



化学グランプリ 2013

一次選考問題

2013 年 7 月 15 日（月・祝）

13 時 30 分～16 時（150 分）

注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい。
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい。携帯電話の電源は切り、かばんの中にしまってください。
3. 問題冊子は 30 ページ、解答用マークシートは 1 枚です。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシートに印刷不鮮明その他の不備もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい。
5. 問題は **1** から **4** まで全部で 4 題あります。1 題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. マーク欄は Q1 から Q132 まであり、問題 **1** から **4** まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
7. 開始後 1 時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主 催：

日本化学会

「夢・化学-21」委員会



必要があれば、下記の数値を用いること。

なお、単位の表記法は、下の例を参考にすること。

(例) $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = \text{J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

原子量：

H: 1.0、C: 12、O: 16、F: 19、Na: 23、P: 31、Ca: 40

アボガドロ定数 (N_A) : $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$

気体定数 (R) : $8.314 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24$$

マークシートの記入のしかた

記入は必ず HB の黒鉛筆または HB のシャープペンシルを使ってください。

訂正する場合は、プラスチック製消しゴムできれいに消してください。

解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア Q1 にあてはまる語句を選びなさい。

① 水

② 氷

③ 水蒸気

氷を選ぶ場合：

Q1	①	☒	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
----	---	----------------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---

(問題文)・・・の値は Q2 . Q3 $\times 10^{\text{Q4 Q5}}$ である。

問イ Q2 ～ Q5 にあてはまる数字を答えなさい。

9.4×10^7 と答える場合：

Q2	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	☒	⑩
Q3	①	②	③	☒	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Q4	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	☒
Q5	①	②	③	④	⑤	⑥	☒	⑧	⑨	⑩

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ソ）に答えなさい。

解答欄： Q1～Q28

物質の溶媒への溶解のしかたはさまざまである。たとえば、同じ物質でも溶媒が異なれば溶解度は大きく変化する。溶解には「似たものは似たものを溶かす」という一般的な原則がある。これは、固体の溶解を例に取ると次のように理解できる。ある分子が溶解するかどうかは、溶質分子同士がくっついた状態にいる方が安定か、あるいはばらばらになって溶媒分子に取り囲まれた方が安定かという問題である（図1）。溶質分子と溶

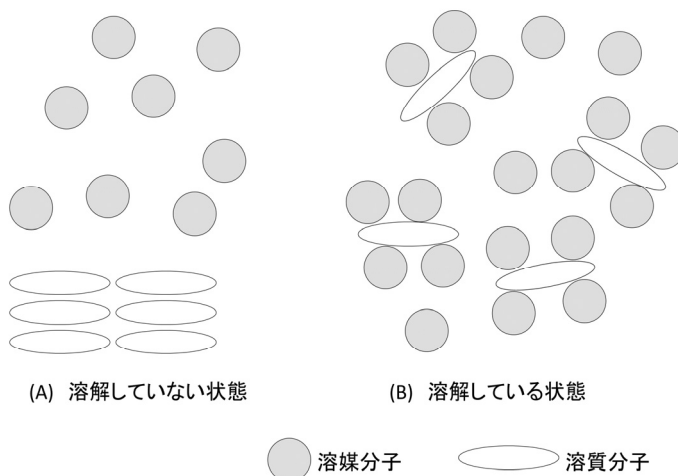
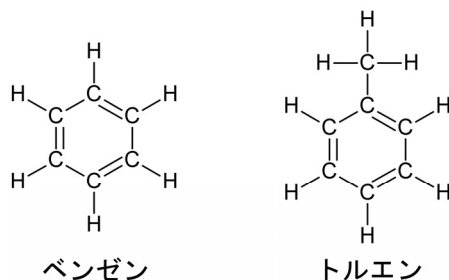


図1 溶解前後の状態の比較

媒分子の性質が似ているときは、溶解した分子は溶解する前とあまり環境が変化しない状況にあると考えられる。すなわち、溶質分子同士を結びつけて固体状態にしていた力と、溶質分子と溶媒分子の間に働く力が似ているため、溶解した前後で溶質分子の置かれた状況には大きな違いがない。そこに加えて、状態はより乱雑になろうとするという傾向と相まって、溶解がおこる。一方、溶媒分子と溶質分子の性質が大きく異なるときは、溶質分子は溶解することで極端に異なった環境に置かれるため、溶質分子同士で集まっている固体状態にいる方が安定であり、溶解しにくいことになる。

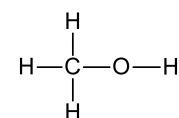
たとえば、ベンゼンとトルエンは任意の割合で混合する。すなわち、これらは相互に非常によく溶解するということである。この二つの分子は構造も非常に似ている。一方、ベンゼンもトルエンも水にはほとんど溶けない。水分子は電気陰性度の大きく異なる酸素と水素から構成されるため、a 分子内の電氣的な偏りが大きく、そのために同様の電氣的偏りを大きく持つ分子やイオンを溶解しやすく、一方で電氣的な偏りの小さい分子は溶解しにくい。逆に、トルエンやベンゼンは水のような分子内の電氣的偏りがほとんどないため、他の電氣的偏りの小さい物質もよく溶かす傾向がある。



問ア 下線部 a で述べているような分子内の電氣的偏りの大きい分子に当てはまるものを以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q1

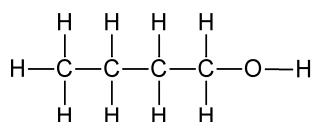
- ① ナフタレン ② メタン ③ 窒素 ④ アンモニア ⑤ 鉄

ある程度大きな分子については、どのような溶媒分子と似ているかが分子の部分ごとに異なるということがおこる。そのような場合は、それぞれの働きの程度によって、溶解の程度が決まってくる。たとえばメタノールは水と任意の割合で混合する（水に非常に良く溶ける）が、これは水に馴染みにくいというメチル基の性質よりも、水に馴染みやすいというヒドロキシ基の性質が大きく勝るからと考えられる。

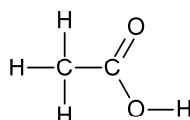


メタノール

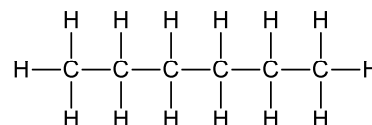
問イ 以下の分子①～⑤の中で最も水に溶けやすいと考えられる分子を選びなさい。 Q2



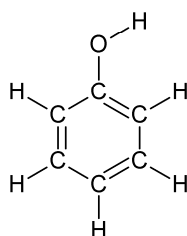
① ブタノール



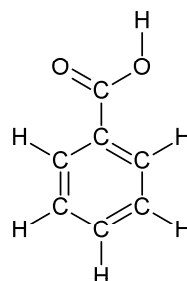
② 酢酸



③ ヘキサン



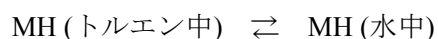
④ フェノール



⑤ 安息香酸

水とトルエンのように、互いに混じり合わない二つの液相が接していて、二層になる場合を考えよう。ある溶媒に溶けている成分を、この溶媒とは混じり合わない別の溶媒を用いて溶かし出す方法を、溶媒抽出と呼ぶ。実際にトルエンと水を用いると、トルエンは水にわずかに溶解するし、水もトルエンにわずかに溶解するが、それに伴う体積変化や、両溶媒の溶解特性等に対する影響は考えないものとする。以下、温度は 25℃ 一定の条件で考える。

水にもトルエンにもある程度溶解する分子 MH のトルエン溶液と水を容器に入れ、十分な時間よく振り混ぜた後に静置し、二層に分かれるのを待った（図 2）。上層がトルエン、下層が水である。このとき、最初トルエンに溶けていた MH は、水側にも溶け出し、平衡状態に達する。



MH がトルエンから水に溶け出すとき、その速度 v_t は次の式で表される。ただし、ここでいう速度とは単位時間に溶け出す物質質量と定義する。

$$v_t = k_t A [\text{MH}]_t \quad (1)$$

ここで、 $[\text{MH}]_t$ はトルエン中での MH の濃度を、 A は水とトルエンの接触面積を、 k_t はこの過程の速度定数を表わす。

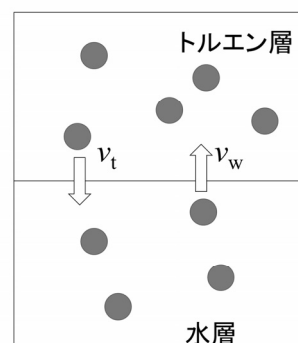


図 2 MH が溶解する様子

同様に、水層に溶け出した MH がトルエンに再溶解する過程の速度 v_w は

$$v_w = k_w A [\text{MH}]_w \quad (2)$$

と表すことができる。 k_w はこの過程の速度定数、 $[\text{MH}]_w$ は水中での MH の濃度である。

問ウ 十分に時間が経って MH の溶解が平衡に達したときに成立する関係を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q3**

- ① $v_t = v_w$ ② $k_t = k_w$ ③ $[\text{MH}]_w = [\text{MH}]_t$ ④ $k_w : k_t = [\text{MH}]_w : [\text{MH}]_t$ ⑤ $v_t k_t = v_w k_w$

したがって、平衡状態では

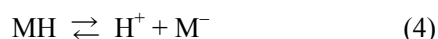
$$\frac{[\text{MH}]_t}{[\text{MH}]_w} = \frac{k_w}{k_t} \quad (3)$$

となることがわかる。このような平衡を分配平衡と呼ぶ。また、 k_w/k_t をあらためて K_p と置き、これを分配係数と呼ぶ。 K_p は温度が一定であれば、 $[\text{MH}]_t$ や $[\text{MH}]_w$ に依存しないものと考えられる。以上からわかるように、分配係数は一種の **Q4** である。

問エ **Q4** にあてはまる適当な用語を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 濃度 ② 速度定数 ③ 平衡定数 ④ 分子量 ⑤ 物質量

今、MH が 1 価の弱酸であり、水中では次の電離平衡を示すとして。



水層中では、MH は中性分子状態の MH と陰イオンの状態の M^- の両方で存在しうる。このとき、電離定数 K_a は次のように表され、一定の温度では一定の値を取るとみなせる。

$$K_a = \frac{[\text{M}^-]_w [\text{H}^+]_w}{[\text{MH}]_w} \quad (5)$$

ここで、 $[\text{M}^-]_w$ と $[\text{H}^+]_w$ は水相での M^- および H^+ の濃度をそれぞれ表す。以下、同様に添字 $_w$ および $_t$ は、それぞれ水相およびトルエン相での値を示す。

電離定数が小さい場合、純水中では $[\text{M}^-]_w$ も小さく、この電離を考慮する必要はない。しかし、水溶液を塩基性にとると式(4)の平衡が右に傾くため、 $[\text{M}^-]_w$ が無視できなくなる。塩基性を十分に強くすれば、ほとんどすべての MH が M^- という状態で溶解している状況にすることができる。すなわち、この場合には $[\text{MH}]_w$ が非常に小さくなる。

純水の代わりに強塩基性の水溶液を用いて、トルエンとの間での MH の分配平衡を考えよう。 M^- はイオンであるためにトルエンへの溶解はおこらず、また MH がトルエン中で電離することもないと考える。MH については純水の場合と同様の分配がおこると考えれば、強塩基性水溶液の場合についても

$$K_p = \frac{[\text{MH}]_t}{[\text{MH}]_w} \quad (6)$$

の関係が成り立ち、 K_p 自体は純水の時と同じ値を取るはずである。

一方、強塩基性水溶液中では電離平衡によって $[\text{MH}]_w$ は非常に小さくなる。したがってトルエン側の濃度 $[\text{MH}]_t$ も非常に小さくなくてはならない。結果として、トルエン側にはほとんど MH は残らない。このようにして、トルエン中の MH をほとんどすべて強塩基性溶液に移すことが可能になる。

