

化 学

(注意) 必要であれば次の原子量と数値を用いなさい。

H = 1.00, Li = 6.94, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5, K = 39.1, Ca = 40.1,

Sr = 87.6

標準状態 (0 °C, 1.01×10^5 Pa) の気体 1 mol の体積: 22.4 l, ファラデー定数: 9.65×10^4 C/mol

1. 次の文章を読み、(ア) (イ) (ケ) には適切な語句、(ウ) (エ) には元素記号、(オ) には化学反応式、(カ) (キ) (ク) には化学式、(コ) (サ) には有効数字 3 術の数値を入れなさい。

(1) 硫黄の化合物は医薬品、工業製品の原料として重要である。硫黄の単体は、火山周辺で産出するほか、石油精製の過程で得られる。硫黄の単体には、斜方硫黄、单斜硫黄、ゴム状硫黄などの (ア) が知られている。単体中の硫黄原⼦どうしは (イ) 結合で結びついており、個々の硫黄原⼦の電子配置は、(ウ) 原子と同じとみなせる。周期表で硫黄と同じ周期に属している元素の中で、(ア) が知られている元素は (エ) である。

(2) 硫化水素の水溶液に二酸化硫黄を通じると、水溶液が白濁した。この変化を化学反応式で表すと次のようになる。

(オ)

硫化水素は、多くの金属イオンと水溶液中で反応するため、金属イオンの分離や検出に利用されている。

Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} を含む混合水溶液について以下の操作を行った。

- (i) この混合水溶液を塩酸酸性にして硫化水素を通じると、黒色の沈殿 (カ) が生じた。これをろ過し、ろ液と沈殿に分けた。
- (ii) (i) のろ液を煮沸して完全に硫化水素を除いたあと、希硝酸を加えて加熱した。冷えてからアンモニア水を加えて塩基性にすると、赤褐色の沈殿 (キ) が生じた。これをろ過し、ろ液と沈殿に分けた。
- (iii) (ii) のろ液に硫化水素を通じると、沈殿 (ク) が生じた。

(3) 硫酸は、空气中で硫黄を燃焼させて得た二酸化硫黄を、触媒存在下で空気酸化し、生じた三酸化硫黄を水と反応させてつくる。工業的には発熱を考慮して水の代わりに濃硫酸を用いる。このような硫酸の製法を (ケ) と。いう。下線部の反応が理想的に進行するものとして、硫黄 80.0 g から質量パーセント濃度で 98.0% の硫酸を (コ) g つくることができ、また、このとき必要な空気は標準状態で (サ) l である。ただし、空気は体積比で窒素:酸素 = 4:1 の混合気体であるものとする。

2. 次の文章を読み、以下の設問の (ア) には適切な語句、(イ) (ウ) (エ) には下記の選択肢の中から選んだ番号、(オ) (カ) には化学式、(キ) (ク) (ケ) (コ) には有効数字 3 術の数値、(サ) には分子式を入れなさい。なお、すべての気体は理想気体とみなせるものとする。

化合物 A と化合物 B について以下の実験を行った。

実験 1 A の水溶液は電気を通したが、B の水溶液は電気を通さなかった。

実験 2 A の水溶液を白金線につけ、ガスバーナーの炎の中で加熱すると、黄色を呈した。

実験 3 A の水溶液に塩化バリウムを加えると、白色の沈殿が生じた。

実験 4 実験 3 で生じた沈殿は、塩酸と反応しなかった。

実験 5 白金電極を用いて A の水溶液を電気分解したところ、陰極と陽極から気体が発生した。

実験 6 純水 100g に A 0.568g を溶解した水溶液の凝固点は -0.222°C であった。また、純水 100g に B 3.60g を溶解した水溶液の凝固点は -0.370°C であった。

実験 7 容積 6.72 l の容器に酸素と B 7.20g を密閉し、B を完全に反応させた。反応の前後で容器内の気体の全圧は、ともに 0°C で $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。反応後の容器内の気体は酸素と二酸化炭素のみで、二酸化炭素の分圧は 0°C で $8.08 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。また、その他の生成物は水のみであった。

設問 1 A のように、その水溶液が電気を通す物質を一般に (ア) という。

設問 2 実験 2 から、A の水溶液に含まれる陽イオンは、(イ) イオンであることがわかる。また、実験 3 から、A の水溶液に含まれる陰イオンは、(ウ) イオンまたは(エ) イオンであると考えられるが、実験 4 からそれは(ウ) イオンであることがわかる。

