

化

化学

【注意】化学 問題 I～IVに解答するにあたって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, Ca = 40

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

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

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問9に答えよ。

水酸化ナトリウムは無色の固体で潮解性があり、空気中の二酸化炭素と反応して炭酸ナトリウム Na_2CO_3 に変化しやすい。したがって、水酸化ナトリウムは通常ある量の水と炭酸ナトリウムを不純物として含んでいる。実験室に長い間保管していた水酸化ナトリウム（これを試料 X とする）の純度を調べるために、以下に示す操作1～操作5の実験を行った。

操作1：試料 X 4.00 g をはかり取り、手早くビーカーに入れた。そこへ二酸化炭素を含まない水を加え、溶解した。これを 250 mL 用の (①) に移し、標線まで水を加え、栓をしてよく振り混ぜた（これを試料溶液 S とする）。

操作2：試料溶液 S 10.0 mL を (②) を用いてはかり取り、コニカルビーカーに入れた。指示薬としてフェノールフタレイン（変色域 pH 8.0～9.8）溶液を少量加えた後、(A) (③) に入れた 0.100 mol/L 塩酸を徐々に滴下したところ、33.80 mL 加えたところで、溶液の色が (④) 色から (⑤) 色に変わった。

操作3：操作2の滴定で得られた溶液に、指示薬としてメチルオレンジ（変色域 pH 3.1～4.4）溶液を少量加え、(B) さらに、塩酸の滴下を続けて、溶液の色が (⑥) 色から (⑦) 色に変わったところで滴定を終えた。このとき、操作2における滴定開始からの総滴下量は 36.60 mL であった。

操作4：別のコニカルビーカーに、操作1で調製した試料溶液 S 10.0 mL をはかり取り、(C) 塩化バリウム水溶液を加えると沈殿が生じた。沈殿がそれ以上生じなくなるまで、塩化バリウム水溶液を加えた。

操作5：操作4で生じた沈殿をろ過することなく、その溶液にフェノールフタレイン溶液を少量加えた後、明瞭な変色が起こるまで (⑧) に入れた 0.100 mol/L 塩酸を徐々に滴下して終点を求めた。

なお、操作1～操作5の実験に際して、空気中に含まれる物質の影響は全くないものとする。

問1. (①) ～ (③) に当てはまる最も適当な器具の名称を記せ。

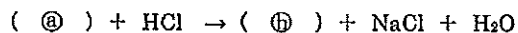
問2. (④) ～ (⑦) に当てはまる溶液の色として適当なものを、次の (ア) ～ (カ) のうちから選び、記号で答えよ。

(ア) 赤 (イ) 黄 (ウ) 緑 (エ) 青 (オ) 紫 (カ) 無

問3. 実験を行う前に、ビーカー、コニカルビーカーおよび器具①～器具③をきれいに洗浄した。これらの器具のうち、洗浄後、水でぬれたまま使用してもよいものには○を、水でぬれたまま使用してはいけないものには×を解答欄に記せ。

問4. 下線部 (A) で起こった反応を化学反応式ですべて表せ。

問5. 下線部 (B) で起こった反応は下式で表される。(⑨), (⑩) に適当な化学式を入れて化学反応式を完成せよ。



問6. 下線部 (C) で沈殿した化合物は何か。その化学式と沈殿の色を記せ。

問7. 操作1～操作3の実験結果から、操作5の滴定の終点までに要する 0.100 mol/L 塩酸の滴下量は何 mL か。有効数字3桁で答えよ。

問8. 操作1～操作3の実験結果から、試料 X 4.00 g に含まれる水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの物質量はそれぞれ何 mol か。有効数字3桁で答えよ。

問9. 操作1～操作3の実験結果から、試料 X の水酸化ナトリウムの純度を質量百分率で求め、有効数字2桁で答えよ。

化

化学

化学 問題 II

次の文章を読み、問1～問7に答えよ。

4つのビーカーには水溶液(A)～(D)がそれぞれ入っており、(A)～(D)には各々2種類ずつ金属イオンが含まれている。これらの8種類の金属イオンは Ag^+ 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} である。水溶液(A)～(D)に対して、次の[実験](1)～(4)を行った。その際、ビーカー内のそれぞれの水溶液を4本ずつの試験管に取り分け、分取した4つの試料をそれぞれ[実験](1)～(4)に用いた。

[実験]

- (1) 希塩酸を加えると、(A)、(C)に沈殿が生じた。
- (2) クロム酸カリウム水溶液を加えると、(A)、(C)、(D)に沈殿が生じた。(A)の沈殿は黄色、(C)の沈殿は暗赤色、(D)の沈殿は黄色であった。
- (3) 希硝酸を加えると、(A)、(C)、(D)に沈殿が生じた。
- (4) アンモニア水を加えると、(A)～(D)すべてに沈殿が生じ、(C)の沈殿は褐色、(D)の沈殿は赤褐色であった。さらに過剰のアンモニア水を加えると(B)、(C)の沈殿が溶解し、(B)は濃青色の溶液、(C)は無色の溶液となった。

