

## 理科問題

## [化学]

(平成22年度)

## 【注意事項】

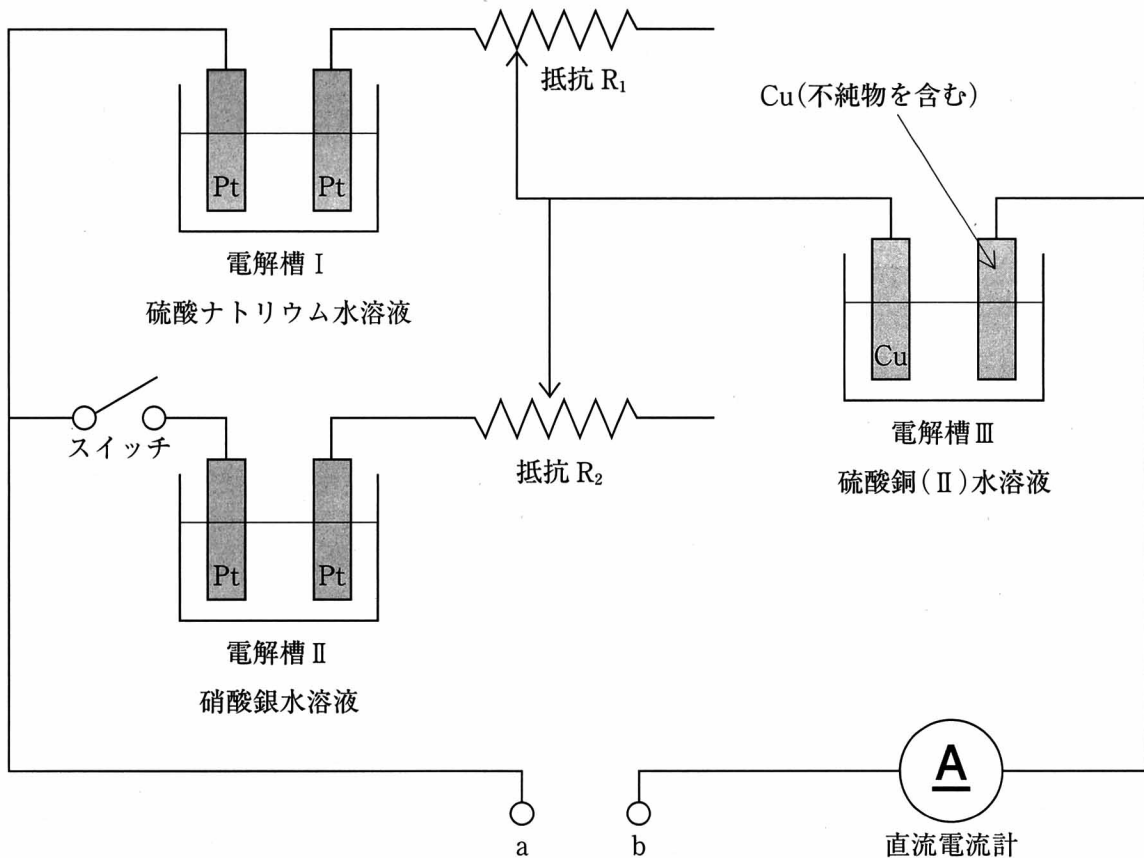
1. この問題冊子は「08 化学」である。
2. 試験時間は2科目合計で180分である。
3. 試験開始の合図まで、この問題冊子を開いてはいけない。ただし、表紙はあらかじめよく読んでおくこと。
4. 理科問題は2科目選択である。受験生はあらかじめ届け出た科目について解答しなければならない。
5. 試験開始後、以下の6および7に記載されていることを確認すること。
6. この問題冊子の印刷は1ページから4ページまでである。
7. 解答用紙は問題冊子中央に3枚はさみこんである。
8. 3枚ある解答用紙に、受験番号と氏名を所定の欄（1枚につき受験番号は2箇所、氏名は1箇所）に試験開始後、記入すること。
9. 問題冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所等があった場合および解答用紙が不足している場合は、手を挙げて監督者に申し出ること。
10. 解答は必ず解答用紙の指定された箇所に記入すること。
11. 問題冊子の中の白紙部分については下書き等に使用してよい。
12. 解答用紙を切り離したり、持ち帰ってはいけない。
13. 試験終了まで退室を認めない。試験中の気分不快や用便等、やむを得ない場合には、手を挙げて監督者を呼び指示に従うこと。
14. 試験終了後は問題冊子を持ち帰ること。

