

化学問題 I

問 1

解答欄 A

(b)

解答欄 B

結合エネルギーの値より熱化学方程式 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 92\text{kJ}$ が得られる。

したがって、アンモニアの生成反応は発熱反応である。

よって、等圧条件下で温度を上げると、ルシャトリエの原理により、

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ の平衡は吸熱方向、

すなわちアンモニアの体積百分率が減少する向きに移動する。

一方、等温条件下で圧力を上げると、ルシャトリエの原理より、

圧力を下げる向き、すなわち物質量が減少する向きに平衡が移動するため、

アンモニアの体積百分率が増加する。

以上より、100atm における温度とアンモニアの体積百分率の関係を表したグラフは(b)である。

解説

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + Q\text{kJ} \quad \dots \textcircled{1}$ とおく。

与えられた条件より、 $\text{N}_2 = 2\text{N} - 928\text{kJ}$ 、 $\text{H}_2 = 2\text{H} - 432\text{kJ}$ 、 $\text{NH}_3 = \text{N} + 3\text{H} - 3 \times 386\text{kJ}$

これらを①に代入すると、 $2\text{N} - 928\text{kJ} + 3(2\text{H} - 432\text{kJ}) = 2(\text{N} + 3\text{H} - 3 \times 386\text{kJ}) + Q\text{kJ}$

$\therefore Q = 92$

問 2

1.3mol

解説

平衡に至る過程を表にまとめると次のようになる。

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3
反応前の物質	1		3		0
物質変化	$-x$		$-3x$		$+2x$
平衡時の物質	$1-x$		$3-3x$		$2x$

これより平衡時の総物質量は、 $(1-x) + (3-3x) + 2x = 4 - 2x \text{ mol}$

図 1 のグラフ (b) より温度 300°C における NH_3 の体積百分率は 50% であり、

同温同圧条件下では、体積% = 物質% が成り立つから、

「 NH_3 の物質% = NH_3 の体積%」より、 $\frac{2x}{4-2x} \times 100\% = 50\% \quad \therefore x = \frac{2}{3}$

ゆえに、 NH_3 の物質量は、 $2x = \frac{4}{3} \approx 1.33 \text{ mol}$ より、1.3 mol

問 3

1.0mol

解説

解法 1 : 順を追ってやる

問 2 の解説より, $x = \frac{2}{3}$ だから, 塩化水素 HCl を加える前の平衡時の物質量は,

$$\begin{aligned} (\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3) &= \left(1 - \frac{2}{3} [\text{mol}], 3 - 3 \times \frac{2}{3} [\text{mol}], 2 \times \frac{2}{3} [\text{mol}] \right) \\ &= \left(\frac{1}{3} \text{mol}, 1 \text{mol}, \frac{4}{3} \text{mol} \right) \end{aligned}$$

HCl を加えると, NH_3 は HCl と反応し, NH_4Cl の固体微粒子 (エアロゾル) が生じる。

$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ (生じたエアロゾルは光を乱反射し, 白く見える)

よって, $\frac{4}{3}$ mol の NH_3 うち 0.5mol が塩化水素 HCl との反応で瞬時に失われ,

NH_3 の物質量が $\frac{4}{3} - 0.5 = \frac{5}{6}$ mol まで減少する。

すると, その体積%を 50 に戻すべく, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ の平衡が右へ移動する。

このときの変化を問 2 の解説の表と同様にしてまとめると,

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3
反応前の物質量	$\frac{1}{3}$		1		$\frac{5}{6}$
物質量変化	$-y$		$-3y$		$+2y$
平衡時の物質量	$\frac{1-3y}{3}$		$1-3y$		$\frac{5+12y}{6}$

平衡時の総物質量は, $\left(\frac{1-3y}{3}\right) + (1-3y) + \left(\frac{5+12y}{6}\right) = \frac{13-12y}{6}$ mol

反応前の物質量について, N_2 と H_2 の物質量比は 1 : 3 になっており,

NH_3 は N_2 と H_2 が物質量比 1 : 3 で反応したものであるから,

平衡時の NH_3 の物質量%は N_2 と H_2 を物質量比 1 : 3 で混合した気体の反応と同じ。

すなわち 50% である。よって, $\frac{\frac{5+12y}{6}}{\frac{13-12y}{6}} \times 100\% = 50\%$ より, $y = \frac{1}{12}$

ゆえに, 平衡時に生成している NH_3 の物質量 $= \frac{5+12y}{6} = \frac{5+12 \cdot \frac{1}{12}}{6} = 1.0$ mol

解法 2

0.5mol の NH₃ が塩化水素 HCl と反応して失われるから、
 問 2 の反応前の混合気体から NH₃ が 0.5mol 生成するのに必要な N₂ と H₂ を予め除き、
 平衡に至る過程を表にすればよい。

N₂ + 3H₂ → 2NH₃ より、NH₃ を 0.5mol 生成させるのに必要な N₂ と H₂ の物質量は、
 それぞれ 0.25mol と 0.75mol だから、

N₂ を 1 - 0.25 mol, H₂ を 3 - 0.75 mol 混合し、反応させた場合で考えればよい。

すると、反応と物質量の関係は次の表のようになる。

	N ₂	+	3H ₂	⇌	2NH ₃
反応前の物質量	1 - 0.25		3 - 0.75		0
物質量変化	- z		- 3z		+ 2z
平衡時の物質量	$\frac{3}{4} - z$		$\frac{9}{4} - 3z$		2z

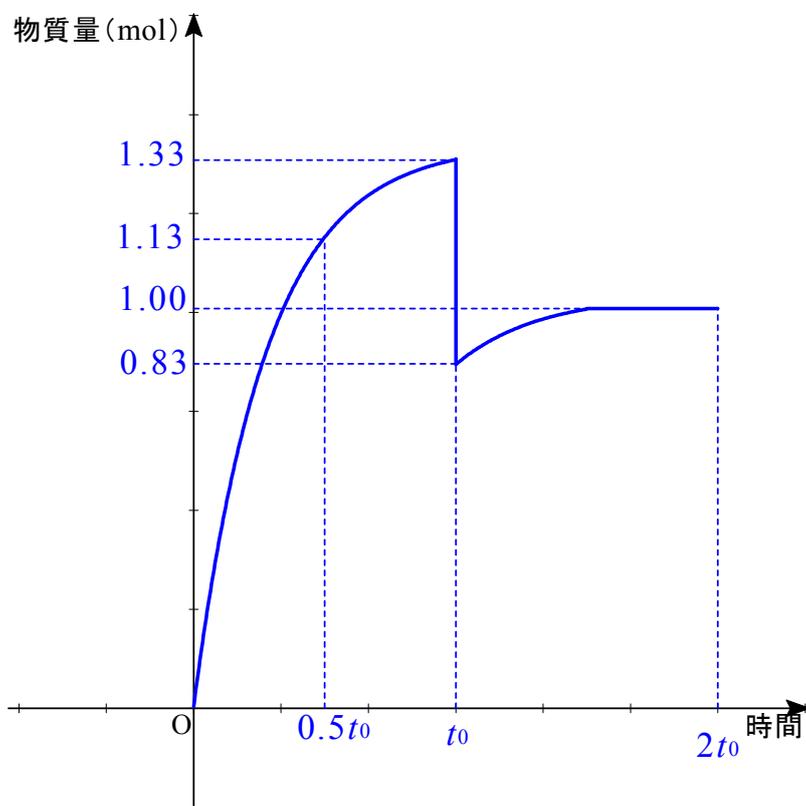
よって、平衡時の総物質量は $\left(\frac{3}{4} - z\right) + \left(\frac{9}{4} - 3z\right) + 2z = 3 - 2z$ mol

反応前の N₂ と H₂ の物質量比は 1 : 3 になっているから、

生成した NH₃ の物質量% = 50%, すなわち $\frac{2z}{3 - 2z} \times 100\% = 50\% \quad \therefore z = 0.5$

ゆえに、平衡時に生成している NH₃ の物質量 = 2z = 1.0 mol

問 4



解説

問題文にしたがって座標をとり、実線曲線を描けばよい。

最初の平衡に達した座標

$$\left(t_0, \frac{4}{3}\right) \approx (t_0, 1.33)$$

最初の平衡時の NH_3 の生成量の約 85% が生成した座標

$$\left(0.5t_0, \frac{4}{3} \times 0.85\right) \approx (0.5t_0, 1.13)$$

NH_3 と HCl が瞬時に反応し、 NH_3 が $\frac{5}{6}$ mol に減少した座標

$$\left(t_0, \frac{5}{6}\right) \approx (t_0, 0.83)$$

$\left(t_0, \frac{5}{6}\right) \approx (t_0, 0.83)$ から 2 回目の平衡状態 (NH_3 が 1.00 mol) に達する時間については、

