

I

問 1

A 酸化皮膜 B 不動態 (不働態) C +4 D 0

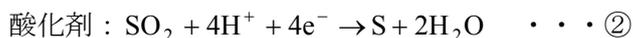
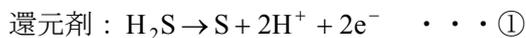
解説

不動態

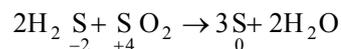
Al, Fe, Ni, Cr, Co が濃硝酸や濃硫酸など酸化力の強い酸と反応すると、その表面に緻密な酸化皮膜が生成し、内部が保護されるため、化学反応性を失う。このように金属が本来示すべき化学反応性を失った状態を不動態 (不働態) という。尚、希硝酸程度の酸化力では不動態ができない。

補足：昔は不働態と書いた

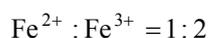
硫化水素と二酸化硫黄の酸化還元反応



還元剤が放出する電子の数 = 酸化剤が受け取る電子の数より、 $\textcircled{1} \times 2 + 2$ によって、



問 2



解説

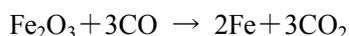
$\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = x : y$ とすると、

組成式 Fe_3O_4 より、 $x + y = 3 \quad \dots \textcircled{3}$

総電荷 = 0 より、 $2x + 3y + 4 \times (-2) = 0 \quad \therefore 2x + 3y = 8 \quad \dots \textcircled{4}$

$\textcircled{3}$, $\textcircled{4}$ より、 $x = 1$, $y = 2$

問 3



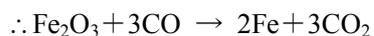
解説

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + a\text{CO} \rightarrow b\text{Fe} + c\text{CO}_2$ (a, b, c は有理数) とすると、

両辺の原子の種類と数が同じだから、

Fe について $2 = b$, O について $3 + a = 2c$, C について $a = c$

よって、 $a = c = 3$, $b = 2$



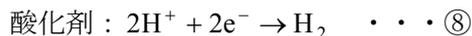
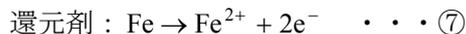
問 4



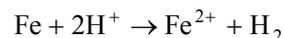
解説

単体からそれを成分元素とする化合物が生じる反応だから、酸化還元反応である。

生成する水素の還元力のため、Fe は Fe^{2+} までしか酸化されない。



$\textcircled{7} + \textcircled{8}$ より、



イオン反応式は化学反応式に属するが、

鉄と塩酸の反応式にしなければならないから、



問 5



解説

弱酸遊離の反応：より弱い酸の塩 + より強い酸 \rightarrow より弱い酸 + より強い酸の塩
溶液中で、酸の塩は陰イオンと陽イオンに電離している。

ここに、この酸より強い酸を加えると、電離度は弱い酸の方が小さいため、

強い酸からの H^+ と弱い酸の陰イオンが結合し、弱い酸が生成する。

このとき、強い酸は電離平衡状態になるべく、

弱い酸の生成により減少した H^+ を電離により補う。

これが繰り返され、溶液の構成がより弱い酸とより強い酸の塩に変化する。

問 6



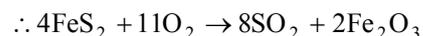
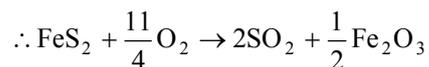
解説

$\text{FeS}_2 + a\text{O}_2 \rightarrow b\text{SO}_2 + c\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a, b, c は有理数) とすると、

両辺の原子の種類と数が同じだから、

Fe について $1 = 2c$ 、S について $2 = b$ 、O について $2a = 2b + 3c$

よって、 $\frac{1}{2} = c$ 、 $2 = b$ 、 $a = b + \frac{3}{2}c = \frac{11}{4}$



問 7

触媒

反応速度の大きさを変えるだけで自身は反応の前後で変化しない物質を触媒という。

反応速度を大きくする触媒を正の触媒，小さくする触媒を負の触媒と呼ぶが，通常，触媒といえば正触媒のことをいう。

正の触媒は反応の活性化エネルギーを小さくするはたらきがある。

また，触媒は反応物との相（固相・液相・気相）の違いから均一触媒と不均一触媒に分類される。

均一触媒

触媒と反応物の相が同じであるため，触媒が反応物と均一に混じり合う。

例：酵素

反応物が触媒に結合

⇒ 反応物－触媒中間体が生成

⇒ 生成物－触媒複合体が生成

⇒ 生成物と触媒が解離し，触媒は再び反応物と結合する。

不均一触媒

触媒と反応物の相が異なるため，触媒と反応物が均一に混じり合わない。

固体の触媒が多い。

固体触媒では，固体表面は原子がむき出しになっているため固体内部より反応性が高い。

例：ハーバー・ボッシュ法（アンモニアの工業的製法）の鉄触媒 Fe_3O_4

オストワルト法（硝酸の工業的製法）：白金

接触法（硫酸の工業的製法）：酸化バナジウム V_2O_5

* 無機の知識問題で頻出の触媒だから暗記すること

触媒表面に反応物が吸着し濃縮される

⇒ 触媒表面で反応が起こり生成物ができる。

⇒ 生成物が触媒表面から脱離する。

活性化エネルギー：1mol の活性錯体を生成するのに必要とするエネルギー

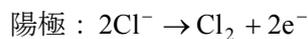
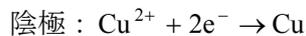
触媒と反応の向き

