

東京医科 2014 化学

略解

第1問 問1.④ 問2.⑥ 問3.① 問4.⑤ 問5.④

第2問 問1.⑤ 問2.① 問3.⑥ 問4.① 問5.②, ④

第3問 問1.イ:⑦ エ:③ カ:② キ:⑤ 問2.③, ⑤, ⑦ 問3.④

問4.単位格子中に含まれる原子の数:② 密度:② 問5.①

第4問 問1.③, ⑦ 問2.①, ③ 問3.③ 問4.⑥

第5問 問1.④, ⑤ 問2.⑤ 問3.②, ⑥ 問4.⑥

配点 合計 100 点

第1問 計 20 点 一問 4 点×5 問

第2問 計 20 点 一問 4 点×5 問

第3問 計 20 点 問1 4 点 問2 3 点 問3 4 点
問4 4 点 問5 5 点

第4問 計 20 点 一問 5 点×4 問

第5問 計 20 点 一問 5 点×4 問

第1問 【解答】

問1 ④

問2 ⑥

問3 ①

問4 ⑤

問5 ④

第1問 【解説】

問1

■原則

原子の構造、周期表上の分類に関する知識を問う問題です。電子軌道、周期表に関する知識が必要になります。周期表の暗記、それぞれの分類、電子軌道との関係を記憶している必要があります。

・典型元素、遷移元素

典型元素は、周期表の1族、2族、12～18族の元素です。これに対して、3族～11族の元素は遷移元素と呼ばれます。

・電子軌道

電子は、周期表の原子番号の順番に、原子核の周囲に内側からK殻、L殻、M殻、N殻・・・といった順に入っていきます。原子番号と電子数は同じ値になります。それぞれの殻に入ることができる電子の数は決まっています(下表の「電子数 $2n^2$ 」の欄)、原則として内側の核が満たされたら、その一つ外側の核に入っていきます。

電子殻に収納可能な電子数

殻	主量子数 n	電子数 $2n^2$	小軌道
K殻	1	2	s
L殻	2	8	s+p
M殻	3	18	s+p+d
N殻	4	32	s+p+d+f
O殻	5	50	s+p+d+f+g
P殻	6	72	s+p+d+f+g+h

(図は <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%9B%BB%E5%AD%90%E6%AE%BB> より引用)

・イオン化エネルギー

イオン化エネルギーは、原子から電子を取り去るのに必要なエネルギーのことです。若干の例外はありますが(各殻内で電子軌道は細かく分かれています。この例外はこの電子軌道の違いに起因します)、周期表の左端から右端に進むほど大きくなります。

・アルカリ金属、アルカリ土類金属

こういった分類は周期表の列と完全に一致していないので、注意が必要です。

アルカリ金属はLi、Na、K、Rb、Cs、Frのことを指します。アルカリ土類金属とは、2族のうち、Be、Mgを除いたCa、Sr、Ba、Raの4元素のことを指します。

-
- ① 正しいです。Heは18族、Pbは14族、Znは12族であり。典型元素です。12属は遷移元素と同じく第4周期から現れるため遷移元素と間違えやすいので注意が必要です。
- ② 正しいです。リンは原子番号15です。殻の電子はK殻に2個、L殻に8個、M殻に5個となります。
- ③ 正しいです。同じ周期であれば、イオン化のために放出あるいは受け取る電子数が少ないほど、イオン化エネルギーが大きくなります。
- ④ 誤りです。Mgはアルカリ土類金属ではありません。
- ⑤ 正しいです。原子番号19の元素はKです。Kはアルカリ金属に分類されます。

問2

■原則

・分子間相互作用

分子間相互作用には、クーロン力（イオン間相互作用）、水素結合、双極子相互作用、ファンデルワールス力などがあります。相互作用は、この順序で強い→弱いものとなります。

・ファンデルワールス力

中性の分子でも、一時的に分子内に分極（全体としては電氣的に中性だが、部分的に弱いプラスの部分、弱いマイナスの部分が発生すること）を生じ、それによる弱い相互作用を生じることがあります。これをファンデルワールス力と呼びます。この力は分子量が大きくなるほど強くなります。

・14族元素

14族元素であるC、Si、Sn、Pbはいずれも、4個の水素原子と結合し、不対電子対を持たないため、無極性分子を与えます。一般に、無極性分子では上記のファンデルワールス力が分子間に働きますので、分子量に大きいほど相互作用が強くなり、沸点が上がります。極性分子の場合には、分子量の影響だけではなく、水素結合などの分子間相互作用に基づく沸点の上昇がみられます。

・共有結合

炭素の共有結合にはsp,sp²,sp³といった種類があり、それぞれ3重結合、2重結合、単結合に対応しています。ダイヤモンドは単結合のみからなる正4面体構造を基本とする三次元構造をとります。単結合には電子伝導性がないのでダイヤモンドには電気伝導性がありません。黒鉛は二重結合を含む平面構造から成っています。この構造では平面構造に沿って自由に動ける電子があるため、黒鉛には電気伝導性があります。

・立体格子（充填構造）

結晶構造には種々のものがありますが、最も密に原子を詰め込むことができる、いわゆる最密重点構造となるのは、面心立方格子、六方最密構造です。共に充填率は73.8%です。

・電気伝導性

電気が流れるためには、電子が移動できるか、あるいはイオンが移動できる必要があります。上記の黒鉛や金属のように電子が移動できる固体もありますが、金属の種類や塩の構造によって電子の移動ができないものも多くあります。電子移動ができない塩の場合は、融解することにより陽イオン、陰イオンが自由に動けるようにすれば、電気を流すことができます。

