

第五問 (理論)

溶解熱と中和熱の測定

次の〔実験1〕～〔実験4〕に関する文章を読み、(1)～(3)に答えよ。なお、すべての水溶液の比熱を $4.2\text{J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$ とする。H=1.0, O=16, Na=23

〔実験1〕水酸化ナトリウムの固体 2.0g を素早くはかり取り、ビーカーに入れた水 50mL に溶解し、温度変化を測定した。そのときの温度変化はグラフおよび表のとおりであった。ここで水酸化ナトリウムを水中に入れた瞬間を時間 $0(\text{s})$ とする。

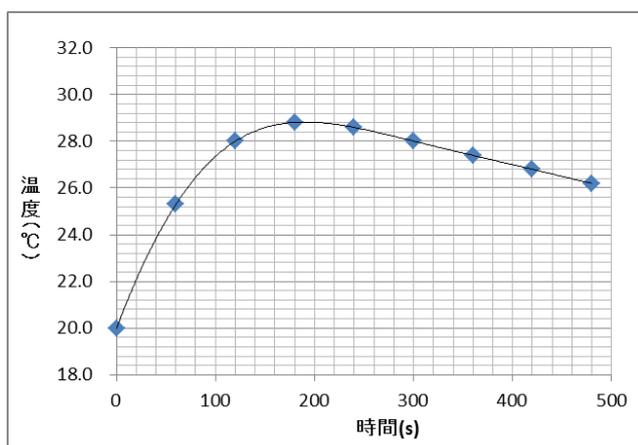
時間(s)	0	60	120	180	240	300	360	420	480
温度($^{\circ}\text{C}$)	20.0	25.3	28.0	28.8	28.6	28.0	27.4	26.8	26.2

〔実験2〕次に、この水溶液の温度が一定になった時点で、容器ごと断熱容器に入れ、同じ温度の 1.0mol/L の塩酸を 75mL 混合すると、混合水溶液の温度は 5.4°C 上昇した。

〔実験3〕一方、 18mol/L の濃硫酸 10mL を断熱容器内の水 100mL に静かに加えると、混合水溶液の温度は 25°C 上昇した。

〔実験4〕また、 18mol/L の濃硫酸

10mL を断熱容器内の 1.0mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 100mL に静かに加えた。



(1) 〔実験1〕について、水への水酸化ナトリウムの溶解による発熱量 Q [kJ] を有効数字2桁で求めよ。ただし、水の密度を $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ とする。

(2) 〔実験2〕について、この温度上昇値をもとに塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の中和熱を求める熱化学方程式を示せ。ただし、 1.0mol/L の塩酸の密度を $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ とし、外部からの熱の出入りおよび水酸化ナトリウムの溶解による体積の変化はないものとする。また、中和熱は有効数字2桁で示せ。

(3) 〔実験2〕および〔実験3〕の結果を利用して、〔実験4〕における発熱量 Q [kJ] を有効数字2桁で求めよ。ただし、 18mol/L の濃硫酸の密度を $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、水および水酸化ナトリウム水溶液の密度を $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ とし、外部からの熱の出入りはないものとする。

(2007 九州大)

第六問 (理論)

酸化還元滴定による COD 定量

河川や海水など環境水の有機汚染の指標として COD(化学的酸素消費量)が用いられている。COD とは試料水 1L 中に存在する有機物を、過マンガン酸カリウムのような強力な酸化剤によって一定の条件下で酸化し、その際、消費された酸化剤の量を、それに相当する酸素の質量 [mg] に換算したものである。河川水の COD を分析するため以下の操作を行った。

300mL ビーカーに河川水試料 100mL を入れ、6mol/L 硫酸水溶液を 10mL 加え、さらに、(A) $5.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 過マンガン酸カリウム水溶液を 10.00mL 加え、湯浴上で加温した。溶液が熱いうちに(B) $12.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ シュウ酸水溶液により滴定して、過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えたところを終点とした。終点にいたるまでに使用したシュウ酸水溶液の滴下量が 3.00mL であった。

