

化 学

(1) 次の表および文章を読んで、続く問いに答えよ。

溶質	水などの (A) に溶けている物質
(A)	水など、溶質を溶かす液体
溶液	溶質が (A) に溶けた液体 (A) が水の溶液を (B) という
(C)	(A) 100 g に溶ける溶質の最大質量 [g] の値

少量の不純物を含む物質を水などの (A) に溶かし、温度などによる (C) の変化を利用して、純物質のみを結晶として析出させる操作を (①) という。例えば、白色の硝酸カリウムに、不純物として (②) 色の硫酸銅(Ⅱ)五水和物が少量含まれている場合、この混合物をすべて温水に溶かした後、冷却していくと、溶けきれなくなった (③) のみが結晶として析出するので、これをろ過すると、純粋な (③) を分離できる。

固体が溶けた溶液や、液体どうしの混合物を加熱して沸騰させ、その蒸気を冷却して (④) の低い成分を分離する操作を (⑤) という。(⑤) は各成分の (④) の差が大きい混合物から、特定の (⑥) を分離するときに行う。また、(④) の異なる2種類以上の液体を含む混合物を (⑤) によって分離する操作を、特に (⑦) といひ、原油を (④) の近い成分ごとに分けるときなどに利用される。

- 1) 表および文章中の (A) ~ (C) および (①) ~ (⑦) に適する語句または物質名を、それぞれ答えよ。
- 2) 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の組成式を答えよ。また、硫酸銅(Ⅱ)の 60℃ の水への (C) は 40 g である。60℃ の水 100 g に硫酸銅(Ⅱ)五水和物は何 g 溶けるか、有効数字2桁で答えよ。なお、原子量は H=1.0, O=16, S=32, Cu=64 を用いよ。

- (2) 次の文章を読んで、続く問いに答えよ。なお、計算結果は有効数字3桁で示せ。また、必要があれば、原子量は $H=1.00$, $O=16.0$, $Na=23.0$, $S=32.1$, $K=39.1$, $Mn=54.9$, $I=127$ を用いよ。

酸化還元反応は、酸化剤と還元剤との反応で起こるが、一部の化合物は、反応相手の物質に応じて、酸化剤にも還元剤にもなりうる。例えば、過酸化水素は、過マンガン酸カリウムのような強い酸化剤に対しては、還元剤となるが、ヨウ化カリウム中のヨウ化物イオンと反応するときは、酸化剤となる。これらの反応を利用して、以下の【操作1】と【操作2】を行った。

【操作1】メスフラスコを用いて正確に50倍に薄めた過酸化水素水10.0 mLをコニカルビーカーにとり、これに十分な量の希硫酸を加えて強酸性とした。この試料溶液をよくかき混ぜながら、0.0200 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから滴下し、水溶液の色が薄い(①)になるまで滴定操作を行った。

【操作2】メスフラスコを用いて正確に50倍に薄めた過酸化水素水10.0 mLをコニカルビーカーにとり、これに十分な量の希硫酸とヨウ化カリウムを加えてよく混合することで、過酸化水素をすべて反応させた。この水溶液に0.100 mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液をビュレットから滴下し、水溶液の色が薄くなり始めた際に、指示薬としてデンプン水溶液を数滴加えてから、最終的に水溶液の色が(②)になるまで滴定操作を行った。

- 1) 過酸化水素を構成する水素原子Hと酸素原子Oの酸化数を、それぞれ答えよ。
- 2) 文章中の(①)および(②)に当てはまる最も適切な水溶液の色を、以下の(ア)～(ク)のうちから選び、それぞれ、記号で答えよ。
 (ア) 黄褐色 (イ) 赤紫色 (ウ) 灰白色 (エ) 青紫色 (オ) 黄緑色
 (カ) 青色 (キ) 緑色 (ク) 無色
- 3) 文章中の下線部について、硫酸酸性下における、過酸化水素と過マンガン酸カリウムの反応、および、過酸化水素とヨウ化カリウムの反応の化学反応式を、それぞれ答えよ。
- 4) 【操作1】や【操作2】では、試料溶液を酸性とするために希硫酸を用いているが、希硫酸の代わりに、塩酸や希硝酸を用いた場合、目的とは異なる酸化還元反応が生じるため、使用してはならない。【操作1】において、塩酸または希硝酸を用いた際、これら酸と過マンガン酸カリウムまたは過酸化水素との酸化還元反応について、それぞれ1つずつ、化学反応式で答えよ。

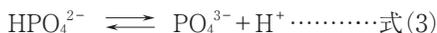
化

3

- 5) 【操作1】の結果、過マンガン酸カリウム水溶液の滴下量は、12.6 mLであった。滴定によって加えられた過マンガン酸カリウムは、全て過酸化水素との反応に使用されたものとして、薄める前の過酸化水素水の質量パーセント濃度は何%か、答えよ。なお、過酸化水素水の密度を1.00 g/mLとする。
- 6) チオ硫酸イオンの電子 e^- を含むイオン反応式は、 $2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ である。【操作1】で求めたものと同じ過酸化水素水を【操作2】に使用した場合、チオ硫酸ナトリウム水溶液の滴下量は何 mL になるか、答えよ。

