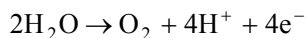
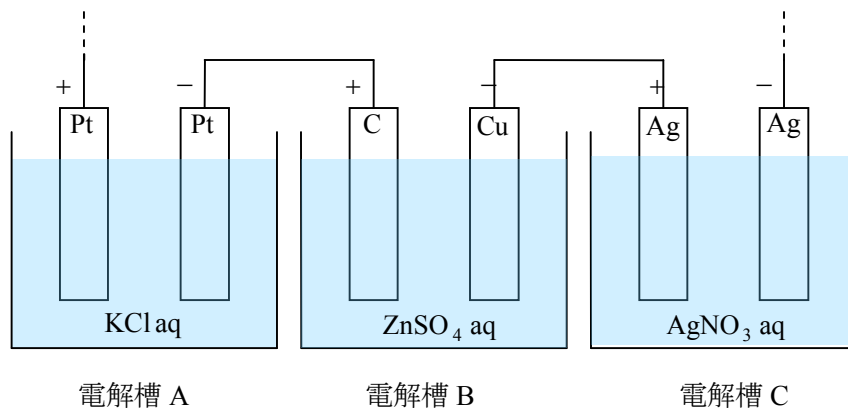


化学問題 I

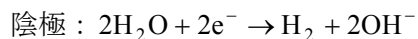
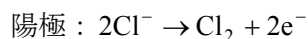
問 1



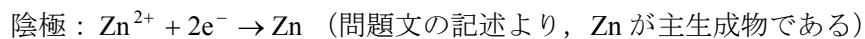
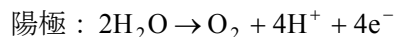
解説



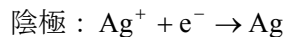
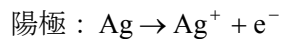
電解槽 A



電解槽 B



電解槽 C



問 2

2

解説

電解槽は直列に接続されているから、電解槽に出入りする  $\text{e}^-$  の物質量が等しい。これと電解槽 A の陰極の反応式と電解槽 B の陽極の反応式 (問 1 解説) より、電解槽 A の陰極で発生する  $\text{H}_2$  の体積は電解槽 B の陽極で発生する酸素の体積の 2 倍であることがわかる。

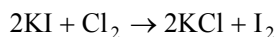
問 3

黄緑

解説

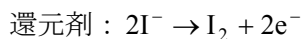
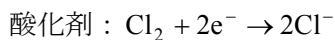
電解槽 A の陽極で発生する気体は  $\text{Cl}_2$  だから、その色は黄緑色である。

## 問 4



## 解説

酸化力は  $\text{Cl}_2 > \text{I}_2$  だから、



より、 $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$

## 問 5

電解液が硫酸を含む水溶液となるため、析出した亜鉛が溶解する。

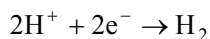
## 解説

電解槽 B の陽極の反応（問 1 解説）により、溶液は酸性になる。

したがって、通電終了後、電極を入れたままにしておくと、

$2\text{H}^+ + \text{Zn} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Zn}^{2+}$  の反応により、析出した亜鉛が溶出する。

## 問 6



## 問 7

3

## 解説

電解槽 A の陰極で水酸化物イオンが生じる（問 1 解説）

## 問 8

$$\text{㊦} 5.0 \times 10^{-3} \quad \text{㊧} \frac{nF}{900}$$

## 解説

反応式： $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$  より、1 mol の Ag すなわち 104 g の Ag が溶解するとき流れる電子の物質量は 1 mol である。

よって、0.540 g の Ag が溶解したとき流れた電子の物質量  $n = \frac{0.540}{108} = 5.00 \times 10^{-3}$  は

このとき流れた電気量は  $nF$  [C]，通電時間は  $15 \times 60 = 900$  [s]

よって、電流の平均値は  $\frac{nF}{900}$  [A]

## 化学問題 II

(a)

問 1

ア

$1.0 \times 10^4$

解説

加えた水の質量は 0.88 g で 0.34 g より大きい。

よって、容器 A 内の圧力は飽和蒸気圧になっている。

イ

$1.0 \times 10^4$

解説

全容積は 10 L だから、飽和蒸気圧の水蒸気で満たすのに必要な水の質量は  $0.34 \text{ g} \times 2 = 0.68 \text{ g}$  である。加えた水の質量は 0.88 g で 0.68 g より大きいから、容器内の圧力は飽和蒸気圧になっている。

