

解答速報は **YMS** WEBにも掲載しています! <http://www.yms.ne.jp/>

【化学（解答）】

I

問 1 プルシアンブルーには Fe^{2+} と Fe^{3+} が存在し、理想的な組成式は $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ である。

(答) $m = 4, n = 3$

問 2 図を参照すると、ともに面心立方格子の配置になっていることが分かる。

(答) $\text{Fe(II)}: a \quad \text{Fe(III)}: a$

問 3 単位格子中に Fe(II) と Fe(III) は 4 個ずつ存在するので、M も同じである。

(答) 4 個

問 4 単位格子の表面の $\frac{1}{4}$ を示すと図 1 のようになる。 Fe(III) のすぐ近くで 2 つの円柱が立体的に干渉してしまっているが、 CN^- を円柱と見なしており、現実には干渉しないとしてよいだろう。図 1 のように、4 つの円柱に囲まれてできる正方形に入る球の半径の最大値は

$$\{500 - (38 + 32)\} \times \frac{1}{2} \text{ pm} = 215 \text{ pm}$$

となるから、鉄イオンの位置を変えずにイオンを取り込むと考えた場合には 215 pm が解答と考えられる。しかし、プルシアンブルーにある空洞に入れられる球の半径の最大値を R とすると、図 2 のような関係となっている。これが題意であるとする ($\sqrt{2}$ の近似値を与えていることも考慮して)、次のように計算できる。

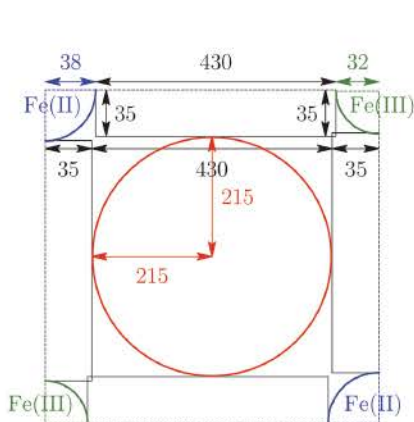


図 1

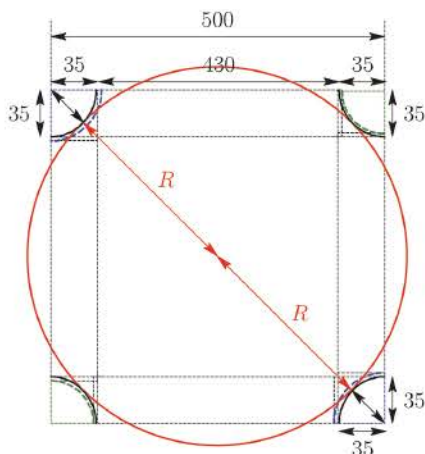
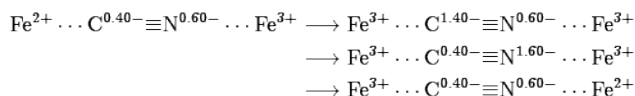


図 2

$$R = \frac{500\sqrt{2} - (35 + 35)}{2} \text{ pm}$$

$$= 2.8 \times 10^2 \text{ pm} \quad \dots (\text{答})$$

問 5 (解答例) プルシアンブルーとターンプルブルーでは Fe^{2+} と Fe^{3+} が入れ替わった構造をしている。次式のように Fe^{2+} から Fe^{3+} に向かって e^- が移動すれば、両者が同一であることが分かる。



II

問 1 電離定数を $K_a = 2.7 \times 10^{-5}$ mol/L, 求める電離度を α とする。希釈してできた酢酸水溶液のモル濃度を C とすると

$$\begin{aligned} C &= 1.0 \text{ mol/L} \times \frac{0.10 \text{ L}}{1.0 \text{ L}} \\ &= 0.10 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

より, $\alpha \ll 1$ のときの近似式から α は次のようになる。

$$\begin{aligned} \alpha &= \sqrt{\frac{K_a}{C}} \\ &= \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}}} \\ &= \sqrt{2.7} \times 10^{-2} \\ &= 1.6 \times 10^{-2} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

