順天堂大学医学部の化学

● 2020 年 順天堂大学医学部合格への対策 ● ●

●傾向と対策

- やや難しめの問題は出題されるが全て標準問題の範囲内と言ってよい.「難問」は出題されない. ただし問題数が多いのでそのような標準問題も手早く解けるようにならなくてはいけない.
- 化学平衡, 気体がらみの計算, 酸化還元滴定, 電気化学, 有機化学の構造決定, 結晶格子が頻出である.
- 気体の反応の絡んだ計算問題がほぼ毎年出題される. 気体の計算を素早く行うには, mol 数で直接計算せずに「mol 数と見なせる量」で計算するテクニックが必要になる. その練習が必要だ.
- 同じ分野の問題が連続して出題される. 例えば気体の溶解平衡でヘンリーの法則を用いる問題が 2013 年度から 2017 年度の 5 年連続で出題されている. 2018 年度も気体の溶解平衡に関する出題 があった. しかし 2019 年度は気体の問題の出題はなかった.
- 化学平衡の計算問題の解法では「一般表示」で解かせることがある.
- 有機化学の構造決定の問題では、知識というよりはパズル的な思考力を必要とする問題が出される.
- 化学史も出る.
- 「基本的に溶液の性質、糖類、合成高分子の出題頻度は低いが、今まで同様に出題頻度の低かった中和滴定が、2015 年度、2017 年度に出題された。2019 年度も今までほとんど出題されなかったこれらの分野が出題されるかもしれない。」と昨年の対策本に書いたら、2019 年度では、再び中和滴定が出題され、溶液の性質(蒸気圧降下)、糖類が出題された。2020 年度は合成高分子が出題されるか。または、今まで出たことのない核酸、薬品が出題されるか。

必要なら次の値を用いなさい。原子量: H=1.00, H=4.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Na=23.0, Si=28.1, S=32.1, Cl=35.5, Zn=65.4

アボガドロ定数: 6.02×10^{23} /mol, 気体定数 $R: 8.31 \times 10^3$ Pa·L/(K·mol),

ファラデー定数: 9.65×10^4 C/mol。全ての気体は理想気体として扱うものとする。

 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$

| Ι | 以下の問題の答えをマークシートに記しなさい。 |
|---|------------------------|
| | |

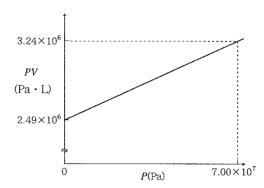
第1問 次の各問に答えなさい。

- 問 1 ケイ素の結晶は、炭素の同素体であるダイヤモンドの結晶と同じ構造をもつ。ともに、立方体の単位格子中に8個の原子が含まれているが、結晶を構成している原子の大きさが異なるため、単位格子の体積は異なる。ケイ素の結晶中のケイ素原子の大きさ(体積)は、ダイヤモンド中の炭素原子の大きさ(体積)の何倍か。最も近い数値を、次の①~⑤のうちから一つ選びなさい。ダイヤモンドの密度は3.51 g/cm³、ケイ素の結晶の密度は2.33 g/cm³であり、単位格子の体積と原子の大きさ(体積)は比例関係にあるとして答えよ。
 - ① 0.28
- ② **0.57**
- ③ 1.5
- (4) 1.8
- ⑤ 3.5
- 問 2 密度 1.40 g/mL, 質量パーセント濃度 50.0 %の硫酸(A 液とする)がある。A 液を希釈して、密度 1.22 g/mL, 質量パーセント濃度 30.0 %の硫酸を 100 mL つくるには、A 液は何 mL 必要か。最も近い値を①~⑤の中から一つ選びなさい。ただし、水の密度を 1.00 g/mL とする。 mL
 - ① 38
- ② 49
- ③ 58
- (4) 62
- ⑤ 68
- 問3 実在気体に関する次の問い(a)~(c)に答えなさい。
- (a) 実在の気体は、理想気体の状態方程式に厳密には従わない。 $1 \mod 0$ へリウムについて、 $300 \ \mathrm{K}$ における圧力 $P \ \mathrm{E} \ PV$ 値の関係を調べると、次のグラフのように直線関係になった。このグラフの範囲内では、 $1 \mod 0$ 気体へリウムについて次のような状態方程式が成り立つ。

$$P(V-k) = RT$$

ただし、P は圧力[Pa]、V は体積[L]、T は絶対温度[K]、R は気体定数[Pa·L/(K·mol)]、k は気体の種類によって決まる定数である。

kの値をグラフから求め、最も近い値を次の① \sim ⑥のうちから一つ選びなさい。 2



- (1) 1.1×10^{-6}
- ② 1.1×10^{-5}
- $3 1.1 \times 10^{-4}$
- $4) 1.1 \times 10^{-3}$

| (b) 300 K, 4.0×10⁷ Pa におい 2のグラフを利用して求め、量① 0.85 ② ⑤ 1.8 ⑥ | 長も近い値を次σ 0.93 | | _ | |
|---|-------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------|
| (c) 300 K, 4.0×10 ⁷ Pa におい | | E気体へリウムの質 | 質量は何gか。最もi | 丘い値を次の①∼ |
| ⑥のうちから一つ選びなさい。 | | (a) 4.5×10 ⁴ | (i) [5] 5 × 10 ⁴ | |
| 0 | 3.5×10^4 | $3 	ext{ 4.5} \times 10^4$ | $4 	5.5 \times 10^4$ | |
| $5 7.5 \times 10^4$ 6 | 9.0×10^4 | | | |
| 問 4 安息香酸 1.22 g をベンゼ、 は 5.53 ℃であり、モル凝固点 酸の会合度(二量体を形成して は何%か。最も近い値を①~(| 孫降下は 5.12 (K いる安息香酸の | ・kg/mol)とする。 物質量とベンゼン | このとき、溶液中に | こ存在する安息香 |
| ① 46 ② 54 | ③ 68 | ④ 82 | ⑤ 96 | |
| 問5 水溶液中で水素イオンとがまた、水に溶けているアンモ、 51.5 kJ である。水に溶けていりする熱量として最適なもの。 ① 5.00 kJ/mol の吸熱 ④ 5.00 kJ/mol の発熱 | ニア 1 mol と硝酸るアンモニアがた | 酸 1 mol(電離度は 水と反応して, アン ら一つ選びなさい。 nol の吸熱 | 1とする)が反応する | るときの反応熱は 生じるときに出入 1 の吸熱 |
| 問6 以下の記述の中で正しいも | | 1かた 一〜深でがる | | |
| | | | | |
| ① F_2 , Cl_2 , Br_2 , l_2 は, v τ t ② F_2 , Cl_2 , Br_2 は, v τ t t | | | | |
| ③ F_2 , Cl_2 , Br_2 , V | | | | |
| | | | | |
| 4 HF, HCl, HBr, HI tt, V | | | | 訓ナ、井 |
| ⑤ F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , l ⁻ は, いず; | ルも小俗似中で | 歌1 4 / と反応し, | ハロクン化級の洗 | 双 と 生 し る。 |
| 問7 第4周期の遷移元素のイス 色の水溶液 Y となり,(2)水酸 ① Z を空気中で酸化しても色に ② チオシアン酸カリウムを加 | 化ナトリウムを対 は変化しない。 | 加えると緑白色の | | |
| ニムニ ナスロス ナス 日々 从 ソ リ 43 年 川口 | 2 | 77 II (I (/ 1 V ' - | | |

③ Yにヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムを加えると濃青色沈殿が生じる。

④ Xにヘキサシアニド鉄(Ⅱ)酸カリウムを加えると沈殿が生じる。⑤ Yに過剰量の水酸化ナトリウムを加えると暗褐色水溶液となった。

第2問 次の各問に答えなさい。

問1 血液中の pH は、二酸化炭素と炭酸水素ナトリウムによる緩衝作用によって、ほぼ一定に保たれて いる。ここでは、炭酸の電離平衡と炭酸-炭酸水素ナトリウム緩衝液について考える。ただし、溶液中 の CO_2 分子と H_2CO_3 分子の濃度の和を $[H_2CO_3]$ とする。37 $^{\circ}$ における炭酸の電離定数として、次の値 を用いなさい。また、炭酸水素イオンの電離は無視してよい。

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm HCO_3}^-][{\rm H}^+]}{[{\rm H_2CO_3}]} = 8.0 \times 10^{-7} \ [{\rm mol/L}]$$

| | K | $X_a = \frac{110}{[H]}$ | I_2CO_3 | = 8 | 0.0×10^{-1} | 7 [mol/I | _] | | | | | | | |
|-----|------|-------------------------|------------|--------|----------------------|----------|-----|------------------------------------|---------|------------------|--|-----------|-----------------------------|---|
| | 1.2× | 10 ⁻³ mol | /L のた | 炭酸水料 | 容液の p | Hとして | 最 | も適切な | ものを, | 次の | ①~ <u>6</u> |)のうち | から一 | つ選びな |
| | 1 | 2.5 | ② 3 | 3.5 | 3 4 | .5 | 4 | 5.5 | ⑤ 6. | .5 | 6 | 7.0 | | |
| (b) | 炭酸 | 水溶液と | 炭酸水 | 素ナト | リウムオ | ベ溶液を流 | 混合 | して, pH | 17.4 の糸 | 爱衝液 | を調製 | 関した。 | この溶液 | 夜中の水 |
| 素 | ミイオン | /濃度は | 2 n | nol/L | であるヵ | ら,この | の溶液 | 夜中の炭 | 酸と炭酢 | 酸水素 | を イオン アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・アン・ア | /の濃度 | E比[HCC [H ₂ C | $\frac{\mathrm{O_3}^-]}{\mathrm{O_3}}$ it |
| | 3 12 | なる。 | 2, | 3 13 | 入る数々 | 値として | 最も | 適切なも | らのを, | それ | ぞれの | 選択肢 | のうちフ | から一つ |
| ず | つ選び | なさい。 | | | | | | | | | | | | |
| | 2 0 | 選択肢 | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | $1.0 \times 10^{-}$ | -9 | 2 | 2.5×10 | -9 | 3 | 4.0×10 | -9 | 4 | 1.0×1 | 10^{-8} | | |
| | (5) | $2.0 \times 10^{-}$ | -8 | 6 | 4.0×10 | -8 | | | | | | | | |
| | 3 0 | 選択肢 | | | | | | | | | | | | |
| | 1 | 0.0050 | | 2 | 0.050 | | 3 | 0.10 | | 4 | 10 | | | |
| | (5) | 20 | | 6 | 200 | | | | | | | | | |
| (c) | (b)0 | 緩衝液を | 100 n | nL と | った。こ | の溶液に | ‡の[| [H ₂ CO ₃]カ | š 1.2× | 10 ⁻³ | mol/L | である | うとき, | [HCO ₃ |
| は | 3 | $\times 1.2 \times 10$ | $^{-3}$ mo | ol/L に | なる。さ | て,この |)緩値 | 衝液 100 : | mL にオ | く酸化 | ナトリ | ウムを | 1.2 mg | g 加える |
| | | ので, 注 | | _ | | | | | | | | | | |
| | | は 6 1 | | - | | | | | | | | | | |
| | | 3よび 5 | | | | | | | | | | | | |
| | | <u> </u> | | | | | | | | | | | | |
| | | よさい。 た | | | | | | | 」(二八階 | 友167 | Γソリ | /ムを I | .4 mg/ | 川んだと |
| キ | 24 | 1 ぞわ の茨 | いねんりつわ | にままたナツ | ハイレー ナン | かったも | (a) | ・ する | | | | | | |