ウ

$7.9 \times 10^3$

解説

容器 B 内の水蒸気すなわち 0.34 g の水が失われ、水の質量は  $0.88 - 0.34 = 0.54 \text{ g}$  になる。これは全容積 10 L の容器内を飽和蒸気圧の水蒸気で満たすのに必要な水の質量 0.68 g より小さい。したがって、0.54 g の水はすべて水蒸気として存在する。水の質量が 0.68 g 以下の場合、容器内の水蒸気圧は理想気体の状態方程式に従うこと、0.68 g の水蒸気が示す圧力が  $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  であること、

および 0.54 g の水蒸気の物質量は 0.68 g のその  $\frac{0.54}{0.68}$  倍であることから、

$$0.54 \text{ g の水蒸気が示す圧力は } \frac{0.54}{0.68} \times 1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 7.94 \times 10^3 \text{ Pa}$$

補足

理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  において、 $V, T$  は一定、 $R$  は定数だから、

$$\frac{P}{n} = \frac{RT}{V} = \text{一定}$$

$$\text{よって、} \frac{P_1}{n_1} = \frac{P_2}{n_2} \text{ より、} P_1 = \frac{n_1}{n_2} P_2$$

エ

$$4.0 \times 10^3$$

解説

容器 B 内の水蒸気すなわち  $0.54 \text{ g} \times \frac{1}{2} = 0.27 \text{ g}$  の水が失われ、

水の質量は  $0.54 - 0.27 = 0.27 \text{ g}$  になる。

よって、ウの解説と同様にして、

$$0.27 \text{ g} \text{ の水蒸気が示す圧力は } \frac{0.27}{0.68} \times 1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 3.97 \times 10^3 \text{ Pa}$$

問 2

c

解説

断熱容器内で水は蒸発熱を奪われ続けるので、温度は下がり続ける。

(b)

問 3

オ

$$1.1 \times 10^5$$

解説

理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  において、 $V$ ,  $n$  は一定、 $R$  は定数だから、

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V} = \text{一定}$$

$$\text{よって、求める圧力を } p_{\text{N}_2} \text{ とすると、} \frac{p_{\text{N}_2}}{(273+35)\text{K}} = \frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{(273+10)\text{K}} \quad \therefore p_{\text{N}_2} \approx 1.08 \times 10^5 \text{ Pa}$$

カ

$$2.0 \times 10^{-8}$$

解説

理想気体の状態方程式より、

$$p [\text{Pa}] \times 50 \times 10^{-3} [\text{L}] = n_1 \times 8.3 \times 10^3 [\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \times (273 + 35) [\text{K}]$$

$$\therefore n_1 = \frac{50p}{8.3 \times 308} \times 10^{-6} \approx 1.95 \times 10^{-8} \times p \text{ mol}$$

キ

$$1.3 \times 10^{-7}$$

解説

$$\text{ヘンリーの法則より、} n_2 = \frac{0.59 [\text{L}/(1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{L}_{\text{H}_2\text{O}})] \times p [\text{Pa}] \times 500 \times 10^{-3} [\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}]}{22.4 [\text{L}/\text{mol}]}$$

$$\therefore n_2 \approx 1.31 \times 10^{-7} \times p \text{ mol}$$

または,

二酸化炭素の分圧は  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の  $\frac{p}{1.0 \times 10^5}$  倍 すなわち  $p \times 10^{-5}$  倍

水の体積は 1L の 0.5 倍だから, 標準状態に換算すると,

$0.59 \text{ L} \times 0.5 \times p \times 10^{-5} = 2.95 \times 10^{-6} \times p \text{ L}$  溶ける。

これと標準状態の気体 1mol の体積 = 22.4L より,

$$n_2 = \frac{2.95 \times 10^{-6}}{22.4} \times p \approx 1.31 \times 10^{-7} \times p \text{ mol}$$

