

和歌山県立医科大学

平成 27 年 度

理 科

問 題 冊 子

化 学

注意. 原子量が必要なときは、次の値を用いよ。Mg = 24, Al = 27, K = 39, Ca = 40, Sc = 45, Ti = 48, V = 51, Cr = 52, Mn = 55, Fe = 56, Zn = 65

計算を要する解答については、それを求めるのに最小限必要な計算式を解答欄に記入せよ。

第1問 弱酸の水溶液に関する次の文章を読み、空欄(①)～(⑨)に適切な数値や数式を記入せよ。

濃度 c (mol/L) の弱酸 HA の電離度を α とすると、HA と A^- の平衡時の濃度 $[HA]$ と $[A^-]$ は、それぞれ $[HA] = (①)$ (mol/L), $[A^-] = (②)$ (mol/L) となる。したがって、弱酸 HA の電離定数 K_a (mol/L) は $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ なので、水素イオン濃度 $[H^+]$ は K_a と α で表せ、 $[H^+] = (③)$ (mol/L) となる。しかし電離度が非常に小さい場合は、③は簡単になり $[H^+] = (④)$ (mol/L) となる。水素イオン濃度 $[H^+]$ は、水の電離による寄与が無視できる場合、 $[H^+] = [A^-]$ と近似できるので、この式と答え④の式から電離度 α は K_a と c によって表せ、 $\alpha = (⑤)$ となる。その時、 $[H^+]$ も K_a と c によって $[H^+] = (⑥)$ (mol/L) と表せる。ただし、HA の電離があまりにも小さく、水溶液の pH が中性に近い場合には、水の電離による影響を無視できず、 $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ となるので、⑥は、厳密には、 K_a , c および水のイオン積 K_w を含む、 $[H^+] = (⑦)$ (mol/L) と表せる。

2価の弱酸である硫化水素 H_2S を、ほぼ飽和に近い 0.10 mol/L 溶かした水溶液の $[H^+]$ の値を計算してみよう。 H_2S の1段目と2段目の電離定数は、それぞれ $K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L であり、 $K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-15}$ mol/L であるものとする。 K_2 の値は K_1 に比べて非常に小さく、 $[H^+]$ の値を計算するときには2段目の電離を無視することができるため、この溶液中の $[H^+]$ の値は(⑧) mol/L と算出できる。今この H_2S 水溶液に、2価の金属イオン M^{2+} を 5.0×10^{-3} mol/L となるように加えると、硫化物 MS が沈殿したが、強酸を徐々に加え水溶液の pH を 2.0 にしたところ、沈殿が消失した。この硫化物 MS の溶解度積の値は(⑨) (mol/L)² と見積もることが出来る。ただし、2価の金属イオン M^{2+} の添加および pH を 2.0 にするための強酸の添加によるこの H_2S 水溶液の体積の変化は無視できるものとする。

第2問 次の文章を読んで、問い(問1～5)に答えよ。

種々の金属元素は強酸または強塩基に溶解して水素ガスを発生する。この水素ガスの発生量を測定することにより、どのような金属元素であるかについての情報を得ることができる。

金属元素 a を 100 mg 測り取り、硫酸と反応させると、金属元素 a は、水素ガスを発生し、完全に溶解した。^①水素ガスの水への溶解は無視できるので、この水素ガスを水上置換でメスシリンダーに捕集した。反応終了後、捕集した水素ガスの温度は室温と同じ 27℃ であり、水素ガスの圧力は^②大気圧と同一にした。捕集した水素ガスの体積を測定すると、140 mL であった。この実験結果より^③金属元素 a の元素名を推定できる。^④ただし、金属元素 a は 3 価の陽イオンになる。また水素ガスのこの反応溶液への溶解は無視できるものとする。

次に金属元素 b について実験をした。金属元素 b を 100 mg 測り取り、水酸化ナトリウム水溶液と反応させると、水素ガスが発生し、金属元素 b は完全に溶解した。この水素ガスを水上置換でメスシリンダーに捕集した。反応終了後、その水素ガスの体積を測定すると、38 mL であった。この時水素ガスの温度は室温と同じ 27℃ であり、水素ガスの圧力は大気圧と同一にした。この実験結果より^⑤金属元素 b の元素名を推定できる。ただし、水素ガスのこの反応溶液への溶解は無視できるものとする。

