

18. 巻末補充問題 (総合問題)

263. 同位体に関する問題

(1)

反復試行の確率の問題である。

^{35}Cl が 3 個, ^{37}Cl が 1 個入った袋から 1 個の Cl を取り出し,
その Cl を確認してから戻すという操作を 3 回くり返す。

1 つの袋から ^{35}Cl が取り出される確率は $\frac{3}{4}$, ^{37}Cl が取り出される確率は $\frac{1}{4}$ だから,

$$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3 \text{ (総質量数 116) となる確率} = {}_3\text{C}_3 \left(\frac{3}{4}\right)^3 = \frac{27}{4^3}$$

$$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl} \text{ (総質量数 118) となる確率} = {}_3\text{C}_2 \left(\frac{3}{4}\right)^2 \left(\frac{1}{4}\right)^1 = \frac{27}{4^3}$$

$$^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}\text{ }^{37}\text{Cl}_2 \text{ (総質量数 120) となる確率} = {}_3\text{C}_1 \left(\frac{3}{4}\right)^1 \left(\frac{1}{4}\right)^2 = \frac{9}{4^3}$$

$$^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3 \text{ (総質量数 122) となる確率} = {}_3\text{C}_0 \left(\frac{1}{4}\right)^3 = \frac{1}{4^3}$$

よって, $^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3 : ^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl} : ^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}\text{ }^{37}\text{Cl}_2 : ^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3 = 27 : 27 : 9 : 1$

ゆえに, (a) : (b) : (c) : (d) = 27 : 27 : 9 : 1

あるいは,

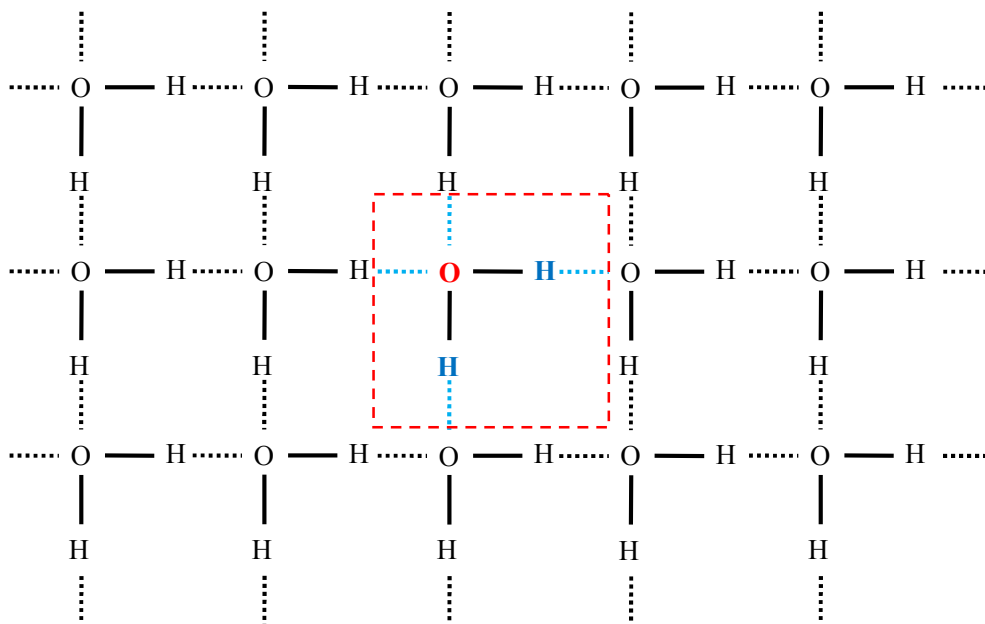
$$\begin{aligned} ^{11}\text{B}(3^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl})^3 &= ^{11}\text{B} \left\{ 27(^{35}\text{Cl})^3 + (^{37}\text{Cl})^3 + 3 \cdot 3^{35}\text{Cl} \cdot ^{37}\text{Cl} (3^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}) \right\} \\ &= 27 \cdot ({}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3) + ({}^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3) + 27 \cdot ({}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl}) + 9 \cdot ({}^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}\text{ }^{37}\text{Cl}_2) \end{aligned}$$

$\therefore ^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_3 : ^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}_2\text{ }^{37}\text{Cl} : ^{11}\text{B}^{35}\text{Cl}\text{ }^{37}\text{Cl}_2 : ^{11}\text{B}^{37}\text{Cl}_3 = 27 : 27 : 9 : 1$

ゆえに, (a) : (b) : (c) : (d) = 27 : 27 : 9 : 1

265. 極性と水素結合

(2)



268. 揮発性液体物質の分子量測定

理想気体の状態方程式 $PV=nRT$ から理想気体の密度方程式 $PM=\rho RT$ へ分子量 M のある理想気体の質量を w , 密度を ρ とすると,

$$PV = nRT \Leftrightarrow PV = \frac{w}{M} RT$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{w}{V} \cdot \frac{1}{M} \cdot RT$$

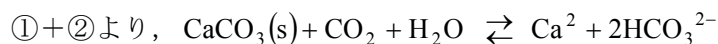
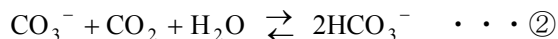
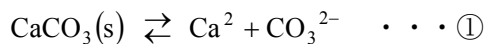
$$\Leftrightarrow P = \rho \cdot \frac{1}{M} \cdot RT$$

$$\Leftrightarrow PM = \rho RT$$

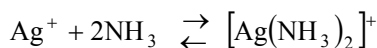
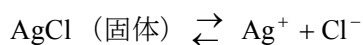
 $PM = \rho RT$ は $PV = nRT$ と語呂が似ているので覚えやすいと思う。また, R は定数, すなわち一定なので, 理想気体の状態方程式を比例式の形で,つまり, $\frac{PV}{nT} = \text{一定}$ または $\frac{nT}{PV} = \text{一定}$ の形で扱うと便利であるのと同様,理想気体の密度方程式も $\frac{PM}{\rho T} = \text{一定}$ または $\frac{\rho T}{PM} = \text{一定}$ の形で扱うと便利である。

