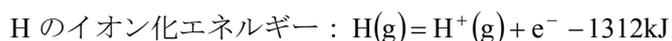
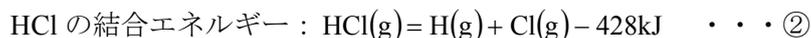
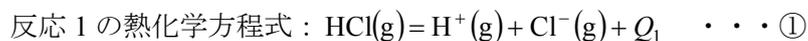


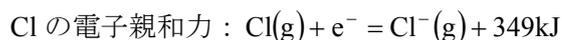
## 〔1〕

## 問 1

熱化学方程式

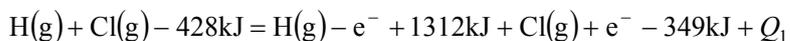


$$\therefore \text{H}^+(\text{g}) = \text{H(g)} - \text{e}^- + 1312\text{kJ} \quad \dots \textcircled{3}$$



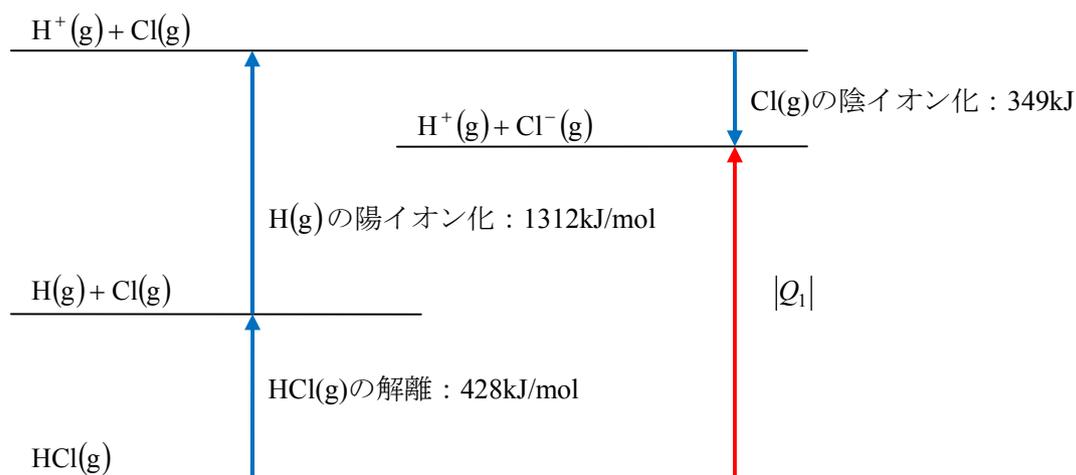
$$\therefore \text{Cl}^-(\text{g}) = \text{Cl(g)} + \text{e}^- - 349\text{kJ} \quad \dots \textcircled{4}$$

②, ③, ④を①に代入すると,

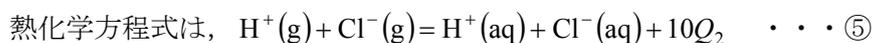


$$\therefore Q_1 = -1391\text{kJ/mol} \quad \dots \text{(答)}$$

補足：エネルギー図



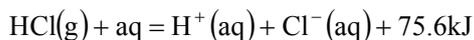
## 問 2

求める熱量を  $Q_2$  とすると, 1mol あたりの発熱量は  $10Q_2/\text{mol}$  だから,0.10mol の  $\text{HCl(g)}$  を 1.0kg の水, すなわち十分量の水に溶解したときの発熱量は,

$$4.2\text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C}) \times 1.8^\circ\text{C} \times 1000\text{g} = 7.56\text{kJ}$$

よって,  $\text{HCl(g)}$  の溶解熱は  $75.6\text{kJ/mol}$  であり,

その熱化学方程式は,

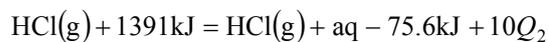


$$\therefore \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{HCl(g)} + \text{aq} - 75.6\text{kJ} \quad \dots \textcircled{6}$$

また, 問 1 より,  $\text{HCl(g)} = \text{H}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) - 1391\text{kJ}$ 

$$\therefore \text{H}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) = \text{HCl(g)} + 1391\text{kJ} \quad \dots \textcircled{7}$$

