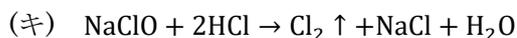
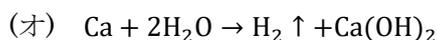
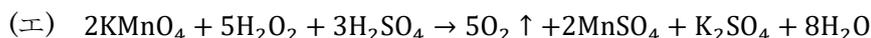
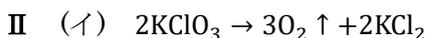
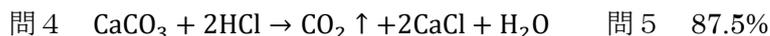


聖マリアンナ 2013 化学

略解

- I 問1 1)原子番号が同じで,質量数が異なるものをまとめて同位体と呼ぶ.それに対して同じ元素の単体であるが性質が異なるものをまとめて同素体と呼ぶ.
2)65%

問2 (オ) 問3 $1.96 \frac{Y^3}{X^3} \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$



- III 問1 浸透とは,半透膜で隔てられた2つの溶液間の濃度差を小さくしようと溶媒が移動する現象である.それに対して浸透圧よりも大きい圧力をかけ,2つの溶液間の濃度差を大きくする操作を逆浸透という

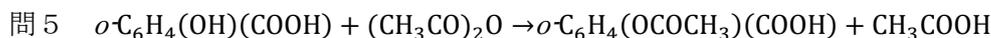
問2 (オ) 問3 1)52 g 2)(ウ)・(ア)・(エ)・(イ)

- IV 問1 単体は1種類の元素のみでできている物質の事を指す.また,1種類の単体もしくは化合物のみでできているものを純物質と呼ぶ.

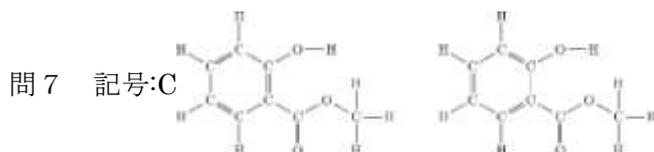
問2 塩とは,酸の陰イオンと塩基の陽イオンがイオン結合したものである.塩基とは水に溶けて OH^- を出すもの・ H^+ を受け取るもの・電子対を他に与えるものことである.



問4 一般に弱酸の塩に強酸を作用させると弱酸が遊離するので,弱酸の塩であるサリチル酸ナトリウムに強酸である硫酸を作用させ,弱酸であるサリチル酸が遊離する.



問6 フィッシャーのエステル化反応は不完全であり,出発物質を取り除かなければならない.サリチル酸は水に不溶なので,炭酸水素ナトリウムと反応させてサリチル酸ナトリウムにすることで水に溶かし,分離する.



問8 ベンゼン環にヒドロキシル基が直接ついていれば,塩化鉄(III)水溶液で紫色に呈色する.Bはベンゼン環にヒドロキシル基が直接ついていないがCは直接ついて

いるので C が呈色する

問 9 (ウ)

V 問 1 1) ①②④ 2)①②③④⑤ 3)①②④ 4)⑥←①④なのではないか

問 2 物質名:オゾン 分子式 O_3 問 3 H・C・N・O・P

問 4 $ATP + H_2O = ADP + H_3PO_4 + 31kJ$ 問 5 a.グリセリン b.高級脂肪酸

配点

I [1] 各 4 点 (4×6) II 各 4 点 (4×4)

III [1] 5 点 [2] [3] 各 4 点 ($5 + 4 \times 3$)

IV [1] [2] 各 5 点 [3] 4 点 [4] 5 点 [5] 4 点

[6] ~ [9] 各 5 点 ($5 \times 2 + 4 + 5 + 4 + 5 \times 4$)

I

原則 1. 原子・元素 →問 1 で使用

原子は陽子と中性子からなる原子核と、電子でできている。中性子は電荷を持たないので、原子が全体として電荷を持たない時、陽子と電子の個数は一致している。陽子の数を原子番号と呼び、陽子の個数と中性子の個数の和を質量数と呼ぶ。また原子番号が同じ原子をまとめて元素と呼ぶ。よって同じ元素と言っても様々な重さの原子が存在しそのバランスは自然界が定めるので、我々が使用する原子量はそのバランスを考慮し自然から採取した場合の仮想的な重さを計算してある。

原則 2. 物質量 →問 2 で使用

原子や分子の世界はあまりにも小さすぎるので、計算するにはそのままでは不便である。また異なる物質同士を質量や体積で比べたとしても、その中に原子や粒子が何個入っているかは物質によって異なるので分からない。そこで、物質の個数(物質量)を扱いやすく比べる方法として、原子量もしくは分子量に 1 g をかけた量を 1 mol と定義した。物質が 1 mol だけあるとき、その中には 6.02×10^{23} (アボガドロ定数)個の粒子が入っていることが実験から分かっている。例えばカルシウムの原子量は 40 なので、40 g のカルシウムの単体の物質量は 1 mol であり、その中にはカルシウム原子がアボガドロ定数個存在している。このように物質量を使うことによって化学反応における量の関係が分かりやすく、なおかつ扱いやすくなる。例えば $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ という化学反応は、水素分子 2 つと酸素分子 1 つが化合し水分子が 2 つできることが係数から分かるが、この個数の比をアボガドロ定数倍すると $H_2 : O_2 : H_2O = 2 \text{ mol} : 1 \text{ mol} : 2 \text{ mol}$ となり、質量にすると、 $H_2 : O_2 : H_2O = 4.0 \text{ g} : 32.0 \text{ g} : 36.0 \text{ g}$ となる事が分かる。

