

## 日大 2013 化学

### 略解

- 1 問1 1:⑥ 2:⑧ 問2 3・4:①・⑤ (順不同) 問3 5:③  
問4 6:④ 問5 7・8:⑤・⑥ (順不同)
- 2 問1 9:③ 10:⑨ 11:① 12:② 13:⑦ 14:④ 15:②  
問2 16:⑤
- 3 問1 17:② 18:⑦  
問2 19:⑥ 20:④ 21:① 22:② 23:⑨ 24:⑧
- 4 問1 25:⑦ 26:① 27:② 28:③ 問2 29:⑨
- 5 問1 30:⑨ 31:⑥ 問2 32:⑤ 33:⑧ 問3 34:⑤ 35:①  
問4 36:⑦ 37:② 問5 38・39:⑦・⑩ (順不同)  
問6 40:④ 41:⑩ 42:⑩ 43:③

### 配点

※小数などは1つとして数える

- 1 問1 各3点 問2～5 各4点 ( $3 \times 2 + 4 \times 6$ )
- 2 問1 各3点 問2 4点 ( $3 \times 3 + 4$ )
- 3 各3点 ( $3 \times 3$ )
- 4 各4点 ( $4 \times 2$ )
- 5 問1、2 各3点 問3、4 各4点 問5、6 各4点  
( $3 \times 4 + 4 \times 4 + 4 \times 3$ )

# 1

## 原則 1. 両性元素・両性酸化物 → 問 1 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、両性元素の酸化物や水酸化物は、酸と塩基のいずれとも反応して塩を生じることから、両性酸化物や両性水酸化物と呼ばれる。例えば、両性元素のアルミニウムの酸化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は両性酸化物で、 $\text{HCl}$  (酸) と反応すると  $\text{AlCl}_3$  を生じ、 $\text{NaOH}$  (塩基) と反応すると  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  を生じる。

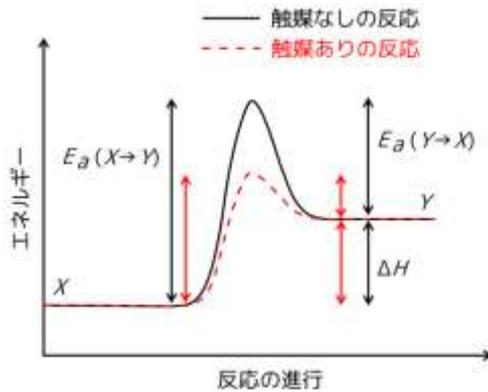
## 原則 2. 錯イオン → 問 1 に利用

$\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  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  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$  や  $\text{CN}^-$  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、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  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よ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、 $\text{Ag}^+$  の錯イオンは 2 配位型で直線形、 $\text{Cu}^{2+}$  の錯イオンは 4 配位型で正方形、 $\text{Zn}^{2+}$ ・ $\text{Hg}^{2+}$  の錯イオンは 4 配位型で正四面体形、 $\text{Fe}^{2+}$ ・ $\text{Fe}^{3+}$  の錯イオンは 6 配位型で正八面体形である。

## 原則 3. 活性化エネルギーと触媒 → 問 2・問 5 に利用

一般に、化学反応  $\text{X} \rightleftharpoons \text{Y}$  において、その反応に必要なエネルギーは、下図のように変化する。すなわち、正反応 ( $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ ) が進行するためには、正反応の活性化エネルギー  $E_a(\text{X} \rightarrow \text{Y})$  と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要があり、逆反応 ( $\text{Y} \rightarrow \text{X}$ ) が進行するためには、逆反応の活性化エネルギー  $E_a(\text{Y} \rightarrow \text{X})$  と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要がある。なお、正反応と逆反応の活性化エネルギーの差  $\Delta H = E_a(\text{X} \rightarrow \text{Y}) - E_a(\text{Y} \rightarrow \text{X})$  を反応熱と言う。反応熱が正の場合は吸熱反応 (下図の場合)、反応熱が負の場合は発熱反応である。また、触媒のある化学反応では、触媒なしの場合に比べて、活性化エネルギーを小さくすることができる。それゆえ、化学反応の速度は、触媒がないときよりも速くなる。ただし、十分に時間が経過して平衡状態になったときの X と Y の物質量の比は、触媒の有無には依存しない。



