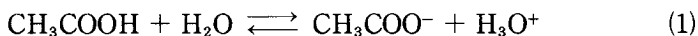


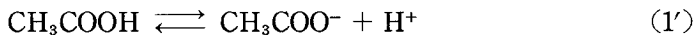
## 化学問題 I

次の文を読んで、問 1～問 5 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。  
 必要があれば、 $\log 2 = 0.301$ ,  $\log 3 = 0.477$ ,  $\log 5 = 0.699$ ,  $\log 7 = 0.845$ ,  
 $\sqrt{2} = 1.414$ ,  $\sqrt{3} = 1.732$ ,  $\sqrt{5} = 2.236$ ,  $\sqrt{7} = 2.646$ ,  $\sqrt{10} = 3.162$  の値を用い  
 よ。問 2 は有効数字 2 けたで答えよ。

強酸や強塩基は水溶液中ではほぼ完全に電離しているが、弱酸や弱塩基はわずかし  
 か電離しない。たとえば、酢酸は水溶液中では次のような電離平衡の状態になっ  
 ている。



希薄水溶液では、酢酸に比べて水は非常に多量にあるので反応(1)に関与する水分子の  
 数は関与しないものに比べて極めて少なく、水の濃度  $[\text{H}_2\text{O}]$  (mol/l) は一定とみ  
 なすことができる。このとき、 $\text{H}_3\text{O}^+$  を  $\text{H}^+$  と書くと(1)式の電離平衡は便宜的に(1')  
 式のように書くことができる。



したがって、平衡状態で溶液中に存在する酢酸の濃度を  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  (mol/l), 酢  
 酸イオンの濃度を  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  (mol/l),  $\text{H}^+$  イオンの濃度を  $[\text{H}^+]$  (mol/l) とす  
 ると、反応(1')の平衡に対して次式が成り立つ。

$$K_a = \boxed{\quad \mathcal{A} \quad} \quad (2)$$

この  $K_a$  を酸の電離定数という。酢酸の場合、 $25^\circ\text{C}$  で  $K_a = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  である。

今、実験室で濃度  $1.0 \text{ mol/l}$  の酢酸水溶液  $10 \text{ ml}$  に水を加え  $200 \text{ ml}$  にした溶液をビーカーに入れ、pH 指示薬を少量加えた。この溶液に、ビュレットから濃度  $1.0 \text{ mol/l}$  の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して中和滴定を行う場合を考える。なお、以下の計算では pH 指示薬及び水酸化ナトリウム水溶液を滴下したことによる試料溶液の体積変化は無視するものとする。また、溶液の温度は  $25^\circ\text{C}$  で一定とする。滴定を行う前の酢酸溶液の pH は  $\boxed{\text{a}}$  で、酢酸の電離度は  $\boxed{\text{b}}$  である。ある程度滴定が進むと、 $[\text{H}^+]$  および  $[\text{OH}^-]$  は添加した塩基（水酸化ナトリウム）の濃度より非常に小さくなるので、滴定で加えた水酸化ナトリウムと同じモル数の  $\boxed{\text{I}}$  が中和反応によって減少し、同時にこれと同じモル数の  $\boxed{\text{II}}$  が増加すると考えることができる。したがって、この試料溶液において、酢酸の総濃度  $C_A (= [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-])$  に対する滴定で加えられた水酸化ナトリウムの総濃度の比を  $\alpha$  とすると、このときの試料溶液の pH と  $\alpha$  との関係（この関係を示す曲線を滴定曲線という）は、中和点 ( $\alpha = 1$ ) に達するまでは次式で表すことができ、 $\text{図 1}$  に示したようになる。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \boxed{\text{イ}} \quad (3)$$

