

2016年度 北海道大学 前期 化学

1 理論化学の計算

出題範囲	反応速度，蒸気圧，気体の計算
難易度	★★★☆☆
所要時間	18分
傾向と対策	<p>前半は反応速度の測定法についての基本的な問題，後半は蒸気圧曲線を利用した気液平衡の典型的な問題であった。化学の問題集を1つ仕上げれば解けるセットであったが，前半の問2はやや計算が煩雑なので，特に問2（お）は時間がなければ飛ばしても構わないだろう。</p> <p>後半の問題の最後のグラフを利用した解法は，知らないといけない場合が多いので，できなかった場合は復習が必要である。</p>

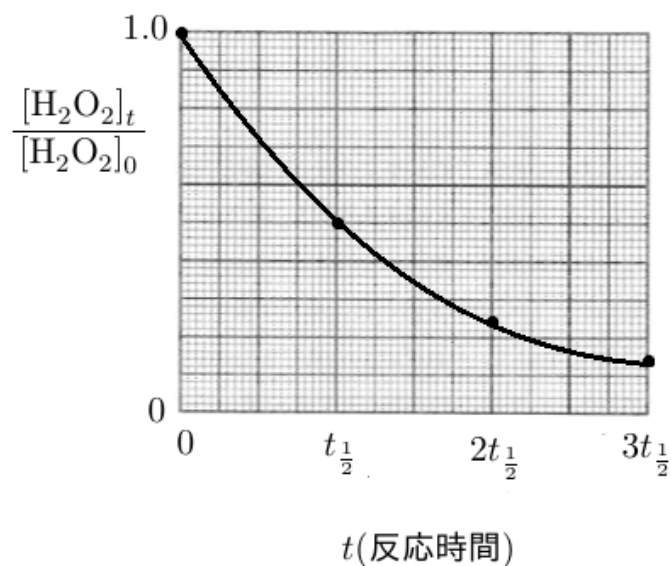
解答

I

問1 (あ) 0.10 (い) 4.0×10^{-3} (う) 2.0×10^{-3} 問2 (え) $k[\text{H}_2\text{O}_2]$ (お) $2.7 \times 10^{-2} / \text{s}$ (別解) $2.6 \times 10^{-2} / \text{s}$ (か) $\frac{1}{2}$

問3 (き) : (工) (く) : (オ)

問4



II

- 問 1 (a) ヘキサン (b) ヘキサン (c) 水
- 問 2 25 L
- 問 3 1.5×10^4 Pa
- 問 4 (ウ)
- 問 5 2.5 L
- 問 6 (サ)

解説

I

この反応の反応式は以下のとおり。

$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ なお、酸化マンガン(IV) MnO_2 は触媒である。

問 1 難易度 ★☆☆☆☆

(あ) 反応開始からの 25 秒間で発生した酸素の物質量は、 $\frac{11.2 \text{ mL}}{22.4 \text{ L/mol}} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ である。この物質量の酸素の生成に用いられた過酸化水素の物質量は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であるので、反応開始から 25 秒後の過酸化水素水の濃度は、

$$\frac{0.20 \text{ mol/L} \times \frac{10}{1000} \text{ L} - 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{10}{1000} \text{ L}} = 0.10 \text{ mol/L}$$

となる。

(い) 反応開始からの 25 秒間で過酸化水素水の濃度は 0.10 mol/L 減少しているので、この時間における過酸化水素の分解速度は

$$\frac{0.10 \text{ mol/L}}{25 \text{ s}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

となる。

(う) 25~50 秒の 25 秒間で過酸化水素水の濃度は $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 減少しているので、この時間における過酸化水素の分解速度は、

$$\frac{5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{25 \text{ s}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

となる。

問2 難易度 ★★☆☆☆

(え), (お) 0~25秒の過酸化水素の平均濃度は0.15 mol/L, 25~50秒の過酸化水素の平均濃度は0.075 mol/Lである。0~25秒, 25~50秒の過酸化水素の分解速度はそれぞれ, $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ なので, 平均濃度が $\frac{1}{2}$ 倍になると, 分解速度も $\frac{1}{2}$ 倍になり, 比例しているとわかる。よって, 反応速度 v は, 速度定数 k を用いて, $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ と表される。よって, 速度定数 k は, 0~25秒 or 25~50秒の値を用いて計算すると,

$$k = \frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{0.15 \text{ mol/L}} = 2.66... \times 10^{-2} /\text{s} \doteq 2.7 \times 10^{-2} /\text{s}$$

