

≡ ≡ ≡ 化 学 ≡ ≡ ≡

**【解答・採点基準】**

(100点満点)

問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点	
第1問	問1	1	⑤	4		
	問2	2	④	4		
	問3	3	③	4		
	問4	a	4	②	4	
		b	5	③	4	
第1問 自己採点小計				(20)		
第2問	問1	6	①	4		
	問2	7	②	4		
	問3	8	③	4		
	問4	a	9	④	4	
		b	10	②	4	
第2問 自己採点小計				(20)		
第3問	問1	11	③	4		
	問2	12	②	2		
		13	③	2		
	問3	a	14	③	4	
		b	15	⑧	4*	
			16	⑩	4*	
			17	②	4	
		c	18	④	4	
第3問 自己採点小計				(20)		

(注)

\*は、全部正解の場合のみ点を与える。

問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点
第4問	問1	19	③	3	
	問2	20	④	3	
	問3	21	③	4	
	問4	22	②	3	
	問5	23	④	2	
		24	①	2	
問6	25	④	3		
第4問 自己採点小計				(20)	
第5問	問1	a	26	①	4
		b	27	③	4
	問2	a	28	③	4
		b	29	④	4
		c	30	②	4
第5問 自己採点小計				(20)	
自己採点合計				(100)	

## 【解説】

### 第1問 物質の構成, 物質の状態

#### 問1 化学結合, 溶解

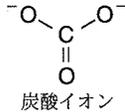
① エタノール  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  は, 共有結合でできた分子である。また, 親水性のヒドロキシ基  $-\text{OH}$  と疎水性のエチル基  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$  をもつので, 水にもヘキサンにも溶けやすい。

② 亜鉛  $\text{Zn}$  は, 金属結合でできた固体である。また, 水にもヘキサンにも溶解しない。

③ ヨウ素  $\text{I}_2$  は, 共有結合でできた分子である。無極性分子なので, 水には溶けにくく, ヘキサンには溶けやすい。

④ 塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  は, ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  と塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  からなるイオン結合でできた固体である。水には溶けやすいが, ヘキサンには溶けにくい。

⑤ 炭酸バリウム  $\text{BaCO}_3$  は, バリウムイオン  $\text{Ba}^{2+}$  と炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  からなるイオン結合でできた固体である。このうち,  $\text{CO}_3^{2-}$  は, 炭素原子  $\text{C}$  と酸素原子  $\text{O}$  が共有結合で結びついてきた多原子イオンである。炭酸バリウムは, 水に難溶性の塩で, またヘキサンにも溶けにくい。

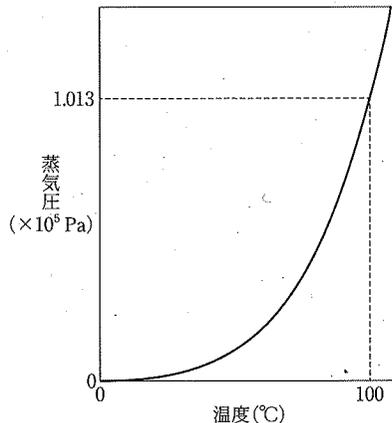


したがって, ア, イをともに満たすものは⑤である。

1 ... ⑤

#### 問2 気体, 気液平衡

次の図は, 水の蒸気圧曲線を表したものであり,  $100^\circ\text{C}$  の水の飽和蒸気圧は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  である。(このことは,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  における水の沸点が  $100^\circ\text{C}$  であることから判断できる。) また,  $100^\circ\text{C}$  以下では, 水の飽和蒸気圧は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  より低い。



水の蒸気圧曲線

ピストン付きの容積可変の容器に水を入れ,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  の圧

## 【ポイント】

### 化学結合

イオン結合: 一般に非金属元素の原子と金属元素の原子との結合

金属結合: 金属元素の原子どうしの結合

共有結合: 一般に非金属元素の原子どうしの結合

### 極性分子

分子内の結合に極性があり, 分子内でその極性が打ち消し合わず, 分子全体で極性をもつ分子。

### 無極性分子

分子内の結合に極性がない分子。または, 分子内の結合には極性があるが, その極性が互いに打ち消し合って, 分子全体では極性をもたない分子。

### 気液平衡と飽和蒸気圧

密閉容器に液体を入れて放置すると, 液体の表面から蒸発が起り, やがて単位時間当たりに蒸発する分子の数と凝縮する分子の数が等しくなり, 見かけ上, 蒸発も凝縮も起こっていない状態になる。これを気液平衡といい, このとき蒸気が示す圧力を飽和蒸気圧(蒸気圧)という。

力をかけると、100℃に達するまでは、水の飽和蒸気圧は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  より低いので、水はすべて液体である。(下図(i)→(ii))

100℃に達すると、水の飽和蒸気圧は  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  になり、水の蒸発がはじまり、やがて容器内の水はすべて気体になる。(下図(ii)→(ii')→(iii))

水がすべて気体になったとき(iiiの状態)の体積を  $V_1 \text{ (L)}$  とすると、気体の状態方程式から、 $V_1$ の値は次のように求められる。

$$\begin{aligned} 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times V_1 \text{ (L)} \\ = 0.10 \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 100) \text{ K} \\ V_1 = 3.05 \text{ L} \end{aligned}$$

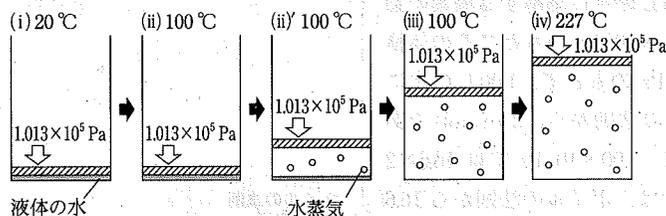
100℃からさらに温度を上げていくと、気体の物質と圧力が一定なので、絶対温度に比例して体積が増加する。(下図(iii)→(iv))

227℃のときの体積を  $V_2 \text{ (L)}$  とすると、シャルルの法則から、 $V_2$ の値は次のように求められる。

$$\frac{3.05 \text{ L}}{(273 + 100) \text{ K}} = \frac{V_2 \text{ (L)}}{(273 + 227) \text{ K}}$$

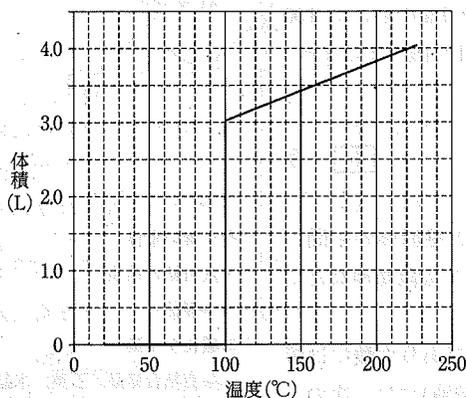
$$V_2 = 4.08 \text{ L}$$

20℃~227℃までの過程を模式的に図で表すと、次のようになる。



以上から、容器内の温度と気体の体積の関係を表したグラフは

④である。



2...④

### 問3 気体の溶解度

60℃,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで、1.00 Lの水に溶解する酸素の物質量を  $n \text{ (mol)}$  とし、気体定数を  $R \text{ (Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}))$ , 絶対温度を  $T \text{ (K)}$  ( $=273+60=333 \text{ K}$ ) とすると、気体の状態方程式から、

