

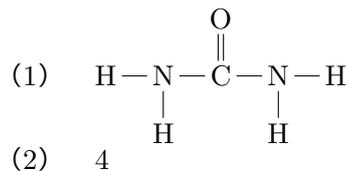
2015年度 東北大学 前期 化学

1 窒素に関する反応理論

出題範囲	窒素, 酸化還元, 熱化学, 気体の性質, 反応速度, 平衡
難易度	★★★★☆
所要時間	22分
傾向と対策	第1問は例年, 理論化学の分野から出題される。基本的な知識を問う問題が中心となるので, 知識をしっかりとおさえることが重要となってくる。今回の出題は窒素に関する諸性質を中心とした問題で, 化学平衡, 熱化学など幅広い分野から出題されている。問題1つひとつは難しくはないが, ボリュームがあるので落ち着いて取り組み, ミスのないように解き進めたい。

解答

問1



(2) 4

問2

ア : +1 イ : +4 ウ : +4

問3

946 kJ/mol

問4

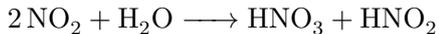
(1) $6.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ (2) N_2 の分子量は 28 で, ヘンリーの法則から溶けている窒素分子の質量は

$$4.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{6.4 \times 10^4 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times 28 \text{ g/mol} = 8.42 \times 10^{-3} \text{ g} \approx 8.4 \times 10^{-3} \text{ g}$$

問5

(1) 数値 : 7.0×10^3 単位 : $\text{L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$ (2) $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

問6



問7 (1) 平衡に達した後の気体の物質量を n [mol] とする。

含まれる NO_2 の物質量は $\frac{1}{3}n$ で、 N_2O_4 は $\frac{2}{3}n$ である。

よって、初めに密閉した二酸化窒素の物質量は $\frac{1}{3}n + \frac{2}{3}n \times 2 = \frac{5}{3}n$ である。

また、条件より n は次のようになる。

$$n = \frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 50 \times 10^{-3} \text{ L}}{8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}} = 2.01 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

以上より求める質量は

$$2.01 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{5}{3} \times 46 \text{ g/mol} = 1.54 \cdots \times 10^{-1} \text{ g} \approx 1.5 \times 10^{-1} \text{ g}$$

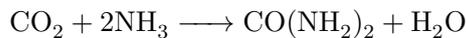
(2) エ : (i) オ : (i) カ : (iv)

解説

問1

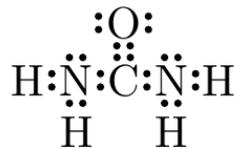
(1) 難易度 ★☆☆☆☆

アンモニアと二酸化炭素を原料として尿素は次のように生成される。



(2) 難易度 ★☆☆☆☆

尿素の電子式は次のようになる。



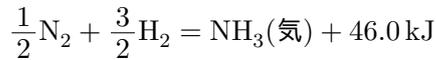
酸素電子が2個、窒素原子が1個ずつ非共有電子対をもつので、尿素分子全体では非共有電子対は $2 + 1 \times 2 = 4$ 個存在する。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

窒素原子の酸化数を考えるとき、化合物中の酸素原子の酸化数は -2 と考える。一酸化二窒素 N_2O における窒素原子の酸化数は $+1$ 、二酸化窒素 NO_2 における窒素原子の酸化数は $+4$ 、四酸化二窒素 N_2O_4 における窒素原子の酸化数は $+4$ である。

問3 難易度 ★★☆☆☆

窒素の生成熱を表す熱化学方程式は次のようになる。



(反応熱) = (生成物の結合エネルギーの総和) - (反応物の生成エネルギーの総和) より、窒素分子の結合エネルギーを $x \text{ kJ/mol}$ とすると、

$$46.0 = 391 \times 3 - \left(x \times \frac{1}{2} + 436 \times \frac{3}{2} \right)$$

$$\therefore x = 946$$

よって窒素分子の結合エネルギーは **946 kJ/mol** である。

問4

(1) 難易度 ★★☆☆☆

全圧 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 60°C における飽和水蒸気圧は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ より、空気の分圧は