となる。また, 50~75秒 or 75~100秒の値を用いて計算してもよい。このとき k は,

$$k = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2.63... \times 10^{-2} /\text{s} \doteq 2.6 \times 10^{-2} /\text{s}$$

となる。

(え) (別解) 各時間帯における分解速度を平均濃度で割ったものを求める。

0~25秒

$$\frac{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{0.15 \text{ mol/L}} = 2.66... \times 10^{-2} /\text{s}$$

25~50秒

$$\frac{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{0.075 \text{ mol/L}} = 2.66... \times 10^{-2} /\text{s}$$

50~75秒

$$\frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2.63... \times 10^{-2} /\text{s}$$

75~100秒

$$\frac{5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 2.63... \times 10^{-2} /\text{s}$$

以上より反応速度 v は過酸化水素の濃度に比例するので, 速度定数 k を用いて $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ と表される。

(か) 実験Bでは発生した酸素の体積が, 50秒の時点で実験Aの25秒時点での値と, 100秒の時点で実験Aの50秒時点での値とそれぞれ一致している。表2より, 実験Aにおける半減期は25秒である。使用した過酸化水素水の体積が同じであれば, 表1を利用すると実験Bにおける半減期は50秒となり, 実験Bの速度定数は実験A

の $\frac{1}{2}$ とわかる。

実験 B で用いた過酸化水素水が実験 A で用いた量と同じであるという考察は厳密さを欠くが、問題に実験 B で用いた過酸化水素水の体積は与えられていないため、この程度の考察しかできず、問題に不備があるといえる。例えば、用いる過酸化水素水の量を減らして酸化マンガン (IV) の量を増やせば、実験 B のような酸素の発生の仕方になるかもしれない。これは問 3 (き) でも同様のことがいえる。しかし、解答のような考え方をしなければ解答不可能なので仕方がない。

問 3 難易度 ★★☆☆☆

(き) 問 2(か) より実験 B では、実験 A に比べて、用いた過酸化水素水の体積、温度は同じで速度定数が小さくなっている。つまり、触媒である MnO_2 の量が減らされている。よって正解は (エ) である。

(く) 実験 C では、すべての時刻において発生した酸素の体積が実験 A の 2 倍になっているので、実験 C は実験 A に比べて速度定数が等しいが、用いた過酸化水素水の体積が 2 倍になっていると考えられる。よって正解は (オ) である。

問 4 難易度 ★★☆☆☆

$t_{\frac{1}{2}}$ は過酸化水素の濃度が $\frac{1}{2}$ になるのに必要な時間であるので、過酸化水素の濃度は、時刻 $2t_{\frac{1}{2}}$ には最初の $\frac{1}{4}$ 、時刻 $3t_{\frac{1}{2}}$ には最初の $\frac{1}{8}$ に減少している。「概略」を答える問いなので、これだけをもとに書いてもよいかもしれないが、正確には以下のような議論が必要となる。

分解速度 $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ より次の方程式が成立する。

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2] \Leftrightarrow -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k \cdot dt$$

両辺を積分すると、C を積分定数として

$$-\log_e [\text{H}_2\text{O}_2] = kt + C \Leftrightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = A \cdot e^{-kt} (A = e^{-C})$$

となる。t=0 で $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ なので $A = [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ となる。よって $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot e^{-kt}$ であり、ここに $k = \frac{\log_e 2}{t_{\frac{1}{2}}}$ を代入すると

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \cdot 2^{-\frac{t}{t_{\frac{1}{2}}}}$$

となり、グラフは解答のようになる。

II

問1 難易度 ★★☆☆☆

(a) 気圧と蒸気圧が等しくなる温度が沸点である。図2より、気圧 0.7×10^5 Pa におけるエタノール、水、ヘキサンの沸点を読み取ると、それぞれ 70°C 、 90°C 、 57°C であるので、正解は**ヘキサン**。

(b) 真空の容器に1種類の物質しか入っていないとき、その物質の一部が液体として残っていれば、容器内の気圧はその物質の容器内の温度における蒸気圧に等しくなる。 27°C で最も蒸気圧が大きいのはヘキサンであるので、正解は**ヘキサン**。

(c) 分子間力が大きいほど、液体状態にある分子どうしを引き離すのに必要なエネルギーが大きくなり、沸点は高くなる。したがって、最も沸点の高い水が、分子間力が最も大きい物質である。正解は**水**。