-
- ① 正しいです。ファンデルワールス力が働くため、分子量が大きいほど分子間力が大きくなり、沸点が高くなります。
 - ② 正しいです。二酸化炭素は無極性分子であり、ファンデルワールス力が働きます。
 - ③ 正しいです。結合の仕方が、それぞれの物質の性質に影響を及ぼしています。
 - ④ 正しいです。
 - ⑤ 正しいです。融解によりイオンとして自由に動けるようになり、電気を導きます。

問3

■原則

元素の持つ性質に基づく反応に関する問題です。

・銀の化合物

硝酸銀は水に溶けて水溶液として用いることができます。

水溶液中で銀はイオンとして存在しますが、Fを除くハロゲン原子と結合すると難溶性の塩を生成して沈殿を生じます。

・塩化水素

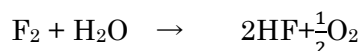
塩化水素は気体であり、水にきわめてよく溶けます。塩化水素ガスを水にとかしたものが塩酸です。

・濃硫酸

濃硫酸は水の吸収剤（気体の乾燥剤）として、しばしば使用されます。

・フッ素

フッ素は常温で気体であり、非常に高い反応性を持ちます。ヘリウムとネオン以外の、ほとんどの単体元素と反応し、フッ化物を生成します。



・フェノール

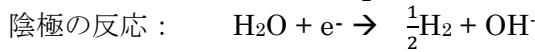
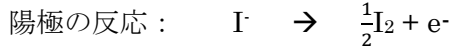
フェノールは水中で以下のようにイオン化しますので、弱酸性を示します。また、臭素水溶液を加えると、白色の2,4,6-トリブロモフェノールを生成します。臭素が付加することにより疎水的な性質が強くなり析出し、溶液は白色になります。

・電気分解

陽極は電源のプラス極に、陰極はマイナス極に接続します。電源のプラス極から電流が流れ出て、マイナス極へと流れます。が、電子の流れは電流と逆です。これは歴史的経緯によるもので、電子の発見以前に電流が定義されてしまったためです。よって、電子はマイナス極につないだ陰極から溶液に供給され、プラス極につないだ陽極を通じて溶液から流れ出ます。つまり、陰極で電子が供給される反応が、陽極では電子が奪われる反応が起きます。

-
- ① 誤りです。AgF、AgCl、AgIが生じますが、AgFのみは水溶性であり、沈殿を生じません。
 - ② 正しいです。順序を逆にすると、不純物として水が含まれてしまいます。
 - ③ 正しいです。 $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HF} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ となります。フッ素原子はL殻の電子を8個に満たそうとしますので、電子を奪いやすい水素原子 ($\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$) と結合します。

- ④ 正しいです。以下の反応により、水に不溶の 2,4,6-トリブロモフェノールを生成し沈殿を生じます。
- ⑤ 正しいです。水中で KI は K^+ と I^- としてイオン化します。陽極では電子が奪われる反応が進行し、 I_2 を生じます。 K^+ は水中ではイオンとして存在するのが安定ですので反応せず、代わりに水が反応します。



問 4

■原則

・浸透圧

浸透圧は溶解する粒子の濃度に比例します。

・溶解度

溶解度は、100g の水に溶けることができる溶質（溶かすもの）の重さ（g）です。

・凝固点降下

凝固点降下は溶質の質量モル濃度に比例します。水中で解離してイオンになる物質の場合には、それぞれの濃度を加味する必要があります。

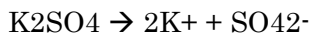
・溶液の蒸気圧

蒸気圧は、ある温度での溶媒の液体状態（液相）と気体状態（気相）が、平衡になるときの溶媒気相の圧力です。蒸発する速度と凝集する速度が等しくなるための溶媒の気相の圧力とも言えます。溶質と溶媒分子との相互作用、溶質により表面に接する溶媒分子の数が減ることになる、等の理由から、溶液の蒸気圧は、純溶媒の蒸気圧よりも低くなります。

・沸点上昇

凝固点降下は溶質の質量モル濃度に比例します。凝固点降下の場合と同様に、水中で解離してイオンになる物質は、それぞれの濃度を加味する必要があります。

- ① 正しいです。硫酸カリウムは水中で解離します



よって溶解する粒子（イオン）の濃度としては入れた量の 3 倍になります。

出題文にあります 5.8g の硫酸カリウム（式量 174）を 1 L に溶解させたときのイオンの濃度は

$$\frac{(5.8 \div 174) \times 3 \text{ mol}}{1L} = 0.10 \text{ mol/L}$$

となり、グルコースの濃度と等しくなりますので、同じ浸透圧となります。

- ② 正しいです。80°C の硫酸銅（II）飽和水溶液 300g に含まれる硫酸銅（II）の量（x g）は、溶解度の定義より、以下のようになります

$$\frac{50}{100} = \frac{x}{300-x} \rightarrow x=100 \text{ g}$$

これより、水は 200 g であることが分かります。

硫酸銅（II）は五水和物として析出するので、20°C で析出させたときの水の量はこの、硫酸銅と共に析出する分を減らして考える必要があります。

X g の硫酸銅（II）五水和物（式量 250）が析出するときには、5 個の水分子分（式量 90）

が共に結晶として析出するので、

$$\begin{aligned} \text{析出する硫酸銅 (II) の重量} & \quad X \times \frac{160}{250} \text{ g} \\ \rightarrow \text{飽和水溶液中には} & \quad 100 - X \times \frac{160}{250} \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{水和水として析出する水分子の重量} & \quad X \times \frac{90}{250} \text{ g} \\ \rightarrow \text{飽和水溶液中には} & \quad 200 - X \times \frac{90}{250} \text{ g} \end{aligned}$$