### 気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

$p$ : 圧力,  $V$ : 体積,  $n$ : 物質量

$T$ : 絶対温度,  $R$ : 気体定数

### シャルルの法則

一定圧力で、一定量の気体の体積  $V$

は絶対温度  $T$  に比例する。

$$\frac{V}{T} = \text{一定}$$

$$1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 16.6 \times 10^{-3} \text{ L} \\ = n \text{ (mol)} \times R \text{ (Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})) \times T \text{ (K)}$$

$$n = \frac{1.00 \times 10^5 \times 16.6 \times 10^{-3}}{RT} \text{ (mol)}$$

60°C,  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとで, 3.00 L の水に溶ける酸素の物質  
量を  $n'$  (mol) とすると, ヘンリーの法則から,

$$n' = n \times \frac{2.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{3.00 \text{ L}}{1.00 \text{ L}} = 6.00n \text{ (mol)}$$

60°C,  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  の体積を  $V'$  (L) とすると,

$$2.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times V' \text{ (L)} \\ = 6.00n \text{ (mol)} \times R \text{ (Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})) \times T \text{ (K)}$$

$$V' = \frac{6.00nRT}{2.00 \times 10^5} \\ = 6.00 \times \frac{1.00 \times 10^5 \times 16.6 \times 10^{-3}}{RT} \times \frac{RT}{2.00 \times 10^5} \\ = 49.8 \times 10^{-3} \text{ L}$$

したがって, 溶解した酸素の体積は, 60°C,  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  のも  
とで, 49.8 mL である。

(別解)

60°C,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとで, 1.00 L の水に溶解する酸素の物  
質量を  $n$  (mol) とすると, 60°C,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとでその体積  
は 16.6 mL である。60°C,  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとで, 1.00 L の水に  
溶解する酸素の物質量は, ヘンリーの法則から,  $2n$  (mol) であ  
る。 $2n$  (mol) の酸素の体積は, 60°C,  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  では  $16.6 \times 2$   
mL であるが, 60°C,  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  では, ボイルの法則から 16.6  
mL である。すなわち, 一定温度で, 一定量の溶媒に溶解する気  
体の体積は, 溶解したときの温度, 圧力で測定すると, 圧力によ  
らず一定になる。したがって, 60°C,  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとで 3.00  
L の水に溶解する酸素の体積は, 60°C,  $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  では,

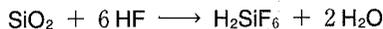
$$16.6 \text{ mL} \times \frac{3.00 \text{ L}}{1.00 \text{ L}} = 49.8 \text{ mL}$$

3...③

#### 問4 ケイ素とその化合物, 結晶の構造

a ① 正しい。ケイ素 Si の単体は, 導体と絶縁体の中間の  
電気伝導性をもつ半導体であり, 集積回路(IC)や太陽電池などに  
用いられている。

② 誤り。二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  は酸性酸化物であり塩酸には溶  
けない。なお,  $\text{SiO}_2$  はフッ化水素酸(HFの水溶液)には, 次のよ  
うに反応して溶解する。



③ 正しい。 $\text{SiO}_2$  は, 天然に石英・水晶・ケイ砂として存在し  
ている。ガラスは Na, K, B, Ca, Al などを含むケイ酸塩でき  
ており, 例えば, 窓ガラスなどに広く利用されているソーダ石灰

#### 気体の溶解度とヘンリーの法則

一定温度で, 一定量の液体に溶解する  
気体の物質量(または質量)は, 液体に接  
している気体の圧力に比例する。これを  
ヘンリーの法則という。(ただし, ヘン  
リーの法則は, 液体への溶解度が小さ  
く, 圧力があまり高くない場合に成り立  
つ。)

#### ボイルの法則

一定温度で, 一定量の気体の体積  $V$   
は圧力  $p$  に反比例する。

$$pV = \text{一定}$$

#### ケイ素の単体

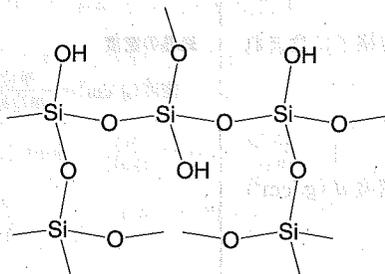
- ・共有結合結晶
- ・半導体

#### 二酸化ケイ素

- ・共有結合結晶。石英, 水晶, ケイ砂と  
して天然に存在する。
- ・酸性酸化物で, 高温で炭酸ナトリウム  
や水酸化ナトリウムと反応しケイ酸ナ  
トリウム  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  になる。
- ・フッ化水素酸に溶ける。

ガラスは、ケイ砂に炭酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  を加えて熔融することで製造されている。

④ 正しい。シリカゲルは、ケイ酸  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  を乾燥させたもので、多孔質の固体で、微細な空間が多数あるため表面に気体や色素分子が吸着しやすい。とくに親水性のヒドロキシ基  $-\text{OH}$  を多数もつため、水蒸気を吸着する力が強く、乾燥剤として用いられる。



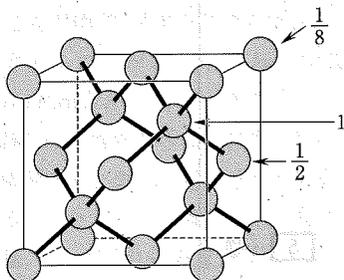
シリカゲル

4...②

b ケイ素の結晶の単位格子では、ケイ素原子は面心立方格子と同様に各頂点、各面の中心に位置し、さらに立方体の内部に4個存在している。したがって、単位格子に含まれる原子の数は、

$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + 1 \times 4 = 8 \text{ (個)}$$

頂点      面      内部



ケイ素の単位格子の体積は  $L^3 \text{ (cm}^3\text{)}$  で、含まれるケイ素原子の数は8個である。

ケイ素の結晶を加工した半径  $r \text{ (cm)}$  の球の体積は、

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \text{ (cm}^3\text{)}$$

この球に含まれるケイ素原子の数は、

$$8 \times \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \text{ (cm}^3\text{)}}{L^3 \text{ (cm}^3\text{)}} = \frac{32 \pi r^3}{3 L^3}$$

一方、球の質量は  $w \text{ (g)}$  なので、その物質量は

$$\frac{w \text{ (g)}}{M \text{ (g/mol)}} = \frac{w}{M} \text{ (mol)}$$

したがって、

$$\frac{32\pi r^3}{3L^3} = N_A (\text{/mol}) \times \frac{w}{M} (\text{mol})$$

$$N_A = \frac{32\pi Mr^3}{3wL^3} (\text{/mol})$$

(別解)

ケイ素の結晶の単位格子から求めた密度と、ケイ素の結晶を加工した球から求めた密度は等しいことに着目する。

(i) 単位格子から求めた密度

単位格子にケイ素原子が8個含まれるので、単位格子に含まれるケイ素原子の質量は、

$$M (\text{g/mol}) \times \frac{8}{N_A (\text{/mol})} = \frac{8M}{N_A} (\text{g})$$

単位格子の体積は  $L^3 (\text{cm}^3)$  と表されるので、密度  $d (\text{g/cm}^3)$  は、

$$d = \frac{\frac{8M}{N_A} (\text{g})}{L^3 (\text{cm}^3)} = \frac{8M}{L^3 N_A} (\text{g/cm}^3)$$

(ii) ケイ素の結晶を加工した球から求めた密度

半径  $r (\text{cm})$  の球の体積は、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\text{cm}^3)$$

球の質量が  $w (\text{g})$  なので、密度  $d (\text{g/cm}^3)$  は、

$$d = \frac{w (\text{g})}{\frac{4\pi r^3}{3} (\text{cm}^3)} = \frac{3w}{4\pi r^3} (\text{g/cm}^3)$$

(i), (ii) から、

$$d = \frac{8M}{L^3 N_A} = \frac{3w}{4\pi r^3}$$

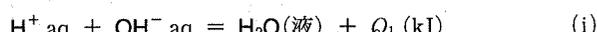
$$N_A = \frac{32\pi Mr^3}{3wL^3} (\text{/mol})$$

