

## 日医 2015 化学

### 略解

I 問1 A群:(う)、(か) B群:(あ)、(お) 問2 A:水素酸(二元酸) B:オキソ酸

問3 a:HI b:S c:H<sub>2</sub> d:SO<sub>2</sub> e:C

問4 196 kJ 問5 (い)、(お) 問6 3.0

II 問1 ヘンリーの法則 問2  $n_A = nx_A$  問3 0.090 問4 0.42

問5 0.030 問6 19 mL 問7 6.9 L

III 問1 ア:(く) イ:(か) ウ:(う) エ:(お) オ:(え)

問2 888 問3 1個 問4 C<sub>n-2</sub>H<sub>2n-5</sub>COOCH<sub>3</sub> 問5 19 問6 3

IV 問1 ア:アルミニウム イ:炭素 ウ:不動態 問2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3CO → 2Fe + 3CO<sub>2</sub>

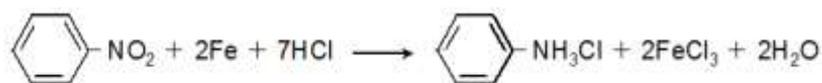
問3 6.9 g/cm<sup>3</sup> 問4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Al → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Fe

問5 鉄が露出しても、イオン化傾向が鉄より大きい亜鉛が先に酸化されるため。

問6 8.2 × 10<sup>2</sup> kJ/mol 問7 化合物A:クロロベンゼン 化合物C:フェノール

反応条件B:高温・高压条件下で水酸化ナトリウム水溶液を加える。

問8 (図はWEB上で見つからなかったため自作)

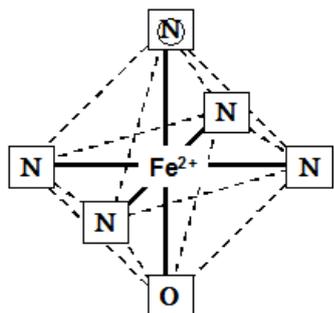


問9  $K_{\text{SP}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2.5 \times 10^{-39} \text{ [mol/L]}^4$  により、pH 7 の水溶液中に存在で

きる Fe<sup>3+</sup> 濃度は  $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{SP}}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{2.5 \times 10^{-39}}{(1 \times 10^{-7})^3} = 2.5 \times 10^{-18} \text{ [mol/L]}$  が最大とな

るが、この濃度では沈殿が生じてしまうため。

問10 4 問11 (下図)



(図はWEB上で見つからなかったため自作)

### 配点

[I] 問1、2 各2点 問3 総称:2点 働き:4点 問4 各2点 (2×6+2+4+2×2)

[II] 問1~4 各2点 問5 記号:4点 理由:4点 問6 各2点 問7(i)X~Z 各2点  
血しょうに存在:4点 (ii)~(iv)各2点 (2×8+4×2+2×3+2×3+4+2×8)

[III] 問1 結論、根拠:各2点 問2 各2点 問3 分子、結論:各2点

問4 B,E 2点 理由 4点 (2×4+2×2+2×2+2+4)

## I

### 原則 1. 電気陰性度とオキソ酸 → 問 1・問 2 に利用

まず、電気陰性度とは、原子の共有電子対を引きつける強さを表すものである。また、オキソ酸とは、ある中心原子にヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ ) とオキソ基 ( $=\text{O}$ ) が結合していて、そのヒドロキシ基が  $\text{H}^+$  イオンを与える化合物のことを言う。非金属元素の酸性酸化物と水が反応して生じる酸は、オキソ酸である。オキソ酸の例としては、無機化合物では硫酸、硝酸、リン酸、炭酸など、有機化合物ではカルボン酸などが挙げられる。オキソ酸は、その中心原子の電気陰性度 (電子を引っ張る力) が強いほど、その酸性が強くなる。また、中心原子が同じであるが  $\text{O}$  原子数が異なるオキソ酸の場合、 $\text{O}$  原子数が多いオキソ酸ほど、その酸性は強くなる。

### 原則 2. 熱化学方程式 → 問 4・問 5 に利用

化学反応式 ( $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ ) に反応熱 ( $Q$ ) を書き加え、両辺を等号で結んだもの ( $\text{X} = \text{Y} + Q$ ) を熱化学反応式と言う。化学反応式とは異なり、熱化学方程式にはエネルギーについての等式と言う役割がある。なお、熱化学反応式  $\text{X} = \text{Y} + Q$  において、 $Q$  が正の場合は発熱反応、 $Q$  が負の場合は吸熱反応になる。また、反応熱  $Q$  は着目した物質の  $1 \text{ mol}$  あたりの値を表すことになっているので、熱化学方程式においては着目した物質の化学式の係数を 1 にしておく必要がある。