ク

$$5.4 \times 10^4$$

解説

容器内の二酸化炭素の物質量は  $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$  だから,  $n_1 + n_2 = 8.1 \times 10^{-3}$

これと [カ], [キ] より,  $(1.95 \times 10^{-8} + 1.31 \times 10^{-7})p = 8.1 \times 10^{-3}$

$$\therefore p \approx \frac{8.1}{1.51} \times 10^4 \approx 5.36 \times 10^4 \text{ Pa}$$

ケ

$$1.6 \times 10^5$$

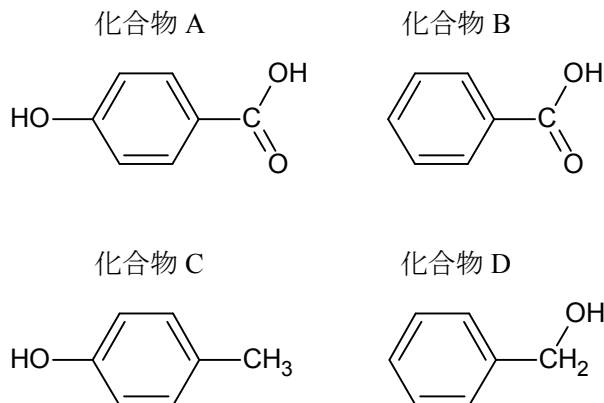
解説

[オ], [ク] より,  $1.08 \times 10^5 + 5.36 \times 10^4 \approx 1.62 \times 10^5 \text{ Pa}$

化学問題 III

(a)

問 1



解説

(あ)

化合物 A

水素原子数を  $a$  とおくと、化合物 A :  $C_7H_aO_3$

化合物 D

炭素、水素、酸素の組成比は  $\frac{78}{12.0} : \frac{7.4}{1.0} : \frac{100 - (78 + 7.4)}{16.0} \approx 6.5 : 7.4 : 0.91$

これと炭素原子数=7より、水素原子数は  $7.4 \times \frac{7}{6.5}$  より 8、酸素原子数は  $0.91 \times \frac{7}{6.5}$  より 1

よって、化合物 D の分子式は  $C_7H_8O$

C の数と H の数がほぼ等しいから、化合物 D はベンゼン環をもつ。

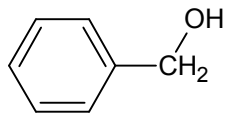
(い)

化合物 A と C はフェノール性ヒドロキシ基をもつ。

(う)

化合物 D はアルコール性ヒドロキシ基をもつ。

これと (あ) より、化合物 D の構造式は



化合物 D

(え)

化合物 A と B はカルボキシ基をもつ。

(お)

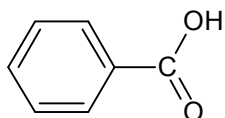
化合物 C

水素原子数を  $c$  とおくと,  $C_7H_cO$

また,  $C_7H_cO \xrightarrow{[O]} C_7H_{c-2}O_2$  (化合物 A)

化合物 B

化合物 D を酸化すると得られるから, その構造式は

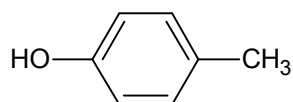


化合物 B

(か)

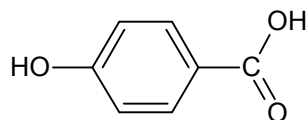
(い) と合わせると, 化合物 C はベンゼンの 2 置換体であり, 1 つの置換基はヒドロキシ基であるから, もう 1 つの置換基はメチル基である。

これとさらに 1 つの置換基を導入すると 2 種類の構造が可能であることから, 化合物 C は *p*-クレゾールである。



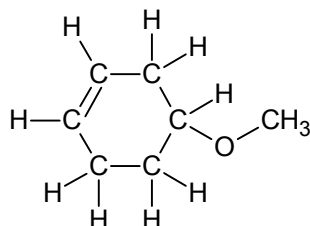
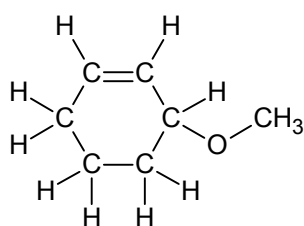
化合物 C