5 ... ③

## 第2問 物質の変化と化学平衡

### 問1 化学反応と熱

強酸と強塩基の水溶液を混合すると、水素イオン  $\text{H}^+$  と水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  から水  $\text{H}_2\text{O}$  が生成して中和熱が発生する。この中和熱を  $Q_1 (\text{kJ/mol})$  とすると、 $Q_1$  は、次の式(i)の熱化学方程式で表される。



弱酸や弱塩基の中和反応では、酸や塩基の電離をとめない、多くの場合、電離による熱の吸収も起こる。 $\text{HA}$  1 mol が電離するとき吸収される熱量を  $Q_2 (\text{kJ/mol})$  とすると、 $Q_2$  は、次の式(ii)の熱化学方程式で表される。



### 結晶の密度

$$\text{密度} (\text{g/cm}^3) = \frac{\text{単位格子の質量} (\text{g})}{\text{単位格子の体積} (\text{cm}^3)}$$

### 中和熱

酸と塩基が反応して水 1 mol が生成するときに発生する熱量。

用いた弱酸 HA および水酸化ナトリウム NaOH の物質量は、それぞれ、

$$\text{HA} \quad c \text{ (mol/L)} \times \frac{v}{1000} \text{ (L)} = \frac{cv}{1000} \text{ (mol)}$$

$$\text{NaOH} \quad 2c \text{ (mol/L)} \times \frac{v}{1000} \text{ (L)} = \frac{2cv}{1000} \text{ (mol)}$$

1 価の酸と 1 価の塩基の中和反応なので、NaOH が過剰で、 $\frac{cv}{1000}$  (mol) ずつの HA と NaOH が反応する。したがって、 $\frac{cv}{1000}$  (mol) の水素イオンと水酸化物イオンが反応したことになる。この反応で発生した熱量は、式(i)から、

$$Q_1 \text{ (kJ/mol)} \times \frac{cv}{1000} \text{ (mol)} = \frac{Q_1 cv}{1000} \text{ (kJ)}$$

また、 $\frac{cv}{1000}$  (mol) の HA が電離するとき吸収される熱量は、式(ii)から、

$$Q_2 \text{ (kJ/mol)} \times \frac{cv}{1000} \text{ (mol)} = \frac{Q_2 cv}{1000} \text{ (kJ)}$$

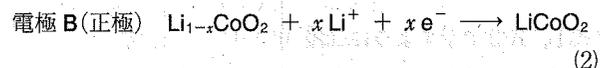
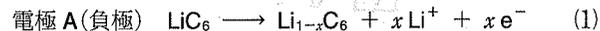
したがって、全体で発生する熱量は、

$$\frac{Q_1 cv}{1000} \text{ (kJ)} - \frac{Q_2 cv}{1000} \text{ (kJ)} = \frac{(Q_1 - Q_2) cv}{1000} \text{ (kJ)}$$

6 … ①

## 問 2 リチウムイオン電池

リチウムイオン電池では、負極活物質として黒鉛の層間にリチウム Li を取りこんだ物質 (炭素原子 C 6 個あたり Li 1 個が入るので、 $\text{LiC}_6$  と表されることが多い)、正極活物質としてコバルト (Ⅲ) 酸リチウム  $\text{LiCoO}_2$  から Li が一部失われた  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  が用いられる。放電時には、負極から  $\text{Li}^+$  が放出されて、電解液中を負極から正極に移動する。また、電子  $e^-$  は導線を通して負極から正極に移動する。したがって、酸化反応が起こり  $e^-$  が放出される電極 A が負極、 $e^-$  が流れ込み還元反応が起こる電極 B が正極である。



① 正しい。上述のとおり、電極 A は負極である。

② 誤り。電極 B には  $e^-$  が流れ込むので、 $e^-$  を受け取り酸化数が減少する原子が存在し、酸化数が増加する原子は存在しない。正極活物質である  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  には酸化数 +3 の  $\text{Co}^{3+}$  と酸化数 +4 の  $\text{Co}^{4+}$  が  $(1-x) : x$  の比で含まれており、このうち  $\text{Co}^{4+}$  が  $e^-$  を受け取って  $\text{Co}^{3+}$  になり、コバルト (Ⅲ) 酸リチウム  $\text{LiCoO}_2$  に変化する。

③ 正しい。負極から放出される  $\text{Li}^+$  の物質量と正極に取り込まれる  $\text{Li}^+$  の物質量が等しいから、電解液の質量は変化しない。

## 電池

酸化還元反応を利用して電気エネルギーを取り出す装置を電池 (化学電池) という。

負極：外部回路へ電子が流れだす電極。酸化反応が起こる。

正極：外部回路から電子が流れ込む電極。還元反応が起こる。

## 充電

放電した電池の負極、正極を、それぞれ外部電源の負極、正極に接続し、放電時と逆向きに電流を流すと、電池を元の状態に戻すことができる。この操作を充電といい、充電が可能な電池を二次電池という。

④ 正しい。二次電池を充電するときは、電池の負極、正極をそれぞれ外部電源の負極、正極に接続する。この操作により、放電時と逆向きに電流を流し、各電極で放電時と逆向きの反応を起こさせることで、電池を元の状態に戻すことができる。

7 ... ②

### 問3 反応速度、化学平衡

気体 A から気体 B が生成する反応は可逆反応であり、式(1)で表される。



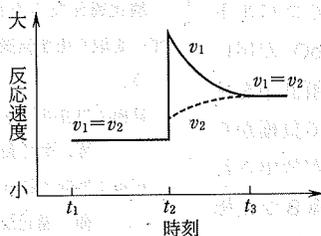
正反応による B の生成速度  $v_1$  と、逆反応による B の減少速度  $v_2$  は式(2)、式(3)で表される。 $k_1$ 、 $k_2$  は反応速度定数である。

$$v_1 = k_1[A]^2 \quad (2)$$

$$v_2 = k_2[B] \quad (3)$$

時刻  $t_1$  から  $t_2$  までは平衡状態なので  $v_1 = v_2$  である。

時刻  $t_2$  でピストンを押して圧縮し、容器の容積を小さくすると、気体 A、B のモル濃度はともに大きくなるので、反応速度は大きくなる。容積を  $\frac{1}{n}$  倍 ( $n > 1$ ) にするとモル濃度は  $n$  倍になるので、式(2)より、 $v_1$  は  $n^2$  倍、式(3)より、 $v_2$  は  $n$  倍になる。よって、 $v_1$ 、 $v_2$  いずれも大きくなるが、その割合は  $v_1 > v_2$  であり、式(1)の反応は正反応の方向(右)に進む。それとともに、気体 A のモル濃度は減少し、気体 B のモル濃度は増加するので、 $v_1$  は次第に減少し、 $v_2$  は次第に増加する。やがて、 $v_1 = v_2$  となり、再び平衡状態に達する。したがって、最も適当なグラフは③である。



8 ... ③

### 問4 電離平衡、溶解度積

a 硫化水素  $H_2S$  は、水溶液中で式(1)、式(2)で示すように二段階で電離する。それぞれの電離定数  $K_1$ 、 $K_2$  は式(3)、式(4)で表される。



$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L} \quad (4)$$

$K_1 \gg K_2$  なので、純水に  $H_2S$  を通じて飽和させた場合、水素イオン濃度は一段階目の電離で決まり、二段階目の電離は無視する

### 化学平衡

可逆反応において、正反応と逆反応の反応速度が等しくなり、見かけ上反応が停止した状態。

### 反応速度を変化させる因子

- ・濃度…反応物の濃度を大きくすると、粒子どうしの衝突回数が増え、反応速度は大きくなる。
- ・温度…温度を高くすると、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増え、反応速度は大きくなる。
- ・触媒…触媒を加えると、活性化エネルギーが小さい経路で反応が進み、反応速度は大きくなる。

