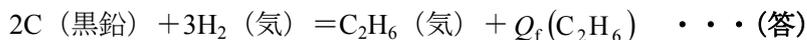
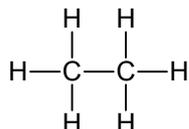


## I

## 問 1



## 問 2



より,

1mol のエタンは, 1mol の C-C 結合と 6mol の C-H 結合をもつ。

よって,

$$Q = Q(\text{C}-\text{C}) + 6Q(\text{C}-\text{H}) \quad \dots \text{(答)}$$

## 問 3

$$\text{C (黒鉛)} = \text{C (気)} - Q \text{ (昇華)}$$

$$\text{H}_2 \text{ (気)} = 2\text{H (気)} - Q(\text{H}-\text{H})$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ (気)} = 2\text{C (気)} + 6\text{H (気)} - Q(\text{C}-\text{C}) - 6Q(\text{C}-\text{H})$$

これらを  $2\text{C (黒鉛)} + 3\text{H}_2 \text{ (気)} = \text{C}_2\text{H}_6 \text{ (気)} + Q_f(\text{C}_2\text{H}_6)$  に代入すると,

$$\begin{aligned} 2\text{C (気)} - 2Q \text{ (昇華)} + 6\text{H (気)} - 3Q(\text{H}-\text{H}) \\ = 2\text{C (気)} + 6\text{H (気)} - Q(\text{C}-\text{C}) - 6Q(\text{C}-\text{H}) + Q_f(\text{C}_2\text{H}_6) \end{aligned}$$

よって,

$$Q_f(\text{C}_2\text{H}_6) = Q(\text{C}-\text{C}) + 6Q(\text{C}-\text{H}) - 2Q \text{ (昇華)} - 3Q(\text{H}-\text{H}) \quad \dots \text{(答)}$$

## 問 4

問 3 と同様に,

$$3\text{C (黒鉛)} + 4\text{H}_2 \text{ (気)} = \text{C}_3\text{H}_8 \text{ (気)} + Q_f(\text{C}_3\text{H}_8)$$

$$\text{C (黒鉛)} = \text{C (気)} - Q \text{ (昇華)}$$

$$\text{H}_2 \text{ (気)} = 2\text{H (気)} - Q(\text{H}-\text{H})$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{ (気)} = 3\text{C (気)} + 8\text{H (気)} - 2Q(\text{C}-\text{C}) - 8Q(\text{C}-\text{H})$$

より,

$$\begin{aligned} 3\text{C (気)} - 3Q \text{ (昇華)} + 8\text{H (気)} - 4Q(\text{H}-\text{H}) \\ = 3\text{C (気)} + 8\text{H (気)} - 2Q(\text{C}-\text{C}) - 8Q(\text{C}-\text{H}) + Q_f(\text{C}_3\text{H}_8) \end{aligned}$$

よって,

$$Q_f(\text{C}_3\text{H}_8) = 2Q(\text{C}-\text{C}) + 8Q(\text{C}-\text{H}) - 3Q \text{ (昇華)} - 4Q(\text{H}-\text{H}) \quad \dots \text{(答)}$$

## 問 5

$$\text{問 3 より, } 84\text{kJ} = Q(\text{C}-\text{C}) + 6Q(\text{C}-\text{H}) - 2 \times 717\text{kJ} - 3 \times 436\text{kJ}$$

$$\therefore Q(\text{C}-\text{C}) + 6Q(\text{C}-\text{H}) = 2826\text{kJ} \quad \dots \text{①}$$

問 4 より,  $105 \text{ kJ} = 2Q(\text{C}-\text{C}) + 8Q(\text{C}-\text{H}) - 3 \times 717 \text{ kJ} - 4 \times 436 \text{ kJ}$

$$\therefore 2Q(\text{C}-\text{C}) + 8Q(\text{C}-\text{H}) = 4000 \text{ kJ} \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②より,

$$Q(\text{C}-\text{C}) = 348 \text{ [kJ/mol]} \quad \dots \text{(答)}$$

$$Q(\text{C}-\text{H}) = 413 \text{ [kJ/mol]} \quad \dots \text{(答)}$$

### 問 6

$Q_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 3Q(\text{C}-\text{C}) + 10Q(\text{C}-\text{H}) - 4Q(\text{昇華}) - 5Q(\text{H}-\text{H})$  より,

$$Q_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 3 \times 348 + 10 \times 413 - 4 \times 717 - 5 \times 436 \text{ [kJ/mol]}$$

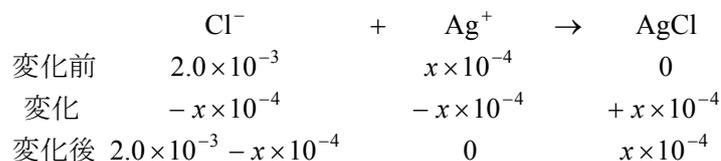
$$\therefore Q_f(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 126 \text{ [kJ/mol]}$$

## II

## 問 1

- ア 0.10  
 イ  $2.0 \times 10^{-3}$   
 ウ  $x \times 10^{-4}$   
 エ  $(20 - x) \times 10^{-4}$   
 オ  $\frac{20 - x}{20 + x} \times 10^{-1}$

