

岐阜大学

化学

問題

2016年度入試

【学部】 医学部、工学部、応用生物科学部

【入試名】 前期日程

【試験日】 2月25日

【問題解答前の確認事項】

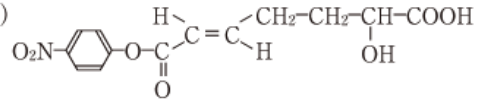
〔注意〕 医の受験者は①～④，その他の受験者は5題すべてを解答すること。



「過去問ライブラリーは、(株)旺文社が刊行する「全国大学入試問題正解」を中心とした過去問、研究・解答(解答・解説)を掲載しています。本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は、(株)旺文社または各情報提供者に帰属します。本サービスに掲載の全部または一部の無断複製、配布、転載、譲渡等を禁止します。各設問に対する「研究・解答」は原則として旺文社が独自に作成したものを掲載しています。掲載問題のうち★印を付したものは、著作権法第67条の2第1項の規定により文化庁長官に裁定申請を行った上で利用しています。

裁定申請日 【2017年】8/1 【2018年】4/24、9/20 【2019年】6/20

【注意】 必要があれば、次の数値を用いよ。計算結果は、特に指定のない限り有効数字2桁で示せ。



$\log_{10} 2.5 = 0.40, \log_{10} 4.5 = 0.65, \log_{10} 5.0 = 0.70$

原子量：H=1.00, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Cl=35.5, Fe=55.8, Cu=63.5

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

標準状態(0℃, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)における気体のモル体積：22.4L/mol

特に指定のない限り気体は理想気体としてふるまうものとする。

構造式は上の例にならい簡略に記せ。ただし、特に指定のない限り光学異性体を考慮する必要はない。

1 次の文を読み、以下の問1から問7に答えよ。(配点比率 医：25%, 工・応生：20%)

銅の単体は軟らかく赤い金属であり、熱やアを非常によく通し、延性や展性に富んでいる。銅は、単体としての利用に加え、合金としても利用される。例えば、美術工芸品には、銅とスズの合金である青銅が用いられ、硬貨には、イとの合金である黄銅(真ちゅう)やウとの合金である白銅などが利用されている。加熱した銅を塩素と反応させると塩化銅(Ⅱ)が生成する。塩化銅(Ⅱ)からは、電気分解により再び銅と塩素を生成することができ、①炭素を電極として塩化銅(Ⅱ)水溶液を電気分解すると、エ極では塩素が発生し、オ極では銅が析出する。なお、銅の電気分解は工業的製法としても重要であり、粗銅から電気分解により純銅を得るプロセスは電解精錬とよばれる。

鉄も比較的軟らかい金属であるが、純鉄に少量の炭素を混ぜた鋼鉄は硬くて粘り強くなるため、鉄骨やレールなどに利用される。鉄を塩化水素と反応させると塩化鉄(Ⅱ)が得られる。③塩化鉄(Ⅱ)の水溶液に塩素を通じると鉄(Ⅱ)イオンが酸化され、この水溶液を濃縮すると④黄褐色の塩化鉄(Ⅲ)六水和物が得られる。⑤鉄(Ⅲ)イオンを含む酸化物である赤鉄鉱などの鉄鉱石を、コークスや石灰石と共に溶鉱炉に入れ熱風を送ると、主にコークスの燃焼で生じたガスによって鉄の酸化物が還元され、炭素を約4%含むカが得られる。

アルミニウムは軽くて軟らかい金属で、アルミニウム箔などの家庭用品や窓枠などの建築材料として利用される。アルミニウムの単体は、水晶石を約1000℃に加熱して融解したものにアルミナ(酸化アルミニウム)を溶かし込んで融解し、炭素電極を用いて電気分解することで融解状態の単体を得るキと呼ばれる方法により製造される。アルミニウムは、塩素と反応させても、塩化水素と反応させても塩化アルミニウムを生じる。

問1. ア～キにあてはまる適切な語句を答えよ。

問2. 下線部①について、0.50Aの電流を3時間13分流し続けたときの、オ極における銅の析出量[g]を求めよ。

問3. 下線部②について、銅の電解精錬は、粗銅をエ極、純銅をオ極として、硫酸酸性の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を約0.3Vの電圧で電気分解して行う。不純物として亜鉛、金、銀、鉄、鉛およびニッケルを含む粗銅を電解精錬したとき、エ極の下に沈殿が析出した。この沈殿に含まれる物質の名称をすべて答えよ。

