

〔1〕

問 1

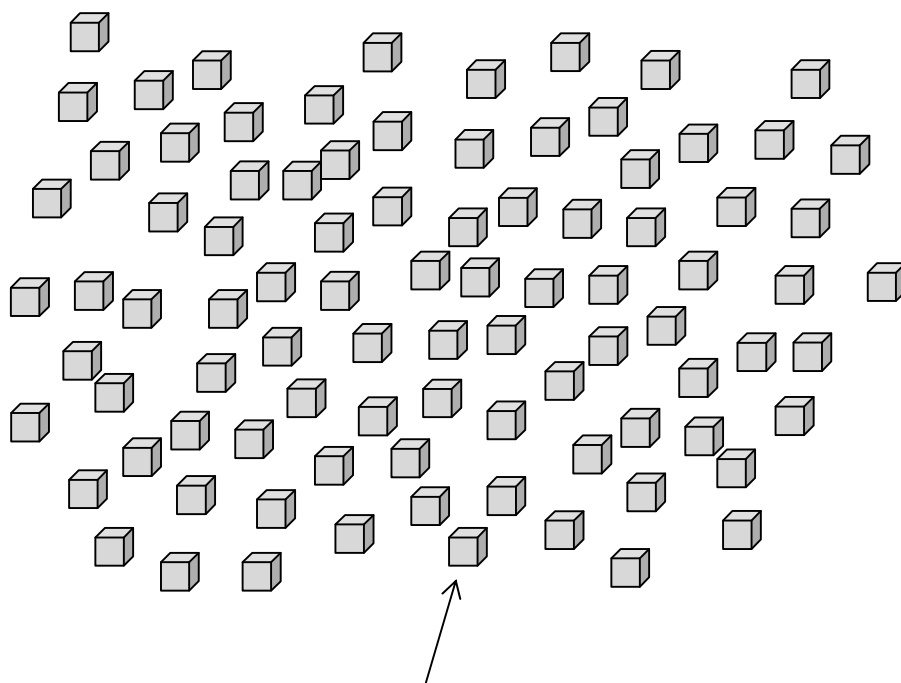
(①) 体心立方 (②) 六方最密 (③) 12

問 2

$$\frac{1.40 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ 個/mol}}{6.48 \times 10^{19} \text{ 個}} \approx 13.0$$

∴ 13 個 …… (答)

クラスター(A)の集合



原子 13 個からなるクラスター(A)

問 3

クラスター(A)1 個あたり $\frac{7.78 \times 10^{20}}{6.48 \times 10^{19}} \approx 12.0$ 個の分子(B)が結合した。

これと、露出表面原子 1 原子に対し分子(B)が 1 分子結合することから、
クラスター(A)1 個に含まれる露出表面原子の個数は 12 個 …… (答)

問 4

問題文より，クラスターに含まれる原子の配列は，
面心立方格子の金属結晶中の原子の配列（位置関係）と同じだから，
クラスターの原子配列は以下の 2 通りが考えられる。