(図は

<https://ja.wikibooks.org/wiki/%E9%AB%98%E7%AD%89%E5%AD%A6%E6%A0%A1%E5%8C%96%E5%AD%A6%E2%85%A1/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E5%8F%8D%E5%B F%9C%E3%81%AE%E9%80%9F%E3%81%95> より引用)

**原則 4. 炎色反応** → 問 3 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ひ、その色によつて、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 5. イオン化傾向と電池・電気分解** → 問 4 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、金属の種類によつて異なる。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

なお、イオン化傾向の異なる 2 種類の金属を電解液に浸して電池を構成したとき、負極がイオン化傾向の大きい方の金属、正極がイオン化傾向の小さい方の金属になる。また、2 種類の金属のイオン化傾向の差が大きいほど、電池の起電力は大きくなる。なお、電池には

充電のできない一次電池（マンガン乾電池、銀電池、リチウム電池、等）と充電のできる二次電池（鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、リチウムイオン電池、等）がある。また、イオン化傾向の大きい金属（K、Ca、Na、Mg、Al 等）では、その金属イオンを含む水溶液の電気分解を行っても、 $H_2$  が発生するだけで、その金属の単体は析出しない。そのため、イオン化傾向の大きい金属では、水溶液ではなく無水塩そのものを高温で融解して電気分解を行う融解塩電解と言う方法により、金属単体を抽出する。なお、この融解塩電解では、金属の単体は陰極側に析出する。

#### 原則 6. 熱化学方程式と結合エネルギー → 問 5 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。なお、反応熱  $Q$  は、次式を用いて、求められる。

$$(\text{反応熱 } Q) = (\text{生成物 } Y \text{ の生成熱の和}) - (\text{反応物 } X \text{ の生成熱の和})$$

ところで、気体分子内のある共有結合を切断するのに要するエネルギーを結合エネルギー（単位：kJ/mol）と言う。この結合エネルギーを用いれば、反応熱  $Q$  は次式にて求められる。

$$(\text{反応熱 } Q) = (\text{生成物 } Y \text{ の結合エネルギーの和}) - (\text{反応物 } X \text{ の結合エネルギーの和})$$

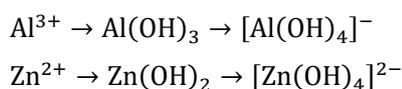
#### 問 1

##### 【方針】

空欄に入るものは酸性溶液と塩基性溶液の両方に溶ける金属イオンであることに気づく。この点に着目して、「原則 1. 両性元素・両性酸化物」や「原則 2. 錯イオン」の知識を利用して解く。

##### 【解説】

酸性溶液中ではイオンとなっていて、NaOH 水溶液を加えると沈殿し、同水溶液を過剰に加えると錯イオンをつくるものと言えば、両性元素（両性金属）のイオンである。両性元素の Al や Zn のイオンは、溶液が酸性→中性→塩基性と変化したとき、次式のように変化する。ゆえに、解答は 1-⑥、2-⑧である。



#### 問 2

### 【方針】

反応速度や触媒などについての問題であると気づく。したがって、「原則 3. 活性化エネルギーと触媒」の知識などを利用して解く。

### 【解説】

①：圧力を大きくすると反応物の濃度が增大するから、反応速度も増大する。ゆえに、誤っている。

②～④：正しい。

⑤：触媒を使うと反応の経路が変化し、活性化エネルギーが小さくなるので、反応速度は大きくなる。ゆえに、誤っている。

以上より、①と⑤が誤っている。ゆえに、解答は 3・4-①・⑤（順不同）である。

## 問 3

### 【方針】

いずれの記述もさまざまな塩の性質や特徴などについて述べている。したがって、塩に関する知識や「原則 4. 炎色反応」の知識などにもとづいて解く

### 【解説】

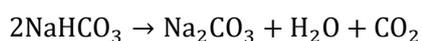
(1)：Ca<sup>2+</sup>イオンは、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と反応して沈殿を生じる。ゆえに、正しい。

(2)：MgSO<sub>4</sub>は水に溶ける塩である。ゆえに、誤っている。

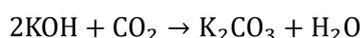
(3)：水和水の一部分が失われる現象を風解と言う。ゆえに、正しい。

(4)：Mg イオンは炎色反応を示さない。ゆえに、誤っている。

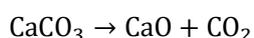
(5)：NaHCO<sub>3</sub>を熱すると、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が発生する（次式）。ゆえに、誤っている。



