

化 学

(解答番号 ～)

I 滴定に関する次の文章 [1], [2] を読み, 空欄 ～ にあてはまる最も適切なものを, それぞれの解答群から一つ選び, 解答欄にマークせよ。ただし, 同じものを繰り返し選んでもよい。原子量は, $H=1.00$, $C=12.0$, $O=16.0$ とする。

[1] 次の滴定(1)～(4)を行った。

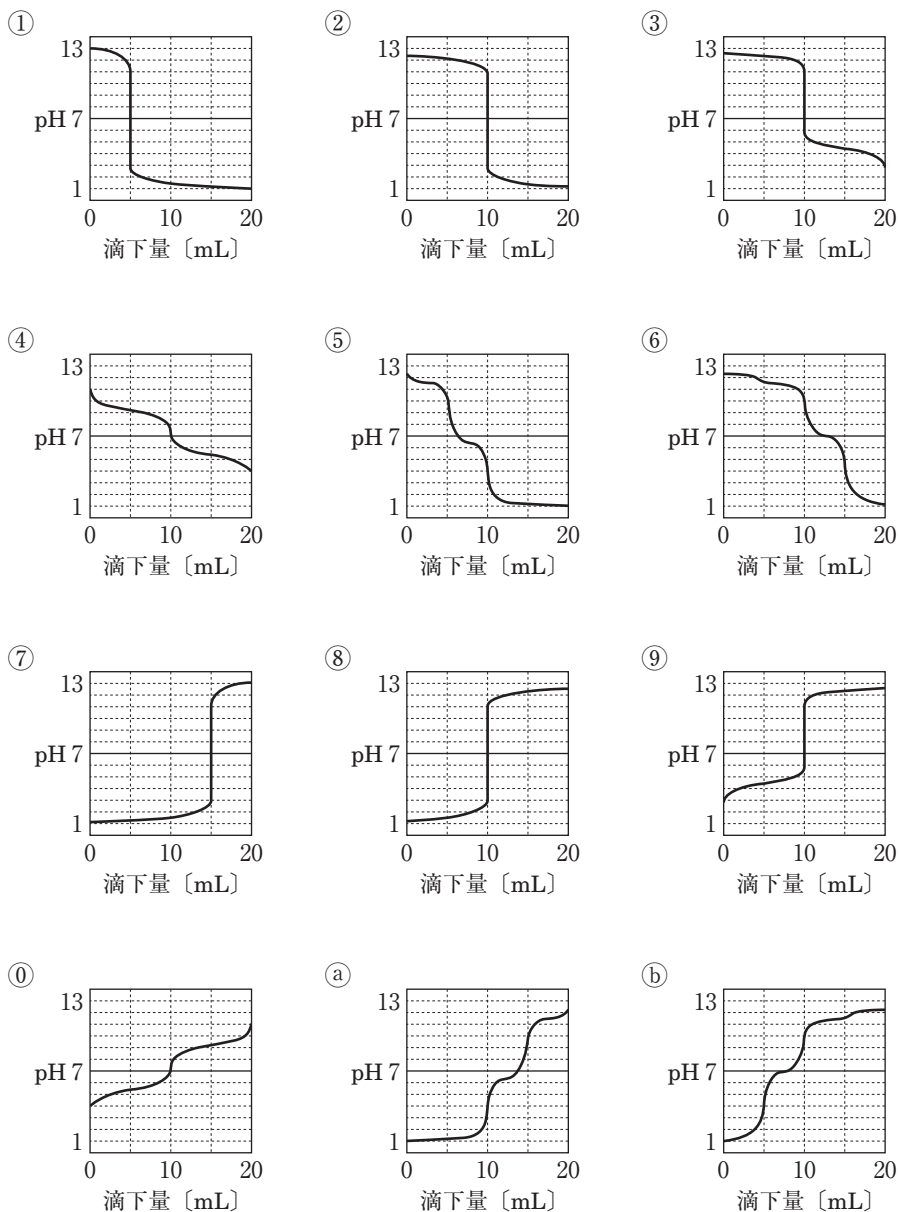
滴定(1) 0.10 mol/L の酢酸水溶液 10 mL に, 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下したときの滴定曲線は であった。指示薬に を使用すると, 中和点付近で溶液は無色から赤色へ変化した。