実際に MH がどの程度水層に移動したかは、分配係数 K_p よりも、次の式で定義される分配比 D を用いた方が直感的に理解しやすい。

$$D = \frac{C_t}{C_w} \quad (7)$$

ここで、 C_w 、 C_t はそれぞれ水中、トルエン中での分析濃度と呼ばれる量であり、実際に化学的にどのような状態であるかを考慮せずに求めた MH の総濃度である。それに対して[]という記号は、ある特定の化学種の実際の濃度（どのように求めたかは考えない）であって、分析濃度とは異なることに気をつける必要がある。中和滴定で求められるのは、一般に分析濃度である。今の場合、水中では $C_w = [\text{MH}]_w + [\text{M}^-]_w$ である。一方、トルエン中では電離もおこらずイオンも溶解しないと考えているので、 $C_t = [\text{MH}]_t$ とみてよいだろう。

例として、 $K_p = 10$ 、 $K_a = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ という場合を考えよう。強塩基性の水溶液として、 $[\text{OH}^-]_w = 1.0 \text{ mol L}^{-1}$ とすれば、 $[\text{H}^+]_w = 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ なので、式(5)から

$$[\text{M}^-]_w : [\text{MH}]_w = 10^9 : 1$$

また、式(6)から

$$[\text{MH}]_w : [\text{MH}]_t = 1 : 10$$

したがって、

$$[\text{M}^-]_w : [\text{MH}]_w : [\text{MH}]_t = 10^9 : 1 : 10$$

となり、MH はほとんどすべて M^- の形で強塩基性水溶液中に溶け出しており、分子状態の MH はトルエン中にも水中にもほとんど存在しないことになる。分配比 D は 10^{-8} となる。

問オ 同様の操作を pH 5 の緩衝液（その中で反応等がおこっても実験中の pH をほ一定に保てる溶液）を使って行った。次式の **Q5**、**Q6** にあてはまる数値を以下の①～⑦の中から一つ選べなさい。

$$[\text{M}^-]_w : [\text{MH}]_w : [\text{MH}]_t = 10^{\text{Q5}} : 10^{\text{Q6}} : 10$$

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ -1 ⑤ -2 ⑥ -3 ⑦ 0

問力 このときの D を求め、以下の①～⑦の中から一番近いものを選びなさい。 **Q7**

- ① 0.01 ② 0.05 ③ 0.1 ④ 0.5 ⑤ 1 ⑥ 5 ⑦ 10

同様に pH 3 の緩衝液であれば、

$$[M^-]_w : [MH]_w : [MH]_t = 1 : 100 : 1000$$

となり、 $D \approx 10$ となるので、水層中には全体のおよそ 1/10 が溶解することになる。pH が 3 よりさらに下がっても、 D の値はほぼ一定で、 K_p の近似値となる。

実際に、水／トルエン系で、MH の分配平衡を調べる実験について考えてみよう。

[操作 1] ある濃度の MH のトルエン溶液 50 mL に水 50 mL を加えて密栓し、ときどき振り混ぜながら、一定の温度に 1 時間ほど置いた。

MH は弱酸なので、水溶液側の濃度 C_w は強塩基による中和滴定によって直接求めることができる。

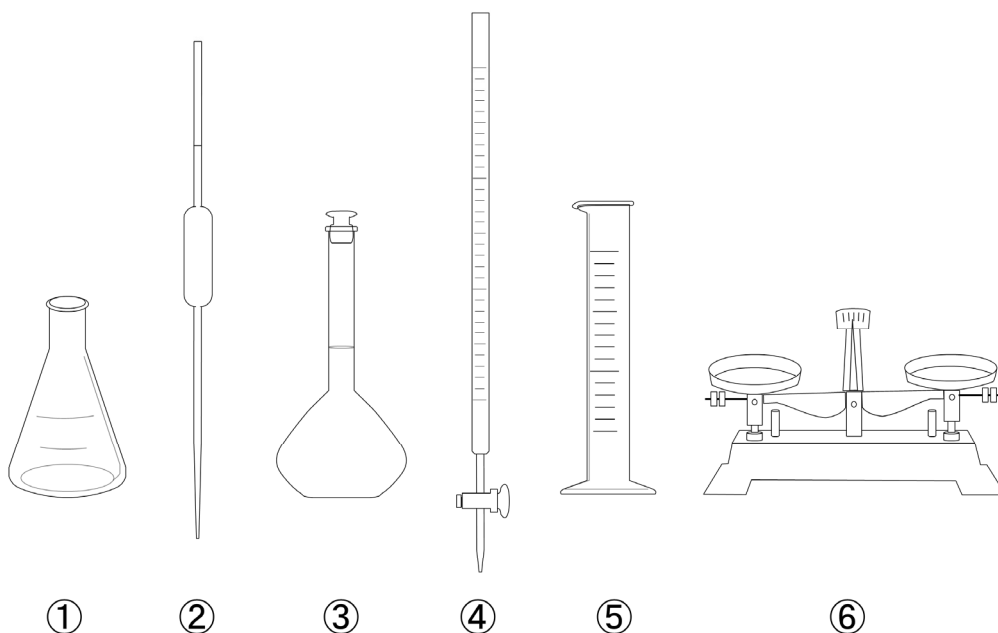
[操作 2] 容器の水層から b 10.0 mL を正確に取り出し、c 乾いたビーカーに移した。

[操作 3] フェノールフタレインを指示薬として加え、 $0.0103 \text{ mol L}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液で滴定を行った。

問キ 下線部 b について、10.0 mL を正確に測り取るのに適切な器具はどれか。選択肢 A 群の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q8**

また、その名称を選択肢 B 群の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q9**

選択肢 A 群



選択肢 B 群

- ① 上皿天秤 ② メスシリンダー ③ ホールピペット ④ メスフラスコ
⑤ 三角フラスコ ⑥ ビュレット

問ク 下線部 c に関する以下の記述①～④の中から正しいものを一つ選びなさい。

Q10

- ① 必ず乾いたビーカーでなければならない。
② 乾いたビーカーでもよいが、共洗いをするとさらによい。
③ 水気があってはいけませんが、トルエンが入るのはかまわない。
④ きれいに洗ってあれば、すすぎに使った純水が残っていてもかまわない。

問ケ [操作 3]の滴定には 2.32 mL を要した。 C_w を求め、

Q11 . **Q12** **Q13** $\times 10^{\text{Q14}}$ **Q15** mol L^{-1} の形で答えなさい。ただし、

Q11 ～ **Q13**、**Q15** にはあてはまる数字をマークし、**Q14** は以下の①～③の中から適切な符号を一つ選びなさい。

- ① + ② - ③ $\pm$

一方、トルエン層に対しては直接滴定ができないので、 $[\text{MH}]_t$ を求めるには一工夫必要である。

[操作 4] トルエン層から 10.0 mL を正確に取り出し、乾いたビーカーに移した。

[操作 5] このビーカーに対して、別に調製しておいた約 0.05 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム水溶液を正確に 20.0 mL 加え、よく振り混ぜた。

この操作によって、トルエン中から水酸化ナトリウム水溶液に MH をほぼ完全に溶かしだした。

[操作 6] MH を溶かしだした水酸化ナトリウム水溶液から 10.0 mL を正確に取り出し、フェノールフタレインを指示薬として、 $0.0522 \text{ mol L}^{-1}$ 塩酸で滴定した。

[操作 6]の滴定には 7.83 mL の塩酸を要した。

一方、MH を含まない純粋なトルエン 10.0 mL に対して[操作 5]、[操作 6]を行ったところ、滴定には 9.25 mL を要した。

これは逆滴定と呼ばれる操作の一種である。酸である MH の濃度を分析するために、いったん過剰の強塩基を加える。その一部が MH によって消費される。さらに強酸による滴定で、残った強塩基を消費するのに必要な酸の量を調べる。最初に加えた強塩基の物質量がわかれば、滴定に要した強酸の物質量から、MH の物質量を求めることができる。

問コ C_t を求め、 $\boxed{\text{Q16}} \cdot \boxed{\text{Q17}} \boxed{\text{Q18}} \times 10^{\boxed{\text{Q19}} \boxed{\text{Q20}}} \text{ mol L}^{-1}$ の形で答えなさい。ただし、 $\boxed{\text{Q16}} \sim \boxed{\text{Q18}}$ 、 $\boxed{\text{Q20}}$ にはあてはまる数字をマークし、 $\boxed{\text{Q19}}$ は以下の①～③の中から適切な符号を一つ選びなさい。

① + ② - ③ ±

問サ D を求め、 $\boxed{\text{Q21}} \cdot \boxed{\text{Q22}} \boxed{\text{Q23}}$ の形で答えなさい。

同様の操作を、最初のトルエン溶液中の MH の濃度を変えて行ったところ、表 1 のような結果が得られた。

表 1 種々の MH 濃度における両溶媒中の MH の分析濃度及び分配比

$C_t / \text{mol L}^{-1}$	4.21×10^{-2}	6.03×10^{-3}	1.34×10^{-3}
$C_w / \text{mol L}^{-1}$	4.01×10^{-3}	1.49×10^{-3}	7.18×10^{-4}
D	10.5	4.05	1.87

MH を純水に溶解する場合、電離定数が小さければ $[\text{M}^-]_w$ は相対的に無視できるために、 $C_w = [\text{MH}]_w$ という近似が成立する。またトルエン中では電離もおこらないので $C_t = [\text{MH}]_t$ と考えてよい。したがって、これまでの考えからすれば $D = K_p$ となってよいはずであるが、 D の値は明らかな濃度依存性を見せており、最初の「 K_p は温度が一定であれば定数である」という仮定とは合わない。このことは、分配平衡において、これまでに考えてこなかった別の要素を考慮する必要があることを意味する。

分子が溶解する際には、そのままの状態で溶けるとは限らない。たとえば塩化ナトリウムは水溶液中ではナトリウムイオンと塩化物イオンに電離し、塩化ナトリウムという状態では存在していない。水溶液中における MH の電離もまさにその一例である。

逆に、ある溶媒の中で分子同士が複数個集まった状態で存在し、別の化学種の様に振る舞うことがある。分子同士は強い化学結合を形成するわけではなく、水素結合や静電引力（クーロン力）などによって集まっている。このような状況を分子が「会合する」という。

これまで考えてきた分配平衡において、たとえば、二つの溶媒 1 および 2 のうち、溶媒 2 中では、MH は n 分子が会合した状態にあるとする（他の状態で溶解している分子はないと仮定する）。すると、MH の分配平衡は以下のように表される。



$(\text{MH})_n$ は MH が n 個集まった会合体を示し、全体として一つの分子の様に振る舞う。このとき、これまでと同様に速度の点から考えると、溶媒 1 からの溶媒 2 への溶け出しの速度 v_1 は

$$v_1 = k_1 A [\text{MH}]_1^n \quad (9)$$

溶媒 2 から溶媒 1 への溶け出しの速度 v_2 は

$$v_2 = k_2 A [(\text{MH})_n]_2 \quad (10)$$

と表せる。ここで k_1 、 k_2 は速度定数、 $[\]_1$ 、 $[\]_2$ は溶媒 1 および 2 中での濃度をそれぞれ意味する。

問シ このときの分配定数 K_p' は、次のようになる。 **Q24**、**Q25** にあてはまる適切な式を以下の①～⑧の中からそれぞれ一つ選んで答えなさい。

$$K_p' = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\boxed{\text{Q24}}}{\boxed{\text{Q25}}} \quad (11)$$

