

平成 21 年度入学者選抜個別(第 2 次)学力検査問題

理 科

注 意 事 項

1. 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. この冊子は、全部で 30 ページあり、第 1～3 ページは下書用紙です。下書用紙は切り離してはいけません。
3. 解答用紙は、問題冊子と別に印刷されているので、誤らないように注意しなさい。
4. 解答は、必ず解答用紙の指定された欄内に記入しなさい。点線より右側には何も記入しないこと。
5. 入学志願票に選択を記載した 2 科目について解答しなさい。選択していない科目について解答しても無効です。
6. 各解答用紙には、受験番号欄が 2 カ所ずつあります。それぞれ記入を忘れないこと。
7. 解答用紙は、記入の有無にかかわらず、机の上に置き、持ち帰ってはいけません。この冊子は持ち帰りなさい。
8. 落丁または印刷の不鮮明な箇所があれば申し出なさい。

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12 N = 14 O = 16 Na = 23 Mg = 24

S = 32 Cl = 35.5 K = 39 Ca = 40 Mn = 55

Ni = 59 Zn = 65

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \ell}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 以下の文章を読んで、設問に答えよ。

近年、地球環境やエネルギー資源枯渇などの問題が話題になっている。これまで利用してきた石炭、石油、天然ガスなどの化石燃料は、地球温暖化の原因である二酸化炭素を大量に排出するために、それに代わる新エネルギーの開発利用が進められている。その一つに水素がある。水素を燃料に用いると排気ガスの成分は水蒸気だけであり、化石燃料のように二酸化炭素や大気汚染の原因となる窒素酸化物や硫黄酸化物は放出されない。また、水素は貯蔵や輸送が可能であり、気体状態で耐圧容器に詰めて持ち運びができる。しかし、水素ガスは圧縮しても化石燃料と比べて単位体積あたりの燃焼エネルギーが低い⁽¹⁾という短所がある。そこで、水素を $-253\text{ }^\circ\text{C}$ という極低温で液化させることにより、常圧での水素ガスに比べて体積を圧縮して用いることがある。さらに新しい水素の貯蔵法として水素吸蔵合金が注目されている。

ある種の金属や合金は水素と反応して金属水素化物⁽²⁾をつくることが知られている。これは液体水素と同等あるいはそれ以上の密度で水素を貯蔵できる。その中⁽³⁾でも水素吸蔵合金は1970年ごろアメリカやオランダで開発されたもので、大量

の水素を吸蔵し、しかもわずかな加熱によって水素を容易に放出する特徴をもっている。水素吸蔵合金の中には、合金の体積の1000倍以上の水素ガスを蓄えることができるものもある。代表的な水素吸蔵合金として、 LaNi_5 、 FeTi 、 Mg_2Ni などが知られている。

一般に合金を M とすると、水素との反応は



の形で表わされる。

水素吸蔵合金と水素との化学平衡を詳しく調べることにしよう。まず、温度を T_1 に保った反応容器に水素吸蔵合金の粉末を入れて真空にした後、一定量の水素ガスを導入した(図1)。水素ガスの導入直後は容器内の圧力が増加するが、時間とともに圧力は次第に減少してある一定値に近づいた。これを繰り返した様子を水素圧の時間変化として図2に示す。

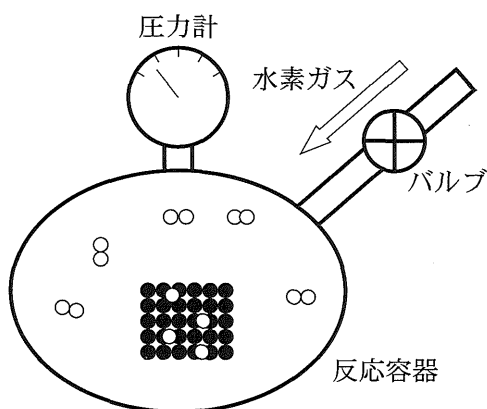


図1. 水素吸蔵合金と水素との反応

●金属原子 ○水素原子

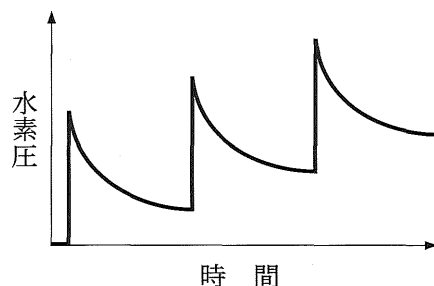
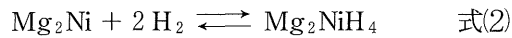


