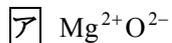


化学問題 I

(a)

問1



問2

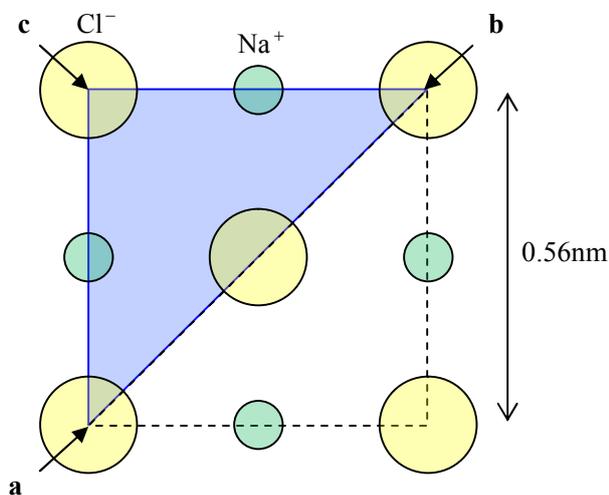
イ 4 ウ 23 エ 6.4 オ 6.4 カ 0 キ 7.5 または 7.2

解説

ウ

$$\frac{1\text{nm}^3}{(0.56)^3\text{nm}^3} \times 4 = \frac{400000}{175616} \times 4 \approx \frac{4000}{176} \approx 22.7 \quad \therefore 23$$

エ・オ

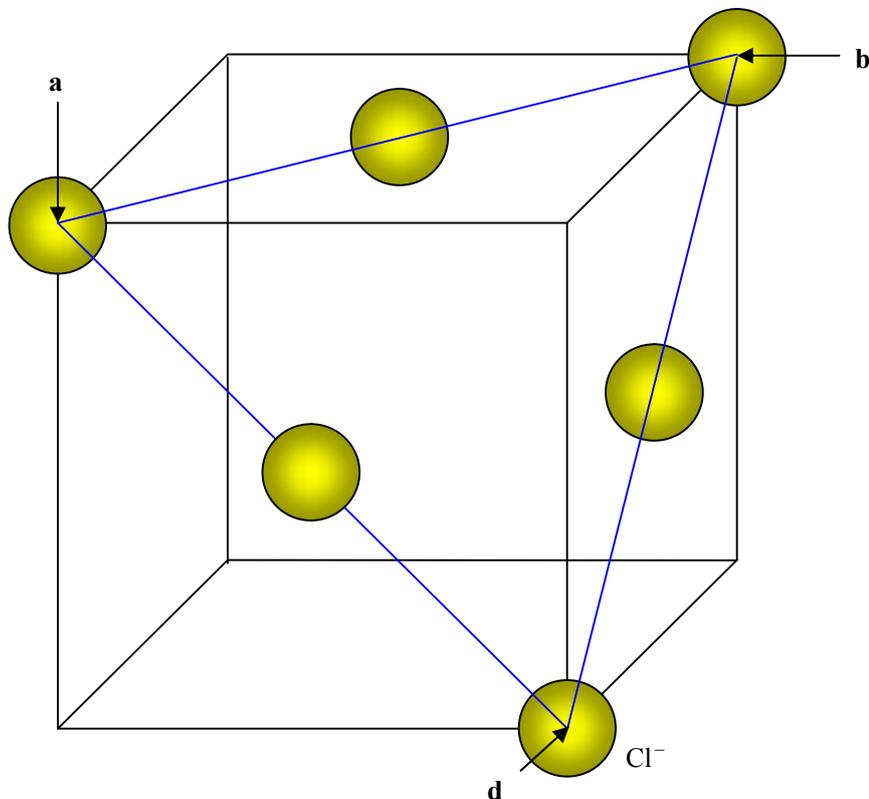


格子面（青色領域）の面積は $\frac{0.56^2}{2} \text{ nm}^2$ であり、

そこに中心をもつイオンの数は、 Na^+ は $\frac{1}{2} \times 2 = 1$ 、 Cl^- は $\frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} \times 2 = 1$

よって、いずれも格子面 1 nm^2 あたりのイオンの数は $\frac{1}{\frac{0.56^2}{2}} \times 1 \approx 6.37 \quad \therefore 6.4$

カ・キ



格子面（青色実線で囲まれた領域）は、一辺の長さ $\sqrt{2} \times 0.56 \text{ nm}$ の正三角形だから、

$$\text{その面積は、} \frac{1}{2} (\sqrt{2} \times 0.56)^2 \sin 60^\circ = \frac{0.56^2 \sqrt{3}}{2} \text{ nm}^2$$

格子面に中心をもつイオンの数は、 Na^+ は 0、 Cl^- は $\frac{1}{2} \times 3 + \frac{1}{6} \times 3 = 2$

よって、格子面 1 nm^2 あたりのイオンの数は、 Na^+ は 0

$$\text{Cl}^- \text{ は } \frac{2}{\frac{0.56^2 \sqrt{3}}{2}} = \frac{4}{0.56^2 \times 1.7} \approx 7.50 \quad \therefore 7.5$$

