

化学問題 I

(a)

問 1

ア F

解説

F が最も電気陰性度が大きい元素であることは受験生にとって常識中の常識である。

補足： $\Delta E = E(A-B) - \frac{1}{2}\{E(A-A) + E(B-B)\}$ について

$\frac{1}{2}\{E(A-A) + E(B-B)\}$ の項は A と B の電気陰性度の差が 0 と仮定したときの結合エ

ネルギー、つまり、A と B の共有結合にイオン結合の性質（イオン性）がなく、100% 共有結合性であると仮定したときの A と B の結合エネルギーを表す。

$E(A-B)$ の項は実際の結合エネルギーで、A と B の共有結合性のエネルギーと電荷の片寄りによるイオン結合性のエネルギーが含まれる。

したがって、 ΔE は A と B の間のイオン結合性（電気陰性度の差）の指標となる。

尚、電気陰性度は、H の電気陰性度を 2.1 として、決められており、

電気陰性度の差が 1.7 以上のときは、その結合は通常イオン性とされる。

例外：HF は電気陰性度の差が 1.9 であるが共有結合

NaI は電気陰性度の差が 1.6 であるがイオン結合

問 2

イ ② ウ ① エ ① オ ② カ ① キ ①

問 3

I 2.8×10^2 II 3.9×10^{-1} または 4.0×10^{-1} III 1.7

解説

I

$$\begin{aligned}\Delta E &= E(H-F) - \frac{1}{2}\{E(F-F) + E(H-H)\} \\ &= 5.7 \times 10^2 - \frac{1}{2}(1.5 \times 10^2 + 4.3 \times 10^2) \\ &= 2.8 \times 10^2\end{aligned}$$

II

面心立方格子だから、分子は面の対角線上で接触する。

$$\text{したがって、分子半径を } r \text{ とすると、} 4r = 0.56\sqrt{2} \text{ nm} \quad \therefore r = \frac{0.56\sqrt{2}}{4}$$

分子の中心は C 原子の中心だから、求める距離は

$$2r = \frac{0.56\sqrt{2}}{2} = \frac{0.56 \times 1.4}{2} = 0.392 \quad \therefore 3.9 \times 10^{-1} \text{ nm}$$

または,

$$2r = \frac{0.56\sqrt{2}}{2} = \frac{0.56}{\sqrt{2}} = \frac{0.56}{1.4} = 0.40 \quad \therefore 4.0 \times 10^{-1} \text{ nm}$$

Ⅲ

単位格子中の分子数は 4 だから, 単位格子の質量 = $\frac{4}{6.0 \times 10^{23}} \times 44.0 \text{ g}$

これと単位格子の体積 = $(0.56 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3$ より,

$$\begin{aligned} \frac{\frac{4}{6.0 \times 10^{23}} \times 44.0}{(0.56 \times 10^{-7})^3} &= \frac{4 \times 44.0}{6.0 \times 10^{23} \times (56 \times 10^{-9})^3} \\ &= \frac{4 \times 44.0 \times 10^4}{6.0 \times 56 \times 56 \times 56} \\ &= \frac{11 \times 10^4}{21 \times 56 \times 56} \\ &\approx 1.67 \end{aligned}$$

問 4

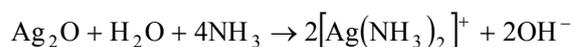
H₂O の構造は折れ線形であるため, OH の極性ベクトル和が 0 にならないが,
CO₂ の構造は直線形であるため, CO の極性ベクトル和が 0 になるから。

(b)

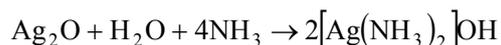
問 5

☑ 非共有電子対

問 6



または

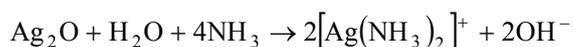


解説

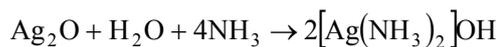
AgOH はイオン結合であるが、共有結合性が高いため、脱水縮合し、 Ag_2O になる。



