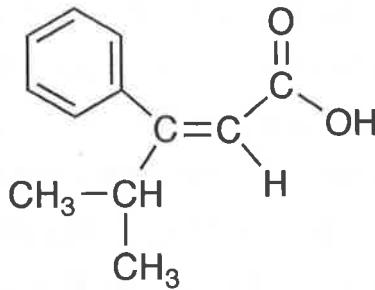


化 学

「解答上の注意」

各問の解答は、解答用紙の指定されたところに記入せよ。必要ならば原子量には、
H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, S = 32, Cl = 35, Ni = 59, Cu = 64, I = 127
を用いよ。

構造式は、下記の例にならって記せ。



例

第 1 問

アルミニウム Al は典型元素の 1 つで、3 個の価電子をもつ。アルミニウムの同位体は複数存在するが、①天然に最も多く存在する同位体の質量数は 27 である。アルミニウムは自然界で単体として存在せず、原料鉱石のボーキサイトを精製して得られる酸化アルミニウム（アルミナ）を、約 1000℃で融解させた氷晶石 Na_3AlF_6 に加え、融解塩電解して製造される。炭素を電極としたとき、陰極にアルミニウムが生成し、陽極では炭素電極が消費されて可燃性の（ア）と不燃性の（イ）が生成する。単体のアルミニウムは酸化されやすく、ほかの物質を還元する性質が強いため、②アルミニウムを利用して赤褐色の鉄の酸化物である（ウ）を還元できる。また、アルミニウムイオンを含む水溶液に少量の水酸化ナトリウムを加えると、白色の沈殿が生成する。③この沈殿を含む水溶液に水酸化ナトリウムをさらに加えると、沈殿は溶解する。

鉄 Fe は遷移元素の 1 つであり、④単体の鉄は（ア）を用いて高温で（ウ）を還元することでも得られる。鉄には酸化数 +2 と +3 の化合物が存在する。そのため、鉄イオンを含む水溶液に種々の試薬を加えると、酸化数に応じて沈殿を生じたり呈色したりするなど、特有の反応が起こる。例えば、水酸化ナトリウムを加えたとき、鉄(II)イオンを含む水溶液では緑白色の沈殿（エ）が生じ、鉄(III)イオンを含む水溶液では赤褐色の沈殿（オ）が生じる。この赤褐色の沈殿（オ）は加熱によって（ウ）へ変化する。（オ）は塩化鉄(III)水溶液を沸騰水に加えることでも得られる。このとき、水溶液は赤褐色のコロイド溶液となる。このコロイド溶液に水を加えて U 字管に入れ、直流電圧をかけると、赤褐色のコロイド粒子が陰極側へ移動する。この現象を（カ）という。⑤このコロイド溶液に少量の電解質を加えると、コロイド粒子が集まり沈殿する。

問 1 （ア）～（オ）にあてはまる適切な化学式を記せ。（カ）にあてはまる適切な語句を記せ。

問 2 下線部①のアルミニウム原子から生じる安定な単原子イオンについて、次の記述のうち正しくないものをすべて選び、記号で記せ。

- あ 陽子数は 13 である。
- い 総電子数は 13 である。
- う 中性子数は 14 である。
- え 質量数は 24 である。
- お 3 価の陽イオンである。

問 3 下線部②～④の反応を化学反応式で記せ。

問 4 下線部⑤について、次の電解質の水溶液のうち、最も低いモル濃度でこのコロイドを沈殿させるものを 1 つ選び、記号で記せ。

- あ ヘキサシアニド鉄 (II) 酸カリウム
- い 塩化カルシウム
- う 硝酸ナトリウム
- え 硫酸ナトリウム

問 5 次の記述のうち、典型元素にあてはまらず、遷移元素だけにあてはまるものをすべて選び、記号で記せ。

- あ 周期表の同族元素はその化学的性質が似ている。
- い 周期表の同一周期では族番号が小さいほど金属性が強い。
- う イオンや化合物は無色である。
- え 複数の異なる酸化数をとる元素が多い。
- お 周期表の同一周期では族番号が大きいほど最外殻電子が多い。
- か すべて金属元素である。
- き 周期表上、横に並んだ元素どうしの性質が似ている。

