

日大 2015 化学

略解

- 1 問1 1:⑦ 2:⑧ 3:⑦
問2 4:⑤ 5:⑤ 6:⑧ 7:⑧ 8:⑦ 9:⑤
- 2 問1 10:⑨ 11:② 12:⑥ 問2 13:⑦ 14:⑧ 15:⑧
- 3 問1 16:① 17:③ 18:① 19:⑥ 20:④
問2 21:① 問3 22:① 問4 23:②
- 4 24:① 25:③ 26:② 27:⑥ 28:⑧ 29:②
- 5 問1 30:① 31:③ 32:④ 33:② 34:② 35:②
問2 36:①
- 6 問1 37:⑦ 38:⑧ 問2 39:⑧
- 7 問1 40:③ 問2 41:①あるいは③ 問3 42:③ 問4 43:②
問5 44:④

配点

- 1 問1 各3点 問2 各2点(3×3+2×6)
- 2 各3点(3×6)
- 3 各3点(3×4)
- 4 各2点(2×6)
- 5 各2点(2×7)
- 6 各3点(3×3)
- 7 問12点 問2~5 各3点(2+3×4)

1

原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度 → 問 1 に利用

物質を構成している粒子（原子、分子、イオン等）の個数をもとに表現した物質の数量を、物質質量と呼ぶ。物質質量は、次式で表される。

$$\text{物質質量 [mol]} = \frac{\text{粒子の個数}}{\text{アボガドロ定数}} = \frac{\text{粒子の個数}}{6.02 \times 10^{23} \text{ [/mol]}}$$

また、同一種類の粒子 1 mol あたりの質量のことをモル質量と呼ぶ。原子（分子、イオン）のモル質量は、原子量（分子量、式量）に単位 g/mol をつけたものである。例えば、CO₂ の分子量は 44 であるから、CO₂ のモル質量は 44 g/mol となる。また、次式のように、物質の質量をモル質量で割ったものは物質質量となる。

$$\text{物質質量 [mol]} = \frac{\text{物質の質量 [g]}}{\text{モル質量 [g/mol]}}$$

例えば、CO₂ 88 g の物質質量は、CO₂ のモル質量が 44 g/mol であるから、 $\frac{88 \text{ [g]}}{44 \text{ [g/mol]}} =$

2 [mol] と計算できる。

質量だけでなく、濃度（＝溶液中に存在する溶質の割合）についてもモルを使って表すことがあり、次式のように溶液 1 L 当りの溶質の物質質量で表した濃度をモル濃度と言う。

$$\text{モル濃度 [mol/L]} = \frac{\text{溶質の物質質量 [mol]}}{\text{溶液の体積 [L]}}$$

例えば、NaCl 0.01 mol を溶かした 2 L の水溶液のモル濃度は、 $\frac{0.01 \text{ [mol]}}{2 \text{ [L]}} = 0.005 \text{ [mol/L]}$

と計算できる。なお、次式のように溶媒 1kg 当りの溶質の物質質量で表した濃度のことを質量モル濃度と言う。

$$\text{質量モル濃度 [mol/kg]} = \frac{\text{溶質の物質質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}}$$

原則 2. 両性元素・両性酸化物 → 問 2 に利用

周期表で非金属元素との境界近くに位置する Al、Zn、Sn、Pb 等の金属は、酸と塩基のいずれとも反応するので、両性元素と呼ばれる。また、両性元素の酸化物や水酸化物は、酸と塩基のいずれとも反応して塩を生じることから、両性酸化物や両性水酸化物と呼ばれる。例えば、両性元素のアルミニウムの酸化物 Al₂O₃ は両性酸化物で、HCl（酸）と反応すると AlCl₃ を生じ、NaOH（塩基）と反応すると Na[Al(OH)₄] を生じる。

原則 3. 錯イオン → 問 2 に利用

Fe²⁺、Cu²⁺、Ag⁺ 等の遷移元素のイオンの場合、内殻に電子が満たされていない空軌道が存在するため、ここへ H₂O や NH₃ や CN⁻ 等の非共有電子対を有する分子やイオンを受け入れ配位結合をすることができる。こうして形成された多原子イオンを錯イオンと呼ぶ。なお、Zn²⁺、Al³⁺、Cd²⁺、Hg²⁺ 等の典型元素の金属イオンでも錯イオンはつくられるが、遷移元素の錯イオンより安定性が低くなる傾向がある。

錯イオンでは、中心金属イオンと配位結合する分子やイオンのことを配位子と言い、その個数を配位数と言う。一般に、配位数は 2、4、6 の場合が多く、金属イオンの種類によって決まった数をとる。また、金属イオンの種類によって、その錯イオンの立体構造も決まる。例えば、Ag⁺ の錯イオンは 2 配位型で直線形、Cu²⁺ の錯イオンは 4 配位型で正方形、Zn²⁺・Hg²⁺ の錯イオンは 4 配位型で正四面体形、Fe²⁺・Fe³⁺ の錯イオンは 6 配位型で正八面体形である。

原則 4. 炎色反応 → 問 2 に利用

いくつかの金属元素は、その化合物の水溶液を少し白金線に付けてガスバーナーの外炎に入れたとき、炎の色が変わるものがある。これを炎色反応と言い、その色によって、どの元素が存在するかがわかる。なお、主な元素と炎色の対応は、以下の通りである。

元素		炎色
リチウム	Li	赤
ナトリウム	Na	黄
カリウム	K	赤紫
カルシウム	Ca	橙赤
バリウム	Ba	黄緑
銅	Cu	青緑
ストロンチウム	Sr	紅

問 1

【方針】

〔実験 3〕の記述中の「希塩酸を加えると、C では気体を発生しながら溶解した」という文言より、水溶液 C は炭酸塩をつくる CO₃²⁻ を含むことに気づく。この点を最初の手掛かりとして、塩に関する知識や「原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識などを利用して順に解いてゆく。