(6)：KOH（水酸化カリウム）は、空気中の CO<sub>2</sub>と反応する（次式）。ゆえに、正しい。



(7)：CaCO<sub>3</sub>を強く熱すると、CaO と CO<sub>2</sub>に変化する（次式）。ゆえに、誤っている。



(8)：Ba<sup>2+</sup>イオンは、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>や SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と反応して沈殿を生じる。なお、Ba(OH)<sub>2</sub>は水によく溶ける。ゆえに、正しい。

以上より、(1)、(3)、(6)、(8) が正しい。ゆえに、解答は 5-③である。

## 問 4

### 【方針】

粗銅には銅以外のさまざまな金属も含まれており、粗銅の電気分解においては各金属のイオン化傾向の違いが重要となることに気が付く。この点に着目して、「原則 5. イオン化傾向と電池・電気分解」の知識などを利用して解く。

### 【解説】

- ①：電解槽に入れるのは、希硫酸が加えられた硫酸銅（Ⅱ）水溶液である。ゆえに、誤っている。
- ②：粗銅を溶かすことで純銅を析出させるから、粗銅は陽極で純銅は陰極である。ゆえに、誤っている。
- ③：電解槽の底に沈殿するものは、銅よりイオン化傾向の小さい銀や金、もしくは硫酸塩の状態になっている鉛である。ニッケルは、銅よりイオン化傾向が大きいので、イオンとなって溶けている。ゆえに、誤っている。
- ④：正しい。
- ⑤：陰極では、陽極から流れ出て来た電子によって銅が析出する。ゆえに、誤っている。
- 以上より、④だけが正しい。ゆえに、解答は 6-④である。

## 問 5

### 【方針】

いずれも熱化学方程式や活性化エネルギーなどについての問題である。したがって、「原則 3. 活性化エネルギーと触媒」や「原則 6. 熱化学方程式と結合エネルギー」の知識などを利用して解く。

### 【解説】

- ①：温度を上げると、吸熱方向へ平衡は移動する。したがって、左方向に移動するから、水に溶けにくくなる。ゆえに、正しい。
- ②：発熱反応は右向きであるから、正反応の活性化エネルギーは小さい。ゆえに、正しい。
- ③：圧力を高くすると気体分子の減る向きに平衡が移動するから、左向きに移動する。ゆえに、正しい。
- ④：水素を加えると、水素が減る方向へ平衡は移動する。したがって、左向きに移動して、温度は上昇する。ゆえに、正しい。
- ⑤：触媒は正反応および逆反応の反応速度を速めるが、平衡移動には影響を与えない。ゆえに、誤っている。
- ⑥：正反応では  $\text{N}_2\text{O}_4$  1 分子が生成するが、逆反応では  $\text{NO}_2$  2 分子が生成する。ゆえに、誤っている。
- ⑦：圧力を下げると物質が増える方向に平衡が移動するから、左向きに移動する。ゆえに、正しい。
- ⑧：生成熱は物質 1 mol が生成するときの熱量である。ゆえに、正しい。
- 以上より、⑤と⑥が誤っている。ゆえに、解答は 7・8-⑤・⑥（順不同）である。

## 2

原則7. 電離定数と水素イオン指数 → 問1・問2に利用

一般に、弱酸性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  $[A^-]$  および水素イオン ( $H^+$ ) のモル濃度  $[H^+]$  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  $K_a$  を酸の電離定数と言う。また、 $\frac{[A^-]}{[A]}$  を電離度と言う。同様に、弱塩

基性水溶液中のある物質のモル濃度  $[A]$  とその陽イオンのモル濃度  $[A^+]$  および水酸化物イオン ( $OH^-$ ) のモル濃度  $[OH^-]$  の3つが平衡状態にあるとき、 $K_b = \frac{[A^+][OH^-]}{[A]}$  が定義で

きる。この定数  $K_b$  を塩基の電離定数と言う。また、 $\frac{[A^+]}{[A]}$  を電離度と言う。

また、水溶液の水素イオン濃度  $[H^+]$  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。

$$pH = -\log_{10}[H^+] = \log_{10} \frac{1}{[H^+]} \quad \text{または} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

例えば、 $[H^+] = 10^{-7}$  は  $pH = 7$ 、 $[H^+] = 10^0$  は  $pH = 0$ 、 $[H^+] = 10^{-14}$  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。