問2 難易度 ★★☆☆☆

状態Aでエタノールはすべて気体であるので、理想気体に対する状態方程式 $PV = nRT$ を用いると容器内の体積は次のようになる。

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.030 + 0.020) \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 (\text{Pa} \cdot \text{L}) / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}{0.050 \times 10^5 \text{ Pa}} = 24.9 \text{ L} \approx \mathbf{25 \text{ L}}$$

問3 難易度 ★☆☆☆☆

状態Bでエタノールは凝縮し始めるので、容器内のエタノールの分圧は 27°C におけるエタノールの蒸気圧に等しく、 0.090×10^5 Pa となる。容器内のエタノールと窒素の気体の物質量の比より、窒素の分圧はエタノールの分圧の $\frac{2}{3}$ 倍になるので容器内の全圧は次のようになる。

$$0.090 \times 10^5 \text{ Pa} \times \left(1 + \frac{2}{3}\right) = \mathbf{1.5 \times 10^4 \text{ Pa}}$$

問4 難易度 ★★☆☆☆

状態Bのモル分率からエタノールのモル分率 x を小さくしていくと、エタノールの分圧が小さくなっていく。それにより、エタノールの凝縮は起きず、総物質量は一定なので、全圧は変化しない。状態Bのモル分率から x を大きくしていくと、エタノールは飽和状態になり、増えた分は凝縮するため気体のエタノールは増えない。よってエタノールの分圧は変わらないまま窒素の物質量が減少し、窒素の分圧は $(1 - x)$ に比例して小さくなる。これにより全圧も小さくなっていく。以上の要件を満たすグラフは**(ウ)**である。

問5 難易度 ★★☆☆☆

エタノールは飽和状態にあるので、分圧は 0.090×10^5 Pa であり、状態Cにおける窒素の分圧は $0.29 \times 10^5 \text{ Pa} - 0.090 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.20 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる。よって窒素についての理想気体の状態方程式より、容器内の体積は次のようになる。

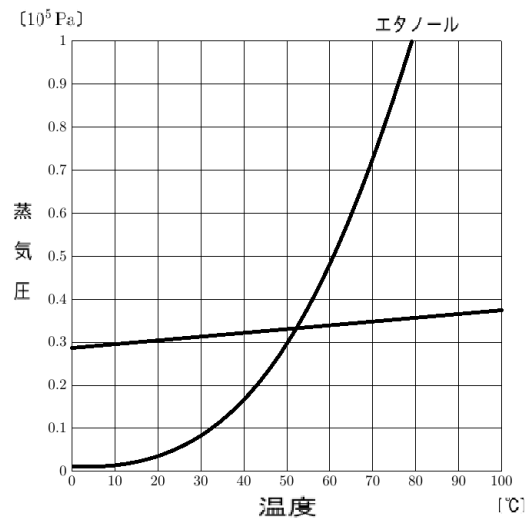
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0.020 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ (Pa} \cdot \text{L)} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}{0.20 \times 10^5 \text{ Pa}} = 2.49 \text{ L} \approx \mathbf{2.5 \text{ L}}$$

問6 難易度 ★★★☆☆

すべてのエタノールが気体と仮定したときのエタノールの分圧と蒸気圧が一致するとき、液体はすべて気体になる。すべてのエタノールが気体と仮定したときの温度 T_1 [°C] におけるエタノールの分圧 P [Pa] は、理想気体の状態方程式より

$$\begin{aligned} P &= \frac{nR(T_1 + 273)}{V} \\ &= \frac{0.030 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{2.49 \text{ L}} \times (T_1 + 273) \text{ K} \\ &\approx (0.001 \times T_1 + 0.27) \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

この式は T_1 - P 図において直線であり、この直線とエタノールの飽和蒸気圧曲線との交点が、エタノールがすべて気体になる点である。 $T_1 = 0^\circ\text{C}$ のとき $P = 0.27 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $T_1 = 100^\circ\text{C}$ のとき $P = 0.37 \times 10^5 \text{ Pa}$ となるので、図2でこの2点を直線で結ぶと、エタノールの飽和蒸気圧曲線との交点は下のグラフより 52°C 程度である。よって正解は (サ) である。



(田中佑磨, 小山裕幸)