## 解説



よって,

$$\text{Cl}^- \text{の物質質量} = 2.0 \times 10^{-3} - x \times 10^{-4} = (20 - x) \times 10^{-4} \text{ mol}$$

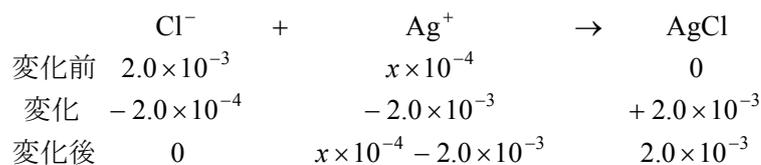
また,

$$[\text{Cl}^-] = \frac{(20 - x) \times 10^{-4} \text{ mol}}{(20 + x) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{20 - x}{20 + x} \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

- カ  $(x - 20) \times 10^{-4}$

- キ  $\frac{x - 20}{20 + x} \times 10^{-1}$

## 解説



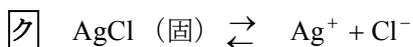
よって,

$$\text{Ag}^+ \text{の物質質量} = x \times 10^{-4} - 2.0 \times 10^{-3} = (x - 20) \times 10^{-4} \text{ mol}$$

また,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{(x - 20) \times 10^{-4} \text{ mol}}{(20 + x) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{x - 20}{20 + x} \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

## 問 2



$$\boxed{\text{ケ}} \quad K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(\text{固})]}$$

## 問 3

AgCl の沈殿生成反応において、銀イオンと塩化物イオンが等量反応する。

反応前の銀イオンと塩化物イオンが等量だから、

反応後に残存する銀イオンと塩化物イオンも等量である。

よって、反応後の溶液中の両イオンのモル濃度は等しい。

つまり、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  かつ  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$  より、

$$[\text{Cl}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$$

$$\therefore [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

## 問 4

塩化物イオンの濃度が問 3 の場合より低いので、

加えた塩化物イオンの物質量 < 加えた銀イオンの物質量  
である。

よって、3)より、溶液中の銀イオンの濃度は、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{x-20}{20+x} \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

また、溶解度積より、

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.6 \times 10^{-8}} = \frac{9}{8} \times 10^{-2} \text{ より、}$$

よって、

$$\frac{x-20}{20+x} \times 10^{-1} = \frac{9}{8} \times 10^{-2}$$

$$\therefore 10(x-20) = \frac{9}{8}(20+x)$$

$$\therefore 80x - 1600 = 180 + 9x$$

$$\therefore 71x = 1780$$

$$\therefore x \approx 25.0$$

よって、0.1mol/L の硝酸銀水溶液を 25mL 加えることによって得られる。

## 補足：誘導文に頼らないで解く場合

沈殿前の  $\text{Cl}^-$  の物質量は,

$$0.10 \times 20 \times 10^{-3} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

加えた硝酸銀の体積を  $x \text{ mL}$  とすると,

沈殿後に残存する塩化物イオンの物質量は,

$$[\text{Cl}^-] = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L より,}$$

$$1.6 \times 10^{-8} \times (20 + x) \times 10^{-3} = 1.6 \times (20 + x) \times 10^{-11} \text{ mol}$$

よって, 沈殿した  $\text{Cl}^-$  の物質量は,

$$2.0 \times 10^{-3} - 1.6 \times (20 + x) \times 10^{-11} \text{ mol}$$

したがって, 沈殿した  $\text{Ag}^+$  の物質も

$$2.0 \times 10^{-3} - 1.6 \times (20 + x) \times 10^{-11} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{1}$$

また, 溶解度積より,

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.6 \times 10^{-8}} = \frac{9}{8} \times 10^{-2} \text{ mol/L だから,}$$

溶液中の  $\text{Ag}^+$  の物質量は,

$$\frac{9}{8} \times 10^{-2} \times (20 + x) \times 10^{-3} = \frac{9}{8} \times (20 + x) \times 10^{-5} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{2}$$

加えた  $\text{Ag}^+$  の物質量は,

$$0.10 \times x \times 10^{-3} \text{ mol だから, これと } \textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より,}$$

$$0.10 \times x \times 10^{-3} = 2.0 \times 10^{-3} - 1.6 \times (20 + x) \times 10^{-11} + \frac{9}{8} \times (20 + x) \times 10^{-5}$$

ここで,  $1.6 \times (20 + x) \times 10^{-11} \ll \frac{9}{8} \times (20 + x) \times 10^{-5}$  より,

$$-1.6 \times (20 + x) \times 10^{-11} + \frac{9}{8} \times (20 + x) \times 10^{-5} = \frac{9}{8} \times (20 + x) \times 10^{-5} \text{ としてよい。}$$