【解説】

〔実験 1〕より、SO₄²⁻ と CO₃²⁻ が Ba²⁺ と反応して沈殿を生じる陰イオンである。同様に、〔実験 3〕より、SO₄²⁻ と CO₃²⁻ が Ca²⁺ と反応して沈殿を生じる陰イオンである。この沈殿に塩酸を加えたときに気体を生じるのは炭酸塩であるから、A は SO₄²⁻ を含み、C は CO₃²⁻

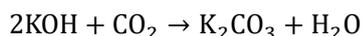
⁻を含む。

また、[実験 2] より、 NO_3^- は沈殿物をつくらぬ陰イオンであるから、D は NO_3^- を含み、B は Br^- を含む。

以上より、A : SO_4^{2-} 、B : Br^- 、C : CO_3^{2-} 、D : NO_3^- となるから、解答は 1-⑦である。なお、C で生じた炭酸カルシウム (CaCO_3) に塩酸を加えると、次式のように反応する。



ここで発生した CO_2 を水酸化カリウム (KOH) 水溶液に吸収させると、



となる。したがって、この水溶液は KOH と K_2CO_3 が混合した溶液となっている。

KOH、 K_2CO_3 の物質量をそれぞれ x [mol]、 y [mol] とすると、中和の公式により、フェノールフタレインを用いた滴定では、次式が成り立つ。

$$(x \times 1 + y \times 1) \times \frac{25}{500} = 5.00 \times 10^{-2} \times \frac{30.0}{1000} \times 1 \dots\dots ①$$

同様に、メチルオレンジを用いた滴定では、次式が成り立つ。

$$y \times 1 \times \frac{25}{500} = 5.00 \times 10^{-2} \times \frac{7.50}{1000} \times 1 \dots\dots ②$$

よって、式①と②を解くと、 $x = \frac{22.5}{1000}$ [mol]、 $y = \frac{7.50}{1000}$ [mol] となる。

気体吸収後の水酸化物イオン (OH^-) の物質量は、KOH の物質量に等しいから、22.5 mmol となる。ゆえに、解答は 2-⑧である。

また、吸収された CO_2 の物質量と K_2CO_3 の物質量は等しいから、この CO_2 の体積は

$$\frac{7.50}{1000} \times 22.4 \times 10^3 = 168 \text{ [mL]}$$

となる。ゆえに、解答は 3-⑦である。

問 2

【方針】

6 種類の金属のうち、Al、Zn、Pb は両性元素であるから、酸性水溶液にも塩基性水溶液にも溶ける (イオンの状態で存在する) ことに気づく。この点に着目して、「原則 2. 両性元素・両性酸化物」や「原則 3. 錯イオン」、「原則 4. 炎色反応」の知識などを利用して解く。

【解説】

イオン分析のフローチャートより、塩化物イオンにより沈殿を生じるものは Pb^{2+} であるから、沈殿 1 は白色の PbCl_2 である。酸性の状態において硫化物の沈殿を生じるものは Cd^{2+} であるから、沈殿 2 は黄色の CdS である。アンモニアを加えることで沈殿を生じるものは Al^{3+} であるから、沈殿 3 は白色の $\text{Al}(\text{OH})_3$ である。塩基性状態において硫化物の沈殿を生じるものは Zn^{2+} であるから、沈殿 4 は白色の ZnS である。最後に炭酸イオンにより沈殿を生じるものは Ba^{2+} であるから、沈殿 5 は白色の BaCO_3 である。また、ろ液 5 に残っているものは Na^+ である。 Na^+ は炎色反応で黄色を示す。

(A) PbCl_2 は熱湯に溶ける。また、 Pb^{2+} イオンは CrO_4^{2-} と結合して PbCrO_4 (黄色の沈殿)

を生じる。

(B) CdS は黄色である。

(C) $\text{Al}(\text{OH})_3$ に OH^- をさらに加えると、錯イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ となって溶ける。この水溶液は無色である。

(D) ZnS に過剰のアンモニア水をさらに加えると、錯イオン $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となって溶ける。この水溶液は無色である。

(E) Ba^{2+} イオンは硫酸イオンとも反応して BaSO_4 (白色の沈殿) を生じる。

(F) Na^+ は炎色反応で黄色を示す。

以上より、解答は 4-⑤、5-⑤、6-⑧、7-⑧、8-⑦、9-⑤である。

2

原則 1. 物質量とモル質量・モル濃度 (前述) → 問 1・問 2 に利用

原則 5. イオン化傾向と電池・電気分解 → 問 1・問 2 に利用

金属の単体が水もしくは水溶液中で電子を放出し、陽イオンに変わろうとする性質のことを、その金属のイオン化傾向と呼んでいる。イオン化傾向の大きさは、金属の種類によって異なる。イオン化傾向の大きいものから、主な金属と H_2 を順に並べると、次のようになる。

K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb $[H_2]$ Cu Hg Ag Pt Au

なお、イオン化傾向の異なる 2 種類の金属を電解液に浸して電池を構成したとき、負極がイオン化傾向の大きい方の金属、正極がイオン化傾向の小さい方の金属になる。また、2 種類の金属のイオン化傾向の差が大きいほど、電池の起電力は大きくなる。なお、電池には充電のできない一次電池 (マンガン乾電池、銀電池、リチウム電池、等) と充電のできる二次電池 (鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、リチウムイオン電池、等) がある。

また、イオン化傾向の大きい金属 (K、Ca、Na、Mg、Al 等) では、その金属イオンを含む水溶液の電気分解を行っても、 H_2 が発生するだけで、その金属の単体は析出しない。そのため、イオン化傾向の大きい金属では、水溶液ではなく無水塩そのものを高温で融解して電気分解を行う融解塩電解と言う方法により、金属単体を抽出する。なお、この融解塩電解では、金属の単体は陰極側に析出する。

