

平成 24 年度
理 科 (化 学) 試 験 問 題 (6 頁中の 1)
(理 工 学 専 攻)

(注意) 解答はすべて別紙解答用紙の定められた欄または枠内に記入すること。正しく記入していない場合には採点されないので注意すること。

1 I 次の文章を読み、設問 1 および 2 に答えよ。

原子核に含まれる A の数は同じで B の数が異なる原子を互いに C といい、自然界の多くの元素に存在する。元素の原子量は、質量数 12 の炭素原子の質量の値を 12 とし、これを基準とした相対質量として求められる。したがって、① C が存在する場合はその存在比を考慮して元素の相対質量を求め、これを元素の原子量とする。天然の炭素の場合には質量数 12 と質量数 13 の炭素原子の他に、極微量に質量数 14 の炭素原子が存在する。質量数 14 の炭素原子は放射線を放出すると B が 1 個減り、A が 1 個増えることによって別の元素である（ア）となる。このように質量数 14 の炭素原子の数は一定の速さで減少することから、その存在比を調べることにより遺跡から出土する木片などの年代測定に利用されている。

問 1 A ~ C に当てはまる最も適切な語句を記せ。また、（ア）に当てはまる原子を、例にならって解答欄に記せ。ただし、a, b は数値、X は元素記号とする。

(例)

a	
b	X

問 2 下線部①の例として、天然の塩素には安定した原子が 2 種類のみ存在する。以下の(1)および(2)に答えよ。

- (1) 相対質量 35.0 の塩素原子の存在比を 75.0% としたとき、もう 1 種類の塩素原子の相対質量を有効数字 3 桁で答えよ。ただし、塩素の原子量は 35.5 とする。
- (2) (1)の場合、塩素分子 Cl_2 には質量の異なる分子が何種類存在するかを答えよ。また、それらの存在比を分子量の小さい順に左から、最も簡単な整数比で例にならって解答欄に記せ。(例) 1 : 1 : 1 : 1 : 1

II 次の文章を読み、設問1～3に答えよ。

亜鉛とアルミニウムは、酸の水溶液とも強塩基の水溶液とも反応する。このような性質を持つ元素を [A] 元素という。亜鉛の原子番号は30で、電子はK, L, MおよびN殻にそれぞれ[B], [C], [D] および[E] 個存在する。亜鉛と銅の合金は[F] の名称で知られ、金に似た光沢をもち、加工性がよいために金管楽器などに用いられている。アルミニウムは周期表で[G] 族に属する元素で、その原子核には陽子が[H] 個含まれている。アルミニウムは①塩酸と反応して溶けるが、濃硝酸や濃硫酸にはほとんど溶けない。 これは表面にち密な酸化被膜ができるためで、このような状態を[I] という。また、②アルミニウムの粉末は、空气中で熱すると白光を放って激しく燃える。

問1 [A] ~ [I] に当てはまる最も適切な語句または数値を記せ。

問2 下線部①の反応を化学反応式で表せ。

問3 下線部②の反応を化学反応式で表せ。

2

次の文章を読み、設問 1 ~ 8 に答えよ。必要であれば、次の数値を用いよ。

原子量: H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, K = 39.0, Mn = 55.0

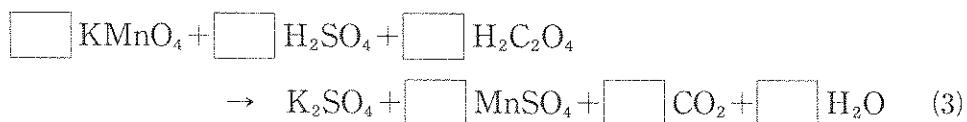
過マンガン酸カリウムは硫酸酸性下で強い酸化作用を示す。これは過マンガン酸イオンが酸性溶液中で、電子を受け取ってマンガン(II)イオンになることによる。これをイオン反応式で表すと、



のようになる。これに対して、シュウ酸は電子を出しやすい還元剤で、電子を失って二酸化炭素になる。これをイオン反応式で表すと、



のようになる。したがって、硫酸酸性下における過マンガン酸カリウムとシュウ酸の酸化還元反応を化学反応式で表すと、



となる。この反応を用いて、以下に示す実験を行った。

① シュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を 0.402 g はかり取り、水を加えて 100.0 mL のシュウ酸ナトリウム水溶液をつくった。この水溶液 20.00 mL を正確に取り、ビーカーに入れた。次に、ビーカーに入れたシュウ酸ナトリウム水溶液に希硫酸を加えて硫酸酸性の水溶液にした。この水溶液に濃度未知の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、12.00 mL で全てのシュウ酸ナトリウムが反応した。