- ① $[\text{MH}]_1$ ② $[\text{MH}]_1^n$ ③ $[(\text{MH})_n]_1$ ④ $[(\text{MH})_n]_1^n$ ⑤ $[\text{MH}]_2$ ⑥ $[\text{MH}]_2^n$
 ⑦ $[(\text{MH})_n]_2$ ⑧ $[(\text{MH})_n]_2^n$

しかし、これまでに用いてきた滴定を使った分析では、 $[(\text{MH})_n]_2$ を知ることはできない。

問ス このような会合体形成がおこっている場合、滴定で求められる溶媒 2 中の MH の分析濃度 C_2 はどのように表されるか、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q26**

- ① $[\text{MH}]_2$ ② $n[\text{MH}]_2$ ③ $[\text{MH}]_2^n$ ④ $[(\text{MH})_n]_2$ ⑤ $n [(\text{MH})_n]_2$ ⑥ $[(\text{MH})_n]_2^n$

したがって、もし溶媒 1 中で $[\text{MH}]_1$ が分析濃度 C_1 で近似できれば、式(11)は以下のように書き換えることができる。

$$K_p' = \frac{C_2}{nC_1^n} \quad (12)$$

これが定数であるということは、すなわち、 $D = C_2/C_1$ は必ずしも定数にならないことを意味している。この式を変形すると、

$$\frac{C_2}{C_1^n} = nK_p' \quad (13)$$

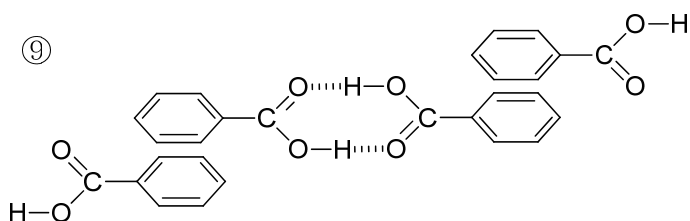
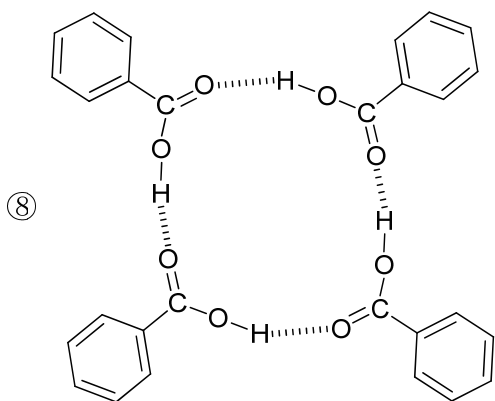
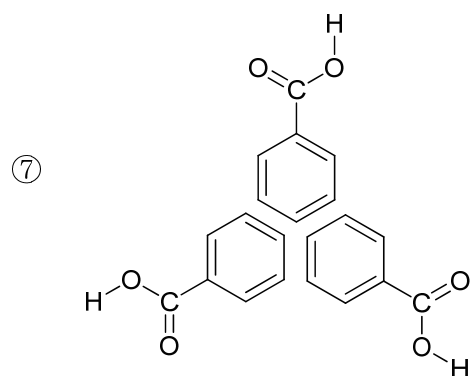
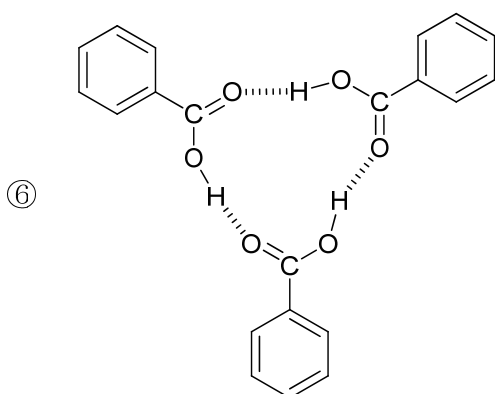
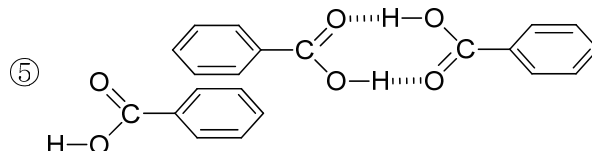
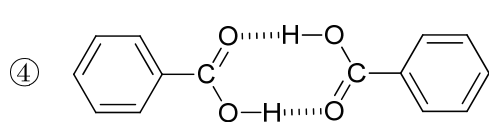
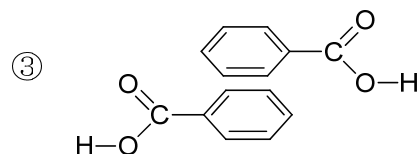
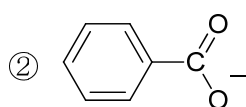
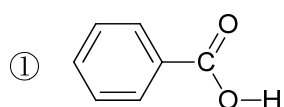
が得られる。 n に適当な値を仮定して、 C_2/C_1^n が（実験誤差の範囲内で）一定値を示すならば、溶媒 2 中で n 分子会合体が形成されていると考えられる。

問セ このような考え方に基づいて表 1 のデータを解析した。その解釈として適切なものを以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q27**

- ① どちらの溶媒でも会合体は形成されていない。
- ② どちらの溶媒でも会合体は形成されているが、その会合数はわからない。
- ③ 水中で会合数 2 の会合体が形成されている。
- ④ 水中で会合数 3 の会合体が形成されている。
- ⑤ 水中で会合数 4 の会合体が形成されている。
- ⑥ トルエン中で会合数 2 の会合体が形成されている。
- ⑦ トルエン中で会合数 3 の会合体が形成されている。
- ⑧ トルエン中で会合数 4 の会合体が形成されている。

この実験では、定量分析の方法としては中和滴定しか用いていない。実験的に求めているのも基本的には水溶液中の MH の分析濃度だけである。しかし、求めようとするものにあわせて分析のしかたにはいくつかの工夫が入っている。このような分析結果に加えて、最初に述べた「似たものは似たものを溶かす」という溶解の基本原理や、分子構造についての知見を加えて考察することで、溶液中の溶存状態を推定することができることがある。

問ソ これまでに述べたような挙動（電離や会合の様子）を示す物質として、安息香酸が挙げられる。分子構造や溶解の基本原理も考え合わせて、会合体を形成する溶媒中での安息香酸の溶存状態として妥当と考えられるものを以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q28**



このように、中和滴定によって得られた定量的な分析データを考えることから出発して、分子がどのような状態で溶液に溶けているかまでを考察することができた。中和滴定も適切なデータを得るためにはその操作等をよく吟味する必要がある。一般に、化学を研究する上では、適切な実験を、その操作の意味やそこで使われる器具等の働きを十分に理解して構成し、また実行する必要があることを忘れてはならない。

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問セ）に答えなさい。

解答欄： Q29 ～ Q56

[A]

リンは第Q29周期、第Q30族の元素で、天然にはリン酸塩の形で産出する。このリン酸塩は次のようにして単体のリンへと変換される。まず約 1500℃ の炉の中で、リン酸カルシウムは一酸化炭素と式(1)に示すように反応して、黄リンの気体が生じる。



この黄リン蒸気は冷却塔で温水を吹き付けられて液化（融点 44℃）し、温水を張った貯蔵タンクへ導かれる。このプロセスは多くの電気エネルギーを必要とするので、北米やヨーロッパなど、電力が豊富な国で稼働している。

黄リンの同素体の一つに赤リンがある。黄リンが分子式 P_4 で表されるQ35形分子であるのに対して、赤リンは無機高分子化合物のひとつで、マッチの箱の外側に塗布されている。

リンの水素化物としてホスフィン PH_3 が存在する。a ホスフィンは、リンと同族の窒素の水素化物であるアンモニアと類似した分子構造を有するが、アンモニアの方がホスフィンより極性が大きいなど、性質は異なっている。ホスフィンはアンモニアと違って、日常的な用途はそれほどないが、水素原子を有機系の官能基で置換した有機ホスフィン類は、金属-炭素結合をもつ金属錯体の補助配位子として重要である。

リンの酸化物として最も重要な化合物は、b 十酸化四リン P_4O_{10} である。十酸化四リンにはさまざまな用途があるが、熱水中で水と十分に反応させると、リン酸 H_3PO_4 となる。リン酸の構造式は図 1 のとおりで、3 価のオキソ酸としてはたらく。

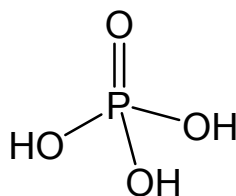


図 1 リン酸の構造式

問ア Q29、Q30にあてはまる数値を、以下の①～⑧の中からそれぞれ一つ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 14 ⑥ 15 ⑦ 16 ⑧ 17

問イ 式(1)に適切な整数の係数を入れ、化学反応式を完成させたい。リンの係数 e を 1 とするとき、右辺の酸化カルシウムの係数 c および、二酸化炭素の係数 d を決定しなさい。なお、係数が一桁の場合、たとえば 3 なら 03 のようにマークしなさい。

c : Q31 Q32、 d : Q33 Q34

問ウ Q35にあてはまる形状を、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 直線 ② 三角すい ③ 正四面体 ④ 正八面体 ⑤ 立方体

問エ 下線部 a について、アンモニアとホスフィンの性質を比較した以下の文章①～⑤のうち、正しいものを一つ選びなさい。 **Q36**

- ① ともに三角すい型の分子である。
- ② ホスフィンのほうがアンモニアより沸点が高い。
- ③ ホスフィンのほうがアンモニアより水に溶けやすい。
- ④ 水溶液で比べると、ホスフィンのほうがアンモニアより塩基性が強い。
- ⑤ 標準状態では、ホスフィンの密度はアンモニアのおよそ 2.5 倍である。

問オ 下線部 b について、十酸化四リンについて述べた以下の文章①～⑤のうち、誤っているものを一つ選びなさい。 **Q37**

- ① リンの酸化数は+5 である。
- ② 強い脱水作用があり、乾燥剤として用いられる。
- ③ エステル合成の際の触媒として、濃硫酸のかわりに使われる。
- ④ 三酸化硫黄と同じ塩基性酸化物に分類される。
- ⑤ 白色の固体で、窒素の酸化物よりも融点が高い。

問カ 十酸化四リン分子中の酸素原子のうち、 $-P-O-P-$ 結合に関わっているものの数を整数で答えなさい。

Q38

[B]

リン酸を加熱すると、分子間で縮合し、構造的にも機能的にも興味深いポリリン酸と呼ばれる化合物群が得られる。たとえば、リン酸 2 分子の縮合でピロリン酸 $H_4P_2O_7$ が生成する。

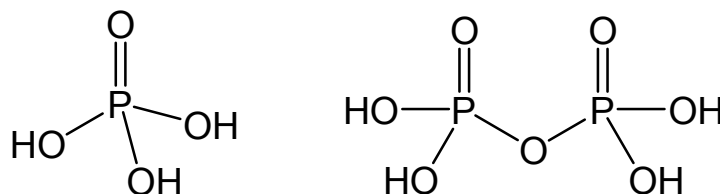


図2 リン酸（左）とピロリン酸（右）の構造

このとき図2に示す化学式のとおりに、二つの分子が一つの酸素原子を共有するように結合する。縮合はさらに多くのリン酸分子の間で起こることもあり、このような生成物は縮合リン酸とよばれる。

