

化 学

注 意

1. 問題は全部で10ページである。
2. 解答用紙に氏名・受験番号を忘れずに記入すること。
3. 解答はすべて解答用紙に記入すること。
4. 解答用紙は必ず提出のこと。この問題冊子は提出する必要はない。
5. I の答はマーク・シート解答用紙に記入し、II、III の答は記述式解答用紙に記入すること。
6. 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけない。

マーク・シート記入上の注意

1. HBの黒鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
2. 解答用紙にあらかじめプリントされた受験番号を確認すること。
3. 解答する記号の○を塗りつぶしなさい。○で囲んだり×をつけたりしてはいけない。

解答記入例(解答が1のとき)

1	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9	<input type="radio"/> 0
---	----------------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

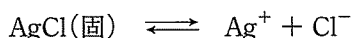
4. 一度記入したマークを消す場合は、消しゴムでよく消すこと。×をつけても消したことになる。
5. 解答用紙をよごしたり、折り曲げたりしないこと。

<余 白>

<余 白>

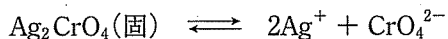
I 以下の文を読み、下線①～⑦の数値を有効数字2桁で求め、1 ～
6 および 9 ～ 23 にあてはまる最も適切な数値を、解答
用マーク・シートの同じ番号の解答欄にマークせよ。また、7 と
8 にあてはまる最も適切な色を語群から選び、同じ番号の解答欄にマ
ークせよ。必要があれば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を使うこと。ただ
し、滴定による水溶液の温度変化は無視できるものとする。

塩化銀 AgCl はわずかに水に溶解し、その溶解平衡と溶解度積は、



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

である。また、クロム酸銀 Ag_2CrO_4 の溶解平衡と溶解度積は、



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$$

である。

ここで、AgClの飽和水溶液のモル濃度を計算すると
1 . ^①2 $\times 10^{-$ 3 mol/Lとなり、Ag₂CrO₄の飽和水溶液のモル
濃度を計算すると 4 . 5 $\times 10^{-$ 6 mol/Lとなる。したがっ
て、AgClの水に対する溶解度はAg₂CrO₄の溶解度よりも小さいので、塩化物イ
オンCl⁻とクロム酸イオンCrO₄²⁻を含む水溶液に、銀イオンAg⁺を加えていく
と、AgClの 7 色沈殿が先に析出する。そして、水溶液中のほぼすべて
のCl⁻がそれまでに加えたAg⁺とAgClの沈殿を生成してから、Ag₂CrO₄の
8 色沈殿が生成し始める。この現象を利用して、水溶液中に含まれる
Cl⁻の濃度を測定することができる(沈殿滴定)。この沈殿滴定の原理を、以下
で確認してみよう。

濃度が未知の塩化ナトリウムNaCl水溶液100 mLに、あらかじめ
 2.0×10^{-3} molのクロム酸カリウムK₂CrO₄を溶解しておき、この水溶液
に、0.10 mol/Lの硝酸銀AgNO₃水溶液を徐々に滴下していったところ、100 mL
まで加えたときに、Ag₂CrO₄の 8 色沈殿が見えるようになったため、滴

定を終わりにした。なお、滴定終了時に生成した Ag_2CrO_4 の量は非常に少なく無視できるものとする。この実験結果から、上記の沈殿滴定の原理に基づいて、濃度が未知だった NaCl 水溶液のモル濃度を計算すると $\boxed{9} \cdot \boxed{10} \times 10^{-\boxed{11}}$ mol/L となる。

ここで、 Ag_2CrO_4 が沈殿し始めたとき、つまり、滴定を終了したときに、水溶液中に存在する Ag^+ のモル濃度を計算すると $\boxed{12} \cdot \boxed{13} \times 10^{-\boxed{14}}$ mol/L となる。したがって、滴下した Ag^+ の物質質量に対する滴定後の水溶液中に存在する Ag^+ の物質質量の割合(百分率) を計算すると $\boxed{15} \cdot \boxed{16} \times 10^{-\boxed{17}}$ % となり、滴下したほぼすべての Ag^+ が AgCl として沈殿したこと、すなわち、“滴下した Ag^+ の物質質量”が“沈殿した AgCl の物質質量”とほぼ等しいことが確認できる。次に、滴定を終了したときに、水溶液中に存在する Cl^- のモル濃度を計算すると $\boxed{18} \cdot \boxed{19} \times 10^{-\boxed{20}}$ mol/L となる。したがって、滴定前の NaCl 水溶液に存在していた Cl^- の物質質量に対する滴定後の水溶液中に存在する Cl^- の物質質量の割合(百分率) を計算すると $\boxed{21} \cdot \boxed{22} \times 10^{-\boxed{23}}$ % となり、滴定前の NaCl 水溶液中に存在していたほぼすべての Cl^- が AgCl として沈殿したこと、すなわち、“滴定前に存在していた Cl^- の物質質量”が“沈殿した AgCl の物質質量”とほぼ等しいことも確認できる。これらのことから、“滴下した Ag^+ の物質質量”が“滴定前の NaCl 水溶液中に存在していた Cl^- の物質質量”とほぼ等しいことになり、この沈殿滴定が成立することが確認できる。