[考察]

以上の[実験](1)～(4)の結果から、8種類の金属イオンがそれぞれ(A)～(D)のどの水溶液に含まれるか、以下のよう^①に決めることができる。

[実験](1)の操作で、(①)、(②)は塩化物の沈殿を生じ、[実験](2)の操作で、(①)、(②)、(③)はクロム酸塩の沈殿を生じた。したがって、(D)は(③)を含んでいる。[実験](2)の操作で生じた沈殿の色から、(A)は(②)を、(C)は(①)を含んでいる。

[実験](3)の操作で、(②)、(③)、(④)は硫酸塩の沈殿を生じるから、(C)は(④)を含んでいる。したがって、(C)は(①)、(④)の2種類の金属イオンを含んでいることが分かる。

[実験](4)の操作で、(C)にアンモニア水を加えたとき④ 褐色の沈殿を生じた金属イオンは(①)であり、[実験](1)～(3)により得られた結果と一致する。また、(D)にアンモニア水を加えたとき⑤ 赤褐色の沈殿を生じた金属イオンは(⑥)であり、(D)は(③)、(⑥)の2種類の金属イオンを含んでいることが分かる。また、過剰のアンモニア水で沈殿が溶解する金属イオンは(①)、(⑥)、(⑦)であり、このうち(B)でみられた⑥ 濃青色の錯イオンを生じる金属イオンは(⑥)である。

これまでの考察で、どの水溶液に含まれているか分かっていない金属イオンは(⑦)と(⑧)であるが、[実験](4)の結果から、(⑧)は(B)に含まれていないので、(⑧)は(A)に含まれていることが分かる。したがって、(A)は(②)、(⑧)の2種類の金属イオンを含んでおり、(B)は(⑥)、(⑦)を含んでいることが分かる。

以上のように、8種類の金属イオンがそれぞれ(A)～(D)のどの水溶液に含まれているか決めることができた。

問1. (①)～(⑧)に適切な金属イオンを化学式で記せ。

問2. 下線部④、⑤の沈殿はそれぞれ何か、化学式で記せ。

問3. 下線部⑥の錯イオンの化学式と名称を記せ。

問4. 上記8種類の金属イオンを単独で含む水溶液にそれぞれチオシアン酸カリウム KSCN 水溶液を加えたとき、血赤色を呈する金属イオンはどれか、化学式で記せ。

問5. 上記8種類の金属イオンを単独で含む水溶液にそれぞれ炭素反応を行ったとき、橙赤色を呈する金属イオンはどれか、化学式で記せ。

問6. 上記8種類の金属イオンを単独で含む水溶液にそれぞれ硫化水素を通じたとき、(ア)酸性、中性、塩基性のいずれの場合も硫化物の沈殿を生じる金属イオン、(イ)中性、塩基性で硫化物の沈殿を生じる金属イオン、(ウ)酸性、中性、塩基性のいずれの場合も硫化物の沈殿を生じない金属イオンに分類できる。(ア)および(イ)に分類される金属イオンをそれぞれ化学式で記せ。

問7. 上記8種類の金属イオンを単独で含む水溶液にそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液を加えると、6種類の金属イオンが沈殿を生じる。さらに、過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、その6種類のうち3種類の金属イオンの沈殿が溶解する。沈殿が溶解する3種類の金属イオンの化学式を記せ。

化

化学

化学 問題 III

次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

石灰岩や大理石の主成分である(①)を強熱すると、分解して二酸化炭素を生じ、(②)になる。(②)にコークスを混ぜて、電気炉で強熱すると炭化カルシウム(カーバイド)が生成する。炭化カルシウムに水を注いで反応させると、アセチレンが発生する。触媒として硫酸水銀(Ⅱ)を溶かした希硫酸中へアセチレンを通じると、水が付加して(③)が生成するが、この化合物は不安定で、ただちに異性化して構造異性体の(④)になる。この方法は、かつて(④)の主要な工業的製法であったが、水銀公害の問題が生じ、現在では塩化パラジウム(Ⅱ)と塩化銅(Ⅱ)を触媒に用いて、(⑤)の酸化によって作られている。(④)を酸化すると、刺激臭のある無色の液体である(⑥)が生成する。リン酸を触媒として(⑤)に水を付加させると(⑦)が生成する。(⑦)と同じ官能基をもつ(⑧)は、工業的には酸化亜鉛を主体とする触媒を用いて、一酸化炭素と水素から合成されている。1個アルコールである(⑨)の酸化や酢酸カルシウムの熱分解によって、無色で水によく溶ける揮発性の(⑩)が得られる。(⑩)は、工業的にはクメン法でフェノールと同時に合成される。

