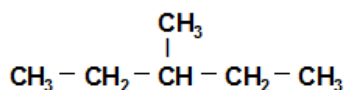
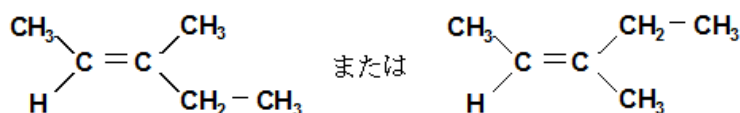


## 日医 2014 化学 略解

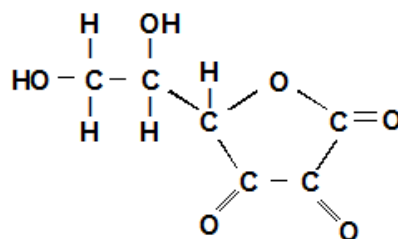
- I 問1 ア:  $\text{CO}_2$  イ:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ウ:  $\text{NaHCO}_3$  問2 あ: メスフラスコ  
 い: ホールピペット う: ビュレット 問3  $9.71 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  問4 ⑤  
 問5 10.3 mL 問6 風解 問7 9倍
- II 問1 陽極:  $\text{O}_2$  陰極:  $\text{H}_2$  問2  $9.557 \times 10^4 \text{ Pa}$  問3  $1.38 \times 10^{-2} \text{ mol}$   
 問4 a: 3 b: 8 c: 3 d: 4 e:  $\text{NO}$  問5  $1.10 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$   
 問6 陽極:  $1.19 \times 10^{-2} \text{ mol}$  陰極:  $1.87 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- III 問1 ①: a ②: c, d ③: b ④: f ⑤: e, i 問2 ①  
 問3 ②, ③ 問4 第三級アルコール 問5 2 問6 2  
 問7 (図は WEB 上で見つからなかったため自作)



問8 (図は WEB 上で見つからなかったため自作)



- IV 問1 ④, ⑤  
 問2 サリチル酸が  $\text{FeCl}_3$  により赤紫色に呈色したが、 $\text{Fe}^{3+}$  が還元され  $\text{Fe}^{2+}$  になって呈色反応を示さなくなったから。(50字)  
 問3 160 mL 問4 2個 問5 (図は WEB 上で見つからなかったため自作)



問6 炭素数の大きい疎水性の基を付加することで、水には溶けにくく油脂には溶けやすくなる効果が期待できる。(49字)

### 配点

- [I] 問1、2 各2点 問3~5 各3点 問6 2点 問7 4点 ( $2 \times 6 + 3 \times 3 + 2 + 4$ )  
 [II] 問1 各2点 問2、3 各3点 問4 各1点 問5 4点 問6 各3点  
 ( $2 \times 2 + 3 \times 2 + 1 \times 5 + 4 + 3 \times 2$ )  
 [III] 問1~6 各2点 問7、8 各4点 ( $2 \times 10 + 4 \times 2$ )  
 [IV] 問1 2点 問2 4点 問3、4 各3点 問5、6 各4点 ( $2 + 4 + 3 \times 2 + 4 \times 2$ )

## I

**原則 1. 物質量とモル質量・モル濃度** → 問 3・問 7 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、物質量と呼ぶ。物質量は、次式で表される。

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

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、CO<sub>2</sub> の分子量は 44 であるから、CO<sub>2</sub> 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量となる。

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

例えば、CO<sub>2</sub> 88 g の物質量は、CO<sub>2</sub> 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。

**原則 2. 電離定数と水素イオン指数** → 問 5 に利用

一般に、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<sup>-</sup>] および H<sup>+</sup>イ

