

化学問題 I

問1

ア 13 イ メンデレーエフ ウ 体心立方格子 エ 2 オ 8

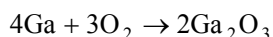
解説

オ

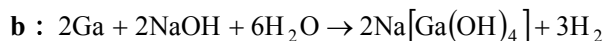
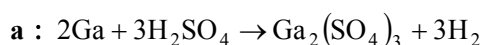
ガリウム原子対を1つの粒子と見なすと、1つの粒子はガリウム原子2個分。

これと面心立方格子の単位格子中の粒子数は4より、 $2 \times 4 = 8$

問2



問3

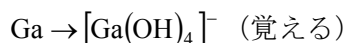


解説

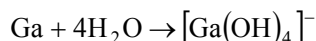
金属の単体が金属化合物になる反応だから、酸化還元反応である。

bの反応式の作り方

還元剤の半電池反応式



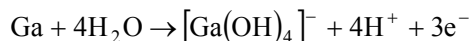
↓ O の数を H_2O でそろえる。



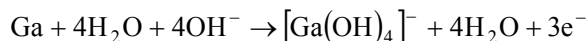
↓ H の数を H^+ でそろえる。



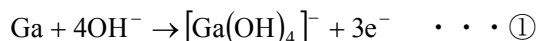
↓ 電荷を e^- でそろえる。



↓ 塩基性水溶液中の反応だから、両辺に 4OH^- を加え、 4H^+ を $4\text{H}_2\text{O}$ にする。



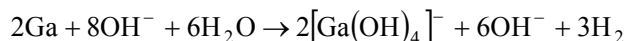
↓ 両辺を整理する。



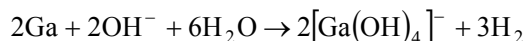
酸化剤の半電池反応式



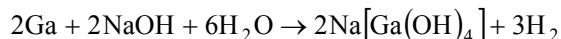
$\textcircled{1} \times 2 + \textcircled{2} \times 3$



↓ 両辺を整理する。



↓ 両辺に 2Na^+ を加え、両辺を整理する。



問 4

42

解説

ガリウムの原子半径 $= \frac{0.25}{2} = \frac{1}{8} \text{ nm}$ より,

ガリウム原子 1 個の体積は $\frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot \left(\frac{1}{8}\right)^3 = \frac{3.14}{6 \cdot 8^2} \text{ nm}^3$

これと単位格子中のガリウム原子の数が 8 であることから,

単位格子中のガリウム原子の体積は $8 \cdot \frac{3.14}{6 \cdot 8^2} = \frac{3.14}{6 \cdot 8} \text{ nm}^3$

よって, 充填率は $\frac{\frac{3.14}{6 \cdot 8}}{0.157} \times 100 = \frac{314}{6 \cdot 8 \cdot 0.157} = \frac{157}{6 \cdot 4 \cdot 0.157} = \frac{1000}{24} \approx 41.6 \approx 42\%$

問 5

水銀

問 6

ガリウム原子対間の結合は比較的弱いので, 低い温度でそれが切断され, 原子対が乱雑に運動できるから。(48 字)

解説

原子対は金属結合で, 原子対間は分子間力に似た弱い結合であると考えられるので, 分子結晶が融解するイメージを浮かべて記述すればよい。

化学問題 II

問 1

ア 疎水性 イ 親水性 ウ ミセル

問 2

a 2.2×10^{-5} b 2.0×10^{-2}

解説

a

式(4)より, $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2] \times 1.8 \times 10^{-3} \dots \textcircled{1}$

式(6)の電離は無視できるから, 式(5)の電離平衡において, $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$ としてよい。