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} - 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

である。また、空気の $\frac{4}{5}$ が窒素なので窒素の分圧は

$$8.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{4}{5} = \mathbf{6.4 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

である。

(2) 難易度 ★★☆☆☆

ヘンリーの法則より、同温同体積の溶媒に解ける気体の物質量は、接している気体の分圧に比例する。これを利用して解答する。

問5

(1) 難易度 ★★☆☆☆

反応開始直後の二酸化窒素の生成速度は

$$v = 7.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \frac{1}{0.20 \text{ s}} \times \frac{1}{10 \text{ L}} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

である。このとき

$$[\text{NO}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{1}{10 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{O}_2] = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1}{10 \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

であるから、

$$k = \frac{v}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{3.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{(1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L})^2 \times 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 7.0 \times 10^3 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$$

である。

(2) 難易度 ★★☆☆☆

一定時間が経過した後の容器内の酸素の物質量を x [mol] とすると、

$$[\text{O}_2] = \frac{x}{10} \text{ mol/L}, [\text{NO}] = \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} - (5.0 \times 10^{-3} - x) \text{ mol} \times 2}{10 \text{ L}} = \frac{x}{5} \text{ [mol/L]}$$

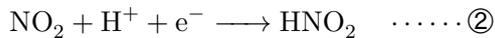
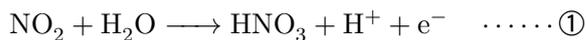
である。このとき反応速度が $\frac{1}{8}$ になるから、以下の式が成り立つ。

$$k \times 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^3/\text{L}^3 \times \frac{1}{8} = k \times \left(\frac{x}{5}\right)^2 \left(\frac{x}{10}\right) \text{ mol}^3/\text{L}^3$$

よって、これを解いて $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。

問6 難易度 ★★☆☆☆

反応物と生成物がわかっているので未定係数法でも解けるが、これが自己酸化還元であることに注目して半反応式を書いて解くこともできる。ここでは後者の解法を示す。二酸化窒素が硝酸、亜硝酸になる際の半反応式はそれぞれ以下のとおり。



よって、①+②より、



となる。

問7

(1) 難易度 ★★★☆☆

平衡状態における気体の全物質量は理想気体の状態方程式から求めることができるので、その物質量を $n \text{ mol}$ とおく。気体の全質量のうち80%を N_2O_4 、20%を NO_2 が占めるので、 N_2O_4 と NO_2 の質量比は4:1である。

よって、平衡状態における容器内の N_2O_4 , NO_2 の物質量はそれぞれ $\frac{2}{3}n \text{ mol}$, $\frac{1}{3}n \text{ mol}$ である。1 mol の N_2O_4 は 2 mol の NO_2 から生じるので、はじめに加えた NO_2 の物質量は

$$\frac{1}{3}n + \frac{2}{3}n \times 2 = \frac{5}{3}n$$

となる。

(2) 難易度 ★☆☆☆☆

(a) 全圧を保ったまま容器にアルゴンを加えると、容器内における二酸化窒素および四酸化二窒素の割合は小さくなり、その分だけ分圧も小さくなる。よって、分圧を大きくする方向に平衡は移動するので、平衡は二酸化窒素が生成する方向すなわち**左に移動**する。

(b) 二酸化窒素が四酸化二窒素に変化する反応は、物質量が変化する反応である。よって、同温同圧では体積が減少する反応である。 t 秒後に容器は平衡状態になったのだから、 t 秒後までは容器の体積は減少を続ける。平衡に達する前にピストンを固定するということは、平衡状態から体積を増加させるということである。体積を増加させると平衡は全体の物質量が増加する方向に移動する。よって、平衡は**左に移動**する。

(c) 二酸化窒素が四酸化二窒素に変化する反応は発熱反応である。容器の温度を上げるとルシャトリエの原理より、平衡は吸熱反応の方向に移動する。よって、正反応の平衡定数は**小さくなる**。