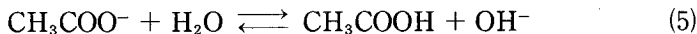
（ここで  $\text{p}K_a = -\log K_a$ ）

この式から明らかなように、この滴定領域 ( $\alpha < 1$ ) では、滴定曲線は酢酸の総濃度  $C_A$  によらず同じ曲線を示すことになる。 $\alpha = 0.5$  では、試料溶液の pH は(4)式で与えられる。

$$\text{pH} = \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

$\alpha = 0.5$  付近では、少量の強塩基（または強酸）を加えても pH はあまり変化しない。このように、弱酸を強塩基で部分的に中和した溶液（すなわち弱酸と強塩基とから生じた塩および弱酸を含む溶液）は、 $\boxed{\text{III}}$  作用をもつ。

中和点 ( $\alpha = 1$ ) では、酢酸は全て弱 IV である酢酸イオンになり、この酢酸イオンの一部が水と反応し、(5)式で示される電離平衡の状態になっている。



この反応の平衡定数  $K$  は(6)式で示される。

$$K = \frac{[\text{OH}^-] [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (6)$$

これは、酢酸の電離定数  $K_a$  および水のイオン積  $K_w (= 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol}/l)^2)$  と(7)式の関係にある。

$$K = \text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">エ \quad (7)$$

また、中和点 ( $\alpha = 1$ ) では  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  は  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  に比べて非常に小さいと考えることができる。したがって、酢酸の総濃度  $C_A$  が十分大きいとき、中和点での試料溶液の pH は(8)式で表すことができる。

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \left( \text{span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">オ + \log C_A \right) \quad (8)$$

これより本試料溶液の中和点 ( $\alpha = 1$ ) での pH を計算すると、c となる。中和点を越える ( $\alpha > 1$ ) と、過剰に加えた水酸化ナトリウムの濃度が  $\text{OH}^-$  濃度に対応するので、溶液の pH は強酸を強塩基で滴定した場合と同じになる。

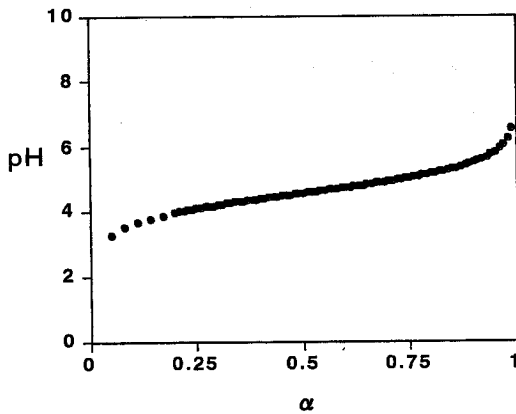


図 1

問 1 文中の **ア** ~ **オ** をうめて式を完成せよ。

問 2 文中の **a** ~ **c** に適切な数値を記入せよ。

問 3 文中の **I** ~ **IV** に適切な語句を記入せよ。

問 4 下線部の **III** 作用の大きさは、一定量の強塩基（または強酸）の添加による溶液の pH 変化の大きさから見積もることができる。この pH の変化が小さいほど、**III** 作用は大きいといえる。ある濃度以上で酢酸の総濃度を高くとしたとき、この **III** 作用の大きさは  $\alpha = 0.5$  においてどのように変化するか。以下の 1 ~ 3 から正しいと思われるものを 1 つ選び、番号で答えよ。

1. 酢酸の総濃度に比例して大きくなる。
2. 変化しない。
3. 酢酸の総濃度に反比例して小さくなる。

問5 上記のように酢酸溶液を強塩基で中和滴定する場合、中和点を決定するために最も適切と考えられる指示薬を、その変色域を参考にして、以下の1～5から1つ選び、番号で答えよ。

番号	指示薬	変色域 (pH)
1.	メチルオレンジ	3.1～ 4.4
2.	メチルレッド	4.2～ 6.3
3.	ブロモチモールブルー	6.0～ 7.6
4.	フェノールフタレイン	8.3～10.0
5.	アリザリンイエロー	10.2～12.0

