

解答に際して

I ~ **VI** の解答は、すべて解答用紙の所定の欄に記入しなさい。

I

問1～問6に答えなさい。【配点31】

問1 (1), (2)に答えなさい。

沸騰した水に、黄褐色の塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたところ、赤褐色の溶液になった。この赤褐色の溶液にレーザー光線を照射したところ、散乱によって光の通路が輝いて見えた。この現象は特に **ア** 現象と呼ばれている。

この溶液をセロハン膜の袋に入れて水中に浸すことによって H^+ や Cl^- を取り除き、赤褐色の化合物を精製することができた。この操作を **イ** という。

(1) 下線部の反応で生成した赤褐色の化合物は何か、化学式で答えなさい。

(2) 文章中の **ア** , **イ** に適切な語句を入れなさい。

問2 **ア** , **イ** に適切な語句を入れなさい。

固体の水酸化ナトリウムは空気中に放置すると、空気中の水分を吸収し溶ける。この現象を **ア** という。一方、炭酸ナトリウム十水和物の無色透明な結晶は、乾燥した空気中に放置すると水和水の一部を自然に失って、白色粉末状の炭酸ナトリウム一水和物となる。この現象を **イ** という。

問3 (1), (2) の水溶液の pH を求め, 小数第 1 位まで答えなさい. ただし, アンモニアの電離定数を 2.5×10^{-5} mol/L, 水酸化ナトリウムの電離度を 1.0, 水のイオン積を 1.0×10^{-14} (mol/L)² とし, 必要なら $\log_{10}2 = 0.30$, $\log_{10}3 = 0.48$ を用いなさい.

(1) pH 12.0 の水酸化ナトリウム水溶液 10.0 mL に純水を加えて全量を 50.0 mL とした水溶液

(2) 1.0×10^{-2} mol/L アンモニア水溶液

問4 硝酸の工業的製造法に関する次の文章を読み, (1) ~ (3) に答えなさい.

アンモニアに空気を混合し, 800°C で触媒の白金網に通じて ア を生成させる. ア を冷却後さらに酸素と反応させ, 生じた化合物を吸収塔で水に溶解して硝酸を得る.

(1) この硝酸の製造法は何と呼ばれているか, 答えなさい.

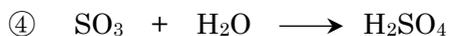
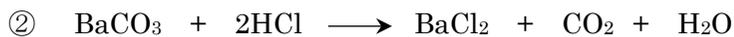
(2) ア に適切な化合物名を入れなさい.

(3) 下線部の硝酸が生じる反応を化学反応式で示しなさい.

問5 分子式 $C_4H_{10}O$ で表される化合物のうち、(1) ~ (3) に該当する構造異性体はいくつあるか、それぞれ答えなさい。

- (1) すべての構造異性体
- (2) 不斉炭素原子をもつ構造異性体
- (3) ヨードホルム反応を示す構造異性体

問6 次の①~⑤の反応のうち、酸化還元反応でないものをすべて選び、番号で答えなさい。



II

次の文章を読み、問に答えなさい。【配点 15】

元素記号に大文字の C が含まれる周期表第 2 周期～第 4 周期に属する 4 つの元素がある。1 つは遷移元素で、他は典型元素である。

これらの元素の単体のうち、3 つは常温で固体である。その 3 つの元素のうち①1 つは複数の単体（同素体）が存在し、いずれも常温で水には溶解しない。別の固体の単体は赤色で光沢があり、安定で水には溶けないが、②熱した濃硫酸には気体を発生しながら溶解する。残り 1 つの固体の単体は、③常温で気体を発生しながら水に溶解する。この液に、他の 3 つの元素のうち 1 つの元素と酸素からなる気体を通じると、液が白濁し、④さらに通じると懸濁物が溶解する。