2016年度 北海道大学 前期 化学

2 無機物質の性質

出題範囲	無機物質の性質
難易度	★★☆☆☆
所要時間	16分
傾向と対策	第2問は前半がアルミニウムの性質を問う問題、後半が炭素の性質を問う問題であった。前半の問題はセンターレベルの無機化学に関する知識で解けるので、確実に完答したい。 後半は問5のダイヤモンドの結合エネルギーの処理がやや面倒だが、ほかは単純な計算と知識で解けるので問1(え)、問5以外は確実に正解しておきたい。

解答

I

問1 (あ) ケイ素 (い) 水素 (う) ボーキサイト (え) テルミット

問2 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

問3 (ウ)

問4 84g

問5 化学反応式: $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成熱: 852 kJ/mol

問6 (1) 6 (2) 4 (3) $\frac{204.0}{N_A S b}$

II

問1 (あ) 共有 (い) 正六角 (う) ファンデルワールス (え) アモルファス (非晶質, 無定形固体)

問2 (A) 4 (B) 3 (C) 1

問3 45.2%

問4 (ウ)

問5 396 kJ/mol

解説

I

問1 難易度 ★☆☆☆☆

(あ) 地殻中の元素の存在度は大きい順に酸素、**ケイ素**、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム……の順番である。「おっしゃる鉄かな」という語呂が有名である。

(い) アルミニウムは水素よりもイオン化傾向が大きいので、 Al^{3+} を含む水溶液を電気分解しても、陰極では水が還元され、 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ の反応により**水素**が生じる。

(う) アルミニウムの原料は、天然で採掘可能な Al_2O_3 を主成分とする**ボーキサイト**である。

(え) イオン化傾向の大きいアルミニウムの単体を使って金属酸化物を還元する反応を、**テルミット** 反応とよぶ。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

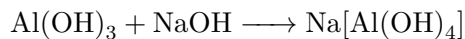
両性元素は、水酸化物イオンを配位子としてヒドロキシド錯イオンを形成する。

問3 難易度 ★★☆☆☆

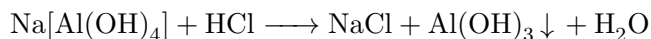
(ア) 誤 水酸化アルミニウムは強酸、強塩基には溶けるがアンモニア水には溶けない。アルミニウムイオンは水酸化物イオン4つが配位結合することで錯イオンを形成するので、水酸化ナトリウム水溶液と反応してテトラヒドロキシドアルミン酸ナトリウムを形成して溶けるが、アンモニアとは錯イオンを形成しないので、アンモニア水を過剰に加えても水酸化アルミニウムは溶けない。

(イ) 誤 ミョウバンとは、 $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の組成式で表される硫酸カリウムアルミニウム十二水和物のことを指すので、水酸化アルミニウムではない。そもそも、水酸化アルミニウムは複塩でもなく、水に溶けもしない。

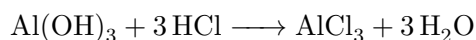
(ウ) 正 水酸化アルミニウムに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、次の反応により錯イオンを形成して溶ける。



この水溶液に塩酸を加えていくと次の反応により水酸化アルミニウムの白色沈殿が生じる。



白色沈殿が生じた状態の溶液にさらに塩酸を加えると、次の反応により沈殿が溶解する。



(エ) 誤 水酸化アルミニウムは水に不溶。青白色沈殿も生じない。

(オ) 誤 アルミニウムはアンモニアと錯イオンを形成しないので、水酸化アルミニウムに過剰のアンモニア水を

加えても水酸化アルミニウムは溶けない。また、水酸化アルミニウムに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、テトラヒドロキシドアルミン酸イオンという錯イオンを形成して溶ける((ウ)の解説を参照のこと)。

問4 難易度 ★★☆☆☆

1 mol のアルミニウムを生成するには 3 mol の電子が必要である。よって、216 g のアルミニウムを生成するのに必要な電子は、

$$\frac{216 \text{ g}}{27.0 \text{ g/mol}} \times 3 = 24 \text{ mol}$$

である。炭素電極で生成した CO と CO₂ の物質量は、物質量の比が 2 : 5 であることからそれぞれ 2x [mol], 5x [mol] とおける。CO 1 mol の生成には 2 mol, CO₂ 1 mol の生成には 4 mol の電子がそれぞれ必要なので、流れた電子の物質量に関して以下の方程式が成り立つ。