よって,

$$0.10 \times x \times 10^{-3} = 2.0 \times 10^{-3} + \frac{9}{8} \times (20 + x) \times 10^{-5}$$

$$\therefore 72x = 1780$$

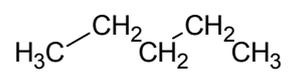
$$\therefore x = 24.7$$

よって,  $0.1 \text{ mol/L}$  の硝酸銀水溶液を  $25 \text{ mL}$  加えることによって得られる。

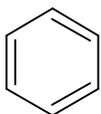
### Ⅲ

#### 問 1

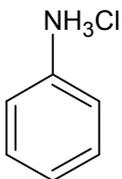
ア



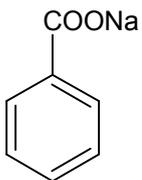
イ



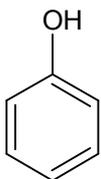
ウ



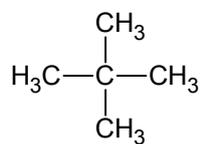
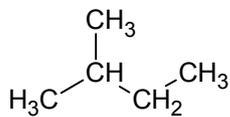
エ



オ

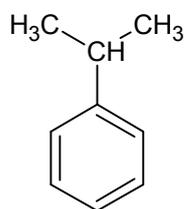


#### 問 2

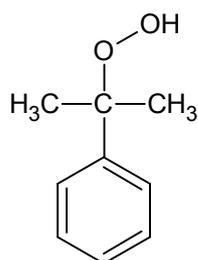


問 3

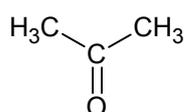
カ



キ

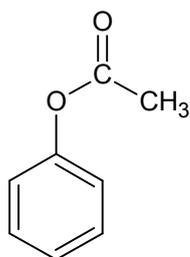


ク

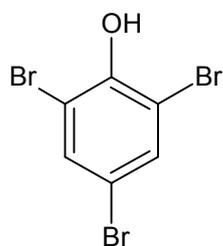


問 4

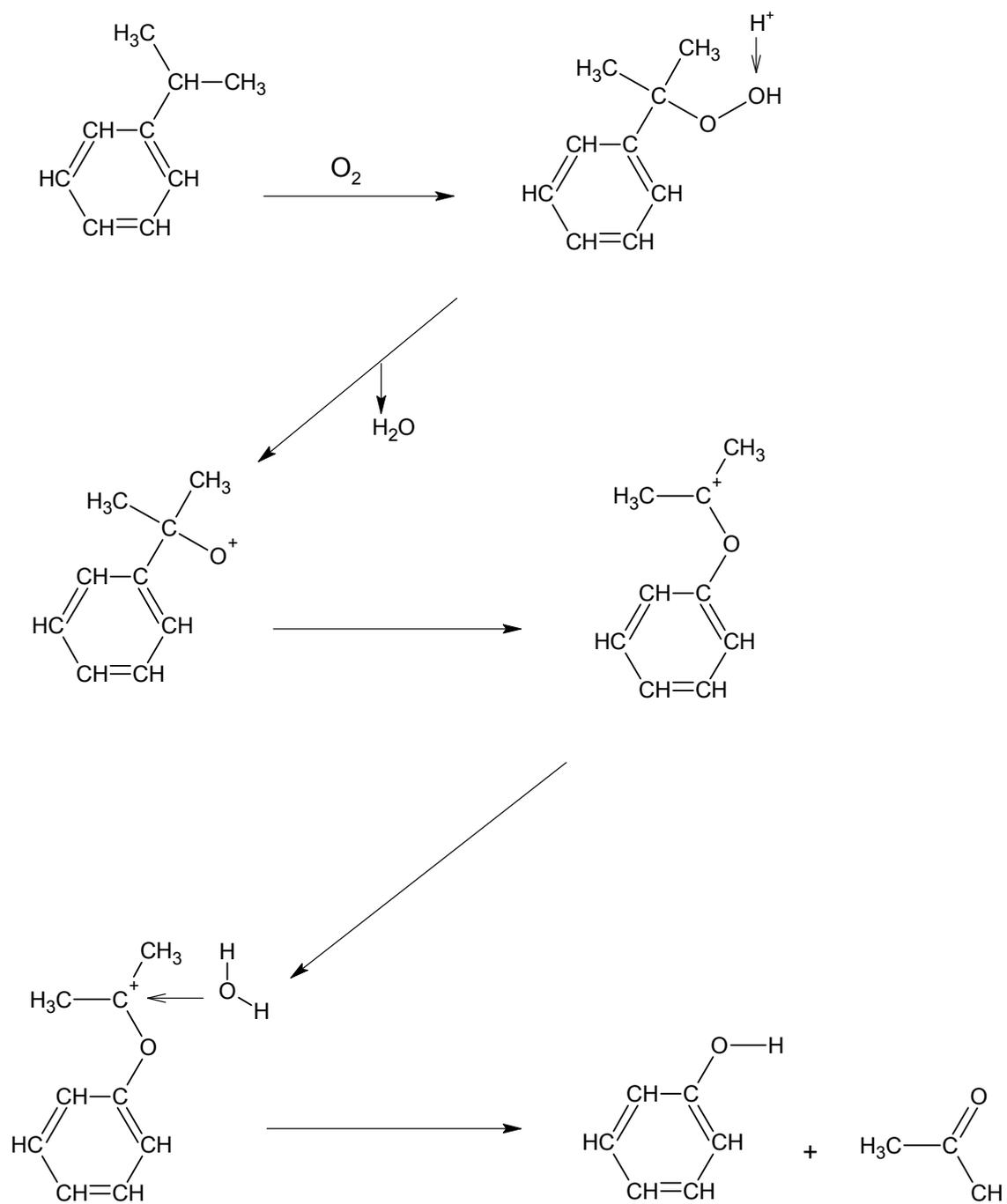
ケ



コ



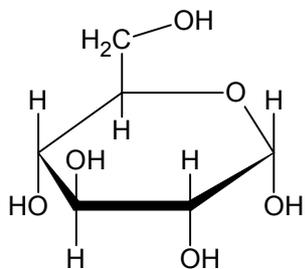
クメン法



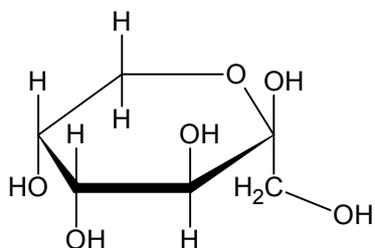
## IV

### 問 1

$\alpha$ -グルコース (6員環)



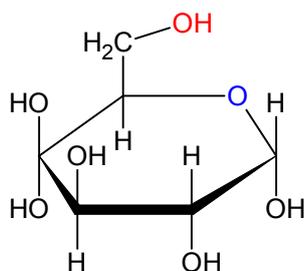
$\beta$ -フルクトース (6員環)



