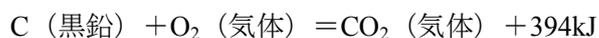
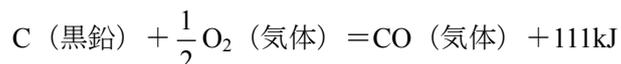


## 〔1〕

## 問 1

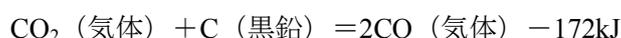
CO<sub>2</sub> 生成反応の熱化学方程式

CO 生成反応の熱化学方程式



## 問 2

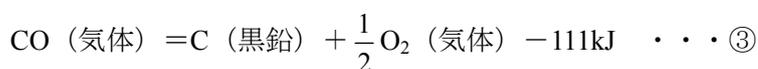
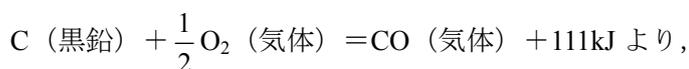
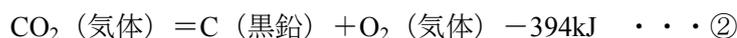
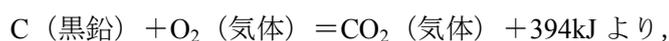
熱化学方程式



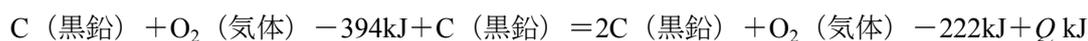
正反応

吸熱反応

解説



②, ③を①に代入すると,



$$\therefore Q = -394 + 222 = -172$$



## 問 3

濃度増加

CO

理由

$$\text{反応開始前の } \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \text{ の値は, } \frac{\left(\frac{1}{100}\right)^2}{\frac{0.5}{100}} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L であり,}$$

これは, 同温 (800°C) における平衡定数  $K = 8.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  より小さい。

よって、 $\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$  の値が平衡定数  $8.50 \times 10^{-2}$  mol/L になるべく、

反応は正反応の向きに進行する。

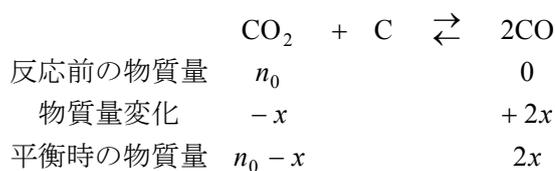
その結果、CO の濃度が増加し、CO<sub>2</sub> の濃度は減少する。

#### 問 4

(1)

$$n_{\text{CO}} = 2(n_0 - n_{\text{CO}_2})$$

解説



$$\text{よ} \ddot{\text{r}}, n_{\text{CO}_2} = n_0 - x, n_{\text{CO}} = 2x \quad \therefore n_{\text{CO}} = 2(n_0 - n_{\text{CO}_2})$$

(2)

$$\text{容器の容積を } V \text{ L とすると, } K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{V}\right)^2}{\frac{n_{\text{CO}_2}}{V}} = \frac{n_{\text{CO}}^2}{V \cdot n_{\text{CO}_2}}$$

$$(1) \text{より, } n_{\text{CO}} = 2(n_0 - n_{\text{CO}_2})$$

$$\text{平衡時の混合気体の状態方程式より, } V = \frac{(n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}})RT}{p} = \frac{(2n_0 - n_{\text{CO}_2})RT}{p}$$

よって、

$$K = \frac{n_{\text{CO}}^2}{V \cdot n_{\text{CO}_2}} = \frac{4p(n_0 - n_{\text{CO}_2})^2}{n_{\text{CO}_2}(2n_0 - n_{\text{CO}_2})RT} \quad \dots \text{(答)}$$

(3)

$$\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = 2k \text{ とすると,}$$

$$n_{\text{CO}} = 2kn_{\text{CO}_2} \quad \dots \text{④}$$

$$\text{これと(1)の解 } n_{\text{CO}} = 2(n_0 - n_{\text{CO}_2}) \text{ より, } 2kn_{\text{CO}_2} = 2(n_0 - n_{\text{CO}_2})$$

$$\therefore n_0 = (k+1)n_{\text{CO}_2} \quad \dots \text{⑤}$$

$$\text{④, ⑤を(2)の解 } K = \frac{4p(n_0 - n_{\text{CO}_2})^2}{n_{\text{CO}_2}(2n_0 - n_{\text{CO}_2})RT} \text{ に代入すると,}$$