$$2x \times 2 + 5x \times 4 = 24$$

これを解くと $x = 1$ となるから、このアルミニウムの融解塩電解で生じた CO は 2 mol, CO₂ は 5 mol であるとわかる。よって消費された炭素陽極の質量は

$$(2 \text{ mol} + 5 \text{ mol}) \times 12 \text{ g/mol} = 84 \text{ g}$$

となる。

問5 難易度 ★☆☆☆☆

テルミット反応は、イオン化傾向の大きい金属アルミニウムを使って金属酸化物を還元する反応である。問題文の反応ではアルミニウムがアルミニウムイオン (III) に酸化され、鉄イオン (III) が鉄に還元されている。したがって反応式は以下のとおり。



続いて反応熱だが、問題文でアルミニウムと鉄の燃焼熱が与えられているので、

$$(\text{反応熱}) = (\text{反応物質の燃焼熱の和}) - (\text{生成物質の燃焼熱の和})$$

の式を採用すると、

$$Q = 838 \text{ kJ/mol} \times 2 - 412 \text{ kJ/mol} \times 2 = 852 \text{ kJ/mol}$$

問6 難易度 ★★★☆☆

(1) 六角柱の2つの底面にある原子の個数は同じなので、片面分を求めて2倍する。底面には中央に $\frac{1}{2}$ 個分の原子が1個、各頂点に $\frac{1}{6}$ 個分の原子が6個あるので、底面には原子が $\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \times 6 = \frac{3}{2}$ 個ある。また、2つの底面の間に存在する原子の個数は、図1より3個である。以上より、六角柱内の酸素原子の個数は

$$3 + \frac{3}{2} \times 2 = \mathbf{6 \text{ 個}}$$

である。

(2) 酸化アルミニウムの組成式は Al_2O_3 であるので、六角柱内のアルミニウム原子の個数は、 $6 \times \frac{2}{3} = \mathbf{4 \text{ 個}}$ である。

(3) 六角柱に含まれる酸化アルミニウムの質量を六角柱の体積で割ったものが密度である。六角柱には酸素原子が6個、アルミニウム原子が4個入っているので、求める密度 $d [\text{g}/\text{cm}^3]$ は次のようになる。

$$d [\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{16.0 \text{ g/mol} \times \frac{6}{N_A} + 27.0 \text{ g/mol} \times \frac{4}{N_A}}{Sb} = \frac{\mathbf{204.0}}{\mathbf{N_A Sb}} [\text{g}/\text{cm}^3]$$

II

問1 難易度 ★☆☆☆☆

問2の解説を参照。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

炭素の同素体として有名なものはダイヤモンドと黒鉛である。ダイヤモンドは、炭素原子の価電子(A)**4**個がすべて共有結合に用いられてできる(あ)**共有結合性結晶**である。一方、黒鉛は隣接する(B)**3**個の原子と(あ)共有結合を形成し(い)**正六角形**の骨格を持つ平面的な構造を形成している。この平面構造が層をなし、層間は分子間力の1つである(う)**ファンデルワールス**力によって結合されている。炭素原子の価電子は4個であるので、黒鉛の平面構造では価電子が1つ余っている。この(C)**1**個の価電子が層全体に共有されるので、黒鉛は電気伝導性をもつ。また、炭素には周期性をもたない構造をとるものもあり、このような物質の状態を(え)**アモルファス(非晶質、無定形固体)**という。

問3 難易度 ★★★☆☆

^{13}C の存在比 [%] を x [%] として、問題文中に与えられる ^{12}C 、 ^{13}C の相対質量を利用すると原子量は次のように表される。

$$12.452 = 12.00 \times \frac{100-x}{100} + 13.00 \times \frac{x}{100}$$

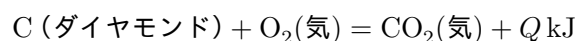
$$\therefore x = \mathbf{45.2 \%}$$

問4 難易度 ★☆☆☆☆

ケイ素は炭素と同様に価電子を4個もつので、その価電子すべてを用いて4個のケイ素原子と共有結合を形成すると、ダイヤモンドと同じ構造をもつ共有結合性結晶を形成できる。