4 の選択肢

- [H₂CO₃]が減少して[HCO₃]が増加する
- ② [H₂CO₃]が増加して[HCO₃⁻]が減少する
- ③ [H₂CO₃]も[HCO₃]も増加する
- ④ [H₂CO₃]も[HCO₃]も減少する
- ⑤ [H₂CO₃]も[HCO₃⁻]も一定である

5 の選択肢

③ 7.4 ① 4.7 2 7.3 **4** 7.5 ⑤ 8.0 (6) 9.3

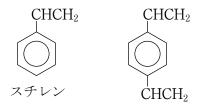
6 の選択肢

① 10.0 2 10.5 ③ 11.0 4 11.5 (5) 12.5 6 13.5

- 問2 硫化鉄(Ⅱ)と希塩酸とを反応させると、ある気体が発生した。この気体は水に少し溶け、水中で2 段階に電離して弱酸性を示す。気体の発生が止まったとき、反応容器内の液体の体積は 10 mL, pH は 1.6 で、硫化鉄(II)の質量は反応前より 0.22 g 減少していた。次の(a)、(b)に答えなさい。
- (a) 発生した気体の性質に関する次の記述(ア)~(エ)について,正しいものには①を,誤っているもの には②をそれぞれマークしなさい。
 - (ア) 無臭である
 - (イ) 無色である
 - (ウ) 有毒である
 - (エ) 酸化力を持つ 4
- (b) 発生した気体の水に対する溶解度 [g/L] はいくらか。最も近い値を次の①~⑤のうちから一つ選びな さい。ただし、発生した気体が水中で電離したときの電離定数は、1 段階目を 9.1×10^{-8} mol/L、2 段階目 を 1.1×10^{-12} mol/L とし,硫化鉄(II)の溶解度積を 6.0×10^{-18} (mol/L)² とする。 5 g/L
- ② 3.1 ③ 4.1 ④ 5.1 ⑤ 6.1

第 3 問 次の各問いに答えなさい。

問1 スチレンに少量の p-ジビニルベンゼンを混ぜて重合させると,網目状の構造をもつポリスチレン 樹脂ができる. これに濃硫酸を反応させて合成したポリスチレンスルホン酸樹脂は多くのスルホ基を もつため、陽イオン交換樹脂として利用できる.



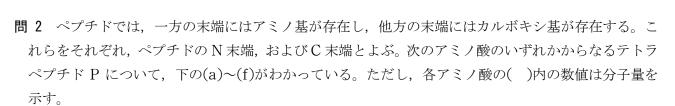
*p*ージビニルベンゼン

- (a) スチレン 100 g に物質量比 9:1 になるように p-ジビニルベンゼンを混合し、共重合させたポリス チレン樹脂を濃硫酸で処理すると、何gのポリスチレンスルホン酸樹脂が得られるか。最も近い値を 次の①~⑤のうちから一つ選びなさい。ただし、ポリスチレン樹脂に含まれるベンゼン環のパラ位の みが濃硫酸により 50 %スルホン化されたとして計算しなさい。 | 1 | g
- ① 157 (2) 188
- ③ 207
- (4) 223
- (5) 246
- (b) 塩化ナトリウム水溶液に陽イオン交換樹脂 10 mL をガラス管に詰め、1.0 mol/L の塩化ナトリウ ム水溶液 50 mL をゆっくり通し、その流出液を集めた.次に、この樹脂層を蒸留水で洗って得た水溶 液を先の流出液と合わせた. この混合水溶液の4分の1をとり0.100 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶 液で中和滴定したところ、12.0 mL を要した。この陽イオン交換樹脂は、樹脂 1 mL あたり何 mg の ナトリウムイオンを交換したか。次の①~⑤のうちから一つ選びなさい。 2 | mg
 - ① 7
- (2) 9
- ③ 11
- ④ 13
- (5) 15

- (c) グルタミン酸, リシン, グリシンの混合物からそれぞれのアミノ酸を分離したい。そこで陽イオン 交換樹脂を用いて次の(1)から(4)の操作を行った。
 - (1) イオン交換樹脂を図のようにガラス管に詰めて pH2 の塩酸を十分流し樹脂を洗浄した。
 - (2) pH2 の塩酸に溶かしたアミノ酸混合液をガラス管上部から加えて全てのアミノ酸を交換樹脂に吸着させた。
 - (3) 交換樹脂の上部から順に, pH2 の塩酸から始めて pH を 3, 4, 6, 9 と段階 的に上げた緩衝液を流した。
 - (4) ガラス管下部から流れる溶液は、最初から一定量ずつ試験管を換えながら取り、溶出されたアミノ酸の種類を調べた。

溶出されるアミノ酸の順はどのようになるか。次の① \sim ⑤のうちから一つ選びなさい。 $\boxed{3}$

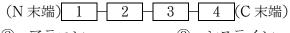
- ① グリシン→リシン→グルタミン酸
- ② グルタミン酸→リシン→グリシン
- ③ グルタミン酸→グリシン→リシン
- ④ リシン→グルタミン酸→グリシン
- ⑤ リシン→グリシン→グルタミン酸



グリシン(75), アラニン(89), システイン(121), メチオニン(149), フェニルアラニン(165), チロシン(181), アスパラギン酸(133), リシン(146)

- (1) Pの分子量は 469 であった。
- (2) 芳香族アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を切断する酵素を用いて P を加水分解すると、ペプチド A, B が得られた。
- (3) 塩基性アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を切断する酵素を用いて P を加水分解すると、ペプチド C と遊離したアミノ酸が得られた。
- (4) $A \sim C$ の水溶液に濃硝酸を加えて加熱した後アンモニア水を加えたところ, $A \geq C$ の水溶液は橙 黄色を呈したが, B の水溶液は呈色しなかった。
- (5) 水酸化ナトリウムを加えて加熱した後、中和してから酢酸鉛(Π)を加えたところ、B の水溶液では黒色沈殿が生じたが、A と C の水溶液では変化が見られなかった。
- (6) Aは1つ、Bは2つ、Cは2つの不斉炭素原子を有していた。

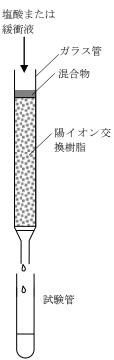
P のアミノ酸配列を N 末端から C 末端まで次のように表したとき、空欄 1 ~ 4 に入る最も適切なアミノ酸を、下の選択肢①~8のうちからそれぞれ一つ選べ。ただし、同じ選択肢を重複して使用してもよい。



① グリシン

② アラニン

③ システイン

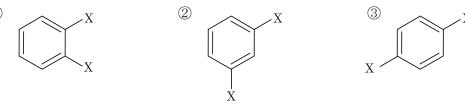


| | | 素によって完全燃焼させ、発生した気体を塩化 | | | | | | |
|--|---|---|--|--|--|--|--|--|
| カルシウム管, 次にソーダ石灰管に通したところ, 塩化カルシウム管の質量が 7.2 mg 増加し, ソー | | | | | | | | |
| ダ石灰管の質量は $39.6~\mathrm{mg}$ 増加した。さらに,化合物 A に関連して以下の〔 i 〕~〔 vi 〕の実験結 | | | | | | | | |
| 果が得られた。 | | | | | | | | |
| 〔 i 〕 化合物 A の水溶液 | に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えた | ところ,呈色反応を示した。 | | | | | | |
| $\left[ii \right]$ 化合物 A に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えたところ、化合物 A は気泡を発生しながら溶解した。 | | | | | | | | |
| [iii] 化合物 A にメタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱すると、化合物 B が生じた。 | | | | | | | | |
| [iv] 適当な方法で化合 | 物 A に臭素を作用させると, | ベンゼン環以外の炭素-炭素間の不飽和結合に | | | | | | |
| 臭素が付加し, 化合物(| こが生じた。 | | | | | | | |
| 〔v〕 化合物 A は加熱し | ても分子内脱水を起こさなか | った。一方,化合物 A と同じ炭素骨格を持つ化 | | | | | | |
| 合物 D は、直ちに分子に | 内脱水を起こし化合物 E に変ん | とした。すなわち,化合物 D の分子中の | | | | | | |
| (イ) 基と (ロ) 基 | とが (ハ) 結合をつくるこ | とで、新たな環を形成したものが化合物 E であ | | | | | | |
| る。 | | | | | | | | |
| (a) 化合物 A の分子式と | して正しいものを①~⑥の中 | から一つ選びなさい。 1 | | | | | | |
| ① C_3H_5O | ② $C_5H_8O_2$ | | | | | | | |
| (4) $C_9H_8O_3$ | ⑤ $C_{11}H_{10}O_2$ | ⑥ $C_{13}H_{10}O_2$ | | | | | | |
| (b) 実験結果 [i] ~ [| iv〕から,化合物 A の候補と | して考えられるものはいくつ存在するか。①~ | | | | | | |
| | | | | | | | | |
| ⑥の中から一つ選びなる | い。ただし,光学異性体およ | び幾何異性体を区別しないこととする。 | | | | | | |
| ⑥の中から一つ選びなる① 1 ② 2 | らい。ただし,光学異性体およ ③ 3 ④ 4 4 | | | | | | | |
| ① 1 ② 2 | ③ 3 ④ 4 | | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロ | ③ 3 ④ 4 | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びな | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロ | ③ 3 ④ 4), (ハ)に当てはまる語句とし | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びな | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロ | ③ 3 ④ 4), (ハ)に当てはまる語句とし | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びな | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロ | ③ 3 ④ 4),(ハ)に当てはまる語句とし コ)は順不同であり,同じ番号 | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。 | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロ | ③ 3 ④ 4), (ハ)に当てはまる語句とし コ)は順不同であり, 同じ番号 (イ) (ロ) | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。(ハ) | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロ | ③ 3 ④ 4), (ハ)に当てはまる語句とし コ)は順不同であり, 同じ番号 (イ) (ロ) | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。(ハ) | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロ さい。ただし, (イ)と() | ③ 3 ④ 4), (ハ)に当てはまる語句とし コ)は順不同であり、同じ番号 (イ) (ロ) 2 3 | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。(ハ)4 | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロさい。ただし, (イ)と(いる) といっただし。(イ)と(いる) といっという という という という という という という という という という | ③ 3 ④ 4), (ハ)に当てはまる語句としつ)は順不同であり、同じ番号 (イ) (ロ) ② カルボキシ | ⑤ 5 ⑥ 6て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。(ハ)4③ エステル | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロさい。ただし, (イ)と(ロシャン・ (イ)と(ロシャン・ (イ)と) (ロシャン・ (イ)と) (ロシャン・ (ロシャ) (ロシャン・ (ロン・ (ロン・ (ロン・ (ロン・ (ロン・ (ロン・ (ロン・ (ロ | ③ 3 ④ 4), (ハ)に当てはまる語句としつ)は順不同であり、同じ番号 (イ) (ロ) ② カルボキシ ⑤ アルデヒド | ⑤ 5 ⑥ 6 て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。 (ハ) 4 ③ エステル ⑥ ケトン | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロさい。ただし, (イ)と(ロシャン・カー・アン・アン・アン・アン・アン・アセチル | ③ 3 ④ 4)、(ハ)に当てはまる語句としつ)は順不同であり、同じ番号 (イ) (ロ) ② カルボキシ ⑤ アルデヒド ⑧ ペプチド | ⑤ 5 ⑥ 6 て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。 (ハ) 4 ③ エステル ⑥ ケトン | | | | | | |
| ① 1 ② 2 (c) 文中の空欄(イ), (ロさい。ただし, (イ)と(ロシャン・カー・アン・アン・アン・アン・アン・アセチル | ③ 3 ④ 4)、(ハ)に当てはまる語句としつ)は順不同であり、同じ番号 (イ) (ロ) ② カルボキシ ⑤ アルデヒド ⑧ ペプチド | ⑤ 5 ⑥ 6 て正しいものを①~⑩の中から一つずつ選びなを何度使用しても構わない。 (ハ) 4 ③ エステル ⑥ ケトン ⑨ カルボニル | | | | | | |