第2問

問1

中和滴定の実験1～3を行った。

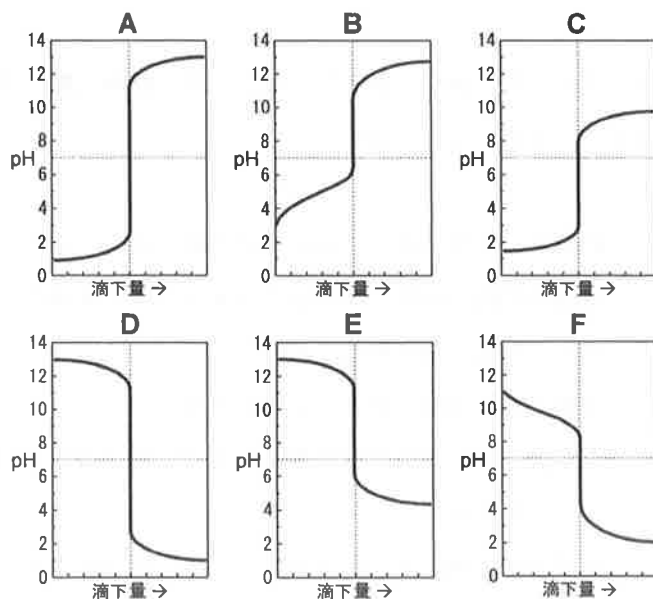
実験1 0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を、0.10 mol/Lの塩酸で中和滴定した。

実験2 0.10 mol/Lの酢酸水溶液を、0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。

実験3 0.10 mol/Lのアンモニア水を、0.10 mol/Lの塩酸で中和滴定した。

(1) 0.10 mol/Lの塩酸は、質量パーセント濃度が36%の濃塩酸(密度1.2 g/cm³)を用いてつくられた。この濃塩酸のモル濃度を求め、有効数字2桁で記せ。また、0.10 mol/Lの塩酸を500 mLつくるのに必要な濃塩酸の体積を求め、有効数字2桁で記せ。

(2) 実験1～3の結果として得られる滴定曲線について、適切なものを次のA～Fより選び、それぞれ記号で記せ。



(3) 実験 1～3 のそれぞれで用いる指示薬について、適切な記述を次のあ～えより選び、記号で記せ。

- あ メチルオレンジは使用できるが、フェノールフタレインは適さない。
- い メチルオレンジは適さないが、フェノールフタレインは使用できる。
- う メチルオレンジとフェノールフタレインのどちらも使用できる。
- え メチルオレンジとフェノールフタレインのどちらも適さない。

問 2

Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} を含む混合水溶液がある。この水溶液に含まれる陽イオンの系統分析を行った。まず、この水溶液に希塩酸を加えたところ、①白色沈殿が生じた。そこで、この沈殿物をろ過により分離した。

次に、分離後のろ液に硫化水素 H_2S を通じたところ、黒色沈殿が生じた。ここで、この沈殿物をろ過により分離した。 H_2S は 2 価の弱酸であり、水溶液中では②二段階で電離する。一段目の電離定数 K_1 は 9.5×10^{-8} mol/L、二段目の電離定数 K_2 は 1.3×10^{-14} mol/L である。また、一段目と二段目を合わせた反応の電離定数 K は、 $K = (\text{A}) (\text{mol/L})^2$ と求まる。