### 問1

#### 【方針】

モル濃度と電離度が与えられているので、 $pH$  や電離定数を求められることに気づく。この点を踏まえて、「原則7. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

#### 【解説】

電離定数を  $K_a$ 、電離度を  $\alpha$ 、モル濃度を  $C [\text{mol/L}]$  とおくと、 $[H^+] = C\alpha$  となるから、

$$[H^+] = 0.12 \times 1.0 \times 10^{-3} = 1.2 \times 10^{-4} [\text{mol/L}]$$

となり、 $pH$  は

$$pH = -\log_{10}(1.2 \times 10^{-4}) = -\log_{10}(12 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10}(2^2 \times 3) = 3.92 \approx 3.9$$

となる。

電離度  $\alpha$  は十分小さいから、電離定数を  $K_a = C\alpha^2$  とおける。よって、

$$K_a = C\alpha^2 = 0.12 \times 1.0 \times 10^{-6} = 1.2 \times 10^{-7}$$

となる。

4 倍に希釈したとき、電離定数に変化はないが、電離度は変わる。

$[H^+] = \sqrt{CK_a}$  であるから、

$$[H^+] = \sqrt{\frac{0.12}{4} \times 0.12 \times 10^{-6}} = \frac{0.12}{2} \times 10^{-3} = 6.0 \times 10^{-5}$$

となり、pH は

$$\text{pH} = -\log_{10}(6.0 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10}(2 \times 3) = 4.22 \approx 4.2$$

となる。

以上より、解答は 9-③、10-⑨、11-①、12-②、13-⑦、14-④、15-②である。

## 問 2

### 【方針】

「弱酸と同じ物質質量 [mol] の NaOH を添加する」という文言より、水溶液が中和されたことに気づく。この点を踏まえて、前問の結果と「原則 7. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

### 【解説】

弱酸と等しい物質質量の NaOH を加えたから、中和している。弱酸と NaOH からできた塩の

モル濃度を  $C$ 、水のイオン積を  $K_W$  とおくと、 $[OH^-] = \sqrt{C \times \frac{K_W}{K_a}}$  であるから、

$$[OH^-] = \sqrt{0.12 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.12 \times 10^{-6}}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

となり、 $\text{pOH} = 4.0$  となる。したがって、 $\text{pH} = 14 - 4.0 = 10$  となる。ゆえに、解答は 16-⑤である。

### 3

原則 6. 熱化学方程式と結合エネルギー (前述) → 問 1・問 2 に利用

原則 8. 物質量とモル質量・モル濃度 → 問 1・問 2 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。なお、次式のように溶媒 1kg 当りの溶質の物質量で表した濃度のことを質量モル濃度と言う。

$$\text{質量モル濃度 [mol/kg]} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}}$$

原則 9. ファラデー定数と電気分解 → 問 1・問 2 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 10. 気体の状態方程式と各法則 → 問 1 に利用

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

$$PV = nRT \dots\dots①$$

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。

ところで、物質量が一定であれば、気体の状態方程式 (①式) より、次式で表されるボイル・シャルルの法則が導かれる。

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \dots\dots②$$

また、温度一定の条件下では、②式より、次式で表されるボイルの法則が導かれる。

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \dots\dots③$$

同様に、圧力一定の条件下では、②式より、次式で表されるシャルルの法則が導かれる。

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \dots\dots④$$

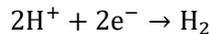
問 1

【方針】

「0.540 A の電流で 2 時間電気分解し」という文言より、流れた電子の物質量が求められることに気づく。また、「27 °C、 $1.013 \times 10^5$  Pa で 1.23 L のエチレン」という文言より、エチレンの物質量も求められることに気づく。これらの点を踏まえて、「原則 8. 物質量とモル質量・モル濃度」や「原則 9. ファラデー定数と電気分解」、「原則 10. 気体の状態方程式と各法則」、「原則 6. 熱化学方程式と結合エネルギー」の知識を利用して解く。

【解説】

希硫酸を電気分解すると、陰極の反応は



となる。流れた電子の物質量から水素の物質量を計算すると

$$\frac{0.540 \times 2 \times 3600}{96500} \times \frac{1}{2} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

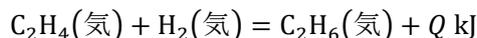
となる。

一方、気体の状態方程式を用いてエチレン ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) の物質量を求めると、

$$\frac{1.013 \times 10^5 \times 1.23}{8.31 \times 10^3 \times 300} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