原則 6. ファラデー定数と電気分解 → 問 2 に利用

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4$ [C/mol] は、電子 1 mol が有する電気量の絶対値である。すなわち、ファラデー定数は、電気素量にアボガドロ定数をかけたものである (次式参照)。

$$F = (1.60 \times 10^{-19} \text{ [C]}) \times (6.02 \times 10^{23} \text{ [/mol]}) = 9.65 \times 10^4 \text{ [C/mol]}$$

このファラデー定数は電気分解の量的計算をするときに使われる。電気分解を行う回路に流れた電気量 (=電流×時間) をファラデー定数で割った値が、電気分解反応に関わった電子の物質量となるからである。

原則 7. 電離定数と水素イオン指数 → 問 1 に利用

一般に、弱酸性水溶液中のある物質のモル濃度 $[A]$ とその陰イオンのモル濃度 $[A^-]$ および水素イオン (H^+) のモル濃度 $[H^+]$ の 3 つが平衡状態にあるとき、 $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[A]}$ が定義

できる。この定数 K_a を酸の電離定数と言う。また、 $\frac{[A^-]}{[A]}$ を電離度と言う。同様に、弱塩

基性水溶液中のある物質のモル濃度 $[A]$ とその陽イオンのモル濃度 $[A^+]$ および水酸化物

イオン (OH^-) のモル濃度 $[\text{OH}^-]$ の 3 つが平衡状態にあるとき、 $K_b = \frac{[\text{A}^+][\text{OH}^-]}{[\text{A}]}$ が定義で

きる。この定数 K_b を塩基の電離定数と言う。また、 $\frac{[\text{A}^+]}{[\text{A}]}$ を電離度と言う。

また、水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の大きさを表すとき、次式で定義される水素イオン指数 pH (ペーハー) がしばしば用いられる。

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \text{または} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

例えば、 $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ は $\text{pH} = 7$ 、 $[\text{H}^+] = 10^0$ は $\text{pH} = 0$ 、 $[\text{H}^+] = 10^{-14}$ は $\text{pH} = 14$ となる。また、 $\text{pH} = 7$ 、 $\text{pH} < 7$ 、 $\text{pH} > 7$ の各水溶液は、それぞれ中性、酸性、塩基性を示す。なお、純粋な水では $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} [\text{mol/L}]^2$ という式が成り立つので、次式のように、水素イオン指数 pH は水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ から計算できる。

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-]$$

例えば、 $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$ は $\text{pH} = 7$ 、 $[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ は $\text{pH} = 0$ 、 $[\text{OH}^-] = 10^0$ は $\text{pH} = 14$ となる。

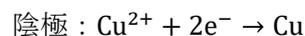
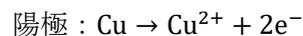
問 1

【方針】

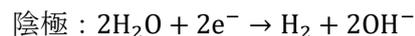
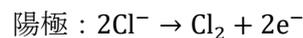
NaCl 水溶液を電気分解すると、陽極から塩素、陰極から水素がそれぞれ生じることに気づく。この点を最初の手掛かりとして、「原則 5. イオン化傾向と電池・電気分解」や「原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度」、「原則 7. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して順に解いてゆく。

【解説】

電解槽 I の半反応式は、次のようになる。



電解槽 II の半反応式は、次のようになる。



流れた電子の物質質量は、電気分解で析出した銅の物質質量の 2 倍であるから、

$$\frac{1.27}{63.5} \times 2 = 0.0400 [\text{mol}]$$

となる。

電解槽 II の陽極で生じた塩素の体積を $V [\text{mL}]$ とおくと、直列回路においては流れた電子の物質質量は等しいから、

$$\frac{V}{22400} \times 2 = 0.0400 \text{ [mol]}$$

となる。これを解くと、 $V = 448 \text{ [mL]}$ となる。

電解槽Ⅱの陰極で生じる OH^- の物質量と流れた電子の物質量は等しい。まず、溶液の体積は 1.00L であるから、

$$[\text{OH}^-] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

となる。よって、

$$\text{pOH} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-2}) = 2 - 0.602 = 1.398$$

となる。したがって、 $\text{pH} = 14 - 1.398 \doteq 12.6$ となる。

以上より、解答は 10-⑨、11-②、12-⑥である。

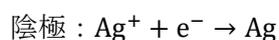
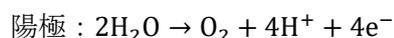
問 2

【方針】

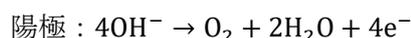
「 5.00 A の定電流で 32 分 10 秒間電気分解を行った」という文言より、電気分解で流れた電子の物質量が求められることに気づく。この点を踏まえて、「原則 5. イオン化傾向と電池・電気分解」や「原則 6. ファラデー定数と電気分解」、「原則 1. 物質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して順に解いてゆく。

