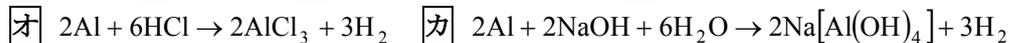


## 化学問題 I

## 問 1



キ 不動態

## 解説

ア・ イ

地殻中の元素を質量比の大きい順に 10 番目まで並べると、

O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H

おっ (O) しゃられ (Si, Al) て (Fe) 貸 (Ca) そう (Na) か (K) マッチ (Mg, Ti) の火 (H)

これらの元素は主に岩石中の化合物の構成元素であり、

とくに、O と Si は岩石の主成分であるケイ酸塩の構成元素として大量に存在する。

## チタン Ti について

チタンは地殻中に豊富に含まれているにもかかわらずチタン製品は高価である。

それは、チタン製品の市場での人気の高さとチタンの精錬と加工の大変さによる。

精錬に手間がかかるのは、チタンと酸素の結合力が強いいため、融解塩電解等を利用して鉱石から直接チタンを取り出すことができないからである。

## チタンの精錬

鉱石 ( $TiO_2$ ) をコークスと塩素とともに炉で  $900\text{ }^\circ\text{C}$  に熱し、

鉱石中の  $TiO_2$  を  $TiCl_4$  にする (「クロール (Kroll) 法」または「塩素法」という)。

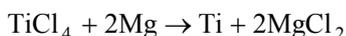
↓

$TiCl_4$  は常温で液体 (融点  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ , 沸点  $136.4\text{ }^\circ\text{C}$ ) なので、蒸留により  $TiCl_4$  を精製する。

補足：精製  $TiCl_4$  は  $TiO_2$  生成の原料となる。 $TiO_2$  の主な用途は顔料や化粧品の原料

↓

$TiCl_4$  を Mg で還元してチタンを生成する。



チタンは酸素と結びつきやすいので、チタンを溶かしてチタンの金属塊 (インゴット) にするときは真空またはアルゴン中で行う。

ちなみに、チタンのインゴットの相場は約 1000 円/kg でアルミニウムのその約 5 倍。

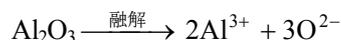
チタンのインゴットは、管や板に加工されるが、チタンの加工は難しいので、

チタンがインゴットから薄板になった時点で相場は約 3000 円/kg になる。

最終製品ともなると、その人気もあって、kg あたり 10 万円ぐらいになる。

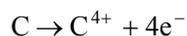
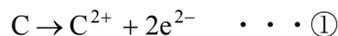
ウ

$\text{Al}_2\text{O}_3$  が融解し、酸化物イオンが生じる。

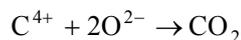


炭素は、常温では安定（不活性）だが、高温にすると不安定となり酸化されやすくなる。

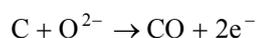
融解塩電解は高温で行うので、C が酸化され  $\text{C}^{2+}$  または  $\text{C}^{4+}$  となって電解液中に溶出する。



酸化物イオンと炭素イオンが化合し、一酸化炭素または二酸化炭素が生成する。

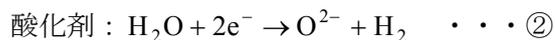
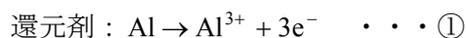


よって、一酸化炭素のみが生成する場合の一連の反応は、 $\textcircled{1} + \textcircled{2}$ より、



エ

Al は H よりイオン化傾向が大きいので、つまり、Al の方が H より酸化されやすいので、高温の水蒸気との反応で、Al は酸化され、 $\text{H}_2\text{O}$  の H は還元される。



尚、アルカリ金属やアルカリ土類金属は反応性が極めて高いので、冷たい水とでも酸化還元反応をする。

### テルミット法 (thermite process)

Al よりイオン化傾向が小さい金属の酸化物を Al を用いて還元し、製錬する方法の総称。therm-は熱（ギリシャ語）に由来する。

発明者であるゴルトシュミットの名にちなんで、ゴルトシュミット法ともいう。

金属酸化物と金属アルミニウムの粉末混合物に着火すると、

アルミニウムと金属酸化物の間で酸化還元反応が起こり、

アルミニウムは酸化され酸化アルミニウムに、

金属酸化物は還元されその金属の単体になる。

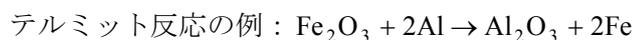
また、このときの反応による発熱が十分大きいと、

金属の単体は液体の状態で下部に沈降し、溜まるので、

純粋な金属を得ることができる。

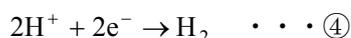
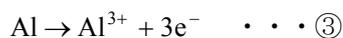
さらに、この方法は炭素を利用した製錬ではないので、炭素を不純物として含まない。

よって、テルミット法は炭素を利用した製錬より効率的な製錬法である。

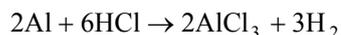


**補足** : Al と金属酸化物の金属のイオン化傾向の差が大きいほど多量の熱を発生する。

イ



$\text{H}^+$  は  $\text{HCl}$  由来だから、両辺に  $6\text{Cl}^-$  を加え、整理すると、



カ

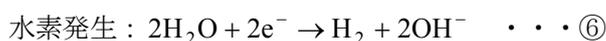
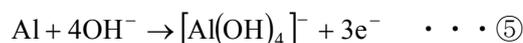
テトラヒドロキソアルミン酸イオンの生成



↓



↓ 塩基性水溶液中の反応だから、水素イオンを水酸化物イオンで中和



キ

不動態

$\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$  を濃硝酸に入れると、金属表面に生成した緻密な酸化皮膜により金属内部が保護され化学反応できなくなる。このような状態を不動態（昔は「不働態」という。尚、希硝酸（濃硝酸より酸化力が弱い）で酸化しても不動態にならない。

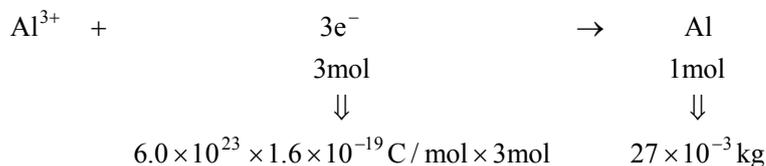
問 2

(a) 0.54kg (b)  $6.7 \times 10^2 \text{ L}$

解説

(a)

電子の物質量を電気量に、 $\text{Al}$  の物質量を質量に置き換えると、



これより、電子の電気量が  $3 \times 6.0 \times 1.6 \times 10^4 \text{ C}$  のとき得られる  $\text{Al}$  の重量は  $27 \times 10^{-3} \text{ kg}$

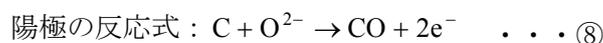
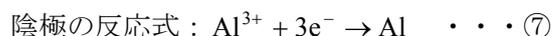
よって、求める  $\text{Al}$  の重量を  $x \text{ kg}$  とすると、

供給された電気量は  $400 \text{ C/秒} \times 4.0 \times 60 \times 60 \text{ 秒}$  だから、

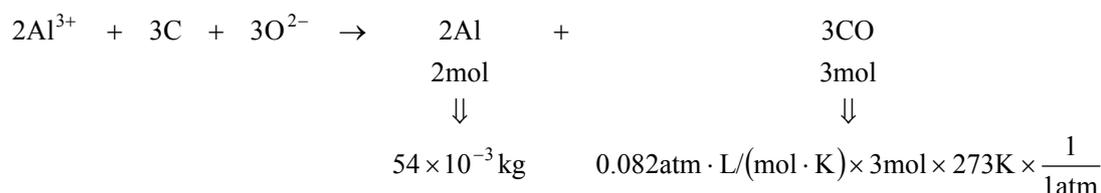
$$3 \times 6.0 \times 1.6 \times 10^4 \text{ C} : 2.7 \times 10^{-3} \text{ kg} = 400 \times 4.0 \times 60 \times 60 \text{ C} : x \text{ kg}$$

$$\therefore x = \frac{27 \times 10^{-3} \times 400 \times 4.0 \times 60 \times 60}{3 \times 6.0 \times 1.6 \times 10^4} = 0.54$$

(b)



全体の反応式は、 $\textcircled{7} \times 2 + \textcircled{8} \times 3$  より、 $2\text{Al}^{3+} + 3\text{C} + 3\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{CO}$



これより、Alが $54 \times 10^{-3} \text{kg}$ 得られるとき、 $0.082 \times 3 \times 273 \text{L}$ のCOが発生する。  
得られたAlの重量は $0.54 \text{kg}$ だから、このとき発生したCOの体積を $y \text{L}$ とすると、

$$54 \times 10^{-3} \text{kg} : 0.082 \times 3 \times 273 \text{L} = 0.54 \text{kg} : y \text{L} \quad \therefore y = \frac{0.082 \times 3 \times 273 \times 0.54}{54 \times 10^{-3}} \approx 6.71 \times 10^2$$

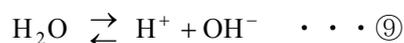
### 問3

(a) (う)

(b)  $\text{AlCl}_3$ は弱塩基と強酸の反応により生成する塩なので、

水溶液中で $\text{Al}^{3+}$ が加水分解反応し、 $\text{H}^+$ が生成する。

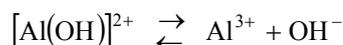
#### 解説



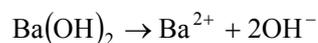
#### 補足

「弱塩基と強酸の塩の水溶液は酸性」、「弱酸と強塩基の塩の水溶液は塩基性」は原則で、例外もあるが、高校では上のように学ぶので、これらの原則を理由に用いてよい。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ など弱塩基のイオン性化合物は溶解度が低く、次のように電離する。



これに対し、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ など強塩基は溶解度が高く、ほぼ完全に電離する。



問 4

- (1) 12 (2) 4 (3)  $c = 1.6a$  (4)  $4.1 \text{ g/cm}^3$

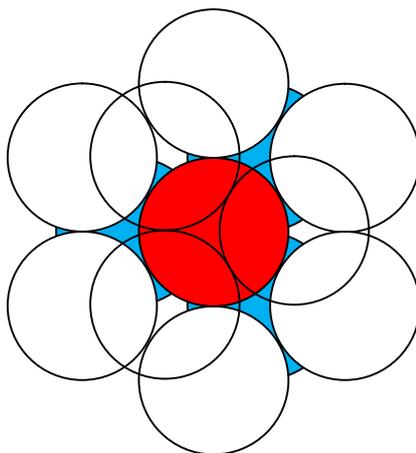
解説

(1)