[語群]

- | | | | |
|-----|-----|-----|------|
| ① 白 | ② 黒 | ③ 橙 | ④ 緑 |
| ⑤ 紫 | ⑥ 青 | ⑦ 黄 | ⑧ 赤褐 |

II

次の問1, 問2の答を解答欄に記入せよ。

問1 以下の実験Ⅰ～Ⅲに関する文を読み, 設問(1)～(4)に答えよ。ただし, 原子量は H 1, O 16, F 19, Na 23, Al 27 とする。

実験Ⅰ: アルミニウム箔の小片に希塩酸を加えたところ気体Aが発生した。
①

実験Ⅱ: 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添加したところ, 白色ゲル状沈殿が生成した。続いて, 水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えたところ, 沈殿が溶けた。
②

実験Ⅲ: 氷晶石($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$)を約 1000°C に加熱して融解したものにアルミナを溶かした。炭素電極を用いてこれを電気分解してアルミニウムの単体を得た。
③
④

- (1) 下線部①で生成した気体Aに関する以下の記述の中で正しいものをア～オの中から全て選び, 記号で答えよ。
- ア 気体Aは燃料電池の活物質として用いられる。
 - イ 気体Aは酸化マンガン(Ⅳ)に濃塩酸を加えて加熱しても発生する。
 - ウ 気体Aの最も適切な捕集方法は下方置換である。
 - エ 気体Aは強い酸化力を示す。
 - オ エタノールにナトリウムを添加すると気体Aは発生する。
- (2) 下線部②で進行した反応の化学反応式を示せ。
- (3) 下線部③で示したアルミナは, 塩酸と反応して溶ける。この反応の化学反応式を示せ。
- (4) 下線部④について, x アンペアの電流を流して, y 時間電気分解した。ファラデー定数を F (C/mol) とした時, 生成したアルミニウム単体の質量 (g) を x, y, F を用いて示せ。

問 2 以下の文を読み、設問(1)~(7)の答を解答欄に記入せよ。ただし、原子量は、H 1.0, N 14.0, O 16.0, S 32.1 とする。

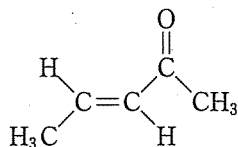
塩化水素とアンモニアが反応すると白煙が生じる。この反応は塩化水素ま
①
たはアンモニアの検出に用いられる。当量の塩化水素とアンモニアを完全に
反応させて生じた白煙を水に溶解し 50.0 mL とした水溶液 A がある。この水
溶液 A に濃度が高い水酸化ナトリウム水溶液を十分に加えて加熱するとアン
モニアが発生する。このとき白煙の成分はすべて分解し、アンモニアになっ
たとする。このアンモニアを 0.100 mol/L の硫酸水溶液 50.0 mL にすべて吸
③
収させて完全に反応させた。引き続きこの硫酸水溶液に、変色域が pH 4.2
④
~ 6.2 であるメチルレッドを指示薬として用いて 0.100 mol/L の水酸化ナト
リウム水溶液で滴定したところ、中和点まで 20.0 mL が必要であった。

- (1) 下線①の化学反応式を示せ。
- (2) 下線②の化学反応式を示せ。
- (3) 下線③の化学反応式を示せ。
- (4) 下線④の化学反応式を示せ。
- (5) 下線④の水酸化ナトリウム水溶液の滴下によって中和された硫酸の物質
量 (mol) を有効数字 3 桁で求めよ。
- (6) 下線②の化学反応で発生したアンモニアの質量 (g) を有効数字 3 桁で求
めよ。
- (7) 水溶液 A における、白煙物質の濃度 (mol/L) を有効数字 3 桁で求めよ。