### 原則 3. 酸化数 → 問 3 に利用

化合物中のある着目した原子の酸化の程度を表した数値のことを、酸化数と言う。通常、電氣的に中性な化合物であれば、化合物全体の酸化数を 0 とし、化合物中の水素原子、酸素原子の酸化数をそれぞれ  $+1$ 、 $-2$  として、他の原子の酸化数を計算すればよい。例えば、 $\text{HNO}_3$  (硝酸) 中の  $\text{N}$  (窒素原子) の酸化数は、 $0 - \{(+1) \times 1 + (-2) \times 3\} = +5$  となる。なお、酸化数を物質の名称に用いる場合、酸化鉄 (III) のようにローマ数字を用いなければならない。例えば、塩化鉄 (III) は、酸化数が  $+3$  の  $\text{Fe}$  原子による塩化鉄を表しており、その分子式は  $\text{FeCl}_3$  となる。

### 原則 4. 原子量と分子量 → 問 6 に利用

炭素原子  $\text{C}$  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  $\text{H}$ 、窒素  $\text{N}$ 、酸素  $\text{O}$  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  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  の分子量は、 $12 \times 4 + 1.0 \times 4 + 16 \times 4 = 116$  となる。

### 原則 5. 物質質量とモル質量・モル濃度 → 問 6 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。

## 問 1

### 【方針】

選択肢の多くは、電気陰性度やオキシ酸などに関係のある文章である。このことを踏まえて、表 1 および「原則 1. 電気陰性度とオキシ酸」の知識を利用して、各選択肢の正誤を考える。

### 【解説】

・ A 群

(あ)：問題文に記載の大小関係は分子量の大小関係と一致している。分子量が大きくなると、ファンデルワールス力が大きくなるため沸点が高くなる。ゆえに、正しい。

(い)：基本的には、(あ)と同様に沸点は分子量の順になる。ただし、HF だけは水素結合を形成するので、沸点は他の水素化合物よりも高くなる。沸点の順は HF > HI > HBr > HCl となる。ゆえに、正しい。

(う)：SiH<sub>4</sub> は無極性分子で PH<sub>3</sub> は極性分子であるので、沸点は PH<sub>3</sub> > SiH<sub>4</sub> となる。ゆえに、誤りである。

(え) : 分子量は  $\text{SiH}_4 > \text{CH}_4$  であるので、分子間力も  $\text{SiH}_4 > \text{CH}_4$  となる。ゆえに、正しい。

(お) : 分子量は  $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$  である。しかし、 $\text{NH}_3$  は水素結合を形成するので、分子間力は  $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$  となる。ゆえに、正しい。

(か) : 分子量が大きくなるほど分子間力は大きくなるので、分子間力の順は  $\text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$  となる。ゆえに、誤りである。

以上より、(う)と(か)が誤りである。

#### ・ B 群

(あ) : 酸性の強さの順は  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$  である。ゆえに、誤りである。

(い) :  $\text{H}_2\text{S}$  は弱酸性、 $\text{H}_2\text{O}$  は中性の物質である。ゆえに、正しい。

(う) : オキソ酸は、その中心非金属の電気陰性度の値が大きいほど、酸性が強い。電気陰性度の順は表 1 より  $\text{C}(2.6) > \text{B}(2.0)$  であるので、酸性の強さの順も  $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_3\text{BO}_3$  となる。ゆえに、正しい。

(え) : オキソ酸は、中心非金属が同一の元素である場合、**O** の数が多いオキソ酸の方が酸性は強い。よって、酸性の順は  $\text{HBrO}_3 > \text{HBrO}$  となる。ゆえに、正しい。

(お) : (う)と同様に、電気陰性度の順は表 1 より  $\text{Br}(3.0) > \text{Se}(2.6) > \text{As}(2.2)$  であるので、酸性の強さの順は  $\text{HBrO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_3\text{AsO}_3$  となる。ゆえに、誤りである。

(か) : (え)と同様に、酸性の強さの順は  $\text{H}_2\text{SeO}_4 > \text{H}_2\text{SeO}_3$  となる。ゆえに、正しい。

以上より、(あ)と(お)が誤りである。

## 問 2

### 【方針】

酸には、塩酸 ( $\text{HCl}$ ) 等の水素と非金属元素の 2 種から構成される酸と、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 等の非金属元素を中心に構成され酸素を含む酸の 2 つがある。「原則 1. 電気陰性度とオキソ酸」の知識を参考にして、これらの酸の名称を回答する。

### 【解説】

まず、2 種の元素から構成される化合物を二元化合物と言うが、水素の二元化合物のうちで酸としてはたらくものは、水素酸 (二元酸) と呼ばれている。したがって、空欄 A には水素酸 (二元酸) が入る。また、非金属元素の酸性酸化物と水が反応して生じる酸 (酸素を含む酸) をオキソ酸と言う。したがって、空欄 B にはオキソ酸が入る。

