

化 学 (後期)

[注意] 問題を解く際に、必要ならば次の値を用いなさい。

原子量 $H = 1.0$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $S = 32.1$,

$Cl = 35.5$, $Fe = 55.9$

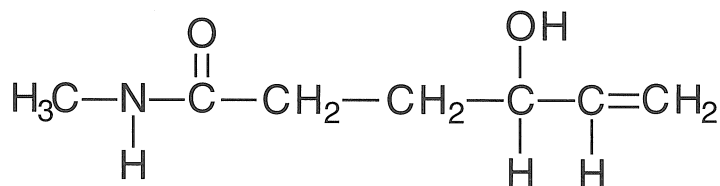
気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

$\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$, $\sqrt{11} = 3.32$,

$\sqrt{13} = 3.61$

$\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$

また、有機化合物を構造式で解答する場合には、次の例を参考にしなさい。



I 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

炭化水素 A の構造などを調べるために、炭化水素 A の燃焼実験を行った。

図 1 のような実験装置を用意した。この装置のピストン(黒)は、スムーズに移動するように作られている。

まず、何も入っていない実験装置に、コック(図 1 の $\leftarrow$)から炭化水素 A を 1.68 g 注入した。このときの容器内の状態は、温度 27°C 、圧力 $1.35 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、そして体積 0.554 L であった。

さらに、コックから実験装置に 6.40 g の酸素を注入した後、装置内で炭化水素 A を燃焼した。燃焼反応の終了直後、容器内には液体や固体の物質はなかった(図 2)。

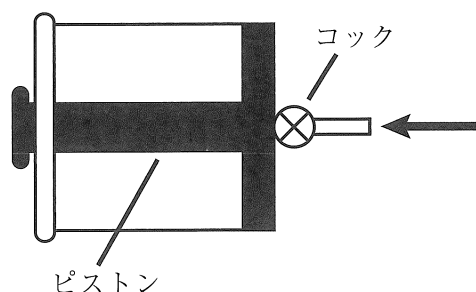


図1 実験装置(気体注入前)

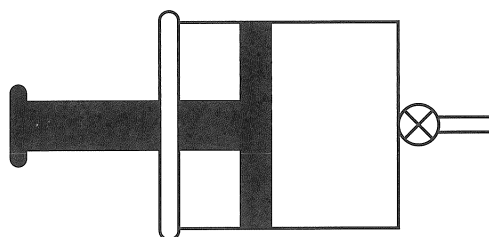


図2 実験装置(燃焼反応終了時)

次に、燃焼後に実験装置内にある成分を分析するために、図2のコックに三方コック、吸収管X(塩化カルシウムが詰まっている)、続いて吸収管Y(ソーダ石灰が詰まっている)を図3のように接続した。三方コックを操作し、実験装置と吸収管Xのみが通じる様にした後、コックを開き、実験装置の容積がなくなるまでピストンを押した。容器内の気体を全て押し出した後、コックを閉じた。

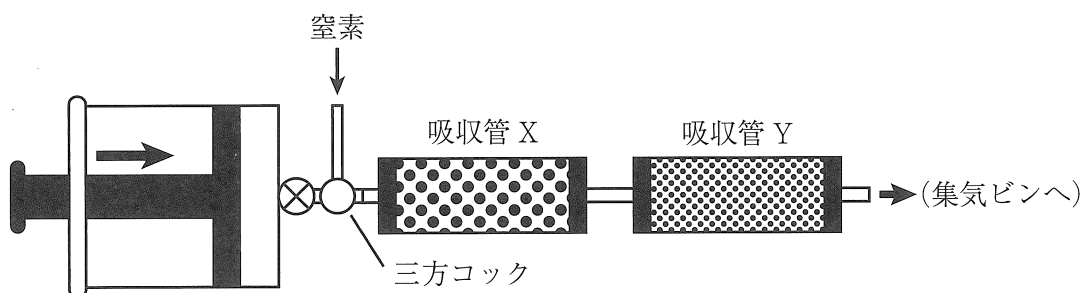


図3 三方コック、吸収管Xおよび吸収管Yを接続した実験装置

この時点では、各吸収管にとどまっている物質があると考えられたので、三方コックを窒素注入口(→)と吸収管Xのみが通じる様にした後、吸収管Xの容積および吸収管Yの容積の和の2倍量の窒素を注入口から通じたところ、燃焼反応で生じた物質はすべて吸収管X、Yを通過した。通過した気体を集気ビンに集めて成分の分析を行った。^①