よって

$$\frac{20^\circ\text{C飽和水溶液中の硫酸銅}}{20^\circ\text{C飽和水溶液中の水}} = \frac{100 - X \times \frac{160}{250}}{200 - X \times \frac{90}{250}} = \frac{20}{100}$$

$$X = 105.6 \div 106 \text{ g}$$

- ③ 正しいです。尿素は解離しませんが、塩化ナトリウムは下記のように水中で解離してイオンとなることに注意します。



尿素の質量モル濃度は

$$\frac{3.00}{60} \div 1.00 = 0.050 \text{ mol/kg}$$

塩化ナトリウム中のイオンの質量モル濃度は

$$\frac{5.85}{58.5} \times 2 \div 2.00 = 0.10 \text{ mol/kg}$$

塩化ナトリウム水溶液中のイオンの質量モル濃度の方が高いため、凝固点降下により低くなります。

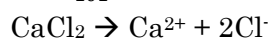
- ④ 正しいです。上記「原則」を参照ください。

- ⑤ 誤りです。

硝酸カリウム、塩化カルシウムはそれぞれ以下のように解離することに注意して質量モル濃度を計算します。



$$\frac{1.0}{101} \times 2 \div 1.0 = 0.0198 \text{ mol/kg}$$



$$\frac{1.0}{111} \times 3 \div 1.0 = 0.0270 \text{ mol/kg}$$

両者を比較すると、塩化カルシウム水溶液の方がイオンの質量モル濃度は高いため、沸点上昇も大きくなります。

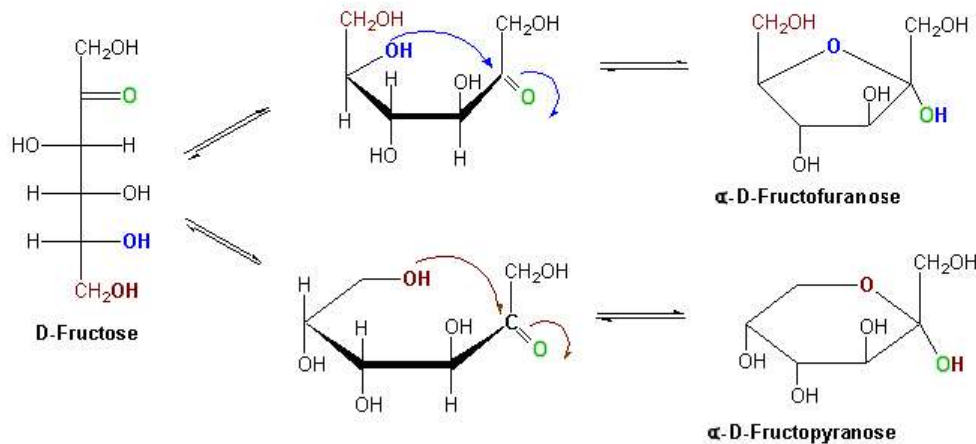
問5

■原則

糖に限らず、カルボニル (C=O) の炭素は、水酸基 (OH) 等と反応しヘミアセタールと呼ばれる構造構造をとります (下図の黒線だ囲った部分)。この反応は可逆反応であるため、糖はいくつかの異性体を持つこととなります。フルクトースは以下の構造を持ち、分子が自由に動くことができ構造を変え得る水溶液中では、以下の3種の構造が平衡状態にあります。

下図左のように、アルデヒドを有する構造の糖はアルドースと呼ばれます。アルデヒド基を有することから、還元性を示します

Isomeric Forms of Fructose

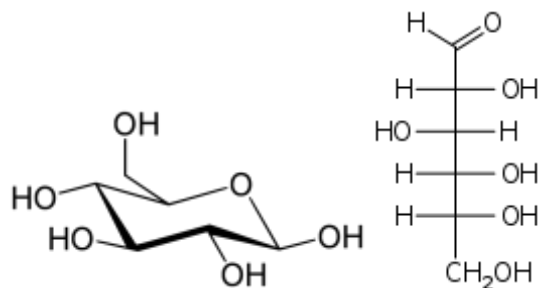


(図は <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1e/Fructose-isomers.jpg> より引用)

・ グルコース

ある炭素が不斉炭素となるのは、4つの異なる原子が結合している場合、あるいは、4つの区別し得る基（同じ原子であっても区別し得る場合）が結合している場合です。

環状グルコースの場合には下左図のように（水素原子は省略されています）、環を形成する炭素が不斉炭素となり、5個となります。

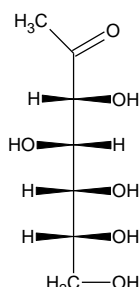


(図は、

<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%B0%E3%83%AB%E3%82%B3%E3%83%BC%E3%82%B9> より引用)

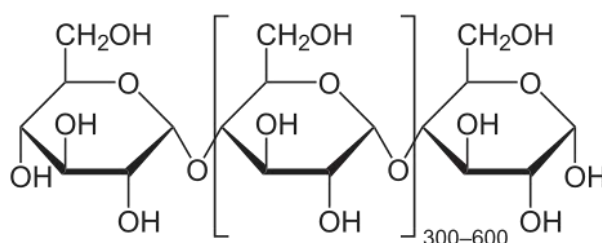
炭素数が1個の分子のばあいには、炭素につながる4個の基が全て異なる時に不正炭素となります。炭素数が3つ以上になると、炭素同士の結合（アルキル鎖）に使われる以外の2つの結合に、異なる基（糖の場合には水素と水酸基）が結合していると、アルキル鎖の両端を除く中ほどの炭素が不斉炭素となります、通常は上手右のように平面的に書くので、水素と水酸基を入れ替

