

薬学のための基礎化学 確認問題解答

1 章

略

2 章

1. キログラム：国際キログラム原器の質量に等しい質量.

秒：温度 0 K のもとで静止した状態にあるセシウム 133 の原子の基底状態の二つの超微細構造準位の間の遷移に対応する放射の周期の 9 192 631 770 倍の継続時間.

アンペア：真空中に 1 m の間隔で平行に配置された無限に小さい円形断面積を有する無限に長い二本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ 1 m につき 2×10^{-7} N の力を及ぼし合う一定の電流の大きさ.

ケルビン：水の三重点の熱力学温度の 1/273.16.

モル：0.012 kg の炭素 12 に含まれる原子と等しい数の構成粒子を含む系の物質質量.

カンデラ：周波数 540×10^{12} Hz の単色放射を放出し、所定方向の放射強度が 1/683 ワット毎ステラジアンである光源のその方向における光度.

2. 略

3. 138.200 m：有効数字 6 桁 0.0834 cm：有効数字 3 桁

4. 濃塩酸 1 L (1000 cm^3) に含まれる HCl の質量は

$$1.18 \text{ g/cm}^3 \times 1000 \text{ cm}^3 \times 0.37 = 436.6 \text{ g}$$

HCl の分子量 36.46 よりモル質量は 36.46 g/mol なので

$$436.6 \text{ g/L} \div 36.46 \text{ g/mol} = 11.97 \cdots \approx 12.0 \text{ mol/L}$$

5. 濃硝酸のモル濃度を求めると 13.1 mol/L となり、0.1 mol/L 硝酸水溶液 500 mL に硝酸は 0.05 mol 含まれているので

$$0.05 \text{ mol} \div 13.1 \text{ mol/L} = 0.00381 \cdots \text{ L} \approx 3.8 \text{ mL}$$

6. 140 mmol/L ナトリウムイオンは 1 価なので物質質量＝当量である.

7. 0.9% は希薄溶液なので密度を 1.0 g/cm^3 とすると、1 kg の塩化ナトリウム水溶液に含まれる NaCl は 9 g なので

$$9 \text{ g/L} \div 58.44 \text{ g/mol} = 0.154 \text{ mol/L} = 154 \text{ mEq/L}$$

8. 略

9. メタノール：14 kg, ベンゼン：16 kg, ジクロロメタン：24 kg, クロロホルム：27 kg

10. ① 酢酸エチル, ジエチルエーテル, ヘキサン, ベンゼン

② クロロホルム, 四塩化炭素, ジクロロメタン

③ アセトニトリル, アセトン, エタノール, グリセリン, メタノール

3 章

1. 同位体とは、原子番号が同じで質量数が異なる核種のことである。

2. 同素体とは、単一の種類の元素で構成されているが、原子の配列や結合様式が異なり、化学的性質や物理的性質が異なる物質のことである。

3. 臭素には質量数が 79 の同位体と 81 の同位体がおおよそ半分ずつ存在する。

表 3.4 より $78.92 \times 0.5069 + 80.92 \times 0.4931 = 79.9$

4. イオン化エネルギーとは、中性原子から電子 1 個を取り去って陽イオンにするのに必要な最小のエネルギーのことである。

電子親和力とは、中性原子に電子 1 個を加えて陰イオンにする際に放出されるエネルギーのことである。

5. 同一周期の元素で原子番号が大きくなると、原子核の正電荷が大きくなり、電子を引きつける力が強くなり、電子を取り去りにくくなるから。

6. 周期が大きくなると最外殻電子の原子核からの距離が大きくなるので、電子を取り去るのが容易になるから。

7. ハロゲンは最外殻電子が 7 個で、一つ電子が加わって 8 個になることで希ガス型の電子配置になり安定するから。

8. 同一周期では原子番号が大きいほど、同一族では周期が小さいほど電気陰性度が大きくなるので、フッ素が最も電気陰性度が大きい元素である。

4 章

1. 主殻とは、ボーアの原子モデルにおいて K, M, L, … 殻と呼ばれる電子殻のことであり、副殻とは、主殻を s, p, d, f 軌道に細分化したそれぞれの原子軌道のことである。

