

## 平成 26 年度入学試験問題(後期)

# 理 科(化 学)

### 【注 意 事 項】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いて見てはならない。
2. あらかじめ選択を届け出た科目について解答すること。それ以外の科目について解答しても無効である。
3. 問題冊子は全部で 8 ページある。落丁、乱丁、印刷の不鮮明な箇所等がある場合には、申し出ること。
4. 解答用紙を別に配付している。解答は、問題と同じ科目、同じ番号の解答用紙に記入すること。指定の箇所以外に記入したものは無効である。
5. ①②③④ の全ての問題に解答すること。
6. 解答用紙の指定された欄に、学部名及び受験番号を記入すること。
7. 配付された解答用紙は、持ち帰らないこと。
8. 配付された問題冊子は、持ち帰ること。

必要があれば、定数は次の値を使うこと。

アボガドロ定数  $N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

- 1 以下の文章を読み、各問いに答えよ。計算問題については、計算の過程を示し、有効数字2桁で答えよ。なお、NaClの式量=59、円周率 $\pi = 3.1$ 、長さ1 nm =  $1 \times 10^{-9}$  mとする。

塩化ナトリウムの結晶の単位格子を図に示す。ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  と塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  はそれぞれ希ガス元素〔ア〕、〔イ〕と同じ電子配置である。塩化ナトリウムの結晶では、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が主に〔ウ〕力により三次元的に規則正しい構造を形成しており、このような結晶を〔エ〕という。1個の  $\text{Na}^+$  は、最も近接している〔オ〕個の  $\text{Cl}^-$ 、および〔カ〕個の  $\text{Na}^+$  に囲まれた構造をとる。 $\text{Na}^+$  および  $\text{Cl}^-$  の配置は、どちらのイオンに着目しても、金属結晶でよく見られる〔キ〕格子と同じである。

塩化ナトリウムをはじめとして、ナトリウムのハロゲン化物はいずれも同様の構造をとることが知られている。フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、およびヨウ化ナトリウムを比較すると、イオン半径が最も小さいフッ化物イオン  $\text{F}^-$  を有するフッ化ナトリウムは、 $\text{Na}^+$  と  $\text{F}^-$  との間に働く〔ウ〕力が最も大きいために沸点、融点ともに最も〔ク〕ことが知られている。

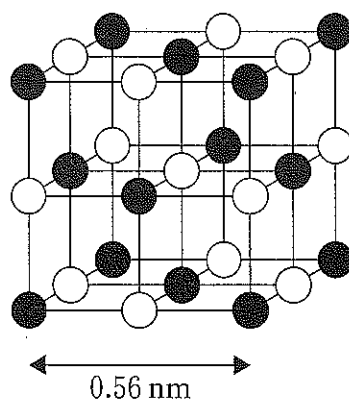


図 単位格子中の各イオンの配置  
(○と●は  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の中心位置を示す。)

- 問 1 [        ]内のアからクにあてはまる適切な語句または数字を入れよ。
- 問 2 単位格子中には、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  がそれぞれ何個含まれているか答えよ。
- 問 3 単位格子中では隣り合う  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  が互いに接しているが、 $\text{Na}^+$  どうし、または  $\text{Cl}^-$  どうしは接していない。 $\text{Na}^+$  のイオン半径を  $0.12 \text{ nm}$  とすると、 $\text{Cl}^-$  のイオン半径 (nm) はいくらか答えよ。
- 問 4 問 3 で得られた結果をもとに、単位格子中で  $\text{Na}^+$  および  $\text{Cl}^-$  の占める体積はそれぞれ何%か求めよ。
- 問 5 塩化ナトリウム結晶の  $1.0 \text{ cm}^3$  中には、何個の  $\text{Na}^+$  が含まれるか答えよ。
- 問 6 この結晶の密度 ( $\text{g/cm}^3$ ) はいくらか答えよ。

2 以下の文章を読み、各問いに答えよ。

銀イオン ( $\text{Ag}^+$ ) は塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) やチオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) と反応し、難溶性の沈殿を生成する。この性質を利用し、河口付近の河川水に含まれる  $\text{Cl}^-$  の濃度を求めたい。沈殿生成の有無から反応の終点を決定することが困難であるため、次に示す操作 1 から操作 4 により、 $\text{Cl}^-$  の濃度を決定した。

