

2015年度 名古屋大学 前期 化学

問題 I 気体の計算問題, 濃度測定の実験

出題範囲	気体の性質, 平衡・アルカリ土類金属, 実験器具の取り扱い
難易度	★★★☆☆
所要時間	13分
傾向と対策	例年, 名古屋大学化学問題 I は, 理論分野からの出題, あるいは理論と無機の融合問題である。本年度も例年どおり, 理論分野が中心の出題であった。問1は気体の溶解度に関する計算問題であり, この分野をよく理解できている人は誘導に乗りながら設問(3)まで完答できただろう。問2は沈殿生成を利用した物質測定の問題で, 計算問題はなかった。このような問題を素早く解くことで, ほかの問題にかかる時間を増やせるようにしたい。なお, ここで問われた基本知識はどれも重要なものであるため, 間違えてしまった場合はよく復習しておいてほしい。

解答

問1

設問(1) $(P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 1 = (x - y)RT_1$

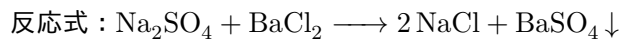
設問(2) 4.5×10^{-8}

設問(3) $y = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問2

設問(1) ア:(f) イ:(c) ウ:(h)

設問(2) 適したもの: BaCl_2



設問(3) (g)

設問(4) 沈殿の新たな生成が止まった後も少し過剰に滴下する。(25字)

解説

問1

設問(1) 難易度 ★☆☆☆☆

気体として存在する窒素の物質量は $(x - y)$ [mol], 体積は $11 - 10 = 1$ L, 分圧は $P - P_{\text{H}_2\text{O}}$ [Pa] であるから, 各々の値を状態方程式に代入して以下の式を得る。

$$(P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 1 = (x - y)RT_1$$

気体の体積 1 L も省略せずに書いたほうがよいだろう。

設問 (2) 難易度 ★★☆☆☆

ヘンリーの法則が成り立つから、気体の溶解度は分圧に比例する。また、溶媒の水は 10 L であることにも注意して、以下の式を得る。

$$y = \frac{P - P_{\text{H}_2\text{O}}[\text{Pa}]}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times 10 \text{ L} \times (4.5 \times 10^{-4}) \text{ mol/L}$$

これを整理すると、

$$y = (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \times 4.5 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

となり、答えは 4.5×10^{-8} である。

設問 (3) 難易度 ★★★☆☆

計算は少々煩雑になるが、立式は容易である。(2) で得られた式に、(1) から $P - P_{\text{H}_2\text{O}} = (x - y)RT_1$ を代入すればよい。

$$y = (x - y)RT_1 \times 4.5 \times 10^{-8}$$

これに

$$x = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol}, T_1 = 330 \text{ K}, R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

を代入して解くと、 $y = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ を得る。有効数字が 1 桁であることに注意。

問 2

この実験の流れを簡単に記す。一定体積の A を用意し、B を滴下してその溶液中のイオンを沈殿させることで、沈殿物の質量（物質質量）から元の A の濃度を計算する、というものである。

設問 (1) 難易度 ★★★☆☆

ア：得られた沈殿物を集めるためには、ろ過をする。

イ：不純物を取り除くために洗浄した後は、質量測定に備えて固体を乾燥させる。

ウ：最後に質量測定をして、これをもとに濃度計算を行う（質量から物質質量が求められる）。

以上より、正解の選択肢が導ける。

設問 (2) 難易度 ★★★☆☆

(1) に記したような実験の意図を考えると、できる限り余すことなくイオンを沈殿させることのできる化合物が、B に適しているといえる。今回の実験の場合、溶液 A 中に硫酸イオンとナトリウムイオンが含まれているが、ナトリウム塩は水に溶けやすい (= 沈殿を得られない) ので、硫酸塩として最も沈殿しやすいもの (= 水に溶けにくいもの) を考えればよい。表 1 を見ると、硫酸塩の中で最も溶解度積が小さいものは硫酸バリウムである。したがって BaCl_2 を選べばよい。また、反応式は以下のようになる。



設問 (3) 難易度 ★★☆☆☆

正確な量の A を測りとることが重要であるから、この操作にはホールピペットを用いる。ホールピペットは高校化学において重要な実験器具のうちの 1 つであるから、解けなかった場合は使用方法なども含めてよく復習しておいてほしい。

設問 (4) 難易度 ★★★☆☆

先述のとおり、この実験ではできる限り余すことなく硫酸イオンを沈殿させたい。そのため、過剰に BaCl_2 水溶液を滴下する必要がある。

(金子遼, 小山裕幸)

2015 年度 名古屋大学 前期 化学

問題 II 窒素酸化物の化学平衡，メタンハイドレート

出題範囲	平衡，熱化学
難易度	★★★☆☆
所要時間	15 分
傾向と対策	<p>問題 II は，例年理論分野からの出題がほとんどである。名古屋大学前期入試において，化学平衡はここ数年ほぼ毎年出題されている。本年は，二酸化窒素と四酸化二窒素の平衡と，メタンハイドレートに関する出題がなされた。</p> <p>窒素酸化物の化学平衡は頻出の問題であり，訓練を積んでいる受験生も多いだろう。しかし本問では二次方程式を解く出題がなされた。文字の多い方程式を解くことに慣れていない受験生にとっては，手を煩わすものだっただろう。問われていることは難しくないので，少々時間をかけてでも丁寧に計算をして確実に正解しよう。</p> <p>メタンハイドレートは比較的目新しい話題であるが，出題の本質は単なる熱化学の計算である。教科書レベルの基礎事項をそのまま利用すれば容易に解ける問題であった。普段の勉強なら，題材に興味をもつことは勉強のモチベーションにもつながる。しかし，試験会場では「何をすることが求められているか」だけを気にすること。これは「見慣れない題材なので難しい」という先入観を振り払う心がけである。</p>

