



## 2025 年度 東京大学 化学

### 【 講 評 】

まず、例年各大問がそれぞれ 1・II と分かれていたが、本年度はそれが無くなった。

全体として、思考力・読解力を要する問題が多く出題された。ほとんどの受験生にとっては初見の題材であり、その場で問題文を読み、状況を把握し、考察し、記述するという過程を経て解答しなければならず、骨の折れる問題が多かったと思われる。

理由の説明を要する問題が 13 題、計算過程を記述する必要がある問題が 9 題あり、時間内に適当な解答を記述するためには日頃から解いた過程を残し、採点者に伝わるような表現をする練習をしておく必要があるだろう。

### 【 解 答 】

#### 第 1 問

ア 分子量が大きいほど、分子間にはたらくファンデルワールス力が強くなる傾向があるから。

(解説)

ファンデルワールス力は次のような分子ほど強くはたらく。

- ① 極性のある分子
- ② 分子量の大きい分子
- ③ 分子どうしが接近しやすい形状の分子

イ MgO, CaO, NaF, KF

(解説)

異符号のイオン間にはたらく静電気力の大きさ  $F$  は、次式のように決まる。

$$F = \frac{|q_1 q_2|}{r^2} \quad (q: \text{イオンのもつ電荷}, r: \text{イオン間の距離})$$

- ① それぞれのイオンのもつ電荷の積の絶対値が大きいほど強いため、1 価のイオンからなる結晶よりも、2 価のイオンからなる結晶の方が融点が高くなる。

$$(\text{CaO}, \text{MgO}) > (\text{KF}, \text{NaF})$$

- ② イオン半径の小さなイオンからなる結晶ほど  $r$  が小さく、 $F$  が大きくなるため結晶の融点が高くなる。

$$\text{MgO} > \text{CaO} \quad \text{かつ} \quad \text{NaF} > \text{KF}$$

お問い合わせは ☎0120-302-872

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

ウ 金属元素：セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウムのいずれか1つ

理由：アルカリ金属元素の原子は価電子が1個であるため、金属結晶をつくる原子1個あたりの自由電子の数が少なく、それら原子間の金属結合が弱くなるから。

エ 単位格子中に4個の $\text{H}_2\text{O}$ 分子が含まれているので、氷の密度を $d [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$  とすると、

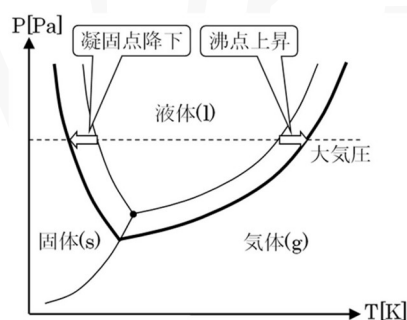
$$d = \frac{\frac{18.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}{6.0\times 10^{23}\text{mol}^{-1}}\times 4}{0.45\times 10^{-7}\times \frac{\sqrt{3}}{2}\times 0.45\times 10^{-7}\times 0.74\times 10^{-7}\text{cm}^3}$$
$$= 0.925\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

と計算できる。したがって、氷の密度は水の密度 $1.00\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ より低い。

オ (A) (3) (B) (3)

(解説)

不揮発性の物質が溶けた水溶液は、蒸気圧降下および凝固点降下により、下図のように融解曲線、蒸気圧曲線が移動する。(昇華平衡には関与しないため昇華圧曲線には影響しない。)



カ  $\Delta P = (1-x)P_0$  より、水溶液 S では溶質のモル分率は、

$$1-x = \frac{\Delta P}{P_0} = 7.20\times 10^{-4}$$

水溶液の質量モル濃度を $m [\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}]$  とすると、

$$\frac{m}{\frac{1000}{18} + m} = 7.20\times 10^{-4}$$
$$m = 3.99\times 10^{-2} [\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}]$$

希薄溶液の沸点上昇度 $\Delta t [\text{K}]$  は、溶液の質量モル濃度に比例し、その比例定数が $K_b [\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}]$  であるので、水溶液Sの沸点上昇度は、

$$\Delta t = 0.52\text{K}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 3.99\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$
$$= 2.07\times 10^{-2}\text{K}$$

と計算できる。したがって、水溶液Sの沸点と水の沸点との差は $0.021\text{K}$ である。

お問い合わせは ☎0120-302-872  
<https://keishu-kai.jp/>

キ 温度勾配をつけることで、位置Xには化合物Aより圧力 $P_1$ のときの昇華点が高い成分が、位置Zには化合物Aより昇華点が高い成分が凝華するようにし、位置Yに純度の高い化合物Aを凝華させるため。

