

54 化学

7 ページから 10 ページ

[I] 次の文章を読み、問い合わせに答えよ。ただし、原子量は H = 1, O = 16, Na = 23, S = 32, Cl = 35.5, Cu = 64, Ag = 108, Pt = 195 とし、ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol とする。

電気分解の実験を行う際、電解質水溶液に不純物が混入していると、様々な反応が電極表面で起こる。そこで、再結晶などの操作を行い、純度の高い物質を準備してから、電解質水溶液に用いることが多い。

今、硫酸銅(II)無水物 95.0 % と塩化銅(II)無水物 5.0 % の混合物がある。下表を用い、(A)適切な水の量で、硫酸銅(II)五水和物を再結晶した。

得られた結晶を水溶液にして、以下の電気分解に用いた。

【電気分解装置の説明】（右下図参照）

電解槽(ア)の電解質水溶液には、上記で得られた水溶液を用いた。また、電極には、銀が 2.0 % 含まれている純度 98.0 % の粗銅電極と、銅が 100.0 % の純銅電極を用いた。

電解槽(イ)は、陽イオン交換膜で仕切られており、陽極側に 1.00 mol/L の塩化ナトリウム水溶液が 400 mL、陰極側に 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が 400 mL 入っている。電解槽(イ)の電極には、白金を用いた。なお、陽イオン交換膜は、陽イオンのみを通す膜である。

【操作 I】(0 ~ 19300 秒)

スイッチを開いた状態で、すべり抵抗器(可変抵抗器) R_1 を調整し、19300 秒間、0.40 A の電流を流し続けた。

【操作 II】(19300 ~ 65620 秒)

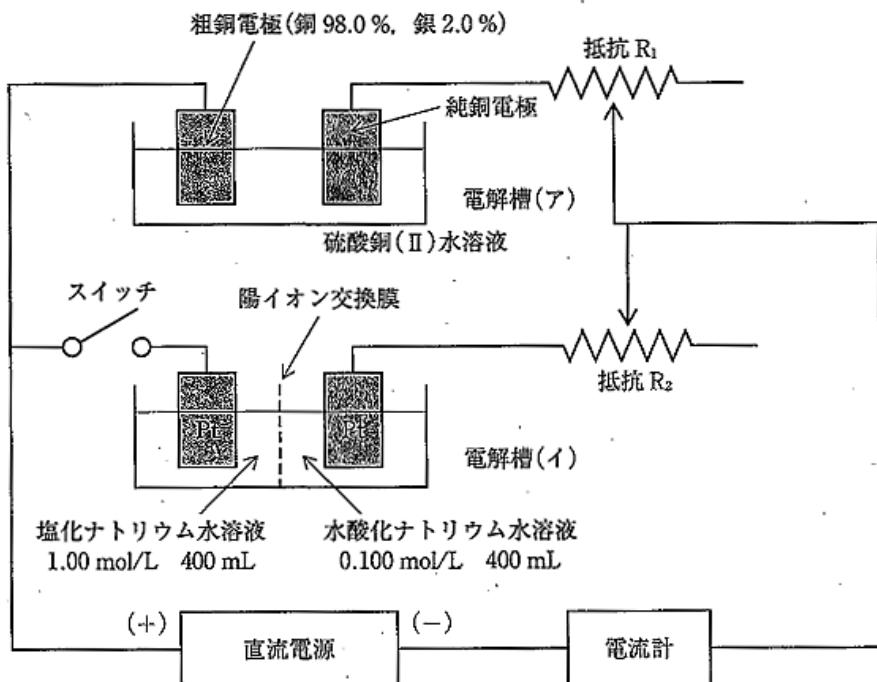
スイッチを閉じ、 R_1 と R_2 を調整し、46320 秒間、0.60 A の電流を流し続けた。このとき、電解槽(イ)から発生した気体は、電解槽(イ)の水溶液に溶けないようにした。

操作 I の後に操作 II を連続して行ったところ、操作 I の電気分解を行う前に比べ、電解槽(ア)の純銅電極の質量が 10.24 g 増加した。なお、操作 I と操作 II の間のすべての操作は、短い時間で行ったので、この間の時間は無視できる。

表 20 °C と 60 °C の水 100.0 g に溶解する溶質の質量(g)