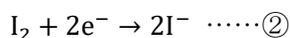
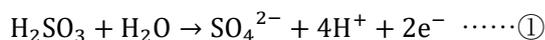
## 問 3

### 【方針】

問題文に書かれた内容を化学反応式に焼き直し、空欄に入るべき化学式が何かを考える。なお、「原則 3. 酸化数」の知識にもとづいて、塩化鉄 (II) や塩化鉄 (III) などの化学式を正確に書き表せるようにする。

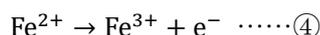
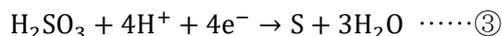
**【解説】**

a：亜硫酸とヨウ素の反応式は、



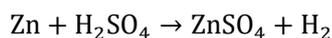
となるので、①+② より  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$  となる。ゆえに、答えは HI である。

b：過剰の塩酸との共存下での亜硫酸と塩化鉄（Ⅱ）の反応式は、



となるので、③+④×4 より  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{Fe}^{3+}$  となる。この両辺に  $12\text{Cl}^-$  を足すと、 $\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{HCl} + 4\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{FeCl}_3$  となる。ゆえに、答えは S である。

c：亜鉛を希硫酸に加えると、亜鉛は溶解して水素が発生する。この反応式は、



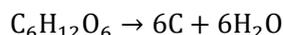
であるから、答えは  $\text{H}_2$  である。

d：銅は熱濃硫酸に溶解して、二酸化硫黄が発生する。この反応式は、



であるから、答えは  $\text{SO}_2$  である。

e：濃硫酸にグルコースを加えると、濃硫酸の脱水作用によってグルコースは炭素になる。この反応式は、



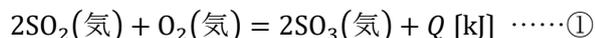
であるから、答えは C である。

**問 4****【方針】**

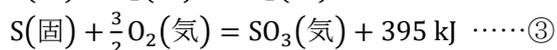
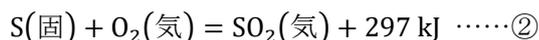
反応式 (2) の反応熱を問うているので、「原則 2. 熱化学方程式」の知識を利用して解く。

**【解説】**

反応式 (2) における反応熱を  $Q$  [kJ] とおくと、



と表せる。また、表 2 より次の各式が得られる。



以上より、①=③×2-②×2 であるから、 $Q = 395 \times 2 - 297 \times 2 = 196$  [kJ] となる。

**問 5****【方針】**

反応式 (2) の左辺と右辺の物質はいずれも気体である点に着目し、「原則 2. 熱化学方程式」の知識を参考にして、各選択肢の正誤を考える。

**【解説】**

(あ) : 問 4 の結果より、反応式 (2) は発熱反応であるから、圧力一定で温度を上げた場合、(2) の反応は左に平衡が移動する。その結果、 $\text{SO}_3$  は減少する。ゆえに、正しい。

(い) : (あ)と同様に、(2) の反応は温度を上げると左に平衡が移動して、 $\text{SO}_3$  は減少する。ゆえに、誤りである。

(う) : 圧力を上げた場合、圧力が小さくなる方向、すなわち分子数が減少する方向に平衡が移動する。(2) の反応では、左辺が計 3 分子で右辺が計 2 分子であるから、平衡は右へ移動して、 $\text{SO}_3$  は増加する。ゆえに、正しい。

(え) : 温度を上げると左に平衡は移動し、圧力を上げると右に平衡は移動するので、 $\text{SO}_3$  の増減についてはわからない。ゆえに、正しい。

(お) : 温度一定・圧力一定の下で不活性ガスを加えた場合、反応気体の分圧が小さくなるので、圧力が大きくなる方向、すなわち左の方向に平衡が移動する。したがって、 $\text{SO}_3$  の割合 (モル比) は減少する。ゆえに、誤りである。

(か) : 温度一定・体積一定の下で不活性ガスを加えた場合、反応気体の分圧は変わらないので、平衡の移動は起こらない。ゆえに、正しい。

以上より、(い)と(お)が誤りである。

**問 6**

**【方針】**

「硫酸のモル濃度は  $18 \text{ mol/L}$  である」という文言から、「原則 4. 原子量と分子量」と「原則 5. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用すれば解けることに気が付く。

**【解説】**

$\text{H}_2\text{SO}_4$  の分子量は、 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$  であるので、濃硫酸の質量パーセント濃度を  $x [\%]$  とおくと、次式が成り立つ。

$$1.8 \times 1000 \times \frac{x}{100} \times \frac{1}{98} = 18 [\text{mol/L}]$$

これを解くと、 $x = 98 [\%]$  となる。したがって、濃硫酸  $0.050 \text{ g}$  を水に溶かして  $1 \text{ L}$  の溶