(3) 次の文章を読んで、続く問いに答えよ。

リン P は、生体内の骨や歯、細胞膜、DNA、ATPなどを構成している必須元素の一つであり、元素の周期表の 15 族に属する典型元素である。単体のリンは、^(a)リン酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を主成分とするリン鉱石を、電気炉中でケイ砂 SiO_2 と炭素 C とを高温で反応させ、生じたリンの蒸気を、水中で固化させることで得られる。この単体のリンは (①) であり、発火点は 34°C と低く、空気中で自然発火する。これを過剰の乾燥空気または酸素中で燃焼させると、(②) が生成する。この化合物は強力な乾燥剤として用いられる。さらに、多量の水と反応させることでリン酸 H_3PO_4 が生成する。このリン酸は弱酸の一つであり、式(1)～(3)に示すように、段階的に水素イオン H^+ が電離し、リン酸二水素イオン H_2PO_4^- 、リン酸水素イオン HPO_4^{2-} およびリン酸イオン PO_4^{3-} となる。

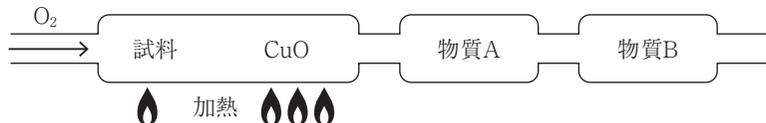


また、^(b)式(1)～(3)の電離定数は、順に $K_1 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $K_2 = 7.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $K_3 = 5.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ とする。^(c)中性付近のリン酸水溶液は、 H_3PO_4 や PO_4^{3-} の存在割合が非常に小さく、 H_2PO_4^- や HPO_4^{2-} が主に存在する。そのため、十分な濃度で中性付近のリン酸水溶液に少量の酸または塩基が加わったとしても、(③) 作用が働き、水溶液の pH はほとんど変わらない。

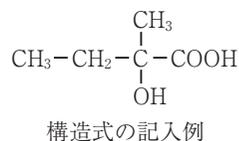
そのほかのリン化合物として、^(d)リン肥料として使われる過リン酸石灰 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と CaSO_4 の混合物) は、リン鉱石に硫酸 H_2SO_4 を反応させて製造される。この混合物は水に溶けてリン酸二水素イオン H_2PO_4^- を生じ、植物に吸収利用される。

- 1) 文章中の (①) ～ (③) に適する物質名または語句を、それぞれ答えよ。
- 2) 文章中の下線部(a)における化学反応の結果、ケイ酸カルシウム CaSiO_3 が副産物として得られる。これを参考に、リンの単体 (①) を製造する化学反応式を答えよ。なお、化学反応式中の (①) は分子式で書け。
- 3) 水溶液中のリン酸 H_3PO_4 、リン酸二水素イオン H_2PO_4^- 、リン酸水素イオン HPO_4^{2-} 、リン酸イオン PO_4^{3-} および水素イオン H^+ のモル濃度を、それぞれ $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]$ および $[\text{H}^+]$ として、文章中の下線部(b)の式(1)、(2)、(3)の各電離定数 K_1 、 K_2 、 K_3 を表す式を、それぞれ答えよ。
- 4) 文章中の下線部(c)について、 $\text{pH} 7.0$ のときの $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ および $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ の値を、それぞれ答えよ。なお、計算結果は有効数字 2 桁で示せ。
- 5) 文章中の下線部(d)の化学反応式を答えよ。

(4) 下図は炭素、水素、酸素からなる有機化合物の元素分析装置の模式図である。続く問いに答えよ。なお、原子量は $H=1.00$, $C=12.0$, $O=16.0$ とする。



- 1) 装置内に酸化銅(II) CuO を用いる理由を、簡潔に15字以内で答えよ。
- 2) 図中の物質 A および B の物質名を、それぞれ答えよ。
- 3) 図中の物質 A および B に吸収される物質の分子式を、それぞれ答えよ。
- 4) この装置を用いて分子量 74.0 の有機化合物試料 37.0 mg を完全に反応させた後、物質 A は 45.0 mg、物質 B は 88.0 mg 増加していた場合、この有機化合物の分子式を答えよ。また、この有機化合物をナトリウムと反応させると、水素が発生し、中性・塩基性条件下で過マンガン酸カリウム水溶液を加えた際、沈殿は形成されなかった。右図の構造式の記入例にならって、考えられるこの有機化合物の構造式を答えよ。



- 5) この装置を用いて元素分析したところ、成分元素の質量百分率が、炭素 62.1%、水素 10.3%、酸素 27.6% だった場合、この有機化合物の組成式を答えよ。また、この有機化合物は不斉炭素原子を持つモノカルボン酸であり、分子量は 116 であった。4) の記入例にならって、考えられるこの有機化合物の構造式のうち、1つ答えよ。