269. 二酸化炭素水溶液の電離平衡と鍾乳洞

(1)

CaCO₃(s) + CO₂ + H₂O ⇌ Ca²⁺ + 2HCO₃²⁻ の作り方

270. 錯イオンの生成と平衡定数



の平衡が成立しているとき

銀イオンと塩化物イオンの濃度がそれぞれ, $[\text{Ag}^{+}] = x$, $[\text{Cl}^{-}] = y$ であるとするとき,
塩素原子は塩化物イオンとしてのみ存在するから, y は溶解した塩化銀の濃度と等しい。

④式について, $[\text{NH}_3] = 1.0 \text{ mol/L}$ だから,

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}] = 1.7 \times 10^7 \times x$$

また, Ag^{+} と $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$ の Ag は AgCl 由来だから,

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^{-}] &= [\text{Ag}^{+}] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}] \\ &= x + 1.7 \times 10^7 \times x \\ &\approx 1.7 \times 10^7 \times x \end{aligned}$$

よって, $x = \frac{y}{1.7 \times 10^7}$ としてよい。

したがって,

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^{+}][\text{Cl}^{-}] &= xy \\ &= \frac{y^2}{1.7 \times 10^7} \end{aligned}$$

これと③式より, $\frac{y^2}{1.7 \times 10^7} = 2.8 \times 10^{-10} \quad \therefore y = \sqrt{47.6} \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

化学平衡の計算問題で使う式

1. 化学平衡の式および問題で与えられた関係式
2. 水のイオン積 K_w
3. 構成元素の物質質量保存の式

たとえば、濃度 C [mol/L], 体積 V [L] の化合物 A_mB_n (A と B は元素) の水溶液が,

電離平衡状態 $A_mB_n \rightleftharpoons mA^+ + nB^-$ にあるとすると,

	A_mB_n	\rightleftharpoons	mA^+	$+$	nB^-
電離前の濃度	C		0		0
濃度変化	$-x$		$+mx$		$+nx$
平衡時の濃度	$C-x$		mx		nx

より,

$$\text{構成元素 A の物質質量} = mCV = (m[A_mB_n] + [A^+]) \cdot V$$

$$\text{構成元素 B の物質質量} = nCV = (n[A_mB_n] + [B^-]) \cdot V$$

4. 電気化学的中性の原理 (溶液の電気量の総和=0)

溶液のイオンは電気的に中性の物質が電離したものだから,

溶液は電気的に中性, すなわち電荷の総和=0 である。

よって, 以下の関係式が成り立つ。

$$\sum (\text{陽イオンの価数} \times \text{陽イオンの物質質量}) = \sum (\text{陰イオンの価数} \times \text{陰イオンの物質質量})$$

または,

$$\sum (\text{陽イオンの価数} \times \text{陽イオンの濃度}) = \sum (\text{陰イオンの価数} \times \text{陰イオンの濃度})$$

陽イオン: 溶質由来の陽イオンと溶媒由来の陽イオン

(溶媒が水なら溶媒由来の陽イオンは H^+ (H_3O^+))

陰イオン: 溶質由来の陰イオンと溶媒由来の陰イオン

(溶媒が水なら溶媒由来の陰イオンは OH^-)

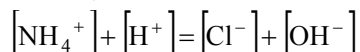
補足 1

電気化学的中性の原理

n_1 mol のアンモニアと n_2 mol の塩化アンモニウムを含む 1L の水溶液を例に、
溶液の電気量の総和=0 について考えてみよう。

アンモニア NH_3 も塩化アンモニウム NH_4Cl も水 H_2O も分子式からわかるように、
電的に中性だから、それらが電離しても、電荷の総和は 0 である。

よって、



が成り立つ。

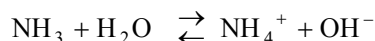
具体的に検証すると、

塩化アンモニウム由来の陽イオンと陰イオン

NH_4Cl は完全に電離するとみなしてよいので、 $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ より、
 NH_4Cl からの NH_4^+ の物質量 = n_2 mol, Cl^- の物質量 = n_2 mol ……①

アンモニアの電離平衡由来の陽イオンと陰イオン

アンモニアは弱塩基だから、次の電離平衡状態にある。



ここで、

アンモニアの電離による NH_4^+ の物質量を a mol, OH^- の物質量を a mol ……②
とする。

水の電離平衡由来の陽イオンと陰イオン

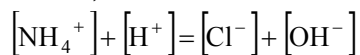
水の電離平衡 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (正しくは $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) からの

H^+ (正しくは H_3O^+) の物質量を b mol, OH^- の物質量を b mol ……③
とする。

溶液の体積が 1L であることと①, ②, ③より、

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= n_2 + a \\ [\text{H}^+] &= b \\ [\text{Cl}^-] &= n_2 \\ [\text{OH}^-] &= a + b \end{aligned}$$

よって、



が成り立つ。

補足 2

理想気体のモル濃度と状態方程式

理想気体の体積 V [L] とすると、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ より $\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$