オンのモル濃度 [H<sup>+</sup>] 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

$K_a$  を電離定数と言う。

また、水溶液の水素イオン濃度 [H<sup>+</sup>] 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、[H<sup>+</sup>] = 10<sup>-7</sup> は pH = 7、[H<sup>+</sup>] = 10<sup>0</sup> は pH = 0、[H<sup>+</sup>] = 10<sup>-14</sup> は pH = 14 となる。また、pH = 7、pH < 7、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  $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ [mol/L]}^2$  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  $[OH^-]$  から計算できる。

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

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

### 原則 3. 原子量と分子量 → 問 7 に利用

炭素原子 C の相対質量を 12 としたときの原子 1 個の相対質量のことを原子量と言う。例えば、水素 H、窒素 N、酸素 O の原子量の有効数字 2 桁の値は、それぞれ 1.0、14、16 である。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。例えば、マレイン酸  $C_4H_4O_4$  の分子量は、 $12 \times 4 + 1.0 \times 4 + 16 \times 4 = 116$  となる。

## 問 1

### 【方針】

問題文 A は炭酸ナトリウムを製造する方法についての記述であるから、炭酸ナトリウムの製法に関する知識があれば解けることに気づく。

### 【解説】

炭酸ナトリウムの工業的製法であるソルベー法（アンモニアソーダ法）では、まず、 $NaCl$  の飽和水溶液に  $NH_3$  を十分吸収させてから、 $CO_2$  を吹き込む。ゆえに、空欄アには  $CO_2$  が入る。なお、この反応式は  $NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow NH_4Cl + NaHCO_3 \downarrow$  となり、溶解度の低い  $NaHCO_3$ （炭酸水素ナトリウム）は沈殿する。したがって、空欄イには  $NH_4Cl$ 、空欄ウには  $NaHCO_3$  がそれぞれ入る。つぎに、沈殿した  $NaHCO_3$  を分離して加熱すると、式： $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$  で表される反応が進み、 $Na_2CO_3$ （炭酸ナトリウム）が得られる。

## 問 2

### 【方針】

「ガラス器具の名称」という文言があるので、空欄の前後の問題文を注意深く読んで、「空欄あ」～「空欄う」に入るべき語句を考える。例えば、「空欄あ」の後に「一定体積に希釈して」という文言があることから、「空欄あ」が液体の体積を測定できる器具であることに気づく。

### 【解説】

「空欄あ」には、一定量の液体の体積が測定できるメスフラスコが入る。「空欄い」には、一定量の液体が正確を量り取れるホールピペットが入る。「空欄う」には、コックの開閉により所望の量の液体を滴下できるビュレットが入る。

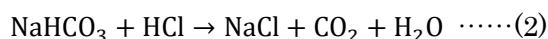
### 問3

#### 【方針】

「 $5.00 \times 10^{-2}$  mol/L の標準溶液」と「標準溶液の 20.0 mL」という文言から、HCl と反応した  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の物質量が計算できることに気づく。この点を踏まえて、「原則1. 物質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) を塩酸 (HCl) で滴定した場合、次式で示した 2 段階の反応が起こる。



溶液は、(1) の終了時点で塩基性、(2) の終了時点で酸性となる。メチルオレンジは酸性になったときに変色するから、メチルオレンジを用いた本問の滴定は (2) が終了する時点まで続けられたことがわかる。(1) と (2) の反応式は、



という式にまとめられるので、HCl の物質量は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の物質量の 2 倍になる。すなわち、HCl のモル濃度を  $x$  [mol/L] とおくと、 $5.00 \times 10^{-2} \times \frac{20.0}{1000} \times 2 = x \times \frac{20.6}{1000} \times 1$  となる。この式を解くと、 $x = 9.708 \times 10^{-2} \approx 9.71 \times 10^{-2}$  [mol/L] と求まる。

### 問4

#### 【方針】

反応が問3の解説の (1)式・(2)式の 2 段階で起こることを踏まえて、問題文にある滴定曲線の図を注意深く見ると、溶液が変色したのが滴定曲線のどの位置かに気づく。