原則 3. 理想気体の状態方程式 →問 3・4 で使用

①粒子同士に引力が働かない②粒子には体積が存在しない この2つの条件を満たす気体を理想気体と呼ぶが、現実的にはあり得ない気体である。常温常圧の下でならこの2つの条件を認めても計算結果に大きく影響しないので、理想気体について計算すれば良い。熱力学的計算から、理想気体は気圧 P ・体積 V ・物質量 n ・気体定数 $R(= 8.314 \times 10^3 \text{ Pa L}/(\text{mol K}))$ ・絶対温度 T について

$$PV = nRT$$

という方程式を常に満たすことが分かっている。常温($273.2 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$)常圧(1013 hPa)の時、 1 mol の理想気体の体積は

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \times 10^3 \text{ Pa L}/(\text{mol K}) \times 273.2 \text{ K}}{1013 \times 10^2 \text{ Pa}} \approx 22.42 \text{ L}$$

常温常圧であれば普通の気体を理想気体と見なせるので、気体は全て $273.2 \text{ K} \cdot 1013 \text{ hPa}$ の時 1 mol 当り約 22.4 L となる。

原則 4. 弱酸遊離型の反応 →問 4 で使用

弱酸の塩と強酸を混ぜると、弱酸と強酸の塩となる。例えば青酸カリウムに塩酸を加えると、 $\text{KCN} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{HCN} \uparrow$ というように、塩酸が持っていた水素イオンは青酸イオンに渡り青酸となる。逆に弱酸の塩である青酸カリウムが持っていたカリウムは強酸である塩酸に取られ塩化カリウムになる。このように弱酸の塩に強酸を加え弱酸を遊離させる反応はいたるところで登場する。また酸ではなく塩基についても同様な事が言え、弱塩基の塩に強塩基を混ぜると弱塩基が遊離する。

問 1

【方針】

原子量は加重平均で計算する。問題文中で紹介されている銅の同位体は2種類であり、それぞれの相対質量と銅の原子量が与えられているので、同位体比は変数が1つの1次方程式に帰着する。

【解説】

- 1) 2000 種以上発見されている原子の中で、陽子の数が同じであるのに中性子の数が異なる原子、つまり原子番号は同じであるが質量数が異なる原子をまとめてその元素の同位体と呼ぶ。例えば水素は原子番号が1でどれも陽子は1つであるが、中性子がなく質量数が1の ^1H や、中性子が1つあり質量数が2の ^2H (通称 重水素)等が存在している。これら ^1H や ^2H は陽子の数が同じであるのに中性子の数が違うので、水素の同位体と呼ばれる。これに対して1つの元素のみでできている物質、つまり単体において原子の並び方や原子の結合の仕方が異なる物質をまとめてその元素の同素体と呼ぶ。例えば炭素なら正四面体が無数に連なる構造で結合したものはダイヤモンドと呼ばれ、正六角形が無数に

連なる構造で結合したものは黒鉛(グラファイト)と呼ばれる。どちらも炭素の単体であるのに結合の仕方が異なるので、ダイヤモンドや黒鉛は炭素の同素体と呼ばれる。

- 2) 相対質量 62.9 の ^{63}Cu と相対質量 64.9 の ^{65}Cu がとある割合で混ざった結果、銅の原子量が 63.6 になっていると考える。 ^{63}Cu の存在比を x とおくと、 ^{65}Cu の存在比は $1-x$ となるから $62.9x + 64.9(1-x) = 63.6$ 、この方程式を解くと $x = 0.650$ となるので、 ^{63}Cu の存在比(%)は 65.0 % となる。

問 2

【方針】

二酸化炭素分子 1 個の重さを問われていることに注意し、物質量の概念を用いる。

【解説】

二酸化炭素の分子量は 44.0 なので、44.0 g で 1 mol である。つまり二酸化炭素分子が 6.02×10^{23} 個あった時に 44.0 g なのだから

$$\text{二酸化炭素分子 1 個分の質量} = \frac{44.0 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23}} \approx 7.31 \times 10^{-23} \text{ g} \approx 10^{-22} \text{ g}$$

よって答えは(オ)となる。

問 3

【方針】

0°C, 1 気圧で昇華させていることから、1 mol の気体が 22.4 L となる事が使える。

【解説】

二酸化炭素のモル質量は 44.0 g/mol であり、気体は 1 mol あたり 22.4 L であることから、昇華した二酸化炭素が n mol だったとすると、昇華前と昇華後の質量と体積はそれぞれ表のようになる。ただし体積の単位は cm^3 である。

	質量 (g)	体積 (cm^3)
昇華前	44.0n	X^3
昇華後	44.0n	Y^3
		$22.4 \times 10^3 n$

昇華後の体積から $Y^3 = 22.4 \times 10^3 n$ 、つまり $n = \frac{Y^3}{22.4 \times 10^3}$ mol だと分かるので、質量は

$$44.0 \text{ g/mol} \times \frac{Y^3}{22.4 \times 10^3} \text{ mol} \approx 1.96 \times 10^{-3} Y^3 \text{ g} \text{ となる。よって密度は } \frac{\text{質量(g)}}{\text{体積}(\text{cm}^3)} = \frac{1.96 \times 10^{-3} Y^3 \text{ g}}{X^3 \text{ cm}^3} =$$

$$1.96 \frac{Y^3}{X^3} \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

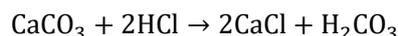
問 4

【方針】

弱酸の塩である炭酸カルシウムに強酸の塩酸を反応させていることに着目する.また生成した二酸化炭素の体積からその物質質量が分かることに気付く.

