

1 次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

令子さんと和子さんは、課題研究として硫黄とその化合物について研究しています。以下は、二人の会話の内容です。

令子：これまで調べてきたことを整理してみましょう。まず、硫黄は自然界には単体、あるいは硫化物や硫酸塩の形として存在すること、工業的には原油中の不純物として存在すること、そして、その硫黄は石油精製の過程で取り除くことによって得ていることがわかったね。取り除かれた硫黄は、酸化作用や強い（ア）のある濃硫酸の製造に使われていることもわかったね。

和子：そうね。角砂糖に濃硫酸を加えると強い（ア）により炭化するわね。ところで、硫黄の単体には主に3種類の同素体があったね。（イ）、斜方硫黄、そしてゴム状硫黄ね。そのうち①2つの同素体の分子の形は同じだったわ。それから、②斜方硫黄の融点測定の実験では、2分間に約1℃温度が上がるように測定を行うと、融点は113℃～119℃の間になったね。③教科書では113℃と書いてあったけど、どうしてこんな幅のある結果になったのかしら。

令子：斜方硫黄と同じ分子の形のもう一つの同素体の融点は何℃だったかな。

和子：119℃よ。それに、斜方硫黄から同じ分子の形をもつ同素体に変化する（転移）温度は95℃だったわ。

令子：何か関係があるかもしれないわね。次に硫黄の化合物について調べた結果について見ていきましょう。

和子：硫化水素について調べたよ。自然界では、火山の噴出ガス、温泉地方の鉱水やガスの中にある無色で（ウ）のある有毒な気体よね。硫黄を含むタンパク質が分解するときにも（ウ）がするわね。他にも湖沼などのよどんだ水中で硫酸塩が細菌によって還元されるときにも発生することがわかったね。

令子：そうね。ところで，実験室での発生方法はどうだったかな。

和子：実験室では，硫化鉄（Ⅱ）に希硫酸または希塩酸を加えて発生させるわ。

令子：用途はどうかしら。多くの金属イオンと反応して硫化物の沈殿を生成するよね。

和子：その結果は，まとめておいたから次の表1を見て。

表1 硫化水素と金属イオンとの反応

金属イオン	Ag ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
硫化水素飽和水溶液（酸性）	黒色沈殿	黒色沈殿	沈殿無し	黒色沈殿	沈殿無し	淡黄色沈殿
硫化水素飽和水溶液（塩基性）	黒色沈殿	黒色沈殿	白色沈殿	黒色沈殿	黒色沈殿	黒色沈殿

令子：表1を見ると金属イオンによって違いがあるのがわかるわね。④銀（Ⅰ）イオン，銅（Ⅱ）イオン，鉛（Ⅱ）イオンは酸性でも塩基性でも黒色沈殿が生成したね。これらはすべて金属硫化物ね。亜鉛（Ⅱ）イオンと鉄（Ⅱ）イオンでは塩基性するときだけ沈殿が生成しているわ。

和子：そうね。この違いはどう考えたら良いのかしら。

令子：硫化水素には，次の式のような平衡反応があるから，液性によって硫化物イオンの発生量に違いがあるのではないかしら。



和子：そうね。式1の電離定数は 9.55×10^{-8} mol/L，式2の電離定数は 1.22×10^{-14} mol/L になっているわ。そして，式3の全体の電離定数は，次の式で表せられるわね。

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.17 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2 \quad \text{式4}$$

硫化水素が飽和の水溶液なら， $[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}] = 1.17 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3$ になるわね。

この値は温度が変わらなければ一定だから、水素イオン濃度が大きくなると硫化物イオン濃度が小さくなっていくわね。そうすると金属イオンの濃度は 0.1 mol/L で実験を行ったから、金属硫化物の溶解度積 K_{sp} と金属イオンの濃度 $[M^{n+}]$ と硫化物イオンの濃度 $[S^{2-}]$ の積とを比較することで沈殿が生成するかどうか分かるわね。金属硫化物の溶解度積は、調べたの？

令子：前に調べておいたわ。次の表 2 のようになっているわ。

表 2 金属硫化物の溶解度積

金属硫化物	溶解度積 K_{sp} (温度)
硫化銀	$5.7 \times 10^{-51} \text{ (mol/L)}^3 \text{ (20}^\circ\text{C)}$
硫化鉄 (II)	$3.7 \times 10^{-19} \text{ (mol/L)}^2 \text{ (18}^\circ\text{C)}$
硫化銅 (II)	$4 \times 10^{-38} \text{ (mol/L)}^2 \text{ (25}^\circ\text{C)}$
硫化鉛	$3.4 \times 10^{-28} \text{ (mol/L)}^2 \text{ (18}^\circ\text{C)}$
硫化亜鉛	$2.5 \times 10^{-22} \text{ (mol/L)}^2 \text{ (0}^\circ\text{C)}$