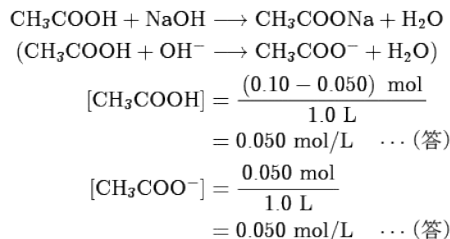
問 2 水素イオン濃度は

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= C\alpha \\ &= 0.10 \text{ mol/L} \times \sqrt{2.7} \times 10^{-2} \\ &= \sqrt{2.7} \times 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

であるから, pH は次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 3 - \frac{1}{2} \log_{10} 2.7 \\ &= 2.8 \quad \dots (\text{答}) \quad (\text{小数部分が有効数字と対応するので } 2.79 \text{ も可}) \end{aligned}$$

問 3 CH_3COOH の物質量は $1.0 \text{ mol/L} \times 0.10 \text{ L} = 0.10 \text{ mol}$, NaOH の物質量は $0.50 \text{ mol/L} \times 0.10 \text{ L} = 0.050 \text{ mol}$ であるから, CH_3COOH が過剰である。次式より, 求める濃度は次のようになる。



問 4 質量作用の法則より, 求める pH は次のようになる。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \\ &= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{0.050 \text{ mol/L}}{0.050 \text{ mol/L}} \\ &= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ \therefore \text{pH} &= 5 - \log_{10} 2.7 \\ &= 4.6 \quad \dots (\text{答}) \quad (\text{小数部分が有効数字と対応するので } 4.57 \text{ も可}) \end{aligned}$$

問 5 CH_3COOH の物質量は $1.0 \text{ mol/L} \times 0.110 \text{ L} = 0.11 \text{ mol}$, NaOH の物質量は $0.50 \text{ mol/L} \times 0.20 \text{ L} = 0.10 \text{ mol}$ であるから, CH_3COOH が過剰である。



$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0.11 - 0.10) \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 0.010 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.10 \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

質量作用の法則より, 求める pH は次のようになる。

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{0.010 \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}}$$

$$= 2.7 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = 6 - \log_{10} 2.7$$

$$= 5.6 \quad \dots (\text{答}) \text{ (小数部分が有効数字と対応するので } 5.57 \text{ も可)}$$

III

問 1 【実験 1】よりペプチド X は表の 7 種類のアミノ酸から成るヘプタペプチドと考えられる。よって, 分子量は次のようになる。

$$75 + 89 + 181 + 105 + 121 + 146 + 133 - 6 \times 18.0 = 742 \quad \dots (\text{答})$$

(注) 【実験 1】の記述だけだと, 表の 7 種類のアミノ酸を n ($n \geq 2$) 個ずつ含む場合も考えられるが, その後の記述に合致しなくなる。

問 2 (答) 実験 6: キサントプロテイン反応 実験 7: ビウレット反応 実験 8 の黒色沈殿: PbS

問 3 【実験 7】よりペプチド A1 はジペプチドと分かる。【実験 2】より, ジペプチド A1 の N 末端は Gly, 【実験 3】より, C 末端は Lys である。

(答) Gly-Lys

問 4 【実験 7】より, ペプチド B2 はジペプチドと分かる。【実験 4】より, ジペプチド B2 に Gly が含まれないことから C 末端が Ala となる。【実験 8】より, ジペプチド B2 は Cys を含むので, Cys-Ala と決まる。よって, 立体異性体の数は次のようになる。

$$2^2 = 4 \text{ 種類} \quad \dots (\text{答})$$

問 5 【実験 7】より, ペプチド C1 はジペプチドと分かる。よって, ジペプチド A1 かジペプチド B2 のどちらかと同一である。また, 【実験 8】より, ジペプチド C1 に Cys は含まれないので, ジペプチド A1 と同一で Gly-Lys である。【実験 5】より, ペンタペプチド C2 (ペンタペプチド A2 と同一) の N 末端が Asp と分かる。さらに, 【実験 4】と【実験 6】より, ペンタペプチド B1 の C 末端は Tyr となるので, ペンタペプチド B1 は Gly-Lys-Asp-Ser-Tyr と確定する。以上より, ヘプタペプチド X の配列順序は次のようになる。