問3 化合物 A は、炭素、水素および酸素からなるベンゼンの二置換化合物で、分子量は 300 以下であ

④ メチオニン⑤ フェニルアラニン⑥ チロシン

⑦ アスパラギン酸 ⑧ リシン



次の式で表される化学反応の反応速度を一定の温度の下で測定した。

$$A + 2B \longrightarrow 2Z$$

次の表の数値は、ある反応時間における A $\geq B$ のモル濃度と、そのときの Z の生成速度 v_z であり、初濃度を変えて行った 3 回の測定の結果をまとめたものである。この反応では、生成する Z の物質量は A の消費量の 2 倍であり、また B の消費量と等しいという関係が、反応中、常に成り立つとして、以下 の間に答えなさい。ただし、反応は一定体積 V の中で行われるものとする。

| [A]/molL ⁻¹ | [B]/molL ⁻¹ | $v_z/\text{mol}(L \cdot s)^{-1}$ | | |
|------------------------|------------------------|----------------------------------|--|--|
| 7.0×10^{-2} | 2.4×10^{-2} | 7.5×10^{-7} | | |
| 1.4×10^{-1} | 4.8×10^{-2} | 3.0×10^{-6} | | |
| 1.4×10^{-1} | 9.6×10^{-2} | 6.0×10^{-6} | | |

問1 次の式は、この反応の速度式である。 $a \ b \ b$ はそれぞれいくつですか。整数で答えなさい。答 が 1 の場合も省略せずに書きなさい。

$$v_z = k[A]^a[B]^b$$

- 問2 kを求めなさい。単位を付けて書きなさい。
- 問3 v_A と v_B をそれぞれ Aと Bの減少速度とすると、次の式の pと q はそれぞれいくつですか。整数で答えなさい。答が 1 の場合も省略せずに書きなさい。

$$v_{\mathrm{A}} = \frac{v_{\mathrm{B}}}{p} = \frac{v_{\mathrm{Z}}}{q}$$

- **問4** A の初濃度を $[A]_0$ とすると、反応中の A の消費量は $([A]_0$ -[A]) × V で表すことが出来る。Z の 初濃度を $[Z]_0$ として、反応中の A の消費量と Z の生成量との関係を式で示しなさい。
- 問 5 反応時間 t_1 と t_2 (ただし t_1 < t_2)における Z の濃度をそれぞれ[Z]₁, [Z]₂ とすると,速度式は次のように書くことが出来る。

$$\frac{[Z]_2 - [Z]_1}{t_2 - t_1} = k[A]^a[B]^b$$

A の初濃度を $[A]_0$, Z の初濃度を 0 として, t_1 と t_2 を用いずに, $[Z]_1$ と $[Z]_2$ を用いて[A]を適当な式で示しなさい。

I

第1問

間1 ⑤

「単位格子の体積と原子の大きさ(体積)は比例関係にある」としてよいから、C, Si の単位格子の体積が分かれば、原子の大きさが何倍違うか比較できる。C, Si ともに与えられている量が、

原子量(g/mol), 単位格子中に含まれる原子数(個), 密度(g/cm³)

なので、このままでは体積 (cm^3) が出せない。すなわちアボガドロ定数(個/mol)が与えられていないと、体積 (cm^3) は出せない。しかし、アボガドロ定数は C、Si に共通な量だから、 N_A 個/mol とおいても、比をとる段階で消えてくれる。よって、アボガドロ定数も与えられている量としてよい。

●C について

⑤
$$\frac{12.0 \text{ g}}{\text{mol}}$$
, 8 個, $\frac{3.51 \text{ g}}{\text{cm}^3}$, $\frac{N_A \text{ fl}}{\text{mol}}$ → ® cm³

$$\therefore V_{\rm C} = \frac{\rm cm^3}{3.51 \, \rm g} \times \frac{12.0 \, \rm g}{\rm mol} \times \frac{\rm mol}{N_{\rm A}} = \times 8 = \frac{12 \times 8}{3.51 N_{\rm A}} \, \rm cm^3$$

●Si について

⑤
$$\frac{28.1 \text{ g}}{\text{mol}}$$
, 8個, $\frac{2.33 \text{ g}}{\text{cm}^3}$, $\frac{N_A \text{ 個}}{\text{mol}}$ → ® cm³

$$\therefore V_{\text{Si}} = \frac{\text{cm}^3}{2.33 \text{ g}} \times \frac{28.1 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mol}}{N_{\text{A}}} \times 8 = \frac{28.1 \times 8}{2.33 N_{\text{A}}} \text{ cm}^3$$

したがって,
$$\frac{V_{\text{Si}}}{V_{\text{C}}} = \frac{\frac{28.1 \times 8}{2.33 N_{\text{A}}}}{\frac{12 \times 8}{3.51 N_{\text{A}}}} = \frac{28.1 \times 3.51}{2.33 \times 12} > \frac{28 \times 3}{2 \times 12} = 3.5$$
 ∴⑤
$$\frac{28.1 \times 3.51}{2.33 \times 12} \text{$^{28.1 \times 3.51}$} \text{$^{28.1$$

問2 ②

riangle 濃度の高い水溶液(濃硫酸、アルコールなど)を混合したときの体積体積 V_1 、 V_2 の溶液を混合したときの体積Vは $V=V_1+V_2$ とは限らない.

しかし、質量なら混合前後で保存する.

➡ 混合前の溶液の質量の和 = 混合溶液の質量

注意) 通常の濃度の水溶液を混合したときは、体積に関して

$$V = V_1 + V_2$$

 $\geq \cup \tau \downarrow v \cdot$

通常、濃硫酸とは98%以上の質量%濃度の硫酸をいうから、溶液Aのように50%では濃硫酸とは

言えないが, ☆のように,

混合前の溶液の質量の和 = 混合溶液の質量 …①

を用いれば間違いない.一方,体積に着目して

$$V = V_1 + V_2$$

とすると間違える可能性があるから、①を用いるべきだ.

以下, H₂SO₄ = Dとおく.

●溶液 A に水を加えたとき

一方、30.0%の硫酸を作るために加えた水の体積をy mL(水)とすると、水の密度が1.00 $\frac{g(x)}{mL(x)}$ であるから、

$$1.00 \frac{g(\pi)}{mL(\pi)} \times y mL(\pi) \Big|_{g(\pi)} = y g(\pi)$$

よって, 混合後の水溶液の質量は,

$$1.4x g(全) \begin{vmatrix} \boxed{m} \\ + y g(x) \end{vmatrix} = (1.4x + y) g(全) \cdots$$

●混合後の溶液について

$$\therefore \frac{1.22 \text{ g}(\underline{\hat{x}})}{\text{mL}(\underline{\hat{x}})} \times 100 \text{ mL}(\underline{\hat{x}}) \qquad \boxed{\underline{g}(\underline{\hat{x}})} = 122 \text{ g}(\underline{\hat{x}}) \quad \cdots \bigcirc$$

のとのが一致するから,

$$1.4x + y = 122 \Leftrightarrow y = 122 - 1.4x \cdots$$

一方、問3より

$$x = \frac{30 \times 122}{5 \times 14} = \frac{30 \times 122}{70} = \frac{3 \times 122}{7}$$

を の代入して,

$$y = 122 - 1.4x = 122 - 1.4 \times \frac{3 \times 122}{7} = (1 - 0.6) \times 122 = 48.8 = 49 \text{ (mL)}$$
 ∴② …答え.

問3 (a) 5 (b) 3 (c) 4

まず P(V-k) = RT が実在気体のファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P+arac{n^2}{V^2}
ight)(V-nb) = nRT \; (P,\; V\;$$
はそれぞれ実在気体の圧力,体積)

を変形したものということが分かっていなければならない.すなわち,**分子間力の影響** $a_{\overline{V}^2}^{n^2}$ は無視

(∵**He** は最も理想気体に近い気体)し, $P+a\frac{n^2}{V^2} = P$ とする. よって,

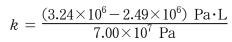
$$P(V-nb) = nRT \cdots \spadesuit (P, V)$$
 はそれぞれ実在気体の圧力、体積)

ここで n=1 mol とおいたものが P(V-k)=RT(ただし k=b)である. よって, P(V-k)=RT の V は実在気体 1 mol あたりの体積を意味する.

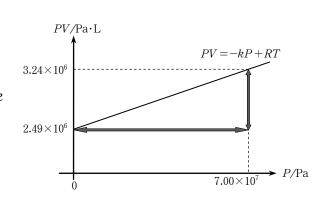
(a)

$$P(V-k) = RT$$

 $PV-kP = RT$
 $PV = -kP + RT$
よって k は, $PV-P$ グラフにおける直線 $PV = -k$
 $P+RT$ の傾きを表わす.したがって,右図より,



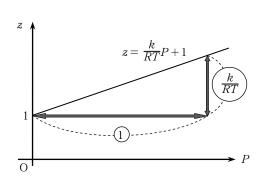
$$=\frac{0.75}{70} L = 1.07 \times 10^{-2} L = 1.1 \times 10^{-2} L$$
 ::5



注) 縦軸として**圧縮率因子** $z=\frac{PV}{nRT}$ をとることもあることに注意すること.すなわち,

$$P(V-kn)=nRT$$

 $PV-knP=nRT$ 両辺を nRT で割ると
 $\frac{PV}{nRT}-\frac{kP}{RT}=1$
 $\frac{PV}{nRT}=\frac{kP}{RT}+1$ $\frac{PV}{nRT}=z$ とおくと,
 $z=\frac{k}{RT}P+1$



(b)

300 K, 4.0×10^4 kPa における He のモル体積とは、気体状態の He, 1 mol あたりの体積を意味する. すなわち 1 mol の He(気体)の実在気体の状態方程式

$$P(V-k) = RT \cdots \widehat{\mathcal{P}}$$

における V がそれにあたる $(V=V_{\rm r}$ とおく).理想気体の体積を $V_{\rm i}$ とおくと,求める値は, $\frac{V_{\rm r}}{V_{\rm i}}$ である. ⑦より,

$$P(V_{\rm r} - k) = RT$$
 $\therefore V_{\rm r} = k + \frac{RT}{P}$

一方, 理想気体の状態方程式 PV = nRT において, n = 1 mol, $V = V_i$ より

$$PV_{i} = RT \quad \therefore V_{i} = \frac{RT}{P}$$

(c)

⊕ g(He) → mol(He)出せ.

