

化 学

注 意

- 問題は全部で9ページである。
- 解答用紙に氏名・受験番号を忘れずに記入すること。
- 解答はすべて解答用紙に記入すること。
- 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。
- I**, **II** の答はマーク・シート解答用紙に記入し, **III** の答は記述式解答用紙に記入すること。
- 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

- H B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。
- 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。
- 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"/>								
---	----------------------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

- 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らない。
- 解答用紙をよごしたり、折り曲げたりしないこと。

I 次の問1, 問2の答を解答用マーク・シートの指定された欄にマークせよ。

問1 気体の炭化水素の反応に関する以下の文を読み, 1 と 2

には最も適切な数値を、また下線①～④の値を有効数字2桁で求め、

3 ~ 14 にあてはまる最も適切な数値を、同じ番号の解答欄にマークせよ。ただし、鎖式飽和炭化水素A(気体)およびメタンの生成熱はそれぞれ100 kJ/mol, 70 kJ/molとし、水素およびメタンの燃焼熱はそれぞれ300 kJ/mol, 900 kJ/molとする。また、燃焼によって生成した水はすべて液体とし、気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 、原子量は H 1.0, C 12.0, O 16.0とする。

炭素数 n の鎖式飽和炭化水素Aを完全燃焼したところ、二酸化炭素と水が質量比 11 : 6 で生成した。反応に関する物質の生成熱がわかれば、仮想的な反応の反応熱を求めることができる。Aと水素を反応させ、炭素原子をすべてメタンにする反応について考える。この反応の熱化学方程式は、



となる。ここで、 m は 1, n は 2 であり、反応熱 Q は

3. 4 $\times 10^{\boxed{5}}$ kJ/mol である。また、Aの燃焼熱 は
6. 7 $\times 10^{\boxed{8}}$ kJ/mol となる。1.1 g の A を燃焼させると、

発生する熱量 は 9. 10 $\times 10^{\boxed{11}}$ kJ であり、生成した二酸化炭素の体積 は標準状態で 12. 13 $\times 10^{\boxed{14}}$ L である。

<余白>

問 2 以下の文を読み、下線①～④の値を有効数字 2 桁で求め、15 ～ 16 の範囲で記入せよ。

26 にあてはまる最も適切な数値を、同じ番号の解答欄にマークせよ。ここで、指数部分 19 20 と 23 24 にあてはまる数値が 1 桁の場合には、10 の位 (19 と 23) には①をマークすること。溶液の温度は一定(25 °C)とし、必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ を使うこと。

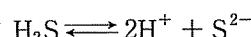
硫化水素は水溶液中で、以下のような二段階の電離平衡を示し、弱酸性を示す。



ここで、 K_1 、 K_2 はそれぞれ硫化水素の第一段階および第二段階の電離定数である。

電離定数 K_1 と K_2 を比べると $K_1 \gg K_2$ であり、第二段階の電離は第一段階の電離に比べて無視できる。また、第一段階の電離の電離度は非常に小さく 1 と比べて無視できるものとして、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の硫化水素水溶液の①pH を計算すると、15 . 16 となる。

② 硫化水素を用いる金属イオンの沈殿生成反応においては、硫化物イオン S^{2-} の濃度の調整が重要となる。硫化水素の二段階の電離平衡を組み合わせた



の電離定数は 17 . 18 $\times 10^{-\boxed{19}\boxed{20}}$ (mol/L)² である。硫化物イオン濃度は水素イオン濃度に大きく依存する。塩酸を用いて pH 2.0 に調整した $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の硫化水素水溶液における③硫化物イオン濃度

は 21 . 22 $\times 10^{-\boxed{23}\boxed{24}}$ mol/L となる。

NiS の沈殿生成反応について考えてみる。NiS の溶解度積は $3.0 \times 10^{-19} (\text{mol/L})^2$ であるため、 Ni^{2+} を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 含む水溶液に、硫化水素ガスを吹き込んで硫化水素の濃度を $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ にし、pH 2.0