2. M 殻には一つの s 軌道、三つの p 軌道、五つの d 軌道があり、各副殻には 2 個ずつの電子を収容することができるから。

3. 電子はエネルギーの低い軌道から順番に入っていく。1s → 2s → 2p → 3s → 3p と入っていくが、この次にエネルギーが低いのは 3d ではなく 4s であるため、先に 4s, すなわち N 殻に電子が入り、ここから第四周期となるから。

4. s 軌道には丸い球対称の形の軌道が一つだけ存在している。一方、p 軌道には三つ軌道が存在し、各軌道は原子核の位置に節をもち、節を挟んだ二つのローブからなる。

5. 表 4.1 参照

6. 9 個 磁気量子数の範囲は $-4 \leq m \leq 4$ である。

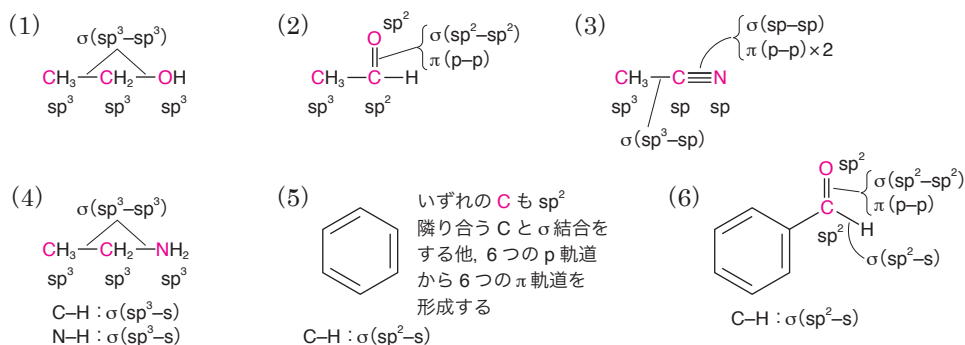
7. ${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$)

エネルギー準位図は例題 4.2 参照。

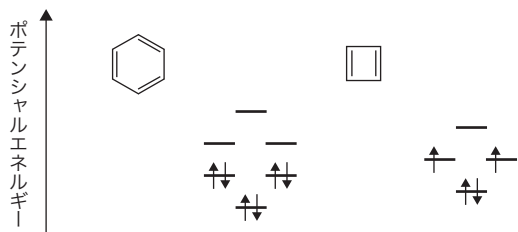
8. 遷移元素は最外殻の s 軌道に電子があり，その内側の d 軌道または f 軌道に内殻電子が不完全に収容されている元素である。周期表では 3～11 族に含まれる元素が該当する。
9. 図 4.8 に示す電子配置をみると，酸素原子から電子が 1 個なくなると，三つの p 軌道に一つずつ均一に電子が入って少しだけ安定な状態になる。窒素原子から電子が 1 個なくなると，一つの p 軌道が空になってしまい，酸素原子のような安定化は起こらない。

5 章

1. 例題 5.1 参照。H 原子はすべて s 軌道。



2. アンモニアの窒素原子と水の酸素原子はどちらも sp^3 混成軌道を形成しているが，アンモニアは非共有電子対がその中の一つの混成軌道に収容されているのに対し，水は非共有電子対が二つ収容されており，より強く反発し合うため，2 本の O-H 結合同士の角度は小さくなる。
3. エチルアミンの窒素原子： sp^3 混成軌道
アセトニトリルの窒素原子： sp^2 混成軌道
アセトニトリルの窒素原子の非共有電子対は sp^2 混成軌道に収容され，より原子核からの距離が近い。
4. (a)，(e)，(f)
- 5.