解答

問 1

設問 (1) ア : (b) イ : (a)

設問 (2) 発生した気体に含まれる水を吸収する役割。(20 字)

設問 (3) Ag

設問 (4) $\frac{-1 + \sqrt{32K^2C^2 + 16KC + 1}}{4K}$ [mol/L]

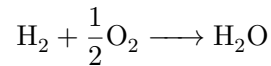
問 2 ウ : 4 エ : 23 オ : 3856 カ : 3196

(導出過程)

メタン (分子量 16) と水 (分子量 18) の比は以下のとおり。

$$\frac{478 - 414}{16} : \frac{414}{18} = 4 : 23$$

また、水素が燃焼して水が発生するときの反応式は



であるから、水素の燃焼熱は

$$463 \times 2 - (436 + 498 \times \frac{1}{2}) = 241 \text{ kJ}$$

である。メタンハイドレート 478 g にはメタン 4 mol が含まれ、与えられた反応式によってメタン 1 mol から水素 4 mol が発生するので、発生した水素は 16 mol である。これが完全燃焼したときに発生する熱量は

$$241 \times 16 = 3856 \text{ kJ}$$

である。

また、設問文中の熱化学方程式より、メタンから水素が生成されるときに奪われる熱量を考慮し、メタンから最終的に得られる熱量は

$$3856 - 165 \times 4 = 3196 \text{ kJ}$$

である。

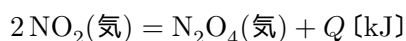
解説

問 1

設問 (1) **難易度** ★☆☆☆☆

ア : 等温で体積を小さくすると、圧力が大きくなる。このとき、ルシャトリエの原理から、全粒子数を減らして圧力を小さくする方向に平衡が移動する。よって、二酸化窒素 2 分子が反応して四酸化二窒素が生成する方向に平衡が移動し、混合気体中の NO_2 の割合は減少するから、答えは (b) となる。

イ : 設問中に NO_2 と N_2O_4 の生成熱が与えられている。これらより、 NO_2 の 2 分子が N_2O_4 になる (正反応) 反応熱を Q [kJ] とおく。すると、熱化学方程式は以下のとおりに表される。



また、反応熱は以下のとおりである。

$$Q [\text{kJ}] = (\text{生成物の生成熱}) - (\text{反応物の生成熱}) = -9.2 \text{ kJ} - (-33.2 \text{ kJ}) \times 2 = 57.2 \text{ kJ}$$

よって、正反応は発熱反応である。等積で温度を上げると、ルシャトリエの原理から、吸熱反応の方向に平衡が移動する。したがって逆反応が進み、混合気体中の NO_2 の割合は増加するため、答えは (a) となる。

設問(2) 難易度 ★☆☆☆☆

塩化カルシウムは、アンモニアを含む気体以外の、すべての気体に含まれる水蒸気を吸収する乾燥材として機能する。なお、アンモニアを含む気体を塩化カルシウム管に通すと、塩化カルシウムはアンモニアを吸収して $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ となる。よってアンモニアを含む気体の乾燥に塩化カルシウムを使用することはできない。

設問(3) 難易度 ★★★☆☆

濃硝酸は

- ① 水素よりイオン化傾向が大きい金属のうち、不動態をつくる Al, Fe, Ni を除くもの
- ② 水素よりイオン化傾向が小さい金属のうち、Au, Pt を除くもの (Cu と Ag を覚えておけば十分)

を酸化し、その際に二酸化窒素 NO_2 が発生することを理解しておくこと。本問の場合、銀 Ag がこれに該当する。

設問(4) 難易度 ★★★★★

手数を要する問題なので、丁寧に考えていく。化学平衡の状態が変化する問題は、表を用いて考えるとわかりやすい。

まず、設問文より、圧縮する前の平衡状態における化学平衡の法則の式を以下のように立てる。

$$K [(\text{mol/L})^{-1}] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{C^2} [(\text{mol/L})^{-1}]$$

次に、圧縮による平衡の移動における N_2O_4 の物質量の増加量を x [mol] とおく。また、体積を V [L] とおく。これにより NO_2 の物質量は CV [mol]、 N_2O_4 の物質量は $2KC^2V$ [mol] と表せる。よって、体積を半分にしたときの気体の状態の変化は次の表のとおり表される。

[mol]	2NO_2	\longleftrightarrow	N_2O_4
平衡前	CV		$2KC^2V$
変化量	$-2x$		$+x$
平衡状態	$CV - 2x$		$2KC^2V + x$

変化後のモル濃度を利用して化学平衡の式を立てなおす。それを x について解いた過程と結果は以下のとおり。

$$K \text{ [(mol/L)}^{-1}] = \frac{\frac{2KC^2V + x}{V}}{\left(\frac{CV - 2x}{V}\right)^2} \text{ [(mol/L)}^{-1}]$$

$$x \text{ [mol/L]} = \frac{(1 + 8KC)V - V\sqrt{(1 + 8KC)^2 - 32K^2C^2}}{16K} \text{ [mol/L]}$$

($0 < x < \frac{1}{2}CV$ なので、2つの解のうち根号につく係数が負のほうを採用する)

よって、これを $CV - 2x$ に代入して、求める NO_2 のモル濃度は以下のとおりに表される。

$$\frac{CV - 2x}{V} \text{ [mol/L]} = \frac{-1 + \sqrt{32K^2C^2 + 16KC + 1}}{4K} \text{ [mol/L]}$$