よって, pH5.5 のとき, $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] = 10^{-5.5} \dots \textcircled{2}$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{より}, \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{(10^{-5.5})^2}{[\text{CO}_2] \times 1.8 \times 10^{-3}} = \frac{10^{-8}}{1.8 \times [\text{CO}_2]}$$

$$\text{これと} \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2.5 \times 10^{-4} \text{より}, \frac{10^{-8}}{1.8 \times [\text{CO}_2]} = 2.5 \times 10^{-4}$$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{CO}_2] &= \frac{10^{-8}}{1.8 \times 2.5 \times 10^{-4}} \\ &= \frac{10^{-4}}{1.8 \times \frac{10}{4}} \\ &= \frac{2}{9} \times 10^{-4} \\ &= \frac{20}{9} \times 10^{-5} \\ &\approx 2.22 \times 10^{-5} \\ &\approx 2.2 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

b

pH = 8.0 より, $[\text{H}^+] = 10^{-8}$

よって, $[\text{RCOO}^-] \times 10^{-8} = 2.0 \times 10^{-10}$

ゆえに, $[\text{RCOO}^-] = 2.0 \times 10^{-2}$

問 3

$[\text{OH}^-] + [\text{RCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$

解説

$$\text{電気量} = \sum (\text{イオンの価数} \times \text{イオン濃度})$$

問4

$$\text{c} \quad 2.2 \times 10^{-5} \quad \text{d} \quad 9.9 \times 10^{-4} \quad \text{e} \quad 4.7 \times 10^{-6}$$

解説

求められる濃度をまず求め与式に代入してから方程式を解くだけ

$$\text{pH} = 8.0 \text{ より, } [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L, } [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{RCOONa}] = \frac{4.66 \text{ mol}}{1.00 \text{ L}} \approx 2.099 \times 10^{-2} \approx 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

条件より, RCOONa は完全に電離することと,

$$\text{Na}^+ \text{ などアルカリ金属のイオンは水溶液中で化合しないから, } [\text{Na}^+] = 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{b} \text{ より, } [\text{RCOO}^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{また, 簡単のため, } [\text{H}_2\text{CO}_3] = a, \quad [\text{HCO}_3^-] = b, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = c \text{ とおく。}$$

すると,

$$\text{式(4)は } \frac{a}{[\text{CO}_2]} = 1.8 \times 10^{-3} \quad \therefore [\text{CO}_2] = \frac{a}{1.8} \times 10^3 \quad \dots \text{①}$$

$$\text{式(5)は } \frac{b \times 10^{-8}}{a} = 2.5 \times 10^{-4} \quad \therefore a = \frac{2}{5} b \times 10^{-4} \quad \dots \text{②}$$

$$\text{②を①に代入することにより, } [\text{CO}_2] = \frac{2}{9} b \times 10^{-1} \quad \dots \text{③}$$

$$\text{式(6)は } \frac{c \times 10^{-8}}{b} = 4.7 \times 10^{-11} \quad \therefore c = 4.7b \times 10^{-3} \quad \dots \text{④}$$

$$\text{式(7)は } [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{RCOO}^-] + b + 2c \text{ より,}$$

$$1.00 \times 10^{-8} + 2.10 \times 10^{-2} = 1.00 \times 10^{-6} + 2.0 \times 10^{-2} + b + 2c$$

$$\text{これを近似式にした後, 整理すると, } b + 2c = 1.0 \times 10^{-3} \quad \dots \text{⑤}$$

$$\text{⑤に④を代入すると, } b + 9.4b \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-3} \quad \therefore 1009.4b = 1.0$$

$$\text{ゆえに, } [\text{HCO}_3^-] = b = \frac{1.0}{1009.4} \approx 9.90 \times 10^{-4} \approx 9.9 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \dots \text{d}$$

これを③, ④に代入することにより,

$$[\text{CO}_2] = \frac{2}{9} \times (9.9 \times 10^{-4}) \times 10^{-1} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \dots \text{c}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c = 4.7 \times (9.9 \times 10^{-4}) \times 10^{-3} = 46.53 \times 10^{-7} \approx 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad \dots \text{e}$$

化学問題 III

(a)

問 1

炭素と水素の質量パーセント和が 100%だから、化合物 A は炭素と水素で構成されている。

また、その物質質量比は $C:H = \frac{87.8}{12.0} : \frac{12.2}{1.00} \approx 1:1.67 \approx 3:5$