図2. 水素圧の時間変化

一般に、水素圧と固相の組成(合金中の水素濃度)の関係は図3に示す圧力組成等温線図として描くことができる。温度を T_1 に保ち水素量を増やしていくと、合金中の水素濃度は緩やかに曲線に沿って高くなる(点A→点B)。温度 T_1 のままさらに水素量を増やして水素圧が P_1 に達すると、急に合金中の水素濃度が高くなり、水素との反応が生じていることがわかる。点Bから点Cの間は合金

(M)とその水素化物(MH_{2x})の2つの相が両方存在する。この間は水素量を増やしても圧力がP₁で一定を保つことから、プラトー領域と呼ばれ、この平衡圧をプラトー圧という。すべて水素化が終了し(点C), 水素化物だけになると, 水素圧を相当高くしないと合金中の水素濃度は上がらない。温度T₁のとき水素圧をP₁より少し高く保つと合金は水素を吸蔵したままの状態である(点D)が, 圧力をそのまま温度をT₂に上げると, T₂での平衡圧P₂よりも圧力が低いため水素は放出される。その結果, 合金中の水素濃度は最終的には点Eの値になる。

具体的な例としてMg₂Niの水素化物の圧力組成等温線図を図4に示す。Mg₂Niの水素との反応は



の形で表わされる。図4の横軸は組成濃度として,

(H原子数) ÷ (Mg原子数 + Ni原子数)で示されている。

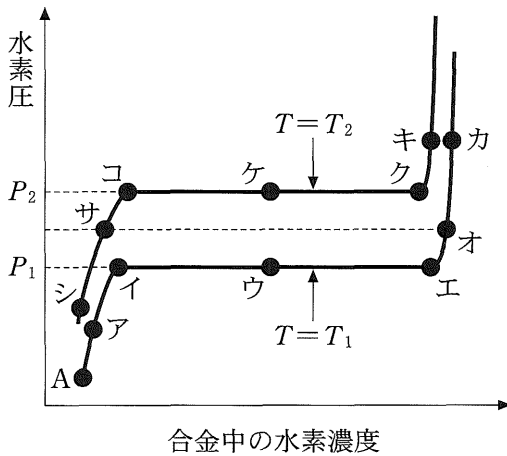


図3. 圧力組成等温線図

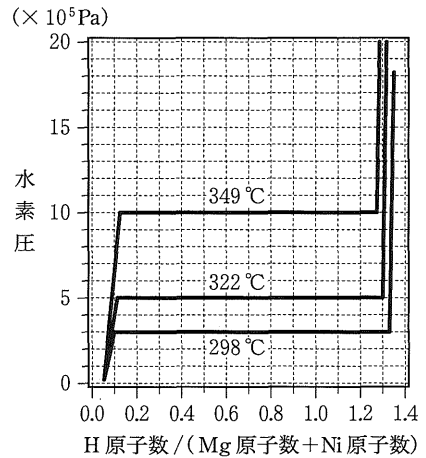


図4. Mg₂Niの水素化物の圧力組成等温線図

問 1 下線部(1)に関連して、ガソリンの成分の一つである n -オクタン(C_8H_{18})と比較しよう。25℃、 1.0×10^5 Pa において水素 1.0 mol の燃焼熱は 286 kJ、 n -オクタン 1.0 mol の燃焼熱は 5470 kJ である。また、 n -オクタンは 25℃、 1.0×10^5 Pa では液体であり、その密度は 0.70 g/cm^3 である。以下の設問に答えよ。