【解説】

- 1) 弱酸遊離型の反応である.塩酸から炭酸カルシウムに水素イオンが渡り,弱酸の炭酸が遊離する



炭酸は



というようにほとんど二酸化炭素になってしまうので



となる.よって答えは



この反応は二酸化炭素の実験室的製法である.

- 2) 発生した気体は 196 mL なので,原則.3 から標準状態の気体が 22.4 L で 1 mol である事

を用いれば発生した二酸化炭素は $\frac{0.196 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \approx 8.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であると分かる.前問より

炭酸カルシウム 1 mol から二酸化炭素 1 mol が発生するから,この大理石に含まれていた炭酸カルシウムは $8.75 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である.炭酸カルシウムのモル質量は 100 g/mol なので,質量は $8.75 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 100 \text{ g/mol} = 8.75 \times 10^{-1} \text{ g}$ となることから,炭酸カルシウムが大理石に占める割合(質量比)は $\frac{\text{炭酸カルシウムの質量}}{\text{大理石の質量}} = \frac{8.75 \times 10^{-1} \text{ g}}{1.00 \text{ g}} = 8.75 \times 10^{-1}$.よって

答えは 87.5%

II

原則 4. 弱酸遊離型の反応(前述) → 問 7 で使用

原則 5. 酸・塩基 → 1・2 で使用

酸と塩基には 3 つの定義がある.違いを表にまとめた.

	酸	塩基
アレニウスの定義	水に溶けて H^+ を出すもの	水に溶けて OH^- を出すもの
ブレンステッド・ローリーの定義	H^+ を他に与えるもの	H^+ を受け取るもの
ルイスの定義	電子対を受け取るもの	電子対を他に与えるもの

これらの酸と塩基を反応させることを中和反応という.酸の陰イオンと塩基の陽イオンがイオン結合したものを塩と呼ぶ.アレニウス酸とアレニウス塩基による中和反応では必ず塩と

水ができる。

原則 6. 酸化還元反応 →3・4 で使用

酸化還元反応とは原子同士で電子がやり取りされた結果、酸化数が大きくなる酸化と、酸化数が小さくなる還元がセットで起こる反応のことである。相手を酸化し自らは還元されるものを酸化剤、相手を還元し自らは酸化されるものを還元剤と呼ぶ。酸化還元反応式を立てるには以下のステップを踏めば良い。①強い酸化剤や強い還元剤を探す、もしくは問題文中の表現から何が酸化され、何が還元されたのかを理解する。②酸化・還元された際にどのような物質に変化するか予想を立てておく(表を参照)。③酸素原子が余った場合H₂Oで調整し、その後水素原子に過不足があった場合H⁺で調整する。最後に両辺の電荷が釣り合うように電子を足す。この時電荷の符号に気を付ける。④電子がちょうど消えるように整数倍して、①～③で作った酸化剤についての式と還元剤についての式を足し合わせる。⑤酸化還元反応に直接は関係しないイオンを戻して完成させる。

自身の酸化数が大きくなるもの(還元剤)		自身の酸化数が小さくなるもの(酸化剤)	
反応前	反応後	反応前	反応後
H ₂ O ₂	O ₂	H ₂ O ₂	H ₂ O
SO ₂	SO ₄ ²⁻	SO ₂	S
陽性の大きな金属	金属イオン	O ₃	O ₂ , H ₂ O
(COOH) ₂	CO ₂	MnO ₄ ⁻ (酸性)	Mn ²⁺
H ₂	H ⁺	MnO ₄ ⁻ (中性・塩基性)	MnO ₂
Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	MnO ₂	Mn ²⁺
H ₂ S	S	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺
I ⁻	I ₂	HNO ₃ (濃)	NO ₂
Fe ²⁺	Fe ³⁺	HNO ₃ (希)	NO
S ₂ O ₃ ²⁻	S ₄ O ₆ ²⁻	H ₂ SO ₄ (濃熱)	SO ₂
		Cl ₂	Cl ⁻
		ClO ⁻	Cl ⁻

原則 7. 2 族元素の反応 →問 5・6 で使用

2 族元素のうちベリリウム・マグネシウムを除く元素をアルカリ土類金属と呼ぶ。2 族元素の反応について表にまとめた。

	第一イオン化エネルギー	炎色反応	常温の水	水への溶解		
				水酸化物	硫酸塩	炭酸塩
Be	899	無色	反応しない	不溶	可溶	不溶
Mg	738	無色	反応しない	不溶	可溶	不溶
アルカリ土類金属	Ca	590	橙赤	反応する	微溶	微溶
	Sr	549	紅	反応する	可溶	不溶
	Ba	503	黄緑	反応する	可溶	不溶

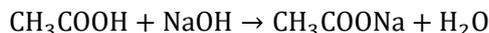
(ア)

【方針】

酸と塩基を混ぜていることに気付く

【解説】

酸である酢酸と塩基である水酸化ナトリウムを混ぜて中和しているので、塩と水ができる。



よって気体は発生しない。

(イ)

【方針】

塩素酸カリウムは高校化学の範囲であれば酸素の実験室的製法でしか出てこない物質であることに気付く。

【解説】

塩素酸カリウムといえば酸素の実験室的製法だと頭に入れておくべきだろう。塩素酸カリウムはとても不安定な物質で、加熱すると過塩素酸カリウムと塩化カリウムになる。



過塩素酸カリウムは加熱すると酸素と塩化カリウムになる。



これらの式をつなげると



となる。もしも酸化マンガン(IV)を入れずに塩素酸カリウムを直接熱すると爆発的にこの反応が起きてしまうので、酸化マンガンを加えておかなければならない。

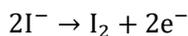
(ウ)