となる。

エチレンと水素が反応する際の反応熱を  $Q$  [kJ/mol] とおくと、熱化学方程式は



となって、(反応熱)=(生成物の生成熱の和)−(反応物の生成熱の和) であるから、

$$Q = 84.0 - (-53.0) = 137 \text{ [kJ/mol]}$$

となる。

$5.00 \times 10^{-2}$  [mol] のエチレンと  $2.00 \times 10^{-2}$  [mol] の水素を反応させたとき、その反応量は  $2.00 \times 10^{-2}$  [mol] であるから、発生する熱量は

$$2.00 \times 10^{-2} \times 137 = 2.74 \text{ [kJ]}$$

となる。ゆえに、解答は 17−②、18−⑦である。

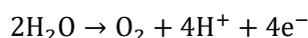
## 問 2

### 【方針】

前問の結果より、「電気分解で陽極に発生した気体」は酸素で、その物質も求められることに気づく。この点を踏まえて、「原則 8. 物質とモル質量・モル濃度」や「原則 9. ファラデー定数と電気分解」、「原則 6. 熱化学方程式と結合エネルギー」の知識を利用して解く。

### 【解説】

希硫酸を電気分解すると、陽極の反応は



となる。流れた電子の物質から酸素の物質を計算すると

$$\frac{0.540 \times 2 \times 3600}{96500} \times \frac{1}{4} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

となる。

一方、硫黄の物質を計算すると

$$\frac{0.642}{32.1} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

となる。

硫黄と酸素の反応式は  $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$  である。よって、 $2.00 \times 10^{-2}$  [mol] の硫黄と  $1.00 \times 10^{-2}$  [mol] の酸素を反応させたとき、その反応量は  $1.00 \times 10^{-2}$  [mol] であるから、生成した  $\text{SO}_2$  (二酸化硫黄) の質量は

$$1.00 \times 10^{-2} \times 64.1 = 6.41 \times 10^{-1} \text{ [g]}$$

となる。また、このときに生じた熱量は

$$298 \times 1.00 \times 10^{-2} = 2.98 \text{ [kJ]}$$

となる。

以上より、解答は 19−⑥、20−④、21−①、22−②、23−⑨、24−⑧である。

## 4

### 原則 1 1. 原子量と分子量・式量 → 問 1 に利用

炭素原子の同位体  $^{12}\text{C}$  の相対質量を 12 としたとき、各元素において、同位体の存在比を考慮した原子 1 個の相対質量の平均値を原子量と言う。例えば、水素 H、窒素 N、酸素 O、塩素 Cl の原子量の有効数字 3 桁の値は、それぞれ 1.01、14.0、16.0、35.5 である。なお、同位体とは、原子番号が同じであるが、質量数が異なるものである。また、質量数とは、原子核中の陽子数と中性子数の和である。例えば、塩素 Cl では、 $^{35}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}$  という 2 つの同位体がある。ここで、 $^{35}\text{Cl}$  の左肩の数字は、質量数が 35 であることを表す。

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  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  の分子量は、 $12 \times 4 + 1.0 \times 4 + 16 \times 4 = 116$  となる。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。なお、イオンからなる物質（例えば、NaCl）や金属単体（例えば、Ag）では、分子に相当する単位粒子がないので、組成式や式量が用いられる。

### 原則 1 2. 凝固点降下 → 問 1 に利用

溶媒に対する溶質の割合が小さい希薄な溶液を冷却していくと、溶液中の溶媒だけが先に凝固し始める温度（凝固点）に達するが、この凝固点は純溶媒の凝固点よりも低い。この現象を凝固点降下と言い、溶液と純溶媒の凝固点の差を凝固点降下度と言う。この凝固点降下度は、次式のように溶液の質量モル濃度に比例する。

$$\text{凝固点降下度 [K]} = (k_f [\text{K} \cdot \text{kg/mol}]) \times (\text{質量モル濃度 [mol/kg]})$$

ここで、 $k_f$  は溶媒に固有の定数でモル凝固点降下と呼ばれる。

### 原則 1 3. 第一級～第三級アルコール → 問 2 に利用

アルコールは、ヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ ) 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。例えば、アルコールは金属ナトリウムと反応するが、この反応性は第一級アルコール > 第二級アルコール > 第三級アルコールの順で小さくなる。また、第一級アルコールを酸化すると、カルボン酸が得られる。

