

# C a 化 学 問 題

## 注 意

- 試験開始の指示があるまでこの問題冊子を開いてはいけません。
- 解答用紙はすべて黒鉛筆または黒芯のシャープペンシルで記入することになります。黒鉛筆・消しゴムを忘れた人は監督に申し出てください。  
(万年筆・ボールペン・サインペンなどを使用してはいけません。)
- この問題冊子は8ページまでとなっています。試験開始後、ただちにページ数を確認してください。なお、問題番号はI～IIIとなっています。
- 解答用紙にはすでに受験番号が記入されていますので、出席票の受験番号が、あなたの受験票の番号であるかどうかを確認し、出席票の氏名欄に氏名のみを記入してください。なお、出席票は切り離さないでください。
- 解答は解答用紙の指定された解答欄に記入し、その他の部分には何も書いてはいけません。
- 解答用紙を折り曲げたり、破ったり、傷つけたりしないように注意してください。
- 計算には、この問題冊子の余白部分を使ってください。
- この問題冊子は持ち帰ってください。

### マーク・センス法についての注意

マーク・センス法とは、鉛筆でマークした部分を機械が直接よみとて採点する方法です。

- マークは、下記の記入例のように黒鉛筆で枠の中をぬり残さず濃くぬりつぶしてください。
- 1つのマーク欄には1つしかマークしてはいけません。
- 訂正する場合は消しゴムでよく消し、消しきれいに取り除いてください。

マーク記入例： 

A	1 2 3 4 5
○ ○ ● ○ ○	

 (3と解答する場合)

問題を解くにあたって、必要ならば次の値を用いよ。

気体定数 :  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

ファラデー定数 :  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

原子量 : H=1.0, C=12, O=16

## I . 次の文を読み、下記の設問 1 ~ 4 に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしよせ。

電解質の水溶液に電極を浸し、直流の電流を流すと、電極表面で酸化還元反応が起こる。

陽極では（ア）反応が進行し、陰極では（イ）反応が進行する。使用する電解質と電極の種類によって、進行する反応は異なる。例えば、希硫酸あるいは薄い水酸化ナトリウム水溶液中で陽極、陰極ともに白金電極を使用した場合、水の電気分解反応が進行する。<sup>1)</sup>

硫酸銅(II)水溶液中で陽極、陰極ともに銅電極を使用した場合、（ウ）極では銅の溶解反応が進行し、（エ）極では銅の還元析出反応が進む。これを利用したものが、（ウ）極に粗銅板、（エ）極に純銅板を使用して、硫酸銅(II)水溶液中で電気分解をする銅の電解精錬<sup>2)</sup>である。

1. 文中の空所(ア)~(エ)それぞれにあてはまる語句の組み合わせとして、正しいものを次の a ~ d から 1 つ選び、その記号をマークせよ。

	(ア)	(イ)	(ウ)	(エ)
a	酸化	還元	陽	陰
b	酸化	還元	陰	陽
c	還元	酸化	陽	陰
d	還元	酸化	陰	陽

2. 文中の下線部 1)について、希硫酸および薄い水酸化ナトリウム水溶液中で、陽極と陰極でそれぞれ進行する化学変化を電子  $e^-$  を含むイオン反応式でしよせ。

3. 文中の下線部 1)について、希硫酸中で 2.00 A の電流を流した結果、陰極では温度 0 ℃、圧力  $1.013 \times 10^5$  Pa(標準状態) で 34.8 mL の気体が発生した。陽極で発生した気体の温度 0 ℃、圧力  $1.013 \times 10^5$  Pa での体積 [mL] と、電流を流した時間 [秒] を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、発生した気体は水に溶解せず、理想気体とみなせるものとする。また、他の反応は起こっていないものとする。
4. 文中の下線部 2)について、粗銅板中に不純物として含まれる亜鉛や鉄が、銅とともにイオンとなって溶け出す。しかし、適切な低電圧の条件下では、銅だけを純銅板に析出させ、亜鉛イオンや鉄イオンは還元されずにイオンのまま溶液中に残る。この理由について、「イオン化傾向」という語句を用いて 1 行以内で説明せよ。

## II . 次の文を読み、下記の設問 1 ~ 6 に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

AgCl の溶解度積 ( $K_{sp1}$ ) を  $1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ , Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の溶解度積 ( $K_{sp2}$ ) を  $3.6 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ , ZnS の溶解度積 ( $K_{sp3}$ ) を  $2.2 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$ , 硫化水素の飽和水溶液中の H<sub>2</sub>S 濃度を [H<sub>2</sub>S] = 0.10 mol/L とする。硫化水素は 2 段階で電離するが、その二段階電離全体の電離定数 ( $K_a$ ) を  $1.2 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$  とする。また、 $\log_{10} 1.2 = 0.079$ ,  $\log_{10} 2.2 = 0.34$  とする。