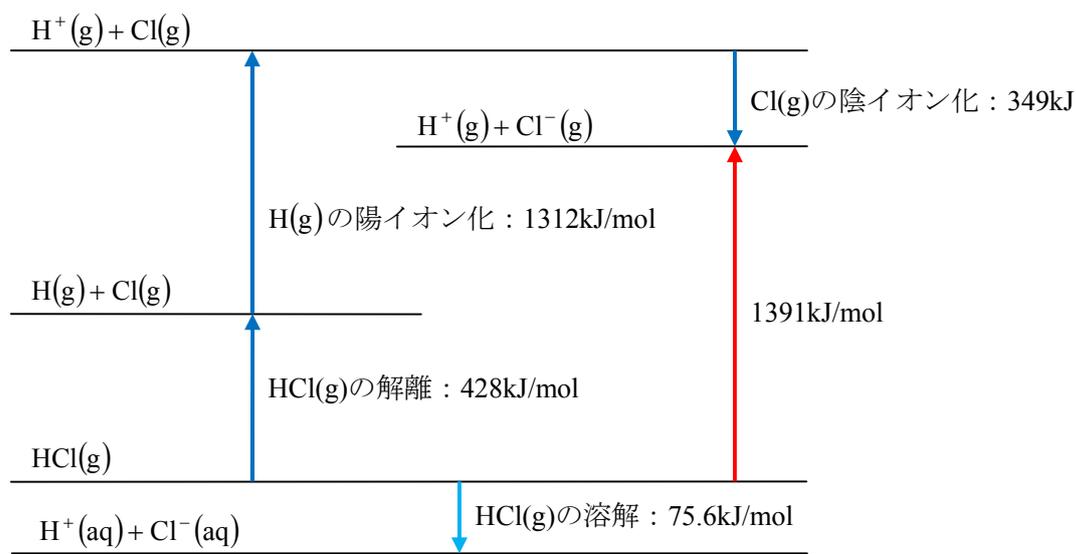
⑥を⑤の右辺, ⑦を⑤の左辺に代入することにより,



$$\therefore Q_2 = 146.66\text{kJ}$$

よって,  $1.5 \times 10^2 \text{ kJ}$

補足：エネルギー図



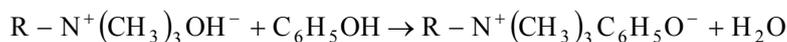
問 3

H<sup>+</sup>はH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>となり, Cl<sup>-</sup>とともにそれぞれ水分子との極性による相互作用で水和し, 安定化するから

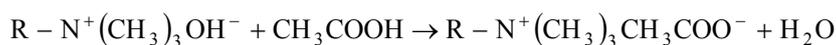
## [2]

## 問 1

## 下線部①

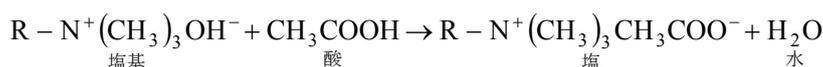
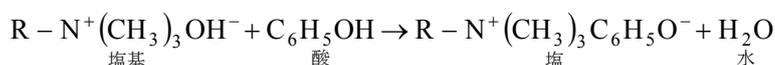


## 下線部③



## 解説

下線部①, ③の反応からわかるように,  
イオン交換反応樹脂への酸の吸着反応は中和反応である。



## 問 2

イオン交換反応が起こりにくいのは④

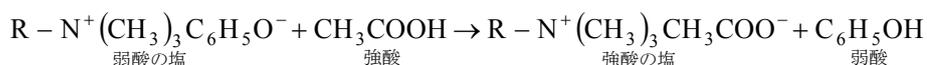
理由

フェノールは酢酸より弱酸であるため、フェノキシドイオンが生成しにくいから

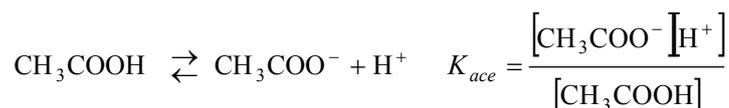
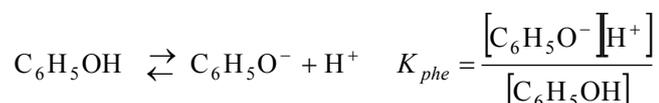
## 解説