面心立方格子，六方最密構造など最密構造では，任意の粒子の最近接粒子の数は 12。

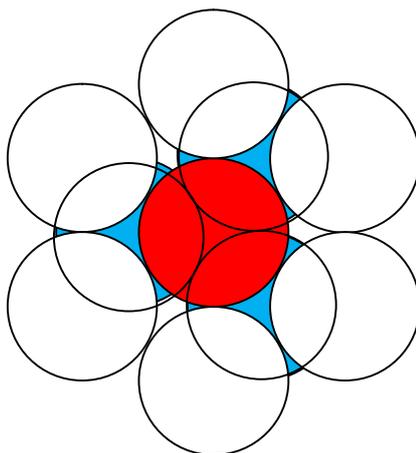
面心立方構造をつくる粒子の 3 段構造

赤色粒子に 12 個の粒子が最近接しているのがわかる。

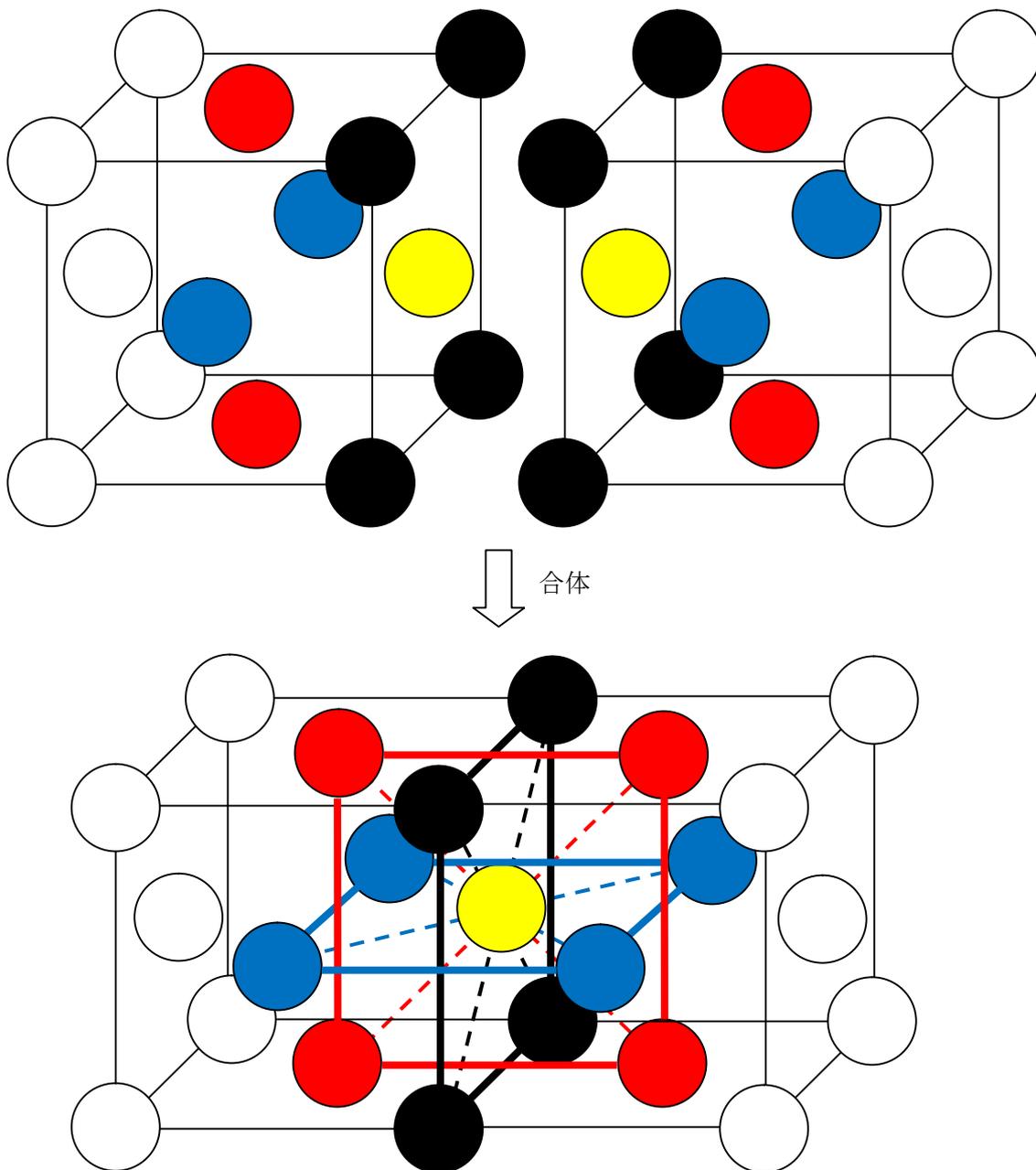


六方最密構造をつくる粒子の 3 段構造

赤色粒子に 12 個の粒子が最近接しているのがわかる。



あるいは、面心立方格子は、教科書的には、下図から、  
 中心の黄色粒子に赤色、青色、黒色の粒子がそれぞれ4個ずつ、  
 全部で12個の粒子が最近接しているのがわかる。



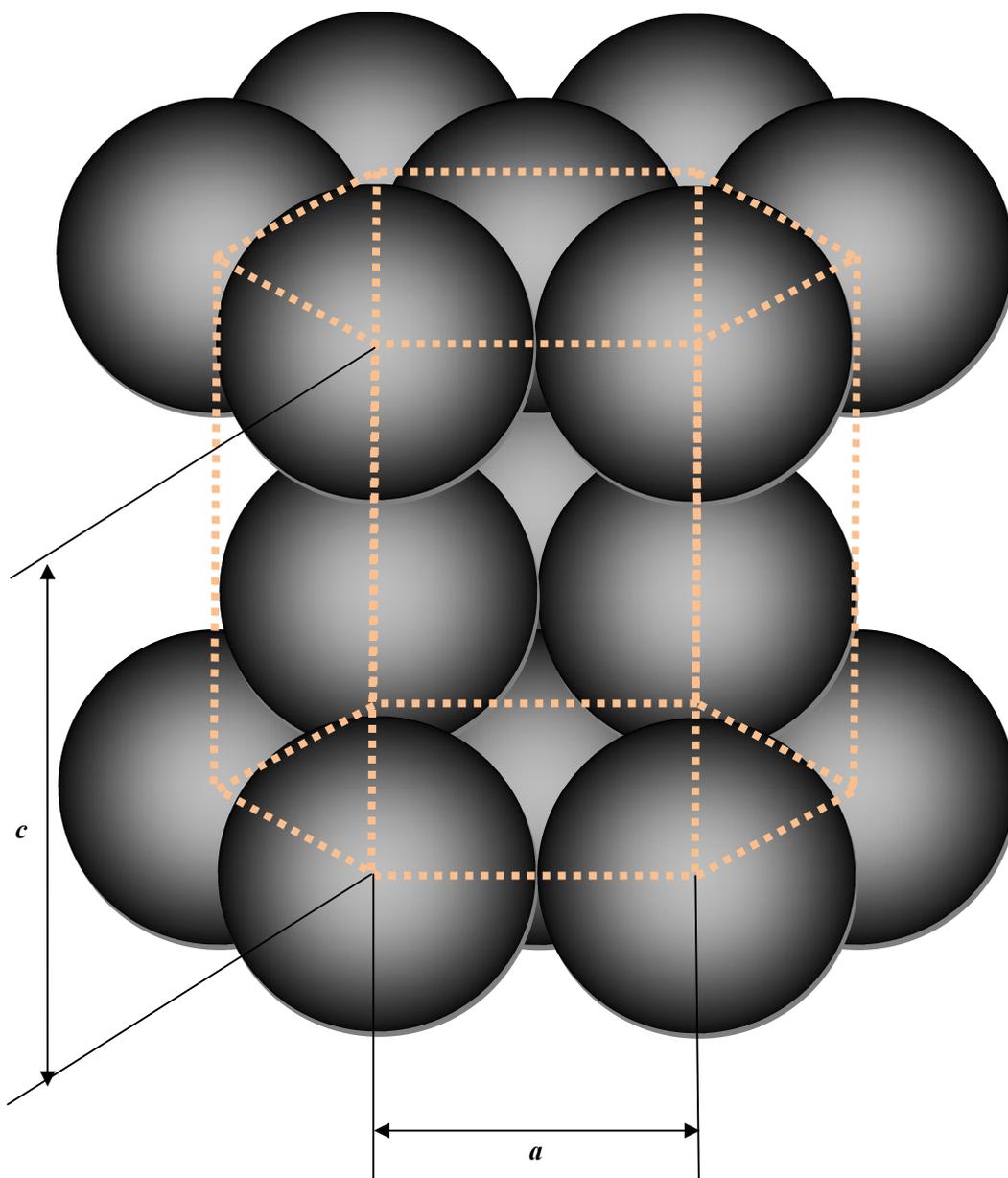
(2)

1つの底面の正六角形の内角の和は $120^\circ \times 6 = 720^\circ$ だから、酸素原子1個分に相当する。  
これと底面の中央に0.5個の酸素原子があることから、底面の酸素原子数は $2(1 + 0.5) = 3$   
また、中央の層の酸素原子数は3  
よって、六角柱格子中の酸素原子数は $3 + 3 = 6$

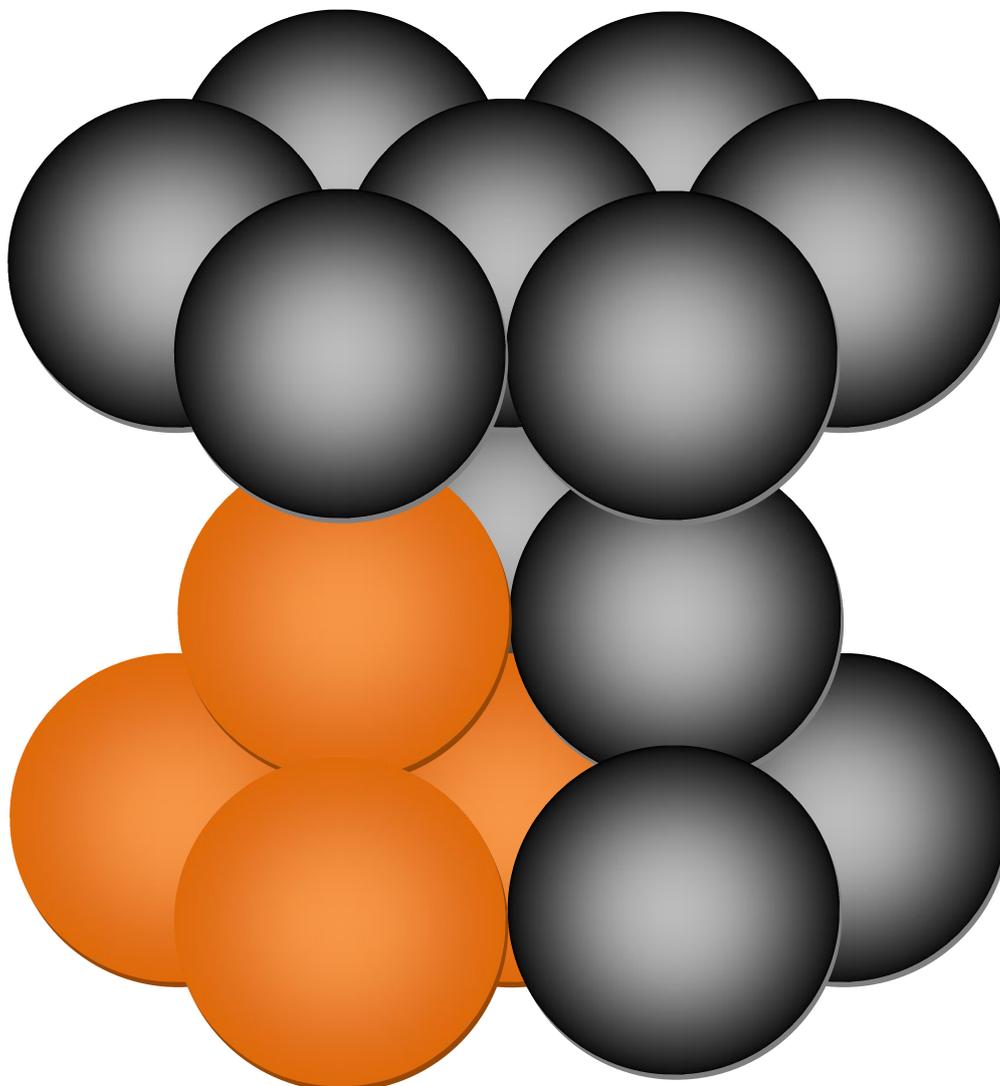
これと組成式  $\text{Al}_2\text{O}_3$  より、六角柱の格子中に含まれるアルミニウム原子の数  $= 6 \times \frac{2}{3} = 4$

