

# 理科問題紙

平成 26 年 2 月 25 日

自 13 : 50

至 15 : 50

## 答案作成上の注意

1. 理科の問題紙は 1 から 21 までの 21 ページである。
2. 解答用紙は、生物 ⑦，⑧，化学 ⑨，⑩，物理 ⑪，⑫，⑬ の 7 枚である。
3. 生物，化学，物理のうち 2 科目を選択すること。
4. 解答はすべて解答用紙の指定された箇所に書くこと。
5. 試験開始後 30 分以内に選択する科目を決定すること。
6. 問題紙と草案紙は持ち帰ること。

# 化 学

1 水溶液中の電解質の電離平衡について以下の問 1～問 4 に答えよ。

必要であれば次の値を用いよ。  $\log_{10} 2 = 0.30$ ,  $\log_{10} 3 = 0.48$

水は、わずかであるが次式に示すように電離して水素イオンと **ア** を生じている。

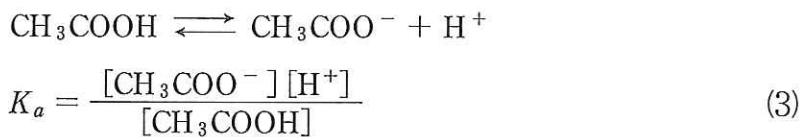


この水の電離反応の平衡定数は、水のイオン積 ( $K_w$ ) として次式で定義される。

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (2)$$

$K_w$  の値は、25℃では  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  である。水溶液中の  $[\text{H}^+]$  と  $[\text{OH}^-]$  が等しいとき、この溶液は **イ** である。<sup>a)</sup>  $[\text{H}^+]$  の逆数の常用対数が pH である。

酢酸は水中で次の電離平衡にある。



この電離定数  $K_a$  は  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  であり弱酸であるので、濃度が  $0.01 \text{ mol/L}$  より濃い酢酸水溶液では、酢酸はほとんど電離していないと考えることができる。

濃度  $0.20 \text{ mol/L}$  の酢酸水溶液  $100 \text{ mL}$  と、 $0.10 \text{ mol/L}$  水酸化ナトリウム水溶液  $100 \text{ mL}$  を混合し、水溶液 A を作った。水溶液 A 中には  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  が **ウ**  $\text{mol/L}$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  が **エ**  $\text{mol/L}$  存在する。従って(3)式からこの水溶液の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は **オ**  $\text{mol/L}$  となり、pH は **カ** である。

水溶液 A を純水で 10 倍に薄めたとき pH は **キ** となる。

つぎに、水溶液 A  $100 \text{ mL}$  に  $1.0 \text{ mol/L}$  塩酸を  $1.0 \text{ mL}$  加えると  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  が **ク**  $\text{mol/L}$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  が **ケ**  $\text{mol/L}$  となり、水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$  は **コ**  $\text{mol/L}$ 、pH は **サ** となる。

一方、純水 100 mL に 1.0 mol/L 塩酸を 1.0 mL 加えると、この水溶液の pH は  となる。

このように、水溶液 A に塩酸を加えたときのほうが pH の変化は小さい。  
b)

問 1 ,  にあてはまる、もっとも適当な語を次から選び記号で答えよ。

- a 塩化物イオン      b 水酸化物イオン      c 硫化物イオン  
d 酸性      e 塩基性      f 中性

問 2 下線部 a) のときの水素イオン濃度を有効数字 2 桁で求めよ。

問 3  ~ ,  ~  の数値を有効数字 2 桁で、また , ,  および  の数値を小数第一位まで求めよ。

問 4 下線部 b) に示すように pH の変化が小さい溶液は、何と呼ばれているか。

2 次の問 1 ~ 問 6 に答えよ。

水素  $\text{H}_2$  とヨウ素  $\text{I}_2$  の気体を混合すると、次の①式のような可逆反応が起こり、ヨウ化水素  $\text{HI}$  の気体が生成する。



この反応の正反応(右向きの反応)の速度  $v_1$  は、 $\text{H}_2$  および  $\text{I}_2$  の濃度 ( $[\text{H}_2]$ ,  $[\text{I}_2]$ ) および速度定数  $k_1$  を用いて、

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

で表される。一方、逆反応(左向きの反応)の速度  $v_2$  は、 $\text{HI}$  の濃度 ( $[\text{HI}]$ ) および速度定数  $k_2$  を用いて、

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2$$

で表される。ただし、 $v_1$ ,  $v_2$  はいずれも、単位時間あたりの  $\text{H}_2$  濃度の変化量として表した反応速度である。反応開始直後は、 $\text{HI}$  の濃度が非常に低いため、逆反応は無視することができ、 $\text{H}_2$  の減少速度は、反応速度  $v_1$  にほぼ等しくなる。反応が進むにつれて、 $v_2$  が大きくなり、最終的に  $v_1 = v_2$  となったところで、化学平衡に達する。

いま、一定温度に保たれた容積 1 L の容器内に、 $5.60 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{H}_2$  と  $4.80 \times 10^{-3} \text{ mol}$  の  $\text{I}_2$  の気体を入れ、反応を開始した。反応開始後の  $\text{H}_2$  の濃度  $[\text{H}_2]$  を測定したところ、下の表のようになった。