取り外した吸収管Xの質量は2.16 g、吸収管Yの質量は5.28 g、それぞれ増加し^②ていた。

これらの実験において、起こりうる化学反応は全て完全に進行し、実験装置から排出した各物質はすべて気体状態で移動したものとする。また、実験装置は実験を進めるための十分な大きさを持ち、実験装置をつなぐ配管などの容積は無視できるものとする。

問 1 炭化水素 A の分子量を小数第一位まで求め、解答欄に答えなさい。

問 2 炭化水素 A の組成式を解答欄に答えなさい。

問 3 炭化水素 A として何種類の異性体が考えられるか。解答欄に数字で答えなさい。

問 4 炭化水素 A の考えうる異性体のうち、すべての炭素原子が直鎖状に結合し、かつすべての炭素原子が同一平面上に存在するものをすべて解答欄に構造式で答えなさい。

問 5 下線部①について、検出された気体(窒素をのぞく)の性質として適切なものを以下の選択肢からすべて選び、解答欄に記号で答えなさい。

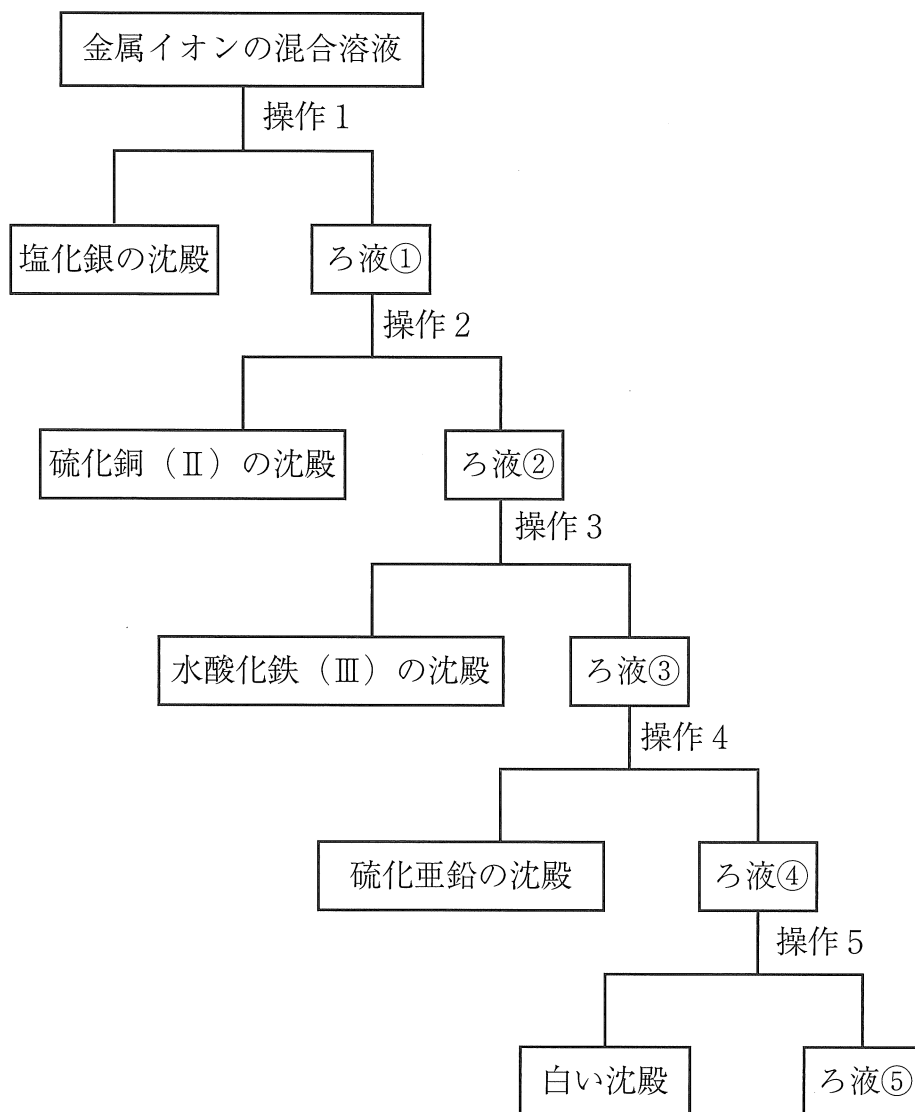
■ 選択肢 ■

- ア. 不燃性 イ. 可燃性 ウ. 助燃性 エ. 刺激臭 オ. 腐卵臭
カ. 無臭 キ. 石灰水を白濁させる ク. 臭素水を脱色する
ケ. 無声放電により特異臭の気体になる