自然界に存在する物質のほとんどは混合物である。そのため純物質を得る場合には、混合物から目的の物質を取り出す分離操作が必要になる。物質の分離には様々な方法が利用されるが、金属イオンの系統分離では各金属イオンの化学的特性に基づく沈殿の生成反応や溶解反応が利用される。例えば、金属イオンの混合水溶液に Ag<sup>+</sup> が含まれる場合には希塩酸を加えて Ag<sup>+</sup> を AgCl として沈殿させ、これをろ過して分離する。また、沈殿生成反応は滴定にも利用される。例えば、AgCl の沈殿生成を利用するモール法では指示薬として K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> を加え、Cl<sup>-</sup> を含む水溶液に AgNO<sub>3</sub> 標準溶液を滴下して Cl<sup>-</sup> 濃度を測定する。

指示薬として使用する K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> に含まれるクロム原子の酸化数は（ア）であるが、クロムはその他に安定な酸化数として（イ）の値をとる遷移元素である。遷移元素は 3 ~ (ウ) 族の元素であり、全て金属元素である。金属クロムは濃硝酸と反応するとその表面に酸化物の被膜が生成して（エ）となる。

金属イオンの系統分離では金属硫化物の沈殿生成反応も利用される。多くの金属イオンではその水溶液に硫化水素を通じると硫化物の沈殿を生じるが、水溶液の液性によって硫化物の沈殿を生成する金属の種類が異なる。金属イオンの系統分離ではこの差を利用して金属イオンの分離を行う。

1. 文中の下線部 1) の滴定が終点に到達すると同時に Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> の沈殿が生成し始めるようにするには、溶液中の CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度をどのように調整すれば良いか。CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度 [mol/L] を有効数字 2 衔でしるせ。ただし、滴定に伴う溶液の体積変化は無視できるものとする。
2. 文中の下線部 1) の滴定は溶液の液性を中性～弱塩基性に調整して行われる。酸性で滴定を行わない理由を説明せよ。また、その理由となる、溶液を酸性にしたときに起こる主な反応をイオン反応式でしるせ。
3. 文中の空所(ア), (イ), (ウ)にあてはまる数字をしるせ。
4. 文中の空所(エ)にあてはまるもっとも適当な語句をしるせ。

5. クロムと同様に濃硝酸中で(エ)を形成する金属 2 つの元素記号をしるせ。

6. 文中の下線部 2 )の記述に関連する以下の問い合わせよ。

濃度  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L の  $Zn^{2+}$  を含む pH = 2.0 の水溶液に硫化水素を十分に通じても  $ZnS$  の沈殿は生成しない。 $ZnS$  の沈殿が生成し始める pH の値を小数第一位まで求めよ。ただし、硫化水素を通じたことに伴う溶液の体積変化は無視できるものとする。

### III. 次の文を読み、下記の設問1～5に答えよ。解答は解答用紙の所定欄にしるせ。

化合物**A**は炭素、水素、酸素からなるエステルであり、不斉炭素原子を有する。**A**の分子量は200以下であることが分かっている。元素分析により、**A**の各構成元素の質量百分率は炭素68.4%，水素11.4%，酸素20.2%と求められた。**A**を加水分解すると、一価カルボン酸である化合物**B**と一価アルコールである化合物**C**が生成した。**A**の加水分解反応の前後で炭化水素基の部分は変化しないものとする。

**B**は直鎖状炭化水素の末端炭素原子に結合する水素原子のうちの1つをカルボキシ基で置き換えたものである。**B** 3.08 g を中和するのに 2.00 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 17.5 mL を必要とした。**B**と同じ分子式をもつエステルには（ア）種類の構造が考えられる。

**C**を硫酸酸性二クロム酸カリウム水溶液で穩やかに酸化すると、中性の化合物**D**が生成した。フェーリング液に**D**を加えて稳やかに加熱すると、赤色沈殿が生じた。 **C**の分子内での脱水反応により化合物**E**が生成した。白金触媒を用いて**E**に水素を付加させると、化合物**F**が生成した。

**C**の構造異性体である化合物**G**は、分枝（枝分かれ）状構造を有する炭化水素の水素原子のうちの1つをヒドロキシ基で置き換えたものである。**G**を硫酸酸性二クロム酸カリウム水溶液で穩やかに酸化すると、中性の化合物**H**が生成した。**H**にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、特有の臭気をもつ黄色沈殿が生じた。

1. **A**の分子式をしるせ。

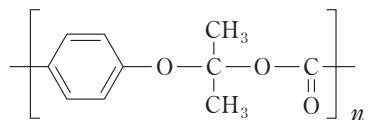
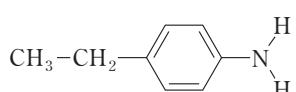
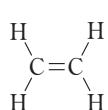
2. **B**, **C**, **G**の構造式をそれぞれしるせ。ただし、構造式は例にならってしるせ。

3. **F**およびその構造異性体の中で、圧力  $1.013 \times 10^5$  Pa での沸点がもっとも低いものの構造式と化合物名をしるせ。ただし、構造式は例にならってしるせ。

4. 文中の空所(ア)にあてはまるもっとも適当な数字をしるせ。

5. 文中の下線部について、Dのどの官能基のどのような性質によりどのような化学変化が起こることで赤色沈殿が生じるのか。赤色沈殿の化合物の化学式を明記しながら、3行以内でしるせ。

(例)



【以下余白】