に調整した水溶液では、NiS の沈殿は生じない。しかし、同じ硫化水素濃度でも、水溶液の pH を 2.0 よりも大きくすれば NiS の沈殿が生じるようになる。水溶液中の Ni^{2+} の 90 % を NiS として沈殿させるための最小の pH 値を計算すると、25 . 26 となる。
④

II 以下の文を読み、設問(1)～(3)の答を解答用マーク・シートの指定された欄にマークせよ。

不純物を含まない9種類の異なる金属A～Iを用いて以下の実験1～7を行った。

実験1：A～Eをそれぞれ希硫酸に浸したところ気体が発生した。

実験2：F～Hは希硫酸にはほとんど溶けないが硝酸には溶けた。

実験3：A, E, Iは濃硝酸には溶けなかつた。

実験4：Bは塩酸と水酸化ナトリウム水溶液の両方に溶けた。

実験5：Hは水酸化ナトリウム水溶液には溶けたが塩酸にはほとんど溶けなかつた。

実験6：Cは常温の水と激しく反応して、Dは熱水と反応して、BとEは高温の水蒸気と反応して、それぞれ同じ気体を発生したが、Aは水と反応しなかつた。

実験7：Gの陽イオンを含む水溶液にFの単体を浸すと、Fの表面にGが析出した。

(1) A～Iに該当する金属を下から選び、Aを解答欄 27 , Bを解答欄 28 , Cを解答欄 29 , Dを解答欄 30 , Eを解答欄 31 , Fを解答欄 32 , Gを解答欄 33 , Hを解答欄 34 , Iを解答欄 35 にマークせよ。

- ① Na ② Mg ③ Fe ④ Ni ⑤ Cu
⑥ Zn ⑦ Ag ⑧ Pt ⑨ Pb

(2) BとFを電極として電池を作った場合、負極になる金属を下から選び、解答欄 36 にマークせよ。

- ① Na ② Mg ③ Fe ④ Ni ⑤ Cu
⑥ Zn ⑦ Ag ⑧ Pt ⑨ Pb

(3) 以下の文の下線①と下線②の値を有効数字2桁で求め, 37 ~

42 にあてはまる最も適切な数値を, 同じ番号の解答欄にマークせよ。

金属 I を電極として用いて, 硫酸銅(II)水溶液を 3.80 A の電流で一定時間電気分解を行った。陽極から発生した全ての気体を水上置換で捕集したところ, 27 °C, 9.86×10^4 Pa の大気圧のもとで, その体積は 249 mL であった。

27 °C の水の飽和蒸気圧を 3.60×10^3 Pa とすると, 陽極から発生した気体の物
①

質量は 37 . 38 $\times 10^{-3}$ mol である。また, この電気分解を
②

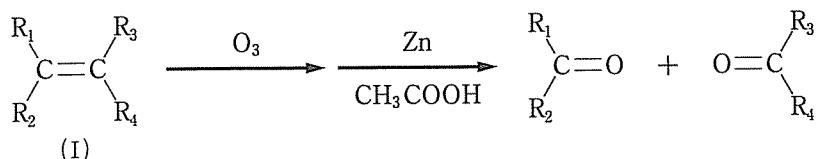
行った時間は 40 . 41 $\times 10^{42}$ 秒である。ただし, 陽極から発生した気体は硫酸銅(II)水溶液には溶けないものとする。また, 気体はすべて理想気体とし, 気体定数は 8.3×10^3 Pa·L/(K·mol), ファラデー定数は 9.7×10^4 C/mol として計算すること。

III

次の問1、問2の答を解答欄に記入せよ。ただし、原子量はそれぞれ H 1.0, C 12.0, O 16.0, Na 23.0 とする。

問1 以下の文を読み、設問(1)～(4)の答を解答欄に記入せよ。

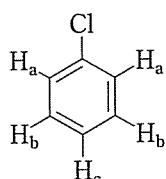
構造式(I)であらわされる炭化水素をオゾンで酸化した後に、酢酸中で亜鉛と反応させると、カルボニル化合物が得られる。この反応をオゾン分解といい、以下の反応式で表わされる。