えても同じように見えてしまいます。しかし、実際には、それぞれが正四面体構造を取るために、入れ替えると元の構造と重なり合わない構造になります。平面図では、左右方向に描かれた水素、水酸基は、手前に飛び出ているものとして考えると納得がいくと思います。下図のようなイメージになります。



・デンプン

デンプンは、 α -グルコースがグリコシド結合により重合した天然高分子です。

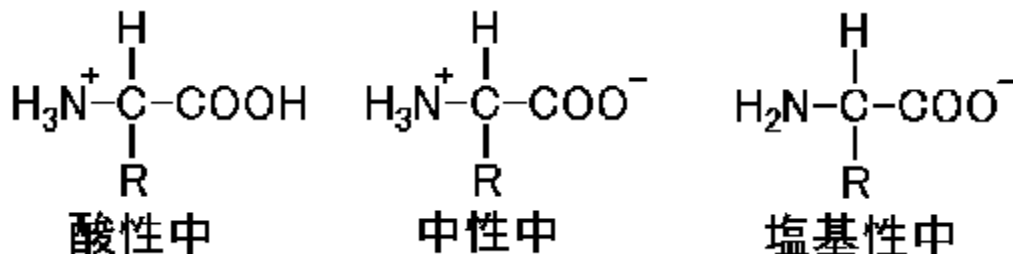


(図は <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%87%E3%83%B3%E3%83%97%E3%83%B3> より引用)

グルコースユニット間の結合1つにつき、水素と水酸基が一つずつ結合させる（加水分解）ことによりグルコースを生成します。

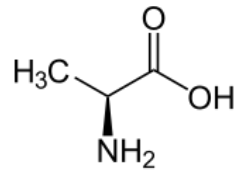
・アミノ酸の等電点

アミノ酸は存在する水溶液の液性（酸性・アルカリ性）により、そのイオン状態が変化します。アルカリ性中ではカルボン酸が解離し（ $-\text{COO}^-$ ）、酸性中ではアミノ基が水素イオンと結合し（ $-\text{NH}_3^+$ ）イオン化します。アミノ酸の特性を表わす指標の一つに等電点があります。等電点のpHのときに、解離したカルボン酸、イオン化したアミノ基の数が等しくなります。



(図は http://reocieties.com/Athens/column/3634/y_ch72a より引用)

アラニンの等電点は6.00ですので、pH2の水溶液中では、アミノ基はほぼイオン化しており（ $-\text{NH}_3^+$ ）、アラニンは陽イオンとして振る舞います。

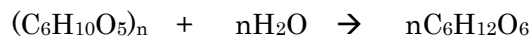


(図は <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%A2%E3%83%A9%E3%83%8B%E3%83%B3> より引用)

・ペプチド

ペプチドはアミノ酸のカルボン酸とアミンがアミド結合して生成する、直鎖状の分子です。これが非常に高分子化したものがタンパクとなります。2個のアミノ酸が結合したものがジペプチド、3個のアミノ酸ではトリペプチドなどと呼ばれます。

- ① 正しいです。
- ② 正しいです。
- ③ 正しいです。デンプンのグルコース同士の結合1つにつき水1個を消費して、加水分解しグルコースを生成します。



$C_6H_{10}O_5$ の式量は 162、 $C_6H_{12}O_6$ の式量は 180 ですので、

$81 \div 162 = 0.5 \text{ mol}$ のグルコースユニットがデンプン中にあります。

よって $0.5 \times 180 = 90 \text{ g}$ となり 90g のグルコースが得られます。

- ④ 誤りです。pH2 (酸性) では、アラニンのアミンが陽イオン化(-NH₃⁺)しているため、直流電流を流すと、陰極に移動します。
- ⑤ 正しいです。問題文のトリペプチドの取り得るアミノ酸配列をすべて記すと以下のようになり 6種類となります。

グリシン-アラニン-フェニルアラニン
 グリシン-フェニルアラニン-アラニン
 アラニン-フェニルアラニン-グリシン
 アラニン-グリシン-フェニルアラニン
 フェニルアラニン-グリシン-アラニン
 フェニルアラニン-アラニン-グリシン

第2問【解答】

- 問1 ⑤
- 問2 ①
- 問3 ⑥
- 問4 ①
- 問5 ②、④

第2問 【解説】

問1

■原則

塩化ナトリウムなどのように、金属原子とハロゲン原子の塩は、水中で単純に100%電離します。しかし、アンモニアやカルボン酸などは、水溶液中で、その一部だけが電離します。その割合を示すのが電離度です。アンモニアが電離すると、電離した分子数と同じだけの水酸化物イオンが生成します（問題文に化学式により記載されたとおりです）。

イオン濃度と塩濃度、電離度の関係は以下の式で表わされます。

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = \text{濃度} \times \text{電離度}$$

（電離により、2個、3個のイオンが生成する場合には2あるいは3を掛ける必要があります）

よって

$$[\text{OH}^-] = 0.10 \times 1.3 \times 10^{-2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

問2

■原則

電離することによりアンモニア濃度 $[\text{NH}_3]$ は、電離した分だけ濃度が減少することに注意が必要です。

■方針

アンモニア濃度、電離定数 K_b の算出式が問題文に与えられていますので、問1で既に求めた、電離により生成する $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ を代入し回答を得ます。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

