



2024 年度 慶應義塾大学

【 講 評 】

例年と比較すると、解きやすい問題が多い印象であり、特に大問1は完答したい。

大問2に関して、異性体(1.Bなど)を漏れなく解答することや、2の元素分析の計算が面倒なため、差がつくだろう。

大問3に関しては化学史的な背景を持った慶医らしい問題であったが、1.Aは情報が不足していて答えにくかっただろう。4(1)のNO₂の二量化を試験場で思いついたかどうかで差がつくだろう。

【 解 答 】

I

1. ア：デオキシリボース(糖) イ：リン酸

ウ：水素 エ：配位オ：[Cu(NH₃)₄]²⁺

カ：電離キ：緩衝

2. (1) 一般には濃度既知のシュウ酸水溶液を既知量加えて過マンガン酸カリウムを完全に反応させた上で、余剰のシュウ酸を過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。(理由) 過マンガン酸カリウム水溶液を滴下するときの色の変化(無色から赤紫色が消えなくなったとき)の方が、赤色から無色に変化するよりも見分けやすいから。

<注> 一般に以下の図を書いて考えることが多い。

(2) C1は還元剤として働き、過マンガン酸カリウムと反応してしまうから。

(3) (i) $2\text{MnO}_4^- + 5(\text{COOH})_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

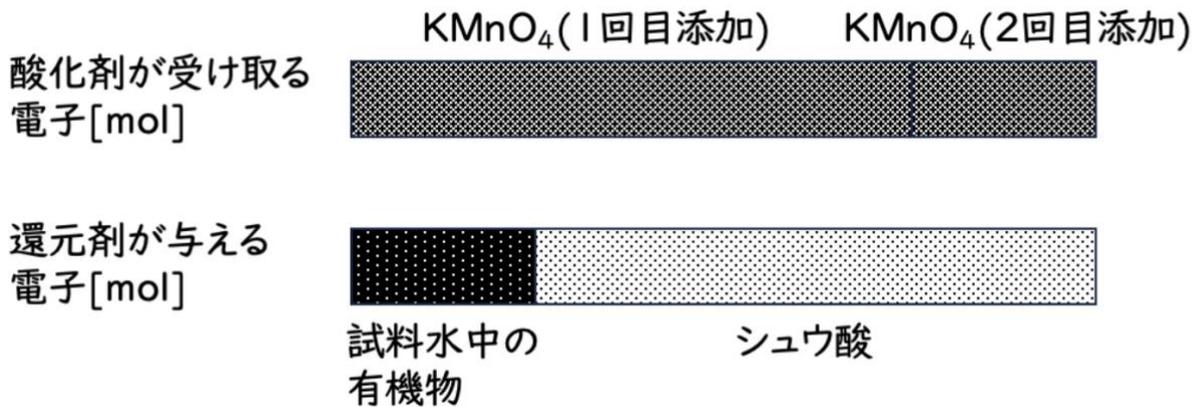
(ii) $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

(iii) 1) (i)よりシュウ酸と反応するKMnO₄の物質量はシュウ酸の物質量の2/5倍であり、シュウ酸と反応していないKMnO₄は有機物等を酸化するのに用いられているので、

$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 20\text{mL} - 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 10\text{mL} \times (2/5) = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

2) 電子の物質量を比較することで酸化に要するO₂の物質量はKMnO₄の物質量の5/4倍とわかるので、(mg/L)

<注> CODは酸化に必要なO₂ [mg]/試料水[L]で定義される。



II

1. A: 5種類 B: 4種類 C:6種類 D:2種類構造式は考え方を参照

<考え方>

【Aについて】 ③より無水酢酸でアセチル化 \rightarrow -OH (-COOHだと×)を持つ/エタノール作用でエステル化 \rightarrow -COOHを持つことがわかる。さらに①より CH_2O の不飽和度は3であり、直鎖であるから、
-COOHのC=O結合以外に「C=C」が2個あるいは「C \equiv C」が1個あることがわかる(0の数を考慮するとC=Oはなし)。よって、