## 化学問題 II

次の文(A)~(C)を読んで、問1~問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

- (A) 図1は鉄の精錬に用いられる溶鉱炉の模式図である。溶鉱炉は上部から下部に向かって温度が高くなる構造になっており、図中のⅠ~Ⅲの3つの温度域で起こる反応によって原料の鉄鉱石（酸化鉄）から金属鉄が生成する。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を主成分とする赤鉄鉱などの鉄鉱石をコークス（炭素）と石灰石とともに上部から炉に入れる。炉の下部から熱い空気を送り込むとコークスが燃焼し $2000^\circ\text{C}$ の高温に加熱され、が発生する。炉の上部から供給された $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は下から上昇してくる熱いと接触し、温度域Ⅰで、

の反応によりに還元される。次には温度域Ⅱでさらに還元されになる。鉄への最終的な還元は温度域Ⅲで進行する。Ⅰ~Ⅲの温度域では酸化されになる。鉄の生成過程全体を通して、十分なの供給を確保しているのは、

の反応である。石灰石は $900^\circ\text{C}$ ぐらいのところで分解して、生石灰になり、炉の最も熱い部分で鉄鉱石に含まれる $\text{SiO}_2$ などをカルシウムの化合物にして、鉄と分離する働きをしている。分離した鉄は最も高密度の層を形成して炉の底にたまる。これを引き出し、凝固させた鉄は炭素含有量が大きく、硫黄、リンなどを含みと呼ばれる。

(B) 金属鉄 (Fe) は **オ** を発生しながら希硫酸に溶けて、**b** 価のイオンを含む水溶液ができる。この水溶液を2つの試験管に分け、一方にヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム **カ** の水溶液を加えると **③** の沈殿が生じる。また、もう一方の試験管の水溶液に過酸化水素水を加えると Fe は **c** 価に **d** され、水溶液の色は **④** から **⑤** になる。この水溶液にチオシアン酸カリウム水溶液を加えると **⑥** になる。

(C) 上記(B)の下線部に関して、A君は鉄球を希硫酸に入れたときのガスの発生速度は鉄球の重量に依存するという仮説を立てて次のような実験を行うこととした。図2のような装置を用い、鉄球を入れて試験管にゴム栓をしてからの時間を横軸に、メスシリンダーに捕集したガス量を縦軸にとり、実験初期のグラフの直線部分の傾きよりガスの発生速度を求めることとした。なお、この実験中の温度や気圧は一定に保たれ、また水温や試験管中の溶液の温度は一定に保たれるように工夫がなされている。

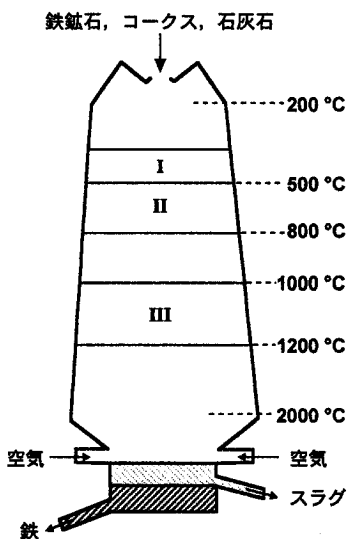


図 1

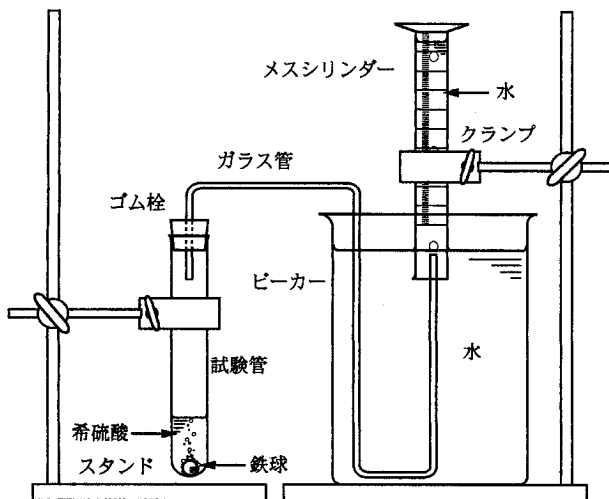


図 2

問 1 文中の **ア** ～ **カ** に適切な化学式を記入せよ。なお、**カ** にはヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムの化学式を記入すること。

