

解答に必要ながあれば、次の値を用いなさい。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, Ag = 108

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

1

ある有機化合物 X を希硫酸に加えて加熱したところ、カルボン酸（ア）とアルコール（イ）が得られた。アルコール（イ）は炭素、水素、酸素からなり、分子量は 88 と測定された。また、アルコール（イ）26.4 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 66.0 mg、水 32.4 mg を生じた。アルコール（イ）は、酸化するとケトンを生じ、また、濃硫酸と共に加熱すると分子内で水がとれて化合物（ウ）を生じた。化合物（ウ）はオゾンと反応させた後に亜鉛で処理（オゾン分解）すると、アルデヒド（エ）と 3 個の炭素原子をもつケトン（オ）を生じた。アルデヒド（エ）を酸化したところ、カルボン酸（ア）が得られた。以下の各問いに答えなさい。

問 1 アルコール（イ）の分子式を解答欄に書きなさい。

問 2 アルコール（イ）と同じ分子式をもつ化合物には、アルコール（イ）を含めていくつのアルコールの異性体が考えられるか。次の中から最も適切なものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。ただし、不斉炭素原子を含むものについては、その光学異性体は考えなくてよい。

A. 4 B. 5 C. 6 D. 7 E. 8 F. 9

問 3 化合物（ウ）の性質として誤っているものはどれか。次の中から一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

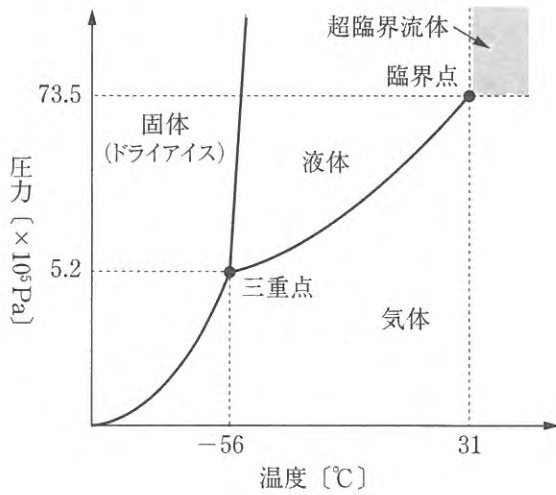
- A. 臭素水を脱色する。
- B. ナトリウムを加えると、水素を生じる。
- C. 白金触媒の存在下、水素と反応する。
- D. 過マンガン酸カリウム水溶液に通じると、過マンガン酸イオンの赤紫色が消える。
- E. 塩化水素と反応して、付加生成物を生じる。

問 4 ケトン（オ）の性質として誤っているものはどれか。次の中から一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

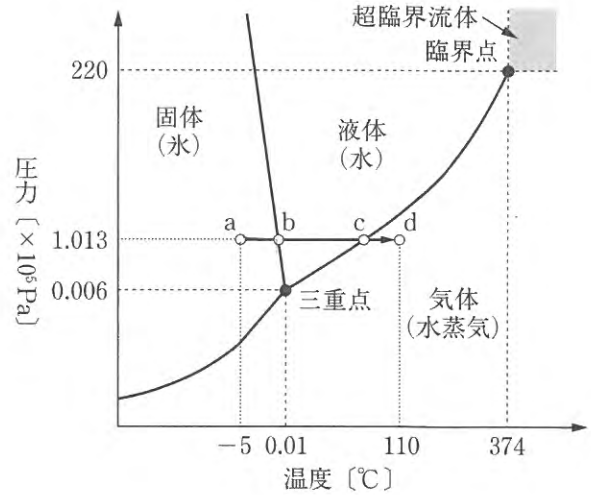
- A. 水に溶けにくい。
- B. 塗料などの溶剤として用いられる。
- C. 無色の液体である。
- D. 揮発性があり、特有のにおいをもつ。
- E. ヨードホルム反応を示す。

問 5 有機化合物 X の構造式を、価標を省略せずに解答欄に書きなさい。

2 物質がさまざまな温度、圧力でどのような状態にあるかを示した図を状態図という。下図は二酸化炭素と水の状態図を模式的に表したものである。



二酸化炭素の状態図



水の状態図

これらの図を参考にして、以下の各問いに答えなさい。

問1 状態図に関する次の記述の中で誤っているものはどれか。一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 気体と液体を区切る曲線を蒸気圧曲線という。
- B. 固体と液体を区切る曲線は、圧力変化に伴う融点の変化を表している。
- C. 気体と固体を区切る曲線上では、気体と固体の2つの状態が共存している。
- D. 三重点では、固体、液体、気体の3つの状態の密度が同じになる。
- E. 臨界点よりも温度と圧力が高い状態では、液体と気体の区別ができない。