だが、与えられた状態方程式 P(V-k)=RT には n は含まれない (n=1 mol だから当たり前). ではどうするか、与えられた P(V-k)=RT が元々、

$$\left(P+arac{n^2}{V^2}
ight)(V-nb) = nRT \; (P,\; V\;$$
はそれぞれ実在気体の圧力,体積)

を変形したものということが分かっていれば簡単だ.すなわち,**分子間力の影響** $a_{\overline{V}^2}^{n^2}$ は無視(∵He は最

も理想気体に近い気体)し、 $P+a\frac{n^2}{V^2}$ \Rightarrow P とする. よって、

$$P(V-nb) = nRT \cdots * (P, V)$$
 はそれぞれ実在気体の圧力、体積)

ここでn=1 mol とおいたものがP(V-k)=RT(ただしk=b). よって1 mol あたりのHe の状態 方程式P(V-k)=RT をn mol あたりにするには、 Φ のbをkにすればいいだけだ. すなわち、P(V-kn)=nRT. なお、

$$1 \text{ m}^3 = 1 \text{ kL} = 1000 \text{ L}$$

にも注意しよう.

▶解答

$$P(V-k) = RT \, \downarrow \, \emptyset \,,$$

$$P(V - kn) = nRT$$

$$(RT+kP)n = PV$$

求めるのは He の質量 w なので, $n = \frac{w}{M}$ とすると,

$$(RT+kP)\frac{w}{M} = PV$$

$$\therefore w = \frac{MPV}{RT + kP} = \frac{4 \frac{g}{\text{mol}} \times 4.0 \times 10^7 \text{ Pa} \times 1000 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1.07 \times 10^{-2} \text{ L} \times 4.0 \times 10^7 \text{ Pa}} = \frac{16 \times 10^5}{4.4 + 24.9} \text{ g}$$

$$=\frac{16}{29.3}\times10^5 \text{ g} = 0.546\times10^5 \text{ g} = 5.5\times10^4 \text{ g}$$
 :.4.

別解 1) 「 \updownarrow (1)は(2)のヒント」を用いて.

(b)より、300 K、 $4.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ における実在気体 He の 1 mol あたりの体積(モル体積)は、理想気体 1 mol あたりの体積の 1.17 倍である。すなわち、

$$\frac{V_{\rm r}}{V_{\rm i}} = 1.17 \quad \therefore V_{\rm i} = \frac{V_{\rm r}}{1.17}$$

より実在気体のHeの体積 $V_{
m r}$ を理想気体に体積 $V_{
m i}$ に換算したければ $V_{
m r}$ を $rac{1}{1.17}$ 倍すればよい. 題意より,

$$V_{\rm r} = 1 \text{ m}^3 = 1 \text{ kL} = 1000 \text{ L} \ \text{\sharp 9}$$
 ,
$$V_{\rm i} = \frac{V_{\rm r}}{1.17} = \frac{1000}{1.17} \text{ L} \quad \cdots \triangle$$

 V_i を代入できるのは 1 mol の理想気体の状態方程式だけであることに注意して($\because V_i$ は 1 mol あたりの体積!),理想気体の状態方程式 PV=nRT に,

$$n = \frac{w}{M} = \frac{w}{4} \text{ mol} = 1 \text{ mol}, \ V = V_i = \frac{1000}{1.17} \text{ L}, \ T = 300 \text{ K}, \ P = 4.0 \times 10^7 \text{ Pa}$$

を代入すると,

$$4.0 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \frac{1000}{1.17} \text{ L} = \frac{w}{4} \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 300 \text{ K}$$

$$\therefore w = \frac{400 \times \frac{1000}{1.17} \times 4}{8.3 \times 3} \text{ g} = 5.49 \times 10^4 \text{ g} = 5.5 \times 10^4 \text{ g}$$

☆別解 2) 気体の問題なので(T, P, V, n)に着目して一定なものを探す指針でもできる.

 $300~\mathrm{K},~4.0 \times 10^7~\mathrm{Pa}$ における実在気体 $\mathrm{He}~\mathrm{o}~1~\mathrm{mol}$ あたりの体積(モル体積)は,

$$V_{\rm i} = \frac{RT}{P} = \frac{8.3 \times 10^3 \frac{{
m Pa \cdot L}}{{
m mol \cdot K}} \times 300 \ {
m K}}{4.0 \times 10^7 \ {
m Pa}} = \frac{8.3 \times 3}{400} \ {
m L/mol}$$

求めるのは、300 K、 4.0×10^7 Pa における $V_{\rm i} = \frac{V_{\rm r}}{1.17} = \frac{1000}{1.17}$ L (∵函)における He の質量である.すなわ

ち,
$$PV = nRT = \frac{w}{M}RT$$
 において

$$T = 300 \text{ K}, P = 4.0 \times 10^7 \text{ Pa}, M = 4.0 \text{ g/mol}, R 一定. よって,$$

$$PV = \frac{w}{M}RT$$

$$\frac{w}{V} = \frac{MP}{RT} \ (= -\cancel{z}) \quad \therefore \frac{w}{V} = \frac{w'}{V'} \quad \cdots \text{ }$$

$$w=4.0$$
 g($\neq 1$ mol あたりの質量 $=$ 原子量), $V=\dfrac{8.3\times3}{400}$ L, $V'=V_{\rm i}=\dfrac{1000}{1.17}$ L

を代入すると,

$$w' = w \times \frac{V'}{V} = 4.0 \text{ g} \times \frac{\frac{1000}{1.17}}{\frac{8.3 \times 3}{400}} = \frac{4.0 \times 1000 \times 400}{1.17 \times 8.3 \times 3} \text{ g} = 5.49 \times 10^4 \text{ g} = 5.5 \times 10^4 \text{ g}$$

問 4 ⑤

安息香酸 \bigcirc —COOH (分子量 122)のモル数をn mol, 会合度を α とおくと

$$2 \bigcirc -RCOOH \implies (\bigcirc -COOH)_2 \qquad \qquad \hat{\pm}$$
 前 $n \mod 0$ $n \mod 0$ $n \mod 0$ $n \mod 0$ $2 \mod 0$ $n \mod$

よって平衡状態では、 \bigcirc —COOH(分子量 122)が $n(1-\alpha)$ mol, $\Big(\bigcirc$ —COOH $\Big)_2$ (分子量 244)が $\frac{1}{2}n\alpha$ mol, 合わせて $n\Big(1-\frac{1}{2}\alpha\Big)$ mol だけ存在している。ただし, $n=\frac{1.22~\mathrm{g}}{122~\mathrm{g/mol}}=0.01~\mathrm{mol}$. このとき凝固点が 5.26~ \bigcirc になったから, $\Delta t=km$ より

$$(5.53-5.26) \, \mathrm{K} = 5.12 \, \frac{\mathrm{K} \cdot \mathrm{kg}}{\mathrm{mol}} \times \frac{0.01 \left(1 - \frac{1}{2}\alpha\right) \mathrm{mol}}{0.1 \, \mathrm{kg}}$$
 $\therefore \alpha = 94.5 \approx 96.$ ∴⑤ …答え.

問5 ①

☆1 ⑤ 生成熱・燃焼熱以外の反応熱 ➡ 連立法が有効.

☆2 熱化学方程式を数学的な「等式」と見なせ.

- ➡ 適当なイオンを両辺に足し、水溶液中で完全に電離するイオンについてのみ±0になるように組み合わせよ。
 - 例) $Na^+aq + Cl^-aq = NaClaq$, $H^+aq + Cl^-aq = HClaq$ はできる(∵完全に電離). しかし, $H^+aq + OH^-aq = H_2O(1)$ としてはいけない! 中和熱が発生するから, $H^+aq + OH^-aq = H_2O(1) + 56 \, kJ$

与えられている熱量が生成熱,燃焼熱以外だから☆1 にしたがって連立法で解こう. つまり熱化学方程式を立てることから始める.

▶解答

題意より,

 $H^+aq + OH^-aq = H_2O(1) + 56.5 \, kJ$ …① ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ ∴ H_2O から H^+ を 1 mol もらったときに生じる熱量を Q H_2O から H^+ を 1 mol もらったときに生じる熱量を H_2O から H^+ を 1 mol もらったときに生じる熱量を H_2O から H_2O $NH_3aq + H_2O(1) = NH_4^+aq + OH^- + QkJ \cdots 2$

また、水溶液中において、 $1 \text{ mol } \circ \text{NH}_3 \succeq 1 \text{ mol } \circ \text{HNO}_3$ が反応したとき 51.5 kJ の熱が生じるから、

 $NH_3aq + HNO_3aq = NH_4^+aq + NO_3^-aq + 51.5 \text{ kJ} \cdots 3$

①の両辺に NO₃ aq を足すと, HNO₃ が強酸だから可能.

①. ③から②が出てくるよう に①、③を足し引きする.

 ${}^{-}NO_3{}^{-}aq + H^{+}aq + OH^{-}aq = NO_3{}^{-}aq + H_2O(1) + 56.5 \text{ kJ}$ $+ \text{HNO}_3 \text{aq} + \text{OH}^- \text{aq} = \text{NO}_3^- \text{aq} + \text{H}_2 \text{O}(1) + 56.5 \text{ kJ} \cdots \text{O}'$

 $(3) - (1)' \sharp \emptyset$,

 $NH_3aq + HNO_3aq = NH_4^+aq + NO_3^-aq + 51.5 \text{ kJ}$

 $-)HNO_3aq + OH^aq = NO_3^aq + H_2O(1) + 56.5 kJ$

 $NH_3aq - OH^-aq = NH_4^+aq - H_2O(1) + 51.5 kJ - 56.5 kJ$

 $∴ NH_3aq + H_2O(1) = NH_4^+aq + OH^-aq - 5.0 \text{ kJ} (←吸熱反応)$

 $\therefore Q = -5.0$

したがって答えは、① 5.00 kJ/mol の吸熱.

問6 ④

①誤:常温で水と激しく反応するのは、強い酸化剤 F_2 のみ.

$$2F_2 + 2H_2O \rightarrow O_2 + 4HF$$

②誤:常温常圧においては、 F_2 、 Cl_2 は有色の気体だが、 Br_2 は有色の液体.

③誤:常温常圧で水素と爆発的に反応するのは、反応性の高い F_2 のみ、 Cl_2 は光があれば爆発的に反応 する. Br₂は触媒·加熱が必要.

④正:有色なのは水素化物ではなく単体.

⑤誤: F^- だけは Ag^+ と沈殿を形成しない.

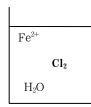
問7 ④

沈殿の色,水溶液の色は覚えておかなければならない.資料集などで必ず実際の色を確認しておこう. なお、本問は Fe イオンに関して差が付くところがまとまっている.よく覚えておこう.

▶解答

淡緑色の水溶液 \rightarrow $Fe^{2+}aq$ (= $[Fe(H_2O)_6]^{2+}aq$)

よって、 Cl_2 を通じる水溶液は Fe^{2+} aq である。 Cl_2 は単体だから、**反応するとしたら** 酸化還元反応しかない. 特に $\mathbf{Cl_2}$ はハロゲン単体だから酸化剤. したがって \mathbf{Fe}^{2+} は次の ように環元剤として反応する(\mathbf{Fe}^{2+} は環元剤!).