【方針】

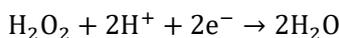
溶液は無色から褐色に変化したという記述からヨウ化物イオンがヨウ素となった、つまり酸化されたと分かる。よって過酸化水素は酸化剤であり還元されたことに気付く。

【解説】

ヨウ化物イオンがヨウ素となったのだから $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ となるはずだが、これでは両辺の電荷が釣り合っていないので電子を足して



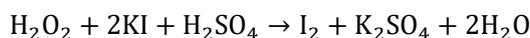
としておけばよい。次に過酸化水素は還元されたのだから、酸素の酸化数を考えれば $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ となりそうである。足りない水素を足して、両辺の電荷が釣り合うように電子を足すと



となる。この2つの式を電子が上手く消えるように足し合わせればいいので



I⁻はヨウ化カリウムから, H⁺は硫酸から出てきたものなので, カリウムイオン・硫酸イオンを足し合わせると



よって気体は発生しない.

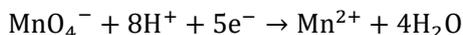
(エ)

【方針】

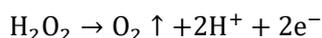
過マンガン酸は強い酸化剤であるから, 過酸化水素は酸化されてしまうことに気付く.

【解説】

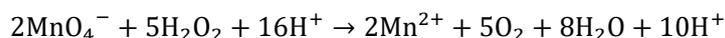
過マンガン酸 MnO_4^- のマンガン原子は安定な Mn^{2+} に, 酸素は素直に水になると考えると, $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ となりそうである. 水素が足りていないので足すと $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ となる. 最後に両辺の電荷が釣り合うように電子を足すと



次に過酸化水素であるが, 酸化数を増やせる原子は酸素しかないから $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$ となりそうである. 両辺の電荷が釣り合うように電子を足すと



となる. この2つの式を電子が上手く消えるように足し合わせると



MnO_4^- は過マンガン酸カリウムから, H^+ は硫酸から出てきたものなので, カリウムイオン・硫酸イオンを足し合わせると



よって気体(酸素)が発生する.

(オ)

【方針】

カルシウムはアルカリ土類金属であることに気付く.

【解説】

アルカリ土類金属は水と反応し, 水酸化物を作る.



よって気体(水素)が発生する.

(カ)

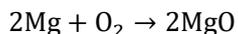
【方針】

マグネシウムはアルカリ土類金属でないことに気付く.

【解説】

マグネシウムはアルカリ土類金属ではないので, 水と反応し水酸化物を作らない. 空気中の

酸素で酸化されるだけなので



よって気体は発生しない。

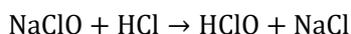
(キ)

【方針】

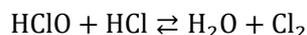
弱酸である次亜塩素酸の塩に、強酸である濃塩酸を加えていることに気付く。

【解説】

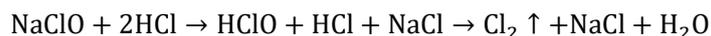
弱酸遊離型の反応である。濃塩酸から次亜塩素酸ナトリウムに水素イオンが渡り、弱酸の次亜塩素酸が遊離する。



次亜塩素酸・塩化水素・塩素の間には



という平衡があり、濃塩酸中であるからルシャトリエの原理から平衡は右へ傾くので、 $\text{HClO} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ となる。よってまとめると



つまり、 $\text{NaClO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ となるので気体(塩素)が発生する。この反応は塩素系漂白剤(次亜塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの混合液)と塩酸系トイレ用洗剤(塩酸)を混ぜると起きるので、実際に死亡事故が起きている。

III

原則 8. 浸透・ファントホッフの法則 →問 1・2・3 で使用

溶媒分子(水など)は通れるものの、溶質分子は通れない膜の事を半透膜と呼ぶ。濃度が異なる溶液を半透膜で隔てると濃度を揃えようとする力が働き、薄い溶液の溶媒が濃い溶液の方へ移動する。この現象の事を浸透と呼ぶ。浸透を防ぐ為には溶媒の動きとは逆向きに、つまり濃い溶液から薄い溶液の方向に圧力をかける必要がある。そのように圧力をかけた時、溶媒の動きがちょうど止まった圧力を浸透圧と呼ぶ。浸透圧以上に圧力をかけた場合、濃い溶液側から薄い溶液側へ溶媒が移動し、更に濃い溶液と更に薄い溶液となる。この操作を逆浸透と呼ぶ。希薄溶液の浸透圧を求める式はファントホッフの法則と呼ばれる式で、浸透圧 π ・体積 V ・溶液中の全溶質粒子の物質質量 n ・気体定数 R ・絶対温度 T について

$$\pi V = nRT$$

という方程式が成り立っている。この式は理想気体の状態方程式と全く同じ形をしているが、 n は溶液中の全溶質粒子であることに注意しなければいけない。例えば塩化ナトリウム 0.1 mol を水に溶かした場合、水中にある溶質は塩化ナトリウム 0.1 mol ではなく、塩化物イオン 0.1 mol とナトリウムイオン 0.1 mol の計 0.2 mol である。よってこの場合 $n = 0.2 \text{ mol}$ で

計算しなければならない。またモル濃度を c としたとき、この式を両辺 V で割って $\pi = \frac{n}{V}RT = cRT$ と書き換えたものもよく使われる。