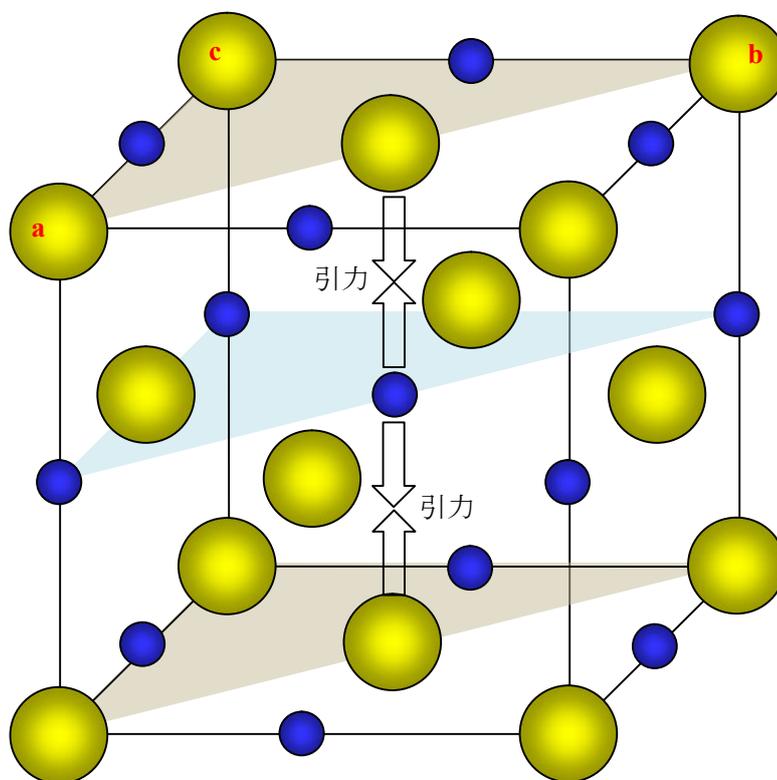
あるいは、

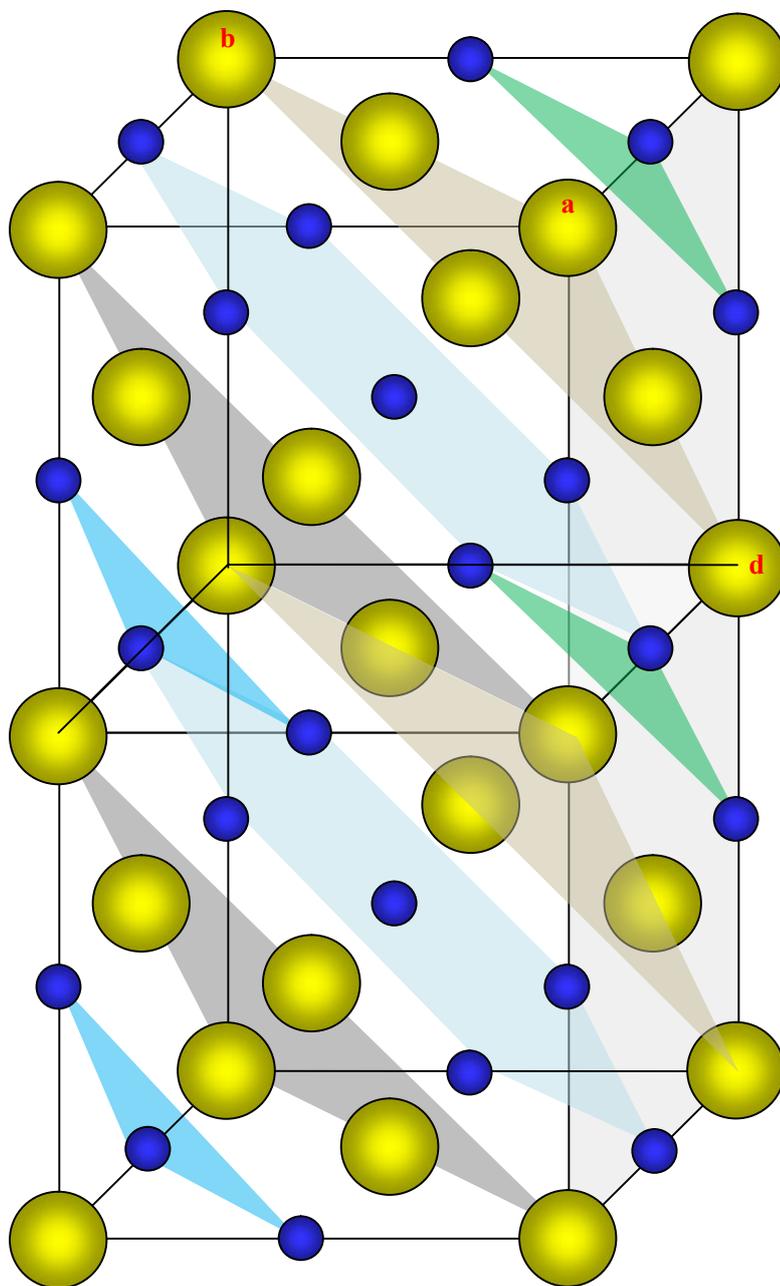
$$\frac{2}{\frac{0.56^2 \sqrt{3}}{2}} = \frac{4}{0.56^2 \times \sqrt{3}} = \frac{4\sqrt{3}}{0.56^2 \times 3} \approx 7.22 \quad \therefore 7.2$$

