

【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	A	問1	1	2	3	
		問2	2	3	3	
	B	問3	3	4	3	
		問4	4	4	4※1	
	5		5			
	C	問5	6	5	3	
		問6	7	3	3	
		問7	8	7	4	
第1問 自己採点小計					(23)	
第2問	A	問1	1	1	3	
		問2	2	1	3	
		問3	3	3	3	
		問4	4	3	3	
	B	問5	5	2	3	
		問6	6	5	3	
		問7	7	2	4	
第2問 自己採点小計					(22)	
第3問	A	問1	1	2	3	
		問2	2	4	3	
		問3	3	2	4	
	B	問4	4	3	2	
			5	4	2	
		問5	6	4	3	
問6	7	3	3			
第3問 自己採点小計					(20)	

(注)

- ※1は、第1問の解答番号 **3** で④を解答し、かつ、全部正解の場合に点を与える。ただし、第1問の解答番号 **3** の解答に応じ、解答番号 **4**・**5** を以下のいずれかの組合せで解答した場合も点を与える。
 - ・解答番号 **3** で①を解答し、かつ、解答番号 **4** で⑨、解答番号 **5** で⑥を解答した場合。
 - ・解答番号 **3** で②を解答し、かつ、解答番号 **4** で⑨、解答番号 **5** で⑨を解答した場合。
 - ・解答番号 **3** で⑩を解答し、かつ、解答番号 **4** で④、解答番号 **5** で②を解答した場合。
 - ・解答番号 **3** で⑤を解答し、かつ、解答番号 **4** で④、解答番号 **5** で⑨を解答した場合。
- ※2の正解は、順序を問わない。

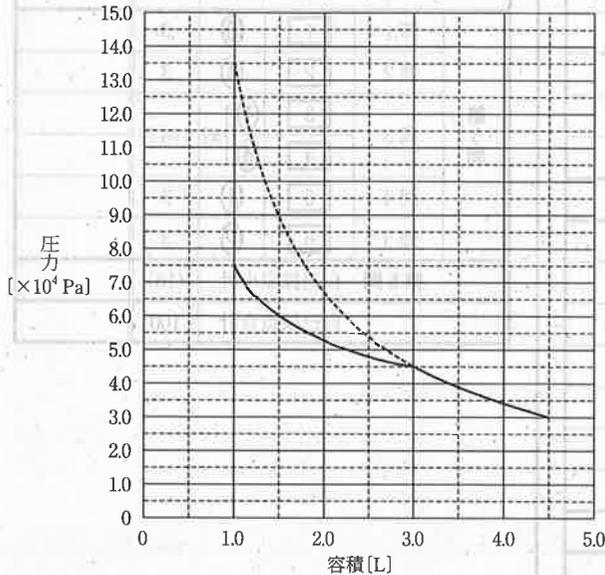
問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点
第4問	問1	1	④	3	
	問2	2	③	3	
	問3	3	③	3	
		4	⑤	4	
	問4	5	④	3	
		6	②	3	
第4問 自己採点小計					(19)
第5問	問1	1	③	3	
	問2	2	④	3	
	問3	3	①	※2 4(各2)	
		4	④		
	問4	5	①	3	
問5	6	②	3		
第5問 自己採点小計					(16)
自己採点合計					(100)

【解説】

第1問 物質の状態と変化

A 混合気体と蒸気圧

容積を4.5 Lから1.0 Lまで小さくしていった過程で物質Xの液体が生じていないとすると、気体全体の総物質量は一定であり、温度も一定なので、この混合気体について、ボイルの法則($pV=k$)が成り立つ。したがって、容器内の圧力と容積の関係を表すグラフは、3.0 Lから1.0 Lでは次の図の破線(----)のようになる。



実際には、容器内の圧力と容積の関係を表すグラフは、上図の実線(—)のようになったので、この圧縮の過程でXの液体が生じていることがわかる。図より、Xの液体が生じ始めたときの容積は3.0 Lと読み取れる。このことを以下で確かめてみる。

Xの液体が生じ始めたときの容積をV[L]とする。Xは、容積が4.5 LからV[L]まではすべて気体で存在し、V[L]から1.0 Lまでは気液平衡の状態が存在する。Xがすべて気体で存在するとき、Xの気体の物質量および温度は一定なので、ボイルの法則が成り立ち、Xの分圧 P_x は体積に反比例する。また、Xが気液平衡の状態が存在するとき、 P_x は50℃におけるXの飽和蒸気圧に等しい。したがって、容積が4.5 LからV[L]までは、 P_x はボイルの法則に従って変化し、V[L]から1.0 Lまでは、 P_x は50℃におけるXの飽和蒸気圧で一定となる。以上より、容積を4.5 Lから1.0 Lまで小さくしていったときの P_x と容積の関係を表すグラフは、次の図のようになる。

