

平成 26 年度 入 学 試 験 問 題 (後 期)

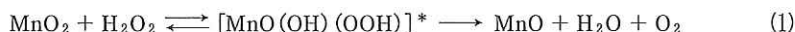
理 科

注 意

1. 合図があるまで表紙をあけないこと。
2. 物理，化学，生物のうちから 2 科目を選択し，別紙解答用紙に受験番号，氏名を記入すること。  
(ただし受験票，入学願書に記入した 2 科目に限る。)
3. 選択した科目以外の科目(例えば物理，化学を選択した場合は生物)の解答用紙にも受験番号，氏名を記入し，全体に大きく×印をすること。
4. 解答は解答用紙の枠内に記入すること。
5. 選択した科目以外の解答用紙に解答を記入した場合，及び解答用紙に解答以外のことを書いた場合，その答案は無効とする。
6. 問題冊子は 1 冊，別紙解答用紙は各科目それぞれ 1 枚である。
7. 受験票は机上に出しておくこと。

有効数字に注意して答えよ。また、原子量は次の通りとする。C : 12.0, H : 1.00, O : 16.0, Br : 79.9

- I 酸化マンガン(IV)の粒に過酸化水素水を加えると、触媒である酸化マンガン(IV)の表面において次の2つの反応が引き続いて起こる。



それぞれの反応において[ ]\*の中は反応物が触媒表面に吸着することのできる反応中間体である。また、MnOは触媒の表面の一部が変化して生じたものである。触媒表面に存在するMn原子のうちでMnO(OH)(OOH)、MnO、およびMnOH(OOH)の状態のものが占める割合をそれぞれ $a$ 、 $b$ 、および $c$ とすると、 $a = K_1[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、 $c = K_2b[\text{H}_2\text{O}_2]$ であることが知られている。ここで $K_1$ 、 $K_2$ は定数、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ は過酸化水素の濃度である。

- 問1 全体としてどのような反応が起こるか。反応式を書け。なお反応中間体を書く必要はない。  
 問2 反応(1)、(2)において酸化剤、還元剤として作用しているものを記せ。  
 問3 反応中間体が生成物に変化する反応の速度は反応中間体の物質質量に比例し、その比例定数 $k$ は反応の種類によらず一定である。反応(1)、(2)の反応速度を、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $b$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、 $k$ 、および酸化マンガン(IV)の粒の表面に存在するMn原子の物質質量 $n$ のうち必要なものを用いて表せ。  
 問4 反応が開始してから十分に時間が経過したとき、反応(1)の速度と反応(2)の速度は等しくなる。そのとき、 $b$ は $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の値によって変化するかどうか、理由とともに答えよ。  
 問5 触媒や反応物の量あるいは温度を変えることなく、反応速度を増加させるにはどうすればよいか。問3を参考にして考え、理由とともに答えよ。

- II ピストンが滑らかに動く容積100 mLの注射器の1本に50 mLの純粋な水を、もう1本に二酸化炭素50 mLを入れて、口どうしを細管で連結し、ピストンを動かして混ぜ合わせた。細管の中にはあらかじめ気体は存在せず、その容積は無視できる。また、注射器内の液体と気体の体積の和を注射器内容積と呼ぶことにする。注射器内外の温度は25℃、気圧は $1.013 \times 10^5$  Paである。

- 問1 25℃において、 $1.013 \times 10^5$  Paの二酸化炭素の0.83 mLが水1 mLに溶ける。このことから予想される注射器内容積の最低値はいくらになるか。ただし、注射器内の水溶液の体積に変化はないものとする。  
 問2 実際には水の蒸気圧が関与するので、注射器内容積は問1で予想した値よりも大きくなる。その理由を答えよ。  
 問3 注射器内外の温度を上げると、注射器内容積はどう変わるか。(ア)小さくなる (イ)変わらない (ウ)大きくなるのうち、(ア)~(ウ)の記号で答えよ。また、その理由を3つ答えよ。ただし、温度変化による液体の体積変化は無視できるものとする。  
 問4 この水溶液は酸性を示す。その理由は、次の反応で水素イオンが生成するからである。



水に溶けた二酸化炭素の大部分は $\text{CO}_2$ の形で存在し、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ の濃度は無視できる。水溶液のpHが $a$ であるとき、溶けている $\text{CO}_2$ のモル濃度を $a$ を含む式で示せ。なお、一般に $\text{CO}_2$ の水溶液のpHを酸・アルカリを加えることによって変化させていくと、pH 6.4の時に $\text{CO}_2$ と $\text{HCO}_3^-$ のモル濃度が等しくなる。また、水分子の解離は無視し、水の濃度は一定と見なすものとする。

- 問5 水の代わりに薄い水酸化ナトリウム水溶液で同じ実験を行うと、水の場合と比べて注射器内容積はどうなるか。(ア)小さくなる (イ)変わらない (ウ)大きくなるのうち、(ア)~(ウ)の記号で答えよ。また、その理由を答えよ。