弱酸遊離の反応の起こりやすさの比較である。

フェノールは酢酸に対し弱酸、酢酸はフェノールに対し強酸だから、  
フェノールの塩（弱酸の塩）と酢酸（強酸）の反応が起こりやすい。



## 補足



$$K_{phe} \ll K_{ace}$$

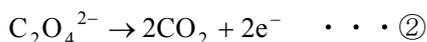
フェノールの塩（フェノキシドイオン）に酢酸を加えると、

それぞれの電離平衡が移動し、 $K_{phe} \ll K_{ace}$  および  $[H^+]$  が同じであることから、

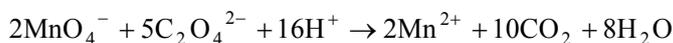
$$\frac{[C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \ll \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \text{ となる。}$$

つまり、フェノキシドイオンはフェノールに、酢酸は酢酸塩になる。

### 問 3



①×2+②×5 より、



よって、

シュウ酸イオンと過マンガン酸イオンが過不足なく反応するときの物質比は、

シュウ酸イオン：過マンガン酸イオン=5：2 である。

ここで、シュウ酸イオンのモル濃度を  $x$  とすると、

シュウ酸イオンの物質質量=シュウ酸ナトリウムの物質質量= $x \times 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

また、過マンガンイオンの物質質量=過マンガン酸カリウムの物質質量= $0.010 \times 20 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$\therefore x \times 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} : 0.010 \times 20 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5 : 2 \quad \therefore x = 0.10$$

0.10mol/L  $\dots$  (答)

### 補足

「イオン交換樹脂を十分量つめたカラム」とあるから、

シュウ酸イオンはイオン交換樹脂にほぼ完全に吸着される。

したがって、

「シュウ酸イオンはイオン交換樹脂に完全に吸着され、

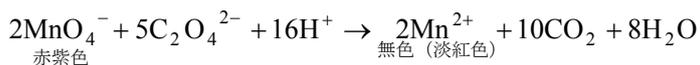
ビーカーAには混在していたエタノールだけが洗い出される」

としてよい。

### 問 4

滴下した過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えなくなったとき

### 解説



反応終了後も過マンガン酸カリウムを加えると、

過剰になった過マンガン酸イオンにより、溶液の色が赤紫色に変化する。

## [3]

## 問 1

化合物 A :  $C_{12}H_{14}O_2$ 化合物 B :  $C_{13}H_{16}O_2$ 

## 解説

## 化合物 A

構成元素の質量

$$C : 132 \times \frac{12}{44} = 36 \text{ mg}$$

$$H : 31.5 \times \frac{2.0}{18} = 3.5 \text{ mg}$$

$$O : 47.5 - (36 + 3.5) = 8.0 \text{ mg}$$

組成式

$$\text{構成元素の組成比 } C : H : O = \frac{36}{12} : \frac{3.5}{1.0} : \frac{8.0}{16} = 6 : 7 : 1 \text{ より, } C_6H_7O$$

分子式

組成式の原子価  $= 6 \times 4 + 7 \times 1 + 2 = 33$  と偶数でないことより,あるいは, 組成式の不飽和度が  $\frac{(2 + 6 \times 2) - 7}{2} = \frac{7}{2}$  と整数でないことより,分子式は,  $n$  を自然数とすると,  $(C_6H_7O)_n$  ではなく,  $(C_{12}H_{14}O_2)_n$  と表せる。これと炭素数が 15 以下であることから, 化合物 A の分子式 :  $C_{12}H_{14}O_2$ 

## 化合物 B

構成元素の質量

$$C : 143 \times \frac{12}{44} = 39 \text{ mg}$$

$$H : 36.0 \times \frac{2.0}{18} = 4.0 \text{ mg}$$

$$O : 51.0 - (39 + 4.0) = 8.0 \text{ mg}$$

組成式

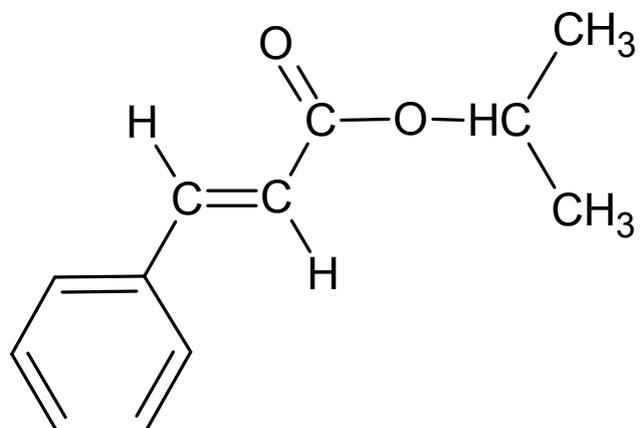
$$C : H : O = \frac{39}{12} : \frac{4.0}{1.0} : \frac{8.0}{16} = 13 : 16 : 2 \text{ より, } C_{13}H_{16}O_2$$