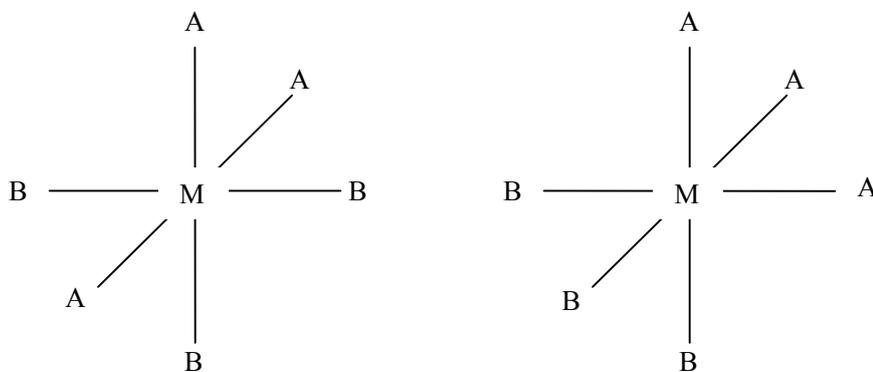
よって、



または



問 7



解説

A と M が同一平面上にある場合とそうでない場合に分ける。

問 8

環状構造のうち、五員環構造と六員環構造は安定な構造であり、エチレンジアミンの場合、N 原子の非共有電子対が Co^{3+} と配位結合すると、五員環構造ができるから。

解説

単糖類が五員環構造または六員環構造をとることから連想する。

ヘキサエチレンジアミンだと八員環構造をとるので不安定である。

化学問題 II

(a)

問 1

$$\boxed{\text{ア}} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} K_1 \quad \boxed{\text{イ}} \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2} K_1 K_2 \quad \boxed{\text{ウ}} \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2}$$

問 2

$$\boxed{\text{あ}} 5.4 \times 10^2 \quad \boxed{\text{い}} 2.9 \times 10^2$$

解説

見やすさの目的で, $[\text{H}^+] = h$, $[\text{H}_2\text{A}] = a_0$, $[\text{HA}^-] = a_1$, $[\text{A}^{2-}] = a_2$ とおくと,

$$K_1 = \frac{a_1 h}{a_0} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$K_2 = \frac{a_2 h}{a_1} \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} \times \textcircled{2} \text{ より, } K_1 K_2 = \frac{a_2 h^2}{a_0} \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\textcircled{1} \text{ より, } a_1 = \frac{a_0}{h} K_1 \text{ すなわち } [\text{HA}^-] = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]} K_1 \quad \dots \boxed{\text{ア}}$$

$$\textcircled{3} \text{ より, } a_2 = \frac{a_0}{h^2} K_1 K_2 \text{ すなわち } [\text{A}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2} K_1 K_2 \quad \dots \boxed{\text{イ}}$$

$a_1 = \frac{a_0}{h} K_1$ と $a_2 = \frac{a_0}{h^2} K_1 K_2$ を $c = a_0 + a_1 + a_2$ に代入すると,

$$\begin{aligned} c &= a_0 + \frac{a_0}{h} K_1 + \frac{a_0}{h^2} K_1 K_2 \\ &= a_0 \cdot \frac{h^2 + h K_1 + K_1 K_2}{h^2} \end{aligned}$$

$$\text{よって, } \frac{a_0}{c} = \frac{h^2}{h^2 + h K_1 + K_1 K_2} \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\text{すなわち } \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2} \quad \dots \boxed{\text{ウ}}$$

$\frac{a_1}{c}$ については,

$$\textcircled{1} \text{より, } a_0 = \frac{a_1 h}{K_1} \quad \textcircled{2} \text{より, } a_2 = \frac{a_1 K_2}{h}$$

よって,

$$\begin{aligned} c &= a_0 + a_1 + a_2 \\ &= \frac{a_1 h}{K_1} + a_1 + \frac{a_1 K_2}{h} \\ &= a_1 \cdot \frac{h^2 + hK_1 + K_1 K_2}{hK_1} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{a_1}{c} = \frac{hK_1}{h^2 + hK_1 + K_1 K_2} \quad \dots \textcircled{5}$$

$\frac{a_2}{c}$ については,

$$\textcircled{2} \text{より, } a_1 = \frac{a_2 h}{K_2} \quad \textcircled{3} \text{より, } a_0 = \frac{a_2 h^2}{K_1 K_2}$$

