

杏林 2014 化学

略解

- I 問1 ア:③ イ:④ ウ:① エ:② オ:1 カ:0 キ:7
ク:1 ケ:5 コ:4 サ:2 シ:8 ス:5 セ:5
ソ:4 タ:②
問2 チ:⑦ ツ:② テ:① ト:② ナ:④ ニ:⑤ ヌ:③
- II 問1 ア:④ イ:⑦ ウ:① エ:⑧
問2 オ:⑥ カ:⑧ キ:⑦ ク:③ ケ:② コ:0 サ:4
シ:1 ス:6 セ:② ソ:⑥ タ:⑦ チ:④
- III 問1 ア:① 問2 イ:① 問3 ウ:④ 問4 エ:④・⑤
問5 オ:⑦ カ:④ キ:② 問6 ク:③ 問7 ケ:③
問8 コ:③・④ 問9 サ:②

配点

- I.ア～エ 各2点 問1 (3) 各2点 (a～d) タ～ヌ 各3点 ($2 \times 4 + 2 \times 4 + 3 \times 8$)
II.各2点 (2×17)
III.ア～ウ、オ～ケ 各2点 エ 4点 コ～サ 各3点 ($2 \times 8 + 4 + 3 \times 2$)

I

原則 1. 物質量とモル質量・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、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、CO₂ 88 g の物質量は、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. ファラデー定数と電気分解 → 問 1 に利用

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ [C/mol]}$ 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 3. 熱化学方程式 → 問 1 に利用

化学反応式（ $X \rightarrow Y$ ）に反応熱（ Q ）を書き加え、両辺を等号で結んだもの（ $X = Y + Q$ ）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 $X = Y + Q$ 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 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。

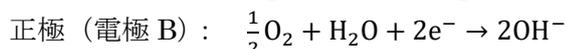
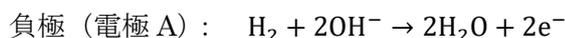
問 1

【方針】

図 1 は「アルカリ型燃料電池」であることから、 OH^- イオンが反応に関わっていると気づく。この点に着目した上で、「原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度」、「原則 2. ファラデー定数と電気分解」と「原則 3. 熱化学方程式」の知識を利用して順に解いていく。

【解説】

(1)・(2) : アルカリ型燃料電池の負極と正極の反応は、以下のようなになる。



ゆえに、解答は、アー③、イー④、ウー①である。

また、 O_2 が吹き付けられる方が正極であるから、電極 B が正極である。ゆえに、解答は、エー②である。

(3) : 燃料電池では電子が 2 mol 流れると、 H_2O が 1 mol 生じるので、流れた電流を X [A] とおくと、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4$ [C/mol]、(H_2O のモル質量) = 18.0 g/mol を用い

て、 $\frac{X \times 30 \times 60}{9.65 \times 10^4} = \frac{1.80}{18.0}$ という式が得られる。この式を解くと、 $X = 10.72 \approx 10.7$ [A] となる。ゆ

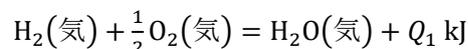
えに、解答は、オー1、カー0、キー7 である。

また、放電により得られた電気エネルギーは、

$$10.72 \times 30 \times 60 \times 0.800 \approx 1.543 \times 10^4 \text{ [J]} \approx 15.4 \text{ [kJ]}$$

となる。ゆえに、解答は、クー1、ケー5、コー4 である。

気体の H_2O の生成熱を Q_1 [kJ/mol] とおくと、熱化学方程式が



となつて、 $Q_1 = 463 \times 2 - \left(436 + \frac{1}{2} \times 498\right) = 241$ [kJ] と求まる。また、水の蒸発熱は