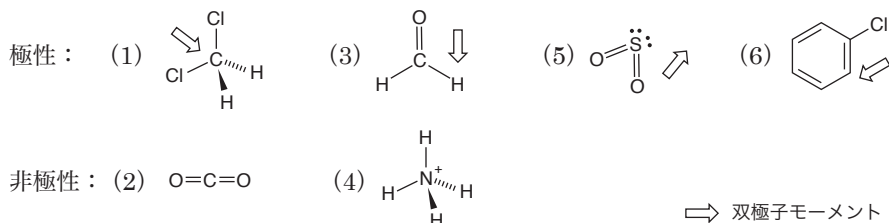


6 章

1. $HF > HCl > HBr > HI$

理由：電気陰性度が $F > Cl > Br > I$ の順に大きく H 原子との電気陰性度の差がより大きい。

2.

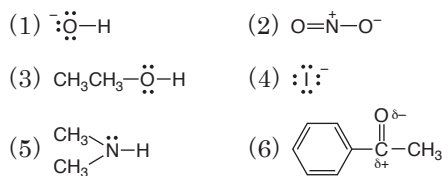


3. メタン、ヘキサン、イコサンはいずれも無極性分子であり、分子間には分散力が働いているが、分子の大きさや表面積が大きくなるほど、すなわち炭素数が多くなるほど分散力が強くなり、融点、沸点が高くなる。
4. (1) 誤： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ は分子間で水素結合が形成されているので、 CH_3OCH_3 よりも分子間相互作用が強く、沸点は高い。
 (2) 正： $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ の方が分子の表面積が小さく、分子間相互作用が小さい(図 6.6 参照)。
 (3) 誤：*p*-ニトロフェノールは分子間で水素結合を形成しており、分子内水素結合を形成している *o*-ニトロフェノールよりも融点は高い。
 (4) 誤： H_2S は水素結合を形成しないので、 H_2O よりも沸点は低い。
 (5) 誤： HF は 1 分子あたり一つしか水素結合が形成されておらず、1 分子あたり二つの水素結合が形成されている H_2O よりも分子間相互作用は弱く、沸点は低い。
5. グルコースなどの糖質は分子内にヒドロキシ基を多くもち、水と水素結合を形成する。
6. アセトンの分子内にあるカルボニル基は、分極して酸素原子が部分的負電荷を帯びているので水素結合を形成できるが、ジエチルエーテルは分極が小さく、アセトンほど強い水素結合を形成できないから。

7 章

1. 右図参照。

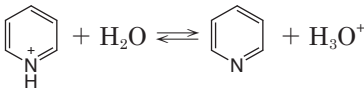
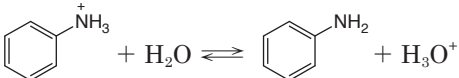
- (1) ①：O 原子が非共有電子対を供給する。
 (2) ②：N 原子が電子不足になっている。
 (3) ①：O 原子が非共有電子対を供給する。
 (4) ①：I 原子が非共有電子対を供給する。
 (5) ①：N 原子が非共有電子対を供給する。
 (6) ②：カルボニル基の C 原子が電子不足になっている。



2. (1) ②：O 原子が非共有電子対を供与する。
 (2) ①：B 原子が電子対を受容できる空の軌道をもつ。
 (3) ②：O 原子が非共有電子対を供与する。
 (4) ①：H 原子が電子対を受容できる空の軌道をもつ。
 (5) ②：O 原子が非共有電子対を供与する。
 (6) ①：Al 原子が電子対を受容できる空の軌道をもつ。
3. (1) 誤：結合の生成と開裂が同時に起こる。
 (2) 誤：発熱反応である。