反応が可逆反応の場合，正反応に対しても逆反応に対しても触媒作用を示す。

ただし，平衡の移動は起こらない。

II

問 1



問 2

電子 : (イ) 電流 : (ロ)

問 3

1.34 リットル

問 4

3.09×10^2 秒

解説

全体の反応は、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$ であり、

反応で授受される電子と生成する銅と塩素の物質質量比は 2:1:1 である。

よって、授受される電子が 2mol のとき生成する銅と塩素はそれぞれ 1mol となる。

電子を電気量 C, 銅を質量 g, 塩素を標準状態の体積 L に換算し、比で表すと、

$$\text{e}^{-} : \text{Cu} : \text{Cl}_2 = 2 \times 9.65 \times 10^4 [\text{C}] : 63.5 [\text{g}] : 22.4 [\text{L}]$$

問 3

図 2 より、銅の析出量は $9.81 - 6.00 = 3.81 [\text{g}]$

このとき発生する塩素の標準状態換算体積を $x [\text{L}]$ とすると、

$$\text{Cu} : \text{Cl}_2 = 63.5 [\text{g}] : 22.4 [\text{L}] = 3.81 [\text{g}] : x [\text{L}]$$

$$\therefore x = \frac{22.4 \times 3.81}{63.5} = 1.344 \approx 1.34$$

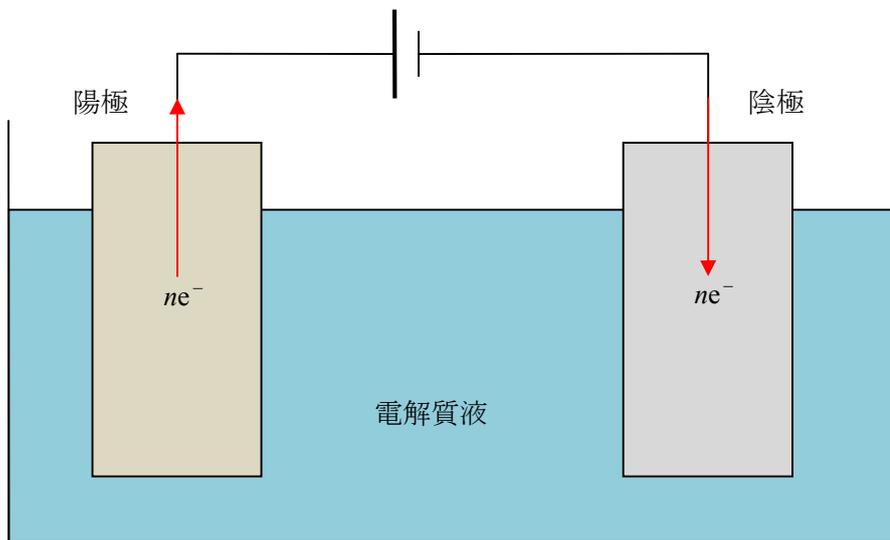
問 4

求める時間を t 秒とすると、電気量は $25.0 [\text{C/s}] \times t [\text{s}] = 25.0t [\text{C}]$ より、

$$\text{e}^{-} : \text{Cu} = 2 \times 9.65 \times 10^4 [\text{C}] : 63.5 [\text{g}] = 25.0t [\text{C}] : 2.54 [\text{g}]$$