反応開始時の NH_3 が 2 回目の平衡時の NH_3 の $\frac{6}{5} \times 100\% \approx 83\%$ も存在していることから、

1 回目の平衡状態に達するのに要する時間 t_0 より短い時間で平衡に達する。

また、反応開始時の N_2 と H_2 の濃度が 1 回目のそれより低いことから反応初速度は 1 回目のそれより小さい。

したがって、1 回目の平衡状態に達するのに要する時間より短い時間でグラフが水平になるようにし、且つ、物質量の増加が穏やかになるように曲線を描けばよい。

問 5

(A) -124 (B) 68

解説

注意しなければならないのは、100atm、300°C の平衡状態でアンモニアの体積が 50% になるのは反応開始時の窒素と水素の物質質量比が窒素：水素 = 1 : 3 の場合に限るということである。一方、平衡定数は、温度条件が同じでありさえすれば、一定である。したがって、この問題では、100atm、300°C における圧平衡定数または濃度平衡定数を使って解かなければならない。

というより、常に平衡定数を念頭において問題を解くよう心がけよう！

問題の場合は、全圧が 100atm と明らかなので、圧平衡定数を使って解けばよい。



窒素：水素 = 1 : 3 で反応させたとき、

100atm, 300°Cでは, 窒素 : 水素 : アンモニア = 1 : 3 : 4 の平衡状態になるから,

$$\begin{aligned} p_{\text{N}_2} &= 100 \times \frac{1}{1+3+4} \\ &= 100 \times \frac{1}{8} \text{ atm} \end{aligned}$$

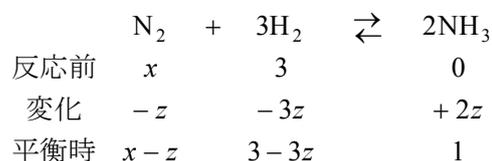
$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2} &= 100 \times \frac{3}{1+3+4} \\ &= 100 \times \frac{3}{8} \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{NH}_3} &= 100 \times \frac{4}{1+3+4} \\ &= 100 \times \frac{4}{8} \text{ atm} \end{aligned}$$

よって,

$$\begin{aligned} K_P &= \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3} \\ &= \frac{\left(100 \times \frac{4}{8}\right)^2}{\left(100 \times \frac{1}{8}\right) \cdot \left(100 \times \frac{3}{8}\right)^3} \\ &= \frac{4^2}{\left(\frac{100}{8}\right)^2 \times 3^3} \\ &= \frac{2^{10}}{3^3} \times 10^{-4} \text{ atm}^{-2} \quad \dots \textcircled{1} \end{aligned}$$

圧力と温度が同じ条件で窒素 x mol と水素 3 mol を混合して反応させると,
アンモニアが 1 mol 生じるから,



$$2z=1 \text{ より, } z=\frac{1}{2} \quad \therefore (\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3) = \left(x - \frac{1}{2} \text{ mol}, \frac{3}{2} \text{ mol}, 1 \text{ mol}\right)$$

したがって, 平衡時の各気体の分圧は

$$p_{\text{N}_2} = 100 \times \frac{x - \frac{1}{2}}{\left(x - \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{2} + 1}$$

$$= 100 \times \frac{2x - 1}{2(x + 2)} \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2} = 100 \times \frac{\frac{3}{2}}{\left(x - \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{2} + 1}$$

$$= 100 \times \frac{3}{2(x + 2)} \text{ atm}$$

$$p_{\text{NH}_3} = 100 \frac{1}{\left(x - \frac{1}{2}\right) + \frac{3}{2} + 1}$$

$$= 100 \times \frac{1}{x + 2} \text{ atm}$$

よって,

$$K_P = \frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{p_{\text{N}_2} (p_{\text{H}_2})^3}$$

$$= \frac{\left(100 \times \frac{1}{x + 2}\right)^2}{\left(100 \times \frac{2x - 1}{2(x + 2)}\right) \cdot \left(100 \times \frac{3}{2(x + 2)}\right)^3}$$

$$= \frac{\left(\frac{100}{x + 2}\right)^2}{\left(\frac{100}{x + 2} \times \frac{2x - 1}{2}\right) \cdot \left(\frac{100}{x + 2} \times \frac{3}{2}\right)^3}$$

$$= \frac{1}{\left(\frac{100}{x + 2}\right)^2 \times \left(\frac{2x - 1}{2}\right) \times \left(\frac{3}{2}\right)^3}$$

$$= \left(\frac{x + 2}{100}\right)^2 \times \left(\frac{2}{2x - 1}\right) \times \left(\frac{2}{3}\right)^3$$

$$= \frac{(x + 2)^2}{2x - 1} \times \frac{2^4}{3^3} \times 10^{-4} \text{ atm}^{-2}$$

これと①より, $\frac{(x + 2)^2}{2x - 1} \times \frac{2^4}{3^3} \times 10^{-4} = \frac{2^{10}}{3^3} \times 10^{-4}$

これを整理し, x の 2 次方程式の形に変形すると, $x^2 - 124x + 68 = 0$

補足：窒素：水素＝1：3の場合だけアンモニアの体積が50%になる理由：

100atm, 300℃における平衡時の物質量比は

窒素：水素＝1：3で反応させたとき、窒素：水素：アンモニア＝1：3：4である。

では、窒素：水素＝2：3で反応させた場合で考えてみる。

いきなり窒素：水素＝2：3で反応させたときの平衡状態と

まず窒素：水素＝1：3で反応させて一旦平衡状態にした後、窒素を1追加し、

再び平衡に達したときの平衡状態は同じである。

後者の場合、最初の平衡状態（窒素を1追加する前の平衡状態）では、

窒素：水素：アンモニア＝1：3：4となっている。

そこに、窒素を1追加するわけだから、

ルシャトリエの原理により、 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ の平衡が右に移動し、

窒素の体積%が50%より大きくなる。

よって、図1のグラフを使って解くことはできない。

問6

方法1

アンモニアは分子間に水素結合がはたらくため、凝縮温度が高い気体である。

この性質を利用して、保温容器と「ドライアイス＋エタノール」の寒剤を用いて混合気体を冷やせば、アンモニアだけが凝縮し、液体として分離できる。

解説

アンモニアの沸点 - 33.4℃、

寒剤の到達温度

氷と無機塩類：-20℃くらい

ドライアイスと有機溶媒：-70℃～-80℃

液体窒素：-150℃

方法2

アンモニアは塩基性の気体だから、酸性の水溶液に完全に吸収される。

この性質を利用して、まず、アンモニアだけを塩酸に吸収させ、

続いて、この溶液に水酸化ナトリウムを加え、

弱塩基遊離反応により溶液から気体のアンモニアを追い出し回収する。

気体の乾燥が必要ならば、水酸化ナトリウム（固体）を通して、水蒸気を除けばよい。

方法3

アンモニアは極性が強い気体だから水によく溶ける。

この性質を利用して、まず、アンモニアだけを水に吸収させ、

この溶液を加熱するかまたは水酸化ナトリウムによる弱塩基遊離反応で

アンモニアを気体として追い出し回収する。

乾燥が必要ならば、水酸化ナトリウム（固体）を通して、水蒸気を除けばよい。

化学問題 II

問 1

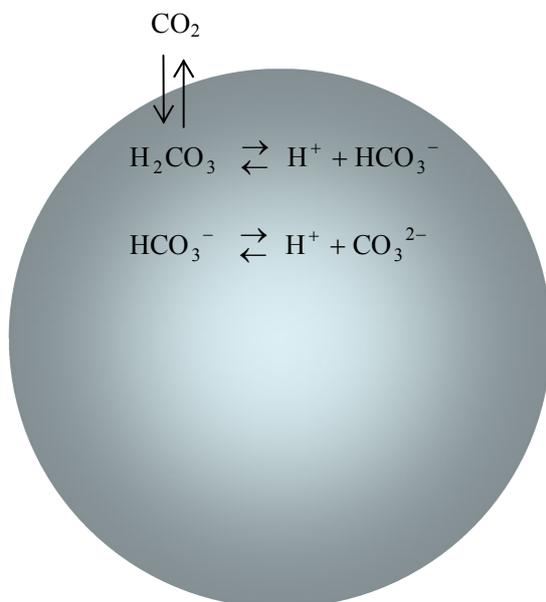
ア 9.6×10^{-6}

解説

$$\text{二酸化炭素の分圧 } P = 1\text{atm} \times \frac{0.032}{100} = 3.2 \times 10^{-4}\text{atm}$$