液をつくったとき、そのモル濃度は  $0.050 \times \frac{98}{100} \times \frac{1}{98} = 5.0 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$  となる。よって、

$\text{H}^+$  イオンのモル濃度  $[\text{H}^+]$  は、 $[\text{H}^+] = 5.0 \times 10^{-4} \times 2 = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$  となる。したがって、 $\text{pH} = 3.0$  となる。

## II

原則 4. 原子量と分子量 (前述) → 問 6 に利用

原則 5. 物質質量とモル質量・モル濃度 (前述) → 問 2・問 5・問 6 に利用

原則 6. ヘンリーの法則 → 問 1・問 4 に利用

一定温度で、一定量の溶媒に溶ける気体の物質質量・質量は、その気体の圧力 (分圧) に比例する。これをヘンリーの法則と言う。ヘンリーの法則は、溶解度が小さい気体でよく成立する。例えば、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  のように溶解度が小さく、水と反応しない気体で、ヘンリーの法則はよく成立する。

原則 7. 気体の状態方程式 → 問 7 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 ( $0^\circ\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5$  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】

気体の質量が圧力に比例する、と言う法則であることに気付く。「原則 6. ヘンリーの法則」の知識にもとづいて回答する。

#### 【解説】

一定量の溶媒に溶ける気体の質量がその気体の圧力に比例する、と言う法則の名称なので、ヘンリーの法則である。

### 問 2

#### 【方針】

溶液中のエタノールの物質質量を問うているので、「原則 5. 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】

溶液全体の物質質量は  $n$  [mol]、溶液中にあるメタノールのモル分率は  $x_A$  であるので、溶液中にあるメタノールの物質質量  $n_A$  [mol] は、 $n_A = n \times x_A = nx_A$  [mol] となる。

### 問 3

**【方針】**

問題文にある (1)・(2)式と  $P = p_A + p_B$  から、 $x_A$  についての方程式が得られるので、それを解けばよいことがわかる。

**【解説】**

(1)式、(2)式と、 $P = p_A + p_B$  より、 $11.5 = 53.6x_A + 7.33x_B$  であるが、 $x_A + x_B = 1$  であるので、 $11.5 = 53.6x_A + 7.33(1 - x_A)$  となる。これを解くと、 $x_A = 0.0901 \cong 0.090$  となる。

**問 4****【方針】**

「原則 6. ヘンリーの法則」より、物質質量比と圧力比が等しくなることを利用する。

**【解説】**

問 3 より  $x_A \cong 0.090$  であるから、 $p_A = 53.6 \times 0.0901 = 4.829$  [kPa] となる。物質質量比と圧力比は等しいので、モル分率  $x_A'$  は圧力比と等しい。ゆえに、 $x_A' = \frac{4.829}{11.5} = 0.419 \cong 0.42$  となる。

**問 5****【方針】**

「0.100 mol のメタノールと 0.900 mol の水を入れて」という文言があるので、容器全体の物質質量 ( $n + n'$ ) は 1.00 mol であることに気づく。この点を踏まえて、「原則 5. 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】**

容器全体におけるメタノールのモル分率  $X_A$  は、 $X_A = \frac{0.100}{0.100+0.900} = 0.10$  となる。また、 $x_A = 0.0901$ 、 $x_A' = 0.419$  と、問 2 で得られた式を用いると、 $n_A = 0.0901n$  [mol]、 $n_A' = 0.419n'$  [mol] となる。問題文に「0.100 mol のメタノールと 0.900 mol の水を入れて」という文言があるので、 $n + n' = 1.0$  [mol] であることがわかる。以上の各式を用いると、次式が成り立つ。

$$X_A = \frac{n_A + n_A'}{n + n'} = \frac{0.0901n + 0.419n'}{1.0} = \frac{0.0901(1 - n') + 0.419n'}{1.0} = 0.10$$

これを解くと、 $n' = 0.0301 \cong 0.030$  [mol] となる。ゆえに、 $\frac{n'}{n + n'} = \frac{0.0301}{1.0} = 0.0301 \cong 0.030$  となる。

**問 6****【方針】**

分子量や物質質量などを計算した上で体積を求める問題であるので、「原則 4. 原子量と分子量」と「原則 5. 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5の結果より、 $n'$  (気体の総物質質量) が 0.0301 mol であるから、 $n$  [mol] (液体の総物質質量) は、 $n = 1.0 - 0.0301 = 0.9699$  [mol] となる。よって、 $n_A$  [mol] (液体のメタノールの物質質量)、 $n_B$  [mol] (液体の水の物質質量) は、それぞれ、

$$n_A = 0.9699 \times 0.0901 = 0.0873 \text{ [mol]}$$

$$n_B = 0.9699 \times (1 - 0.0901) = 0.882 \text{ [mol]}$$

となる。メタノール、水の分子量は、 $\text{CH}_3\text{OH} = 32$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 18$  であるから、合計の質量は、

$$32 \times 0.0873 + 18 \times 0.882 = 18.6 \text{ [g]}$$

となる。密度は  $1.0 \text{ g/cm}^3$  であるから、求める体積は  $\frac{18.6}{1.0} = 18.6 \approx 19$  [mL] となる。