#### 【解説】

反応 (1) の終了時点は滴定曲線の②の位置、反応(2)の終了時点は滴定曲線の⑤の位置に対応する。したがって、答えは⑤である。

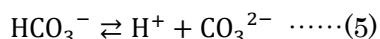
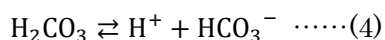
### 問5

#### 【方針】

「炭酸の電離定数を、 $K_1 = 1.00 \times 10^{-6}$  mol/L および  $K_2 = 1.00 \times 10^{-10}$  mol/L とする」という文言から、炭酸が 2 段階で電離していることに気づく。この点を踏まえて、「原則2. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

まず、炭酸は、以下のように 2 段階で電離する。



したがって、(4)より、 $K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ [mol/L]}$  が導かれ、(5)より、

$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 1.00 \times 10^{-10} \text{ [mol/L]}$  が導かれることがわかる。つぎに、(4)と(5)をま

とめると、 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$  となるから、この反応の電離定数を  $K_3$  とおくと、

$$K_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1 \times K_2 = 1.00 \times 10^{-16} \text{ [mol/L]}^2 \dots\dots(6)$$

となる。pH=8 より  $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-8} \text{ [mol/L]}$  であるから、これを(6)に代入すると、

$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 1$  となる。すなわち、 $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$  となるので、pH=8 では炭酸の半分が電

離していると考えられる。ところで、炭酸の半分が電離している状態は、問5の解説中の反応(3)が半分だけ進行した状態であり、言い換えると問5の解説中の反応(1)が終了した時点の状態である。すなわち、HClを20.6 mLの半分だけ滴下したときの状態に相当する。したがって、答えは  $20.6 \times \frac{1}{2} = 10.3 \text{ [mL]}$  である。

## 問6

### 【方針】

「水和物 a の結晶を室温で空气中に放置」および「水和物 b の白色粉末にすべて変化」と言う文言から、結晶構造が崩れる現象を表す専門用語であることに気づく。

### 【解説】

水和物をもつ結晶を空气中に放置すると、水分子が蒸発するため結晶が崩れて粉末状になることがある。この現象を風解と言う。したがって、答えは「風解」である。

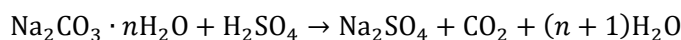
## 問7

### 【方針】

「ソーダ石灰管の質量が 1.32 g 増加」と言う文言より、この 1.32 g が水和物 a と同じ物質量の  $\text{CO}_2$  の質量であることに気づく。また、「塩化カルシウム管の質量が 0.45 g 増加」と言う文言より、この 0.45 g が水和物 b から失われた  $\text{H}_2\text{O}$  の質量であることに気づく。これらのことを踏まえて、「原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度」と「原則3. 原子量と分子量」の知識を利用して解く。

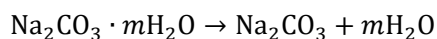
### 【解説】

まず、炭酸ナトリウム水和物 a の組成式を  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  とする。この水和物 a と希硫酸の反応式は、次のようになる。

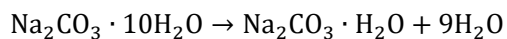


この式より、1 mol の水和物 a から 1 mol の  $\text{CO}_2$  が発生することがわかる。この  $\text{CO}_2$  は全てソーダ石灰管に吸収されるので、ソーダ石灰管の質量増加分 1.32 g は水和物 a からの

CO<sub>2</sub> であることがわかる。したがって、水和物 **a** と CO<sub>2</sub> の分子量がそれぞれ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O = 106.0 + 18.0n、CO<sub>2</sub> = 44.0 であることを使って、 $\frac{8.58}{106.0+18.0n} = \frac{1.32}{44.0}$  という式が得られる。この式を解くと n = 10 となるから、水和物 **a** の組成式は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O と決まる。つぎに、炭酸ナトリウム水和物 **b** の組成式を Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · mH<sub>2</sub>O とすると、300°C の加熱により、水和物 **b** は次式のように変化する。