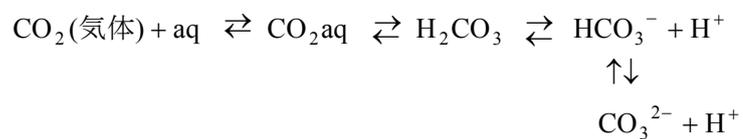
$$\frac{C}{P} = 3.0 \times 10^{-2} (\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{atm}))$$

$$\text{より, } \frac{C}{3.2 \times 10^{-4}} = 3.0 \times 10^{-2} \quad \therefore C = 9.6 \times 10^{-6} \text{mol/L}$$



補足

実際は,



$$\boxed{\text{イ}} \quad 2.0 \times 10^{-6}$$

解説

条件より, (5)式は $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ としてよい。

よって,

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \end{aligned}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 [\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$K_1 = 4.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, (ア) より $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 9.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ だから,

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 9.6 \times 10^{-6}} \\ &= \sqrt{40.32 \times 10^{-13}} \\ &\approx \sqrt{4.0 \times 10^{-12}} \\ &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{ウ}} \quad 5.7$$

解説

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10} [\text{H}^+] \\ &= -\log_{10} (2.0 \times 10^{-6}) \\ &= 6 - \log_{10} 2 \\ &= 6 - 0.301 \\ &= 5.699 \\ &\approx 5.7 \end{aligned}$$

$$\boxed{\text{エ}} \quad 9.6 \times 10^{-6}$$

解説

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] &= \frac{K_1 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{4.2 \times 10^{-7} \times 9.6 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-5}} \\ &= 0.4032 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

酸性の雨滴だから, (6)式は $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{NO}_3^-]$ としてよい。

よって, $1.0 \times 10^{-5} = 0.4032 \times 10^{-6} + [\text{NO}_3^-]$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{NO}_3^-] &= 10 \times 10^{-6} - 0.4032 \times 10^{-6} \\ &\approx 9.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{イ} \quad 1.0 \times 10^{-4}$$

解説

☐と同じく, $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{NO}_3^-]$ としてよい。

よって, $1.0 \times 10^{-4} = 0.4032 \times 10^{-7} + [\text{NO}_3^-]$

$$\therefore [\text{NO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-4} - 0.4032 \times 10^{-7}$$

$$\approx 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

問 2

$$\text{I} \quad \frac{K_1[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \quad \text{II} \quad \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

解説

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ より, } [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} \text{ mol/L}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ より, } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \text{ mol/L}$$

問 3

$$\text{III} \quad \text{②}$$

解説

$$(4)\text{式} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \text{ より, } \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{5.5 \times 10^{-11}}{[\text{H}^+]}$$

よって, 雨滴が酸性すなわち $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7}$ のとき,

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} < \frac{5.5 \times 10^{-11}}{1.0 \times 10^{-7}} = 5.5 \times 10^{-4}$$

ゆえに, $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$

補足

H^+ の濃度が高くなると(2)の平衡が左に移動することから, ②であると直感できる。

問 4

a1 b1 c2

解説

電気的中性の原理から解釈すると、

OH^- は水の一部が電離反応 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ により生成した物質

HCO_3^- は H_2CO_3 の一部が電離反応 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ により生成した物質

CO_3^{2-} は H_2CO_3 の一部が電離反応 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ により生成した物質

である。よって、それぞれの反応における生成物の係数比より、

$$[\text{H}^+] = 1 \times [\text{OH}^-] + 1 \times [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

要するに、陰イオンの価数を記入すればよい。

d1 e1 f2 g1

解説

OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- の価数はそれぞれ 1, 1, 2, 1 だから、

$$[\text{H}^+] = 1 \times [\text{OH}^-] + 1 \times [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}] + 1 \times [\text{NO}_3^-]$$

補足

電気化学的中性の原理 (溶液の電気量の総和=0)

溶液のイオンは電氣的に中性の物質が電離したものだから、電気化学的に中性、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。

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

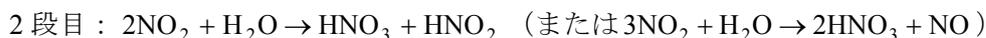
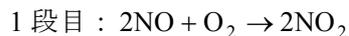
または、

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

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 H^+)

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 OH^-)

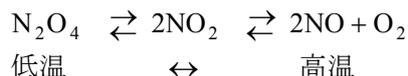
問 5



解説

1 段目

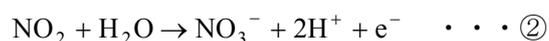
NO は 650°C 以上の高温中で安定に存在するが、
室温中では空気中の酸素により速やかに酸化され NO₂ (赤褐色の有毒気体) になる。



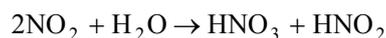
(NO₂ のほぼ全てが 0°C 以下の低温では N₂O₄ に、650°C 以上の高温では NO になる)

2 段目

NO₂ が水に溶けると、自己酸化還元反応により、HNO₃ と HNO₂ が生成する。



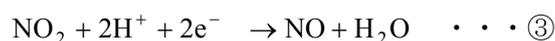
①+②より、



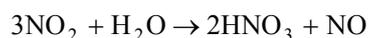
あるいは、

この反応式は、多くの教科書に載っていないことと亜硝酸 HNO₂ は非常に不安定で、加熱すると HNO₃ と NO に分解してしまうことから、オストワルト法 (HNO₃ の工業的製法) の反応式を書いてもよい。

NO₂ を高温の水に通すと、自己酸化還元反応により、HNO₃ と NO が生成する。

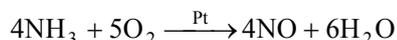


③+2×④より、



オストワルト法 (硝酸の工業的製法)

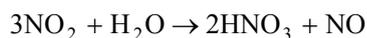
① アンモニアと空気を混合し、800°C に加熱した白金に触れさせ一酸化窒素を得る。



② 一酸化窒素を空気酸化し、二酸化窒素を得る。

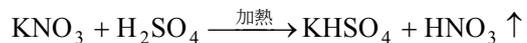


③ 二酸化窒素を高温水に通し、硝酸にし、副生成物の一酸化窒素を②で再利用する。

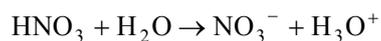
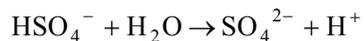
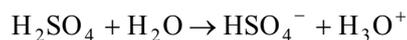


硝酸の実験室製法

揮発性酸遊離反応：揮発性酸の塩＋不揮発性酸 → 揮発性酸＋不揮発性酸の塩
濃硫酸（不揮発性酸）に硝酸カリウム（揮発性酸の塩）を加え加熱する。



この反応は、硫酸が硝酸より強い酸であることを利用している。



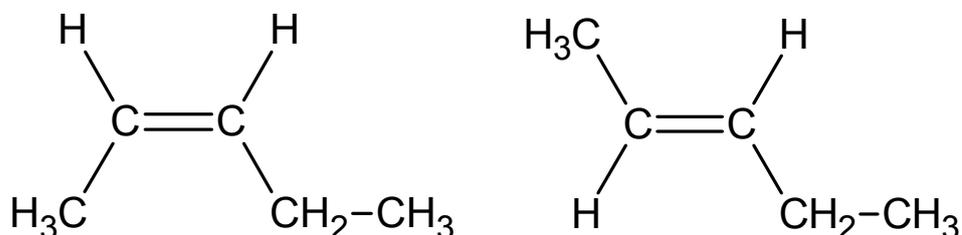
酸か塩基かは相対的なもので、硫酸と硝酸の混酸では、硫酸が酸、硝酸が塩基である。

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow (\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{NO}_3^+) \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{NO}_2^+$ (ニトロニウムイオン) + H_2O
ベンゼン環のニトロ化は、この反応を利用したものである。

化学問題 III

問 1

A



解説

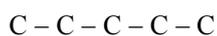
鎖式有機化合物の異性体のつくり方

1. まず主鎖（C の数が最大の炭素鎖）の C の数でグループ分けする。
2. 主鎖の両端を除く C に C の数が主鎖のそれより多くならないよう注意し、C を結合させ炭素骨格を完成させる。
3. 主鎖の C に官能基または原子団を結合させる。
ほとんどの場合、側鎖にこれらを結合させる必要はないが、例外もあるので、後で側鎖の C にも結合させ、構造もれがないかチェックする。
4. 立体異性体（幾何異性体と光学異性体）のチェック

