

東邦 2014 化学

略解

1

問 1 d 問 2 d 問 3 b 問 4 c 問 5 b 問 6 c 問 7 c 問 8 c 問 9 d 問 10 a
問 11 ア-i イ-h ウ-j 問 12 c 問 13 d 問 14 d 問 15 b
問 16 a 問 17 d 問 18 d 問 19 c 問 20 e 問 21 d 問 22 b

2

問 23 b 問 24 f 問 25 d 問 26 c 問 27 a 問 28 ア-b イ-e ウ-j エ-a
問 29 a 問 30 ア-e イ-d ウ-d 問 31 ア-f イ-e ウ-j 問 32 f
問 33 c 問 34 c 問 35 ア-h イ-j ウ-b

3

問 36 c 問 37 a 問 38 d 問 39 d 問 40 d 問 41 b 問 42 c 問 43 f 問 44 e
問 45 ア-a イ-d ウ-a

配点

1 各 2 点 (2×22)

2 各 2 点 (2×13)

3 各 3 点 (3×10)

2014年東邦大学化学 解答・解説

1 【解答】

問1 d

問2 d

問3 b

問4 c

問5 b

問6 c

問7 c

問8 c

問9 d

問10 a

問11 ア—i イ—h ウ—j

問12 c

問13 d

問14 d

問15 b

問16 a

問17 d

問18 d

問19 c

問20 e

問21 d

問22 b

1 【解説】

問1

■原則

人体を構成する元素は含有率順に、水素 H、酸素 O、炭素 C、窒素 N、カルシウム Ca、リン P、硫黄 S、ナトリウム Na、カリウム K、塩素 Clなどがあります。

このうち質量百分率が最も大きい元素は酸素であり、次いで炭素、水素、窒素と続きます。

もし上記のような事実を知らなくても、人体の約 7 割が水でできていることを知つていれば答えは導けます。つまり、水の分子量に占める酸素の原子量の割合を利用します。

$$0.7 \times \frac{16}{18} = 0.622 \dots$$

となります。加えて、水以外の物質にも酸素は含まれているので、酸素の質量は人体全体の6割を超えることがわかり、質量百分率が最も大きい元素は酸素であると導けます。

問2

■原則

元素記号には左上と左下にそれぞれ小さな数が書かれています。

質量数(陽子と中性子の合計数と同じ)



左下の数字は原子番号であり、陽子数と一致します。

元素記号の右上に電荷が書かれていないければ、電子数とも一致します。

左上の数字は質量数であり、陽子数と中性子数の合計です。

電子は陽子・中性子に比べ1840倍も軽いため、質量数には考えません。

質量数が違うと、化学的性質は同じでも物理的性質が異なってきます。

例えば、中性子数が通常の水素よりも多い重水素、三重水素はその重量を利用して水素爆弾に使われています。

(図は http://www.mext.go.jp/b_menu/shuppan/sonota/attach/1314239.htm より引用)

問題となっている炭素は電荷をもっていないため、電子数は原子番号と等しい6となります。

- a → 電子を5つ持ちます。
- b → 電子を7つ持ちます。
- c → 電子を5つ持ちます。
- d → 電子を6つ持ちます。これが正解です。
- e → 電子を10個持ちます。

問3

■原則

電子殻に収容できることのできる電子はそれぞれ、

K殻……2個

L殻……8個

M殻……16個

となっています。規則としては、n番目の電子殻に入ることのできる電子数は 2×2^n と表されます。ただし、原子番号20までは、M殻には8個までしか電子を収容できません。

a → 誤りです。正しくは 8 個。

b → 正しいです。カリウムイオン K^+ の電子数は 18 です。

c → 誤りです。正しくは 18 個。

d → 誤りです。電子殻の外側にある電子ほど不安定であり、電子が外れる場合は最外殻電子から外れます。

e → 誤りです。希ガスは電子配置が安定しているため閉殻という状態で单原子分子として存在します。

問 4

■原則

化学結合には

- イオン結合
- 共有結合
- 金属結合
- 水素結合
- ファンデルワールス力

などがあります。

イオン結合は、陽イオンと陰イオンが引き合う電気的な力ができる結合です。

共有結合は、原子間で電子を共有し合うことによってできる結合です。

金属結合は、金属イオンの間を自由電子が動き回りできる結合です。

水素結合は、電気陰性度の違いによって電荷の偏りが生じることでできる、分子間の結合です。

ファンデルワールス力は分子間に働く弱い力で、分子量の大きい分子ほど大きくなります。

a → 共有結合です。

b → 共有結合です。

c → 陽イオン(NH_4^+)と陰イオン(Cl^-)ができるイオン結合です。これが正解です。

d → 共有結合です。

e → 共有結合です。

共有結合であることは、電子式を書くとすぐに判断することができます。

問 5

■原則

☆結合エネルギー

結合エネルギーとは、気体状態の分子の共有結合 1mol を切断するのに必要なエネルギーのことです。

原子の種類によっても異なってきますが、単結合よりも二重結合のほうが、二重結合よりも三重結合のほうが、結合エネルギーが大きい傾向にあります。

a → 単結合です。

b → 三重結合です。

c → 単結合です。

d → 単結合です。

e → 単結合です。

よって、一つだけ三重結合を形成している N_2 の結合エネルギーが最も大きくなります。

問 6

■原則

☆立体格子

体心立方格子、面心立方格子および六方最密構造、ダイヤモンドの原子数（含まれる粒子の数）・配位数（一つの粒子に対し最短距離にある原子の数）・原子半径・充填率（体積含有率）は決まった値なので覚えておくと便利です。

以下の表の中で、「——」となっているところは問われないので覚える必要はありません。

原子半径は単位格子の一片を a としたときの長さを表しています。

	原子数	配位数	原子半径	充填率
体心立方格子	2	8	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	67.9%
面心立方格子	4	12	$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	73.8%
六方最密構造	6（単位格子中は2）	12	—	73.8%
ダイヤモンド	8	—	$\frac{\sqrt{3}}{8}a$	34.0%