問5 難易度 ★★★☆☆

ダイヤモンドの燃焼熱を Q [kJ/mol] とすると、ダイヤモンドの燃焼の熱化学方程式は次のようになる。



問題文に結合エネルギーが与えられているので、反応熱に関する次の式を用いる。

$$(\text{反応熱}) = (\text{生成物の結合エネルギーの総和}) - (\text{反応物の結合エネルギーの総和})$$

ダイヤモンド中の炭素原子1個はほかの4個の炭素原子と共有結合を形成しているので、1原子当たりの共有結合の個数は $0.5 \times 4 = 2$ 個である。よって、 Q は次のように求められる。

$$Q \text{ [kJ/mol]} = 799 \text{ kJ/mol} \times 2 - 494 \text{ kJ/mol} - 354 \text{ kJ/mol} \times 2 = \mathbf{396 \text{ kJ/mol}}$$

(田中佑磨, 小山裕幸)

2016年度 北海道大学 前期 化学

3 有機化合物の構造決定

出題範囲	脂肪族炭化水素, アミノ酸・タンパク質
難易度	★★★★☆
所要時間	20分
傾向と対策	前半が鎖状炭化水素の, 後半がテトラペプチドの構造決定の問題。いずれの問題も, 問題文に含まれる情報をいかに漏れなく処理できたかが点数に直結した。また, 構造が判明しても命名法による化合物の名称がわからないと答えられない問題も多かった。命名法に関しては規則を覚えてうえで, ある程度の練習を積みよばいだろう。問われている内容はあくまで教科書レベルであり, 知識問題も少なかったので, 本番では高得点を狙いたい大問だった。

解答

I

問1 A:(キ) B:(イ)

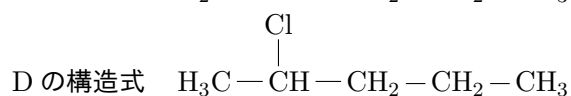
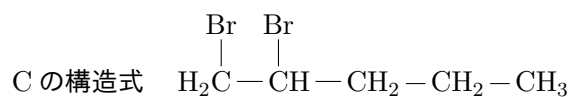
問2 $C_5H_{11}Cl$

問3 3種類

問4 (セ), (テ)

問5 6種類

問6



II

問1 (イ), (オ)

問2 グリシン

問3 $H_2N - CH_2 - CH_2 - OH$

問4 (あ) B (い) C (う) D (え) D

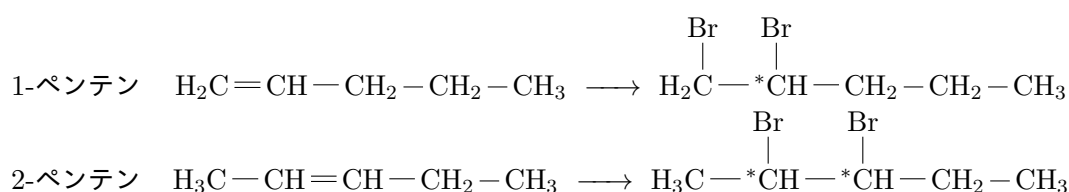
問5 B:(コ) C:(サ)

解説

I

問1 難易度 ★★★☆☆

問題文第2段落1行目に「Aは炭素数5の直鎖状のアルケン」, 「1 molのAに触媒を用いて1 molの水素を付加させると, アルカンBが得られた」とあるので, Bは炭素数5の直鎖状のアルカンである。よって, Bはペンタン。また, Aは1-ペンテンまたは2-ペンテンだが, 「Aに臭素を付加させると, 不斉炭素原子を一つもつ化合物Cが得られた」から, 臭素を付加した際に不斉炭素原子が1つのみの1-ペンテンである(下図参照)。仮に2-ペンテンだとすると, 下図のように不斉炭素原子が2つ生じる。



問2 難易度 ★☆☆☆☆

問1から, Bはペンタン C_5H_{12} である。これがモノ塩素化反応により, H原子1つがCl原子に置換されるので, 分子式は $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$ となる。なお, 「モノ」とは「1つ」という意味なので, 2原子以上の置換は考えない。

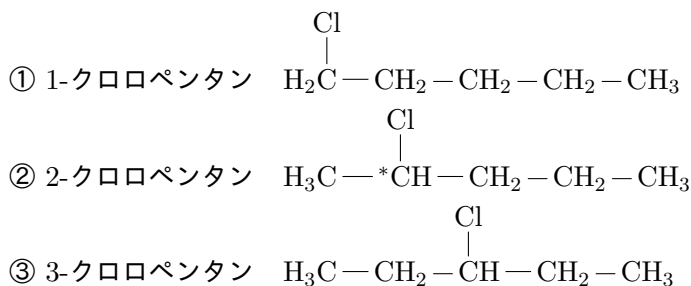
問3 難易度 ★★★☆☆

問4の解説を参照。

問4 難易度 ★★★☆☆

ペンタン C_5H_{12} への1原子置換なので, ①端の炭素原子と結合する場合, ②端から2番目の炭素原子と結合する場合, ③中央の炭素原子と結合する場合の3種類がある。よって問3の正解は **3種類**。