反応時間 $t$ (s)	$[\text{H}_2]$ (mol/L)
0	$5.60 \times 10^{-3}$
100	$4.53 \times 10^{-3}$
175	$4.00 \times 10^{-3}$
⋮	⋮
10800	$1.60 \times 10^{-3}$

以下の問に答えよ。

問 1 反応時間 100 s での  $I_2$  の濃度  $[I_2]$  および HI の濃度  $[HI]$  を求め、有効数字 3 桁で答えよ。

問 2 反応時間 175 s での  $v_1$  は、 $6.40 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$  であった。 $k_1$  の値を求め、有効数字 3 桁で答えよ。

問 3 反応時間 3 時間 (10800 s) では、反応①が化学平衡に達しており、 $H_2$ 、 $I_2$ 、HI の濃度はいずれも時間に対して一定となった。この温度における反応①の平衡定数  $K$  を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

である。

問 4 化学平衡の状態では  $v_1 = v_2$  であることを利用して  $k_2$  の値を求め、有効数字 2 桁で答えよ。

問 5 1 mol の  $H_2$  と 1 mol の  $I_2$  から 2 mol の HI が生成する反応は、9 kJ の発熱を伴う。また、 $H_2$ 、 $I_2$  の結合エネルギーは、それぞれ 432 kJ/mol、149 kJ/mol である。これらの値を用いて HI の結合エネルギーを求め、有効数字 3 桁で答えよ。

問 6 次の(1)、(2)のように条件を変えて同様の実験を行ったとき、反応①の平衡定数  $K$  および、化学平衡の状態における正反応の反応速度  $v_1$  は、元の実験に比べて①大きくなる、②小さくなる、③変わらない、のいずれになるか、それぞれに対し、①～③の記号で答えよ。ただし、速度定数  $k_1$ 、 $k_2$  は、温度とともに増加するが、圧力には依存しないものとする。

(1) 体積一定で温度を上げる。

(2) 温度一定で体積を半分にする。

3 芳香族化合物に関する次の文章を読み問1～問11に答えなさい。ベンゼン環は略記法で、構造式は  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  の短縮型を用いなさい。

ベンゼンは6個の炭素原子が正六角形の環状に結合し、それぞれの炭素原子に水素原子が結合した構造をもっている。このベンゼンはアルケンとは異なる特異な構造を持ち、それゆえ独特の性質を持っている。

ベンゼン環はタンパク質の成分であるアミノ酸に含まれ、またベンゼン誘導体は植物にも多数存在する。ベンゼンは種々の試薬と反応し、種々の化合物を作る。ベンゼンは石炭タールや原油から大量に得られるので、ベンゼンを原料として医薬品、爆薬、染料などが作られ、我々の生活を豊かにしている。

問1 下線部①の特異な構造について、エタンの炭素-炭素原子間距離、エチレンの炭素-炭素原子間距離、ベンゼンの炭素-炭素原子間距離の長短の関係を、等号、不等号を用いて表記しなさい。なお、エタンの炭素-炭素原子間距離を[エタン]、エチレンの炭素-炭素原子間距離を[エチレン]、ベンゼンの炭素-炭素原子間距離を[ベンゼン]とそれぞれ表示しなさい。

問2 下線部②の独特の性質について、エチレン等のアルケンとベンゼンに起きやすい反応名をそれぞれ答えなさい。

問3 下線部③のアミノ酸について、 $\text{C}_6\text{H}_5$ - (フェニル基) を有するアミノ酸名を答えなさい。

問4 下線部④について、ポリフェノールもベンゼン誘導体である。ジヒドロキシベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ )の構造異性体を全て(過酸化物は除く)構造式で答えなさい。

問5 フェノールの検出で使用する試薬名、および、その呈色について答えなさい。

- 問 6 下線部⑤について、ベンゼンに濃硫酸を加えて加熱すると何が得られるのか、反応式を用いて答えなさい。また得られた生成物の名称を答えなさい。
- 問 7 問 6 の反応を用いて、合成洗剤が作られている。合成洗剤にはセッケンと同様に親水性部分と疎水性部分がある。親水性部分を丸(O)，疎水性部分を棒線(|)として、合成洗剤の乳化作用について模式図(乳化した図)を書いて説明しなさい。
- 問 8 下線部⑤について、ベンゼンに混酸を加えるとニトロベンゼンが得られる。その混酸とは何か答えなさい。
- 問 9 問 8 の反応はアミノ酸、タンパク質の検出法に用いられている。その検出法の名称を答えなさい。
- 問10 ニトロベンゼンを還元するとアニリンが得られる。その還元試薬 2 種を答えなさい。さらにアニリンを検出する試薬名、および、その呈色について答えなさい。
- 問11 下線部⑥について、アニリンの希塩酸溶液を 5℃以下に冷やしながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると何が得られるのか、反応式を用いて答えなさい。また得られた生成物の名称を答えなさい。さらに得られた生成物を室温(25℃)にすると、どのような反応が起きるか、反応式を用いて答えなさい。