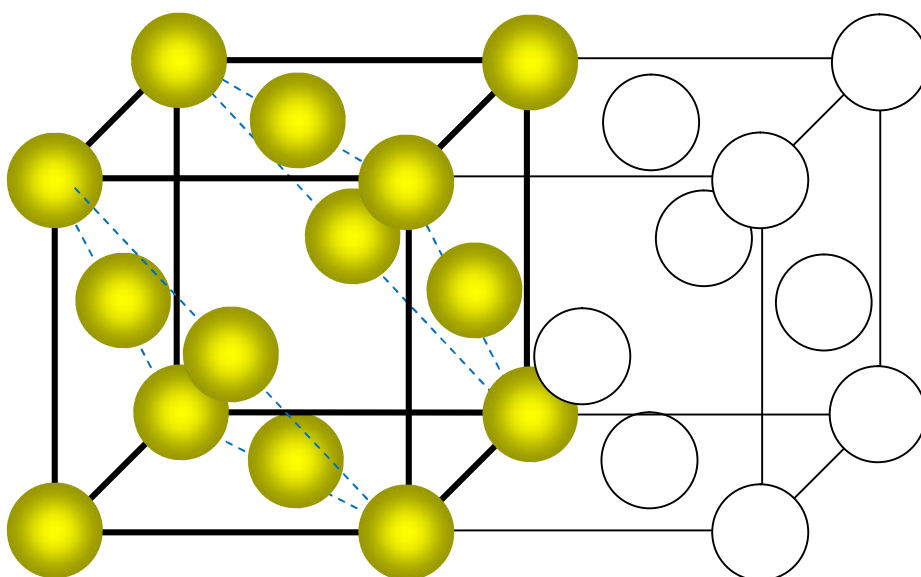
クラスターの原子配列

図の解説：最接原子どうしは図 2 のように接触していなければならないが，
見やすくするため，接触しない図にした。

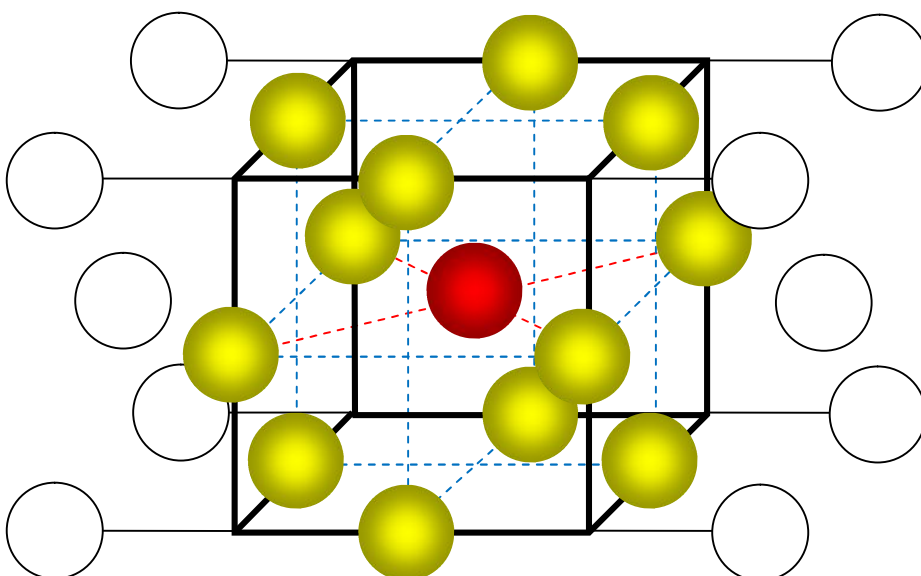
また，内殻原子を赤色，露出表面原子を黄色で表した。

尚，破線は原子の位置関係をわかりやすくしたものである。

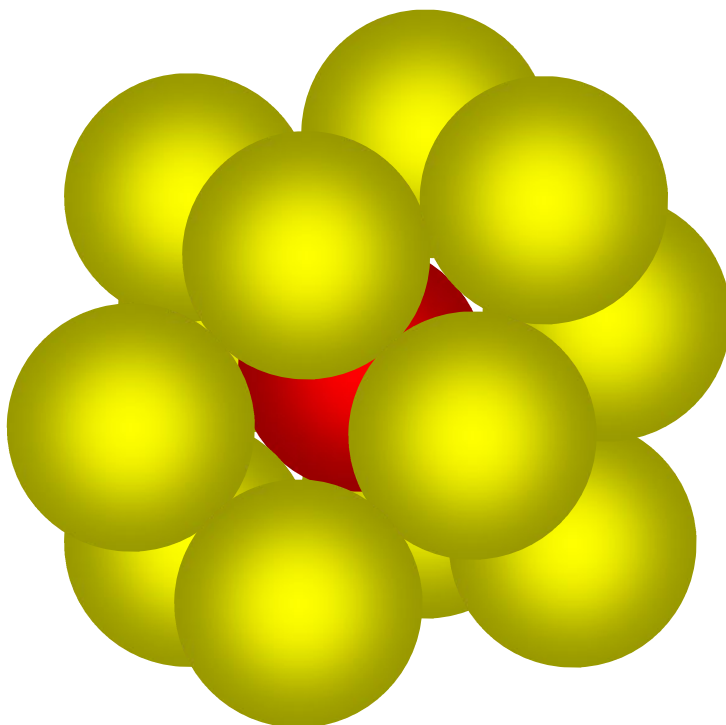
パターン 1：面心立方格子（太実線枠）



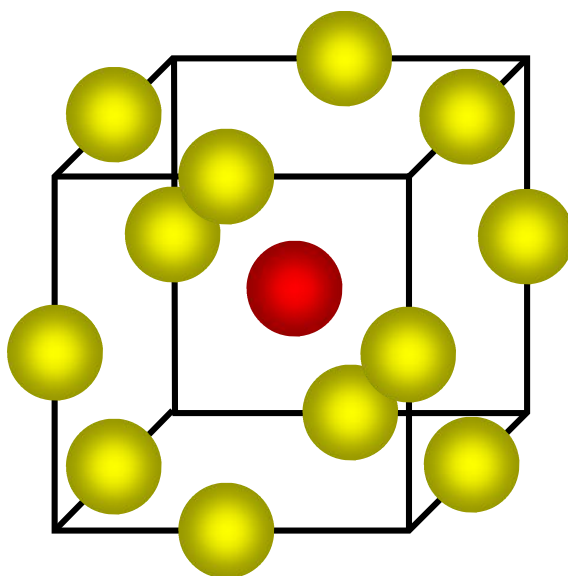
パターン 2：面心立方格子を辺の長さの $\frac{1}{2}$ だけ右にシフトすると



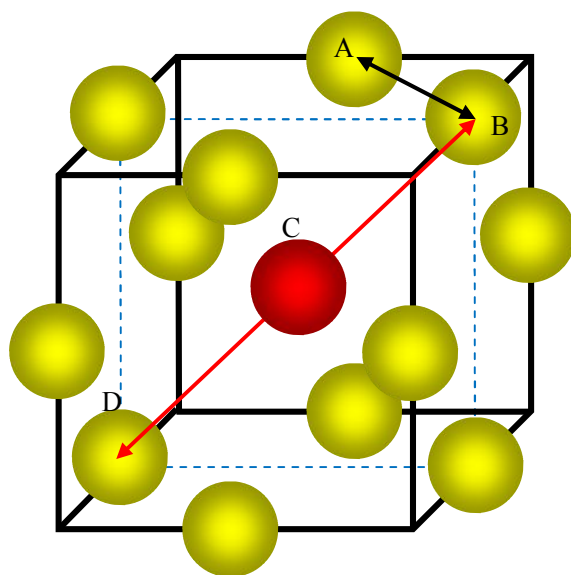
問3 と問4 より, クラスタに含まれる原子は 13 個で, 内殻原子が 1 個であることから, クラスタの原子配列はパターン 2 であることがわかる。
 よって, クラスタは次のような構造をもつ。