問4. 下線部③の反応をイオン反応式で示せ。

問5. 下線部④について、塩化鉄(Ⅲ)の溶解度は20℃で92g/水100gである。500gの塩化鉄(Ⅲ)飽和水溶液を調製するのに必要な塩化鉄(Ⅲ)六水和物と水の質量[g]をそれぞれ求めよ。

問6. 下線部⑤について、生じたガスによって鉄の酸化物Fe₂O₃が還元され、カが得られるときの反応を化学反応式で示せ。

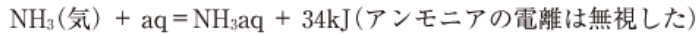
問7. 塩化アルミニウム、塩化鉄(Ⅲ)および塩化銅(Ⅱ)が溶けた水溶液がある。この水溶液から各金属イオンを分離するため、右の実験操作(1)～(7)を順に行った。(2), (5), (6)にあてはまる適切な実験操作を(a)～(e)から選び、記号で答えよ。また、(4)の実験操作の目的として最も適切なものを(ア)～(イ)から選び、記号で答えよ。

順序	実験操作	目的
(1)	水溶液に希塩酸を加える。	液性を酸性にする。
(2)		Cu ²⁺ を沈殿として分離する。
(3)	ろ過により沈殿とろ液を分ける。	
(4)	ろ液を煮沸する。	
(5)		Fe ²⁺ をFe ³⁺ にする。
(6)		Fe ³⁺ を沈殿として分離する。 Al ³⁺ はろ液中に残る。
(7)	ろ過により沈殿とろ液を分ける。	

- (a) 得られた溶液に希硝酸を加える。
- (b) 得られた溶液にアンモニア水を加える。
- (c) 得られた溶液に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加える。
- (d) 得られた溶液に窒素を通じる。
- (e) 得られた溶液に硫化水素を通じる。
- (ア) 反応を促進する。
- (イ) 溶液を濃縮して沈殿を析出させる。
- (ウ) 以降の反応を阻害する過剰な溶解物を溶液中から追い出す。
- (エ) 溶解度の低い物質が析出しないように、溶液の温度を高く保つ。

2 次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。(配点比率 医:25%, 工・応生:20%)

気体には水に溶けやすいものと溶けにくいものがある。水は極性分子であるため極性の高い気体は水に溶けやすい。気体が水に溶けると溶解熱が発生する。溶解度の小さな気体では熱はほとんど発生しないが、アンモニアや塩化水素は大きな発熱をともなって溶解する。これはアンモニアが水和して安定化するためであり、また塩化水素は水と反応して安定なイオンとなるためである。これを熱化学方程式で表すと次のようになる。ただし、溶媒としての水をaq, 反応に関わる水をH₂O(液)として区別した。



熱化学方程式においては各物質の状態を化学式に付記する必要がある。これは状態の変化によっても熱の [ア] があるためである。したがって、気体のアンモニアと塩化水素を混合すると反応して塩化アンモニウムを生成するが、このときの反応熱 Q [kJ/mol] は水に溶けた状態であるアンモニア水と塩酸との反応による中和熱の値とは異なる。ここで、「物質が変化するときの反応熱の総和は、その反応の最初の状態と [イ] の状態だけで決まり、反応 [ウ] には関係しない」というヘスの法則により、上記と下記の熱化学方程式および [エ] 塩化アンモニウムを水に溶かしたときの熱化学方程式から Q を求めることができる。



次に、気体があまり水に溶けない場合を考える。極性の低い酸素や窒素は水との相互作用が小さく水に溶けにくい。温度27℃、圧力 1.01×10^5 Paにおいて1.00Lの水に溶解する酸素と窒素の物質量はそれぞれ 1.22×10^{-3} molと 6.15×10^{-4} molである。溶解度が比較的小さな気体では「一定 [エ] で一定物質量の液体に溶解する気体の物質量は、その気体の [オ] に比例する。また、混合気体の場合はそれぞれの [カ] に比例する」というヘンリーの法則が成り立つ。これにより、異なる条件で気体が水と接しているときに水に溶けている気体の物質量や成分比などを見積もることができる。

問1. [ア] ~ [カ] にあてはまる適切な語句を答えよ。

問2. 塩化アンモニウム5.35gを水に溶かして100gの水溶液にしたところ、水溶液の温度が3.53K下がった。この水溶液の比熱を $4.18\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ とする。これをもとに下線部①の熱化学方程式を示せ。ただし、塩化アンモニウムは次のように水中で完全に電離しているものとする。