(田中 佑磨, 村上 善樹)

2015年度 東北大学 前期 化学

2 ハロゲンに関する反応理論

出題範囲	ハロゲン，酸化還元，電気化学，原子，結晶の性質，平衡
難易度	★★☆☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	第2問は例年，理論化学，無機化学の分野から出題される。2015年は電気化学，結晶について出題された。電気化学の問題はどの問題も取り組みやすい基本的なものであり，用語を問う問題も多いので時間をかけることなく解答したい。後半の結晶に関する問も，知識が中心となるので時間はかからない。現象や操作の名前を問うものが多いので正解したい。全体としてやさしい大問だと考えられる。

解答

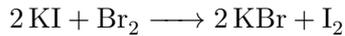
- 問1 (1) (a), (b), (d)
 (2) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- 問2 ア：酸化 イ：還元 ウ：酸化還元 エ：電池 オ：負極 カ：正極 キ：起電力
- 問3 2.50×10^{-1}
- 問4 (1) (a), (e)
 (2) (c)
 (3) (b)
- 問5 (b), (d), (e)
- 問6 水和
- 問7 水素結合
- 問8 (1) (b), (d)
 (2) (c), (d)
- 問9 無極性分子のヨウ素がヘキサン層に移動し，水層では反応①の平衡が左に移動したから。
 (40字)
- 問10 抽出

解説

問 1

(1) 難易度 ★★☆☆☆

(a) 正 ヨウ化物イオンは臭化物イオンよりも酸化されやすく、ヨウ化カリウムに臭素を加えると次のような反応によりヨウ化物イオンが酸化され、ヨウ素が生じる。



(b) 正 非金属元素の単体で、常温の大気圧下で液体なのは臭素だけである。なお、金属元素も含めると、水銀も常温常圧で液体である。

(c) 誤 塩素分子の平均分子量は 71、空気の 80% を占める窒素分子の分子量は 28、空気の 20% を占める酸素分子の分子量は 32 と、ともに塩素分子より小さい。よって塩素分子の密度は乾燥空気よりも大きい。

(d) 正 塩酸にマグネシウムを加えると、次の反応により水素が生じる。

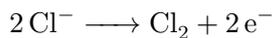
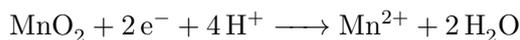


(e) 誤 フッ化水素は分子間で水素結合を形成するので、沸点はほかのハロゲン化水素よりも大きい。

(2) 難易度 ★☆☆☆☆

酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えると塩素が発生する反応は、実験室での塩素の製法である。

この反応の半反応式は次のようになる。



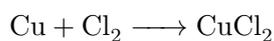
2式から電子を消去して適当にイオンを両辺に足すと、以下の反応式を得る。



問 2 難易度 ★☆☆☆☆

ア, イ, ウ

銅線を熱して塩素中に入れるときの反応式は次のようになる。



これは銅が塩素に酸化されている反応であり、塩素が酸化剤、銅が還元剤としてはたらいっている。このような反応を酸化還元反応と呼ぶ。

エ, オ, カ

酸化還元反応の際に授受される電子を電流として取り出す装置は**電池**と呼ばれ, 簡単な電池にはダニエル電池や鉛蓄電池などがある。電池では, 電子が流れ出る酸化反応が起こる電極から, 電子が流れ込む還元反応が起こる電極へ電子が流れる。電流は電子の流れとは逆方向であり, 電子が流れ出る電極を**負極**, 電子が流れ込む電極を**正極**と呼ぶ。

両極間の電位差は**起電力**と呼ばれ, 電池の出力の大きさの1つの指標となる。

問3 難易度 ★★☆☆☆

求める電流を x [A] とする。

電流を流した時間は

$$60 \text{ s/min} \times 25 \text{ min} + 44 \text{ s} = 1544 \text{ s}$$

である。流れた電子の物質量を電流から求める場合と析出した銅の質量から求める場合を考えて方程式を立てる。このとき, 2 mol の電子によって, 1 mol の銅(II)イオンが還元されることに注意する。

$$\frac{1544 \text{ s} \times x \text{ [A]}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = \frac{0.127 \text{ g}}{63.5 \text{ g/mol}} \times 2$$