【解説】

電解槽Ⅰの半反応式は、次のようになる。



電解槽Ⅱの半反応式は、次のようになる。



まず、 5.00 A の定電流で 32 分 10 秒間電気分解を行っているので、流れた電子の物質量は、

$$\frac{5.00 \times (32 \times 60 + 10)}{96500} = 0.100 \text{ [mol]}$$

となる。

また、電解槽Ⅱを流れた電子の物質量は、生じた酸素の物質量の 4 倍であるから、

$$\frac{0.224}{22.4} \times 4 = 0.0400 \text{ [mol]}$$

となる。したがって、電解槽Ⅰを流れた電子の物質量は、

$$0.100 - 0.0400 = 0.0600 \text{ [mol]}$$

となる。

よって、電解槽ⅠおよびⅡを流れた電子の物質量の比が $3:2$ となるから、電流の比も $3:2$

となる。したがって、電流は

$$5.00 \times \frac{3}{5} = 3.00 \text{ [A]}$$

となる。

電解槽 I を流れた電子の物質量は、生じた酸素の物質量の 4 倍であるから、この酸素の体積を V [mL] とおくと、

$$\frac{V}{22400} \times 4 = 0.0600$$

と表せる。これを解くと、 $V = 336$ [mL] となる。

電解槽 I で減った銀イオンの物質量は、電気分解で流れた電子の物質量に等しいから、銀イオンのモル濃度は

$$(0.500 \times 0.300 - 0.0600) \times \frac{1000}{300} = 0.300 \text{ [mol/L]}$$

となる。

以上より、解答は 13-⑦、14-⑧、15-⑧である。

3

原則 8. 原子量と分子量・式量 → 問 1 に利用

炭素原子の同位体 ^{12}C の相対質量を 12 としたとき、各元素において、同位体の存在比を考慮した原子 1 個の相対質量の平均値を原子量と言う。例えば、水素 H、窒素 N、酸素 O、塩素 Cl の原子量の有効数字 3 桁の値は、それぞれ 1.01、14.0、16.0、35.5 である。なお、同位体とは、原子番号が同じであるが、質量数が異なるものである。また、質量数とは、原子核中の陽子数と中性子数の和である。例えば、塩素 Cl では、 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl という 2 つの同位体がある。ここで、 ^{35}Cl の左肩の数字は、質量数が 35 であることを表す。

また、分子 1 個を構成する原子の原子量の総和を分子量と言う。また、分子を構成する原子の比で表した式を組成式と言い、組成式を構成する原子量の和を式量と言う。例えば、マレイン酸 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ の分子量は、 $12 \times 4 + 1.0 \times 4 + 16 \times 4 = 116$ となる。また、マレイン酸の組成式は CHO となり、式量は $12 \times 1 + 1.0 \times 1 + 16 \times 1 = 29$ となる。なお、イオンからなる物質（例えば、NaCl）や金属単体（例えば、Ag）では、分子に相当する単位粒子がないので、組成式や式量が用いられる。

原則 9. 有機化合物の官能基 → 問 2～問 4 に利用

化合物の特性を示す原子団（または原子）を官能基と呼ぶ。構造式が似ている 2 つの化合物の間でも、ただ一つの官能基が異なるだけで、特性が大きく異なる場合も多い。そこで、有機化合物において比較的頻繁に現れる官能基を、一覧として下表に示す。

官能基	同族体の名称	有機化合物の例
ヒドロキシ基 (-OH)	アルコール (※ 1、※ 2)	エタノール
	フェノール類	フェノール
カルボキシ基 (-CO - OH)	カルボン酸 (※ 2、※ 3)	ギ酸、酢酸
アミノ基 (-NH ₂)	アミン (※ 3)	アニリン
アルデヒド基 (-CO - H)	アルデヒド	ホルムアルデヒド
ケトン基 (-CO -)	ケトン	アセトン
ニトロ基 (-NO ₂)	ニトロ化合物	ニトロベンゼン
スルホ基 (-SO ₂ - OH)	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸
シアノ基 (-CN)	ニトリル	アセトニトリル
チオール基 (-SH)	-	システイン
エーテル結合 (-O -) (※ 1)	エーテル (※ 1)	ジメチルエーテル
エステル結合 (-CO - O -) (※ 2)	エステル (※ 2)	酢酸メチル
アミド結合 (-CO - NH -) (※ 3)	アミド (※ 3)	アセトアニリド
ジスルフィド結合 (-S - S -)	-	シスチン

(※ 1) アルコールどうしが縮合すると、エーテル結合を含むエーテルが生成される。

(※2) カルボン酸とアルコールが縮合すると、エステル結合を含むエステルが生成される。なお、カルボン酸に限らず、オキソ酸(硝酸、硫酸、等)とアルコールの縮合で生じた化合物も、 $-CO-O-$ 結合を含まないがエステルと言う。また、カルボン酸どうしが縮合すると、酸無水物ができる。

(※3) カルボン酸とアミンが縮合すると、アミド結合を含むアミドが生成される。なお、アミノ酸どうしのアミド結合をペプチド結合と言う。

原則10. 第一級～第三級アルコール → 問2・問3に利用

アルコールは、ヒドロキシ基($-OH$)が結合している炭素原子に、他の炭化水素原子または炭素原子が何個結合しているかによって、第一級アルコール～第三級アルコールと呼ばれる。他の炭化水素原子または炭素原子が0または1個の場合を第一級アルコール、2個の場合を第二級アルコール、3個の場合を第三級アルコールと言う。これら3種のアルコールは、構造の違いだけでなく、反応性にも顕著な違いが見られる。例えば、アルコールは金属ナトリウムと反応するが、この反応性は第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で小さくなる。また、第一級アルコールを酸化すると、カルボン酸が得られる。