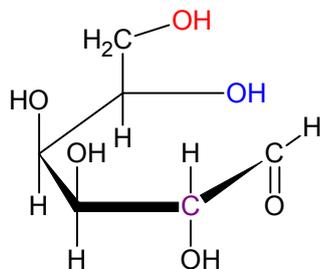
補足

グルコースからフルクトースへの構造式変換の仕方

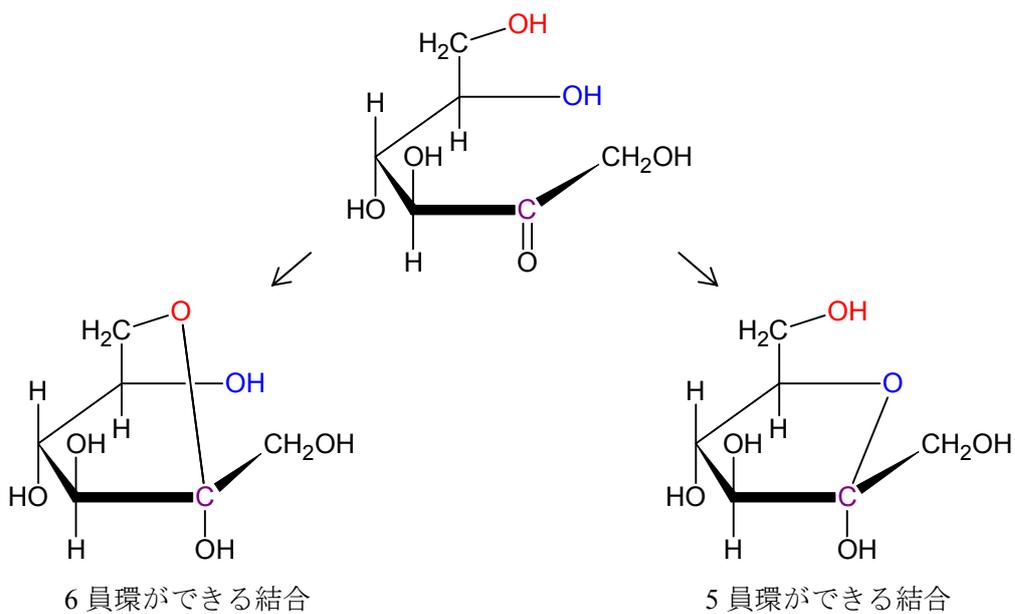
例:  $\alpha$ -D-グルコースからフルクトースへの構造式変換



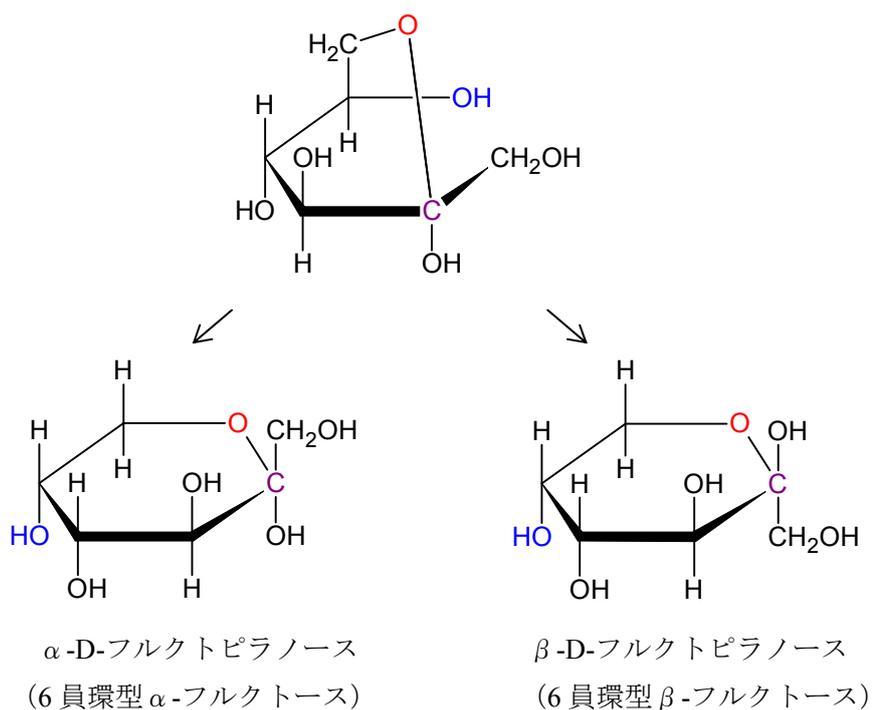
↓開環



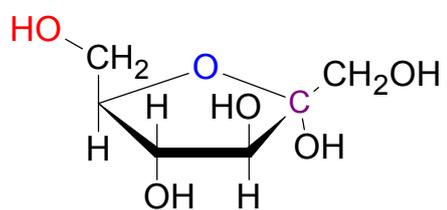
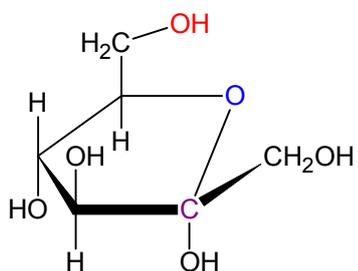
↓カルボニル基を隣のCへ移動



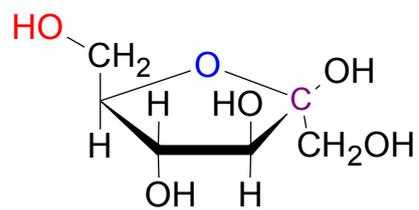
6員環ができる結合の場合



5員環ができる結合の場合



$\alpha$ -D-フルクトフラノース  
(5員環型  $\alpha$ -フルクトース)



$\beta$ -D-フルクトフラノース  
(5員環型  $\beta$ -フルクトース)

