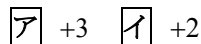


化学問題 I

(a)

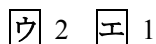
問 1



問 2



問 3



問 4

定比例

解説

定比例の法則 (1799 年 プルースト フランス)

化合物中の成分元素の質量比は、製法に関係なく、常に一定である。

たとえば、水では酸素と水素の質量比が 7.9369 : 1 になっている。

補足

この法則に従わない化合物を非化学量論的化合物 (ベルトライド化合物) という。

例えば、磁硫鉄鉱の組成は FeS ではなく、 Fe_6S_7 から $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ の間のいろいろな組成をもつ。

これは、結晶内の陰イオンまたは陽イオンがいくらか欠損しているためと考えられている。

ベルトライド化合物とも呼ばれるのは、定比例の法則を唱えるプルーストとそれを認めないベルトレとの論争にちなむ。

(磁硫鉄鉱は、半導体や固体触媒などへの応用が考えられ、広く研究されている)

倍数比例の法則 (1803 年 ドルトン イギリス)

2 元素 A と B から 2 種以上の化合物が生成する場合、

A の量を一定としたとき、A と化合する B の量は簡単な整数比になる。

例えば、炭素と酸素からつくられる 2 種類の化合物において、

一方は 12g の炭素に 16g の酸素が化合してできるが、

もう一方は 12g の炭素に 32g の酸素が化合してできる。

したがって、一定量の炭素と化合する酸素の量は 16 : 32、すなわち 1 : 2 となる。

(前者の化合物は CO 、後者の化合物は CO_2)

問 5

$$4.3 \times 10^{-2}$$

解説

$$\frac{16}{56(1-x)+16} = \frac{23.0}{100} \text{ より, } x = \frac{1}{56} \left(72 - \frac{1600}{23.0} \right) = \frac{1}{56} \cdot \frac{56}{23.0} \approx 0.0434$$

$$\text{よって, } x = 4.3 \times 10^{-2}$$

問 6

$$5.9 \text{ g/cm}^3$$

解説

a は x に対して直線的に変化するから、 $x=0$ のとき $a=a_0$ とすると、

$$\frac{a_0 - 4.30 \times 10^{-8}}{0 - 0.060} = \frac{4.29 \times 10^{-8} - 4.30 \times 10^{-8}}{0.080 - 0.060} \text{ より, } a_0 = 4.33 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

よって、このときの単位格子の体積 $= (4.33 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$

単位格子中の FeO の数は 4 (\because 単位格子中の Fe と O の原子数はいずれも 4) だから、

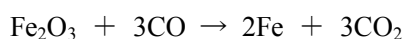
$$\text{単位格子中の FeO の質量} = (56 + 16) \times \frac{4}{6.0 \times 10^{23}} = 48 \times 10^{-23} \text{ g}$$

$$\text{ゆえに、求める密度} = \frac{48 \times 10^{-23}}{(4.33 \times 10^{-8})^3} = \frac{480}{(4.33)^3} \approx \frac{480}{81.0} \approx 5.92 \approx 5.9 \text{ g/cm}^3$$

問 7

鉄の酸化数が増加すると、陽イオンと陰イオンのクーロン力が大きくなり、イオン間の距離が小さくなるため。

問 8



(b)

問 9

$$5.6 \times 10^{-2} \text{ g}$$

解説

化学反応式は $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$ で、

発生した水素が $\frac{22.4}{22.4 \times 10^3} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ だから、

反応した鉄、すなわちビーカーにいれた鉄は $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$

よって、その質量は、 $5.6 \times 10^{-2} \text{ g}$

問 10

$$\text{沈殿が生じ始める瞬間の Fe}^{3+} \text{ の濃度は } [\text{Fe}^{3+}] = \frac{22.4}{(150 + 50.0) \times 10^{-3} \text{ L}} \text{ mol} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

このときの OH^- の濃度を $x \text{ mol/L}$ とすると、 $K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.0 \times 10^{-38} (\text{mol/L})^4$ より、

$$5.0 \times 10^{-3} \times x^3 = 1.0 \times 10^{-38} \text{ すなわち } x^3 = 2 \times 10^{-36} \quad \therefore x = 2^{\frac{1}{3}} \times 10^{-12}$$