実験時の大気圧は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、水蒸気圧は無視できるものとする。また、必要な場合は反応容器を温める場合もあるものとする。ただし、反応後においては装置全体の温度は室温と同じ 27℃ であった。

金属元素 a と金属元素 b は次の金属元素 (Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn) のいずれかで、気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ である。

問 1 下線部①について、この反応の化学反応式を書け。この時、金属元素 a の元素記号を M と表記するものとする。

問 2 下線部②について、メスシリンダー内の気体の圧力を大気圧と同一にするには、水上置換をするとき、器具の配置をどのようにすればいいか簡潔に書け。

問 3 下線部③について、この時、発生した水素ガスの物質量を有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 下線部④について、金属元素 a の原子量を有効数字 2 桁で求め、金属元素 a の元素名を答えよ。

問 5 下線部⑤について、金属元素 b の元素名を答え、その金属は何価の陽イオンになっているかも示せ。

第3問 次の文章を読んで、問い(問1～7)に答えよ。

身のまわりに存在するさまざまな物質はその多くが混合物である。したがって、その中に含まれている目的の化合物を調べるときには、混合物から純物質を分離・精製して単離する必要がある。一般には、ろ過・蒸留・再結晶・昇華・抽出・クロマトグラフィーなどの操作が用いられる。

ニトロベンゼンの合成時に必要な分離・精製操作についてみてみた。ベンゼン 50 g に濃硫酸と濃硝酸の混合物(混酸)を加えて約 60℃ で反応させた。反応液中には生成したニトロベンゼン、未反応物、副生成物が含まれていた。反応終了後、冷却し、反応液を分液漏斗に移し、ニトロベンゼンを含む上層を残し、下層は捨てた。^{①-1}次に、残した上層に水を加えよく振って、しばらく静置すると、上層と下層に分離した。ニトロベンゼンを含む下層をピーカーにとり、上層は捨てた。^{①-2}次にこのニトロベンゼンを含む層を分液漏斗に移し、炭酸ナトリウム水溶液を加え、よく振り混ぜて、^②しばらく静置すると、上層と下層に分離した。ニトロベンゼンを含む下層をピーカーにとり、上層は捨てた。続いてこのニトロベンゼンを含む層を分液漏斗に移し、水を加え、よく振り混ぜて、しばらく静置すると、上層と下層に分離した。ニトロベンゼンを含む下層を三角フラスコにとり、上層は捨てた。この三角フラスコに粒状塩化カルシウムを加えると、乳白色に濁っていた液は透明になり、^③容器の底に固形物が残った。この反応液をろ紙でろ過し、ろ液を枝つきフラスコに入れ、蒸留装置で蒸留を開始した。徐々に昇温して、110℃ までの留出液を集めた。^④その後、受器を取り替えて、ニトロベンゼンの沸点付近の留出液を集めた。枝つきフラスコ内の残量が 2～3 mL になった^⑤ら蒸留操作を終えた。^⑥

問 1 下線部①-1 と下線部①-2 について、なぜニトロベンゼンを含む層は下線部①-1 の時は上層であったのに下線部①-2 の時は下層に移ったのか簡潔に説明せよ。

問 2 下線部②について、上層にわずかに溶けていると思われる物質は何か。その物質名を 2 つ答えよ。

問 3 下線部③について、炭酸ナトリウム水溶液を加え、よく振り混ぜた時、どのようなことが起こる可能性があるかを簡潔に答えよ。

問 4 問 3 に関して、安全上注意すべき分液漏斗の操作を簡潔に答えよ。

問 5 下線部④について、なぜ透明になったのか簡潔に説明せよ。

問 6 下線部⑤について、おもにどのような物質が留出液中に含まれていたのか。その物質名を 1 つ答えよ。

問 7 下線部⑥について、ニトロベンゼン以外にどのような物質が残存している可能性があるか。その物質名を 1 つ答えよ。