問 2

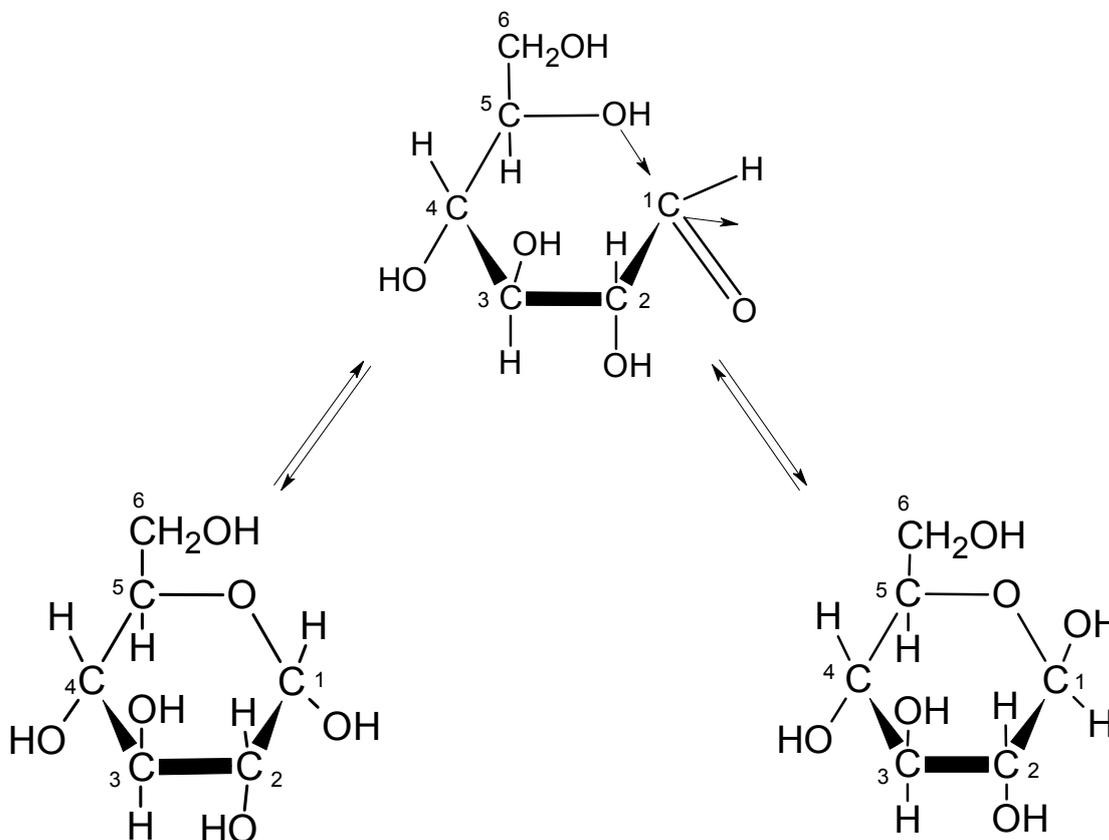
化学式 :  $\text{Cu}_2\text{O}$

単糖類の還元性

D-グルコースは、水溶液中で、下の 3 つの構造が平衡状態にある。

鎖状構造の D-グルコースは、そのアルデヒド基が銀鏡反応またはフェーリング反応によりカルボキシ基に酸化され、カルボン酸の一種、グルクロン酸に変化するため、ルシャトリエの原理により、これら 3 つの構造の平衡が鎖状構造の D-グルコースに片寄ったままになり、D-グルコースのグルクロン酸への酸化が進行し続け、やがて、すべての D-グルコースがグルクロン酸に変化する。

この現象は、ガラクトース、マンノース、フルクトースなどアルデヒド基を生成し得る単糖類すべてについてあてはまる。



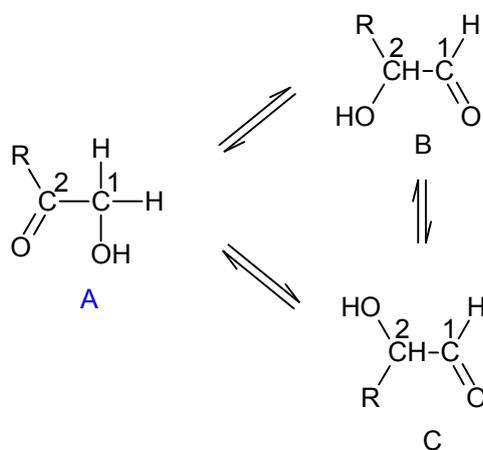
また、フルクトースはアルデヒド基でなくケトン基をもつので、一見すると、還元性がないように思えるが、塩基性条件下にすると、水溶液中の  $H^+$  が減少するから、電離平衡定数を保つべく、OH 基といえども  $H^+$  が電離しやすい状態になる。特にケトン基の隣の C-1 位の OH 基は、ケトン基の O の電子吸引性のため、通常の OH 基に比べ  $H^+$  が電離しやすい状態にある。