面心立方格子、六方最密構造はそれぞれ最も密に詰まった構造であるので、充填率は等しくなります。

～充填率の覚え方～

「ロックなく(67.9) 波は(73.8) 満ち潮(34.0)」

問 7

■原則

☆ハロゲンの単体

ハロゲンの単体の沸点・融点・常温での状態・色・反応性=酸化力は次のようになっています。

	沸点・融点	常温の状態	色	反応性=酸化力
F ₂	低い ↑	気体	淡黄色	高い ↓
Cl ₂		気体	黄緑色	
Br ₂		液体	赤褐色	
I ₂	高い	固体	黒褐色	

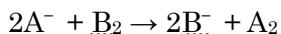
表の右二列については、表の下に行くほど分子量が大きくなることを踏まえれば当然です。色についても、分子量が大きいものほど濃い色になることを覚えておきましょう。

ハロゲンについての知識はまったく必要のない問題です。

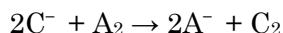
「酸化力の強いものほど還元されやすい」ということを利用して考えます。

還元されるということは、すなわち酸化数が減少するということです。

上の式では、BがAに還元されているので（酸化数0→-1）、酸化数はB>A



下の式では、AがCに還元されているので（酸化数0→-1）、酸化数はA>C



よって、以上より B>A>C の不等式が導けます。

問8

■原則

☆電気分解

電気分解と電池は似て非なるものです。電気分解のポイントは2つあります。

① 負極→正極へ電子が流れる（電流は正極→負極）

② 正極とつないだ側→陽極（以下⑩とする）

負極とつないだ側→陰極（以下⑪とする）

電気分解の判別

⑩

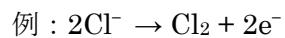
電極にPt,Cが ない→ 電極が融解する 例： $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$

↓ある

ハロゲン化物イオン なし → 水の電気分解で酸素 O₂が発生

↓あり

ハロゲンの単体が生成

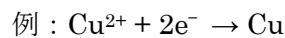


陰

重金属イオン(Ag⁺, Cu²⁺) なし → 水の電気分解で水素 H₂が発生

↓あり

金属の単体が生成



陰極という条件から重金属イオンの有無を調べます。

硫酸銅（II）水溶液には銅イオン Cu²⁺が含まれるため、銅の単体が生成します。



生成した銅の物質量の2倍の物質量が電子の物質量なので

$$\frac{2.54}{63.5} \times 2 = \frac{5.0 \times t}{96500}$$

電子の物質量 n_{e-} は

$$\frac{i \times t}{96500}$$

で求めることができます。i は電流の大きさ (A)、t は電気を流した時間 (秒) です。

t を求めると、1544 秒となるので、最も近い選択肢は c です。

問 9

■原則

☆イオン化傾向

通常、イオン化列というのは「貸そうかな……」という語呂合わせによる覚え方が普及しています。

しかし、その語呂合わせは不充分です。なぜなら、炎色反応のときに出てくるリチウム Li、バリウム Ba、ストロンチウム Sr をカバーできていないからです。そこで、次のような語呂合わせを採用します。

「リッチに競馬するかな、まああてにするな、ひどすぎ借金」

従来との相違点は前半部分だけです。イオン化列は下のようになります。

Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

境界線となる部分に変更はありません。

上のイオン化列で境界線となる部分に変更はないので、常温の水と反応するのは Na より左です。

すなわち、a・b・c および e は反応して水素を発生します。

d の Mg は熱水となら反応します。

問 1 0

■原則

化学法則は非常に数多く存在するため、選択肢中に出てくるものを確認しておきましょう。

a. シャルルの法則 と d. ポイルの法則 は気体の状態方程式から導かれます。

$$PV = nRT$$

から圧力一定という条件で P を消去すると、 $V = T$ が導かれ、 $\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'}$ というシャルルの法則が得られます。

同様に、温度一定という条件で T を消去すると、 $PV = \text{一定}$ が導かれ、 $PV = P'V'$ というボイルの法則が得られます。

b. ファントホッフの法則 は、浸透圧に関する式で、形自体は気体の状態方程式と全く同じです。

c. ヘスの法則 は、熱科学の分野で使われます。総熱量保存の法則ともいいます。

$$\text{反応熱} = (\text{右辺の生成熱の総和}) - (\text{左辺の生成熱の総和})$$

e. ルシャトリエの法則 は、ルシャトリエの原理と呼ばれ、化学平衡についての法則です。式で表すことはできず、以下のような内容です。

- ① バランスを取ろうとする方向へ平衡が移動
- ② 触媒は平衡に達するまでの時間を短縮するだけ
- ③ 電離した場合、イオンが濃度変化に関与する（共通イオン効果）

縦軸に気体の体積、横軸に温度をとったグラフに描画できる式をまず考えます。

選択肢 a ~ e のうち、体積と温度が両方関わる式の形にできるものは b と d であり、気体についての法則は d です。

よって、グラフの形を考える前に選択肢を一つに絞ることができます。

問 1 1

■原則

☆ヘンリーの法則

一定温度で一定量の溶媒に溶解する気体の物質量は、その気体の分圧に比例します。ただし、溶解度の大きい気体（アンモニア、塩化水素など）では成立しません。式で表すと、次のようにになります。

$$w = k p$$

w は気体の溶解量(mol or g)を示し、k は比例定数、p は各気体の分圧です。

注意する点は 2 つあります。

- ① 融ける気体の体積は一定であること
- ② 解ける気体の標準状態に換算した体積は比例するということ

問題文中で与えられた溶解量に、空気中の酸素の分圧を $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ で割ったものをかけた上で、溶媒（今回は水）の量を考慮すればよいです。つまり、

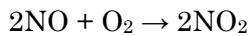
$$49.0 \times \frac{2.00 \times \frac{20}{100} \times 10^5}{1.00 \times 10^5} \times \frac{5.00}{1.00}$$