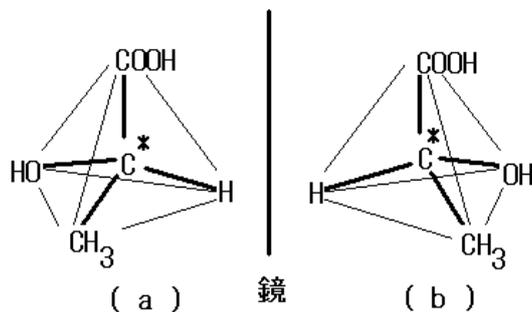
原則11. アミノ酸などに用いる主な検出反応 → 問4に利用

アミノ酸やタンパク質などの構造を確認する際に用いる主な検出反応を下表に示す。

反応名	操作	呈色	検出
ニンヒドリン反応	ニンヒドリン水溶液を加えて温める	青紫～赤紫色	アミノ基($-NH_2$)
ビウレット反応	NaOH水溶液と少量のCuSO ₄ 水溶液を加える	赤紫色	トリペプチド以上
硫黄反応	NaOHと酢酸鉛(II)水溶液を加える	黒色沈殿	硫黄
キサントプロテイン反応	濃硝酸を加えて熱し、冷却後にアンモニア水を加える	黄色→橙色	ベンゼン環
ヨードホルム反応	ヨウ素とNaOH水溶液を加えて温める	黄色沈殿	$-CH(OH)-CH_3$ または $-CO-CH_3$

原則12. 不斉炭素原子 → 問2・問3に利用

4種の異なる原子または原子団と結合している炭素原子のことを、不斉炭素原子と言う。不斉炭素原子は、他の炭素原子と区別するため、構造式中ではC*のように記述される。一般に不斉炭素原子をもつ化合物は正四面体構造をしているため、互いに鏡映対称の2種の異性体が存在する。例えば、乳酸の分子は、下図のように2種の異性体が存在する。



C* : 不斉炭素原子

(図は http://www.geocities.jp/don_guri131/image8/kougakuseitai.gif より引用)

問 1

【方針】

「炭素, 水素, 酸素からなる化合物 A 35.4 mg を完全燃焼させたところ, 二酸化炭素 85.8 mg, 水 21.6 mg を生じた」という文言より、化合物 A を構成する各原子の物質量の比が求められることに気づく。この点に着目して、「原則 8. 原子量と分子量・式量」の知識を利用して解く。

【解説】

炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O) の質量は、以下のようになる。

$$\text{C} : 85.8 \times \frac{12}{44} = 23.4 \text{ [mg]}$$

$$\text{H} : 21.6 \times \frac{2}{18} = 2.4 \text{ [mg]}$$

$$\text{O} : 35.4 - 23.4 - 2.4 = 9.6 \text{ [mg]}$$

したがって、各原子の物質量の比は

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{23.4}{12.0} : \frac{2.4}{1.0} : \frac{9.6}{16.0} = 1.95 : 2.4 : 0.60 = 13 : 16 : 4$$

となつて、組成式は $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ となる。

化合物 A の分子量が 236 であるから、分子式を $(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4)_n$ とおくと

$$(\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4)_n = (12.0 \times 13 + 1.0 \times 16 + 16.0 \times 4) \times n = 236n = 236$$

となる。したがって、 $n = 1$ となるので、分子式は $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ となる。ゆえに、解答は 16-①、17-③、18-①、19-⑥、20-④となる。

問 2 ・ 問 3

【方針】

「B は加熱すると分子内で脱水が起こり、酸無水物を生じた」という文言より、B はジカルボン酸であると気づく。この点を最初の手掛かりとして、「原則 9. 有機化合物の官能基」や「原則 10. 第一級～第三級アルコール」、「原則 12. 不斉炭素原子」の知識などを利

用して順に解いてゆく。

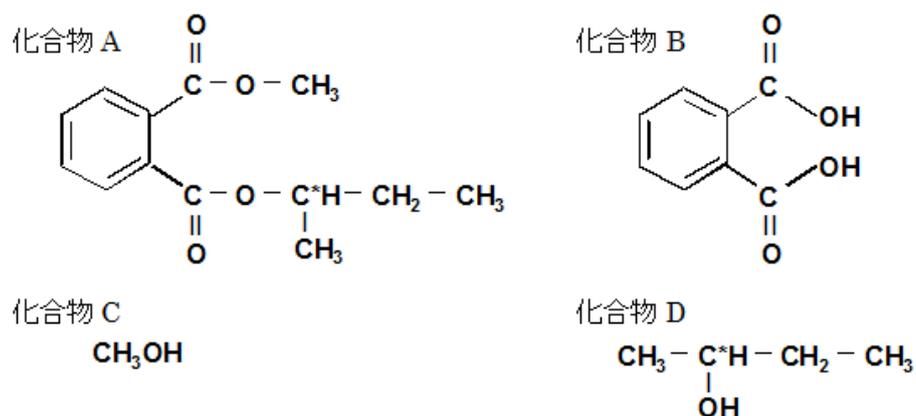
【解説】

化合物 A を加水分解すると化合物 B、C、D が生じることから、A はジエステルである。加水分解により生じた B は、加熱すると酸無水物を生じるから、ジカルボン酸である。さらに、B は *o*-キシレンの酸化によっても生成できるから、フタル酸（分子式： $C_8H_6O_4$ ）と確定する。

B が確定したので、C と D の炭素数の合計は $13 - 8 = 5$ 個とわかる。C、D はいずれもアルコールであるが、D は不斉炭素原子をもつことから、D の炭素数が 4 で C の炭素数が 1 と推定される。また、C は酸化するとカルボン酸 E になることから、第一級アルコールである。したがって、C はメタノールと確定する（分子式： CH_4O ）。

B と C が確定したので、D の分子式は $C_{13}H_{16}O_4 + 2H_2O - C_8H_6O_4 - CH_4O = C_4H_{10}O$ であるとわかる。D はアルコールであるが、 $C_4H_{10}O$ の分子式で表される飽和 1 価アルコールには 4 つの構造異性体がある。このうち、不斉炭素原子をもつものは 2-ブタノールだけであり、D が不斉炭素原子をもつことから、D は 2-ブタノールと確定する。