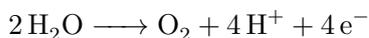
これを解いて $x = 2.50 \times 10^{-1}$ A である。

問4

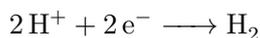
(1) 難易度 ★★☆☆☆

電極1では電子が放出される反応が起き, 電極2では電子が供与される反応が起きる。

電極1で酸素が発生するときの反応式は



であり, 電極2で水素が発生するときの反応式は



である。それぞれの電解液の場合に起こる反応を整理する。

電極1

- (a), (b), (e) 水酸化物イオンおよび水が酸化され, 酸素が生じる。
- (c) 塩化物イオンが酸化され, 塩素が生じる。
- (d) ヨウ化物イオンが酸化され, ヨウ素が生じる。

電極 2

(a), (c), (d), (e) カリウム, ナトリウムは水素よりもイオン化傾向が大きいので水素イオンが還元され水素が発生する。

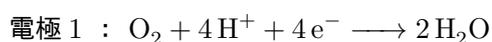
(b) 銅は水素よりもイオン化傾向が小さいので銅(II)イオンが還元される。

以上より, 水溶液 A にあてはまるものは (a), (e) である。

(2) 難易度 ★★☆☆☆

スイッチを S2 につなぐと, 電気分解により生じた水素と酸素が燃料となって電流が流れる。

各電極での反応は次のようになる。



電極 2 から電子が放出されるので, 電流が流れる向きはスイッチを S1 につないでいるときの逆である。よって答えは (c) である。

(3) 難易度 ★★☆☆☆

(a) 誤 電極で反応が起こるために電流が逆向きに流れるのである。

(b) 正 (2) を参照のこと。

(c) 誤 白金は不動態にならない。不動態とは, 金属表面に腐食を防ぐ酸化被膜が形成された状態を指す。

(d) 誤 電気分解で発生する気体は酸素と水素であるので, 希硫酸とは反応しない。

(e) 誤 電気分解の反応は電圧により電子が運搬されるために起こるものであるため, スwitchを S2 に切り替えた状態では起こらない。(2) における反応は継続する電気分解反応によるものではない。

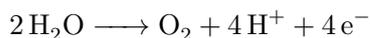
(f) 誤 白金は, 希硫酸を電解液とする電気分解ではイオン化しない。

問 5 難易度 ★★☆☆☆

(a) 誤 ナトリウムイオンはナトリウムに比べて電子数が減っているが, 原子核の陽子数は変わっていないので, 原子核による電子を引き付ける作用が大きくなり, ナトリウムイオンのイオン半径はナトリウムの原子半径より小さくなる。

(b) 正 硫酸バリウムは水に溶けにくい白色の化合物である。溶解度積は塩が飽和しているときの陽イオン濃度と陰イオン濃度の積である。これが小さいということは飽和しているときのイオン濃度が小さいということであり, すなわち塩の溶解度が小さいということになる。

(c) 誤 イオン結晶の水溶液で電気分解を行う場合に反応するのはイオンだけではない。例えば, 硫酸ナトリウム水溶液の電気分解において, 陽極側で起こる反応は次のようになり, 水分子が反応している。



(d) 正 水の電離は吸熱反応であるので、溶液の温度を下げると平衡は発熱反応、つまり水が生成するほうへ移動する。よって低温のほうが電離は起こりにくい。

(e) 正 ハロゲン化物イオンの半径の大きさの順は $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ である。クーロン力は陽イオンと陰イオンの中心間距離が小さいほど大きくなるので、イオン結晶としての結合の強さ(クーロン力)の大きさの順番は $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr}$ である。したがって融点の高い順番は $\text{NaF} > \text{NaCl} > \text{NaBr}$ となるので、イオン半径が大きいものほど融点は低い。

