

[ 1 ]  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ イオンを含む硝酸水溶液がある。この溶液を用いて以下に示す実験(1)~(5)を行い、各イオンを分離した。これらの実験結果を読んで、問1~問6に答えよ。ただし、計算問題は計算過程を示し、有効数字3桁で解答せよ。

- (1) この溶液に硫化水素を吹き込むと、沈殿〔ア〕が生成した。ろ過によって分離した沈殿は、硝酸を加えて加熱すると溶解した。この溶液にアンモニア水を加えていくと、始めに〔イ〕が沈殿するが、さらに加えるとイオン〔ウ〕を生じて溶けた。
- (2) 沈殿〔ア〕を分離したろ液を、いったん煮沸により硫化水素を除いてから濃硝酸<sup>①</sup>を数滴加え、さらにアンモニア水を加えると沈殿〔エ〕が生成した。ろ過によって分離した沈殿を塩酸で溶かし、イオン〔オ〕を含む水溶液を加えると濃青色沈殿を生じた。
- (3) 沈殿〔エ〕を分離したろ液に硫化水素を吹き込むと〔カ〕が沈殿した。
- (4) 沈殿〔カ〕を分離したろ液に硫酸を加えると〔キ〕が沈殿した。
- (5) 沈殿〔キ〕を分離したろ液中にイオン〔ク〕が残っていることを、〔ケ〕の実験で確認した。

問 1 沈殿〔ア〕と〔イ〕，イオン〔ウ〕を化学式で示せ。

問 2 ①の下線で示した操作はどのような目的で行うのか。30 字程度で書け。

また，沈殿〔エ〕とイオン〔オ〕を化学式で示せ。

問 3 沈殿〔カ〕を化学式で示せ。

問 4 沈殿〔キ〕を化学式で示せ。

問 5 難溶性塩である沈殿〔キ〕では，水に溶けて電離している状態における陽イオンと陰イオンの濃度の積( $K_{sp}$ )が常に一定であり， $K_{sp} = 1.11 \times 10^{-10}$  ( $\text{mol/l}$ )<sup>2</sup>と求められている。②の下線で示した操作で得た溶液の体積を  $0.100 \text{ l}$  とし，硫酸イオンの濃度を  $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  であるとする。もし，溶液の体積が同じで，硫酸イオン濃度を  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  と高濃度にするれば，さらに何 g の〔キ〕が析出するかを求めよ。ただし，溶液中の他のイオン種は， $K_{sp}$  の値に影響を及ぼさないものとする。

問 6 イオン〔ク〕を化学式で示せ。また，実験〔ケ〕の名称を記し，どのような操作を行い，どのような現象がおこることによってイオン〔ク〕の判定が行えるかを 30 字程度で書け。

〔2〕 酢酸に関する問1～問5に答えよ。

A 酢酸分子  $\text{CH}_3\text{COOH}$  を構成する原子の同位体、相対質量、存在率、原子量を次の表に示す。

同位体	相対質量	存在率(%)	原子量
$^1\text{H}$	1.00	99.985	1.01
$^2\text{H}$	2.01	0.015	
$^{12}\text{C}$	12.00	98.90	*
$^{13}\text{C}$	13.00	1.10	
$^{16}\text{O}$	15.99	99.762	16.00
$^{17}\text{O}$	17.00	0.038	
$^{18}\text{O}$	18.00	0.200	

(\* 炭素の原子量は示していない)

問1 酢酸の分子量を小数点以下2位までの数字で示せ。

問2 構成原子の質量数の和が62の酢酸分子に含まれる陽子、中性子、電子の個数を示せ。

問3 質量数の和が63である酢酸分子の中で、もっとも存在率が高い分子に含まれる $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ のそれぞれの個数を示せ。

B 濃度  $c$  (mol/l) の酢酸の水溶液を作った。酢酸の電離度を  $\alpha$  とし、電離平衡定数  $K_a$  を

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad [1]$$

とする。

問 4 [1]式より、酢酸水溶液の pH を表す[2]式を導くことができる。

$$\text{pH} = \boxed{\text{ア}} + \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad [2]$$

空欄  $\boxed{\text{ア}}$  にあてはまる式を示せ。

問 5 濃度  $0.10 \text{ mol/l}$  の酢酸水溶液  $100 \text{ ml}$  に、 $0.050 \text{ mol/l}$  の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を加える。