分子式 C_5H_{10} の鎖状炭化水素の 5 個の構造異性体を次に示す。

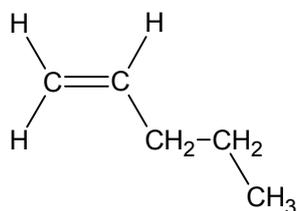
尚、↑ は二重結合部位を示す。

主鎖の C が 5 個



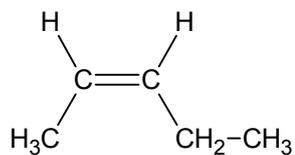
① ②

①の場合

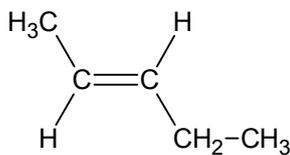


1-ペンテン

②の場合



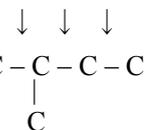
cis-2-ペンテン



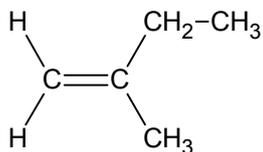
trans-2-ペンテン

主鎖の C が 4 個

③ ④ ⑤

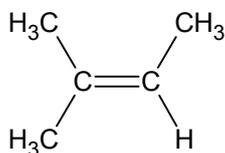


③の場合



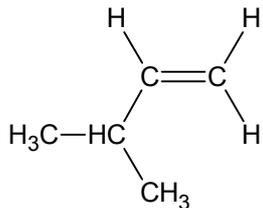
2-メチル-1-ブテン

④の場合



2-メチル-2-ブテン

⑤の場合

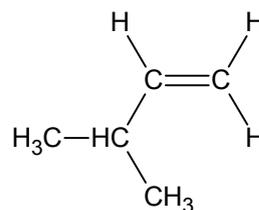
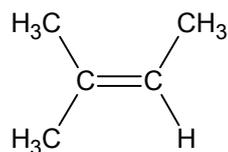
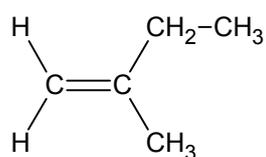
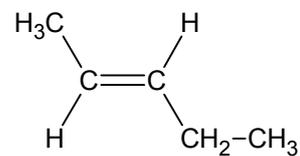
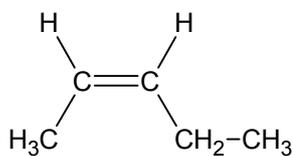
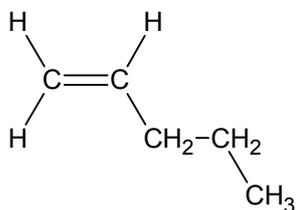


3-メチル-1-ブテン

主鎖の C が 3 個

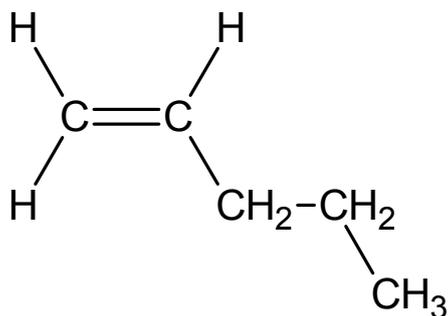
アルケンはできない。

構造異性体が 5 個で、そのうち 1 個が幾何異性体だから、
全部で 6 個の異性体が存在する。

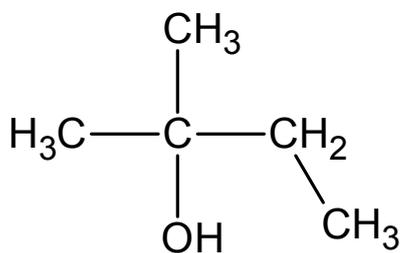


問 2

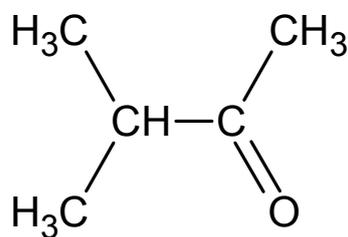
B



G



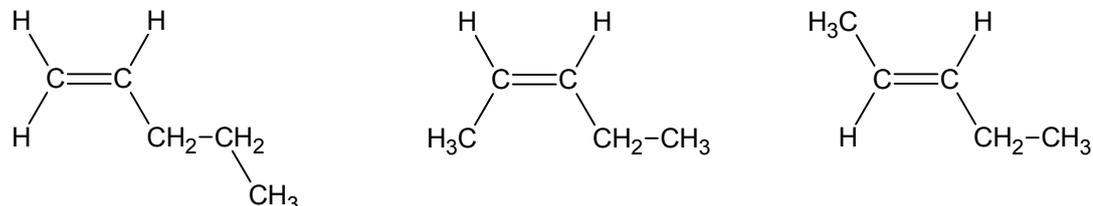
J



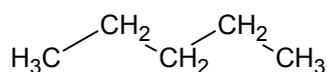
解説

アルケン B について

主鎖の C の数が A と同じであるものを選ばばよい。

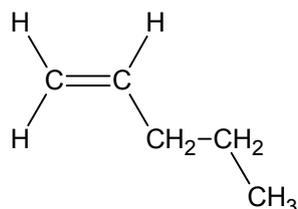


はいずれも水素付加により，ペンタン



になる。

よって，B は 1-ペンテンである。



アルコール G，中性化合物 J について

アルケン C + H₂O → アルコール G + アルコール H

G は酸化されないから，第 3 級アルコールである。

アルコール H $\xrightarrow{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4}$ 中性化合物 J

硫酸酸性下ニクロム酸カリウム K₂Cr₂O₇ でアルコールを酸化すると，

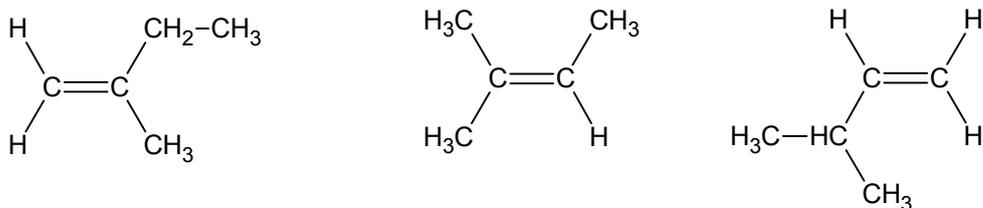
第 1 級アルコールはアルデヒドを経てカルボン酸まで，

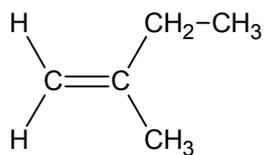
第 2 級アルコールはアルデヒドまたはケトンまで酸化される。

J は，中性化合物且つヨードホルム反応陽性だから，

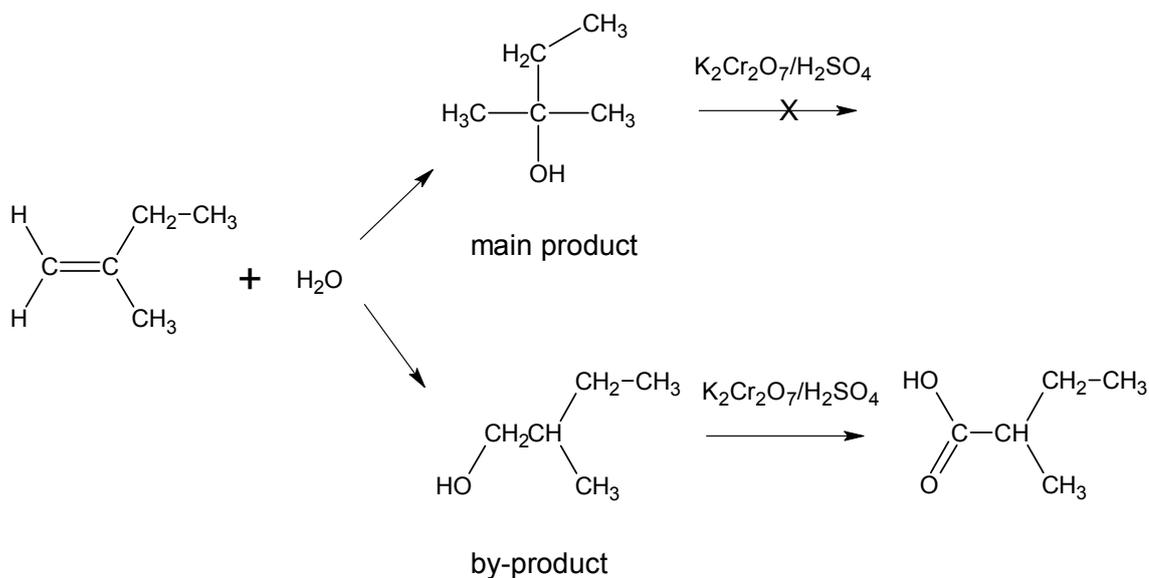
R-CO-CH₃ 構造 (R は H- または X-C-) をもつケトンである。