滴定(2) 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL に, 0.10 mol/L の硫酸を滴下したときの滴定曲線は であった。指示薬に を使用すると, 中和点付近で溶液は赤色から へ変化した。

滴定(3) 0.10 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 5.0 mL を, 0.10 mol/L の塩酸で滴定したときの滴定曲線は であった。指示薬に を使用すると, 塩酸の滴下量が 10 mL 付近で溶液の色は から赤色へ変化した。

滴定(4) 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL と 0.10 mol/L の炭酸ナトリウム水溶液 5.0 mL を混合して, 0.10 mol/L の塩酸で滴定したときの滴定曲線は であった。塩酸の滴下量が 15 mL のときでは の反応が主に進行した。

1 , 3 , 6 および 9 に対する解答群



2 , 4 および 7 に対する解答群

- ① ヨウ化カリウム ② クロム酸カリウム ③ フェノールフタレイン
 ④ メチルオレンジ ⑤ チオ硫酸ナトリウム ⑥ 硫酸マグネシウム

5 および 8 に対する解答群

- | | | |
|-------|-------|-------|
| ① 赤 色 | ② 黄 色 | ③ 緑 色 |
| ④ 青 色 | ⑤ 紫 色 | ⑥ 無 色 |

10 に対する解答群

- ① $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- ② $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ③ $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ④ $2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ⑤ $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ⑥ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$

[2] 食酢中の酢酸の濃度を求めるため、次のような**実験 A ～ C**を行った。食酢中の酸は酢酸のみとする。

実験 A シュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶 3.15 g を水に溶解し、500 mL のシュウ酸標準溶液を調製した。このとき、シュウ酸二水和物を用いた理由は、

11 である。

実験 B **実験 A** で調製したシュウ酸標準溶液 20.0 mL にフェノールフタレインを 1 滴加え、濃度未知の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行い、第二中和点で滴定を終了した。このときまでに滴下した水酸化ナトリウム水溶液は 25.0 mL であったので、この水酸化ナトリウム水溶液の濃度は 12 mol/L と算出できる。

実験 C 食酢 10.0 mL を 100 mL のメスフラスコに入れ、水を標線まで加えてよく振り混ぜた。これを 20.0 mL とり、**実験 B** で濃度が 12 mol/L と決定された水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定を行ったところ、中和に必要な量は 18.7 mL であった。このことから、食酢中の酢酸の濃度は 13 mol/L であると算出できる。

11 に対する解答群

- ① 弱塩基性を示すため
- ② 揮発性があるため
- ③ 吸湿性があるため
- ④ 潮解性があるため
- ⑤ 質量や成分が安定しているため
- ⑥ 空気中の水分や二酸化炭素を吸収するため

12 に対する解答群

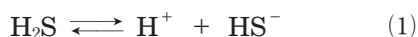
- ① 4.0×10^{-2}
- ② 6.0×10^{-2}
- ③ 8.0×10^{-2}
- ④ 9.2×10^{-2}
- ⑤ 4.0×10^{-1}
- ⑥ 6.0×10^{-1}
- ⑦ 8.0×10^{-1}
- ⑧ 9.2×10^{-1}

13 に対する解答群

- ① 5.6×10^{-2}
- ② 6.3×10^{-2}
- ③ 7.5×10^{-2}
- ④ 9.8×10^{-2}
- ⑤ 5.6×10^{-1}
- ⑥ 6.3×10^{-1}
- ⑦ 7.5×10^{-1}
- ⑧ 9.8×10^{-1}

Ⅱ 硫化水素の電離平衡に関する次の文章を読み、空欄 14 ～ 22 にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

硫化水素 H_2S は、水溶液中で(1)式、(2)式のように2段階に電離する。



したがって、水溶液中の硫化物イオン S^{2-} の濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は、水溶液中の水素イオン H^+ の濃度 $[\text{H}^+]$ によって変化する。溶液を酸性にすると、 H_2S の電離平衡は 14 。

