

次の文章(I)および(II)を読み、問1から問8に答えよ。計算値は有効数字2桁で示せ。

2

(I) 塩素の単体は化学的に活性であり、いろいろな物質と反応する。この性質を利用して、さまざまな物質を合成することができる。塩素を実験室で発生させる方法のひとつに、(a)過マンガン酸カリウムと濃塩酸との反応がある。この反応では過マンガン酸イオンは濃塩酸の塩化物イオンを酸化し、その結果マンガンの酸化数は反応後には反応前よりも5だけ小さくなる。

このようにして発生させた塩素は微量の不純物を含んでいる。そこで、まず水の入った洗気びんに通して不純物である塩化水素ガスを除いた後、十酸化四リンを詰めたガラス管に通して[ア]を除いてから、以下の実験に使用した。

実験1 塩素をガラスびんに満たし、その中にカリウムを入れたところ激しく反応し、白色の固体として[イ]が生成した。

実験2 塩素をガラスびんに満たし、その中に加熱した銅線を入れたところ、激しく反応し、黄褐色の固体が生成した。(b)この固体を取り出して水にとかし、大量のアンモニウム水を加えると、深青色の溶液が得られた。

実験3 塩素を臭化ナトリウム水溶液に通したところ、水溶液は赤褐色になった。この水溶液に四塩化炭素を加え振り混ぜたところ、赤褐色の物質は四塩化炭素に抽出された。この赤褐色の物質は[ウ]である。

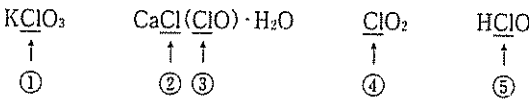
実験4 ベンゼンに鉄粉を触媒として加えたものに、塩素を暗所でベンゼンと同じ物質だけ通したところ[エ]が生成した。[エ]はベンゼンより沸点の高い無色の液体である。

問1 文中の空欄[ア]に適切な語句を、空欄[イ]に適切な組成式を、また空欄[ウ]および[エ]に適切な分子式を入れよ。

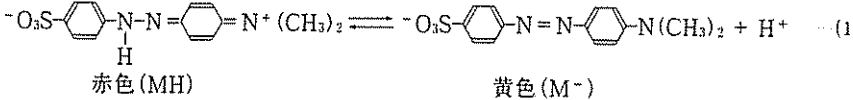
問2 下線部(a)および(b)の変化を化学反応式で示せ。

問3 下線部(a)の反応で0.50molの塩素を発生させるのに必要な過マンガン酸カリウムは何グラムか。計算過程も示せ。ただし十分な量の濃塩酸を用い、過マンガン酸カリウムは下線部(a)の反応によってすべて反応するとして計算せよ。

問4 塩素はいろいろな酸化数をとることが知られている。以下の塩素化合物中の下線を付した塩素(①から⑤)の酸化数を答えよ。



(II) 中和滴定に用いる指示薬は、水溶液のpHの変化にともないその色を変える。これは、指示薬の多くが弱酸あるいは弱塩基であって、水溶液中では電離平衡状態にあるためである。たとえば、メチルオレンジは(1)式で示した電離平衡状態にある。

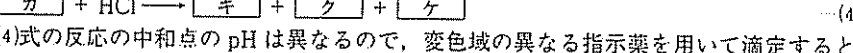


(1)式中の赤色のイオンをMH、黄色のイオンをM<sup>-</sup>で表す。MHとM<sup>-</sup>のモル濃度をそれぞれ[MH]、[M<sup>-</sup>]で表し、水素イオン濃度[H<sup>+</sup>]を用いて、電離定数Kは(2)式のように表される。

$$K = \frac{[\text{M}^-][\text{H}^+]}{[\text{MH}]} \quad (2)$$

K = 3 × 10<sup>-4</sup> mol/l とすると、水溶液のpHが[オ]のときに[MH]と[M<sup>-</sup>]が等しくなる。(c)このpHの前

後では[MH]と[M<sup>-</sup>]の大小関係が逆転し、それにもなって水溶液の色は著しく変化する。強塩基と弱酸の塩である炭酸ナトリウムを水にとかすと、その水溶液は塩基性を示す。この水溶液に塩酸水溶液を加えていくと、(3)式と(4)式で示した中和反応がこの順に段階的に起こり、滴定曲線は2段階になる。



(3)式と(4)式の反応の中和点のpHは異なるので、変色域の異なる指示薬を用いて滴定すると、それぞれの中和反応の終点を知ることができる。(d)(3)式の反応の終点を知るための指示薬としてはフェノールフタレインが用いられ、また、(4)式の反応の終点を知るためにはメチルオレンジが用いられる。

問5 空欄[オ]に適切な数値を入れよ。また空欄[カ]から[ケ]に適切な化合物の化学式を入れ、化学反応式を完成させよ。

問6 下線部(c)で、[MH]と[M<sup>-</sup>]の比が0.1から10となるpHの範囲をメチルオレンジの変色域としたとき、その範囲を記せ。「pH1.5~9.0」のように答えよ。また計算過程も記せ。

問7 次のAからFの化合物をそれぞれ純水にとかし、そこへ少量のメチルオレンジ溶液を加えたとき

水溶液が赤色を呈すると予想されるものはどれか。記号で答えよ。

- A) 二酸化窒素                      B) 硫酸ナトリウム                      C) 酸化カルシウム  
D) ヨウ化カリウム                      E) 三酸化硫黄                      F) 酢酸ナトリウム

問 8 未知濃度の炭酸ナトリウム水溶液 X を用い、下線部(d)を参考にして以下の滴定を行った。この水溶液 20ml をとり、メチルオレンジを指示薬として加え、0.10mol/l 塩酸水溶液を滴下した。溶液の色が変化するのに必要な 0.10mol/l 塩酸水溶液の量は 16ml であった。水溶液 X 中の炭酸ナトリウムのモル濃度はいくらか。計算過程も示せ。