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{4p\{(k+1)n_{\text{CO}_2} - n_{\text{CO}_2}\}^2}{n_{\text{CO}_2}\{2(k+1)n_{\text{CO}_2} - n_{\text{CO}_2}\}RT} \\
 &= \frac{4pk^2n_{\text{CO}_2}^2}{n_{\text{CO}_2}^2(2k+1)RT} \\
 &= \frac{4pk^2}{(2k+1)RT}
 \end{aligned}$$

$$\therefore 4pk^2 - 2KRTk - KRT = 0$$

$$\therefore k^2 - \frac{KRT}{2p}k - \frac{KRT}{4p} = 0$$

$$\text{ここで, } \frac{KRT}{p} = \frac{8.50 \times 10^{-2} \times 0.082 \times (800 + 273)}{1.87} = \frac{8.50 \times 0.082 \times 1073}{187} \approx 3.99 \text{ より, } \frac{KRT}{p} = 4.0$$

よって,

$$k^2 - 2.0k - 1.0 = 0$$

$k > 0$  より,

$$k = 1.0 + \sqrt{2} = 2.41$$

$$\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = 2k \text{ より, } \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = 4.82$$

$$\text{よって, } \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2}} = 4.8 \quad \dots \text{ (答)}$$

## 〔2〕

## 問 1

B

双性イオン（両性イオン）

## 問 2

$$\text{pH} = -\log K_1 + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

$$-\log K_1 = 2.34$$

解説

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{B}]}{[\text{A}]} \text{ より, } \frac{1}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{K_1} \cdot \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

$$\therefore \log \frac{1}{[\text{H}^+]} = \log \frac{1}{K_1} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log K_1 + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$$

pH=2.34 である (II) は A (共役酸) と B (共役塩基) の半中和点だから、

$$[\text{A}] = [\text{B}] \quad \therefore \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 0$$

$$\text{よって, } -\log K_1 = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = 2.34 - 0 = 2.34$$

## 問 3

緩衝作用を示すのは

(IV)

理由

酸からの水素イオンが C のアミノ基と結合し B になるので、  
水素イオン濃度の増加が抑えられる。

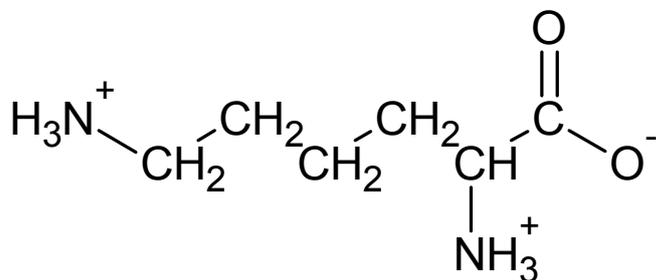
解説

滴定曲線の pH の変化が小さいのは (IV) である。

よって、緩衝作用を示すのは (IV) である。

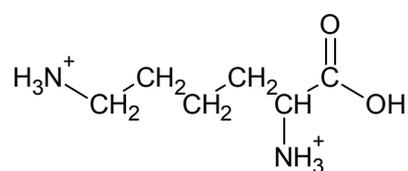
問 4

E

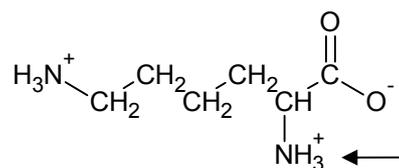


解説

D

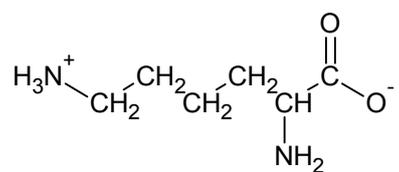


E



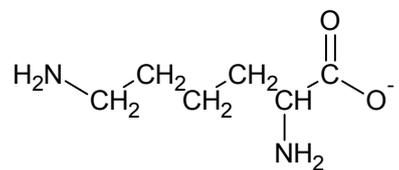
-COO<sup>-</sup> が近くにあるため、  
側鎖(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> のアミノ基に比べ、

F



H<sup>+</sup> が電離しやすい。

G



## 問 5

グリシン : b

リシン : a

## 解説

- ・アミノ酸は、等電点より十分低い pH ではそのほとんどが陽イオン、等電点近傍ではそのほとんどが双性イオン、等電点より十分大きい pH ではそのほとんどが陰イオンとして存在している。

補足 : 等電点の pH は pI と表す。(I は Isoelectric point の I から)