問2 難易度 ★★☆☆☆

ウ・エ：メタンハイドレート 478 g を標準状態で放置すると水が 414 g 得られることから、解答のように比の式を立てればよい。

オ・カ：ある物質の生成熱を求めたいときには以下の公式を利用できる。

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

また、ウ・エの計算過程より、メタンは 4 mol 発生することがわかる。設問文中の熱化学方程式より、水素はその 4 倍である 16 mol 発生する。よって、解答のように水素の燃焼熱を求めることができる。

本問の要求は以下のとおり。

- ① 水素の燃焼熱を求めた後で
- ② メタンから水素を生成するときの熱の吸収を考慮して
- ③ 最終的に得られる熱量を算出する

メタン 1 mol から水素 4 mol を生成するときに、熱化学方程式より 165 kJ の吸熱がなされる。よって、メタン 4 mol の反応による吸熱分を水素の燃焼熱から引いたものが、メタンから得られる熱量ということになる。これがカの解答である。

(小山裕幸, 田中佑磨)

2015年度 名古屋大学 前期 化学

問題 III 無機物質の性質と結晶格子，電気分解

出題範囲	無機物質，結晶の性質・構造，電気化学
難易度	★★☆☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	<p>問題 III は，無機化学および，電気分解についての出題であった。例年，問題 III においては無機化学の知識や，無機化合物が絡む反応の出題がなされることが多い。その多くが典型問題であり，難易度はそれほど高くない。</p> <p>問 1 は未知の試料を特定していく問題。一見，電気伝導度や密度の数値を覚えていないと解けないように見える。しかし，設問をよく読み，教科書で得た基礎知識と照らし合わせていけば十分に見当がつけられる問題であった。</p> <p>問 2 については，水酸化ナトリウムの性質および製造法を，教科書に出てくる事項をそのまま問う基本問題である。問 2 で何かしら落としてしまった人は，教科書をもう一度よく復習することが望ましい。</p>

解答

問 1

設問 (1)

- A : 銅
- B : 金
- C : アルミニウム
- D : チタン
- E : ダイヤモンド
- F : 酸化アルミニウム
- G : ポリエチレン

設問 (2)

- 1) 面心立方格子 2) $N = \frac{\sqrt{2}V}{8R^3}$

問 2

- 設問 (1)
- ア：潮解
- イ：炭酸ナトリウム
- ウ：炭酸水素ナトリウム
- エ：陽イオン交換膜
- オ：ナトリウムイオン



- 設問 (3)
- 陽極： $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
- 陰極： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

解説

問 1

設問 (1) 難易度 ★★★☆☆

傾向と対策でも述べたとおり、一見、電気伝導度や密度の数値や、その順位を暗記していなければならないのかと思ってしまう問題である。しかし、典型元素・遷移元素の正しい理解があれば、数値や物質ごとの順位を特に覚えていなくても解ける問題である。

設問文を読むことで、A~Gに当てはまる物質を絞り込んでいく。

(a)の条件より、E, F, Gは電気をほとんど通さないの、これらは非金属元素の単体および化合物、またはイオン結晶であると判断してよい。設問文にすでに8種類の物質の候補が示されており、そのうちこれに該当するのはちょうど3種類である。よって、のちの設問文によってこれらを決定すればよいとわかる。

(b)の条件より、ハンマーでたたくとBが最も薄くなったとあるから、展性の最も大きい**金**であると考え。また、これと(a)の条件文をあわせ、金より電気伝導度の大きい金属は銅であることから、Aは**銅**であると考え。なお、密度や電気伝導度について細かく覚える必要はないと言及した。しかし、電気伝導度および熱伝導率は銀(最大) > 銅 > 金の順番であること程度は覚えておきたい。

Fは変形せずに壊れたと書いてあるから、「へき開」を起こすダイヤモンドか酸化アルミニウムのいずれかであることがここでわかる。

(c)の条件では密度が与えられている。今までCとDについての情報は出てこなかった。しかしここで、Cは他の金属元素に比べて密度が小さいことがわかる。金属元素の密度は一般的に、(遷移元素) > (典型元素)である。よって、Cは典型元素かつ金属元素のアルミニウムであるとわかる。

(d)の条件は、(c)でCがアルミニウムであると考えた結果と矛盾しない。

(e)の条件より、Eは試料の中で最も硬いとある。これと(a)で読み取った事項とあわせると、**ダイヤモンド**であるとわかる。また、先述したFの候補のうち、ダイヤモンドは実はEであった。よってFは**酸化アルミ**

ニウムだとわかる。

(f) の条件より、F は A～C の金属元素の表面に傷をつけることができるから、酸化アルミニウムであると判断した前の文の記述と矛盾しない。酸化アルミニウムは粉末が研磨剤として用いられ、結晶は「鋼玉」とよばれる宝石である。一般にはダイヤモンドに次いで硬い物質だと知られている。

(g) の条件より、D は磁石につかなかったことから、ここで D がチタンであることがわかる。チタンは遷移元素であり、銅よりも硬いので、(c) や (e) の結果と矛盾しない。