そのため、塩基性条件下では、ケトンとアルデヒドの平衡が成立している。

したがって、

塩基性条件下にすると、フルクトースとグルコースとマンノースが平衡状態にある。

ゆえに、塩基性条件下のフルクトースは塩基性を示す。

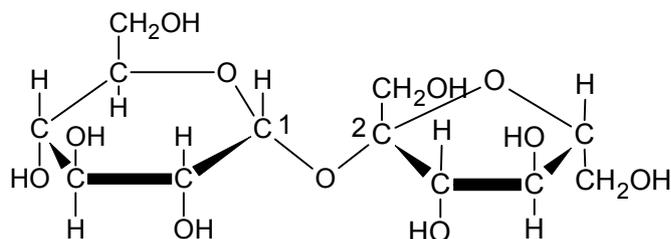


A: フルクトース B: グルコース C: マンノース

### 問3

理由1

スクロースは、開環によりアルデヒド基を生成しうる炭素原子のヒドロキシ基同士がグリコシド結合し開環できない構造になっている。そのため還元性がない。



開裂してアルデヒド基を生成しうるグルコース C-1 位のヒドロキシ基とフルクトース C-2 位のヒドロキシ基がグリコシド結合しているため、還元性がない。

希硫酸の中で穏やかに加水分解すると、グリコシド結合だけが切られ、グルコースとフルクトースが生成する。

グルコースとフルクトースは開環によりアルデヒド基が生じるので還元性をもつ。

理由 2

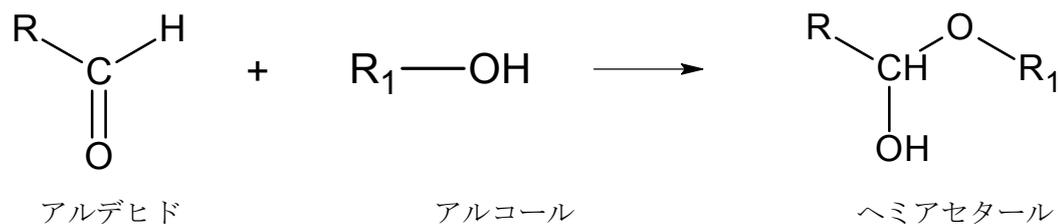
*myo*-イノシトールは希硫酸中で穏やかに加熱しても加水分解され加水分解されない。

