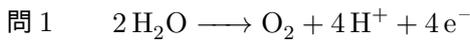


2015 年度 京都大学 前期 化学

化学問題 I 電気分解と無機化学

出題範囲	電気化学, ハロゲン
難易度	★☆☆☆☆
所要時間	15 分
傾向と対策	2015 年は、全体的に京大にしては平易な年だったが、第 1 問も例外ではない。例年は無機化学にさまざまな理論分野が絡められた大問だった。しかしこの年は範囲も電気分解に絞られ、知識量、思考力、計算量のいずれも基礎の範疇 ^{はんちゆう} を超えない問題であった。ただし、京都大学は数年に一度の頻度でこのような易問を出題する傾向にあり、ここで無駄な失点をしたばかりに不本意な結果に終わる受験生も多い。決して知識にヌケを作ったまま臨まないようにしよう。特に難関学部を受験する学生は、この程度ならば 10 分から 15 分で満点を取りたい。

解答

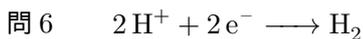


問 2 2.0 (2 も可)

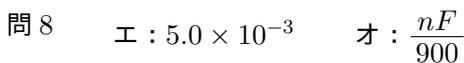
問 3 黄緑



問 5 電解液が強酸性で、亜鉛が溶解して質量が減ってしまうから。(28 字)



問 7 3



解説

問 1 難易度 ★☆☆☆☆

電気分解は、電解液および電極を確認し、陽極・陰極の半反応と全体の反応を書くことが最も大切である。

陽極では次の 3 つのチェックを行う。

- ① 電極のチェック……白金、金または炭素棒でなければ、陽イオンとして溶解する。
- ② イオンのチェック……ハロゲン化物イオンが存在すれば、 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順に酸化されて単体の気体が発生する。なければ、 OH^- が酸化されて O_2 が発生すると考える。
- ③ 液性のチェック……液性が酸性・中性のときは OH^- はほとんど液中に存在しないので、正確には OH^- では

なく H_2O が酸化される。

一方、陰極では次のように判断する。

- a) イオン化傾向が H_2 よりも小さい金属のイオンが液中に存在する場合、還元されて単体が極板に析出する。
- b) 上記以外で、イオン化傾向が H_2 よりも大きく、Al よりも小さい金属のイオンが存在する場合、 H^+ または H_2O が還元され H_2 が発生するとされるが、実際には同時に金属イオンが還元されて極板に単体が析出することが多い。
- c) 金属イオンが存在しないか、イオン化傾向が Al 以上のものしか存在しない場合、もっぱら H^+ または H_2O が還元されて H_2 が発生する。

なお、b) および c) で、 H^+ と H_2O のいずれが還元されるかについては、酸性のときは前者、中性および塩基性のときは後者と判断する。

さて、今回は、硫酸酸性の硫酸亜鉛水溶液を電解したときの黒鉛陰極での反応であり、電解液中に主に存在するイオンは H^+ 、 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} の 3 種である。先に述べたとおり、

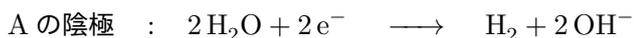
- ① 電極のチェック……炭素棒なので、電極は反応しない。
- ② イオンのチェック……ハロゲン化物イオンはないので、 OH^- が酸化されて O_2 が発生する。
- ③ 液性のチェック……酸性なので、酸化されるのは OH^- でなく H_2O である。

以上から、起こる反応は解答のとおりである。

問 2 難易度 ★☆☆☆☆

電気化学の計算問題は、「電子の物質量を基準に」が鉄則である。

問 1 のように考えれば、指示された電極で起こる反応は次のとおり。



いま、1 mol の e^- が流れたとすると、 H_2 は 0.5 mol、 O_2 は 0.25 mol 発生するので、A の陰極で発生した気体は B の陽極で発生した気体の **2.0** 倍である。

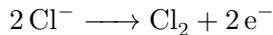
なお、実測値と思われる数値の解答に際しては有効数字を考えるべきだが、今回は用いなくてもかまわないと思われる。有効数字を考慮すべき場合、京都大学は通常その旨を明確に指示している。

問 3 難易度 ★☆☆☆☆

問 4 の解説を参照。

問4 難易度 ★☆☆☆☆

問1のように考えれば、反応は次のとおりで、塩素が発生する。



塩素は黄緑色、刺激臭の酸性気体であり、強い酸化力をもつため、検出にはヨウ化カリウムデンプン試験紙を近づけて青紫色に呈色する現象を利用する（ただし、これだけでは他の酸化力をもつ気体とは区別できない）。