ことができる。したがって、 $[H^+] \approx [HS^-]$ と近似することができる。よって、

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{[H^+]^2}{[H_2S]}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1[H_2S]}$$

$[H_2S]$ は $1.0 \times 10^{-1}$  mol/Lなので、

$$[H^+] = \sqrt{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}} \\ = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

よって、pHは4.0である。

9 ... ④

b pH 6.0のとき、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-6}$  mol/Lである。また、硫化水素を飽和させていることから、 $[H_2S] = 1.0 \times 10^{-1}$  mol/Lである。

式(6)から、

$$[S^{2-}] = K \times \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} \\ = 1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2 \times \frac{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}}{(1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L})^2} \\ = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

硫化マンガン(II)  $MnS$ の沈殿が生じないと仮定すると、

$$[Mn^{2+}][S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \\ = 1.0 \times 10^{-13} (\text{mol/L})^2 \\ \leq K_{sp, MnS} (= 1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2)$$

したがって、 $MnS$ の沈殿は生じず、

$$[Mn^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

硫化亜鉛  $ZnS$ の沈殿が生じないと仮定すると、

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \\ = 1.0 \times 10^{-13} (\text{mol/L})^2 \\ > K_{sp, ZnS} (= 2.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2)$$

したがって、 $ZnS$ の沈殿が生じる。このとき、 $[Zn^{2+}]$ は式(8)より、

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_{sp, ZnS}}{[S^{2-}]} = \frac{2.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}} \\ = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

10 ... ②

### 第3問 無機物質

#### 問1 無機物質の工業的製法

① 正しい。酸素  $O_2$ は、工業的には液体空気の分留で得られる。なお、実験室では、酸化マンガン(IV)  $MnO_2$ を触媒として、過酸化水素  $H_2O_2$ または塩素酸カリウム  $KClO_3$ を分解することでつくられる。

#### 溶解度積

金属の硫化物  $MS$ が溶解平衡にあるとき、

$$K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}]$$

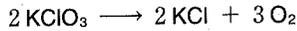
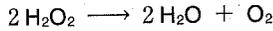
の値は一定であり、 $K_{sp}$ を溶解度積という。

沈殿生成の有無は次のように確認する。

沈殿が生じないと仮定したとき、

$$[M^{2+}][S^{2-}] > K_{sp} \cdots \text{沈殿が生じる}$$

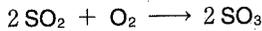
$$[M^{2+}][S^{2-}] \leq K_{sp} \cdots \text{沈殿が生じない}$$



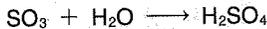
(参考) 乾燥空気中での体積パーセントが最も大きい窒素  $\text{N}_2$  の沸点は  $-196^\circ\text{C}$ , 2番目に大きい  $\text{O}_2$  の沸点は  $-183^\circ\text{C}$ , 3番目に大きいアルゴン  $\text{Ar}$  の沸点は  $-186^\circ\text{C}$  である。

② 正しい。硫酸の工業的製法である接触式硫酸製造法(接触法)は、次に示す二段階の工程からなる。

第一段階：酸化バナジウム(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$  を触媒として、二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  を空気中の酸素  $\text{O}_2$  と反応させて、三酸化硫黄  $\text{SO}_3$  にする。

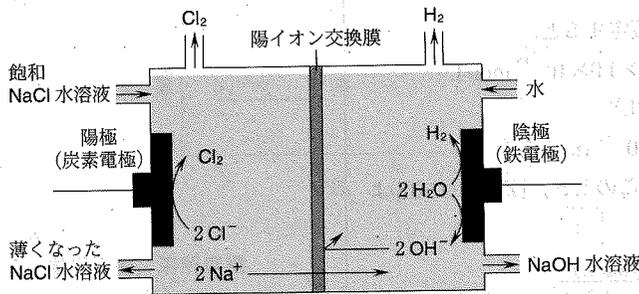


第二段階： $\text{SO}_3$  を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸としたのち、希硫酸で希釈して濃硫酸とする。



なお、原料である  $\text{SO}_2$  は、石油の脱硫過程(硫黄分を取り除く工程)などで回収された単体の硫黄を燃焼させてつくられる。また、かつては、黄鉄鉱  $\text{FeS}_2$  を焼くことによってもつくられていた。

③ 誤り。水酸化ナトリウム  $\text{NaOH}$  は、塩化ナトリウム水溶液のイオン交換膜法による電気分解でつくられる。イオン交換膜法は、次の図に示すように、中央が陽イオン交換膜(陽イオンだけを通過させる膜)で仕切られた電解槽の陽極側に塩化ナトリウム  $\text{NaCl}$  の飽和水溶液を、陰極側に水  $\text{H}_2\text{O}$  を入れて電気分解する方法である。



陽極では、塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  が酸化され塩素  $\text{Cl}_2$  が生じる。

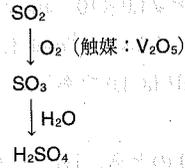
陰極では、 $\text{H}_2\text{O}$  が還元され水素  $\text{H}_2$  と水酸化物イオン  $\text{OH}^-$  が生じる。



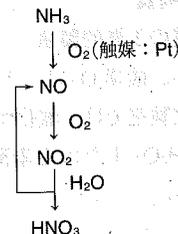
このとき、溶液の電気的中性を保つために、ナトリウムイオン  $\text{Na}^+$  が、陽イオン交換膜を通過して陽極側から陰極側へ移動する。その結果、陰極側は、 $\text{NaOH}$  水溶液になるので、これを濃縮すると、純度の高い  $\text{NaOH}$  が得られる。

④ 正しい。硝酸の工業的製法であるオストワルト法は、次に

#### 接触式硫酸製造法(接触法)



#### オストワルト法

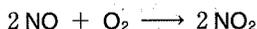


示す三段階の工程からなる。

第一段階：白金 Pt を触媒として、約 800 °C でアンモニア NH<sub>3</sub> を空気中の O<sub>2</sub> と反応させて一酸化窒素 NO にする。



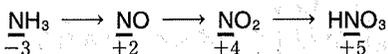
第二段階：冷却後、NO を O<sub>2</sub> とさらに反応させて二酸化窒素 NO<sub>2</sub> にする。



第三段階：NO<sub>2</sub> を水 H<sub>2</sub>O と反応させて硝酸 HNO<sub>3</sub> とする。このとき、NO も生じる。



このとき、窒素原子は次に示すように段階的に酸化される。

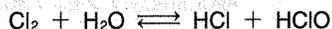


11 … ③

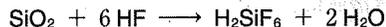
## 問2 気体の性質

窒素 N<sub>2</sub>、塩素 Cl<sub>2</sub>、一酸化炭素 CO、フッ化水素 HF のうち、水に溶けるものは Cl<sub>2</sub>、HF であり、どちらも水溶液は酸性を示す。また、N<sub>2</sub>、CO は水に溶けにくい。

A は、水に溶け、その水溶液は漂白・殺菌作用を示すので、Cl<sub>2</sub> (②) である。なお、Cl<sub>2</sub> の水溶液は塩素水とよばれる。塩素水が漂白剤や消毒剤として用いられるのは、Cl<sub>2</sub> と水 H<sub>2</sub>O の反応によって生じる次亜塩素酸 HClO が強い酸化力を示すからである。



なお、I は、HF である。水溶液はフッ化水素酸とよばれ、弱酸性を示す。また、ガラスの主成分である SiO<sub>2</sub> と反応するので、フッ化水素酸はポリエチレン容器に保存される。