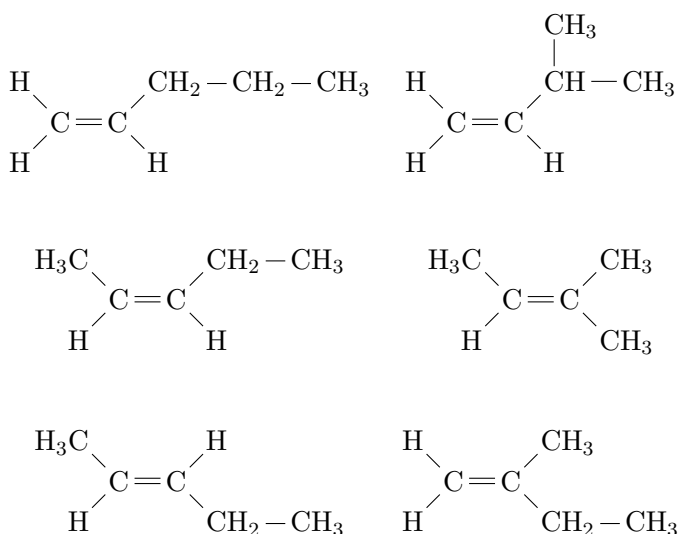
生成物の名称は, 順に①1-クロロペンタン, ②2-クロロペンタン, ③3-クロロペンタンであり, 2-クロロペンタンのみ不斉炭素原子をもつ。



したがって, 問4の正解は **(セ), (テ)**。

問5 難易度 ★★★☆☆

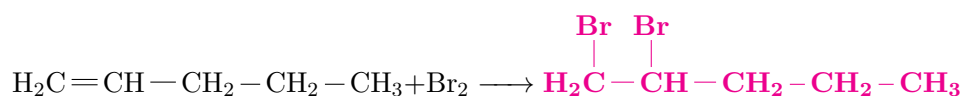
問1より、Aは1-ペンテンで、分子式は C_5H_{10} である。問われているのは「Aと同じ分子式のアルケンの異性体」であるから、以下の6種類である。分子式が C_5H_{10} である物質として、シクロペンタンなど環構造をもつものがあるが、これはアルケンでないので数えない。なお、図の左側上から2, 3番目は互いにシーストランズ異性体であり、この問題では互いに区別する必要がある。



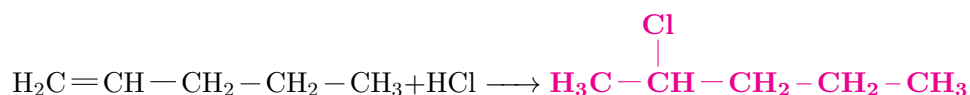
よって、正解は**6種類**。

問6 難易度 ★★★★★

化合物CはA(1-ペンテン)に臭素を付加したものであるため、下図の1,2-ジブロモペンタンである。



化合物DはAに塩化水素を付加したもので、問題文第1段落に「プロペンのように、二重結合に対して非対称な分子構造をもつアルケンに塩化水素が付加」する際の説明があるので、これに従えばよい。水素原子が二重結合を成す炭素原子のうち置換基のより少ない方に結合したものが主生成物になるので、下図のような反応によって、2-クロロペンタンが主に生じる。



II

問1 難易度 ★☆☆☆☆

(ア) 正 キサントプロテイン反応の説明である。

(イ) 誤 たんぱく質をアミノ酸へ分解する酵素はプロテアーゼである。アミラーゼが分解するのは多糖類で、加水分解により単糖、二糖が生じる。

(ウ) 正 ニンヒドリン反応の説明である。

(エ) 正 タンパク質中のアミノ酸配列をタンパク質の一次構造と呼ぶ。

(オ) 誤 ビウレット反応は、沈殿は生じずに錯イオン由来の(赤)紫色に呈色する。なお、酸化銅(I)の沈殿が生じる検出反応はアルデヒド基の検出反応のフェーリング反応である。以下に有名なたんぱく質の検出反応をまとめておく。