よって,

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log_{10} x \\ &= 12 - \frac{1}{3} \log_{10} 2 \\ &= 12 - \frac{1}{3} (1 - \log_{10} 5) \\ &= 12 - \frac{1}{3} (1 - 0.70) \\ &= 11.9 \end{aligned}$$

また, 水のイオン積より, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

ゆえに, 求める pH は $14 - 11.9 = 2.1 \quad \dots$ (答)

化学問題 II

(a)

問 1

$$\boxed{\text{ア}} \quad N_0 - N \quad \boxed{\text{イ}} \quad N \quad \boxed{\text{ウ}} \quad \frac{KPN_0}{1+KP} \quad \boxed{\text{エ}} \quad \frac{1}{N_0} \quad \boxed{\text{オ}} \quad \frac{1}{KN_0} \quad \boxed{\text{カ}} \quad \frac{P_2}{N_2} - \frac{P_1}{N_1}$$

解説

 $\boxed{\text{ウ}}$

$$r_a = r_d \text{ より, } k_a P(N_0 - N) = k_d N$$

$$\text{これと } \frac{k_a}{k_d} = K \text{ より, } KP(N_0 - N) = N \quad \therefore N = \frac{KPN_0}{1+KP}$$

 $\boxed{\text{エ}} \cdot \boxed{\text{オ}}$

$$KP(N_0 - N) = N \text{ より, } KPN_0 = KPN + N \quad \therefore \frac{P}{N} = \frac{1}{N_0} P + \frac{1}{KN_0}$$

 $\boxed{\text{カ}}$

$$2 \text{ 点 } \left(P_1, \frac{P_1}{N_1} \right), \left(P_2, \frac{P_2}{N_2} \right) \text{ を通る直線の傾きは } \frac{1}{N_0} \text{ だから, } \frac{\frac{P_2}{N_2} - \frac{P_1}{N_1}}{P_2 - P_1} = \frac{1}{N_0}$$

$$\therefore N_0 = \frac{P_2 - P_1}{\frac{P_2}{N_2} - \frac{P_1}{N_1}}$$

(b)

問 2

25mL

解説

実験条件より, $PV = \text{一定}$ が成り立つ。

よって, 容器 I の体積を V mL とすると,

$$1.0 \times 10^4 \times (V + 50) = 1.5 \times 10^4 \times 50 \text{ より, } V = 25$$

問 3

 $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

解説

$$\text{全物質質量} = \frac{1.7 \times 10^4 \times 50 \times 10^{-3}}{RT}$$

$$\text{吸着平衡時の気体の物質質量} = \frac{0.80 \times 10^4 \times 75 \times 10^{-3}}{RT}$$

よって, シリカゲルに吸着されている物質質量は,

$$\frac{1.7 \times 10^4 \times 50 \times 10^{-3}}{RT} - \frac{0.80 \times 10^4 \times 75 \times 10^{-3}}{RT} = \frac{25 \times 10^1}{8.3 \times 10^3 \times 100} \approx 3.01 \times 10^{-4} \approx 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

問 4

 $7.2 \times 10^2 \text{ m}^2$

解説

平衡圧力が $0.80 \times 10^4 \text{ Pa}$ のとき,

$$\text{吸着している } \text{N}_2 \text{ の数} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 18 \times 10^{19}$$

平衡圧力が $0.16 \times 10^4 \text{ Pa}$ のとき,

$$\text{吸着している } \text{N}_2 \text{ の数} = (3.0 \times 10^{-4} - 2.0 \times 10^{-4}) \text{ mol} \times 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.0 \times 10^{19}$$

吸着可能な場所 (吸着点) の総数 N_0 を表す式は, \square より, $N_0 = \frac{P_2 - P_1}{\frac{P_2}{N_2} - \frac{P_1}{N_1}}$ だから,