よって，次の 3 つのアルケンについて，





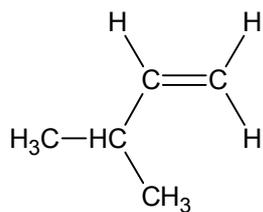
の場合



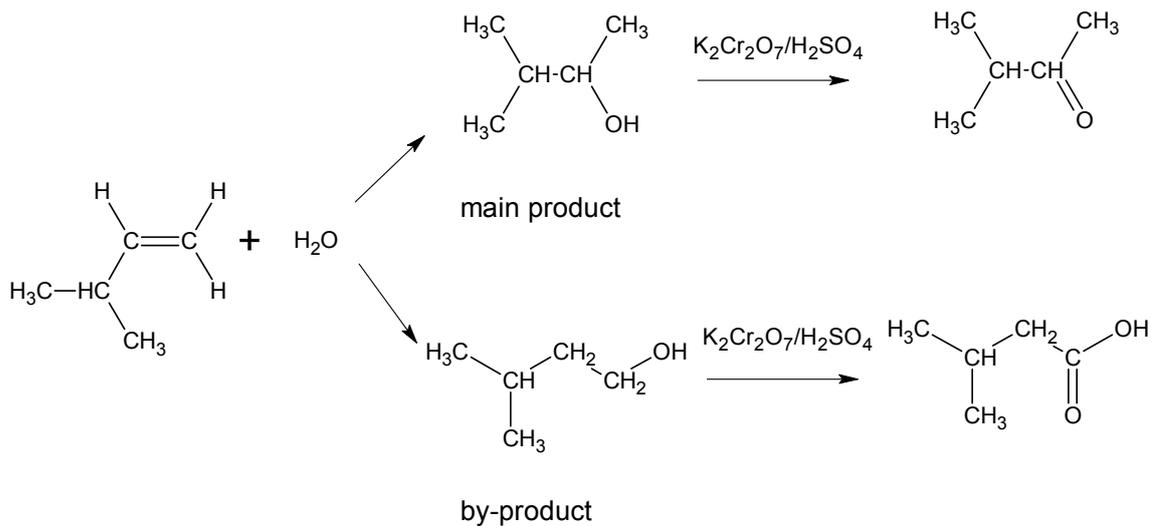
2-メチル-酪酸
(2-メチル-ブタン酸)
カルボン酸が生成

補足：硫酸酸性下の過マンガン酸カリウムでアルコールを酸化するとどうなるか？

酸化力が強いので、炭素間二重結合 C=C や OH 基以外の官能基をも酸化してしまう。
したがって、アルコール性 OH 基だけを酸化したいときは、
硫酸酸性下ニクロム酸カリウムで酸化する。



の場合



3-メチル-酪酸

第3級アルコールが生成しない。

問3

ア 幾何 イ ヨードホルム ウ 5

解説

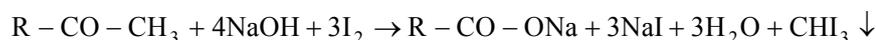
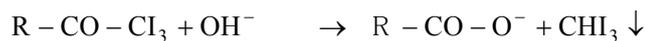
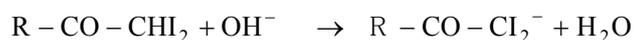
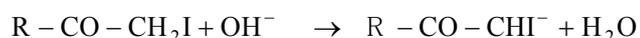
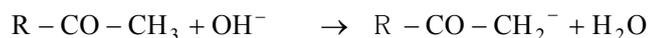
ヨードホルム反応

ケトンの場合

化学反応式



反応機構



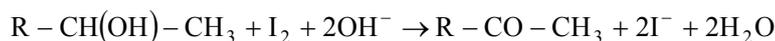
2-アルコールの場合

化学反応式

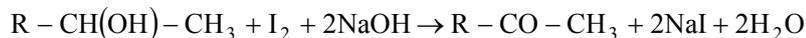


反応機構

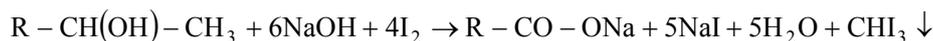
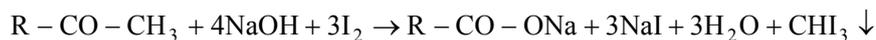
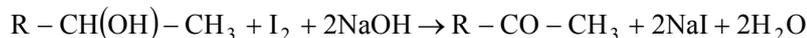
2-アルコールの場合では、 I_2 が温和な酸化剤としてアルコールをケトンに酸化する。



より



よって、2-アルコールのヨードホルム反応は

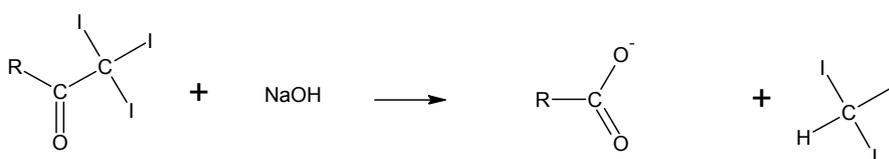
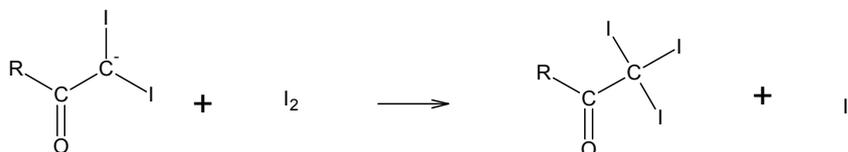
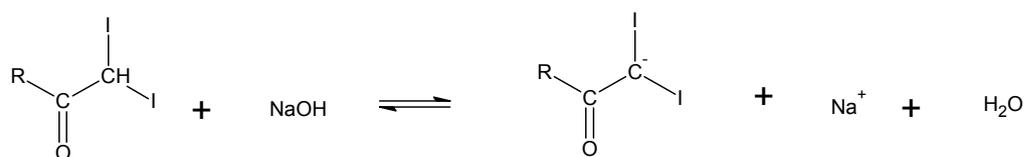
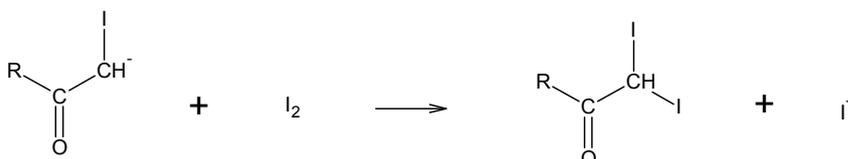
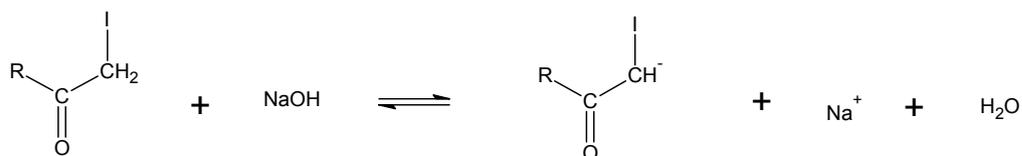
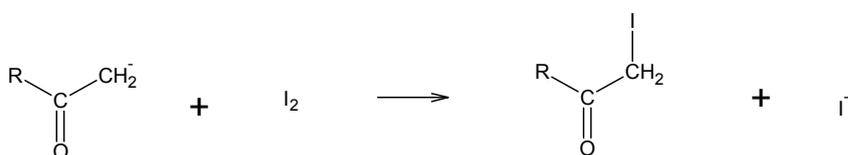
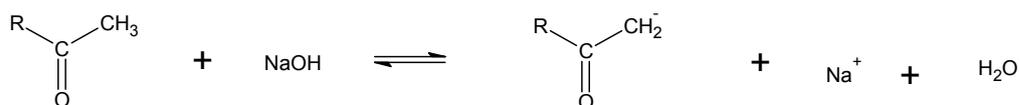