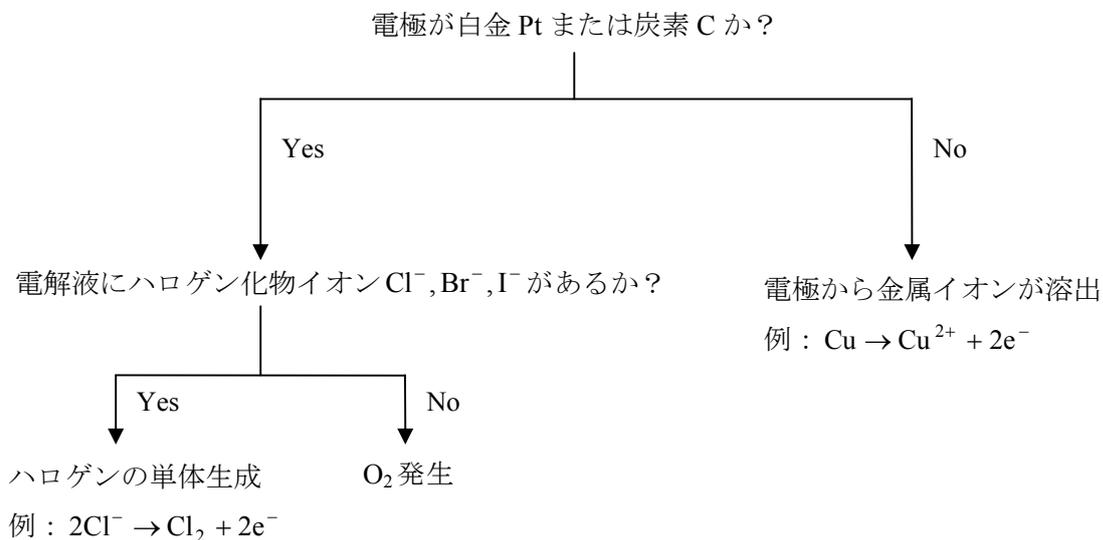
$$\therefore t = \frac{2 \times 9.65 \times 10^4 \times 2.54}{63.5 \times 25.0} = 3.088 \times 10^2 \approx 3.09 \times 10^2$$

電気分解における陽極の反応と陰極の反応



電子は陽極から陰極へ移動するから、
 陽極では電子が奪われる反応、すなわち酸化反応が、
 陰極では電子を消費する反応、すなわち還元反応が起こる。

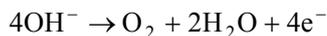
A. 陽極の反応：酸化反応



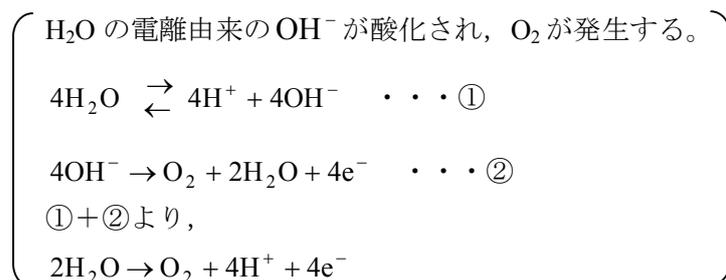
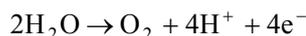
酸素発生の化学反応式と電解質液の液性

NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} は、共有結合性が強く極めて安定な構造であることと N, S, P はいずれも最高酸化数であることにより、 H_2O または OH^- より酸化されにくい。よって、それらが酸化され O_2 が発生する。

液性が塩基性するとき

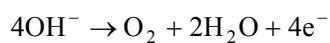


液性が中性または酸性するとき

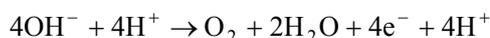


補足

$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ から $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ への簡単な変換の仕方



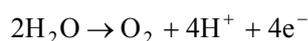
↓ 両辺に 4H^+ を加える。



↓ OH^- を H^+ で中和する。



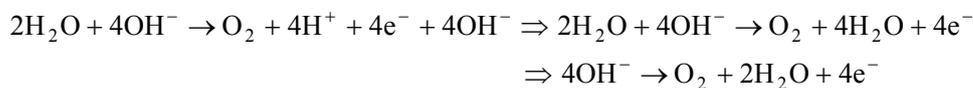
↓



同様に,

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ から $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ へ変換する場合は,

両辺に 4OH^- を加え, 上の場合と同様の操作を行えばよい。



酸素発生の逆反応は燃料電池の正極の反応である。

したがって, $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ か $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の

どちらか一方だけを暗記すれば, 燃料電池の正極の反応も含めた反応式が導ける。

B. 陰極の反応：還元反応

電解液中に、 Ag^+ , Cu^{2+} など、イオン化傾向が H より小さい金属のイオンが存在するか？



イオン化傾向が中くらいの金属の単体の析出について

Zn^{2+} などイオン化傾向が中くらいの金属のイオンが電解液中に存在する場合

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ と $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ の反応が競合し、

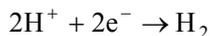
Zn^{2+} の濃度が大きいと、 Zn が圧倒的に多く析出するが、

Zn^{2+} の濃度が非常に小さいと、 H_2 が圧倒的に多く析出する。

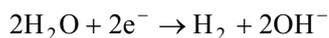
問題文で Zn などイオン化傾向が中くらいの金属の析出について何も触れていなければ、それらの金属の単体の析出は無視してよい。

水素発生の化学反応式と電解質液の液性

液性が酸性のとき



液性が中性または塩基性のとき



H₂O の電離による H⁺ が還元され、H₂ が発生する。

$$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- \quad \dots \textcircled{3}$$

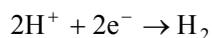
$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad \dots \textcircled{4}$$