塩素の製法や反応性、その他のハロゲン単体との比較も確認しておこう。

問5 難易度 ★☆☆☆☆

京都大学らしい、教科書に記載がない現象を基礎知識と思考力で説明させる問題であるが、本問はかなり簡単であろう。亜鉛は硫酸には溶解してしまう。解答に際しては、酸性条件下で亜鉛が溶解することに言及していればよい。

問6 難易度 ★★☆☆☆

問1で述べた通り、亜鉛はイオン化傾向が H_2 よりも大きく Al よりも小さい金属なので、水素の発生と同時に極板に亜鉛単体が析出する。だが、これを知らなくても、他に還元されうる化学種は存在しないので、推測で解答は可能だろう。

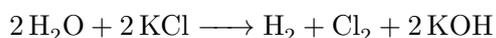
問7 難易度 ★☆☆☆☆

Aの陰極での反応は、



であるから、 OH^- が増加し、付近は塩基性になる。

なお、Aの電解槽全体の反応も、



であるから、白金板付近だけではなく、全体としても塩基性になることがわかる。

問8 難易度 ★☆☆☆☆

エ

問1の解説a)「イオン化傾向が H_2 よりも小さい金属のイオンが液中に存在する場合、還元されて単体が極板に析出する」のとおり、Cの陽極で銀の溶解が起こる。



これより溶解した銀の物質質量と流れた電子の物質質量は等しいので、 $A_g = 108$ より、その物質質量は、

$$\frac{0.540 \text{ g}}{108 \text{ g/mol}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である。

オ

電流の平均値は、流れた電気量（単位はクーロン）を時間（単位は秒）で割ったものである。流れた電気量は

$$n \text{ [mol]} \times F \text{ [C/mol]} = nF \text{ [C]}$$

なので、電流の平均値は

$$\frac{nF \text{ [C]}}{15 \times 60 \text{ s}} = \frac{nF}{900} \text{ [A]}$$

である。

（小林新九郎，小山裕幸）

2015 年度 京都大学 前期 化学

化学問題II 水蒸気を移し替える実験 / 炭酸水の入った容器の圧力

出題範囲	物質の状態変化, 気体の性質
難易度	★★☆☆☆
所要時間	20分
傾向と対策	例年の第2問に比べるとかなり易しかったといえる。京大らしい難問は問2を残して姿を消し、標準的な処理力と計算力を問う出題がメインであった。ただし、京大化学の天王山である第2問が易しい年は、全体でも高得点勝負になる傾向があるので、慢心は禁物である。誘導も丁寧すぎるほどだったが、絶対合格を狙うならば誘導なしでも解けるようにしたい。もちろん、問1, 問3が解けなかった受験生は、危機感をもって蒸気圧の問題演習に励もう。

解答

問1 ア: 1.0×10^4 イ: 1.0×10^4 ウ: 7.9×10^3 または 8.0×10^3 エ: 4.0×10^3

問2 ㉔

問3 オ: 1.1×10^5 カ: 2.0×10^{-8} キ: 1.3×10^{-7} ク: 5.4×10^4 ケ: 1.6×10^5

解説

問1 難易度 ★☆☆☆☆

蒸気圧の理解を問う問題であった。気体が、すべて気体か気液平衡状態にあるかを判断する方法は1つしかない。

① すべて気体であると仮定して、仮の圧力を求める。

② a) 求めた仮の圧力が蒸気圧を超えていなければ、すべて気体であり圧力は求めたとおりである。

b) 求めた仮の圧力が蒸気圧を超えていた場合、実際は気液平衡状態で、圧力は蒸気圧に等しく、残りは液体である。

では、問題を解いていこう。「 47°C で5.0Lの容器を飽和蒸気圧の蒸気で満たすのに必要な水の質量は0.34gである」と、計算しやすいように水の蒸気圧を与えられていることに注意する（もちろん、これを用いずに与えられた蒸気圧で解くこともできるが、やや計算が面倒になる）。

ア

0.88gの水がすべて気体であるとする、飽和蒸気圧での水の量0.34gを超えるので、実際は気液平衡であり、0.34gが水蒸気、0.54gが液体の水として存在して、圧力は蒸気圧 1.0×10^4 Pa である。

イ

0.88 g の水がすべて気体であるとする、容器 2 つ分の飽和蒸気圧での水の量 0.68 g を超えるので、実際は気液平衡であり、0.68 g が水蒸気、0.20 g が液体の水として存在して、圧力は 1.0×10^4 Pa である。このとき、液体の水の一部は相変わらず容器 A にとどまっている。