この2段階の電離において、1段階目の左から右への反応の電離定数を K_1 、2段階目の左から右への反応の電離定数を K_2 とすると、 K_1 、 K_2 は、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 、硫化水素イオン HS^- の濃度 $[\text{HS}^-]$ 、および硫化水素 H_2S の濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ を用いて、それぞれ(3)式、(4)式で表すことができる。

$$K_1 = \frac{\text{15}}{\text{15}} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{\text{16}}{\text{16}} \quad (4)$$

(3)式、(4)式から $[\text{HS}^-]$ を消去すると、 $[\text{S}^{2-}]$ は、 K_1 、 K_2 、 $[\text{H}_2\text{S}]$ 、および $[\text{H}^+]$ を用いて、(5)式で表すことができる。

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{17}}{\text{17}} \quad (5)$$

25℃において、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ が 0.40 mol/L に調整されている、0.20 mol/L の亜鉛イオン Zn^{2+} を含む水溶液 A と、0.20 mol/L の銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+} を含む水溶液 B がある。25℃において、硫化水素の飽和水溶液における硫化水素の濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は、0.10 mol/L である。また、25℃における電離定数 K_1 、 K_2 は、 $K_1 = 9.5 \times 10^{-8}$ mol/L、 $K_2 = 1.3 \times 10^{-14}$ mol/L であり、 CuS の溶解度積は 6.5×10^{-30} (mol/L)²、 ZnS の溶解度積は 2.2×10^{-18} (mol/L)² である。水溶液 A と水溶液 B それぞれに硫化水素を飽和させ、いずれの水溶液についても $[\text{H}_2\text{S}]$ を 0.10 mol/L、 $[\text{H}^+]$ を 0.40 mol/L に保ったとき、 $[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{18}}{\text{18}}$ mol/L となるから、19 。

また、先の条件では沈殿を生じなかった水溶液 20 について、 $[\text{H}_2\text{S}]$ を 0.10 mol/L に保った状態で 21 の沈殿を生じさせるためには、 $[\text{S}^{2-}] > \text{ 22 mol/L}$ となるように $[\text{H}^+]$ を調整する必要がある。

14 に対する解答群

- ① 左向きに移動し、 $[\text{S}^{2-}]$ は大きくなる
- ② 左向きに移動し、 $[\text{S}^{2-}]$ は小さくなる
- ③ 右向きに移動し、 $[\text{S}^{2-}]$ は大きくなる
- ④ 右向きに移動し、 $[\text{S}^{2-}]$ は小さくなる

15 および 16 に対する解答群

- | | | |
|--|--|--|
| ① $\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}$ | ② $\frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}$ | ③ $\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]}$ |
| ④ $\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}$ | ⑤ $\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]}$ | ⑥ $\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}$ |
| ⑦ $\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ | ⑧ $\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ | ⑨ $\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]}$ |
| ⑩ $\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ | a $\frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]}{[\text{S}^{2-}]}$ | b $\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]}$ |

17 に対する解答群

- | | | |
|---|---|---|
| ① $K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}] [\text{H}^+]$ | ② $K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}] [\text{H}^+]^2$ | |
| ③ $\frac{K_2 [\text{H}_2\text{S}] [\text{H}^+]}{K_1}$ | ④ $\frac{K_2 [\text{H}_2\text{S}] [\text{H}^+]^2}{K_1}$ | ⑤ $\frac{K_1 [\text{H}_2\text{S}] [\text{H}^+]}{K_2}$ |
| ⑥ $\frac{K_1 [\text{H}_2\text{S}] [\text{H}^+]^2}{K_2}$ | ⑦ $\frac{K_1 K_2 [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ | ⑧ $\frac{K_1 K_2 [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$ |
| ⑨ $\frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]}$ | ⑩ $\frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$ | |

18 に対する解答群

- ① 2.0×10^{-23} ② 4.9×10^{-23} ③ 3.1×10^{-22} ④ 7.7×10^{-22}
⑤ 2.0×10^{-21} ⑥ 4.9×10^{-21} ⑦ 2.2×10^{-9} ⑧ 5.5×10^{-9}
⑨ 1.2×10^5 ⑩ 2.9×10^5