この式より、1 mol の水和物 **b** から m mol の H<sub>2</sub>O が発生することがわかる。この H<sub>2</sub>O は全て塩化カルシウム管に吸収されるので、塩化カルシウム管の質量増加分 0.45 g は水和物 **b** からの H<sub>2</sub>O であることがわかる。したがって、水和物 **b** と H<sub>2</sub>O の分子量がそれぞれ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · mH<sub>2</sub>O = 106.0 + 18.0m、H<sub>2</sub>O = 18.0 であることを使って、 $\frac{3.10}{106.0+18.0m} \times m = \frac{0.45}{18.0}$  という式が得られる。この式を解くと m = 1 となるから、水和物 **b** の組成式は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O と決まる。以上の結果より、**C** の下線部の反応式は、



となることがわかる。この式の右端の 9H<sub>2</sub>O が、水和物 **a** から失われた水和水に相当するから、失われた水和水の物質量は水和物 **b** に含まれる水和水の物質量の 9 倍になる。

## II

原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度 (前述) → 問 5・問 6 に利用

原則 4. 気体の状態方程式 → 問 3 に利用

一般に、体積  $V$  [L]、圧力  $P$  [Pa]、温度  $T$  [K]、物質質量  $n$  [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。

$$PV = nRT$$

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、 $1.01 \times 10^5$  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。

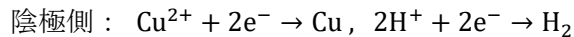
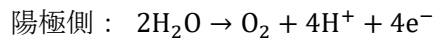
### 問 1

#### 【方針】

「硫酸銅水溶液を入れ・・・電解を行った」という文言があるので、硫酸銅水溶液を電気分解したときの反応式にもとづいて、発生する気体を考える。

#### 【解説】

硫酸銅水溶液を電気分解したときの反応式は、



となる。したがって、陽極で発生する気体は  $\text{O}_2$ 、陰極で発生する気体は  $\text{H}_2$  である。

### 問 2

#### 【方針】

「シリンダー内にある気体は、水蒸気と 2 種類の捕集気体である」という文言があるので、シリンダー内に水蒸気が含まれていることがわかる。また図 2 より、シリンダーの水面は 9.3 cm 高い位置にあることに気づく。これらの点に留意して、シリンダー内の捕集気体の分圧の和を計算する。

#### 【解説】

シリンダー内の混合気体が水蒸気を含み、水面が 9.3 cm 上昇していることから、2 種類の捕集気体の分圧の和は、

$$1.0000 \times 10^5 - 9.3 \times 10 \times 10 - 350 \times 10 = 9.5570 \times 10^4 \cong 9.557 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

となる。

### 問 3

**【方針】**

体積・圧力・温度がわかっている気体の物質量を求めればよいので、「原則4. 気体の状態方程式」の知識を利用して解く。

**【解説】**

捕集した混合気体の物質量を  $n$  [mol] とおくと、気体の状態方程式は、

$$9.557 \times 10^4 \times \frac{17.4 \times (30.0 - 9.3)}{10^3} = n \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 27.0)$$

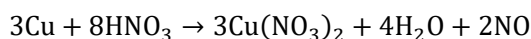
となる。これを解くと、 $n = 0.01380 \approx 1.38 \times 10^{-2}$  [mol] と求まる。

**問4****【方針】**

銅と希硝酸が反応すると NO が発生することに留意して、反応式を考える。

**【解説】**

銅と希硝酸が反応すると  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の他に NO が発生するから、その反応式は、



となる。したがって、空欄 a : 3、空欄 b : 8、空欄 c : 3、空欄 d : 4、空欄 e : NO が答えである。参考までに、銅と濃硝酸の反応式は、 $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$  となり、 $\text{NO}_2$  が発生する。