(答) Gly-Lys-Asp-Ser-Tyr-Cys-Ala

IV

問 1 1 価アルコール A を分子内脱水して得たアルケン 2.8 g と過不足なく付加した Br_2 の物質量は

$$\frac{80.0 \text{ g} \times \frac{10.0}{100}}{160 \text{ g/mol}} = 0.0500 \text{ mol}$$

であるから, アルケンのモル質量は

$$\frac{2.8 \text{ g}}{0.0500 \text{ mol}} = 56 \text{ g/mol}$$

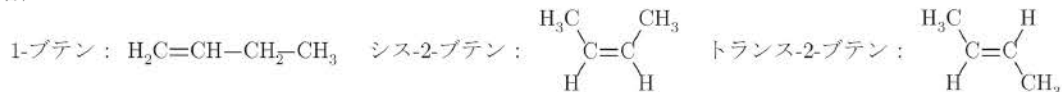
と求まる。よって, アルケンの分子式は C_4H_8 と考えられる。したがって, 1 価アルコール A の分子式は $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (分子量 74.0) と分かる。1 価アルコール A を酸化して得た B はケトンなので, A は 2-ブタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, B は 2-ブタノン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ である。得られたアルケンは 1-ブテン, シス-2-ブテン, トランス-2-ブテンの混合物であり, いずれも H_2 を付加するとブタン (アルカン C) を生成する。

(答) A: 2-ブタノール C: ブタン

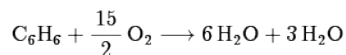
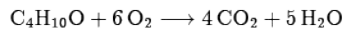
問 2 (答) 示性式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 名称: 2-ブタノン (またはエチルメチルケトン)

問 3 (答) 56

問 4 (答)



問 5 A の物質量を x mmol, ベンゼンの物質量を y mmol とする。燃焼反応は, それぞれ



と表せるので, 生成した CO_2 と H_2O の物質量について, 次の関係が成り立つ。

$$(4x + 6y) \text{ mmol} = \frac{149.6 \text{ mg}}{44.0 \text{ g/mol}}$$

$$(5x + 3y) \text{ mmol} = \frac{36.0 \text{ mg}}{18.0 \text{ g/mol}}$$

$$\therefore x \text{ mmol} = 0.100 \text{ mol}, \quad y \text{ mmol} = 0.500 \text{ mmol}$$

(答) 1:5

【化学 (講評)】

例年通り, 大問 4 題の出題であった。基本的・標準的な問題が中心なので, 取りこぼしは許されないだろう。一部に思考力を要する問題が含まれている。

I プルシアンブルーに関する問題で, 題意が読み取りにくく, 差が付きそうである。問 1 は電気的中性条件から $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ と $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ のいずれかに絞られるが, 後者であることを知らないで答えられない。問 4 は題意が曖昧である。

II 典型的な弱酸の電離平衡および緩衝溶液に関する出題で, 本学の受験生にとっては平易であろう。全問正解は必須である。

III ヘキサペプチドのアミノ酸配列を決定する問題であり, 複数の条件を組み合わせる必要があるため, 思考力を少し要するが難しくはない。これもしっかりと取っておきたい。

IV 1 価アルコールおよびその誘導体に関する問題で, 扱われている化合物はよく見かけるもので標準的な問題である。ただし, 1 価アルコールのベンゼン溶液を燃焼させて生じる二酸化炭素と水の質量を与えているので注意が必要である。アルケンの分子量を求める所から手を付けなくてはならない。

大問 II~IV は全部正解し, 大問 I をどれだけ取れるかの勝負になるだろう。得点率にして 85% はほしいところである。