平衡の反応式は以下の通りですので、電離により生成する $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ の分だけ減少した $[\text{NH}_3]$ を求めます。



生成する $[\text{NH}_4^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ は問1の値を用いることができ、以下の値となります。

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0.10 \times 1.3 \times 10^{-2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

電離により、この濃度分が失われますので、 $[\text{NH}_3]$ は以下の値となります。

$$[\text{NH}_3] = 0.10 - 1.3 \times 10^{-3} = 0.0987 = 9.87 \times 10^{-2}$$

よって与えられた電離定数の算出式に代入し、以下の値を得ます。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(1.3 \times 10^{-3})^2}{9.87 \times 10^{-2}} \doteq 1.7 \times 10^{-5}$$

問3

■原則

pH は水素イオン濃度の対数に-1 を乗じた値、すなわち $-\log[\text{H}^+]$ のことです。

■方針

問題文に、 $[H^+]$ を項として含む水のイオン積の式が与えられていますので、これを变形して、 pH すなわち $-\log[H^+]$ を求める式を導けるはずだと考えます。

問題文に与えられた水のイオン積の、各辺の対数を取り -1 を乗じると以下ようになります。

$$-\log(K_w) = -\log([H^+][OH^-]) = -\log(1.0 \times 10^{-14})$$

これより、

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

$$pH - \log[OH^-] = 14$$

$$pH = 14 + \log[OH^-]$$

問1の値を利用し、求めた式に代入します。

$$pH = 14 + \log(1.3 \times 10^{-3})$$

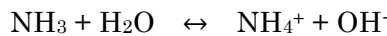
$$= 14 + \log(1.3) - 3$$

$$\doteq 11.1$$

問4

■原則

電離前の NH_3 の濃度を C 、電離度を α とすると以下の反応式から、次の関係があります。



$$[NH_4^+] = [OH^-] = C\alpha$$

$$[NH_3] = C - C\alpha = C(1 - \alpha)$$

これを K_b の算出式に代入すると

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

ここで、 α は 1.3×10^{-2} と、1に対して十分小さいので、

$$(1 - \alpha) \doteq 1$$

と近似します(化学等において、多用される近似です)。すると、

$$K_b = C\alpha^2$$

これより、

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

との近似式を得ます。この式を、弱く電離する塩の電離度の式として、覚えてしまうと楽です。

■方針

問題文を読むと、ある電離度 α を得るためのアンモニア水濃度 C を求める問題であることが分かります。そこで、上記の α 、 K_b 、 C の関係を使って考えます。まず、目的とする電離度 α を得るのに必要な

アンモニア水濃度を求めます。次に、その濃度とするのに必要なアンモニア水の体積を求めます。

電離度 1.0×10^{-2} とするのに必要なアンモニア濃度は、問 2 の結果を用いて、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

$$1.0 \times 10^{-2} = \sqrt{\frac{1.7 \times 10^{-5}}{c}}$$

$$C = (1.7 \times 10^{-5}) \div (1.0 \times 10^{-2})^2 = 0.17 \text{ mol/L}$$

0.10mol/L のアンモニア水 0.1L (100mL) に、0.5mol/L、x L を加えて 0.17mol/L とするには、

$$(0.10 \times 0.1) + (0.5 \times x) = 0.17 \times (0.1 + x)$$

より、

$$x \doteq 0.021 \text{ L} \rightarrow 21 \text{ mL}$$

問 5

■原則

酸・塩基に関する基本的な知識を基に正誤を判断します。

弱酸、弱塩基、強酸、強塩基の組み合わせにより生じた塩の性質は以下の通りです。

組み合わせ	電離状態	生じる塩の液性
強酸・強塩基	完全電離	中性
強酸・弱塩基	部分電離	酸性
弱酸・強塩基	部分電離	アルカリ性
弱酸・弱塩基	部分電離	電離の相対的な強さによる

① 正しいです。問 4 にて解説した電離定数の式

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

を用いると、 $[\text{OH}^-]$ は

$$[\text{OH}^-] = C \alpha = C \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{CK_b}$$

となりますから、希釈によりアンモニア濃度 C を小さくすると、水酸化物イオン濃度も小さくなります。

水素イオン濃度と水酸化物イオン濃度の積は一定 (10^{-14}) ですから、水酸化物イオン濃度が小さくなると、水素イオン濃度は増加します。

② 誤りです。塩化アンモニウムは強酸と弱塩基による塩なので、水溶液は酸性となります。

③ 正しいです。弱塩基とその塩の混合物は緩衝作用を示します。

④ 誤りです。アンモニアは弱塩基であり、部分的にしか解離していません。

⑤ 正しいです。含まれる塩酸の方がアンモニアよりも多いため、酸性となります。

⑥ 正しいです。等量のアンモニアと塩酸ですので、塩化アンモニウムの水溶液となりますが、強酸と弱塩基による塩なので、酸性となります。

第3問【解答】

問1 イ：⑦、エ：③、カ：②、キ：⑤

問2 ③、⑤、⑦

問3 ④

問4 単位格子中に含まれる原子の数：②

密度：②

問5 ①

第3問【解説】

問1

■原則

金属元素に特有の性質を基礎知識とし、それらを組み合わせて解く問題です。

- ・アルカリ金属、アルカリ土類金属は、その名の示す通り、水と激しく反応して水素と水酸化物を生成します。



- ・大過剰のアルカリにより溶解して無色透明の溶液となるのは、OH⁻にて錯イオンを形成するAl、Znなどです ([Al(OH)₄]⁻、[Zn(OH)₄]⁻)。Znや、Cuなどの遷移金属は過剰のアンモニウムによりアンミン錯体と呼ばれる錯イオンを形成します ([Zn(NH₃)₄]²⁺、[Cu(NH₃)₄]²⁺)。金属に配位するイオンの数は、2、4、8など金属の種類により異なります。