### 原則 1 4. 有機化合物の官能基 → 問 2 に利用

化合物の特性を示す原子団（または原子）を官能基と呼ぶ。構造式が似ている 2 つの化合物の間でも、ただ一つの官能基が異なるだけで、特性が大きく異なる場合も多い。そこで、有機化合物において比較的頻繁に現れる官能基を、一覧として下表に示す。

官能基	同族体の名称	有機化合物の例
ヒドロキシ基 (-OH)	アルコール (※1、※2)	エタノール
	フェノール類	フェノール
カルボキシ基 (-CO-OH)	カルボン酸 (※2、※3)	ギ酸、酢酸
アミノ基 (-NH <sub>2</sub> )	アミン (※3)	アニリン
アルデヒド基 (-CO-H)	アルデヒド	ホルムアルデヒド
ケトン基 (-CO-)	ケトン	アセトン
ニトロ基 (-NO <sub>2</sub> )	ニトロ化合物	ニトロベンゼン
スルホ基 (-SO <sub>2</sub> -OH)	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸
シアノ基 (-CN)	ニトリル	アセトニトリル
チオール基 (-SH)	—	システイン
エーテル結合 (-O-) (※1)	エーテル (※1)	ジメチルエーテル
エステル結合 (-CO-O-) (※2)	エステル (※2)	酢酸メチル
アミド結合 (-CO-NH-) (※3)	アミド (※3)	アセトアニリド
ジスルフィド結合 (-S-S-)	—	シスチン

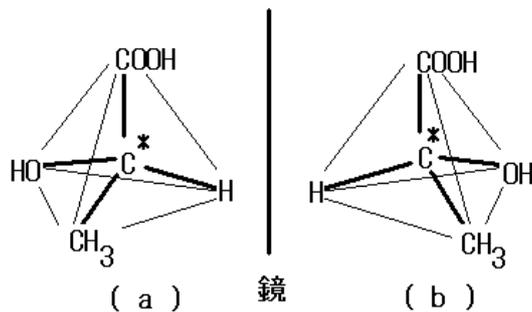
(※1) アルコールどうしが縮合すると、エーテル結合を含むエーテルが生成される。

(※2) カルボン酸とアルコールが縮合すると、エステル結合を含むエステルが生成される。なお、カルボン酸に限らず、オキソ酸（硝酸、硫酸、等）とアルコールの縮合で生じた化合物も、-CO-O- 結合を含まないがエステルと言う。また、カルボン酸どうしが縮合すると、酸無水物ができる。

(※3) カルボン酸とアミンが縮合すると、アミド結合を含むアミドが生成される。なお、アミノ酸どうしのアミド結合をペプチド結合と言う。

#### 原則 15. 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](http://www.geocities.jp/don_guri131/image8/kougakuseitai.gif) より引用)

原則 16. アミノ酸などに用いる主な検出反応 → 問 2 に利用

アミノ酸やタンパク質などの構造を確認する際に用いる主な検出反応を下表に示す。

反応名	操作	呈色	検出
ニンヒドリン反応	ニンヒドリン水溶液を加えて温める	青紫～赤紫色	アミノ基 (–NH <sub>2</sub> )
ビウレット反応	NaOH 水溶液と少量の CuSO <sub>4</sub> 水溶液を加える	赤紫色	トリペプチド以上
硫黄反応	NaOH と酢酸鉛 (II) 水溶液を加える	黒色沈殿	硫黄
キサントプロテイン反応	濃硝酸を加えて熱し、冷却後にアンモニア水を加える	黄色→橙色	ベンゼン環
ヨードホルム反応	ヨウ素と NaOH 水溶液を加えて温める	黄色沈殿	–CH(OH)–CH <sub>3</sub> または –CO–CH <sub>3</sub>

問 1

【方針】

「炭素、水素および酸素のみを含み」という文言と [実験 1] の記述内容より、化合物 **A** を構成する各原子の物質量の比が求められることに気づく。この点に着目して、「原則 1 1. 原子量と分子量・式量」や「原則 1 2. 凝固点降下」の知識を利用して解く。

【解説】

288 mg の化合物 **A** に含まれる炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O) の質量は、以下のようになる。

$$\text{C} : 616 \times \frac{12}{44} = 168 \text{ [mg]}$$

$$\text{H} : 216 \times \frac{2}{18} = 24 \text{ [mg]}$$

$$\text{O} : 288 - 168 - 24 = 96 \text{ [mg]}$$

したがって、各原子の物質量の比は

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{168}{12.0} : \frac{24}{1.0} : \frac{96}{16.0} = 14 : 24 : 6 = 7 : 12 : 3$$