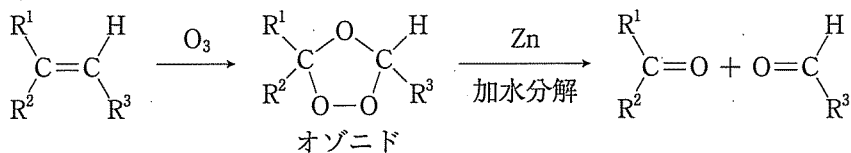
III

以下の文を読み、問1～問3の答を解答欄に記入せよ。ただし、化合物の構造式は下の例にならって示せ。

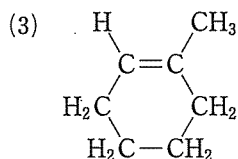
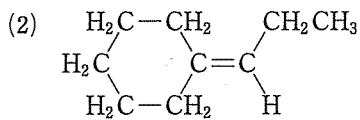
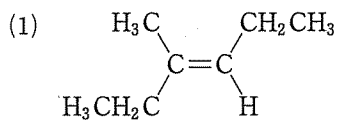
例



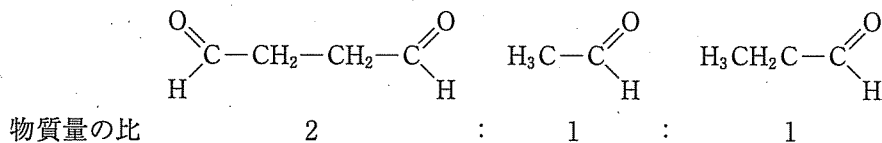
アルケンにオゾンを作用させると、以下の式に示すように炭素-炭素二重結合が開裂してオゾニドと呼ばれる不安定な化合物を生じる。これを亜鉛などの還元剤とともに加水分解するとカルボニル化合物となる。このような反応をオゾン分解という。



問1 次の化合物をオゾン分解すると、どのような生成物が得られるか。生成する化合物の構造式をすべて示せ。



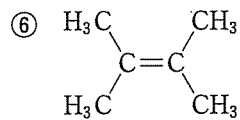
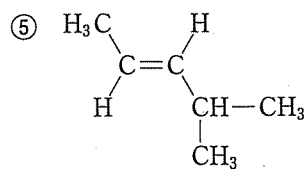
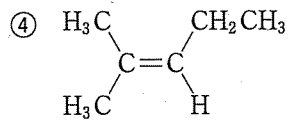
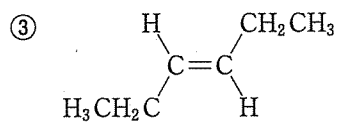
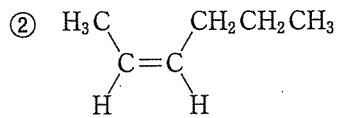
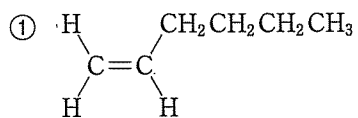
問 2 炭素-炭素二重結合の幾何異性体がすべてシス形である化合物 I を十分な量のオゾンを用いてオゾン分解したところ、次の 3 種類の化合物が物質質量比 2 : 1 : 1 で生成した。I の構造式を示せ。



問 3 化合物 A ~ F はいずれも分子式 C_6H_{12} で表される炭化水素である。A ~ F に関する下記の(a)~(e)の文を読み、以下の設問(1), (2)に答えよ。

- (a) A ~ F を用いてオゾン分解を行ったところ、A ~ E は反応して生成物を与えたが、F は反応しなかった。
- (b) A, C, D のオゾン分解では 2 種類の生成物が得られたが、B と E のオゾン分解では 1 種類の生成物だけが得られた。
- (c) A ~ E に白金触媒を用いて水素を付加させると、B, C, D からは同一の化合物 G が生成し、A からは化合物 H が、E からは化合物 I がそれぞれ生成した。
- (d) B と C には幾何異性体が存在するが、A, D, E には存在しない。
- (e) F はオゾン分解で反応しなかったことから、環状構造を含むと考えられる。F のすべての炭素が環状に結合した化合物は ア である。

(1) 化合物A～Eに該当する構造式として最も適切なものを下の①～⑥の中からそれぞれ一つ選べ。



(2) ア にあてはまる適切な化合物名を記せ。

<余 白>