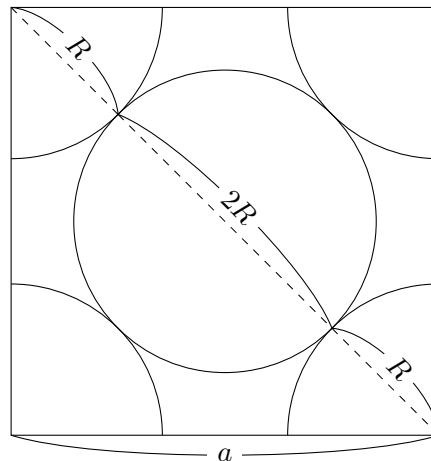
(h) の条件より、G はホットプレート上で 130℃ に加熱すると軟化するとあるから、非金属元素、化合物およびイオン結晶 3 種類のうちの残りであるポリエチレンと考えて矛盾しない。

設問 (2) 難易度 ★★☆☆☆

1) 「各面の中心と各頂点に原子が位置している」結晶格子は面心立方格子である。各結晶格子について、原子がどのように位置しているかはしっかり覚えること。

2) 単位格子の 1 辺を a [cm] とおいて、面の対角線をとる (下図参照)。すると、ちょうど原子どうしが接触し、 $\sqrt{2}a = 4R$ となる式を立てることができる。よって、単位格子の体積を R で表すと、 $a^3 = 16\sqrt{2}R^3$ となる。これより、単位格子中に含まれる原子数が 4 個であることを踏まえて、試料を構成する原子の数を以下のように表せる。

$$N = \frac{V}{16\sqrt{2}R^3} \times 4 = \frac{\sqrt{2}V}{8R^3}$$



問 2

解答のとおりである。間違いがあった場合は、よく教科書を復習することが望ましい。

設問 (1) 難易度 ★☆☆☆☆

水酸化ナトリウムは、空気中の水分を吸収して溶ける「潮解」を起こしやすい。その溶液に二酸化炭素が溶け込むことで、解答のとおり炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムを生じる。炭酸水素ナトリウムは弱塩基なの

で、制酸剤として胃薬に、洗浄剤として洗剤に添加される。また、炭酸水素ナトリウムを熱すると解答の逆反応が起こり、二酸化炭素と水を生じて炭酸ナトリウムに分解される。このとき発生する二酸化炭素を食品に利用したものが、膨張剤である「ふくらし粉」である。

水酸化ナトリウムは、工業的には設問の図に類似した装置により大量に生産される。陰極においては、水酸化ナトリウム水溶液中の水が電子を受け取る。陽極においては、塩化ナトリウム水溶液中の塩化物イオンが電子を放出する。これによってそれぞれ水酸化物イオンと水素、塩素を生じる。また、両極の水溶液の電気的中性を保つために、**陽イオン交換膜**を通して、**ナトリウムイオン**が陽極側から陰極側に移動する。これにより、陰極側でより濃度の高い水酸化ナトリウム水溶液を得る。

設問(2) **難易度** ★☆☆☆☆

炭酸ナトリウムが二酸化炭素と水と反応し、炭酸水素ナトリウムをつくる基本的な化学反応式である。必ず書けるようにしておくこと。

設問(3) **難易度** ★☆☆☆☆

電池や電気分解の問題では、最初に電極表面での反応を考えるのが定石である。この反応は大学入試センター試験やほかの大学の二次試験にも頻出であるから、必ず書けるようにしておくこと。

(小山裕幸, 田中佑磨)

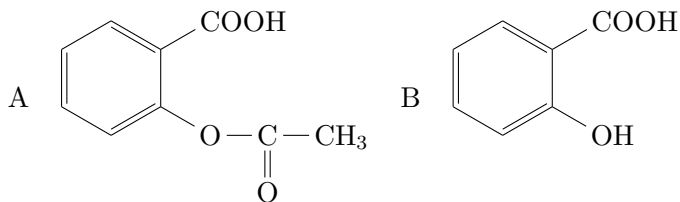
2015年度 名古屋大学 前期 化学

問題 IV 身の回りの有機化合物

出題範囲	芳香族化合物, アミド, 酸素を含む化合物, 異性体
難易度	★★★☆☆
所要時間	15分
傾向と対策	例年, 名古屋大学化学問題 IV は, 有機分野からの出題, あるいは理論と有機の融合問題である。本年度も例年どおり, 理論と有機の融合問題であった。芳香族化合物に関する問題で, 構造決定, 計算問題, 反応式とまんべんなく問われた。前年度のような見慣れない問題が出題されることもなく, 標準的な問題が並んでいたため, 問題練習をよく積んでいる人にとっては解きやすかっただろう。

解答

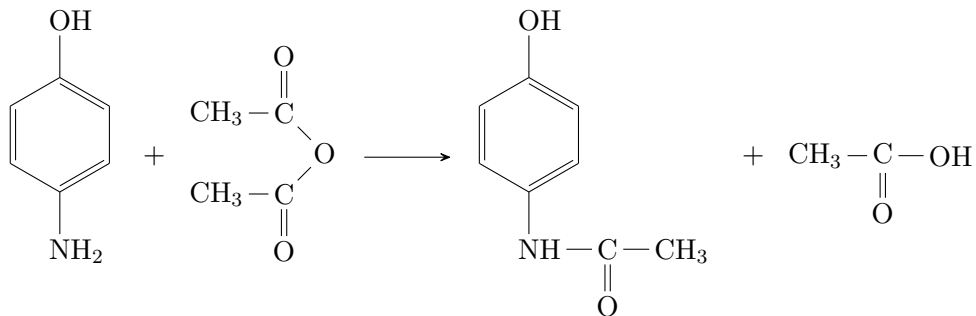
設問 (1)



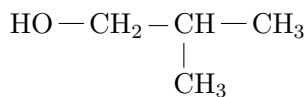
設問 (2)