よって、化合物 A の組成式は C_3H_5 である。

そこで、化合物 A の分子式を $C_{3n}H_{5n}$ とおくと、

化合物 A の完全燃焼の化学反応式は $C_{3n}H_{5n} + \frac{17}{4}nO_2 \rightarrow 3nCO_2 + \frac{5}{2}nH_2O$ となる。

この化学反応式から、

1.00mol の化合物 A を完全燃焼するのに必要な酸素は $\frac{17}{4}n$ mol であることがわかる。

これと 1.00mol の化合物 A を完全燃焼するのに要とした酸素が 8.50mol であったことから、

$$\frac{17}{4}n = 8.50 \quad \therefore n = 2$$

ゆえに、化合物 A の分子式は C_6H_{10} …… (答)

補足

組成式 C_3H_5 の価標の総和 = $3 \times 4 + 5 \times 1 = 17$

価標がすべて共有結合するためには、価標の総和が偶数でなければならない。

したがって、可能な分子式は $(C_6H_{10})_n$ である。

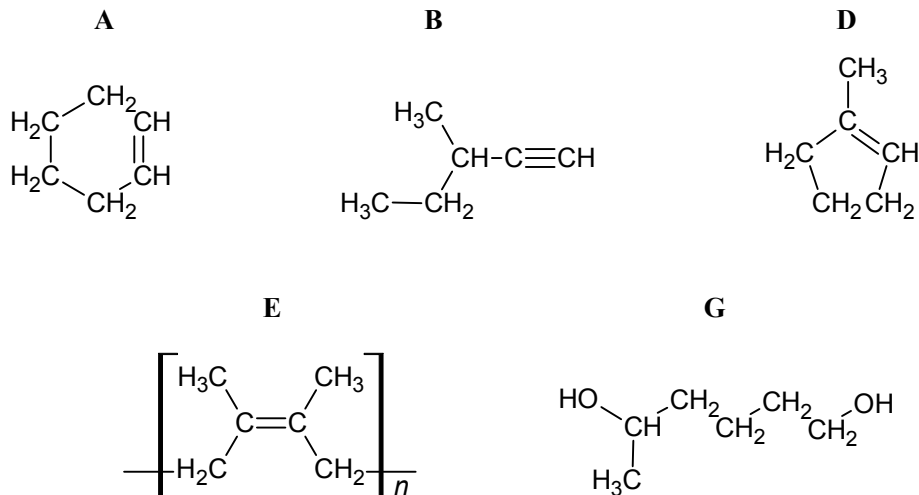
あるいは、

組成式 C_3H_5 の不飽和度は、 $\frac{(2+3 \times 2)-5}{2} = \frac{3}{2}$ と整数にならない。

したがって、可能な分子式は $(C_6H_{10})_n$ である。

この手法は分子式の絞り込みに有効である。

問 2

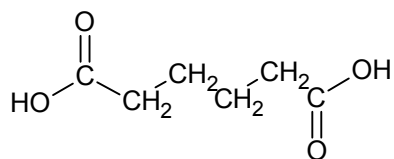


解説

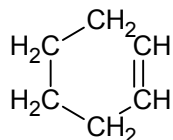
C_6H_{10} で表される化合物の不飽和度は 2 である。

化合物 A

化合物 A の酸化生成物はアジピン酸である。



よって、化合物 A の構造式は



化合物 B

水付加でカルボニル基が生じるのは、

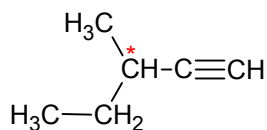
$C \equiv C$ に水付加して生成するエノール形の構造がケト形に変化したためである。

この生成物がヨードホルム反応陽性であることから、

炭素鎖末端の構造は $-C \equiv CH$ と $-C \equiv C - CH_3$ の 2 つの可能性があるが、

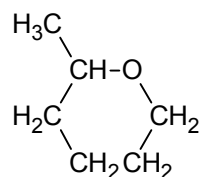
化合物 B が不斉炭素原子を 1 個有することから、炭素鎖末端は $-C \equiv CH$ であり、

