

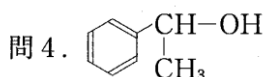
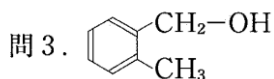
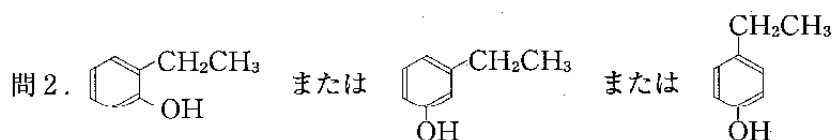
昭和 2014 化学-略解

㊦

問 1.陽極:Cl₂ 陰極:H₂ 問 2. 4.8 × 10⁴C 問 3. 0.38mol/L 問 4. 0.14%

㊧

問 1.C₈H₁₀O



問 5. 6 種類

㊨

問 1.①フェニルアラニン, ④リシン, ⑤ロイシン, ⑦トレオニン, ⑧バリン

問 2.②グリシン 問 3. ⑥システイン 問 4.⑦トレオニン 問 5. エ

問 6.①・③ 問 7.①・⑥ 問 8.⑤

㊩

問 1.コ) 問 2 ア), 才), 力) 問 3 サ) 問 4 エ), キ), コ), サ)

問 5.力) 問 6.イ), ウ), ケ)

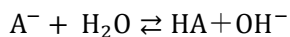
㊪

問 1. (ア) $\frac{Ca^2}{1-\alpha}$ (イ) $\frac{\sqrt{Ka}}{C}$ (ウ) $Ka \times \frac{C}{Cs}$

問 2. 水溶液中では弱酸塩は次のように完全に電離する。

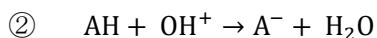
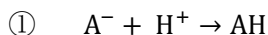


また、A⁻ は次式の塩の加水分解反応の平衡状態にあるためOH⁻が増加するから、AB 溶液は塩基性を示す。



問 3. 緩衝溶液においては少量の酸を加えると下の①の反応が、少量の塩基を加えると下の

②の反応が起こるため水素イオン濃度が増加しにくいから pH はほとんど変わらない。



1

○原則

(1) ◆電気分解における量的関係

$$\text{流れた電子の物質質量} = \frac{\text{流れた電気量}}{\text{ファラデー定数}}$$

◆気体の状態方程式

$$pv = nRT \quad (n: \text{物質質量} R: \text{気体定数} T: \text{温度})$$

(2) ◆中和熱

酸と塩基が反応して 1mol の水を生じるときに発生する熱を中和熱という。

(3) ◆バリウム(Ba)の主な性質

黄緑色の炎色反応を示す。

カルシウム(Ca)と同様、水酸化物の水溶液は二価の強塩基としてはたらし、炭酸塩、硫酸塩は水に不溶。

○解答・解説

(1)

【方針】

両極で起こっている現象、溶媒と溶質の電子供与の優先順位などから生成される物質を求めます。また、電気分解によって発生する気体や析出する金属などの物質質量を求めるときには、元になるイオンの価数や生成物の化学式によって、同じ量の電子が流れた場合でも生成物ごとに異なる量になることに注意しましょう。

【解説】

問 1 両極から気体が発生していることから、電極の白金は溶解せず、溶液中の物質が酸化および還元されていることがわかります。電気陰性度が酸素(水酸化物イオン)>塩素なので、陽極では塩化物イオンが酸化されて、 $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2\text{e}^-$ より Cl_2 、陰極ではイオン化傾向の大きいナトリウムイオンではなく水が還元されて、 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ より H_2 が発生します。

問 2 陰極で発生した水素の物質質量は、気体の状態方程式より $n = \frac{pv}{RT} = \frac{1.01 \times 10^5 \times 6.0}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 20)}$ mol。また、発生した水素は、1 価の陽イオンから生成した 2 原子分子なので、1 mol の水素が発生するときに 2 mol の電子が流れることになることより、流れた電気量は $n \times 2 \times 9.65 \times 10^4 \approx 4.8 \times 10^4 \text{C}$ になります。