よって,

$$\begin{aligned} c &= a_0 + a_1 + a_2 \\ &= \frac{a_2 h^2}{K_1 K_2} + \frac{a_2 h}{K_2} + a_2 \\ &= a_2 \cdot \frac{h^2 + hK_1 + K_1 K_2}{K_1 K_2} \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{a_2}{c} = \frac{K_1 K_2}{h^2 + hK_1 + K_1 K_2} \quad \dots \textcircled{6}$$

④～⑥の比をとることにより,

$$\begin{aligned} a_0 : a_1 : a_2 &= h^2 : hK_1 : K_1 K_2 \\ &= 1 : \frac{K_1}{h} : \frac{K_1 K_2}{h^2} \\ &= 1 : \frac{5.4 \times 10^{-2}}{10^{-4}} : \frac{5.4^2 \times 10^{-7}}{10^{-8}} \\ &= 1 : 5.4 \times 10^2 : 2.9 \times 10^2 \quad \dots \textcircled{あ} \cdot \textcircled{い} \end{aligned}$$

問 3

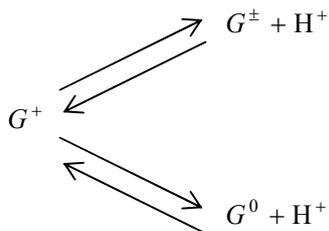
pH4 の溶液中に HA^- と A^{2-} が十分量存在しているから, 酸 (H^+) を加えると $\text{A}^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}^-$ の反応が, 塩基 (OH^-) を加えても $\text{HA}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こり, 溶液中の $[\text{H}^+]$ や $[\text{OH}^-]$ がほとんど変化しないため。

(b)

問 4

$K_a + K_b$ $\frac{K_c K_d}{K_c + K_d}$

解説

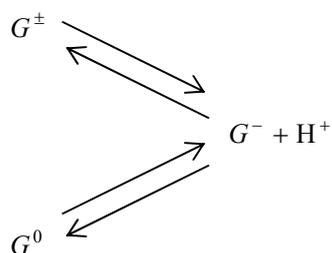


G^+ が電離すると、 G^\pm または G^0 と H^+ が生成することを示している。

つまり、 $G^+ \rightleftharpoons (G^\pm \text{ または } G^0) + H^+$ という電離平衡が成立している。

これと G^\pm または G^0 の濃度 $= [G^\pm] + [G^0]$ より、

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{([G^\pm] + [G^0])[H^+]}{[G^+]} \\
 &= \frac{[G^\pm][H^+]}{[G^+]} + \frac{[G^0][H^+]}{[G^+]} \\
 &= K_a + K_b
 \end{aligned}$$



G^\pm または $G^0 \rightleftharpoons G^- + H^+$ の電離平衡が成立している。

これと G^\pm または G^0 の濃度 $= [G^\pm] + [G^0]$ より、

$$\begin{aligned}
 K_2 &= \frac{[G^-][H^+]}{[G^\pm] + [G^0]} \\
 &= \frac{1}{\frac{[G^\pm] + [G^0]}{[G^-][H^+]}} \\
 &= \frac{1}{\frac{[G^+]}{[G^-][H^+]} + \frac{[G^0]}{[G^-][H^+]}} \\
 &= \frac{1}{\frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_d}} \\
 &= \frac{K_c K_d}{K_c + K_d}
 \end{aligned}$$

問 5

カ K_b

解説

$H_3^+N-CH_2-COOCH_3$ は 1 価の陽イオンだから、 G^+ と対応する。

さらに、電離平衡式 $H_3^+N-CH_2-COOCH_3 \rightleftharpoons H_2N-CH-COOCH_3 + H^+$ も

G^+ のそれ $H_3^+N-CH_2-COOH \rightleftharpoons H_2N-CH-COOH + H^+$ と対応する。

よって、 $K_E = K_b$ と仮定した。

問 6

ウ 2.3×10^5

解説

$$\frac{K_a}{K_b} = \frac{[G^\pm][H^+]}{[G^+]} \cdot \frac{[G^+]}{[G^0][H^+]} = \frac{[G^\pm]}{[G^0]}$$