 $8.0 \times 10\%$

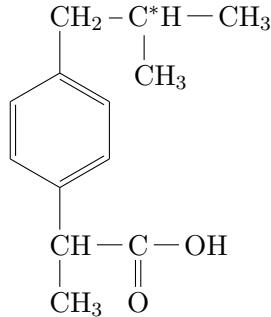
設問 (3)



設問 (4)



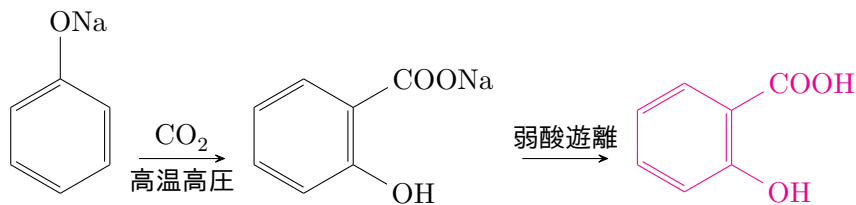
設問 (5)



設問 (6) (b)

解説設問 (1) **難易度** ★★☆☆☆

化合物 B について。B はナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を高温高压下で反応させ、酸処理することで得られるとあるから、サリチル酸であるとわかる。酸処理は、弱酸遊離反応を利用している。



ナトリウムフェノキシド

また、A はサリチル酸をアセチル化することによって得られるとあるから、アセチルサリチル酸である。アセチルサリチル酸は無色の結晶で、代表的な解熱鎮痛剤である。

設問 (2) **難易度** ★★★☆☆

アセチルサリチル酸の分子量は 180, サリチル酸の分子量は 138 である。サリチル酸 1 mol からアセチルサリチル酸 1 mol が生成するので、サリチル酸 690 g からは理論上、アセチルサリチル酸が $690 \times \frac{180}{138} \text{ g} = 900 \text{ g}$ 生成する。したがって収率は、

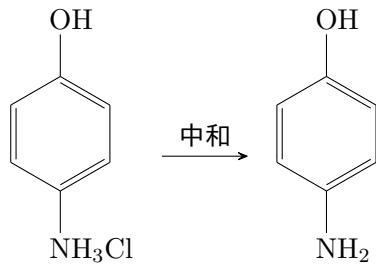
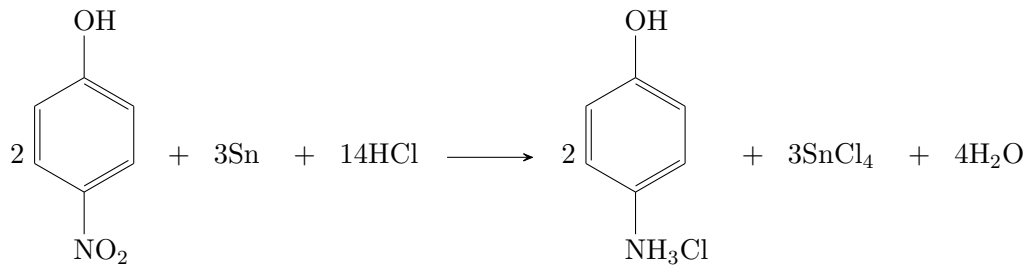
$$\frac{720}{900} \times 100 = 8.0 \times 10\%$$

である。

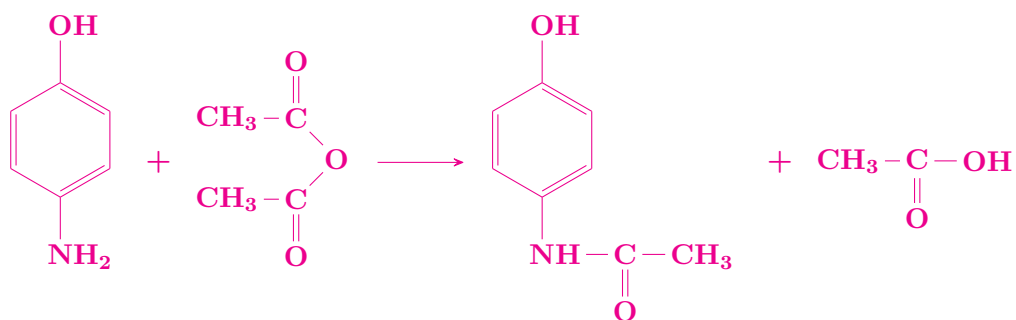
設問 (3) **難易度** ★★★☆☆

化合物 D について。「ニトロ基をもつ芳香族を、スズと塩酸により還元した」ときは、芳香族アミンの生成反

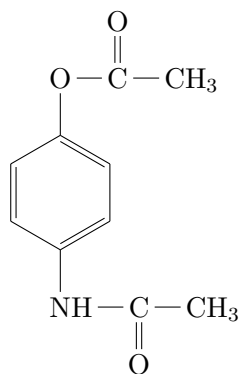
応だということに気づきたい。リード文における反応は以下ようになる。Dは *p*-アミノフェノールである。



アミンのアセチル化は、アミドを生成する反応である。1つは無水酢酸を作用させる反応であり、反応式は以下ようになる。

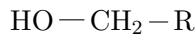


リード文中に、Cは「弱酸性物質である」とあるから、Cはフェノールであり、ヒドロキシ基はアセチル化されずに残っていることに注意（ヒドロキシ基もアセチル化されている以下の化合物は、弱酸性ではないため、Cとして不適である）。