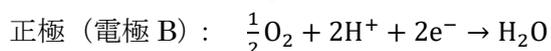
44.0 [kJ/mol] であるから、 $\text{H}_2\text{O}(\text{液}) = \text{H}_2\text{O}(\text{気}) - 44.0 \text{ kJ}$ となる。よつて、液体の H_2O の生成熱 Q [kJ/mol] は、 $Q = 241 + 44 = 285$ [kJ/mol] と求まる。ゆえに、解答は、サー2、シー8、スー5 である。

以上より、電気エネルギーが 15.43 kJ、生成熱が 285 kJ/mol であるから、この燃料電池の効率は、次式で求められる。

$$\frac{15.43 \times \frac{18.0}{1.80}}{285} \times 100 = 54.1 \approx 54 \text{ [%]}$$

ゆえに、解答は、セー5、ソー4である。

(4)：リン酸型燃料電池では、アルカリ型燃料電池と異なり、 H^+ イオンが反応に関わっている。したがって、各電極の反応は、以下のようになる。



よって、 H_2O を生成するのは、電極 B である。ゆえに、解答は、ター②である。

問 2

【方針】

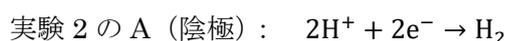
まず、実験 1 の c) の文章より、D の水溶液が塩基性を示していることがわかる。また、実験 2 の d) の文章中の「0.198 g」は実験 1 の B での銅析出量と等しいので、実験 2 の C の水溶液は銅イオンを含むことがわかる。これらの手掛かりを出発点として、解答群にある気体や水溶液のどれが電解槽 A～D に適合するか、反応式を考慮しながら、順に考えていく。

【解説】

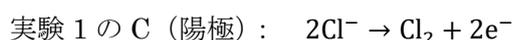
まず、電解槽 D 内の水溶液は、実験 1 において、フェノールフタレイン液の滴下により赤色を帯びたことから、塩基性であることがわかる。よって、D は塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液であり、実験 1 の D で発生する気体は H_2 である。その反応を次式に示す。



また、実験 1 での電解槽 A で発生した気体は、D で生じた気体 (H_2) の 2 分の 1 の体積であるので、 O_2 であるとわかる。よって、A 内の水溶液は硫酸系であると推定できるが、実験 2 で金属の析出がなかったことから、A にあるのは硫酸 (H_2SO_4) 水溶液で、実験 2 では H_2 が発生することがわかる。なお、A における実験 1、2 での反応を次式に示す。



実験 2 の電解槽 C の電極に析出した 0.198 g の物質は、実験 1 の電解槽 B の電極と同じ析出量であることから、銅であるとわかる。また、電解槽 C の実験 1 で生じた気体の体積は A で生じた気体 (O_2) の 2 倍であることから、気体は Cl_2 であるとわかる。よって、C 内の水溶液は塩化銅 (II) (CuCl_2) 水溶液である。C における実験 1、2 での反応を次式に示す。



実験 1 で電解槽 B の電極に銅が析出すること、および電解槽 A 内には硫酸水溶液があることから、電解槽 B 内の水溶液は硫酸銅 (II) (CuSO_4) 水溶液であるとわかる。

以上から、解答は、チー⑦、ツー②、テー①であり、トー②、ナー④、ニー⑤、ヌー③である。

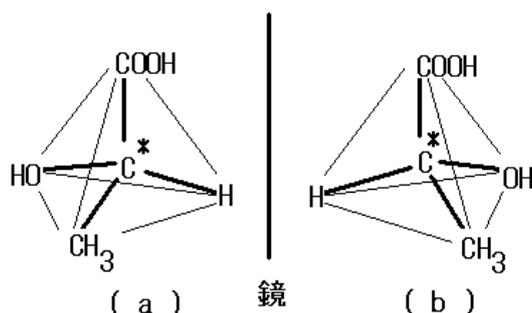
II

原則 4. 原子量と分子量・式量 → 問 1 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。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 $C_4H_4O_4$ 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。