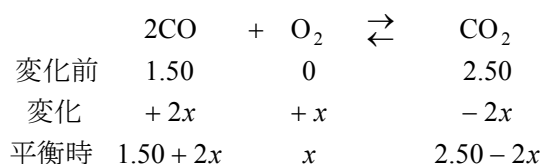
$\frac{n}{V}$ の単位は mol/L だから、これは理想気体のモル濃度を表す。

したがって、理想気体では、モル濃度の代わりに $\frac{P}{RT}$ を使うことができる。

補足 3

 x (未知数) についての方程式を立てて解くのが困難な場合

たとえば,



と与えられた平衡定数から x (未知数) についての方程式を立て、

その方程式を解くとき、必ずしもその方程式が解けるとは限らないし、

また解けるとしても計算が非常に煩雑になる場合がある。

そのような場合、 x の値が極端に小さいか極端に大きいかの可能性が十分高いので、方程式を立てたら、まず x (未知数) の大きさについて検討する。

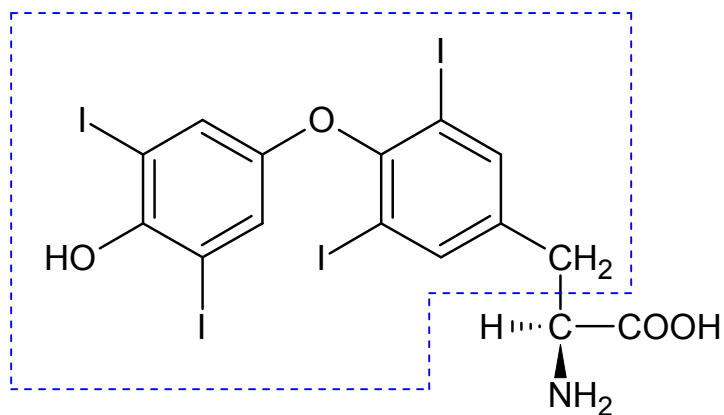
参考

大阪大学 2010 年度入試問題 [I] 問 8

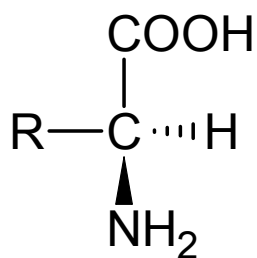
<http://www.toitemita.sakura.ne.jp/kakomonnoheya.html>

271. 立体異性体

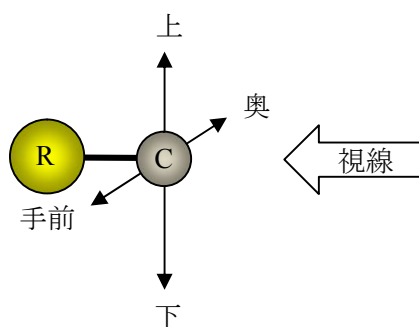
(1)



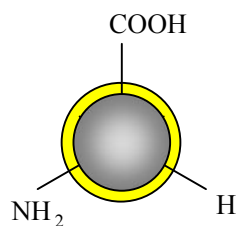
L-チロキシンの構造式の破線で囲まれた部分を R とすると、



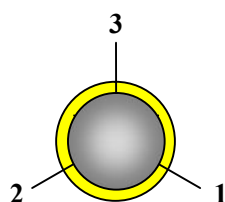
次に、①～⑨の構造の比較の目的で、下図のように R-C を固定する約束にする (重要)。約束の決め方は任意でよい。要するに、不斉炭素原子といっしょに固定するものを H, NH₂, COOH, R の中から 1 つ選び、適当な位置に固定すればよい。



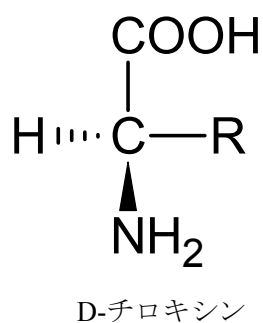
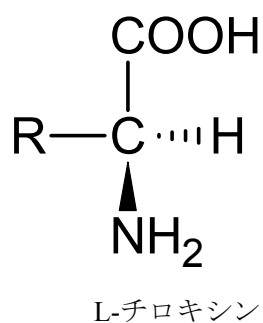
視線方向から L-チロキシンの見ると、