リン酸 3 分子からなる縮合リン酸は三リン酸とよばれ、そのナトリウム塩 $Na_5P_3O_{10}$ は、リン酸一水素ナトリウム Na_2HPO_4 とリン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 の 2 : 1 混合物を加熱することで得られる。

また、リン酸分子が一つの環を形成するように縮合することもあり、このような化合物をメタリン酸という。図3は、それらの構造式である。図3(a)はリン酸 3 分子が環を形成したシクロ三リン酸、(b)はリン酸 4 分子が環を形成したシクロ四リン酸である。また、シクロ四リン酸には、(c)のように、側鎖にリン酸の構造を持つ異性体も存在する。

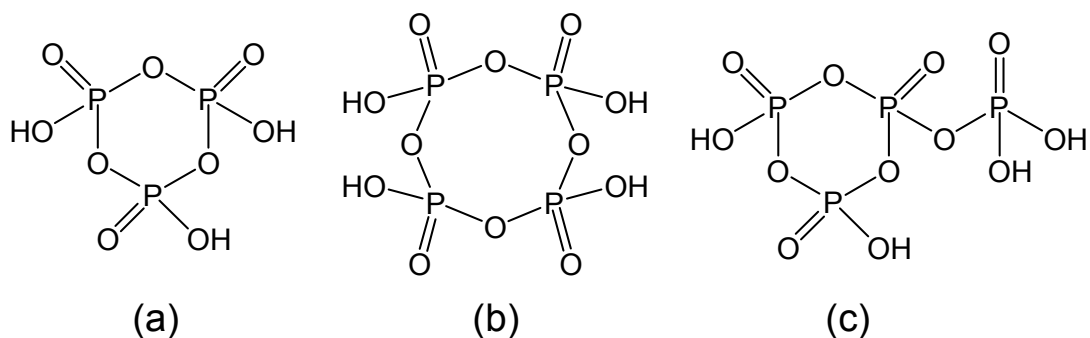


図3 メタリン酸の構造

問キ リン酸 5 分子、および 6 分子が縮合して生成した、鎖状構造をもつ縮合リン酸に可能な構造異性体の数をそれぞれ整数で答えなさい。ただし立体異性体は区別しないものとする。

リン酸 5 分子： Q39、リン酸 6 分子： Q40

問ク リン酸 5 分子、および 6 分子が縮合して生成した、一つの環構造をもつメタリン酸に可能な構造異性体の数をそれぞれ整数で答えなさい。ただし立体異性体は区別しないものとする。

リン酸 5 分子： Q41、リン酸 6 分子： Q42

三リン酸のナトリウム塩 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ はかつて洗剤助剤として用いられていた。

日本の河川を流れている水は、わずかにカルシウムイオンやマグネシウムイオンを含み、「軟水」とよばれる。これらの陽イオンは洗剤中の陰イオン性界面活性剤と結合するので、河川水をそのまま洗剤と一緒にすると、泡立ちにくくなる。そのため、カルシウムイオンやマグネシウムイオンを除去する必要がある、これを「軟化」という。三リン酸のナトリウム塩を河川水に加えると、三リン酸のマグネシウム塩やカルシウム塩が生成し、難溶性の沈殿として除去される。

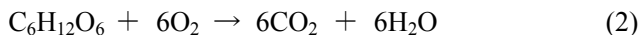
現在の日本の水質汚濁防止法では、海に排水する場合のリンの上限値は、 16 mg L^{-1} （化合物中のリン原子総量を質量に換算したもの）である。一回の洗濯で使用する水を 95 L とすると、水質汚濁防止法の定める上限まで三リン酸のナトリウム塩 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ を溶解させたとき、その質量は Q43 . Q44 g となる。

ここで、典型的な軟水（炭酸カルシウム換算で 50 mg L^{-1} 溶解している）をもとに、生成する沈殿の質量を考えてみよう。この軟水 95 L に、Q43 . Q44 g の三リン酸のナトリウム塩を溶解させたとき、生成する三リン酸のカルシウム塩の沈殿の質量は Q45 . Q46 g である。ただし、沈殿生成反応は完全に進行するものとする。

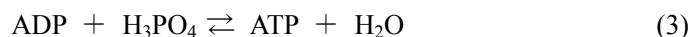
問ケ Q43 ～ Q46 にあてはまる数字を答えなさい。

[C]

続いて、人体が利用するリンの化合物を見てみよう。生命活動の主なエネルギー源として使われるのは糖類である。動物は、食物として摂取した炭水化物をグルコース（ブドウ糖）に分解して細胞内に取り込んだのち、呼吸で生じるエネルギーを利用している。



この反応による発熱は 2870 kJ mol^{-1} であるが、生物は、この熱エネルギーを直接扱うのではなく、いったんアデノシン三リン酸（ATP; 図 4）に変換してから利用している。アデノシン三リン酸（ATP）は、生物中に存在するエネルギー貯蔵物質である。ATP は、アデノシン二リン酸（ADP）とリン酸が縮合することで生じる。



この反応は可逆的であり、生体内のエネルギーの伝達に極めて重要である。ADP から ATP が合成される反応は 31 kJ mol^{-1} の吸熱であるが、体内でグルコースが種々の化合物に穏やかに変換される際に発生する熱により、この反応が進行する。グルコース 1 分子が体内で燃焼すると、38 分子の ATP が ADP からつくられることがわかっている。

生体内の各組織においてエネルギーを必要とする反応が起こるときは、酵素の働きにより ATP が加水分解を受けてリン酸を放出し、このとき発生する熱を利用するというわけである。このため、ATP は生体のエネルギー通貨ともよばれる。

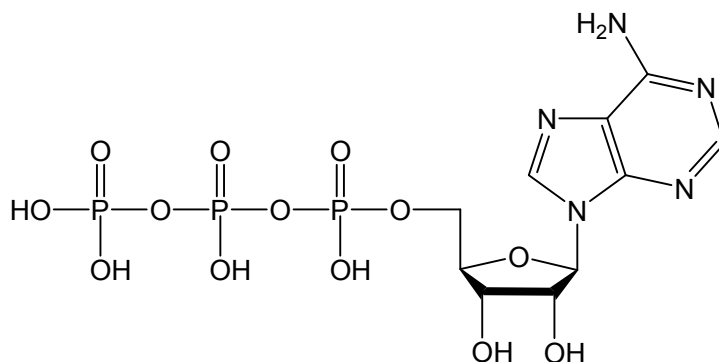


図 4 ATP の構造

問コ グルコースの燃焼熱の何%が ATP の合成に使われることになるか、整数で答えなさい。

Q47 **Q48** %

問サ 以下のような仮定を基に、反応(3)について考えてみよう。

- ・ 平均的な高校生は、一日にグルコース換算で 1350 g の炭水化物を摂取する。
- ・ 細胞を構成する組織液の全液量は、25 L である。
- ・ 細胞内の ATP 濃度は常に $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ に保たれている。

このとき、細胞内の ATP 濃度を常に一定に保つために、1 分子の ATP は、平均して一日に何回の加水分解と再合成を繰り返していることになるか答えなさい。ただし、摂取したグルコースは問コで求めた割合ですべて ATP 生成のために消費されると仮定し、グルコース以外の栄養分につ

いては考慮しないものとする。

Q49. Q50 × 10 Q51 回

水中に生息する貝類は、その貝殻等の主成分は炭酸カルシウムであることが多いが、ヒトの骨や歯はヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ を主成分としている。これは、ヒトの骨や歯が、リンの貯蔵庫としての役割も担っているためである。一方、水中に生息する動物は、リン等の無機物を水中から取り込むことができる。

ヒドロキシアパタイトは酸に弱いため、例えば c 歯は、虫歯菌（ミュータンス菌）が出す乳酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ により、溶解してしまう（歯の脱灰（だっかい））。歯の再石灰化（だ液中の成分により歯の表面が再び修復されること）が起こる際、フッ素が存在すると、フルオロアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ が生成する。フルオロアパタイトは酸に対する溶解度が低いため、歯をフッ素コーティングすることにより、虫歯になりにくくなる。フルオロアパタイトの結晶構造を図5に示す。フルオロアパタイトの結晶構造は、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 F^- を構成要素としており、単位格子は平行六面体である。平行六面体の底面は一辺の長さが 0.943 nm で鈍角が 120° の菱形であり、平行六面体の高さは 0.688 nm である。また c 軸と a 軸、 b 軸がなす角度はいずれも 90° である。

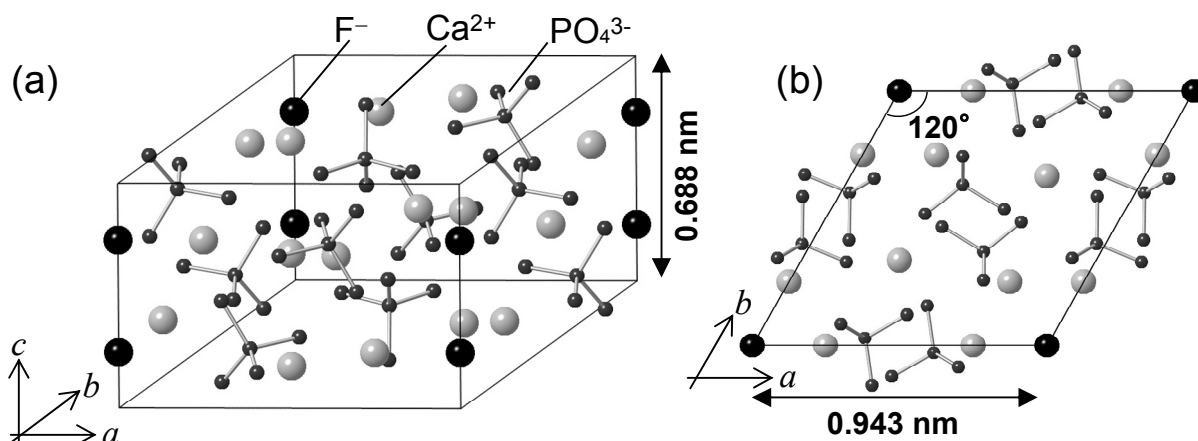
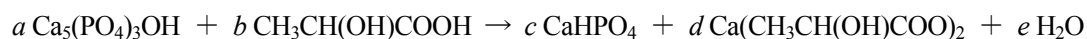


図5 フルオロアパタイトの結晶構造。(a)単位格子、(b)単位格子を c 軸方向から見た図

問シ 下線部 c の現象を表す以下の化学反応式に適切な係数を入れ、化学反応式を完成させたい。水の係数 e を 1 とするとき、左辺のヒドロキシアパタイトの係数 a および、乳酸の係数 b を決定しなさい。



a : Q52、 b : Q53

問ス 単位格子内にはフルオロアパタイトがいくつ含まれているか。整数で答えなさい。 Q54

問セ フルオロアパタイトの密度を求めなさい。

Q55 . Q56 g cm^{-3}

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問セ）に答えなさい。

解答欄： Q57 ～ Q103

化学反応には自発的に進行するものや、加熱や冷却が必要な反応、また発熱反応や吸熱反応など様々な形態がある。さらに生成物から反応物へと戻らない反応もあれば、反応物から生成物への反応速度と、生成物から反応物への反応速度が釣り合った状態にある平衡反応もある。物質の三態（固体・液体・気体）間の変化についても、窒素や酸素のように標準状態では常に気体である物質もあれば、水のように液体から気体への蒸発速度と気体から液体への凝縮速度が釣り合った平衡状態になる物質もある。