が, 見やすくする目的で,
 やっぱり



で考えることにする。
 ただし, 最接する原子間の距離は $2r$ であるとする。



最も短いのは、A と B のような位置関係にある線分の長さだから、

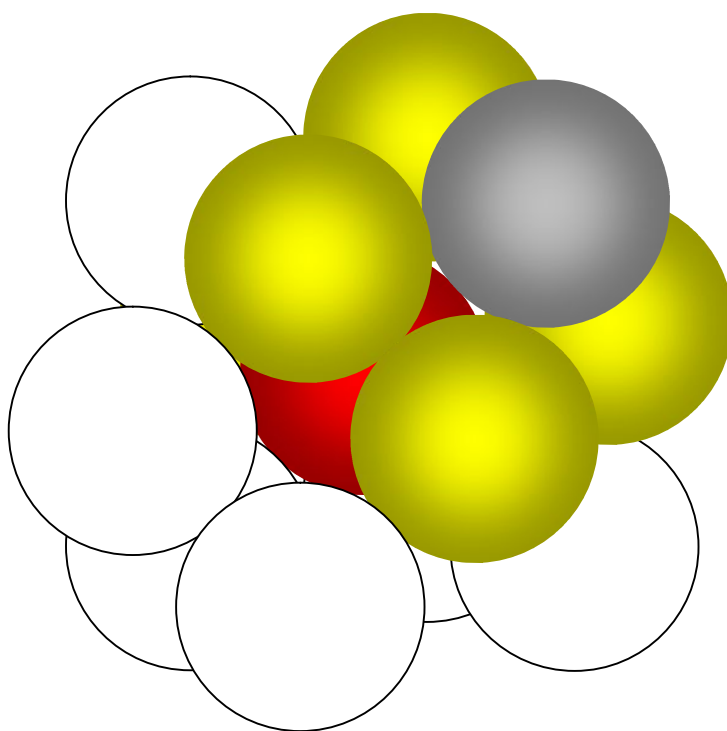
$2r$ …… (答)

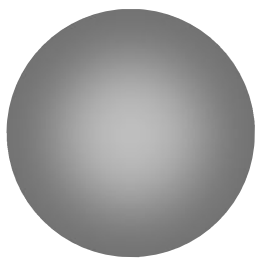
最も長いのは、B と D のような位置関係にある線分の長さで、

B と C, C と D が最接の関係にあるから、

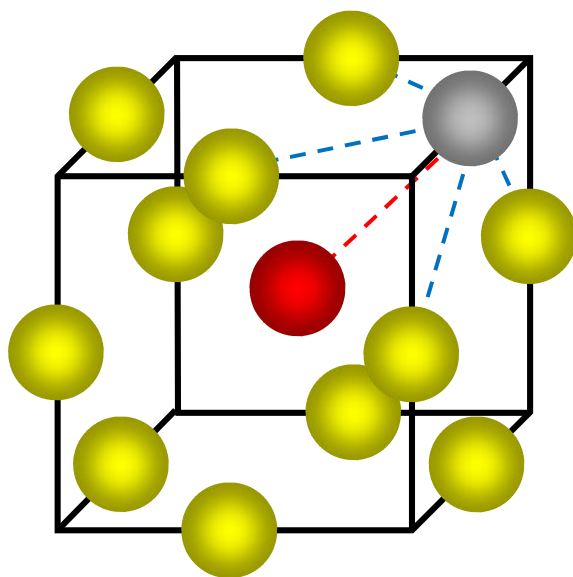
$4r$ …… (答)

問 5



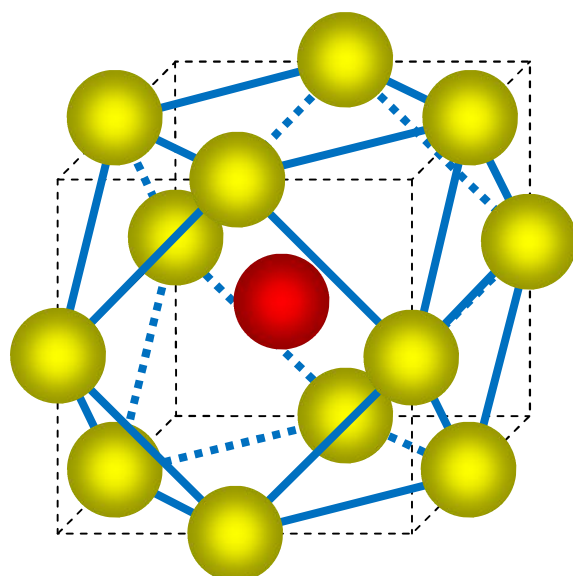


と最接する原子は 5 個だから、配位数は 5 ……(答)



問 6

立方体 (6 面体) の 8 つの角を切り取った形だから、立方体より面が 8 つ多い。
よって、14 面体 ……(答)



クラスター

小さい粒状の物体で、とくに巨大分子状でなく、原子・分子が集まっている微粒子を考える。原子数が減って (10^6 程度)、露出表面原子が全体の 10% くらいになると、大きな物体と内部の状態も性質も違ってくる。

この程度以下の小さい微粒子を超微粒子とよんでいる。

もっと小さくなって、表面の割合が増え、原子が数えられるようになると、ブドウの房を想像してクラスターとよぶ。

中でも個数 $10 \sim 10^2$ のものは、とくにマイクロクラスターとよばれる。

この場合は、原子は熱運動でよく動きまわり、表面にあるかと思えば内に隠れ、気体とも液体とも固体ともいえない状態である。

結合エネルギーも巨視的の場合の 10% くらいになる。

原子の数が増えていくと、特別の数のところで安定性が大きくなり、原子核の魔法数似た現象も見られる。

中間の領域 (10^4 あたり) はメゾスコピック (中間) のクラスターとよばれ、中間の性質を示す。

表面の割合が大きく、熱運動のため表面を原子が動きまわるのが電子顕微鏡で見られる。尚、炭素原子だけからなる C_{60} , C_{70} , C_{84} などのクラスターがかなり安定に存在し、ほぼ球形やラグビーボール形をしていることが発見された。