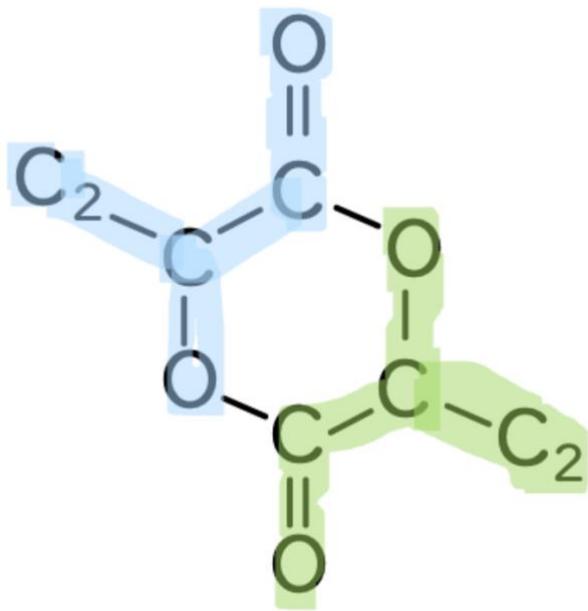
(i) C=C \times 2の場合



(ii) C \equiv Cの場合



【Bについて】 ①より CH_2O の不飽和度は7である。④よりAの構造異性体の一つの二量体で、かつ環状 \rightarrow ラクチド?と予想



(O の数は OK, 環 + C=O × 2 であると 4 つ分不飽和結合が必要 ⇒ 単量体あたり 2 個分の不飽和結合 = A の条件と合致)

B が六員環のため、B' の条件として -COOH の隣の C に -OH がつく必要が出てきた

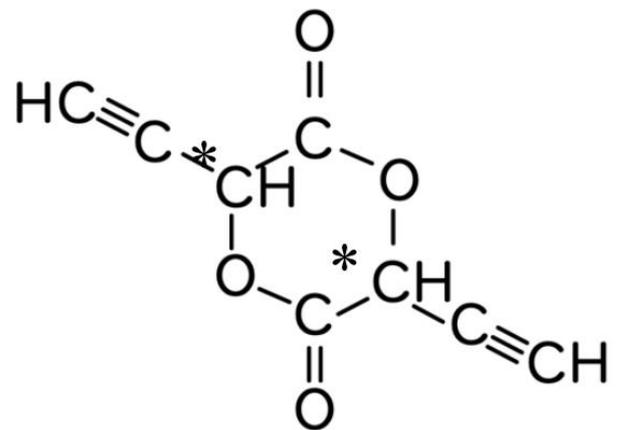
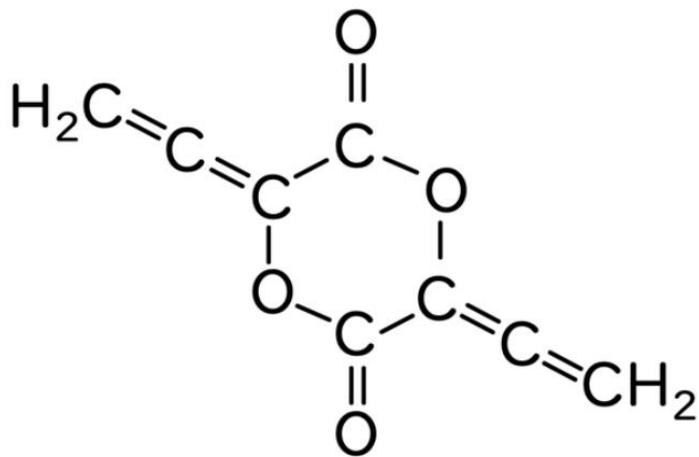
(i) C=C × 2 の場合