問 1 反応式(1)および(3)の空欄に当てはまる係数を解答欄の反応式に記入せよ。

問 2 反応式(2)に示すシュウ酸のイオン反応式を完成させよ。

問 3 酸化剤である過マンガン酸カリウムは、酸性条件と中性・塩基性条件では異なるはたらき方を示す。中性・塩基性条件下における過マンガニ酸イオンは、電子を受け取って酸化マンガン(IV)になる。この反応をイオン反応式で表せ。

問 4 次の化学式において、下線を引いたマンガンの酸化数をそれぞれ答えよ。

- (a) MnO₄²⁻ (b) Mn₂O₃ (c) MnSO₄

問 5 下線部①において、ビーカー中のシュウ酸ナトリウムの物質量は何 mol か。有効数字 2 衔で答えよ。

問 6 本文中の実験操作で用いた過マンガニ酸カリウム水溶液の濃度は何 mol/L か。有効数字 2 衔で答えよ。

問 7 濃度未知の過酸化水素水 10.00 mL に希硫酸を加えて硫酸酸性にし、これに問 6 で求めた濃度の過マンガニ酸カリウム水溶液を用いて滴下した。その結果、過マンガニ酸カリウム水溶液を 25.00 mL 滴下したところで、全ての過酸化水素が反応した。過酸化水素水の質量百分濃度はいくらか。有効数字 2 衔で答えよ。ただし、過酸化水素水の密度は 1.0 g/mL とする。

(6 頁中の 4)

問8 過酸化水素は、還元剤としても酸化剤としてもはたらく。酸化剤としてはたらく過酸化水素の例として、硫酸酸性下での過酸化水素とヨウ化カリウムの反応が挙げられる。この反応において、酸化剤である化合物中の酸素原子の酸化数の変化を例にならって記せ。

(例) +1 → -2

3 次の文章を読み、設問 1 ~ 8 に答えよ。ただし、物質 X のモル濃度を $[X]$ と表記する。

n [mol] の 1 個の弱酸 HA を水に溶かして v [L] の希薄な水溶液をつくった。この水溶液中では次の二つの電離平衡が成立している。



この電離平衡において、物質量 n は保存されるから、式(3)が成り立つ。

$$n = \boxed{\text{ア}} \quad (3)$$

また、水溶液は全体として電気的に中性であることから、式(4)が成り立つ。

$$\boxed{\text{イ}} \quad (4)$$

HA の電離定数を K_a とすると、式(1)に示される平衡から、式(5)が成り立つ。

$$K_a = \boxed{\text{ウ}} \quad (5)$$

この水溶液が希薄溶液であることから、水のイオン積を K_w とすれば、式(6)が成り立つ。

$$K_w = \boxed{\text{エ}} \quad (6)$$

式(3)~(6)から $[OH^-]$, $[HA]$, $[A^-]$ を順次消去すれば、① $[H^+]$ に関する 3 次方程式が導かれ、それを解くことによって、この水溶液の水素イオン濃度が求められる。

式(2)による電離はごくわずかであるから、式(1)の平衡のみを考え、水素イオン濃度を導出する場合も多い。式(1)の平衡のみを考えた場合、② $[A^-]$ および $[HA]$ は $[H^+]$, n , v を用いて表すことができる。これらを式(5)に代入し、 $[H^+]$ に関する 2 次方程式を解くことによって、③ 水素イオン濃度を求めることができる。さらに、HA が酢酸のように電離度の極めて小さい場合は、式(7)で近似することもできる。

$$[H^+] = \sqrt{\frac{n}{v} K_a} \quad (7)$$

問 1 ア に当てはまる式を以下から一つ選び、記号で答えよ。

- (a) $[HA]v + [H^+]v$ (b) $[HA]v + [A^-]v$ (c) $[HA]v + [H^+]v + [A^-]v$

問 2 イ に当てはまる式を以下から一つ選び、記号で答えよ。

- (a) $2[H^+]v = [A^-]v + [OH^-]v$ (b) $[H^+]v + [A^-]v + [OH^-]v = 0$
 (c) $[H^+]v = [A^-]v + [OH^-]v$ (d) $[H^+]^2 v = [A^-]^2 v + [OH^-]^2 v$