■方針

問題文には、各種金属元素に特有の性質が列挙されていますので、これらの情報の組み合わせで元素が特定できるはずだと考えます。複数の候補が現れますが、他の情報と組み合わせることにより、あるいは消去法により順次確定することができます。

1) より、エ、オ、カは水と激しく反応し強塩基性の水酸化物を生成したことから、Ba、Ca、Naのいずれかになります。生成するBa(OH)₂、Ca(OH)₂、NaOHの水溶性を比較すると、NaOHがもっとも溶解度が高く、Ca(OH)₂が最も溶解度が低いため、エはCaとなります。また、カは4)にて希硫酸の添加で白色沈殿を生じたのですが、NaOH水溶液は酸を加えても析出することは無いので、カはNaではありません。よってオがNa、カがBaとなります。

残ったア、イ、ウ、キが、Al、Fe、Mg、Znとなりますが、いずれも、アルカリ性で水酸化物の沈殿を生じます。Al、Znの水酸化物は大過剰のOH⁻により錯イオンを生成して水溶性となるので、イ、ウはAlもしくはZnとなります。Fe、Mgのうち、赤褐色の沈殿を生じるのはFeですので、アはFeとなります。その水酸化物はFe(OH)₃で、加熱によりFe₂O₃を生じます(化合物X)。残ったキはMgとなります。

イ、ウがAl、Znのいずれかなのですが、3)にて過剰のアンモニア水を加えることにより、イのみが溶解したことから、アンミン錯体を形成することができるZnとなります。よってウはAlとなります。

ア：Fe、 イ：Zn、 ウ：Al、 エ：Ca、 オ：Na、 カ：Ba、 キ：Mg

化合物X：Fe₂O₃

問 2

■原則

周期表を記憶していることが要求されます。

第 3 周期に属するのは、Na、Mg、Al です。

第 4 周期が Ca、Fe、Zn、第 6 周期が Ba です。

問 3

■原則

Zn は錯イオンを形成する際に 4 個のイオンを配位します。また、Zn は 2 価の陽イオンであることから、 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ を生成します。

イが Zn であることから、 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ となります。

問 4

■原則

立方格子の原子数、配位数は、その都度自分で図を書いて数えてもよいのですが、時間がかかるので覚えてしまった方が便利です。

	原子数	配位数	原子半径 (単位格子の 1 辺を a とする)	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 (単位格子中では 2)	12	—————	73.7%
ダイヤモンド	8	—————	$\frac{\sqrt{3}}{8}a$	34.0%

立方体の中心と各頂点に位置することから、体心立方格子となります。単位格子中に含まれる原子数は 2 となります。

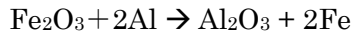
オ : Na の密度は、単位立方格子に含まれる 2 個のナトリウム原子の重量と、単位立方格子の体積を算出すれば求めることができます。

$$\begin{aligned} \text{密度} &= (\text{重量(g)}) \div (\text{体積(cm}^3\text{)}) \\ &= 2 \times \frac{23}{6.02 \times 10^{23}} \div (4.3 \times 10^{-8})^3 \\ &= 0.96 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

問 5

■原則

テルミット反応は、金属アルミニウムを用いた冶金法の一つです。金属アルミニウムと金属酸化物との粉末混合物に着火すると、アルミニウムは金属酸化物を還元しながら激しく反応し高温を発生します。目的の金属は融解状態のまま下部に沈殿しますので、純粋な金属が得られます。この方法は炭素燃料を使用しないため、生成金属に炭素が含まれないという特長も有します。



ウが Al であることが分かれば、この反応はテルミット反応であることに気付くことができます。Al 単体は酸化されて、化合物 Y として Al_2O_3 を生じます

第 4 問【解答】

問 1 ③、⑦

問 2 ①、③

問 3 ③

問 4 ⑥

第 4 問【解説】

問 1

■原則

- ・電流の定義：1 秒間に 1 C (クーロン) の電気量 (電子、電荷) が流れるのが 1 A (アンペア)
- ・モル数と電気量の関係： 1mol 分の電気量 (電子、電荷) = 96500C
- ・電気分解の装置構成において注意すべき点は、電流と電子の流れる向きが逆であるということです。

電流は、

電源のプラス極 (正極) → 陽極 → 溶液 → 陰極 → 電源のマイナス極 (陰極、負極)

と流れますが、電子は逆方向に流れますので、

電源のマイナス極 (陰極、負極) → 陰極 → 溶液 → 陽極 → 電源のプラス極 (正極)