問 6 下線部②について、吸収管 Y の質量の増加に寄与したすべての化学反応を化学反応式で表し、解答欄に答えなさい。

Ⅱ 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

あなたは高等学校の化学の教員である。今回、金属イオンの系統分離の実験をした。生徒が分析で使用する金属イオンの混合溶液と必要な試薬をあらかじめ調製し、実験当日は、下図の流れで分析を進めた。



操作 1 : 2 mL の金属イオンの混合溶液(銀イオン, 銅(Ⅱ)イオン, 鉄(Ⅲ)イオン, 亜鉛イオン, カルシウムイオンがいずれも 0.1 mol/L の濃度で溶解している)を試験管に取り, 3 mL の希塩酸^(a)を加え, 生じた塩化銀の沈殿をろ過により取り除き, ろ液①を得た。

操作 2 : 換気に注意し, 硫化水素の気体をろ液①に吹き込んだ^(b)。生じた硫化銅(Ⅱ)の沈殿をろ過により取り除き, ろ液②を得た。

操作 3 : 煮沸後室温に戻したろ液②に, 酸を加えたのち^(c), 十分にアンモニア水を加えた。生じた水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿をろ過により取り除き, ろ液③を得た。

操作 4 : 換気に注意し, 硫化水素の気体をろ液③に吹き込んだ^(d)。生じた硫化亜鉛の沈殿をろ過により取り除き, ろ液④を得た。

操作 5 : ろ液④に, 二酸化炭素の気体を吹き込んだ。いずれの生徒の試験管も白く濁った。その濁りをろ過により取り除き, そのろ紙を乾燥して白い粉末を得た。しかし, 一部の生徒の試験管では, 白い濁りがやがて消え, 無色透明^(e)となり, 粉末を得ることができなかった。

操作 6 : 操作 5 で得た沈殿と操作 4 で得た沈殿をそれぞれ乾燥したが, どちらがどちらの沈殿なのかわからなくなった。これらの判別をするために, それぞれの沈殿から得た粉末の一部を希塩酸に溶解し, 白金線につけてガスバーナーの(A)炎に入れ, (B)反応の結果で同定を行った。

問 1 下線部(a)について, 実験に必要な希塩酸として 0.500 mol/L の塩酸を 200 mL 調製した。市販の塩酸を何 mL 量り取り, 希釈したか。解答欄に有効数字 3 桁で答えなさい。なお, 市販の塩酸の濃度は, 質量パーセント濃度で 35.0 %, 密度は 1.20 g/cm³であった。

問 2 下線部(b)において, 硫化水素は硫化鉄(Ⅱ)に硫酸を加えて発生させた。ろ液①に溶けている銅(Ⅱ)イオンをすべて硫化銅(Ⅱ)の沈殿とするためには, 少なくとも何 g の硫化鉄(Ⅱ)が必要であったか。有効数字 3 桁で解答欄に答えなさい。

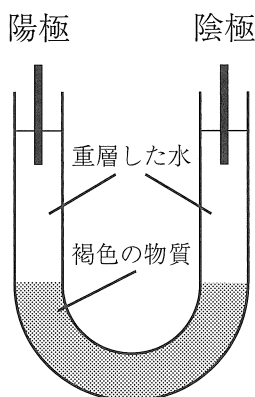
問 3 下線部⑥，操作 4 の下線部④では，いずれも硫化水素の気体をろ液①とろ液③に吹き込むが，このとき，それぞれのろ液の性質の組み合わせとして最も適切なものを下の表から選び，解答欄にア～オの記号で答えなさい。

	ろ液①の性質	ろ液③の性質
ア	酸性	酸性
イ	酸性	塩基性
ウ	塩基性	酸性
エ	塩基性	塩基性
オ	中性	中性

問 4 下線部③で加えた酸として最も適切なものを下から選び，解答欄に記号で答えなさい。

ア．塩酸 イ．硫酸 ウ．硝酸 エ．酢酸 オ．炭酸

問 5 操作 3 により生じた水酸化鉄(Ⅲ)の沈殿を塩酸に溶解した。この溶液を沸騰水中に加えて十分に煮沸すると褐色の物質となった。これを図のような U 字管にいれ、両側より静かに水を重層し、電極を水に差し込んだ。この U 字管の電極に、直流電源をつないで電流を流したとき、褐色の物質はどのようになったか。下の選択肢から該当するものをすべて選び解答欄(i)に記号で答えなさい。また、このような現象を何というか解答欄(ii)に最も適切な語句を答えなさい。