- (3) 誤：遷移状態と呼ぶ。
 (4) 正：遷移状態には A-B と C⁻ の両方が含まれる。
 (5) 誤：触媒は反応物や生成物のポテンシャルエネルギーには影響しない。
4. 分子の内部エネルギーを決める要因には、分子自身の運動エネルギーや化学結合エネルギー、変角エネルギー、伸縮エネルギーなどがある。内部エネルギーが上昇する場合には、たとえば結合が切断されたときなどがある。
5. (1) ② (2) ① (3) ③
6. (1) : ① ハロゲンの付加反応，水素付加反応，グリニャール反応など
 (2) : ③ ベンゼンのニトロ化，スルホン化，フリーデルクラフツアシル化など
 (3) : ② ハロゲン化水素の脱離反応，脱水反応など
 (4) : ④ プロトンの転位，メチル基の転位など

8 章

1. (1) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 (2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 (3) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 (4) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- (5) 
- (6) 

2. (1) 誤：p*K*_a の値が小さいほど，酸性度は大きい。
 (2) 誤：p*K*_b の値が小さいほど，塩基性度は小さい。
 (3) 正：図 8.7 参照。
 (4) 誤：p*K*_a + p*K*_b = 14 である。
 (5) 誤：ほとんどが分子型で存在している。

3. (1) ① $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 ② $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
 ③ $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- 酸 塩基 共役塩基 共役酸
 ↑ ↑ ↑ ↑
 —————

- (2) ① 正 ② 正 ③ 正 ④ 正 ⑤ 誤：H₂PO₄⁻，HPO₄²⁻，PO₄³⁻ が同量存在することはない。

4. リン酸に水酸化ナトリウムを加えると中和反応が起こる.



中和前	0.04 mol	0.06 mol	
中和後	0	0.02 mol	0.04 mol



中和前	0.04 mol	0.02 mol	
中和後	0.02 mol	0	0.02 mol

すべての OH^- が中和で消費されたとき, H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} は等量存在する.

すなわち, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ となる.

(2)式について, ヘンダーソン・ハッセルバルヒの式を考えると,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad \text{なので,}$$

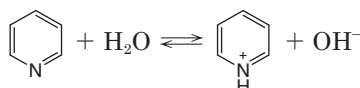
$\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 7.21$ となる.

5. トリクロロ酢酸 > クロロ酢酸 > 酢酸

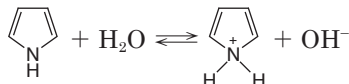
電子求引性の Cl 基が置換することで, Cl の数が多いほど共役塩基の負電荷が分散し安定化される.

6. シクロヘキシルアミンの N 原子の非共有電子対が共鳴することができないのに対して, アニリンの N 原子の非共有電子対はベンゼン環まで共鳴し, 安定化しているので, シクロヘキシルアミンのほうが N 原子に負電荷が集中し, 塩基性が強い.

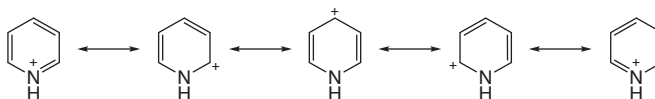
7. ピリジン



ピロール



ピリジンの共役酸は次のような共鳴構造をとり安定化するため, 塩基性を示す.



一方, ピロールの共役酸は芳香族性を失い, N 原子に電子対を受容する空の軌道も存在しないため, 塩基性を示さない.

8. (1) pH 2 (2) pH 1.7 (3) pH 11 (4) pH 3.2

9. (1) pH 2.4

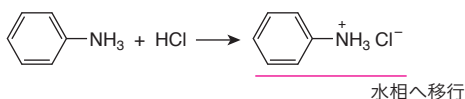
(2) 弱酸 HA 0.40 mol のうち, 0.20 mol が水酸化ナトリウムによって中和され, A^- になる. 残る HA は 0.20 mol.