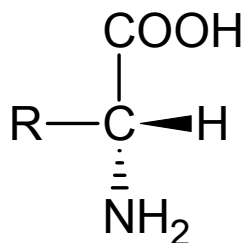
H, NH₂, COOH に 1,2,3 と番号をつけると,



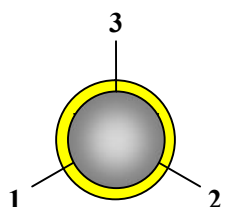
よって, 1→2→3 は時計回り



次に, D-チロキシンの R-C を前ページの約束に従い固定すると,
上図の D-チロキシンが左右反転するので, H は手前に, NH₂ は奥になる。

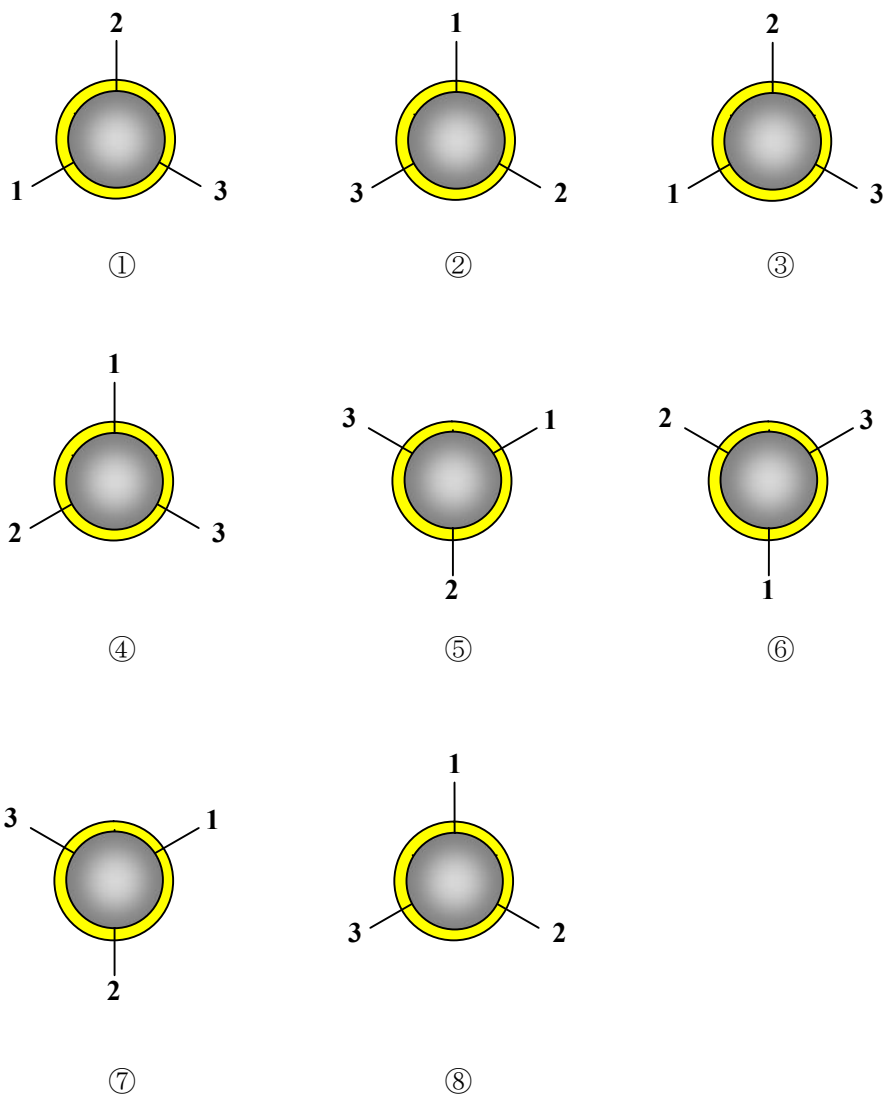


これを視線方向から見ると,



よって, 1→2→3 は反時計回り

約束に従って、①～⑧の 1, 2, 3 の配置を調べると、次のようになる。



⑥, ⑦, ⑧については R-C を固定するとき、左右反転することに注意
つまり、手前と奥が逆転することに注意
これより、1→2→3 が反時計回りになっている④が D-チロキシンである。

R-S 方式：不斉炭素原子に結合している原子・置換基の立体配置表現**原理**

不斉中心に結合している原子・置換基（原子団）にある規則にしたがって番号をつけ、特定の番号の原子・置換基（原子団）の位置を固定することにより、原子・置換基（原子団）の位置関係（立体配置）が明確になる。

方法**手順 1**

不斉中心に直接結合している原子に注目し、その原子の原子番号が大きいものから順に 1, 2, 3, 4 と番号をつける。

直接結合している原子が同じ場合

その原子に直接結合している原子（不斉中心から 2 番目の原子）のうち、原子番号が大きいものから順に比較していき、原子番号に違いが生じたとき、より大きい原子の方を優先する。

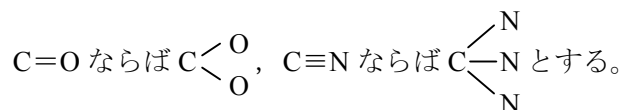
たとえば、 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ と $-\text{CH}_2\text{OH}$ では、(N, H, H) と (O, H, H) で比較し、最初の比較は N と O で O の勝ち。

よって、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ の方を優先する。

不斉中心から 2 番目の原子を比較しても決着がつかないなら、不斉中心から 3 番目の原子に注目し、同様の操作をする。

こうして、不斉中心に近い原子から順にその原子番号の大きさを比較する。

多重結合がある場合



したがって、 $-\text{CHO}$ と $-\text{CH}_2\text{OH}$ では、2 番目の原子 (O, O, H) と (O, H, H) の比較となり、最初は O と O で引き分け、次は O と H で O の勝ち。

よって、 $-\text{CHO}$ の方を優先する。

尚、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ と $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ の比較では、もとから (C, C, H) である $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ の方を優先する。