水溶液中で沈殿が生じるためには、沈殿を構成するイオンの水溶液中のモル濃度の積が沈殿の溶解度積よりも大きな値でなければならない。陽イオンを含む水溶液に H_2S を通じると H_2S の濃度は 0.10 mol/L になる。ここで、陽イオンを含む水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ が 1.0 mol/L であれば、硫化物イオン濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は (B) mol/L と求まる。銅 (II) イオン Cu^{2+} と亜鉛イオン Zn^{2+} の濃度がそれぞれ 0.10 mol/L であれば、モル濃度の積 $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = (\text{C}) (\text{mol/L})^2$ と求まる。硫化銅 (II) CuS の溶解度積は $6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$ であるため、 CuS の沈殿は③(生じる・生じない)。また、硫化亜鉛 ZnS の溶解度積は $2.2 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$ であるため、 ZnS の沈殿は④(生じる・生じない)。

(1) 下線部①の白色沈殿には 2 種類の沈殿が含まれている。含まれる沈殿の化学式を 2 つとも記せ。

(2) 下線部②の二段階の電離反応を，一段目と二段目に分けて記せ。

(3) (A) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で記せ。

(4) (B) と (C) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で記せ。

(5) 下線部③と④の括弧内の語句から，適切なものを選んで記せ。

第3問

問1

濃度 1%の過酸化水素水に希硫酸を加えて、 $\text{pH} = 2$ に調整した (溶液 **A**)。この溶液 **A** を 5 mL ずつ 4 本の試験管にとり、次の実験 1～4 を行った。

実験 1 溶液 **A** の入った試験管に、1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を数滴加えて混合すると、溶液はただちに赤褐色になった。その後、この溶液を静置すると、黒紫色の沈殿 **B** が生じた。

実験 2 溶液 **A** の入った試験管に、1 mol/L のヨウ化カリウム水溶液を 4 mL 加えて混合すると、溶液は濃赤褐色になった。その後、この溶液を静置しても、沈殿 **B** は生じなかった。

実験 3 溶液 **A** の入った試験管に、0.3 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を数滴加えて混合すると、①気体を発生しながら反応し、過マンガン酸イオンの赤紫色が消えてほぼ無色の溶液となった。

実験 4 溶液 **A** の入った試験管に、0.3 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を 1.5 mL 加えて混合すると、沈殿 **C** が生じた。このとき、混合液は中性 ($\text{pH} = 7$) であった。

(1) **実験 1** で起こる酸化反応と還元反応を、電子 e^- を用いたイオン反応式でそれぞれ記せ。

(2) **実験 2** で沈殿 **B** が生じなかったのは、イオン **D** が生成したからである。このイオン **D** の化学式を記せ。

- (3) 実験3の下線部①の反応式は次のように表せる。(ア)~(エ)に適切な化学式を記せ。



- (4) 実験4の沈殿Cの化学式を記せ。

問2

電極に銅板とニッケル板を用いて、次に示す電池Aと電池Bを作製した。

電池A：銅板とニッケル板を希硫酸に浸したもの。

電池B：銅板を硫酸銅(II)水溶液に浸し、ニッケル板を硫酸ニッケル水溶液に浸し、二つの水溶液を素焼きの板で仕切ったもの。

- (1) 電池Aの正極と負極で起こる反応を、電子 e^- を用いたイオン反応式でそれぞれ記せ。
- (2) 通電後、電池Bの負極は0.33 g減少していた。ここで流れた電気量を求めよ。ファラデー定数を $9.7 \times 10^4 \text{ C/mol}$ として、計算結果は有効数字2桁で記せ。
- (3) 電流をより長時間流せるのは、電池Aと電池Bのどちらであるか記せ。

第4問

分子式 C_5H_{10} で表されるアルケン **A** と **B** がある。これらを用いて以下の実験を行った。

化合物 **A** をオゾン分解すると、化合物 **C** と **D** が生成した。これらの化合物 **C** と **D** を、それぞれ塩基性水溶液中でヨウ素と反応させると、いずれも黄色の沈殿が生じた。化合物 **C** は硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液によって酸化されて化合物 **E** を生成し、この化合物 **E** を炭酸水素ナトリウムと反応させると二酸化炭素が発生した。また、化合物 **A** にリン酸を触媒として水を付加させたときの主生成物は、化合物 **F** であった。