を計算します。計算すると、98.0(mL) が求まります。

問 1 2

■原則

一酸化窒素 NO と酸素 O₂との反応は以下のように進行します。

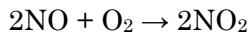


また、二酸化窒素 NO₂は次のような平衡に達します。



NO₂は有色（赤褐色）の気体です。

問題文に書かれている順に反応を追うと、まず NO 50mL と O₂ 25mL との反応



が完全に進行して NO₂が 50 mL 生成したことがわかります。

この時点で、注射器内の体積は最大でも 50mL にしかならないことがわかるので、選択肢 a は除外されます。

次に、下の平衡に達したときのことを考えます。



NO₂から N₂O₄が生成するとき、全体としての体積は減少することがわかります。

よって、NO₂が生成したときから体積変化のない選択肢 b は除外されます。

また、上記の平衡において右向きの反応は発熱反応であるため、温めると左に平衡が移動します（ルシャトリエの原理）。

よって同体積中の NO₂の割合が増え、色は濃くなります。選択肢 c は正しいです。

平衡に達したのちにピストンを押して加圧すると、加圧した瞬間は体積に占める NO_2 の割合が増え、色は濃くなります。

しかし、ルシャトリエの原理より加圧後は分子数を減らす方向に平衡が移動するので、 N_2O_4 が増え、色は薄くなります。選択肢 d は誤りです。

平衡に達したのちにピストンを引いて減圧すると、減圧した瞬間は体積に占める NO_2 の割合が減り、色は薄くなります。

しかし、ルシャトリエの原理より減圧後は分子数を増やす方向に平衡が移動するので、 NO_2 が増え、色は濃くなります。選択肢 e は誤りです。

問 1 3

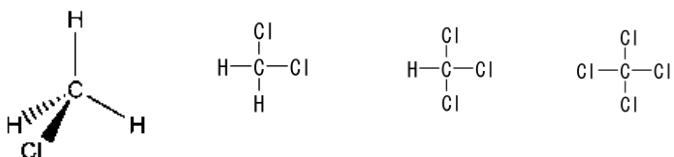
■原則

☆極性

極性とは、電気陰性度の差によって生じる電荷の偏りのことです。分子のベクトル和が 0 でないことが条件となります。

メタン CH_4 と塩素 Cl の混合気体に紫外線を照射すると、メタン中の水素原子が塩素原子に置換され、クロロメタンを生じます。

一置換体→クロロメタン



二置換体→ジクロロメタン

三置換体→トリクロロメタン

四置換体→テトラクロロメタン

これら四つの置換体のうち、テトラクロロメタンだけは正四面体の各頂点に同じ電気陰性度をもつ原子が入っているので、ベクトル和が 0 になります。つまり極性を持ちません。

答えは 3 種類です。

図は

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%AF%E3%83%AD%E3%83%AD%E3%83%A1%E3%82%BF%E3%83%B3> および

http://www1.iwate-ed.jp/tantou/joho/contents/ed_vod/contents/page003.html

から引用

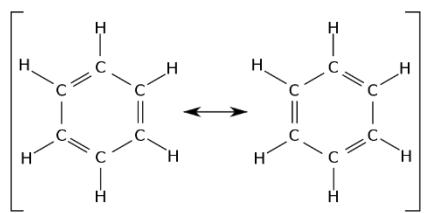
問 1 4

■原則

☆ベンゼン

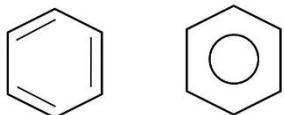
ベンゼン C_6H_6 はもっとも単純な芳香族化合物であり、その構造式は下のようになっていま

す。



ベンゼンは共鳴と呼ばれる構造を取り、6個のCの結合の強さはどれも等しくなっています。

よって簡略化した構造式は六角形の中に円を描いたもの、もしくは六角形の中に二重結合を表す直線を三本引いたものが用いられます。



ベンゼンの反応には置換反応・付加反応・酸化反応などがあります。

このうち、置換反応と付加反応を比べると付加反応のほうが起こりやすいです。それは、ベンゼンの環状構造(ベンゼン環と呼ぶ)は非常に強固で壊れにくいためです。

図は <http://manapedia.jp/text/1037> から引用

ベンゼンに対する付加反応によって生成する化合物は、ベンゼン環を持ちません。

選択肢a～eの中でベンゼン環を持たないものはd.シクロヘキサンだけです。よってdが正解です。

その他の選択肢についてみてみると

- a. 安息香酸 →トルエンなどを酸化すると生成します
- b. アニリン →ニトロベンゼンを希塩酸中でスズにより還元すると生成します
- c. m-クレゾール→トルエンとプロピレンから生成されます
- e. トルエン →ベンゼンのアルキル化によって生じます

問15

■原則

☆フェノールの製法

フェノールの製法には4種類あります。

- ① ベンゼンスルホン酸のアルカリ融解
- ② クロロベンゼンの加水分解
- ③ クメン法 (現在の工業的製法)
- ④ ジアゾ化の失敗

その他の工業的製法についてまとめておきます。

	目的物 (副産物)	原料
アンモニア・ソーダ法 (ソルベー法)	NaCO ₃ (CaCl ₂)	NaCl および CaCO ₃
ハーバー・ボッシュ法	NH ₃	N ₂ および H ₂

接触（式硫酸製造）法	H ₂ SO ₄	S または FeS ₂
オストワルト法	HNO ₃	NH ₃
イオン交換膜法	NaOH	NaCl aq
ホール・エルー法	Al	Al ₂ O ₃ nH ₂ O

正解は b. クメン法です。

問 1 6

■原則

☆不斉炭素原子

不斉炭素原子とは、その炭素に結合している元素及び官能基が 4 つすべて異なる炭素原子のことをいいます。

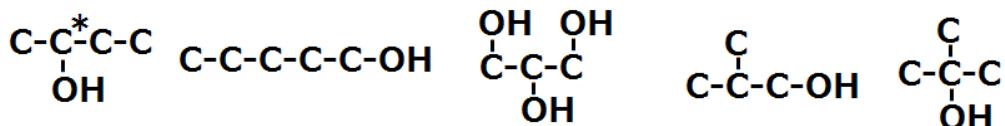
不斉炭素原子を持つ分子には、光学異性体が存在します。

下図は、選択肢にある分子の炭素骨格・官能基だけを描いたものです。

左から、2-ブタノール、1-ペンタノール、1,2,3-プロパントリオール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル 2-プロパノールです。

不斉炭素原子には*印をつけています。

不斉炭素原子を持つのは a. 2-ブタノールです。



問 1 7

■原則

α-アミノ酸のうち、硫黄を含むものにはシスティンとメチオニンがあります（α-アミノ酸については問 3 6 を参照してください）。

硫黄反応は、濃水酸化ナトリウム水溶液で加熱・中和したのち酢酸鉛 Pb(CH₃COO)₂ と反応させることで、硫黄を含むアミノ酸を検出する反応です。

硫黄が含まれると黒色を呈します。

選択肢の中で硫黄を含むものは d. メチオニンだけです。

問 1 8

■原則

毛髪を構成するタンパク質であるケラチンには、システインが多く含まれています。システインの置換基は $-CH_2-SH$ です（置換基については問 3 6 を参照してください）。これが酸化されるとシステイン同士で $-S-S-$ という架橋構造を形成し、これがパーマの髪のちぢれのもととなります。この $-S-S-$ の結合をジスルフィド結合と呼び、生体内において抗体の構造を保持するためにも使われています。