設問 3 実験 5 について、陰極で発生する気体は(オ) であり、陽極で発生する気体は(カ) である。また、150 mA の電流を 772 秒間流したとき、陽極で発生する気体の体積は標準状態で(キ) ml である。

設問 4 実験 6 から、B の分子量は(ク) と求められる。ただし、A と B のいずれの水溶液中でも会合は起こらず、また、B は水と反応しないものとする。

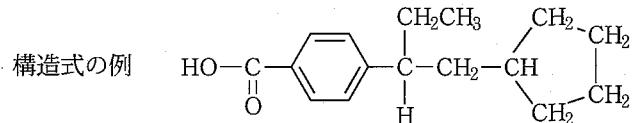
設問 5 実験 7 について、反応後の容器内の二酸化炭素は(ケ) mol であり、酸素は(コ) mol である。ただし、容器内の固体や液体の体積、 0°C における水の蒸気圧、二酸化炭素の水への溶解は、いずれも無視できるものとする。

設問 6 実験 6 と実験 7 の結果から、B の分子式は(サ) であることがわかる。

選択肢：

- | | | | | |
|--------|---------|--------|---------|-----------|
| 1 リチウム | 2 ナトリウム | 3 カリウム | 4 カルシウム | 5 ストロンチウム |
| 6 塩化物 | 7 硝酸 | 8 水酸化物 | 9 炭酸 | 10 硫酸 |

3. 文章(1)を読み、(ア)には分子式、(イ)には化学式、(ウ)(エ)には構造式を入れなさい。また、文章(2)を読み、(オ)(カ)(キ)(ク)(ケ)(サ)には構造式、(コ)には適切な語句を入れなさい。なお、化合物の構造式は、例にならって書きなさい。



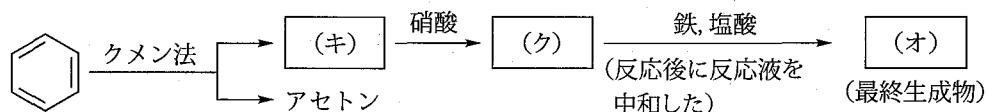
(1) 炭素、水素、酸素だけからなる高分子化合物Aをフラスコに入れ、その中に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に加水分解させた。その後、反応液に塩酸を加えて中和したところ、一つの不斉炭素原子をもつ分子量150以下の有機化合物Bが得られた。B 14.16 mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素 26.40 mgと水 10.80 mgが得られた。このことからBの分子式は(ア)であることがわかった。ヨウ素を含む水酸化ナトリウム水溶液にBを加えて加熱すると、黄色固体(イ)が沈殿した。これらのことから、Bの構造は(ウ)であると決定できた。また、Bのクロロホルム溶液に、少量の濃硫酸を触媒として加えて反応させたところ、五員環構造をもつ有機化合物(エ)が得られた。

(2) 化合物Cは、ベンゼン環の1位と4位にのみ置換基をもち、不斉炭素原子を含む芳香族化合物である。Cの構造を決定するため、以下に示す実験1～実験3を行った。

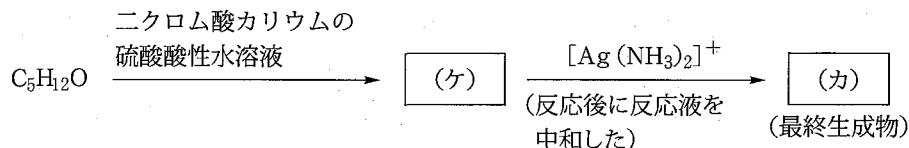
実験1 Cの水溶液は弱い酸性を示した。その水溶液に塩化鉄(III)水溶液を加えたところ、紫色を呈した。

実験2 Cを水酸化ナトリウム水溶液で完全に加水分解させたあと、反応液を中和した。このとき得られた化合物(オ)と化合物(カ)のモル数は等しかった。化合物(オ)は、分子式 C_6H_7NO で表され、下記の反応経路1の最終生成物と同一であった。また、化合物(カ)は、分子式 $C_5H_{10}O_2$ で表され、下記の反応経路2の最終生成物と同一であった。

反応経路1



反応経路2



実験3 化合物(オ)に、二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えて温めたところ、水に難溶な(コ)色の化合物が生成した。

これら実験1～実験3の結果から、Cの構造は(サ)であると決定できた。