問 3

平面 abd に平行な格子面の場合は、陽イオンだけで構成された格子面と陰イオンだけで構成された格子面が静電気力で引き合っているため、格子面に沿ってずれても格子面の間に引力が働く。これに対し、平面 abc に平行な格子面の場合は、同じ規則性で配列した陽イオンと陰イオンで構成された格子面どうしが静電気力で引き合っているため、格子面に沿ってずれると同種の電荷の反発により格子面間に斥力が生じることがある。よって、後者の方が割れやすい。

解説

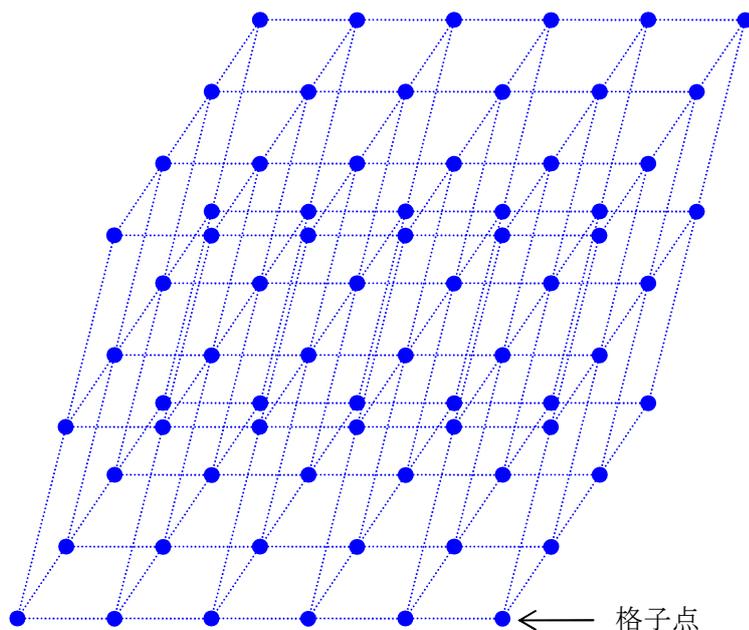




用語解説

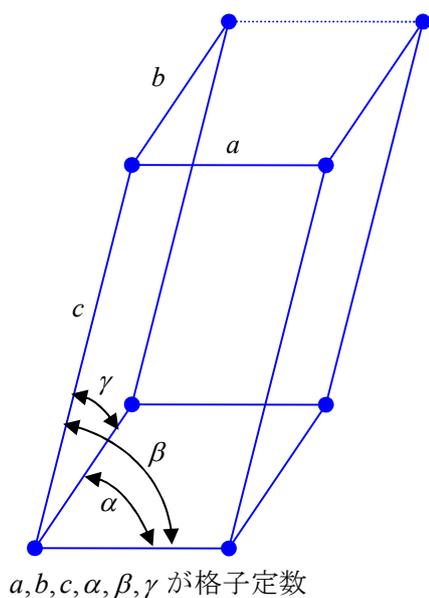
空間格子

結晶とは原子・イオン・分子などの粒子が三次元的に規則正しく配列した単位構造が繰り返された固体のことなので、粒子を点に置き換えると、空間に点が規則正しく配列した網目構造状の格子ができる。これを空間格子といい、その各点を格子点という。