19 に対する解答群

- ① CuS の赤色沈殿が生じ, ZnS の沈殿は生じない
② CuS の青色沈殿が生じ, ZnS の沈殿は生じない
③ CuS の黒色沈殿が生じ, ZnS の沈殿は生じない
④ CuS の白色沈殿が生じ, ZnS の沈殿は生じない
⑤ ZnS の赤色沈殿が生じ, CuS の沈殿は生じない
⑥ ZnS の青色沈殿が生じ, CuS の沈殿は生じない
⑦ ZnS の黒色沈殿が生じ, CuS の沈殿は生じない
⑧ ZnS の白色沈殿が生じ, CuS の沈殿は生じない

20 に対する解答群

- ① A ② B

21 に対する解答群

- ① CuS ② ZnS

22 に対する解答群

- ① 1.1×10^{-19} ② 2.2×10^{-19} ③ 4.4×10^{-19}
④ 1.1×10^{-18} ⑤ 2.2×10^{-18} ⑥ 4.4×10^{-18}
⑦ 1.1×10^{-17} ⑧ 2.2×10^{-17} ⑨ 4.4×10^{-17}

(第Ⅲ問は次ページから始まる)

Ⅲ 銅とその化合物に関する次の文章〔1〕,〔2〕を読み、空欄 23 ～ 34 にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。原子量は、Ni=59.0, Cu=64.0, Ag=108, ファラデー定数は、 $F=9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

〔1〕銅は、塩酸や希硫酸とは反応しないが、酸化作用の強い濃硝酸や希硝酸には反応して溶ける。濃硝酸との反応では 23 が発生し、希硝酸との反応では 24 が発生する。また、銅を空気中で加熱すると、黒色の 25 が生成する。25 を希硫酸に溶かして得られる水溶液を濃縮すると、青色の結晶 26 が析出する。26 の水和水のうち、27 個は銅(Ⅱ)イオンと 28 によって結びついている。

〔2〕銅は、単体として天然にも存在するが、多くは黄銅鉱（主成分： CuFeS_2 ）などの化合物として産出する。溶鉱炉に黄銅鉱、ケイ砂、石灰石、コークスを入れて強熱すると、29 が得られる。この 29 を転炉に移し、空気を吹き込みながら加熱すると、金、銀、鉄、亜鉛、ニッケルなどの不純物を含んだ純度が99%程度の粗銅が得られる。粗銅を精錬するには、陰極に純銅板、陽極に粗銅板、電解液に硫酸銅(Ⅱ)の硫酸酸性溶液を用いて、0.2～0.5 V の低い電圧で電気分解を行う。このとき、粗銅には不純物として、金、銀、鉄、亜鉛のみが含まれていたとすると、これらの不純物のうち、30 が陽イオンとなって水溶液中に溶解し、31 はイオンにならずに沈殿する。また、溶液中に溶けている銅(Ⅱ)イオンが還元されて、陰極に純度 99.99%以上の純銅が析出する。このように電気分解を利用して、不純物を含んだ金属から純粋な金属を取り出す方法を 32 という。

いま、不純物として銀とニッケルのみを含む粗銅 100.0 g と純銅を用いて、上記の 32 を行った。9.65 A の直流電流を 200 分間流したところ、粗銅の質量が 60.0 g となり、33 が 2.00 g 沈殿した。粗銅の組成は変化しないものとし、粗銅中に含まれる銅の質量の割合（質量パーセント）を整数で求めると、34 % となる。

23 および 24 に対する解答群

- | | | |
|---------|---------|----------|
| ① 水素 | ② 塩素 | ③ 塩化水素 |
| ④ 酸素 | ⑤ オゾン | ⑥ 硫化水素 |
| ⑦ 二酸化硫黄 | ⑧ 三酸化硫黄 | ⑨ 窒素 |
| ⑩ 一酸化窒素 | ① 二酸化窒素 | ② 一酸化二窒素 |
| ③ 一酸化炭素 | ④ 二酸化炭素 | |