-
- a → エステル結合はカルボン酸とアルコールの脱水によって得られる結合で、加水分解します。R-COO-R' or R'-OCO-R と表します。
 - b → エーテル結合はエーテル類に存在する結合です。R-O-R' と表します。
 - c → グリコシド結合については問 4 2 を参照してください。
 - e → ペプチド結合については問 3 7 を参照してください。

問 1 9

■原則

☆触媒

触媒と呼ばれるものには、無機触媒と有機触媒があります。

有機触媒とは酵素のことであり、その特徴には大きく 3 つあります。

- ① タンパク質でできている
- ② 最適温度・最適 pH が存在する
- ③ 基質特異性がある

タンパク質でできた酵素は温度が高すぎる条件下では変性し、その働きを失います（失活といいます）。

逆に温度が低すぎる条件下では働きが止まってしまいます。

よって、最も効率よく反応を触媒する温度が存在し、それを最適温度といいます。一般的には体温付近です。

同様に、最も効率よく反応を触媒する pH も存在し、それを最適 pH といいます。最適 pH はその酵素が働く場所の pH 条件に大きく影響を受けます。

また、一種類の酵素は一種類の反応しか触媒しません。これを基質特異性と呼び、生体内での複雑な反応系を支える仕組みとなっています。

-
- a → アミラーゼは唾液中に含まれる加水分解酵素であり、最適 pH は 7 付近です。
 - b → トリプシンはすい液に含まれる加水分解酵素であり、最適 pH は 8-9 付近です。
 - c → ペプシンは胃液に含まれる加水分解酵素であり、最適 pH は 2 付近です。これは、胃液中に強酸である塩酸が含まれることによります。

d → ペプチダーゼは腸液に含まれる加水分解酵素であり、最適 pH は 7 付近です。

e → マルターゼは腸液に含まれる加水分解酵素であり、最適 pH は 7 付近です。

問 2 0

■原則

☆空気の分子量

空気の平均分子量は約 28.8 です。これは次のように計算します。

空気の組成を窒素 N₂ 80%、酸素 O₂ 20% とします。

$$28 \times 0.8 + 32 \times 0.2 = 28.8$$

メタン CH₄ の分子量は 16 です

エタン C₂H₆ の分子量は 30 です

プロパン C₃H₈ の分子量は 44 です

ブタン C₄H₁₀ の分子量は 58 です

ペンタン C₅H₁₂ の分子量は 72 です

硫化水素 HS の分子量は 33.1 です

よって、空気よりも重いものはエタン、プロパン、ブタン、ペンタン、硫化水素の 5 種類です。

問 2 1

■原則

☆アルカンの異性体

アルカンの異性体は、以下のようになっています（鎖状のみ）。

ブタンの異性体は 2 種類

ペンタンの異性体は 3 種類

ヘキサンの異性体は 5 種類

ヘプタンの異性体は 9 種類（光学異性体を除くと 7 種類）

これらを語呂合わせで「兄さん号泣(2 3 5 9)」と覚えます。

ブタンとプロパンにはそれぞれ 2 種類と 3 種類の構造異性体が存在するので、合計 9 種類の成分が含まれることになります。

問 2 2

■原則

問20の「■原則」で行ったものと同様の計算をガスBの組成で行います。

$$16 \times 0.8 + 30 \times 0.2 = 18.8$$

この値を空気の重さで割れば比重が求まります。

$$\frac{18.8}{28.8} = 0.652$$

2 【解答】

問23 b

問24 f

問25 d

問26 c

問27 a

問28 ア—b イ—e ウ—j エ—a

問29 a

問30 ア—e イ—d ウ—d

問31 ア—f イ—e ウ—j

問32 f

問33 c

問34 c

問35 ア—h イ—j ウ—b

2 【解説】

問23

■原則

☆弱酸の電離度

弱酸の電離度は以下のようにして求めます。

AH ⇌ A ⁻ + H ⁺		
反応前 C	0	0
反応量 -Cα	+Cα	+Cα
平衡時 C(1-α)	Cα	Cα

ただし、Cは酸の濃度、αは酸の電離度を表します。酸の電離平衡定数の定義より

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

という式が立てられるので、

$$K_a = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)}$$

となります。このとき、弱酸の電離度 α は非常に小さいため分母の $(1 - \alpha)$ の部分は 1 と近似します。よって、 $K_a = C\alpha^2$ となるので

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

が求まります。

問題文より、 $K_a = 3.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $C = 0.10 \text{ mol/L}$ が与えられているので、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

にそれぞれ代入すると、電離度 α として 5.47×10^{-4} が得られます。よって最も近い値は選択肢 b です。

問 2 4

■原則

☆強酸・強塩基

強酸・強塩基は決まったものしかありません。強酸は以下の 6 (8) つです。

HCl, HBr, HI, HNO₃, 希 HSO₄, HClO₄, (HAt, HClO₃)

まず、HF 以外のハロゲン化水素です。さらに、塩酸・硝酸・希硫酸です。濃硫酸は弱酸であることに注意してください。そして過塩素酸です。() 内の酸は強酸とする人もいれば強酸としない人もいます。

強塩基は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物、計 10 個です。というのも、アルカリとは強塩基を意味するからです。