0.10g のシリカゲル試料の窒素分子吸着点数,

すなわちシリカゲル表面が窒素分子で覆い尽くされた場合の窒素分子数は,

$$\frac{\frac{0.80 \times 10^4}{18 \times 10^{19}} - \frac{0.16 \times 10^4}{6.0 \times 10^{19}}}{\frac{0.64}{18 \times 10^{19}}} = \frac{0.64}{0.32} = 36 \times 10^{19}$$

これと吸着された窒素分子 1 個が占める面積が $2.0 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ であることから,

$$\text{シリカゲル試料 } 1.0\text{g} \text{ あたりの表面積} = 36 \times 10^{19} \times 2.0 \times 10^{-19} \times \frac{1.0}{0.1} = 7.2 \times 10^2 \text{ m}^2$$

化学問題 III

(a)

問 1

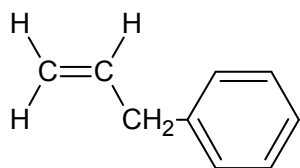
2

問 2

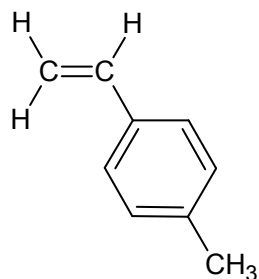
化合物 G : クメン 化合物 M : 無水フタル酸

問 3

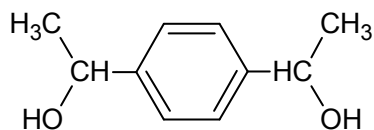
A



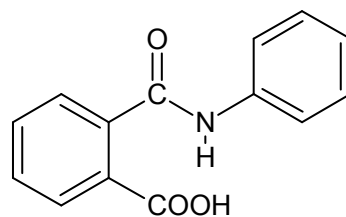
E



K



N

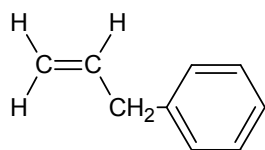


解説

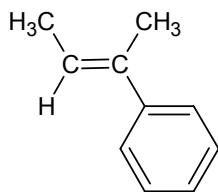
問 1

分子式が C_9H_{10} で環状構造を 1 つだけもつ芳香族炭化水素

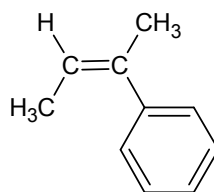
A



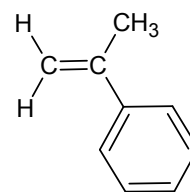
B(C)



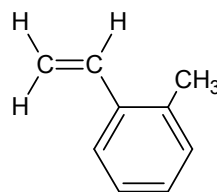
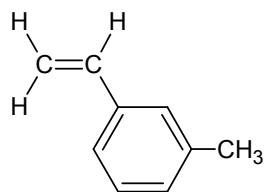
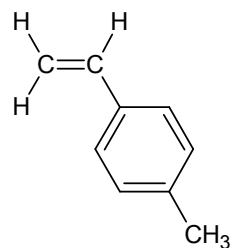
C(B)