**問5****【方針】**

問題文より、Cu が析出した陰極電極を希硝酸に浸して発生した気体 (NO) の物質量が 0.01467 mol であることに気づく。また、問4で求めた反応式から、Cu と NO の物質量の比率がわかる。これらの点を踏まえて、「原則1. 物質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して解く。

**【解説】**

問4で求めた反応式より、Cu 3 mol から NO 2 mol が発生する。また、実際に発生した NO の物質量は 0.01467 mol であり、硫酸銅水溶液の体積は 200 mL であり、硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4$ ) のモル濃度は電解を行う前の  $\text{Cu}^{2+}$  のモル濃度に等しい。以上から、硫酸銅のモル濃度は、 $(0.01467 \times \frac{3}{2}) \times \frac{1000}{200} = 0.1100 \approx 1.10 \times 10^{-1}$  [mol/L] となる。

**問6****【方針】**

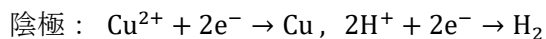
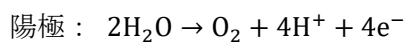
問1および問3の結果より、電気分解で発生した気体は陽極が  $\text{O}_2$ 、陰極が  $\text{H}_2$  で、発生した  $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  の合計の物質量は  $1.38 \times 10^{-2}$  mol であるので、 $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  のうち一方の物質量



がわかれば他方の物質質量がわかる、ということに気づく。この点に着目して、気体「原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して解く。

**【解説】**

問1の解説に示したように、電気分解の反応式は、



となるから、析出したCuと発生したH<sub>2</sub>の物質質量の和の半分が発生したO<sub>2</sub>の物質質量になることがわかる。析出したCuは、問5で求めたように  $0.01467 \times \frac{3}{2} \text{ mol}$  であるから、発生したH<sub>2</sub>の物質質量を  $x \text{ [mol]}$  とおくと、問3で求めた捕集気体の物質質量  $1.380 \times 10^{-2} \text{ mol}$  を用いて、次式が得られる。

$$\left(0.01467 \times \frac{3}{2} + x\right) \times \frac{1}{2} + x = 1.380 \times 10^{-2}$$

これを解くと、 $x = 0.001865 \cong 1.87 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$  となる。したがって、O<sub>2</sub>の物質質量は、 $0.01380 - 0.00187 = 0.01193 \cong 1.19 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$  となる。以上から、陽極に発生する気体(O<sub>2</sub>)の物質質量は  $1.19 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 、陰極に発生する気体(H<sub>2</sub>)の物質質量は  $1.87 \times 10^{-3} \text{ mol}$  となる。

### III

原則 5. 炭化水素の不飽和度 → 問 1～問 3 に利用

分子式  $C_mH_n$  で表される炭化水素の不飽和度は、次式で定義される。

$$(\text{不飽和度}) = \frac{(\text{H 原子の最大数}) - (\text{実際の H 原子数})}{2} = \frac{(2m+2) - n}{2}$$

不飽和度を調べることで、その炭化水素の構造をある程度知ることができる。いくつかの例を、以下に示す。

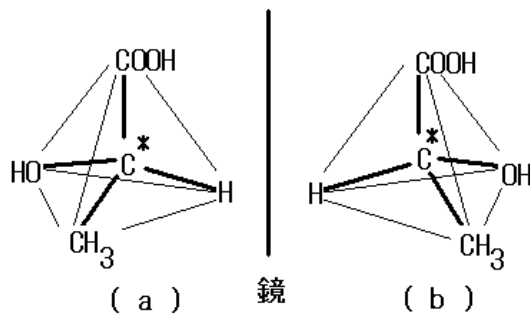
- 不飽和度 : 0 → ・すべて単結合で環のない炭化水素 (鎖式飽和炭化水素)
- 不飽和度 : 1 → ・二重結合が 1 つで環のない炭化水素 (鎖式不飽和炭化水素)  
・すべて単結合で環が 1 つある炭化水素 (脂環式飽和炭化水素)
- 不飽和度 : 2 → ・二重結合が 2 つで環のない炭化水素 (鎖式不飽和炭化水素)  
・二重結合と環が 1 つずつある炭化水素 (脂環式不飽和炭化水素)  
他
- 不飽和度 : 3 → ・二重結合が 3 つで環のない炭化水素 (鎖式不飽和炭化水素)  
・三重結合と環が 1 つずつある炭化水素 (脂環式不飽和炭化水素)  
他
- 不飽和度 : 4 → ・ベンゼン環が 1 つあり他は単結合だけの炭化水素 (芳香族炭化水素)  
他