$K_b = K_E = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_a + K_b = K_1$ より, $K_a = 4.5 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-8}$

$$\frac{[G^\pm]}{[G^0]} = \frac{K_1 - K_b}{K_b} = \frac{K_1}{K_b} - 1 = \frac{4.5 \times 10^{-3}}{2.0 \times 10^{-8}} - 1 = 2.25 \times 10^5 - 1 \approx 2.3 \times 10^5$$

問 7

$$\frac{K_d}{K_c} = \frac{[G^-][H^+]}{[G^0]} \cdot \frac{[G^\pm]}{[G^-][H^+]} = \frac{[G^\pm]}{[G^0]}, \quad \frac{[G^\pm]}{[G^0]} = 2.25 \times 10^5 \text{ より}, \quad \frac{K_d}{K_c} = 2.25 \times 10^5$$

$$K_2 = \frac{K_c K_d}{K_c + K_d} \text{ において,}$$

$$K_2 = 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\frac{K_c K_d}{K_c + K_d} = \frac{K_d}{1 + \frac{K_d}{K_c}} = \frac{K_d}{1 + 2.25 \times 10^5} \approx \frac{K_d}{2.25 \times 10^5}$$

より,

$$\frac{K_d}{2.25 \times 10^5} = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$\text{よって, } K_d = 2.25 \times 10^5 \times 1.7 \times 10^{-10} \approx 3.82 \times 10^{-5}$$

$$\therefore K_d = 3.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \dots \text{ (答)}$$

補足

2つ以上の平衡定数があれば、適当な2つを選んで積または商にすればうまくいく。

化学問題 III

(a)

問 1

2mol

解説

1mol の化合物 A (274.0g) と反応する水素の物質量を x mol とすると,

$$\frac{x}{1.64} = \frac{274.0}{10.0} \text{ より, } x = \frac{274.0}{10.0} \cdot \frac{1.64}{22.4} \approx 2.0$$

問 2

o-キシレン

解説

芳香族酸無水物といえば教科書的に無水フタル酸 ($C_8H_4O_3$) である。

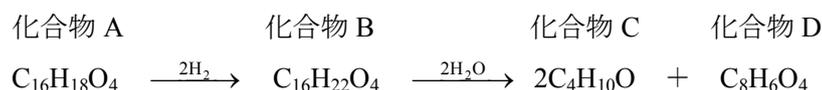
無水フタル酸が 1 分子のメタノールと反応した化合物の分子式は $C_9H_8O_4$ であり、その分子量は 180 だから、実験結果と一致する。

したがって、化合物 D はフタル酸 ($C_8H_6O_4$) と推測できる。

フタル酸は 2 価のカルボン酸だから、1 分子の化合物 B は 1 分子のフタル酸と 2 分子の化合物 C がエステル結合したものと推測できる。

化合物 C は、カルボン酸まで酸化されることと脱水反応で 1-ブテンが生成することから、1-ブタノール ($C_4H_{10}O$) である。

これより反応の流れは



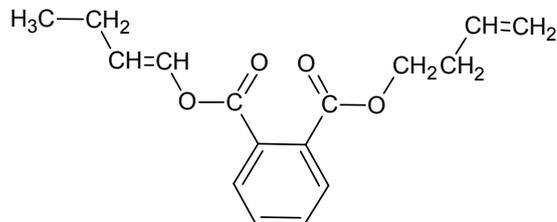
となり、C, H, O の数について辻褃が合う。

ゆえに、化合物 D はフタル酸であり、

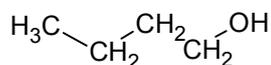
ベンゼンのオルト位の水素原子が炭化水素基で置換された化合物を 1 つあげればよい。

