

次の I, II の各問いに答えよ。必要があれば、原子量として下の値を用いよ。

H: 1.0 C: 12.0 N: 14.0 O: 16.0 Na: 23.0 S: 32.1 Cl: 35.5

I 有機物に含まれるタンパク質などの有機窒素化合物の量は、それを摂取する生物にとっての有用性、例えば栄養的価値、を示す指標の一つとして用いられている。試料に含まれる有機窒素化合物の窒素をアンモニアに変換して分析する実験について述べた以下の文を読み、問ア〜エに答えよ。

試料 0.20g に濃硫酸 5ml と触媒を加えて加熱した。この加熱過程において、試料は分解され、含まれていた有機窒素化合物の窒素は硫酸水素アンモニウムとなる。あらかじめ蒸留水 50ml を入れておいた丸底フラスコ A に、加熱分解が終了した試料液の全量を移した。そして、図 1 に示す実験装置を組み立てた。コック B を開き、① 10mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 20ml を少量ずつ丸底フラスコ A に加え、アンモニアを発生させた。続いて、コック B を閉じ、コック C を開いて水蒸気を丸底フラスコ A の溶液中に送り込んだ。アンモニアを捕集するために、丸底フラスコ A から水蒸気とともに送られてくるアンモニアを冷却管 E で冷却し、希塩酸 10ml を入れた三角フラスコ D に導入した。丸底フラスコ A から発生するアンモニアを全て捕集した後、図 1 の実験装置から三角フラスコ D を取り外した。この三角フラスコ D 内の溶液にメチルレッドを指示薬として加え、②  $x \text{ mol/l}$  水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定をおこなったところ、9.2ml を加えたところで溶液が赤色から黄色に変化したので、ここを中和の終点とした。試料を加えずに全く同様にすべての操作をおこなったところ、最後の中和に要した  $x \text{ mol/l}$  水酸化ナトリウム水溶液の量は 21.2ml であった。

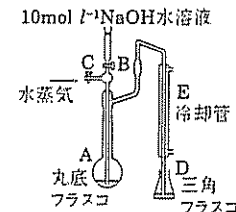


図 1 丸底フラスコ A 内の試料液からアンモニアを発生させ捕集する装置

[問] ア 下線部①において、丸底フラスコ A 内の溶液ではどのような化学反応が起こっているか、反応式で示せ。

イ 下線部②の  $x \text{ mol/l}$  水酸化ナトリウム水溶液の濃度を求めるために、次の操作をおこなった。まず、シュウ酸二水和物  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 3.15g とり、水に溶かして 1000ml とした。このシュウ酸水溶液 10.0ml にフェノールフタレインを指示薬として加え、上記  $x \text{ mol/l}$  水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和に 11.1ml を要した。 $x$  の値を有効数字 2 桁で求めよ。結果だけでなく求める過程も記せ。

ウ 試料 0.20g から生じたアンモニアのモル数を有効数字 2 桁で求めよ。結果だけでなく求める過程も記せ。

エ シュウ酸と水酸化ナトリウムの中和反応の終点では、シュウ酸イオンのごく一部が水分子と反応してシュウ酸水素イオンと水酸化イオンを生じるため、水溶液は弱いアルカリ性を示す。このときの水酸化イオンの濃度は、中和反応の終点におけるナトリウムイオンの濃度  $Y (\text{mol/l})$ 、水のイオン積  $K_w (\text{mol}^2/\text{l}^2)$ 、およびシュウ酸水素イオンがシュウ酸イオンと水素イオンに電離するときの電離定数  $K_2 (\text{mol/l})$  を用いて近似的に求めることができる。このときの pH を、 $Y$ 、 $K_w$ 、 $K_2$  で表せ。結果だけでなく求める過程も記せ。

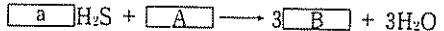
II 次の文章を読み、問オ〜キに答えよ。

硫黄分を含んだ化石燃料を燃焼させると、酸性雨の原因となる可能性が指摘されている。燃焼さじに少量の単体の硫黄を取りバーナーの炎を近づけると、背白い炎をあげ刺激臭を放って燃焼し始めた。このさじを蒸留水を底に入れた集気瓶に入れ、燃焼させ続けた。燃焼後、① フタをしてよく振り混ぜ気体を溶かした。この溶液は弱酸性を示した。

下線部①で得られた溶液 30ml にヨウ素水溶液 ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) を加えたところ、はじめは② 滴下したヨウ素溶液の色が消えたが、③  $y \text{ ml}$  加えたところでヨウ素溶液の色が残るようになった。このとき溶液の pH は 3.0 に低下した。

[問] オ 下線部①で得られた溶液に硫化水素ガスを導入したところ溶液は白濁した。このときの反応式

は次式で与えられる。aに当てはまる数値とA, Bの化学式を答えよ。また、この反応で硫化水素はどのように働いているか答えよ。



カ 下線部②に関して、溶液中でどのような反応が起こっているか、反応式で示せ。

キ 下線部③のyの値を有効数字2桁で求めよ。結果だけでなく求める過程も記せ。