25 および 26 に対する解答群

- | | | |
|---|--|---|
| ① Cu_2O | ② CuO | ③ Cu_2S |
| ④ CuS | ⑤ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ | ⑥ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| ⑦ CuSO_4 | ⑧ $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ⑨ $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| ⑩ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | ① $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ | ② $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ |

27 に対する解答群

- | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| ① 1 | ② 2 | ③ 3 | ④ 4 | ⑤ 5 |
| ⑥ 6 | ⑦ 7 | ⑧ 8 | ⑨ 9 | |

28 に対する解答群

- | | | |
|----------|-----------|---------|
| ① イオン結合 | ② 金属結合 | ③ 配位結合 |
| ④ 水素結合 | ⑤ 分子間力 | ⑥ アミド結合 |
| ⑦ エーテル結合 | ⑧ グリコシド結合 | |

29 に対する解答群

- | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|
| ① Cu_2O | ② CuO | ③ Cu_2S | ④ CuS | ⑤ FeO |
| ⑥ Fe_2O_3 | ⑦ Fe_3O_4 | ⑧ FeS | ⑨ Ag_2S | ⑩ ZnS |
| ① NiS | | | | |

30 および **31** に対する解答群

- | | | |
|----------|----------|----------|
| ① 金 | ② 銀 | ③ 鉄 |
| ④ 亜鉛 | ⑤ 金と銀 | ⑥ 金と鉄 |
| ⑦ 金と亜鉛 | ⑧ 銀と鉄 | ⑨ 銀と亜鉛 |
| ⑩ 鉄と亜鉛 | ⑪ 金と銀と鉄 | ⑫ 金と銀と亜鉛 |
| ⑬ 金と鉄と亜鉛 | ⑭ 銀と鉄と亜鉛 | |

32 に対する解答群

- | | | |
|----------------------|--------------|----------|
| ① イオン交換膜法 | ② 電解精錬 | ③ テルミット法 |
| ④ アンモニアソーダ法 (ソルベール法) | ⑤ ハーバー・ボッシュ法 | |
| ⑥ オストワルト法 | ⑦ 分留 | ⑧ クメン法 |
| ⑨ モール法 | | |

33 に対する解答群

- | | | | |
|---------|----------|------|-------|
| ① 不動態 | ② 錯塩 | ③ 複塩 | ④ 陽極泥 |
| ⑤ 両性酸化物 | ⑥ 両性水酸化物 | | |

34 に対する解答群

- | | | | | |
|------|------|------|------|------|
| ① 12 | ② 18 | ③ 30 | ④ 31 | ⑤ 41 |
| ⑥ 43 | ⑦ 58 | ⑧ 60 | ⑨ 83 | ⑩ 88 |

(第Ⅳ問は次ページから始まる)

Ⅳ 分子式 C_8H_{10} で表される芳香族炭化水素 X および芳香族炭化水素 Y に関する次の文章 [1] ～ [3] を読み、空欄 35 ～ 50 にあてはまる最も適切なものを、それぞれの解答群から一つ選び、解答欄にマークせよ。ただし、同じものを繰り返し選んでもよい。

[1] 芳香族炭化水素 X を過マンガン酸カリウム水溶液に加え、長時間加熱したところ、化合物 A が生じた。化合物 A はわずかに水に溶け、水溶液は弱酸性を示した。これは、化合物 A が 35 をもっているためである。一方、化合物 A は、以下のようにトルエンを段階的に酸化することによっても得られることがわかった。すなわち、トルエンを穏やかな条件下で酸化したところ、まず、化合物 B が生じた。試験管にアンモニア性硝酸銀水溶液を入れ、化合物 B を加えて温めたところ、試験管の内壁に銀が生じた。これは、化合物 B が 36 をもつことを示している。

次に、化合物 B をさらに酸化したところ、化合物 A が生じた。逆に、化合物 B を還元したところ、化合物 C が生じた。化合物 C は、37 をもつため、単体のナトリウム（金属ナトリウム）と反応し、水素が発生した。ここで用いた単体のナトリウムを実験室で保管する最も適切な方法は、38 である。