③+④より、

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$$

補足

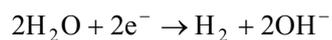
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ から $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ への変換の仕方



↓両辺に 2OH^- を加える。



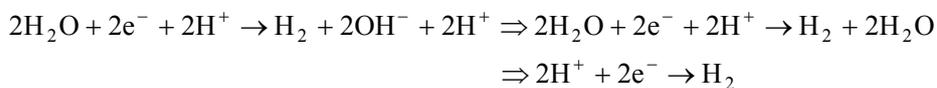
↓ H^+ を OH^- で中和する。



同様に,

$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ から $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ へ変換する場合は,

両辺に 2H^+ を加え, 上の場合と同様の操作を行えばよい。



水素発生の逆反応は燃料電池の負極の反応である。

したがって, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ か $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ の

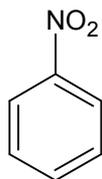
どちらか一方だけを暗記すれば, 燃料電池の負極の反応も含めた反応式が導ける。

III

(IIIa)

問 1

(ア)



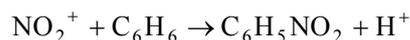
解説

ベンゼン環のニトロ化反応（置換反応）

濃硫酸は濃硝酸より強い酸なので、濃硫酸が酸、濃硝酸が塩基として酸塩基反応をし、

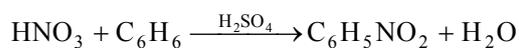


生じたニトロニウムイオン NO_2^+ がベンゼン環の水素と置換反応をする。

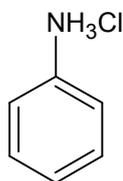


このとき、 H^+ が生じるので、反応の前後で濃硫酸は反応を促進しただけで変化しない。

よって、濃硫酸は反応触媒である。

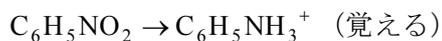
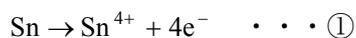


(イ)



解説

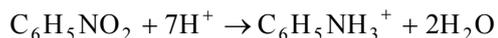
Sn は酸性溶液中で Sn^{4+} となって安定化する。



↓両辺の O の数を H_2O で合わせる。



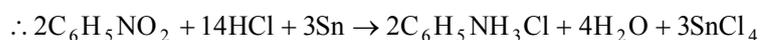
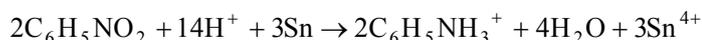
↓両辺の H の数を H^+ で合わせる。



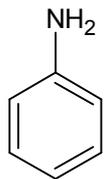
↓両辺の電荷を e^- で合わせる。



$3 \times \textcircled{1} + 2 \times \textcircled{2}$ より、

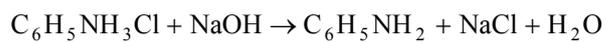


(ウ)

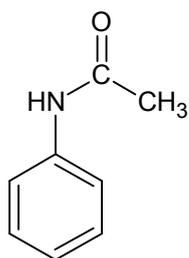


解説

弱塩基遊離反応 (または中和反応)

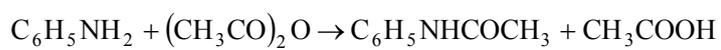


(エ)

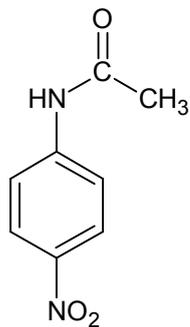


解説

アセチル化反応

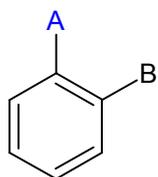


(オ)

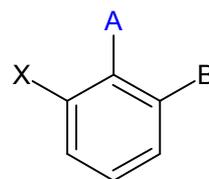
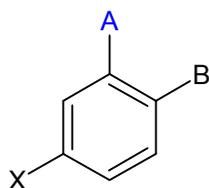
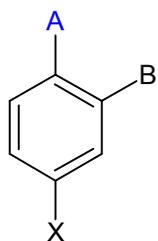
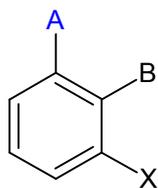


解説

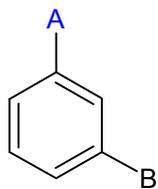
ニトロ基がオルト位に導入された場合



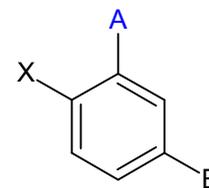
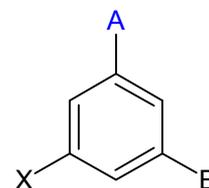
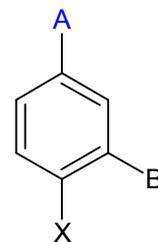
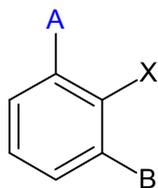
分子内対称面がないので 4 種類