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] = 0.20 \text{ mol} \div 3 \text{ L} = 0.67 \text{ mol/L}$$

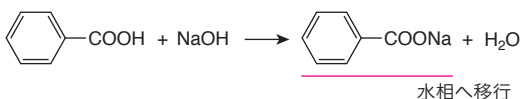
(3) $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ より,

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} = -\log_{10}(8.0 \times 10^{-5}) = 5 - \log_{10} 8 = 5 - \log_{10} 2^3 = 5 - 3 \log_{10} 2 = 4.1$$

10. (1) 有機溶媒に 0.1 mol/L NaHCO_3 を加えると, 式(8.14)および(8.15)より, 安息香酸のみがイオン化して水相へ移行し, フェノールは有機相に留まる. 水相を 0.1 mol/L HCl で酸性にすると, 安息香酸が遊離し, 分離することができる.
- (2) 有機溶媒に 0.1 mol/L 塩酸を加えると, 塩基性であるアニリンのみがイオン化して水相へ移行し, シクロヘキサノン是有機相に留まる. 水相を 0.1 mol/L NaOH で塩基性にすると, アニリンが遊離し, 分離することができる.



- (3) 有機溶媒に 0.1 mol/L 水酸化ナトリウムを加えると, 酸性である安息香酸のみがイオン化して水相へ移行し, ベンズアルデヒドは有機相に留まるので, 分離することができる.

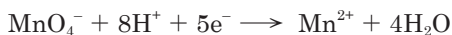
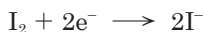
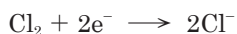
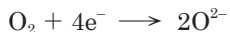


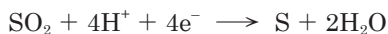
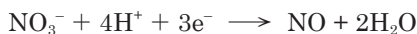
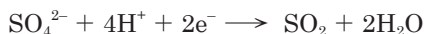
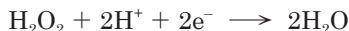
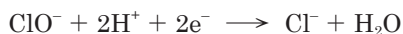
11. (a) 環外のアミノ基がプロトン化されて希塩酸に溶ける. 一方, 環内の N 原子に結合した H 原子が OH^- と反応してイオン化するため水酸化ナトリウム水溶液にも溶ける (共役塩基の N^- は共鳴によって安定化するため).
- (b) ~ (d) はいずれも水酸化ナトリウム水溶液に溶けるが, 希塩酸には溶けない.

9 章

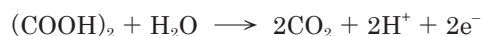
1. ① H_2 の H の酸化数は 0.
 ② Na^+ の酸化数は +1, Cl^- の酸化数は -1.
 ③ H_2O は H の酸化数が +1, O の酸化数が -2 で合計 0.
 ④ SO_4^{2-} は S の酸化数が +6, O の酸化数が -2 で合計 -2.
 ⑤ H_2S の H の酸化数は +1.
 ⑥ CO_2 の O の酸化数は -2.

2. 酸化剤





還元剤



3. Cr : +6, Mn : +4, Fe : +3, Cu : +2, Ag : +1, Ti : +4

4. 一酸化二窒素 N_2O : +1, 一酸化窒素 NO : +2, 二酸化窒素 NO_2 : +4, 亜硝酸 HNO_2 : +3, 硝酸 HNO_3 : +5

5. (1) 正 : オキシドールは約 3% H_2O_2 水溶液である.

(2) 誤 : チオ硫酸ナトリウムは還元作用をもつ.

(3) 誤 : 酸性条件下で酸化作用をもつ.

(4) 正

(5) 誤 : 酸化数は +5 である.

(6) 正

(7) 正 : チオール基 $-\text{SH}$ をもつため (図 9.12).

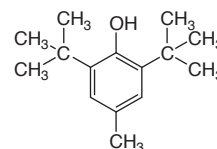
6. (1) 誤 : 還元反応である.

(2) 正

(3) 誤 : 酸化反応である.