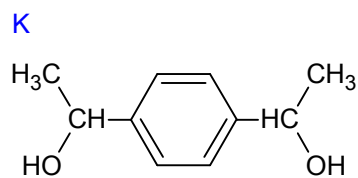
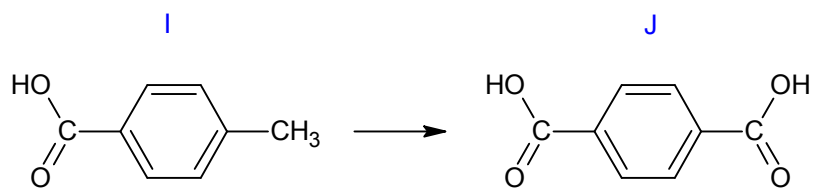
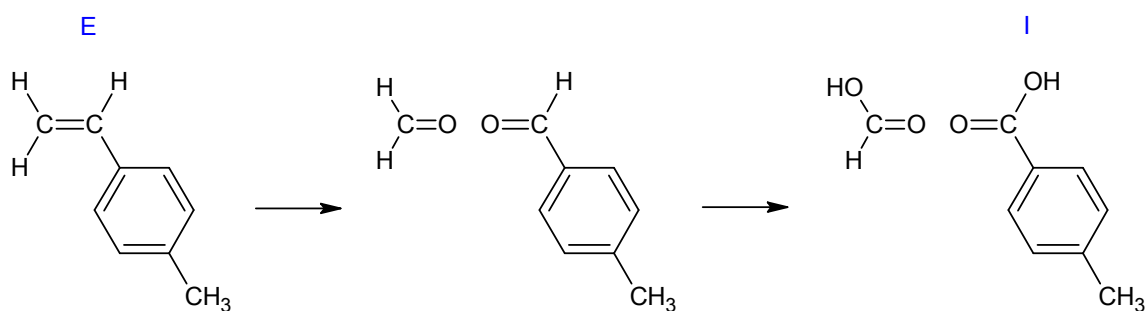
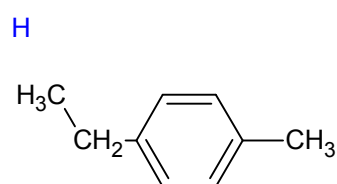
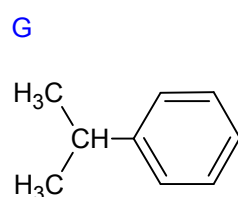
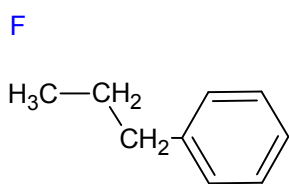
D



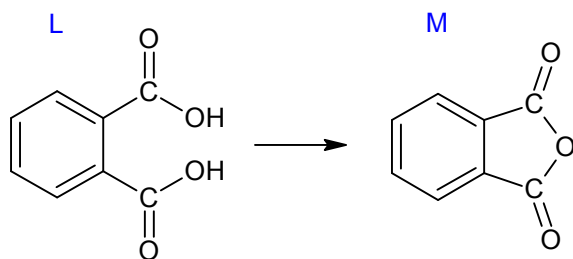
E



残りの化合物の構造式



ヨードホルム反応陽性の構造を 2 つもち、ベンゼン環以外の不飽和度が 0 の化合物



(b)

問 4

0.10mol

解説

	O	+	H ₂ O	→	P	+	Q
反応前の物質質量	x				0		0
物質質量変化	-y				+y		+y
反応途中の物質質量	x-y				y		y

化合物 P および Q はいずれも炭素鎖中に C=C を 1 つもつから、
化合物 O は、その炭素鎖中には C=C を 2 つもつ。

よって、反応途中の C=C の物質質量は、 $2(x-y) + y + y = 2x$

$$\text{C=C の物質質量} = \text{発生した水素の物質質量より}, \quad 2x = \frac{4.48}{22.4} \quad \therefore x = 0.10$$

問 5

33%

解説

	O	+	H ₂ O	→	P	+	Q
反応前の物質質量	0.10				0		0
物質質量変化	-y				+y		+y
反応途中の物質質量	0.10-y				y		y

より、

$$\begin{aligned} (0.10-y)(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - \text{H}_2\text{O}) + y\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 + y\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \\ = (0.10-y)(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}) + y\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3 \\ = 0.10(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}) + y\text{H}_2\text{O} \\ = 0.10\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2 + y\text{H}_2\text{O} \\ = 0.20\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O} + y\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

よって、混合物の質量を y を用いて表すと、

$$0.20 \times (8 \times 12.0 + 10 \times 1.00 + 16.0) + 18.0y = 24.4 + 18.0y \text{ g}$$

$$\text{混合物の質量は } 25.0\text{g} \text{ だから, } 24.4 + 18.0y = 25.0 \quad \therefore y = \frac{0.6}{18} = \frac{1}{30}$$

ゆえに、実験に用いた 0.10mol の化合物 O のうち加水分解されたのは、

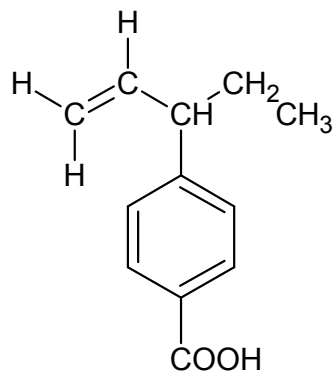
$$\frac{\frac{1}{30}}{0.10} \times 100 = \frac{100}{3} \approx 33.3 \approx 33\%$$