(ii) C≡C の場合



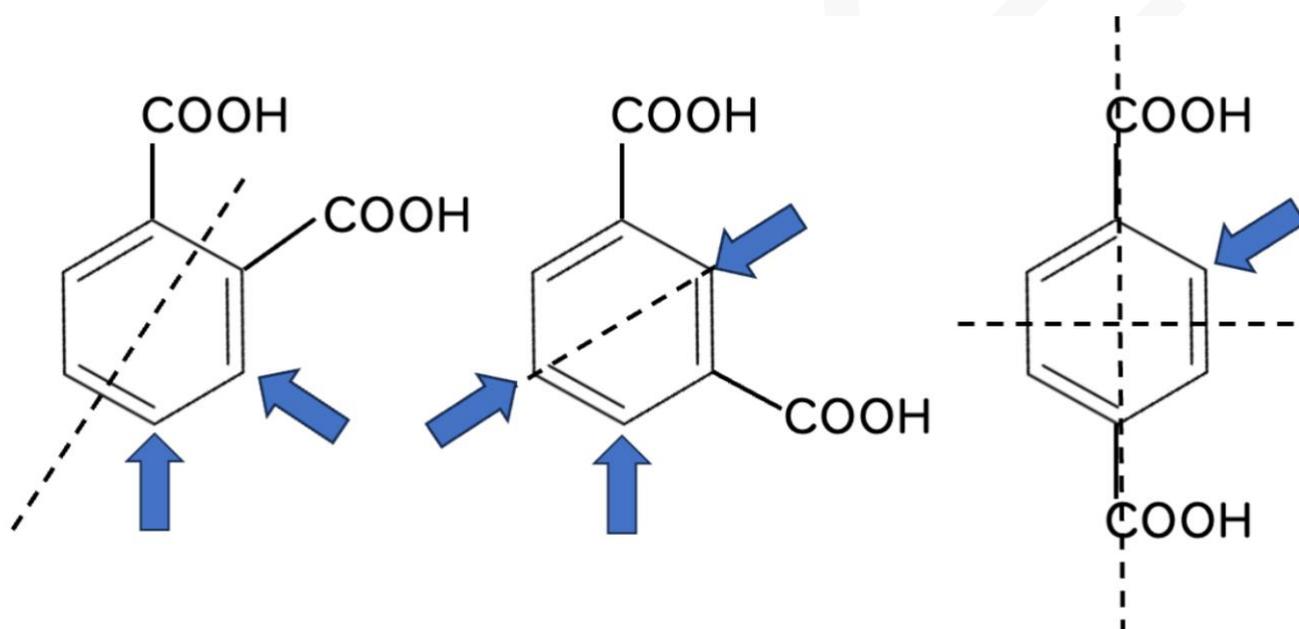
→ B' の候補は 2 個になったのでそれぞれについて B における上記 C を具体的に表すと以下の通り：



ラクチド以外にもカルボキシ基どうし、ヒドロキシ基どうしが縮合するパターンも同様にして2通りあることに注意すると合計は4種類。

【Cについて】①より不飽和度は6。⑤より芳香族(不飽和度4消費)ジカルボン酸($C=O \times 2$)なので、カルボキシ基の位置及びもう一個のO(-OH)を考えれば良い。

まず-COOHの二置換体の場合、o-, m-, p-の3種類(それぞれフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸)。フタル酸への-OHの付き方は2種、イソフタル酸への-OHの付き方は3種、テレフタル酸への-OHの付き方は1種類。



矢印が-OHのつく位置を表す。

【Dについて】

フタル酸の2つのカルボキシ基どうしの分子内脱水で無水フタル酸を得る(上よりフタル酸の-OHのつき方は2種類なのでDも2種)。

2. (1) [mg]

<考え方> Bの燃焼は $CH_2O_2 + 7O_2 \rightarrow 8CO_2 + 2H_2O$ なので H_2O の物質量は B の物質量の 2 倍。B の分子量は 164 なので、

(2) , , CO_2 : 44.0 mg, H_2O : 4.5 mg

<考え方>

同様にして、C: 。x, y を用いると C: , H: なので、

ゆえに あとは $w=20.5$ を代入する。

(3) 44:9

<考え方> Aの燃焼は $CH_2O_2 + (7/2)O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2H_2O$ 。Aの分子量は 100。あとは(1)(2)同様にして考える。