一方、化合物 C と同じ分子式をもつ芳香族化合物には、37 をもつ構造異性体が、化合物 C の他に 39 種類存在し、これらの水溶液はすべて弱い 40 を示すが、化合物 C にはそのような性質はない。以上の結果から、化合物 A は 41、化合物 B は 42、化合物 C は 43 であり、芳香族炭化水素 X の構造式は 44 である。

[2] 芳香族炭化水素 Y を酸化したところ、化合物 D が生じ、化合物 D を加熱すると、分子内で容易に脱水縮合して、化合物 E が生じた。化合物 E は、工業的には、芳香族炭化水素 Y 以外の芳香族炭化水素である化合物 F を、酸化バナジウム(V)などを触媒に用いて酸化することによってもつくられ、染料や合成樹脂の原料に用いられる。

以上の結果から、化合物 D は 45、化合物 E は 46、化合物 F は 47 であり、芳香族炭化水素 Y の構造式は 48 である。

[3] 芳香族炭化水素 X の水素原子の 1 個を，塩素原子 1 個に置き換えることで生じる化合物 C_8H_9Cl には， 49 種類の構造異性体が存在する。また，この 49 種類の構造異性体のベンゼン環の水素原子の 1 個を，塩素原子 1 個に置き換えることで生じる化合物 $C_8H_8Cl_2$ には， 50 種類の構造異性体が存在する。

ただし，[3] では不斉炭素原子や鏡像異性体は無視するものとする。また，すべての水素の反応性は同じものとする。

35 ～ 37 に対する解答群

- ① ヒドロキシ基 ② ホルミル基（アルデヒド基） ③ カルボキシ基
④ アミノ基 ⑤ スルホ基 ⑥ ニトロ基

38 に対する解答群

- ① 塩酸中に保存する方法
② エタノール中に保存する方法
③ 石油（灯油）中に保存する方法
④ 水酸化ナトリウム水溶液中に保存する方法
⑤ 乾燥した砂で満たしたガラス瓶の中で保存する方法
⑥ 特に危険性は無いため，塩化ナトリウムのような試薬の保管と同様の方法

39 に対する解答群

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5
⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 10

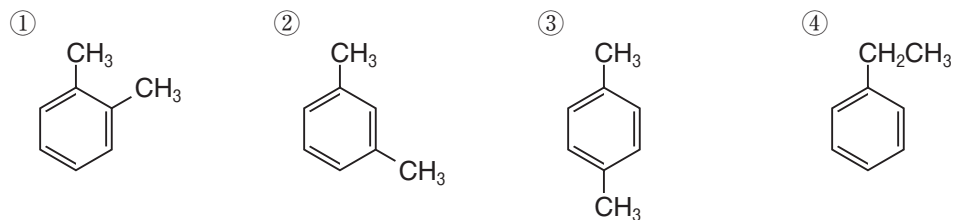
40 に対する解答群

- ① 酸性 ② 塩基性

41 ～ 43 および 45 ～ 47 に対する解答群

- | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| ① ナフタレン | ② フェノール | ③ <i>o</i> -クレゾール |
| ④ <i>m</i> -クレゾール | ⑤ <i>p</i> -クレゾール | ⑥ ベンジルアルコール |
| ⑦ 安息香酸 | ⑧ フマル酸 | ⑨ マレイン酸 |
| ⑩ 無水マレイン酸 | ① フタル酸 | ② イソフタル酸 |
| ③ テレフタル酸 | ④ 無水フタル酸 | ⑤ サリチル酸 |
| ⑥ アセチルサリチル酸 | ⑦ サリチル酸メチル | ⑧ ベンズアルデヒド |
| ⑨ アセトアニリド | | |

44 および 48 に対する解答群



49 および 50 に対する解答群

- | | | | | |
|------|------|------|------|------|
| ① 3 | ② 4 | ③ 5 | ④ 6 | ⑤ 7 |
| ⑥ 8 | ⑦ 9 | ⑧ 10 | ⑨ 11 | ⑩ 12 |
| ① 13 | ② 14 | ③ 15 | ④ 16 | ⑤ 17 |
| ⑥ 18 | ⑦ 19 | ⑧ 20 | ⑨ 21 | ⑩ 22 |