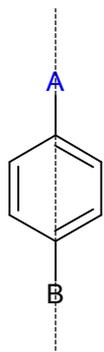
ニトロ基がメタ位に導入された場合



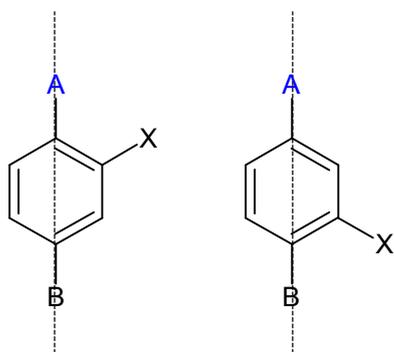
分子内対称面がないので 4 種類



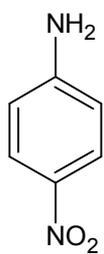
ニトロ基がパラ位に導入された場合



分子内対称面が 1 つあるので 2 種類



(カ)

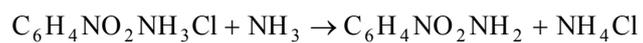


解説

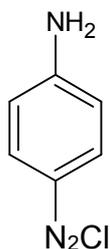
濃塩酸を用いた加水分解反応



アンモニア水を用いた中和反応



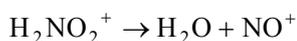
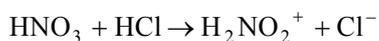
(キ)

**解説**

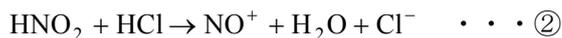
亜硝酸ナトリウムと塩酸を混ぜると、弱酸遊離の反応により、亜硝酸が生成する。



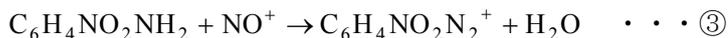
亜硝酸は塩酸と反応し陽イオンが生成する。



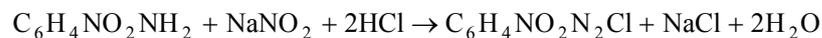
より、



NO^+ とアミノ基が反応する。



①+②+③より、

**補足**

亜硝酸 HNO_2

亜硝酸塩のきわめて薄い水溶液に、冷却しながら酸を加えると遊離する。

水溶液としてだけ存在する弱酸

温めると容易に分解して一酸化窒素 NO を発生し、溶液中に硝酸を生ずる。

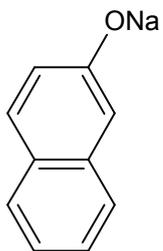


反応性は大きく、酸化剤および還元剤としてはたらく。

有機化合物と各種の反応をし、重要な試薬として用いられる。

尚、三酸化二窒素 N_2O_3 を無水亜硝酸ということもある。

(ク)