(1) 下線(A),(B)で試薬を加える実験器具として、最も適しているものの名称をそれぞれ答えよ。

(2) 次の文章の空欄(a)~(f)にあてはまる数値を答えよ。ただし、(c)~(f)は有効数字 3 桁で示せ。O=16

硫酸酸性の条件では、1mol の過マンガン酸カリウムは(a)mol の電子を受け取り、これにより(b)mol のシュウ酸が酸化される。上記の実験では、滴下されたシュウ酸の物質量は(c)mol であることから、有機物の酸化で消費された過マンガン酸カリウムの物質量は(d)mol であり、これは酸化剤としての酸素原子(e)mol に相当する。したがって、今回行った実験により測定された河川中の COD は(f)mg/L となる。

(2007 近畿大)

第七問 (無機)

無機化合物の反応と推定

次の文を読み、以下の問いに答えよ。ただし、原子量は $C=12$, $O=16$, $Na=23$, $Al=27$, $Cl=35.5$, ファラデー定数は $F=9.65 \times 10^4 C \cdot mol^{-1}$ とする。

二酸化炭素は無色、無臭の気体で、(a)工業的には石灰石を強熱してつくられる。 (b)実験室では、石灰石に希塩酸を加えて発生される。 (c)二酸化炭素は、水酸化ナトリウム水溶液に吸収されて炭酸ナトリウムを生じる。 また、(d)二酸化炭素は石灰水に通すと沈殿が生じること によって検出される。 さらに、(e)この溶液に二酸化炭素を通じると、この沈殿は消失して透明な溶液になる。

(f)塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアと二酸化炭素を吹き込むと比較的溶解度の小さい炭酸水素ナトリウムが沈殿する。 これを集めて焼くと炭酸ナトリウムが得られる。これをアンモニアソーダ法あるいはソルベー法とよぶ。

(g)アルミニウムの単体は、鉍石のボーキサイトから得られる酸化アルミニウムを融解塩電解して製造される。 (h)アルミニウムの単体は強酸にも強塩基にも反応し、水素を発生して融解する。

- (1) 下線部(a)~(d)の反応を化学反応式で示せ。
- (2) 下線部(b)の反応で得られる二酸化炭素はどのような方法で捕集するのが適当か。下記の中から選べ。
(ア) 上方置換 (イ) 下方置換 (ウ) 水上置換
- (3) 炭酸ナトリウムを水に溶かした水溶液はどのような性質を示すか。下記の中から選べ。
(ア) アルカリ性 (イ) 中性 (ウ) 酸性
- (4) 下線部(e)の反応は次のように書ける。(ア) および (イ) に適当な化学式またはイオン式を示せ。
$$CaCO_3 + (ア) + CO_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2 (イ)$$
- (5) 下線部(f)の反応は次のように書ける。(ア) および (イ) に適当な化学式を記せ。
$$NaCl + NH_3 + CO_2 + (ア) \rightarrow NaHCO_3 + (イ)$$
- (6) アンモニアソーダ法により、塩化ナトリウム 100g から理論上何 g の炭酸ナトリウムが得られるか。
- (7) 下線部(g)の電気分解を電流 $2.0 \times 10^4 A$ で 20 時間行ったとすると何 g のアルミニウムが得られるか。ただし、加えた電気量はすべてアルミニウムの生成に使用されたとする。
- (8) 下線部(h)について、(ア) アルミニウムと塩酸の反応、(イ) アルミニウムと水酸化ナトリウム水溶液の反応をそれぞれ、化学反応式で示せ。

(2010 名城大)

第八問 (無機)