ク  ,  : 再結晶, 抽出 (順不同)

理由: 溶媒を使用する精製法によって得られる固体物質には、使用した溶媒成分が含まれている可能性があり、これを除去するため。

ケ 理想気体の状態方程式より、気体の密度を $d$  [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ] とすると、

$$d = \frac{2.00 \times 10^7 \text{ Pa} \times 18.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 650 \text{ K}} \\ = 66.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

有効数字 2 桁で丸めると、 $6.7 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  となる。

コ  蒸発エンタルピー

(解説)

超臨界流体は気体と液体の区別のつかない様な状態であるため、蒸発エンタルピーは 0 である。

お問い合わせは ☎0120-302-872  
<https://keishu-kai.jp/>

## 第2問

ア 塩化水素は水に非常によく溶ける気体なので主に凝縮水に含まれる。その際、塩化水素は完全に電離するので凝縮水中の水素イオン濃度は大きく増加する。これにより、水への溶解度の小さい二酸化炭素は、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  の平衡が左に偏ることにより、さらに溶けにくくなるので、主に残留気体に含まれる。硫化水素も二酸化炭素と同様に水への溶解度が小さい酸性気体であるが、その多くが二酸化硫黄と反応し残量が非常に少なくなっていることと、二酸化炭素と比較して分子の極性が大きく、水への溶解度が大きいことから、主に凝縮水に含まれる。

イ  $\text{pH} = 8.3$  より、

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-8.3} = 10^{-0.3} \times 10^{-8.0} \\ &= 0.5 \times 10^{-8.0} \\ &= 5 \times 10^{-9.0} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] \end{aligned}$$

$K_1$  と  $K_2$  にこの値を代入すると、

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad \text{より、} \quad [\text{CO}_2] = \frac{5 \times 10^{-9} \times [\text{HCO}_3^-]}{5.0 \times 10^{-7}} = 1 \times 10^{-2} [\text{HCO}_3^-] \\ K_2 &= \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad \text{より、} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{5.0 \times 10^{-11} \times [\text{HCO}_3^-]}{5 \times 10^{-9}} = 1 \times 10^{-2} [\text{HCO}_3^-] \end{aligned}$$

したがって、

$$[\text{CO}_2] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 1 \times 10^{-2} : 1 : 1 \times 10^{-2}$$

このように、この pH ではほとんど  $[\text{HCO}_3^-]$  の形で存在するので、この pH における全炭素原子に対する  $[\text{CO}_3^{2-}]$  の割合は  $1/100$  と近似できる。炭酸水素カルシウムが  $x$   $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$  だけ溶けてちょうど飽和したとすると、 $[\text{Ca}^{2+}] = x$   $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{初期}} = 2x$   $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$  となり、ここから、 $[\text{HCO}_3^-]$  は電離平衡状態になる。このとき、炭素原子に物質質量に着目すると、

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{初期}} = [\text{CO}_2]_{\text{平衡時}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{平衡時}} + [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{平衡時}}$$

となり、全炭素原子は、 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{初期}}$   $[\text{mol/L}] = 2x$   $[\text{mol/L}]$  なので、

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{平衡時}} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{初期}} \times \frac{1}{100} = \frac{2x}{100}$$

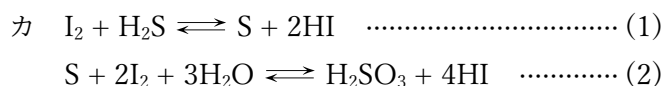
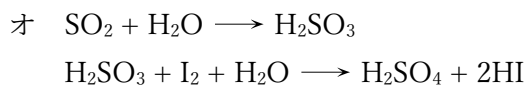
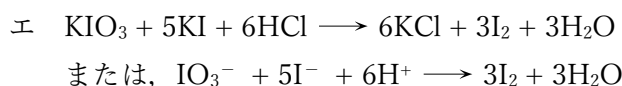
溶解度積  $K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  にこれらの値を代入すると、

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= x \left( \frac{2x}{100} \right) = \frac{x^2}{50} \\ x^2 &= 50 K_{\text{sp}} = 50 \times 5.0 \times 10^{-9} = 25 \times 10^{-8} \\ x &= 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