(3)

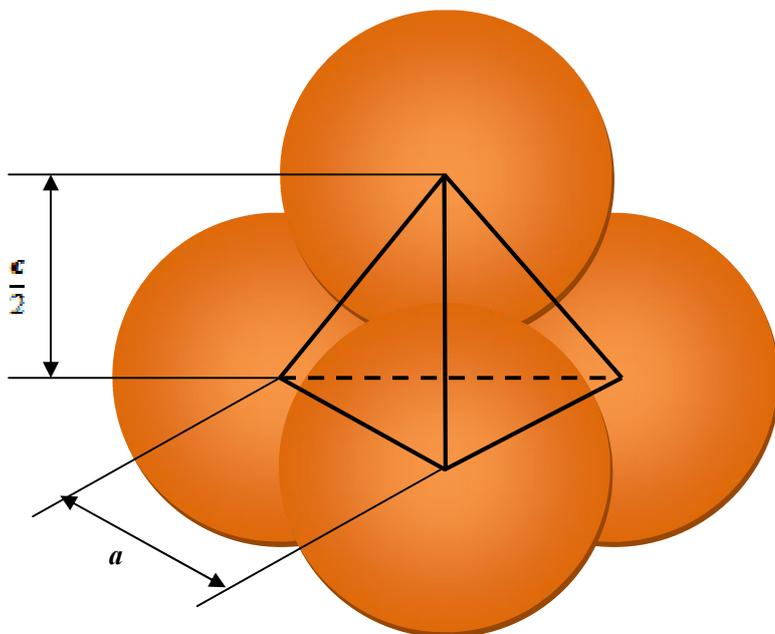
下図は図1と同じ六角柱構造をとる単体結晶の原子の位置関係を表したもので、各原子の中心の位置は図1の酸素原子のそれと同じなので、下図を使って解くことにする。



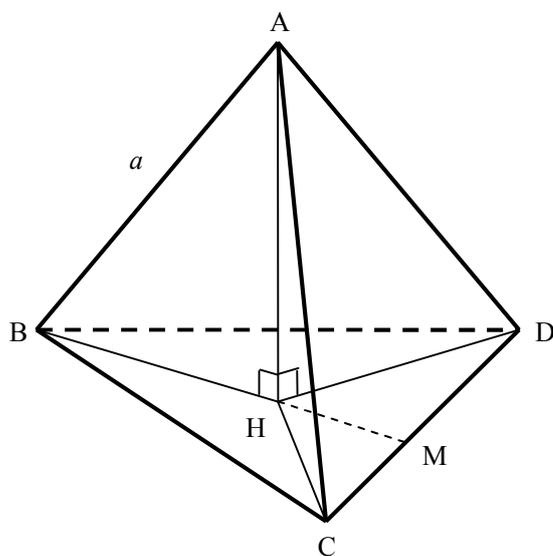
ここで、下図4個のオレンジ色の剛球に注目する。



これら剛球の中心を線分で結ぶと 1 辺の長さが  $a$  の正四面体ができる。  
 また、六方最密構造の上下 3 段構造は 2 段目の層について上下対称だから、  
 この正四面体の高さは  $\frac{c}{2}$  である。



一辺の長さ  $a$  の正四面体 ABCD の頂点 A から底面に下ろした垂線の足を H とすると、



$\triangle AHB \equiv \triangle AHC \equiv \triangle AHD$  および  $BC = CD = DB$  より、  
直線 BH, 直線 CH, 直線 DH はそれぞれ辺 CD, 辺 DB, 辺 BC の中線である。  
よって、H は正三角形 BCD の重心である。

辺 CD の中点を M とすると、直角三角形 ABH について、

$$BH = \frac{2}{3} BM = \frac{2}{3} BC \sin 60^\circ = \frac{2}{3} a \times \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{3} a$$

$$\text{三平方の定理より, } AH = \sqrt{AB^2 - BH^2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}} a = \frac{\sqrt{6}}{3} a$$

$$\text{これと } AH = \frac{c}{2} \text{ より, } c = \frac{2\sqrt{6}}{3} a = \frac{2\sqrt{2}\sqrt{3}}{3} a \approx 1.58a \quad \therefore c = 1.6a$$

(4)

六角柱の体積

$$\text{六角柱の底面積: } 6 \times \frac{1}{2} a^2 \sin 60^\circ = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$$

$$\text{六角柱の高さ: } \frac{2\sqrt{6}}{3} a$$

$$\text{より, } \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \times \frac{2\sqrt{6}}{3} a = 3\sqrt{2} a^3$$

これと  $a = 2.7 \times 10^{-8} \text{ cm}$  より、

$$\text{六角柱の体積} = 3\sqrt{2} \times 2.7^3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad \dots \textcircled{1}$$

六角柱に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の質量

六角柱に含まれる Al は(2)より 4 個だから、六角柱に含まれる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の数は 2 個

これと  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のモル質量 = 102g より、

$$\text{六角柱に含まれる } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ の質量} = 102 \times \frac{2}{6.0 \times 10^{23}} = \frac{102}{3.0 \times 10^{23}} \text{ g} \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②より、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の密度は、

$$\begin{aligned} \frac{\frac{102}{3.0 \times 10^{23}}}{3\sqrt{2} \times 2.7^3 \times 10^{-24}} &= \frac{102 \times 10}{3\sqrt{2} \times 2.7^3 \times 3.0} \\ &= \frac{1020}{3 \times 1.4 \times 2.7^3 \times 3.0} \\ &\approx 4.11 \\ &\approx 4.1 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

## 化学問題 II

## 問 1

ア 下げる

## 解説

反応系の温度を変化させると、ルシャトリエの原理により、その影響を抑える向きに平衡が移動する。  
水素の濃度が増加する方向へ平衡が移動すると発熱量が増加するから、この平衡移動は、反応系の温度を下げたことが原因である。

イ 下げる

## 解説

反応(3)において、気体の総濃度を減少させれば、ルシャトリエの原理より、平衡は左へ移動し、メタン生成が抑制される。

気体は理想気体だから、 $P = \frac{n}{V}RT$  より、

気体の総濃度  $\frac{n}{V}$  を減少させることと反応圧力  $P$  を下げることは同値である。

## 参考

## ルシャトリエの原理と平衡の移動

<http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kagakukonetapdf/Le%20Chatelier-heikouteisuu-kankei.pdf>

ウ メタン

## 解説

反応(2), (3)における生成物分離と CO の変化の関係 (ルシャトリエの原理から)

分離する生成物	(2)における CO の変化	(3)における CO の変化
H <sub>2</sub>	減	増
H <sub>2</sub> O	増	減
CH <sub>4</sub>	±0	減
CO <sub>2</sub>	減	±0

減はあっても増はないのはメタンと二酸化炭素だから、 にはメタンが入る。  
尚、水蒸気は反応開始物質だから、分離の対象ではない。

## 問 2

(i) (い) (ii) (お)

## 解説

反応(1)と反応(2)を分けて考察すると、

反応(1)

$$\frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]} = 2 \text{ となるように CO と H}_2 \text{ が生成する。}$$

反応(2)

反応開始時の  $\text{CO}_2$  の濃度は 0 だから、反応は右向きに進み、やがて平衡定数  $K_2$  に達する。

したがって、反応(1)で生成した CO は減少するが、 $\text{H}_2$  はさらに増加する。

$$\text{ゆえに、} \frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]} > 2 \text{ となる。}$$

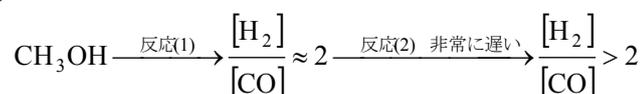
以上より、

$[\text{H}_2]$  が減少する曲線になっている (あ) および  $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]} < 1$  を含む曲線となっている (う)、

(え)、(か) は除外される。

よって、選択肢は (い) と (お) に絞られる。

## (i)を表すグラフ



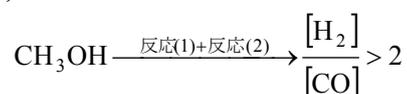
反応(1)がある程度進行しないと反応(2)が進行しないから、

反応(2)が始まるまで反応(1)による CO が増加していく。つまり、たまっていく。

そして、反応(2)が始まると、その CO が消費され減少し、やがて平衡に達する。

つまり、反応(1)で CO がせっせとつくられ、反応(2)でその一部をゆっくりと消費していくというイメージ。

## (ii)を表すグラフ



反応(1)で生成した CO と  $\text{H}_2$  が瞬時に反応(2)で反応し平衡状態になるから、

反応(1)と反応(2)が同時進行に起こるとしてよい。

よって、CO が増加してから減少するという事は起こらない。

つまり、反応(1)で CO がつくられた途端、その一部を消費するというイメージ。

## 問 3

(1) 1.8 倍 (2) 0.24mol (3) 34

## 解説

平衡状態は反応の順序によらないから、

平衡状態について考察する場合、

反応(1)でメタノール 2.00mol から CO<sub>2</sub> 2.00mol, H<sub>2</sub> 4.00mol 生成させ、

引き続き H<sub>2</sub>O を 3.00mol 加え、反応(2)を行なわせたとしてよい。

すると、反応(2)における物質質量変化は、以下の表のようになる。

	CO	+	H <sub>2</sub> O	↔	CO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>
反応 (2) 開始時	2.00		3.00		0		4.00
変化	-x		-x		+x		+x
反応 (2) 平衡時	2.00 - x		3.00 - x		x		4.00 + x