金属の反応

銀白色の金属板 A~C は、アルミニウム、鉄、亜鉛、銀、または白金のいずれかである。金属板 A~C を用いて次の実験①~④を行った。これについて、以下の問い(1)~(7)に答えよ。気体は理想気体と仮定し、計算値は四捨五入して有効数字 3 桁で示せ。ただし、ヒス用がある場合は次の値を用いよ。原子量 Al=27.0, Fe=55.8, Zn=65.4, Ag=108, Pt=195, $0^{\circ}\text{C}=273\text{K}$, 気体定数 $R=8.31\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

実験①：3 種の金属板をそれぞれ希塩酸に浸したところ、金属板 A と B から気体が発生した。それぞれの金属板を浸した溶液の一部をとり、ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ を含む水溶液と混合したところ、金属板 B を浸した溶液のみが濃青色の沈殿が生じた。

実験②：3 種の金属板をそれぞれ希硝酸に浸したところ、すべての金属板から気体が発生した。金属板 C から発生した気体を集め、酸素と混合したところ、褐色の気体である二酸化窒素が生じた。

実験③：3 種の金属板をそれぞれ濃硝酸に浸したところ、金属板 C からのみ気体が発生した。気体は二酸化窒素であった。

実験④：3 種の金属板をそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液に浸したところ、金属板 A からのみ気体が発生した。

- (1) 実験①で金属板 A および B から発生した気体は同じものであった。発生した気体を分子式で答えよ。
- (2) 実験②で金属板 C から発生した気体は何か。分子式で答えよ。
- (3) 1.35g の金属板 C が希硝酸にすべて溶解したとき、生じた気体の物質量はいくらか。
- (4) 実験③で生じた二酸化窒素を集め、注射器につめた。温度と一定に保ってピストンを急激に押して中の気体を圧縮し、その状態を保持した。この様子を注射器の横から観察した。このとき、気体の色はどのように変化するか。次の (ア) ~ (オ) の中から最も適切なものを選べ。
 - (ア) ピストンを押した瞬間濃くなり、その後、徐々に薄くなった。
 - (イ) ピストンを押した瞬間濃くなり、その後、変化は見られなかった。
 - (ウ) ピストンを押した瞬間濃くなり、その後、さらに濃くなった。
 - (エ) ピストンを押した瞬間薄くなり、その後、変化は見られなかった。
 - (オ) ピストンを押した瞬間薄くなり、その後、徐々に濃くなった。
- (5) 実験③で金属板 A と B から気体が発生しなかったのは、表面に緻密な酸化皮膜ができて、それ以上反応しなくなるためである。このような状態を何というか。

- (6) 金属板 A と C を希硫酸に浸して電池を構成し、図 1 のような装置を用いて粗銅を電解精錬したい。端子 (○で表している) 同士は、どのように接続すればよいか。実線で結び、図を完成させよ。
- (7) 図 2 のように、希硫酸の入ったビーカーに金属板 B と C を浸したところ、一方の金属板から気体が発生した。次に、スイッチを入れたところ、気体が発生していなかった金属板からも気体が発生した。金属板を希硫酸に浸してから取り出すまでの間に、両方の金属板で発生した気体をすべて集めたところ、 27°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ において 277mL であった。以下の(a)および(b)に答えよ。
- (a) スイッチを入れたとき、導線を通る電流は (ア)、(イ) のどちら向きか答えよ。
- (b) 実験後、金属板 B の質量はいくらになったか。ただし、希硫酸に浸す前の金属板 B の質量は 5.00g とする。

(2010 防衛大)