質量数が異なる場合

質量数が大きい方を優先する。

たとえば、 ^{12}C と ^{14}C なら ^{14}C を優先する。

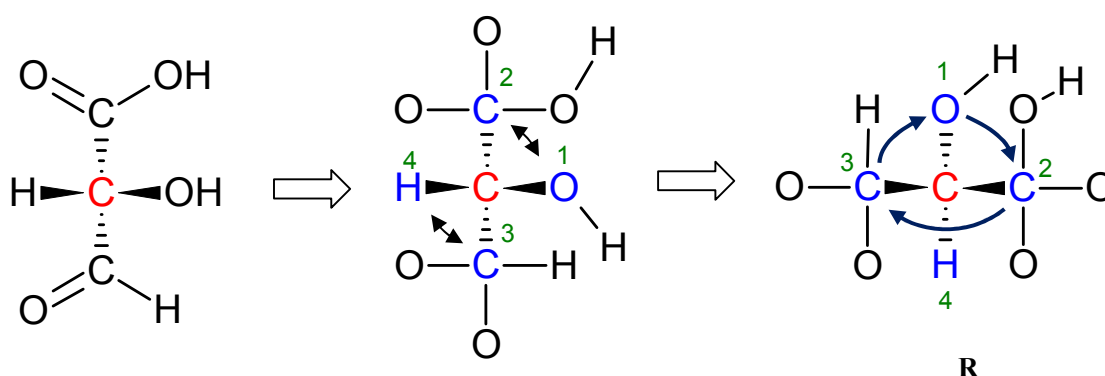
手順 2

番号の最も大きいものを観察者から遠いほう（不斉炭素原子の後ろ側）に引き、
残りの3つを観察者に向ける。

手順 3

番号順が時計回り（右回り）になっていれば R (rectus),
反時計回りになっていれば S (sinister) とする。

例



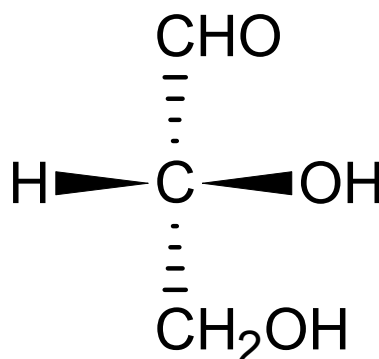
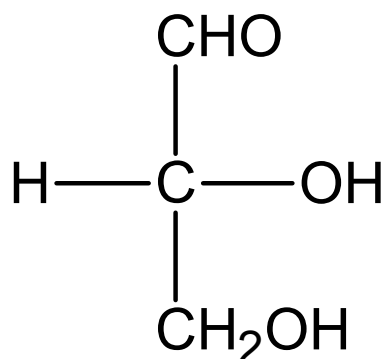
3 と 4 を入れ替え、4 を C の後ろ側にすると、1 と 2 も入れ替わり、
1→2→3 が時計回り（右回り）になる。

よって、この立体配置は R であることがわかる。

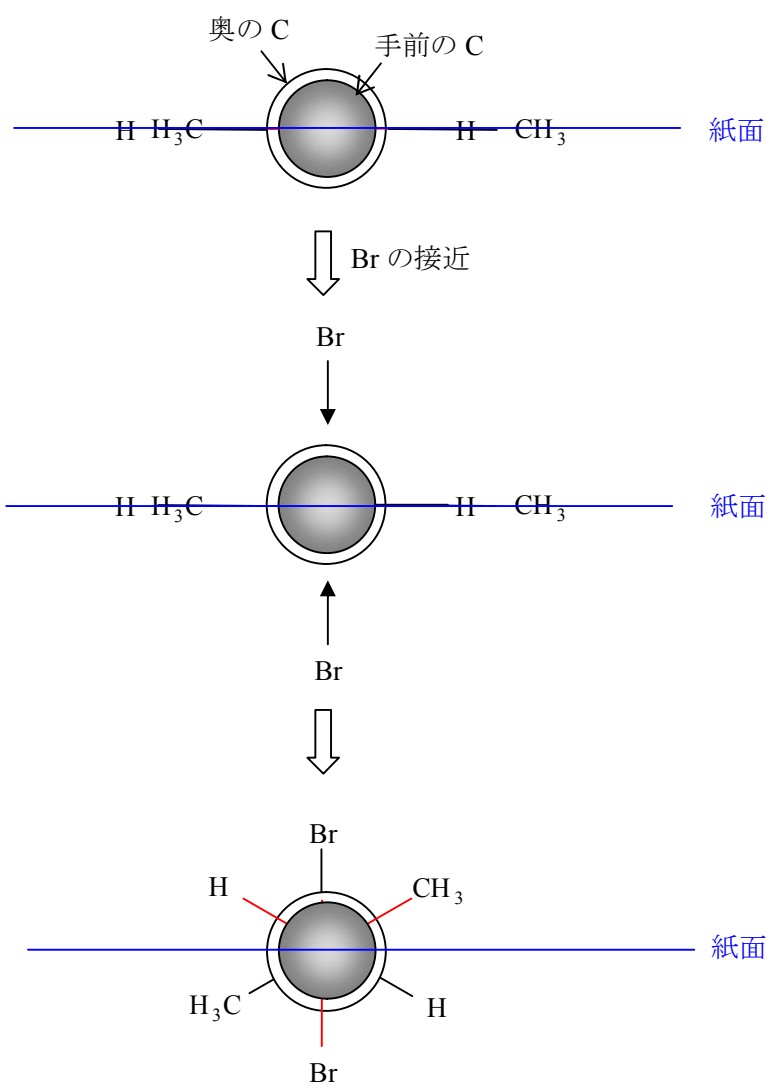
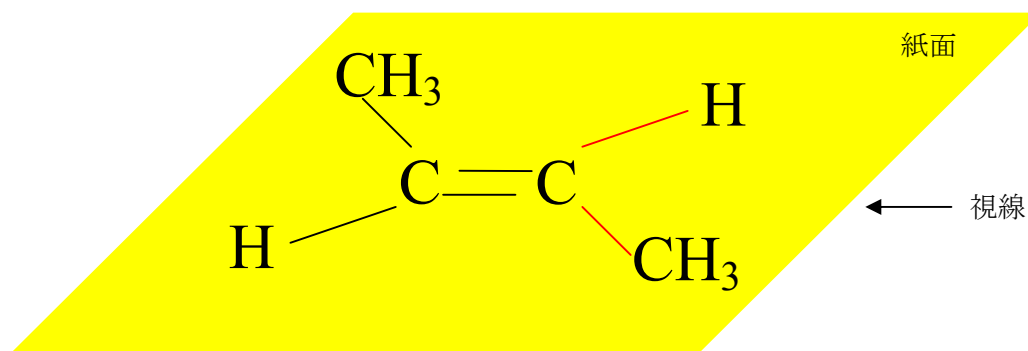
補足