原則 6. 第一級～第三級アルコール → 問 4 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。

原則 7. 不斉炭素原子 → 問 5・問 6 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](http://www.geocities.jp/don_guri131/image8/kougakuseitai.gif) より引用)

### 問 1

#### 【方針】

化合物 a~i には炭化水素以外の化合物も含まれている点に注意して、①~⑤の分類と「原則 5. 炭化水素の不飽和度」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

鎖式飽和炭化水素 (①) はヘキサン (a)、鎖式不飽和炭化水素 (②) はアセチレン (c) とエチレン (d)、脂環式飽和炭化水素 (③) はシクロヘキサン (b)、脂環式不飽和炭化水素 (④) はシクロヘキセン (f)、芳香族炭化水素 (⑤) はナフタレン (e) とトルエン (i) である。

### 問 2

#### 【方針】

$C_5H_{12}$  という分子式と「原則 5. 炭化水素の不飽和度」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

分子式  $C_5H_{12}$  で表される化合物は、不飽和度が 0 (鎖状で単結合だけの炭化水素) であるから、鎖式飽和炭化水素 (①) に属する。

### 問 3

#### 【方針】

$C_5H_{10}$  という分子式と「原則 5. 炭化水素の不飽和度」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

分子式  $C_5H_{10}$  で表される化合物は、不飽和数が 1 であるので、二重結合が 1 つで環のない炭化水素か、単結合だけで環構造を 1 つもつ炭化水素のいずれかである。したがって、答えは、鎖式不飽和炭化水素 (②) と脂環式飽和炭化水素 (③) である。

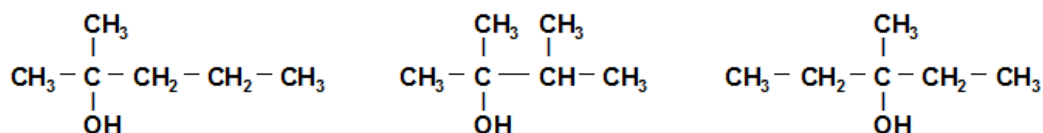
### 問 4 ・ 問 5 ・ 問 8

### 【方針】

「化合物 **A** は  $C_6H_{12}$  の分子式で表され、②に分類される」という文言があるので、化合物 **A** は鎖式不飽和炭化水素であると気づく。このことと「第何級アルコール」や「不斉炭素原子」という文言に着目して、「原則 6. 第一級～第三級アルコール」と「原則 7. 不斉炭素原子」の知識を利用して解く。

### 【解説】

まず、化合物 **A** ( $C_6H_{12}$ ) は鎖式不飽和炭化水素であるから、C 原子の二重結合を 1 つ含むことがわかる。また、化合物 **A** ( $C_6H_{12}$ ) と水 ( $H_2O$ ) が反応してできた化合物 **B** は、分子式  $C_6H_{13}OH$  で表されるアルコールであるが、酸化剤と反応しないので第三級アルコールである（問 4 の答え）。また化合物 **B** は、不斉炭素原子をもたないので、以下の 3 通りの構造式が考えられる。