操作 1 試料水 25.0 mL をコニカルビーカーにとり、 $\text{HNO}_3$  水溶液を加えて酸性にした。

操作 2 コニカルビーカーを振り混ぜながら、0.100 mol/L の  $\text{AgNO}_3$  標準溶液をビュレットから少しずつ滴下し、白色の  $\text{AgCl}$  沈殿を生成させた。溶液の上澄みに新たに沈殿が生じなくなってから、さらに数 mL を過剰に加えた後、完全に沈殿生成を進行させるため暗所にて約 1 時間放置した。ここまでに滴下した  $\text{AgNO}_3$  標準溶液の体積は 27.0 mL であった。

操作 3 ろ過して沈殿を取り除き、ろ液は沈殿を洗浄した液とともに新たなコニカルビーカーに集めた。

操作 4 操作 2 において過剰に加えた  $\text{Ag}^+$  の物質量を求めるため、操作 3 で集めた溶液に指示薬として鉄を含む酸性水溶液を少量加えた後、0.100 mol/L のチオシアン酸アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) 標準溶液で滴定した。このとき、以下の反応により  $\text{Ag}^+$  は難溶性の沈殿を生成する。



$\text{Ag}^+$  がすべて反応した後、 $\text{SCN}^-$  は鉄と反応し、赤色の錯イオンを生成する。そのため、振り混ぜても淡い赤橙色が消えなくなった時点を滴定の終点とみなすことができる。ここまでに要した  $\text{NH}_4\text{SCN}$  標準溶液の体積は 6.6 mL であった。

問 1  $\text{Ag}^+$  と同様に  $\text{Cl}^-$  と反応し、難溶性の沈殿を生成する金属イオンを次の  
(ア)から(オ)の選択肢の中から選び、記号で答えよ。

(ア)  $\text{Fe}^{2+}$       (イ)  $\text{Pb}^{2+}$       (ウ)  $\text{Cu}^{2+}$       (エ)  $\text{Zn}^{2+}$       (オ)  $\text{Al}^{3+}$

問 2 操作 2 の下線①において、沈殿を明るいところで放置すると光によって分解し、銀が析出する。この性質を何というか答えよ。またこのとき、沈殿は何色に変化するか。最も近い色を次の(ア)から(エ)の選択肢の中から選び、記号で答えよ。

(ア) 赤 色      (イ) 緑 色      (ウ) 黄 色      (エ) 黒 色

問 3 操作 3 でろ過した沈殿にアンモニア水を注ぐと沈殿は溶けた。このときに起こった変化を化学反応式で示せ。

問 4 操作 4 の下線②における指示薬に含まれる鉄化合物として適切なものを、次の(ア)から(エ)の選択肢の中から選び、記号で答えよ。

(ア)  $\text{FeSO}_4$       (イ)  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$   
(ウ)  $\text{FeCl}_2$       (エ)  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

問 5 操作 3 で集めた溶液中に含まれていた  $\text{Ag}^+$  の物質量を求めよ。計算の過程を示し、有効数字 2 桁で求めよ。

問 6 試料水の  $\text{Cl}^-$  濃度を求めよ。計算の過程を示し、有効数字 2 桁で求めよ。

- 3 以下の文章を読み、各問いに答えよ。計算問題については、計算の過程を示し、答えは有効数字2桁で求めよ。

右の図のような実験装置が3個あり、それぞれ容器1、容器2および容器3と呼ぶ。これらを用いて反応熱に関する実験1から実験3を行った。なお、水および水溶液のいずれについても、比熱は $4.18 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ 、密度は $1.00 \text{ g/mL}$ とする。また、水酸化ナトリウムを加えたことによる液体の体積変化および質量変化は無視し、発生した熱量はすべて水溶液の温度上昇に使われるものとする。