強酸・強塩基でないものは弱酸・弱塩基となります。

HClO は強酸ではないので、弱酸です。NaClO は NaOH (強酸) と HClO (弱酸) との反応でできた塩なので、液性は塩基性に傾きます。

問 2 5・2 6

■原則

☆反応速度式

化学反応は分子同士の衝突によって起こるため、その速度は濃度に比例します。

分解反応 $aA \rightarrow bB + cC$ のとき反応速度式は以下のようになります。

$$V = k[A]^x$$

このとき、Vは速度、kは温度一定で一定となる反応速度定数です。xは問題文から求めます。

問25

実験1と実験3を比較すると、濃度が2倍になると2時間での分解量・生成量は4倍になっていることがわかります。 $4=2^2$ より、 $x=2$ が求まります。

問26

NaClO_3 生成の反応速度の単位が $\text{mol}/(\text{h/L})$ と与えられているため、濃度を時間で割ればよいとわかります。

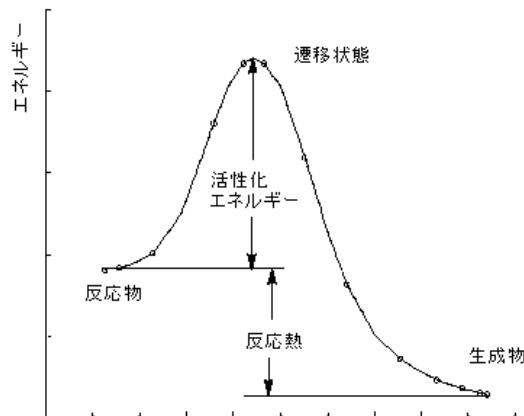
よって表の生成量 $0.040(\text{mol/L})$ を時間 $2(\text{hour})$ で割ることで $v=0.020$ を得ます。

与えられた式に $v=0.020$, $[\text{NaClO}_3]=2.0$, $x=2$ と、これまでに求めた値を代入すれば $k=0.005$ を得ることができます。

問27

■原則

☆活性化エネルギー



活性化エネルギーは、反応が起こるために必要なエネルギーで、大きければ大きいほど反応は起こりにくくなります。

(図は <http://www.tstcl.jp/ja/randd/laboreaction.php> から引用、一部編集)

反応にかかる時間を考えると、反応全体の時間のうち、(2)式にかかる時間が(3)の時間より圧倒的に長いです（反応速度が圧倒的に遅いため）。

よって、反応全体の速さ、ひいては全体の反応にかかる時間は(2)の反応にかかる時間、つまり(2)の反応の速さで決まります。

活性化エネルギーが大きい反応のほうが起こりにくく、反応速度も小さいです。

問28

■原則

☆中和

中和の式は、次のように表されます。

$$a n = a' n'$$

a、a' は酸・塩基の価数、n、n' は酸・塩基の物質量をそれぞれ表しています。

下線(2)を利用します。

シュウ酸二水和物 $(COOH)_2 \cdot 2H_2O (=126)$ が 630.0mg あるとき、5.000mmol シュウ酸が存在します。5.000mmol のシュウ酸を溶かした水溶液 100mL から 20.00mL を取っているので、そこに含まれるシュウ酸は 1.000mmol です。

$$2 \times 1.000(\text{mmol}) = 1 \times n' (\text{mmol})$$

より、 $n' = 2.000(\text{mmol})$ なので、求める濃度は

$$\frac{0.002(\text{mol})}{0.008(\text{L})} = 2.50 \times 10^{-1}(\text{mol/L})$$

となります。

問29

■原則

強酸と弱塩基の塩に強塩基を反応させると、弱塩基遊離と呼ばれる現象が起こります。

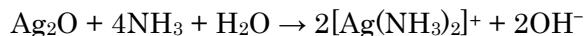


これは、強塩基と弱酸の塩に強酸を反応させたときでも同様のことが起こり、弱酸遊離と呼びます。

この問題でも上記の反応と同様の反応になります。アンモニアは塩基性の気体で、酸性の物質と反応します。

a → 正しいです。アンモニアと塩化水素が反応すると白色固体 NH_4Cl が生じます。

b → 誤りです。酸化銀に過剰のアンモニアを加えると



という反応で錯イオンができ、酸化銀の褐色が消えます。

c → 誤りです。水と激しく反応して酸素を発生するのはアルカリ金属の過酸化物です。

d → 誤りです。酸性の気体についての文章です。

e → 誤りです。ヨウ化カリウムデンプン紙は酸化剤の検出に用います。

f → 誤りです。塩基性溶液でメチルレッドは黄色になります。

問3 0

■原則

☆逆滴定

逆滴定は、**気体の中和反応**のときに行います。

気体を濃度既知の水溶液に吸収させ、さらに余剰の分の水溶液を濃度既知の水溶液で中和するものです。結果として、気体がどれくらい発生したのかがわかります。

酸	H ₂ SO ₄	
塩基	NH ₃	NaOH

上の図のようにすると、H₂SO₄が与える H⁺の量と、NH₃および NaOH が受け取る H⁺の量が等しいことがわかります。

H₂SO₄ が与える H⁺の量は、

$$0.200 \times 0.0800 \times 2 = 0.0320(\text{mol})$$

NaOH が受け取る H⁺の量は、問2 8 で求めた値を用いて、

$$0.250 \times 0.0308 = 0.0077(\text{mol})$$

よって、NH₃ が受け取る H⁺の量は、

$$0.0320 - 0.0077 = 0.0243(\text{mol})$$

です。NH₃ は一価の塩基なので、NH₃ が受け取る H⁺の量 = 発生する NH₃ の量のため、求める体積は

$$0.0243 \times 22.4 = 0.54432(\text{L})$$

となります。

問3 1

■原則

問2 9 「■原則」の式をもとに逆算します。

問2 9 より、発生したアンモニアの物質量と固体 A に含まれる塩化アンモニウムの物質量は等しいので、固体 A に含まれる塩化アンモニウム NH₄Cl(=53.5)の物質量は 0.0243(mol) です。

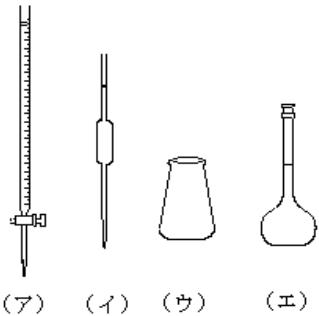
よって、固体 A 中の塩化アンモニウムの重さは $53.5 \times 0.0243 = 1.3005(\text{g})$ なので求める質量パーセントは

$$\frac{1.3005}{2.000} \times 100 = 65.0025(\%)$$

となります。

問3 2

■原則



中和滴定で使われる器具は主に左の四つです。

(ア) ビュレット

滴下する溶液を入れる。濡れているときは共洗いをします。
共洗いとは、入れる溶液で軽くすすぐことです。

(イ) ホールピペット

正確に少量の溶液を量りとる。濡れているときは共洗いをする。

(ウ) コニカルビーカー

手に持つて振りやすくするため、滴下した溶液がこぼれないようにするためにくびれてい
るビーカー。正確に計るために、**標線**が刻まれている。中和滴定ではホールピペットで量りと
った溶液を入れるので、溶質の物質量を変えないようにするために濡れているときは水洗い
をする。