以上より、各化合物の構造式は、以下のようになる（C*は不斉炭素原子を示す）。



（図は WEB 上で見つからなかったため自作）

以上より、解答は、問 2 が 21-①で、問 3 が 22-①である。

問 4

【方針】

前問の結果から C がメタノールと確定したことと「C は水に可溶の液体で、酸化剤との反応で酸性物質 E を生じた」という文言より、E はギ酸であると気づく。したがって、「原則 9. 有機化合物の官能基」や「原則 1 1. アミノ酸などに用いる主な検出反応」の知識などにもとづいて、各記述がギ酸に適合するかどうかを考える。

【解説】

化合物 E がギ酸であることを踏まえて、各記述の正誤を考える。

①：ヒドロキシ酸は、 $-OH$ と $-COOH$ の両方を分子内にもつ。ゆえに、誤っている。

- ②：E（ギ酸）は、アルコール C、D とは脱水縮合反応をする。ゆえに、正しい。
- ③：E（ギ酸）は 1 価の酸であるから、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との中和には 2 mol 必要である。ゆえに、誤っている。
- ④：臭素と付加反応するものは、二重結合や三重結合を有する化合物である。ゆえに、誤っている。
- ⑤：反応式は $2\text{HCOOH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{HCOONa} + \text{H}_2$ となるので、各 2 mol の E（ギ酸）とナトリウムから、1 mol の水素が生じる。ゆえに、誤っている。
- ⑥：ヨードホルム反応を示すものは、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ もしくは $\text{CH}_3\text{CO}-$ という構造をもち、この基の次に C 原子か H 原子が結合した化合物である。ゆえに、誤っている。
- ⑦：ヘキサメチレンジアミンとの縮重合によって合成繊維になるものは、ジカルボン酸である。ゆえに、誤っている。
- ⑧：E（ギ酸）はアルデヒド基を有するカルボン酸である。ゆえに、誤っている。
- ⑨：フェノール樹脂の作製に用いるものはホルムアルデヒドである。ゆえに、誤っている。
- 以上より、②だけが正しい。ゆえに、解答は 23-②である。

4

原則 9. 有機化合物の官能基 (前述) → 4 に利用

原則 11. アミノ酸などに用いる主な検出反応 (前述) → 4 に利用

【方針】

(ア) はエステルとエーテル、(イ) はアルコールどうし、(ウ) は芳香族化合物どうしであることに気づく。この点に着目して、有機化合物に関する知識と「原則 9. 有機化合物の官能基」や「原則 11. アミノ酸などに用いる主な検出反応」の知識を利用して解く。

【解説】

(ア)

酢酸エチル ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) もジエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$) も水に不溶である。酢酸エチルはエステルであるから、 NaOH 水溶液で加水分解して、その生成物である酢酸ナトリウム (CH_3COONa) とエタノールは水に溶ける。ゆえに、解答は 24-①、25-③である。

(イ)

エタノールには $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ の構造があるので、ヨードホルム反応により黄色のヨードホルムを生じるが、メタノールではヨードホルム反応は起きない。ゆえに、解答は 26-②、27-⑥である。

(ウ)

アニリン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) はサリチ粉 ($\text{CaCl}(\text{ClO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) と反応して赤紫色を呈する。この呈色はトルエン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) では起きない。ゆえに、解答は 28-⑧、29-②である。

5

原則 9. 有機化合物の官能基 (前述) → 問 1・問 2 に利用

原則 1 1. アミノ酸などに用いる主な検出反応 (前述) → 問 1 に利用

原則 1 3. 主要なアミノ酸 → 問 1 に利用

分類	名称	略号	示性式	等電点 pH
中性 アミノ酸	グリシン	Gly	$\text{H}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	6.0
	アラニン	Ala	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	6.1
	バリン*	Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	6.0
	セリン	Ser	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5.7
	システイン	Cys	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5.1
	メチオニン*	Met	$\text{CH}_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5.7
	フェニルアラニン*	Phe	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5.5
	チロシン	Tyr	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	5.7
酸性 アミノ酸	アスパラギン酸	Asp	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	2.8
	グルタミン酸	Glu	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	3.2
塩基性 アミノ酸	リシン*	Lys	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	9.7

*: 必須アミノ酸 (ヒトの体内で合成できないアミノ酸) を示す。必須アミノ酸は、上記 4 種類とロイシン、イソロイシン、トリプトファン、トレオニン、ヒスチジンの計 9 種類がある。

問 1

【方針】

「A1 と A2 はともにビウレット反応で呈色した」という文言より、A1 と A2 がトリペプチドであることに気づく。この点を最初の手掛かりとして、「原則 1 3. 主要なアミノ酸」や「原則 1 1. アミノ酸などに用いる主な検出反応」、「原則 9. 有機化合物の官能基」の知識などを利用することにより、このペプチドのアミノ酸配列を絞り込んでゆく。

【解説】

〔実験 2〕より、芳香族アミノ酸に該当するのはフェニルアラニンであるから、フェニルアラニンのカルボキシ基側 (右側) でペプチド結合が切れて、ペプチド A1 とペプチド A2 が生じる。両ペプチドともビウレット反応を示すことから、いずれもトリペプチドであるとわかる。また、キサントプロテイン反応を示すものは、芳香族アミノ酸のフェニルアラニンである。よって、A1 はフェニルアラニンを含む。また、不斉炭素原子をもたない唯一の

アミノ酸がグリシンであるから、A2 を構成する 3 個のアミノ酸はいずれもグリシンとなる。よって、アミノ酸配列は、A2 が $\text{H}_2\text{N}-(\text{グリシン})-(\text{グリシン})-(\text{グリシン})-\text{COOH}$ で、A1 が $\text{H}_2\text{N}-()-()-(\text{フェニルアラニン})-\text{COOH}$ であるとわかる。