ウ

容器 A の H_2O は $0.34 \text{ g} + 0.20 \text{ g} = 0.54 \text{ g}$ なので、操作後の H_2O は全部で 0.54 g である。これがすべて気体と仮定しても、容器 2 つ分の飽和蒸気圧での水の量 0.68 g を超えない。よって **A**、**B** 内の水はすべて気体であり、**A** の水蒸気の質量は 0.27 g である。状態方程式 $PVM = wRT$ より、圧力 P は質量 w に比例するから、答えは次のとおり。

$$1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{0.27 \text{ g}}{0.34 \text{ g}} = 7.94 \cdots \times 10^3 \text{ Pa} \approx 7.9 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(別解)

ここで「圧力 \propto 質量」に気づかなくても、状態方程式の利用により解くことができる。

$$\frac{0.27 \text{ g} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \times 320 \text{ K}}{5.0 \text{ L} \times 18.0 \text{ g/mol}} = 7.96 \cdots \times 10^3 \text{ Pa} \approx 8.0 \times 10^3 \text{ Pa}$$

エ

先の考え方を用いるまでもなく、すべて気体であることは容易にわかるだろう。**A** の水蒸気の質量は 0.135 g で、求める圧力はウの 0.5 倍の 4.0×10^3 Pa である。

問2 難易度 ★★★★★

三態変化と熱の出入りの問題だが、迷った挙句[Ⓐ]を選んだ受験生が多いと思われる。水が蒸発するときには蒸発熱が奪われる。そこで、水が中に入って水蒸気が外に出ることを繰り返すと、系内部からどんどん熱が奪われ、温度が低下する。すると今度は蒸気圧が下がる。沸点は蒸気圧が外圧に一致する温度なのだから、沸騰させ続けるためには排気によりさらに圧力を下げなければならない。問題の指示に「水が沸騰している間」とあり、沸騰している間は上記の理由から圧力と沸点はともに下がり続けるので、正解は[Ⓒ]である。

なお、排気を怠ると温度の低下により蒸気圧が気圧を下回り、沸騰が終わるので、蒸発熱が奪われることがなくなって温度は一定になり、[Ⓔ]のようになる。

問3 難易度 ★★☆☆☆

定積容器に溶媒と気体を一定量封入したときの圧力を求める問題である。結論からいえば、この問題は次のようにして解くと素早い。

① 圧力を p とおく。

② **状態方程式**より気相の分の、ヘンリーの法則より溶解した分の気体の物質量が求まる。これらはいずれも p に比例する。

③ 先の②で求めた2つの物質量の和は与えられている物質量に等しい (**物質収支**)。このことから一次方程式が立ち、 p が求まる。

なお、この手法でも通常の理論化学の問題の解法と同様、未知数3つに対して3つの条件式を立てていることに注意しよう。

では、この問題を解いてしまおう。

オ

窒素は水に溶解しないので、状態方程式を適用するのみである。定積では圧力は温度に比例するので、窒素の分圧は

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{308 \text{ K}}{283 \text{ K}} = 1.08 \cdots \times 10^5 \text{ Pa} \doteq \mathbf{1.1 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

である。

カ

先に述べた通りの誘導である。状態方程式より、気体として存在する CO_2 の物質量は、

$$\frac{0.050 \text{ L} \times p \text{ [Pa]}}{8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L/mol} \cdot \text{K} \times 308 \text{ K}} = 1.95 \cdots \times 10^{-8} p \text{ [mol]} \doteq \mathbf{2.0 \times 10^{-8} \times p \text{ [mol]}}$$

である。

キ

ヘンリーの法則より、水中に溶解している CO_2 の物質量は

$$\frac{0.59 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} \times \frac{0.50 \text{ L}}{1 \text{ L}} \times \frac{p \text{ [Pa]}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 1.31 \cdots \times 10^{-7} p \text{ [mol]} \doteq \mathbf{1.3 \times 10^{-7} \times p \text{ [mol]}}$$

である。

ク

二酸化炭素の全物質量は $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ なので、カ、キより、物質収支の式から

$$1.31 \times 10^{-7} p \text{ [mol]} + 1.95 \times 10^{-8} p \text{ [mol]} = 8.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\therefore p = 5.38 \cdots \times 10^4 \text{ Pa} \doteq \mathbf{5.4 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

である。

ケ

オとクより，ドルトンの分圧の法則から，ヘッドスペース内の全圧は

$$1.08 \times 10^5 \text{ Pa} + 5.38 \times 10^4 \text{ Pa} \approx 1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

である。

(小林新九郎，小山裕幸)