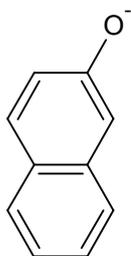
**解説**

NaCl が生成することから、2-ナフトールのナトリウム塩であることがわかる。

溶液中では、 O^- で存在し、電子を芳香環に供給しやすくなっている。

そのため芳香環は2-ナフトールより電気的に負の環境が強い。

したがって、カップリング反応が2-ナフトールより起こりやすい。

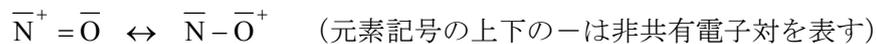


塩化ベンゼンジアゾニウム生成の反応機構

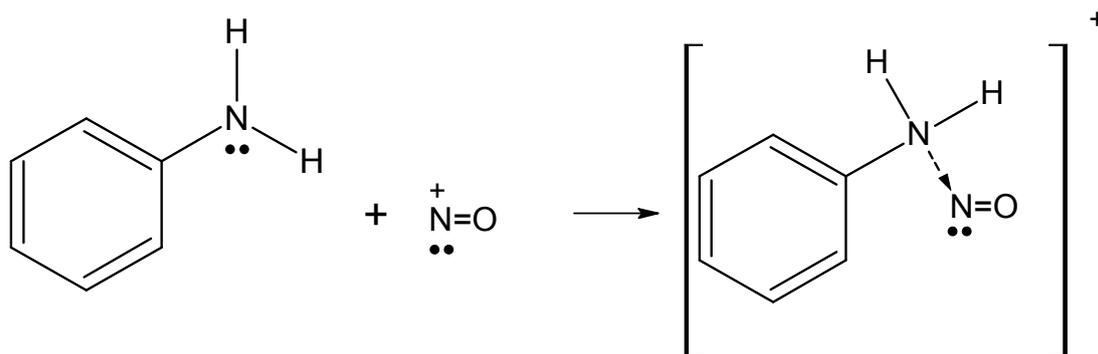
1. 亜硝酸の陽イオン化



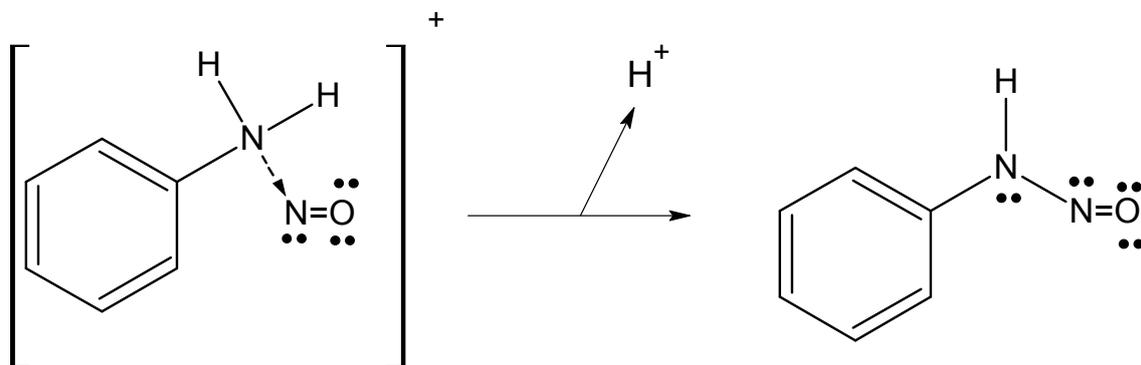
NO⁺は次の電子構造を持っている。



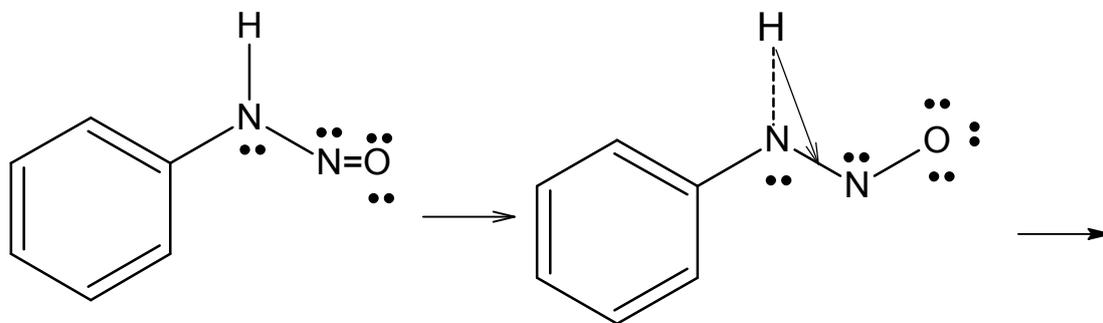
2. アニリンのアミノ基の非共有電子対が NO の N の+に配位する。

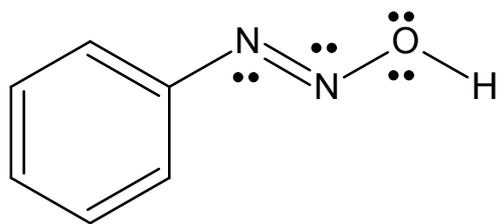


3. H⁺が脱離し, N-N結合ができる。

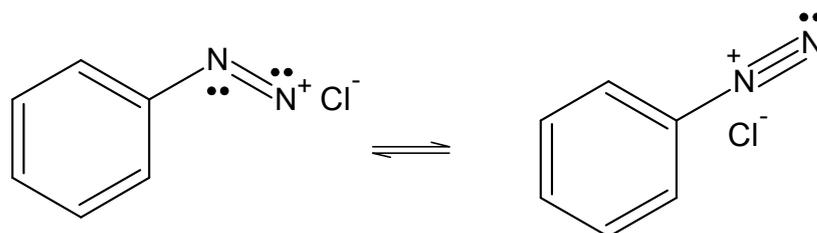
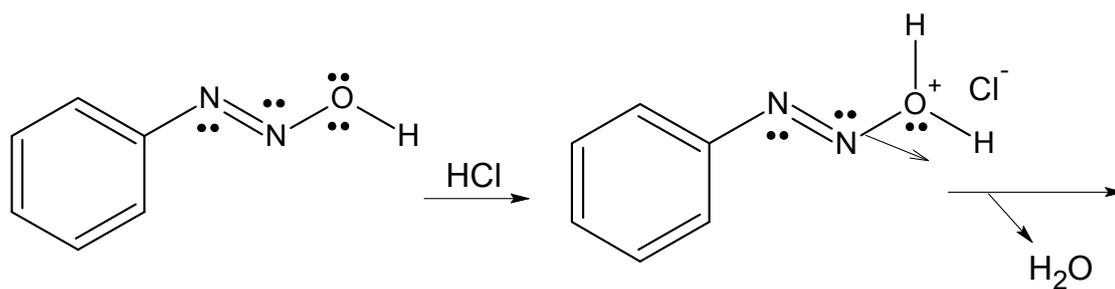