化学反応の形態や物質の状態変化は、何が決めているのであろうか？化学反応や状態変化の形態を解明する上で、『熱力学』は重要である。この問題では熱力学の初歩から始めて、化学反応や状態変化の自発的進行を判断する指標として、『ギブズエネルギー』という概念を導出する。そして実際にギブズエネルギーを用いることで、化学反応や状態変化の起こりやすさや、それらに伴う熱の出入りなどを考えてみよう。

なお熱力学では、注目している化学反応や物質の状態変化の際に、物質に熱または仕事が供給される場合（吸熱または仕事を受ける場合）、仕事と熱の符号を正にする。逆に物質が熱または仕事を放出する場合（発熱または仕事をする場合）、符号は負にして議論する。

問ア 熱エネルギーは人類にとって重要なエネルギー源のひとつである。つぎの発電法(a)～(e)のうち熱エネルギーを利用しない発電法の組み合わせを以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。

Q57

(a) 火力発電 (b) 水力発電 (c) 原子力発電 (d) 地熱発電 (e) 太陽光発電

- ① a と b ② a と c ③ a と d ④ a と e ⑤ b と c
 ⑥ b と d ⑦ b と e ⑧ c と d ⑨ c と e ⑩ d と e

始めに気体の状態について考える。気体の状態は体積 V 、圧力 P 、絶対温度 T としたとき式(1)に示す状態方程式に従う。

$$PV = nRT \quad (1)$$

ここで n は気体の物質量、 R は気体定数である。絶対温度 T (単位：K) と日常使われるセルシウス温度 t (単位：°C) の間には式(2)のような関係がある。

$$T = 273.15 + t \quad (2)$$

問イ 平地で購入したスナック菓子の袋を開封することなく富士山頂に持っていくと、スナック菓子の袋の体積は平地の何倍に変化するか答えなさい。ただし平地での袋内の圧力は 1.013×10^5 Pa、温度は 25°C とし、富士山頂では袋内の圧力は平地の 0.60 倍、温度は 6.0°C に変化したとする。また袋は単純に膨張または収縮し、破裂や破損はしないものとする。

Q58 . Q59 倍

状態方程式(1)は気体の状態変化を知る上で重要な式であるが、実際の気体は必ずしも正確に式(1)に従うわけではない。このずれを表す尺度として圧縮率因子がある。1モルの気体における圧縮率因子は式(3)の Z で示される。

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3)$$

気体が式(1)に従う場合は、 $Z = 1$ が常に成り立つ。図1は 0°C における各種気体の圧縮率因子の圧力依存性と、各温度における窒素の圧縮率因子の圧力依存性を示すグラフである。実際の気体では $Z = 1$ から大きく外れており、必ずしも式(1)に従っていないことがわかる。これは分子の大きさ（分子固有の体積に相当）と、分子間に働く相互作用（分子間力に相当）と関係がある。式(1)に従う気体を理想気体と呼ぶ。

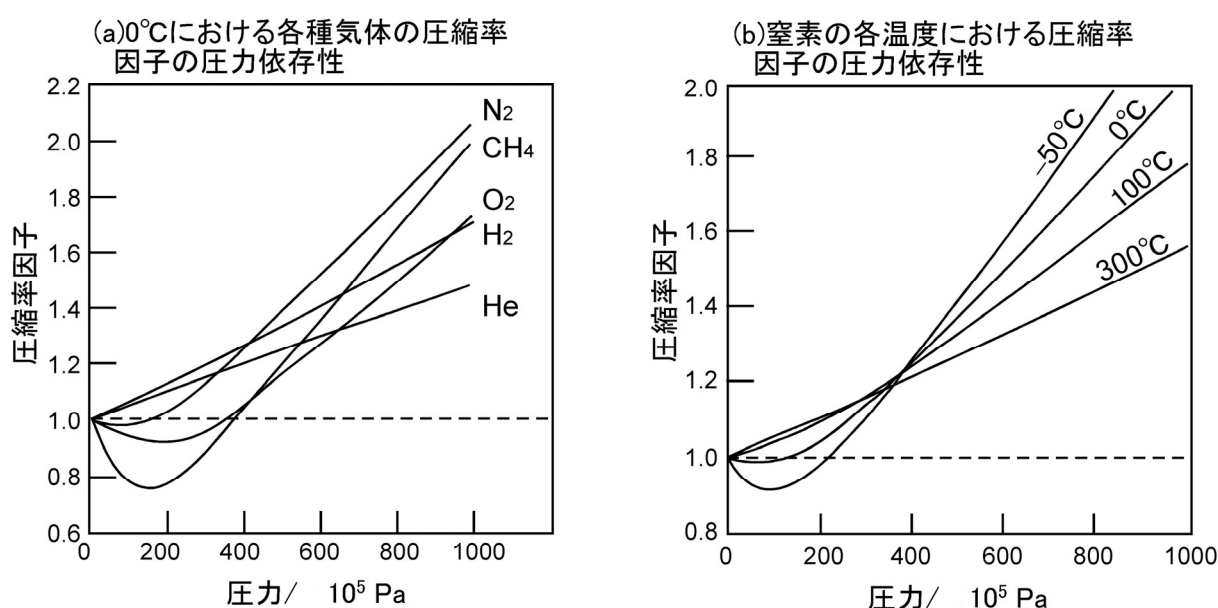


図1 圧縮率因子の圧力依存性

問ウ 図1を参考にして、以下の文章①～④の中から、下線部分が正しいものを一つ選びなさい。

Q60

- ① 圧力が十分高い状態では圧縮率因子は常に1より大きくなるが、これは分子の大きさの寄与が小さくなるためである。
- ② 圧縮率因子が1より小さくならないヘリウムや水素では、分子間力の寄与が他の分子よりも小さいと考えられる。
- ③ 圧力が $100 \times 10^5 \text{ Pa}$ 付近では低温ほど圧縮率因子は1より小さくなるが、これは低温では分子間力の寄与が小さくなるためである。
- ④ 分子間力の寄与が大きくなると分子がより凝縮した状態になることから、理想気体で予測される体積より大きくなり、圧縮率因子は1より小さくなる。

気体は、加熱または冷却することにより体積が大きく変化する特徴がある。この気体の膨張または収縮を利用して重い物体を動かすこともできる。つまり気体の膨張または収縮を介して、熱

エネルギーを仕事（力学的エネルギー）に変換することが可能である。では熱エネルギーと力学的エネルギーとの間にはどのような関係が成り立っているであろうか？

気体の熱エネルギーと力学的エネルギーの間には熱力学第一法則、二つのエネルギー間の変換に関しては熱力学第二法則が、それぞれ成り立っている。熱力学第一法則はエネルギー保存則とも呼ばれ、式(4)で表されるように、気体に供給または放出された仕事 W と熱 Q の和は、気体内部に蓄えられるエネルギー（これを内部エネルギーと呼び、 U で表す）に等しいことを述べている。

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV \quad (4)$$

ここで記号「 d 」はその直後の変数の微小変化を意味する数学記号である。熱力学第二法則を表現する際には「状態の乱雑さ」の尺度として、式(5)で定義されるエントロピー S を新たに導入する。

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (5)$$

式(5)について、不等号は「不可逆過程」、等号は「可逆過程」の際に成り立つ。平衡反応や物質の平衡状態のように、相反する二つの変化が同時に起こりながらも釣り合っている場合が「可逆過程」であり、一般的な化学反応や単一の状態を有する物質のように、一方の変化が勝っているため相反するもう一方の変化が起こりにくい場合が「不可逆過程」である。式(4)の熱 Q について、定温かつ定圧の条件では特にエンタルピーと呼び、式(6)の H で表す。

$$dH = dQ = dU + PdV \quad (6)$$

式(4)～(6)は各変数を「理想的に極めてわずかに」変化させた場合に成り立つ式である。「実際に」気体の状態をある状態 1 から状態 2 に「大きく」変化させたとき、式(4)～(6)は式(4')～(6')のように書き換えられる。

$$\Delta U = q + w \quad (4')$$

$$\Delta S \geq s \quad (5')$$

$$\Delta H = q = \Delta U - w \quad (6')$$

ここで記号「 Δ 」は、ある変数が状態 1 から状態 2 に変化したときの変数の差を表す数学記号である（例えば状態 1 と状態 2 における内部エネルギーをそれぞれ U_1 、 U_2 とすると、 $\Delta U = U_2 - U_1$ ）。式(4')～(6')で示した各変数 q 、 w 、 s は物質の状態をどのように変化させたかによって式の表現が異なる。

問工 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の定圧条件下で 100°C の水 9.0 g を、温度一定の条件ですべて蒸発させて水蒸気を得た。 100°C の水の状態を状態 1、水蒸気の状態を状態 2 とし、状態 1 を基準に考えたとき、水が吸収したエンタルピー変化量 ΔH 、水蒸気がした仕事量 w 、水蒸気の内部エネルギーの変化量 ΔU を求めなさい。ただし、Q61、Q65、Q69 には以下の①～③の中から適切な符号を一つ選んで答えなさい。

- ① + ② - ③ ±

なお、水の蒸発エンタルピーは 40.6 kJ mol^{-1} とし、水蒸気は理想気体として扱ってよいものとする。また、一定の圧力 P_{ext} が加圧されている定温・定圧条件では、仕事 w は式(7)で求められる。

$$w = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) \quad (7)$$

$$\Delta H = \boxed{\text{Q61}} \boxed{\text{Q62}} \cdot \boxed{\text{Q63}} \times 10^{\boxed{\text{Q64}}} \text{ kJ}$$

$$w = \boxed{\text{Q65}} \boxed{\text{Q66}} \cdot \boxed{\text{Q67}} \times 10^{\boxed{\text{Q68}}} \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \boxed{\text{Q69}} \boxed{\text{Q70}} \cdot \boxed{\text{Q71}} \times 10^{\boxed{\text{Q72}}} \text{ kJ}$$

定温かつ定圧条件の下で熱力学第二法則の式(5)を第一法則の式(4)に代入すると式(8)が得られる。

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \quad (8)$$

式(8)の等号・不等号は可逆過程であるか不可逆過程であるかを示している。したがって式(8)は化学反応や物質の状態変化を判断する指標として利用することができる。この新しい指標を「ギブズエネルギー」と名付け、記号 G で表すことにする。ギブズエネルギーの定義式は式(9)、ギブズエネルギーの微小変化 dG は式(10)のようになる。またギブズエネルギーはエンタルピーを用いて表すことも可能である。式(9)、(10)にはエンタルピーを用いた定義式と微小変化も示した。

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (9)$$

$$dG = dU + PdV - TdS = dH - TdS \quad (10)$$

式(8)、(10)から、定温かつ定圧条件下で物質の変化が不可逆過程である場合、ギブズエネルギーの変化 dG は負になり、可逆過程である場合にはゼロになる。したがって定温かつ定圧条件下で物質の化学反応や状態変化が進行するかどうかは、状態変化前後のギブズエネルギーの差を計算することによりわかる。

同じ化学反応や状態変化であっても最適な圧力や温度があるはずである。そこでギブズエネルギーの温度と圧力の依存性を知る必要がある。式(9)に対して微分法を用いると微小変化 dG は式(11)で表される。

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (11)$$

可逆過程における式(8)を用いて式(11)を整理すると式(12)が得られる。

$$dG = P \times \boxed{\text{Q73}} + V \times \boxed{\text{Q74}} + S \times \boxed{\text{Q75}} + T \times \boxed{\text{Q76}} \quad (12)$$

