



化 学

(90 分)

人 間 文 化 学 部

生活栄養学科

注 意 事 項

1. 解答開始の合図があるまで、この問題冊子および解答用紙の中を見てはいけません。また、解答開始の合図があるまで、筆記用具を使用してはいけません。
2. 問題は 2 題で、7 ページあります。
3. 解答開始後、3 枚の解答用紙の所定欄に受験番号、氏名をはっきり記入しなさい。
4. 解答は、すべて解答用紙の指定された欄に書きなさい。解答に関係のないことを書いた答案は無効にすることがあります。
5. 試験終了後、問題冊子は持ち帰りなさい。解答用紙を持ち帰ってははいけません。

問題 I

次の文章を読んで、問1～問7に答えよ。必要であれば、原子量として $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $Na = 23.0$ を、常用対数の値として $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ を用いよ。

以下の操作1～4を行うことによって、食酢中の酢酸の濃度を求めた。ただし、食酢中には酢酸以外の酸は含まれていないものとする。

操作1 水酸化ナトリウムの固体を純水に溶かし、水酸化ナトリウム水溶液を調製した。さらに、この水溶液をビュレットから滴下できるように準備した。

操作2 一定量のシュウ酸二水和物を溶かした水溶液に、操作1で準備したビュレットから水酸化ナトリウム水溶液を滴下して中和滴定した。その結果、ビュレットに入れた水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化物イオンのモル濃度が 0.102 mol/L であることがわかった。

操作3 ホールピペットとメスフラスコを用いて、食酢を純水で10.0倍に希釈した。

操作4 操作3で調製した希釈後の食酢10.0 mLを、ホールピペットを用いてビーカーに入れた。これに操作1で準備したビュレットから水酸化ナトリウム水溶液を滴下して中和滴定した。滴定開始前と滴定の終点でのビュレット内の水酸化ナトリウム水溶液の液面は、図1のようになっていた。なお、図1のビュレットの最小の目盛りは、0.1 mLである。

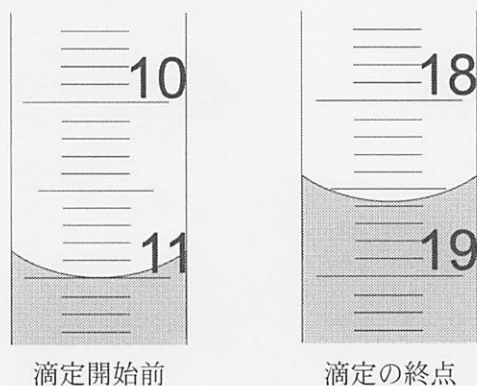


図1 滴定開始前と滴定の終点のビュレットの目盛り

問 1 滴定開始前と滴定の終点でのビュレットの目盛りを、それぞれ図 1 から読み取り、記せ。

問 2 操作 1 ～ 4 の結果より、希釈前の食酢中の酢酸のモル濃度 $[\text{mol/L}]$ を求めよ。
解答の数値は有効数字 2 桁で示せ。導出過程も記せ。

問 3 操作 4 において、希釈した食酢に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、ビーカー中の酢酸分子の物質量は、図 2 のように変化する。このとき、酢酸イオンおよびナトリウムイオンの物質量はどのように変化するか、図 2 にならって、それぞれ解答用紙にグラフを作成せよ。ただし、図 2 中の V_0 は、中和点に達したときの水酸化ナトリウム水溶液の体積を表す。希釈した食酢において、酢酸の電離度は 0.01 であり、滴定中もこの値が保たれているとする。