**問7****【方針】**

圧力、温度、物質質量は既にわかっているので、気体の状態方程式を使えば、体積が求まることに気づく。したがって、「原則7. 気体の状態方程式」の知識を利用して解く。

**【解説】**

$n' = 0.0301$  [mol] であるから、蒸気の体積  $V$  [L] は、気体の状態方程式：

$$11.5 \times 10^3 \times V = 0.0301 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 42.0)$$

を解けば、求まる。よって、 $V = 6.85 \approx 6.9$  [L] となる。

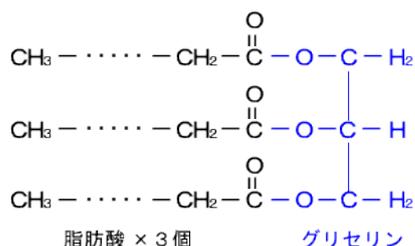
### III

原則 4. 原子量と分子量 (前述) → 問 5 に利用

原則 7. 気体の状態方程式 (前述) → 問 4 に利用

原則 8. けん化価とヨウ素価 → 問 1～問 3 に利用

油脂 (構造式を下図に示す) のけん化価とヨウ素価について、以下に説明する。



(図は

[http://www.kotorisekken.net/mamechishiki/img\\_mamechishiki/0609/0609YushiKouzou02.gif](http://www.kotorisekken.net/mamechishiki/img_mamechishiki/0609/0609YushiKouzou02.gif) より引用)

まず、油脂 1g を完全にけん化するために必要な KOH (水酸化カリウム) の質量 (mg 単位) の値を、その油脂のけん化価と言う。完全にけん化するためには油脂 1 mol に対し KOH 3 mol が必要であり、KOH=56 であるから、油脂の平均分子量を  $M$  とすると、けん化価は次式で計算できる。

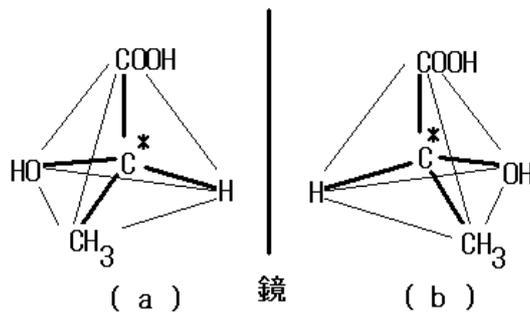
$$(\text{けん化価}) = \frac{1}{M} \times 3 \times 56 \times 1000$$

また、油脂 100g に付加できるヨウ素の質量 (g 単位) の値を、その油脂のヨウ素価と言う。油脂 1 分子中にある C=C 結合の数 (不飽和度) を  $n$  個、油脂の平均分子量を  $M$  とすると、 $I_2=254$  であるから、ヨウ素価は次式で計算できる。

$$(\text{ヨウ素価}) = \frac{100}{M} \times n \times 254$$

原則 9. 不斉炭素原子 → 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】

油脂の構造やけん化価・ヨウ素価などについて述べた文章であるので、「原則 8. けん化価とヨウ素価」などの知識にもとづいて、空欄に入るべき語句または数値を考える。

#### 【解説】

ア～ウ：油脂 1 分子は高級脂肪酸 3 分子とグリセリン 1 分子からなるトリエステルであるため、油脂はトリグリセリドとも呼ばれる。したがって、アは「3」(く)、イは「1」(か)、ウは「トリグリセリド」(う)である。

エ：けん化価は油脂の分子量に反比例する。したがって、エは「小さ」(お)である。

オ：ヨウ素価は油脂の不飽和度に比例する。したがって、オは「大き」(え)である。

### 問 2

#### 【方針】

「けん化価が 189.2」と明記されているので、「原則 8. けん化価とヨウ素価」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

油脂 A の分子量を  $M$  とおくと、(けん化価) = 189.2 より、 $189.2 = \frac{1}{M} \times 3 \times 56 \times 1000$  となる。これを解いて、 $M = 887.9 \approx 888$  と求まる。

### 問 3

#### 【方針】

「ヨウ素価が 28.6」と明記されているので、「原則 8. けん化価とヨウ素価」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

油脂 A の 1 分子に含まれる C=C 結合の数を  $x$  とおくと、(ヨウ素価) = 28.6 で、前問より

$M = 888$  であるから、 $28.6 = \frac{100}{888} \times x \times 254$  となる。これを解いて、 $x = 0.99 \approx 1$  と求まる。