分子式

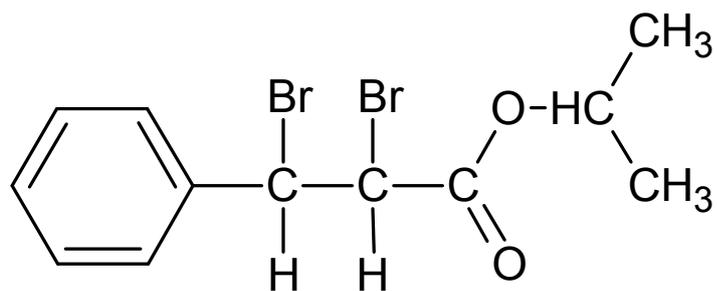
炭素数が 15 以下であることから, 化合物 B の分子式 :  $C_{13}H_{16}O_2$

問 2

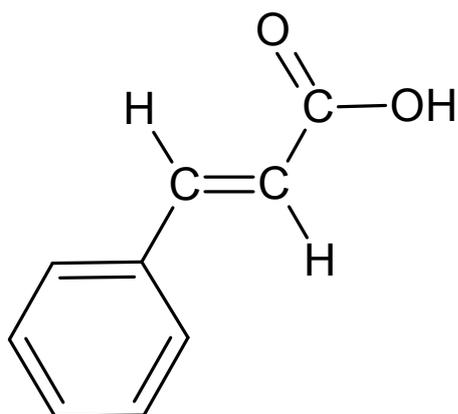
化合物 A



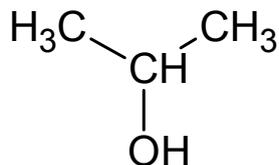
化合物 C



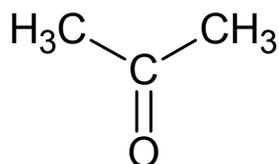
化合物 D



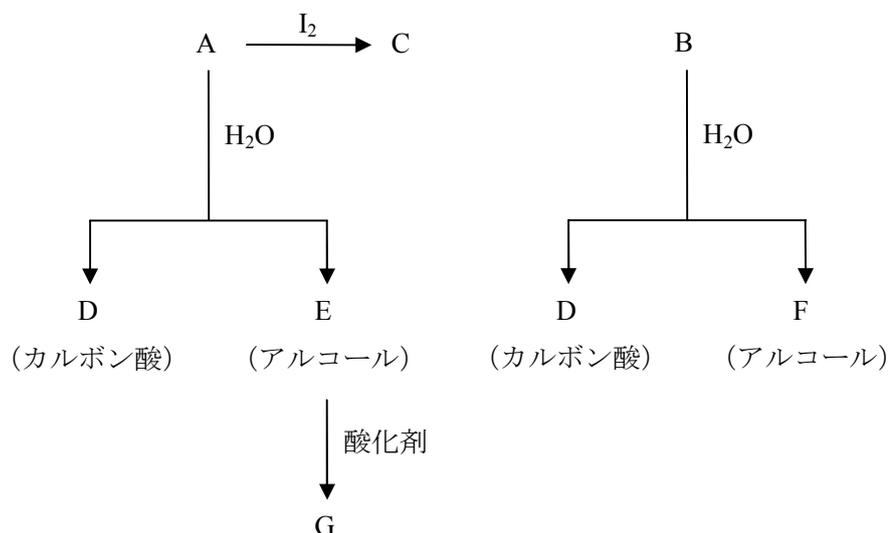
化合物 E



化合物 G



解説



化合物 A, B

$$\text{化合物 A (C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2) \text{ の不飽和度} = \frac{(2 + 12 \times 2) - 14}{2} = 6$$

$$\text{化合物 B (C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2) \text{ の不飽和度} = \frac{(2 + 13 \times 2) - 16}{2} = 6$$