C:

H: より

ゆえにであり $x:y=44:9$

(4) 60%

<考え方>

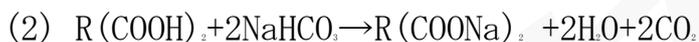
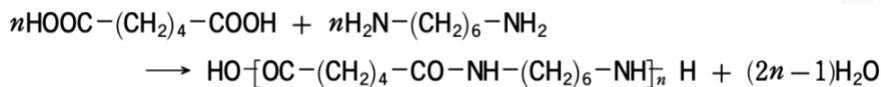
A の割合を α , B の割合を $1-\alpha$ とすると、

$$x:y=44\alpha+88(1-\alpha):9\alpha+9(1-\alpha)=308:45 \quad \text{よって } \alpha=0.60$$

3.

4.

(1)



III

1. ア: 273 イ: 過小 ウ: 気体分子間の引力 (気体分子自身の体積)

A: ($k=$)

<A・イの考え方>

気体の熱膨張率を k ($^{\circ}\text{C}$) とすると、気体の体積は 100°C 上昇すると、 $V_0(1+100k)$ となる。これが $V(1+y)$ と等しくなるから、 $V_0(1+100k) = V(1+y)$ これを k について解けば良い。 k は y を用いて表すことができるが、 $y \geq 0$ において、 $y=0$ のとき k は最小となる。つまり容器の膨張を考慮すると、ゲーリュサックの報告した $k(y=0)$ は実際の k よりも小さいと考えられる。ただ、表を参照するとマールグヌスの膨張率の方が小さいという結果になっている。これは気体自体の乾燥が不十分だと膨張率は過大に評価されることを示唆する ($\rightarrow 3.$ につながる)。

2. 水銀面の高さをフラスコ内外で同じにする。

3. 水が含まれていると水蒸気になるときにその分体積が膨張するから。

4. (1) NO_2 は二量化し N_2O_4 になり分子量が大きくなるためファンデルワールス力が大きくなり沸点が高くなる。残り 3 化合物に関しては単量体の分子量が大きくなるに伴い沸点も高くなる。

<考え方>

分子の沸点の大小の要因は以下の通り：

(I) 水素結合 (有無、本数)

(II) ファンデルワールス力

① 極性の有無 (電気陰性度)

② 分子量の大小

③ 形 (まっすぐ or 折れ線)

今回、水素結合は考慮しなくて良い。

また、電気陰性度(ポーリングの値)はO: 3.5, S: 2.5, Cl: 3.0であるが今回はそれを考慮しようとする(今回の沸点と相反する(また、オゾン単体であるが電子式を書いて考えると極性分子であることに注意)。形も類似なので②の分子量の大小で考えれば良い。O<S<Clなので最初の3つに関しては分子量が大きくなるほど沸点も大きい。ただNO₂に関してはこれだけでは説明できないので二量体を形成する旨を説明する必要がある。

(2) ① $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ <注>イオン化傾向 Zn>H (酸化還元反応)

② $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ <注>揮発性酸遊離反応

③ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{C} + 11\text{H}_2\text{O}$ <注>濃硫酸の脱水作用

④ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ <注>弱酸遊離反応

⑤ $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ○ <注>酸化還元反応

(3) ④ $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) FeS₂を x kg 必要とすると、

$\text{FeS}_2 \cdot [\text{kmol}] \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot [\text{kmol}] \rightarrow \text{溶質 kg} \rightarrow \text{濃硫酸(溶液) kg} \rightarrow \text{溶液の体積}$

$\therefore x = 1.3456 \cdots \approx 1.3 \text{ L}$

<注>S原子のみに着目すれば化学反応式を立式する必要も、SO₂について深く考える必要もない。

お問い合わせは ☎ 0120-302-872

<https://keishu-kai.com/>