

# 化 学 (問題用紙1)

必要があれば次の値を使用せよ。原子量: H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, Cl = 35.5, Ca = 40.0,  $\sqrt{2} = 1.41$ ,  $\sqrt{3} = 1.73$ ,  $\sqrt{1.25} = 1.12$ ,  $\sqrt{6.8} = 2.61$ ,  $\sqrt{8.5} = 2.92$ ,  $\log 6.80 = 0.833$ ,  $\log 8.50 = 0.929$

## I 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) 次の金属イオン群のうち6種のイオンを含む水溶液に対して、以下の操作①～操作⑥を順次おこない、これらの金属イオンを分離した。

以下の設問(a), (b)に答えよ。〔金属イオン群: Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>〕

操作① この溶液に希塩酸を加えたところ、沈殿が生じた。この沈殿を一部取り出し、熱湯を加えたが溶解しなかった。

→ ( 操作② ) → ( 操作③ ) → ( 操作④ ) → ( 操作⑤ ) →

操作⑥ 沈殿をろ過した後、ろ液を白金線につけて炎色反応を行ったところ赤色となった。

(a) 上記の( 操作② )～( 操作⑤ )の内容として最も適切なものを、次の A～E の中から選び、記号で答えよ。

A: 沈殿をろ過した後、ろ液を煮沸し硝酸を加えた後、塩化アンモニウムとアンモニア水を加えたところ、赤褐色沈殿が生じた。

B: 沈殿をろ過した後、ろ液に炭酸アンモニウム水溶液を加えたところ白色沈殿が生じた。

C: 沈殿をろ過した後、ろ液に水酸化ナトリウム水溶液を十分に加えたところ、白色沈殿が生じた。

D: 沈殿をろ過した後、ろ液に硫化水素を吹き込んだところ、白色沈殿が生じた。

E: 沈殿をろ過した後、ろ液に酸性条件下で硫化水素を吹き込んだところ、黒色沈殿が生じた。

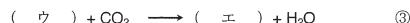
(b) 操作①～操作⑥で得られた沈殿の化合物名を答えよ。また、操作⑥で得られたろ液中に含まれる金属イオンの化学式を答えよ。

## 問(2) 次の二酸化炭素に関する文章を読み、以下の設問(a)～(c)に答えよ。

二酸化炭素は無色無臭の気体で、実験室では炭酸塩に希塩酸を加えて発生させる(式①)が、工業的には石灰石の熱分解から得られる(式②)。



二酸化炭素は水に溶けて(ア)性を示す。また、実験室でのガス捕集の際には(イ)置換で行う。二酸化炭素を石灰水に通じると白色沈殿を生じる(式③)が、過剰に通じると沈殿が溶ける(式④)。



いま、水酸化ナトリウム約2 gを500 mLビーカーに入れ水500 mLに溶解させて、放置した。翌日、ビーカーの縁に白い固体が生じていた。これは空気中の二酸化炭素が、水酸化ナトリウム水溶液に吸収されて炭酸ナトリウムを生じたためである(式⑤)。



この白い固体をガラス棒で搔き落とし、溶解させて均一にした後、ホールビペットで15.0 mLを取りコニカルビーカーに入れた。これをフェノールフタレンを指示薬として、0.100 mol/L 塩酸標準溶液で滴定したところ、終点までに15.9 mLを要した。つぎに同様の実験をメチルオレンジを指示薬として行ったところ、終点までに17.4 mLを要した。この時、終点直前で主に起こっている反応は、式⑥で表される。



2つの滴定値の差から、水酸化ナトリウム水溶液中に含まれている炭酸ナトリウムの物質量を計算できる。これより滴定溶液15.0 mL中に含まれている、炭酸ナトリウムの物質量は(コ)molであり、水酸化ナトリウムの物質量は(サ)molであることがわかる。以上のことより、調製直後の水酸化ナトリウム水溶液の濃度は(シ)mol/Lと算出できる。

(a) 空欄(ア), (イ)に適切な語句を答えよ。

(b) 空欄(ウ)～(ケ)に適切な化学式を答えよ。なお、1以外の係数についても答えよ。

(c) 空欄(コ)～(シ)にあてはまる適切な数値を計算し、それぞれ有効数字3桁で答えよ。

## II 次の問(1), 問(2)に答えよ。

問(1) アボガドロ数の求め方に関する次の文を読み、以下の設問(a)～(e)に答えよ。

天然のケイ素には3種類の安定同位体<sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Siが含まれる。同位体濃縮の方法が進歩した現在、ほぼ純粋な<sup>28</sup>Siを得ることができる。ケイ素の結晶の単位格子は、図1に示すように、ダイヤモンドの単位格子と同じ型であり、Si-Si結合の長さが $d = 2.35 \times 10^{-8}$  cm, また、単位格子の体積は $a^3 = 1.60 \times 10^{-22}$  cm<sup>3</sup>であることがわかっている。いま、極めて純度の高い<sup>28</sup>Si同位体の単結晶から、質量が正確に1.00 kgの球を切り出したところ、その体積は正確に429 cm<sup>3</sup>であった。有効数字3桁で答えよ。

(a) 下線部の<sup>28</sup>Si 単結晶の密度を計算せよ。

(b) ケイ素の結晶の格子定数  $a$  を求めよ。

(c) 単位格子に含まれる Si 原子の数は何個か。

(d) 下線部の単結晶に含まれる<sup>28</sup>Si 原子の数を、アボガドロ数を使わずに計算せよ。考え方のわかる式とともに示せ。

(e) <sup>28</sup>Si のモル質量を 28.0 g/mol として、アボガドロ数を計算せよ。考え方のわかる式とともに示せ。

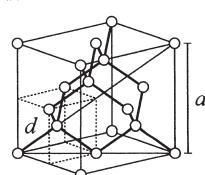


図1.