4. 電気陰性度の大きい酸素原子が N との共有電子対を引き込むことで、原子間で電子のバトンリレーが起こる。



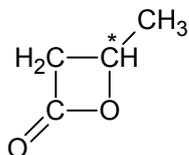


5. HCl との反応で脱水し，塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。

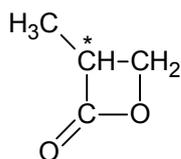


(IIIb)

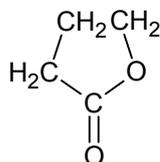
(ケ)



(コ)

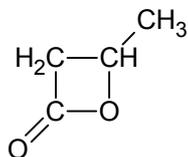


(サ)

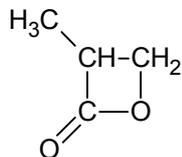


解説

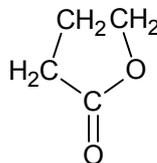
条件より，次の3つの構造が考えられる。



構造 1

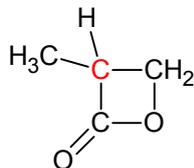
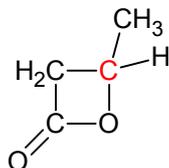


構造 2



構造 3

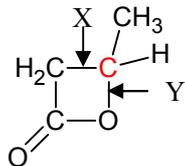
これらのうち，不斉炭素原子となりうるのは，構造 1 と構造 2 の赤色で示した炭素原子である。よって，構造 3 は (サ)



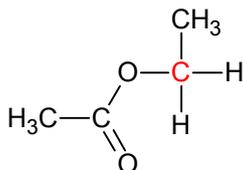
この炭素原子と隣り合う原子間の結合を切って開環したときできる構造が異なるならば，その炭素原子は不斉炭素原子と認められる。

では，赤色炭素原子が不斉炭素原子であることを構造 1 で確かめてみよう。

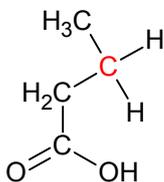
構造 1 を X で切断し開環してできる構造と Y で切断し開環してできる構造を比べると、



X で切断したときの開環構造



Y で切断したときの開環構造



構造が異なるので、不斉炭素原子である。

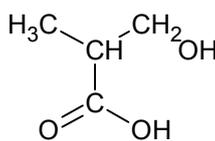
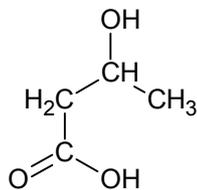
同様にして、構造 2 の赤色炭素原子も不斉炭素原子であることが確認できる。

次に、

構造 1 と構造 2 をそれぞれ酸性条件下で加水分解してできるヒドロキシ酸の構造は、

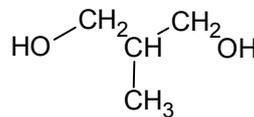
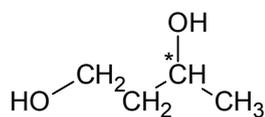
構造 1 から生成するヒドロキシ酸

構造 2 から生成するヒドロキシ酸



↓還元

↓還元



(セ)

(ソ)

よって、構造 1 が (ケ)、構造 2 が (コ)

IV

問 1

セルロース

理由

4 種類の多糖類のうちセルロースだけが α -1-4-グリコシド結合をもたないため、加水分解されない。

よって、銀鏡反応が認められるような還元性のある低分子の糖が生成しない。

解説

これらの多糖類は高分子である上、1 分子あたり還元末端を 1 個しかもたないため、銀鏡反応の感度では反応が認められない。

したがって、銀鏡反応で反応が認められるためには、加水分解される必要がある。

セルロースはグルコースが β -1-4-グリコシド結合した直鎖の高分子化合物である。

問 2

酵素処理により加水分解され生成した分子量約 2000 以下の分子が半透膜の右側へ拡散し、希硫酸によりさらに加水分解されフェーリング反応が認められるような還元性のある低分子の糖が生成したから。