化合物 B の構造式は

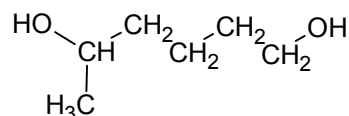


化合物 D・化合物 G

化合物 G の分子内縮合化合物の構造式は

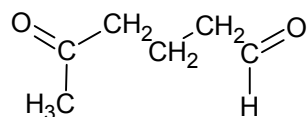


よって、2 価アルコールである**化合物 G** の構造式は



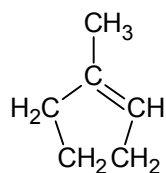
これを酸化するとカルボニル化合物 F が生成するから、

化合物 F の構造式は



化合物 F は化合物 D のオゾン分解産物だから、

化合物 D の構造式は

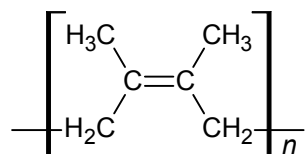


化合物 E

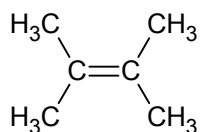
付加重合反応により二重結合を主鎖に含む高分子化合物といえば教科書的にゴムの構造が思い当たる。

これと化合物 C がメチル基を 2 個もつことから、

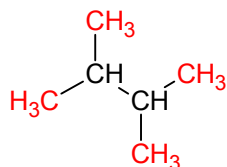
化合物 E の構造式は



また、化合物 C の構造式は



したがって、化合物 C を水素付加すると得られるメチル基を 4 個もつアルカンとは、



である。

確かにメチル基が 4 個であるが、化合物名は 2,4-ジメチル-ブタンだから、メチル基 2 個とも言える。

戸惑うので、教科書知識から化合物 E の構造式を求めた。

(b)

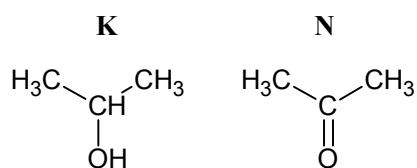
問 3

J : 安息香酸 L : グリセリン

問 4

ウ, オ

解説



(ア)

C の数が同じで H の数が異なる。

(イ)

K は中性だから弱酸遊離反応は起こらない。

(エ)