また, (お) より, 化合物 A は化合物 C の酸化生成物だから, その構造式は



化合物 A

## 問 2



## 解説

(う)

化合物 E はヒドロキシ基をもたない。

(き)

不斉炭素原子をもつからベンゼン環をもたない。

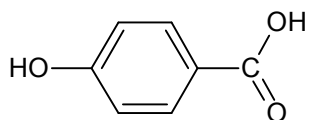
等物質量の水素を付加すると不斉炭素原子をもたない化合物に変換される。

問 3

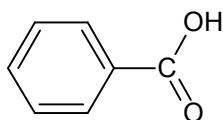
(オ) (イ) (ウ) (ア) (エ)

解説

共通の官能基（カルボキシ基）をマスクし反応性をなくすことにより化合物 A を弱酸化合物，化合物 B を中性化合物に変化させてから，それらを分離し，最後に化合物 A を再生する。

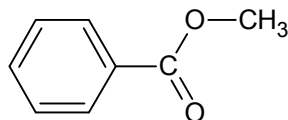
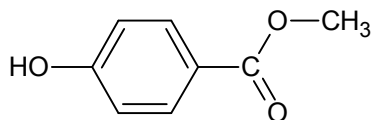


化合物 A

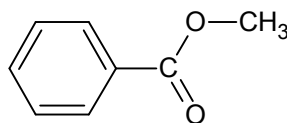
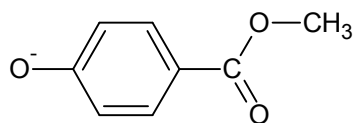


化合物 B

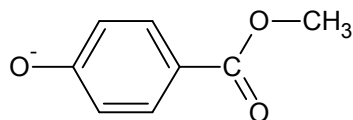
↓ (オ) エステル化



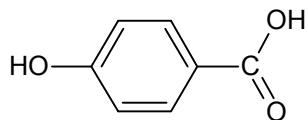
↓ (イ) 中和反応でフェノキシドイオンが生成し，水層へ



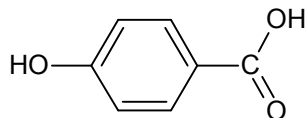
↓ (ウ) 水層を取り出す



↓ (ア) エステルを加水分解し，生成した弱酸を遊離



↓ (エ) エーテル抽出

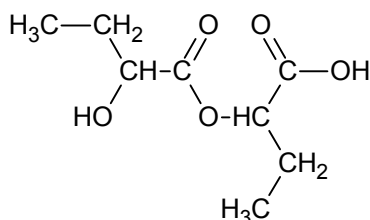




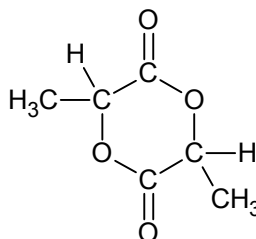
(b)

問 4

化合物 F



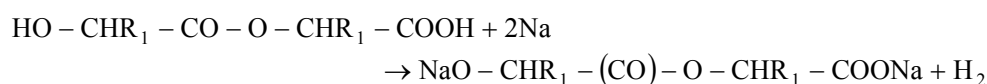
化合物 G



解説

化合物 F

金属ナトリウムとの反応で水素が発生したから、化合物 F は鎖状エステルである。よって、その示性式を  $\text{HO}-\text{CHR}_1-\text{CO}-\text{O}-\text{CHR}_1-\text{COOH}$  とすると、



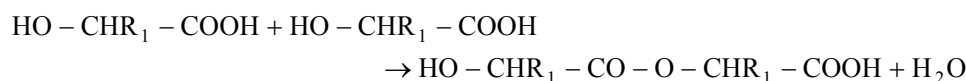
より、

$1.00 \times 10^{-2}$  mol の水素が発生したとき反応した化合物 F の物質量は  $1.00 \times 10^{-2}$  mol これと反応した化合物 F の質量が 1.90 g だったことから、

$$\text{そのモル質量は } \frac{1.90 \text{ g}}{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}} = 190 \text{ g/mol}$$

よって、化合物 F の分子量は 190

一方、化合物 F の生成反応は

HO-CHR<sub>1</sub>-COOH の分子量は、R<sub>1</sub> の式量を  $x$  とすると、 $75 + x$ これと化合物 F の分子量が 190 であることから、 $2(75 + x) = 190 + 18 \quad \therefore x = 29$ よって、R<sub>1</sub> は  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 