1953 年右旋性（偏光面を右に曲げる）をもつグリセルアルデヒドの立体配置が
X 線回折実験により決定され、次の約束に従い、構造式が示された。

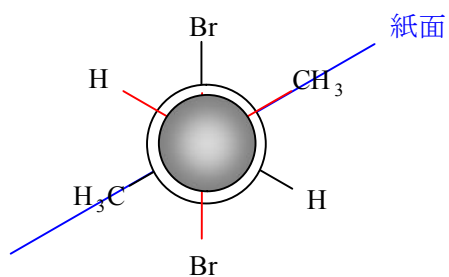
- ・最も酸化された基を上端にする。
- ・上下の原子または原子団は中心原子より紙面奥に位置する。
- ・左右の原子または原子団は中心原子より紙面手前に位置する。



(2)



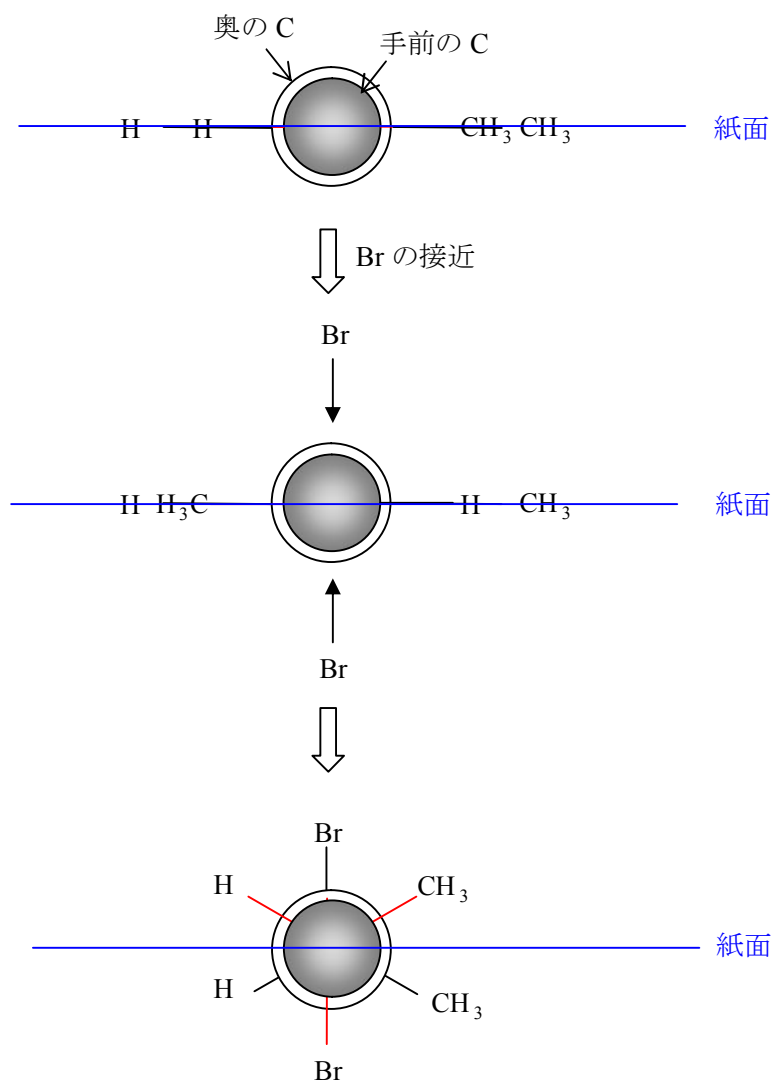
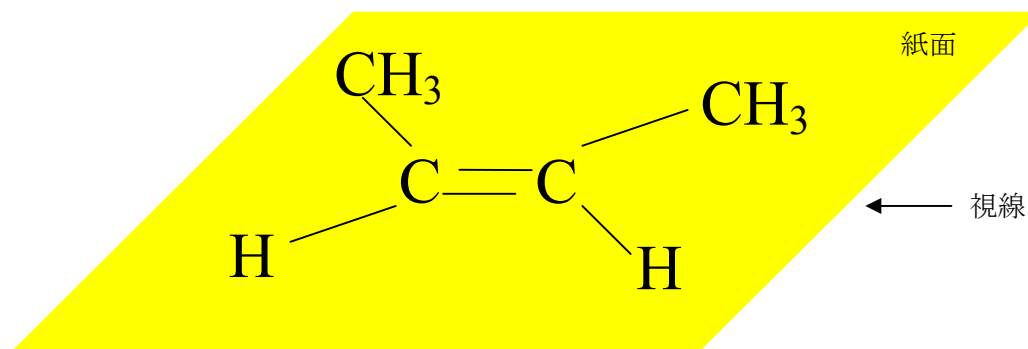
↓ CH₃ 基を含む平面を紙面にする