- ・電気泳動により陽イオンは陰極へ、陰イオンは陽極へ移動するが、双性イオンは移動しない。

## グリシンの等電点

グリシンの電荷をわかりやすくする目的で、A を  $G^+$ 、B を  $G$ 、C を  $G^-$  と表すと、

$$K_1 = \frac{[G][H^+]}{[G^+]}, \quad K_2 = \frac{[G^-][H^+]}{[G]} \text{ より, } K_1 \cdot K_2 = [H^+]^2 \times \frac{[G^-]}{[G^+]}$$

$$\text{等電点においては } [G^-] = [G^+] \text{ だから, } K_1 \cdot K_2 = [H^+]^2 \times \frac{[G^-]}{[G^+]} = [H^+]^2$$

$$\text{よって, } [H^+] = (K_1 \cdot K_2)^{\frac{1}{2}} \quad \therefore -\log[H^+] = \frac{1}{2} \{-\log K_1 + (-\log K_2)\}$$

$$\text{よって, グリシンの等電点の pH は, } pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2.34 + 9.60}{2} = 5.97$$

したがって、pH6 の緩衝液中では、電気泳動されないとしてよい。

## 別解というか、より説得力がある解

$$K_1 = \frac{[G][H^+]}{[G^+]}, \quad K_2 = \frac{[G^-][H^+]}{[G]}, \quad K_1 = 10^{-2.34}, \quad K_2 = 10^{-9.60}, \quad [H^+] = 10^{-6} \text{ より,}$$

$$10^{-2.34} = \frac{[G]}{[G^+]} \times 10^{-6} \quad \therefore [G] = [G^+] \times 10^{3.66} \gg [G^+]$$

$$10^{-9.60} = \frac{[G^-]}{[G]} \times 10^{-6} \quad \therefore [G] = [G^-] \times 10^{3.60} \gg [G^-] \text{ より,}$$

$$[G] \gg [G^-] > [G^+]$$

よって、pH6 の緩衝液中のグリシンのほとんどが双性イオンである。

したがって、pH6 の緩衝液中では、電気泳動されないとしてよい。

## リシンの等電点

リシンの電荷をわかりやすくする目的で、E を  $L^+$ 、F を  $L$ 、G を  $L^-$  と表すと、

$$K_4 = \frac{[L][H^+]}{[L^+]}, \quad K_5 = \frac{[L^-][H^+]}{[L]} \text{ より, } K_4 \cdot K_5 = [H^+]^2 \times \frac{[L^-]}{[L^+]}$$

$$\text{等電点においては, } [L^-] = [L^+] \text{ だから, } K_4 \cdot K_5 = [H^+]^2 \times \frac{[L^-]}{[L^+]} = [H^+]^2$$

$$\text{よって, } [H^+] = (K_4 \cdot K_5)^{\frac{1}{2}} \quad \therefore -\log[H^+] = \frac{1}{2} \{-\log K_4 + (-\log K_5)\}$$

$$\text{よって, リシンの等電点の pH は, } \text{pI} = \frac{\text{p}K_4 + \text{p}K_5}{2} = \frac{8.95 + 10.53}{2} = 9.74$$

したがって、pH6 の緩衝液中のリシンは陰極へ電気泳動されるとしてよい。

別解というか、より説得力がある解

$$K_3 = \frac{[L^+][H^+]}{[L^{2+}]}, \quad K_4 = \frac{[L][H^+]}{[L^+]}, \quad K_5 = \frac{[L^-][H^+]}{[L]}$$

$$K_3 = 10^{-2.18}, \quad K_4 = 10^{-8.95}, \quad K_5 = 10^{-10.53}, \quad [H^+] = 10^{-6} \text{ より,}$$

$$10^{-2.18} = \frac{[L^+]}{[L^{2+}]} \times 10^{-6} \quad \therefore \frac{[L^+]}{[L^{2+}]} = 10^{3.82} \quad \text{よって, } [L^+] \gg [L^{2+}]$$

$$10^{-8.95} = \frac{[L]}{[L^+]} \times 10^{-6} \quad \therefore \frac{[L]}{[L^+]} = 10^{-2.95} \quad \text{よって, } [L^+] \gg [L]$$

$$10^{-10.53} = \frac{[L^-]}{[L]} \times 10^{-6} \quad \therefore \frac{[L^-]}{[L]} = 10^{-4.53} \quad \text{よって, } [L] \gg [L^-]$$

$$\text{以上より, } [L^+] \gg [L] > [L^{2+}] \gg [L^-]$$

よって、

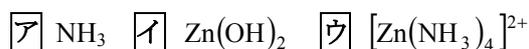
pH6 の緩衝液中では、リシンのほとんどが 1 価の陽イオン  $L^+$  として存在している。