よって、

反応開始前

気体の総物質質量は、メタノール 2.00mol と水蒸気 3.00mol を合わせた 5.00mol

体積 =  $V_0$

反応 (2) 平衡時

気体の総物質質量 =  $(2.00 - x) + (3.00 - x) + x + (4.00 + x) = 9.00\text{mol}$

体積 =  $V_1$

反応条件より、 $PV = nRT$  において、 $P$  と  $T$  は一定だから、 $\frac{n}{V}$  = 一定である。

よって、 $\frac{5.00}{V_0} = \frac{9.00}{V_1}$   $\therefore \frac{V_1}{V_0} = \frac{9.00}{5.00} = 1.80$

すなわち、 $V_1$  は  $V_0$  の 1.8 倍  $\dots$  (1)

また、水素の物質質量  $4.00 + x = 5.76\text{mol}$  より、 $x = 1.76\text{mol}$

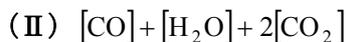
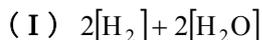
よって、一酸化炭素の物質質量は  $2.00 - x = 2.00 - 1.76 = 0.24\text{mol}$   $\dots$  (2)

また、

$$\begin{aligned}
 K_2 &= \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \\
 &= \frac{\frac{1.76}{V_1} \text{mol/L} \cdot \frac{5.76}{V_1} \text{mol/L}}{\frac{0.24}{V_1} \text{mol/L} \cdot \frac{3.00 - 1.76}{V_1} \text{mol/L}} \\
 &= \frac{1.76 \cdot 5.76}{0.24 \cdot 1.24} \\
 &\approx 34.0
 \end{aligned}$$

よって、 $K_2 = 34$   $\dots$  (3)

## 問 4



## 解説

「各原子に着目すれば、以下の関係式が成立する。」とあることと、  
関係式は、体積×濃度の式になっていることから、  
これは、各原子の物質量を表す式である。

$$1\text{mol の } \text{CH}_3\text{OH} \text{ は } \begin{cases} \text{C} & 1 \text{ mol} \\ \text{H} & 4 \text{ mol} \\ \text{O} & 1 \text{ mol} \end{cases} \text{ で構成されている。}$$

よって、

$\text{CH}_3\text{OH}$  を構成する C, H, O 各原子の濃度を  $[\text{CH}_3\text{OH}]$  で表すと、  
 $[\text{C}] = [\text{CH}_3\text{OH}]$ ,  $[\text{H}] = 4[\text{CH}_3\text{OH}]$ ,  $[\text{O}] = [\text{CH}_3\text{OH}]$  となる。

同様に、

$\text{H}_2\text{O}$  を構成する H, O の濃度は、 $[\text{H}] = 2[\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{O}] = [\text{H}_2\text{O}]$

$\text{H}_2$  を構成する H の濃度は、 $[\text{H}] = 2[\text{H}_2]$

$\text{CO}$  を構成する C, O の濃度は、 $[\text{C}] = [\text{CO}]$ ,  $[\text{O}] = [\text{CO}]$ ,

$\text{CO}_2$  を構成する C, O の濃度は、 $[\text{C}] = [\text{CO}_2]$ ,  $[\text{O}] = 2[\text{CO}_2]$

と表せる。

したがって、

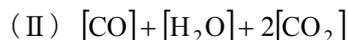
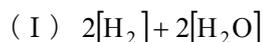
式(6)は、反応前後における炭素原子の物質量の関係式、

式(7)は、反応前後における水素原子の物質量の関係式、

式(8)は、反応前後における酸素原子の物質量の関係式

である。

ゆえに、



## 問 5

(う)

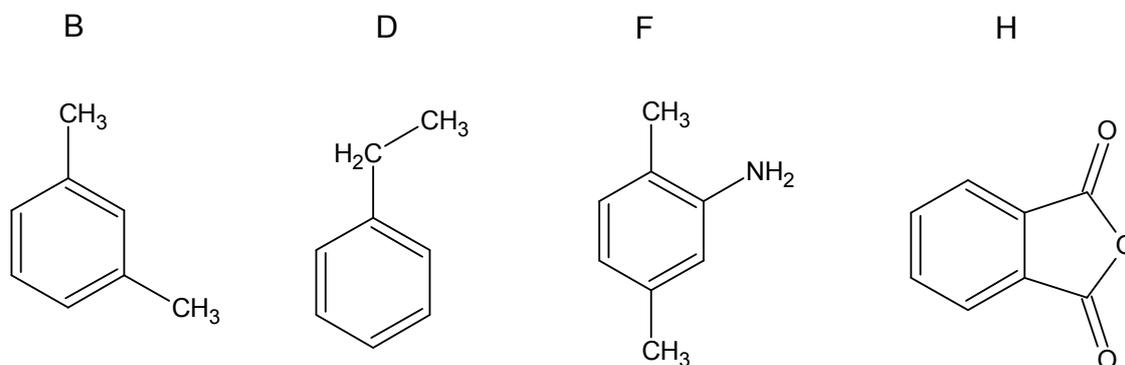
## 解説

問 4 の解説より、式(6)~(8)は反応前後における各原子の物質量の関係式だから、  
反応前後で変化しない。

## 化学問題 III

(a)

問 1



解説

$$\text{C}_8\text{H}_{10} \text{ の不飽和度} = \frac{(2 + 8 \times 2) - 10}{2} = 4$$

ベンゼン環の不飽和度=4 より、

この化合物の不飽和度はベンゼン環の不飽和度のみによる。

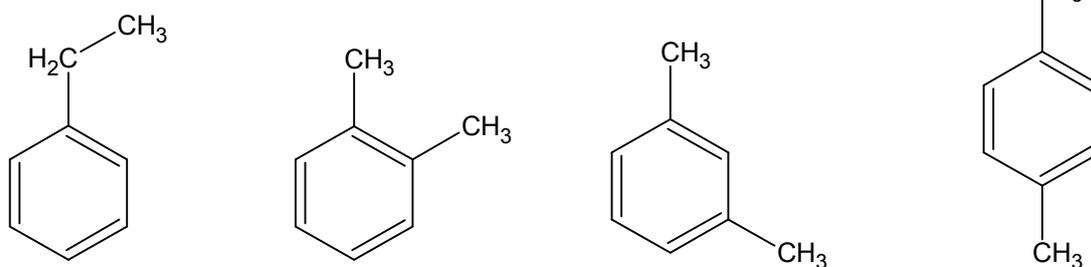
よって、異性体は、

エチルベンゼン

o-キシレン

m-キシレン

p-キシレン



の 4 種類である。

さて、問題となるのは、化合物 A,B,C,D にあたるのがどれかということである。

互いに環境が同じ関係にある炭素原子であれば、化合物を同一平面内で回転したり  
適当な軸で回転させたりすることで炭素原子の位置を互いに入れ替えることができる。

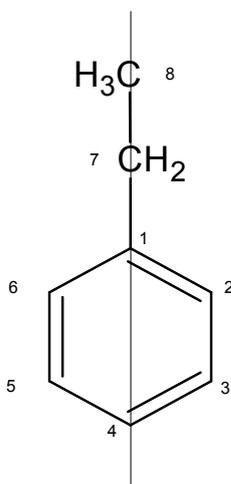
つまり、分子内の対称軸（面）について対称な位置関係にある。

では、炭素原子の対称関係から「環境が異なる炭素原子」が何種類あるか調べよう。

わかりやすさのため、直線軸（対称軸）を使って解説する。

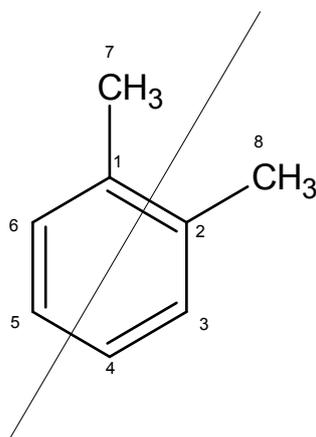
## エチルベンゼンの場合

8,7,1,4 を通る直線を軸に反転すると、もとの構造式と一致する。  
 何故なら、1,2,3,4,5,6,7 の C は同一平面上にあり、  
 8 の C については、7 と 8 の C は単結合で自由回転できるからである。  
 よって、この軸は分子内対称軸である。  
 このとき、1,4,7,8 の C はもとの位置に戻るだけだから、  
 1, 4, 7, 8 には「環境が同じ炭素原子」がない。  
 2 と 6 は入れ替わるから、互いに「環境が同じ炭素原子」である。  
 3 と 5 は入れ替わるから、互いに「環境が同じ炭素原子」である。  
 よって、「環境が異なる炭素原子」の種類は、1, (2,6), (3,5), 4, 7, 8 の 6 種類である。  
 ゆえに、化合物 D はエチルベンゼンである。



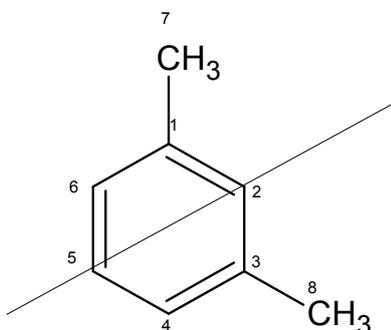
## o-キシレンの場合

同様に、図の分子内対称軸を反転すると、  
 1 と 2, 3 と 6, 4 と 5, 7 と 8 が互いに入れ替わるから、  
 「環境が異なる炭素原子」の種類は、(1,2), (3,6), (4,5), (7,8) の 4 種類である。  
 よって、化合物 C は o-キシレンである。