〔実験 3〕より、酸性アミノ酸に該当するのはグルタミン酸であるから、グルタミン酸のカルボキシ基側（右側）でペプチド結合が切れて、ペプチド B1 とペプチド B2 が生じる。B1 は複数のアミノ酸から成るがビウレット反応を示さないので、ジペプチドであるとわかる。また、B2 はキサントプロテイン反応を示すので、芳香族アミノ酸のフェニルアラニンを含む。よって、B2 のアミノ酸配列は、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{フェニルアラニン})-(\text{グリシン})-(\text{グリシン})-(\text{グリシン})-\text{COOH}$ であるとわかる。また、B1 はグルタミン酸を含んだジペプチドであるから、B1 のアミノ酸配列は、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{アラニン})-(\text{グルタミン酸})-\text{COOH}$ であるとわかる。以上より、このペプチドのアミノ酸配列は、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{アラニン})-(\text{グルタミン酸})-(\text{フェニルアラニン})-(\text{グリシン})-(\text{グリシン})-(\text{グリシン})-\text{COOH}$ と確定する。ゆえに、解答は 30-①、31-③、32-④、33-②、34-②、35-②である。

問 2

【方針】

「無水酢酸と反応させる」という文言より、アセチル化の反応であると気づく。この点を踏まえて、前問の結果と「原則 9. 有機化合物の官能基」の知識などを利用して解く。

【解説】

無水酢酸との反応はアセチル化 ($-\text{H} \rightarrow -\text{COCH}_3$) である。アセチル化では相手が $-\text{NH}_2$ または $-\text{OH}$ の官能基をもつ必要があるから、左末端（アミノ基側）にあるアミノ酸が反応する。したがって、該当するアミノ酸はアラニンである。ゆえに、解答は 36-①である。

6

原則 8. 原子量と分子量・式量 (前述) → 問 2 に利用

原則 1 4. 気体の状態方程式と各法則 → 問 1 に利用

一般に、体積 V [L]、圧力 P [Pa]、温度 T [K]、物質量 n [mol] の気体においては、次式で表される気体の状態方程式が成り立つ。

$$PV = nRT \dots\dots①$$

なお、 R は気体定数と呼ばれるもので、 $R \cong 8.31 \times 10^3$ [Pa·L/(K·mol)] である。

また、気体の状態方程式より、標準状態 (0°C、 1.01×10^5 Pa) での気体 1 mol の占める体積は、気体の種類によらず 22.4 L となる。

ところで、物質量が一定であれば、気体の状態方程式 (①式) より、次式で表されるボイル・シャルルの法則が導かれる。

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \dots\dots②$$

また、温度一定の条件下では、②式より、次式で表されるボイルの法則が導かれる。

$$P_1V_1 = P_2V_2 \dots\dots③$$

同様に、圧力一定の条件下では、②式より、次式で表されるシャルルの法則が導かれる。

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \dots\dots④$$

原則 1 5. 浸透圧について → 問 1・問 2 に利用

半透膜で中央を仕切られた U 字管の左側と右側に、溶液 (例. デンプン水溶液) と純溶媒 (例. 水) をそれぞれ入れたとき、右側から左側へ溶媒分子 (例. 水分子) が半透膜を通り抜けて移動する。この現象を浸透と言う。浸透により左側の液面は上昇し右側の液面は低下するが、この液面変動は平衡状態になるまで続く。また、平衡状態になったときの液面の高低差に相当する圧力のことを浸透圧と言う。なお、浸透圧は、溶液の濃度が高いほど、また温度が高いほど高くなる。一般に、浸透圧 π [Pa]、溶液の体積 V [L]、温度 T [K]、溶質の物質量 n [mol] の溶液においては、次式で表される浸透圧の公式が成り立つ。

$$\pi V = nRT$$

なお、 R は気体定数で、 $R \cong 8.31 \times 10^3$ [Pa·L/(K·mol)] である。

問 1

【方針】

U 字管の左側に密閉された気体には、ボイルの法則が適用できることに気づく。この点を

最初の手掛かりとして、「原則 1 4. 気体の状態方程式と各法則」や「原則 1 5. 浸透圧について」の知識を利用して解いてゆく。

【解説】

コックを閉じて水が浸透した後、気体の体積は $10.0 \times 2.00 = 20.0$ [mL] 減って 80 mL になった。

コックを閉じる前の圧力は大気圧で、コックを閉じた後の左側にある気体の圧力を P [Pa] とおくと、ボイルの法則より次式が成り立つ。

$$1.01 \times 10^5 \times 100 = P \times 80.0$$

これを解くと、 $P = \frac{5}{4} \times 1.01 \times 10^5$ [Pa] となる。

また、左側と右側の水柱の高低差は 20.0 cm である。よって、(左側の気体の圧力)+(高低差 20cm 分の水柱の圧力)=(大気圧)+(浸透圧)となる。100 cm の水柱の圧力を 1.00×10^4 Pa と近似すると、20.0 cm の水柱の圧力は $\frac{1}{5} \times 1.00 \times 10^4$ Pa となる。よって、浸透圧を π [Pa] とすると、次式が成り立つ。

$$\frac{5}{4} \times 1.01 \times 10^5 + \frac{1}{5} \times 1.00 \times 10^4 = \pi + 1.01 \times 10^5$$

これを解くと、 $\pi = 2.725 \times 10^4$ [Pa] $\cong 2.73 \times 10^4$ [Pa] となる。

タンパク質の分子量を x とおくと、浸透圧の公式より次式が成り立つ。

$$2.725 \times 10^4 = \frac{20.0}{x} \times \frac{1000}{80.0+20.0} \times 8.31 \times 10^3 \times 283$$

これを解くと、 $x = 17.26 \times 10^3 \cong 17.2 \times 10^3$ となる。

以上より、解答は 37-⑦、38-⑧である。

問 2

【方針】

図 2 から読み取れる浸透圧によりペプチドの物質量が計算できることに気づく。この点に着目して、「原則 1 5. 浸透圧について」や「原則 8. 原子量と分子量・式量」の知識を利用して解く。