問6 難易度 ★★☆☆☆

水溶液中の分子やイオンやコロイド粒子が溶媒の水分子と相互作用して集団をつくる現象を**水和**という。

問7 難易度 ★☆☆☆☆

ヒドロキシ基 $-\text{OH}$ は官能基間の酸素原子と水素原子で非共有電子対を用いて結合しやすい。このように水素より電気陰性度の大きな原子に共有結合した水素原子が近傍の酸素、窒素フッ素の非共有電子対と作る結合のことを**水素結合**という。

問8

(1) 難易度 ★★☆☆☆

硫黄と水素、窒素と水素では電気陰性度に差があり、結合部分の電子の分布に偏りが生じる。二酸化炭素は直線構造、四塩化炭素は正四面体構造と対称性があるので、無極性である。

(2) 難易度 ★★☆☆☆

(a) 誤 分子結晶は弱い分子間力によって結合しているが、イオン結晶はイオン間のクーロン力によって結合している。クーロン力は分子間力に比べてはるかに大きいので、イオン結晶のほうが分子結晶よりも融点が高い。

(b) 誤 一般に、固体は液体よりも分子が密に整列しているので密度が大きい。なお、水は例外的に液体のほうが固体よりも密度が大きい。

(c) 正 ハロゲン元素の二原子分子間にはたらく力は、おもにファンデルワールス力である。ファンデルワールス力は分子量が大きいほど大きくなるので正しい。

(d) 正 分子結晶は自由に動ける電子をもたないので、電気伝導性をもたない。

問9 難易度 ★★★☆☆

ヨウ素は無極性分子であるので、極性溶媒である水に溶けにくく、無極性溶媒であるヘキサンにはよく溶ける。よってヨウ素ヨウ化カリウム水溶液にヘキサンを接触させると、ヨウ素の一部はヘキサン層に移動する。そして、反応①の平衡がルシャトリエの原理により左に移動し、水層の色は薄くなる。

問10 難易度 ★★☆☆☆

混合物をある溶媒に接触させ、可溶性成分のみを取り出す分離操作を抽出という。砂と食塩の混合物に対して水を加えて食塩のみを抽出する操作や、分液漏斗による有機物の分離などが代表的である。

ほかにも分離精製操作には、ろ過、蒸留、分留、再結晶、昇華法、クロマトグラフィーなどがあった。すべて覚えておきたい。

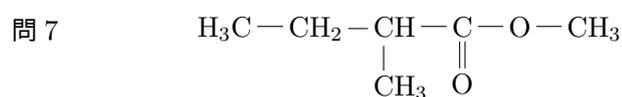
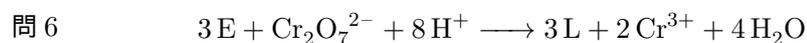
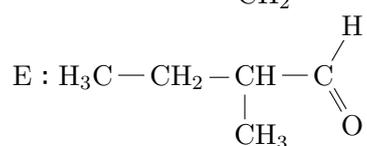
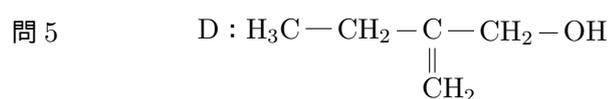
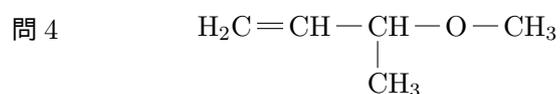
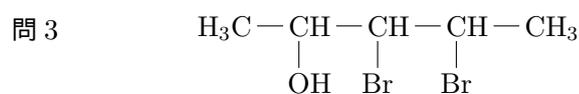
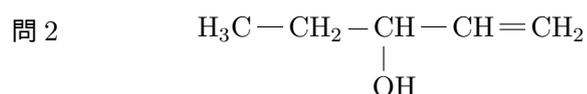
(田中佑磨, 村上善樹)