原則 9. 沸点上昇・凝固点降下 → 問 2 で使用

溶媒に不揮発性の溶質を溶かすと液面に水分子だけでなく溶質も存在することになる為、蒸発が妨げられる。蒸発が妨げられるので蒸気圧は降下し、沸騰に必要な温度は上がる。沸点が純粋な溶媒の時に比べて Δt ケルビン上昇した時、物質毎に異なる数字であるモル沸点上昇を K_b 、質量モル濃度を m とすると、

$$\Delta t = K_b m$$

という関係が希薄溶液であれば成り立つ。ただしここで用いる濃度は質量モル濃度であり、なおかつ原則 8. の浸透圧の計算の部分で出てきたように、溶液中の全溶質粒子についての濃度であることに注意する。質量モル濃度とは、溶媒を体積ではなく質量で量ったものである。温度が変化すると体積は変化してしまうので、体積で濃度を測ると温度変化に伴い濃くなったり薄くなったりしてしまうが、溶媒の重さが変わる事はないので質量モル濃度は温度が変化しても濃度が変わらない。例えば 2 kg の水に塩化カルシウムを 0.1 mol 溶かした場合、塩化

物イオン 0.2 mol とカルシウムイオン 0.1 mol が溶質になるので、 $m = \frac{\text{全溶質粒子の物質質量}}{\text{溶媒の質量}} =$

$\frac{(0.2+0.1) \text{ mol}}{2 \text{ kg}} = 0.15 \text{ mol/kg}$ となる。同様に不揮発性の溶質を溶媒に溶かすと凝固点が下がる。

凝固点が純粋な溶媒の時に比べて Δt ケルビン降下した時、物質毎に異なる数字であるモル凝固点降下を K_f 、質量モル濃度を m とすると、

$$\Delta t = K_f m$$

という関係が希薄溶液であれば成り立つ。質量モル濃度の計算も同様である。

問 1

【方針】

原則 8. を用いる。

【解説】

浸透とは半透膜で隔てられた 2 つの溶液間の濃度差を小さくしようとする自然現象である。それに対して浸透圧よりも大きい圧力を濃い溶液側から薄い溶液側へかけ、2 つの溶液間の濃度差を大きくする操作を逆浸透という。

問 2

【方針】

濃度差を小さくしようとする方向に自然現象は進むことに注意する。

【解説】

- ア) 濃度の高い側から低い側へ水分子が移動すると、濃度が高い側は更に高く・低い側は更に低くなる。このような動きは自然の摂理に反しており、浸透圧以上の圧力をかけなければ起きない動きであるから独りでは起きない。よって誤文。
- イ) 凝固点が高い溶液ということは凝固点が高い降下した溶液という意味であり、質量モル濃度が大きいという事である。凝固点が高いということは凝固点が前者ほど下がらなかったのだから質量モル濃度が小さいという事である。つまりア)の言い換えであり誤文である。
- ウ) ファントホッフの法則から、浸透圧が高いという事はモル濃度が高いという事であり、低いということはモル濃度が低いという事である。つまりア)の言い換えであり誤文である。
- エ) ファントホッフの法則から、モル濃度と温度が同じならば浸透圧も同じである。よって誤文。
- オ) 溶質が入っていないのだから、ファントホッフの法則に $n = 0$ もしくは $c = 0$ を代入すると $\pi = 0$ となる。よって正文。
- カ) ファントホッフの法則から浸透圧は絶対温度にも比例する。よって誤文。

問 3

【方針】

方程式を解くために必要な変数のうち、問題で与えられていないものが1つだけならば、ファントホッフの法則からすぐ計算することができる。

【解説】

- 1) 問題文から $T = 273.15 + 37 \text{ K} \approx 310 \text{ K}$, $\pi = 7.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ と分かる。ファントホッフの法則を満たすためにはグルコースの濃度が

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{7.4 \times 10^5 \text{ Pa}}{310 \text{ K} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa L}/(\text{mol K})} \approx 0.288 \text{ mol/L}$$

でなければならない。グルコースのモル質量は 180 g/mol であるから、 1.0 L 中に

$$0.288 \text{ mol/L} \times 180 \text{ g/mol} \times 1.0 \text{ L} \approx 52 \text{ g}$$

溶けていけば良い。よって答えは 52 g

- 2) 体積・温度はすべて共通なので、 $\frac{RT}{V} = Q$ とおくと Q は定数である。よってファントホッフの法則 $\pi V = nRT$ は $\pi = nQ$ となり Q は定数なので、浸透圧 π を比べたければ n を比べれば良いことが分かる。溶液中の全溶質粒子について計算することに注意し計算すると、
- (ア) グルコースのモル質量は 180 g/mol であるから、

$$n = \frac{100 \text{ mg}}{180 \text{ g/mol}} \approx 5.56 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

(イ) アルブミンのモル質量は 66000 g/mol であるから、

$$n = \frac{5.0 \text{ g}}{66000 \text{ g/mol}} \approx 7.6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

(ウ) 塩化ナトリウムのモル質量は 58.5 g/mol であり,溶液中では電離するから,

$$n = 2 \times \frac{360 \text{ mg}}{58.5 \text{ g/mol}} \approx 1.23 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

(エ) 塩化カルシウムのモル質量は 111 g/mol であり,溶液中では電離するから,

$$n = 3 \times \frac{7.0 \text{ mg}}{111 \text{ g/mol}} \approx 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

よって浸透圧は(ウ)>(ア)>(エ)>(イ)となる.