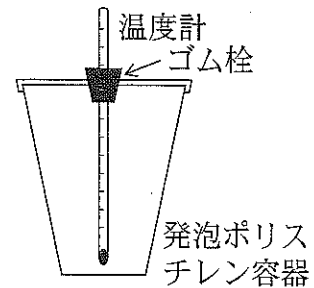


図 実験装置

- 実験1 ① 容器1に水  $25.0 \text{ mL}$  をメスシリンダーで測りとり、その温度を測定したところ、 $18.0^\circ\text{C}$  であった。
- ② 固体の水酸化ナトリウム  $1.00 \text{ g}$  を容器1に入れ、すばやく振って溶かしながら、一定時間ごとに温度を測定したところ、溶液の温度は $28.6^\circ\text{C}$  で一定となった。
- 実験2 ③ 容器2に  $1.00 \text{ mol/L}$  の塩酸  $25.0 \text{ mL}$  を測りとり、その温度を測定したところ、 $18.0^\circ\text{C}$  であった。
- ④ 容器2に、実験1で調製した容器1の水酸化ナトリウム溶液(温度 $28.6^\circ\text{C}$ )の全量を一度に加え、よく振り混ぜたところ、溶液の温度は $30.2^\circ\text{C}$  で一定となった。
- 実験3 ⑤ 容器3に  $1.00 \text{ mol/L}$  の塩酸  $25.0 \text{ mL}$  を測りとり、その温度を測定したところ、 $18.0^\circ\text{C}$  であった。
- ⑥ 固体の水酸化ナトリウム  $1.00 \text{ g}$  を容器3に入れ、すばやく振って溶かした後、その温度を測定したところ、 $t(^\circ\text{C})$  で一定となった。
- ⑦ 容器3に水  $25.0 \text{ mL}$  (温度 $18.0^\circ\text{C}$ ) を加えて振り混ぜた。

問 1 実験 1 の操作②で発生した熱量  $Q_1$  [kJ] を計算せよ。

問 2 実験 2 の操作④で発生した熱量  $Q_2$  [kJ] を計算せよ。

問 3 実験 3 で発生した熱量を  $Q_3$  [kJ] とすれば,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  の間にはどのような関係があるか。その関係式を示せ。

問 4 問 3 の関係を表す法則は何と呼ばれるか。法則名を答えよ。

問 5 実験 3 の操作⑥において, 一定となった溶液の温度  $t$  [°C] はいくらか答えよ。

4 (I), (II)の各問いに答えよ。

(I) 分子中に〔ア〕基と〔イ〕基の2種類の官能基をもつ物質をヒドロキシ酸という。乳酸はヒドロキシ酸の1種であり、糖類から発酵により生じ、ヨーグルトなどの乳製品に含まれる。乳酸には、結合する4つの原子や原子団がすべて異なる炭素原子が存在する。このような炭素原子を〔ウ〕炭素原子という。〔ウ〕炭素原子を正四面体の中心に置いて乳酸の立体構造を考えると、2種類の立体異性体が存在することがわかる。これらは互いに〔エ〕異性体といい、融点や沸点などの性質は等しいが、平面偏光に対する性質が異なる。

タンパク質を加水分解すると〔オ〕が得られる。〔オ〕は、分子中に〔イ〕基と〔カ〕基の2種類の官能基をもっている。〔オ〕のひとつであるアラニンは、〔ウ〕炭素原子があるため、〔エ〕異性体が存在する。

問1 〔 〕内のアからカにあてはまる適切な語を入れよ。

問2 乳酸とアラニンの構造式を示し、それぞれの〔ウ〕炭素原子には記号\*をつけよ。

問3 〔オ〕のなかで、〔ウ〕炭素原子をもたない化合物の名称を記せ。

問4 立体異性体には、〔エ〕異性体のほかに、炭素原子間の二重結合が原因で生じるものがあるが、この立体異性体を何というか記せ。

問5 2-ブテンには、問4で答えた立体異性体が2種類存在する。それぞれの構造式を示せ。



〔Ⅱ〕 分子中に三重結合を1個含む鎖式炭化水素をアルキンと総称する。アルキンのひとつである〔ア〕は、無色でほぼ無臭の気体であり、実験室では炭化カルシウム(カーバイド)に水を加えて得られる。1 mol の〔ア〕に<sup>①</sup>1 mol の水素が付加すると〔イ〕が生成し、さらにもう1 mol の水素が付加すると〔ウ〕になる。また、〔ア〕と酢酸を反応させると〔エ〕が<sup>②</sup>生成する。〔ア〕を赤熱した鉄に触れさせると3分子で〔オ〕反応が起こり、〔カ〕が生成する。〔ア〕に水が付加すると〔キ〕が生成するが、不安定であるため直ちに異性体の〔ク〕になる。

問 1 〔 〕内のアからクにあてはまる適切な語を入れよ。

問 2 アルキンの一般式を記せ。

問 3 下線①と②の反応を化学反応式で記せ。ただし、②は構造式を用いよ。

問 4 同一質量の〔ア〕, 〔イ〕, 〔ウ〕を、それぞれ空气中で燃焼させると、すすが生じた。すすが多い順に示し、その理由を説明せよ。