ヘキサフルオロケイ酸

ウは、水に溶けにくく、高温で強い還元作用を示すので、CO (③) である。なお、この性質を利用して、CO は鉄の製錬など、金属の酸化物の還元利用されている。



なお、エは、N<sub>2</sub> である。液体窒素は、液体空気に分留で得られ、冷却剤として利用される。

12 … ②, 13 … ③

還元作用をもつ気体

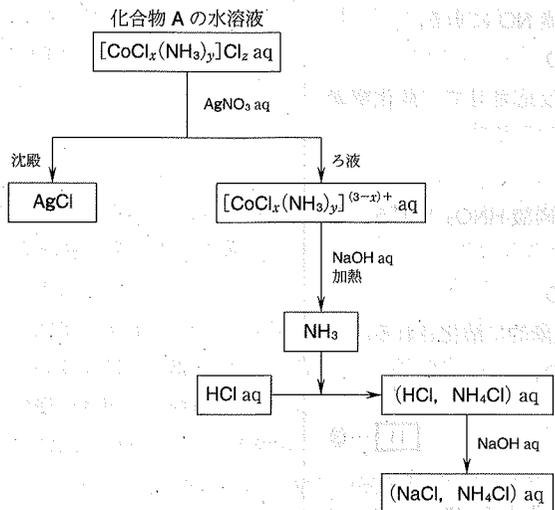
H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>(高温), CO(高温)など

酸化作用をもつ気体

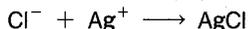
O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub> など

### 問3 塩化銀の性質，錯塩の化学式の決定

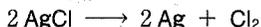
実験Ⅰ・実験Ⅱの概要をまとめると，次のようになる。



a 実験Ⅰで生じる白色沈殿は，塩化銀 AgCl である。

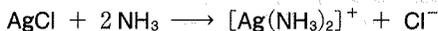


① 正しい。AgCl は感光性があり，光を当てると分解して銀 Ag が遊離する。



② 正しい。AgCl は熱水に溶けにくい。なお，水に難溶性の塩化物のうち，塩化鉛(Ⅱ) PbCl<sub>2</sub> は熱水に溶ける。

③ 誤り。AgCl は，濃アンモニア NH<sub>3</sub> 水にジアンミン銀(Ⅰ) イオン [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> となって溶ける。

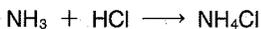


④ 正しい。AgCl は，チオ硫酸ナトリウム Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液に錯イオン [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> となって溶ける。



14 … ③

b 実験Ⅱで発生した NH<sub>3</sub> の物質量を  $n$  (mol) とする。発生した NH<sub>3</sub> を塩酸(HCl の水溶液)に吸収させると，次式に示す反応が起こる。



したがって， $n$  (mol) の NH<sub>3</sub> を吸収させた後の水溶液 100 mL に含まれる未反応の HCl の物質量は，

$$1.00 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} - n \text{ (mol)} = (0.100 - n) \text{ (mol)}$$

である。この HCl を中和するために要した 1.00 mol/L の NaOH 水溶液の体積が 20.0 mL であるから，中和反応の量的関係より，

$$1 \times (0.100 - n) \text{ (mol)} = 1 \times 1.00 \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L}$$

$$n = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

錯イオン

金属イオンに非共有電子対をもつ分子やイオンが配位結合してできたイオン。

配位結合している分子やイオンを配位子，配位子の数を配位数という。

水に難溶性の塩化物

AgCl(白色)…アンモニア水に溶ける。

PbCl<sub>2</sub>(白色)…熱水に溶ける。

中和反応の量的関係

酸から生じる H<sup>+</sup> の物質量

= 塩基から生じる OH<sup>-</sup> の物質量

(塩基が受け取る H<sup>+</sup> の物質量)

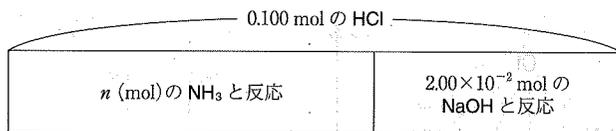
したがって，

酸の価数 × 酸の物質量

= 塩基の価数 × 塩基の物質量

(別解)

用いた  $(1.00 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L}) = 0.100 \text{ mol}$  の HCl は、次図に示すように、 $n \text{ (mol)}$  の  $\text{NH}_3$  および  $(1.00 \text{ mol/L} \times \frac{20.0}{1000} \text{ L}) = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  の NaOH と過不足なく中和反応している。



したがって、中和反応の量的関係より、

$$1 \times 0.100 \text{ mol} = 1 \times n \text{ (mol)} + 1 \times 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

[15] … ④, [16] … ④, [17] … ④

c 化合物 A は、水に溶けて、次のように錯イオン

$[\text{CoCl}_x(\text{NH}_3)_y]^{(3-x)+}$  と  $\text{Cl}^-$  に電離する。



したがって、化合物 A は  $(3-x)$  価の陽イオン  $[\text{CoCl}_x(\text{NH}_3)_y]^{(3-x)+}$  と 1 価の陰イオン  $\text{Cl}^-$  が物質質量比 1 :  $z$  で結びついた化合物である。なお、この錯イオンは  $\text{Co}^{3+}$  に  $x$  個の  $\text{Cl}^-$  と  $y$  個の  $\text{NH}_3$  が配位結合していることから、その電荷は、 $(+3) + (-1) \times x = +(3-x)$  と求められる。

イオンからなる物質は、全体として電氣的に中性であるから、陽イオンがもつ正電荷の絶対値と陰イオンがもつ負電荷の絶対値が等しく、次式が成り立つ。

(陽イオンの価数)  $\times$  (陽イオンの数)

= (陰イオンの価数)  $\times$  (陰イオンの数)

$$(3-x) \times 1 = 1 \times z$$

$$x + z = 3$$

(1)

1 mol の化合物 A が水に溶けて電離するとき、 $z \text{ (mol)}$  の  $\text{Cl}^-$  が生じるので、実験 I では、1 mol の化合物 A から  $z \text{ (mol)}$  の  $\text{AgCl}$  (式量 143.5) が生じることになる。したがって、実験 I について、

$$1 \text{ mol} : z \text{ (mol)} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} : \frac{2.87 \text{ g}}{143.5 \text{ g/mol}}$$

$$z = 1$$

よって、式(1)より、

$$x = 3 - z = 3 - 1 = 2$$

1 mol の化合物 A に含まれる  $\text{NH}_3$  の物質質量は  $y \text{ (mol)}$  なので、

b より、

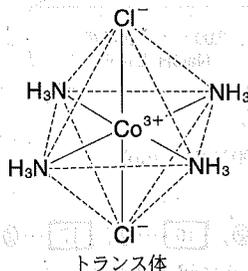
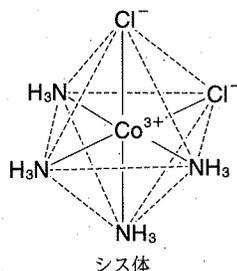
$$1 \text{ mol} : y \text{ (mol)} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ mol} : 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$y = 4$$

以上より、化合物 A の化学式は  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  であり、A を構成する錯イオンの化学式は  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  であることがわかる。なお、錯イオン中の  $\text{Co}^{3+}$  の配位数は 6 である。

(参考)

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$  は八面体形の立体構造をもつことが知られており、次の図に示すように、二つの  $\text{Cl}^-$  の空間的配置が異なる 2 種類の立体異性体が存在する。(  $\text{Cl}^-$  が隣り合っているものをシス体、  $\text{Co}^{3+}$  をはさんで反対側にあるものをトランス体という。)