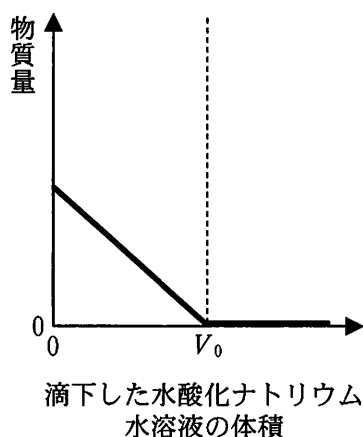


図 2 酢酸分子の物質量と滴下した水酸化ナトリウム水溶液の体積との関係

問 4 操作 4 において、食酢の中和滴定で中和点に達したことを確認するための pH 指示薬として、メチルオレンジは適切ではない。その理由を記せ。

問 5 水酸化ナトリウムの固体は、空気中の二酸化炭素や水蒸気を吸収しやすい。このため、操作 1 と操作 2 を行って水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化物イオンの濃度を調べた。水酸化ナトリウムの固体の性質や操作 2 について、以下の i)、ii) に答えよ。

i) 水酸化ナトリウムの固体が空気中の二酸化炭素を吸収することによって起こる変化を、化学反応式で示せ。

ii) 次の文章は水酸化ナトリウムの固体から水酸化ナトリウム水溶液を調製する操作についての説明である。この文章の ア ～ エ に入る適切な語句を、(あ)～(う)から選び、記号で記せ。

水酸化ナトリウムの固体が空気中の二酸化炭素や水蒸気を吸収すると、吸収前と比べて固体の質量は ア。したがって、ある質量の固体をはかりとったとき、二酸化炭素や水蒸気を吸収した固体に含まれる純粋な水酸化物イオンの物質量は、その固体が水酸化ナトリウムだけを含んでいると考えた場合より イ。このため、操作 2 でわかった水酸化物イオンの濃度は、固体が純粋な水酸化ナトリウムであると仮定して求めた水酸化物イオンの濃度よりも ウ。したがって、このように仮定して求めた水酸化物イオンの濃度を用いて求めた濃度と比べて、問 2 で求めた食酢中の酢酸の濃度は エ。

- (あ) 小さくなると予測される
- (い) 大きくなると予測される
- (う) 小さくなるか大きくなるか予測できない

問 6 操作 4 で用いるホールピペットとビーカーについて、以下の i), ii) に答えよ。

i) ホールピペットの内部が純水でぬれたままになっていたとき、どのような処理をして操作 4 に使用したらよいか、適切な処理を(か)~(こ)から一つ選び、記号で記せ。

- (か) 処理せずそのまま使用する。
- (き) 操作 1 で調製した水酸化ナトリウム水溶液で共洗いする。
- (く) 操作 2 で使用したシュウ酸水溶液で共洗いする。
- (け) 希釈前の食酢で共洗いする。
- (こ) 操作 3 で調製した、希釈後の食酢で共洗いする。

ii) 操作 4 の中和滴定を行う前に、ビーカーを希釈後の食酢で共洗いした。この滴定の結果から求められる酢酸の濃度は、共洗いを行わずに中和滴定した場合と比べて、どのようになると考えられるか、(さ)~(す)から一つ選び、記号で記せ。また、その理由も記せ。

- (さ) 大きくなる。
- (し) 変わらない。
- (す) 小さくなる。

問 7 純水に水酸化ナトリウム 16.0 g を完全に溶かし、全量を 1.00 L にした水酸化ナトリウム水溶液がある。この水溶液を純水で正確に 4 倍に希釈し、さらに、この希釈液 200 mL に純水 300 mL を加えて混合した。この最終溶液の pH を小数第 1 位まで求めよ。導出過程も記せ。なお、最終溶液の温度は 25 °C とし、水酸化ナトリウムは空気中の二酸化炭素や水蒸気を吸収していないものとする。また、水酸化ナトリウムは水溶液中で完全に電離するとし、必要であれば水酸化物イオン指数とよばれる pOH の関係式 $pOH = -\log_{10}[OH^-]$ 、および $pH = 14 - pOH$ を用いよ。 $[OH^-]$ は、水酸化物イオン OH^- の濃度 (mol/L) を表す。

問題 II

次の文章を読んで、問 1 ～ 問 8 に答えよ。必要であれば、原子量として $H = 1.0$, $C = 12.0$, $O = 16.0$ を用いよ。解答の構造式は図 1 にならって示せ。ただし、鏡像異性体は区別しなくてよい。