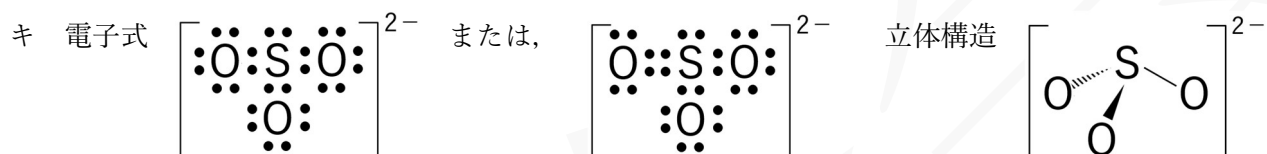
ウ 塩基性溶液中に硫化水素が溶けているので水溶液中に硫化水素の電離によって生じた硫化物イオンが多量に存在する。そこに、硝酸銀水溶液を滴下すると目的の塩化銀だけでなく硫化銀も同時に沈殿してしまうので、指示薬として加えたクロム酸イオンがクロム酸銀の赤色沈殿として生じたときを終点とする滴下量からは硫化物イオンの量を見積もることができないから。

お問い合わせは ☎0120-302-872

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



理由：生成した硫黄は水に難溶のため溶液中にはほとんど含まれず、また、硫黄と同時にヨウ化水素も生成するので、ルシャトリエの原理より(1)の平衡は右に、(2)の平衡は左に大きく偏るから。



理由：硫黄原子の周りには4つの電子対が存在し、それらは互いに反発が最小になる方向、すなわちお互いができるだけ離れる方向を向く。空間の中で4つの電子がお互い離れる方向は正四面体の頂点方向なので、4つの電子対はそれらの方向を向く。そのうち3つの電子対が酸素原子と共有結合しているから。

ク  $K = \frac{K_{\text{GQ}} K_{\text{WW}}}{K_{\text{GW}} K_{\text{WQ}}}$

ケ 平衡が右に偏るということは  $K$  の値が大きくなることである。つまり、 $\log_{10} K$  が正の値をとることにほかならない。したがって、

$$\begin{aligned} \log_{10} K &= \log_{10} \left\{ \frac{K_{\text{GQ}} K_{\text{WW}}}{K_{\text{GW}} K_{\text{WQ}}} \right\} \\ &= \log_{10} K_{\text{GQ}} + \log_{10} K_{\text{WW}} - \log_{10} K_{\text{GW}} - \log_{10} K_{\text{WQ}} \\ &= \alpha_{\text{G}} \beta_{\text{Q}} + \alpha_{\text{W}} \beta_{\text{W}} - \alpha_{\text{G}} \beta_{\text{W}} - \alpha_{\text{W}} \beta_{\text{Q}} \\ &= \alpha_{\text{G}} (\beta_{\text{Q}} - \beta_{\text{W}}) + \alpha_{\text{W}} (\beta_{\text{W}} - \beta_{\text{Q}}) \\ &= (\alpha_{\text{G}} - \alpha_{\text{W}}) (\beta_{\text{Q}} - \beta_{\text{W}}) > 0 \end{aligned}$$

これを満たすのは、

$$(\alpha_{\text{G}} - \alpha_{\text{W}}) > 0 \text{ かつ } (\beta_{\text{Q}} - \beta_{\text{W}}) > 0 \text{ または、 } (\alpha_{\text{G}} - \alpha_{\text{W}}) < 0 \text{ かつ } (\beta_{\text{Q}} - \beta_{\text{W}}) < 0$$

すなわち、

$$\alpha_{\text{G}} > \alpha_{\text{W}} \text{ かつ } \beta_{\text{Q}} > \beta_{\text{W}} \text{ または、 } \alpha_{\text{G}} < \alpha_{\text{W}} \text{ かつ } \beta_{\text{Q}} < \beta_{\text{W}}$$

お問い合わせは ☎0120-302-872  
<https://keishu-kai.jp/>

コ 条件 1

G と Q の電荷が W の電荷に比べて大きいので、G と W の間、Q と W の間に働く静電引力よりも G と Q の間に働く静電引力の方が大きくなり、その結果、G と Q は自発的（積極的）に水素結合しようとする。

条件 2

W の電荷が G と Q の電荷に比べて大きいので、G と W の間、Q と W の間に働く静電引力よりも W と W の間に働く静電引力の方が大きくなるので、W と W は自発的に水素結合しようとし、その結果として余った G と Q が結合する。

サ G(き), Q(き), 成立条件：条件 2

理由：疎水部分は水分子との結合力が弱いので、水分子どうしの水素結合が自発的に形成され、余った疎水部分どうしが結合しミセルを形成したと考えられるから。

お問い合わせは ☎0120-302-872  
<https://keishu-kai.jp/>

### 第3問

ア 試薬 (4)          液性 (7)

イ A<sup>1</sup> リシン                  A<sup>2</sup> アラニン                  A<sup>3</sup> グリシン