図 1

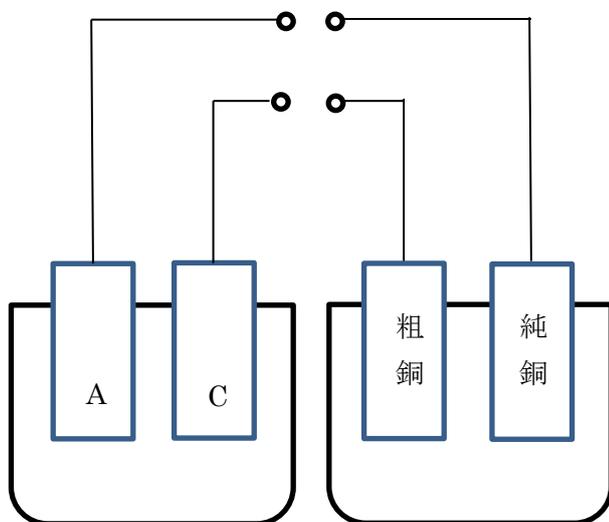
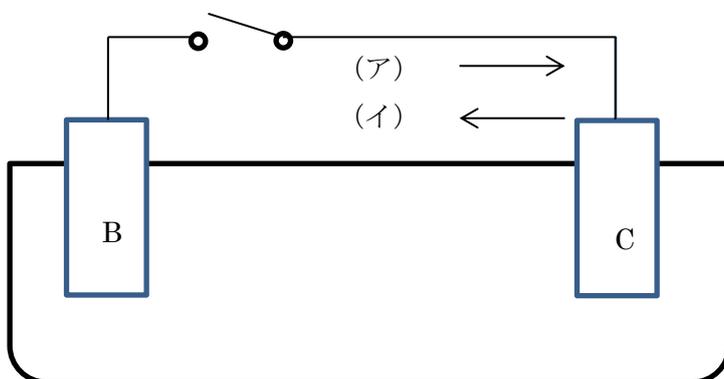


図 2



第九問 (有機)

$C_5H_{12}O$ の異性体

分子式 $C_5H_{12}O$ の化合物 A~H がある。

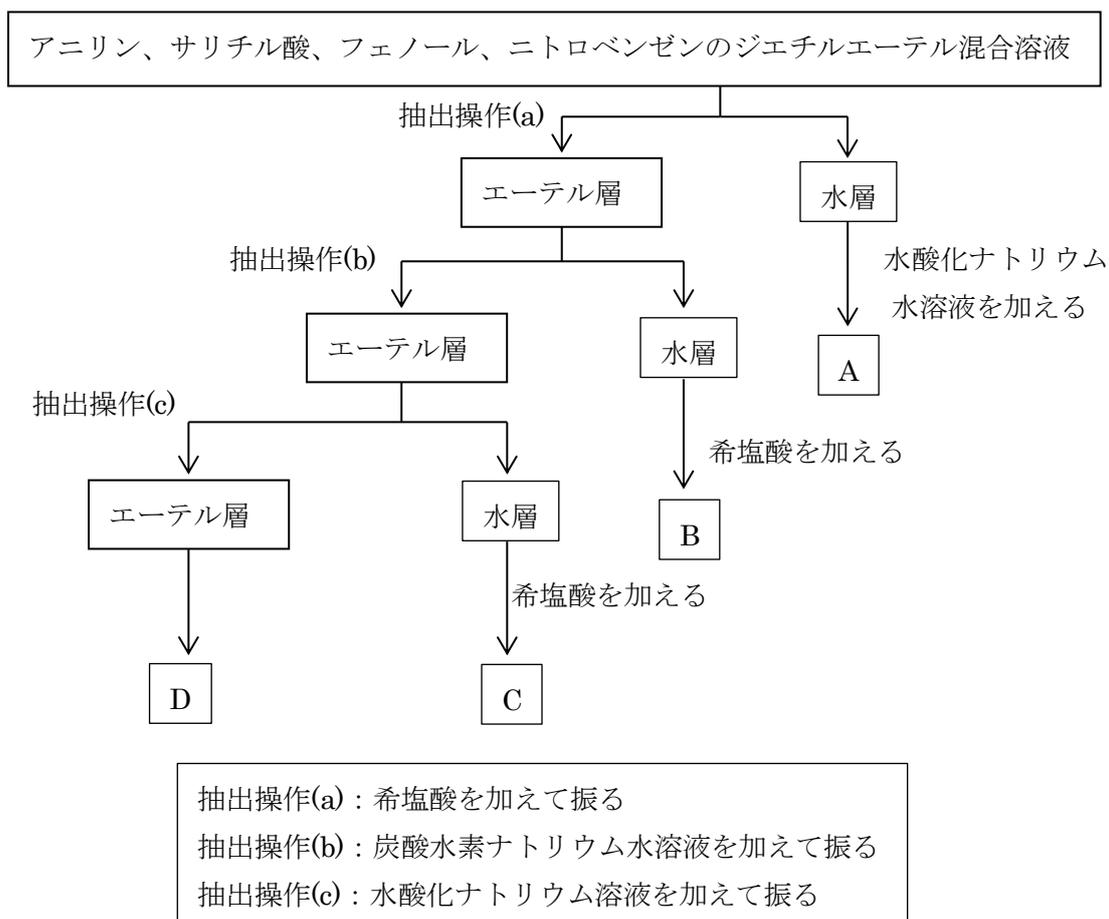
- (a) A~H はいずれも金属ナトリウムと反応して水素を発生する。
 - (b) A~H で不斉炭素原子を持つ化合物は E, G, H だけである。E, G, H をニクロム酸カリウムの硫酸酸性溶液でおだやかに酸化すると、中性の化合物 I, J, K がそれぞれ得られる。I と J は不斉炭素原子をもたないが、K は不斉炭素原子をもつ。
 - (c) A をニクロム酸カリウムの硫酸酸性溶液で酸化するとケトンが得られるが、B はこの条件で酸化されない。
 - (d) A と E をそれぞれ濃硫酸で脱水した生成物には、どちらもアルケン L が含まれる。この反応条件で D からアルケンは得られない。
 - (e) A と F をそれぞれ濃硫酸で脱水して得られるアルケンに水素を付加すると、同一の生成物 M が得られる。同様の操作で C と G から同一の生成物 N が得られる。
- (1) A~D および F の構造式を示せ。
- (2) I, J, K のうちで銀鏡反応を起こす化合物を選び、記号を記せ。
- (3) L には 2 種類の幾何異性体が存在する。その両者の構造式を相違が明確にわかるように記せ。