#### 問 4

##### 【方針】

C=C 結合を含むエステル B は水素を付加することでエステル C に変わることから、付加した水素の量から C=C 結合の数を求められることがわかる。この点を踏まえて、「原則 7. 気体の状態方程式」などの知識を利用して解く。

##### 【解説】

エステル B に含まれる C=C 結合の数を  $y$  とおくと、0.1 mol のエステル B に付加した水素が 2.24 L で、気体 1 mol の体積が 22.4 L であることから、 $0.1 \times y = \frac{2.24}{22.4}$  という式が得られる。この式を解くと、 $y = 1$  となる。また、炭素数  $n$  のエステル B には、C 原子 2 個を含むメチルエステル構造  $-\text{COOCH}_3$  があるので、側鎖の高級脂肪酸の炭素数は  $n - 2$  となる。このことと、 $y = 1$  より B には C=C 結合が 1 つ含まれることから、高級脂肪酸の側鎖の H 原子の数は  $2 \times (n - 2) + 1 - 2 = 2n - 5$  となる。したがって、 $\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-5}\text{COOCH}_3$  がエステル B の示性式となる。

#### 問 5

##### 【方針】

問 5 で得られたエステル B の示性式から、エステル C の示性式、油脂 A の示性式が順に求められることに気づく。この点に着目し、問 2 で得られた油脂 A の分子量 (=888) と「原則 4. 原子量と分子量」の知識を利用して、 $n$  の値を求める。

##### 【解説】

エステル C はエステル B に H 原子を付加してできる飽和脂肪酸のメチルエステルであるから、示性式は  $\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-3}\text{COOCH}_3$  となる。また、油脂 A には C=C 結合が 1 つあるので、油脂 A は  $\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-5}\text{COOCH}_3$  1 分子と  $\text{C}_{n-2}\text{H}_{2n-3}\text{COOCH}_3$  2 分子が結合した形のトリグリセリドであるとわかる。このことと問 2 からの油脂 A の分子量が 888 であることから、油脂 A の示性式と分子量は、

$$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OCOC}_{n-2}\text{H}_{2n-5})(\text{OCOC}_{n-2}\text{H}_{2n-3})_2 = 888$$

となる。これから  $42n = 798$  が得られ、 $n = 19$  と求まる。

#### 問 6

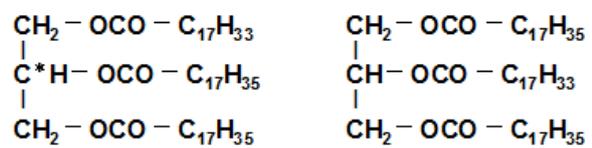
##### 【方針】

前問までの結果にもとづいて、油脂 A の構造を考える。なお、光学異性体を考慮する上で、「原則 9. 不斉炭素原子」の知識を利用する。

##### 【解説】

油脂 A の構造としては、下図に示す 2 種類が考えられる。ただし、左側の構造には光学異

性体も存在する。その点を考慮すると、油脂 A の構造は合計 3 種類ある。



(C\* は不斉炭素原子)

(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

## IV

原則 2. 熱化学方程式 (前述) → 問 6 に利用

原則 3. 酸化数 (前述) → 問 2 に利用

原則 5. 物質質量とモル質量・モル濃度 (前述) → 問 3・問 6・問 10 に利用

**原則 10. 不動態** → 問 1 に利用

金属の表面に緻密な酸化膜が生じたことにより、金属の内部が保護されている状態のことを、不動態と言う。例えば、希硝酸と反応する Fe、Ni、Al 等の金属は、濃硝酸に対しては表面に酸化膜ができるため、不動態となって反応しない。

**原則 11. イオン化傾向** → 問 4・問 5 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>] Cu Hg Ag Pt Au

**原則 12. 電離定数と水素イオン指数** → 問 9 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>] および水素イオン (H<sup>+</sup>) 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<sub>a</sub> 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<sup>+</sup>][OH<sup>-</sup>] = 1.0 × 10<sup>-14</sup> [mol/L]<sup>2</sup> 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<sup>-</sup>] から計算できる。

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

例えば、[OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-7</sup> は pH = 7、[OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> は pH = 0、[OH<sup>-</sup>] = 10<sup>0</sup> は pH = 14 となる。

## 問 1

### 【方針】

鉄の製造方法や特徴などを記述した問題文の中にある空欄なので、鉄に関する知識にもとづき、空欄に入るべき語句を考える。なお、空欄ウは、「原則 10. 不動態」の知識を利用する。