(2)

【方針】

まず、温度の上昇度より発生した熱量を求めます。熱量が定まれば、与えられた熱化学方程式より、反応物の物質量および水溶液の濃度を求めることができます。このとき、水溶液の体積は水酸化ナトリウム水溶液と塩酸の合計になることと、両者のうちのどちらか一方が消費され尽くした時点で中和反応は終了する、つまり発生する熱量は当量の少ない方によって決まることに注意しましょう。

【解説】

問 3 発生した熱量 $2.5 \times (50 + 50) \times 1.0 \times 4.2 \times 10^{-3} = 1.05 \text{kJ}$ より、生成された水の物質量は $\frac{1.05}{55.8} \approx 0.0188 \text{mol}$ になります。水酸化ナトリウムの物質量 [mol] は $0.40 \times 50 \times 10^{-3} = 0.02 > 0.0188$ になることと、水酸化ナトリウム、塩酸はともに 1 価の酸、塩基であることから、塩酸と生成した水の物質量は等しいことになり、 $x = \frac{0.188}{50 \times 10^{-3}} \approx 3.8 \text{mol/L}$ になります。

(3)

【方針】

沈殿物は、水酸化バリウムが二酸化炭素と反応して生成した炭酸バリウムです。塩酸と反応した分を差し引いた水酸化バリウムの物質量から、二酸化炭素の物質量および体積百分率を求めます。このとき、 $\text{Ba(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{BaCO}_3$ より、水酸化バリウムと二酸化炭素は 1:1 の割合で反応するのに対し、 $\text{Ba(OH)}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2$ より、水酸化バリウムと塩酸は 1:2 の割合で反応することに注意しましょう。

【解説】

問 4 水酸化バリウムは 2 価の塩基、塩酸は 1 価、炭酸(二酸化炭素)は 2 価の酸であることから、(水酸化バリウムの物質量) = (塩酸の物質量) $\times \frac{1}{2}$ + (二酸化炭素の物質量) より、二酸化炭素の物質量は $0.010 \times 100 \times 10^{-3} - 0.10 \times 8 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 6.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ ですので、二酸化炭素の体積百分率は $\frac{6.0 \times 10^{-4} \times 23}{10} \times 100 \approx 0.14\%$ になります。

2

○原則

◆元素分析

分子量、燃焼後に得られる二酸化炭素と水の重量を元に各元素の組成比および分子式を定める。

◆エステル結合

カルボン酸とアルコールが縮合した後、形成される結合をエステル結合という。

◆酸性を示す官能基

カルボキシ基、ヒドロキシ基など

◆加熱による酸無水物の形成

オルト位置のフマル酸、シス形のマレイン酸のように、カルボキシ基同士が近い位置関係にあるジカルボン酸を加熱すると分子内脱水が起こる。

◆ヒドロキシ基が結合している炭素原子によるアルコールの分類

ヒドロキシ基が結合している炭素原子に 0~1 個の炭素原子が結合しているアルコールを第 1 級アルコール、2 個の炭素原子が結合している場合は第 2 級アルコール、3 個の場合は第 3 級アルコールという。

○解答・解説

【方針】

アルカリ溶液と反応する→酸性を示す官能基を有する、カルボン酸とエステル化反応が起きる→ヒドロキシ基が存在するなど、起こる反応から官能基を定めます。官能基が定まるにつれて分子式にある各原子の内訳が固定されることで構造式を求めることができます。また、異性体の数を数える際には、分子の対称性が高くなるほど、置換基が重複して異性体の数が少なくなる傾向になることにも注意しましょう。

【解説】

問 1 二酸化炭素、水の重量から、(炭素の重量) = $880 \times \frac{C}{CO_2} = 880 \times \frac{12}{44} = 240 \text{ mg}$ 、

(水素の重量) = $225 \times \frac{H_2}{H_2O} = 225 \times \frac{2}{18} = 25 \text{ mg}$ 、ベンゼン A の重量から、(酸素の重量) = $305 -$