三省堂物理小事典より

魔法数

原子を順に並べた周期表を見ると、原子の性質が周期的に現れ、数 8 の周期が最も目立つが、細かく見ると 2, 4 などもあり、希土類などさらに長い周期もある。

このように特別の数が性質を特徴づけるとき、これを魔法数 (マジックナンバー) とよぶことがある。

元素の周期律の理解がなされたのは量子力学の大成功の一つであった。

同様に、原子核にも陽子または中性子数が 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126 など

特に安定な核が見出され、これを平均の場の中で動く粒子の考え方で見事に説明したのは、M.G.メイヤーらの核模型であった。

素粒子の分類でも 8 道説のように不思議な数がある。

三省堂物理小事典より

〔2〕

【 I 】

問 1

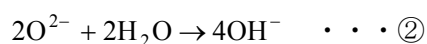
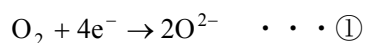
A 銀白 B 赤褐

問 2

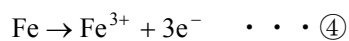
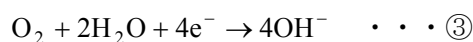
ア 小さい イ 大きい ウ 大きい エ 小さい オ 電子

カ 起電力 (局部電池) キ 大きい

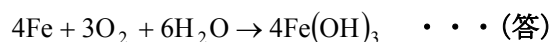
問 3



①+②より,



④×4+③×3より,



問 4

不動態

問 5

クロムは不動態をつくりやすく, 表面に生成したその緻密な酸化皮膜により内部が化学反応から保護される。

不動態

Al, Fe, Ni, Cr, Co が濃硝酸や濃硫酸など酸化力の強い酸と反応すると, その表面に緻密な酸化皮膜が生成し, 内部が保護されるため, 化学反応性を失う。このように金属が本来示すべき化学反応性を失った状態を不動態 (不働態) という。尚, 希硝酸程度の酸化力では不動態はできない。ステンレス鋼の耐食性は, クロムやニッケルがアルミニウムと同様イオン化傾向が大きく不動態をつくりやすいことによる。

【Ⅱ】

問 6

銅めっきの体積

$$\text{銅めっきの膜厚を } x [\text{cm}] \text{ とすると, 銅めっきの体積} = 3.0x \times 10^2 [\text{cm}^3] \quad \dots \textcircled{1}$$

銅 1[g]あたりの体積 (比容) から求めた銅めっきの体積

$$\text{面心立方格子中の原子数は 4 だから, 格子中の銅の質量} = 4 \times \frac{63.5}{6.02 \times 10^{23}} [\text{g}]$$

$$\text{面心立方格子の体積} = (3.6 \times 10^{-8})^3 = 3.6^3 \times 10^{-24} [\text{cm}^3]$$

よって,

$$\text{銅の比容} = \frac{3.6^3 \times 10^{-24}}{4 \times 63.5} = \frac{3.6^3 \times 0.602}{4 \times 63.5} [\text{cm}^3/\text{g}]$$

銅めっきの質量は, アルミニウム板の質量増加が 0.55[g]であることから, 0.55[g]

よって,

$$\text{銅めっきの体積} = \frac{3.6^3 \times 0.602}{4 \times 63.5} [\text{cm}^3/\text{g}] \times 0.55 [\text{g}] = \frac{3.6^3 \times 0.602 \times 0.55}{4 \times 63.5} [\text{g}] \quad \dots \textcircled{2}$$

①=②より,

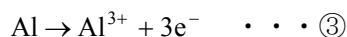
$$3.0x \times 10^2 = \frac{3.6^3 \times 0.602 \times 0.55}{4 \times 63.5}$$

$$\therefore x \approx 2.02 \times 10^{-4} [\text{cm}]$$

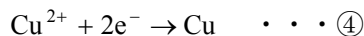
よって, $2.0 \times 10^{-4} [\text{cm}] \quad \dots \text{(答)}$

問 7

陽極の反応

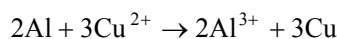


陰極の反応



全体の反応

③×2+④×3 より,



よって,

アルミニウム板の質量がアルミニウム 2mol ($2 \times 27.054 [\text{g}]$) 分減少するとき,銅板の質量が銅 3mol ($3 \times 63.5 [\text{g}]$) 分増加する。

$$\therefore \frac{y}{0.54} = \frac{3 \times 63.5}{2 \times 27.0} \quad \therefore y \approx 1.90$$

よって, $1.9 [\text{g}] \quad \dots \text{(答)}$

[3]