となって、組成式は  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  となる。

化合物 **A** の分子量を  $x$  とおくと、凝固点降下の公式により次式が成り立つ。

$$0.77 = 5.12 \times \frac{0.216}{x} \times \frac{1000}{10.0}$$

これを解くと、 $x = 143.6 \approx 144$  となる。

よって、分子式を  $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3)_n$  とおくと

$$(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3)_n = (12.0 \times 7 + 1.0 \times 12 + 16.0 \times 3) \times n = 144n = 144$$

となる。したがって、 $n = 1$  となるので、分子式は  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  となる。ゆえに、解答は 25-⑦、26-①、27-②、28-③である。

## 問 2

### 【方針】

「エステル結合により環状構造となった中性の化合物 **A**」という文言と [実験 3] の「化合物 **A** をアルカリで加水分解」という文言より、化合物 **A** のエステル結合が加水分解で切れ、鎖状構造の化合物 **B** が生じることに気づく。この点を最初の手掛かりとして、「原則 1 3. 第一級～第三級アルコール」や「原則 1 4. 有機化合物の官能基」、「原則 1 5. 不斉炭素原子」、「原則 1 6. アミノ酸などに用いる主な検出反応」の知識を利用して解く。

### 【解説】

[実験 3] より、化合物 **A** は環状エステルであり、加水分解すると化合物 **B** に変わる。したがって、**B** はカルボキシ基 ( $-\text{CO}-\text{OH}$ ) とヒドロキシ基 ( $-\text{OH}$ ) をもつ。また、**A** は分子式が  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  の環状エステルであるから、エステル結合 ( $-\text{CO}-\text{O}-$ ) 以外には不飽和結合をもたない。

[実験 5] より、無水酢酸 1 分子によるアセチル化 ( $-\text{H} \rightarrow -\text{COCH}_3$ ) 反応では分子量が 42 増えるが、分子量が 84 増えているので、**B** 1 分子には無水酢酸 2 分子が反応していることがわかる。したがって、**B** は 2 つのヒドロキシ基をもつ。

[実験 6] より、化合物 **B** は酸化するとアルデヒドになり、その後、カルボン酸になるので、第一級アルコールである。

[実験 7] の化合物 **A**、**B**、**D** がヨードホルム反応を示すことから、**A** と **B** は  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$  の部分構造をもち、酸化された **D** においては  $-\text{CO}-\text{CH}_3$  の部分構造をもつことがわかる。

[実験 4] より、化合物 **B** は  $\text{CH}_3\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-$  中の不斉炭素原子  $\text{C}^*$  の他に、もう 1 つの不斉炭素原子 ( $\text{C}^\#$  とする) をもつ。また、[実験 6] より **D** には不斉炭素原子が存在しないが、この理由は、





## 5

原則 1 1. 原子量と分子量・式量 (前述) → 問 6 に利用

原則 1 6. アミノ酸などに用いる主な検出反応 (前述) → 問 5 に利用

原則 1 7. 主な糖類とヨウ素デンプン反応 → 問 1～問 4・問 6 に利用

主な糖類を下表に示す。

分類	名称	還元性	分子式	構成する単糖
単糖類	グルコース	あり	$C_6H_{12}O_6$	—
	フルクトース	あり		
	ガラクトース	あり		
二糖類	スクロース	なし	$C_{12}H_{22}O_{11}$	グルコース+フルクトース
	マルトース	あり		$\alpha$ -グルコース×2
	ラクトース	あり		グルコース+ガラクトース
	セロビオース	あり		$\beta$ -グルコース×2
	トレハロース	なし		$\alpha$ -グルコース×2
多糖類	デンプン	なし	$(C_6H_{10}O_5)_n$	$\alpha$ -グルコース
	セルロース	なし		$\beta$ -グルコース
	グリコーゲン	なし		$\alpha$ -グルコース