(エ) メスフラスコ

標線が刻まれているフラスコ。濃い溶液を薄めるために用いる。濡れていたら水洗いをする。

「と」もあらいをする器具は、最後の文字が「ト」で終わる（ビュレット、ホールピペット）

(画像は http://www.geocities.jp/don_guri131/enntyuwa.html から引用)

a → 誤りです。メスシリンドラーは正確性に欠けるためメスフラスコで計ります。また、あら
かじめ水に溶質を溶かしたものを入れ、その後水を加えて薄めます。

b → 誤りです。容器の口ではなく標線までしか入れません。

c → 誤りです。ホールピペットは共洗いします。

d → 誤りです。コニカルビーカーは共洗いしません。

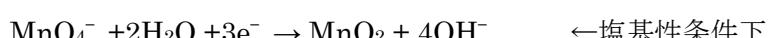
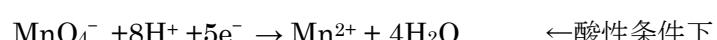
e → 誤りです。駒込ピペットでは正確に計量できないのでホールピペットを使います。

f → 正しいです。

問3 3・3 4

■原則

過マンガン酸カリウム KMnO_4 は酸化剤として働き、酸性条件下と塩基性条件下で半反応
式が異なります。



また、酸性条件を作り出す際、通常は硫酸を用います。理由としては

- ・塩酸は還元剤として働いてしまうため($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$)
- ・硝酸は酸化剤として働いてしまうため
 $(\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ or $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O})$

問3 3

この反応は反応性が低いため、加熱して反応が早く進むようにします。

問3 4

酸化マンガン(IV)は別名二酸化マンガンとも呼ばれ、過酸化水素から酸素が発生する反応の触媒としても用いられます。

問3 5

■原則

☆半反応式の作り方

酸化還元反応の反応式を作るときは、半反応式を組み合わせます。

半反応式の作り方は次のようになります。

- ① 酸素の数を水で合わせる
- ② 水素の数を水素イオンで合わせる
- ③ 最後に電荷を合わせる

まず、矢印の左右に反応物と生成物を書きます



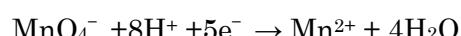
次に、右辺と左辺の酸素原子の数が同じになるように水で調節します



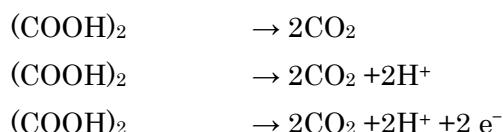
そして、右辺と左辺の水素原子の数が同じになるように水素イオンで調節します



最後に、右辺と左辺の電荷の合計が同じになるよう電子で調節します

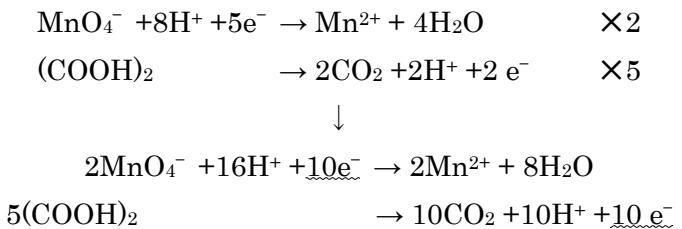


同じようにシュウ酸の半反応式も作ると



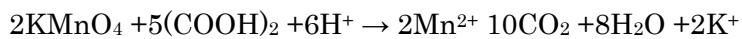
となります。

半反応式が二つできたら、それぞれの式の電子が同じ量になるようにします。



上下の式を足して、化学反応式が完成します。

化学反応式は、以下のようになります。



これより、過マンガン酸カリウムとシュウ酸は 2:5 で反応することがわかります。

シュウ酸の物質量は

$$0.10 \times 0.020 = 0.0020 \text{ (mol)}$$

過マンガン酸カリウムの物質量は

$$0.0020 \times \frac{2}{5} = 0.00080 \text{ (mol)}$$

よって求める濃度は、

$$0.00080 \times \frac{1000}{10} = 8.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

3 【解答】

問3 6 c

問3 7 a

問3 8 d

問3 9 d

問4 0 d

問4 1 b

問4 2 c

問4 3 f

問4 4 e

問4 5 ア—a イ—d ウ—a

3 解説

問3 6

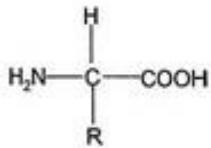
■原則

☆アミノ酸

アミノ酸とは、一分子中にアミノ基 $-\text{NH}_2$ とカルボキシ基 $-\text{COOH}$ が含まれるものこ

とをいいます。

そのうち、同じ炭素原子にアミノ基 $-NH_2$ とカルボキシ基 $-COOH$ が結合しているもののことを持たないαアミノ酸といいます。



アミノ基 $-NH_2$ とカルボキシ基 $-COOH$ が結合している炭素には、他に水素原子 $-H$ と置換基 $-R$ が結合しています。

この置換基の違いによって、それぞれ性質の異なるαアミノ酸になります。その種類は**20種類**になります。

また、図の中心の炭素は不斉炭素原子になることが多く、置換基に水素原子をもつグリシンだけが唯一光学異性体を持たないαアミノ酸です。

(図は

http://www.ekouhou.net/%E3%82%A2%E3%83%9F%E3%83%8E%E9%85%B8%E3%83%97%E3%83%AD%E3%83%89%E3%83%A9%E3%83%83%E3%82%B0/disp-A_2007-510621.html より引用、一部編集)

a → 正しいです。αアミノ酸は親水性の基を多く含み、それ自身も親水性です。結城用ないとはなじみません。

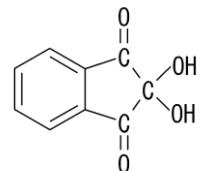
b → 正しいです。セリンの置換基の部分は $-CH_2-OH$ となっています。