問 3

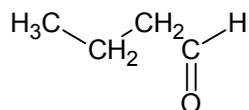
化合物 A



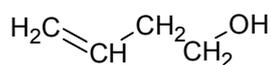
化合物 C



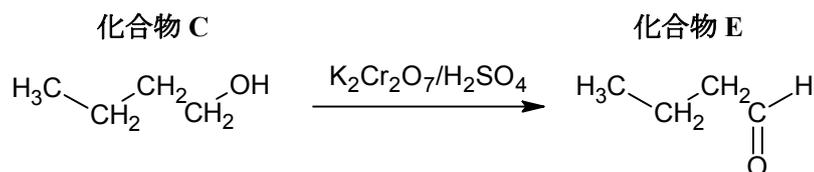
化合物 E



化合物 F

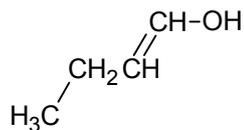


解説

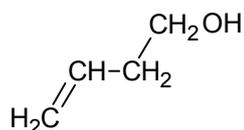


化合物 A を加水分解すると、アルデヒド化合物 E が生成するのは、加水分解で生成したエノール形化合物がケト形(化合物 E)に構造変化したことによる。よって、

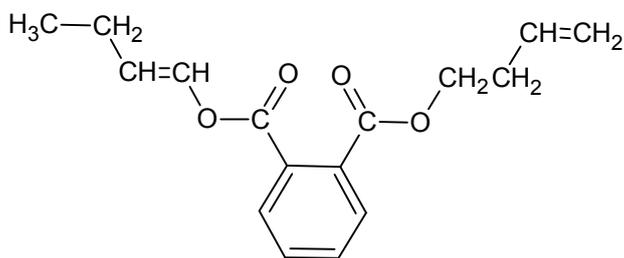
化合物 A のエステル結合を構成するアルコールの 1 つは



もう 1 つのアルコール、すなわち化合物 F は、脱水素すると化合物 C が生成する幾何異性体が存在しないアルコールだから、



ゆえに、化合物 A の構造式は



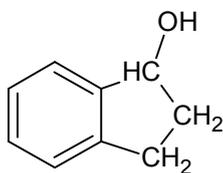
問 4

化合物 F はヒドロキシ基をもつから分子間に水素結合ができる。したがって、化合物 E より沸点が高い。

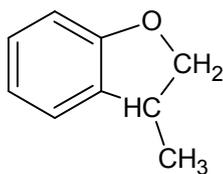
(b)

問 5

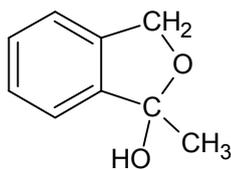
化合物 G



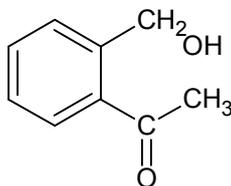
化合物 H



化合物 L

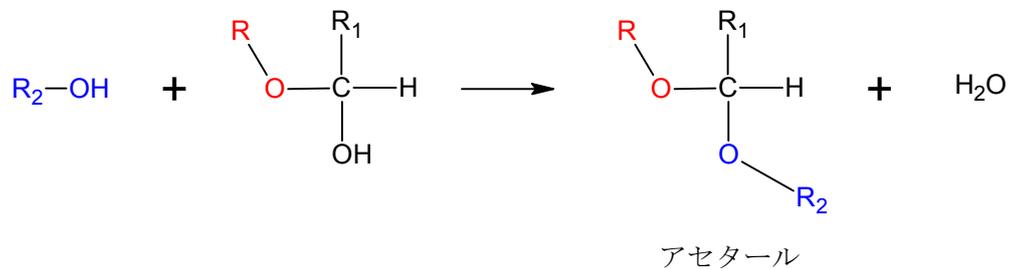
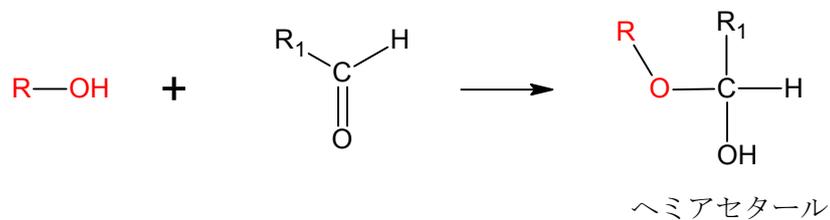
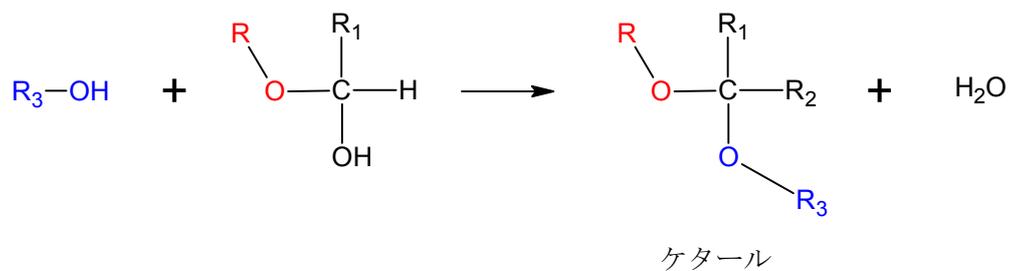
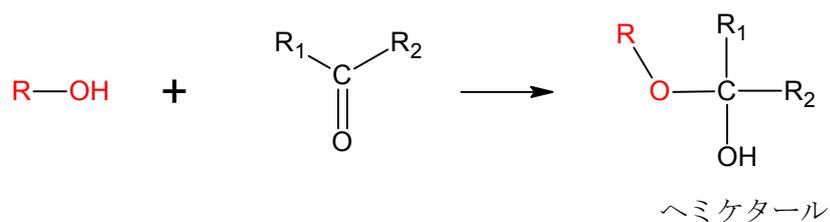