デンプンの水溶液にヨウ素溶液 (ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液) を加えると、青～青紫色を呈する。これをヨウ素デンプン反応と言う。なお、デンプンを構成しているアミロース (直鎖状の構造) とアミロペクチン (枝分かれの多い構造) ではやや異なり、アミロースは濃青色、アミロペクチンは赤紫色を呈する。また、グルコース鎖を構成するグルコースの個数を減らしてゆくと、呈色は青色 (45 個以上) → 紫色 (35～45 個) → 赤色 (20～30 個) → 褐色 (12～15 個) → 無色 (12 個以下) と変化する。

### 問 1～問 4

#### 【方針】

ヨウ素デンプン反応 (多糖類の確認) やフェーリング反応 (還元性の確認) により糖類の種類を絞り込めることに気が付く。これらの点を最初の手掛かりとして、「原則 1 7. 主な糖類とヨウ素デンプン反応」の知識などを利用して順に解いてゆく。

#### 【解説】

##### [実験 I]

まず、溶液 1 と溶液 14 は、ヨウ素デンプン反応を示すので、アミロースを含む。ゆえに、問 1 の 30 の解答は⑨である。

また、溶液 11 と溶液 12 は、単糖になっているから、アミロースを加水分解して生じるグルコースである。ゆえに、問 2 の 32 の解答は⑤である。

溶液 A は 90℃で熱しても変化しないから、希硫酸が含まれていて、これがアミロースを加水分解してグルコースに変えている。一方、溶液 B は 90℃で失活しているから、溶液 14 はアミロースがそのまま残存している。よって、B はアミラーゼを含む。ゆえに、問 3 の解答は 34-⑤、35-①である。

#### 【実験Ⅱ】

溶液 2 は、ヨウ素デンプン反応が示されず、フェーリング液も還元しないから、二糖類のスクロースを含む。ゆえに、問 1 の 31 の解答は⑥である。

また、溶液 21 と溶液 22 は、単糖類になっているから、スクロースが加水分解されたことがわかる。A には希硫酸が含まれているから、溶液 C はインベルターゼを含む。ゆえに、問 4 の 36 の解答は⑦である。

加水分解により生じた単糖類の種類は、グルコースとフルクトースの 2 つである。ゆえに、問 2 の 33 の解答は⑧である。

#### 【実験Ⅲ】

溶液 D は、酵素アミラーゼ（ポリペプチドの一種）を分解するプロテアーゼを含む。これがアミラーゼを分解したことで、溶液 15 にアミロースが残存して、濃青色になった。また、溶液 16 はプロテアーゼが失活したことで、アミラーゼが働いて褐色になった。ゆえに、問 4 の 37 の解答は②である。

#### 【実験Ⅳ】

A に存在する希硫酸がインベルターゼ（ポリペプチドの一種）を加水分解したので、スクロースは分解されることがなく、還元性を示さなかった。

### 問 5

#### 【方針】

溶液 D の溶質は酵素（タンパク質）であるから、タンパク質に関連のある記述の中に正しい記述があることに気づく。この点に着目して、「原則 16. アミノ酸などに用いる主な検出反応」の知識などを利用して、記述の正誤を考える。

#### 【解説】

問 4 の結果より、溶液 D は酵素プロテアーゼを含む。プロテアーゼはポリペプチドを分解する酵素であるから、⑥・⑧・⑨の各酵素とは働きが異なる。なお、プロテアーゼはヒトの消化液に含まれるから、③は誤りである。また、①・②・④・⑤は、いずれもプロテアーゼと無関係の記述である。一方、プロテアーゼはタンパク質であるから、タンパク質に特有のビウレット反応（⑦）やニンヒドリン反応（⑩）を示す。よって、⑦・⑩はプロテアーゼに当てはまる。ゆえに、解答は 38・39-⑦・⑩（順不同）である。

## 問6

### 【方針】

「単糖 [ア] が脱水縮合してできたもの」という文言と問2からの [ア] = グルコースであることより、アミロースの分子式は  $C_6H_{10}O_5$  の整数倍であることに気づく。この点に着目して、「原則1 1. 原子量と分子量・式量」や「原則1 7. 主な糖類とヨウ素デンプン反応」の知識を利用して解く。

### 【解説】

重合度を  $n$  とおくと、アミロースの分子式は、 $(C_6H_{10}O_5)_n$  となる。よって、アミロースの分子量は  $162n$  と表せ、この分子量は  $6.48 \times 10^5$  であるから、次式が成り立つ。

$$162n = 6.48 \times 10^5$$

この式を解くと、 $n = 4.00 \times 10^3$  となる。ゆえに、解答は 40-④、41-①、42-①、43-③である。