(ア) 1.00 l 中の n -オクタンの物質質量について小数点以下 3 桁目を四捨五入して求めよ。

(イ) 25℃、 1.0×10^5 Pa の水素ガスを温度一定で 2.0×10^7 Pa に圧縮して 1.00 l のボンベに詰めた。圧縮した水素ガスは理想気体として扱うものとして、このボンベの中の水素分子の物質質量について小数点以下 3 桁目を四捨五入して求めよ。

(ウ) n -オクタン 1.0 l を燃焼したときの燃焼熱は、(イ)の圧縮水素ガス 1.00 l を 1.0×10^5 Pa に戻してから燃焼したときの燃焼熱の何倍か。有効数字 2 桁で答えよ。燃焼熱は 25℃、 1.0×10^5 Pa の値を用いよ。

問 2 下線部(2)の金属水素化物の例として、 MgH_2 と Mg_2NiH_4 が挙げられる。それぞれ化学結合は主に何によるものか。以下の A~D の中から該当するものを一つ選べ。

A. 共有結合 B. イオン結合 C. 金属結合 D. 水素結合

問 3 下線部(3)に関して MgH_2 が液体水素よりも多く水素を貯蔵できることを示せ。ただし、 MgH_2 の密度は 1.45 g/cm^3 、液体水素の密度 0.071 g/cm^3 である。

- 問 4 Mg_2NiH_4 の結晶構造を図 5 に示す。ただし、H 原子は省略されている。
 単位格子あたりに含まれる Mg, Ni, H 原子はそれぞれ何個か。

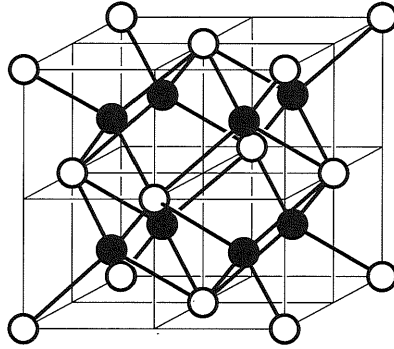
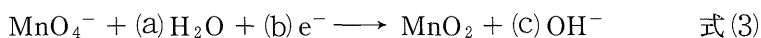


図 5. Mg_2NiH_4 の結晶構造 ○ Ni 原子 ● Mg 原子

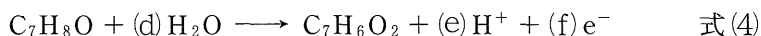
- 問 5 文中の点 B, C, D, E は図 3 のア～シのどれに該当するか。
- 問 6 Mg_2Ni 10 g を 298°C で水素ガスを反応させて Mg_2NiH_4 にしたあとで、容器の水素圧を $4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保った(図 4)。その後、温度を 322°C に上昇させた。このとき放出する水素分子の物質量を有効数字 2 桁で求めよ。
- 問 7 349°C における平衡圧(プラトー圧)は $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ であった(図 4)。この温度における反応式 (2) の圧平衡定数 K_p を Pa 単位を用いて有効数字 2 桁で求めよ。ただし、圧平衡定数 K_p は気体成分の圧力だけで表される。
- 問 8 反応式 (2) の水素との反応は発熱反応、吸熱反応のいずれか。また、その理由を説明せよ。

2 100 ml のビーカーに過マンガン酸カリウム 1.0 g と炭酸ナトリウム 0.3 g をとり、水 20 ml を加えた。ここに無色透明の液体である芳香族化合物 A (分子式 C_7H_8O) を 1.0 ml 加えて振り混ぜた。しばらくすると反応が始まり、反応溶液は次第に褐色をおび、芳香族化合物 B の生成によりアンズ様の香りがした。さらに 10 分程度振り混ぜた後、反応溶液をろ過したところ、無色透明のろ液が得られた。ろ液に 1.0 mol/l の塩酸 10 ml を加えると分子式 $C_7H_6O_2$ の化合物 C が析出した。