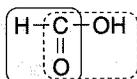


18...④

## 第 4 問 有機化合物

### 問 1 カルボン酸

① 正しい。ギ酸  $\text{HCOOH}$  は、分子内にホルミル基(アルデヒド基)の構造をもつので還元性を示す。

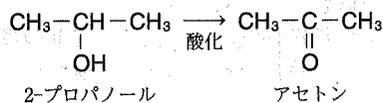


ホルミル基 カルボキシ基

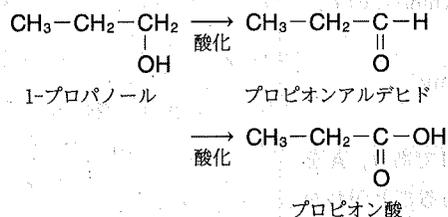
したがって、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム  $\text{KMnO}_4$  水溶液にギ酸を加えると、赤紫色の過マンガン酸イオン  $\text{MnO}_4^-$  が還元され、マンガン(II)イオン  $\text{Mn}^{2+}$  になるので、脱色される。

② 正しい。酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  の融点は  $17^\circ\text{C}$  で、純度の高いものは、室温が低いと凝固するので水酢酸とよばれる。

③ 誤り。2-プロパノールは第二級アルコールであり、硫酸酸性の二クロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  水溶液で酸化すると、ケトンであるアセトンになる。

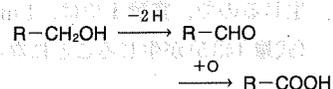


なお、第一級アルコールである 1-プロパノールを酸化すると、プロピオンアルデヒドになり、さらに酸化するとプロピオン酸が生じる。

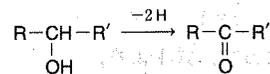


### アルコールの酸化

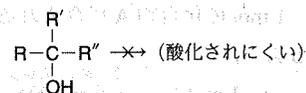
(第一級アルコール)



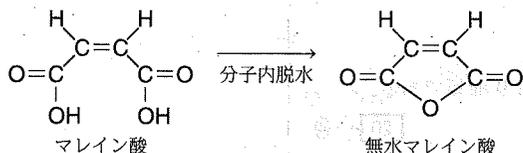
(第二級アルコール)



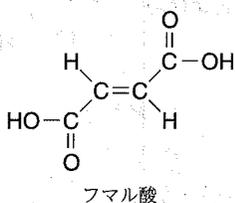
(第三級アルコール)



④ 正しい。マレイン酸は、シス形の構造をとり、分子中の2個のカルボキシ基が近い位置にあるため、加熱するとカルボキシ基2個から水1分子がとれ、無水マレイン酸になる。



なお、トランス形のフマル酸は、分子中の2個のカルボキシ基が離れた位置にあるため、同様に加熱しても脱水反応は起こらない。

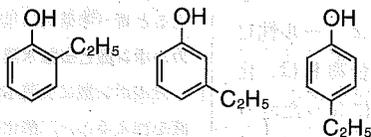


19 ... ③

## 問2 フェノール類の構造異性体

芳香族化合物のうち、水酸化ナトリウム水溶液に加えると塩になって溶ける、すなわち酸であるものとしては、フェノール類、スルホン酸、カルボン酸が考えられるが、酸素原子Oの数が1個であることから、フェノール類であるものの数が問われている。分子式  $C_6H_4(C_2H_5)OH$  から、フェノール類であるものは、二置換体  $C_6H_4(C_2H_5)_2OH$  と三置換体  $C_6H_3(CH_3)_2OH$  が考えられる。

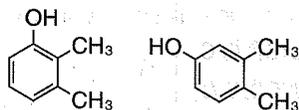
二置換体  $C_6H_4(C_2H_5)_2OH$  には次の3つの異性体がある。



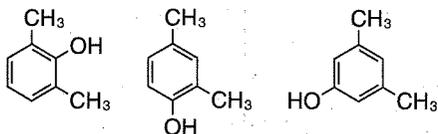
三置換体は、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンのベンゼン環の水素原子HがOHに置き換わったものを考えればよい。

それぞれ考えられる異性体は、

*o*-キシレンからは、



*m*-キシレンからは、

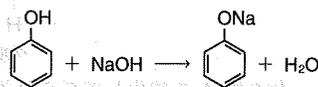


## シス-トランス異性体(幾何異性体)

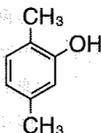
二重結合などの回転できない構造によって生じる立体異性体。一般に、同種の原子または原子団が二重結合をはさんで同じ側にある場合はシス形、反対側にある場合はトランス形という。

## フェノール類

ベンゼン環にヒドロキシ基 -OH が直接結合した化合物。弱い酸性を示し、水酸化ナトリウム水溶液と反応して塩をつかって溶ける。



p-キシレンからは、

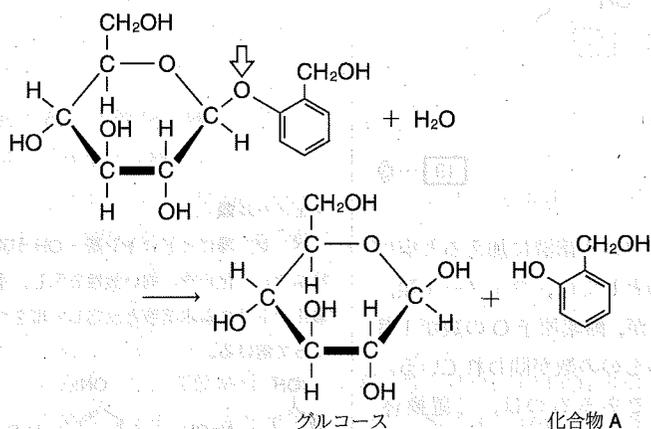


したがって、フェノール類である異性体は9種類である。

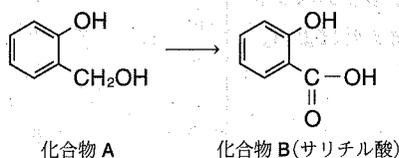
20...④

### 問3 サリチル酸とその誘導体

サリシンを図の◇で示したエーテル結合の部分で加水分解すると、グルコースと化合物Aが生じることから、加水分解は次の反応式で表される。なお、化合物Aはサリチルアルコールとよばれる。



化合物Aを酸化して得られる化合物Bは、分子式  $C_7H_6O_3$  で、塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色し、また炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると二酸化炭素が発生することから、フェノール性ヒドロキシ基とカルボキシ基をもつ。したがって、化合物Bは、化合物Aの側鎖の  $-CH_2OH$  が酸化されて  $-COOH$  になったサリチル酸と判断できる。



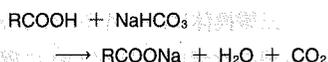
サリチル酸にメタノールと濃硫酸を作用させて生じた化合物Cはサリチル酸メチル、サリチル酸に無水酢酸を作用させて生じた化合物Dはアセチルサリチル酸である。

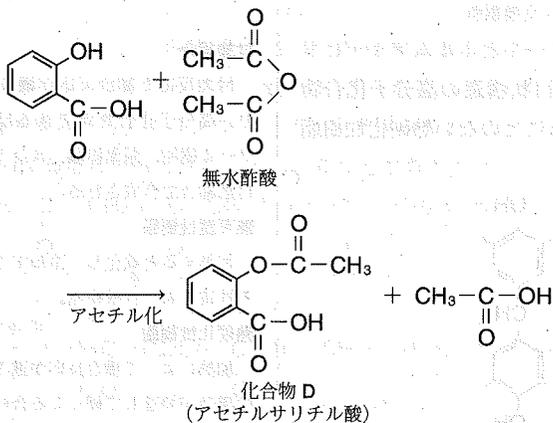
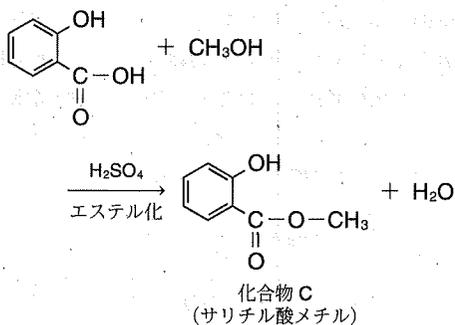
### フェノール類の検出反応