**m-キシレンの場合**

同様に, 2, 5, (1,3), (4,6), (7,8)の 5 種類。よって, 化合物 B は **n-キシレン** である。

**p-キシレンの場合**

軸 A で反転することにより,

2 と 6, 3 と 5 がそれぞれ「環境が同じ炭素原子」であることがわかる。

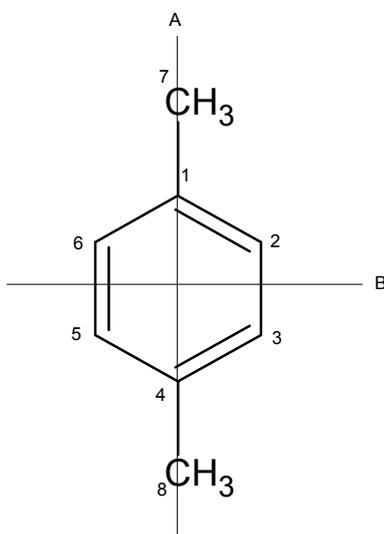
軸 B で反転することにより,

1 と 4, 7 と 8, 2 と 3, 5 と 6 がそれぞれ「環境が同じ炭素原子」であることがわかる。

したがって, 2 と 3 と 5 と 6 は「環境が同じ炭素原子」であり,

「環境が異なる炭素原子」の種類は, (1,4), (2,3,5,6), (7,8)の 3 種類である。

よって, 化合物 A は **p-キシレン** である。



## 化合物 A (p-キシレン) の反応

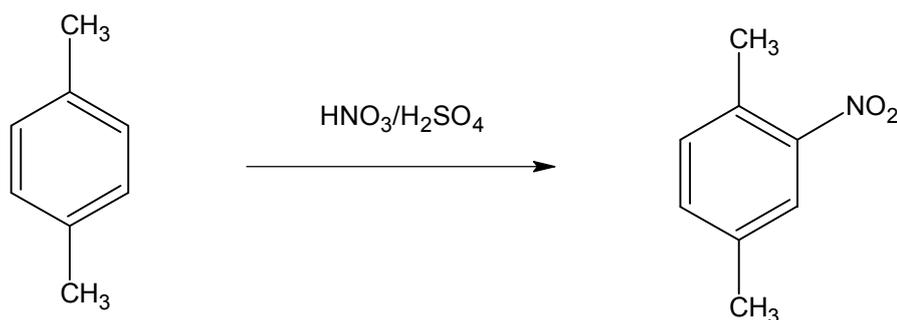
## 反応 1: ベンゼン環のニトロ化

硫酸と硝酸では、硫酸のほうが強い酸である。

よって、濃硫酸と濃硝酸の混酸では、硝酸が塩基、硫酸が酸として酸塩基反応し、硝酸はニトロニウムイオン  $\text{NO}_2^+$  になる。



このニトロニウムイオンがベンゼン環の H と置換反応し、1,4-ジメチル-2-ニトロベンゼンが生成する。



化合物 A (p-キシレン)

化合物 E (1,4-ジメチル-2-ニトロベンゼン)

## 補足

ベンゼン環の置換反応は、陽イオンとベンゼン環の H 原子の置換反応である。

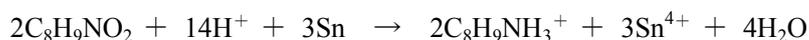
したがって、陽イオンを生成させる必要がある。

## 反応 2: ニトロ基のアミノ基への還元

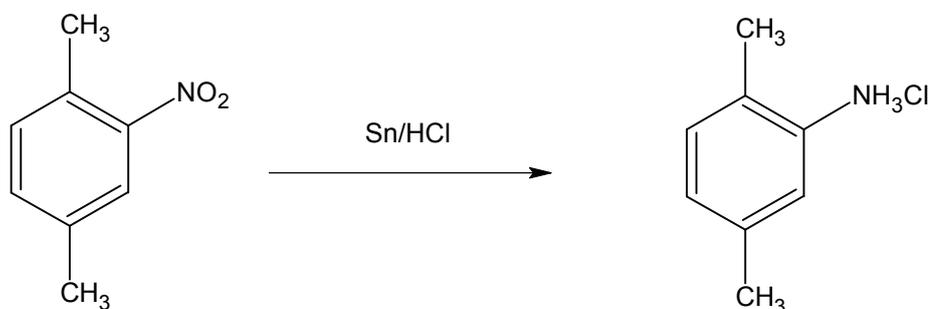
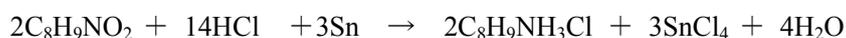
塩酸とスズ (または鉄あるいは亜鉛) でニトロ基を還元すると、2-クロロアミノ-1,4-ジメチルベンゼンが生成する。



②×2+①×3 より、

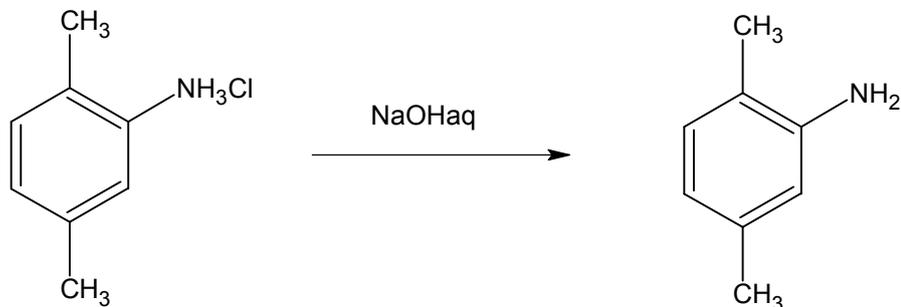


よって、



## 反応 3 : 2-クロロアミノ-1,4-ジメチルベンゼンを強塩基で中和

強塩基として水酸化ナトリウム水溶液を使ったとすると、  
弱塩基遊離反応により、



化合物 F (2,5-ジメチルアニリン)

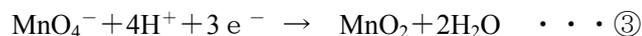
## 化合物 B (m-キシレン) の反応

m-キシレンは、過マンガン酸カリウム水溶液中（弱塩基性水溶液）での煮沸により、  
酸化されイソフタル酸が生成する。

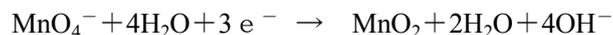
酸化剤（過マンガン酸イオン  $\text{MnO}_4^-$  の半反応式）

中・塩基性下では、 $\text{Mn}^{2+}$ ではなく、 $\text{MnO}_2$ （黒色沈殿）が生成する（覚えること）。

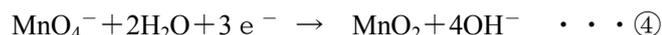
まず、半反応式の作り方に従い、次のように作る。



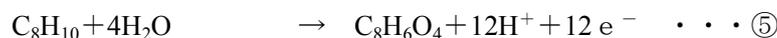
溶液は弱塩基性だから、両辺に  $4\text{OH}^-$  を加え、左辺の酸 ( $\text{H}^+$ ) を中和する。



両辺を整理することにより、

還元剤（m-キシレン  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  の半反応式）

まず、半反応式の作り方に従い、次のように作る。



溶液は弱塩基性であることと  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  も 2 価の酸（ジカルボン酸）であることから、

両辺に  $14\text{OH}^-$  を加え、右辺の  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  と  $12\text{H}^+$  を中和する。



両辺を整理すると、



$\textcircled{6} + \textcircled{4} \times 4$  より、



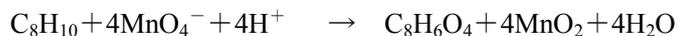
よって、



とはいえ、正しい半反応式を作ってから、酸化還元反応式を完成するのは面倒である。

そこで、③と⑤を使って、

⑤+③×4 より、



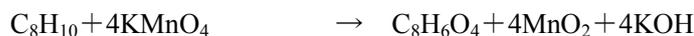
両辺に  $4\text{OH}^-$  を加えて、



両辺を整理して、

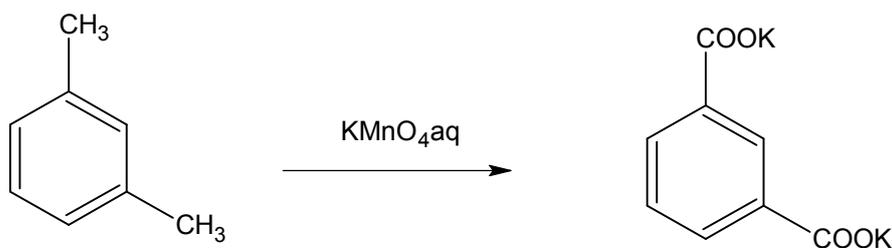


よって、



$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  は 2 価の酸だから、 $2\text{KOH}$  で中和される。

ゆえに、

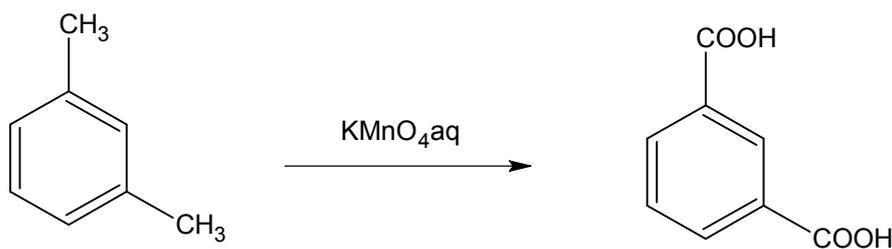


イソフタル酸カリウム

イソフタル酸カリウムはカリウムイオンとイソフタル酸イオンに電離し水に溶けている。

よって、これを塩酸で中和し沈殿させればイソフタル酸が回収できる。

教科書的には、中和させたものとみなして、通常は、



化合物 B (m-キシレン)

化合物 G (イソフタル酸)

と表す。

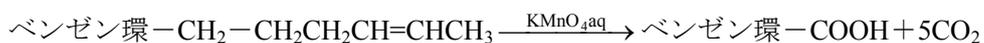
この問題についても、流利的に、化合物 G はイソフタル酸である。

補足

置換基が $-\text{CH}_2-\text{R}$  (R鎖はCH鎖) の場合

R鎖は受ける酸化の程度により, アルデヒド・ケトンまたは $\text{CO}_2$ まで酸化分解され, ベンゼン環に直接結合した $-\text{CH}_2$ の部分だけが $-\text{COOH}$ になる。

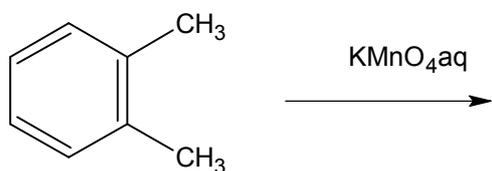
例



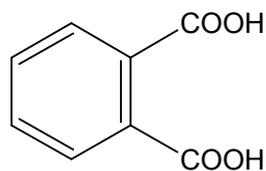
化合物C (o-キシレン) の反応

過マンガン酸カリウムによる酸化は, m-キシレンの場合と同じである。

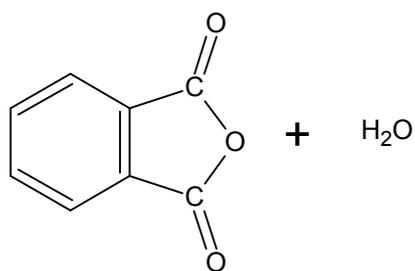
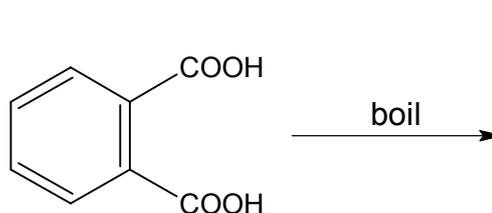
これについても, 問題の流れからして, 化合物Hは無水フタル酸である。



化合物C (o-キシレン)



フタル酸



化合物H (無水フタル酸)