問 1

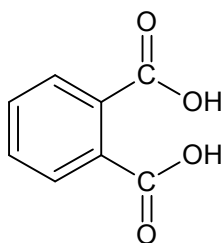
フェノール

問 2

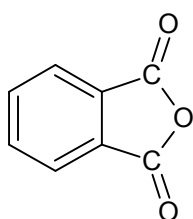
アニリン

問 3

B

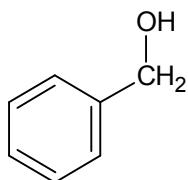


F

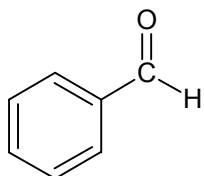


問 4

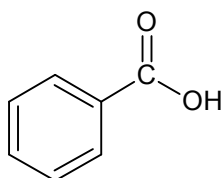
E



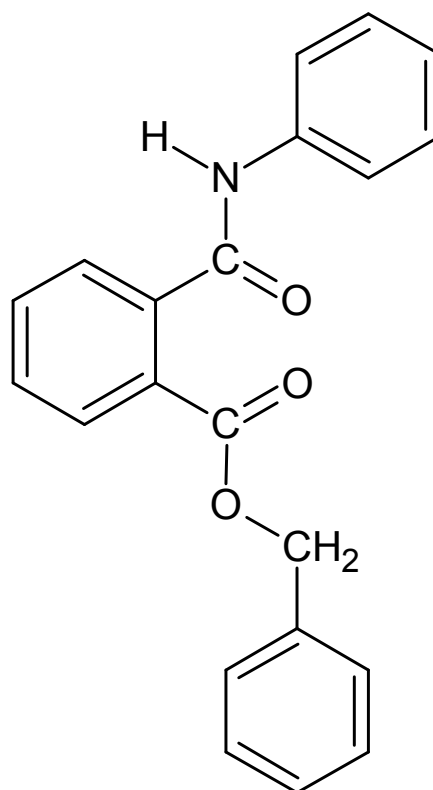
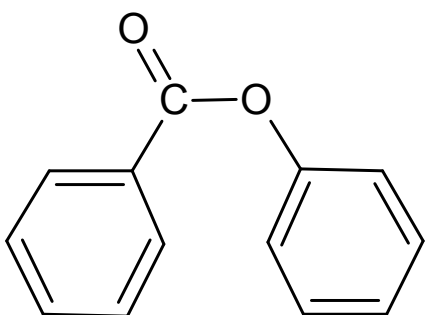
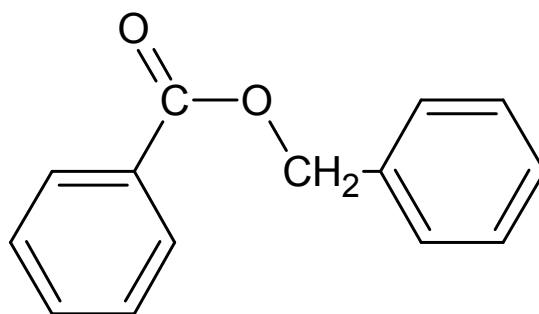
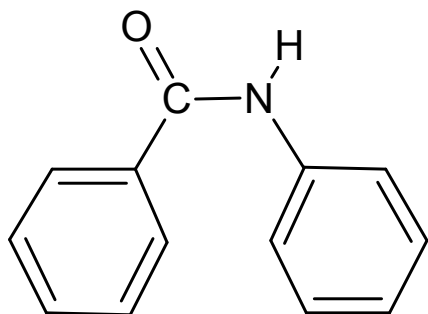
G