原則 5. 不斉炭素原子 → 問 2 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】

まず、「分子量が 120 以下」や「質量組成は炭素 77.8%、酸素 14.8%」などの文言から、化合物 A の分子式が導けそうであることに気づく。また、「塩化鉄 (III) 溶液で呈色した」という文言から、化合物 A と B にはフェノール性ヒドロキシ基 (ベンゼン環に結合した $-OH$ 基) があることに気づく。これらの点に着目して、「原則 4. 原子量と分子量・式量」の知識などを利用して解く。

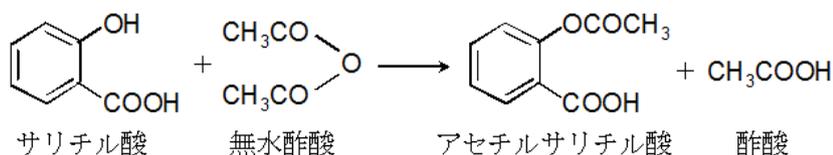
【解説】

化合物 A の炭素、水素、酸素の原子数の比は、

$$C : H : O = \frac{77.8}{12} : \frac{100 - (77.8 + 14.8)}{1.0} : \frac{14.8}{16} \approx 7 : 8 : 1$$

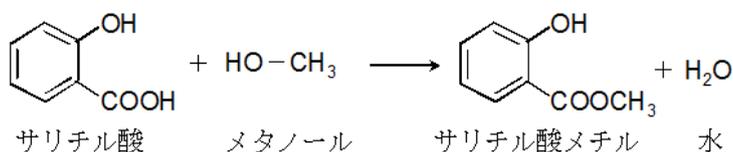
となるから、組成式は C_7H_8O となる。よって、この組成式を満たす最小の分子量は $12 \times 7 + 1.0 \times 8 + 16 \times 1 = 108$ となるが、分子量は 120 以下であるので、分子式は組成式と同じ C_7H_8O であることがわかる。(1)の①～⑨の構造式の中で、分子式が C_7H_8O となるものは、*o*-クレゾール ((1)の④)、*m*-クレゾール ((1)の⑤)、*p*-クレゾール ((1)の⑥) の 3 つしかない。また、問題文より、化合物 A は、アルキル基であるメチル基 ($-CH_3$) が酸化されると、医薬品の原料となる化合物 B になることが読み取れる。よって、化合物 A は *o*-クレゾール (構造式：(1)の④)、化合物 B はサリチル酸 (構造式：下図の左端) であるとわかる。

次に、サリチル酸から派生する化合物を考えると、まず、無水酢酸をサリチル酸に作用させることで、アセチルサリチル酸が得られる (下図)。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