K は中性、アニリン塩酸塩は弱塩基と強酸の塩で弱酸性
よって、それらの混合溶液は弱酸性

問 5

$2.4 \times 10 \text{ g}$

解説

1 分子の化合物 H の加水分解で 4 個のエステル結合が切られるから、

1 分子の化合物 H の加水分解で 4 個のカルボキシ基と 4 個のヒドロキシ基が生じる。

これと、

1 分子あたりのカルボキシ基の数は化合物 J が 1, 化合物 M が 2

1 分子あたりのヒドロキシ基の数は化合物 K が 1, 化合物 L が 3

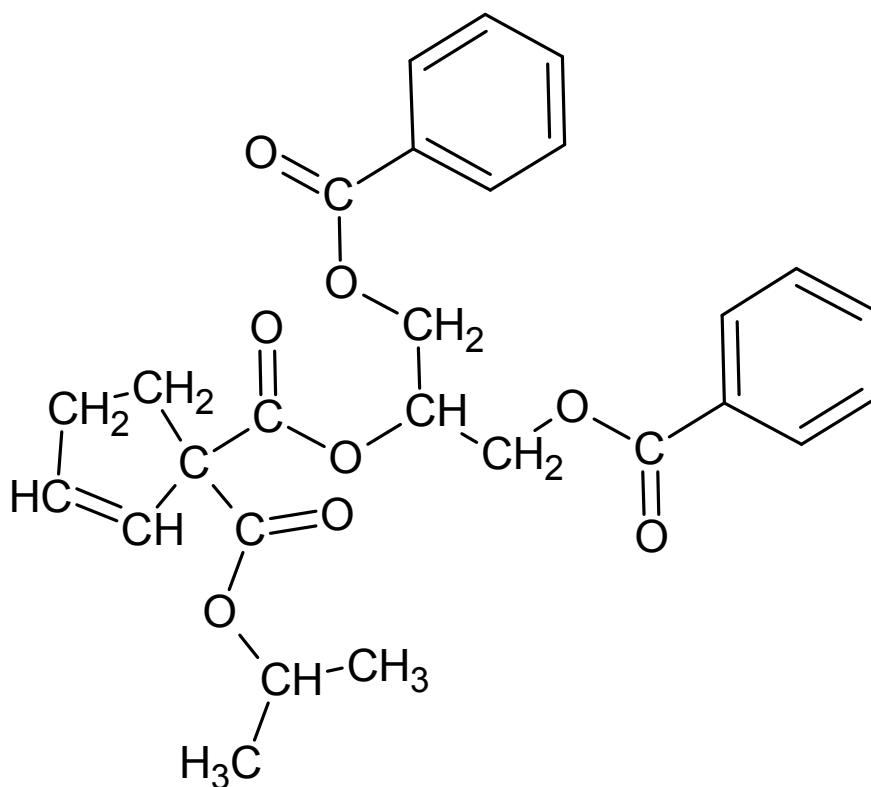
また、C の数が化合物 H が 27, 化合物 J と M が 7, 化合物 K と L が 3 であることから、
化合物 H を構成する J,K,L,M の物質質量比は J : K : L : M = 2 : 1 : 1 : 1 である。

よって、化合物Hの物質質量とそれを加水分解して得られる化合物Hの物質質量は等しい。

これと化合物J（分子式 $C_7H_6O_2$ ）のモル質量 122.0 g より、

48.0g の化合物 H を完全に加水分解すると、化合物 J が $\frac{48.0}{480} \times 2 \times 122.0 = 24.4$ g 生成する。

問 6



解説

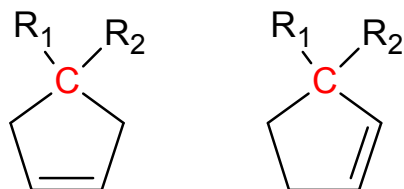
不斉炭素原子を 1 個もつ化合物 H を水素付加すると、
不斉炭素原子をもたない化合物 I が生成する。

水素付加反応は $C=C$ で起こる。

より、

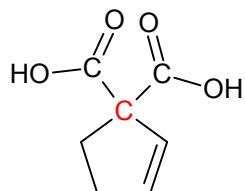
化合物 H の不斉炭素原子は化合物 M の不斉炭素原子による。

化合物 H 中の M の構造部分は



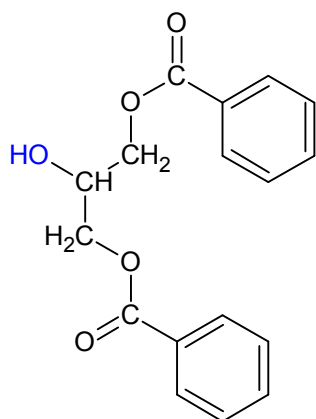
が考えられるが、赤色の C が不斉炭素原子となれるのは、右の構造である。

よって、
化合物 M の構造式は



他に不斉炭素原子が生じるのはグリセリンの中央の C 原子であり、
これが不斉炭素原子であるならば化合物 H に水素を付加をしても、
その C は不斉炭素原子のままである。

よって、グリセリン部分に不斉炭素原子は存在しない。
つまり、グリセリン部分の両端にエステル結合した化合物が同じ化合物である。
よって、化合物 L (グリセリン) の両端のヒドロキシ基と化合物 J (安息香酸) が
エステル結合する。