問3. 反応熱 Q [kJ/mol] を求めよ。

問4. 27℃において、水2.50Lに酸素を 1.01×10^5 Paで飽和させたとき、水に溶けている酸素の物質量 [mol] と標準状態での体積 [L] を求めよ。

問5. 27℃において、水1.00Lに窒素を 2.02×10^5 Paで飽和させたとき、水に溶けている窒素の質量 [g] を求めよ。

問6. 酸素と窒素からなる混合気体がある。以下の問(1), (2)に答えよ。

(1) この混合気体7.75gは27℃、 1.01×10^5 Paで6.17Lの体積を占めた。この混合気体の見かけの分子量および全圧 1.01×10^5 Paでの酸素と窒素のそれぞれの分圧 [Pa] を求めよ。

(2) 27℃において、水3.00Lにこの混合気体を 2.02×10^5 Paで飽和させたとき、水に溶けている酸素と窒素のそれぞれの質量 [g] を求めよ。

5 次の文を読み、以下の問1から問5に答えよ。計算結果は小数点以下1桁まで示せ。
(配点比率 工・応生：20%)

グリシン $C_2H_5NO_2$ はアミノ酸の一種で、分子内に酸性の[ア]基と塩基性の[イ]基をあわせもつので、酸とも塩基とも反応する。グリシンを水に溶かすと、[ウ]イオン (G^0) となって溶ける。この水溶液を酸性にするとグリシンは H^+ を受け取りグリシン陽イオン (G^+) となり、塩基性にするとグリシンは H^+ を放出してグリシン陰イオン (G^-) となり、次のような電離平衡が存在する。

$$G^+ \xrightleftharpoons[H^+]{OH^-} G^0 \xrightleftharpoons[H^+]{OH^-} G^-$$

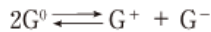
また、二価の弱酸である G^+ は次のように二段階で電離する。25℃でのそれぞれの電離定数 K_1 と K_2 は次のようになる。

$$G^+ \rightleftharpoons G^0 + H^+ \quad K_1 = \frac{[G^0][H^+]}{[G^+]} = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$G^0 \rightleftharpoons G^- + H^+ \quad K_2 = \frac{[G^-][H^+]}{[G^0]} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

右図は 0.100mol/L のグリシン水溶液 10.0mL に 0.100mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下したときの pH の変化を表したものである。

A 点は滴定前のグリシン水溶液の pH を表している。 G^0 は酸としても塩基としても働くので、次のような電離平衡が成り立っている。



グリシンの平衡混合物の電荷が全体として 0 になっているときの pH を [エ] 点といい、 G^+ の電離の 1 段階目と 2 段階目の反応を合わせた反応の平衡定数から計算できる。

B 点は G^0 の半分が中和された溶液の pH を表し、B 点付近では滴定による pH の変化は少なく、少量の酸や塩基を加えても pH がほぼ一定に保たれる。このような溶液を [オ] 液という。 G^+ の 2 段階目の電離定数 K_2 の値は著しく小さいので、B 点では中和されずに残っている G^0 の電離は無視することができる。また、 G^- は G^0 の中和によって生じるので、 G^0 と G^- の濃度は等しいと考えることができる。

C 点では G^0 の中和によって生じた G^- の加水分解が起こり、次のような電離平衡が成り立っている。



$[H_2O]$ は定数とみなせるので、 $K[H_2O] = K_h$ とおくと、この平衡定数 K_h は、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ を使えば次のようになる。

$$K_h = \frac{[G^0][OH^-]}{[G^-]} = \frac{K_w}{K_2}$$

このとき、加水分解によって生じた G^0 と OH^- の濃度は等しいと考えることができる。

問1. [ア]～[オ]にあてまる適切な語句を答えよ。

問2. G^0 の構造式を示せ。

問3. グリシンの [エ] 点の pH を、 $\log_{10} K_1$ と $\log_{10} K_2$ を用いた式で表せ。

問4. B 点の pH を求めよ。

問5. 次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) C 点で加水分解の起こる前の G^- の濃度を c [mol/L]、加水分解しているグリシン陰イオンの割合を h ($0 \leq h \leq 1$) として、 K_h [mol/L] を h と c を用いた式で表せ。
- (2) (1)で、加水分解している割合 h は著しく小さいので $1-h \approx 1$ とみなして、C 点の $[OH^-]$ を c と K_2 と K_w を用いた式で表せ。
- (3) (2)をもとに C 点の pH を求めよ。