(改訂 4 版 分析化学ハンドブックより)

和子：表 2 を見ると実験結果とよく一致しているわね。水素イオン濃度はおよそ 0.5 mol/L だったから、それから $[S^{2-}]$ を求めて計算した $[M^{n+}]^{2/n}[S^{2-}]$ と溶解度積 K_{sp} とを比較したとき、 $K_{sp} < [M^{n+}]^{2/n}[S^{2-}]$ となっているものは、金属硫化物が沈殿して、逆の関係になったものは沈殿を形成していないわけね。ただ、少し不思議なのが鉄 (III) イオンの場合ね。酸性溶液中では、淡黄色の沈殿が生じていたわ。この淡黄色沈殿は、何かしら。

令子：そうね。硫化水素は強い (エ) でもあるから鉄 (III) イオンを (オ) して、自身は (カ) になったのではないかしら。

和子：そうね。でも他の金属イオンは (オ) されなかったのかしら。イオン化傾向と関係があるのかな。

令子：イオン化傾向を知る参考となる数値に標準電極電位というものがあるわ。これは、次の式 5 で示したように 25°C, 1013 hPa で気体の水素 H_2 が水素イオン H^+ になるなり易さの数値 (0 V) と比較して表した値で、電圧の単位 V で示され

たものよ。



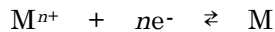
表3が各金属の標準電極電位よ。この電位が低いほど、電子を放出して陽イオンになろうとする傾向が強いことを示しているわ。

表3 標準電極電位 (25°C)

電極での反応	標準電極電位 / V
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} (\text{気})$	0.17

(改訂5版 化学便覧基礎編II掲載データを小数点以下2桁で表示)

注) 金属イオン M^{n+} の濃度が 1 mol/L の水溶液中に金属単体 M を入れたとき、金属イオン M^{n+} と金属単体 M との間には、次の平衡が成立する。



このとき、水溶液と金属単体との間に生じる電位差を標準水素電極の電位との差として表したものを標準電極電位という。標準水素電極は、水素イオン濃度が 1 mol/L の水溶液中に白金黒付白金電極を入れ、その表面に 25°C, 1013 hPa の水素ガスを通して接触させた電極のことである。この標準水素電極の電位を 0 V として他の金属イオンの電極電位を表したものが標準電極電位となる。

和子：表3と表2を参考にして考えれば、⑤鉄(Ⅲ)イオンが硫化物沈殿を生成しなかった理由がわかりそうね。

令子：そうね。次の時は、そのことについて考えてみることにしましょう。

(会話は以上)

問1 会話文中の (ア) ~ (ウ) に入る適切な語句を答えよ。

問2 下線部①の分子の形は、どのようなものか。分子式を示したうえで形を適切な語句あるいは図で答えよ。

問3 斜方硫黄の融点測定において下線部②のように融点が幅を持ったのはなぜか。理由を述べよ。

問4 下線部③と同じ融点を得るためには、融点測定のどのような点を改善すればよいか。改善点を述べよ。

問5 下線部④の黒色沈殿が生成する反応のうち、銀(I)イオンの反応をイオン反応式で記せ。

問6 会話文中の空欄(エ)から(カ)に入る最も適切な語句を次の(a)~(i)のうちから選び、記号で答えよ。ただし、同じ語句を複数回用いてはいけない。

- (a) 酸化剤 (b) 還元剤 (c) 中和剤 (d) 酸化 (e) 還元 (f) 中和
(g) 二酸化硫黄 (h) 硫黄 (i) 硫化物イオン

問7 下線部⑤のように銀(I)イオン、鉄(III)イオン、銅(II)イオンのうち酸性溶液下で硫化物沈殿が確認されなかったのは、鉄(III)イオンだけであった。この理由を表2及び表3を用いて銅(II)イオンの場合と対比させながら説明せよ。但し、令子さんと和子さんが行った実験条件は温度一定で硫化水素の飽和水溶液下とし、このとき鉄(III)イオンと銅(II)イオンの表3中の電極での反応式は右側へ90%進行したものとする。