となります。これは、電流の流れる向きを定義した後に、実際に電子の流れる方向が確認されたためであり、歴史的経緯により決まってしまったものなのです。

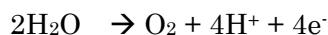
この定義から、それぞれの極では以下の反応が進行します。

陽極では物質から電子が奪われる反応 (酸化反応)。電子は物質から陽極に受け渡されます。

陰極では、物質に電子が与えられる反応 (還元反応)。電子は陰極から物質に受け渡されます。

- ・硫酸銅 (II) CuSO_4 溶液を電気分解すると、以下の反応が進行します。

陽極：白金電極はイオン化傾向が小さく、また、硫酸イオンは酸化されにくいので、水が酸化されます。



陰極： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ により、銅が生成します。

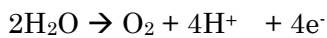
① 正しいです。32 分 10 秒は 1930 秒であるから、流れた電気量は、

$$2.00(\text{A}) \times 1930(\text{秒}) = 3860(\text{C})$$

これをモル数に換算すると、

$$3860(\text{C}) \div 96500(\text{C/mol}) = 4.00 \times 10^{-2}(\text{mol})$$

- ② 正しいです。
- ③ 誤りです。酸化の定義の一つは電子を供与することですが、 SO_4^{2-} のSは、Oとの結合のために最も外側の殻の6個の電子全てを供与して（酸化されて）います。そのため、Sは酸化にくい状態にあります。
- ④ 正しいです。①の計算式を参照してください。
- ⑤ 正しいです。
- ⑥ 正しいです。
- ⑦ 誤りです。以下の反応が起きますので、流れた電子の4分の1の酸素が発生します。



①の結果より標準状態の気体としては、以下の体積となります。

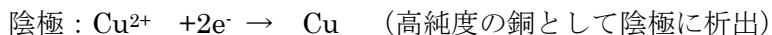
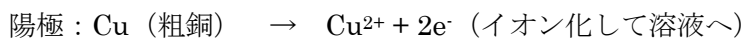
$$4.00 \times 10^{-2}(\text{mol}) \div 4 \times 22.4(\text{L/mol}) = 0.224(\text{L})$$

- ⑧ 正しいです。

問2

■原則

粗銅を電解精錬するには、以下のプロセスが必要になります。



ここに記載したように、粗銅は陽極として使用される必要があります。

イオン化傾向の高い金属が、陰極で還元されてイオン化されます。

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

Cuよりもイオン化傾向の大きい元素は陽極に残ります。イオン化傾向が大きい元素は、陽極からイオンとして溶けだします。しかし、イオン化傾向の大きい元素は、陰極で析出せずに溶液中にイオンのままとどまります。

- ① 誤りです。金はCuよりもイオン化傾向が小さいため、陽極に残り、Cuが溶け出ると陽極泥として、陽極の下に沈降します。
- ② 正しいです。①と同様の現象が生じます。
- ③ 誤りです。鉄は銅よりもイオン化傾向が大きいため、イオンとして溶液に溶解します。しかし、イオン化傾向が銅よりも大きいので、陰極で析出はしません。
- ④ 正しいです。ニッケルは銅よりもイオン化傾向が大きいため、イオンとして溶液に溶解します。しかし、同じ理由により陰極では析出しません。
- ⑤ 正しいです。
- ⑥ 正しいです。直流電源の正極（プラス極）を接続した極が、陽極として機能します。

問 3

■原則

モル数と電気量の関係：1mol 分の電気量（電子、電荷）＝96500C を使います。

■方針

問題文に与えられた純銅板の重さの増加分が、流れた電気量に相当するはずであると考えます。原則の関係をを用いてモル数を求めますが、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ の反応から、銅のモル数の 2 倍の電気量が流れたといえます。銅のモル数の 2 倍を求め、それに相当する電気量を算出します。

$$\frac{12.7}{63.5} \times 2 \times 96500 = 3.86 \times 10^4 \text{ (C)}$$

問 4

■原則

鉛のイオン化傾向は銅よりも大きいため、水溶液中に溶け出します。

硫酸イオンが水溶液中にあるので、硫酸鉛として沈殿します。

鉛はイオン化し溶解しますが、陰極で析出はしません。白色の硫酸鉛として沈殿します。

第 5 問【解答】

問 1 ④、⑤

問 2 ⑤

問 3 ②、⑥

問 4 ⑥

第 5 問【解説】

問 1

■原則

- ・エステルを加水分解するとカルボン酸化合物とアルコールが生成します。
- ・二クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) は酸化力が強く、以下の作用があります。
 - アルコール、アルデヒドをカルボン酸に酸化
 - 第二アルコールをケトンに酸化
- ・エチレンを、塩化パラジウム (II) および塩化銅 (II) の触媒にて酸化する工業的製造方法は、ワッカー法と呼ばれ、アセトアルデヒドを生成します。
- ・ CH_3CO -構造を有するアルデヒドやケトンを、ヨウ素・水酸化ナトリウムと反応させると、特異臭をもつ黄色沈殿を生じます (ヨードホルム反応)。カルボニル基の定性反応です。
 - ホルムアルデヒド(HCHO)は CH_3CO -を有しませんので反応しません。

まず A～K を推定します。

(1)A を加水分解するとカルボン酸 F とアルコール G が生成した。→A はエステル。

(2)G を二クロム酸カリウムで酸化すると B が得られた。→G はアルコールであるので、B はカルボン酸

もしくはケトン。

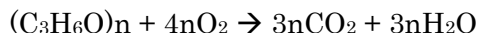
(3)C を酸化すると F が得られた。

(4)D を加水分解すると、カルボン酸 H とアルコール I が得られた。→D はエステル。

(5)I を二クロム酸カリウムで酸化すると J が得られた。→G はアルコールであるので、J はカルボン酸もしくはケトン。

(6)E に水素付加させて生成した化合物 K と F に硫酸を加え加熱すると A が得られた。→A はエステルで、(1)より F がカルボン酸なので、K はアルコール。

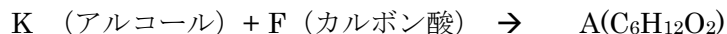
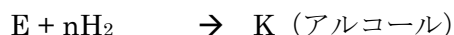
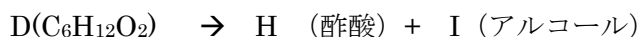
(7)A,D 1mol は 8mol の酸素が必要です。