溶質	20 °C	60 °C
硫酸銅(II)無水物	20.2	39.9
塩化銅(II)無水物	73.0	96.5

- (1) 仮に、純度 100.0 % の塩化銅(II)無水物があった場合、20 °C の水 180.0 g に塩化銅(II)無水物は何 g まで溶けるか、小数第 1 位まで答えよ。計算過程も示せ。
- (2) 下線部(A)の再結晶操作で硫酸銅(II)五水和物を 20 °C で、40.0 g 得るには、60 °C の水 200.0 g に混合物を何 g 加えればよいか答えよ。ただし、混合物でも、各成分の溶解度は表に示す値をとるものとして計算せよ。解答は、計算過程を示しながら小数第 1 位まで答えよ。
- (3) 操作 I の 19300 秒間で、電解槽(ア)の純銅電極と粗銅電極の質量は、それぞれ何 g 変化したか、小数第 2 位まで答えよ。計算過程も示せ。各電極の質量が増加したか、減少したかも示せ。
- (4) 操作 II で電解槽(ア)に流れた電流は何 A であったか、小数第 2 位まで答えよ。計算過程も示せ。
- (5) 電解槽(イ)の陽極と陰極で起こる反応をそれぞれ反応式で示せ。
- (6) 操作 II の後、電解槽(イ)の陰極側の水溶液を 10.0 mL 採取した。この水溶液を中和するには、0.200 mol/L の硫酸が何 mL 必要か答えよ。なお、電気分解により陽イオン交換膜の左右の水溶液の体積は変化しないものとする。解答は、計算過程を示しながら小数第 1 位まで答えよ。



[II] 次の文章を読み、下記の問い合わせに答えよ。ただし、原子量は、H = 1, C = 12, O = 16 とする。

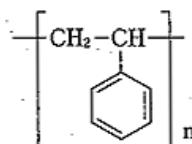
化合物 A (分子式 $C_{19}H_{20}O_5$) は、不齊炭素原子を 1 つもつエステルである。化合物 A にアルカリ水溶液を加えて完全に加水分解した。この反応溶液に、塩酸を加えて酸性になると白色沈殿が生成した。この沈殿には、オルト二置換ベンゼンの化合物 B と、パラ二置換ベンゼンの化合物 C (分子式 $C_8H_8O_2$) が等しい物質量で含まれていた。(A) この沈殿を除いた水溶液には、化合物 D が含まれていた。 化合物 D は、分子式 $C_4H_{10}O_2$ の 2 個の第一級アルコールで不齊炭素原子をもたなかつた。

(B) 化合物 B 10.0 g をメタノールに溶かし、濃硫酸を加えて加熱した。 この反応溶液を水に加えると、油滴が生成し下に沈んだ。この油滴は、少量の化合物 B を含む、独特の芳香をもつ化合物 E であった。また、化合物 B に無水酢酸と濃硫酸を加えて加熱した。この反応溶液を冷水に注ぐと、化合物 F が白色結晶として析出した。

化合物 C を過マンガン酸カリウム水溶液と反応させたのち、塩酸を加えて酸性になると化合物 G が得られた。

- (1) 下線部(A)において、沈殿と水溶液を分離するためには、どのような操作が必要か簡単に説明せよ。用いる実験器具も図で示すこと。
- (2) 化合物 A ~ G の構造式を書け。化合物 A については、その不齊炭素原子を * 印で示せ。
- (3) 下線部(B)において、反応が 60 % 進行した場合、化合物 E は何 g 生成するか答えよ。計算過程も示せ。
- (4) 下線部(B)において、この油滴から化合物 B を取り除き純粋な化合物 E を得るためには、どのような操作を行えばよいか、その理由とともに簡単に説明せよ。
- (5) 化合物 E と化合物 F の用途をそれぞれ答えよ。
- (6) 化合物 G はエチレングリコール(1,2-エタンジオール)と縮合重合すると、高分子化合物が得られる。その構造式を例にならって書け。

(例)



[III] 次の文章を読み、下記の問い合わせに答えよ。

リンを燃焼させて生ずる は白色の結晶で吸湿性が強いため(A)乾燥剤に用いられる。リンは肥料の三要素の一つであり、リン酸肥料として使われる。自然に産出する(B)リン鉱石^(注1)を適量の硫酸と反応させてつくられる過リン酸石灰^(注2)が肥料として用いられる。

窒素も肥料の三要素の一つである。ほとんどの植物は大気中の窒素を直接利用できない。窒素肥料が本格的に生産されるようになったのは(C)ハーバー・ボッシュ法以後である。この方法でできたアンモニアを酸で中和してできる硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムなどが窒素肥料として用いられる。(D)アンモニアソーダ法の過程で得られる も窒素肥料として用いられる。

肥料の与え方には注意が必要である。たとえば土壤の酸性を中和するために使われる(E)消石灰を に混ぜると、肥料の効果が減少するばかりか、植物に害を及ぼす。

注1：リン鉱石の主成分は $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ である。

注2：過リン酸石灰は CaSO_4 と $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の混合物である。

- (1) リンの代表的な同素体を2つ示し、同素体間における特徴的な性質の違いを3つ挙げて比較せよ。
- (2) リン、窒素以外にもう一つ肥料の三要素として知られる元素名を書け。
- (3) と にあてはまる化学物質名と化学式を書け。
- (4) (ア) 下線部(A)において が吸湿する過程を化学反応式で示せ。
(イ) 下線部(A)の用途は塩基性の気体には不適である理由を述べよ。
- (5) 下線部(B)のように、リン鉱石はそのままで肥料に不適であるが、過リン酸石灰は肥料となる。理由を述べよ。
- (6) 下線部(C)の方法を説明する化学反応式を書け。また、反応条件について説明せよ。
- (7) 下線部(D)の方法を化学反応式を用いて簡潔に説明せよ。
- (8) 下線部(E)の理由を化学反応式を用いて説明せよ。