IV

原則 4. 弱酸遊離型の反応(前述) →問 4 で使用

原則 5. 酸・塩基(前述) →問 2 使用

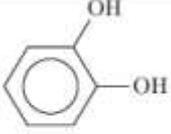
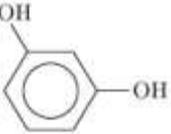
原則 6. 酸化還元反応(前述) →問 3・6 使用

原則 10. 物質 →問 1 で使用

1 種類の元素のみでできている物質を単体と呼び,2 種類以上の元素からなる物質を化合物と呼ぶ.同じ元素の単体でも結合の仕方等が違くと性質が異なる場合があり,これらを同素体と呼ぶ(→ I 問 1).また,1 種類の単体・化合物のみでできているものを純物質と呼び,2 種類以上の単体・化合物が混ざっているものを混合物と呼ぶ.例えば窒素分子 N_2 や酸素分子 O_2 は単体であり,二酸化炭素 CO_2 や水 H_2O は化合物であるが,これらが混ざっている空気は混合物である.種類ではなく分子の中にある原子の個数で分けた場合,1 分子の中に 1 原子だけならば単原子分子,2 原子であれば二原子分子,3 原子以上ならば多原子分子と呼ぶ.多原子分子の中でも原子が 1000 個以上あるような物は高分子と呼ばれる.

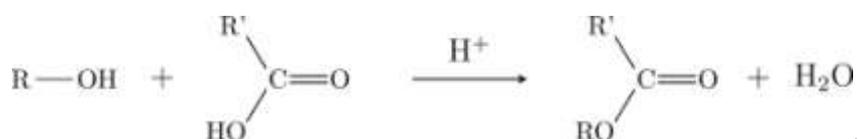
原則 11. オルト・メタ・パラ異性体 →問 5 で使用

ベンゼン環の水素を 2 ヶ所置換した場合,置換基の位置関係を 3 種類に分類することができる.①2 つの置換基が隣り合っている場合:オルトと呼ばれ,名前の最初に *o*-と略して書く.②2 つの置換基の間にベンゼン環の水素が 1 つある場合:メタと呼ばれ,名前の最初に *m*-と略して書く.③2 つの置換基がベンゼン環正反対の場所にある場合:パラと呼ばれ,名前の最初に *p*-と略して書く.これら 3 つの位置異性体は性質が異なるので区別しなければならない.

構造式	物質名	融点 (°C)
	o-ジヒドロキシルベンゼン	105
	m-ジヒドロキシルベンゼン	111
	p-ジヒドロキシルベンゼン	174~175

原則 12. フィッシャーのエステル化反応 →問 6・9 で使用

エステル結合とは-O-(CO)-という結合であり,エステル結合をもつ化合物をエステルと呼ぶ.カルボン酸とアルコールを混ぜ,触媒として硫酸を加えたのちに温めるとエステル化反応が起きる.概してこの反応は不完全で,出発物質と生成物が混ざってしまうので,分離が必要である.



問 1

【方針】

原則 10.を用いる.

【解説】

単体は 1 種類の元素のみでできている物質の事を指す.また,1 種類の単体もしくは化合物のみでできているものを純物質と呼ぶ.よって単体とは純物質の中の 1 つのカテゴリーと言えるだろう.

問 2

【方針】

原則 5.を用いる.

【解説】

酸・塩基についての 3 種類の定義については原則 5.の表の通りである.それに対して塩とは,

酸の陰イオンと塩基の陽イオンがイオン結合したもので、特に塩基の陽イオンが金属イオンだった場合は金属塩と呼ばれる。アレニウス酸とアレニウス塩基を中和した場合必ず金属塩と水が生成するが、ブレンステッド・ローリー酸・塩基の場合やルイス酸・塩基の場合はそうとは限らない。

問 3

【方針】

ナトリウムは陽性がとても強い金属であるから、水素イオンを還元することに気付く。

【解説】

フェノールは電離しフェノキシドイオンとなっている。



ナトリウムは陽性がとても強い金属であるので、 $\text{Na} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{H}_2$ というようにフェノールから出てきた H^+ を還元し、自らは酸化される。これらの式をつなぎ合わせると



となる。

問 4

【方針】

弱酸であるサリチル酸の塩に、強酸である希硫酸を加えていることに気付く。

【解説】

弱酸遊離型の反応である。希硫酸から水素イオンがサリチル酸ナトリウムに渡り、弱酸であるサリチル酸が遊離する。



問 5

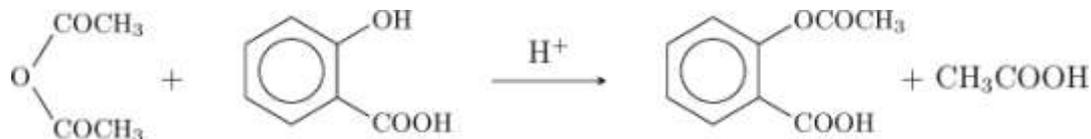
【方針】

硫酸酸性下で無水酢酸を作用させているところから、サリチル酸のヒドロキシル基がアセチル化される事に気付く。また内服の解熱鎮痛剤であるという記述からも、生成物 B はアセチルサリチル酸であると分かる。示性式で答えることに注意する。

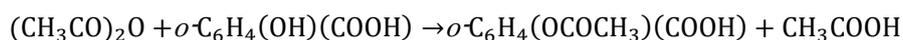
【解説】

サリチル酸のアセチル化である。サリチル酸も解熱鎮痛剤であるが、胃腸障害の副作用が強

く出たため、バイエル社がサリチル酸をアセチル化したアセチルサリチル酸をアスピリンと名付けて販売した。無水酢酸はアセチル化によく使われる物質である。この反応を構造式で書くと



