

理科問題

[化学]

(平成24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。問題番号に対応した解答用紙に解答していない場合は採点されない場合もあるので注意すること。
8. 3枚ある解答用紙に、受験番号と氏名を所定の欄に試験開始後、記入すること(1枚につき受験番号は2箇所、氏名は1箇所)。
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、手をあ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、手をあ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。

高温の容器の中に H_2 と I_2 を入れ密閉すると反応し、式【1】であらわされる平衡状態に達する。



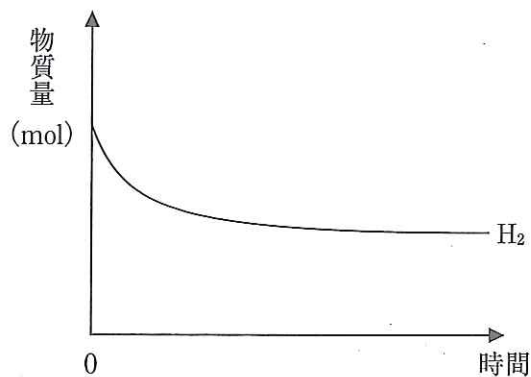
このとき正反応(発熱反応)の速度は H_2 の濃度と I_2 の濃度に比例し、逆反応の速度は HI の濃度の2乗に比例することが知られている。この気体反応について、以下の実験を順次行った。

【実験1】 H_2 2.0 mol と I_2 2.0 mol を高温の容器(容積一定)に入れ密閉し、一定温度 T_1 に保ったところ平衡状態に達した。温度 T_1 における正反応および逆反応の速度定数の値は、それぞれ $2.56 \times 10^{-4} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 、 $4.00 \times 10^{-6} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ であった。この条件での平衡定数の値は であり、 HI は mol 生成した。

【実験2】 次に【実験1】の容器の中にさらに H_2 1.0 mol を加えて密閉し、一定温度 T_2 に保ったところ平衡状態に達し、 H_2 、 HI 、 I_2 の物質量の比は : 18 : 1 となった。この条件での平衡定数の値は であった。

【実験3】 水素原子には、質量数1の水素 H と、質量数2の重水素 D がある。一定温度 T_2 に保ったまま【実験2】の容器の中に、さらに H_2 と D_2 の混合気体 3.0 mol と、 I_2 2.0 mol を加えて密閉した。すると【実験1】【実験2】で観測された H_2 、 HI 、 I_2 以外に、三つの分子 **A**、**B**、**C** が観測された。平衡状態に達したときの H_2 、 HI 、 I_2 の物質量の比は、27 : : 8 となった。これより【実験3】のはじめに加えた H_2 と D_2 の混合気体中には、 D_2 は mol 含まれていたことになる。

- (1) ①～④に適した数値を書け。それぞれの計算過程も示せ。
- (2) 【実験2】の温度 T_2 は, 【実験1】の温度 T_1 よりも高いか低いかな。理由を含めて答えよ。
- (3) 【実験3】で新たに観測された分子 A, B, C の分子式を書け。ただし, 分子量の小さい順に A, B, C とせよ。
- (4) ⑤, ⑥に適した数値を書け。それぞれの計算過程も示せ。ただし, 式【1】の反応では, H が D に変わっても反応の速度定数は変わらないとしてよい。
- (5) 【実験3】で H_2 と D_2 の混合気体および I_2 を加えた時間を 0 とすると, H_2 の物質量の時間変化は下図のようになり, 十分な時間が経過すると一定となった。ここで横軸は時間, 縦軸は物質量をあらわす。A, B, C の物質量の時間変化の概形を図に描け。



〔Ⅱ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。ただし、原子量は $H = 1$, $O = 16$, $S = 32$, $Cu = 64$, $Fe = 56$ とする。

銅の鉱石(黄銅鉱 - 主成分 $CuFeS_2$) をコークスと石灰石やケイ砂(主成分 SiO_2) などと共に高温の炉で加熱すると、(a)銅の硫化物が得られる。これを転炉に移し、(b)強熱しながら空気を吹き込むと粗銅ができる。さらに(c)電解精錬によって純銅が得られる。また、鉄鉱石(赤鉄鉱や磁鉄鉱)とコークス、石灰石を溶鉱炉の上から入れ、下部から熱風を吹き込むと、熔融状態の(d)鉄が炉底にたまる。この鉄を転炉に移し、酸素を吹き込み、不純物を取り除いて、(e)より純度の高い鉄を得る。

- (1) 下線部(a)の反応で黄銅鉱に含まれていた鉄がどのように分離されるのか述べよ。
- (2) 下線部(b)の化学反応式を書け。
- (3) 下線部(c)で用いられる水溶液を濃縮したところ、硫酸銅(Ⅱ)の青色結晶が析出した。この結晶 5.0 g を 130°C で乾燥して淡青色粉末 3.6 g を得た。この淡青色粉末は何水和物であるか答えよ。
- (4) 下線部(d)と下線部(e)の鉄について、それぞれの名称と性質および用途について述べよ。
- (5) 鉄もしくは銅を亜鉛と組み合わせた材料として、トタンおよび真鍮(真ちゅう)がある。
 - (ア) トタンでは内部にある金属の腐食の進行が遅くなる。理由を述べよ。
 - (イ) トタンとの構造の違いを考慮し、真鍮の腐食を考察せよ。
- (6) 精製された銅および鉄の単体は金属結晶を形成する。
 - (ア) 銅の単体は面心立方格子をとる。単位格子の一辺の長さが 0.361 nm の時、最近接原子間距離を求めよ。計算過程も示せ。
 - (イ) 高温の鉄が冷却する過程において 910°C で面心立方格子(高温側)から体心立方格子(低温側)に結晶構造が変わる。高温側と低温側における最近接原子間距離の比を求めよ。計算過程も示せ。ただし、高温側と低温側における密度は同じとして良い。必要があれば $\sqrt[3]{2} = 1.26$ を用いよ。

〔Ⅲ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えよ。ただし、原子量は、 $H = 1$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $S = 32$, $Cl = 35.5$, $Br = 80$ とする。

化合物 A を塩酸と反応させ、ついで炭酸水素ナトリウムで処理すると化合物 B (分子量 172) が生成した。化合物 B に臭素を作用させると分子式 $C_6H_6Br_2N_2O_2S$ を持つ化合物 C が得られた。また、化合物 B の水溶液を氷浴につけ亜硝酸ナトリウムと塩酸を加えると反応液は薄黄色となり化合物 D を生じ、さらに室温に温めると気体 E が発生するとともに化合物 F が生成した。化合物 F は塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応して特有の紫色を呈する。一方、先の薄黄色の反応液を氷浴につけたままジメチルアニリンと酢酸ナトリウムを加えると化合物 G が橙色の固体となって析出した。

化合物 A は、化合物 H の水素原子ひとつをアミノスルホ基($-SO_2-NH_2$)で置換すると得られる。(a)化合物 H は化合物 I と無水酢酸の反応から得られる。化合物 I はさらし粉水溶液により赤紫色を呈する。化合物 I は炭素、水素、窒素からなり、その元素分析の結果は質量百分率で C 77.5%, H 7.5%, N 15.0%である。

- (1) 化合物 A ~ I の構造式を書け。ただし、複数の構造異性体が生成しうる場合には、主生成物を答えること。
- (2) 下線部(a)で、反応終了後に生成物 H と未反応の化合物 I とをそれぞれ分離する方法を分離系統図などを用いて説明せよ。ただし、生成物 H は室温の水に不溶である。
- (3) 化合物 B と化合物 G の用途をそれぞれ答えよ。