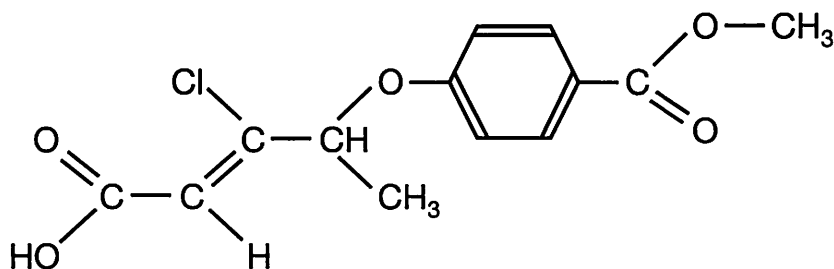


図 1 構造式の例

化合物 X は $C_{22}H_{18}O_4$ の分子式で表され、複数のエステル結合をもつ芳香族化合物である。この構造を明らかにするために化合物 X を水酸化ナトリウム水溶液を用いて完全に加水分解した。このとき、反応後の溶液は強い塩基性を示した。この溶液に対して、じゅうぶんな量のジエチルエーテルを加えてよく振り混ぜたのち静置した。さらに、以下の操作 1 ～ 3 により、いずれもベンゼン環をもつ 3 種類の化合物 A, B, C を得た。

操作 1 水層(W1)とジエチルエーテル層(O1)に分離した。

操作 2 操作 1 で得た水層(W1)に二酸化炭素を通じると白濁した^①ので、さらにジエチルエーテルを加え、よく振り混ぜたのち静置し、水層(W2)とジエチルエーテル層(O2)に分離した。

操作 3 操作 2 で得た水層(W2)に塩酸を加えると沈澱が生じたので、よくかき混ぜたのち、ろ過により沈澱(S1)と、ろ液(F1)に分離した。

化合物 A, B, C について実験 a～実験 d を行い, その性質を調べた。その結果を以下に記す。

実験 a 8.30 mg の精製した化合物 A を乾燥した酸素中で完全に燃焼させたところ, 17.6 mg の二酸化炭素と 2.70 mg の水が得られた。

実験 b 化合物 A は α -キシレンを酸化した化合物と同一であることがわかった。

実験 c 化合物 B を構成する炭素原子数は化合物 C より 2 個少ないことがわかった。

実験 d 化合物 C にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加え, 加熱すると黄色沈澱②が生じた。

問 1 エステル結合の生成には, 二つの官能基の組み合わせが必要である。この二つの官能基の名称を記せ。

問 2 実験 a の結果に基づいて, 化合物 A の組成式を記せ。導出過程も記せ。

問 3 下線部①で起こる反応の化学反応式を記せ。

問 4 下線部②の反応の名称を示せ。また, 黄色沈澱の分子式を記せ。

問 5 操作 1～3 において, 化合物 C は主に O1, O2, S1, F1 のどれに含まれていると考えられるか, 最もふさわしい記号を記せ。

問 6 化合物 A, B, C の構造式を記せ。

問 7 化合物 X の構造式を記せ。

問 8 以下の文章を読んで、i)、ii)に答えよ。

合成高分子化合物の一つとしてポリビニルアルコールがあり、以下の反応により得ることができる。亜鉛を触媒として用いてアセチレンに酢酸を付加させると、酢酸ビニル^③が得られる。さらに、酢酸ビニル^④を重合させるとエステル結合をもつ高分子化合物が得られる。この高分子化合物を加水分解すると、水溶性の高分子化合物であるポリビニルアルコールが得られる。

i) 下線部③について、酢酸ビニルが得られる反応の化学反応式を記せ。

ii) 下線部④について、酢酸ビニルを重合させて得られた高分子化合物中のエステル結合を加水分解したところ、エステル結合は完全には加水分解されず、重合度の平均値が500、平均分子量が 2.62×10^4 のポリビニルアルコールが得られた。重合で得られた高分子化合物がもつエステル結合のうち、加水分解されたエステル結合の割合〔%〕を整数値で求めよ。導出過程も記せ。