問 6

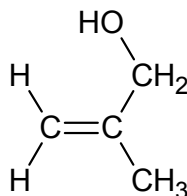
(ア), (エ)

問 7

P



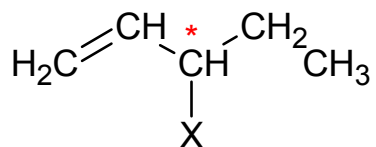
Q



解説

化合物 P

理論上 2 種類の異性体が生じるから、カルボキシ基と炭化水素基とがパラ位に配向下の構造が条件を満たす。



問 6

- (ア) 弱酸遊離反応が起こる。
- (イ) アルデヒド基をもつことが必要。
- (ウ) 発生する水素は 0.50mol
- (エ) C の数が同じだから、同量の二酸化炭素が発生する。
- (オ) 塩基性を示す。

化学問題 IV

(a)

問 1

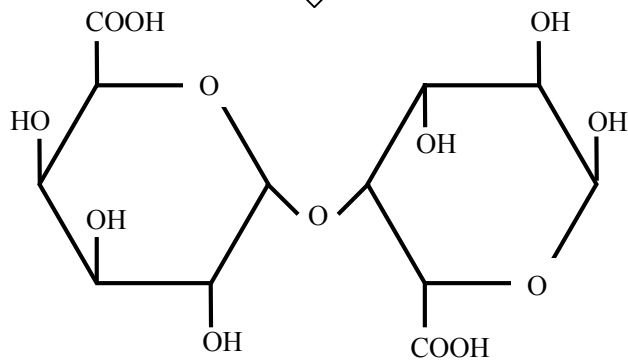
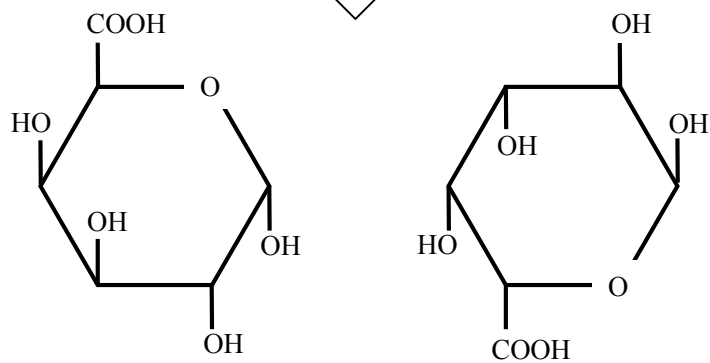
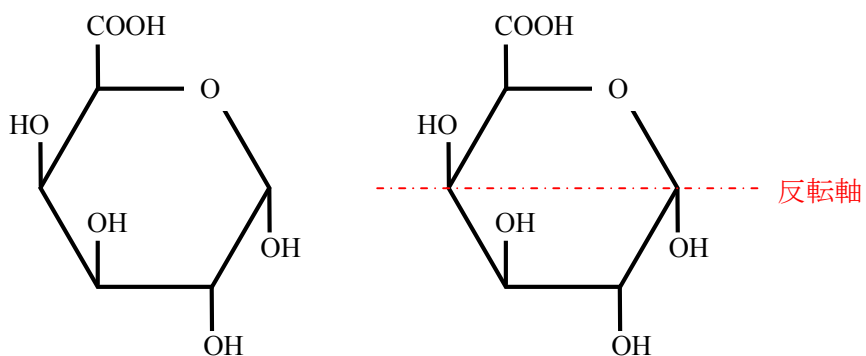
(ア)

問 2

(オ)

解説

繰り返し単位構造の作り方



(b)