H



問 5



4 種類の有機化合物を NaOH を用いて加水分解すると、
酸性芳香族化合物は中和反応により塩になるから、水層に分離される。

よって、

水層①に分離されたのは酸性の芳香族化合物、

有機層①に分離されたのは塩基性芳香族化合物または中性芳香族化合物である。

水層①からの分離過程

水層①に塩酸を加えると、塩酸より弱い酸が遊離する。

塩酸より弱い酸の芳香族化合物は水に溶けないので、有機層②に分離される。

有機層②に NaHCO₃ 水溶液を加えると、

炭酸より強い酸は塩となって水層へ移動し、炭酸より弱い酸は有機層にとどまる。

よって、

A, B は炭酸より強い酸性芳香族化合物、C は炭酸より弱い酸性芳香族化合物である。

有機層①からの分離過程

有機層①に塩酸を加えると、塩基性芳香族化合物は塩になるから、水層に分離される。

よって、D は塩基性芳香族化合物である。

また、E は中性芳香族化合物である。

A~G の化合物

問 1 より、C はフェノール

問 2 より、D はアニリン

問 3 で、

脱水する酸性芳香族化合物といえばフタル酸であり、分子式が一致することから、

B はフタル酸、したがって、F は無水フタル酸

問 4 で、

G は不飽和度 5 のベンゼン環 CHO 化合物であり、ベンゼン環の不飽和度は 4 だから、
アルデヒド基（不飽和度 1）が置換した化合物である。

よって、G はベンズアルデヒドである。

したがって、E はベンジルアルコール、H、すなわち A は安息香酸である。

4 種類の有機化合物

エステル結合またはアミド結合をもつ化合物である。

A : B : C = 3 : 1 : 1, D : E = 1 : 1, A : E = 3 : 2 より、

A : B : C : D : E = 3 : 1 : 1 : 2 : 2

これと A は 1 価のカルボン酸、B は 2 価のカルボン酸であることより、

組合せは、A - C, A - D, A - E, B - (D, E) となる。

〔4〕

問 1

〔ア〕 α -ヘリックス 〔イ〕 β -シート (β -波形構造) 〔ウ〕 水素 〔エ〕 イオン
 〔オ〕 疎水

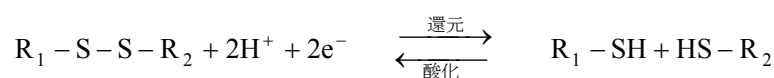
問 2

結合の名称：ジスルフィド結合

結合の構造：-S-S-

官能基の名称：チオール基，メルカプト基，スルフヒドリル基，水硫基から 1 つ

官能基の構造：-SH



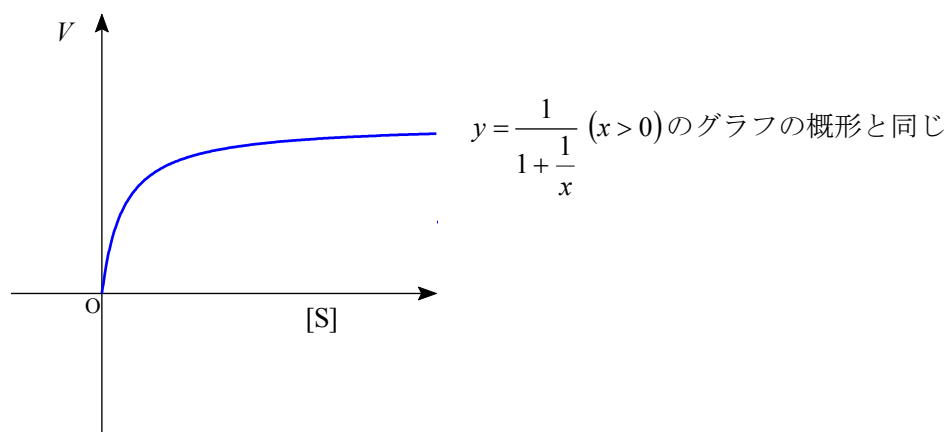
問 3

〔S〕=0 のとき

$$V = \frac{k_2[E]_T[S]}{K_m + [S]} = \frac{k_2[E]_T \cdot 0}{K_m + 0} = 0$$

〔S〕≠0 のとき

$$V = \frac{k_2[E]_T[S]}{K_m + [S]} = \frac{k_2[E]_T}{\frac{K_m}{[S]} + 1} \text{ と変形すると，グラフの概形は次のようになる。}$$

〔S〕≫ K_m のとき

$$V = \frac{k_2[E]_T}{\frac{K_m}{[S]} + 1} \approx k_2[E]_T = V'$$

〔S〕= K_m のとき

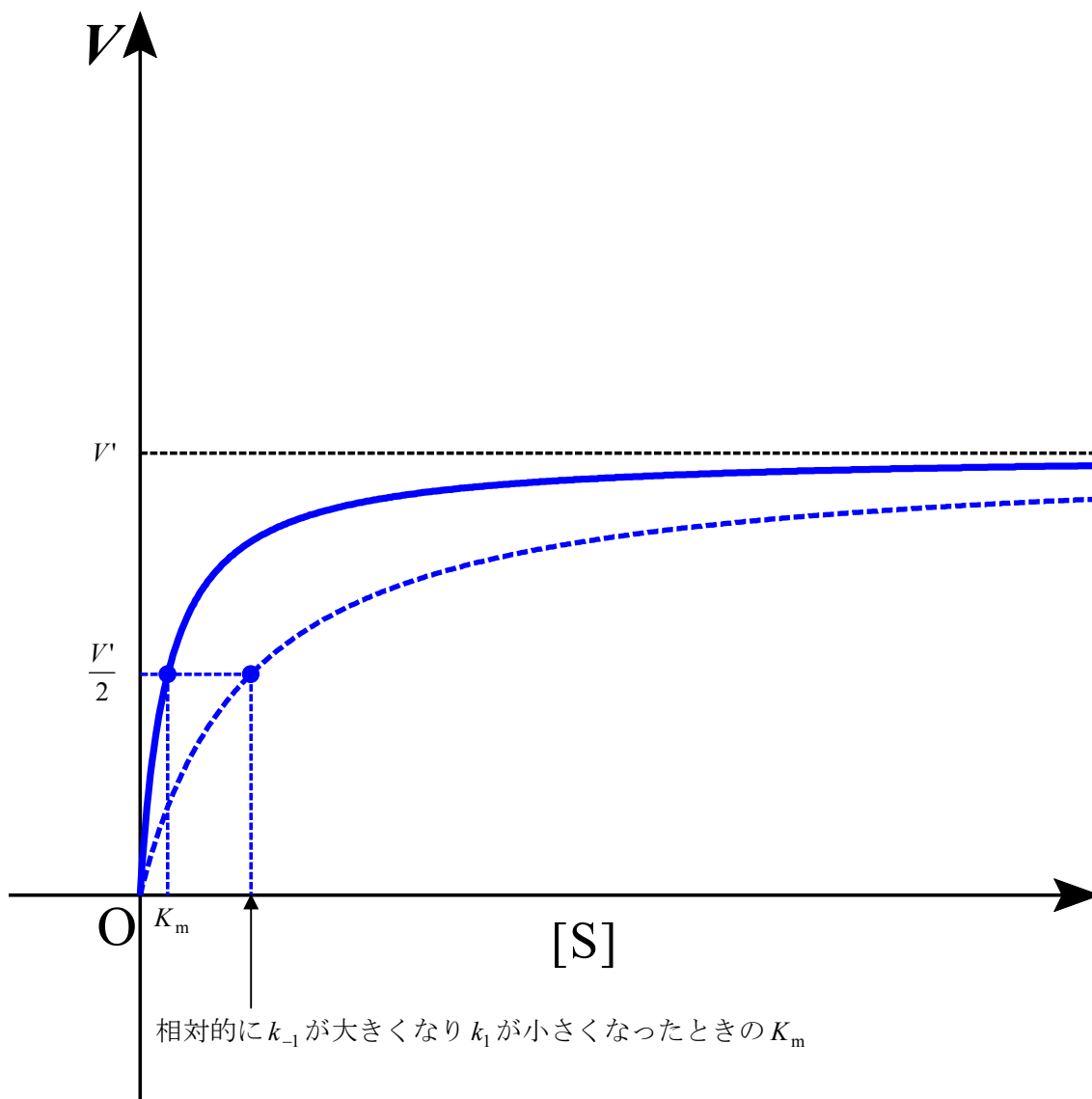
$$V = \frac{k_2[E]_T}{1+1} = \frac{k_2[E]_T}{2} = \frac{V'}{2}$$

相対的に k_{-1} が大きくなり、 k_1 が小さくなると、 $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ が大きくなる。

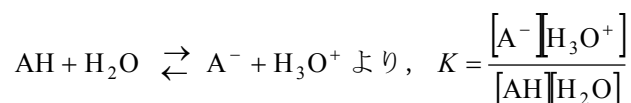
$[S] = K_m$ のとき $V = \frac{V'}{2}$ だから、 K_m が大きくなることは、