よって、化合物 C はアセチルサリチル酸である。また、メタノールと濃硫酸をサリチル酸に作用させることで、サリチル酸メチルが得られる (下図)。



(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

よって、化合物 D はサリチル酸メチルである。

以上から、(1)の解答は、ア-④で、(2)の解答は、イ-⑦、ウ-①、エ-⑧である。

問 2

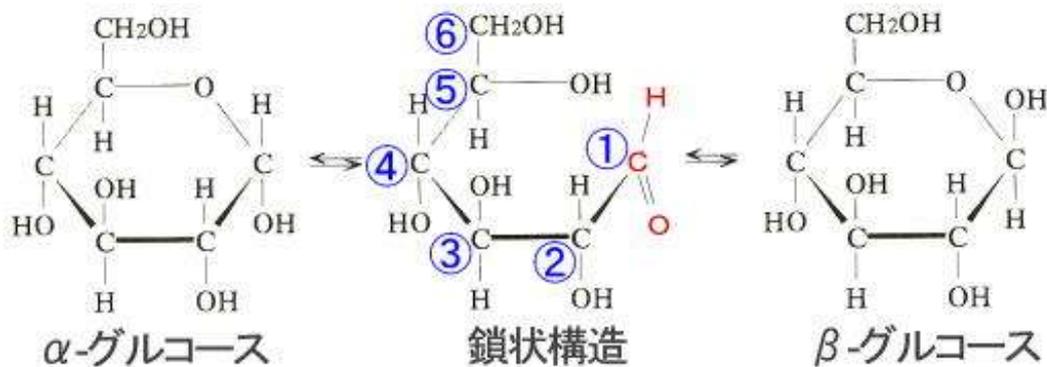
【方針】

グルコース等の特徴や性質などを問う問題であり、不斉炭素原子に関する問いも含まれていることに気づく。したがって、グルコースや糖類に関する知識および「原則 5. 不斉炭素原子」の知識を利用して解く。

【解説】

(※ 以下の文中、関連する解答を[解答：オ-⑥]のように付記した。)

グルコース (別名：ブドウ糖 [解答：オ-⑥]) は、分子式が $C_6H_{12}O_6$ で、下図のように異性体が平衡状態で共存している [解答：キ-⑦]。

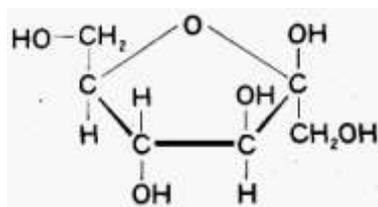


(図は <http://www.tennoji-h.oku.ed.jp/tennoji/oka/2008/218-21.jpg> より引用)

グルコースは、図のようにヒドロキシ基 (−OH) [解答：カー⑧] を多く含むため、水に非常に溶けやすい。

また、鎖状構造のグルコースは、図のように、②、③、④、⑤位に不斉炭素原子がある。すなわち、計4個の不斉炭素原子がある[解答：コー0、サー4]ため、理論上では $2^4 = 16$ 個の立体異性体が存在する [解答：シー1、スー6]。また、①位にアルデヒド基 [解答：クー③] があるため、還元性 [解答：ケー②] を示す。

なお、グルコースのようにアルデヒド基を有する単糖類をアルドースと呼び [解答：セー②]、フルクトース [解答：ソー⑥] のようにケトン基を有する単糖類をケトースと呼ぶ。このフルクトースは、分子式はグルコースと同じ $C_6H_{12}O_6$ であるが、下図 (注：フルクトースの1つの異性体の構造式) のように五員環構造をとる。



(図は <http://www2.open.ed.jp/data/39254/01/1221system/images/fructose.jpg> より引用)

また、マルトース [解答：ター⑦] の分子は、2個の α -グルコース分子が脱水縮合 [解答：チー④] した構造をもち、還元性がある。そのため、フェーリング液を還元したり、銀鏡反応を示す。

III

原則 6. 錯イオン → 問 1・問 2 に利用

Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 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 H_2O や NH_3 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、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 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従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、 Cu^{2+} の錯イオンは 4 配位型で正方形、 Zn^{2+} ・ Hg^{2+} の錯イオンは 4 配位型で正四面体形、 Fe^{2+} ・ Fe^{3+} の錯イオンは 6 配位型で正八面体形である。

原則 7. 不動態 → 問 4 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 8. 炎色反応 → 問 9 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

原則 9. 両性元素・両性酸化物 → 問 8 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、両性元素の酸化物もまた、酸と塩基

のいずれとも反応して塩を生じることから、両性酸化物と呼ばれる。例えば、両性元素のアルミニウムの酸化物 Al_2O_3 は両性酸化物で、 HCl (酸) と反応すると AlCl_3 を生じ、 NaOH (塩基) と反応すると $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ を生じる。

問 1 ・ 問 2

【方針】

問 1 ・ 問 2 とも錯イオンに関係した設問であるので、「原則 6 . 錯イオン」の知識を利用して解く。

【解説】

塩化銀はアンモニア水に溶けて、ジアンミン銀 (I) イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となるが、これは 2 配位型の錯イオンで直線形をなしている。ゆえに、解答は、アー①、イー①である。