問 3

8.10g

解説

マルトース溶液の凝固点降下とアミロースの質量

水の密度を 1.00g/cm^3 とすると、アミロース溶液の溶媒の質量は 100g

添加したアミラーゼの量による水分子の増減は無視してよいから、

 α -アミラーゼ溶液の溶媒の体積を 50.0mL (質量 50.0g) としてよい。補足：酵素は微量で作用するので、水に溶かした α -アミラーゼもごくわずかである。

また、アミラーゼ処理 (加水分解) による水分子の増減も無視してよいから、

凝固点降下測定時のマルトース溶液の溶媒質量は $100 + 50.0 = 150\text{g}$ 、すなわち $\frac{150}{1000}\text{kg}$ また、マルトース溶液中の溶質、すなわちマルトースの質量を $w\text{g}$ とすると、マルトースの物質量は $\frac{w}{342}\text{mol}$ よって、マルトース溶液の質量モル濃度は $\frac{\frac{w}{342}\text{mol}}{\frac{150}{1000}\text{kg}} = \frac{10w}{3 \cdot 171}\text{mol/kg}$ これと水のモル凝固点降下 $= 1.86\text{K} \cdot \text{kg/mol}$ 、凝固点降下度 $= 0.310\text{K}$ より、

$$0.310 = 1.86 \cdot \frac{10w}{3 \cdot 171} \quad \therefore w = 8.55$$

したがって、溶解したアミロースをアミラーゼ処理ですべてマルトースへ変換すると、 8.55g のマルトースが生成したことになる。マルトースを $\text{H}-\text{M}-\text{OH}$ (分子量 342) で表すと、平均重合度 n のアミロースは $\text{H}-[\text{M}]_n-\text{OH}$ と表せるから、アミロースの平均分子量は $324n + 18$ となるが、アミロースの定義上 n は $100 \sim 500$ と十分大きいので、アミロース $\text{H}-[\text{M}]_n-\text{OH}$ の平均分子量を $324n$ としてよい。したがって、アミラーゼ処理の反応式: $\text{H}-[\text{M}]_n-\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{H}-\text{M}-\text{OH}$ より、 1mol のアミロース ($324n\text{g}$) から $n\text{mol}$ のマルトース ($342n\text{g}$) が生成する。生成したマルトースの質量は 8.55g だから、溶解したアミロースの質量を $x'\text{g}$ とすると、

$$\frac{x'}{8.55} = \frac{324n}{342n} \quad \therefore x' = 8.10$$

問 4

$$1.28 \times 10^5$$

解説

アミロース溶液の浸透圧とアミロースの分子量

水の密度を 1.00g/cm^3 とすると、溶液の質量は $100 + x' \text{g}$,

これと、溶液 1g あたりの体積が $\frac{1}{1.028} \text{cm}^3/\text{g}$ (密度の逆数) であることから、

$$\text{アミロース溶液の体積は } \frac{100 + x'}{1.028} \times \frac{1}{1000} = \frac{100 + x'}{1028} \text{ L}$$

したがって、アミロースの平均分子量を M とすると、

$$\text{アミロース溶液のモル濃度} = \frac{\frac{x'}{M}}{\frac{100 + x'}{1028}} = \frac{1028x'}{(100 + x')M} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって、} \Pi = CRT \text{ より、} 1500 = \frac{1028x'}{(100 + x')M} RT \quad \therefore M = \frac{1028x' RT}{1500(100 + x')}$$

$$x' = 8.10 \text{ だから、} M = \frac{1028 \times 8.10 \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{1500 \times 108.1} = \frac{1028 \times 8.10 \times 8.31}{5 \times 108.1} \times 10^3 \approx 128.0 \times 10^3$$

ゆえに、アミロースの平均分子量は 1.28×10^5

問 5

$$7.90 \times 10^2$$

解説

マルトースの重合度を 2 倍すればよいから、

$$\frac{\text{アミロースの平均分子量}}{\text{マルトース単位の式量}} \times 2 = \frac{1.28 \times 10^5}{324} \times 2 = \frac{1.28 \times 10^5}{162} \approx 7.901 \times 10^2 \approx 7.90 \times 10^2$$