化合物 N

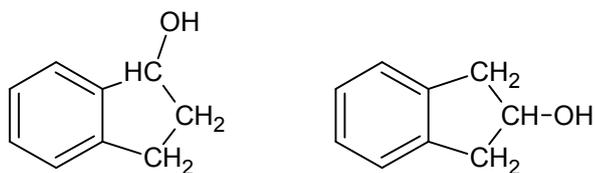


解説

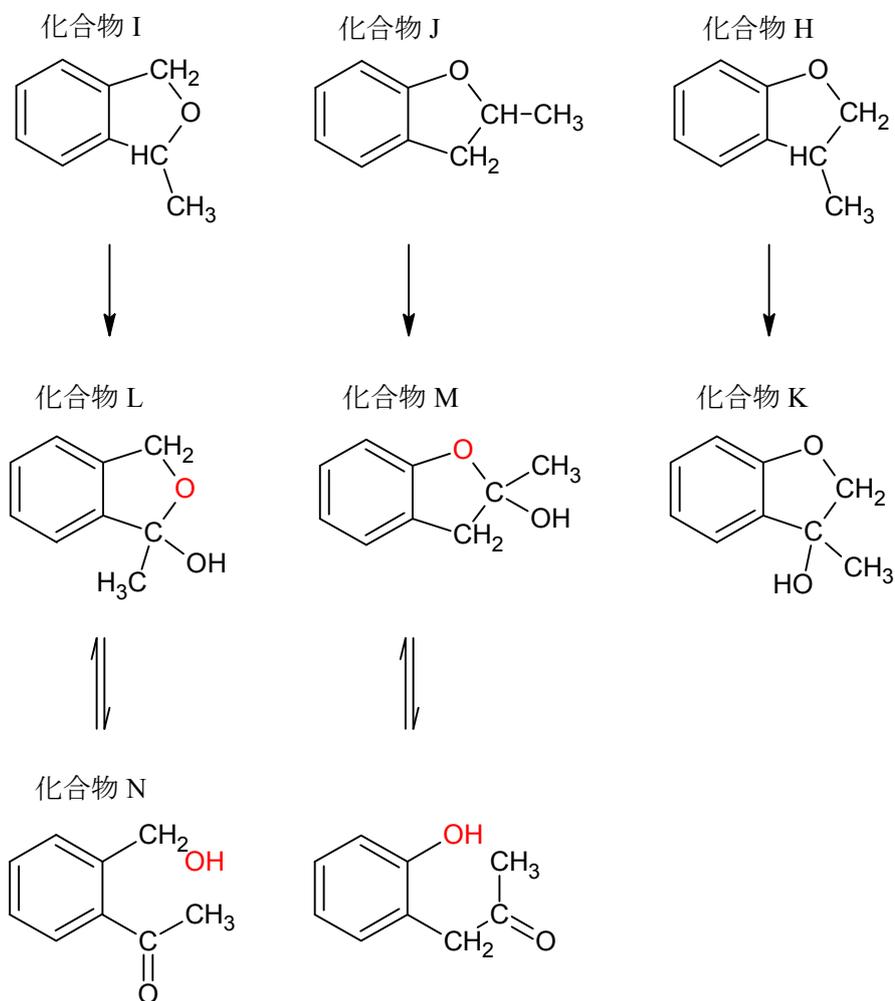
ケトンとアルコールの付加反応生成物をヘミケタール、
 ヘミケタールのヒドロキシ基とアルコールの置換反応生成物をケタールという。
 ちなみに、アルデヒドとアルコールの付加反応生成物をヘミアセタール
 ヘミアセタールのヒドロキシ基とアルコールの置換反応生成物をアセタールといい、
 鎖状の単糖類が環状構造をとるとき、分子内ヘミアセタール反応が起こる。