化合物 G

2 分子の HO-CHR<sub>2</sub>-COOH (R<sub>2</sub> の式量は  $y$ ) から生成したエステルとする。鎖状エステルと仮定すると、その分子量は  $2(75 + y) - 18$  と表されるから、

$$2(75 + y) - 18 = 144 \text{ より、 } y = 6$$

これを満たす R<sub>2</sub> は存在しない。よって、不適環状エステルと仮定すると、その分子量は  $2(75 + y) - 18 \times 2$  と表されるから、

$$2(75 + y) - 18 \times 2 = 144 \text{ より、 } y = 15$$

よって、R<sub>2</sub> は  $-\text{CH}_3$ ゆえに、化合物 G は R<sub>2</sub> が  $-\text{CH}_3$  の環状エステルである。

## 問 5

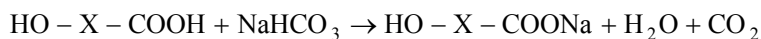
6

## 解説

弱酸遊離反応が起こるから、化合物 H はカルボキシ基をもつ。

よって、化合物 H は鎖状エステルである。

そこで、化合物 H の示性式を  $\text{HO}-\text{X}-\text{COOH}$  とすると、



より、反応する化合物 H と生成する二酸化炭素は等物質質量である。

よって、化合物 H の分子量は、 $\frac{1.10\text{g}}{5.00 \times 10^{-3}\text{mol}} = 220\text{g/mol}$  より、220

これとヒドロキシカルボン酸の R を除いた部分の式量が 75 であることから、

$$\frac{2.20}{220} = 1.0 \times 10^{-2}\text{mol} \text{ の化合物 H を } \frac{1.20}{40.0} = 3.0 \times 10^{-2}\text{mol} \text{ の水酸化ナトリウムで完全に加}$$

水分解したことになる。

すなわち 1mol の化合物 H から 3mol のヒドロキシカルボン酸塩が生成したことになる。

よって、化合物 H は 3 分子のヒドロキシカルボン酸から生成した鎖状エステルである。

そこで、化合物 H の 3 つの R の式量の和を  $z$  とすると、その分子量は  $3 \times 75 + z - 2 \times 18$  と表せるから、 $3 \times 75 + z - 2 \times 18 = 220$  より、 $z = 31$

ここで、 $\text{R}_1$  の式量は 29、 $\text{R}_2$  の式量は 15 だから、 $29 + 1 + 1 = 31$ 、 $15 + 15 + 1 = 31$  より、もう 1 つのヒドロキシカルボン酸の R を  $\text{R}_3$  とすると、 $\text{R}_3$  の式量は 1 すなわち  $\text{R}_3$  は  $-\text{H}$  である。

よって、化合物 H の配列を、ヒドロキシ基末端を左、カルボキシ基末端を右にとり、

$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  の順列で表すと、化合物 H として可能な構造は、

$\text{R}_1-\text{R}_3-\text{R}_3$ 、 $\text{R}_3-\text{R}_1-\text{R}_3$ 、 $\text{R}_3-\text{R}_3-\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2-\text{R}_2-\text{R}_3$ 、 $\text{R}_2-\text{R}_3-\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3-\text{R}_2-\text{R}_2$  の 6 種類