2015年度 京都大学 前期 化学

化学問題 III 構造決定と有機物の分離 / ヒドロキシカルボン酸の縮合生成物

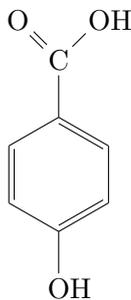
出題範囲	異性体, 脂肪族炭化水素, 酸素を含む化合物, エステル, 芳香族化合物, 有機化合物の分離
難易度	★★★★☆
所要時間	25分
傾向と対策	例年通り, (a)(b) という2つの独立な有機化学の問題で構成されている。(a)は普段のレベルであるが, 問2, 問3には戸惑った受験生も多いかもしれない。こういう問題こそが一番の差のつきどころなので, 不正解者は解説をしっかりと読んで理解しよう。一方(b)は, 京大有機化学史上屈指の難問であった。解ける学生は少ないだろうから, 試験中にこのような問いに出会っても焦らず, 取れる問題を確実に取るようにしたい。問題としては, 初学者が見落としがちな当たり前の事実を問う, 非常に良質なものであった。

解答

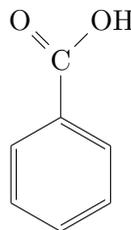
(a)

問1

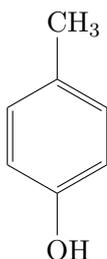
A :



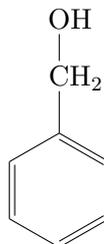
B :



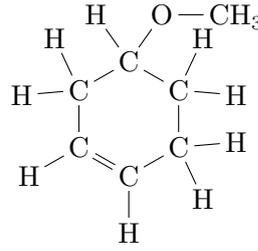
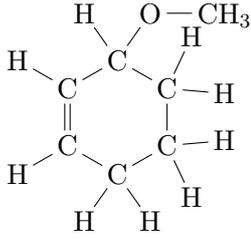
C :



D :



問 2

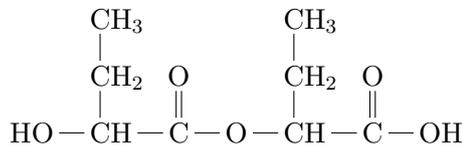


問 3 (オ) → (イ) → (ウ) → (ア) → (エ)

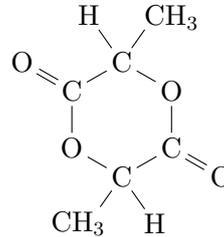
(b)

問 4

F :



G :



問 5 6つ

問 6 この重合は可逆反応で、ルシャトリエの原理より、水を除くと縮合し水を生成する方向に平衡が移動するから。(50字)

解説

問 1 難易度 ★★☆☆☆

問 2 の解説を参照。

問 2 難易度 ★★★★★

実験結果が羅列されている問題は、まずは1つひとつその意味を読み取って整理して、構造が決定できるものから順に取り組もう。まずは反応操作の意味を考える。

(あ)

D は炭素数と質量百分率から分子式が決定できる。炭素は7つで質量百分率78%であるから、分子量を整数値で求めると、

$$12.0 \times 7 \times \frac{100}{78} \cong 108$$

である。さらに水素の質量百分率は 7.4 % なので、分子当たりの水素の数は、

$$108 \times \frac{7.4}{100} \times \frac{1}{1.0} \doteq 8$$

であり、分子量から炭素と水素の分を除けば、酸素の占める分がわかり、その分子当たりの個数は、

$$(108 - 12.0 \times 7 - 1.0 \times 8) \times \frac{1}{16.0} \doteq 1$$

である。以上より、**D** は C_7H_8O である。

(い)

A と **C** に塩化鉄 (III) を加えると紫色呈色が見られるのは、フェノール性ヒドロキシ基の性質である。

(う)

カルボン酸と反応してエステルに変換されるから、**A**, **C**, **D** はヒドロキシ基をもつ。なお、文意がわかりにくいですが、**B** と **E** はエステルを形成しなかったのだからヒドロキシ基をもたない。

(え)

炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解する有機物は、炭酸よりも強い酸である。今回は、スルホ基をもちえないから、カルボン酸である。

(か)

ベンゼン環に直接結合する水素をニトロ基に置換する反応である。可能な異性体の数から位置異性を決定できる。

(く)

銀鏡反応陰性はアルデヒド基が存在しないことを表す。

今回、最も条件がそろっているのは、分子式がわかる **D** であろう。不飽和度は $(7 \times 2 + 2 - 8) \div 2 = 4$ で、二重結合を使う官能基は見たところなく、六員環を有することから、ベンゼン環をもつことは推測してほしい。さらに、酸素数 1 よりアルコール性ヒドロキシ基は 1 つのみで、ベンゼン環を構成しない炭素は 1 つであることから、構造式は解答の 1 通り (ベンジルアルコール) に定まる。

ここから **B** も決まる。ベンジルアルコールは酸化するとベンズアルデヒド C_6H_5CHO を経て安息香酸になる。**B** はカルボキシ基をもつため、ベンズアルデヒドではなく安息香酸である。