c → 誤りです。L型とD型は光学異性体の関係にあり、置換基の違いによって生じるものではありません。

d → 正しいです。ニンヒドリン反応はアミノ酸を検出するための反応で、アミノ酸中の $-NH_3$ と反応して紫色を呈色します。 ニンヒドリン →

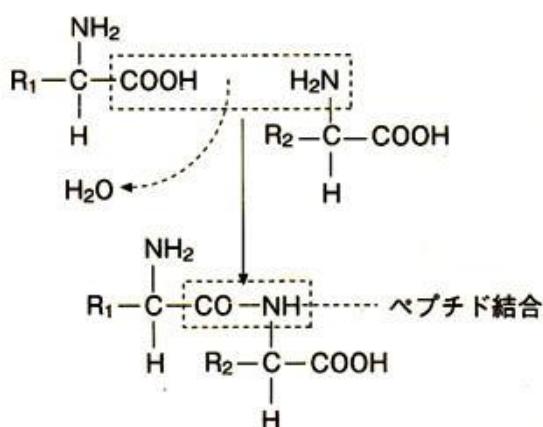
e → 正しいです。

f → 正しいです。アミノ酸のカルボキシ基 $-COOH$ とアルコールのヒドロキシ基 $-OH$ から脱水してエステル結合が生成します。



(図は http://www1.iwate-ed.jp/tantou/joho/contents/ed_vod/contents/page003.html から引用)

■原則



アミノ酸が結合してジペプチド、トリペプチド、ポリペプチドを作るととき、生成される結合はアミド結合です。

特にアミノ酸のアミド結合をペプチド結合と呼びます。

つまり、アミノ基 $-NH_2$ の水素原子と、カルボキシ基 $-COOH$ の水酸化基で脱水し、結合ができます。

(図は <http://www.naoru.com/aminosan.htm> から引用)

アミノ酸 A の置換基を R_a 、アミノ酸 B の置換基を R_b とします。

また、カルボキシ基を C' 、アミノ基を N と表すと、問題文に出てくる二つのジペプチドは簡易的に次のように表すことができます。 $-CONH-$ はアミド結合を表します。



よって、二つのジペプチドは互いに構造異性体の関係にあるとわかります。

問 3 8

■原則

グリシンは唯一不斉炭素原子を持たない α -アミノ酸です。

グリシン+その他の α -アミノ酸の組み合わせで、不斉炭素原子を一つだけ持つジペプチドができます。

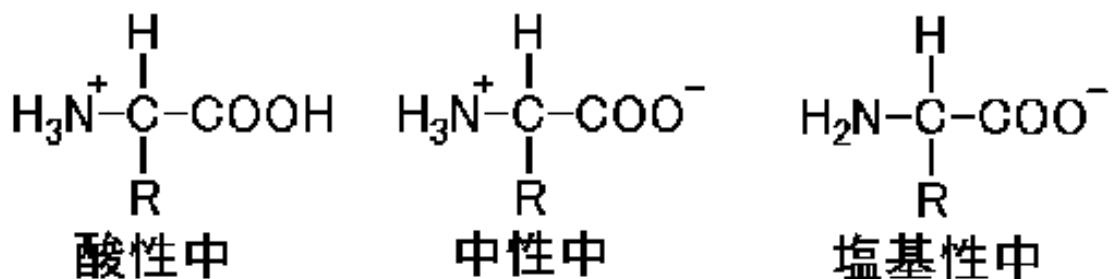
問 3 9

■原則

☆等電点

アミノ酸は、存在する水溶液の液性によってそのイオンの状態を変化させます。

一般に酸性溶液中では陽イオンに、塩基性溶液中では陰イオンに、中性溶液中では双性イオンとなります。双性イオンとは、一分子中に正電荷と負電荷をもつイオンのことです。



(http://www.reocities.com/Athens/column/3634/y_ch72a.htm より引用)

酸性溶液中のアミノ酸を電気泳動にかけると陰極に集まり、塩基性溶液中で電気泳動にかけると陽極付近に集まります。ところが、全体として電荷が±0になるときは電気泳動をかけてもアミノ酸は移動しません。このときの **pH** を等電点といいます。