問 3 ウ および エ に当てはまる式を記せ。

問 4 下線部①の 3 次方程式を $[H^+]$, n , v , K_a , K_w を用いて表せ。

問 5 下線部②について、 $[A^-]$ および $[HA]$ を $[H^+]$, n , v を用いて表せ。

問 6 下線部③で求まる水素イオン濃度を n , v , K_a を用いて表せ。

問 7 酢酸 0.01 mol を水に溶かし、270 mL の水溶液をつくった。酢酸の K_a を 2.7×10^{-5} mol/L として、式(7)を用いることにより、この酢酸水溶液の pH を有効数字 2 桁で求めよ。

問 8 水の電離反応の熱化学方程式は $H_2O = H^+ + OH^- - 57\text{ kJ}$ である。この熱化学方程式から考えて、温度を上げると、水のイオン積 K_w の値はどうなるか。以下から一つ選び、記号で答えよ。

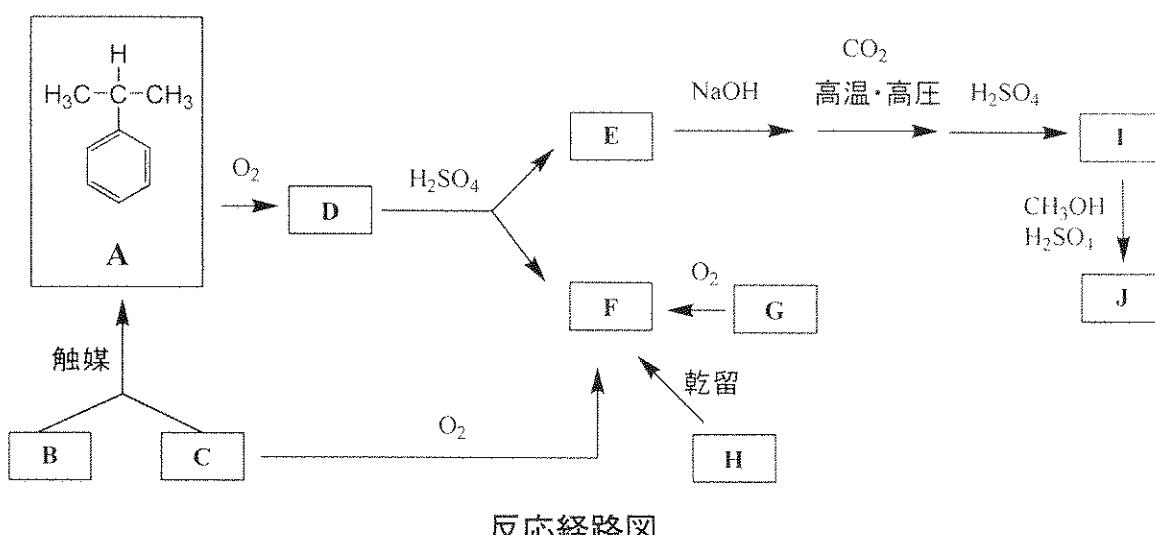
- (a) 大きくなる (b) 変わらない (c) 小さくなる

- 4 下の反応経路図を参考にして、次の設問1～5に答えよ。ただし、化合物B～Jはすべて異なる化合物とする。

化合物Aは、触媒の存在下で化合物Bと化合物Cの反応から得られる。この化合物Aを酸化すると化合物Dが得られ、その化合物Dを硫酸で分解させると、医薬・合成樹脂等の原料となる化合物Eと、有機溶媒として有用な化合物Fが得られる。化合物Eは、塩化鉄(III)水溶液を加えると、呈色する。

化合物Eを水酸化ナトリウムで中和後、得られた化合物を高温・高圧下で二酸化炭素と反応させ、これを硫酸と反応させると化合物Iが得られる。化合物Iをメタノールと濃硫酸で反応させると、消炎鎮痛剤として有用な化合物Jがつくられる。

化合物Fは、化合物Cを酸化することによっても得られる。また、化合物Hの乾留や化合物Gの酸化によっても得ることができる。



- 問1 化合物B～Fの構造式を示せ。
- 問2 化合物G～Jの化合物名を答えよ。
- 問3 化合物BとCから化合物EとFがつくられる方法の名称を答えよ。
- 問4 下線部の呈色反応を示さない化合物はどれか。以下から該当するものをすべて選び、記号で答えよ。
- (a) o-クレゾール (b) ベンジルアルコール (c) 1-ナフトール
- 問5 化合物Iから化合物Jをつくる化学反応式をかけ。