続いて、**A** について考える。フェノール性ヒドロキシ基をもつから、六員環はベンゼン環であり、これとカルボキシ基の炭素から炭素数 7 は尽くされる。さらに、フェノール性ヒドロキシ基とカルボキシ基から酸素数 3 も尽くされる。したがって、**A** はベンゼン環にヒドロキシ基とカルボキシ基が結合した化合物 (サリチル酸, *m*-ヒドロキシ安息香酸, *p*-ヒドロキシ安息香酸) である。

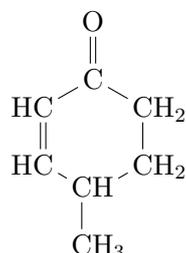
ここで、**C** に位置異性の条件 (か) があつたことを思い出そう。**A** の酸化前をたどると、**C** は酸素数が 1 だから、ベンゼン環にメチル基・ヒドロキシ基がついたもの (クレゾール) である。この 3 種類の位置異性体のう

ち、ニトロ化によりただ2種類の異性体が生成するのは *p*-クレゾールである。なお、「一方が主として得られた」とは、配向性に言及している。2010年の京大入試3(b)でも出題されているので、知らなければぜひ調べて理解してほしい。

以上より、**C**は *p*-クレゾール、**A**は酸化物の *p*-ヒドロキシ安息香酸と決まる。

最後に**E**を考えよう。六員環がベンゼン環かどうかかわからないので、官能基と不斉炭素に着目しよう。酸素は1つだが、ヒドロキシ基、アルデヒド基、カルボキシ基がないから、酸素が作る官能基はエーテル結合またはケトンと推測できる。また、「**C***が反応により減った」はかなり強い条件であり、**不斉炭素自体が反応に関わった場合**と、反応により**分子に対称性が生じた場合**のいずれかといえる。今回は、付加により不斉炭素自体が反応するわけではないから、対称性が生じたと考えられる。そこで、脂肪族環に1つ二重結合がある状態（シクロヘキセン環）から二重結合がなくなった状態（シクロヘキサン環）に変わることによって対称性が生まれる、という発想がなければ、解答にたどり着けるだろう。

なお、下のようなケトンが正解として認められるかはきわどい。一見この構造でもすべての条件を満たすようにみえるが、実は(き)で、反応条件によってはケトンのC=O結合に水素が付加し、2種類以上の化合物が生成する可能性があるため、条件を問題なく満たす解答の2つの化合物には劣るといえる。ただし、このレベルのことが受験生に要求されているとは考えにくく、単なる問題ミスの可能性も高いだろう。



問3 難易度 ★★★☆☆

有機化合物の分離の問題。厳しいのは承知だが、並べ替えでなくても自分でスラスラ言えるのが理想である。

Aと**B**の違いはフェノール性ヒドロキシ基の有無しかないので、ベンゼンとフェノールの分離、すなわち「水酸化ナトリウム水溶液によりフェノールを塩にして、分液ろうとで分離する」を応用する。ただ、単に水酸化ナトリウム水溶液を加えても、ともにカルボキシ基があるので両方水に溶けてしまう。そこで、カルボキシ基をエステル化してから分離し、あとで加水分解するのである。

ただ、実戦的には、(オ)がエステル化であること、また(ウ)を強酸性・強塩基性条件下で行うと加水分解になることがわかれば解けるであろう。

また、塩にして水層に抽出した有機物を再び得る方法は、盲点になりがちなので注意すること。塩から元に戻して再び分液ろうとでエーテル層に抽出し、エーテルを蒸発させる。

問4 難易度 ★★★☆☆

この問題は条件をまとめなくてもよいだろう。ただし、まず**ヒドロキシ酸のエステルには鎖状と環状がある**ことに注意しよう。これは分子量の小さいペプチドを扱うときの留意点と同じである（ヒドロキシ酸とアミノ酸の構造の類似に注意）。

◆Column

分子量の小さいペプチドを扱うときの注意点

- ① 順番……順番は数学の「並べ替え」の場合の数だけ存在する。
- ② 側鎖……側鎖もアミド結合を作る。そこでN末端・C末端の向きが変わることもある。
- ③ 環か鎖か……環状ペプチドに注意せよ。

F：有機化合物に金属ナトリウムを加える実験はヒドロキシ基の検出反応であり、その時発生する水素の量はヒドロキシ基の数の $\frac{1}{2}$ 倍である（反応式を書き確かめよ）。したがって、反応が起きたということは、**F**は環状でなく鎖状である。ただし、図を書けばわかるように、扱っている鎖状ペプチドは両端にヒドロキシ基とカルボキシ基を1つずつもち、ヒドロキシ基だけでなくカルボキシ基もナトリウムと反応する（ヒドロキシ基を含むためである）。