2

次の文章と実験 1～実験 5 を読み、問 1～問 5 に答えよ。必要があれば、原

子量は次の値を使うこと。原子量：H = 1.0, C = 12, O = 16。

(文章)

理科準備室の試薬の整理をしていたところ、ラベルがはがれた試薬瓶 3 本が見つかった。試薬瓶が置いてあった場所から、これらの試薬がいずれも付加重合用のモノマーであり、炭素、水素、酸素のみからなる有機化合物であることがわかった。そこで、これらの有機化合物が何であるかを確かめるために以下の実験を行った。なお、それぞれの有機化合物を A, B および C とする。

【実験 1】 元素分析

A を 43 mg 秤り取り完全燃焼させたところ、二酸化炭素が 88 mg, 水が 27 mg 生成した。同じように B および C を 43 mg 秤り取り完全燃焼させたところ、まったく同じ結果が得られた。

【実験 2】 臭素化実験

A, B および C のいずれも、臭素と反応させると赤褐色が消えた。

【実験 3】 赤外吸収スペクトル (IR) 測定

分子は特有の電磁波 (赤外線) を吸収することで、分子内の結合が多少動くようになる。吸収される赤外線の波長から、OH や NH, C=C, C=O などの官能基の存在を推定することができる。この測定を行った結果、A, B および C のいずれも C=C と C=O が存在することがわかった。

【実験 4】 質量分析測定

高エネルギーの電子線を照射すると、分子から電子が 1 個取り除かれた陽イオン (親イオンまたは分子イオンともいう) とそれらが分解した小さなイオンを生じる。これらのイオンの質量分布から化合物の分子量を知ることができる。この測定を行

った結果、分子量は A, B および C のいずれも 86 であった。

【実験 5】 アルカリ加水分解実験

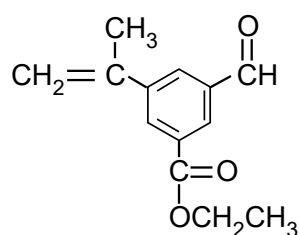
A をアルカリで加水分解し、次いで中和すると、カルボン酸 D とアルコール E が得られた。これに対し、B をアルカリで加水分解し、次いで中和すると、カルボン酸 F と アルコールではない有機化合物 G が得られた。C をアルカリで加水分解し、次いで中和すると、カルボン酸 H と アルコールではない有機化合物 I が得られた。

【実験 6】 加水分解後の生成物に対する実験

D と臭素を反応させると赤褐色が消えたのに対し、F と H は臭素と反応せず赤褐色は消えなかった。G を酸化すると F が得られたのに対し、I は酸化できなかった。

問 1. 実験 1 と実験 4 の結果から、A, B および C に共通の分子式を求めよ。

問 2. 実験 1 ～実験 6 の結果から、A, B および C の構造を推定し、それらの構造式を、下の例にならって記せ。



問 3. 実験 5 の下線部のように、アルコールではない有機化合物が生成した理由を、“安定”、“不安定”の語句を含め、40 字以内で記せ。なお、理由に G や I などの化合物を示す記号を使ってはいけない。

問4. F, G, H および I それぞれについて, 正しい記述の番号をすべて選べ。

- ① アンモニア性硝酸銀水溶液に加え穏やかに加熱すると, 銀が析出した。
- ② 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると, 呈色した。
- ③ ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液で処理すると, 黄色の沈殿が生成した。
- ④ IR 測定を行うと, OH の存在が示された。
- ⑤ IR 測定を行うと, C=O の存在が示された。

問5. 実験4の質量分析測定で観測される親イオンのピークの強度比は, 同位体の存在比に依存することが知られている。例えば, 塩素は $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ の割合で存在するため, 塩素を1つ含んだ化合物の分子量を M とすると, 親イオンのピークは M で観測されるが, $M+2$ にもおおよそ 25%の強度比でピークが観測される。これを踏まえ, 実験2で得られる臭素付加体の親イオンのピークを M としたときの同位体由来のピークの強度比を以下の選択肢から選べ。なお, 臭素は $^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1 : 1$ の割合で存在する。また, 他の元素の同位体の存在比は無視する。

- ① $M : M+2 = 1 : 1$
- ② $M : M+2 = 1 : 2$
- ③ $M : M+2 = 2 : 1$
- ④ $M : M+2 : M+4 = 1 : 1 : 1$
- ⑤ $M : M+2 : M+4 = 2 : 1 : 1$
- ⑥ $M : M+2 : M+4 = 1 : 2 : 1$
- ⑦ $M : M+2 : M+4 = 1 : 2 : 2$