$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

よって**水溶液 Y は Fe^{3+}aq** である(確かに Fe^{3+} aq は黄褐色の水溶液).

一方, Fe²⁺ag に NaOH を加えると,

$$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_{2} \downarrow$$

と反応し緑白色の沈殿 $Fe(OH)_2$ が生じる. よって沈殿 Z は $Fe(OH)_3$ である.

$$\therefore X = Fe^{2+}aq$$
, $Y = Fe^{3+}aq$, $Z = Fe(OH)_2$

⑦誤:

☆ 空気中に放置

- Fe²⁺aq を空気中に放置
- \rightarrow 水溶液に溶け込んだ O_2 により**緑白色の Fe^{2+}aq が酸化され黄褐色の Fe^{3+}aq になる.** (∵ Fe^{2+} の環元性)
- ② Fe(OH)₂を空気中に放置
- \Rightarrow 空気中の O_2 により Fe^{2+} が酸化され**緑白色の Fe(OH)_2 が赤褐色の Fe(OH)_3 になる.** (∵ Fe^{2+} の還元性)

 \triangle の②より、緑白色の $Z = Fe(OH)_2$ は空気中の O_2 に酸化されて赤褐色の $Fe(OH)_3$ に変化する. すなわち色が変わるから誤り.

①誤:

$$☆$$
 $\mathrm{Fe^{3+}}$ の検出: $\mathrm{Fe^{3+}}$ + $\mathrm{SCN^{-}}$ → $[\mathrm{Fe(SCN)}]^{2+}$ (血赤色)

 Fe^{3+} aq である Y(黄褐色)がより血赤色になる. 誤り.

部:

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{K}_4[\operatorname{\underline{Fe}}(\operatorname{CN})_6] \to$$
ベルリン青 \downarrow (濃青色) ($\operatorname{KFe}^{\scriptscriptstyle \mathrm{I\hspace{-.1em}I}}\operatorname{Fe}^{\scriptscriptstyle \mathrm{I\hspace{-.1em}I}}(\operatorname{CN})_6$)

 $Y(Fe^{3+}aq)$ と反応し濃青色沈殿となるのは**ヘキサシアニド鉄(II)酸カリウム** $K_4[\underline{Fe}(CN)_6]$.

国正:

殿を形成するのだ(ただし青白色沈殿). よって本記述は正しい.

闭誤:

 $Y(Fe^{3+}aq)$ に NaOH を加えると、赤褐色の沈殿 $Fe(OH)_3$ が生じる、 Fe^{3+} は OH^- と錯イオンを形成しないから、沈殿が生じた後に NaOH を加えても赤褐色の沈殿 $Fe(OH)_3$ は変化しない。よって誤り.

第2問

問 1 (a) ③ (b)2:⑥ 3:⑤ (c) 4:① 5:④ 6:②

問2(a)ア:② イ:① ウ:① エ:② (b)④

●●解説●●

問1

☆1 弱酸, 弱塩基(2 価の弱酸・弱塩基含む)の電離平衡の pH

手順 1: まず H^+ を H_2O に渡すもの(酸)を見つけよ.なかったら H_2O から H^+ をもらうもの(塩基)を見つけよ.そして反応式を書け.

手順2:次に「反応前の生成物の量」に着目せよ.

I) 反応前に生成物がないとき $\Rightarrow x = \sqrt{CK}$ (以下 ck カルバンクラインと呼ぶ)

反応物が酸のとき \Rightarrow $[\mathbf{H}^+] = \sqrt{CK_{\mathbf{a}}}$ 反応物が塩基のとき \Rightarrow $[\mathbf{OH}^-] = \sqrt{CK_{\mathbf{b}}}$

ただし,電離度 $rac{x}{C}$ $\left\{ \le 0.05 \Rightarrow$ 近似して出したxを答えとしてよい $> 0.05 \Rightarrow$ 近似し過ぎ.化学平衡の法則に戻り二次方程式を解け

Ⅱ) 反応前に生成物があるとき ⇒ 反応前のモル濃度を平衡の法則に代入

手順3:I)、II)において計算に必要な K_a または K_b がなかったら、

 $K_{\rm a}K_{\rm b}=K_{\rm w}$

を用いて $K_a \approx K_b$ の変換をしろ

☆22価の弱酸・弱塩基 ⇒ 1価の弱酸・弱塩基として扱え

$$H_2 CO_3 + H_2 O \rightarrow H CO_3^- + H_3 O^+$$
 1.2×10^{-3} — 0 0 反応前 mol/L

カルバンクラインより,

 $[H_3O^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}} = \sqrt{2^5 \cdot 3 \cdot 10^{-11}} \text{ mol/L}$ = $\sqrt{2^5 \cdot 3} \times 10^{-5.5} \text{ mol/L}$

ただし,

$$\sqrt{2^5 \cdot 3} \times 10^{-5.5} = \sqrt{2^6 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 10^{-12}} = 8\sqrt{15} \times 10^{-6}.$$

$$\therefore \frac{8\sqrt{15} \times 10^{-6}}{1.2 \times 10^{-3}} < \frac{8 \times 4 \times 10^{-6}}{12 \times 10^{-4}} < 3 \times 10^{-2} < 0.05 \text{ }$$
 より近似は有効

$$\therefore pH = -\log[H_3O^+] = -\log\sqrt{2^5 \cdot 3} \times 10^{-5.5} = 5.5 - \frac{1}{2}\log2^5 \cdot 3 = 5.5 - \frac{1}{2}(5 \cdot 0.3 + 0.48)$$

= 5.5 - 0.99 = 4.51 = 4.5 :: ③

問 2

$$\boxed{2}$$
: pH = 7.4 = $-\log[H^+]$ \Leftrightarrow [H⁺] = $10^{-7.4}$ mol/L \cdots ?

☆ 10^{少数}を a×10^{整数}になおせ

 \Rightarrow 与えられた常用対数を 10^x の形式にせよ(例: $\log_{10}2=0.30$ \Leftrightarrow $10^{0.30}=2$, $\log_{10}3=0.48$ \Leftrightarrow $10^{0.48}$ = 3). そして 10 ^{少数}の少数を

少数 = 整数 ±
$$nx$$
 ···◆

で表せ.

 $\log_{10} 2 = 0.30 \Leftrightarrow 10^{0.30} = 2$, $\log_{10} 3 = 0.48 \Leftrightarrow 10^{0.48} = 3$

☆に従い, **⑦の 7.4 を整数(±1, ±2, …)と 0.3 または 0.48 で表す**ことを考えると,

$$7.4 = 8 - 0.3 \times 2$$

が見つかる.

$$10^{0.3} = 2$$

見つかる.
$$10^{0.3} = 2$$

$$\therefore 10^{-7.4} = 10^{-(8-0.3\times2)} = 10^{-8+0.3\times2} = 10^{-8} \times (10^{0.3})^2 = 10^{-8} \times 2^2 = 4.0 \times 10^{-8}$$

$$\therefore [H^+] = 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad \therefore \textcircled{6}$$

 $\boxed{3}$: 問 2 で与えられている値は pH = 7.4 すなわち $\boxed{H^+}$ = 4.0×10 $^{-8}$ mol/L だけだ. この値はもち ろん平衡状態(十分時間がたった状態)での値だ. すなわち,

$$[H^+]_e = 4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdots$$

そこで次の指針を思い出す.

☆ 与えられている量が平衡状態での量だけ ⇒ 平衡の法則を立て代入しろ

平衡の法則より,

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm H}^+]_{\rm e}[{\rm HCO_3}^-]_{\rm e}}{[{\rm H_2CO_3}]_{\rm e}} = 8.0 \times 10^{-7} \ {\rm mol/L} \ \cdots \oplus$$

⑦をのに代入すると,

問 3 まず問題文中の「 $\boxed{3}$ ×1.2× 10^{-3} mol/L」の意味について説明しよう.

与えられている 1.2×10^{-3} mol/L は, 1 L の水に H_2CO_3 を 1.2×10^{-3} mol だけ加えた量ではなくて, 緩衝液中の H₂CO₃のモル濃度だから**平衡状態での値**だ. すなわち,

 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{H}_2\text{CO}_3]_2$ であり、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = [\text{H}_2\text{CO}_3]_2$ ではない.よって問 2 の☆に従 い、平衡の法則にこの値を代入しよう.この緩衝液は問2の緩衝液だから、①より、 $[H^+]_c = 4 \times 10^{-8}$ mol/L. これらを
のに代入すると、

$$\frac{4.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \cdot [HCO_3^-]_e}{1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

要は、 \mathfrak{S} に[H_2CO_3]。= 1.2×10^{-3} mol/L を代入すればよい.

 (\exists) \Leftrightarrow $[HCO_3^-]_e = 20[H_2CO_3]_e = 20 \times 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

これが問題文に与えられた関係の意味だ. では, $\boxed{4}$, $\boxed{5}$ に移ろう.

緩衝液に塩基 NaOH を加えるいつも通りの問題だ、すなわち問1の☆1に次の指針を加えればよい、

まず誰が H_2O に H^+ を出すのか考えろ.もし H_2O に H^+ を出すものがなければ,誰が H_2O から H^+ を受け取るのか考えよ(要は指針 \diamondsuit 1!!).

加えた塩基のモル濃度 $[OH_0]$ は、NaOH = 40より

$$[OH^{-}]_{0} = \frac{\frac{1.2}{40} \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

これだのOH⁻を加えたとき、右図のように水溶液中には、

 $H_2CO_3: 1.2 \times 10^{-3} \ mol/L, \ HCO_3^-: 2.4 \times 10^{-2} \ mol/L$

TEOのように水溶液中には、 OH⁻: 3×10⁻⁴ mol/L Na⁺ H₂O

 $H_2CO_3: 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ $HCO_3^-: 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

が存在していることに注意しよう. では OH^- 「 H^+ よこせや!」は誰から H^+ を奪うか?当然一番 H^+ を出したい奴から奪う. ということは H_2CO_3 だ(HCO_3^- は既に 1 個 H^+ を出しているから H^+ を 1 個も出していない H_2CO_3 の方が出しやすい). よって初めに起こる反応は、

| 0 | H_2CO_3 | + | OH^- | \rightarrow | HCO_3^- | + | H_2O | |
|-----|----------------------|---|---------------------|---------------|----------------------|---|--------|---|
| 反応前 | 1.2×10^{-3} | | 3×10^{-4} | | 2.4×10^{-2} | | _ | |
| 変化量 | -3×10^{-4} | | -3×10^{-4} | | $+3 \times 10^{-4}$ | | _ | |
| 平衡 | 9.0×10^{-4} | | 0 | | 243×10^{-4} | | _ | _ |

このように、酸 H_2CO_3 が減少し HCO_3 が増加するから、

$$H_2CO_3 + H_2O \implies HCO_3^- + H_3O^+$$

の平衡が左に偏るから H_3O^+ は減る. すなわち pH は増加する. \therefore 4: ①

反応後残った化学種は,

 $[H_2CO_3 9.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, H_2CO_3^- 243 \times 10^{-9} \text{ mol/L}, H_2O, Na^+]$

この水溶液中の pH を求めればよいから, 誰が H_2O に H^+ を渡すか考えると当然出しうる H^+ を 2 個持っている H_2CO_3 だから,

弱酸 H_2CO_3 が H^+ を出して $H_2CO_3^-$ になる前に既に生成物 $H_2CO_3^-$ が存在するから, $\diamondsuit 2$ の手順 II)のパターンだから, 平衡の法則より,

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm H_3O^+]_e[HCO_3^-]_e}}{[{\rm H_2CO_3]_e}} \ \doteq \ \frac{[{\rm H_3O^+]_e[HCO_3^-]_0}}{[{\rm H_2CO_3]_0}} = \frac{[{\rm H_3O^+]_e \cdot 243 \times 10^{-4} \ mol/L}}{9.0 \times 10^{-4} \ mol/L} = 8.0 \times 10^{-7} \ mol/L$$

$$\therefore [H_3O^+] = \frac{9}{243} \times 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = \frac{8}{27} \times 10^{-7} \text{ molL} = \left(\frac{2}{3}\right)^3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\therefore$$
pH = $-\log[H_3O^+] = 7 - 3\log\frac{2}{3} = 7.54 = 7.5 \therefore ④ \cdots 5$

$$[OH^{-}]_{0} = \frac{\frac{1.2}{40} \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

∴pOH =
$$-\log[OH^-]$$
 = $4 - \log 3$ $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とすると
∴pH = $14 - \text{pOH}$ = $14 - (4 - \log 3)$ = $10 + \log 3$ = 10.48 ≒ 10.5 ∴②

問 2

(a)

☆ 通常「水に溶けない」と表現する「沈殿」であってもほんの少しは水に溶けている.