【解説】

溶質にはタンパク質分解酵素(分子量 60000)も含まれるが、標的タンパク質(分子量 80000)が 16.0 g であるのに対して 0.100 g と少なく、モル濃度比でも $\frac{1}{100}$ 以下であるから無視できる。

タンパク質の加水分解が完全に行われたときの浸透圧は 400 kPa であるから、タンパク質 1 分子から x 個のペプチドが発生したとすると、次式が成り立つ。

$$400 \times 10^3 \times \frac{100}{1000} = \frac{16.0}{80000} \times x \times 8.31 \times 10^3 \times 300$$

これを解くと、 $x = \frac{400}{0.2 \times 8.31 \times 3} = 80.2 \cong 80$ 個となる。ゆえに、解答は 39-⑧である。

7

原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度 (前述) → 問3に利用

原則1.1. アミノ酸などに用いる主な検出反応 (前述) → 問1に利用

原則1.6. 主な糖類とヨウ素デンプン反応 → 問2に利用

主な糖類を下表に示す。

分類	名称	還元性	分子式	構成する単糖
単糖類	グルコース	あり	$C_6H_{12}O_6$	—
	フルクトース	あり		
	ガラクトース	あり		
二糖類	スクロース	なし	$C_{12}H_{22}O_{11}$	グルコース+フルクトース
	マルトース	あり		α -グルコース×2
	ラクトース	あり		グルコース+ガラクトース
	セロビオース	あり		β -グルコース×2
	トレハロース	なし		α -グルコース×2
多糖類	デンプン	なし	$(C_6H_{10}O_5)_n$	α -グルコース
	セルロース	なし		β -グルコース
	グリコーゲン	なし		α -グルコース

デンプンの水溶液にヨウ素溶液(ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液)を加えると、青～青紫色を呈する。これをヨウ素デンプン反応と言う。なお、デンプンを構成しているアミロース(直鎖状の構造)とアミロペクチン(枝分かれの多い構造)ではやや異なり、アミロースは濃青色、アミロペクチンは赤紫色を呈する。また、グルコース鎖を構成するグルコースの個数を減らしてゆくと、呈色は青色(45個以上)→紫色(35～45個)→赤色(20～30個)→褐色(12～15個)→無色(12個以下)と変化する。

問1

【方針】

「原則1.1. アミノ酸などに用いる主な検出反応」の知識より、(2)はビウレット反応であり、この金属塩は $CuSO_4$ であると気づく。したがって、銅の硫化物が何かを考えればよい。

【解説】

(1) 白色の $CuSO_4$ が水を含むことで青色の $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ となる。

(2) これはビウレット反応である。

(1)と(2)より、この金属塩のイオンは Cu^{2+} であるとわかる。

したがって、硫化水素(H_2S)と反応させると、 CuS の黒色沈殿が生じる。ゆえに、解答

は 40-③である。

問 2

【方針】

「この金属塩の水溶液と、酒石酸ナトリウムカリウムおよび水酸化ナトリウムを溶かした水溶液を混合」と言う文言より、これはフェーリング液であると気づく。この点を踏まえて、「原則 1 6. 主な糖類とヨウ素デンプン反応」の知識を利用して解く。

【解説】

この反応は、フェーリング液を還元する反応である。二糖類のうち、フェーリング液を還元できないものは、トレハロース（構造式：①）とスクロース（構造式：③）である。なお、構造式が②、④、⑤の二糖類は、それぞれラクトース、マルトース、セロビオースである。ゆえに、解答は 41-①あるいは③である。

問 3・問 4

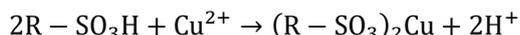
【方針】

陽イオン交換樹脂との反応で生じる H^+ の物質量は、 Cu^{2+} の物質量の 2 倍であることに気づく。この点に着目して、「原則 1. 物質量とモル質量・モル濃度」の知識などを利用して順に解いてゆく。

【解説】

(問 3)

陽イオン交換樹脂と Cu^{2+} の反応は、次式のようになる。



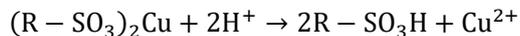
したがって、1 mol の Cu^{2+} から 2 mol の H^+ が生じる。この H^+ を中和するのに要する NaOH 水溶液の体積を V [mL] とおくと、次式が成り立つ。

$$0.100 \times \frac{5.00}{1000} \times 2 = 0.100 \times \frac{V}{1000} \times 1$$

これを解くと、 $V = 10.0$ [mL] となる。ゆえに、解答は 42-③である。

(問 4)

陽イオン交換樹脂は、多量の酸を加えれば再生できる。その反応式は、次のようになる。



ゆえに、解答は 43-②である。

問 5

【方針】

「この金属塩の水溶液」および「濃アンモニア水」と言う文言より、「銅アンモニアレーヨン」が正解かもしれないと気づく。この点を踏まえて、再生繊維や半合成繊維などの知識にもとづいて解く。

【解説】

この反応プロセスは、再生繊維の銅アンモニアレーヨン（④）を作る反応である。ゆえに、解答は 44-④である。

なお、アセテート繊維（①）とトリアセチルセルロース（⑤）は、セルロースに無水酢酸を作用することで生成する半合成繊維である。

また、ニトロセルロース（②）は、濃硝酸と濃硫酸を作用することで生成するセルロースの硝酸エステルである。

そして、ビスコースレーヨン（③）は、セルロースを NaOH 溶液により処理し、CS₂ と反応させてから、NaOH 溶液に溶かしてできるビスコース（コロイド溶液）を希硫酸中に押し出して作った再生繊維である。