一方、固体でない単体は常温で水にわずかに溶け、⑤水と反応して 2 種類の化合物を生じる。

問 1 下線部①の同素体のうち、無色透明の結晶である単体の名称を答えなさい。

問 2 下線部②の熱した濃硫酸に溶解する反応を化学反応式で示しなさい。

問 3 下線部③の水に溶解する反応を化学反応式で示しなさい。

問 4 下線部④の懸濁物が溶解する反応を化学反応式で示しなさい。

問 5 下線部⑤の反応で生じる化合物 2 種類を化学式で示しなさい。

III

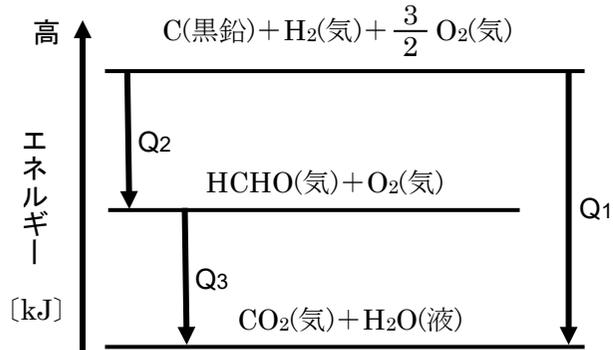
問に答えなさい。ただし、必要なら下表に示した反応熱，昇華熱および結合エネルギーを用いなさい。【配点 9】

	反応熱および昇華熱 [kJ/mol] (25°C, 1.013×10 ⁵ Pa)
HCHO(気)の燃焼熱	561
H ₂ O(液)の生成熱	286
CO ₂ (気)の生成熱	394
C(黒鉛)の昇華熱*	712

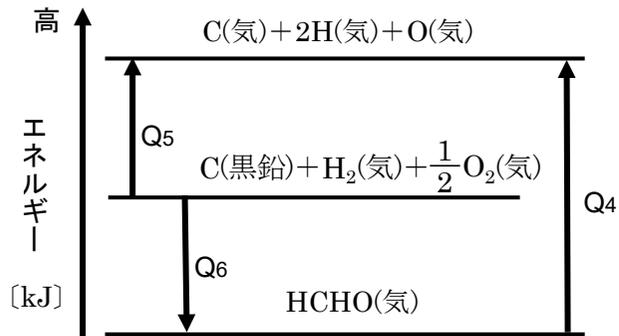
*黒鉛が昇華し気体の炭素になるときに吸収する熱量

	結合エネルギー [kJ/mol] (25°C, 1.013×10 ⁵ Pa)
H-H	436
O=O	490
H-C (HCHO)	415

<図 1>



<図 2>



問 1 図 1 および図 2 中の Q_1 , Q_5 , Q_6 の値 [kJ] を求め、整数で答えなさい。

問 2 $HCHO(\text{気})$ 中の $C=O$ の結合エネルギー [kJ/mol] を求め、整数で答えなさい。

IV

次の文章を読み、問に答えなさい。ただし、気体はすべて理想気体とし、気体定数を $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。また、300 K、400 K における飽和水蒸気圧をそれぞれ $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、 $2.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。なお、液体の体積は無視できるものとする。【配点 11】

標準状態 (273 K, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) で、体積比 2 : 1 の水素と酸素の混合気体を、容積が変化しない 6.72 L の耐熱性密閉容器に充填した。容器内の混合気体に着火し、すべての水素と酸素を過不足なく反応させた後、容器内の温度を一定に保って容器内の圧力を測定した。

問 1 密閉容器に充填した水素の物質質量 [mol] を求め、有効数字 2 桁で答えなさい。ただし、標準状態における気体 1 mol の体積を 22.4 L とする。

問 2 下線部について、温度を 300 K としたとき容器の内壁には水滴が付着していた。容器内の圧力 [Pa] および付着していた水滴の物質質量 [mol] を求め、それぞれ有効数字 2 桁で答えなさい。

問 3 下線部について、温度を 400 K としたときの容器内の圧力 [Pa] を求め、有効数字 2 桁で答えなさい。

問題は次のページに続く

V

次の文章を読み、問に答えなさい。ただし、 PbS 、 MnS の溶解度積をそれぞれ、 $1.0 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$ 、 $1.0 \times 10^{-16} (\text{mol/L})^2$ とする。また、 pH を調整したときおよび硫化水素を通じたときの水溶液の体積変化は無視できるものとする。【配点 16】