したがって、**F** 1 mol につき水素は 1 mol 発生するため、**F** は 1.90 g で 1.00×10^{-2} mol だから、分子量は 190 である。ヒドロキシ酸 2 分子からなることから、縮合前を考えると、ヒドロキシ酸の分子量は $\frac{(190 + 18)}{2} = 104$ であり、これを満たす側鎖は $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ しか考えられない。

G：分子量の情報しかないので、分子量のうち側鎖にあたる分を M_R 、結合したヒドロキシカルボン酸の個数を n と置く。また、ヒドロキシカルボン酸の側鎖を除く部分の式量は

$$1 \times 3 + 12 \times 2 + 16 \times 3 = 75$$

である。

あ) 鎖状ならば、**G** の分子量について、以下の式が成り立つ。

$$(M_R + 75) \times n - 18 \times (n - 1) = 144 \quad \dots\dots\textcircled{1}$$

$$\therefore 57n + 18 < 144$$

$$\therefore n = 2 \quad (n \text{ は } 1 \text{ ではないから})$$

したがって、 $\textcircled{1}$ より、 $M_R = 6$ となり、これを満たす側鎖は考えられない。

い) 環状ならば、**G** の分子量について、以下の式が成り立つ。

$$(M_R + 75) \times n - 18 \times n = 144 \quad \dots\dots\textcircled{2}$$

$$\therefore 57n < 144$$

$$\therefore n = 2 \quad (n \text{ は } 1 \text{ ではないから})$$

したがって、②より、 $M_R = 15$ となり、この側鎖はメチル基 $-\text{CH}_3$ とわかる。よって、**G** は乳酸 2 分子が環状に縮合した化合物である（ラクチドと呼ばれ、ポリ乳酸の原料となる）。

問5 難易度 ★★★★★

かなり難しい問題である。

まず、条件 (iii) 前半は、カルボキシ基の検出反応であり、1 mol のカルボキシ基につき CO_2 は 1 mol 発生する（反応式を書いて確かめよ）。カルボキシ基が存在するのだから **H** は鎖状であり、その 1 分子にはカルボキシ基は 1 つだけ存在する。したがって、**H** は 1.10 g で 5.00×10^{-3} mol であるから、分子量は 220 である。ここで、もとのヒドロキシ酸の個数を n 、**H** の分子量のうち側鎖 n 個の分を M_{RSUM} とすると、**H** の分子量について、以下の式が成り立つ。

$$75 \times n - 18(n - 1) + M_{RSUM} = 220 \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

後半の条件は、 NaOH がどのような反応を起こすのかよく考える必要がある。エステル結合の加水分解のみに使われると考えてしまう受験生が後を絶たないが、末端のカルボキシ基も中和反応を起こす（反応後の状態を考えれば、末端のヒドロキシ酸だけがナトリウム塩にならないまま残るのは不自然だと気づけるだろう）。これにより、2.20 g つまり 1.00×10^{-2} mol の **H** と 1.20 g つまり 3.00×10^{-2} mol の NaOH が反応することから、**H** 1 分子あたり NaOH は 3 分子反応するので、**H** を構成するヒドロキシ酸の数は $n = 3$ である（もし末端のカルボキシ基を忘れてしまっても、 $n = 4$ は③の式を満たさないので、考え直さなければならない）。

よって③により $M_{RSUM} = 31$ なので、考えられる側鎖の組み合わせは、以下の 2 つである。

あ) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{H}$, $-\text{H}$

い) $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$

これらを並べ替える方法はいずれも 3 通りずつなので、化合物 **H** として可能な構造は全部で **6 つ** である。

問6 難易度 ★★☆☆☆

基礎知識を用いて未知の現象を説明させる、京都大学特有の論述問題である。ただし、本問の内容は比較的有名で、理由も含めて知っておくとよい。

エステル化と加水分解は可逆反応であり、エステル化を行うときは、一般に反応生成物の水を取り除くような装置を用いる。これは、ルシャトリエの原理から、水を生成して縮合する方向に平衡が移動するためである。

解答はかなり要素を詰め込んだものになっているが、実戦的には「ルシャトリエの原理を用いる」、そして「水

を除くと重合する向きに平衡が移動する」, の 2 点を書けていればよいだろう。

(小林新九郎, 小山裕幸)