### 【解説】

地殻中に多量に存在する元素を多い順に並べると、O、Si、Al、Fe、Ca となる。ゆえに、アは「アルミニウム」である。溶鉱炉で鉄鉱石を CO によって還元した場合、炭素などの不純物を多量に含んだ銑鉄が得られる。ゆえに、イは「炭素」である。濃硝酸の酸化力は非常に強いので、鉄の表面に緻密で安定な酸化被膜を生じ、その結果として鉄の内部が保護される。このような状態を不動態と言う。ゆえに、ウは「不動態」である。

## 問 2

### 【方針】

「原則 3. 酸化数」の知識にもとづき、酸化鉄 (Ⅲ) の化学式を正しく表すように注意し、下線 (1) の化学反応式を考える。

### 【解説】

酸化鉄 (Ⅲ) の化学式は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  であるので、化学反応式は  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$  となる。

## 問 3

### 【方針】

問題文より、原子量とアボガドロ数を使って原子 1 個の質量を求めないと、密度が計算できないことに気が付く。この点を踏まえて、「原則 5. 物質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して計算する。

### 【解説】

まず、一辺  $3.0 \times 10^{-8}$  [cm] の体心立方格子に含まれる Fe 原子の数は、 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$  [個] である。また、Fe の原子量が 56、アボガドロ数が  $6.0 \times 10^{23}$  であるから、Fe 原子 1 個の質量は  $\frac{56}{6.0 \times 10^{23}}$  [g] となる。ゆえに、鉄 (Fe) の密度は

$$\frac{\frac{56}{6.0 \times 10^{23}} \times 2}{(3.0 \times 10^{-8})^3} = 6.912 \approx 6.9 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

となる。

## 問 4

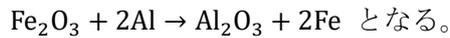
### 【方針】

「原則 11. イオン化傾向」の知識より、アルミニウムは鉄よりもイオン化傾向が大きい、

ということに気づく。この点に着目して、反応式を考える。

**【解説】**

アルミニウムは、イオン化傾向が鉄よりも大きく、強い還元力をもっているので  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を還元する。このとき多量の熱が生じるため、融解状態の鉄が生成される。よって、反応式は次のようになる。



**問 5**

**【方針】**

「原則 1 1. イオン化傾向」の知識より、亜鉛は鉄よりもイオン化傾向が大きい、ということに気づく。この点に着目して、解答を作成する。

**【解説】**

イオン化傾向は  $\text{Zn} > \text{Fe}$  であるので、表面に  $\text{Zn}$  めっきが残存している間は  $\text{Zn}$  の酸化が続く。ゆえに、トタンに傷が付いて  $\text{Fe}$  の露出が起きた場合でも、イオン化傾向が小さい  $\text{Fe}$  原子に  $\text{Zn}$  原子から電子が供給され続けるので、 $\text{Fe}$  はさびにくい状態を保つことができる。以上の内容を簡潔にまとめる。文例を略解に示す。

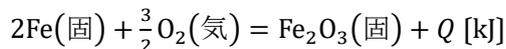
**問 6**

**【方針】**

$\text{Fe}$  2 mol が酸化して  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1 mol が生じるときの生成熱を求める問題であることがわかる。この点を踏まえて、「原則 2. 熱化学方程式」と「原則 5. 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】**

まず、カイロから生じた熱量は  $1000 \times 4.2 \times (60 - 25) = 1.47 \times 10^5 \text{ [J]} = 147 \text{ [kJ]}$  である。また、20 g の  $\text{Fe}$  の物質量は  $\frac{20}{56} \text{ [mol]}$  である。求める酸化鉄(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の生成熱を  $Q \text{ [kJ/mol]}$  とおくと、熱化学方程式は



となる。この式より、 $Q \text{ [kJ]}$  は  $\text{Fe}$  2 mol の反応熱であるから、

$$Q = \frac{147}{\left(\frac{20}{56}\right)} \times 2 = 147 \times \frac{56}{20} \times 2 = 823.2 \approx 8.2 \times 10^2 \text{ [kJ/mol]}$$

となる。

**問 7**

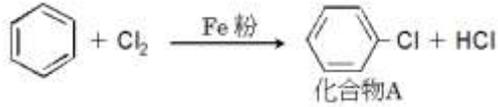
**【方針】**

「化合物 C は  $\text{FeCl}_3$  水溶液と反応し、紫色の呈色反応を示した」という文言から、化合物 C はフェノール類であることに気づく。この点に着目し、それぞれの反応式を順に書き下す

ことにより、化合物 A、C の名称および反応条件 B の内容を導く。

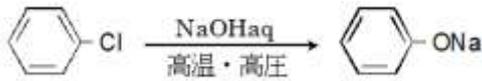
**【解説】**

鉄粉を触媒にしてベンゼンと塩素 (Cl) を反応させると、置換反応によって化合物 A が生じる。化合物 A は、クロロベンゼンである。



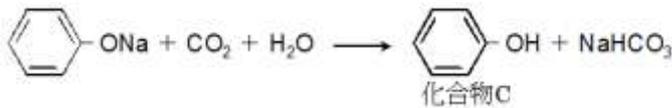
(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