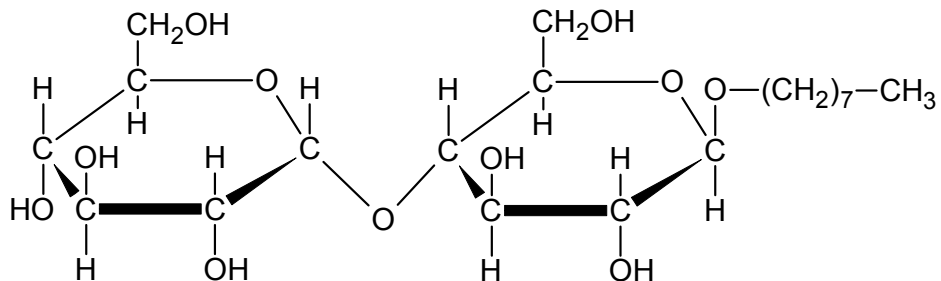
## 問 6

重合反応生成物である水を除くとルシャトリエの原理によりポリ乳酸が生成する向きに平衡が移動するから。

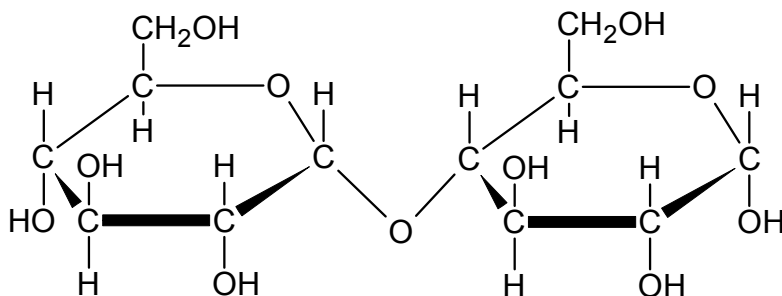
化学問題 IV

問 1

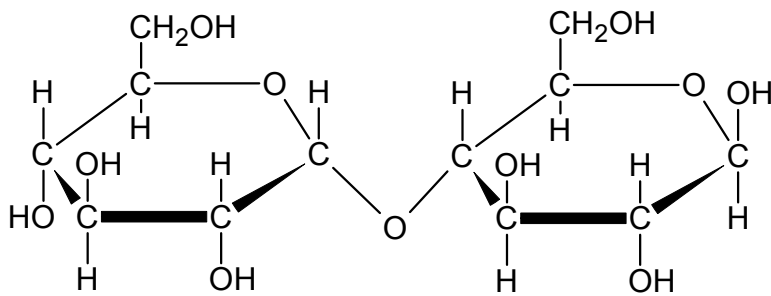
(i)



解説



$\alpha$ -マルトース



$\beta$ -マルトース

(ii)

疎水性が強い

問 2

ア セルロース  イ グリコーゲン  ウ アミロース  エ アミロペクチン

問 3

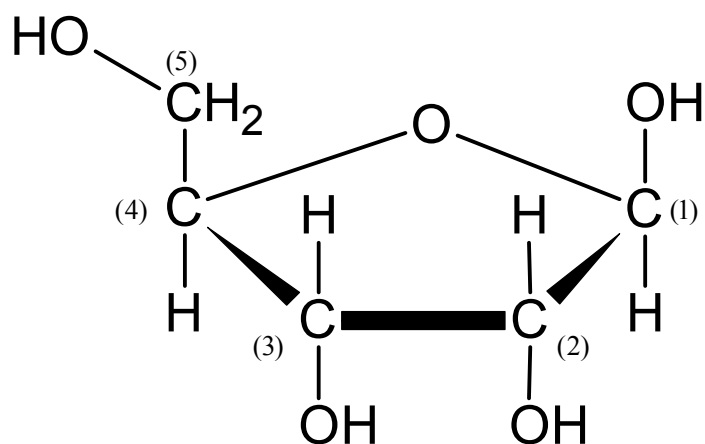
(i) ア (ii) らせん構造

解説

ヨウ素デンプン反応のことである。

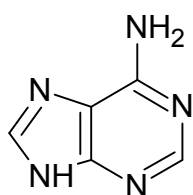
問 4

(i)

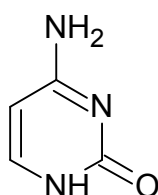


(ii) (1) (iii) (3), (5) (iv) (2) (v) シトシン (vi) (あ)

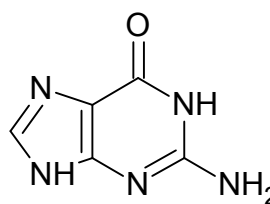
解説



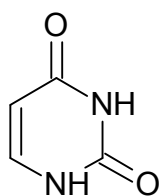
Adenine



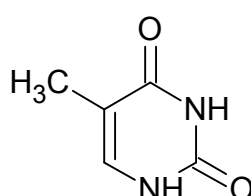
Uracil



Guanine



Cytosine



Thymine