フェノール類に塩化鉄(III)水溶液を加えると青～赤紫色に呈色する。

### カルボン酸と炭酸水素ナトリウム

カルボン酸に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素が発生する。



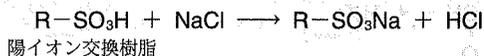


化合物 A, C, D のうちで、塩化鉄(III)水溶液を加えると呈色するものは、フェノール性ヒドロキシ基をもつ A と C、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると気体(二酸化炭素)が発生するものは、カルボキシ基をもつ D である。したがって、正解は ③ である。

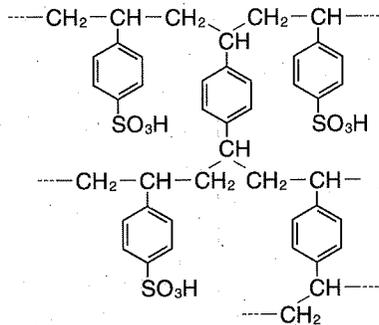
21 ... ③

#### 問4 合成高分子化合物

① 正しい。円筒容器(カラム)にスルホ基  $-\text{SO}_3\text{H}$  をもつ陽イオン交換樹脂を詰め、塩化ナトリウム水溶液を通すと、 $\text{Na}^+$  と  $\text{H}^+$  が交換され、希塩酸が流出してくる。したがって、流出液は酸性を示す。

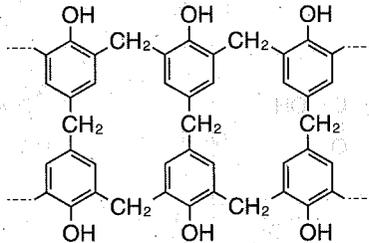


なお、陽イオン交換樹脂として、スチレンと *p*-ジビニルベンゼンの共重合体にスルホ基  $-\text{SO}_3\text{H}$  を導入したものがよく用いられる。



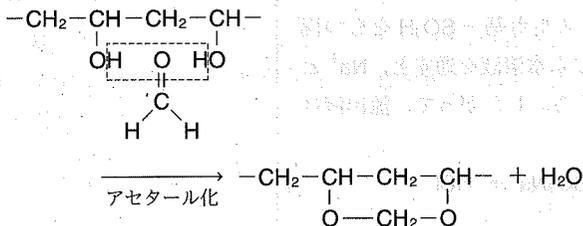
スルホ基をもつ陽イオン交換樹脂

② 誤り。フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドの付加縮合によって合成される立体網目状構造の高分子化合物で、一度硬化すると加熱しても軟化することのない熱硬化性樹脂である。

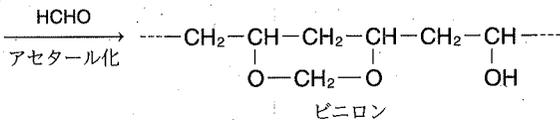
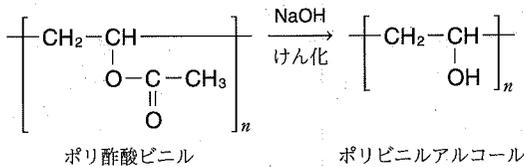


フェノール樹脂

③ 正しい。ポリビニルアルコールは、ヒドロキシ基  $\text{---OH}$  を多くもつので水溶性である。ポリビニルアルコールをホルムアルデヒド  $\text{HCHO}$  水溶液で処理(アセタール化)すると、 $\text{---OH}$  の一部が  $\text{---O---CH}_2\text{---O---}$  の構造に変化し、水に不溶で繊維として用いられるピニロンが得られる。



なお、ポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコールを経てピニロンが合成される過程を次に示す。



### 付加縮合

付加反応と縮合反応が繰り返し起こり、高分子化合物ができる反応。フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂は付加縮合で合成される。

### 熱可塑性樹脂

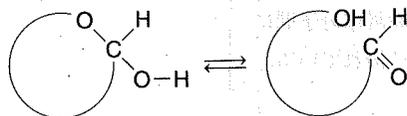
加熱すると軟化し、冷却すると硬化する性質をもつ合成樹脂。

### 熱硬化性樹脂

加熱によって重合反応が進み、網目状の構造が発達して硬くなる合成樹脂。



した鎖状構造にはホルミル基があるため、還元性を示す。



(1)

記述Ⅱ 加水分解されるのは二糖，多糖である。スクロース，マルトース，アミロースを完全に加水分解して生じる単糖は，

スクロース → グルコース，フルクトース

マルトース → グルコース

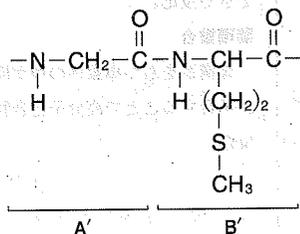
アミロース → グルコース

よって，加水分解によりエのみが得られるもの(アとウ)は，マルトースとアミロースである。

以上から，ア：アミロース，エ：グルコースと決まる。なお，イはスクロース，ウはマルトースである。

23…④， 24…①

問6 このポリペプチドは，次のような部分構造をもつ。



図のA'はアミノ酸Aに由来する繰り返し単位，B'はアミノ酸Bに由来する繰り返し単位を表している。いずれも，もとのアミノ酸1分子当たりHとOHが1個ずつとれた構造なので，それぞれの式量は，

$$A' = 75 - 18 = 57$$

$$B' = 149 - 18 = 131$$

このポリペプチド1分子に含まれるA'とB'の数をm，nとすると，AとBの数の比(A:B)はm:nである。また，分子量が十分大きくポリペプチド末端のHとOHは無視できることから，このポリペプチドの分子量は，57m+131nと表される。

硫黄S(原子量32)はB'のみに含まれることから，硫黄の含有率(質量パーセント)は次式で表される。

$$\frac{32n}{57m+131n} \times 100 = 20\%$$

$$\frac{n}{m} = \frac{57}{29} = 1.96 \approx 2$$

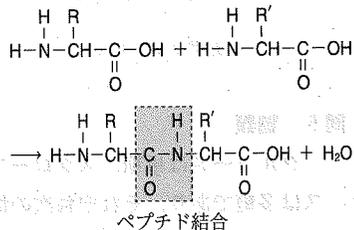
$$m:n \approx 1:2$$

なお，アミノ酸Aはグリシン，アミノ酸Bはメチオニンである。

25…④

### ペプチド

アミノ酸の-COOHと別のアミノ酸の-NH<sub>2</sub>の間で脱水縮合するとアミド結合-CONH-ができる。アミノ酸どうしのアミド結合を特にペプチド結合といい，アミノ酸がペプチド結合により結合してできた化合物をペプチドという。



第5問 電離平衡, 糖類, タンパク質

問1 弱酸の電離平衡, 糖の反応

a 乳酸水溶液中の乳酸  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  の電離度  $\alpha$  は, 式(4)で表される。

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]} \quad (4)$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]} \text{ より,}$$

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

よって,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]}{\frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{H}^+]}{K_a} + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]} \\ &= \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K_a} + 1} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} \end{aligned}$$