{(炭素の重量) + (水素の重量)} = 40 mg 、炭素、水素、酸素の重量から、(ベンゼン A の組成比) = $C:H:O = \frac{240}{12} : \frac{25}{1} : \frac{40}{16} = 8:10:1$ が定まります。

ここで、ベンゼン A の分子量が 150 未満であることから、(ベンゼン A の分子量) = $(12 \times 8 + 1 \times 10 + 1 \times 16) \times x < 150$ の関係式 (x は 1 以上の整数) が得られ、 $x = 1$ 、(ベンゼン A の分子量) = 122 より、ベンゼン A の分子式は $C_8H_{10}O$ になります。

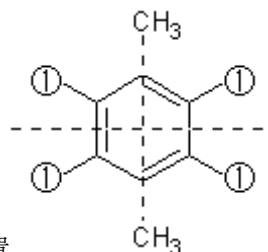
問 2 二置換体ベンゼン A ($C_8H_{10}O = C_6H_4 + C_2H_6O$) は、NaOH 水溶液と反応することから酸性を示します。このとき、ベンゼン A はカルボキシ基 ($-COOH$) またはフェノール性ヒドロキシ基 ($C_6H_5 - OH$) を持つことが考えられますが、酸素の数 (C_2H_6O) より、二つの置換基のうちの一つ

はフェノール性ヒドロキシ基に定まります。残る片方は $C_2H_6O - OH = C_2H_5$ より、二置換体ベンゼン A は、オルト、メタ、パラの 3 種類の位置関係のエチルフェノールのいずれかの一つということになります。

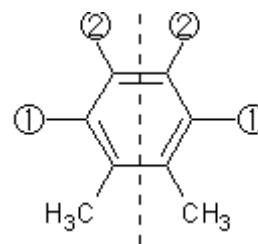
問 3 酸化するとジカルボン酸であるフタル酸を生成することから、ベンゼン B の二つある置換位置には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CHO$ のいずれかが結合していることとなりますが、無水酢酸とエステルを生じることから、少なくともそのうちの一つは $-CH_2OH$ に定まり、ベンゼン A の構造異性体であることにより、もう片方は $-CH_3$ になります。また、加熱によって脱水されて無水フタル酸を生じることから、ベンゼン B は、 $-CH_2OH$ と $-CH_3$ が一番近い位置関係にある 2-メチルベンジルアルコールになります。

問 4 ベンゼン環以外に二つの炭素原子を持つベンゼン A から芳香族第二級アルコールを形成するには、まず、一つの炭素原子とヒドロキシ基($-OH$)を用いてメタノール(CH_3OH)を作ります。次に、メタノールの二つある水素原子の部分をも、メチル基(残る片方の炭素原子)とベンゼン環に置換すると、条件を満たす 1-フェニルエタノールになります。

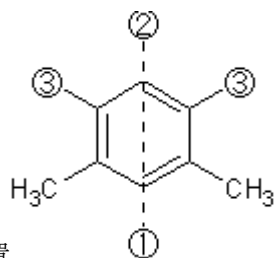
問 5 三つの置換基は、二つのメチル基($-CH_3$)とヒドロキシ基になります。まず、二つのメチル基の置換位置についてオルト、メタ、パラの三つに大別し、残りの空いた箇所にヒドロキシ基



が置換する順で考えると、対称軸(点線)が二つあるパラ位置ではヒドロキ



シ基の置換箇所が一つしかないのに対し、対称軸が一つのオルト、メタ



位置では、それぞれ二つ、三つの置換箇所があるため、合計すると 6 種の

構造異性体が存在することになります。

3

○原則

(1) ◆ペプチド

あるアミノ酸のカルボキシ基が、別のアミノ酸のアミノ基と脱水縮合してアミド結合を形成した場合のアミド結合を特にペプチド結合といい、ペプチド結合によってアミノ酸同士が重合したものをペプチドという。

◆アミノ酸

1つの分子の中にカルボキシ基とアミノ基を含んでいる化合物をアミノ酸という。

◆グリシン

グリシンはアミノ酸の中で唯一光学異性体を持たない。

(2) ◆単糖と二糖

それ以上糖としては分解できない最小単位の糖を単糖といい、二つの単糖の脱水縮合によって生成される糖を二糖という。すべての単糖は還元性を示すのに対し、二糖には還元性を示さないものも存在する。これは、単糖の還元性を示す部分であるヘミアセタール構造が、二糖になる際の結合に供されて失われるためである。

