

第一問 (理論)

食酢の濃度決定

市販の食酢中の酢酸含有量を調べるために以下のような実験を行った。なお、この実験に用いた食酢中の酸は全て酢酸とし、その密度は 1.01g/cm^3 とする。ただし、数値は有効数字 3 桁で求めよ。 $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$

(操作 1) 水酸化ナトリウム約 1g をはかりとり、純水で 500mL に希釈した。

(操作 2) 純水なシュウ酸の結晶 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3.15g をビーカー中で少量の純水に溶かし、この水溶液と洗液を (ア) に入れ、標線まで純水を加えて 500mL とした。

(操作 3) 操作 2 で作成したシュウ酸水溶液 10mL を (イ) によってコニカルビーカーに入れ、指示薬 (ウ) を 2~3 滴加えた。このコニカルビーカーに操作 1 で作成した水酸化ナトリウム水溶液を (エ) を用いて滴下すると、 19.2mL 滴下したところでコニカルビーカー中の溶液の色がうすい (オ) に変化した。

(操作 4) 市販の食酢 10mL を (イ) で (ア) に入れ、純水を加えて 100mL とした。この希釈溶液 10mL を操作 3 と同じ手順で滴定したところ、 13.5mL 滴下したところで中和が完了した。

- (1) 文中の (ア) ~ (オ) に当てはまる語句を記せ。
- (2) 操作 2 が作成したシュウ酸水溶液のモル濃度を求めよ。
- (3) 操作 3, 4 で使用するコニカルビーカーが使用前に純水でぬれていた。すぐに使用したいが、どのようにして用いればよいか。
- (4) 水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を求めよ。また操作 3 でおきる中和反応を化学反応式で表せ。
- (5) 市販の食酢中の酢酸のモル濃度を求めよ。
- (6) 食酢中の酢酸の質量パーセント濃度を求めよ。
- (7) 操作 3, 4 で指示薬 (ウ) を用いた理由を簡潔に示せ。
- (8) 今回の実験では、水酸化ナトリウムが空气中で正確に質量をはかることができないため、操作 3 を行う必要があった。これは、水酸化ナトリウム特有の性質が原因である。この性質を 2 つ挙げよ。

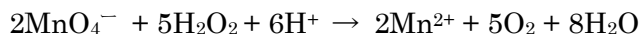
(2009 名城大)

第二問 (理論)

酸化還元反応の反応式

次の文(a),(b)を読んで、(1)～(4)の問に答えよ。H = 1.0, O = 16.0

(a) 酸性溶液中で、過酸化水素と過マンガン酸イオンは次のように反応する。



このとき、マンガンの酸化数は、(ア)から(イ)に変化する。原子の酸化数は、酸化されると(ウ)し、還元されると(エ)する。

マンガンは、 MnO_2 のように酸化数が(オ)になることもある。たとえば、 MnO_4^- が Mn^{2+} と反応すると(カ)の反応式にしたがって MnO_2 が生成する。

(b) 酸化還元反応は電子の授受反応と考えることもできる。たとえば、硝酸イオンによる硫化物イオンの酸化還元反応は、 $\text{S}^{2-} + \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$ と表されるが、この反応式が二つの電子授受反応からなっていると考えると、それらの反応式は、(キ)、(ク)と表される。

(1) 文中の(ア)～(オ)に適切な語句または数値を示せ。

(2) 文中の(カ)に適切な反応式を示せ。

(3) 文中の(キ)と(ク)に電子の授受を表す適切な反応式を記せ。

(4) MnO_2 は、塩基性溶液中に Mn^{2+} イオンと過酸化水素が反応することによっても生成する。この反応を反応式で記せ。

(2005 京都大)

第三問 (無機)

陽イオンの分離とその性質

Ag^+ , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} の7つの陽イオンのうち、いずれか1種類を含む5つの水溶液A~Eに次の①~⑤の実験を行った。

- ① 希硫酸を加えるとAとEに沈殿が生じた。
- ② アンモニア水を加えるとA~Dに沈殿が生じ、さらに過剰のアンモニア水を加えると、Dの沈殿が溶解した。
- ③ 水酸化ナトリウム水溶液を加えるとA~Dに沈殿が生じ、さらに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えるとA, B, Dの沈殿が溶解した。
- ④ 希塩酸を加えるとAに沈殿が生じた。
- ⑤ 炎色反応を行うと、Eが炎色反応を示した。

- (1) 水溶液A~Eに含まれる陽イオンをそれぞれ示せ。
- (2) 実験③の水溶液Bについて、沈殿の(ア)生成と(イ)溶解の反応をそれぞれイオン反応式で示せ。
- (3) Pb^{2+} を含む水溶液にクロム酸カリウム水溶液を加えると沈殿が生じた。この反応をイオン反応式で表せ。
- (4) 上記の7つの陽イオンのうち、 NH_3 と錯イオンを形成する陽イオンの3つがある。3つの陽イオンを選び、対応する錯イオンの構造を次の(a)~(e)から選べ。
(a) 正八面体 (b) 正六面体 (c) 正四面体 (d) 正方形 (e) 直線
- (5) 上記の7つの陽イオンのうち、硫化水素により、(ア)酸性および塩基性で沈殿が生じる陽イオンが3つある。また、(イ)塩基性で沈殿し、酸性では沈殿しない陽イオンが2つある。それぞれの陽イオンを示せ。

(長崎大)

第四問 (有機)

異性体とその構造決定

ベンゼン環をもつ化合物 A, B, C は、いずれも分子式 $C_8H_8O_2$ で表される。これらの化合物を用いて以下の実験を行った。

(実験 1) A に水酸化ナトリウム水溶液を加え加熱したところ、けん化が起こった。その反応液に二酸化炭素を十分通じた後、ジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜた。ジエチルエーテル層を分離し、ジエチルエーテルを蒸発させたところ、特有のにおいをもつ化合物 D が得られた。

(実験 2) D に濃硝酸と濃硫酸の混合物と反応させると、ピクリン酸が生成した。

(実験 3) B に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、気体が発生し B は溶解した。

(実験 4) C を試験管にとりアンモニア性硝酸銀溶液を加え加熱したところ、試験管壁が鏡のようになった。

(実験 5) B および C をそれぞれ過マンガン酸カリウムで酸化したところ、B からは E, C からは F の二価の芳香族カルボン酸が得られた。E と F は構造異性体の関係にあった。

(実験 6) E を加熱したところ、分子内で脱水反応が起こり、酸無水物が生成した。

(実験 7) F はエチレングリコールと縮合重合し、ポリエチレンテレフタレートとなった。

- (1) 実験 2 で化合物 D からピクリン酸が生成する反応を化学反応式で記せ。
- (2) 実験 3 で発生した気体は何か。物質名を記せ。また、この実験から化合物 B にはどのような官能基があると考えられるか。官能基名を記せ。
- (3) 実験 4 で試験管壁に生成した物質は何か。物質名を記せ。また、この実験から化合物 C にはどのような官能基があると考えられるか。官能基名を記せ。
- (4) 実験 6 の脱水反応を化学反応式で記せ。
- (5) 化合物 A, B, C の構造式を記せ。

(2000 長崎大)