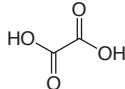
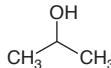
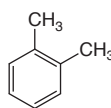
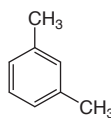
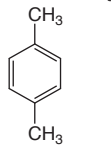
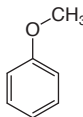
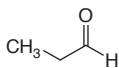
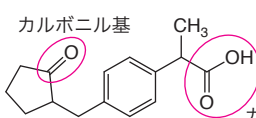
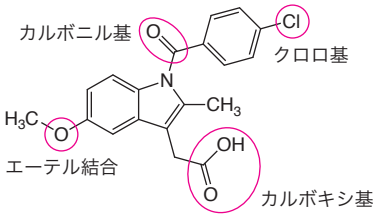
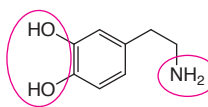
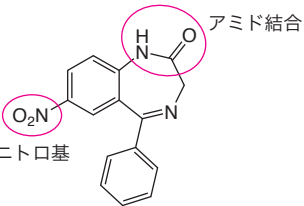
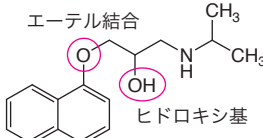
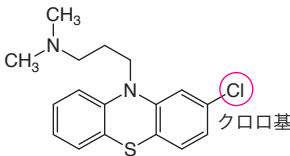
(4) 誤 : 酸化反応である.

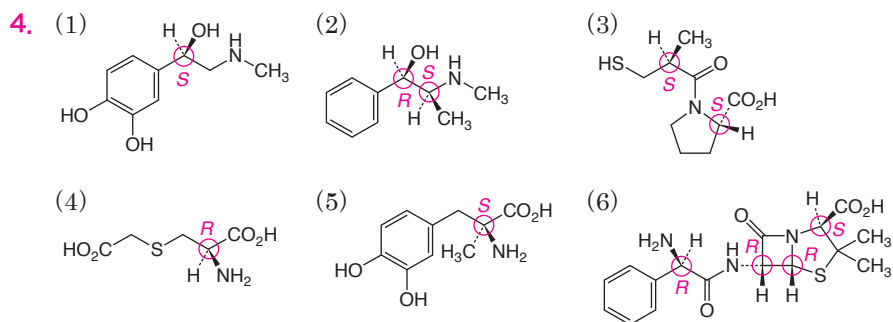
7. 構造は右の通り. BHT はヒドロキシ基の水素をラジカルに供与し, 非ラジカル性の物質にすることで, ラジカルによって連鎖的に酸化が起こるのを防ぐ役割を果たす. このとき, 自身のヒドロキシ基 $-\text{OH}$ がラジカル $-\text{O}\cdot$ になるが, ヒドロキシ基の両側に嵩高い *tert*-ブチル基が存在するので反応を起こさず, 安定に存在できる.



8. クエン酸回路における酸化反応では, NAD^+ が NADH に還元されたり (図 9.6), ユビキノンがユビキノールに還元されたりすることによってアセチル CoA が繰り返し酸化され, 最終的にクエン酸ができる. 電子伝達系では, 電子が酵素を介して NADH からユビキノン, シトクロム *c*, 酸素へと渡って酸素が水に還元される.

10 章

1. (1)  メタン酸
methanoic acid
- (2)  エタン二酸
ethanedioic acid
- (3)  2-プロパノール
propan-2-ol
- (4) *o*-キシレン  1,2-ジメチルベンゼン 1,2-dimethylbenzene
- p*-キシレン  1,3-ジメチルベンゼン 1,3-dimethylbenzene
- m*-キシレン  1,4-ジメチルベンゼン 1,4-dimethylbenzene
- (5)  メトキシベンゼン
methoxybenzene
- (6)  プロパナル
propanal
2. (6), (2), (3), (1), (5), (4)
3. (1)  カルボニル基
カルボキシ基
- (2)  カルボニル基
クロロ基
エーテル結合
カルボキシ基
- (3)  ヒドロキシ基
アミノ基
- (4)  アミド結合
ニトロ基
- (5)  エーテル結合
ヒドロキシ基
- (6)  クロロ基



5. (1) (*S*)-2-amino-3-(3,4-dihydroxyphenyl)propanoic acid

(2) 2-ethoxybenzamide

(3) (*S,S*)-2-amino-3-methylpentanoic acid

6. 略