問 2 文中の **a** , **d** に適切な語句を、また **b** , **c** に適切な数字を記入せよ。

問 3 文中の **①** , **②** に適切な反応式を記入せよ。

問 4 文中の **③** ～ **⑥** に以下から適切な色を 1 つずつ選び、記入せよ。

黄かっ色, 赤色, 暗紫色, 淡緑色, 深緑色, 白色, 濃青色, 無色

問 5 A君は実験を始める前に先生に相談したところ、**図 2** のようにメスシリンダーを固定した状態で測定されたガス体積をそのまま、時間に対してプロットしたのでは、ガスの発生速度は正確には測れないといわれた。同じ器具を用いてガスの発生速度を正確に測るにはどのようにすればよいかを 30 字程度で記述せよ。

問 6 A君は上記(C)で記された仮説を検証するために、**図 2** のような装置を組み立て、重量 2 g 程度と同じ大きさの鉄球 1 個、2 個、3 個を試験管に入れ、希硫酸に完全に浸し、それぞれの場合でのガスの発生速度を測定することとした。しかしながら、先生から、ガスの発生速度が入れた鉄球の個数に比例することを確認したとしても、この実験だけでは、ガスの発生速度が鉄球の重量に比例すると結論できないと指摘された。その理由を 1 つだけ 30 字程度で記述せよ。

## 化学問題 III

次の文を読んで、問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

分子式  $C_{15}H_{12}N_2O_7$  で表わされる化合物 **A** がある。化合物 **A** を水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し、化合物 **B** (分子式  $C_7H_5NO_5$ ) と化合物 **C** (分子式  $C_7H_7NO_3$ ) を得た。化合物 **B** はフェノールの誘導体であり、水酸基から見て、オルト位とパラ位に置換基をもつ。一方、化合物 **C** はアニリンの誘導体であり、アミノ基から見て、メタ位とパラ位に置換基をもつ。1 mol の化合物 **B** は 1 mol の無水酢酸と反応し、化合物 **D** が生成した。一方、1 mol の化合物 **C** は 2 mol の無水酢酸と反応し、化合物 **E** が生成した。化合物 **C** に塩酸を加えると化合物 **F** となった。化合物 **F** の塩酸溶液を冷やしながら、亜硝酸ナトリウムの水溶液を加えると化合物 **G** が得られた。化合物 **G** は一般に 

ア
---

 塩とよばれる。化合物 **G** に化合物 **B** を加えると着色物質が生成した。化合物 **B** はスズと塩酸で処理すると、化合物 **C** に変化した。化合物 **D** は、解熱鎮痛作用をもつ化合物 **H** に濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると得られる。化合物 **H** は、ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を高温・高圧下で反応させた後、希硫酸を作用させて得られる化合物 **I** をアセチル化することにより得られる。

問1 文中の 

ア
---

 に適切な語句を記入せよ。

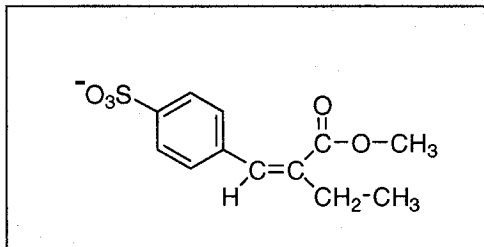
問2 下線部の反応は、一般に、反応生成物 **G** の分解を抑えるために低温で行う。アニリンの 

ア
---

 塩を例にとり、室温で反応を行った時に起こる分解反応の化学反応式を記せ。

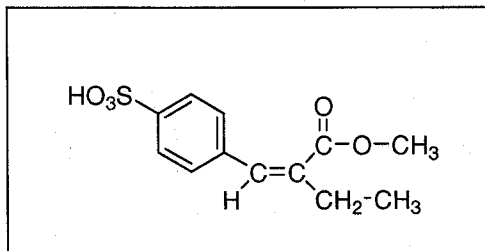
問3 化合物 C は水溶液の pH に応じて、種々の電離状態をとる。化合物 C の水溶液に炭酸ガスを十分吹き込んだ時の化合物 C の電離状態を示す構造式を、記入例 1 にならって記せ。