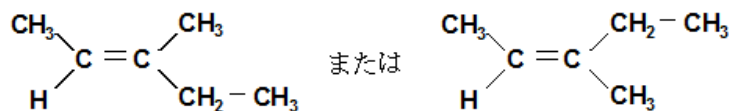
(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

ところで、化合物 **C** は、ヨードホルム反応を示すことから  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) -$  の構造をもつ。その点を考慮すると、化合物 **B** の構造式は上図の右でなければならない。化合物 **B** の構造がわかったので、化合物 **A** と **C** の構造も決定できる。したがって、化合物 **A**、**B**、**C** の構造式は、まとめると以下ようになる。

化合物 <b>A</b>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$
化合物 <b>B</b>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
化合物 <b>C</b>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C}^* \text{H} - \text{C}^* \text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{OH} \qquad \qquad \qquad (\text{C}^* \text{ は不斉炭素原子}) \end{array}$

(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

したがって、化合物 **C** の不斉炭素原子の数は 2 個である（問 5 の答え）。なお、化合物 **A** の構造式をより詳しく描くと、下図のようになる（問 8 の答え）。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

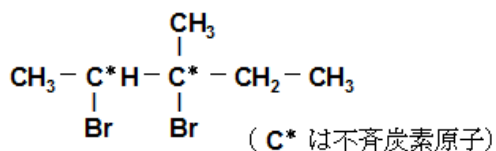
## 問 6

### 【方針】

臭素 (Br) の付加により炭素原子の二重結合が単結合になるので、この点を踏まえて構造式を考え、「原則 7. 不斉炭素原子」の知識を利用して解く。

### 【解説】

臭素 (Br) を化合物 **A** に付加すると、二重結合のある C 原子が単結合になって Br 原子がそこに結合する。したがって、化合物 **D** の構造式は、次のようになる。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

この構造式より、不斉炭素原子の数は 2 個である。

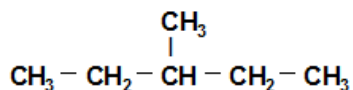
## 問 7

### 【方針】

水素 (H) の付加により炭素原子の二重結合が単結合になるので、この点を踏まえて構造式を考える。

### 【解説】

化合物 **A** に水素 (H) を付加した化合物 **E** の構造式は、次のようになる。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

## IV

原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度 (前述) → 問 3・問 4 に利用

原則 3. 原子量と分子量 (前述) → 問 3・問 4 に利用

原則 7. 不斉炭素原子 (前述) → 問 1 に利用

### 問 1

#### 【方針】

どれが不斉炭素原子かを問うているので、「原則 7. 不斉炭素原子」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

炭素原子①～⑥のうち、4 種の異なる原子または原子団と結合しているものは、④と⑤だけである。したがって、④と⑤が不斉炭素原子である。

### 問 2

#### 【方針】

「強い還元力をもつ」という文言があるので、 $\text{Fe}^{3+}$  はアスコルビン酸により  $\text{Fe}^{2+}$  に還元されることに気づく。この点に着目して、解答を作成する。

#### 【解説】

$\text{FeCl}_3$  とサリチル酸を含んだ水溶液は、サリチル酸が有するフェノール性ヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ ) と  $\text{Fe}^{3+}$  によって赤紫色に呈色する。しかし、アスコルビン酸を加えた場合、 $\text{Fe}^{3+}$  は  $\text{Fe}^{2+}$  に還元されるため呈色しなくなる。以上の内容を 50 字以内でまとめる。文例を略解に示す。

### 問 3・問 4

#### 【方針】

アスコルビン酸の分子量は問題文中の構造式から計算できるので、アスコルビン酸標準溶液のモル濃度も計算できることに気づく。この点を踏まえて、「原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度」と「原則 3. 原子量と分子量」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