補足

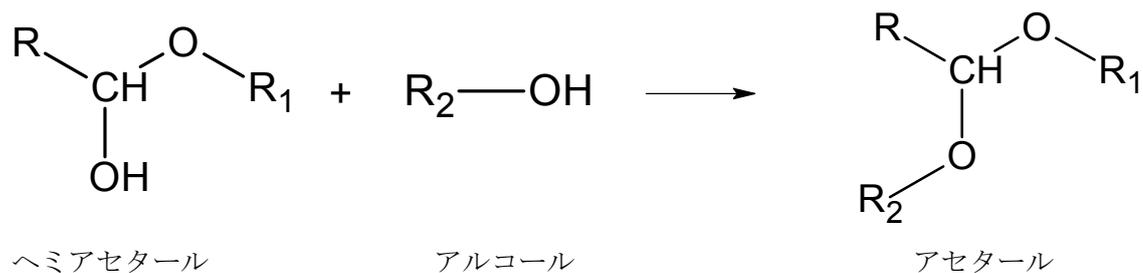
ヘミアセタールとアセタール

ヘミアセタールとは、アルデヒドとアルコールが反応した生成物のことである。

アルデヒドとアルコールを酸触媒下で反応させるとヘミアセタールが生成する。



ヘミアセタールとアルコールを酸触媒下で反応させるとアセタールが生成する。

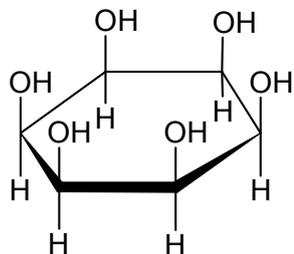


鎖状の構造の糖のヒドロキシ基とアルデヒド基が分子内でヘミアセタール化すると環状構造になる。

問 4

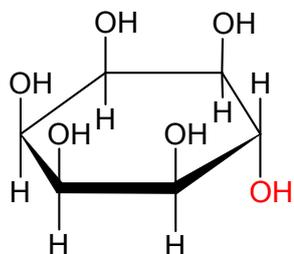
6 員環の下側にある OH 基がの数で排反に分類する。

0 個のもの : 1 種類



*cis*-イノシトール

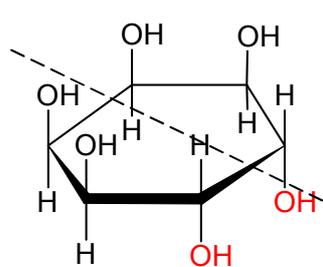
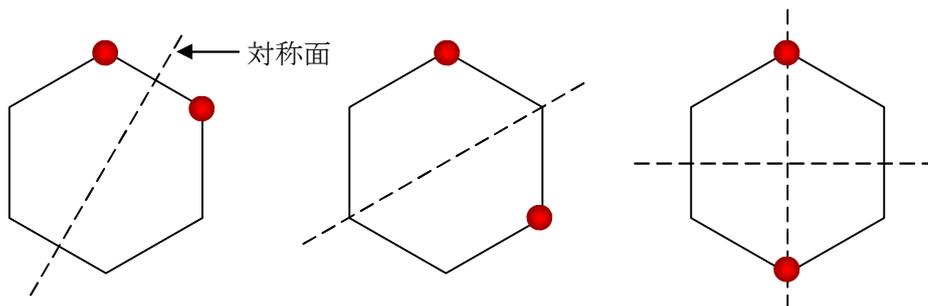
1 個のもの : 1 種類



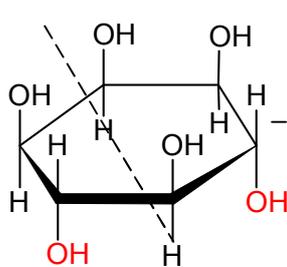
*epi*-イノシトール

2 個のもの : 3 種類

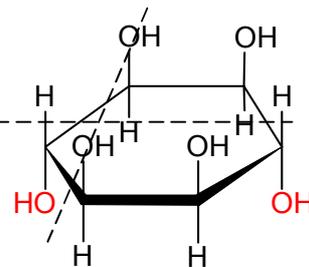
● は、6 員環の下側の OH 基を表す。



*allo*-イノシトール



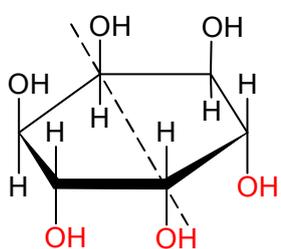
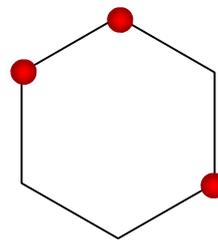
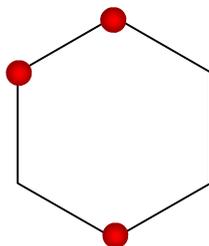
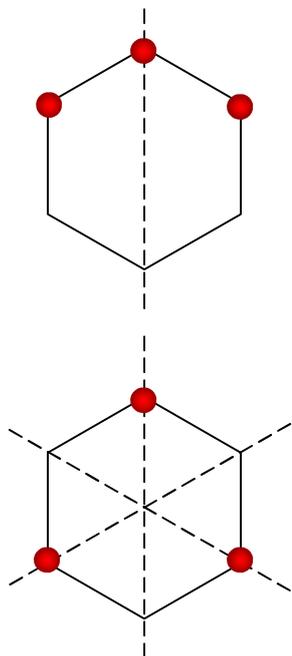
*myo*-イノシトール