■ 選択肢 ■

- ア. 陽極側に移動した。
- イ. 陰極側に移動した。
- ウ. 陽極側への移動と陰極側への移動を周期的に繰り返した。
- エ. 移動は観察されなかった。
- オ. 褐色物質が無色になった。
- カ. 褐色物質が白色になった。
- キ. 褐色物質の色に変化がなかった。

問 6 下線部㊦について、このような現象は、指示した時間よりも長く二酸化炭素の気体の吹き込みを続けていた生徒の試験管で見られた。下線部㊦の現象を化学反応式で表し、解答欄に答えなさい。

問 7 操作 6 の文中の(A)、(B)に入る最も適切な語句を解答欄に答えなさい。

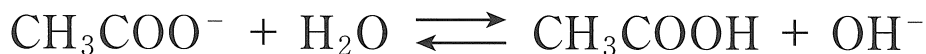
Ⅲ 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

弱酸である酢酸は、水溶液中で以下のように一部の分子が電離して平衡状態になる。



ここで、酢酸水溶液の濃度を c mol/L、電離度を α とすると、平衡状態における水溶液の水素イオン濃度は(ア)mol/L と表される。また、電離度が1よりも十分に小さいと仮定すると、電離定数 K_a は(イ)mol/L と近似できる。

また、酢酸と水酸化ナトリウムからなる塩である酢酸ナトリウムの水溶液では、電離して生じた酢酸イオンの一部は水と反応し、次のような電離平衡の状態にある。



この電離平衡における平衡定数を、塩の加水分解定数 K_h といい、次の式のように定義できる。

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

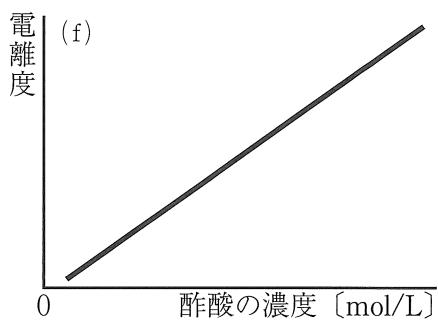
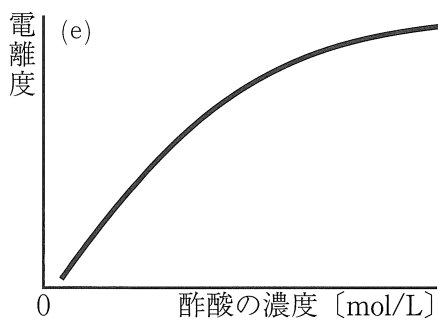
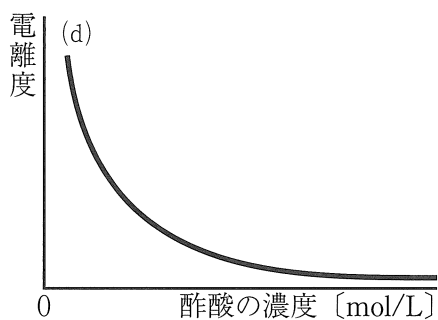
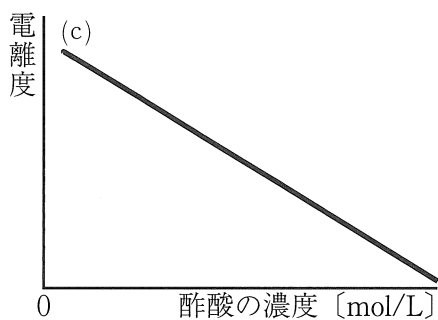
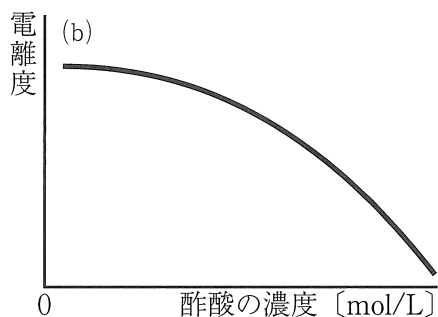
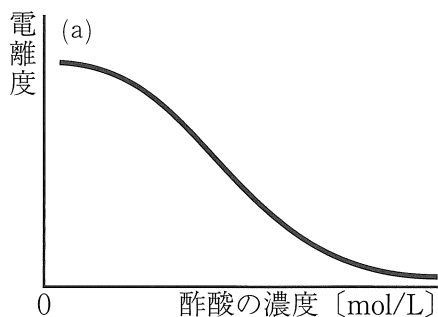
この K_h は、 K_a および K_w (水のイオン積)を用いて、

$$K_h = (\quad \text{ウ} \quad)$$

と表すことができる。

問 1 文章中の(ア)と(イ)には c および α を用いて、また(ウ)には K_a および K_w を用いて、それぞれの() 内に入る最も適した式を解答欄に答えなさい。