◆六炭糖と五炭糖

炭素原子を6個有する単糖を六炭糖、5個の場合は五炭糖という。多くの二糖、多糖類が六炭糖によって構成される一方、ヌクレオチドは五炭糖によって構成される。

○解答・解説

(1)

【方針】

各アミノ酸の名称および側鎖(中心となる炭素原子に結合しているカルボキシ基、アミノ基、水素原子以外の残り一箇所の結合部分)の特徴を踏まえつつ解いていきましょう。

【解説】

問1 必須アミノ酸とはヒトの体内で十分な量を合成することができないバリン、ロイシン、イソロイシン、トレオニン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジン、リシンの9種類のアミノ酸を指し、①のフェニルアラニン、④のリシン、⑤のロイシン、⑦のトレオニン、⑧のバリンが該当することになります。

問 2 アミノ酸の中ではグリシンのみ光学異性体が存在せず、かつ不斉炭素を持たないことから、水素原子が二つ結合している②が該当することになります。

問 3 二つのチオール基(-SH)によってジスルフィド結合(-S-S-)が形成されることから、唯一チオール基を持つ⑥のシステインが該当することになります。

問 4 リン酸化とはリン酸エステル化のことを指します。この場合、リン酸に対し、ヒドロキシ基(-OH)を持つ⑦のトレオニンが該当することになります。

問 5 タンパク質が α -ヘリックス構造を形成するとき、あるアミノ酸のカルボキシ基部分は、4個先のアミノ酸のアミノ基部分と水素結合を形成しますので、アを有する①のアミノ酸の4個先にある⑤のエということになります。

(2)

【方針】

まず炭素の数で五炭糖と六単糖に分け、さらに六単糖は五員環構造を有するフルクトースとそれ以外の糖に分けられることに着目して選択肢を狭めていきましょう。

【解説】

問 6 ラクトースはグルコースとガラクトースが縮合した二糖類なので、①の α -グルコースと③の β -ガラクトースが該当することになります。

問 7 スクロースはグルコースとフルクトースが縮合した二糖類なので、①の α -グルコースと⑥の β -フルクトースが該当することになります。

問 8 リボヌクレオチドは RNA の構成単位であり、リン酸、塩基、五炭糖である⑤のリボースから構成されます。

4

○原則

◆水素結合

フッ素、酸素、窒素原子は電気陰性度が大きく、水素原子との間に電荷の偏りが生じ、静電気力による水素結合を形成する。水素結合の結合力はイオン結合や共有結合などよりも小さいが、通常分子間にはたらくファンデルワールス力よりも大きい。

◆三重結合を持つ分子

窒素、アセチレンなど

◆極性を打ち消し合う分子の形

メタン：正四面体、二酸化炭素：直線など

◆電気を通す物質

金属、液状化したイオンなど

○解答・解説

【方針】

各化学結合の特徴などを踏まえつつ、暗記のみで対処するのではなく、電子式を描いてみるなどして柔軟に考えながら解いていきましょう。

【解説】

問 1 常温・常圧化で固体のものは、イ)、ウ)、ケ)、コ)、シ)ですが、イ)、ウ)はイオン結晶、ケ)は金属結晶、コ)は分子結晶、シ)は共有結晶なので、コ)が該当することになります。

問 2 分子間で水素結合を形成するには、分子内に、水素原子の他にフッ素、酸素、窒素のいずれかを含んでいることが条件になります。これに該当するのはア)、オ)、カ)になります。

問 3 三重結合を形成するのは窒素だけなので、サ)が該当することになります。

問 4 同じ原子同士のヨウ素と窒素には極性が生じません。次に、メタンは正四面体、二酸化炭素は直線と、それぞれ原子間で生じた結合を打ち消す形になり、分子全体では無極性となります。よって、エ)、キ)、コ)、サ)が該当することになります。