問オ $\boxed{\text{Q73}} \sim \boxed{\text{Q76}}$ にあてはまる変数を以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① dU ② dV ③ dP ④ dT ⑤ dS ⑥ $-dV$ ⑦ $-dP$ ⑧ $-dT$ ⑨ $-dS$ ⑩ 0

これまでは、物質の自発的な状態変化を判断する指標としてギブズエネルギーが利用できることを示した。ここからは実際に物質の状態変化について議論する。なお、これまでの議論は気体を取り扱ってきたが、同様の議論は固体や液体など物質の状態によらず成立することに注意したい。

密閉された容器に単一の純物質が液体と気体で共存する状態を考える。定温かつ定圧条件下で放置すると、容器内では物質の蒸発速度と凝縮速度は釣り合った平衡状態となる。平衡状態では、気体のギブズエネルギーの微小変化 dG_g は液体のギブズエネルギーの微小変化 dG_l に等しい。

$$dG_g = dG_l \quad (13)$$

式(12)とエンタルピーおよびエントロピーを利用すると式(13)は式(14)のように変形できる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (14)$$

ここで $\Delta V = V_g - V_l$ であり、 V_g と V_l は単位物質質量当りの気体および液体の体積（それぞれ気体のモル体積、液体のモル体積と呼ぶ）である。 ΔH は単位物質質量当りの物質が液体から気体に変化した際のエンタルピー変化を表す。式(14)はクラペイロンの式と呼ばれ、その他の状態間の平衡状態でも成り立つ。

問力 氷に圧力を加えると、融点以下の温度であっても氷から水へと変化させることができる。氷と水の密度をそれぞれ 0.92 g cm^{-3} 、 1.0 g cm^{-3} とし、氷の融解エンタルピーを 6.0 kJ mol^{-1} としたとき、 0°C に保たれた氷を加圧することにより、融点を 1°C 変化させる（ $dT = 1$ として考える）ために必要な圧力変化 dP を求めなさい。ただし、**Q77** は以下の①～③の中から適切な符号を一つ選びなさい。

① + ② - ③ ±

$$dP = \boxed{\text{Q77}} \boxed{\text{Q78}} \cdot \boxed{\text{Q79}} \times 10^{\boxed{\text{Q80}}} \text{ Pa}$$

液体-気体間および固体-気体間の平衡の場合、モル体積の差 ΔV は近似的に気体のモル体積 V_g に等しくなる。気体が理想気体の状態方程式に従うと仮定するとクラペイロンの式(14)は式(15)のように表すことができる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_g} = \frac{P\Delta H}{RT^2} \quad (15)$$

式(15)はクラウジウス・クラペイロンの式と呼ばれる。さらにエンタルピーの温度依存性が無視できる場合は式(15')で表すことができる。

$$\log_{10} P = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C \quad (15')$$

C は定数であり、物質によって異なる値である。記号「 $\log_{10}$ 」は常用対数と呼ばれる数学記号であり、その性質および諸法則は問題3の末尾（24 ページ）に記してある。

問キ 標高の高い地域では水の沸騰温度は平地より低くなる。これは標高の高い地域では大気圧（圧力）が低いためである。富士山頂（大気圧は平地の 0.60 倍、気温は $6.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）における水の沸騰温度を求めなさい。ただし平地（大気圧は $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ 、気温は $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）における水の沸騰温度は $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水の蒸発エンタルピーは 40.6 kJ mol^{-1} であり、エンタルピーの温度依存性は無視できるものとする。

Q81 **Q82** $^{\circ}\text{C}$

任意の温度と圧力における物質の状態をグラフとして表したものを物質の状態図と呼ぶ。水と二酸化炭素の状態図を図 2 に示す。曲線で区切られた領域は物質の状態を表しており、ある温度と圧力の条件に置かれた物質がどのような状態であるかを判別できる。例えば図 2 (a) で圧力 P 、温度 T の条件にある水は、状態図では点 α に位置することから、固体（氷）の状態であることがわかる。また 1 気圧（ $= 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ ）の点線が曲線 AT、CT と交わる点はそれぞれ 1 気圧における水の融点、沸点を表す。一方図 2 (b) では、1 気圧の点線は曲線 BT とのみ交わっており、交点における温度は二酸化炭素の昇華点（ $= -78.5^{\circ}\text{C}$ ）を示している。点 T では、固体、液体、気体の状態の物質が共存している。この点 T は三重点と呼ばれている。状態の変化が起こる境目を示す各曲線は式(14)と(15)で理解することができる。

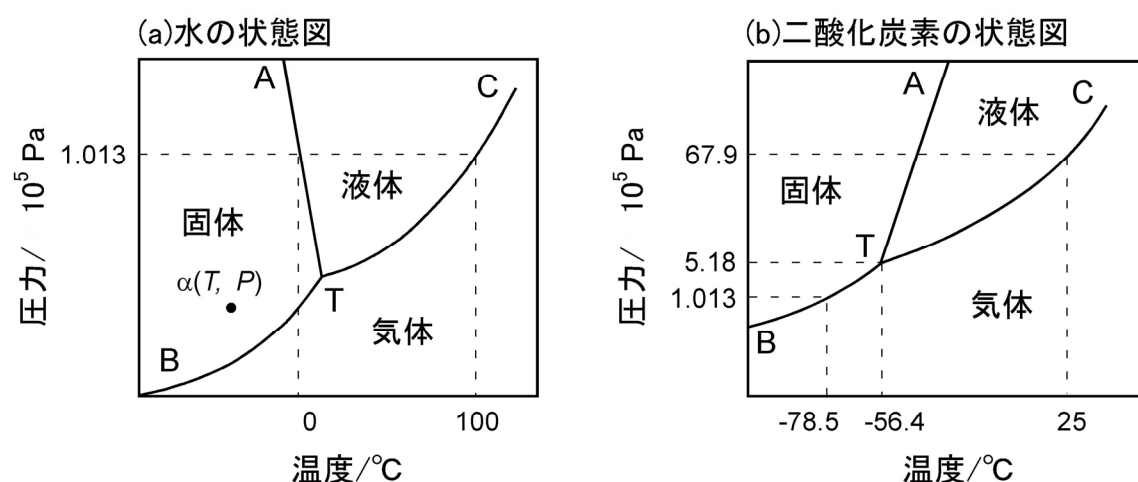


図 2 水と二酸化炭素の状態図

問ク 図 2 を参考にして、次の文章①～⑤の中から、誤っているものを一つ選びなさい。 **Q83**

- ① 曲線 AT はクラペイロンの式で表される曲線である。
- ② 二酸化炭素を加圧すると室温でも液体として得ることができる。
- ③ 曲線 AT について、水では温度が増加すると圧力は減少するのに対して二酸化炭素では圧力も増加する。これは氷が水に変化するとき、モル体積が減少するためである。
- ④ 加熱すると変質する食品や医薬品から水分を除去するためには、それらを低圧にするとよい。
- ⑤ どちらの状態図でも、曲線 AT は曲線 BT および CT よりも温度に対して圧力が急激に変化している。これは固体-気体および液体-気体に変化する際のモル体積変化が、固体-液体のモル体積変化より小さいためである。

物質の変化には状態変化のほかに化学変化がある。化学変化についてもギブズエネルギーから議論することが可能である。ここからは定温かつ定圧条件での気体の化学反応について議論する。式(16)で表されるような化学反応を考える。ここで小文字は係数であり、式の左側の物質 (A と B) を「反応物」、右側の物質 (C と D) を「生成物」とする。



式(16)における各物質のギブズエネルギーは、式(17)で表すことができる。

$$G_i = G_i^\circ + 2.303RT \log_{10} \frac{P_i}{P^\circ} \quad (i = A, B, C, D) \quad (17)$$

ここで P° は標準圧力であり、通常は $P^\circ = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ として考える。 G_i° は標準圧力における物質 i のギブズエネルギーであり、 P_i は物質 i の分圧である。化学反応前後のギブズエネルギーの変化 (これを反応ギブズエネルギーと呼び、記号は ΔG で表す) は、化学反応に関する物質のギブズエネルギーの総和として求めることができる。ここで式(17)のギブズエネルギーは「単位物質質量当りの」ギブズエネルギーであるため、計算の際には化学反応式の係数をかける必要がある。また係数の符号は、生成物に対しては正、反応物に対しては負の符号をつける。以上の規則に従うと、系の全ギブズエネルギーは以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta G &= -aG_A - bG_B + cG_C + dG_D \\ &= (-aG_A^\circ - bG_B^\circ + cG_C^\circ + dG_D^\circ) + 2.303RT \log_{10} \left[\left(\frac{P^\circ}{P_A} \right)^a \times \left(\frac{P^\circ}{P_B} \right)^b \times \left(\frac{P_C}{P^\circ} \right)^c \times \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right)^d \right] \\ &= \Delta G^\circ + 2.303RT \log_{10} K \quad (18) \end{aligned}$$

ここで ΔG° は標準圧力 P° における反応ギブズエネルギーである。反応物と生成物が全部で n 種類存在する化学反応の場合、式(18)の K は式(19)で表される。

$$K = \left(\frac{P_1}{P^\circ} \right)^{a_1} \times \left(\frac{P_2}{P^\circ} \right)^{a_2} \times \cdots \times \left(\frac{P_{n-1}}{P^\circ} \right)^{a_{n-1}} \times \left(\frac{P_n}{P^\circ} \right)^{a_n} \quad (19)$$

ここで a_i ($i = 1 \sim n$) は化学反応の係数であり、符号は先程の規則に従う。

化学反応 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$ について、各物質の分圧を $P_{\text{CO}} = 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で混合した後、反応温度を 500 K に設定して温度・圧力ともに一定にした。

問ケ この反応の反応ギブズエネルギー ΔG を求めなさい。ただし、**Q84** は以下の①～③の中から適切な符号を一つ選びなさい。なお、 $\Delta G^\circ = 21.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

① + ② - ③ ±

$$\Delta G = \text{Q84} \text{ Q85} \cdot \text{Q86} \times 10^{\text{Q87}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

問コ 問ケの反応が自発的に進行するかどうかに関する熱力学的な判定として正しいものを以下の①～③の中から一つ選びなさい。 **Q88**

- ① 自発的に進行する ② 自発的に進行しない ③ 自発的に進行するか判定できない

このように、定温かつ定圧条件における化学反応が自発的に進行するかは、反応ギブズエネルギーによって判断することができる。そして化学反応が、発熱または吸熱反応である理由もまた、ギブズエネルギーから理解できる。反応前後のエンタルピーおよびエントロピーの差を ΔH 、 ΔS としたとき、 ΔG との関係は式(9)より式(20)で表される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

問サ 温度 T における化学反応が自発的に進行し、かつ吸熱反応である条件として、以下の①～⑥の中から適切なものを一つ選びなさい。 **Q89**

- ① $\Delta H > T\Delta S > 0$ ② $\Delta H > 0 > T\Delta S$ ③ $T\Delta S > \Delta H > 0$ ④ $T\Delta S > 0 > \Delta H$
 ⑤ $0 > \Delta H > T\Delta S$ ⑥ $0 > T\Delta S > \Delta H$

$\Delta G = 0$ のときには、反応前後でギブズエネルギーが変化していないことになる。これは式(16)の反応において、物質 C、D の生成反応と物質 A、B への逆反応の反応速度が釣り合った平衡状態にあることを意味している。式(18)で $\Delta G = 0$ において得られる以下の式(21)を満足する定数 K を平衡定数と呼ぶ。