〔 I 〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。ただし、原子量は  $\text{Cu} = 63.5$ ,  $\text{Ni} = 58.7$ ,  $\text{Ag} = 107.9$  とし、ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ , アボガドロ数は  $6.02 \times 10^{23}$  とする。

電解槽 I, II, III を下図のように導線でつないだ。電解槽 I には硫酸ナトリウム水溶液、電解槽 II には硝酸銀水溶液、電解槽 III には硫酸銅(II)水溶液が入っている。電極は、白金を電解槽 I と II に用いた。また、電解槽 III の電極には、不純物としてニッケルと銀を含む銅板と、不純物を含まない銅板を用いた。

この回路の点 a と b に鉛蓄電池をいくつか直列に接続して電気分解を行った。なお、スイッチは最初、開いた状態で鉛蓄電池を接続した。9650 秒間電流を流した後、スイッチを閉じ、電解槽 II にも電流を流した。この状態を 38600 秒間続けた後、すべての電気分解を終了した(電気分解の合計時間は 48250 秒である)。その結果、電解槽 II から電気分解によって発生した気体の体積は、標準状態で 336 mL であった。また、電解槽 III の不純物を含む銅板の下に沈殿があった。

なお、すべての電気分解中、電流計の値が常に 0.200 A になるようにすべり抵抗器(可変抵抗器)  $R_1$  と  $R_2$  を調整した。また、電気分解によって発生した気体は、水溶液には溶解せず、理想気体として扱うことができるものとする。



- (1) 鉛蓄電池を放電する際、正極と負極、それぞれで起こる反応を反応式で示せ。ただし、正極で起こる反応を解答欄Aに、負極で起こる反応を解答欄Bに記せ。
- (2) この電気分解では、鉛蓄電池の正極と負極のどちらを点aに接続したか答え、その理由を簡潔に述べよ。
- (3) 電解槽Ⅱの陽極と陰極で起こる反応をそれぞれ反応式で示せ。ただし、陽極で起こる反応を解答欄Cに、陰極で起こる反応を解答欄Dに記せ。
- (4) スイッチを閉じた後、38600秒間で電解槽Ⅱに流れた電子の物質量は何molか答えよ。ただし、計算過程も示すこと。
- (5) 電解槽Ⅰで、電気分解を通して発生したすべての気体の物質量を合計すると何molか答えよ。ただし、計算過程も示すこと。
- (6) 電解槽Ⅲに生じた沈殿の質量は、0.020gであった。また、不純物を含む銅板は3.16g減少していた。不純物を含む銅板に含まれていたニッケルの含有率と銀の含有率を答えよ。なお、含有率とは、金属全体に対する各金属の質量の割合を百分率(%)で表した値である。ただし、計算過程も示すこと。
- (7) 電気分解により、電解槽Ⅲの電極表面に銅の結晶が析出した。析出した銅の体積は何 $\text{cm}^3$ か、計算過程も含めて答えよ。ただし、銅の結晶は面心立方格子で、単位格子の体積は $4.7 \times 10^{-23} \text{cm}^3$ である。

〔Ⅱ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。

アンモニアは、塩化アンモニウムに水酸化カルシウムを加えて加熱し発生させることができるが、(a)水に溶けやすく空気より軽いので、上方置換により捕集する。その工業的な製造法としては、(b)ハーバー・ボッシュ法が用いられる。アンモニアは、アンモニウム塩や(c)硝酸をつくる原料として使われる。代表的アンモニウム塩である(d)塩化アンモニウムの水溶液は弱酸性を示し、(e)塩化アンモニウムとアンモニアの混合水溶液は緩衝作用を示す。