単位格子

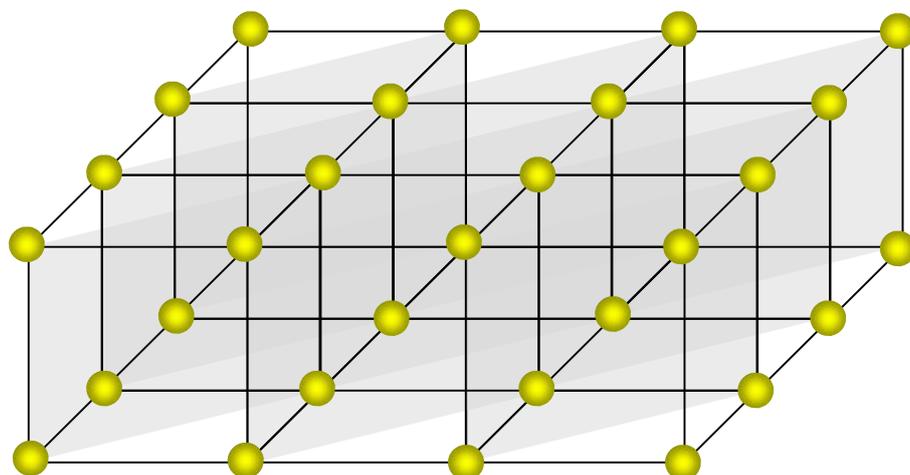
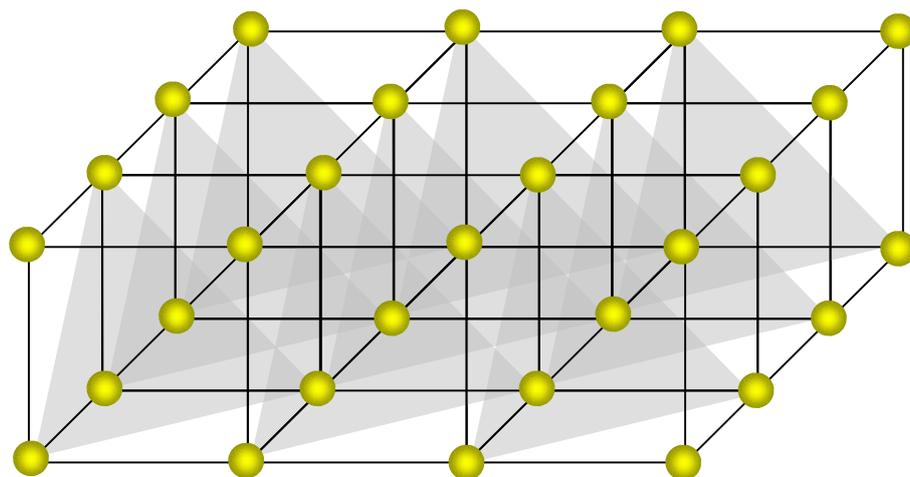
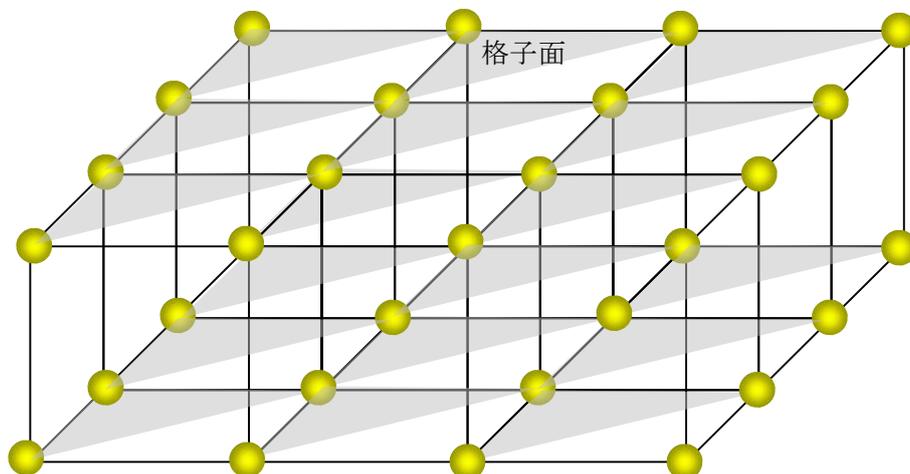
空間格子の最小の繰り返し単位となる平行六面体を単位格子という。
 単位格子の形を定義づける 3 辺の長さとなす角は格子定数と呼ばれる。



格子面

格子点を互いに平行かつ等間隔の平面群上に規則正しく並んでいる点と見なすこともできる。このときの各平面を格子面といい、格子面の間隔を面間隔という。

格子面の取り方は無数ある。



(b)