- (1) 加える KOH 水溶液の量を  $40 \text{ ml}$  から  $160 \text{ ml}$  に変化させるとき、 $\alpha$  の変化をグラフで示せ。
- (2) 加えた KOH 水溶液の量が  $150 \text{ ml}$  のときの pH を小数点以下 1 位までの数字で示せ。ただし、 $\alpha = 0.50$  のときの pH は  $4.72$  とし、また、必要であれば  $\log_{10} 2 = 0.30$ ,  $\log_{10} 3 = 0.48$  を使うこと。

[ 3 ] 火薬の爆発は非常に速い不可逆反応であり、反応は最後まで進行し、炭素原子は  $\text{CO}_2$  へ、窒素原子は  $\text{N}_2$  へ、水素原子は  $\text{H}_2\text{O}$  (気体) へ変化する。酸素 ( $\text{O}_2$ ) の発生を伴う場合もある。ダイナマイトの原料であるニトログリセリン ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$ ) の爆発による破壊力の原因を、化学反応の観点からできるだけ単純化して考える。問 1～問 6 に答えよ。問 3～問 5 では計算式を示し、有効数字 2 桁で解答せよ。また、気体定数として  $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  を用いよ。

問 1 ニトログリセリンはグリセリンの硝酸エステルである。その示性式を示せ。

問 2 ニトログリセリン  $1.0 \text{ mol}$  の爆発によって、酸素を含む  $7.25 \text{ mol}$  の気体が発生する。この分解反応の反応式を示せ。各項の係数は整数にせよ。

問 3  $25^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ atm}$  のもとで、ニトログリセリン、二酸化炭素、水 (気体) の生成熱をそれぞれ  $371 \text{ kJ/mol}$ 、 $394 \text{ kJ/mol}$ 、 $242 \text{ kJ/mol}$  とし、窒素や酸素の生成熱をゼロとするとき、ニトログリセリン  $1.0 \text{ mol}$  の爆発によって発生する熱量を求めよ。

問 4  $0.14 \text{ l}$  の容積をもつ密閉容器をニトログリセリンの液体  $1.0 \text{ mol}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) で満たし、容器内で爆発させた。瞬時に爆発が完了し、爆発によって発生したすべての熱エネルギーが、発生した気体の温度の上昇に使用されると考える。発生した混合気体の定積モル比熱 (体積一定のもとで  $1 \text{ mol}$  の物質を  $1 \text{ K}$  上昇させるのに要する熱量) が  $43 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  で一定と仮定するとき、気体の温度を求めよ。

問 5 爆発により発生した混合気体が理想気体と見なせると仮定すると、問 4 で求めた温度に達したとき、この密閉容器内の気体の圧力はいくらになるか。

問 6 次の文章の 、 に適当な語句を入れよ。解答の順番は問わない。

以上のことから、火薬の爆発の破壊力は、非常に速い化学反応によって

、 の状態になることが原因と考えられる。

[ 4 ] 次の文章を読んで、問 1～問 5 に答えよ。

食物より摂取される多糖類は、生体内で酵素反応を受け単糖類や二糖類へと変換される。ここに二糖類であるマルトース、セロビオース、スクロースのいずれかを部分構造として含むエステルがある。この化合物は炭素、水素、酸素からなり、分子量は 500 以下であり、42.6 mg を完全燃焼させると、74.8 mg の二酸化炭素と 27.0 mg の水が得られた。このエステルを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解して生成するカルボン酸<sup>①</sup>には不斉炭素が含まれていた。また、このエステルを希塩酸でグリコシド結合(糖類の 2 つのヒドロキシル基から生じるエーテル結合)のみを選択的に切断して得られた化合物の中には、フェーリング試験陰性の化合物が存在していた。

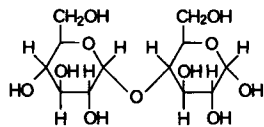
問 1 エステルの分子式を示せ。

問 2 下線部①で生成するカルボン酸の構造式を示せ。

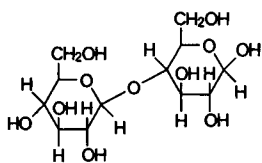
問 3 マルトース、セロビオース、スクロースのうちスクロースはフェーリング試験陰性である。この理由を 50 字以内で書け。

問 4 本文の条件を充たすエステルの理論上可能な構造式 3 つを示せ。ただし、各二糖類の糖部分の構造式は次頁の参照図にならい、紙面に向かって右側のグルコース部分は、マルトースでは  $\alpha$  型、セロビオースでは  $\beta$  型のみ構造を示せ。

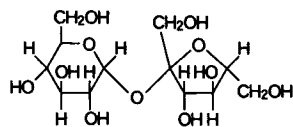
問 5 このエステルの構造を決定するのに必要な 2 段階の反応を含む追加実験を考え、70 字以内で書け。



マルトース



セロビオース



スクロース

(参照図)