

平成 25 年 度

理 科

2 科目選択 時間 120 分

問 題 物 理 ページ：1～2

化 学 ページ：3～4

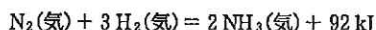
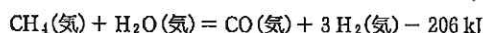
生 物 ページ：5～7

解答用紙 物理，化学，生物 各1枚

- 注 意
1. *この中には上記の物が入っている。試験開始後確認すること。
 2. 3 科目すべての解答用紙に受験番号を記入すること。
 3. 出願のときの選択に従って2科目について解答すること。
 4. 試験終了時に、3 科目すべての解答用紙を回収する。

化 学 (全2の1)

- 1 アンモニアは工業的に、天然ガスの水蒸気改質反応と水性ガス転化反応によって水素を得た後、これを触媒の存在下で窒素と混合して製造される(ハーバー法)。これらはすべて気体同士の反応である。一般に溶液反応の平衡定数はモル濃度を用いて表されるが、このような気体反応の場合はモル濃度の代わりに分圧を用いた圧平衡定数 K_p で表すことができる。以降、メタンと水蒸気から一酸化炭素と水素が生成する水蒸気改質反応を[反応①]、一酸化炭素と水蒸気から二酸化炭素と水素が生成する水性ガス転化反応を[反応②]、ハーバー法によるアンモニア合成反応を[反応③]とそれぞれ定義すると、温度 1200 K における[反応①]の圧平衡定数 K_{p1} は $2.5 \times 10^2 [\text{Pa}^2]$ である。同様に、[反応②]の圧平衡定数 K_{p2} は 700 K と 1200 K においてそれぞれ 9.0 と 7.0×10^{-1} である。また、以下の熱化学方程式は上から順に[反応①]、[反応②]、[反応③]の熱収支をそれぞれ表している。これらをふまえて以下の設問に答えよ。ただし、水は完全に気体になっているものとし、気体はすべて理想気体として取り扱うものとする。なお、必要であれば気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ を用い、数値を問う設問に関しては、特に指定がない限り有効数字 2 桁で解答せよ。

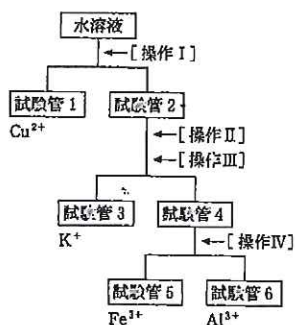


- (1) 温度の上昇により K_{p2} が減少した要因はどのような原理に基づくものか。また、 K_{p1} の値は(a)圧力一定で温度のみが増大した場合と、(b)温度一定で圧力のみが増大した場合にそれぞれどうなるか。解答欄の[増大・減少・変化なし]の中から、最も適切なものを選び○で囲め。
- (2) 物質量の等しい一酸化炭素と水を 1.7 L の反応容器内で適当な触媒とともに混合し、容器内の温度を 700 K としたとき、反応容器内では[反応②]のみが進行し、反応が平衡に達した後の容器内の一酸化炭素の分圧は $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。
 - (a) 平衡に達した際の水素の物質量を求めよ。
 - (b) 上記の平衡混合物に、新たに X mol の一酸化炭素、およびこれと等しい物質量の水を追加し、温度を 700 K に保って再び平衡状態とした後の水素の分圧は $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。新たに加えた一酸化炭素の物質量 X を求めよ。
- (3) 実際の水素の製造では[反応①]と[反応②]を主体とした反応が複合的に起こる。
 - (a) 1 mol のメタンが完全に二酸化炭素と水素に変換された際の反応熱はどのようになるか。解答例に従って答えよ。なお、数値は整数で表すこと。(解答例) 50 kJ の発熱反応
 - (b) 圧力を一定に保つことができる容積可変の容器中、適当な触媒の存在下でメタンと水を 1 : 2 の物質量比で混合して容器内の温度を 1200 K とし、平衡状態に達するまで放置した。平衡状態到達時の反応容器内のメタンと水蒸気の分圧はともに $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、水素の分圧は $5.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ であった。このときの二酸化炭素の分圧を求めよ。なお、反応容器内では[反応①]と[反応②]のみが複合的に進行したものとする。
- (4) [反応③]に関して、実際のアンモニアの製造では生産効率を上げるために温度条件が最適化されており、反応は 800 K 前後で行われる。圧力一定のもと、500 K および 1100 K の温度条件で反応を行った場合、800 K で反応を行った場合に比べて生産効率が低下するが、その主な理由をそれぞれ 20 字以内で簡潔に答えよ。ただし、上記以外の反応条件は一定であり、反応容器の強度や安全性等については考慮しないものとする。なお、句読点は字数に含めない。