したがって、リシンは陰極へ電気泳動されるとしてよい。

補足

$$[L^+] : [L] : [L^{2+}] : [L^-] = 10^{7.48} : 10^{4.53} : 10^{3.66} : 1$$

## 問 6



## 解説

## ケルダール法（試料中の窒素定量法の 1 つ）

窒素を含む試料

↓ 触媒として硫酸水銀（Ⅱ）あるいは硫酸銅（Ⅱ）を含む濃硫酸と加熱  
試料が分解され、窒素分が硫酸アンモニウムに変化する。

↓ 過剰の濃アルカリ水溶液を加え蒸留し、酸の標準液に回収  
弱塩基遊離の反応と蒸留により、気体のアンモニアが酸の標準液中に回収される。

↓ 過剰の酸を塩基の標準液で中和滴定（逆滴定）し定量  
酸はアンモニアと塩基の標準液により中和されたことになるから、  
中和の公式から、アンモニアの物質量を求めることができる。

⇓

アンモニアの物質量から試料中の窒素の質量を求めることができる。

⇓

試料の窒素含有率を求めることができる。

## 補足

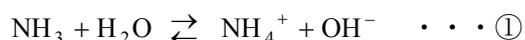
デンマークの農芸化学者ケルダール（Johann Kjeldahl 1849-1900）が考案

逆滴定：試料と試料に対して過剰の標準溶液を加え反応させ、

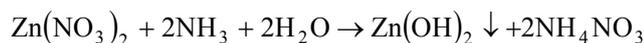
反応せずに残った過剰量を別の標準溶液で滴定することにより、  
間接的に試料の定量を行う方法。

## 問 6 の場合

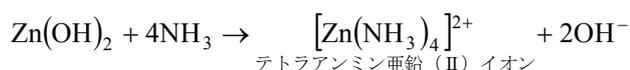
発生したアンモニアを硝酸亜鉛水溶液弱酸の水溶液に通すと、



2×①+②より、



さらにアンモニアを通すと、



## 参考サイト

化学小ネタ <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

「アミノ酸の電離平衡と pH, pK<sub>a</sub> の関係 グリシンとアスパラギン酸について」

〔3〕

問 1

ア ヒドロキシ (ヒドロキシル)  イ カルボキシ (カルボキシル)  ウ オルト  
 エ 水素  オ 酢酸

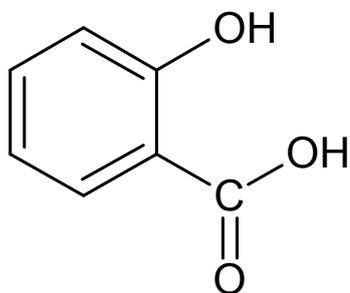
補足

現在は、ヒドロキシ基、カルボキシ基が正式名で、

ヒドロキシル基、カルボキシル基は慣用名という位置づけになっている。

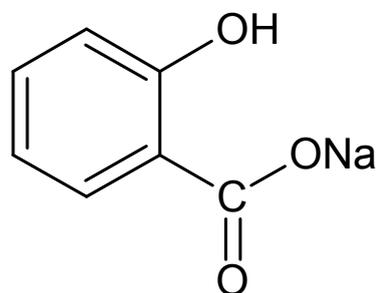
問 2

A



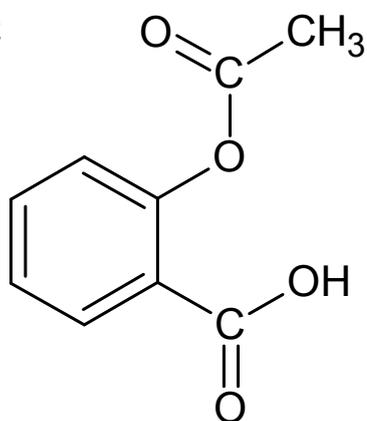
サリチル酸

B



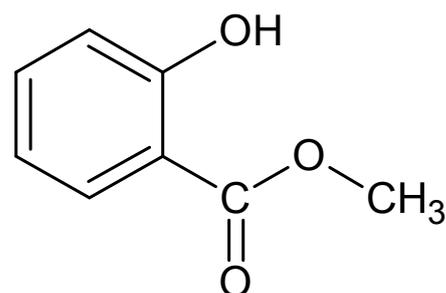
サリチル酸ナトリウム

C



アセチルサリチル酸

D



サリチル酸メチル

解説

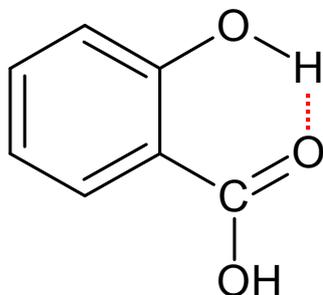
ナトリウムフェノキシドを高温高压下で二酸化炭素 (炭酸ガス) と反応させると、フェノール性ヒドロキシ基は炭酸より弱酸なので、 $-ONa$  が  $-OH$  になる。