- (1) 下線部(a)について、アンモニアが水に溶けやすい理由を説明せよ。
- (2) 下線部(b)について、ハーバー・ボッシュ法では、窒素と水素を、高温(400～600℃)、高圧( $2 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$  Pa)下で触媒を用いて反応させる。
  - (ア) このような温度、圧力の条件を設定する理由を説明せよ。
  - (イ) 触媒を用いる理由を述べよ。
- (3) 下線部(c)について、硝酸の代表的な製造法にオストワルト法がある。オストワルト法を用いた硝酸の製造プロセスには、3つの段階的な化学反応(最初の2つは酸化反応)が含まれる。
  - (ア) それぞれの反応を反応条件と反応式を付して説明せよ。
  - (イ) 酸化・還元の見点から3番目の反応を説明せよ。
- (4) 下線部(d)について、
  - (ア) 0.10 mol/Lの塩化アンモニウム水溶液の25℃における水素イオン濃度を求めよ。その計算過程も示すこと。ただし、アンモニアの電離定数 $K_b$ は $1.7 \times 10^{-5}$  mol/Lとし、水のイオン積 $K_w$ は $1.0 \times 10^{-14}$  mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>とする。また、 $\sqrt{1.7} = 1.3$ とする。
  - (イ) (ア)の溶液中で、電離している水の物質量は溶液1Lあたり何molか求めよ。その計算過程も示すこと。
- (5) 下線部(e)について、
  - (ア) 緩衝作用とは何か、簡単に説明せよ。
  - (イ) 0.20 mol/Lの塩化アンモニウムと0.10 mol/Lのアンモニアを含む混合水溶液の25℃における水素イオン濃度を求めよ。その計算過程も示すこと。ただし、計算に必要な数値については、(4)で与えられた数値を用いよ。
  - (ウ) (イ)の溶液が緩衝作用を示す理由を説明せよ。

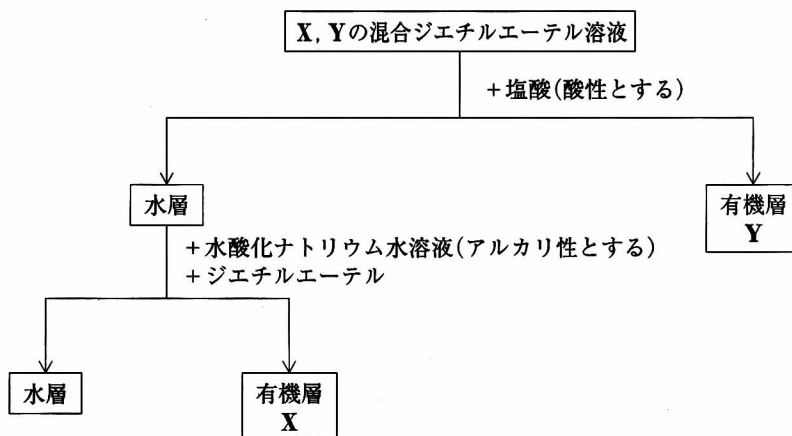
〔Ⅲ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。ただし、原子量は、 $H = 1$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$  とする。

化合物 A は天然の単純タンパク質を希酸とともに加熱して加水分解すると生じる化合物のひとつで、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると赤紫色を呈する。化合物 A を無水酢酸とともに加熱すると、酸性を示す化合物 B が得られ、さらに長時間加熱するとやはり酸性を示す化合物 C が得られた。化合物 B, C は共にニンヒドリン水溶液を加え温めても呈色しなかった。

また、化合物 B 10.0 g を十分な量のエタノールに溶かし、濃硫酸を加えて加熱すると、反応は 73% 進行し、 $C_{13}H_{17}NO_4$  の分子式を有する<sup>(a)</sup>化合物 D が得られた。この化合物 D に無水酢酸を反応させると化合物 E が得られたが、これは化合物 C を十分な量のエタノールに溶かし、濃硫酸を加えて加熱した際にも得られた。化合物 C, E は共に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えても呈色しなかった。

- (1) 化合物 A ~ E の構造式を書け。光学異性体は区別しなくてよい。
- (2) 化合物 B, D, E の混合物がある。これらをそれぞれ分離して有機溶媒に抽出する方法を、下の例にならい分離系統図を用いて説明せよ。ただし有機溶媒としてはジエチルエーテルを用いること。

(例)



- (3) 下線部(a)で、化合物 D は何 g 生成したか答えよ。計算過程も示せ。