化 学 (全2の2)

- 2 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^{+} の硝酸塩をほぼ同じ濃度で含む水溶液について、各イオンを分離するために下図の操作Ⅰ～Ⅳを順に行ったところ、 Cu^{2+} は試験管1, K^{+} は試験管3, Fe^{3+} は試験管5, Al^{3+} は試験管6中にそれぞれ単離することができた。このとき、試験管5の内容物は赤褐色だった。

<図>



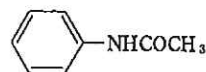
<操作Ⅰ～Ⅳの選択肢>

- (ア) 希塩酸を加える。
- (イ) 煮沸後、希塩酸を加え、加熱する。
- (ウ) 煮沸後、希硝酸を加え、加熱する。
- (エ) アンモニア水を過剰に加える。
- (オ) 水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加える。
- (カ) 液体を一部とり、炎にかざす。
- (キ) 酸性条件下で硫化水素を加える。
- (ク) 塩基性条件下で硫化水素を加える。

- (1) この水溶液に含まれる各金属イオンの濃度が 0.40 mol/L となるように調製したときの、水溶液中の硝酸イオンのモル濃度を有効数字2桁で答えよ。ただし、水溶液中で各イオンは全て電離しているものとする。
- (2) 図の試験管1～6のうち、沈殿が生じているものを全て選び、番号で答えよ。
- (3) (a) 図の操作Ⅰ～Ⅳについて、最も適当なものを操作の選択肢(ア)～(ク)の中から1つずつ選び、記号で答えよ。
 (b) 図の操作Ⅱについて、(a)で選んだ操作を行う理由を答えよ。
 (c) 図の操作Ⅳによって試験管4の中ではどのような反応が起こるか、 Fe^{3+} と Al^{3+} について、それぞれ化学反応式またはイオン反応式で答えよ。ただし、反応が起こらない場合は「×」と答えること。

- 3 フェノールは、1867年ジョセフ・リスターによって最初に用いられた抗敗血症剤である。フェノールは、工業的には、ベンゼンをプロペンでアルキル化してクメンをつくり、これを酸素で酸化して化合物Aとしてから希硫酸で分解することで製造される。このとき副生成物として化合物Bが生成する。化合物Bは酢酸カルシウムの乾留によって得られる化合物と同一である。一方、クメンを過マンガン酸カリウム水溶液とともに加熱して酸化すると防腐剤などに利用される酸性の化合物Cが生成する。フェノールは、実験室的には、ベンゼンスルホン酸ナトリウムをアルカリ融解(水酸化ナトリウムとともに約 340°C で融解)して化合物Dをつくり、これに二酸化炭素を吹き込むことによって合成する。フェノールに濃硫酸と濃硝酸の混酸を作用させると、特定の位置の水素原子が置換され、爆発性の黄色の化合物Eになる。また、化合物Dとヨウ化メチルを無水の状態で加熱すると、非対称エーテルである化合物Fが生じる。

例 アセトアニリド



- (1) 化合物A, C, Eの化合物名を記せ。
- (2) 下線部(a), (b)の化学反応式を記せ。構造式は例にならって書くこと。
- (3) 下線部(c)のように、ベンゼン環にあらかじめ結合している置換基の影響で、次の置換反応の起こる位置が決まることを置換基の配向性というが、フェノールの置換反応と同じ配向性を示す化合物はどれか。下の【 】内から該当する化合物をすべて選び、例にならって構造式で答えよ。
 【クロロベンゼン, ニトロベンゼン, トルエン, アニリン, ベンゼンスルホン酸】
- (4) 化合物Fの構造式を例にならって記せ。また、化合物Fの沸点は、フェノールの沸点(181.7°C)と比べてどうなると予想されるか。解答欄の「高くなる・変わらない・低くなる」の中から適切なものを○で囲み、その理由を簡潔に述べよ。
- (5) 化合物Dは、クロロベンゼンからも合成することができるが、下線部(b)のようなアルカリ融解法では合成することができない。クロロベンゼンからの合成方法について簡潔に概要を述べよ。また、その理由について、クロロベンゼンとベンゼンスルホン酸ナトリウムの分子としての性質の違いに着目して答えよ。