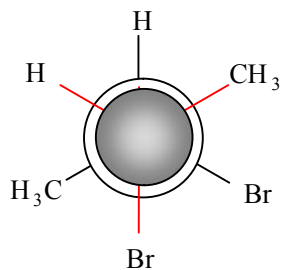
よって、選択肢は③

補足

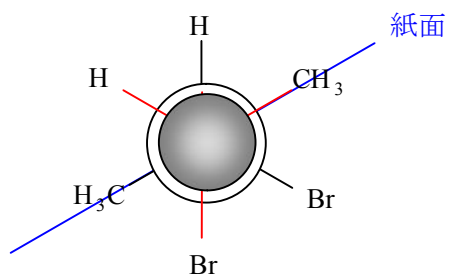
シス-2-ブテンの場合



↓ CH₃ 基が同一平面上になるように手前または奥の C を回転する



↓ CH₃ 基を含む平面を紙面にする

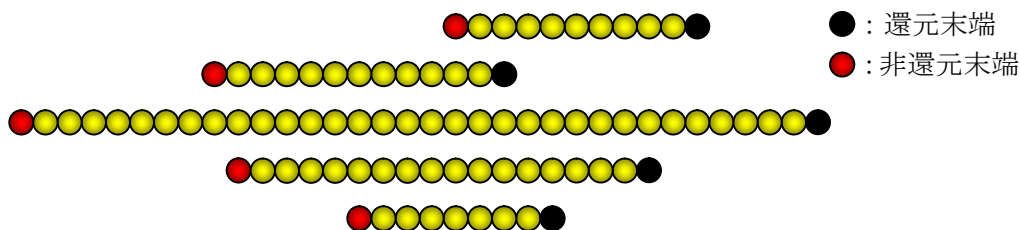


紙面の上下の決め方により選択肢は①または②となる。

272. デンプンの枝分かれの度合い

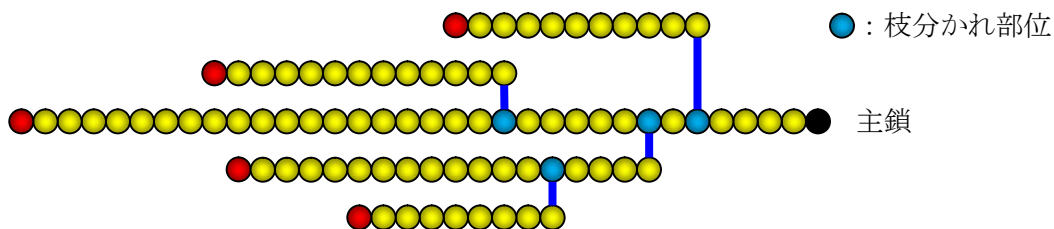
デンプン型構造の作り方

α -グルコースが α -1-4 グリコシド結合した直鎖型分子



↓ 分子鎖どうしが α -1-6 グリコシド結合

デンプン型構造



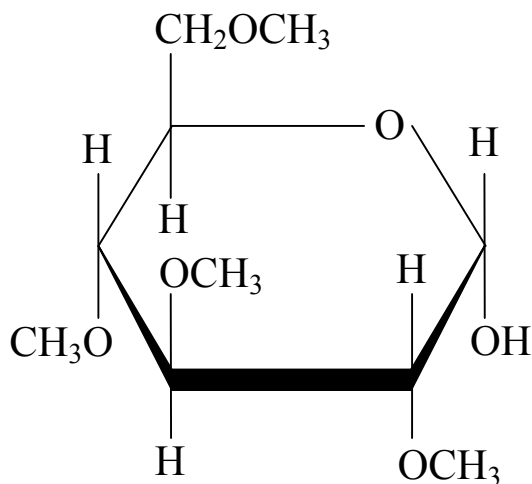
還元末端は主鎖の 1 つだけになる。

非還元末端 (赤色) の数は枝分かれ部位 (青色) より 1 つだけ多いが、
デンプンのような高分子の場合、非還元末端の数と枝分かれ部位の数は同じとしてよい。

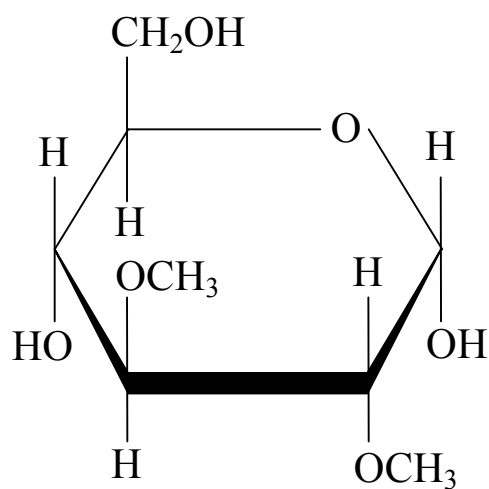
デンプン型構造の OH 基をメチル化した後、希硫酸で加水分解したときの生成物の構造
グリコシド結合部はメチル化されないので、加水分解後は OH 基になる。

よって、加水分解後の構造は

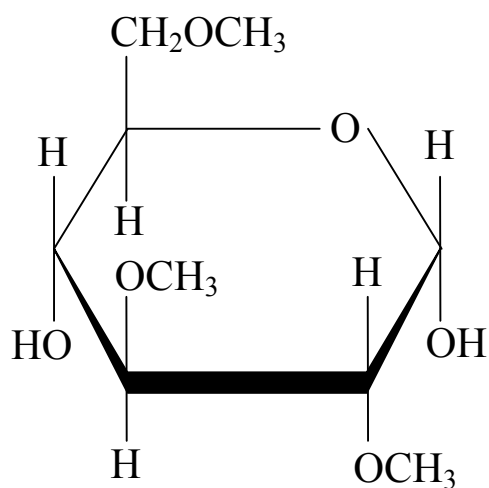
非還元末端 (赤色)



枝分かれ部位 (青色)



直鎖結合部位 (黄色)



1 分子のデンプンに含まれるグルコースの数

デンプン $(C_6H_{10}O_5)_n$ の平均分子量を M とすると、

$$M = C_6H_{10}O_5 \text{ の式量 (162) } \times n \text{ より, } n = \frac{M}{162}$$

これより、1 分子のデンプンに含まれるグルコースの数は $\frac{M}{162}$

デンプンの枝分かれの数の求め方

繰り返し部位 (青色) の出現頻度を A とすると、

$$A = \frac{\text{枝分かれ部位の物質質量}}{\text{枝分かれ部位の物質質量} + \text{非還元末端の物質質量} + \text{直鎖結合部位の物質質量}}$$