過マンガン酸カリウムの中性的ないし塩基性での反応は式 (3) で示される。



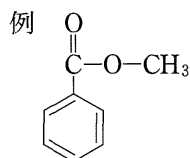
また化合物 A から化合物 D が生成する反応式は式 (4) で示される。



問 9 文中の反応式 (3) と (4) の (a) から (f) に適当な数値を入れよ。

問10 化合物 A, B, C の物質名を書け。

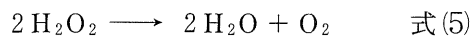
問11 化合物 A と同じ分子式をもつ芳香族化合物の構造式を全て例にならって書け。また化合物 A も含めて、融点の最も高いものと最も低いものを物質名で書け。



問12 1 mol の過マンガン酸カリウムは何 mol の化合物 A を化合物 C に変換することができるか。

3 下記の文を読んで設問に答えよ。

分子間で起こる化学反応では分子同士の衝突が必須であり、その反応速度は単位時間あたりに衝突する分子の数に依存することが多い。また、多くの反応ではその分子が反応途中でエネルギーの高い状態を経る必要がある。反応触媒とはある特定の化学反応の反応速度を(①)する物質であり、触媒自体は反応の前後で変化しない。触媒作用の本質は(②)エネルギーを(③)させることである。MnO₂が触媒する下記の式(5)で示される反応は、生体内では高分子化合物である(④)が触媒し、特に肝臓にその活性が強い。



実験 触媒の性質を調べるために、すり潰したニワトリの肝臓およびMnO₂を用いて以下の実験を行なった。

触媒と10 mlの過酸化水素水をあらかじめ5分間反応温度で加温したのち混合し、水上置換によって発生する気体を回収した。15秒毎に気体の体積(反応開始から各測定時までの気体の総量)を読み取り記録した。

条件Ⅰ：1.0 gの肝臓を0.15 mol/l、0.30 mol/l、0.45 mol/l、0.60 mol/l、0.75 mol/lの過酸化水素水と反応させた。実験は37℃でおこなった。

条件Ⅱ：2.0 gの肝臓を0.75 mol/lの過酸化水素水と反応させた。実験は37℃でおこなった。

条件Ⅲ：0.3 gのMnO₂を0.75 mol/lの過酸化水素水と反応させた。実験は37℃でおこなった。

結果

条件 I の実験において反応開始からの時間を横軸に、発生した気体の体積を縦軸に示すと図 6 のようになった[0.15 mol/l(◆), 0.30 mol/l(□), 0.45 mol/l(▲), 0.60 mol/l(■), 0.75 mol/l(●)]。