電離状態を示す構造式の記入例 1 :



問4 化合物 D および化合物 E の構造式を記入例 2 にならって記せ。

構造式の記入例 2 :



問5 化合物 A には2つのエステル結合が含まれる。化合物 A として考えられる構造は何種類可能か、その数を記せ。

## 化学問題 IV

次の文を読んで、問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、ここでは立体異性体は区別しなくてよい。

多くの高分子化合物がプラスチック製品として広く世の中で利用されてきた。しかし、それらは使用後に廃棄物として捨てられ、その処理が社会問題となっている。このような背景のもと、自然環境中で分解されやすい高分子化合物の開発が求められている。

では、そのためにどのような高分子化合物をつくれればよいのだろうか。天然に存在する化合物は、おもに微生物がもつ **ア** の触媒作用に基づいて分解される。したがって、合成高分子化合物でも天然の化合物と同様の部分構造をもっていれば **ア** が作用し自然環境中で分解されることが期待できる。

エステル結合をもつ油脂は **イ** のような **ア** によって加水分解される。一方、ポリエステル化合物の1つで、ボトルなどに使われている **ウ**，いわゆるPETは、微生物による分解を受けにくい。この理由として、油脂が **エ** と **オ** からなるエステルであるのに対し、PETは芳香族カルボン酸を酸成分とするポリエステルであり、油脂と性質が異なるため **ア** の作用を受けにくいことが考えられる。そこで、油脂に似た部分構造をもち、微生物に分解されるポリエステルとして、ポリ乳酸(A)が開発された。ポリ乳酸は、乳酸(分子式  $C_3H_6O_3$ ) の **カ** によってつくられる。また乳酸2分子から **キ** 反応により環状二量体(B)をつくり、これを **ク** させることによっても得られる。

ポリアミドの1つと考えられるタンパク質を加水分解する **ア** は、多く知られている。例えば **ケ** があげられる。ナイロンのような合成ポリアミドは、一般に微生物により分解されにくい。ヒドロキシル基のような親水性の官能基を導入して、高分子化合物の水に対する親和性を高めると **ア** の作用を受けやすくなり、分解が促進されるようになる。酒石酸ジメチル(C)とヘキサメチレンジアミン(D)から化合物Eが脱離して合成されるポリアミド(F)はそのよい例である。

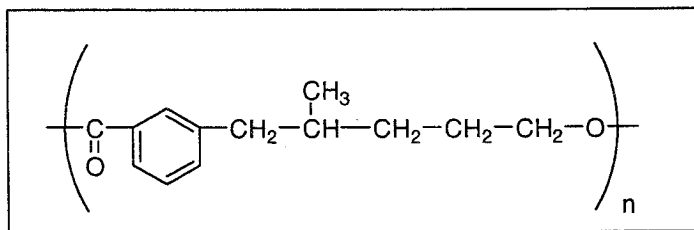
問 1 文中の **ア** ～ **オ** に適切な語句を記入せよ。

問 2 文中の **カ** ～ **ケ** に以下からもっとも適切な語句を1つずつ選び、記入せよ。

加水分解, マルターゼ, 開環重合, 共重合, 酸化,  
付加重合, 還元, 脱水, チマーゼ, トリプシン,  
縮合重合, ラクターゼ, 電解重合, 中和, インシュリン

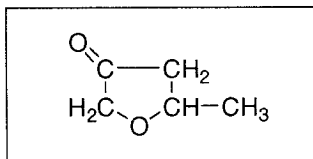
問 3 **ウ** の構造式を記入例 1 にならって記せ。

構造式の記入例 1 :



問 4 **A** および **B** の構造式をそれぞれ記入例 1 および記入例 2 にならって記せ。

構造式の記入例 2 :



問5 下線部の化学反応式は以下のように示される。記入例1および記入例2にならい **D**~**F** にそれぞれの構造式を記せ。ただし、 $n$  は十分に大きな数値とする。