問 3 ・ 問 4

【方針】

問 4 にある「アンモニア水を添加して、塩基性にすると深青色になった」という文言より、テトラアンミン銅 (II) イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が生成されたことに気づく。よって、沈殿 2 は銅の化合物であるとわかる。この点に着目して、銅に関する知識を利用して解く。なお、問 4 では、「原則 7 . 不動態」の知識も参考にする。

【解説】

銅 (II) イオンを含んだ水溶液に硫化水素を通じることで、黒色の硫化銅 (II) CuS が発生する。よって、沈殿 2 は CuS である。ゆえに、問 3 の解答は、ウー④である。

沈殿 2 は CuS であるから、問 4 の選択肢は、銅に当てはまるものを選べばよい。まず、銅は水・塩酸・希硫酸・水酸化ナトリウムとは反応しない。また、銅に希硝酸を加えることで一酸化窒素が生じ、濃硝酸を加えることで二酸化窒素が生じる。なお、濃硝酸を加えた溶液は緑色になる。また、銅は熱濃硫酸と反応して二酸化硫黄を発生させるので、硫酸に対して不動態を形成することはない。ゆえに、問 4 の解答は、エー④・⑤である。

問 5

【方針】

「過剰の水酸化ナトリウムを添加」という文言を手掛かりにして、鉄イオン (Fe^{3+} 、 Fe^{2+}) に関する知識を利用して解く。

【解説】

過剰の水酸化ナトリウムを沈殿 3 に加えると、水酸化鉄 (III) が溶解せずに沈殿状態のまま残る (沈殿 3-1)。よって、沈殿 3-1 を希塩酸で溶かした溶液は鉄 (III) イオンを含む。ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の水溶液を鉄 (III) イオンを含んだ溶液に

加えると、濃青色の沈殿が生じる。また、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム $K_3[Fe(CN)_6]$ の水溶液を鉄(Ⅲ)イオンを含んだ溶液に加えると、暗褐色をした溶液になる。また、チオシアン酸カリウム $KSCN$ の水溶液を鉄(Ⅲ)イオンを含んだ溶液に加えると、血赤色をした溶液になる。ゆえに、解答は、オー⑦、カー④、キー②である。

問6・問7

【方針】

問5の結果より、「沈殿2を分離したろ液」には鉄イオンが含まれていることがわかった。この点を踏まえて、適切な選択肢が何かを考える。

【解説】

操作3でろ液を煮沸する目的は、操作2で通じた硫化水素の残留分を外へ追い出すことにある。ゆえに、問6の解答は、クー③である。また、操作3において、硝酸を加えることによって、還元されている Fe^{2+} は酸化され Fe^{3+} に戻る。すなわち、硝酸は酸化剤としてはたらく。ゆえに、問7の解答は、ケー③である。

問8

【方針】

「ろ液に硫化水素を通じると、沈殿4が生じた」と「沈殿4は白色沈殿」という文言より、沈殿4は硫化亜鉛 ZnS であると気づく。したがって、亜鉛に関する知識や「原則9. 両性元素・両性酸化物」の知識を利用して解く。

【解説】

沈殿4は硫化亜鉛 ZnS であるから、亜鉛に当てはまる選択肢を選べばよい。亜鉛は両性元素であるため、酸化亜鉛 ZnO は両性酸化物、水酸化亜鉛 $Zn(OH)_2$ は両性水酸化物となる。これらの化合物は、酸と強塩基の両方に可溶である。また、ハロゲン化亜鉛は光では分解されず、硫酸亜鉛 $ZnSO_4$ は水によく溶ける。ゆえに、解答は、コー③・④である。

問9

【方針】

「黄色の炎色反応が観察された」という文言があるので、「原則8. 炎色反応」の知識を利用して解く。

【解説】

黄色の炎色反応により、 Na^+ (ナトリウムイオン) とわかる。ゆえに、解答は、サー②である。