クロロベンゼンを高温・高圧の下で、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液と反応させることで、ナトリウムフェノキシドが生じる。ゆえに、反応条件 B は「高温・高圧条件下で水酸化ナトリウム水溶液を加える。」である。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

この水溶液に十分な量の CO<sub>2</sub> を通じることで、弱酸が遊離されて化合物 C が生ずる。化合物 C は、フェノールである。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

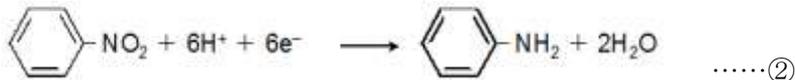
**問 8**

**【方針】**

「ニトロベンゼンに鉄粉と濃塩酸を加えて反応させる」という文言があるので、ニトロベンゼンと各イオン (Fe<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>) の反応をそれぞれ考えてから、求める反応式にまとめる様にする。

**【解説】**

鉄粉 (Fe) は HCl に溶けて Fe<sup>2+</sup> となるが、この Fe<sup>2+</sup> は還元力があるので、ニトロベンゼンを還元して、Fe<sup>2+</sup> 自身は酸化されて Fe<sup>3+</sup> となる。したがって、反応式は



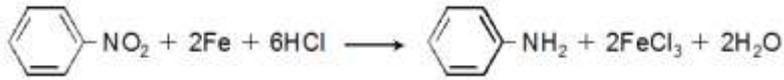
(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

となるので、①式×2+②式より、



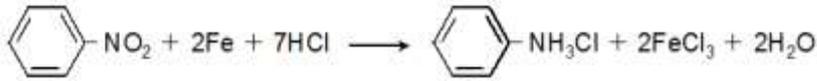
(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

が得られる。この両辺に 6Cl<sup>-</sup> を加えると、



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

となる。生成されたアニリンは弱塩基性で HCl と反応するので、さらに両辺に HCl を加えると、



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

となり、アニリン塩酸塩が生じる。この最後の式が、求める答えである。

## 問 9

### 【方針】

問題文より、pH 7 の溶液の  $\text{OH}^-$  濃度がわかれば、計算できることに気が付く。この点に着目し、「原則 1 2. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して計算を行い、解答を作成する。

### 【解説】

$[\text{Fe}^{3+}] = 0.01 \text{ [mol/L]}$  とおくと、pH 7 の溶液中においては

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 0.01 \times (1 \times 10^{-7})^3 = 1 \times 10^{-23} \text{ [(mol/L)^4]}$$

となって、 $K_{\text{sp}} = 2.5 \times 10^{-39} \text{ [(mol/L)^4]}$  を超えた値になる。溶解度積を超過すると沈殿が生じて、溶液中で溶解度積が成り立つようになる。すなわち、

$$[\text{Fe}^{3+}] \times (1 \times 10^{-7})^3 = 2.5 \times 10^{-39}$$

を満たす  $[\text{Fe}^{3+}] = 2.5 \times 10^{-18} \text{ [mol/L]}$  が溶解できる最大値なので、 $[\text{Fe}^{3+}] = 0.01 \text{ [mol/L]}$  では、その大部分が沈殿することがわかる。以上の内容を簡潔にまとめる。文例を略解に示す。

## 問 1 0

### 【方針】

「ヘモグロビンの分子量を 64000 とする」という文言から、ヘモグロビンのモル質量が 64000 [g/mol] となることに気が付く。この点を踏まえて、「原則 5. 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】

ヘモグロビン 1 mol に含まれている鉄 (Fe) の質量は、 $64000 \times \frac{0.35}{100} = 224 \text{ [g]}$  であるから、ヘモグロビン 1 分子中の Fe 原子の数は、 $\frac{224}{56} = 4 \text{ [個]}$  となる。

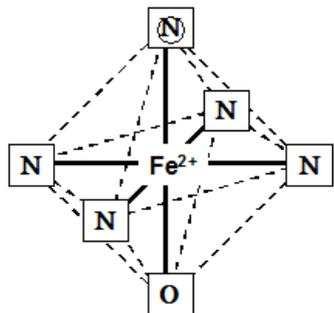
## 問 1 1

### 【方針】

「プロトポルフィリンIXの構造」の図より、プロトポルフィリンIXのN原子4つは同一平面上にあることに気づく。この点に着目して、配置を考える。

**【解説】**

プロトポルフィリンIXのN原子4つは同一平面上の位置に配位し、残る2つの位置にヒスチジンのN原子と酸素分子（O<sub>2</sub>）のO原子が配位する。解答例を下図に示す。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)