろ紙の中央に、E, F 水溶液をそれぞれ少量しみ込ませ電気泳動したところ、(2) E は陽極側へ移動したが、F はほとんど移動しなかった。また E, F, G それぞれに (3) 濃硝酸を加え加熱したら F のみが黄色に変化した。さらに E, F, G それぞれに (4) 酢酸鉛水溶液を加え加熱したが変化しなかった。G に濃硫酸を加え 130~140°C に加熱したところ、揮発性で麻酔作用のある化合物 H が生成した。

① メタノール ② エタノール ③ エチレン ④ ブタノール ⑤ グリシン ⑥ アラニン

⑦ ジエチルエーテル ⑧ エチルメチルエーテル ⑨

⑩ $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ⑪ ⑫ $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

⑬ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ⑭ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ⑮ $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

⑯ $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ⑰ ⑱ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$

問4 下線部(1), (3), (4)の反応で検出できるものは何か。適切な語句を記せ。

問5 下線部(2)の理由を30字以内で説明せよ。

問6 E-Hにあてはまる化合物を①~⑩のなかから選び記号で答えよ。

(III)

問7 (1)~(6)について、適切なものをすべて選び記号で答えよ。

(1) 組成式(実験式)が乳酸と同じ化合物はどれか。

[a. エタノール b. 酢酸 c. 酢酸メチル d. アセトン e. ガラクトース]

(2) 鎖状構造のフルクトースには不斉炭素原子がいくつ存在するか。

[a. 0 b. 1 c. 2 d. 3 e. 4 f. 5 g. 6]

(3) 純粋なベンズアルデヒドを長期間空気に放置すると生じる化合物はどれか。

[a. トルエン b. フェノール c. 安息香酸 d. キシレン e. クレゾール]

(4) β -1,4-グリコシド結合をもつ糖類はどれか。

[a. グリコーゲン b. スクロース c. デキストリン d. アミロペクチン e. セロビオース]

(5) 還元性を示さない糖類はどれか。

[a. マルトース b. スクロース c. ラクトース d. グルコース e. セルロース]

(6) アジピン酸とヘキサメチレンジアミンが連続的に縮合すると6,6-ナイロンを生じる。分子量40,000の6,6-ナイロンは1分子あたりそれぞれおよそ何個のアジピン酸とヘキサメチレンジアミンが重合したと考えられるか。

[a. 150 b. 180 c. 210 d. 240 e. 270 f. 300]

解答用紙——理科(化学)

受験地	受験番号

(3枚の1)

得点	
----	--

1

問 1

--

問 2

滴定 1	
滴定 2	
滴定 3	

問 3

--

問 4

過マンガン酸カリウム水溶液	mol/L	硫酸鉄(II)水溶液	mol/L
---------------	-------	------------	-------

問 5

(1)	
(2)	

問 6

(a)		(b)		(c)	
-----	--	-----	--	-----	--

問 7

--

問 8

--

問 9

--

平成 24 年度

解答用紙——理科(化学)

受験地	受験番号

(3枚の2)

得点	
----	--

2

問 1

	答	(単位)
--	---	------

問 2

--

問 3

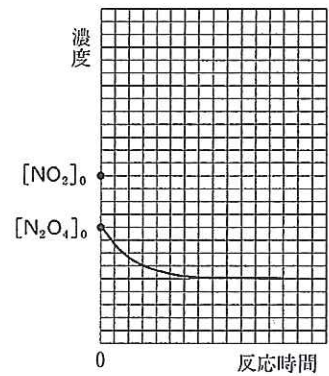
	答
--	---

問 4

(1)

	答	(単位)
--	---	------

(2)



(3)

	答	$k_1 =$	(単位)
		$k_2 =$	(単位)

問 5

番号	理由

平成 24 年度

解 答 用 紙——理科(化学)

受 験 地	受 験 番 号

(3枚の3)

得点	
----	--

3

問 1

--

問 2

--

問 3

A		B	
C		D	

問 4

(1)		(3)		(4)	
-----	--	-----	--	-----	--

問 5

(2)																	
-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

問 6

E		F		G		H	
---	--	---	--	---	--	---	--

問 7

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)