問 2 酢酸水溶液における酢酸の電離度は、酢酸の濃度により変化する。以下の
(a)~(f)のグラフから、酢酸の濃度と電離度の関係を表すグラフとして最も適切な
なものを選び、解答欄に記号で答えなさい。



酢酸水溶液について、以下の滴定実験を行い、各値を求めた。

【滴定実験】

コニカルビーカーに入れた 0.200 mol/L の酢酸水溶液 10.00 mL に、指示薬(pH 指示薬)を加え、ビュレットから 0.200 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下した。

なお、実験中に温度の変化はなく、この温度における酢酸の電離定数 K_a は 2.10×10^{-5} mol/L、水のイオン積 K_w は 1.00×10^{-14} (mol/L)² とし、指示薬の添加による体積の変化や中和反応への影響はないものとする。

問 3 この酢酸水溶液の滴定実験において、次の選択肢のうち誤っている操作をすべて選び、解答欄に記号で答えなさい。

- ア. ビュレットを少量の 0.200 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で洗った後、滴定に用いた。
- イ. コニカルビーカーを少量の 0.200 mol/L 酢酸水溶液で洗った後、0.200 mol/L 酢酸水溶液を 10.00 mL 加えた。
- ウ. ホールピペットを少量の 0.200 mol/L 酢酸水溶液で洗った後、酢酸水溶液を 10.00 mL 量り取った。
- エ. ビュレットの目盛りの値を最小目盛の 10 分の 1 の桁まで読み取った。
- オ. 滴定の指示薬としてメチルオレンジ水溶液を用いた。

問 4 この滴定実験において、水酸化ナトリウム水溶液を 2.00 mL 滴下したとき、溶液中の水素イオン濃度は何 mol/L か。有効数字 3 桁で解答欄に答えなさい。

なお、水酸化ナトリウムの電離度は 1 とみなし、酢酸の電離度は 1 と比べて十分に小さい値であるとみなして計算しなさい。

問 5 この滴定実験において、滴定の終点(中和点)での pH はいくらか。小数点以下 1 桁で解答欄に答えなさい。ただし、このとき加水分解される酢酸イオンの濃度は、中和反応により生じた酢酸イオンの濃度に比べて十分に低いものとする。

問 6 この滴定実験において、滴定の終点での水溶液に 0.02 mol/L の塩酸を 10 mL 加えたところ、酢酸のにおいが強く感じられた。このときの水溶液中で進んだ反応(現象)を何というか。5 字以内で解答欄に答えなさい。

IV 以下の文章を読み、問いに答えなさい。

問 1 次の(1)～(4)の分子式で表される鎖式有機化合物がある。これらの分子に含まれる可能性のある官能基および構造上の特徴を下記の語群からすべて選び、解答欄に記号で答えなさい。ただし、同じ官能基や構造上の特徴を何度選んでもよい。

(1) CH_2O_2 (2) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (3) C_3H_6 (4) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

■ 語 群 ■

ア. 炭素間の二重結合	イ. 炭素間の三重結合	ウ. ヒドロキシ基
エ. カルボキシ基	オ. エステル結合	カ. エーテル結合

問 2 同じ炭素数からなる 1 価の直鎖飽和アルコール W と 1 価の直鎖飽和カルボン酸 X を混合し、そこに少量の濃硫酸を加えて加熱したところ、化合物 Y が得られた。カルボン酸 X の分子量 M_X と生成した Y の分子量 M_Y の比は、 $M_X : M_Y = 1.00 : 1.84$ であった。Y の示性式を解答欄に答えなさい。また、示性式中の炭化水素基は C_nH_m- のようにまとめて記述しなさい。

問 3 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で表される有機化合物 Z について、(1)と(2)の問いにそれぞれ答えなさい。

(1) Z に濃硫酸を加え加熱すると分子内で脱水反応が起こった。また、Z に二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液を加えて加熱するとケトンが生じた。Z の構造式を解答欄に答えなさい。

(2) Z はヨードホルム反応を示した。(1)で答えた Z の構造式に、ヨードホルム反応を示す原因となる構造を実線で囲みなさい。