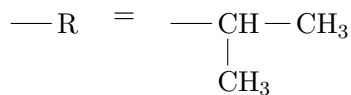
設問 (4) 難易度 ★★☆☆☆

「アンモニア性硝酸銀水溶液を加え加熱すると器壁に銀が析出」する反応は、銀鏡反応である。銀鏡反応は化合物の還元性の有無を確かめる際に利用される。銀鏡反応陽性である(銀が析出する)ことから、このアルコールを酸化して得られる化合物は、還元性をもつアルデヒドであるとわかる。したがって、このアルコールは第一級アルコールである。

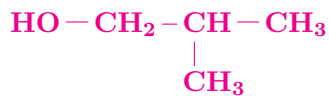


(R は炭化水素基である)

また、このアルコールの炭素数は 4 であるから、R の炭素数は 3 であり、分岐構造 (枝分かれ構造) をもつことから、R の構造が決定できる。

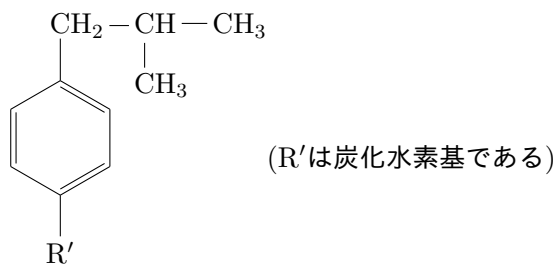


したがって、このアルコールの構造式は以下のようになる。



設問 (5) 難易度 ★★★★★

E の構造は、この時点でわかるのは以下のとおりである。



- ① 2つの置換基はパラ位である
- ② 不斉炭素原子をもつ
- ③ 分子式は $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ である
- ④ 酸性物質である

⑤ 水に溶けにくい

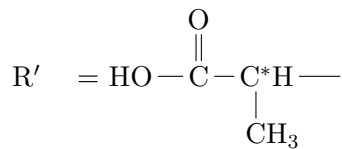
R'の構造を決定しよう。

②について、不斉炭素原子は、R'の中に含まれている。…②'

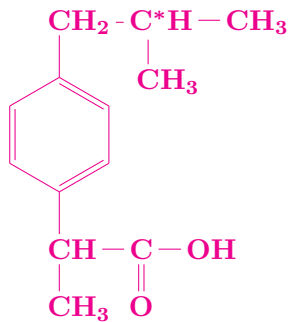
③より、Rの分子式はC₃H₅O₂である。…③'

④より、Rはカルボキシ基をもつ。…④'

②'を踏まえ、不斉炭素原子を中心に考えていくとわかりやすいだろう。炭素に水素、④'よりカルボキシ基をつける。③'からR'の残りはCH₃であり、このメチル基をつけて、残り1つの価標をベンゼン環につければ、題意に合う構造が得られる。よってR'は以下ようになる。



以上より、構造式は以下ようになる。



設問(6) 難易度 ★★☆☆☆

(a) 誤 鏡像異性体は、化学的性質（反応性など）や物理的性質（融点、沸点、密度など）が同じである。

(b) 正 (a)に記したとおり、鏡像異性体は物理的性質（融点、沸点、密度など）が同じである。

(c) 誤 「すべてのα-アミノ酸には鏡像異性体が存在し」が誤り。α-アミノ酸の一種であるグリシンは、不斉炭素原子をもたないので鏡像異性体が存在しない。なお、α-アミノ酸の鏡像異性体はL型、D型とよばれ、天然に存在するのはL型のほうである。

(d) 誤 鏡像異性体は、化学的性質や物理的性質は同じだが、生理作用（味、においなど）は異なる。なお、偏光性など、光学的な性質の違いもある。

（金子遼，小山裕幸）

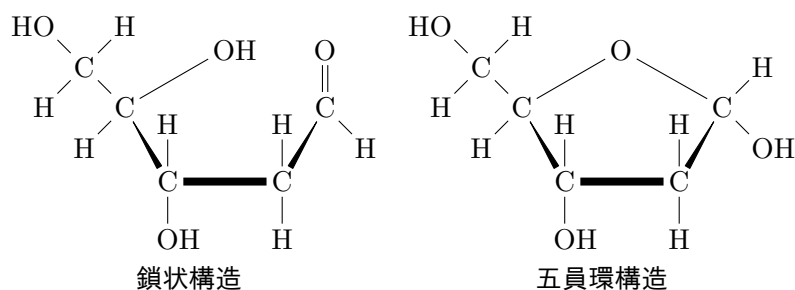
2015年度 名古屋大学 前期 化学

問題 V 生体を構成する分子

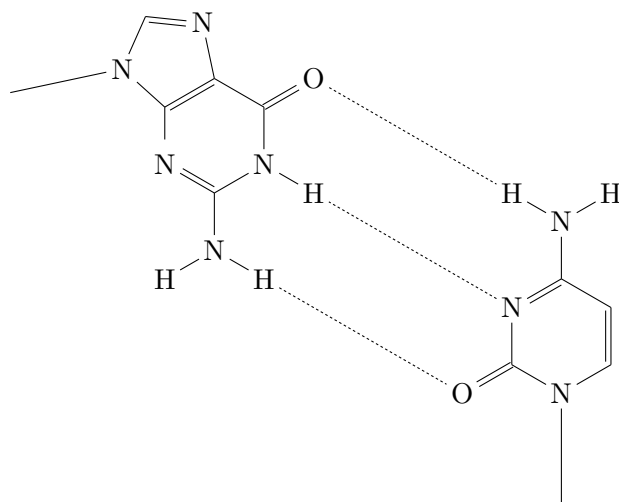
出題範囲	糖類, 核酸, 油脂
難易度	★★★★☆
所要時間	15分
傾向と対策	例年, 名古屋大学化学問題 V は, 有機分野からの出題, あるいは理論と有機の融合問題である。本年度も例年どおり, 理論と有機の融合問題であった。リード文は核酸と油脂についての記述であるが, 設問 (1) で求められているのは糖に関する理解であり, この大問では糖, 核酸, 油脂について問われた。あまり見慣れない問題が並び, 解きにくいと感じた人も多いかもかもしれないが, この分野をしっかりと理解して正解したい問題である。特に水素結合を記す問題や, 油脂に関する計算問題は差がつくように思われる。