ヨードホルム反応を塩基性条件下で反応を行う理由

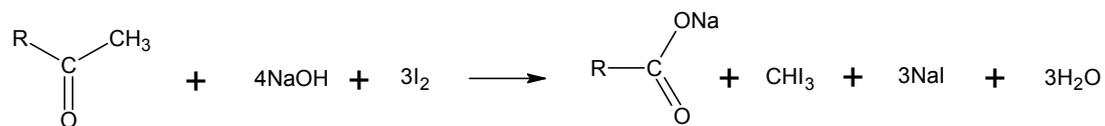
$R-CO-CH_3 \rightleftharpoons R-CO-CH_2^- + H^+$ の電離平衡定数は、

$$K_a = \frac{[R-CO-CH_2^-] \cdot [H^+]}{[R-CO-CH_3]} = 10^{-20} \quad \text{と極めて小さいため,}$$

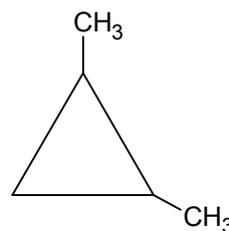
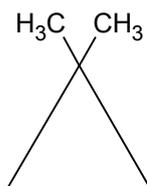
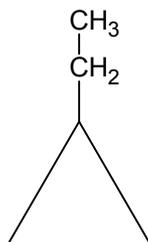
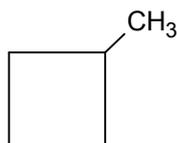
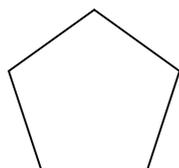
$[H^+]$ を十分小さくすることにより、すなわち液性を塩基性にするにより、 $R-CO-CH_2^-$ の濃度を大きくし、ヨードホルム反応を進みやすくする必要がある。



以上を 1 つの反応式にまとめると,

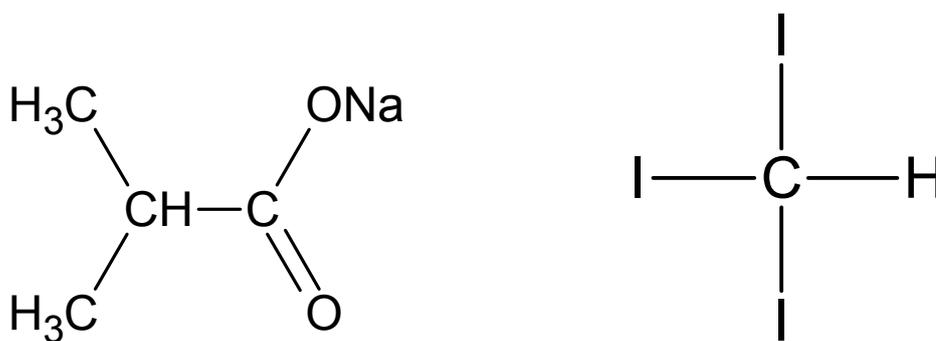


おまけ：分子式 C_5H_{10} の環状炭化水素の構造異性体



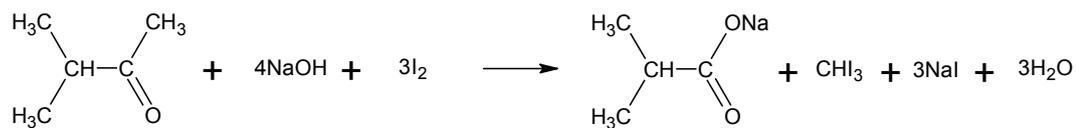
問 4

(1)・(2)