アスコルビン酸の分子量が  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 176.0$  で、 $3.52 \text{ g}$  を水に溶かし  $500 \text{ mL}$  にしたので、アスコルビン酸溶液のモル濃度は、 $\frac{3.52}{176.0} \times \frac{1000}{500} = 0.0400 \text{ [mol/L]}$  となる。アスコルビン酸 1 分子が放出する電子の数を  $x$  個とおくと、【実験 1】では  $0.0400 \text{ mol/L}$  のアスコルビン酸  $12.5 \text{ mL}$  と  $0.0100 \text{ mol/L}$  の  $\text{FeCl}_3$  水溶液が反応したので、次式が成り立つ。

$$0.0400 \times \frac{12.5}{1000} \times x = 0.0100 \times \frac{100}{1000} \times 1$$

この式を解くと、 $x = 2$  となる。したがって、アスコルビン酸 1 分子が放出する電子の数は

2個である（問4の答え）。

また、酸化剤のヨウ素は1分子につき電子2個を受け取るので、ヨウ素溶液の滴下量を  $y$  [mL] とおくと、【実験2】の結果より次式が成り立つ。

$$0.0400 \times \frac{100}{1000} \times 2 = 0.0250 \times \frac{y}{1000} \times 2$$

この式を解くと、 $y = 160$  [mL] となる（問3の答え）。

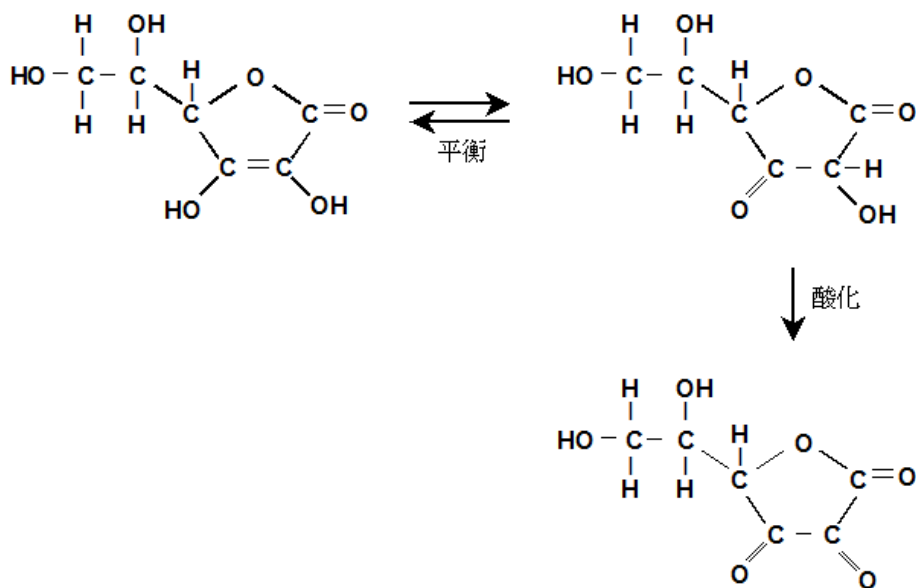
### 問5

#### 【方針】

アスコルビン酸がもつエノール型の構造 ( $-\text{COH}=\text{C}-$ ) の不安定性に着目して、この部分がカルボニル型の構造 ( $-\text{CO}-$ ) に変わると推定する。

#### 【解説】

アスコルビン酸はエノール型の構造をもつ（下図の左上）が、平衡混合物としてカルボニル型も存在する（下図の右上）。このカルボニル型の異性体にあるヒドロキシ基は、酸化されるとカルボニル基になると推定できる（下図の右下）。



（図はWEB上で見つからなかったため自作）

### 問6

#### 【方針】

アスコルビン酸誘導体2の構造式より、炭素数の大きな基 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-$ ) が付加されていることに気づく。この点に着目して、解答を作成する。

#### 【解説】

炭素数の大きい疎水性の基 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-$ ) を付加したアスコルビン酸誘導体2は、水には溶けにくいですが油脂には溶けやすくなる、という効果が期待できる。この内容を50字以内

でまとめる。文例を略解に示す。