(2001 名古屋大)

第十問 (有機)

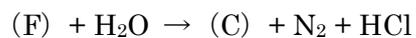
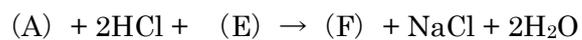
有機化合物の分離

フェノール、サリチル酸、アニリン、ニトロベンゼンが溶けているジエチルエーテル溶液がある。この溶液の中から、それぞれの成分を分液漏斗を用いて抽出分離するため、下図のような操作を行った。以下の問いに答えよ。



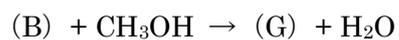
- (1) 抽出操作(a)~(c)で、ジエチルエーテル溶液は上層、下層のどちらか。
- (2) 抽出操作(a)~(c)において、それぞれ化合物 A~C は化学反応することでエーテル層から水層に移動する。それぞれの抽出操作において起こる化学反応を反応式で示せ。
- (3) 抽出操作(b)の段階で、化合物 C が水層に移動しない理由を記せ。
- (4) A~C の水層、D のエーテル層から、抽出分離した成分を適切な方法で回収した。それぞれの化合物名を記せ。
- (5) 混合溶液が、ジエチルエーテル溶液ではなく、エタノール溶液の場合、上記のような抽出分離操作は不可能である。その理由を記せ。

(6) 化合物 C は化合物 A から合成できる。次に示す反応式中の化合物 E の化学式と化合物 F の構造式を記して、化合物 A から化合物 C への反応式を完成させよ。



(7) 化合物 B とメタノールから、消炎鎮痛剤塗布薬として知られる化合物 G を合成することができる。次に示す反応式中の化合物 G の構造式およびこの反応に必要な化合物 H の化学式を記して、この反応式を完成させよ。

(H)



(2010 熊本大)