FeS $\rightleftarrows Fe^{2+} + S^{2-}$ $+)S^{2-} + 2HCl \rightarrow H_2S + 2Cl^-$ FeS $+ 2HCl \rightarrow Fe^{2+} + H_2S + 2Cl^-$ よって生じるのは H_2S だから,

- (ア) 誤: H₂S は腐卵臭. よって誤り. ::②.
- (イ) 正:常温常圧で色のある気体は次の4つだけと考えてよい.:①

☆ 刺激臭のある気体

= 水に溶けて反応性の高い気体(水に溶ける 気体の中で臭いの無いのは CO₂のみ)

→ O₃(特異臭), H₂S(腐卵臭), Cl₂, HCl, HF, NH₃, NO₂, SO₂ (刺激臭)

ightsquigar 色のある気体(いずれも有毒) $m NO_2$ (赤褐色), $m O_3$ (微青色), $m Cl_2$ (黄緑色), $m F_2$ (淡黄色) これら以外は無色と考えてよい

(ウ) 正: H₂S は有毒. 何年か前に

 $FeS + 2HCl \rightarrow Fe^{2+} + H_2S + 2Cl^{-}$

の反応によって H₂S を生じさせ、自殺する事件が相次いだ. :①

(エ)誤:H₂Sは還元力のある気体. ::②.

☆ H₂S → **①** 弱酸 **②** 還元剤

(b)

☆ すべての化学種をかけ. そして不満のあるものを探せ.

簡単な問題ではない. こういう場合は「問題をどう解こう」と思わずに生じている反応を☆に従ってかき,条件を淡々と数式に直していく. すると,未反応の FeS の反応

 $FeS \rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-}$

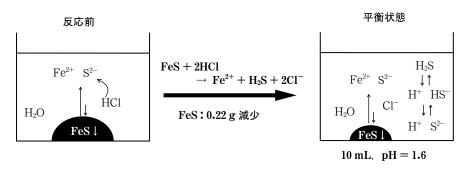
の他に,

 $FeS + 2HCl \rightarrow Fe^{2+} + H_2S + 2Cl^{-}$

により生じた H₂S が水溶液中で次のように電離しているはずだ.

 $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$: 第1電離 $HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$: 第2電離

すなわち、平衡状態における水溶液中では、無視できない平衡が複数同時に存在していることが分かるだろう(下図).



こういう場合は「変化量x」を考えるのではなく「一般表示的」に解く、すなわち、

☆ 平衡の法則を全て立てよ、共通する[…]には同じ値を代入せよ、 必要ならば「原子数保存則」「電荷量保存則」を立てよ。

複数の平衡状態が存在するから、**それら全てについて「平衡の法則」を適用**し立式してみよう.そして**与えられた条件をそれらに代入**しよう.

▶解答

平衡状態において,

$$FeS \rightleftharpoons Fe^{2+} + S^{2-} \cdots \textcircled{1}$$

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \cdots ②$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \cdots \otimes$$

平衡の法則より,

$$K_{\rm SP} = [{\rm Fe}^{2+}][{\rm S}^{2-}] = 6.0 \times 10^{-18} \; ({\rm mol/L})^2 \; \; (\because \textcircled{1}) \; \; \cdots \textcircled{4}$$

$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (::@) \qquad \cdots$$

$$K_2 = \frac{[S^2 -][H^+]}{[HS^-]} = 1.1 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \quad (\because @) \qquad \cdots @$$

平衡状態に至るまでに FeS(=88)が 0.22 g 減少したから,10 mL の水溶液中に溶けだした FeS のモル数,すなわち,FeS が溶けた直後の Fe^{2+} , S^{2-} のモル濃度 $[Fe^{2+}]_0$, $[S^{2-}]_0$ は,

$$\frac{0.22}{88} \Big|_{\substack{\text{mol } \\ \text{(FeS)}}} \times \frac{1}{0.01} \Big|_{\substack{\text{mol/L} \\ \text{(FeS)}}} = 0.25 \text{ mol/L} = [\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{S}^{2-}]_0$$

 S^2 は HC1 と反応して減少するが, Fe^{2+} は反応しないので, 平衡状態に至ってもその個数は変わらない. すなわち,

$$[Fe^{2+}]_0 = 0.25 \text{ mol/L} = [Fe^{2+}]_e$$

☆ 平衡状態で成り立つ関係を平衡の法則に代入せよ

これを④に代入すると, 一

$$6.0 \times 10^{-18} \text{ (mol/L)}^2 = \text{[Fe}^{2+}\text{][S}^{2-}\text{]} = 0.25 \text{ mol/L} \times \text{[S}^{2-}\text{]}$$

$$\therefore [S^{2-}] = 2.4 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

また、**平衡状態の pH が 1.6** だから

$$[H^{+}] = 10^{-1.6} \text{ mol/L} = \frac{10^{-1}}{4} \text{ mol/L} \cdots 9$$

ただし、 $\log_{10} 2 = 0.3$ より、 $10^{0.3} = 2$. よって、

$$10^{-1.6} = 10^{-1} \times 10^{-0.6} = 10^{-1} \times \frac{1}{(10^{0.3})^2} = 10^{-1} \times \frac{1}{2^2} = \frac{10^{-1}}{4}$$

⑧を平衡の法則に代入するための下準備

$$K_1K_2 = \frac{\text{[HS^-][H^+]}}{\text{[H_2S]}} \times \frac{\text{[S^2-][H^+]}}{\text{[HS^-]}} = \frac{\text{[S^2-][H^+]}^2}{\text{[H_2S]}} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \times 1.1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

これに⑧, ⑨を代入すると,

$$\frac{2.4 \times 10^{-17} \text{ mol/L} \times \left(\frac{10^{-1}}{4} \text{ mol/L}\right)^{2}}{\text{[H}_{2}\text{S]}} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \times 1.1 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

∴[H₂S] =
$$\frac{24}{16 \times 9.1 \times 1.1}$$
 mol/L = 0.149 mol/L

したがって、溶解度(g/L)は、 $H_2S = 34$ より、

$$\frac{0.149 \, \operatorname{mol}(H_2S)}{L} \Big|_{\substack{\operatorname{mol}/L \\ (H_2S)}} \times \frac{34 \, \operatorname{g}(H_2S)}{\operatorname{mol}(H_2S)} \Big|_{\substack{\operatorname{g}/L \\ (H_2S)}} = 5.06 \, \operatorname{g}/L \; \div \; 5.1 \, \operatorname{g}/L \quad ∴④ \quad \cdots答え.$$

第3問

問1(a)① (b)③ (c)③ 問2(a)② (b)ア:③, イ:⑤, ウ:③, エ:⑪, オ:⑦ 問3②

●●解説●●

問1

(a) ①

☆ 付加重合では脱離する分子がないので、 モノマーの分子量の総和 = ポリマーの分子量

$$\bigcirc$$
-CH=CH₂ = 104, CH₂=CH- \bigcirc -CH=CH₂ = 130

p-ジビニルベンゼンを付加させることによる質量増加分w $_{\circ}$ は

$$w_{\tilde{\varphi}} = \frac{100}{104} \underset{\text{mol}}{\underset{\text{mol}}{|}} \times \frac{1}{9} \underset{\text{mol}}{\underset{\text{mol}}{|}} \times 130 \underset{\tilde{\varphi}}{|}$$

生じたポリスチレン樹脂中の \bigcirc の 50 %をスルホン化する. このときの 50 %とは、ポリスチレン樹脂中の p—ジビニルベンゼン由来のベンゼン環も含めて 50 %がスルホン化されたという意味だ. \bigcirc としては数えるが、p—ジビニルベンゼン由来の \bigcirc の p 位はビニル基が付いているから、スルホン化されない、すなわちスルホン化されるのはスチレン由来の \bigcirc のみということになる(下図参照).

ポリスチレンに含まれるベンゼン環全体から見たらスルホン 化されたベンゼン環は50%が、この場合、スチレン由来の ベンゼン環だけに着目すれば100%スルホン化されている。

ポリスチレン樹脂は、スチレン:p-ジビニルベンゼン = 9:1 からなり、スチレン、p-ジビニルベンゼンともに1分子中に1個の \bigcirc を持つから、ポリスチレン樹脂中では、

$$\langle \bigcirc \rangle$$
: $\forall \exists 10:9$

よって、ポリスチレン樹脂中の 数は、

$$\frac{100}{104}$$
 $\underset{(スチレン)}{\mid}$ $\times \frac{10}{9}$ $\underset{mol}{\mid}$ $\underset{(ベンゼン環)}{\mid}$

一方、1 mol の \bigcirc のスルホン化(\bigcirc -H \rightarrow \bigcirc -SO₃H)による質量増加分は、

$$(32 + 16 \times 3 + 1) - 1 = 80 \text{ (g/mol)}$$

 $-SO_3H$

したがってポリスチレン樹脂中の \bigcirc を 50 %だけスルホン化したときの質量増加分 w スルホン化

$$w_{\text{restance}} = \frac{100}{104} \underset{\text{(restance}}{\text{mol}} \times \frac{10}{9} \underset{\text{mol}}{\text{mol}} \times \frac{1}{2} \underset{\text{mol}}{\text{mol}} \times 80 \underset{\text{(restance}}{\text{g}})}{\text{mol}} \times 80 \underset{\text{(restance}}{\text{g}}$$

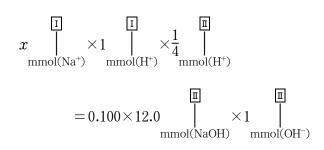
以上より, 生じた陽イオン交換樹脂の質量は,

=
$$100 + \frac{100}{104} \times \frac{10}{9} (13 + 40) = 156.6 = 157$$
 (g) ∴① …答え.