問 3

理由

α -1-6-グリコシド結合の割合が高い糖であるほど、酵素処理により分子量に約 2000 以下の分子がより多く生成し、外液へ拡散していくから。

B : アミロース C : アミロペクチン D : グリコーゲン

解説

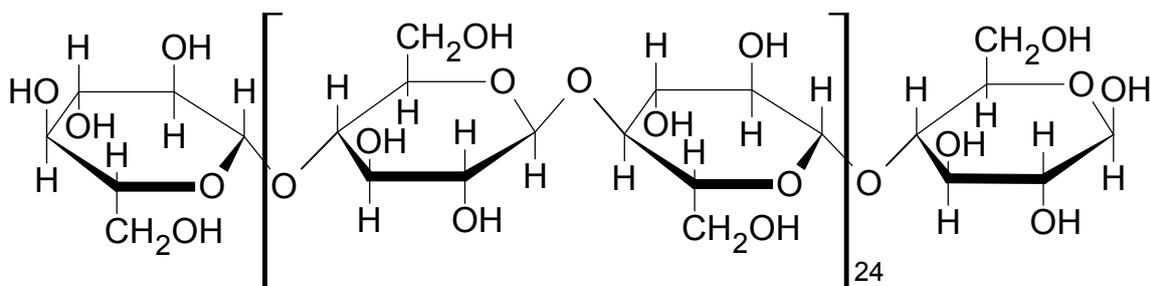
アミロースは α -1-4-グリコシド結合しかもたない。

よって、実験 2 の結果より、B はアミロースである。

α -1-6-グリコシド結合は糖の枝分かれ構造をつくる結合であり、

グリコーゲンはアミロペクチンより枝分かれ構造の割合が高い。

問 4



解説

分子量測定結果から n を求める

セルロースの最小繰り返し単位の式量は $180 - 18 = 162$ であり、

問題図の繰り返し単位は最小繰り返し単位 2 個からなるから、

繰り返し単位の式量は $2 \times 162 = 324$

よって、繰り返し部分の式量は $324n$

また、両端の糖を合わせると 2 糖類（セロビオース）と同じ分子量になるから、

$180 \times 2 - 18 = 342$

よって、分子量は $324n + 342$

分子量の測定値 8118 より、 $324n + 342 = 8118 \quad \therefore n = 24$

元素分析の結果から

問題文「イとロの部分の質量はそれぞれ 6600mg と 2259mg 増加した。」から

水素と炭素の物質質量比を求めると、 $6600 \times \frac{2}{18} : 2259 \times \frac{12}{44} \times \frac{1}{12} \approx 14:1$ になってしまう。

これは正しくは、「イとロの部分の質量はそれぞれ 2259mg と 6600mg 増加した。」

であろう。

これで解くと、

水素原子の質量 = $2259 \times \frac{2}{18} = 251 \text{ mg}$

炭素原子の質量 = $6600 \times \frac{12}{44} = 1800 \text{ mg}$

酸素原子の質量 = $4059 - (251 + 1800) = 2008 \text{ mg}$

より、原子の物質質量比は、

$\text{H}:\text{C}:\text{O} = 251 : \frac{1800}{12} : \frac{2008}{16} = 251:150:125.5 = 502:300:251$ である。

よって、組成式 $\text{C}_{300}\text{H}_{502}\text{O}_{251}$ が得られ、その式量は 8118

これは分子量測定結果と一致する。

糖の化学式のいじり方

いじり方 1: 糖は炭水化物だからその化学式を炭素 C と水 H₂O で表す。

グルコースなど単糖類の分子式は、一般に C₆H₁₂O₆ である。

縮重合を考えると、この分子式を C₆(H₂O)₆ と変形すると、

単糖類が n 個縮重合したときの分子式が、

$$\begin{aligned} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n - (n-1)\text{H}_2\text{O} &= \{\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6\}_n - n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \\ &= [\text{C}_6\{(\text{H}_2\text{O})_6 - \text{H}_2\text{O}\}]_n + \text{H}_2\text{O} \\ &= \text{H}[\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_5]_n \text{OH} \end{aligned}$$

と処理でき、わかりやすい。

ちなみに、C₆(H₂O)₆ は炭素と水の化合物を表している。

糖が炭水化物と呼ばれる所以である。

いじり方 2: 官能基を明確にした化学式にする。

官能基は、その化合物が化学変化を受ける部位であり、

糖のように 1 分子に官能基がいくつもあるような化合物の反応を考えると、

官能基（化学変化を受ける部位）と化学変化を受けない部位を区別して表したほうが、化学変化がわかりやすくなる。

たとえば、グルコースは、ヒドロキシ基を 5 つもつから、

分子式 C₆H₁₂O₆ を C₆H₇O(OH)₅ で表せる。

グルコースの OH 基がアセチル化 (COCH₃ 化) されると、OH が OCOCH₃ に変化する。

したがって、

グルコースがトリアセチル化された化学式は、

C₆H₇O(OH)₅ を使えば、簡単に、C₆H₇O(OH)₂(OCOCH₃)₃ とできる。

トリニトロセルロースまたはトリアセチルセルロースであれば、

セルロースの化学式 H[C₆H₁₀O₅]_nOH を H[C₆H₇O₂(OH)₃]_nOH と表し、

続いて、OH を ONO₂ または OCOCH₃ に変え、

H[C₆H₇O₂(ONO₂)₃]_nONO₂ または H[C₆H₇O₂(OCOCH₃)₃]_nOCOCH₃ とすればよい。

補足

n が大きく、末端の H と OH の式量が無視できる場合は、

セルロースの化学式 H[C₆H₁₀O₅]_nOH を [C₆H₁₀O₅]_n として扱ってよい。