示性式で答えなければいけないので、位置異性体に注意すると



となる。

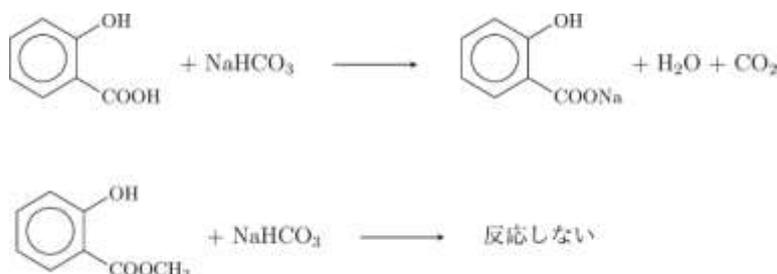
問 6

【方針】

炭酸水素ナトリウムが弱酸の塩であることに気付く。また、カルボキシル基を持っているサリチル酸に硫酸存在下でアルコールを作用させているところから、エステル化をしていると分かる。生成物 C がサリチル酸メチルであることは、油状な鎮痛用外用塗布薬という記述からも分かる。

【解説】

この反応で得られる物質はサリチル酸メチルであるが、残ってしまうサリチル酸を分離しなければならない。そこでサリチル酸メチルにはカルボキシル基が残っているのに対して、サリチル酸には残っていない点に注目する。サリチル酸は弱酸であるが、炭酸と比較すると炭酸よりも強い酸であるから、弱酸遊離型の反応を起こす。



サリチル酸ナトリウムは水に溶けるがサリチル酸メチルは水に溶けずエーテルに溶けるので、分離することができる。サリチル酸メチルは鎮痛消炎成分として、サロンパス®に配合されている。

問 7

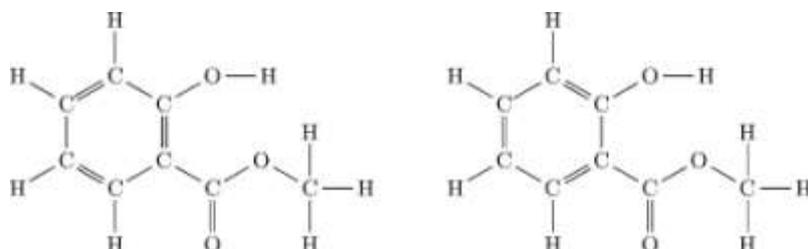
【方針】

問 6 の結果をそのまま使えば良いことに気付く。

【解説】

問 6 の論理から、カルボキシル基が残っているサリチル酸とアセチルサリチル酸は炭酸水素

ナトリウムと反応する.よって反応しないものは生成物 C のサリチル酸メチルの事である.
元素記号と結合を略さずに書くと



この2つのどちらかを書けば正解である.

問 8

【方針】

塩化鉄(III)はベンゼン環に直接ヒドロキシル基がついていれば青色～紫色に呈色することに気付く.

【解説】

問 5～問 7 より,生成物 B アセチルサリチル酸・生成物 C サリチル酸メチルの 2 つのうち,ベンゼン環に直接ヒドロキシル基がついているのは生成物 C のサリチル酸メチルである.よって生成物 C のサリチル酸メチルは塩化鉄(III)で青色～紫色に呈色し,生成物 B のアセチルサリチル酸は呈色しないので区別することができる.

問 9

【方針】

原則 12.や問 6 を振り返る.

【解説】

エステル化である.カルボン酸とアルコールを混ぜ,触媒として硫酸を加えたのちに温めるとエステル化反応が起きる.よって答えは(ウ).実験 5 ではカルボン酸としてサリチル酸・アルコールとしてメタノールを使っているので生成するエステルはサリチル酸メチルである.

- (ア) アセチル化:アセチル基 CH_3CO -に置換する事.よく無水酢酸が用いられる.
- (イ) アルキル化:アルキル基,つまりアルカンに置換する事.
- (エ) 鹼化:エステル結合を塩基で切り,カルボン酸の塩とアルコールにする事.
- (オ) 酸化:酸化数を上げる事,もしくは電子・水素を失う事,酸素原子がつながる事.
- (カ) ジアゾ化:ジアゾ基 $\text{N}_2=$ に置換する事.
- (キ) スルホン化:スルホン基 SO_3H -に置換する事.よく発煙硫酸が用いられる.
- (ク) ニトロ化:ニトロ基 NO_2 -に置換する事.よく硝酸と硫酸を混ぜた混酸が用いられる.
- (ケ) 乳化:液体を液体に分散させること.鶏卵・油・水等を乳化させたものがマヨネーズ.

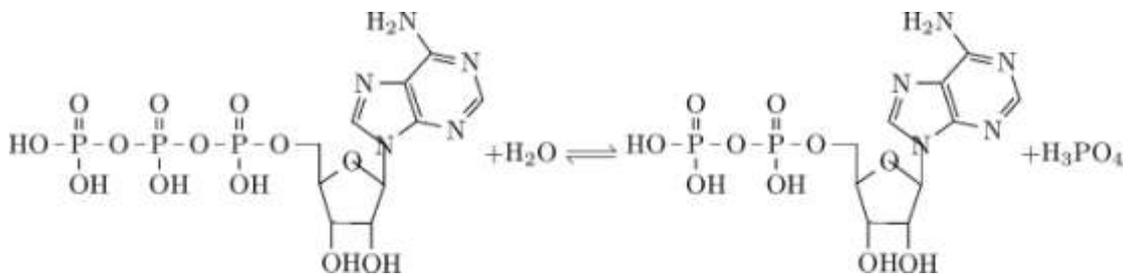
V

原則 6. 酸化還元反応(前述) →問 2 使用

原則 10. 物質(前述) →問 1 で使用

原則 13. ATP →問 3・4 で使用

ATP とは,アデノシン三リン酸の略である.名前から分かるようにアデノシン二リン酸(ADP)やアデノシン一リン酸(AMP)も存在する.リン酸を切り離したり結合したりすることで ATP・ADP・AMP を行き来し,その際にエネルギーが使われたり放たれたりする.このリン酸による結合を高エネルギーリン酸結合と呼ぶ.全ての生命はこのシステムを使ってエネルギーを貯めたり,使ったりする.