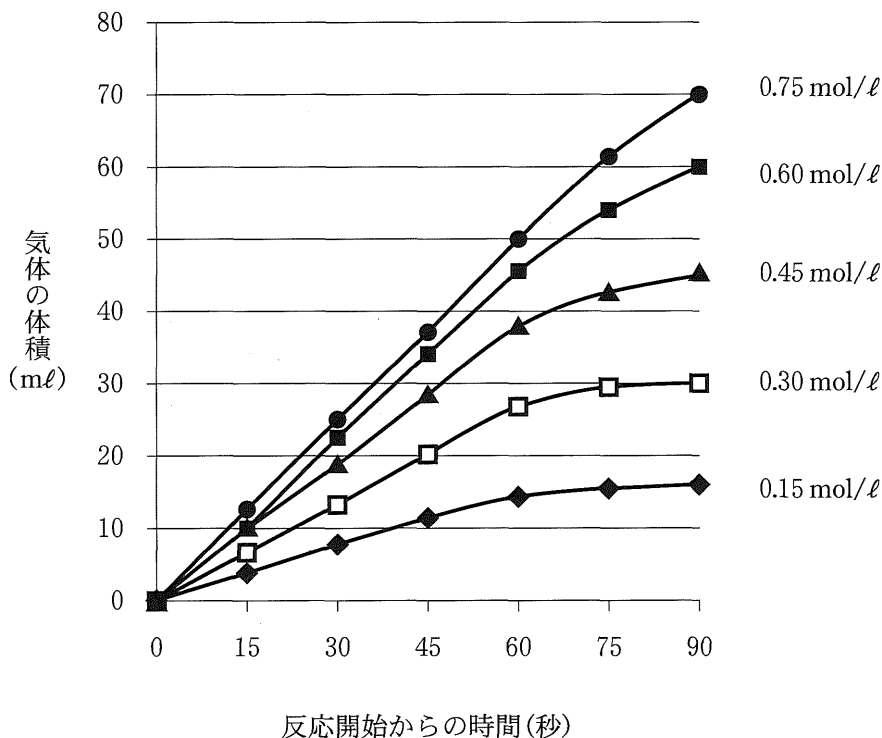


図 6. 条件 I の実験結果

問13 ①～③に適切な語句を入れ、④には物質名を入れよ。

問14 0.90 mol/l の過酸化水素水 10 ml と 1.0 g の肝臓を 37℃ で反応させた結果、反応開始より 15, 30, 45 秒の気体の体積は 0.75 mol/l の過酸化水素水を用いた実験結果とほぼ同じであった。その理由について、考えられることを 1 つ簡潔に答えよ。

問15 条件Ⅱの実験結果は図7のa(◆), b(●), c(△), d(□), e(○)のどれが
 適当であるか。a~eの中から1つ選び, その理由も簡潔に答えよ。

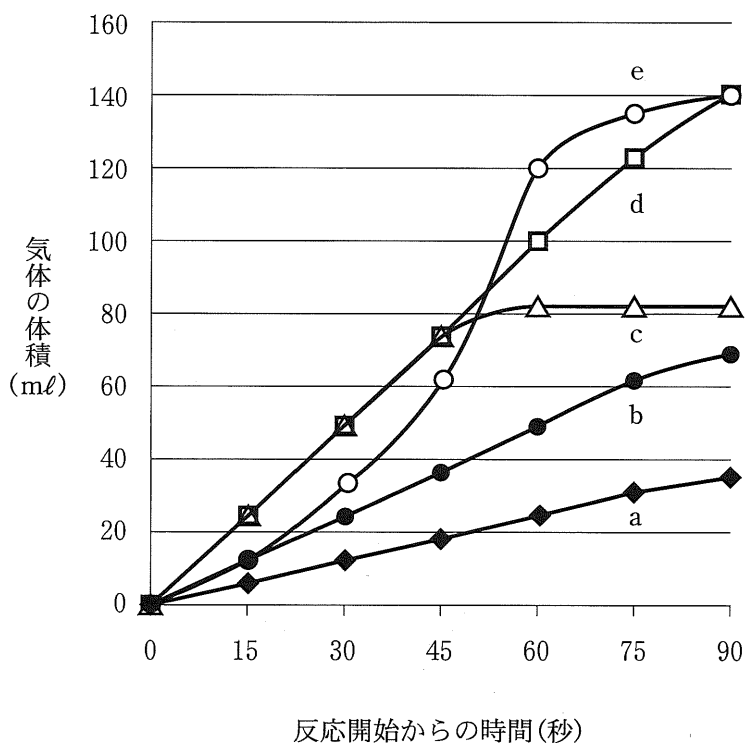


図7. 条件Ⅱの実験結果

問16 (ア) 条件Ⅱの実験において反応温度を 80℃ に変えて反応させた場合, 反
 応速度は 37℃ と比べてどうなるか。以下の(A)~(C)から1つ選び, その
 理由を答えよ。

(イ) 条件Ⅲの実験において反応温度を 80℃ に変えて反応させた場合, 反
 応速度は 37℃ と比べてどうなるか。以下の(A)~(C)から1つ選び, その
 理由を答えよ。

- (A) (37℃ での反応速度) < (80℃ での反応速度)
- (B) (37℃ での反応速度) = (80℃ での反応速度)
- (C) (37℃ での反応速度) > (80℃ での反応速度)