## 補足

対称性について考えることは、立体異性体の数を調べる上で非常に重要である。

何故なら、たとえその分子が不斉炭素原子をもっているも、

分子内に対称面（対称軸）や対称点をもっていれば、

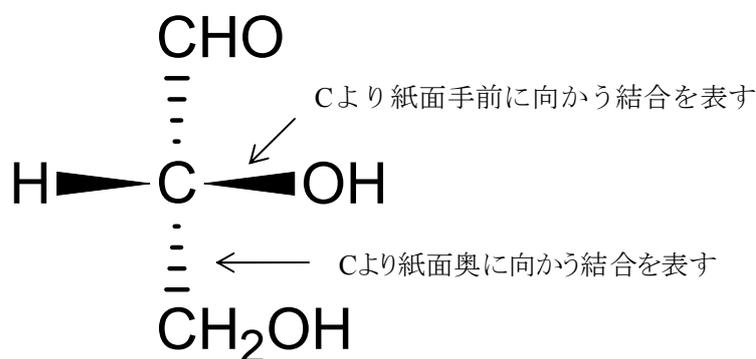
その分子とその鏡像は同じ立体構造になってしまうので、

その分子は光学異性体をもたないことになるからである。

まず立体構造を通常の構造式（投影図）で表すときの約束について解説する。

たとえば、

透視的に表現すると、

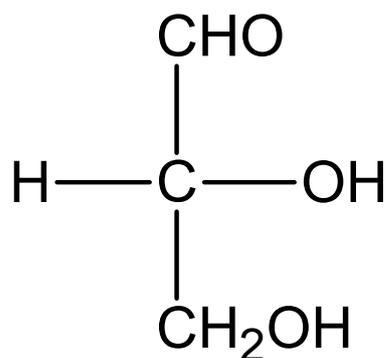


となる構造を通常構造式（投影式）で表現するときには、

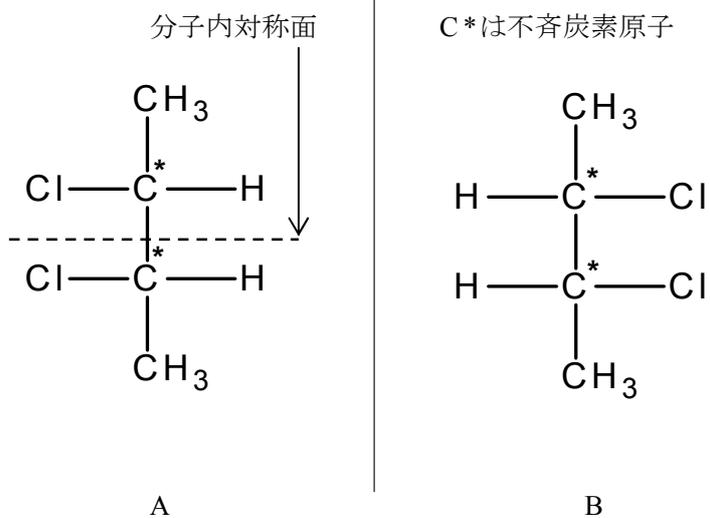
中心原子と同じ紙面上またはそれより紙面奥にある原子や原子団は上下に、

中心原子より紙面手前にある原子または原子団は左右に配置するという約束がある。

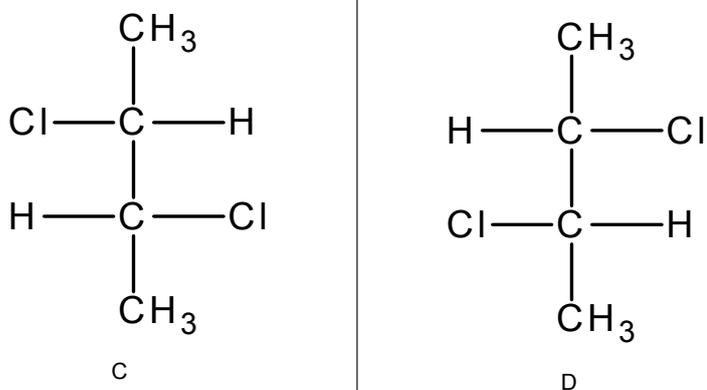
よって、通常構造式にすると、下図のようになる。



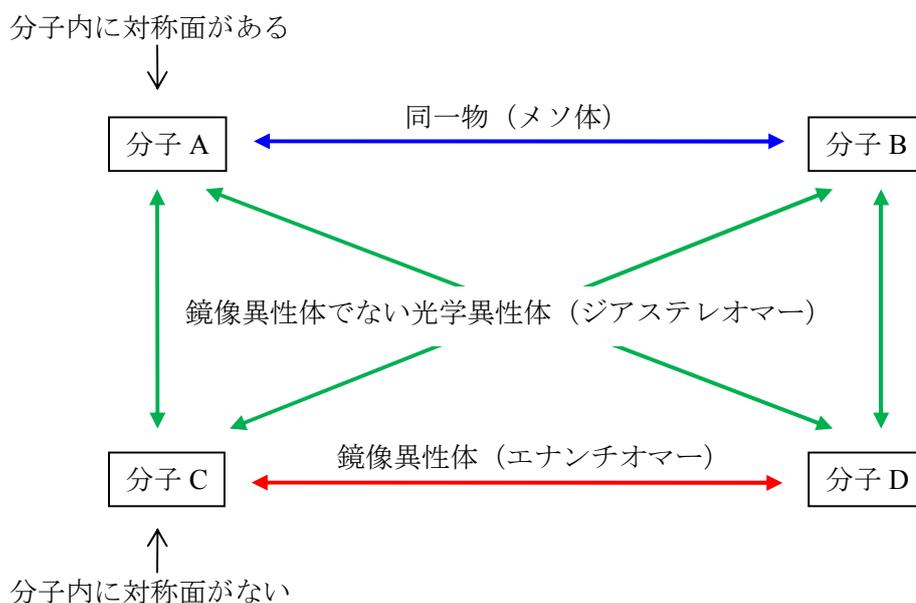
以下の構造式（投影式）はそのルールに従ったものである。



分子 A と分子 B は鏡像の関係にある。  
 しかし、分子 B を上下逆さまにすると、分子 A になってしまうので、  
 A と B は鏡像異性体（エナンチオマー）の関係にない。  
 つまり、同一物（メソ体）である。



分子 C と分子 D は鏡像異性体（エナンチオマー）である。  
 分子 A（分子 B）と分子 C（分子 D）は鏡像の関係にない光学異性体（ジアステレオマー）  
 である。よって、この分子の光学異性体の数は、 $4 - 1 = 3$  となる。  
 以上をまとめると次のようになる。



#### 補足：「光学異性体」という語の使われ方

光学異性体は旋光性（光学活性）に，鏡像異性体は構造に基づく語であるが，光学異性体⇔鏡像異性体という関係が成り立つため，鏡像異性体（エナンチオマー）と光学異性体が同義語として使われるようになった。さらに，ジアステレオマーの導入により，鏡像異性体とジアステレオマーを合わせ光学異性体とする使い方もされるようになった。したがって，現在では「光学異性体＝鏡像異性体（エナンチオマー）」とする使い方と「光学異性体＝鏡像異性体（エナンチオマー）またはジアステレオマー」とする使い方が共存している。ここでは「光学異性体＝鏡像異性体（エナンチオマー）またはジアステレオマー」とする。

#### 不斉炭素原子を $n$ 個もつ鎖状分子の光学異性体の数

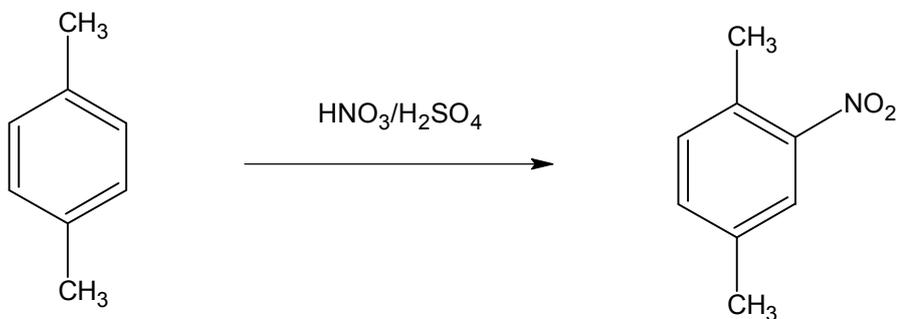
最大  $2^n$  個の光学異性体が存在するが，不斉炭素原子を  $n$  個もち，そのうち  $m$  個が分子内対称面を持っているとすると，光学異性体の数は， $2^n - m$  個となる。何故，鎖状分子としたかについては，環状分子の場合，その分子が不斉炭素原子をもっていなくても，その鏡像が鏡像異性体（エナンチオマー）である場合があるからである。環状分子が鏡像異性体（エナンチオマー）をもつかどうか判別したいときは，分子内に対称面（対称軸）や対称点をもっていないかどうかを調べればよい。

## 問 2

60.4g

## 解説

反応式



化合物 A (p-キシレン)

モル質量 106g

化合物 E (1,4-ジメチル-2-ニトロベンゼン)

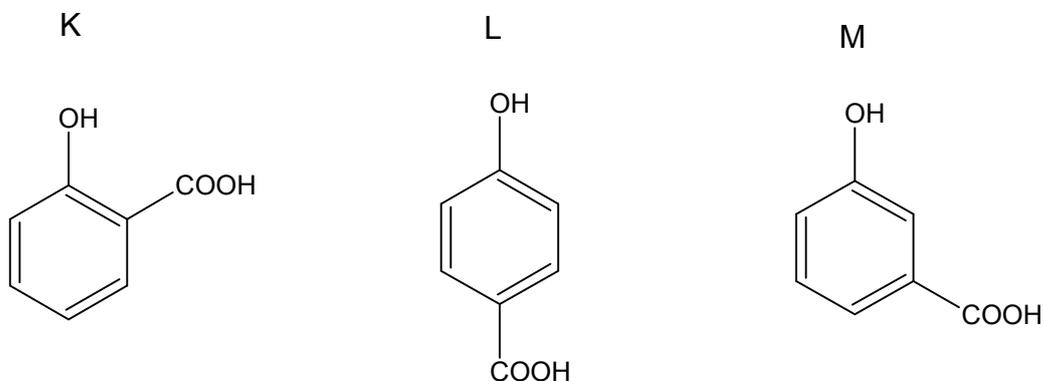
モル質量 151g

1mol の化合物 A (106g) の 100% が反応すると, 1mol の化合物 E (151g) が得られる。

よって, 53.0g の化合物 A の 100% が反応して得られる化合物 E は  $151 \times \frac{53.0}{106} = \frac{151}{2}$  g

ゆえに, 53.0g の化合物 A の 80.0% が反応して得られる化合物 E は  $\frac{151}{2} \times \frac{80.0}{100} = 60.4$  g

(b)  
問 3

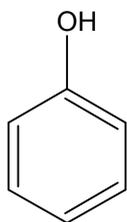


解説



- ・化合物 K,L,M の炭素原子数の合計は,  $24 - 3 = 21$
- ・いずれもベンゼン環をもつ
- ・ $R_K, R_L, R_M$  の酸素原子数の合計は,  $9 - 3 \times 2 = 3$
- ・いずれも脱炭酸により, 化合物 N (フェノール) になる。