反応名	方法	呈色	検出対象	原理
キサントプロテイン反応	濃硝酸+加熱	黄色	ベンゼン環	ニトロ化
ビウレット反応	NaOH 水 +硫酸銅(II)水溶液	(赤)紫色	ペプチド結合 2つ以上	錯イオンを形成
ニンヒドリン反応	ニンヒドリン水溶液 +加熱	青紫～赤紫	アミノ基	
硫黄の検出反応	NaOH 水+加熱の後、 酢酸鉛(II)水溶液	黒色沈殿	タンパク質中 の硫黄原子	PbS 沈殿

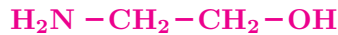
問2 難易度 ★☆☆☆☆

問題文4行目に「Dは不斉炭素原子をもたなかった」とあるので、 α -アミノ酸で唯一、不斉炭素原子をもたないグリシンだとわかる。グリシンは側鎖がH原子であるため、不斉炭素原子をもたない。

問3 難易度 ★★★★★

まず、Aを部分的に加水分解して生じるジペプチドGが不斉炭素原子をもたないことから、Gはグリシン(アミノ酸D)2分子がペプチド結合したジペプチドである。したがって、A1分子はB、C1分子ずつとD2分子からなり、さらにグリシン2分子は連続していることがわかる。次に、A、Hをそれぞれ加水分解して生じる物質を比較したとき、異なるのはAのC末端にあるアミノ酸とそれを還元した物質のみである。問題文よりB、C、Dはどちらからも生じているので、異なるのはDの1分子分ということになる。これは化合物Iが不斉炭素原子をもたないことにも合致する。よって、Iはグリシンのカルボン酸を還元して生じる化合物で、構造式は次の

ようになる。



問4 難易度 ★★★★★

問3の結果から、テトラペプチドAのC末端はグリシン(D)2分子が連続しており、(う)、(え)はともにDである。よって、Aのアミノ酸配列は次の2通りに限られる。

① (B-C-D-D)

② (C-B-D-D)

これを加水分解して、部分的に得られるジペプチドはそれぞれ

①→(B-C), (C-D), (D-D)

②→(C-B), (B-D), (D-D)

であり、Gが(D-D)であるから、E、Fはそれぞれ残りの2つのいずれかである。

また、「水酸化ナトリウム水溶液を加えて熱し、酢酸で中和後、酢酸鉛(II)水溶液を加えて硫化鉛(II)の黑色沈殿が生じる」のは硫黄の検出反応であるので、A、B、E、Hは硫黄原子を含む。仮にペプチドAの配列が②であるとすると、ジペプチドE、Fともに硫黄が検出されるはずなので不適。

よって、Aのアミノ酸配列は①であり、硫黄を含むEが(B-C)、含まないFが(C-D)となる。

以上より、正解は(あ) **B** (い) **C** (う) **D** (え) **D**となる。

問5 難易度 ★★☆☆☆

NaOHは1価の塩基であるので、電氣的に中性なB、Fを、水酸化ナトリウム水溶液との反応で1価の陰イオンに変換する際、B、Fはともに同物質量のNaOHと反応する。NaOHの式量は40であることからB 12.1gは、 $\frac{4.0\text{g}}{40\text{g/mol}} = 0.1\text{mol}$ であり、Bの分子量は121である。同様に、F 9.4gは $\frac{2.0\text{g}}{40\text{g/mol}} = 0.05\text{mol}$ であり、Fの分子量は188である。アミノ酸Bの側鎖の分子量は $121 - (1 \times 4 + 12 \times 2 + 14 + 16 \times 2) = 47$ であり、問4の結果より、アミノ酸Bは硫黄原子(原子量32)を含むので、構造式は(コ)である。また問4より、ジペプチドFのアミノ酸配列は(C-D)で、そのうちDはグリシンであるから、アミノ酸Cの分子量は $188 - 75 + 18 = 131$ (※18はペプチド結合で除かれた水分子の分子量)である。よってアミノ酸Cの側鎖の分子量は $131 - 74 = 57$ となる。さらに問題文3行目より、アミノ酸Cは不斉炭素原子を2つもつので、構造式は(サ)であるとわかる。以上より、正解はB:(**コ**) C:(**サ**)である。

(村上善樹, 小山裕幸)