問 4



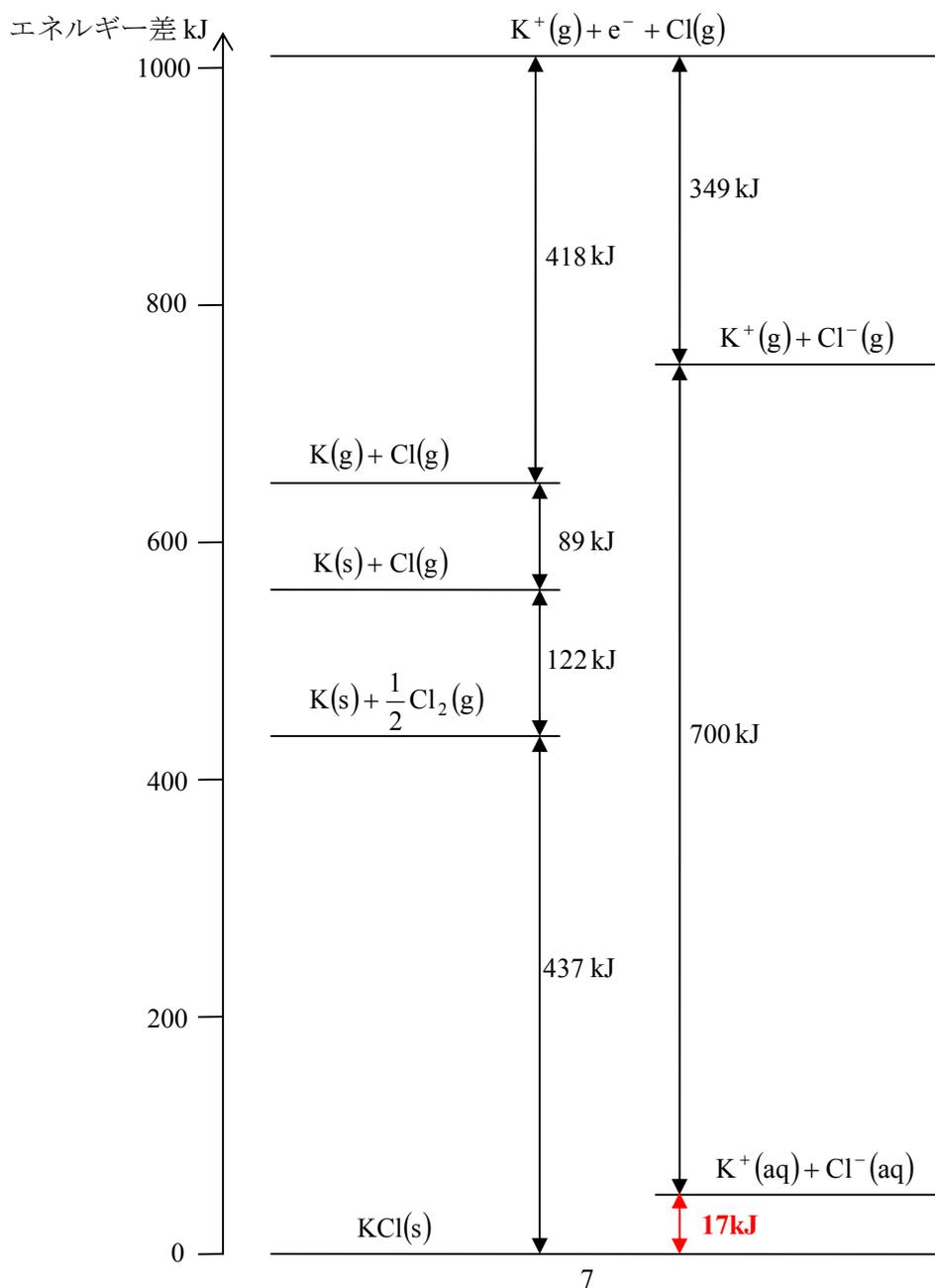
問 5



(c)

問 6

乱雑さの点から見ると、結晶より溶液の方が乱雑な状態なので、溶解が進みやすい。
 一方、溶解熱の点から見ると、 -17 kJ/mol の吸熱反応だから、溶解が進みにくい。
 しかし、溶解熱の大きさは乱雑さ増大の程度に比べ小さいので、
 結晶は自然に水に溶解する。



(d)

問 7

☑ 1.5

解説

KCl の式量を M とする。**80°C の KCl 飽和水溶液 75.7g から調製した KCl 水溶液の質量モル濃度と沸点上昇度**

80°C の KCl 飽和水溶液 75.7g は

水 $100 \times \frac{75.7}{151.4} = 50 \text{ g}$ と KCl $75.7 - 50 = 25.7 \text{ g}$ の混合物である。

よって、これに蒸留水 50g を加えたときの質量モル濃度は

$$\frac{\frac{25.7}{M} \text{ mol}}{\frac{50 + 50}{1000} \text{ kg}} = \frac{257}{M} \text{ mol/kg}$$

ゆえに、水のモル沸点上昇を k とすると、

$$3.4 = k \cdot \frac{257}{M} \quad \dots \textcircled{1}$$

20°C の KCl 飽和水溶液 13.4g から調製して溶液の質量モル濃度

上澄み液 13.4g は 20°C の KCl 飽和水溶液だから、

水 $100 \times \frac{13.4}{134.2} = 10 \text{ g}$ と KCl $13.4 - 10 = 3.4 \text{ g}$ の混合物である。

よって、これに蒸留水 20g を加えたときの質量モル濃度は

$$\frac{\frac{3.4}{M}}{\frac{10 + 20}{1000}} = \frac{340}{3M} \text{ mol/kg}$$

ゆえに、この溶液の沸点上昇度を ΔT とすると、 $\Delta T = k \cdot \frac{340}{3M} \quad \dots \textcircled{2}$

$$\frac{\textcircled{2}}{\textcircled{1}} \text{ より, } \frac{\Delta T}{3.4} = \frac{k \cdot \frac{340}{3M}}{k \cdot \frac{257}{M}} = \frac{340}{3 \cdot 257} \quad \therefore \Delta T = \frac{3.4 \cdot 340}{3 \cdot 257} \approx 1.50$$

化学問題 II

(a)

Ⅰ 2.5 Ⅱ 3.0 Ⅲ 5.0

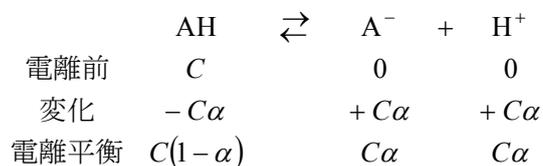
ア $V \cdot [\text{AH}]_X$ イ $0.20([\text{AH}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}})$ ウ $\frac{8.0[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} + K_a}$ エ $-\text{pH} - \log_{10} K_a$

問 1

(か)

解説

Ⅰ



および, $0 < \alpha \ll 1$ より, $K_a = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)} \approx \frac{(C\alpha)^2}{C} \therefore [\text{H}^+] = C\alpha = \sqrt{CK_a}$