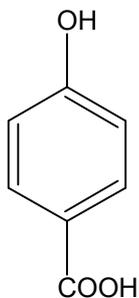
以上から,  $R_K, R_L, R_M$  は次の構造を共通にもつことがわかる。



よって, 化合物 K,L,M は, カルボキシ基の配向性が異なる異性体である。

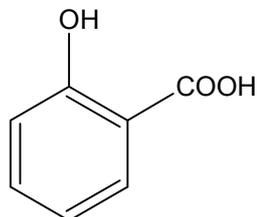
化合物 L の構造式

化合物 L はヒドロキシ基とカルボキシ基がパラ位の関係にあるから,



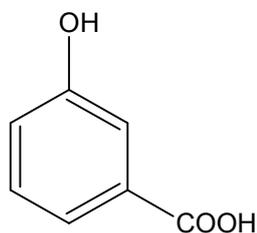
## 化合物 K の構造式

化合物 N (フェノール) からの化合物 K の合成は、サリチル酸の合成法だから、化合物 K はサリチル酸である。



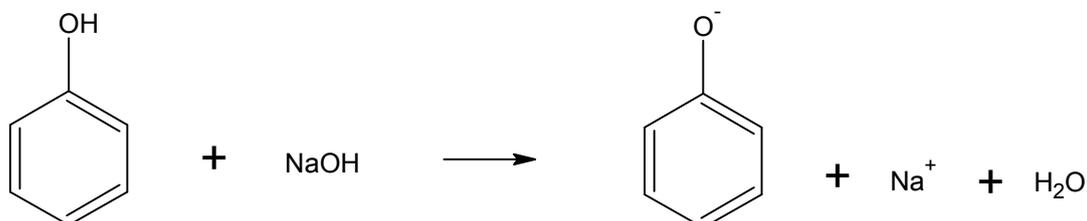
## 化合物 M の構造式

残りが化合物 M だから、



## サリチル酸の合成過程で、フェノールを水酸化ナトリウム水溶液と反応させる理由

フェノールは弱酸だから、水酸化ナトリウムと反応すると、フェノキシドイオンになる。



フェノール

フェノキシドイオン

ベンゼン環に-OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>のように、非共有電子対をもつ置換基がある場合、O (N) の非共有電子はO 原子に留まらず、O (N) とベンゼン環を駆け巡っている。

電子はバトンリレーのバトンのように隣り合う炭素原子間で受け渡されながら動くため、置換基とオルト位またはパラ位の位置関係にある炭素原子の電荷が負に片寄りやすくなる。

そのため、陽イオンはオルト位またはパラ位の炭素原子に近づきやすく、

それらの位置で置換反応が起こる確率がメタ位で起こる確率よりずっと高い。

また、フェノキシドイオン (陰イオン) は、フェノールよりもオルト位またはパラ位の電荷の負への片寄りが著しいため、置換反応性がフェノールより高い。

二酸化炭素は、酸素原子の電気陰性度が大きいので、炭素原子がやや正に帯電しているが、ベンゼン環と置換反応するには十分ではない。

そこで、フェノールをフェノキシドイオンにしベンゼン環の反応性を高め、

それでも足りないので、さらに高温高压という条件下で無理やり反応させるのである。  
尚、パラ位の反応が起こりにくいのは、反応における立体障害が原因である。

### オルト・パラ配向性とメタ配向性について

オルト・パラ配向性をもつ他の置換基には、  
-R (アルキル基)、ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I) がある。  
アルキル基には非共有電子がないが、超共役という現象により、  
ベンゼン環と直接結合しているC原子の電子がベンゼン環に流れ込みやすくなっている。  
そのため、前ページと同じ理由で、オルト位またはパラ位での置換反応性が高い。  
一方、ハロゲン置換基も非共有電子対をもつからオルト・パラ配向性ではあるが、  
ベンゼン環の電子は電気陰性度の大きいハロゲンの方へ引き寄せられるため、  
ベンゼン環全体としては、やや正に帯電するため、反応性は低い。  
したがって、反応するならば正の帯電の程度が小さいオルト・パラ位で反応するという  
消極的な反応となる。

以上をまとめると、

#### オルト・パラ配向性置換基

- ・非共有電子対をもつもの (例外：アルキル基)
- ・ベンゼン環の反応性を大きくする置換基と小さくする置換基がある。

#### 反応性を大きくする置換基

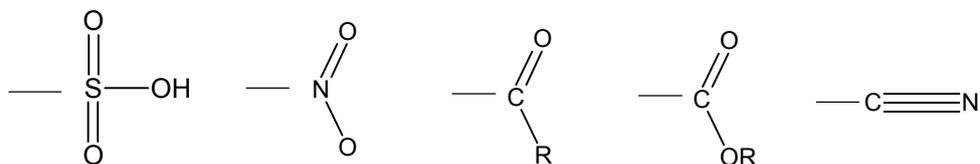
-OH, -OR, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>2</sub>, -R (アルキル基)

#### 反応性を小さくする置換基

ハロゲン置換基 (-F, -Cl, -Br, -I)

#### メタ配向性置換基

メタ配向性置換基の特徴は、  
O や N のように電気陰性度が大きい基がいくつもついているため、  
ベンゼン環に直接結合している原子が電子不足の状態になっている。

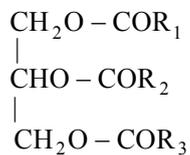


S, N, C の電子は O に引き寄せられているので、電子不足の状態にあり、  
それを解消しようと、ベンゼン環から電子を引き寄せる。  
そのため、ベンゼン環が電子不足の状態になり、全体として正に帯電する。  
それでも、メタ位だけはその程度が小さいので、反応がメタ位で起こる。  
よって、**メタ配向性の置換基をもつベンゼン環の反応性は小さい**

問 4

3 種類

解説



$(R_1, R_2, R_3)$  への  $R_K, R_L, R_M$  の対応のさせ方は全部で  $3!$  通りあるが、それらの 2 つずつは同一物である。

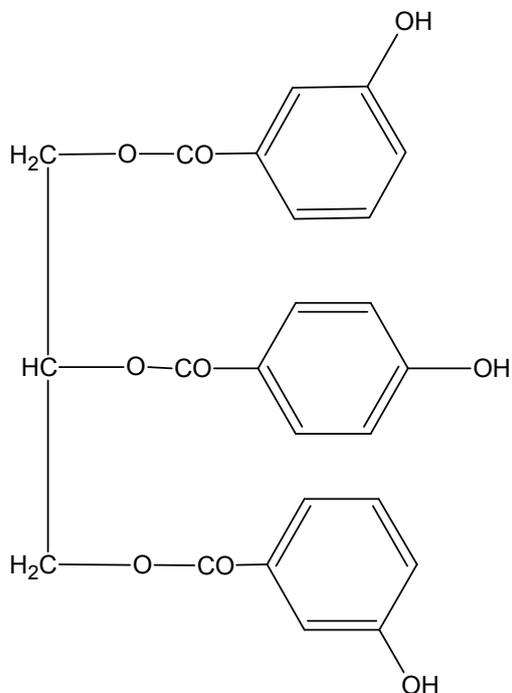
たとえば、 $(R_1, R_2, R_3) = (R_K, R_L, R_M)$  と  $(R_1, R_2, R_3) = (R_M, R_L, R_K)$  は、 $\text{CHO}-\text{COR}_2$  軸に関して対称の関係にあるから同一物である。

よって、 $\frac{3!}{2} = 3$  種類

$R_1$	$R_K$	$R_M$	$R_L$
$R_2$	$R_L$	$R_K$	$R_M$
$R_3$	$R_M$	$R_L$	$R_K$

要するに、 $R_2$  が何かで場合分けすればよい。

問 5



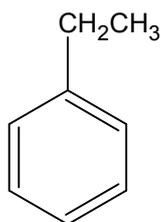
(C)

問 6

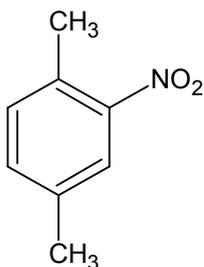
D, E, N

解説

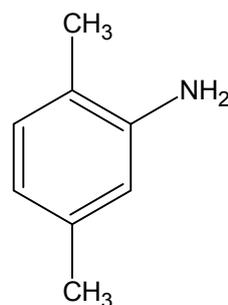
エーテル溶液中の D, E, F, G, N の構造式



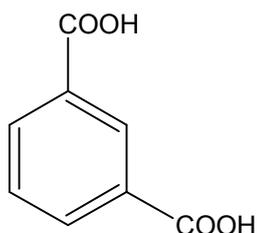
D



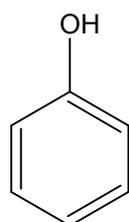
E



F



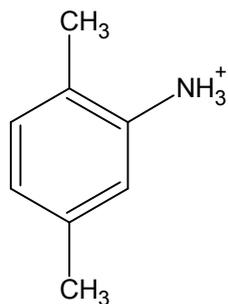
G



N

エーテル溶液塩酸を加えたとき

塩基 F は中和反応して、陽イオンになるので、水層へ分配される。



D, E, G, N が溶けているエーテル層に炭酸水素ナトリウムを加えたとき

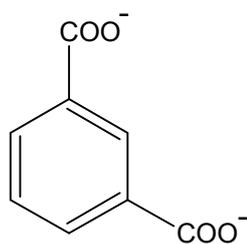
弱酸遊離反応

弱酸の塩 + より強い酸  $\rightarrow$  弱酸 + より強い酸の塩

炭酸水素ナトリウムは炭酸の塩である。

G (イソフタル酸) はカルボキシ基をもつので、炭酸より強い酸である。

よって、弱酸遊離反応により陰イオンになり、水層へ分配される。

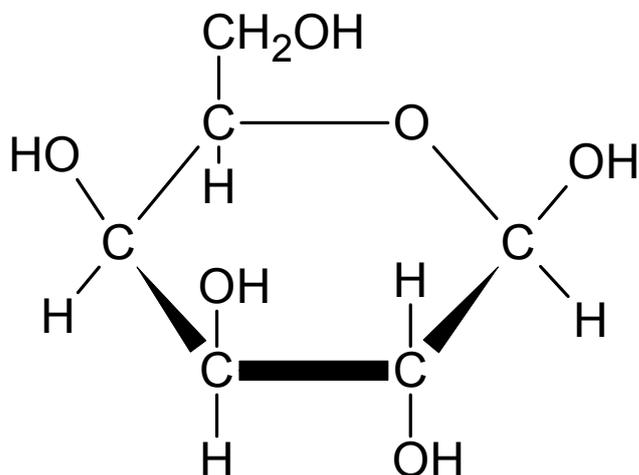


フェノールは炭酸より弱い酸だから、弱酸遊離反応が起こらない。  
よって、エーテル層に残されたのは、D, E, N

## 化学問題 IV

(a)