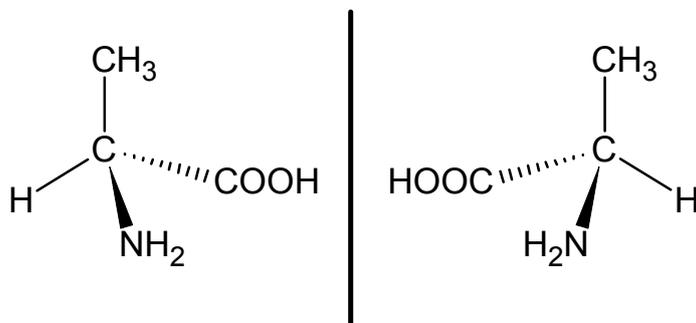
ベンゼン環の不飽和度=4

このことと、いずれも C=C をもつことから、残りの不飽和度は 1 であり、さらに、いずれも構成元素の O の数が 2 の中性化合物であり、加水分解による生成物の液性から、それはエステル結合であるといえる。

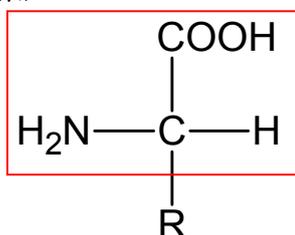


〔4〕

問 1



解説

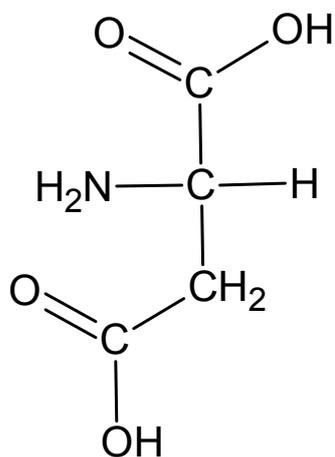


$\alpha$ -アミノ酸の主鎖（赤色枠線で囲まれた部分）の式量は 74 だから、

側鎖  $-R$  の式量は  $89 - 74 = 15$

よって、この  $\alpha$ -アミノ酸は、 $-R$  をメチル基とするアミノ酸、すなわちアラニンである。

問 2



解説

天然の酸性  $\alpha$ -アミノ酸といえば、アスパラギン酸とグルタミン酸である。

構成炭素原子の数は、アスパラギン酸が 4、グルタミン酸が 5 だから、

このアミノ酸はアスパラギン酸である。

参考：化学小ネタ <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

有機化学小ネタ アミノ酸の略号と構造式

問 3

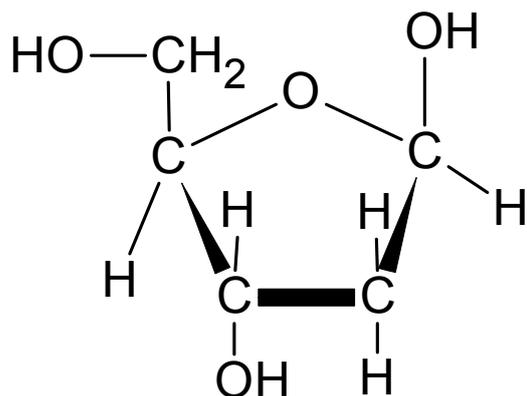
黄色

解説

キサントプロテイン反応である。

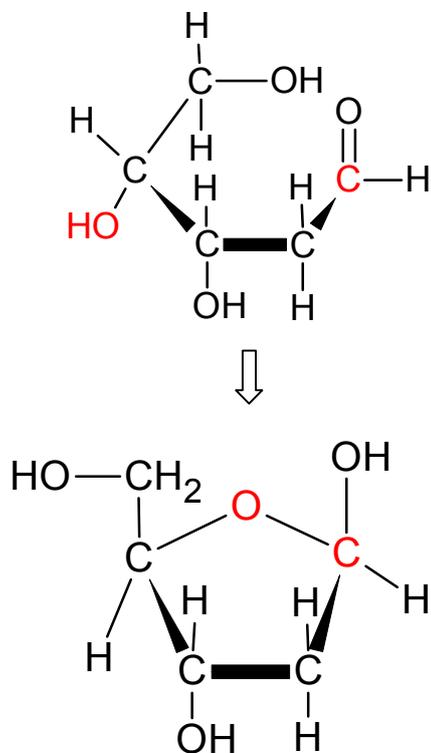
さらにアンモニアを加え液性を塩基性になると、橙黄色になる。

問 4



解説

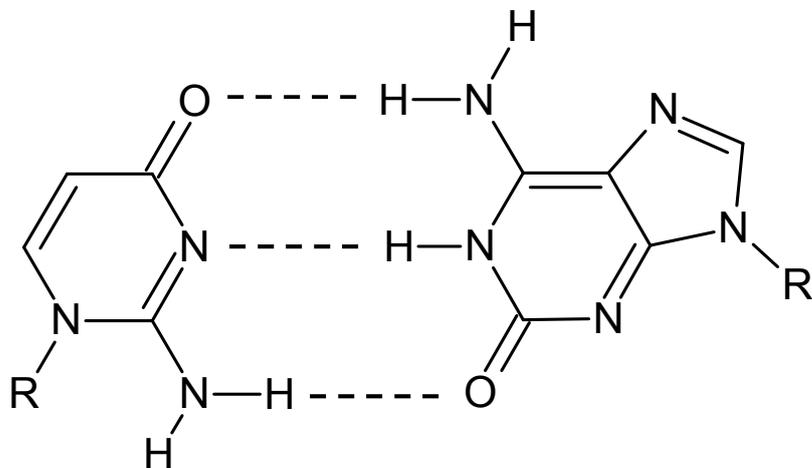
赤色のヒドロキシ基と炭素原子がヘミアセタール化反応することにより、五員環をもつβ-デオキシリボースが生成する。



詳しくは、12～17 ページを参照

問 5

Ⅲ



参考：化学小ネタ <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukoneta.html>

化学結合と物質の構造・性質 水素結合の描き方