解答

設問 (1)



設問 (2)



設問 (3) 図 3 の水素結合の数は図 2 のより多いから。(20 字)

設問 (4) 油脂 A に含まれる C=C 結合の数を X とする。C=C 結合 1 mol につき、ヨウ素分子 I_2 は 1 mol 反応するから、以下の式が成り立つ。

$$\frac{8.0}{800} \times X = \frac{7.6}{254}$$

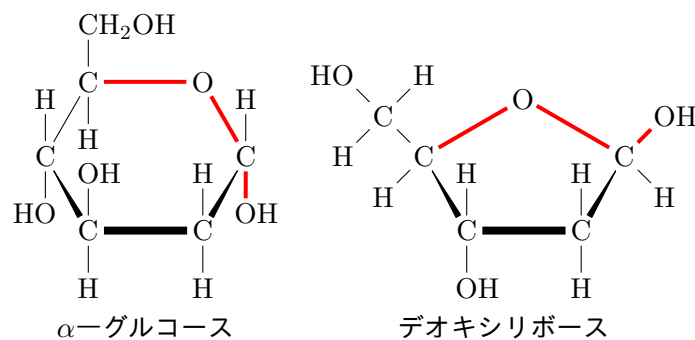
これを解いて、 $n = 3$ である。また、油脂 A は C=O を 3 個もつので、1 分子の A に含まれる二重結合の数は 6 個である。

設問 (5) 分子式： $C_{15}H_{29}COOH$
構造式の数：27 個

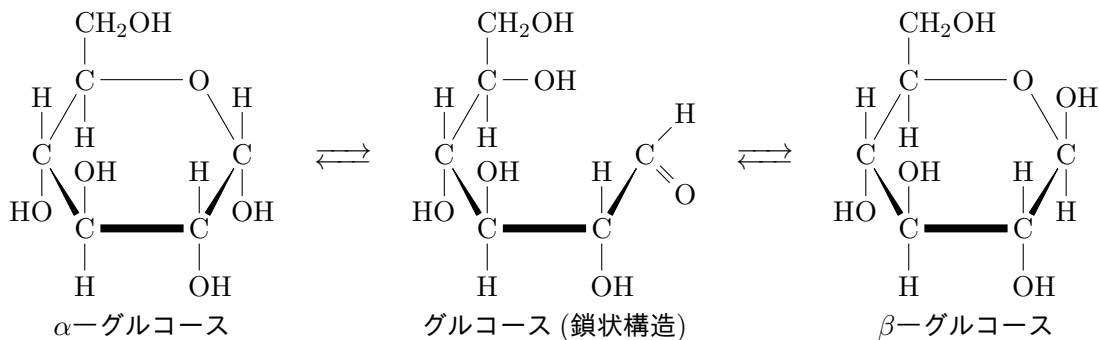
解説

設問 (1) 難易度 ★★★★★

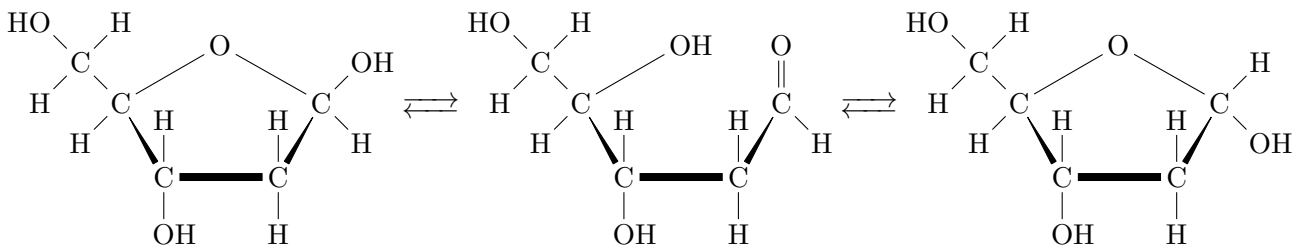
デオキシリボースの鎖状構造ともう 1 つの五員環構造と聞いて、戸惑う人もいるかもしれないが、糖の分野で扱った六炭糖を参考にすれば解くことができる。六炭糖の例としてグルコースを挙げて考える。



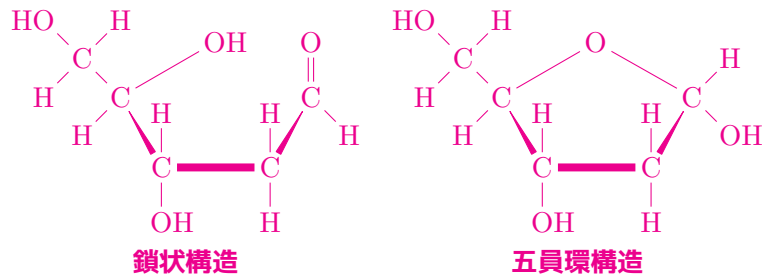
上記のように、どちらも C—O—C—OH の構造（ヘミアセタール構造）をもっており、この部分に関わって開環が起こる。グルコースの平衡は以下になるので