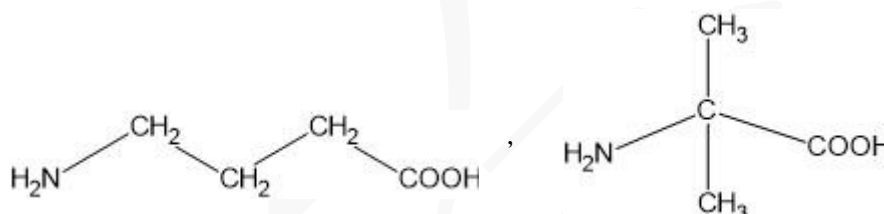
または

A<sup>1</sup> アスパラギン酸          A<sup>2</sup> リシン                  A<sup>3</sup> グリシン

または

A<sup>1</sup> グルタミン酸          A<sup>2</sup> リシン                  A<sup>3</sup> グリシン

A<sup>4</sup>として考えられるアミノ酸



(解説)

結果5より、テトラペプチドX (A<sup>1</sup>-A<sup>2</sup>-A<sup>3</sup>-A<sup>4</sup>) を加水分解して得られるトリペプチドa, bおよびジペプチドc, d, eは次のような配列になる。

トリペプチド a, b	ジペプチド c, d, e
A <sup>1</sup> -A <sup>2</sup> -A <sup>3</sup>	A <sup>1</sup> -A <sup>2</sup>
A <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -A <sup>4</sup>	A <sup>2</sup> -A <sup>3</sup>
	A <sup>3</sup> -A <sup>4</sup>

結果6より、aとcには等電点が7.0よりも大きい塩基性アミノ酸(リシンかアルギニン)が含まれていることが分かる。

結果7よりcに含まれている塩基性アミノ酸の元素分析の結果から、

$$\frac{49.3}{12} : \frac{9.6}{1.0} : \frac{19.2}{14} : \frac{21.9}{16} = 3 : 7 : 1 : 1$$

組成式はC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, カルボキシ基を含むことからO原子が2個以上でなければならず、分子式はC<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>である。(C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>は分子量から不適。) よって、このアミノ酸はリシンであると考えられる。また、cに含まれるもう一方のアミノ酸の分子量をmとすると、

$$146 + m - 18 < 220$$

$$m < 92$$

となり、これを満たすα-アミノ酸はグリシンかアラニンである。

結果8より、立体異性体をもたないペプチドは、グリシンと、不斉炭素原子をもたないアミノ酸で構成される。不斉炭素原子をもたないアミノ酸は表3-1のアミノ酸以外のアミノ酸A<sup>4</sup>であり、その分子量は、

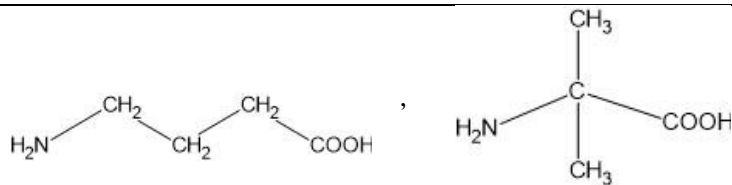
$$150 \leq 75 + m_{A^4} - 18 < 170$$

$$93 \leq m_{A^4} < 113$$

である。A<sup>4</sup>はアミノ基とカルボキシ基以外は炭化水素基で構成されていることから、これを満たすA<sup>4</sup>の構造はH<sub>2</sub>N-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-COOHであり、このうち不斉炭素原子をもたない構造は、

お問い合わせは ☎0120-302-872

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



のいずれかである。

グリシンは  $A^4$  と隣接していなければならないので、 $A^3$  がグリシンであることが確定する。

(i) ジペプチド c に含まれるアミノ酸が、リシンーアラニンだった場合

pH 7.0 での電気泳動の結果を考慮すると、下図のように a は  $A^1-A^2-A^3$ 、b は  $A^2-A^3-A^4$ 、c は  $A^1-A^2$  となっていると考えられる。(  $A^2$  がリシンだと a、b とともに電気泳動で陰極に移動してしまうため不適。 )

	$A^1$	$A^2$	$A^3$	$A^4$
a	Lys	Ala	Gly	
b	Lys	Ala	Gly	
c	Lys	Ala	Gly	

(ii) ジペプチド c に含まれるアミノ酸がリシンーグリシンだった場合

pH 7.0 での電気泳動の結果を考慮すると、下図のように a は  $A^2-A^3-A^4$ 、b は  $A^1-A^2-A^3$ 、c は  $A^2-A^3$  となっていると考えられる。