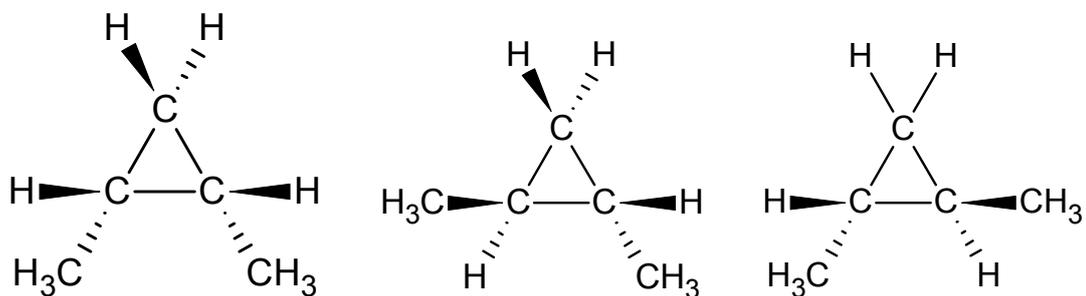


解説

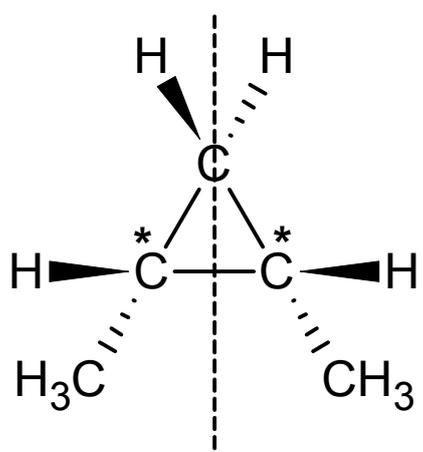
反応機構は問 3 で解説



問 5

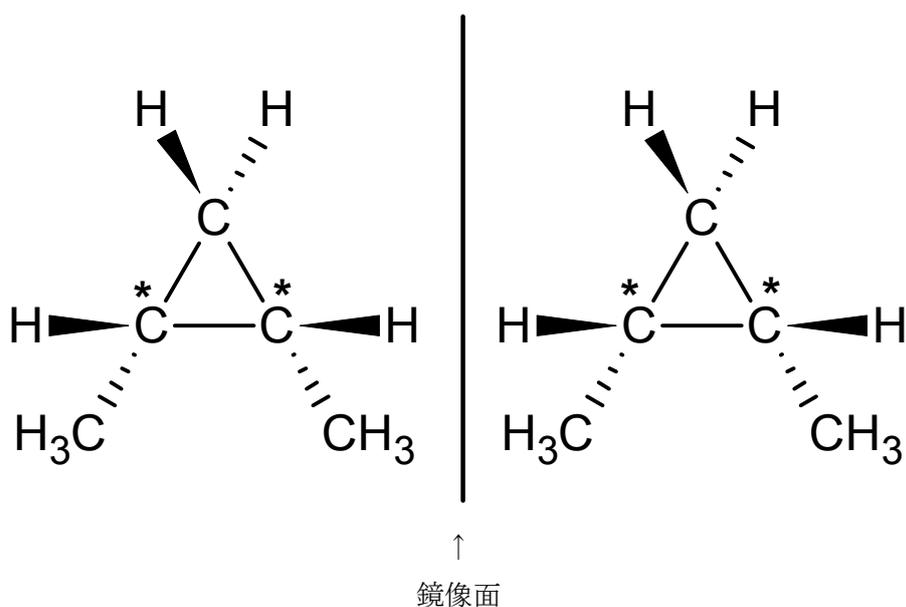


解説

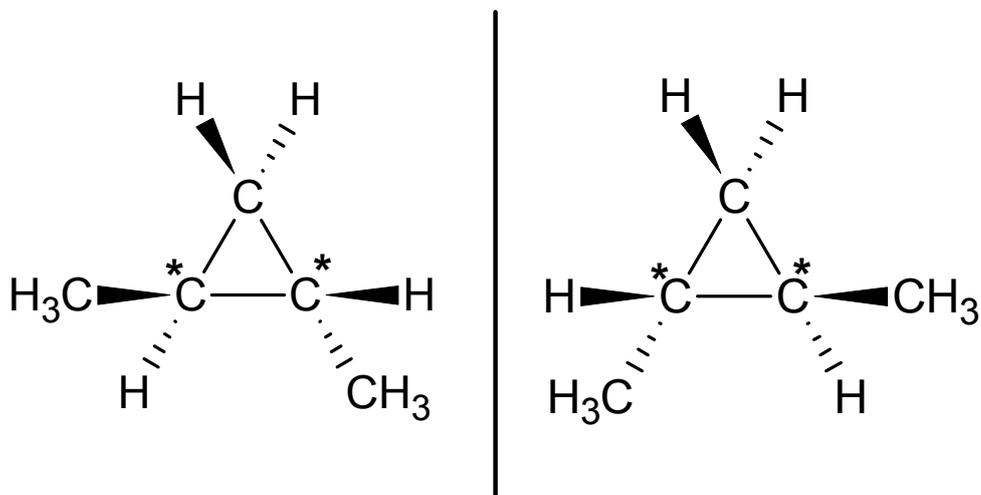


↑
分子内対称面

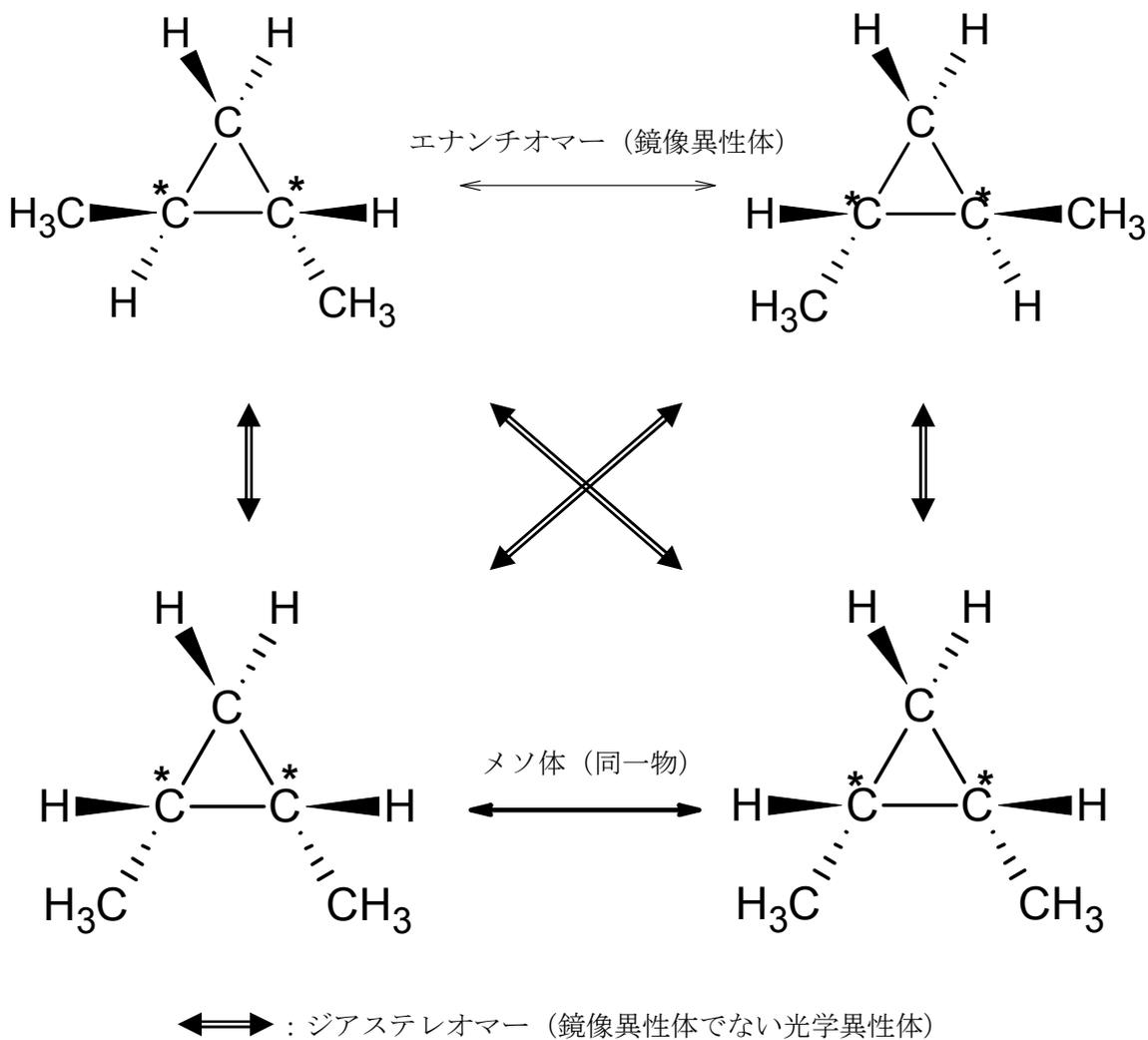
分子内対称面があるから、その鏡像は同一分子（メソ体）である。
 実際、右の鏡像を左へ平行移動すると、ぴったりと重なり合うのがわかる。



↑
鏡像面



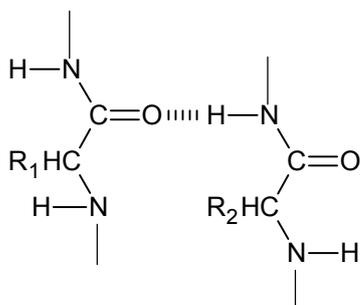
分子内対称面を持たないから、鏡像の関係にあるこの2つの分子は、鏡像異性体（エナンチオマー）である。



化学問題 IV

問 1

A・**B** (順不同) 酸素・水素 **C** ジスルフィド **D** イオン **E** 酸 **F** 塩基 **G** 等電点
解説



タンパク質分子内の水素結合は、ペプチド結合間にできるもの、アミノ酸側鎖 (R) 間にできるもの、ペプチド結合とアミノ酸側鎖 (R) の間にできるものがあり、タンパク質の 2 次構造 (α -ヘリックス, 平行 β -波型構造, 逆平行 β -波型構造) に寄与するのは、ペプチド結合間の水素結合である。

水素結合はイオン結合や共有結合に比べ非常に弱い結合であるが、結合数で他の結合を圧倒するので、結合力の総和では最も大きい。

したがって、タンパク質の立体構造 (全体構造) は水素結合のパターンで決まり、その構造をジスルフィド結合など数は少ないが強い結合が支えている。

また、水素結合が弱いことは、酵素など機能タンパク質の構造の柔軟性に寄与している。

ただし、ジスルフィド結合 (共有結合) など強い結合の割合が高いと髪の毛などのような柔軟性に欠ける硬い構造になる。

タンパク質の立体構造に寄与する水素結合以外の力

いずれもアミノ酸残基の側鎖間の相互作用である。

ジスルフィド結合 (SS 結合)

2 つのシステイン残基の側鎖の SH 基が酸化され共有結合したもので、タンパク質の立体構造に寄与する結合の中で最も強い結合

イオン結合

塩基性アミノ酸残基の側鎖の COO^- と塩基性アミノ酸残基の側鎖の NH_3^+ の間の結合
静電的反発

アミノ酸残基の側鎖の正電荷どうしまたは負電荷どうしの静電的反発による。

疎水性相互作用

アミノ酸残基の疎水性側鎖どうしの相互作用

問 2

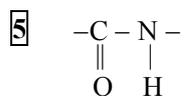
$$3.2 \times 10^5$$

解説

$\text{H}-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n-\text{OH}$ の分子量は、 $162n+18$ であるが、 n が十分大きいときの 18 は、有効数字に含まれないので、意味のない値である。よって、デンプンの分子量を $162n$ としよ。

$$\text{ゆえに、} 2 \times 10^3 \times 162 = 3.24 \times 10^5 \approx 3.2 \times 10^5$$