同様に考えて、デオキシリボースの平衡は以下になると考えられる。



したがって、答えは以下ようになる。



設問(2) 難易度 ★★★☆☆

DNA を構成する塩基は、アデニン (A)、グアニン (G)、シトシン (C)、チミン (T) の 4 種類である。DNA の二重らせん構造はこれらの相補的な塩基 (A と T, G と C) の水素結合によって支えられており、1 分子中で A と T は 2 か所、C と G は 3 か所で水素結合をしている (筆者は受験生するとき、「素敵な 2 台のオートマ (AT)、実は 3D の CG だった…!」などと覚えていた)。図 3 はシトシンとグアニンなので、分子間の 3 か所で水素結合している。

…などと長々と書いたが、結局のところ O(N)-H に対して O(N) があれば水素結合を形成する、ということがわかっていれば解くことができる。

図 3 の左の塩基 (シトシン) について

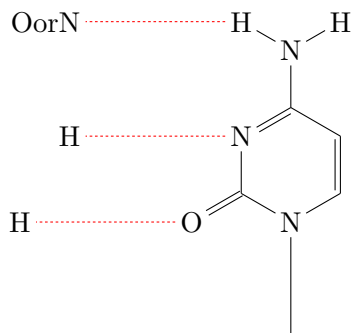
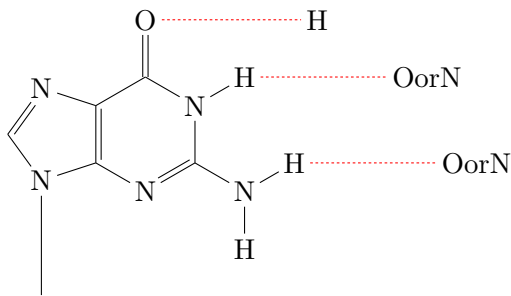


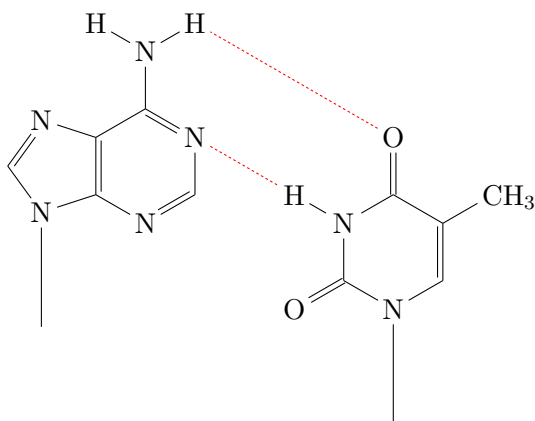
図3の右側の塩基(グアニン)について



のようになるから、このことから解答を得ることができる。

設問(3) 難易度 ★★★☆☆

図2についても同様に考えると、これらの分子間では水素結合が2か所形成されていることがわかる(下図)。



設問(2)で触れたように、DNAの二重らせん構造を支えているのは相補的な塩基どうしによる水素結合である。図2では2か所、図3では3か所で水素結合が形成されており、(分子間力よりも水素結合の影響のほうが大きく)水素結合の数が多いほど結合が強いので、図3の結合を切断してDNAを1本鎖にするために必要なエネルギーのほうが大きく、より高い温度が必要になる。字数制限が厳しいので、解答には水素結合の数が図3のほうが多い、ということが書けていればよいだろう。

設問(4) 難易度 ★★★☆☆

油脂Aの1分子中にC=C結合がX[個]含まれているとすると、油脂A(分子量800)8.0g中には $\frac{8.0}{800} \times X$ [mol]含まれていることになる。また、C=C結合1molに対してヨウ素分子I₂は1mol反応する。この操作では7.6g消費されたことから、C=C結合とI₂の物質質量について以下の式が成り立つ。(油脂A中に三重結合は

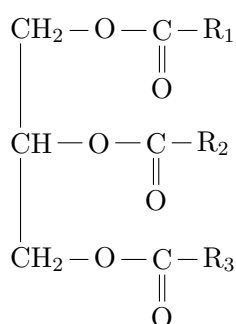
含まれていない)。

$$\frac{8.0}{800} \times X = \frac{7.6}{254}$$

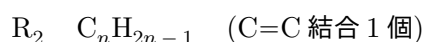
これより、 $X = 2.99... \approx 3$ であるから、油脂 A の 1 分子中に C=C 結合は 3 個含まれる。ここで、答えを 3 個にしないように注意。問われているのは二重結合の数であるから、カルボニル基 C=O の存在を忘れてはならない。油脂は 3 個の C=O 結合をもっているから、最終的な答えは $3 + 3 = 6$ 個である。

設問 (5) 難易度 ★★★★★

油脂 A の構造式を以下のようにする。



ここで、 R_i ($i = 1, 2, 3$) は炭化水素基である。問題文に「炭素数が同じで分子量が異なる」とあることから、この 3 つの炭化水素基はそれぞれ C=C 結合の数が異なることがわかる。また、設問 (4) から、油脂 A の 1 分子中に C=C 結合は 3 個含まれるから、C=C 結合の数はそれぞれ 0 個、1 個、2 個であるとわかる。 R_i に含まれる炭素の数を n 個として、それぞれの分子式を



とすると、油脂の分子量は $42n + 170$ である。油脂 A の分子量は 800 であるから

$$42n + 170 = 800$$

を解いて、 $n = 15$ である。2 番目に分子量の大きい脂肪酸は R_2 を含むものであるから、その分子式は $C_{15}H_{29}COOH$ である。