置換基にカルボキシ基が含まれるアスパラギン酸・グルタミン酸の等電点は酸性に寄っており、置換基にアミノ基が含まれるリシンの等電点は塩基性寄りです。

等電点が塩基性寄りのリシンを含むジペプチドを作れば、等電点は 7 よりも大きいほうに寄ることになります。

よって、リシン+その他の α -アミノ酸の組み合わせで答えは 3 種類です。

問 4 0

■原則

☆キサントプロテイン反応

キサントプロテイン反応は置換基にベンゼン環 が含まれるアミノ酸を検出するための反応です。

そのアミノ酸は二つあり、フェニルアラニンとチロシンです。濃硝酸で加熱後、塩基性にするとニトロ化されたベンゼン環によって橙黄色が呈色します。

ジペプチドで不斉炭素原子が一つという条件から、グリシンを含むことがわかります。

キサントプロテイン反応をするのは、フェニルアラニンまたはチロシンです。

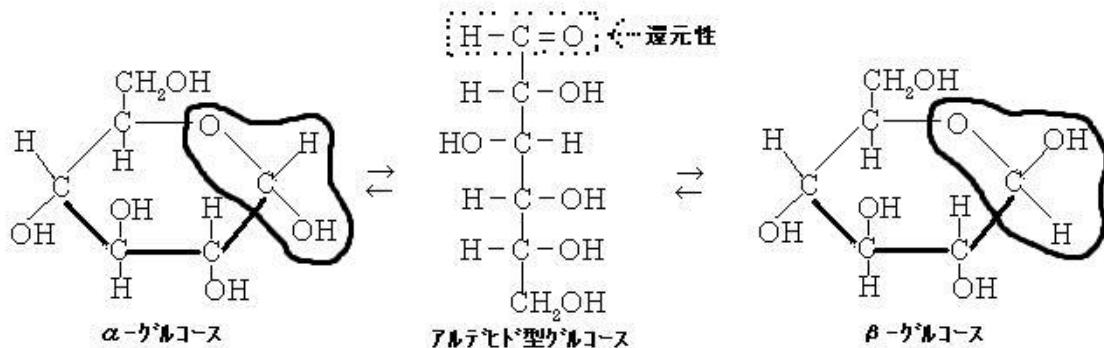
選択肢にあるのは、グリシンとフェニルアラニンの組み合わせのみです。

問 4 1

■原則

☆グルコース

グルコースは水溶液中で以下のような平衡状態にあります。



上図の黒く囲まれた部分はヘミアセタール構造と呼ばれ、この部分が開環することにより、アルデヒド型グルコース、通称アルドースができます。

アルデヒド型グルコースはアルデヒド基を持ち、還元性を示すことがわかります。

また、6つあるグルコースの炭素原子にはそれぞれ番号がついており、ヘミアセタール部分を1として隣接する順に2,3,4,5,6となります。

α グルコースと β グルコースの違いは、1位の炭素に結合している $-\text{H}$ と $-\text{OH}$ の上下の位置の違いです。

図は http://www.geocities.jp/chemhouse_nam/newpage0-1A-1S-4-3-s1.html から引用、一部編集

Aを α グルコース、Bをアルデヒド型グルコース、Cを β グルコースと考えます。

α および β グルコースとアルデヒド型グルコースを比較すると、一方は環状なのに対し一方は鎖状であるので、構造異性体であるとわかります。

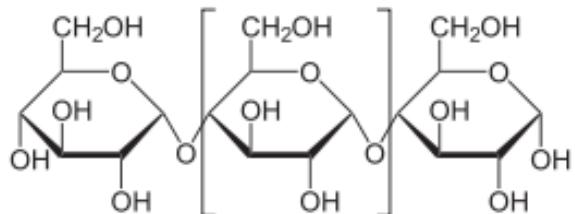
α グルコースと β グルコースを比較すると、その違いはヘミアセタール構造部分の $-\text{H}$ と $-\text{OH}$ の上下の位置の違いであるので、立体配置が異なる立体異性体どうしことにあります。

問4 2

■原則

☆グリコシド結合

図は α グルコースが三つ連なった分子で、[] で囲われた部分が繰り返し単位であり、示性式 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ で表されている部分です。



高分子化合物では n が大きくなるに伴い分子量も非常に大きくなるため、両端の二つの H は無視してよいものとします。ヒドロキシ基 $-\text{OH}$ どうしから脱水することで結合ができるますが、この結合をグリ

コシド結合と呼びます。問題文では（ア）結合となっています。

（<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%87%E3%83%B3%E3%83%97%E3%83%B3> から図は引用）

先掲図のように、示性式 $[C_6H_{12}O_6]_n$ の O は環状構造の中に 1 つ、グリコシド結合に 1 つ存在します。

問 4 3 ・ 4 4

■原則

単糖類、二糖類、多糖類には以下のような種類があります。

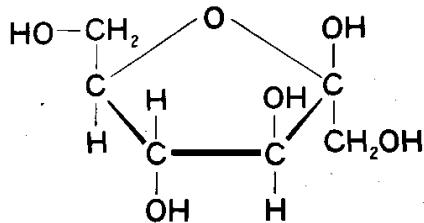
- 单糖類

グルコース (α ・ β)

フルクトース (α ・ β) 右図

ガラクトース (α ・ β)

マンノース (α ・ β) etc...



- 二糖類

マルトース (α グルコース + α グルコース) 別名：麦芽糖

セロビオース (β グルコース + β グルコース)

スクロース (α グルコース + β フルクトース) 别名：ショ糖

ラクトース (β ガラクトース + α グルコース) 别名：乳糖

トレハロース (α グルコース + α グルコース)

- 多糖類

アミロース (α グルコースが多数結合)

アミロペクチン (α グルコースが多数結合)

※アミロースは直鎖構造、アミロペクチンが枝分かれあり

セルロース (β グルコースが多数結合)

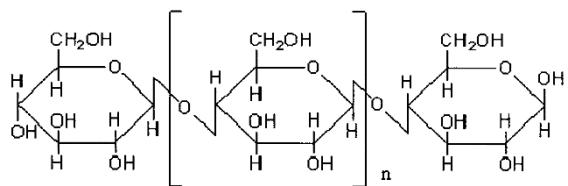
図は <http://www2.open.ed.jp/data/39254/01/1221system/organic46.htm> より引用

問 4 3

セルロースの繰り返し単位は下のようになっています。

α グルコースどうしは 1 位と 4 位の炭素どうしが結合しており (α 1-4 グリコシド結合)、 β グルコースどうしも 1 位と 4 位の炭素どうしが結合しております (β 1-4 グリコシド結合)。

また、 α グルコースが多数連なるとその構造はらせん状になり、 β グルコースが多数連なる



とその構造は直線状になります。

- a → 正しいです。グリコシド結合は安定した共有結合です。
- b → 正しいです。グリコシド結合は加水分解されます。生体内の控訴もこの反応を触媒します。
- c → 正しいです。アミロースは α グルコースからなり、セルロースは β グルコースからなります。
- d → 正しいです。グリコシド結合によってヘミアセタール構造が潰されているためです。
- e → 正しいです。アミロースはらせん状、セルロースは直線状の分子です。
- f → 誤りです。どちらも 1 位と 4 位の炭素どうしがグリコシド結合によって結ばれています。

図は <http://www.google.com/patents/WO2012137622A1?cl=ja> から引用

問 4 4

アミロースを分解してできる二糖は、 α グルコースと α グルコースが 2 つ結合してできるマルトースです。

問 4 5

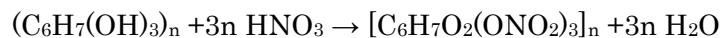
■原則

☆ニトロセルロース

セルロースに濃硝酸と濃硫酸の混合物（混酸）を反応させると、繰り返し単位に 3 つ含まれるヒドロキシ基がニトロ化され、トリニトロセルロースができます。

ニトロ化されるヒドロキシ基が 2 つの場合はジニトロセルロース、1 つの場合はニトロセルロースと呼びます。

この化学反応は以下の式で表されます（トリニトロセルロースの場合）。



「ニトロ化が完全に進んだ」とあるので、トリニトロセルロースが生成したと考えます。よって、求める質量パーセントはトリニトロセルロースの繰り返し単位 $[C_6H_7(OH)_3]_n$ における窒素の質量パーセントと同じです。
よって、求める質量パーセントは、

$$\frac{14\times 3}{12\times 6 + 1\times 7 + 16\times 11 + 14\times 3} \times 100 = 14.14(\%)$$