ゆえに, $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\frac{\log_{10} CK_a}{2}$

これに $C = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, $K_a = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ を代入することにより,

$$\text{pH} = -\frac{\log_{10} 9.0 \times 10^{-6}}{2} = \frac{6 - 2 \log_{10} 3}{2} = 2.52$$

ア

$$[\text{AH}]_X = \frac{n_1}{V} \therefore n_1 = V \cdot [\text{AH}]_X$$

イ

水層に $n_0 - n_2 = n_1 \text{ mol}$ の AH が分配され, AH および A⁻ として存在しているから,

$$n_2 = 0.20([\text{AH}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}})$$

Ⅱ

煩雑さを避ける目的で, $[\text{AH}]_X = a$, $[\text{AH}]_{\text{aq}} = b$, $[\text{A}^-]_{\text{aq}} = c$ とおくと,

$V = 0.2$, (3), (4), (5)より,

$$\frac{a}{b} = 8.0 \therefore a = 8.0b \quad \dots \textcircled{1} \quad n_1 = 0.2a \quad \dots \textcircled{2} \quad n_2 = 0.2(b+c) \quad \dots \textcircled{3}$$

$$n_0 = 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \times 0.20 \text{ L} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \text{ より, } n_1 + n_2 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{4}$$

A^- と H^+ は AH の電離による生成物だから, $[H^+]_{aq} = [A^-]_{aq} = c \quad \therefore K_a = \frac{c^2}{b}$

これと $K_a = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ より, $b = \frac{c^2}{4.5} \times 10^5 \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{5}$

①, ②より, $n_1 = 1.6b$

これと③, ④より, $1.6b + 0.2(b+c) = 4.0 \times 10^{-2} \quad \therefore 1.8b + 0.2c - 4.0 \times 10^{-2} = 0$

これと⑤より, $\frac{1.8c^2}{4.5} \times 10^5 + 0.2c - 4.0 \times 10^{-2} = 0 \quad \therefore c^2 + 5.0 \times 10^{-6}c - 1.0 \times 10^{-6} = 0$

ゆえに, $c = \frac{5.0 \times 10^{-6} + \sqrt{25 \times 10^{-12} + 4.0 \times 10^{-6}}}{2} \approx \frac{5.0 \times 10^{-5} + 2.0 \times 10^{-3}}{2} \approx 1.0 \times 10^{-3}$

これより, $c = [H^+]_{aq} = 1.0 \times 10^{-3} \quad \therefore \text{pH} = 3.0$

III

ポイント：条件が同じならば，操作手順と関係なく，同じ結果になる。

弱酸水溶液に NaOH 水溶液を加え反応させた後, 有機溶媒 X と混ぜ合わせても同じだから, この操作手順をもとにして pH を求めることにする。

弱酸水溶液と NaOH 水溶液の反応では,

中和反応による A^- の生成と未反応の弱酸の電離による A^- の生成があるが,

弱酸の電離平衡定数が十分小さいこと及び中和反応による A^- の生成量が十分大きいことから, 未反応の弱酸の電離による A^- の生成は無視してよい。

つまり, 未反応の HA はすべて HA としてのみ存在するとしてよい。

したがって, 弱酸水溶液と NaOH (OH^- で示した) 水溶液の反応と物質量の関係をまとめると次のようになる。

	AH	+	OH^-	\rightarrow	A^-	+	H_2O
反応前	4.0×10^{-2}		2.0×10^{-2}		0		0
変化	-2.0×10^{-2}		-2.0×10^{-2}		$+2.0 \times 10^{-2}$		$+2.0 \times 10^{-2}$
反応後	2.0×10^{-2}		0		2.0×10^{-2}		2.0×10^{-2}

よって, 水溶液中に留まった AH の物質量を x とすると,

X 中へ分配された AH の物質量は $0.20 \times 10^{-2} - x$ だから,

$$[AH]_{aq} = \frac{x}{0.40}, \quad [AH]_X = \frac{2.0 \times 10^{-2} - x}{0.20}$$

$$\therefore \frac{[AH]_X}{[AH]_{aq}} = \frac{\frac{2.0 \times 10^{-2} - x}{0.20}}{\frac{x}{0.40}} = \frac{4.0 \times 10^{-2} - 2x}{x}$$

$$\text{これと } \frac{[\text{AH}]_X}{[\text{AH}]_{\text{aq}}} = 8.0 \text{ より, } \frac{4.0 \times 10^{-2} - 2x}{x} = 8.0 \quad \therefore x = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{ゆえに, } [\text{AH}]_{\text{aq}} = \frac{x}{0.40\text{L}} = \frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0.40\text{L}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{6}$$

$$\text{また, } [\text{A}^-]_{\text{aq}} = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{0.40} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{7}$$

$$\text{したがって, } \textcircled{6}, \textcircled{7} \text{ および } K_a = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \text{ より, } 4.5 \times 10^{-5} = \frac{5.0 \times 10^{-2} \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{1.0 \times 10^{-2}}$$

$$\therefore [\text{H}^+]_{\text{aq}} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{ゆえに, } \text{pH} = -\log_{10}(9.0 \times 10^{-6}) = 6 - 2 \log_{10} 3 = 5.04$$