$V = \frac{V'}{2}$ となるときの基質濃度 $[S]$ が高くなることを意味する。

以上より、グラフの概形は下図のようになる。



問 4



$$\text{よって, } K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$\text{ここで, } [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ を } [\text{H}^+] \text{ で表すと, } K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]}$$

$$[\text{AH}] = [\text{A}^-] \text{ より, } K_a = [\text{H}^+]$$

$$\text{よって, } -\log_{10} K_a = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

$$\therefore \text{p}K_a = \text{pH}$$

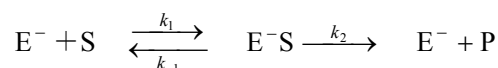
問 5

A を E に置き換えると, 次のようなモデルとなる。



右辺の E^- が酵素反応の触媒となる。

また, 酵素反応が定常状態 (酵素基質複合体の濃度 $[\text{E}^- \text{S}]$ が一定の状態) であれば, $[\text{E}^-]$ も一定であることおよび与えられた条件から, 電離平衡の移動は起こらない。よって, 電離平衡で生成した E^- の濃度は, 下の酵素反応の $[\text{E}^-]_{\text{T}}$ として一定に保たれる。



$$\text{よって, } V = \frac{k_2 [\text{E}^-]_{\text{T}} [\text{S}]}{[\text{S}] + K_m} = \frac{k_2 [\text{S}]}{[\text{S}] + K_m} [\text{E}^-]_{\text{T}}$$

「酵素の構造変化が酵素反応に影響を及ぼさない」とあるから,

$$k_1, k_{-1}, k_2 \text{ は一定に保たれる。したがって, } \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_m \text{ も一定である。}$$

また, pH 以外の反応条件も同じだから, 基質濃度 $[\text{S}]$ も同じである。

$$\text{よって, } \frac{k_2 [\text{S}]}{[\text{S}] + K_m} \text{ は定数扱いとなる。}$$

ゆえに, 反応速度 V と $[\text{E}^-]_{\text{T}}$ は比例の関係にある。

したがって, $[\text{E}^-]_{\text{T}}$ の濃度, つまり, 電離平衡における $[\text{E}^-]$,

すなわち $[\text{A}^-]$ を求めることにより, 反応速度 V と pH の関係が得られる。

AH \rightleftharpoons A⁻ + H⁺において,

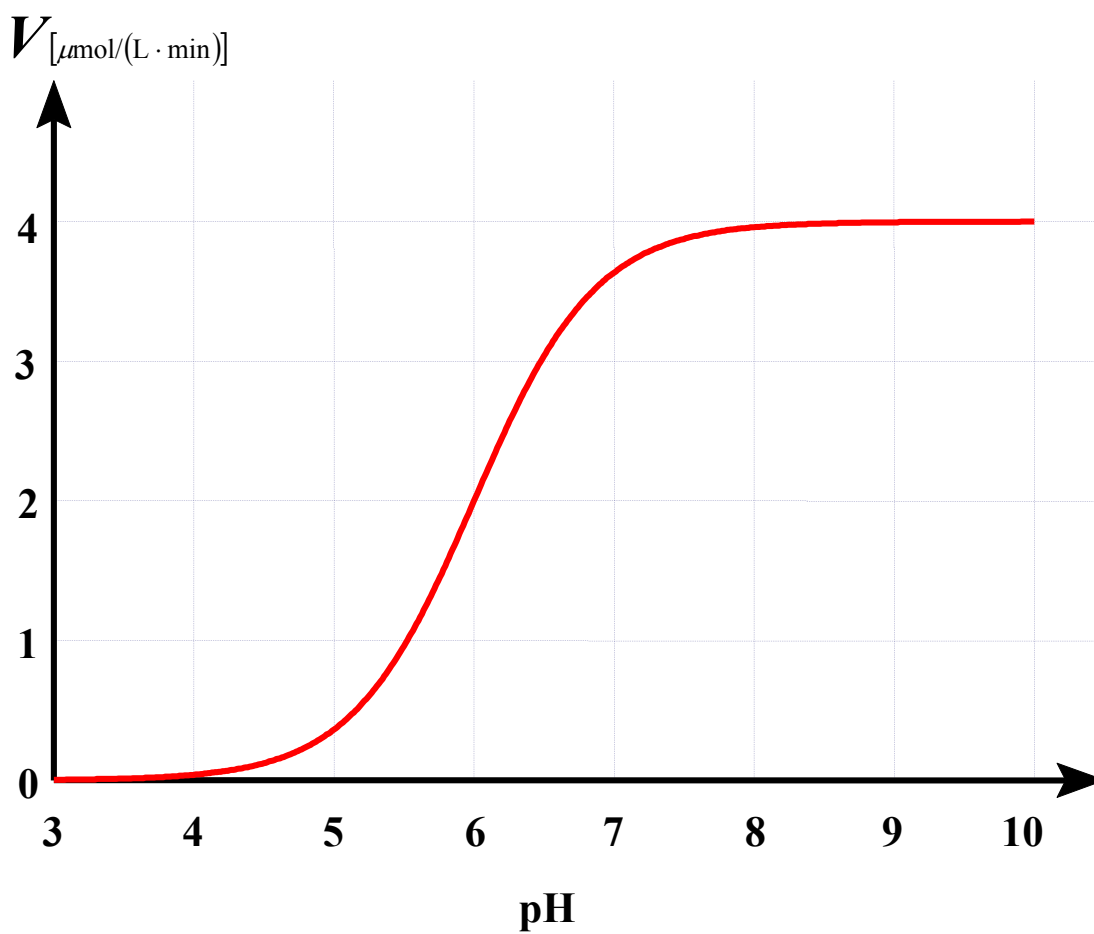
$$\text{AH の水溶液の濃度を } C \text{ とすると, } C = [\text{AH}] + [\text{A}^-] \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\text{p}K_a = 6.0 \text{ より, } K_a = 10^{-6.0} \quad \therefore 10^{-6.0} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より, } C - [\text{A}^-] = 10^6 [\text{A}^-][\text{H}^+] \quad \therefore [\text{A}^-](1 + 10^6[\text{H}^+]) = C$$