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log_{10} K \quad (21)$$

平衡定数には温度依存性がある。これは式(20)と(21)を利用すると説明できる。 ΔH° を標準圧力における反応エンタルピー、 ΔS° を標準圧力における反応エントロピーとし、 ΔG° についても式(20)と同じ関係式が成り立つとすると、平衡定数の温度依存に関する式(22)が得られる。

$$2.303 \log_{10} K = -\frac{\boxed{\text{Q90}}}{\boxed{\text{Q91}}} + \frac{\boxed{\text{Q92}}}{\boxed{\text{Q93}}} \quad (22)$$

問シ **Q90** ～ **Q93** にあてはまる変数、定数を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

- ① ΔG° ② ΔH° ③ ΔS° ④ K ⑤ R ⑥ T ⑦ RT ⑧ $R \times T^{-1}$ ⑨ 1

平衡状態にある化学反応に対して、温度・圧力・物質の組成比などの条件を変更すると平衡は乱される。しかししばらく放置するとまた新たな条件の下で平衡状態になる。条件の変更に伴う新たな平衡状態への移動について、ルシャトリエ (H. Le Chatelier) によって以下に示された原理が提唱されている。

「平衡状態にある化学反応において、状態変数（温度、圧力（全圧）、反応に関与する物質の分圧や濃度）を変化させると、その変化を相殺する方向へ平衡は移動する」

ここではルシャトリエの原理が、これまでに見てきた熱力学の考え方と一致する例として、温度を変化させたときの反応式(16)の平衡移動について、式(22)を用いて議論する。平衡状態にある化学反応について、圧力を保持したまま温度を T_2 ($T_2 < T_1$) に変化させた場合を考える。ここで温度 T_1 のときの平衡定数を K_1 、 T_2 のときを K_2 とする。式(22)より、二つの温度における平衡定数の比は式(23)で表される。

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = - \frac{\boxed{\text{Q94}}}{\boxed{\text{Q95}}} \left(\frac{\boxed{\text{Q96}}}{\boxed{\text{Q97}}} - \frac{\boxed{\text{Q98}}}{\boxed{\text{Q99}}} \right) \quad (23)$$

問ス $\boxed{\text{Q94}}$ ～ $\boxed{\text{Q99}}$ にあてはまる変数、定数を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① ΔG° ② ΔH° ③ ΔS° ④ K_1 ⑤ K_2 ⑥ R ⑦ T_1 ⑧ T_2 ⑨ 1

$T_2 < T_1$ の温度条件では、平衡定数の大小関係は $\boxed{\text{Q100}}$ の符号により決まる。 $\boxed{\text{Q100}}$ が負の場合、平衡定数の大小関係として $\boxed{\text{Q101}}$ が成り立つ。つまり温度を下げると平衡状態は $\boxed{\text{Q102}}$ 側に移動する。このとき、熱は $\boxed{\text{Q103}}$ される。すなわち、温度を下げるとその変化を相殺する方向へ平衡が移動することになり、ルシャトリエの原理と一致した結果となる。

問セ $\boxed{\text{Q100}}$ ～ $\boxed{\text{Q103}}$ にあてはまる語句を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

- ① $K_2 > K_1$ ② $K_1 > K_2$ ③ ΔH° ④ ΔS° ⑤ ΔG°
 ⑥ 反応物 ⑦ 生成物 ⑧ 供給 ⑨ 放出

* 常用対数について *

a , b を正の実数、 x を実数とすると、常用対数に関する法則は以下の通りである。

$$\begin{aligned} & \bullet \log_{10} a^x = x \log_{10} a & \bullet \log_{10} 10^x = x \\ & \bullet \log_{10} a + \log_{10} b = \log_{10}(ab) & \bullet \log_{10} a - \log_{10} b = \log_{10}(a/b) \end{aligned}$$

常用対数値の一例を以下に示す。

$$\begin{aligned} & \bullet \log_{10} 1 = 0 & \bullet \log_{10} 2 = 0.301 & \bullet \log_{10} 3 = 0.477 & \bullet \log_{10} 7 = 0.845 & \bullet \log_{10} 10 = 1 \\ & \bullet \log_{10} 5 = \log_{10}(10/2) = 1 - 0.301 = 0.699 & \bullet \log_{10} 0.01 = \log_{10} 10^{-2} = -2 \end{aligned}$$

4

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ト）に答えなさい。

解答欄： Q104～Q132

原子番号は同じであるが質量数が異なる原子を互いに同位体という。同じ元素の同位体どうしの化学的性質はよく似ているが、完全に一致するわけではない。このわずかな違いを利用して、同位体を互いに分離することができる。また同位体を利用することにより、古代試料の年代や化学反応などについて多くの知見を得ることができる。

水素には三つの同位体がある。水素は質量数が小さく、個々の同位体の性質の差が比較的有意になるため、これらはとりわけ重要である。質量数が1のものは通常の水素（ ^1H ）である。質量数が2のものは重水素（D、 ^2H ）と呼ばれる。水素（ ^1H ）はQ1041個からなる原子核をもち、重水素（ ^2H ）は、1個のQ104と1個のQ105からできている原子核をもつ。重水素の天然存在量は一定していないが、その平均値は約0.016%である。三つ目の同位体は放射性の三重水素（T、 ^3H ）である。a 三重水素は、原子核からβ粒子を1個放出して12.3年の半減期で崩壊する。なお、このβ粒子1個を放出する変化とは、形式上Q1051個が崩壊しQ1041個となる変化であり、結果としてQ1061個が放射される。大気上層中において窒素や酸素が宇宙線と反応する結果、全地球上で年間約200 gの三重水素が発生しており、放射壊変で失われる量と釣り合って三重水素の量は定常状態を保っている。b しかしながら近年、人工的な理由でその量は増加しつつある。

問ア Q104～Q106にあてはまる適切な語句を、以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 電子 ② 量子 ③ 陽子 ④ 中性子 ⑤ 光子 ⑥ 陽電子

問イ 下線部 a に関して、崩壊したときに生成する原子として適切なものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q107

- ① 水素 ② 重水素 ③ ヘリウム ④ リチウム ⑤ ベリリウム

問ウ 下線部 b の原因として考えられるものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q108

- ① 自動車の排ガス ② 原子力発電 ③ 銅の製錬 ④ ゴミ焼却 ⑤ 天然ガスの採掘

重水素は水素と比べ1原子あたりの質量が約2倍と大きな差があるので、重水素を含む結合が切れたり、重水素が移動する反応の速度は、水素の反応と異なることがある。この現象は速度論的同位体効果と呼ばれる。水のQ109では、 H_2 の方が D_2 よりもすみやかに発生する。従ってQ109を続けていくと重水（ D_2O ）が濃縮されていく。

問エ Q109にあてはまる語句を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① クラッキング ② 塩析 ③ 電気分解 ④ 蒸留

高純度の重水が得られると、これを利用して重水素を含む様々な化合物を合成することができる。例えば、重水と三酸化硫黄を反応させれば重水素化された硫酸が生成し、この硫酸と **Q110** の反応では重水素化された塩酸が得られる。また重水と **Q111** の反応では重水素化された硝酸が生成する。

問オ **Q110** と **Q111** にあてはまる化合物を以下の①～⑥の中からそれぞれ一つ選びなさい。

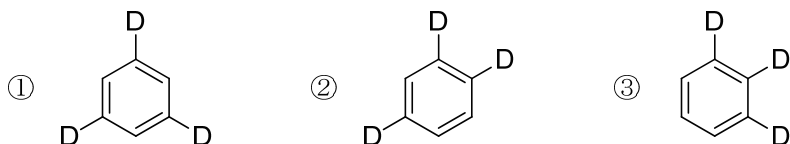
- ① NaCl ② CHCl₃ ③ CH₂Cl₂ ④ N₂O ⑤ NO ⑥ NO₂

一方、重水と **Q112** を反応させると C₂D₂ が生成する。c これを 3 量化させると C₆D₆ が、また重水を付加させると d はじめに重水素化されたビニルアルコールが生成するが、その後、重水素化されたアセトアルデヒドに変換される。重水素化されたアセトアルデヒドを D₂ で還元すれば重水素化されたエタノールができ、逆に酸化すれば重水素化された **Q113** が生成する。なお、**Q113** カルシウムは熱分解するとアセトンが発生する。このように C₂D₂ から出発すれば、重水素を含む多種多様な有機化合物を合成することができ、これらの物質は核磁気共鳴のような機器分析測定分野で広く利用されている。

問カ **Q112** と **Q113** にあてはまる化合物名を以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 炭酸カルシウム ② 炭化カルシウム ③ 炭酸水素カルシウム ④ ギ酸
⑤ シュウ酸 ⑥ 酢酸

問キ 下線部 c と同様に DC≡CH を 3 量化すると二種類のベンゼン誘導体 **Q114** と **Q115** が生成する。**Q114** および **Q115** の構造にあてはまるものを以下の①～③の中からそれぞれ一つ選びなさい。ただし多く生成する方を **Q114**、少ない方を **Q115** とする。



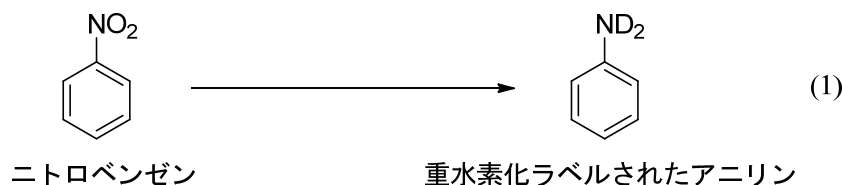
問ク 問キの実験で、**Q114** は **Q115** の何倍生成するか。最も適切な値を以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q116**

- ① 1.3 倍 ② 1.5 倍 ③ 1.7 倍 ④ 2.0 倍 ⑤ 2.3 倍 ⑥ 2.5 倍
⑦ 2.7 倍 ⑧ 3.0 倍 ⑨ 4.0 倍

問ケ 下線部 d に関する以下の文章①～⑤の中から正しいものを一つ選びなさい。 **Q117**

- ① ビニルアルコールは付加重合して、ポリビニルアルコールを生成する。
② ビニルアルコールが酸化されてアセトアルデヒドになる。
③ アセトアルデヒドの方がビニルアルコールより不安定である。
④ 結合エネルギーの総和は、ビニルアルコールの方がアセトアルデヒドより小さい。
⑤ ビニルアルコールとアセトアルデヒドは異性体ではない。

有機化合物の特定の位置の水素を重水素で置き換えることを重水素化ラベルという。例えばアニリンはニトロベンゼンから合成することができるので、もし重水素化された試薬を使えば、式(1)に示すようにアミノ基が重水素化ラベルされたアニリンが得られる。



問コ この反応に用いる重水素化試薬として適切なものを、次の①～⑤から一つ選びなさい。

Q118

- ① Li, D₂O ② Sn, DCl ③ LiAlD₄ ④ NaBD₄ ⑤ NaOD, D₂O

重水素と水素は等価ではない。従って重水素化ラベルされたエタノール (CH₃CHDOH) は不斉炭素原子をもつことになる。

問サ 分子式 C₃H₇DO で表される化合物には何対の鏡像異性体があるか。以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q119**

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8

重水素化ラベル実験により、特定の位置の水素が重水素に置き換わるか否かは、反応機構の解明に役立つ。いくつかの例をみてみよう。1894年にフィリップス (F.C. Phillips) は、塩化パラジウムの水溶液にエチレンを吹き込むと、金属パラジウムとともにアセトアルデヒドが生成することを見いだした。この反応機構は非常に複雑であるが、ビニルアルコールがアセトアルデヒドへと変化するという前述の事実から、一つの可能性として当初、eエチレンの一つの水素が水酸基に置き換わる経路が提案された。しかし、fこの反応を重水中でおこなったところ、生成したアセトアルデヒドには重水素が全く取り込まれていないことがわかり、この経路は否定された。