2015年度 東北大学 前期 化学

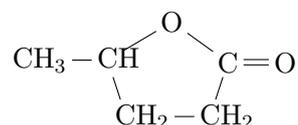
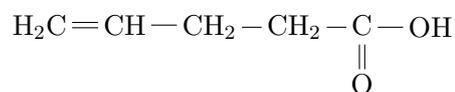
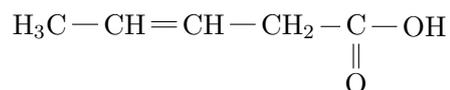
3 炭素, 水素, 酸素から成る有機化合物の構造決定

出題範囲	異性体, 脂肪族炭化水素, 酸素を含む化合物, エステル
難易度	★★★★★
所要時間	23分
傾向と対策	第3問は例年通り, 有機化学からの出題であった。東北大学の構造決定問題は毎年難しく, 特に後半の問題はかなりの思考力が問われる。問1を確実に解き, 問2以降はすでに高級であるが, 東北大としては標準的な出題である問8までは正解したいところである。

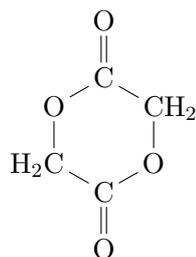
解答



問9 3つのうちどれか1つを書けばよい。



問10



解説

問1 難易度 ★☆☆☆☆

実験1より、化合物A 86.0 mg 中に含まれる炭素の質量は

$$220 \text{ mg} \times \frac{12.0}{44.0} = 60.0 \text{ mg}$$

であり、水素の質量は

$$90.0 \text{ mg} \times \frac{2.00}{18.0} = 10.0 \text{ mg}$$

である。よって、酸素原子は $86.0 \text{ mg} - 60.0 \text{ mg} - 10.0 \text{ mg} = 16.0 \text{ mg}$ 含まれている。

炭素原子と水素原子と酸素原子の数の比は

$$\frac{60.0}{12.0} : \frac{10.0}{1.00} : \frac{16.0}{16.0} = 5 : 10 : 1$$

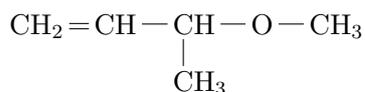
である。Aの分子量は100以下であることに注意すると、Aの分子式は $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ とわかる。

問2 難易度 ★★★★★

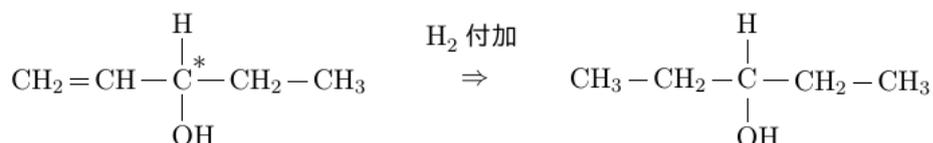
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ の不飽和度は1である。実験2, 3で化合物A, Bには水素が付加しているのでA, Bはともに炭素間二重結合をもつ。よって、A, Bはエーテルまたはアルコールである。

エーテルで不斉炭素原子をもつ構造は次の1つしか存在せず、それはA, Bの条件を満たさない。よって、A,

Bはともにアルコールである。



二重結合をもち、不斉炭素原子をもつ A を全種類考えて、それぞれの水素が付加された状態を考えても構わないのだが、それでは時間がかかりすぎるので、A に対するもう 1 つの条件「水素を付加してできた化合物は不斉炭素原子をもたない」を同時に考慮する。二重結合があるときには不斉炭素原子をもち、水素付加するともたなくなるということは、不斉炭素原子に結合する異なる原子団が水素付加によって同じになるということである。よって、不斉炭素原子には、水素原子、エチル基、ビニル基、ヒドロキシ基が結合していると考えられる。この分子に水素を付加するとビニル基がエチル基になり、不斉炭素原子は失われる。よって、A は解答のようになる。