ウ

$$P = \frac{[\text{AH}]_X}{[\text{AH}]_{\text{aq}} + [\text{A}^-]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{AH}]_X}{[\text{AH}]_{\text{aq}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}}}{[\text{AH}]_{\text{aq}}}} = \frac{8.0}{1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}}} = \frac{8.0[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} + K_a}$$

エ・問1

$$[\text{H}^+] \ll K_a \text{ のとき, } P = \frac{8.0[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} + K_a} = \frac{8.0[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{K_a \left(\frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{K_a} + 1 \right)} \approx \frac{8.0[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{K_a}$$

よって,

$$\begin{aligned} \log_{10} P &= \log_{10} 8.0 + \log_{10} [\text{H}^+]_{\text{aq}} - \log_{10} K_a \\ &= \log_{10} 8.0 - \text{pH} - \log_{10} K_a \\ &= 3 \log_{10} 2 - \text{pH} - \log_{10} (4.5 \times 10^{-5}) \\ &= 0.60 - \text{pH} - \log_{10} \left(\frac{10 \cdot 3^2}{2} \times 10^{-6} \right) \\ &= 0.6 - \text{pH} - (1 + 2 \log_{10} 3 - \log_{10} 2 - 6) \\ &= 0.6 - \text{pH} + (5 - 2 \cdot 0.48 + 0.30) \\ &= -\text{pH} + 4.94 \end{aligned}$$

これと同じ概形の直線を含むグラフは (か) しかない。

また, (か) とすると,

$$[\text{H}^+] \gg K_a \text{ のとき } \log_{10} P = \log_{10} 8.0 = 3 \log_{10} 2 = 0.6 \text{ となることも矛盾しない。}$$

よって, 選択肢は (か)

補足

$$[\text{H}^+] \gg K_a \text{ のとき, } P = \frac{8.0[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} + K_a} = \frac{8.0[\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}} \right)} = 8.0 \text{ より, } \log_{10} P = \log_{10} 8.0$$

(b)

問 2

(1) 触媒

(2) 触媒の働きにより反応の活性化エネルギーが低くなり、反応中間産物である活性錯体が生成しやすくなるから。

問 3

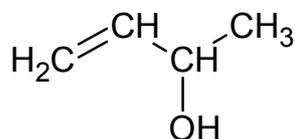
水溶液中では、触媒 C の存在の下で、 RCONHR' が生成されるが、 RCONHR' は疎水性化合物なので、有機溶媒 X 中に抽出され、X 中でその濃度が増加する。また、 RCOOH と $\text{R}'\text{NH}_2$ の水溶液中における濃度と X 中における濃度の比が常に一定に保たれるため、水溶液中で RCOOH と $\text{R}'\text{NH}_2$ が RCONHR' の生成反応で消費されている間、X 中の RCOOH と $\text{R}'\text{NH}_2$ が水溶液中へ常に移動している。その結果、最終的に X 中に溶解している物質のほぼ全量が RCONHR' となる。

化学問題 III

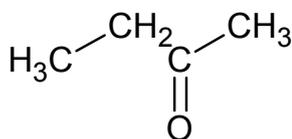
(a)

問 1

化合物 A



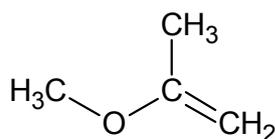
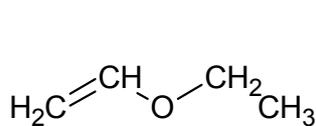
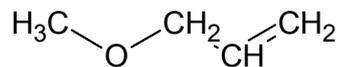
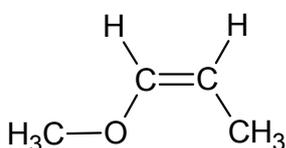
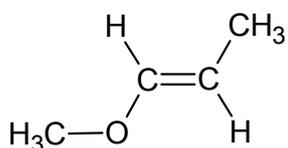
化合物 C



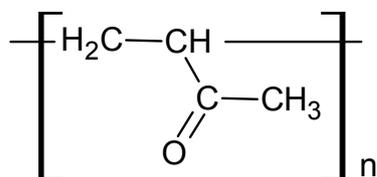
解説

化合物 A は炭素原子間二重結合と不斉炭素原子をそれぞれ 1 つもつアルコールである。
化合物 A を酸化し、水素付加すると化合物 C になる。

問 2



問 3



問 4

化合物 A : 40% 化合物 B : 25% 化合物 C : 35%

解説

化合物 A, B, C のモル質量はいずれも 72.0g だから、混合物の物質量は 2.00mol
よって、化合物 A, B, C の物質量をそれぞれ x, y, z mol とすると、
 $x + y + z = 2.00$ ……①