問シ この実験に関する以下の文を読み、**Q120**と**Q121**にあてはまる化学式を、以下の①～⑦の中からそれぞれ一つ選びなさい。

- ・ 塩化パラジウムの水溶液に重水素化されたエチレン (D₂C=CD₂) を吹き込むと、**Q120**の構造をもつアセトアルデヒドが生成する。
- ・ もし仮に下線部 e の反応経路が正しいとすると、下線部 f の反応条件では**Q121**の構造をもつアセトアルデヒドが生成するはずである。

- ① CD₃CHO ② CHD₂CHO ③ CH₃CDO ④ CD₃CDO ⑤ CH₂DCDO
⑥ CH₂DCHO ⑦ CHD₂CDO

式(2)はカニツァロ (Cannizzaro) 反応として知られる反応である。この反応では、強塩基性水溶液中で 2 分子のベンズアルデヒド (PhCHO、Ph = C₆H₅) の一方が **Q122** されてベンジルアルコールが、またもう一方が **Q123** されて安息香酸イオンが生成する。重水中でこの反応をおこなったとき、もし重水素原子が取り込まれるとすると **Q124** が生成すると予想されるが、実際には **Q124** は全く観測されなかった。すなわち、ベンジルアルコールはベンズアルデヒド分子によって **Q122** されて生成することがわかる。このときベンズアルデヒド分子から **Q122** されたベンズアルデヒド分子へ **Q125** が移動したことになる。



問ス **Q122** と **Q123** にあてはまる語句を、以下の①～⑦の中からそれぞれ一つ選びなさい。

- ① 中和 ② 脱水 ③ イオン化 ④ 加水分解 ⑤ 酸化 ⑥ 還元 ⑦ ケン化

問セ **Q124** と **Q125** にあてはまる物質を、以下の①～⑧の中からそれぞれ一つ選びなさい。

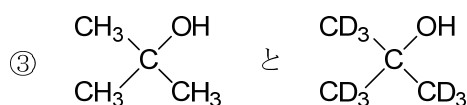
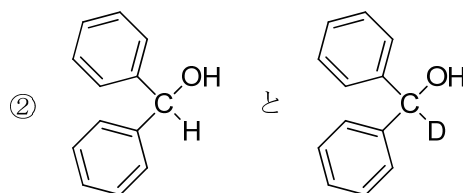
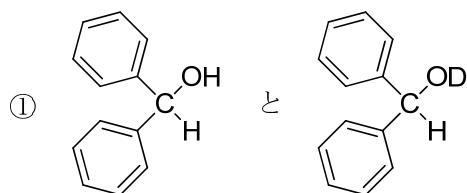
- ① PhCD₂OH ② PhCD₂OD ③ PhCH₂OD ④ PhCHDOD
⑤ H⁻ ⑥ H⁺ ⑦ H[•] ⑧ H₂

前述した同位体効果も反応機構の推定に利用される。理論計算によると g C-H 結合の切断速度は C-D 結合のそれよりも 7 倍程度速いと言われている。これは、アルコールを **Q126** で処理してケトンを得る反応において確かめられている。

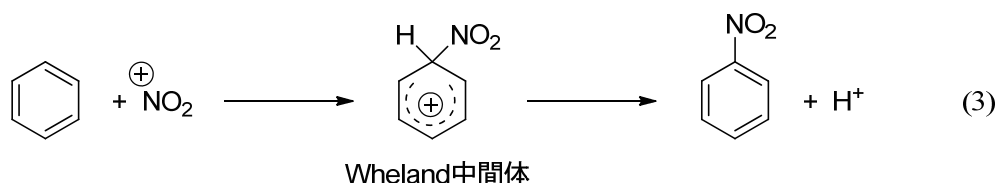
問ソ **Q126** にあてはまる化合物を、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① KMnO₄ ② H₂SO₄ ③ NaOH ④ K₄[Fe(CN)₆] ⑤ HNO₃

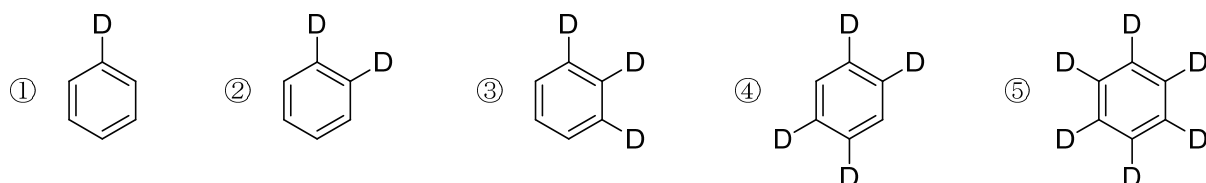
問タ 下線部 g を検証するために反応速度を比較する有機化合物の組み合わせとして適切なものを、以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q127**



ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると、水素原子がニトロ基に置換されてニトロベンゼンが得られる。この反応機構は詳しく研究されており、第一段階では濃硝酸と濃硫酸から発生するニトロニウムイオン (NO_2^+) が、ベンゼンに付加して陽イオン (Wheland 中間体と呼ばれる) が生成する。続いて C-H 結合の開裂が起きて、水素イオン (H^+) が脱離し、ニトロベンゼンを生じるという二段階で進行することが明らかにされている (式(3))。この反応において、前述のアルコールからケトンを作る反応のように、h原料に重水素化ラベルされたベンゼンを使えば同位体効果を検証することができる。



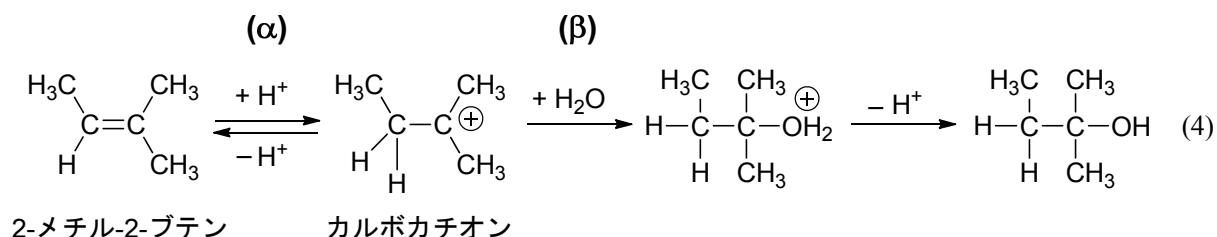
問チ 下線部 h に関して、同位体効果が最も顕著に現れると期待できるものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q128



実際に比較実験を行ってみると、興味深いことに有意な反応速度の差はなく、同位体効果は見られなかった。

化学反応がいくつかの連続的な段階を経て進行するとき、その中で最も時間のかかる段階、つまり最も遅い段階を律速段階という。多段階反応の速度は、律速段階によって支配される。先の実験において同位体効果が見られなかったことから、ベンゼンのニトロ化反応では、C-H 結合の開裂ではなく、 NO_2^+ がベンゼンに付加するはじめの段階が反応速度を決定していると考えられ、これが律速段階となっている。

アルケンは酸触媒の存在下、水と反応してアルコールを与える (水和反応)。この反応は、式(4)に示すようにアルケンに水素イオンが付加した中間体 (カルボカチオンと呼ばれる) を経て進行する。2-メチル-2-ブテンを反応物とした場合、この過程は次のように書くことができる。



本反応においてはカルボカチオンが生成する過程 (α) もしくは水が付加する過程 (β) が律速段階であると推定される。そこでこれを検証するために、重水素イオン (D^+) の存在下、重水の中で

実験を行った。なお、過程（ α ）は可逆反応であり、過程（ α ）と（ β ）の反応速度の差は十分に大きいものとする。

2-メチル-2-ブテンが 50%水和された時点で反応を停止し、反応混合物を分析した。もし過程（ α ）が律速段階であれば、このとき回収されるアルケンは **Q129** となる。一方、過程（ β ）が律速段階であるならば **Q130** となるはずである。実際に観測されたのは、**Q129** であり、過程（ α ）が律速段階であることが証明された。

問ツ **Q129** と **Q130** にあてはまる語句を、以下の①～③の中からそれぞれ一つ選びなさい。

- ① $\text{CH}_3\text{CD}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ のみ ② $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ のみ
③ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ と $\text{CH}_3\text{CD}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ の混合物

問テ 重水素に加えて ^3H 、 ^{13}C 、 ^{18}O などの同位体も有機化学反応を研究するために利用されている。例えば、エステルの加水分解によりカルボン酸とアルコールが得られる反応の機構を解明する目的で、同位体ラベルされた試薬を用いた実験が行われている。加水分解は、**図 1** の **X**（アルキル—酸素開裂）あるいは **Y**（アシル—酸素開裂）のどちらかの箇所の切断を伴って進行しているはずである。切断箇所を明らかにするための実験として、最もふさわしいと思われる反応を、同位体を利用した以下の反応①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q131**

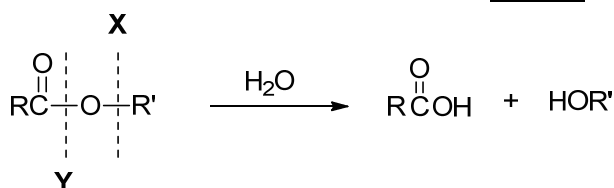
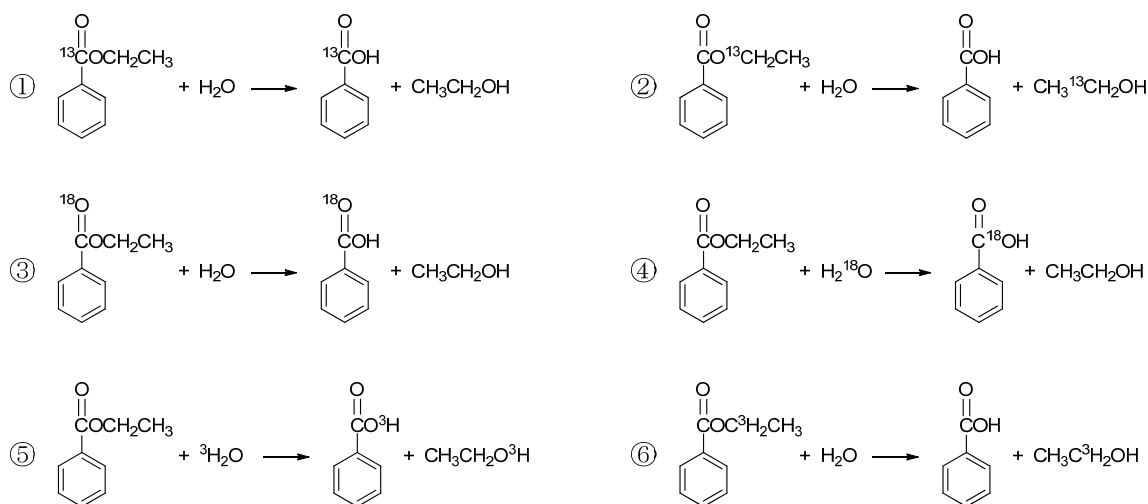


図 1 エステルの加水分解反応



問ト 問テで答えた反応式に記されている生成物は、**X** と **Y** のどちらの切断を支持しているか。**X** の場合は①を、**Y** の場合には②を選びなさい。 **Q132**