**R-S 方式：不斉炭素原子に結合している原子・置換基の立体配置表現****原理**

不斉中心に結合している原子・置換基（原子団）にある規則にしたがって番号をつけ、特定の番号の原子・置換基（原子団）の位置を固定することにより、原子・置換基（原子団）の位置関係（立体配置）が明確になる。

**方法****手順 1**

不斉中心に直接結合している原子に注目し、その原子の原子番号が大きいものから順に 1, 2, 3, 4 と番号をつける。

直接結合している原子が同じ場合

その原子に直接結合している原子（不斉中心から 2 番目の原子）のうち、原子番号が大きいものから順に比較していき、原子番号に違いが生じたとき、より大きい原子の方を優先する。

たとえば、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$  と  $-\text{CH}_2\text{OH}$  では、(N, H, H) と (O, H, H) で比較し、最初の比較は N と O で O の勝ち。

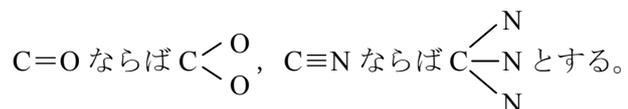
よって、 $-\text{CH}_2\text{OH}$  の方を優先する。

不斉中心から 2 番目の原子を比較しても決着がつかないなら、

不斉中心から 3 番目の原子に注目し、同様の操作をする。

こうして、不斉中心に近い原子から順にその原子番号の大きさを比較する。

多重結合がある場合



したがって、 $-\text{CHO}$  と  $-\text{CH}_2\text{OH}$  では、

2 番目の原子 (O, O, H) と (O, H, H) の比較となり、

最初は O と O で引き分け、次は O と H で O の勝ち。

よって、 $-\text{CHO}$  の方を優先する。

尚、 $-\text{CH}=\text{C}$  と  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  の比較では、

もとから (C, C, H) である  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  の方を優先する。