問 5 非共有電子対を一つだけ含んでいるのはアンモニアだけなので、カ)が該当することになります。

問 6 物質が電気を通すには、自由に動ける電子またはイオンが必要です。金属は自由電子を有しているので電気を通します。イオン性結晶は固体のままでは電気を通しませんが、液体になることでイオンが自由に動き電気を通すようになります。水やフッ化水素もイオンを含みますが、その電離度が小さいために良導体にはなりません。よって、イ)、ウ)、ケ)が該当することになります。

5

○原則

◆塩の加水分解

弱酸や弱塩基から生じている塩が、水と反応して元の弱酸や弱塩基を生じることを塩の加水分解といい、その際には、溶液中の水素イオンや水酸化物イオンを取り込むことになるので溶液の pH に変化が生じる。

◆平衡の移動

ある反応が平衡状態にあるとき、その平衡状態に影響をおよぼす変化が生じると、その変化をやわらげる方向へ平衡は移動する。

○解答・解説

【方針】

平衡に関する知識を式に反映しつつ解いていきましょう。問題文にある式を模倣することで解答が得られることもあります。わからない場合には、とりあえず H^+ などの、求められている解答と関係がありそうな変数を含む式を変形することを試みてみましょう。

【解説】

問 1 (1)式では各係数がすべて 1 であるため、左辺の AH が電離度の α 分減ると、右辺の A^- 、 H^+ がそれぞれ α ずつ増えることになります。よって、電離後の濃度 C の AH 溶液の量的関係は、

AH : $C(1 - \alpha)$ 、 A^- : $C\alpha$ 、 H^+ : $C\alpha$ …①になり、(3)式同様に電離定数 K_a を表すと、 $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} =$

$\frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ …(ア)になりますが、 $1 \gg \alpha$ のときには $1 \pm \alpha \cong 1$ と近似することができるので、

$K_a = C\alpha^2$ より $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ …(イ)になります。

次に、(ア)式に水素イオン濃度 $[H^+]$ が含まれていることに着目して変形すると、 $[H^+] = K_a \times \frac{[AH]}{[A^-]}$

の式が得られます。ここで、電離後の濃度 C_s の AB 溶液の量的関係について考えると、AB は完全に電離することから、 $AB : 0$ 、 $A^- : C_s$ 、 $B^+ : C_s$ …②になります。①、②から $[AH]$ と $[A^-]$ を求めると、 $[AH] = C(1 - \alpha)$ 、 $[A^-] = C\alpha + C_s$ になりますが、 $1 \gg \alpha$ および $C_s \gg C\alpha$ なので、 $[AH] \cong C$ 、

$[A^-] \cong C_s$ と近似することができ、 $[H^+] = K_a \times \frac{C}{C_s}$ …(ウ)になります。

問 2 AB は完全に電離するので、 $AB \rightarrow A^- + B^+$ より、AB から A^- と B^+ が生じます。ここで、(1)式について別の見方をすれば、 $A^- + H^+ \rightleftharpoons AH$ と、 A^- が溶液中の H^+ を取り込んで AH が生じる平衡

が成立していると考えることができます。つまり、ABの電離によって生じたA⁻によって溶液中のH⁺が減少する(水溶液中のOH⁻が相対的に増える)ため、AB溶液は塩基性を示すこととなります。これらを言い換えると、弱酸と強塩基の塩であるABの加水分解によって弱酸のAHが生じたこととなります。

問3 混合液中には、A⁻とAHが含まれていますが、ここで(1)式について、H⁺の増減を中心に考えてみると、酸を加えたときには、平衡が左の方へ移動し、新たにAHを生成することで増えた分のH⁺を相殺します(A⁻ + H⁺ → AH)。塩基を加えた場合には、平衡が右に移動して新たに生じたH⁺が、加えられたOH⁻とH₂Oを生成します(両辺にOH⁻を加えて AH + OH⁻ → A⁻ + H₂O)。よって、酸や塩基を加えても一方的にH⁺、OH⁻が増えることがないため、pHがほとんど変化しないということになります。