問1. (①)～(⑩)に適切な化合物の名称を記せ。

問2. (⑩)と同じ分子式をもつ化合物として考えられる異性体(立体異性体を含む)は何種類あるか。ただし、(⑩)とアルコールは除くものとする。

問3. 炭化カルシウム0.96 gを水と完全に反応させると、アセチレンが27℃、 1.01×10^5 Paで270 mL発生した。この炭化カルシウムの純度を質量百分率で求め、有効数字2桁で答えよ。

問4. (⑥)と(⑦)、(⑥)と(⑧)、(⑥)と(⑨)をそれぞれ混合し、濃硫酸を少量加えて熱すると、(A)、(B)、(C)がそれぞれ生成した。(A)、(B)、(C)をそれぞれ0.10 molずつ混合した液体を完全燃焼させるのに必要な酸素の体積は、標準状態(0℃、 1.01×10^5 Pa)で何Lか。有効数字2桁で答えよ。

問5. (⑤)と塩素を反応させると(D)が生成する。塩素の同位体の存在比は ^{35}Cl が76%、 ^{37}Cl が24%である。(D)が1.0 mol生成するとき、 ^{37}Cl を含む(D)の分子数は何個か。有効数字2桁で答えよ。

問6. 次の(ア)～(キ)の記述のうち、正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (ア) (④)をアンモニア性硝酸銀溶液に加えて穏やかに加熱すると、金属銀が析出する。
- (イ) (⑤)は適当な条件下で縮合重合して高分子化合物になる。
- (ウ) (⑥)は炭酸水素ナトリウムと反応して二酸化炭素を遊離させる。
- (エ) (⑦)を二クロム酸カリウムの希硫酸溶液に入れて温めるとエーテルが生成する。
- (オ) (⑧)にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると黄色沈殿が生じる。
- (カ) (⑨)には異性体が存在し、それらは沸点の違いで区別できる。
- (キ) (⑩)をフェーリング液とともに加熱すると、酸化銅(Ⅰ)の赤色沈殿が生成する。

化

化学

化学 問題 IV

ある人工甘味料 X は、スクロースの約 200 倍もの甘みがあり、清涼飲料水や冷菓などに広く使用されている。この人工甘味料 X に関する (i) ~ (iii) の文章を読み、問 1 ~ 問 7 に答えよ。

(i) 人工甘味料 X に関して分かっていることは、次の (1) ~ (4) である。

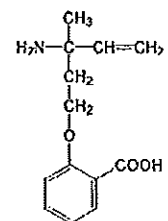
- (1) 分子量は 294 である。
- (2) 炭素、水素、窒素、酸素のみで構成されている。
- (3) 酸触媒の存在下で加水分解を行うと、 α -アミノ酸 A、 α -アミノ酸 B、メタノールが物質質量比で 1:1:1 の割合で得られる。 α -アミノ酸 A、 α -アミノ酸 B は、いずれも天然のタンパク質を構成するアミノ酸である。
- (4) 酵素を用いてペプチド結合のみを加水分解すると、 α -アミノ酸 A のメチルエステルと α -アミノ酸 B が物質質量比で 1:1 の割合で得られる。

(ii) 人工甘味料 X の加水分解によって得られる α -アミノ酸 A に関して分かっていることは、次の (5) ~ (8) である。

- (5) 構成元素の質量組成は、炭素 65.4%、水素 6.7%、窒素 8.5%、酸素 19.4% である。
- (6) 濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加え塩基性になると橙黄色になる。
- (7) 分子内にメチル基は存在しない。
- (8) 等電点は 5.5 である。

(iii) 人工甘味料 X の加水分解によって得られる α -アミノ酸 B に関して分かっていることは、次の (9) ~ (11) である。

- (9) 不斉炭素原子と直接結合しているカルボキシ基(カルボキシル基)は、ペプチド結合に関与している。
- (10) α -アミノ酸 B とエタノールを触媒の存在下で反応させると、分子量 189 のエステルが得られる。
- (11) 等電点は 2.8 である。



構造式の記入例

- 問 1. α -アミノ酸 A の分子式を記せ。
- 問 2. α -アミノ酸 A の分子量を整数で記せ。
- 問 3. α -アミノ酸 A の構造式を例にならって書け。
- 問 4. α -アミノ酸 B の分子量を整数で記せ。
- 問 5. α -アミノ酸 B の分子内に存在するカルボキシ基の個数を数字で記せ。
- 問 6. α -アミノ酸 B の構造式を例にならって書け。
- 問 7. (あ) ~ (え) に当てはまる部分構造を記入して、人工甘味料 X の構造式を完成せよ。

