

時間=物理・化学・生物の3科目中2科目選択で100分

[1] 次の文を読み、間に答えなさい。

銅の多くは黄銅鉱として存在する。黄銅鉱を還元して得られた粗銅から、電解精錬を用いて高純度の銅を得ることができる。電解質溶液として硫酸酸性の硫酸銅(II)溶液を用いて、少量の亜鉛・銀および鉛を含んだ粗銅板を陽極として、純銅板を陰極として0.300 Vの電圧で電気分解を行うと、純度の高い銅が得られた。

問1 下線の操作により、粗銅板から遊離した金属(亜鉛・銀・鉛)は、どこにどの様な状態になつて存在するか化学式を用いて説明しなさい。

問2 0.500 A の電流で193分間電気分解したときに、陰極に付着する銅は何 g か有効数字3桁で求めなさい。ただし、電流は銅の酸化還元のみに使われたものとする。ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、原子量は Cu = 63.5 とする。

[2] 次の文を読み、間に答えなさい。

炭素、水素、酸素からなる直鎖状の脂肪酸のエステルAがある。エステルAを加水分解すると、化合物Bと脂肪酸Cが得られた。化合物Bには還元性がなく、その分子式は $C_4H_8O_2$ と決定された。化合物Bを硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化するとアルデヒドとなつた。また、化合物Bにヨウ素を加え、さらに水酸化ナトリウム水溶液を反応させると、特異臭をもつ黄色沈殿が生じた。

また、脂肪酸Cのみを構成脂肪酸とする油脂Dを1.00 g けん化するのに、水酸化カリウム 193 mg が必要であった。ただし、脂肪酸Cは三重結合を持たず、炭素—炭素間の二重結合は5個以下である。原子量は H = 1.01, C = 12.0, O = 16.0, K = 39.1 とする。

問1 化合物Bの構造式を書きなさい。

問2 油脂Dの分子量を求めなさい。

問 3 脂肪酸 C を $C_m H_n COOH$ で表すと, m は計算上 $a \geq m \geq b$ の範囲をとり得る。a および b を, 小数点以下 1 桁まで求めなさい。

問 4 4.36 g の油脂 D に触媒を用いて水素添加し, 完全に飽和した油脂に変えるのに必要な水素の体積(L)を, 標準状態に換算して小数点以下 1 桁まで求めなさい。

[3] 次の文を読み, 問に答えなさい。

塩素の単体は二原子分子で, 常温で a 有色の気体である。実験室では, b 酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱するか, c さらし粉 $CaCl(ClO) \cdot H_2O$ に塩酸を加えて作ることができる。塩素原子は, ^{35}Cl と ^{37}Cl の同位体からなり, これら同位体の反応性に差はないものとする。また, 原子量は $Cl = 35.5$ とする。

問 1 下線 a の色を下から選び, 記号で答えなさい。

- (ア) 赤 (イ) 紫 (ウ) 青 (エ) 黄緑 (オ) 白

問 2 下線 b と c の反応式を書きなさい。

問 3 全塩素原子中 ^{35}Cl のしめる割合を % で求めなさい。

問 4 この条件下で存在するすべての塩素分子の分子量を小さいものから順に書き, その存在比を求めなさい。

[4] 次の文を読み、間に答えなさい。

難溶性の塩 MX は、水中で極めて少量が電離して溶け、飽和溶液になっている。



この平衡定数は $K = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]}$ で表される。ここで、固体 MX の濃度は一定と見なされるので、イオン濃度の積、 $[M^+][X^-] = K_{sp}$ も一定になる。この定数 K_{sp} を溶解度積という。

Al^{3+} と Mg^{2+} の水酸化物の溶解度積 $[Al^{3+}][OH^-]^3$, $[Mg^{2+}][OH^-]^2$ を調べると、それぞれ 2.0×10^{-32} と 1.8×10^{-11} であり、大きく異なっていた。そこで、この 2 つのイオンを pH の違いにより水酸化物の沈殿として分離する条件を検討した。

0.10 mol/L $Al(NO_3)_3$ と 0.10 mol/L $Mg(NO_3)_2$ 水溶液を別々の試験管に 0.25 mL ずつ入れ、それぞれに水 1.0 mL を加えた。これら 2 種類の溶液を 4 組準備し、以下の操作①～④を行い沈殿の生成を調べた。

操作① 6.0 mol/L NH_4Cl を 0.10 mL 加え、6.0 mol/L NH_4OH を 0.15 mL 加えた。

操作② 6.0 mol/L NH_4OH を 0.15 mL 加えた。

操作③ 6.0 mol/L HCl を 0.070 mL 加え、6.0 mol/L NH_4OH を 0.15 mL 加えた。

操作④ 6.0 mol/L NaOH を 0.15 mL 加えた。

結果を以下の表にまとめた。

	操作①	操作②	操作③	操作④
$Al(NO_3)_3$	↓	↓	a	—
$Mg(NO_3)_2$	—	↓	b	c

↓, 沈殿した; —, 沈殿しなかった

操作①を行った後の溶液の pH は、 NH_4OH の電離平衡で決まる。その電離定数 K_b は以下のように表される。

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 2.0 \times 10^{-5} \quad \dots \quad (2)$$

弱塩基の NH_4OH と、その塩 NH_4Cl の混合溶液において、 NH_4OH はほとんど電離しないので、(2)式の $[NH_3]$ は、加えた NH_4OH の混合溶液中の最終濃度と見なせ、 $[NH_4^+]$ は、加えた NH_4Cl が完全に電離するので、その最終濃度と見なせる。したがって、(2)式から、 $[OH^-]$ が求まり pH を計算することができる。

問題 1 結果の表中の a, b, c は、どうなると推定されるか。↓またはーで答えなさい。

問 2 操作①を行った試験管の溶液の pH は、いくらになるか。有効数字 2 桁で求めなさい。必要なら以下の値を用いなさい。 $\log 2 = 0.301$, $\log 3 = 0.477$, $\log 5 = 0.699$

問 3 操作①で Mg^{2+} が沈殿しないことを、理論的に数値で示すと、「試験管中の Mg^{2+} 濃度は A mol/L であり、この溶液の pH では Mg^{2+} は B mol/L まで溶解できるので、沈殿しない。」となる。A, B の値を有効数字 2 桁で求めなさい。

問 4 $Al(NO_3)_3$ に対して操作④を行うと、瞬間的に白く濁ったが、すぐに透明になった。透明になるときのイオン反応式を書きなさい。