- III 工場や家庭からの排水が河川・湖沼などに流入すると、排水に含まれる有機物が水中の酸素を消費し河川環境に影響を及ぼす。化学的酸素要求量(COD)は水質汚染を評価する基準であり、試料水1 Lあたりに含まれる有機物を酸化するのに必要な酸素の質量(mg)で定義される。実際には、試料を強い酸化剤を用いて処理したときに消費される酸化剤の物質質量から、換算によってCODを求める。ある河川水を試料としてCODを調べるために以下の実験を行った。ただし、試料水には酸化剤を消費する物質は有機物以外に存在しないものとする。

【実験1】 試料水20.0 mLを ア を用いて三角フラスコにとり、80 mLの水を イ を用いて加えた後、硫酸を加えて酸性にした。

【実験2】  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を ウ を用いて 10.0 mL 加え、沸騰水浴中で 30 分間加熱した。加熱後、過マンガン酸カリウムの色は消えなかった。

【実験3】 水浴から取り出した三角フラスコに、 $1.25 \times 10^{-2}$  mol/L のシュウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 水溶液を エ を用いて 10.0 mL 加えた。このとき溶液の色は消えた。

【実験4】 試料の温度が高いうちに、 $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を オ を用いて少しずつ滴下すると、滴定の終点までに 2.50 mL を要した。

問 1 ア ~ オ に入る最も適切な器具名を下から選び記号で答えよ。同じ記号を繰り返し用いてもよい。

(A) メスシリンダー (B) メスフラスコ (C) ホールピペット (D) 駒込ピペット (E) ビュレット

問 2 【実験1】で加えた硫酸の代わりに塩酸を使うことができるか、理由とともに答えよ。

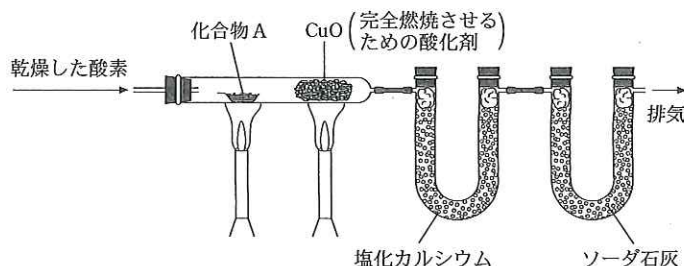
問 3 【実験2】における過マンガン酸イオンの反応と、酸素が酸化剤として作用して水になるときの反応を、電子を含むイオン反応式で書け。また、過マンガン酸カリウム 1 mol と同じだけの電子を授受する酸素の物質量を分数で答えよ。

問 4 【実験2】で、試料水に含まれる有機物と反応した過マンガン酸イオンの物質量を単位とともに答えよ。

問 5 COD の定義に基づいて、この試料水の COD (mg/L) を求めよ。

IV 炭素、水素、酸素からなる化合物 A は、環状構造を含まず、不斉炭素を 1 つ有することがわかっている。A の構造を決めるために以下の実験を行った。

【実験1】 4.30 g の A を量り取り、右図のような装置を用いて酸素気流中で完全燃焼させたところ、塩化カルシウム管の質量が 4.50 g 増加し、ソーダ石灰管の質量が 11.0 g 増加した。



【実験2】 A を金属ナトリウムと反応させると気体 X が発生した。

【実験3】 14.7 g の二クロム酸カリウムが入った硫酸酸性溶液に A を加えたところ、二クロム酸カリウムと A は過不足なく反応し、6.30 g の化合物 B および何 g かの化合物 C が生成した。

【実験4】 B をフェーリング溶液に加えて温めると赤色沈殿を生じ、また、B をアンモニア性硝酸銀溶液に加えると銀が析出した。  
① ②

【実験5】 B の酸化によって C が生じた。C は水に難溶であったが、炭酸水素ナトリウム水溶液には気体 Y の発生を伴って溶解した。

【実験6】 0.10 mol/L の A の水溶液 10.0 mL に 0.10 mol/L の臭素水を滴下すると、臭素水の色は直ちに消えたが、ちょうど 10.0 mL 加えたところで脱色しなくなった。この反応溶液を蒸発乾固して得られた化合物 D の分子量を測定したところ、A の約 3 倍であった。

【実験7】 触媒を用いて C を水素で還元したところ、C と等しい物質量的の水素と反応して化合物 E が生成した。

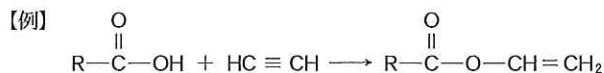
【実験8】 C をメタノールに溶かし、少量の硫酸を加えて加熱すると、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  の分子式を持つ化合物 F が生成した。

問 1 化合物 A と F の構造式を記せ。

問 2 【実験2】と【実験5】で発生した気体 X および気体 Y はそれぞれ何か。

問 3 【実験3】で加えた A の量は何 g か。ただし、二クロム酸カリウムの式量を 294 とする。

問 4 【実験4】の下線部①、②の反応式を記せ。ただし、反応に直接関与しない部分を R として、例にならって記せ。



問 5 等しい物質量的の水素と反応して E を生じる化合物は C を含めて何種類あるか、すべての異性体を考慮して答えよ。