O₂ の係数である 4n が 8 であることから n=2 となります。つまり、A,D は C₆H₁₂O₂ となります。また、(1),(4)より、どちらもエステルであることが判明しています。

(8)H はワッカー法によりエチレンから得られたアセトアルデヒドを、更に酸化して合成されるので、酢酸です。

ここで、いったん各化合物の関係を整理します。



E に水素付加し生成した K と、A を分解して生成した A を反応させて、炭素数 6 の化合物 A が生成しました。E は (C₃H₆O)_m ですが、A の炭素数を考慮すると m=1 (炭素数 3) 以外にあり得ません。E が炭素数 3 であれば、K も炭素数 3 になります。すると、炭素数 3 の K と F を反応させて炭素数 6 の A を生成しますから、F は炭素数 3 のカルボン酸となり、プロピオン酸 (CH₃CH₂COOH) であることが判明します。

さらに、F の炭素数が 3 であれば、(1)より G は炭素数 3 のアルコールとなります。G を酸化して C₃H₆O の化合物 B を生じますので、B はケトンであり、つまりアセトン(CH₃C(=O)CH₃)であることが判明します。これより、B を酸化する前の化合物である G は 2-プロパノール(CH₃CH(OH)CH₃)ということになります。

よって、A は CH₃CH₂C(=O)O-CH(CH₃)CH₃ となります。

C は酸化によつて F のプロピオン酸を生じます。また、C の組成式は C₃H₆O ですので、プロピオンアルデヒド(CH₃CH₂CHO)です。

炭素数 6 の D から、H (酢酸 : CH₃COOH) と I が生成します。よつて I の炭素数は 4 です。不斉炭素をもつ炭素数 4 のアルコール I は 2-ブタノール(CH₃CH(OH)CH₂CH₃)です。

これより、D は CH₃C(=O)OCH(CH₃)CH₂CH₂CH₃ となります。

I (2-ブタノール) を酸化して得られる J は、エチルメチルケトン(CH₃C(=O)CH₂CH₃)です。

Kは炭素数3のアルコールであることが分かっています。水素付加をする前のEも炭素数3で、かつ2重結合を有するC₃H₆Oの化合物Kは、CH₂=CHCH₂OHであるとわかります。(OHが二重結合の炭素に結合すると不安定であるので除外します)。よって、Kは1-プロパノール(CH₃CH₂CH₂OH)となります。

よって、A~Kは以下のように推定されます。

- A CH₃CH₂C(=O)O-CH(CH₃)CH₃
B CH₃C(=O)CH₃
C CH₃CH₂CHO
D CH₃C(=O)OCH(CH₃)CH₂CH₂CH₃
E CH₂=CHCH₂OH
F CH₃CH₂COOH
G CH₃CH(OH)CH₃
H CH₃COOH
I CH₃CH(OH)CH₂CH₃
J CH₃C(=O)CH₂CH₃
K CH₃CH₂CH₂OH

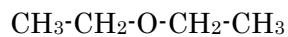
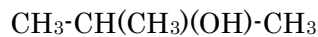
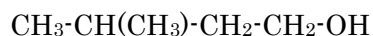
ヨードホルム反応により特異臭のある黄色沈殿を生じる化合物は、G、Jとなります。

問 2

■原則

Oが1個の炭化水素化合物ですので、OHの位置、メチル基の位置、エーテルのOの位置、を考えます。これらの基を漏れなく組み合わせます。

以下の7種類となります。



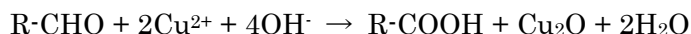
問 3

■原則

- ・酢酸と水酸化ナトリウムの反応によりアセトンを得ます。
- ・同じ基を有する化合物同士では、分子量が大きいものほど沸点が高くなります。また、水素結合が多いものなど、分子間の相互作用が強いものほど沸点が高くなります。
- ・架橋構造を持たず、直線状（鎖状）の高分子は一般に熱可塑性を有します。

・フェーリング液

以下の反応式によりアルデヒドと反応し、酸化銅（I）の赤色沈殿を生じます。アルデヒド、糖類の定性分析に用いられます。



-
- ① 正しいです。
- ② 誤りです。E は第一級アルコールです。
- ③ 両方ともケトンですので、分子量が大きい J の方が高沸点となります。
- ④ 正しいです。2-プロパノールである G は脱水反応により、隣り合う炭素から H と OH が抜けて、C=C 二重結合を生じプロピレンが生成します。これを付加重合するとポリプロピレンとなり、このよう鎖状の高分子は熱可塑性樹脂となります。
- ⑤ 正しいです。C はプロピオンアルデヒドであるので、還元性を有し、フェーリング液で赤色沈殿を生じます。
- ⑥ 誤り、F は分子量 74、K は分子量 60 です。

問 4

■原則

元の化合物 A、D と等モルの G、I を生じます。A、D の混合物のモル数を x (mol)、y (mol) とすると、G、I のモル数も x (mol)、y (mol) となります。

A、D の分子量は 116、G は 60、I は 74 ですので、A、G を x(mol)、D、I を y(mol) とすれば、以下の式が成り立ちます。

$$116x + 116y = 6.96$$

$$60x + 74y = 4.30$$

これを解いて、 $y=0.05(\text{mol})$ となります。ですので、D の質量は、

$$0.05 \times 116 = 5.80(\text{g})$$

となります。