化

化　学

【注意】化学　問題　Ⅰ，Ⅱに解答するに当たって，必要があれば次の値を用いよ。
原子量：H＝1.00，C＝12.0，N＝14.0，O＝16.0，Na＝23.0，Si＝28.1，P＝31.0，S＝32.1，Cl＝35.5，K＝39.1，Ca＝40.1，Mn＝54.9，Cu＝63.6，Br＝79.9，Pt＝195.1

化学　問題　Ⅰ

次の【１】,【２】の文章を読み，問１～問５に答えよ。

【１】リンＰは周期表の（　①　）族に属する典型元素である。分子式が P_4 で表される（　②　）は，リン酸カルシウム $Ca_3(PO_4)_2$ を主成分とする鉱石にけい砂（主成分は二酸化ケイ素 SiO_2）とコークス（主成分は炭素 C）を混ぜて電気炉中で強熱し，発生するリンの蒸気を冷却し集めることで得られる。この過程の化学反応式は，次の（a）式のように表される。

［あ］ $Ca_3(PO_4)_2$ ＋ ［い］ SiO_2 ＋ ［う］ C → ［え］ P_4 ＋ ［お］ $CaSiO_3$ ＋ ［か］ CO　・・・(a)

（　②　）は，ろう状固体で，無極性溶媒には溶けやすいが，水には溶けにくい。また，空気中で自然発火するので，通常は（　③　）中で保存する。なお，（　②　）の毒性は強い。

（　②　）を約250℃の窒素中で長時間加熱すると（　④　）になる。（　④　）の構造は複雑なため組成式Ｐで表される。（　④　）の毒性は弱く，マッチの摩擦面に利用される。（　②　）と（　④　）のように，同じ元素からなる単体で性質が異なるものを，たがいに（　⑤　）という。

空気中でリンを燃焼させると十酸化四リン P_4O_{10} が生じる。これは，吸湿性，脱水作用が強い白色粉末で，強力な乾燥剤として用いられる。また，十酸化四リンを湿った空気中に放置すると，水蒸気を吸収してその水に溶ける。この現象は（　⑥　）とよばれる。なお，十酸化四リンを水に加えて加熱するとリン酸 H_3PO_4 になる。

問１.（　①　）～（　⑥　）に入る最も適当な語句，物質の名称，数字を記せ。

問２．化学反応式（a）の係数［あ］～［か］に入る数字をそれぞれ記せ。ただし，係数が１となる場合は，省略をせずに「１」と記せ。

化

【２】リン酸は水溶液中で３段階に電離し，次のように電離平衡が成立している。

第１段階　$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$

第２段階　$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$

第３段階　$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$

第１段階，第２段階，第３段階の電離定数をそれぞれ $K_1=7.6\times10^{-3}$ mol/L，$K_2=6.2\times10^{-8}$ mol/L，$K_3=2.1\times10^{-13}$ mol/L とする。H_3PO_4，$H_2PO_4^-$，HPO_4^{2-}，PO_4^{3-}のモル濃度（mol/L）は，それぞれ$[H_3PO_4]$，$[H_2PO_4^-]$，$[HPO_4^{2-}]$，$[PO_4^{3-}]$ で表すことにする。なお，以下の問題を解く上で，$\log_{10}7.6=0.88$，$\log_{10}6.2=0.79$，$\log_{10}2.1=0.32$ として計算せよ。

問３．あるリン酸水溶液に酸または塩基を加えて，水溶液の pH を調整した。このとき，調整した水溶液中において，次の（１）～（３）が成立するときの pH を，それぞれ小数第２位まで記せ。ただし，本問では各段階の電離定数の値に大きな差があるため，寄与の小さい電離の影響は無視できるものとする。

（１）$[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$ のとき

（２）$[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$ のとき

（３）$[HPO_4^{2-}] = [PO_4^{3-}]$ のとき

問４．あるリン酸水溶液の pH を，以下の（１），（２）のように調整した。このとき，調整した水溶液中に存在するリン酸およびその段階的な電離によって生成する各イオンのモル濃度の比　$[H_3PO_4]:[H_2PO_4^-]:[HPO_4^{2-}]:[PO_4^{3-}]$ を示せ。ただし，モル濃度が最小のものを１とし，他の値は解答例のように 10^n の形で表記し，指数部分 n は小数第２位まで記せ。