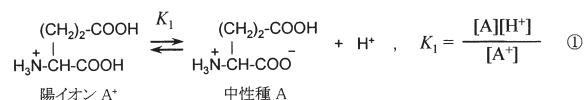
# 化 学 (問題用紙2)

## II (つづき)

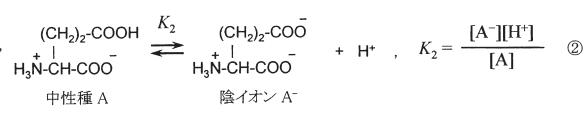
問(2) グルタミン酸に関する次の文を読み、以下の設問(a)～(e)に答えよ。

グルタミン酸は分子内に2個のカルボキシ基と1個のアミノ基をもつ。水素イオン濃度が減少するとそれぞれが順にプロトンを放出するため、グルタミン酸は陽イオン、中性種、陰イオン、2価の陰イオンのかたちで存在する。中性種は、カルボキシ基の負電荷とアミノ基の正電荷が打ち消しあって、分子として電荷をもたない。

グルタミン酸の水溶液では、適当な緩衝剤を用いて水素イオン濃度を調整することができる。また、以下の設問の条件では、2価の陰イオンの濃度は極めて低く、その存在を無視して考えることができる。その場合、右に示す2段階の解離平衡だけを考えればよい。

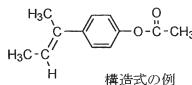


水溶液中のモル濃度をそれぞれ陽イオン $[\text{A}^+]$ 、中性種 $[\text{A}]$ 、陰イオン $[\text{A}^-]$ とし、 $\text{A}^+$ から $\text{A}$ への反応の解離定数を $K_1 = 6.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (①式)、 $\text{A}$ から $\text{A}^-$ へ反応の解離定数を $K_2 = 8.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (②式)とする。水の電離は無視し、有効数字3桁で答えよ。



- (a) グルタミン酸の中性種のように、1個の分子が正電荷と負電荷をあわせてもイオンを何と呼ぶか。
- (b) 陽イオンのモル濃度と中性種のモル濃度が等しくなるときの pH はいくらか。
- (c) ある水素イオン濃度において、水溶液中に存在するグルタミン酸の電荷の総量がゼロになった(等電点)。このときの pH はいくらか。
- (d) 設問(c)の条件において、グルタミン酸の総濃度に対する中性種のモル濃度の割合は何パーセントか。グルタミン酸の総濃度を  $c = [\text{A}^+] + [\text{A}] + [\text{A}^-]$  とおき、 $[\text{A}]/c$  の値を計算すればよい。
- (e) グルタミン酸の総濃度が  $c = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  の水溶液において、水素イオン濃度を設問(c)と同じ条件に保ったとき、陽イオンのモル濃度はいくらになるか。

## III 次の問(1)～問(3)に答えよ。なお、構造式は下の例にならって示せ。



問(1) 芳香族化合物に関する次の設問(a)～(d)に答えよ。

- (a) キシレンには、3種類の構造異性体が存在する。それらの構造式と名称を答えよ。
- (b) (a)の3種類の構造異性体を過マンガン酸カリウム水溶液で酸化するとジカルボン酸が得られる。それぞれのジカルボン酸の構造式と名称を答えよ。
- (c) (b)の3種類のジカルボン酸の中で、加熱することにより分子内で縮合反応が進行して酸無水物を与えるものがある。その化学反応式を示せ。
- (d) (b)の3種類のジカルボン酸の中で、エチレングリコールと縮合重合させると PET(ペットボトルとして飲料容器に大量に使用されている)を生成するものがある。その構造式を答えよ。

問(2) サリチル酸について次の①および②の操作を行った。以下の設問(a)～(c)に答えよ。

- ① サリチル酸 0.1 g を試験管にとり、水 5 mL を加えてよく振り、0.1 mol/L 塩化鉄(III)水溶液を 2 滴加えた。
  - ② サリチル酸 2.9 g を 100 mL のビーカーにとり、まず無水酢酸 4 mL を加えてガラス棒でよくかき混ぜた。次に濃硫酸 10 滴を加えてかき混ぜ続けると、反応溶液は一度透明になったあと白濁した。さらに、反応溶液を 5 分間かき混ぜたのち、水 25 mL をかき混ぜながら少しづつ加えた。最後に、ビーカーを氷水で 5 分間冷したのち、反応溶液を吸引ろ過して、得られた結晶を冷水で数回洗浄した。
- (a) ①で液は何色になるか。また、同様の呈色反応を示す化合物を 2種類あげ、その構造式と名称を答えよ。
  - (b) ②で無水酢酸と反応した官能基の名称を書け。また、その化学反応式を書け。
  - (c) ②でできた結晶は何か、名称を書け。また、反応が 90% の収率で進行したとすれば、結晶は何 g 得られるか。有効数字 2桁で答えよ。

問(3) セルロース(示性式  $[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ )に濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると、分子中に存在するヒドロキシ基が次々と硝酸と反応し、硝酸エステルとなる。その化学反応式を次に示した。なお、得られた硝酸エステルはトリニトロセルロースといい、無煙火薬の原料となる。以下の設問(a)、(b)に答えよ。



- (a) 空欄(　A　)、(　B　)に適当な示性式を入れ、化学反応式を完成させよ。なお、1以外の係数についても答えよ。
- (b) この反応が完全に進行する場合、トリニトロセルロース 100 g を得るには、セルロースは何 g 必要か。有効数字 3桁で答えよ。