

原子量は次の通りとする。H : 1.00, C : 12.0, O : 16.0, S : 32.1, Cu : 63.5

I 図1は、硫酸銅(II)無水物の水に対する溶解度曲線である。

問1 硫酸銅(II)五水和物 65 g を、水 100 g に完全に溶解させて硫酸銅(II)の飽和水溶液を作りたい。水溶液の温度を約何℃にすればよいか。

問2 60℃の硫酸銅(II)の飽和水溶液 100 g を作るのに必要な硫酸銅(II)五水和物は何 g か。整数で答えよ。

硫酸銅(II)五水和物 1.000 g を石英の容器に入れて加熱し、徐々に温度を上昇させながら質量変化を測定した。測定結果を、縦軸に質量 [g]、横軸に温度 [°C] をとってグラフに描くと図2のようになった。図2において、B—C、D—E、F—Gの質量変化は、それぞれ 0.288 g、0.072 g、0.320 g であった。E—F間に存在する化合物の色は白色であった。

問3 C—D間に存在する物質を化学式で表せ。

問4 F—G間で起こる反応を化学反応式で示せ。

問5 A—B間およびG—H間に存在する化合物の色を下の選択肢より選び答えよ。

赤色、青色、緑色、黄色、黒色、白色

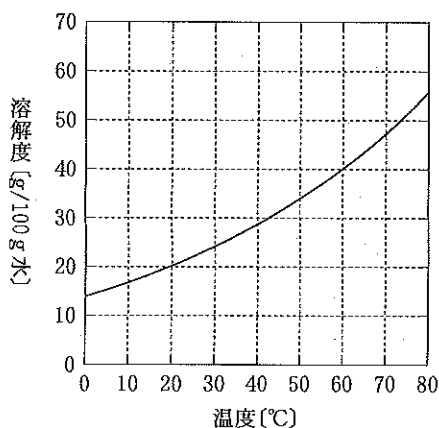


図1

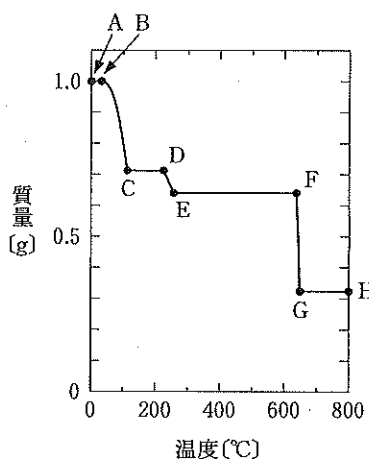
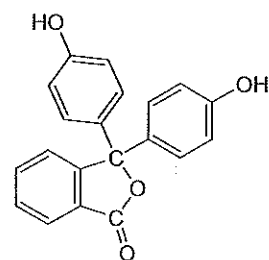


図2

II 無水フタル酸とフェノールをそれぞれ 0.05 g ずつ 1 本の試験管にとり、これに適量の濃硫酸を加えて試験管を振りながら加熱し、5 mL の蒸留水を加えてかき回すと沈殿が生じたので、沈殿をろ過によってとり除いた。そのろ液を調べたところ、生成した化合物はフェノールフタレインであることがわかった。濃硫酸の量は十分であり、反応は完全に進行したものととして、以下の問に答えよ。



(フェノールフタレインの構造式)

問1 無水フタル酸とフェノールからフェノールフタレインができる反応の反応式を、構造式を用いて答えよ。

問2 沈殿の中に含まれる化合物の名称を 2 つ答えよ。

問3 濃硫酸の働きは 2 つ考えられる。それぞれを適切に表す用語を答えよ。

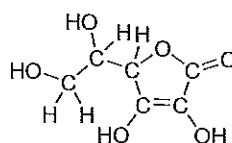
問4 この実験で無水フタル酸の量を 0.025 g にした場合と、フェノールを 0.025 g にした場合を比べると、フェノールフタレインの生成量はどちらが多くなるか。記号で答えよ。

(ア) 無水フタル酸を 0.025 g にした場合 (イ) フェノールを 0.025 g にした場合 (ウ) どちらも同じである

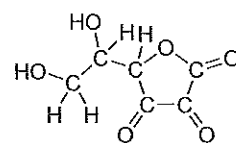
問5 濃硫酸がこの反応と同じ役割を果たしている反応の例を化学反応式で答えよ。

問6 ろ液にフェノールフタレインが存在していることを簡単に確かめるにはどのようにすればよいかを答えよ。

Ⅲ ビタミンCは水溶性ビタミンの一種で、生体内で種々の酸化還元反応に関与する。強い還元性をもつため、酸化防止剤として市販の飲料や食品に添加されている。例えば、リンゴやお茶に含まれるポリフェノールの空気中の酸素による酸化を防ぐことで、その変色を抑えることができる。ビタミンCの化学名はアスコルビン酸であり、酸化されたものをデヒドロアスコルビン酸という。その構造を図に示す。適当な酸化剤を用いてアスコルビン酸の酸化還元滴定を行えば定量が可能である。