化合物 **B** にリン酸を触媒として水を付加させたときの主生成物は、化合物 **G** であった。また、塩化パラジウム(II) $PdCl_2$ と塩化銅(II) $CuCl_2$ を触媒として、化合物 **B** と酸素を反応させると、化合物 **H** が生成した。化合物 **G** と **H** を、それぞれ塩基性水溶液中でヨウ素と反応させると、いずれも黄色の沈殿が生じた。化合物 **G** を加熱した濃硫酸中に滴下したところ、分子内で脱水反応が進行し、主生成物として化合物 **A** が生じた。

問1 分子式 C_5H_{10} で表される化合物のうち、アルケンに分類される異性体はいくつあるか。ただし、立体異性体は別の化合物として数える。

問2 化合物 **A**~**H** の構造式を、「解答上の注意」の例にならって記せ。

問3 化合物 **A** 35 g を、ニッケル触媒を用いて十分な量の水素と反応させた。この反応で消費された水素は標準状態で何 L か。有効数字2桁で記せ。ただし、標準状態における気体 1 mol の体積は 22.4 L である。

第5問

問1

化合物 **A** を (**ア**) させると、鎖状の高分子化合物であるポリスチレンが生成する。これは (**イ**) 樹脂に分類される。一方、化合物 **A** に少量の *p*-ジビニルベンゼンを加えて (**ウ**) させると、部分的に架橋され、立体網目構造を有する高分子化合物 **B** が生成する。**B** を濃硫酸で処理すると (**エ**) が起こる。これを純水で十分に洗浄すると、高分子化合物 **C** が得られる。

十分な量の高分子化合物 **C** を円筒型のガラス管に充填した。この上部から濃度不明の硫酸銅 (II) 水溶液 20 mL と十分な量の純水を流すと、無色透明の①流出液が得られた。この流出液を中和するためには、 2.0×10^{-1} mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 20 mL が必要であった。このことから、硫酸銅 (II) 水溶液の濃度は (**オ**) mol/L と求まる。

(1) 化合物 **A** の構造式を、「解答上の注意」の例にならって記せ。

(2) (**ア**) ~ (**エ**) に入る最も適切な語句を次の **あ** ~ **け** の中から選び、その記号を記せ。

あ 付加重合	い 縮合重合	う 共重合
え 開環重合	お ジアゾ化	か ニトロ化
き スルホン化	く 熱硬化性	け 熱可塑性

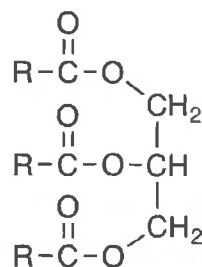
(3) 下線部①の流出液の一部をとり、それに塩化バリウム水溶液を加えたときの変化として適切なものを、次の **a** ~ **d** より一つ選び、記号で記せ。

a 水溶液が青色に着色する。	b 白色沈殿が生じる。
c 黒色沈殿が生じる。	d 気体が発生する。

(4) (**オ**) に入る適切な数値を有効数字 2 桁で記せ。

問 2

油脂 **A** は, $C=C$ 結合を含む単一の脂肪酸からなる。
油脂 **A** 4.39 g を完全にけん化すると, 水酸化ナトリウム 600 mg が消費された。このけん化では, 脂肪酸 **B** のナトリウム塩とアルコール **C** が生成した。
油脂 **A** 2.00 g を十分な量のヨウ素を用いて完全に反応させたところ, ヨウ素 3.47 g が付加した。



油脂 **A**

(R は炭化水素基を表す)

- (1) 油脂 **A** の分子量を求め, 小数第一位を四捨五入して, 整数値で記せ。
- (2) 1 分子の油脂 **A** に含まれる $C=C$ 結合の数を求め, 小数第一位を四捨五入して, 整数値で記せ。
- (3) 脂肪酸 **B** の分子式を記せ。
- (4) アルコール **C** の化合物名を記せ。