(b) ③

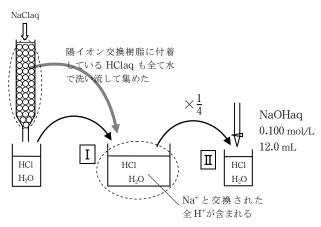
操作を丁寧に追って行く. 陽イオン交換樹脂の炭化水素部分を R とすると, 1 個のスルホ基は次のように反応する.

 $R-SO_3H + Na^+ \rightarrow R-SO_3^-Na^+ + H^+$ この反応により陽イオン交換樹脂により交換された Na^+ をx mmol とおくと,



 $\therefore x = 4.8 \text{ (mmol)}$

よって陽イオン交換樹脂1 mL が交換する Na⁺の質量は,



 $\frac{4.8 \text{ mmol} \times 23 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{10 \text{mL}} = 11.04 \text{ mg/mL} \div 11 \text{ mg/mL}$ よって1 mL あたり11 mg. ::③ …答え.

(c) ③

☆ α-アミノ酸の等電点

 α 一アミノ酸それぞれの等電点は覚えておく必要はないが、中性、酸性、塩基性アミノ酸の大体の値は覚えておくべきである。また酸性アミノ酸、塩基性アミノ酸の種類も覚えておかなくてはならない(中性アミノ酸は酸性、塩基性アミノ酸以外).

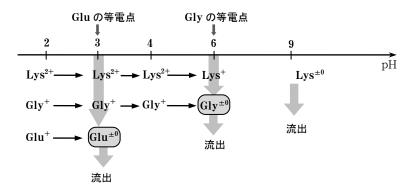
☆ 中性アミノ酸:6付近 酸性アミノ酸:3付近 塩基性アミノ酸:8(7.6)~11

☆ 陽イオン交換樹脂に拿捕された α ーアミノ酸(= 陽イオン)

⇒ pH を上げていくと

等電点に達したα-アミノ酸から±0になり陽イオン交換樹脂から離れる

Lys の等電点 pH \Rightarrow 10. Gly の等電点 pH \Rightarrow 6. Glu の等電点 pH \Rightarrow 3. よって pH=2 から pH を 段階的に 3, 4, 6, 9 と上げた緩衝液を流すと次のようにアミノ酸が流出する.



よって答えは、③ グルタミン酸 → グリシン → リシン.

問21:① 2:⑥ 3:⑧ 4:③

●●解説●●

 α -アミノ酸の側鎖の知識が前提となる. ここで与えられている α -アミノ酸の構造式は全てかけるべきだ(かけなくても特徴さえ押さえておけば本間は解けるが).

 H_2N -CH-COOH の側鎖はそれぞれ,

Gly: -H , $Ala: -CH_3$, $Cys: -CH_2-SH$, $Met: -CH_2-CH_2-S-CH_3$

Phe: $-CH_2-\overline{\bigcirc}$, Tyr: $-CH_2-\overline{\bigcirc}$ -OH, Asp: $-CH_2$ -COOH,

 $Lys : -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

では条件を見ていこう.このとき順番に考えるのではなく、分かりやすい条件から考えていくこと.

(1) これは後回し.

(2) Pはテトラペプチドすなわち 4 つのアミノ酸からなる. そこで P を

と表わす. P に芳香族アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を切断する酵素を用いると、ペプチド A, B が得られた、とある. **アミノ酸のことは「ペプチド」とは呼ばない**から、ペプチドが 2 つ生じるような加水分解をすることになる. すなわち P は、

と切断されることが分かる. したがって,

 \bigcirc = 芳香族アミノ酸. \bigcirc = Phe または Tyr

ただしの一分, の一年のどちらが AかBかは分からない.

(3) 塩基性アミノ酸はLys だけだから,Lys のカルボキシ基側のペプチド結合を切断するとペプチドC と遊離したアミノ酸が得られたことになる.(2)より①には芳香族アミノ酸労が入ることが決まっているから,Pは,

のいずれかと決まる. よって,

$$(ペプチドC, アミノ酸) = (Lys, 第一の一回) または (⑦一第一Lys, 回) … ⑥$$

(4) キサントプロテイン反応の結果が書いてある. 芳香族アミノ酸を含むとキサントプロテイン反応陽性となるから、

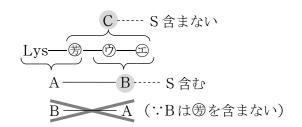
(5) 硫黄反応の結果が書いてある. S を含むアミノ酸すなわち Cys または Met を含むと硫黄反応陽性 だから,

A, C = Cys, Met いずれも含まない. B = Cys または Met(または両方)を含む.

よって(4), (5)の結果と(a), (b)より (a)と (a), (b)の関係は次のようになる.

i) P = Lys-第一の一つのとき

(5)より C は S を含まないが,B は S を含む. しかしこのときは右図のように C が B に含まれることになり矛盾.よってこの場合はあり得ない.



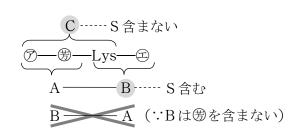
ii) P = ⑦-第-Lys-エのとき

このときは右図のように条件に矛盾しない. よってSを含むアミノ酸は空と決まる.

Cys または Met を Sと表わすと、 Pは、

$$P = \mathcal{D} - \mathcal{B} - Lys - \mathcal{S}$$

更に,



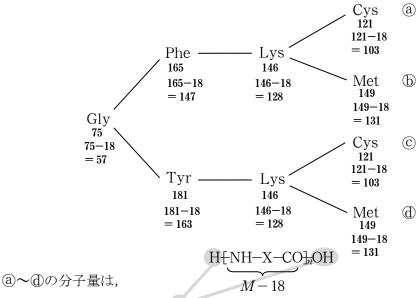
$$A=$$
 ⑦一箩, $B=$ Lys $-$ ⑤, $C=$ ⑦一箩 $-$ Lys となる.

$$P = Gly - B - Lys - S$$

ただし、 \mathfrak{B} = Phe または Tyr. \mathbb{S} = Cys または Met.

すなわち、Pの配列は下の4つのいずれかとなる.

(1)以外の条件は使い尽くしたから、 \mathfrak{B} 、 \mathfrak{S} がどちらなのか決めるのは(1)の条件すなわち \mathbf{P} の分子 量を計算し与えられた分子量 $\mathbf{469}$ と一致するものを探す以外にない。計算しよう。ただしそのまま計算するのでは大変だ。 $\mathbf{1}$ 桁目だけ計算し $\mathbf{9}$ に一致するものを探そう。



(a) : 57 + 147 + 128 + 103 + 18

⇒ 1 桁目だけ計算: $7+7=14 \rightarrow 4+8=12 \rightarrow 2+3=5 \rightarrow 5+8=13$ ∴3 不適

 \bigcirc : 57 + 147 + 128 + 131 + 18

■ 1 桁目だけ計算: $7+7=14 \rightarrow 4+8=12 \rightarrow 2+1=3 \rightarrow 3+8=11$ ∴1 不適

 \bigcirc : 57 + 163 + 128 + 103 + 18

⇒ 1 桁目だけ計算: $7+3=10 \rightarrow 0+8=8 \rightarrow 8+3=11 \rightarrow 1+8=9$ ∴9 適

1: 57 + 163 + 128 + 131 + 18

■ 1 桁目だけ計算: $7+3=10 \rightarrow 0+8=8 \rightarrow 8+1=9 \rightarrow 9+8=17$: ...7 不適

よって1桁目が9となり469の1桁目と一致するのは©のみ. よって求める配列は

©: Gly-Tyr-Lys-Cys :: 1 ~ 4 : ①⑥⑧③ ···答え.

問3 (a) ④ (b) ③ (c) (イ), (ロ): ①, ② (順不同) (ハ) ③ (d) ④

●●解説●●

(a) 化学種 $X \cap mol$ 数を(X)とおく.

(C) =
$$\frac{39.6}{44} \Big|_{\substack{\text{mmol} \\ (CO_2)}} \times 1 \Big|_{\substack{\text{mmol} \\ (C)}} = 0.9 \text{ mmol}$$

(H) =
$$\frac{7.2}{18} \underset{\text{(H_2O)}}{\text{mmol}} \times 2 \underset{\text{(H)}}{\mid} = 0.8 \text{ mmol}$$

(O) =
$$\frac{16.4 - 12 \times 0.9 - 1 \times 0.8}{16}$$
 mmol = 0.3 mmol

$$\therefore$$
 (C): (H): (O) = 0.9: 0.8: 0.3 = 9:8:3

よって組成式は $C_9H_8O_3$. 式量は, $12\times9+1\times8+16\times3=164$ となるので, 分子量は, 自然数nを用いて, 164n とおける. 分子量は 300 以下だから,

$$164n \le 300 \quad \therefore n = 1$$

したがって分子式は $C_9H_8O_3$: ④

- (b) 実験結果 [i] ~ [iv] から分かることだけから判断する.
 - 〔i〕より化合物 A(C₀H₀O₃)は FeCl₃aq で呈色するから,フェノール性 OH 基**⟨√⟩**−OH を持つ.
 - [ii] より化合物 $A(C_9H_8O_3)$ は $Na^+HCO_3^-$ に H^+ を渡せるから H_2CO_3 より強い酸すなわち**-COOH** を持つ.
 - [i], [ii]より化合物 $A(C_9H_8O_3)$ は \bigcirc OH と-COOH を持つ. \bigcirc OH と-COOH 以外の部分は、 $C_9H_8O_3$ から \bigcirc OH と-COOH を引いて出すが,**芳香族以外は両手を余らせた状態で引く**から,残りの部分は,

 $C_9H_8O_3-C_6H_5OH-(-COO-)=-C_2H_2-$ これを満たす構造は、 $-\mathbf{CH}=\mathbf{CH}-$ よって、

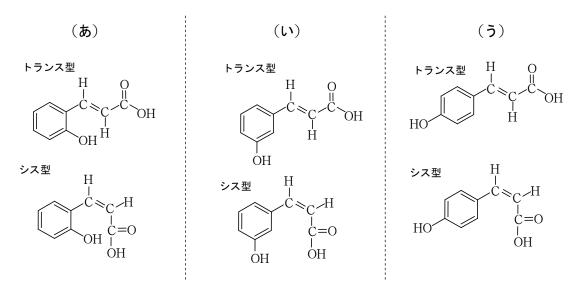
また、化合物 A は分子内に C=C を持つことは [iv] でも確かめられる.これで A の「部品」は全て出そろった.本問で問われているのはこの「部品」の並べ方だ.問題文より A は二置換体であるから、⑦を満たす可能な構造は、 \bigcirc OH C-CH=CH-COOH を結合させる構造しかない.すなわち、 \bigcirc OH のオルト、メタ、パラ位に-CH=CH-COOH が結合する構造だから、次の 3 種類. \therefore ③

(c) まずは次のことを指摘しておく.

☆ 分子内に C=C があるときは、幾何異性体の可能性を常に考える

[v]より、化合物 A と化合物 D は同じ炭素骨格を持つから、問 2 より両者とも(あ) \sim (う)のどれかである、つまり同じ構造異性体である、にもかかわらず加熱したときの反応性が異なるから、化合物

A, D は互いに異性体でなければならない. すなわち**互いに幾何異性体**でなければならない. したがって化合物 A, D の候補としては次の 3 つの組み合わせが考えられる.