	$A^1$	$A^2$	$A^3$	$A^4$
a		Lys	Gly	
b	Asp か Glu	Lys	Gly	
c		Lys	Gly	

この場合、b の等電点が 7.0 より小さい必要があるため、 $A^1$  としてはアスパラギン酸かグルタミン酸が考えられる。

ウ あ 立体異性体(ジアステレオマー)

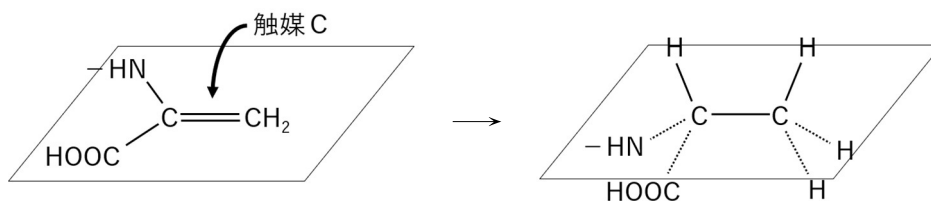
い 活性化エネルギー

う 手前

(解説)

鏡像異性体の一方である不斉触媒 C を、化合物 B に作用させた場合、遷移状態では化合物 B 由来の不斉中心と触媒 C 由来の不斉中心の、2 つの不斉中心をもつ。このようなとき、鏡像関係ではない立体異性体(ジアステレオマー)を生じ、これらは互いに物理的・化学的性質が異なる。問題文の中に「 あ は物理的・化学的性質が異なる」とあるので、鏡像異性体は不適。

下図のように紙面手前から反応した場合、アミド結合とカルボキシ基は紙面裏側に押し出される形になるので、化合物 D を生じる。



お問い合わせは ☎0120-302-872  
<https://keishu-kai.jp/>

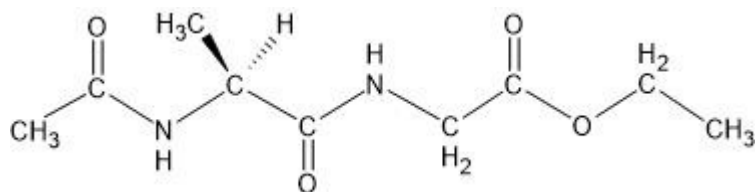


エ 4 種類

(解説)

N 末端側から、Gly-Gly, Gly-Ala, Ala-Gly, Ala-Ala の 4 種類

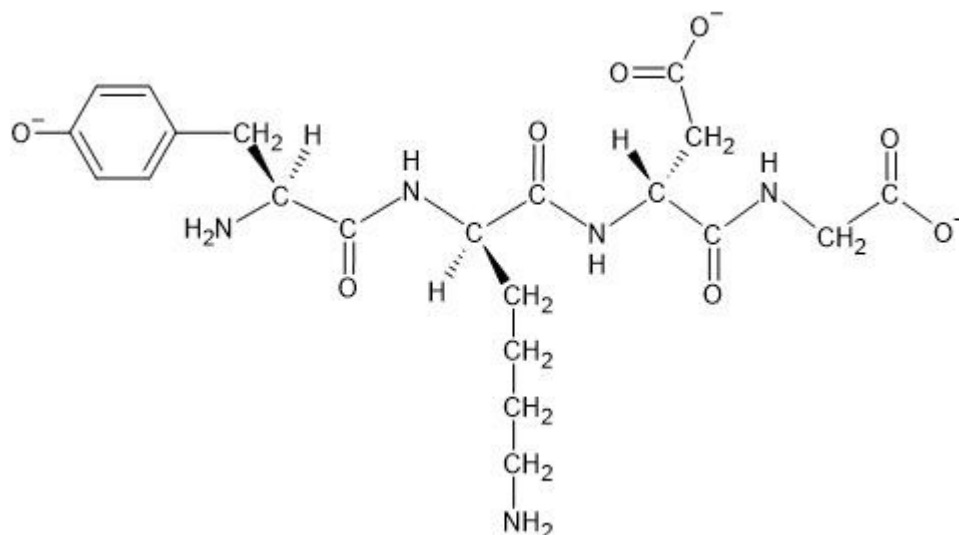
オ



カ アセチル基で保護されたアミノ基を脱保護する際に、ペプチド結合の加水分解も起こってしまうため。

キ ろ過により未反応のアミノ酸を含む溶液と樹脂ビーズを分離する。

ク



ケ ニンヒドリン反応をし召したのは、工程③での縮合が不十分で未反応のアミノ基が樹脂ビーズ側に残ってしまっているためだと考えられるので、ニンヒドリン反応を示さなくなるまで工程③を繰り返し行う。

お問い合わせは ☎0120-302-872  
<https://keishu-kai.jp/>