または、

$$\text{枝分かれ部位の物質質量} : \text{非還元末端の物質質量} : \text{直鎖結合部位の物質質量} = p : p : q$$

とすると、

$$A = \frac{p}{p + p + q}$$

補足

前にも述べたが、デンプンのような高分子の場合、

非還元末端の数と枝分かれ部位の数は同じとしてよい。

よって、

枝分かれの数 = 1 分子のデンプンに含まれるグルコースの数 $\times A$

$$= \frac{MA}{162}$$

273. ペプチドのアミノ酸の配列

A : Leu-Gly で Gly はオキシトシンの C 末端アミノ酸 (実験 3, 実験 4)

B : Asn-Cys (実験 2)

C : Cys-Tyr (実験 2)

D : Ile-A₁ (A₁ は不明アミノ酸)

E : Gln-A₂-Cys または Gln-Cys-A₂ (A₂ は不明アミノ酸)

F : Cys-Pro-Leu または Cys-Leu-Pro (実験 3, 実験 5)

(2)

B と E の Cys は分子内にあるから, 同じ Cys である。

よって, A₂ は Asn で, その配列は Gln-Asn-Cys

(3)

A の配列との関係より, Cys-Pro-Leu

(4)

E : Gln-Asn-Cys

A と F より, Cys-Pro-Leu-Gly

よって, オキシトシンの C 末端側の配列は Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly

また, オキシトシンの N 末端側の配列は C の配列, すなわち Cys-Tyr

Ile を両配列の間にはさむことにより,

オキシトシンのアミノ酸配列は,

Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly

であることがわかる。

実験 5 について

$$\begin{aligned}
 \text{C:H:N:O:S} &= \frac{50.7}{12.0} : \frac{7.6}{1.0} : \frac{12.7}{14.0} : \frac{19.3}{16.0} : \frac{9.7}{32.0} \\
 &= \frac{50.7}{12.0} \times \frac{32.0}{9.7} : 7.6 \times \frac{32.0}{9.7} : \frac{12.7}{14.0} \times \frac{32.0}{9.7} : \frac{19.3}{16.0} \times \frac{32.0}{9.7} : 1 \\
 &\approx \frac{50.7 \times 3.3}{12.0} : 7.6 \times 3.3 : \frac{12.7 \times 3.3}{14.0} : \frac{19.3 \times 3.3}{16.0} : 1 \\
 &= \frac{50.7 \times 1.1}{4.0} : 25.08 : \frac{12.7 \times 1.1 \times 3}{14.0} : \frac{19.3 \times 1.1 \times 3}{16.0} : 1 \\
 &= \frac{55.77}{4.0} : 25.08 : \frac{41.91}{14.0} : \frac{63.69}{16.0} : 1 \\
 &\approx 14 : 25 : 3 : 4 : 1
 \end{aligned}$$

より, F の組成式は C₁₄H₂₅N₃O₄S

ここで F がシステインを 2 個含むと仮定すると, N の数は 6 になる。

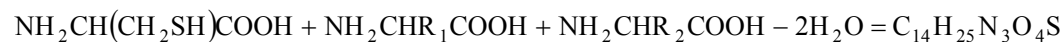
F はトリペプチドだから主鎖の N の数は 3, よって, F の側鎖の N の数は 3 となる。

しかし, 側鎖の N の数の最大値はアスパラギンとグルタミンを含む場合の 2 である。

よって, 不適。

ゆえに、F の分子式は $C_{14}H_{25}N_3O_4S$

ここで不明のアミノ酸の側鎖を R_1, R_2 をおくと、



より、 $C_7H_{11}N_3O_4SR_1R_2 = C_{14}H_{25}N_3O_4S$

$\therefore R_1 + R_2 = C_7H_{14}$ (ただし、1つのアミノ酸がプロリンの場合、 $R_1 + R_2 = C_7H_{15}$)

よって、2つのアミノ酸はロイシンとプロリンまたはイソロイシンとプロリンである。

しかし、イソロイシンは側鎖にも不斉炭素原子を1つもつので、

イソロイシンを含むと仮定すると、Fの不斉炭素原子の数は4となり、実験3の結果と一致しない。ゆえに、Fのアミノ酸配列は Cys-Pro-Leu または Cys-Leu-Pro

274. 小問集合

(1)

混合液の質量は $50\text{cm}^3 \times 0.997\text{g/cm}^3 + 50\text{cm}^3 \times 0.785\text{g/cm}^3 = 89.1\text{g}$

よって、混合液の体積は $89.1\text{g} \times \frac{1}{0.923}\text{cm}^3/\text{g} \approx 96.5\text{cm}^3$

(2)

条件

単位格子中のイオンの数

頂点に位置するイオンを X とすると、X の数=1

体心に位置するイオンを Y とすると、Y の数=1

面心に位置するイオンを Z とすると、Z の数=3

単位格子の電荷の総和=0

以上の条件から考察すると、

O^{2-} の数を 1 とすると、単位格子の電荷の総和が 0 にならないから、

O^{2-} は面心に位置するイオン Z である。

したがって、X, Y のどちらがアルカリ土類金属イオンである。

よって、遷移金属イオンの電荷を a とすると、 $1 \times a + 1 \times (+2) + 3 \times (-2) = 0$ より、 $a = +4$

ゆえに、遷移金属イオンは Ti^{4+}