問2 二酸化炭素と水の状態に関する次の記述の中で誤っているものはどれか。一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. ドライアイスは、大気圧下 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) で温度を上げても液体にはならない。
- B. ドライアイスの融点は、圧力の増加に伴い上昇する。
- C. 二酸化炭素は、水より低い圧力、温度で超臨界流体となる。
- D. 水の沸点は、臨界点まで、圧力の増加に伴い上昇する。
- E. 水の融点は、圧力の増加に伴い上昇する。
- F. 水の蒸気圧は、臨界点まで、温度の上昇に伴い増加する。

問3 大気圧下 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) で氷に熱を加えて、 -5°C の状態 a から 110°C の状態 d まで変化させる。次の(1)、(2)に答えなさい。

(1) この状態変化に関する次の記述の中で誤っているものはどれか。一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 状態 a から状態 b に達する前までの過程では、水分子は互いに引き合いながらその位置に固定されているため、熱エネルギーを加えても体積はほとんど変化しない。
- ▽ B. 状態 b に達すると、加えた熱エネルギーは規則正しく並んだ水分子の配列を崩すのに使われるため、熱エネルギーを加えても温度は一定に保たれる。
- ▽ C. 状態 b を過ぎ状態 c に達する前までの過程では、加えた熱エネルギーは水分子の熱運動を激しくするために使われ、温度を上昇させる。
- D. 状態 c に達すると、水の表面付近にある分子のみ、分子間の引力を振り切って水の表面から飛び出し、気体となる。
- E. 状態 c を過ぎ状態 d に達する過程では、加えた熱エネルギーによって、体積は温度の上昇とともに大きくなる。

(2) 氷 18 g を状態 a から状態 d に変化させるのに必要な熱エネルギーは、 54.8 kJ である。水の蒸発熱は何 kJ/mol か。次の中から最も近いものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

ただし、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ での氷の融解熱は 6.0 kJ/mol 、氷、水、水蒸気の比熱は、それぞれ $2.1 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ 、 $4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ 、 $2.1 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ とする。

- A. 31 kJ/mol B. 39 kJ/mol C. 41 kJ/mol D. 45 kJ/mol E. 49 kJ/mol
 F. 51 kJ/mol

3 アンモニアを水に溶かすと、次式のような電離平衡が成り立つ。



この溶液の塩基性の強さは、アンモニアの電離定数

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

を用いて表すことができる。この溶液に塩化アンモニウムを溶かすと、塩化アンモニウムは次式のようにほぼ全て電離する。



このアンモニアと塩化アンモニウムの混合水溶液は緩衝作用を示し、少量の酸や塩基を加えても pH はほとんど変化しない。

いま、濃度 0.10 mol/L のアンモニア水 80 mL と、濃度 0.10 mol/L の塩化アンモニウム水溶液 20 mL を混合し、全量 100 mL の緩衝液を調製した。25°C でのアンモニアの電離定数を $K_b = 2.3 \times 10^{-5}$ mol/L、25°C での水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ (mol/L)²、 $\log_{10} 2.3 = 0.4$ 、 $\log_{10} 2 = 0.3$ として、以下の各問いに答えなさい。

問1 濃度 0.10 mol/L のアンモニア水の 25°C での水酸化物イオン濃度は何 mol/L か。次の中から最も近いものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。ただし、 $\sqrt{2.3} = 1.5$ とする。

- A. 2.3×10^{-5} mol/L B. 1.5×10^{-4} mol/L C. 2.3×10^{-4} mol/L D. 1.5×10^{-3} mol/L
 E. 2.3×10^{-3} mol/L F. 1.5×10^{-2} mol/L G. 2.3×10^{-2} mol/L H. 1.0×10^{-1} mol/L