次に、化合物 D は分子内脱水をして新たな環を形成するという記述に着目しよう. とりあえず「新たな環を形成」は置いておいて「分子内脱水」の意味を考える. (あ) \sim (う)から脱水しそうな部分はどこかと考えると、当然、-OH と-COOH だろう. すなわち、

$$\begin{array}{ccc}
O & O \\
\parallel & \parallel \\
-OH + HO - C - \rightarrow -O - C - + H_2O
\end{array}$$

とエステル結合をして「新たな環を形成」するのだなと分かる.

:.(イ)·(ロ): ①ヒドロキシ基·②カルボキシ基,(ハ): ③エステル結合

(d) では、-OH e-COOH がどのような位置関係にあれば「脱水」が起こるのか。それは、フタル酸 COOH の脱水が参考になる。すなわち-OH e-COOH が接触できるくらい近くに位置していな COOH くてはならないのだろう。したがって、EO(a) (5)のうちそれを満たす-OH e-COOH の位置関係は、EO(a) (EO(a) (EO(a))のシス型しかないことが分かる(EO(a) (EO(a))

したがって、化合物 A の構造として適当なのは異なる原子団が隣り合っている④と決まる. ∴④

П

●解説●●

反応速度がらみの問題で使う式は次の3つしかない.

☆ 反応速度がらみの問題で使う式

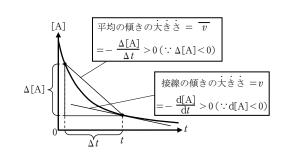
1) 定義式

- a) 平均の反応速度 $\overline{m{v}} = rac{\Delta[{f A}]}{\Delta m{t}}$
- b) 瞬間の反応速度 $v = -\frac{\mathbf{d}[\mathbf{A}]}{\mathbf{d}t}$



- a) 平均の反応速度 $\overline{v} = k \overline{[A]}$
- b) 瞬間の反応速度 v = k[A], $v = k[A]^x[B]^y$
- 3) 半減期

$$C = C_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T}} (T:$$
半減期)



本問もこれらの式を使うことを意識すればできる.

次のように番号を振る.

| | [A]/mol <i>l</i> ⁻¹ | [B]/mol <i>l</i> ⁻¹ | $v_{\rm z}/{\rm mol}(l\cdot {\rm s})^{-1}$ |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | 7.0×10^{-2} | 2.4×10^{-2} | 7.5×10^{-7} |
| 2 | 1.4×10^{-1} | 4.8×10^{-2} | 3.0×10^{-6} |
| 3 | 1.4×10^{-1} | 9.6×10^{-2} | 6.0×10^{-6} |

問 1

 $v_Z = k[A]^a[B]^b$ において、②、③より[A] = -定のとき[B]を 2 倍にすると v_Z も 2 倍になるから、b=1. よって $v_Z = k[A]^a[B]$ …⑦

⑦に①,②の値を代入して $\frac{2}{0}$ とすると,

$$\frac{3.0 \times 10^{-6}}{7.5 \times 10^{-7}} = \frac{k(1.4 \times 10^{-1})^a \times 4.8 \times 10^{-2}}{k(7.0 \times 10^{-2})^a \times 2.4 \times 10^{-2}} \qquad \therefore a = 1$$

問2 問1より、 $v_Z = k[A][B]$ …④

①に②を代入すると,

$$3 \times 10^{-6} \text{ mol}(\text{L} \cdot \text{s})^{-1} = k \times 1.4 \times 10^{-1} \text{ mol} \text{L}^{-1} \times 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \text{L}^{-1}$$

問3 $A + 2B \rightarrow 2Z$ より

$$v_{\mathrm{B}} = v_{\mathrm{A}} \times 2$$
, $v_{\mathrm{Z}} = v_{\mathrm{A}} \times 2$ $\therefore v_{\mathrm{A}} = \frac{v_{\mathrm{B}}}{2} = \frac{v_{\mathrm{Z}}}{2}$ \sharp $0 , $q = 2$$

問 4 ([A] $_0$ - [A])×V は、モル数を表す。単位を考えれば明らかだろう。[A], V の単位はそれぞれ、mol/L, L だから、掛け算すれば、mol/L×L=mol.

消費量とは「初めに存在していた A のうちどれだけ減少したか」を意味するから**絶対値**で表す(変化量は必ず時間的に「後 - 前」と計算するから**変化量としては負**). 一方,A は消費され減少するから,そのモル数について,「**反応前 > 反応後」**となる.したがって,**消費量を絶対値すなわち正**とするために,($[A]-[A]_0$)×V ではなく,($[A]_0-[A]$)×V という引き算になる.

同様にZについて考える。Zは生成しているから,そのモル数は「**反応後** > **反応前**」となる.一方「Z の生成量」とは「初めに存在していたZ と比べてZ がどれだけ増加したか」を意味するから,その値は絶対値で表す.よって結果が正になるような引き算をするから,Z の生成量は,($[Z]-[Z]_0$) ×V となる.

したがって、 $A + 2B \rightarrow 2Z$ より、

$$\begin{aligned} ([\mathbf{A}]_0 - [\mathbf{A}]) \times V & \times 2 \\ \underset{(\mathbf{A})}{\text{mol}} & \times 2 \\ \underset{(\mathbf{Z})}{\text{mol}} & \times 2 \end{aligned} = ([\mathbf{Z}] - [\mathbf{Z}]_0) \times V \\ \underset{(\mathbf{Z})}{\text{mol}} & \times 2 \\ \underset{(\mathbf{Z})}{\text{mol}} & \times 2 \\ \underset{(\mathbf{Z})}{\text{mol}} & \times 2 \end{aligned}$$

問 5 答えを出そうとすると難しい.こういう場合は、答えを出そうとせずだたやるべきことを淡々とこなす、条件を淡々とあてはめる、という姿勢で行くとやっている途中で答えが出てきてしまったり、適切な方針が思い浮かぶことが多い.

まず、本間で特徴的なことは、**速度式が与えられている**ということである。すなわち間 1 より、 $v_{\rm Z}=k[{\rm A}|{\rm B}]$

すると次の指針が頭に浮かぶだろう.

☆ ⑤速度式
$$v = k[A]$$
 ⇒ 定義 $v = -\frac{d[A]}{dt}$ と連立しろ.

すなわち,

$$v = k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$$
 $\therefore -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$

特に、反応速度が平均の反応速度 \overline{v} のとき、

$$oxdot{v} = -rac{\Delta[{f A}]}{\Delta t}, \ \ oxdot{v} = {m k} \overline{[{f A}]}$$
を連立せよ. $\therefore -rac{\Delta[{f A}]}{\Delta t} = {m k} \overline{[{f A}]}$

 t_1 と t_2 を用いずに $[Z]_1$ と $[Z]_2$ を表そうと思ってもうまくいかないので、本問も上の指針に従ってみよう。すると与えられた式 $\frac{[Z]_2-[Z]_1}{t_2-t_1}=k[A]^a[B]^b$ が既に、定義による式(左辺)と速度式(右辺)とを

連立させたものであることに気づくだろう。更に、右辺の定義による式は、瞬間の速さ $\frac{d[Z]}{dt}$ ではなく平均の速さになっていることにも気づくだろう。したがって上の☆より、左辺の速度式中のモル濃度は、ある時刻におけるモル濃度ではなく、平均のモル濃度を意味することになる。すなわち、本間では、速度式が与えられたときに良くあるパターン「平均の速度についての定義による式と速度式の連立」ということになる。では、改めて与えられている値を用いて、平均の速さを定義による式と速度式で表して連立させてみよう。

定義 : $\overline{v_{\mathbf{Z}}} = + \frac{[\mathbf{Z}]_2 - [\mathbf{Z}]_1}{t_2 - t_1}$ … \mathbb{O} (生成物なので符号は正)

速度式 : $\overline{v_{\mathrm{Z}}} = k \overline{[\mathrm{A}]} \overline{[\mathrm{B}]}$ (問1より $v_{\mathrm{Z}} = k \mathrm{[A][B]}$ を用いた)

平均のモル濃度 : $\overline{[A]} = \frac{[A]_1 + [A]_2}{2}$, $\overline{[B]} = \frac{[B]_1 + [B]_2}{2}$

 $t=t_1$, t_2 における X のモル濃度をそれぞれ[X]₁, [X]₂とおいた.

ここで、**求めるものは何であったか**思い出そう. [A]である. そして以上の考察から, [A]とは $\overline{[A]}$ を

意味するから、 $\overline{[A]} = \frac{[A]_1 + [A]_2}{2}$ を、与えられている $[A]_0$, $[Z]_1$, $[Z]_2$ を用いて表せばよいことが分かる、つまり、 $[A]_1$, $[A]_2$ を $[A]_0$, $[Z]_1$, $[Z]_2$ を用いて表せばよいのである。

では、どうやって表すか. $[A]_1$, $[A]_2$ とは t_1 , t_2 におけるモル濃度である。そして、 t_1 , t_2 とは反応途中の時刻だから、 t_1 , t_2 のときの量とは時刻 t_1 , t_2 における反応後の量と考えてよいだろう。ということは、反応後の量を知れと言われたらいつもやること、すなわち「反応前・変化量・反応後」の表を書けばよいということになる。では、表を作ってみよう(B は必要ないが初濃度を $[B]_0$ とおいて書いておいた)。t=0 s $\sim t_1$ では \mathbf{Z} の変化量+ $[\mathbf{Z}]_1$ から \mathbf{A} , \mathbf{B} の変化量を出し、 $t=t_1\sim t_2$ では \mathbf{Z} の変化量+ $([\mathbf{Z}]_2-[\mathbf{Z}]_1)$

から A, B の変化量を出す.

| | A | + | 2B | \rightarrow | 2Z |
|-----------|---|---|--------------------|---------------|-------------------|
| t = 0 | $[A]_0$ | | [B] ₀ | | 0 mol/L |
| 変化量 | $-[Z]_1 	imes \frac{1}{2}$ | | $-[Z]_1$ | | +[Z] ₁ |
| $t = t_1$ | $[\mathbf{A}]_0 - rac{1}{2}[\mathbf{Z}]_1$ | | $[B]_0 - [Z]_1$ | | $[Z]_1$ |
| 変化量 | $-\frac{1}{2}$ ([Z] ₂ - [Z] ₁) | | $-([Z]_2 - [Z]_1)$ | | $+([Z]_2-[Z]_1)$ |
| $t = t_2$ | $[A]_0 - rac{1}{2}[Z]_2$ | | $[B]_0 - [Z]_2$ | | $[Z]_2$ |

よって表より,

$$[A]_1 = [A]_0 - \frac{1}{2}[Z]_1, [A]_2 = [A]_0 - \frac{1}{2}[Z]_2$$

$$\therefore [A] = \overline{[A]} = \frac{[A]_1 + [A]_2}{2} = \frac{1}{2} ([A]_0 - \frac{1}{2} [Z]_1 + [A]_0 - \frac{1}{2} [Z]_2) = [A]_0 - \frac{1}{4} ([Z]_1 + [Z]_2) \quad \cdots \\$$