問 1



問 2

(1)

A,B,D

(2)

グルコースの 1 位の炭素は水溶液中で開環して、アルデヒド基を生成し得るので、フェーリング液を還元することができる。

**解説**

C と D は開環してアルデヒド基を生成し得る炭素原子のヒドロキシ同士が脱水縮合した二糖だからアルデヒド基が生成しない。

**A について**

アミロースはグルコースが  $\alpha$ -1,4-グリコシド結合してできた直鎖型の多糖類であり、アミラーゼで加水分解されるとマルトースになる。

よって、A はマルトースである。

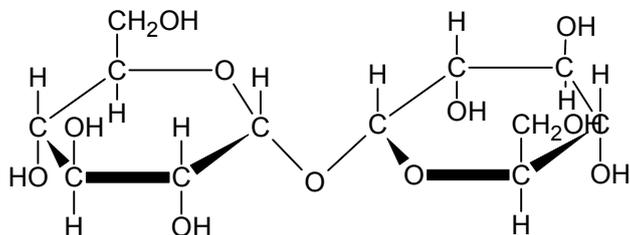
**B について**

セルロースは、グルコースが  $\beta$ -1,4-グリコシド結合してできた直鎖型の多糖類であり、セルラーゼで加水分解されるとセロビオースになる。

よって、B はセロビオースである。

C について

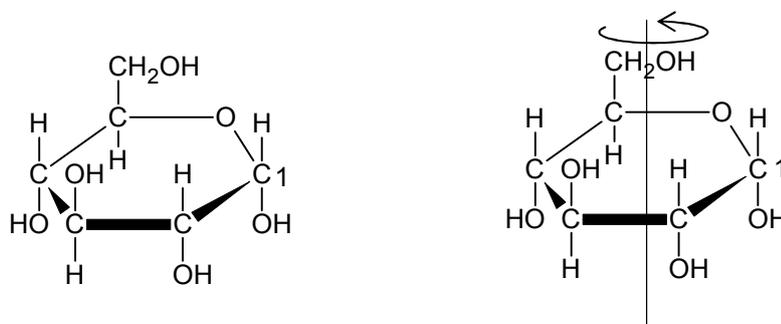
問題文の説明に従うと、トレハロースの構造式は次のようになる。



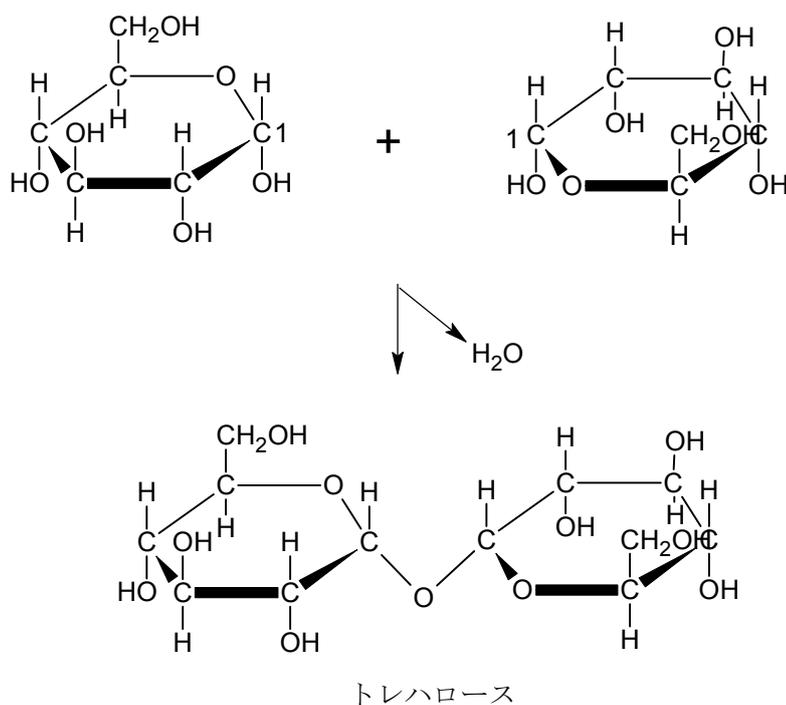
トレハロースの構造式の作り方

右側のグルコースを水平に  $180^\circ$  回転させる。

つまり、それぞれの炭素原子を向かいの位置に移動させる。



C-1 位のヒドロキシ基同士を脱水縮合させるとトレハロースになる。



## 問 3

75%

## 解説

アミロースの加水分解反応式： $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \quad \dots \textcircled{1}$

加水分解物のアルコール発酵： $n\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2n\text{CO}_2 \quad \dots \textcircled{2}$

条件より，①の反応は完全に進行するから，②の反応も完全に進行したとすると，全体の反応は，①+②より， $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2n\text{CO}_2 \quad \dots \textcircled{3}$

ここで，アミロースの分子量は $162n + 18$ であるが，

問題のように $n$ が十分大きい場合， $162n \gg 18$ より，分子量を $162n$ としてよい。

よって，③より，アミロース 1mol ( $162n$  g) がすべてアルコール発酵に消費されると，二酸化炭素は $2n$  mol ( $88n$  g) 発生する。すなわち，反応液重量は $88n$  g 減少する。

よって， $162$  g のアミロースがすべて発酵に消費されたときの反応液重量の減少は $88$  g である。

ゆえに，反応液重量の減少が $66$  g の場合，

$162$  g のアミロースの  $\frac{66}{88} \times 100\% = 75\%$  がアルコールに消費されたことになる。

## 補足

## 糖の化学式のいじり方のツボ

糖は炭水化物だからその化学式を炭素 C と水  $\text{H}_2\text{O}$  で表す。

グルコースなど単糖類の分子式は，一般に  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  である。

縮重合を考えると，この分子式を  $\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6$  と変形すると，

単糖類が  $n$  個縮重合したとき，

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

と処理できる。

## 官能基を明確にした化学式にする。

官能基は，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では，

官能基（化学変化を受ける部位）とそうでない部位を区別して表すとわかりやすい。

たとえば，グルコースは，ヒドロキシ基を 5 つもつから，

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  を  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_5$  と表せる。

グルコースのアセチル ( $\text{COCH}_3$ ) 化反応では，OH 基が  $\text{OCOCH}_3$  に変化するから，

グルコースのトリアセチル化で  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_5$  を使えば， $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)_3$  とできる。

同様に，トリニトロセルロースなら，

セルロースの化学式  $\text{H}[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n\text{OH}$  を  $\text{H}[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n\text{OH}$  で表し，

OH を  $\text{ONO}_2$  に変えて， $\text{H}[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n\text{OH}$  とすればよい。

(b)

問 4

脂肪酸 G :  $C_{18}H_{32}O_2$  脂肪酸 H :  $C_{18}H_{30}O_2$

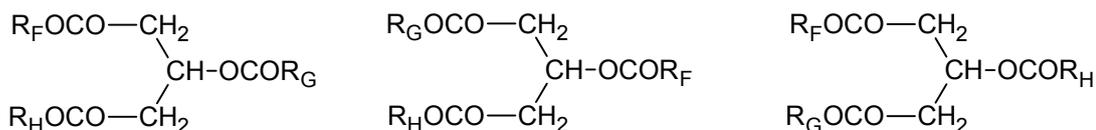
解説

実験(1)からわかること

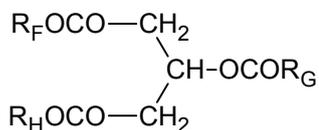
油脂 Y は、脂肪酸 F, G, H がグリセリンのヒドロキシ基とエステル結合している。

脂肪酸 F, G, H をそれぞれ  $R_FCOOH$ ,  $R_GCOOH$ ,  $R_HCOOH$  と表すと、

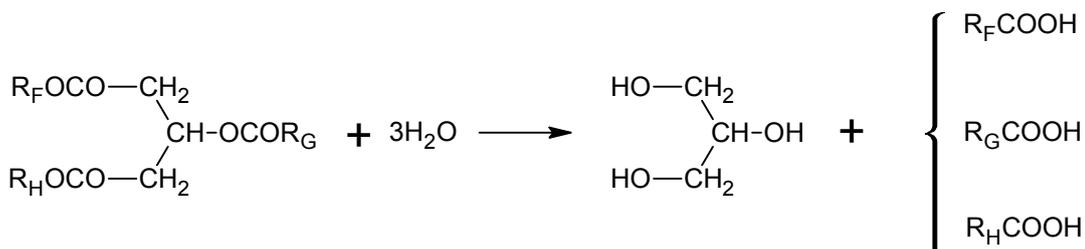
油脂 Y の異性体は、真ん中のエステル結合をつくる脂肪酸が何であるかによって、



の 3 つがあるが、油脂 Y の構造について問われていないので、仮に次の構造とする。



油脂 Y の加水分解と脂肪酸の合計分子量



より、脂肪酸の分子量の和 = 油脂 Y の分子量 + 3 × 水の分子量 - グリセリンの分子量

よって、脂肪酸の分子量の和 =  $878 + 3 \times 18 - 92 = 840$

補足

グリセリンの分子式  $C_3H_8O_3$  を  $C_3H_5(OH)_3$  とするほうがわかりやすい場合がある。

実験(2)からわかること

$$R_FCOOH \text{ の組成式を } C_xH_yO_z \text{ とすると, } x:y:z = \frac{76.6}{12.0} : \frac{12.1}{1.0} : \frac{11.3}{16.0} \approx 9:17:1$$

よって、 $R_FCOOH$  の組成式は、 $C_9H_{17}O$

実験(3)からわかること

すべて炭素数が 18 だから、

$R_FCOOH$  の分子式は、組成式  $C_9H_{17}O$  より、 $C_{18}H_{34}O_2$  である。

$C_{18}H_{34}O_2$  の不飽和度 =  $(2 + 2 \times 18 - 34) \div 2 = 2$  のうち、

1 つはカルボキシ基によるものだから、 $R_F$  の部分の不飽和度は 1 である。

このことと、F は水素付加反応により飽和脂肪酸になることから、

$R_F$ の部分に炭素原子間二重結合が1つ存在する。

よって、1molの脂肪酸Fを飽和脂肪酸にするのに必要な水素量は1molであり、

1molの脂肪酸Gを飽和するのに必要な水素量は2molとなる。

ゆえに、脂肪酸Gの分子式は、 $C_{18}H_{32}O_2$ となる。

ここで脂肪酸Hの分子式を $C_{18}H_nO_2$ とすると、

脂肪酸 $C_{18}H_{34}O_2$ 、 $C_{18}H_{32}O_2$ 、 $C_{18}H_nO_2$ の合計分子量が840だから、

$$(12.0 \times 18) \times 3 + (34 + 32 + n) + (16.0 \times 2) \times 3 = 840 \quad \therefore n = 30$$

よって、脂肪酸Hの分子式は、 $C_{18}H_{30}O_2$