したがって、2 等分した混合物の物質量は $\frac{x}{2} + \frac{y}{2} + \frac{z}{2} = 1.00$ mol

また、その質量は 72.0g である。

一方の混合物の実験結果から

臭素付加されるのは化合物 A と B で、

それぞれの炭素原子間二重結合の物質量は $\frac{x}{2}$ mol, $\frac{y}{2}$ mol である。

よって、付加した重量、すなわち増加した重量は $160.0 \times \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2} \right)$

これと増加した重量 = $176 - 72 = 104$ g より、 $160.0 \times \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{2} \right) = 104$

$$\therefore x + y = 1.30 \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{より}, z = 0.70$$

$$\text{ゆえに, 化合物 C の物質量のモル百分率} = \frac{0.70}{2.00} \times 100\% = 35.0\% \quad \dots \textcircled{3}$$

他方の混合物の実験結果から

アルコールと金属ナトリウムの化学反応式: $2\text{ROH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{RONa} + \text{H}_2$ より、

$\frac{x}{2}$ mol の化合物 A から発生する水素の物質量は $\frac{x}{4}$ mol である。

$$\text{これと発生した水素の物質量} = \frac{4.48}{22.4} \text{ mol より, } \frac{x}{4} = \frac{4.48}{22.4} \quad \therefore x = 0.800$$

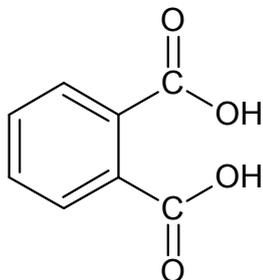
$$\text{ゆえに, 化合物 A の物質量のモル百分率} = \frac{0.80}{2.00} \times 100\% = 40.0\% \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\text{また, } \textcircled{3}, \textcircled{4} \text{より, 化合物 B のモル百分率} = 100 - (40.0 + 35.0) = 25.0\%$$

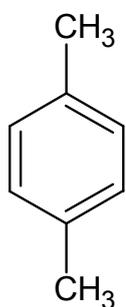
(b)

問 5

化合物 G



化合物 I

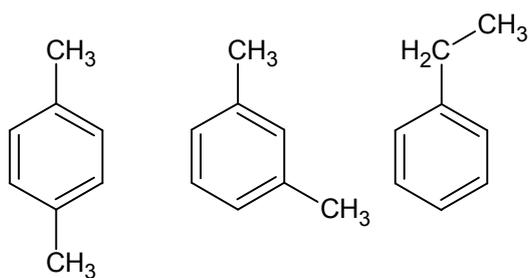


解説

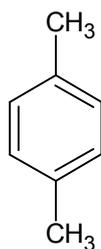
化合物 G は、教科書的知識から、フタル酸であることがわかる。

化合物 H はオルト-キシレン

化合物 I は、オルト-キシレンの構造異性体かつ芳香族化合物だから、次の 3 つの構造が考えられる。



これらのうち、スルホン化したとき、ただ 1 つの化合物しかできないのは、構造の対称性から、パラ-キシレンである。



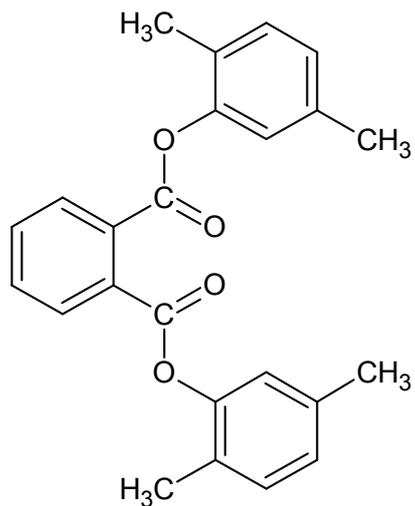
問 6

93g

解説

化合物 I (C_8H_{10}) 1mol (106g) から, 化合物 J ($C_8H_{10}SO_3$) が 1mol (186g) 生成する。
よって, 53g の化合物 I から, 生成する化合物 J は 93g

問 7



化学問題 IV

(a)

問 1

pH, 熱, 重金属などの影響により, タンパク質の立体構造が不可逆的に変化することをタンパク質の変性という。タンパク質が変性すると立体構造が極めて多様に変化するとともに水和が不安定となり沈殿する。また, 機能タンパク質が変性すると, その機能が失われる。これを失活という。

問 2

水分子, アンモニウムイオン, 硫酸イオンなど小さな粒子は半透膜を透過できるが, タンパク質など大きな物質はそれを透過できない。よって, 透析によりセロハン袋中の硫酸アンモニウムは外液中へ拡散し, 外液中の水がセロハン袋に浸透する。その結果, セロハン袋中の濃縮液は塩濃度の低いタンパク質水溶液となる。

問 3

(1) (え)

(2)

タンパク質の正味の電荷は, 溶液の pH がタンパク質の等電点よりも大きいときは負, 小さいときは正である。よって, 緩衝液の pH が 7.0 のとき, 等電点が 5.0 のタンパク質 A の正味の電荷は負だから, タンパク質 A は樹脂と結合する。したがって, このとき樹脂と結合しなかったのはタンパク質 B である。このことから, タンパク質 B の等電点は pH7.0 より大きいことがわかる。よって, pH が 3.0 の条件では, タンパク質 A, B ともに樹脂を通り抜ける。