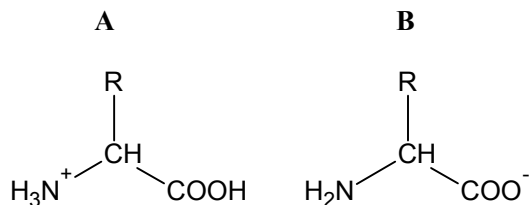


ゆえに、
化合物 M のカルボキシ基がエステル結合するのは、
化合物 K のヒドロキシ基と上の構造の青色のヒドロキシ基である。

化学問題 IV

(a)

問 1



問 2

(ア) 6 (イ) 8

解説

完全加水分解により。

- ・ペプチドがアミノ酸になる。
- ・アスパラギン (Asn) 側鎖のアミド結合-CONH₂が-COOH と NH₃になる。

その結果, Asn はアスパラギン酸 (Asp) になる。

よって, 水はこれらの加水分解に消費される。

以上のことを踏まえて解けばよい。

ペプチドを構成しているアラニン (Ala) と Asn の物質質量比は,
加水分解産物の Ala と Asp の物質質量比と等しいから,

$$\text{Ala} : \text{Asn} = \frac{26.7}{89.0} (= 0.3) : \frac{53.2}{133} (= 0.4) = 3 : 4$$

よって,

ペプチド 1 分子に含まれる Ala と Asn の数をそれぞれ $3k$, $4k$ とすると,

ペプチド結合の数は $7k - 1$

ペプチド 1 分子に含まれるアスパラギン側鎖のアミド結合の数は $4k$

したがって, ペプチド 1 mol を完全に加水分解するとき消費される水の物質質量は $(7k - 1) + 4k = 11k - 1$ mol であり, このとき Ala が $3k$ mol, Asp が $4k$ mol 生成する。

$$\text{水が} \frac{18.9}{18.0} = 1.05 \text{ mol 消費されたとき}$$

$$\text{Ala が} \frac{26.7}{89.0} = 0.3 \text{ mol, Asp が} \frac{53.2}{133} = 0.4 \text{ mol 生成したから,}$$

$$\frac{11k - 1}{3k} = \frac{1.05}{0.3} \text{ または } \frac{11k - 1}{4k} = \frac{1.05}{0.4} \text{ を解くことにより, } k = 2 \text{ が得られる。}$$

よって, ペプチド 1 分子に含まれる Ala と Asn の数はそれぞれ 6, 8

(b)

問3

A1 : フェニルアラニン A2 : メチオニン A3 : リシン A4 : チロシン

解説

A1	a				
A2					e
Z2	a	b			
Z1				d	e
Y2	a	b	c		
Y1			c	d	e
X1	a	b	c	d	
X2		b	c	d	e
P	a	b	c	d	e

実験3

Y1, Y2 とも A1 だからアミノ酸残基 (ペプチド結合に含まれるアミノ酸) a と c は A1 である。

また, a が A1 であることから, e は A2 である。

したがって, X1 は abcd である。

また, これより X2 は bcde となる。

a b c d e
A1 A1 A2

実験4

アミノ酸残基 b は A3 である。

A3 は塩基性アミノ酸だから, リシンである。

a b c d e
A1 A3 A1 A2
Lys

実験5

A4 はチロシンである。

X1 と X2 の共通部分は bcd であり, b は A3, c は A1 だから, d が A4, すなわちチロシンである。

また, これより Y1 は cde, Z1 は de である。

したがって, Y2 は abc, Z2 は ab

a b c d e
A1 A3 A1 A4 A2
Lys Tyr

実験6

A2はメチオニンである。

a	b	c	d	e
A1	A3	A1	A4	A2
	Lys		Tyr	Met

実験7

芳香環をもつアミノ酸だから、チロシンまたはフェニルアラニン

A1とA4は異なるアミノ酸だから、A1はフェニルアラニンである。

a	b	c	d	e
A1	A3	A1	A4	A2
Phe	Lys	Phe	Tyr	Met

問4

X1, X2, Y1, Y2

解説

ビウレット反応である。

ペプチド結合を2つ以上もつペプチドはビウレット反応が陽性である。

問5

a : A1 b : A3 c : A1 d : A4 e : A2