硫化水素は水溶液中で次のように二段階で電離する。



(1) 式と(2) 式をまとめると、(3)式となる。



ここで、硫化水素の第一段階および第二段階の電離定数 K_1 、 K_2 は、以下の式で表される。

$$K_1 = \boxed{1} \quad \cdots(4)$$

$$K_2 = \boxed{2} \quad \cdots(5)$$

また、(3) 式の平衡定数 K は、以下の式で表される。

$$K = \boxed{3} \quad \cdots(6)$$

したがって、硫化物イオンのモル濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は、(7) 式で表すことができる。

$$[\text{S}^{2-}] = \boxed{4} \quad \cdots(7)$$

(7) 式から明らかなように、硫化物イオンの濃度は水溶液中の水素イオン濃度によって変化する。そのため、硫化水素を用いる沈殿反応においては、 pH が重要な意味をもつ。

問 1 ~ に入る適切な式をそれぞれのモル濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{HS}^-]$, $[\text{S}^{2-}]$ のうち必要なものを用いて示しなさい。

問 2 に入る適切な式を K_1 , K_2 , $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{S}]$ を用いて示しなさい。

問 3 1.0×10^{-1} mol/L の硫化水素水溶液の pH を 2.0 に調整したときの S^{2-} のモル濃度 [mol/L] を求め、有効数字 2 桁で答えなさい。ただし、電離定数は、 $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L, $K_2 = 1.0 \times 10^{-14}$ mol/L とする。

問 4 Pb^{2+} と Mn^{2+} の濃度がいずれも 1.0×10^{-2} mol/L の pH 2.0 の水溶液に、硫化水素を 1.0×10^{-1} mol/L となるまで通じたとき、どちらのイオンの硫化物が沈殿しているか。その沈殿の化学式を答えなさい。

問 5 問 4 で沈殿が生じた後の、溶液中の Pb^{2+} と Mn^{2+} のそれぞれのモル濃度 [mol/L] を求め、有効数字 2 桁で答えなさい。電離定数は問 3 の値を用いなさい。

VI

次の文章を読み、問に答えなさい。ただし、構造式は例にならって書きなさい。【配点 18】

化合物 **X** は分子式 $C_9H_{11}NO_2$ で示され、局所麻酔薬として用いられている。トルエンを出発原料として以下の**実験 1～3**を行い、**X** を合成した。

なお、トルエンのような一置換ベンゼンにさらに置換反応を行う場合、すでに結合している置換基により 2 つ目以降の置換基の入りやすい位置が決まる。トルエンの場合は *o*-位と *p*-位が置換されやすい。

実験 1 トルエンに濃硫酸と濃硝酸の混合物を加えて加熱したところ、ベンゼンの二置換体 **A**, **B**, 三置換体 **C**, **D**, 四置換体 **E** の 5 種類が得られた。二置換体 **B** はベンゼンの水素原子が置換されている位置がサリチル酸と同じであり、四置換体 **E** は爆薬として用いられる化合物であることが分かった。

実験 2 (ア) **A** に過マンガン酸カリウム水溶液を加え反応させた後、酸性にすると化合物 **F** が得られた。

実験 3 (イ) **F** にスズと濃塩酸を加えて、よく攪拌しながら加温すると、化合物 **G** が得られた。

さらに、(ウ) **G** にエタノールと濃硫酸を加え加熱し、室温に戻した後、溶液を塩基性になると目的物である局所麻酔薬 **X** が得られた。

問1 実験1で得られたベンゼンの二置換体 **B**、三置換体 **C**、四置換体 **E** の構造式を書きなさい。ただし、今回の実験からは **C**、**D** は区別できないので、該当する化合物のうち **C** としてどちらを答えても良い。

問2 実験2の下線部(ア)、実験3の下線部(イ)、(ウ)の反応の種類を次の①～⑤の中からそれぞれ1つ選び、番号で答えなさい。

- ① 重合反応 ② 付加反応 ③ 還元反応
④ 酸化反応 ⑤ 縮合反応

問3 局所麻酔薬 **X** の構造式を書きなさい。

(例)