質量数が異なる場合

質量数が大きい方を優先する。

たとえば、 $^{12}\text{C}$  と  $^{14}\text{C}$  なら  $^{14}\text{C}$  を優先する。

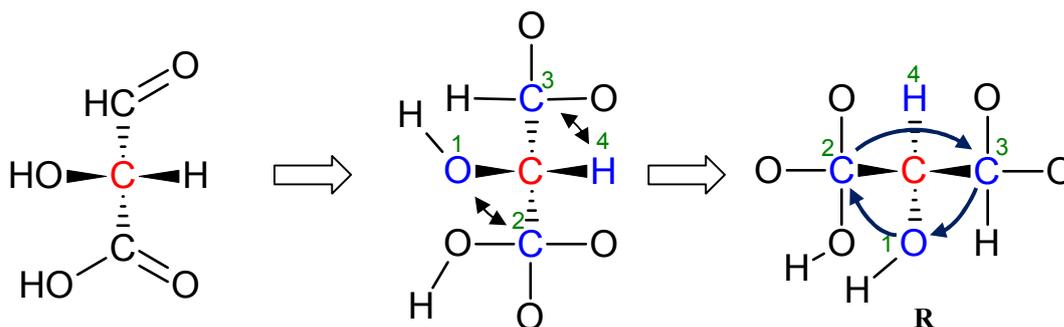
手順 2

番号の最も大きいものを観察者から遠いほう（不斉炭素原子の後ろ側）に引き、  
残りの 3 つを観察者に向ける。

手順 3

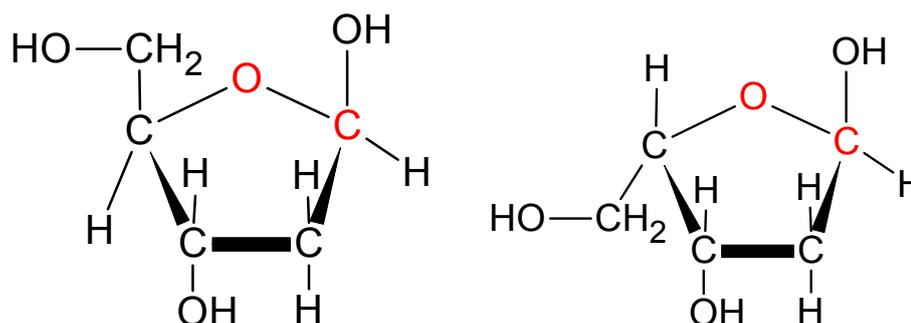
番号順が時計回り（右回り）になっていれば R (rectus),  
反時計回りになっていれば S (sinister) とする。

例



3 と 4 を入れ替え、  
4 を C の後ろ側にすると、  
1 と 2 も入れ替わる。

これは高校レベルを超える知識なので、  
問 4 は知識問題として出題されたものと思うが、



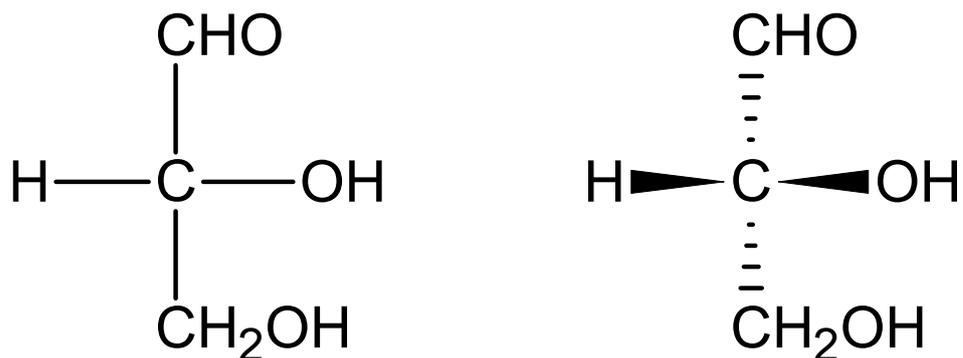
のどちらの構造が正しいのかについて実際に確かめてみることにする。  
そこで、まず D 配置と L 配置の話から入る。