原則 14. 油脂 →問 5 で使用

油脂とは,三価のアルコールであるグリセリンに,高級脂肪酸がエステル結合したものである.より一般に単純脂質もしくは中性脂肪と言った場合,何らかのアルコールに高級脂肪酸がエステル結合したものを指す.脂肪酸とはカルボキシル基に炭化水素が結合しているもので,特に炭化水素が長い脂肪酸の事を高級脂肪酸と呼ぶ.高級とは値段が高いという意味ではなく,炭素数が多いという意味である.高級脂肪酸のうち,二重結合を持たないものを飽和脂肪酸,二重結合を持つものを不飽和脂肪酸と呼ぶ.二重結合があると分子の形がいびつになり,分子同士がきれいに並びにくくなる.よって分子間力が働きにくくなるので,一般的には不飽和脂肪酸は飽和脂肪酸よりも低い融点で融解する.油脂の中でも常温で液体のものを脂肪酸油,固体のものを脂肪と言いつけることもある.

問 1

【方針】

混合物の定義に注意する.

【解説】

酵素とは生体内ではたらく蛋白質でできた触媒である.酵素と言っても一種類の化合物を指すのではなく,その能力を持った蛋白質をまとめて指している.例えばアミラーゼの場合,デンプンをマルトースに加水分解する生体内の蛋白質は何種類かあるが,これらを全てまと

めてアミラーゼと呼んでいる。また、酵素が触媒としての能力を発揮する為には他の化合物や金属イオンが必要となる場合がある。よって広く酵素について問われた場合、混合物であるとするべきである。

- 1) 前述の通り酵素は混合物である。また、デンプンは糖が様々な長さ・形に結合したものの集まりであるから、1種類の化合物でできた物質と呼ぶことはできない。よって混合物であるのは①・②・④
- 2) 1分子の中に原子が3つ以上あれば多原子分子である。よって①～⑤全てが多原子分子である。
- 3) 1分子の中に原子が概ね1000個以上あれば高分子と呼ばれる。二糖であるマルトースや、単糖であるグルコースは高分子とは言えない。よって高分子であるのは①・②・④
- 4) 赤本の答えでは⑥、つまりどれも硫黄を含んでいないとなっている。しかしながら酵素は蛋白質であり、蛋白質であるということは20種のアミノ酸の配列である。そのうち硫黄を含むシステイン・メチオニンが酵素には1つも入っていないということは考えにくく、実際ヒトの唾液のアミラーゼにはシステインもメチオニンも入っている (http://pdj.org/mine/structural_details/1smd)。そもそも酵素は分子ではないという問題文の読み方もできるが、分解能を持つ巨大分子の混合物が酵素なのであり、分子ではなく原子であるとするのには無理がある。よってこの問題は設問の時点で無理があると考えられる。

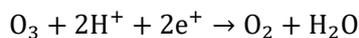
問2

【方針】

糖と蛋白に共通する元素は、炭素・水素・酸素の3種類のみと気付く。また答えは単体であると示されている。

【解説】

炭素・水素・酸素の単体を挙げると、黒鉛・ダイヤモンド・フラーレン・カーボンナノチューブ・水素分子・酸素分子・オゾンである。この中で殺菌作用を持つものはオゾン O_3 のみである。オゾンは酸化力がとても強く人体に有害であるが、その性質を活かして水道水の滅菌に用いられる。半反応式は以下の通りである。



問3

【方針】

原則13.を用いる

【解説】

ATPの構造式を見ればわかるように含まれている元素は炭素・水素・酸素に加えてリン・窒素である。よって原子量の小さい順に並べると



である.

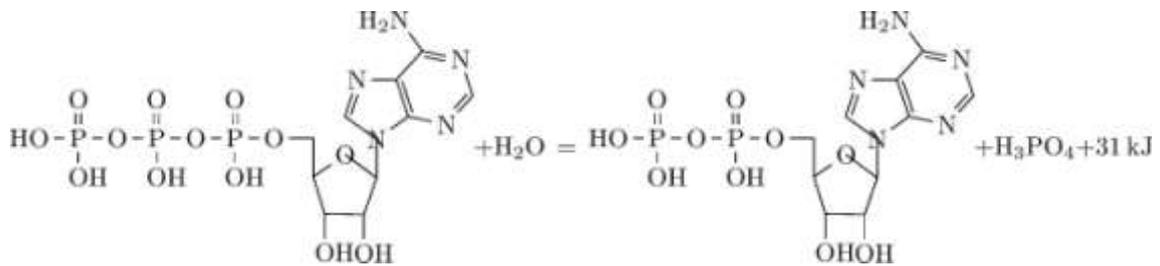
問 4

【方針】

原則 13.を用いる

【解説】

ATP の高エネルギーリン酸結合を 1 つ切り,ADP にすることで 31 kJ の熱量が放出されるのだから熱化学方程式は,



となる.

問 5

【方針】

単純脂質という表記から,アルコールと高級脂肪酸でできたものと気付く.

【解説】

文中の表記から,アルコールと高級脂肪酸は 1:3,もしくは 3:1 で結合していることが分かる.脂肪酸の定義から脂肪酸は一価のカルボン酸なので,三価なのはアルコールであると分かる.三価のアルコールで脂質を作り,その脂質がヒト細胞のエネルギー源となるものを素直に考えれば,その脂質は脂質は油脂で,問題となっているアルコールはグリセリンであると分かるだろう.よって(a)はグリセリン,(b)は高級脂肪酸 である.