問 3



問 4



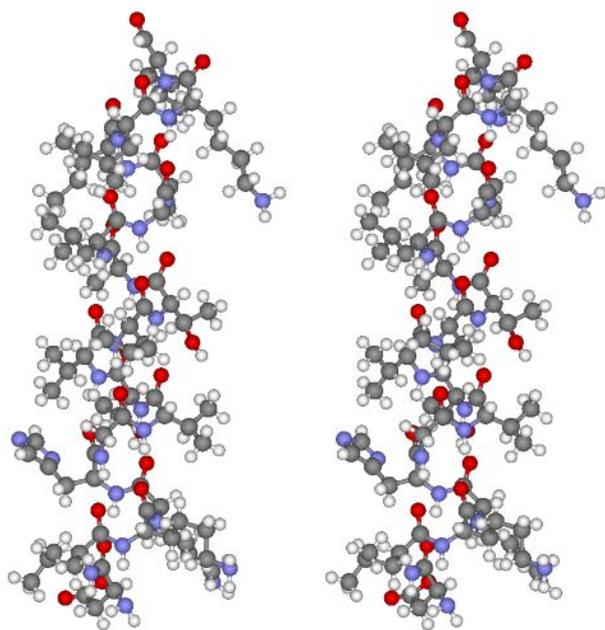
タンパク質 2 次構造のステレオ CG

両図の間に焦点を合わせると図が 3 つになって見える。

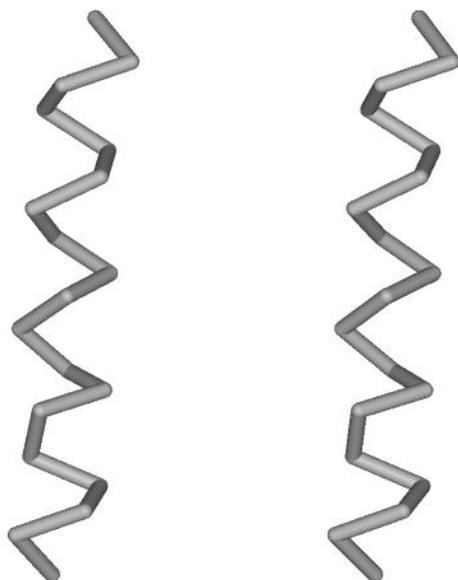
その中央の図を凝視していると立体図が浮かび上がってくる。

C : 灰色, H : 白色, N : 青色, O : 赤色, S : 黄土色

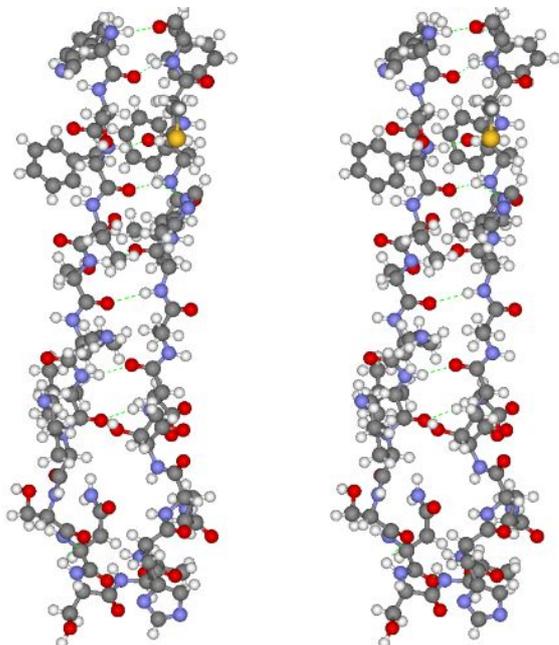
α -ヘリックス



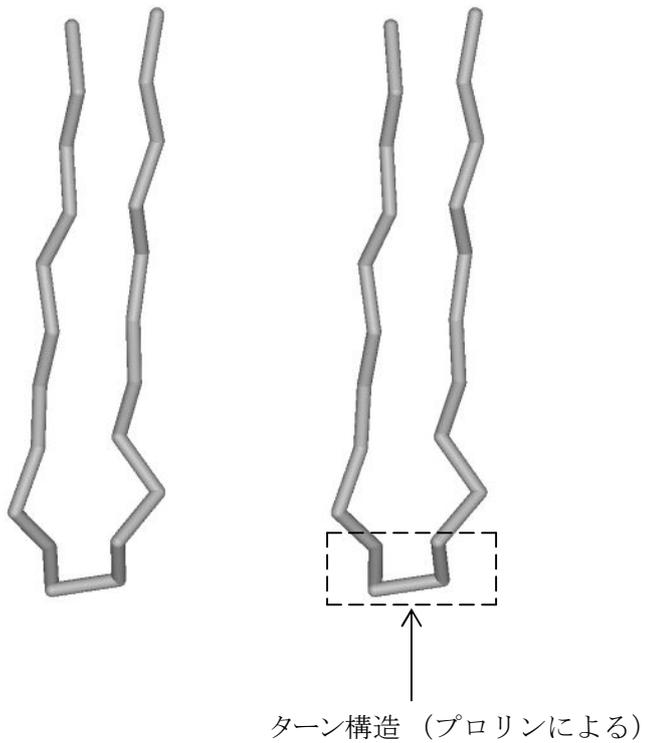
主鎖のみの構造



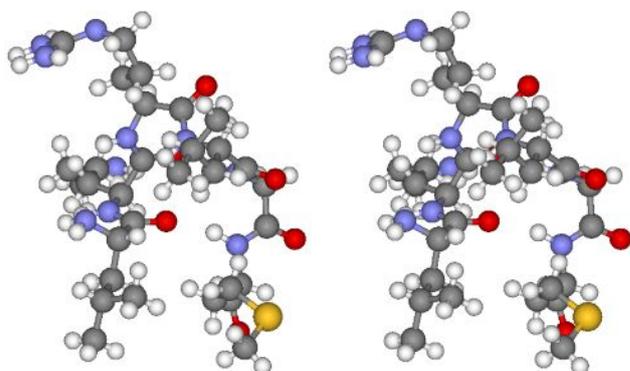
平行 β -波型構造



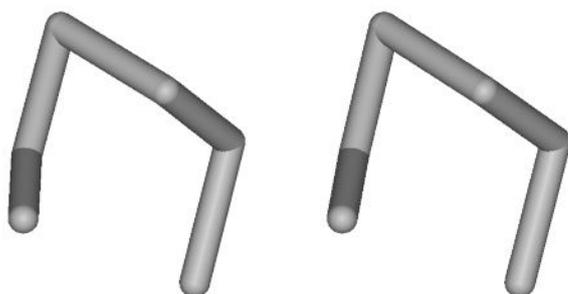
主鎖のみの構造



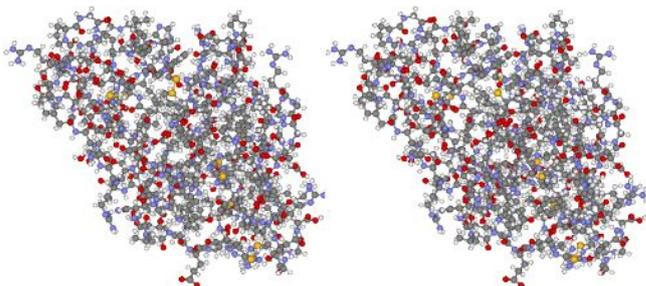
ターン構造 (折れ曲がり構造)



主鎖のみの構造

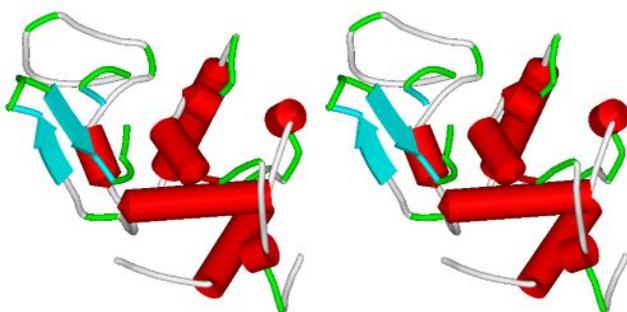


タンパク質の3次構造



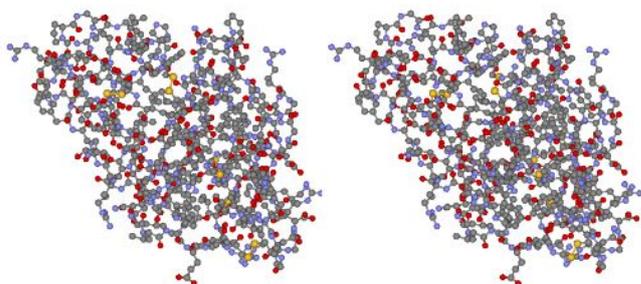
上の構造を模式化して表現

α -ヘリックス：赤色， β -波型構造：水色矢印（図は逆平行構造であることを示している）
ターン構造；黄緑色

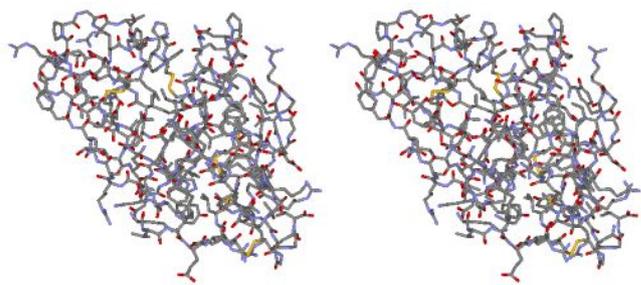


α -ヘリックス， β -波型構造は疎水性構造なので，タンパク質立体構造の内部に存在する。

水素原子を除いた構造



原子も結合も棒状で表現した構造



原子のみを表現した構造