炭化水素Aのオゾン分解を行い、化合物Bと化合物Cを得た。この反応条件ではベンゼン環の不飽和結合は、オゾン分解されない。

Bをアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて穩やかに加熱すると、銀が析出した。Bはベンゼン環を持ち、その分子量は134であった。その元素分析による成分元素の質量組成は炭素80.6%，水素7.5%であった。Bを二クロム酸カリウムと反応させて得られた化合物を、過マンガン酸カリウムと反応させた後に中和し、化合物Dを得た。Dは弱酸性の化合物であり、その分子量は210であった。70 mg のDは40 mg の水酸化ナトリウムと反応した。

クロロベンゼンのような化合物では、ベンゼン環に直接結合した水素原子に、物理的及び化学的性質の異なるものがあり、実験によってその種類と数の比を知ることができる。このような水素原子の種類と数の比からベンゼン環に直接結合した置換基の位置を決定することができる。

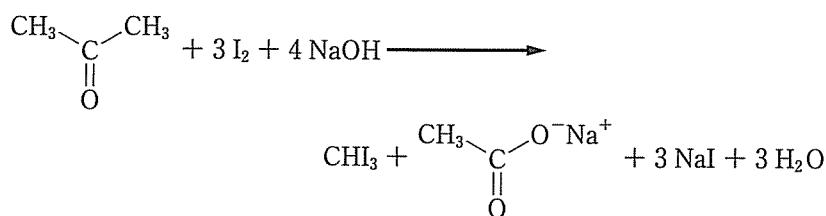


クロロベンゼン

H_aとH_bとH_cは物理的及び化学的性質が異なり、実験によって区別できる。
H_aとH_bとH_cの数の比 2:2:1

Dでは、ベンゼン環に直接結合した物理的及び化学的性質の異なる水素原子が2種類あり、その数の比は2:1であることがわかった。Bでは、ベンゼン環に直接結合した物理的及び化学的性質の異なる水素原子が3種類あり、その数の比は1:1:1であることがわかった。

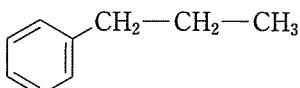
Cに十分な量のヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、ヨードホルムの黄色沈殿が得られた。アセトンとヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液の反応の反応式を以下に示す。



このヨードホルムを取り除き、反応溶液を中和すると化合物Eが得られた。Eに含まれる炭素と水素の質量の比は6:1であった。1モルのEを完全燃焼させて、二酸化炭素と水にするのに必要な酸素は3.5モルであった。

- (1) 化合物Dの分子式を記せ。
- (2) 化合物Eの分子式を記せ。
- (3) 化合物B～Eの構造式を例にならって示せ。
- (4) 化合物Aの構造式を例にならって示せ。幾何異性体が存在する場合は、すべて示せ。

例



問 2 以下の文を読み、設問(1)～(5)の答を解答欄に記入せよ。

花の蜜に含まれる主な糖は ア だが、蜂蜜に含まれる糖は イ と ウ である。これは、ミツバチの唾液に含まれる A が、巣の中で ア を イ と ウ に加水分解するためである。 ア の加水分解により生じた イ と ウ の等量混合物を転化糖という。植物が作るデンプンを B で加水分解すると エ が生成する。 エ を C で加水分解すると イ が生成する。細胞壁の構成成分であるセルロースをセルラーゼで加水分解すると、オ が生成する。 オ を希酸で加水分解すると、イ が生成する。イ は、酵母菌中に存在するチマーゼという酵素群によりアルコール発酵される。

- (1) ア ～ オ にあてはまる適切な糖の名称を記せ。
- (2) A ～ C にあてはまる適切な酵素の名称を記せ。
- (3) ア ～ オ の糖のうち、フェーリング液を加えて加熱しても赤色沈殿を生じない糖の名称を全て記せ。あてはまる糖がない場合は、なしと記せ。
- (4) 下線部の反応を化学反応式で示せ。
- (5) 下線部の反応によりアルコールが 23 mg 生成した。アルコール発酵により消費された イ の質量(mg)を求め、有効数字 2 衔で記せ。