あるいは、

グルコースを H-G-OH で表すと、

平均重合度 m のアミロースは $\text{H-[G]}_m\text{-OH}$ で表せるから、

その加水分解反応式は、 $\text{H-[G]}_m\text{-OH} + (m-1)\text{H}_2\text{O} \rightarrow m\text{H-G-OH}$

グルコース H-G-OH の分子量は 180 だから、G の式量は $180 - 18 = 162$

よって、アミロース $\text{H-[G]}_m\text{-OH}$ の平均分子量は $162m + 18$ となる。

しかし、アミロースの定義上 m は 200 ~ 1000 と十分大きいので、

アミロース $\text{H-[G]}_m\text{-OH}$ の平均分子量を $162m$ としてよい。

$$\text{よって、} 1.280 \times 10^3 = 162m \quad \therefore m = 0.7901 \times 10^3 \approx 7.90 \times 10^2$$

問 6

(i)

塩析

(ii)

溶液中のイオンがアミロースの水和水を奪い、アミロースを凝集させた。

問 7

 Cu_2O

問 8

28.8%

解説

100mL のアミロース溶液に 50.0mL の β -アミラーゼ溶液を加えマルトースに加水分解後、この溶液を分子量が 1000 以下の物質が透過できるセロハン膜に包み、これを 750mL の水が入ったビーカー中で透析すると、分子量が 342 のマルトースは $100 + 50.0 + 750 = 800$ mL の全溶液中に一樣に存在する。一方、アミロースはセロハン膜を透過できないため、750mL の外液中には存在しない。よって、フェーリング反応の試料として取り出した外液 20.0mL 中に存在するのはマルトースのみである。つまり、フェーリング反応したのはマルトースのみである。これと、マルトースもグルコースと同じく、1mol あたり還元末端を 1mol もつことから、外液 20.0mL 中のマルトースの物質量は 1.60×10^{-4} mol である。

ゆえに、生成したマルトースの全物質量は $1.60 \times 10^{-4} \times \frac{800}{20.0} = \frac{1.60 \times 900 \times 10^{-4}}{20.0}$ mol

これをグルコースの物質量に換算すると、 $\frac{1.60 \times 900 \times 10^{-4}}{20.0} \times 2 = 1.60 \times 90.0 \times 10^{-4}$ mol

つまり、8.10 g のアミロースから失われたグルコース単位は $1.60 \times 90.0 \times 10^{-4}$ mol
8.10 g のアミロースは、問 3 解説より、マルトース単位を 0.0250 mol もつから、グルコース単位を 0.0500mol もつ。

よって、アミロースに重合していたグルコース単位の減少パーセントは、

$$\frac{1.60 \times 90.0 \times 10^{-4}}{0.0500} \times 100 = 28.8\%$$

ゆえに、1分子のアミロースに重合しているグルコースの分子数も 28.8%減少したことになる。

補足

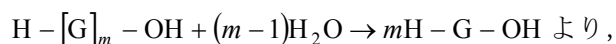
グルコース単位の物質量の他の求め方 1

グルコースを $\text{H}-\text{G}-\text{OH}$ で表すと、重合度 m のアミロースは $\text{H}-[\text{G}]_m-\text{OH}$ で表せる。

また、G の式量は $180-18=162$ であることと m が十分大きいことから、

アミロースの平均分子量は $162m$ と表せる。

一方、アミロースの加水分解反応式



アミロース 1mol ($162m$ g) が加水分解されると m mol のグルコースが生成する。

これより、162g のアミロースが加水分解されたとき生成するグルコースは 1mol。

よって、8.10g のアミロースが加水分解されて生成するグルコースは $\frac{8.10}{162} = 0.0500$ mol

グルコース単位の物質量の他の求め方 2

$$\text{アミロースの物質量} = \frac{8.10}{1.28 \times 10^5} \text{ mol}$$

$$\text{グルコースの重合度} = 7.90 \times 10^2$$

$$\text{より, } \frac{8.10}{1.28 \times 10^5} \times 7.90 \times 10^2 \approx 5.00 \times 10^{-2}$$

アミロースの平均分子量、グルコースの重合度などに誤差を含むことと、計算が煩雑であることから、勧められない。