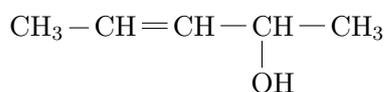
化合物 A

(*のついている炭素原子が不斉炭素原子)

問3 難易度 ★★★★★

実験3より、Bに臭素を付加すると不斉炭素原子が3つになる。化合物Iの不斉炭素原子は、もともと不斉炭素原子だったものと、臭素が付加した炭素原子（つまりBでは炭素間二重結合を構成する2つの炭素原子）であるとえられる。よって、Bの二重結合を構成する炭素原子に水素原子が2つ結合しているような構造はありえない（臭素が付加した炭素原子が不斉炭素原子にならないため）。

以上の条件かつ、Bは不斉炭素原子をもつので、Bの構造は幾何異性体を考慮しなければ次のようになる。



これに臭素を付加したものが化合物Iなので、解答のようになる。

問4 難易度 ★★★★★

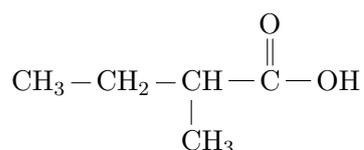
実験4より、化合物Cは水素を付加でき、かつCに水素付加した化合物Jはナトリウムと反応しないので、Cは炭素間二重結合をもつエーテルである。

エーテルで不斉炭素原子をもつものは問2より、解答のようになる。

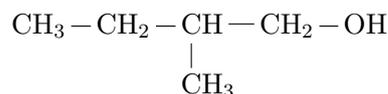
問5 難易度 ★★★★★

実験5より、二重結合をもたない化合物Kをニクロム酸カリウムで酸化することにより分子量が14.0増えているので、第一級アルコールが酸化されてカルボン酸に変化する反応であると考えられる。化合物Eを酸化して同じカルボン酸が得られ、不飽和度は1なのでEはアルデヒドであるとわかる。不斉炭素原子をもつアルデヒドは1種類しか存在しない。これがEである。

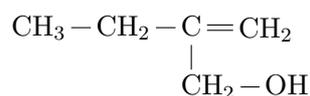
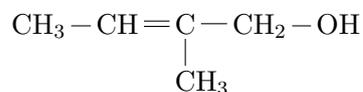
Eを酸化したものが化合物Lであるので、Lの構造式は次のようになる。



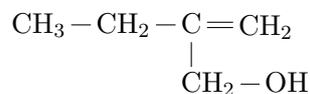
酸化するとLになるようなアルコールがKなので、構造式は次のようになる。



水素を付加するとKになり、かつ不斉炭素原子をもたない構造は、幾何異性体を考慮しなければ次の2種類である。



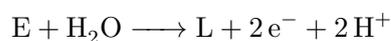
このうち、臭素を付加すると不斉炭素原子を1つもつ分子は



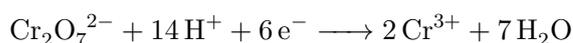
である。よって、化合物Dは解答のようになる。

問6 難易度 ★★☆☆☆

アルデヒドにおける炭素原子の酸化数は+1、カルボン酸における炭素原子の酸化数は+3なのでEを酸化する反応の半反応式は次のようになる。



二クロム酸イオンの半反応式は



である。2式から電子を消去すると求めるイオン反応式になる。



問7 難易度 ★★☆☆☆

実験5の最後の文章より、化合物MはLとメタノールを脱水縮合させたものであるので、エステルである。よって、Mは解答のようになる。

問8 難易度 ★★☆☆☆

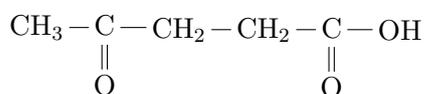
炭酸水素ナトリウムはカルボン酸と反応して二酸化炭素を生じる（弱酸遊離反応）。二酸化炭素を通じると白色沈殿が生じる化合物の水溶液は水酸化カルシウム Ca(OH)_2 や水酸化バリウム Ba(OH)_2 の水溶液である。