解答例：$10^{7.90}$，$10^{12.69}$　など

（１）pH を 3.00 に調整したとき

（２）pH を 12.68 に調整したとき

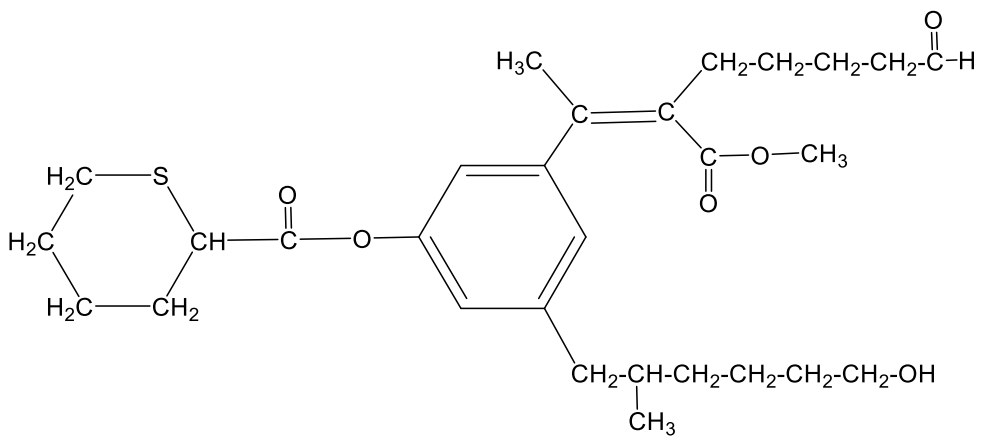
問５．2.00×10^{-2} mol/L のリン酸水溶液 50.0 mL を完全に中和するのに必要な水酸化ナトリウムの質量は，pH 1.00 の塩酸 50.0 mL を完全に中和するのに必要な水酸化ナトリウムの質量の何倍か。小数第２位まで記せ。ただし，塩酸は完全に電離しているものとする。

化

化　学

化学　問題　Ⅱ

次の文章を読み，以下の問１～問１１に答えよ。構造式は例にならって記せ。不斉炭素原子の存在により鏡像異性体が生じる場合でも区別しないものとする。なお，水の密度を 1.00 g/cm^3，モル凝固点降下を K_f＝1.85 K・kg/mol とし，ナトリウムを含む化合物は水溶液中において完全に電離しているものとする。



構造式の記入例

分子式が $C_{12}H_{14}O_3$ の化合物 A は 1 個の不斉炭素原子をもつエステルである。この化合物を希塩酸により加水分解したところ，化合物 B と化合物 C を得た。化合物 C は，鎖状構造と五員環以上の環状構造が平衡状態で存在していた。

化合物 B の元素分析を行ったところ，元素の質量百分率は，炭素 70.6%，水素 5.90%，酸素 23.5%であった。この化合物 B を水酸化ナトリウムと反応させ，ナトリウムを 1 つ含む化合物 D とした。50.0 mL の純水に 427 mg の化合物 D を溶解した水溶液の凝固点降下度は，0.200 K であった。なお，化合物 B はフェーリング反応を示さず，臭素水を加えてもその色は脱色されなかった。また，塩化鉄（Ⅲ）水溶液による呈色反応も示さなかった。一方で，化合物 B を炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると，二酸化炭素が発生した。次に，化合物 B に白金触媒のもとで高圧の水素を反応させると不斉炭素原子をもたない化合物 E が得られた。また，化合物 B に過マンガン酸カリウムを反応させると 2 価のカルボン酸 F となることがわかった。化合物 F は 300℃で昇華する性質がみられた。

すべての炭素上に水素を 1 つ以上もつ化合物 C をフェーリング液に加え加熱したところ，赤色沈殿物が生じた。この沈殿物をろ過により取り除いたのちに，水溶液を酸性にしてエーテルで抽出したところ，エーテル層から不斉炭素原子をもたない化合物 G が得られた。3.12 mg の化合物 G を完全燃焼させたところ，5.28 mg の二酸化炭素と，2.16 mg の水が生じた。

問１．化合物 A の構造式を記せ。
問２．化合物 B の組成式を記せ。
問３．化合物 B の分子量を整数で記せ。
問４．化合物 B の構造式を記せ。
問５．化合物 C の鎖状構造の構造式を記せ。
問６．化合物 C の環状構造の構造式を記せ。
問７．化合物 D の式量を整数で記せ。
問８．化合物 F の構造式を記せ。
問９．化合物 G の組成式を記せ。
問１０．化合物 G の構造式を記せ。
問１１．下線部に関して，化合物 C が完全に反応したとき，赤色沈殿物の質量は 570 mg であった。用いた化合物 C の質量〔g〕を有効数字 2 桁で答えよ。なお，この沈殿物の水への溶解度は非常に小さいため，無視できるものとする。