化合物 G はアルコールだから、次の 2 つの構造が考えられる。



このうち、左の構造はヒドロキシ基と結合した炭素原子が不斉炭素原子となっている。他の化合物はエーテル結合をもつ化合物であり、これらの化合物およびそれぞれの化合物の不斉炭素原子に結合した H をヒドロキシ基で置換した化合物、さらに分子内ヘミケタールと平衡状態にあるケトンの構造式は次のようになる。



化学問題 IV

(a)

問 1

(エ)

解説

(ア), (イ) は乳酸がエステル結合しているから除外

(ウ), (エ) のうち, β -1,4 グリコシド結合をしているのは (エ)

(b)

問 2

A1 : アラニン A2 : グルタミン酸 A3 : リシン A4 : アラニン A5 : グリシン

解説

A5 には光学異性が存在しないからグリシン

表 1 より,

A1 と A4 はグリシンでない中性アミノ酸だからアラニン

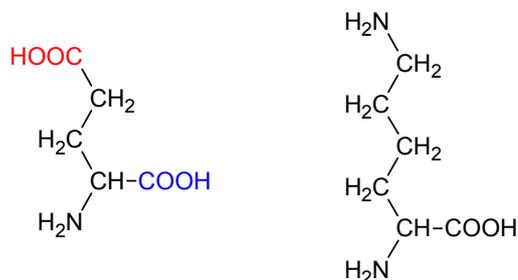
A2 は酸性アミノ酸だからグルタミン酸

A3 は塩基性アミノ酸だからリシン

問 3

5 種類

解説



グルタミン酸

リシン

N-グルタミン酸-リシン-C の場合

グルタミン酸のカルボキシ基とリシンのアミノ基がペプチド結合するから, 4 種類

N-リシン-グルタミン酸-C の場合

リシンのカルボキシ基とグルタミン酸のアミノ基がペプチド結合するから, 1 種類

よって, 全部で 5 種類

または,

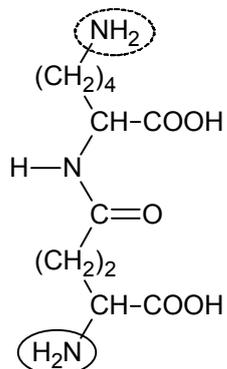
グルタミン酸のアミノ基とリシンのカルボキシ基とのペプチド結合は 1 種類

グルタミン酸の赤色カルボキシ基とリシンのアミノ基とのペプチド結合は 2 種類

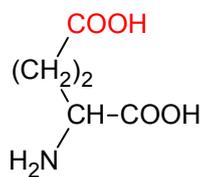
グルタミン酸の青色カルボキシ基とリシンのアミノ基とのペプチド結合は 2 種類

よって, 全部で 5 種類

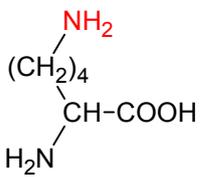
問 4



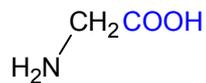
解説



A2



A3



A5

A3 と A5 のアミド結合

A5 は側鎖をもたないから、A3 側鎖のアミノ基と A5 のカルボキシ基がアミド結合する。

A2 と A3 のアミド結合

したがって、A2 側鎖のカルボキシ基と A3 の主鎖のアミノ基がペプチド結合する。