また, 次のように求めることもできる。

乳酸水溶液のモル濃度を  $c$  (mol/L) とすると, 平衡時の各分子・イオンのモル濃度は次のようになる。

	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$\rightleftharpoons$	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$	$+$	$\text{H}^+$
電離前	$c$		$0$		$0$
変化量	$-c\alpha$		$+c\alpha$		$+c\alpha$
平衡時	$c(1-\alpha)$		$c\alpha$		$c\alpha$
			(単位: mol/L)		

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]} = \frac{c\alpha[\text{H}^+]}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha[\text{H}^+]}{1-\alpha}$$

$$\alpha = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

26 …①

b 得られた水溶液の水素イオン濃度は,  $[\text{H}^+] = 1.6 \times 10^{-4}$  mol/L なので, a より, 乳酸の電離度  $\alpha$  は,

$$\alpha = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} + 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 0.50$$

得られた水溶液中の乳酸のモル濃度を  $c$  (mol/L) とすると,  $[\text{H}^+] = c\alpha$  より,

$$c = \frac{[\text{H}^+]}{\alpha} = \frac{1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{0.50} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

式(1)の反応により, ラクトース 1 mol が完全に加水分解すると, 1 mol のグルコースと 1 mol のガラクトースの合計 2 mol の単糖が得られる。また, 式(2)の反応により乳酸発酵すると, 単糖 1 mol あたり, 2 mol の乳酸が生じる。

$1.6 \times 10^{-4}$  mol/L のラクトース水溶液 100 mL に乳酸菌を作用させて放置したとき, ラクトースは完全に加水分解されたので,

生じた単糖のモル濃度は、

$$1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 2 = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

単糖のうち、乳酸発酵した割合を  $x$  (%) とすると、発酵後の乳酸のモル濃度について、

$$3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times \frac{x}{100} \times 2 = 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$x = 50 (\%)$$

なお、乳酸のモル濃度  $c$  (mol/L) は、次のように求めることもできる。

乳酸は、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  または  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$  として存在しているので、

$$c = [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]}, \quad [\text{H}^+] = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ より,}$$

$$1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] \times 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-]$$

また、乳酸の電離の反応式より、

$$[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ なので,}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}] &= [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-] \\ &= 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

よって、

$$c = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L} + 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$= 3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

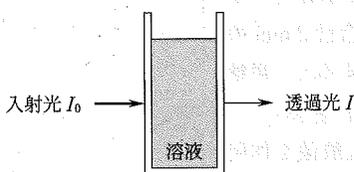
27 ... ③

## 問2 タンパク質の濃度測定(吸光光度法)

a 問題文に記されている内容をまとめると、次のとおりである。

- ・タンパク質水溶液のビウレット反応により、波長 540 nm の光を吸収する赤紫色の溶液となる。この色の濃さは、タンパク質の濃度(g/L)に比例する。
- ・ビウレット反応による赤紫色の濃さを測定するために、波長 540 nm の光を当てる。

溶液に当てた光(入射光)の強さを  $I_0$ 、溶液を通り抜けた光(透過光)の強さを  $I$  とし、吸光度  $A = -\log_{10} \frac{I}{I_0}$  と定義すると、 $A$  は色の濃さ(光を吸収する物質の濃度)に比例するので、 $A$  とタンパク質の濃度(g/L)は比例関係にある。



実験 I、表 1 のタンパク質水溶液の濃度  $c$  (g/L) と吸光度  $A$  の

## タンパク質の検出反応

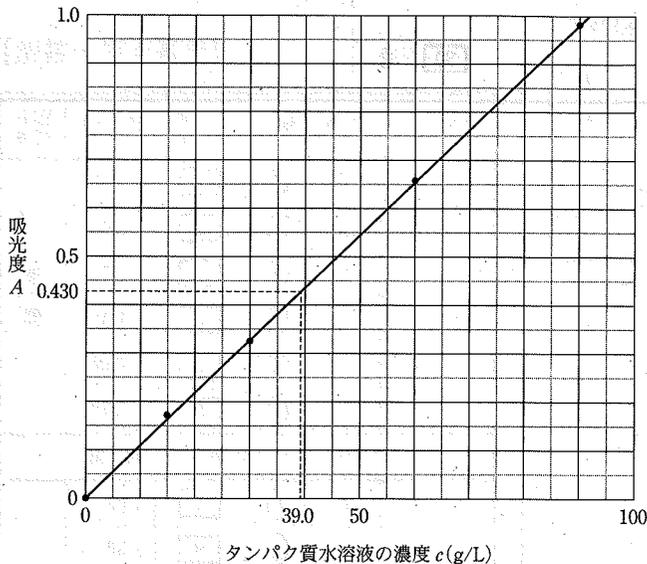
**ビウレット反応** 水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(II)水溶液を加えると赤紫色を呈する。アミノ酸 3 分子以上からなるペプチドで呈色する。

**キサントプロテイン反応** 濃硝酸を加えて加熱後、アンモニア水などの塩基を加えると橙黄色になる。フェニルアラニンやチロシンなどに含まれるベンゼン環のニトロ化によって呈色する。

**硫黄の検出** 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、酢酸で中和し、酢酸鉛(II)水溶液を加えると PbS の黒色沈殿を生じる。硫黄から硫化鉛(II)が生成するために起こり、硫黄を含むアミノ酸にはシステインなどがある。

**ニンヒドリン反応** ニンヒドリン水溶液を加えて加温すると、赤紫~青紫色を呈する。アミノ基による反応で、アミノ酸も呈色する。

関係を方眼紙に記すと、次のようになる。



実験Ⅱで調製した水溶液 B の吸光度  $A$  が 0.430 と測定されたので、グラフを読み取ることにより、この水溶液 B 中のタンパク質 A の濃度は 39.0 g/L とわかる。

鶏卵 1 個の卵白に含まれるタンパク質 A を水に溶かして 50 mL の水溶液 B としたので、鶏卵 1 個の卵白に含まれるタンパク質 A の質量は、

$$39.0 \text{ g/L} \times \frac{50}{1000} \text{ L} = 1.95 \text{ g} \approx 2.0 \text{ g}$$

28 ... ㉓

b タンパク質 A の平均分子量を  $M$  とすると、水溶液 B 中のタンパク質 A の濃度は 39.0 g/L なので、そのモル濃度は、

$$\frac{39.0 \text{ g/L}}{M \text{ (g/mol)}} = \frac{39.0}{M} \text{ (mol/L)}$$

27 °C (300 K) での浸透圧は  $2.1 \times 10^3 \text{ Pa}$  であったので、ファンツホッフの法則より、

$$\begin{aligned} 2.1 \times 10^3 \text{ Pa} &= \frac{39.0}{M} \text{ (mol/L)} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K} \\ M &= 4.62 \times 10^4 \approx 4.6 \times 10^4 \end{aligned}$$

29 ... ㉔

c ビウレット反応を示す化合物であれば、この実験の測定方法により、その濃度を求めることができる。ビウレット反応は、分子中にペプチド結合を 2 個以上含む場合に起こる。

㉔ カゼインはタンパク質であり、ビウレット反応を示すので、この実験により濃度を測定することができる。

なお、㉓ アラニン  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH}$  は  $\alpha$ -アミノ酸、㉔ セル



浸透圧(ファンツホッフの法則)

$$\Pi = cRT$$

$\Pi$  (Pa) : 溶液の浸透圧

$c$  (mol/L) : 溶質粒子の総モル濃度

$T$  (K) : 絶対温度

$R$  (Pa·L/(K·mol)) : 気体定数

ローズ ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> は多糖類, ④ 酢酸  $CH_3COOH$  はカルボン酸であり, いずれもビウレット反応を示さない。

30 ... ②