## D と L について

D-グルコースとか L-アラニンの D, L の意味について説明する。

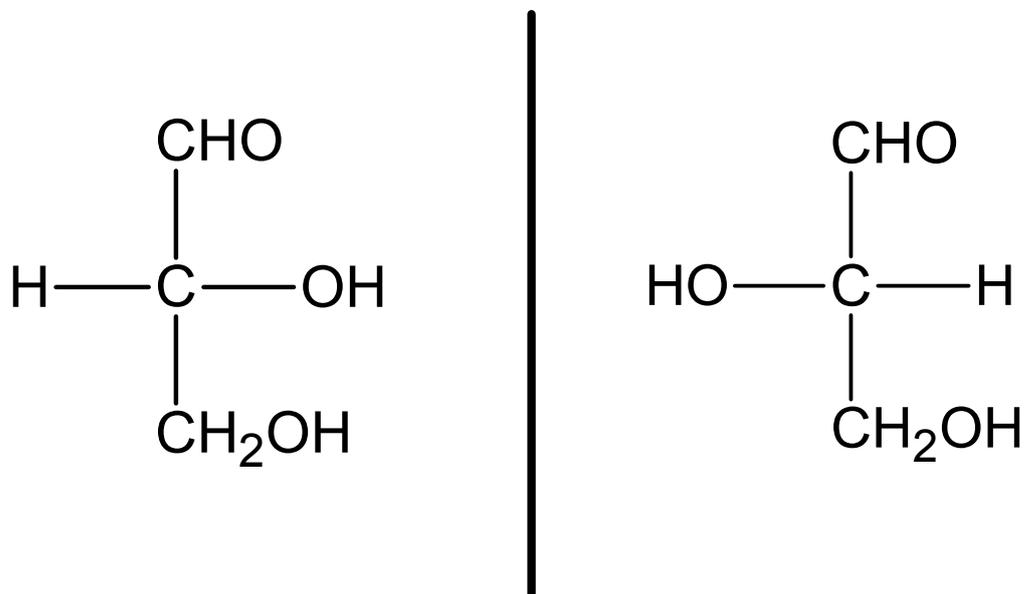
1953 年右旋性（偏光面を右に曲げる）をもつグリセルアルデヒドの立体配置が X 線回折実験により決定され、次の約束に従い、構造式が示された。

- ・最も酸化された基を上端にする。
- ・上下の原子または原子団は中心原子より紙面奥に位置する。
- ・左右の原子または原子団は中心原子より紙面手前に位置する。



こうして、示されたグリセルアルデヒドの立体配置およびそれと鏡像の関係にある立体配置をそれぞれ D 配置, L 配置と呼ぶことになった。

ただし, D 配置の化合物ならば右旋性, L 配置の化合物ならば左旋性というわけではない。



D-(+)-グリセルアルデヒド

D 配置で右旋性 (+)

L-(-)-グリセルアルデヒド

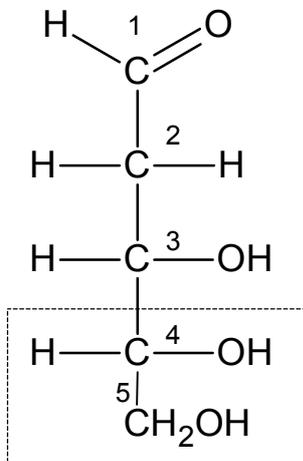
L 配置で左旋性 (-)

実際, アルデヒド基をカルボキシ基に, ヒドロキシ基をアミノ基に置き換えると, D-アラニンの構造式になるが, D-アラニンは左旋性を示す。

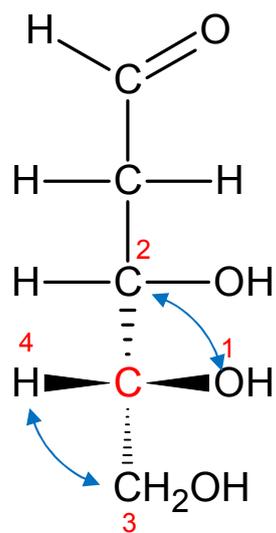


### デオキシリボースの鎖状構造

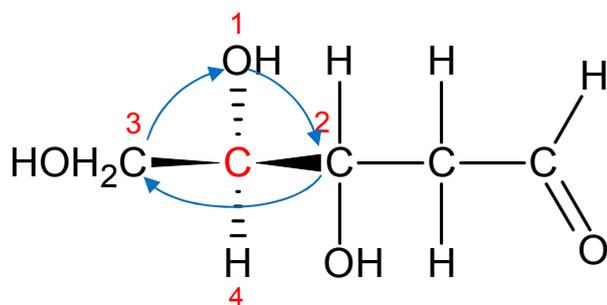
天然の単糖類はグルコースをはじめ大部分が D 配置であり、  
デオキシリボースも例外ではない。



ここで、C-4 位不斉炭素原子の立体配置が R か S かを調べる。



から



より、1→2→3 は時計回り（右回り）だから、立体配置は R である。



$\beta$ -デオキシリボースの 3D 図