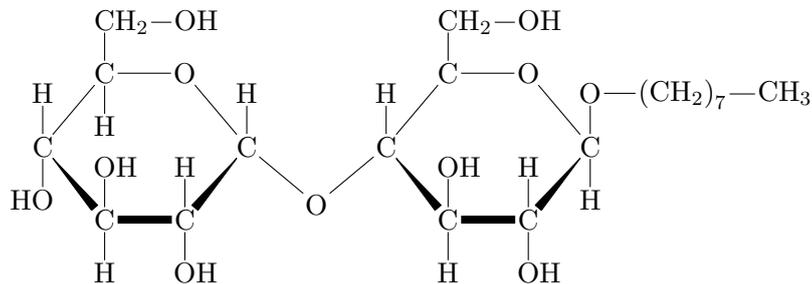
2015年度 京都大学 前期 化学

化学問題 IV 糖類の性質と核酸の構造

出題範囲	糖類, 核酸
難易度	★★☆☆☆
所要時間	15分
傾向と対策	2015年は化学がかなり易化した年であったが、問題IVもその一因である。思考力を要する問題が少なく、知識の確認がメインであった。問2, 3は糖に関するセンターレベルの知識。問1も、(ii)が目新しいものの、説明は丁寧であるから点を確保したい。問4は、新課程から登場した核酸の出題であるが、細かい知識を問う設問ばかりで、抜け目なく勉強したかが勝負の分かれ目となった。盲目的な入試対策の前に高校化学を隅々まで学んでくれという、大学からのメッセージといえるかもしれない。

解答

問1 (i)



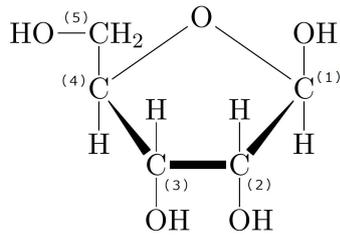
(ii) 水と混ざりにくい性質 (10字)

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

問 4

(i)



(ii) (1)

(iii) (3), (5)

(iv) (2)

(v) シトシン

(vi) (あ)

解説

問 1 難易度 ★★☆☆☆

(i)

問われたとおりにエーテル結合を作った化合物を描くのみであるが、 β -マルトースや 1-オクタノール自体がわからなかった受験生がいるかもしれない。

β -マルトースはその名のとおり、マルトースのうちヘミアセタール構造に含まれるヒドロキシ基が β 型のを指す。マルトースといえば α -グルコースが 2 つ縮合したものだ と誤解している人もいようだが、もちろん水溶液中では二糖類のヘミアセタール構造も α 型と β 型の両方を取りうる。セロビオースも同様に、 β 型 2 つと覚えがちだが、 α 型が存在する。

1-オクタノールは、有機化合物の命名法について触れたことのない諸君には厳しかったかもしれないが、基本的であるから覚えておこう。オクタンは炭素が直鎖状に 8 つつながったアルカン $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ で、これの 1 位の炭素についた水素 $-\text{H}$ をヒドロキシ基 $-\text{OH}$ に替えたものが 1-オクタノールである。わからなかった諸君は、命名法で用いる数詞、アルカンの命名法、アルコールの命名法を確認しておこう。

(ii)

ミセルとはどういうもので、その成因は何であったか知っていれば解答は容易であろう。ミセルはセッケン分子が水溶液中で作る会合コロイドであり、疎水基と親水基が両端にあるために、親水基が外、疎水基が内を向いて球状に集まり安定化することで形成される。逆にいえば、ミセルを作るということは両端に親水性の部分と疎水性の部分があるということであり、今回はマルトースの部分親水性、オクチル基が疎水性であるのはわかるだろう。

解答としては、単に疎水性と答えても誤りではないだろうが、疎水性とは何か説明するのが望ましい。なお、ア

ルキル基の性質として「親油性」は誤りではないが、疎水性物質に混ざりやすい性質自体はミセルの形成に無関係だから、解答としては不適切だろう。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

基本事項であり、特に説明することはない。わからなかった人はしっかりと教科書や参考書を見直してほしい。

問3 難易度 ★☆☆☆☆

鎖が α -グルコースで構成されているアミロース、アミロペクチン、グリコーゲンには**らせん構造**をとるので、らせんの中にヨウ素分子が入り込んで呈色する。一方、鎖が β -グルコースで構成され、直線状になるセルロースには、ヨウ素分子が入り込む場所がないので、呈色はしない。