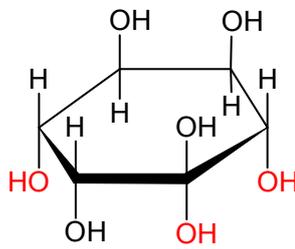
*muco*-イノシトール

3 個のもの : 4 種類

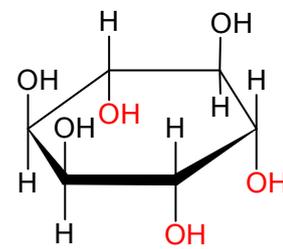
分子内対称面をもたないもの, すなわち互いに光学異性体の関係にある 2 種類がある。



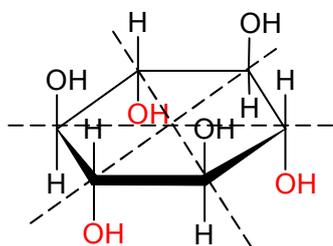
neo-イノシトール



D-イノシトール

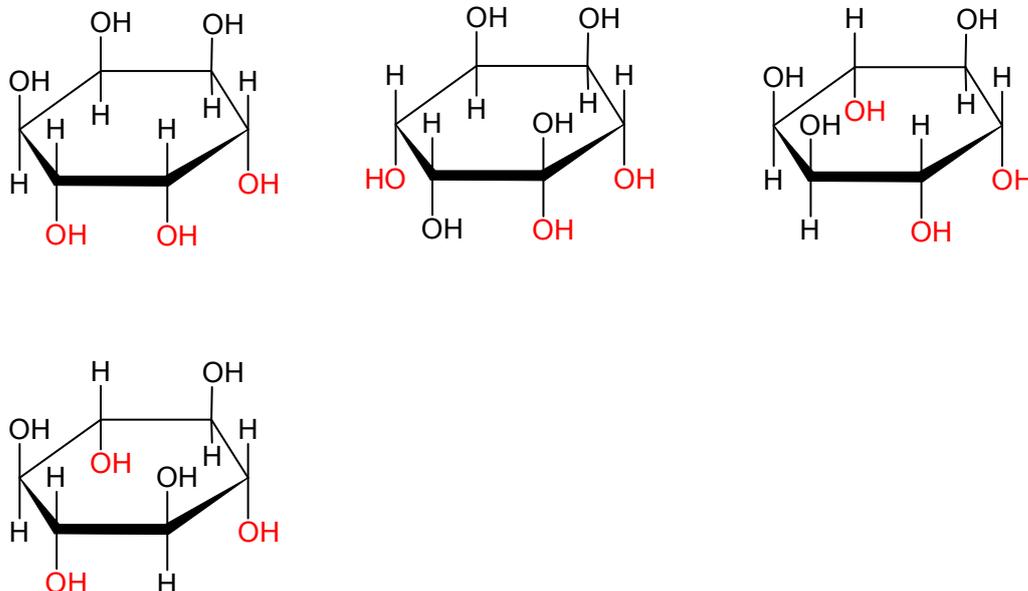


L-イノシトール



scyllo-イノシトール

残る 4 種類の異性体とは、6 員環の下側にある OH 基の数が 3 個のものだから、



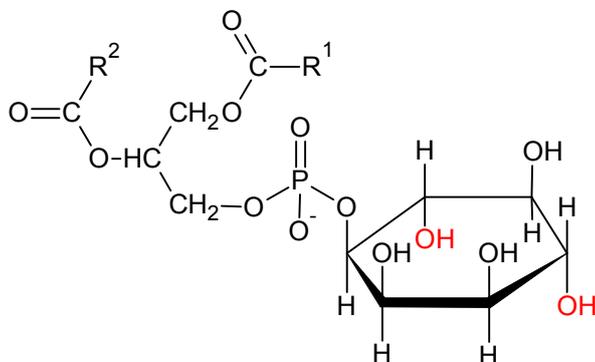
イノシトール  $C_6H_{12}O_6$  (inositol, 肉糖, Ino, シクロヘキサン 6 価アルコールの総称)

9 種類の立体異性体が存在するが、天然には *myo*-, D-, L-, *muco*-, *scyllo*-イノシトールの 5 種類が見出されている。

*myo*-イノシトールはリン脂質 (イノシトールホスホリピドリン酸) の構成成分で、その誘導体を含めると広く生物界に分布している。

動物では、欠乏により発育不良, 脱毛 (マウス), 脂肪肝 (ラット), 中性脂質蓄積 (酵母) などが起こる。成長因子として、しばしばビタミンに分類されビオス I (bios I) ともいわれる。

植物では、細胞膜多糖の前駆体と考えられているガラクチノールの構成成分として、また、穀類のリン酸貯蔵物質として多量に分布する。



3-*sn*-ホスファチジルイノシトール

赤血球膜の脂質二重層の内層などに存在

R<sup>1</sup> : パルミチン酸

R<sup>2</sup> : アラキドン酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\left(\overset{\text{cis}}{\text{CH}=\text{CHCH}_2}\right)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

アラキドン酸は、プロスタグランジン、トロンボキサン、ロイコトリエンなどを生合成する際の前駆物質となる。