実験7の問題文中の「炭酸水素ナトリウム」、「白色沈殿」などの語句から、炭酸水素ナトリウム水溶液から二酸化炭素が生じる反応だと気づくことができるだろう。

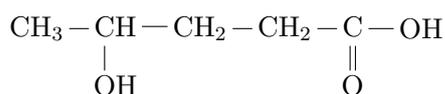
問9 難易度 ★★★☆☆

実験7より、化合物Fは炭酸水素ナトリウムと反応して二酸化炭素を生じるので、カルボキシ基をもつ（弱酸遊離反応）。また、Fはヨードホルム反応を示す。以上のことから、酸素原子を最低でも3個もつ。分子量はMと同じであるから116.0である。

カルボキシ基の分子量が45.0であり、 $-\text{CH(OH)}-\text{CH}_3$ の式量は45.0、 $-\text{CO}-\text{CH}_3$ の式量は43.0なので、Fの残りの部分は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ （式量28.0）または $-\text{CH}=\text{CH}-$ （式量26.0）が考えられる。ここで、Fは不斉炭素原子をもたないので、Fの構造式は



であるとわかる。これに水素原子を2つ付加したものが化合物Nであるので、Nの構造式は



となる。

Nのヒドロキシ基とカルボキシ基で分子内脱水させたものが化合物Oである。

分子内脱水は、ヒドロキシ基とカルボキシ基の間で起きる脱水縮合反応と、アルコール性ヒドロキシ基の脱水反

応の2通りが考えられ、3種類の化合物がOとして可能である。実験7までの記述でこれ以上は判断できないため、Oは解答のように3種類のうちどれか1つを書けばよいだろう。

問10 難易度 ★★★★★

実験8より、加水分解によって1molのGに対し2molの化合物Pが生成することから、化合物Gは2分子のPがエステル結合したものであることがわかる。

Pは炭素、水素、酸素原子で構成されるので分子量は偶数である。よって分子量116であるGの加水分解によって水分子（分子量18）は2分子追加されなければいけない（1分子だと $\frac{116+18}{2} = 67$ とPの分子量が奇数になってしまう）。よって、Gはエステル結合を2つもつ。Pの分子量は $\frac{116+18 \times 2}{2} = 76$ である。
 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ の式量はそれぞれ45、17なので残りは14である。これは $-\text{CH}_2-$ だと考えられるので化合物Pは $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ となり、Gは解答のようになる。

(別解)

問9, 10を同時に考慮し、化合物F, Gの分子式を決める。

FとGはMと分子量が同じで、炭素数が4以上なので考え得る分子式はMの $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ を除くと $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ の3通りである。

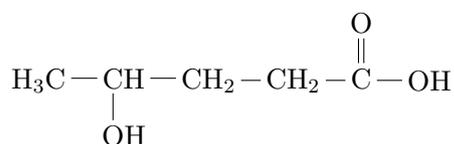
加水分解によって1molのGに対し2molのPが生成することから、Gは2分子のPがエステル結合したものであることがわかる。

化合物Pは炭素、水素、酸素原子で構成されるので分子量は偶数である。よって分子量116であるGの加水分解によって水分子（分子量18）は2分子追加されなければいけない（1分子だと $\frac{116+18}{2} = 67$ と、Pの分子量が奇数になってしまう）。よって、Gはエステル結合を2つもち、1分子内の酸素数は4以上である。

また、Fはカルボキシ基をもつので1分子内の酸素数は2以上。

これらの考察から、F, Gの分子式はそれぞれ $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ と決まる。

Nの分子式は $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ で不飽和度は1である。Nはカルボキシ基をもつのでNのヨードホルム反応を示す部分は $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ となる。Nは不斉炭素原子を1つもつことを考慮すると、Nの構造式は次図のようになる。



以降は問9本解と同じ。

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ の不飽和度は3である。1分子のGの加水分解により、2分子のPが生成することから、2個のエステル結合のほかに環構造をもつと考えられる。2つのエステル結合のほかに炭素原子は2個しかないので、構造式は解答のようになる。

(田中佑磨, 村上善樹)