アスコルビン酸



デヒドロアスコルビン酸

濃度未知のヨウ素溶液(ヨウ化カリウムを含む)10.0 mLを測りとりコニカルビーカーに入れ、これに水と溶液Aを加えた。ビュレットから0.0160 mol/Lチオ硫酸ナトリウム水溶液を滴下したところ、① 滴定の終点までに5.80 mLを要した。次に、② 濃度未知のアスコルビン酸水溶液を正確に水で5倍に希釈し、その10.0 mLを測りとりコニカルビーカーに入れ、同様に水と溶液Aを加えた。先に濃度を決めたヨウ素溶液をビュレットに入れ滴定したところ、③ 終点までに7.28 mLを要した。

ただし、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムは次のように反応するものとする。



以下の問に答えよ。なお、アスコルビン酸とデヒドロアスコルビン酸は分子式で表せ。

- 問1 アスコルビン酸およびヨウ素の還元剤・酸化剤としての働きを、電子の授受で表した反応式(半反応式)でそれぞれ示せ。
- 問2 溶液Aは滴定の終点を明確にするために加えた。その名称を書け。
- 問3 下線部①の終点において溶液は何色に変化したか、下の選択肢より選び答えよ。
 褐色 赤色 青紫色 桃色 淡緑色 黄色 白色 無色
- 問4 下線部③の終点において溶液は何色に変化したか、問3の選択肢から選べ。また、このときなぜ終点と判定できたか、その理由を簡潔に述べよ。
- 問5 下線部②の水溶液にアスコルビン酸はどれだけ含まれるか、有効数字を考慮しモル濃度で求めよ。
- 問6 塩化鉄(Ⅲ)水溶液、硫酸鉄(Ⅱ)水溶液、および塩化スズ(Ⅱ)水溶液にアスコルビン酸水溶液を滴下した。これらの溶液のうち、アスコルビン酸の滴下によって溶液の色が変化したものを選び、そのときの化学反応式を書け。

Ⅳ 次の文章を読んで設問に答えよ。ただし $\log_{10} 6.17 = 0.79$, $\log_{10} 7.08 = 0.85$ とし、数値を答える場合は有効数字に注意すること。

アミノ酸のひとつであるセリンは分子中にアミノ基とカルボキシ基を1つずつ有するので、酸性溶液中では陽イオンとなり塩基性溶液中では陰イオンとなる。① 特定のpHの水溶液中では、その双性イオン、陽イオン、陰イオンの平衡混合物の電荷が全体としてなくなる。セリンの陽イオンが双性イオンになる反応の電離定数は 6.17×10^{-3} mol/Lであり、双性イオンが陰イオンになる反応の電離定数は 7.08×10^{-10} mol/Lである。またイオン交換樹脂とは、溶液中にあるイオンを別の種類のイオンにとり替える働きのある合成樹脂のことである。スチレンと少量の α -ジビニルベンゼンとの共重合体にスルホ基を導入したもの(陽イオン交換樹脂)や強塩基性のアルキルアンモニウム基の水酸化物を導入したもの(陰イオン交換樹脂)がある。この陽イオン交換樹脂を、液体を流すことができる2本の筒状容器(カラム)に充填し、一方のカラムにはpH2の、もう一方にはpH11の希薄な緩衝液を十分に流した。まずpH2の緩衝液を流した陽イオン交換樹脂のカラムに、少量のセリンの水溶液を注入しpH2の緩衝液を十分に流し、その流出液を集めた。次にpH11の緩衝液を流したのものにも、同様にセリンを注入しpH11の緩衝液を十分に流し、流出液を回収した。そして、② これらの流出液中のセリンの検出反応を行った。

- 問1 下線部①のpHを何というか。
- 問2 下線部②のセリンの検出には、アミノ基と反応して赤紫色に呈色する反応を用いた。この反応の名称を答えよ。
- 問3 pH2およびpH11の流出液中に、セリンを検出する場合には○、検出しない場合は×を解答欄に記入せよ。
- 問4 これらの陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂とを等量ずつ混ぜ、緩衝液を十分に流した。このイオン交換樹脂を用いて同じ実験を行うと、pH2の緩衝液でもpH11の緩衝液でもセリンは流出してこなかった。その理由を述べよ。
- 問5 問4においてどのようなpHの緩衝液を用いればセリンを流出させることができるか。流出してくるセリンの量が最も多い緩衝液のpHを数値で答えよ。