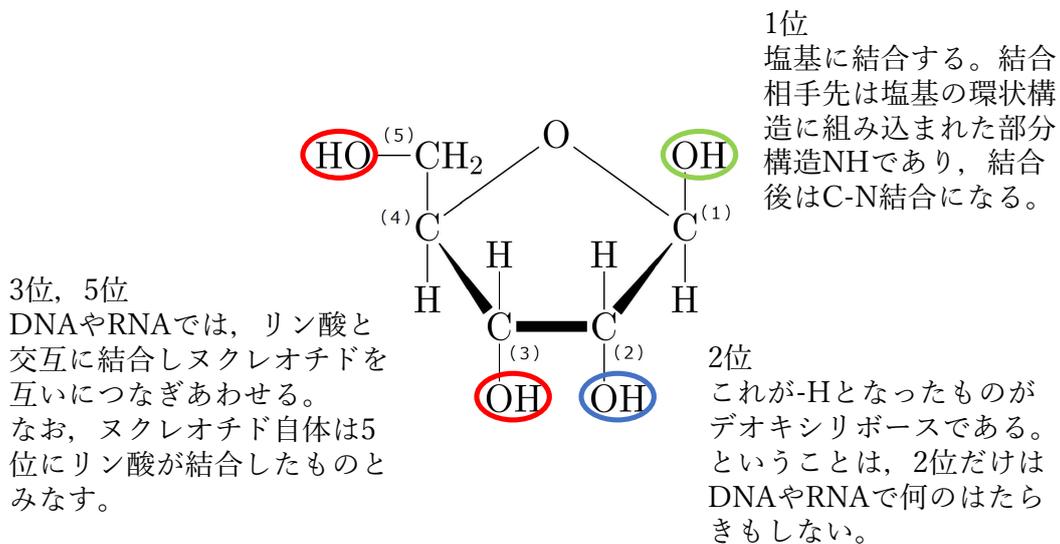
問4 難易度 ★★☆☆☆

(i)

リボースやデオキシリボースの構造は暗記しておくべき事項だが、今回は図2で確認できる[※]。1位にあるアルデヒド基と4位にあるヒドロキシ基がヘミアセタール構造を成すことがわかるが、これも記憶の片隅に入れておくとよいだろう（グルコースなども端から二番目のヒドロキシ基がアルデヒド基と反応する）。

(ii)(iii)(iv)

以下に、リボースとデオキシリボースの各ヒドロキシ基の機能をまとめた図（リボースを例にしている）を示した。確認してほしい。

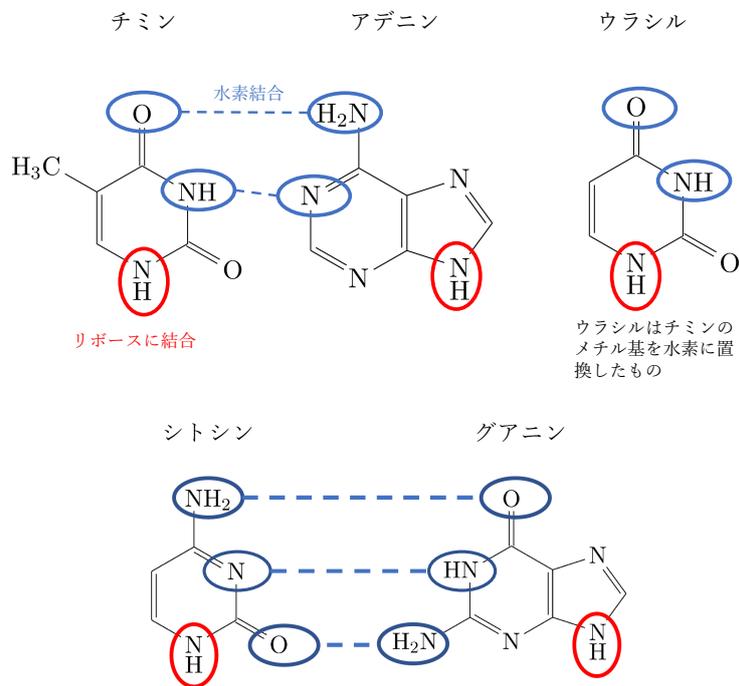


(v)(vi)

名前が挙がっている5つの塩基は図の通り。このうちアデニン、グアニン、シトシンはDNAとRNAの両方、チミンはDNA、ウラシルはRNAに用いられる。

覚えるのは酷だが、形で判別できる程度にはなしてほしい（と京都大学は主張している）。ヒントを挙げるとするならば、アデニンとグアニンはプリン塩基、残り3つはピリミジン塩基というグループに属するので、その形は互いによく似ている。これらの微妙な違いを酸素の数などで区別すればよい。

また、先に述べたとおり、塩基の糖に結合する部分は環状構造に組み込まれた部分構造NHである。構造が特に紛らわしいチミンとウラシル以外は、この方法で結合部を判別できる。



※ (i) 補足

もっとも、今回の問題はなぜカリボースの光学異性に触れていない。それどころか、図2が化学で一般に用いられる「フィッシャーの投影式」（各自調べてほしい）を用いたものとする、これは生体のDNAには含まれないL-リボース（解答を鏡に映すように左右反転したもの）になってしまう。どうやら何かの間違いで図2は誤ったものを与えているが、気にせず教科書に載っているとおりD-リボースを解答するのがよいだろう。

（小林新九郎，小山祐幸）