問2 調製した緩衝液に関する次の記述の中で、誤っているものはどれか。一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. この緩衝液中のアンモニアの物質量は、塩化アンモニウム水溶液を加える前のアンモニア水中のアンモニアの物質量とほぼ等しい。
 B. この緩衝液中のアンモニウムイオンの物質量は、加えた塩化アンモニウム水溶液中の塩化アンモニウムの物質量とアンモニア水中のアンモニアの物質量との和にほぼ等しい。
 C. この緩衝液に少量の水を加えてうすめても、溶液中の水酸化物イオン濃度はほとんど変化しない。
 D. この緩衝液に少量の酸を加えても pH がほとんど変化しないのは、加えた水素イオンが水溶液中のアンモニアと反応するため、水素イオン濃度がほとんど変化しないためである。
 E. この緩衝液に少量の塩基を加えても pH がほとんど変化しないのは、加えた水酸化物イオンが水溶液中のアンモニウムイオンと反応するため、水酸化物イオン濃度がほとんど変化しないためである。

問3 調製した緩衝液の pH を表す式はどれか。次の中から最も適切なものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- | | |
|--|---|
| A. $\text{pH} = 7 + \log_{10} K_b + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ | B. $\text{pH} = 14 + \log_{10} K_b + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ |
| C. $\text{pH} = 7 - \log_{10} K_b + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ | D. $\text{pH} = 14 - \log_{10} K_b + \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ |
| E. $\text{pH} = 7 + \log_{10} K_b - \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ | F. $\text{pH} = 14 + \log_{10} K_b - \log_{10} \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ |

問4 調製した緩衝液の 25℃での pH はいくらか。次の中から最も近いものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 7 B. 8 C. 9 D. 10 E. 11 F. 12 G. 13 H. 14

問5 調製した緩衝液に、濃度 3.0 mol/L の塩酸 1 mL を加えた。この溶液の 25℃での pH はいくらか。有効数字 2 桁で求め、解答欄に書きなさい。

4 Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} のどれか一つを含む異なる金属イオンの水溶液 a, b, c, d, e を用いて、次の実験①～③を行った。

- 実験① 水溶液 a と b に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、いずれの水溶液からも白色沈殿が生じた。
- 実験② 水溶液 c と d に少量のアンモニア水を加えたところ、水溶液 c では沈殿（ア）が生じ、水溶液 d では沈殿（イ）が生じた。続いて両方の試験管に過剰のアンモニア水を加えたところ、いずれの沈殿も溶解した。このとき、水溶液 c は深青色となった。
- 実験③ 水溶液 e に $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液を加えたところ、沈殿（ウ）が生じた。

以下の各問いに答えなさい。

問1 水溶液 a と b に含まれるそれぞれの金属イオンを確認するために、新たな水溶液を用いてどのような実験を行えばよいか。次の中から最も適切な実験の一つを選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 少量のアンモニア水を加え、生じる沈殿の色を確認する。
- B. 過剰のアンモニア水を加え、いったん生じた沈殿が溶解するかどうかを確認する。
- C. 過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加え、いったん生じた沈殿が溶解するかどうかを確認する。
- D. 希塩酸を加え、沈殿が生じるかどうかを確認する。
- E. 希硫酸を加え、沈殿が生じるかどうかを確認する。

問2 実験②において生じた沈殿（ア）と沈殿（イ）はそれぞれ何色か。次の中から正しい組合せの一つを選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

	沈殿（ア）	沈殿（イ）
A	白色	青白色
B	白色	褐色
C	青白色	白色
D	青白色	褐色
E	褐色	白色
F	褐色	青白色

問3 実験②の下線部において生じた錯イオンの化学式を解答欄に書きなさい。

問4 実験③で生じた沈殿（ウ）は何色か。次の中から最も適切なものを一つ選び、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 白色 B. 褐色 C. 赤褐色 (D. 青白色 E. 濃青色
 F. 緑白色 G. 黒色 H. 黄色 I. 淡赤色 J. 赤色

問5 水溶液dと水溶液eに硫化水素を通じると、それぞれどのような変化が観察されるか。次の中から正しい記述を一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 中性では、水溶液dと水溶液e、共に変化は観察されない。
 B. 中性では、水溶液dと水溶液e、共に黒色沈殿が生じる。
 C. 中性では、水溶液dでは白色沈殿を生じるが、水溶液eでは黒色沈殿が生じる。
 D. 酸性では、水溶液dと水溶液e、共に変化は観察されない。
 E. 酸性では、水溶液dと水溶液e、共に黒色沈殿が生じる。
 F. 酸性では、水溶液dでは白色沈殿を生じるが、水溶液eでは黒色沈殿が生じる。