一方、カルボキシ基は炭酸より強酸なので、 $-COONa$  になる。

## 問 3

カルボキシ基

## 問 4



## 参考サイト

化学小ネタ <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

「水素結合のかき方」

## 問 5

A でない 2 つの異性体のヒドロキシ基とカルボキシ基は分子間で水素結合をつくるため融点が高い。

## 問 6

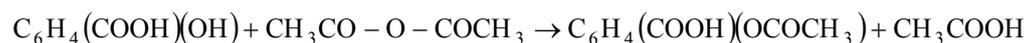
カ 1.3 キ 再結晶

## 解説

A の示性式  $C_6H_4(COOH)(OH)$  より, モル質量 138

C の示性式  $C_6H_4(COOH)(OCOCH_3)$  より, モル質量 180

化学反応式



より,

A が 1mol (138g) 反応すると, C が 1mol (180g) 生成するから,

$$A \text{ が } 1.0\text{g} \text{ 反応したとき生成する C は } 1.0 \times \frac{180}{138} \approx 1.30 \text{ g}$$

## 問 7

ク 可逆 ケ 抽出

[4]

問 1

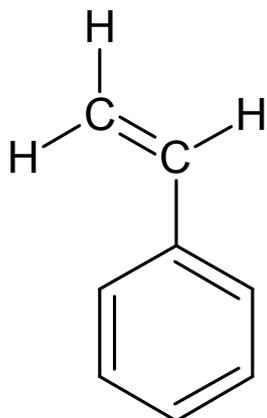
ア 付加  イ 架橋  ウ 加硫

問 2

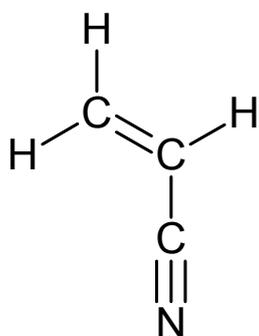
A 硫黄 B スチレン C アクリロニトリル

構造式

スチレン

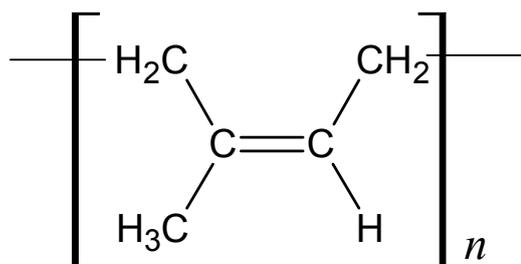


アクリロニトリル

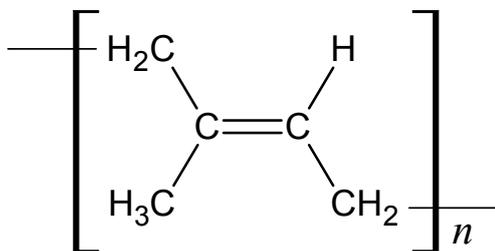


問 3

天然ゴム



グッタペルカ



## 問 4

$x$  mol の B (分子量 104) と  $y$  mol の C (分子量 53) が付加重合して、  
分子量 46900 の共重合体が 1mol 生成するとき

$$104x + 53y = 46900 \quad \dots \textcircled{1}$$

$y$  mol の C 中の窒素の質量は、C の分子式  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$  より、 $\frac{14}{53} \times 53y = 14y$  [g]

共重合体の窒素の重量比 3.00% より、 $\frac{14y}{104x + 53y} \times 100 = 3.00 \quad \dots \textcircled{2}$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{より}, \frac{14y}{46900} \times 100 = 3.00 \quad \therefore y = 100.5$$

$$\text{これと}\textcircled{1}\text{より}, x = \frac{46900 - 53 \times 100.5}{104} \approx 399.7$$

よって、 $x = 400$ ,  $y = 101$

よって、

共重合体一分子あたり、モノマーB が 400 分子、モノマーC が 101 分子共重合している。

## 問 5

化学変化を起こすことなく、加熱により軟化し自由に変形でき、冷却により固化する。

## 参考サイト

化学小ネタ <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

「イソプレンゴム (天然ゴム) と副生成物」