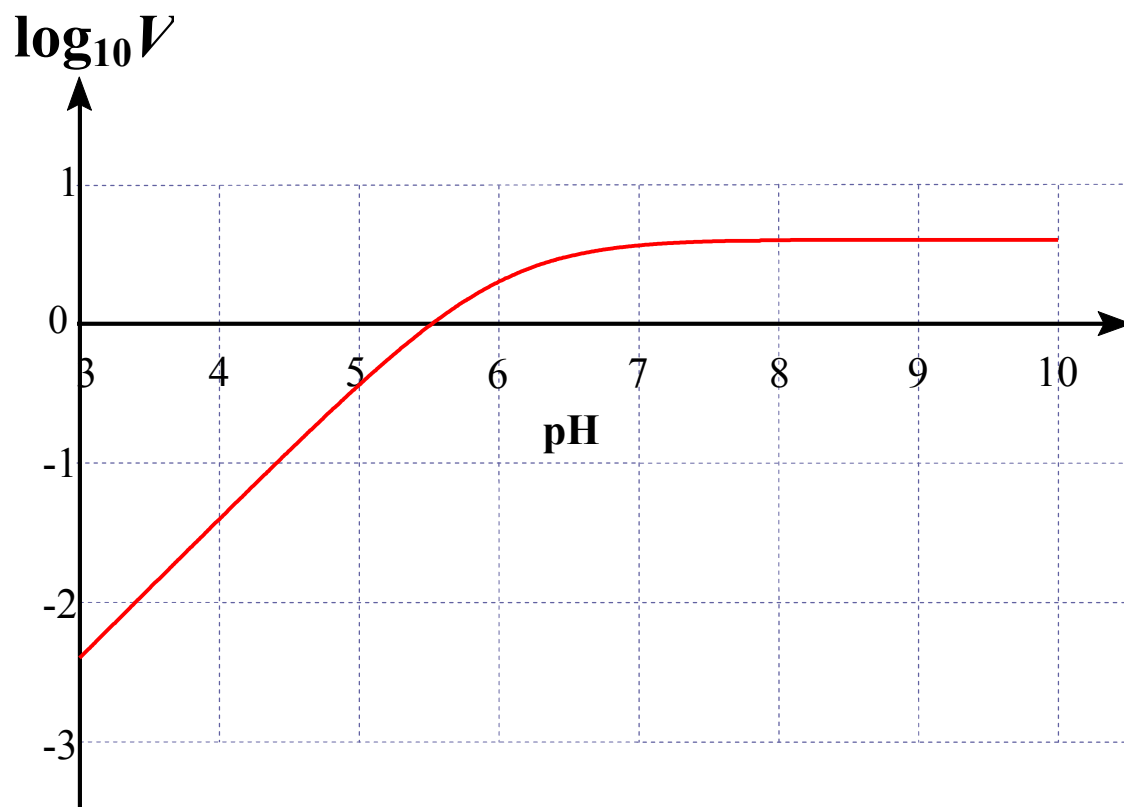
$$\text{よって, } [\text{A}^-] = \frac{C}{1 + 10^6[\text{H}^+]}$$

pH	$\frac{[\text{A}^-]}{C}$	$V[\mu\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})]$
10	$\frac{C}{1+10^{-4}}$	4.0
9	$\frac{C}{1+10^{-3}}$	$4.0 \times \frac{10^4 + 1}{10^4 + 10} \approx 3.99$
8	$\frac{C}{1+10^{-2}}$	$4.0 \times \frac{10^4 + 1}{10^4 + 100} \approx 3.96$
7	$\frac{C}{1+10^{-1}}$	$4.0 \times \frac{10^4 + 1}{10^4 + 1000} \approx 3.63$
6	$\frac{C}{1+1}$	$4.0 \times \frac{10^4 + 1}{2 \times 10^4} \approx 2.00$
5	$\frac{C}{1+10}$	$4.0 \times \frac{10^4 + 1}{10^4 + 10^5} \approx 0.363$
4	$\frac{C}{1+10^2}$	$4.0 \times \frac{10^4 + 1}{10^4 + 10^6} \approx 0.0396$
3	$\frac{C}{1+10^3}$	$4.0 \times \frac{10^4 + 1}{10^4 + 10^7} \approx 0.00399$



補足 1

縦軸を対数にすると，見やすいグラフになる。



補足 2

$$[E^-S] + [E^-] = [E^-]_T \quad \therefore [E^-] = [E^-]_T - [E^-S] \quad \dots \textcircled{1}$$

定常状態では、反応速度が釣り合っているから、

$$k_1[E][S] = k_{-1}[E^-S] + k_2[E^-S] \quad \dots \textcircled{2}$$

①を②に代入すると、

$$k_1([E^-]_T - [E^-S])[S] = k_{-1}[E^-S] + k_2[E^-S]$$

$$\therefore (k_1[S] + k_{-1} + k_2)[E^-S] = k_1[E^-]_T[S]$$

$$\therefore [E^-S] = \frac{k_1[E^-]_T[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$$

$$\therefore V = k_2[E^-S] = \frac{k_2 k_1 [E^-]_T [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}$$

$$\therefore V = \frac{k_2 [E^-]_T [S]}{[S] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

ここで、 $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_m$ とおくと、

$$V = \frac{k_2 [E^-]_T [S]}{[S] + K_m}$$

参考

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>

小ネタの部屋→化学小ネタ→反応の速さと化学平衡の「基本的な酵素反応速度式」