【ポイント】

気体の圧力、体積、絶対温度の関係

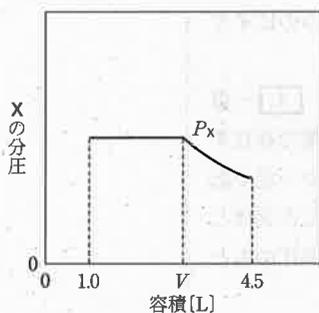
- ・物質量 n : 一定
- $\frac{pV}{T} = \text{一定}$ (ボイル・シャルルの法則)
- ・物質量 n , 温度 T : 一定
- $pV = \text{一定}$ (ボイルの法則)
- ・物質量 n , 圧力 p : 一定
- $\frac{V}{T} = \text{一定}$ (シャルルの法則)
- ・物質量 n , 体積 V : 一定
- $\frac{p}{T} = \text{一定}$

混合気体の圧力

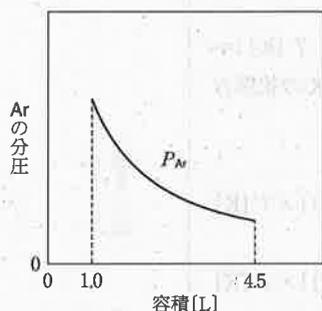
- 全圧 混合気体が示す圧力。
- 分圧 成分気体が単独で、混合気体と同じ体積を占めたときの圧力。
- ・全圧 = 分圧の総和
(ドルトンの分圧の法則)
- ・分圧の比 = 物質量の比
- ・分圧 = 全圧 × モル分率
(モル分率 混合気体全体に対する成分気体の物質量の割合)

気液平衡と飽和蒸気圧

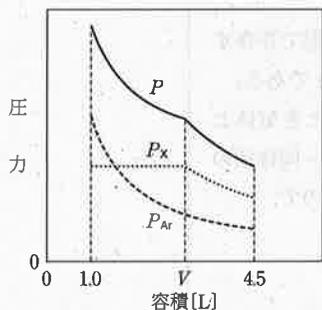
密閉容器に液体を入れて放置すると、液体の表面から蒸発が起こり、やがて、単位時間当たりに蒸発する分子の数と凝縮する分子の数が等しくなり、見かけ上、蒸発も凝縮も起こっていない状態になる。これを気液平衡といい、そのときの蒸気が示す圧力を飽和蒸気圧(蒸気圧)という。



一方、アルゴンは、この過程で常にすべて気体で存在するから、ボイルの法則が成り立ち、アルゴンの分圧 P_{Ar} は体積に反比例する。したがって、容積を 4.5 L から 1.0 L まで小さくしていったときの P_{Ar} と容積の関係を表すグラフは、次の図ようになる。



ドルトンの分圧の法則より、容器内の圧力(混合気体の全圧) P は、 $P = P_X + P_{Ar}$ で表されるから、容積を 4.5 L から 1.0 L まで小さくしていったときの P と容積の関係を表すグラフは、次の図ようになる。



与えられたグラフから V の値を読み取ると、 $V = 3.0$ L である。

問1 与えられたグラフより、容積が 3.0 L のとき、容器の圧力は 4.5×10^4 Pa である。このとき、 X はすべて気体として存在する。混合気体において、分圧 = 全圧 \times モル分率であり、物質量の比は、 $Ar : X = 1 : 2$ なので、

$$P_X [\text{Pa}] = 4.5 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{2}{1+2} = 3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

容積が 3.0 L になったとき、 X の液体が生じ始めたので、このときの X の分圧は、 50°C における X の飽和蒸気圧に等しい。したがって、 50°C における X の飽和蒸気圧は 3.0×10^4 Pa であるか

ら、表1の4種類の物質(ア～エ)のうち、Xに該当するのはイである。

1 ... ②

問2 容積が3.0 Lから1.0 Lのとき、Xは気液平衡の状態が存在するので、気体として存在するXの分圧は 3.0×10^4 Paで一定である。封入したXの物質量を n [mol]、容積が1.2 Lのとき気体として存在するXの物質量を n_g [mol]とすると、同温・同圧のもとでは、気体の体積の比=物質量の比が成り立つので、

$$3.0 \text{ L} : 1.2 \text{ L} = n \text{ [mol]} : n_g \text{ [mol]}$$

$$\frac{n_g}{n} = \frac{1.2 \text{ L}}{3.0 \text{ L}} = 0.40$$

したがって、封入したXのうち、気体として存在するXの割合は $(0.40 \times 100 =) 40\%$ である。

なお、気体定数を R [Pa·L/(K·mol)]、絶対温度を T [K] (= 323 K)とすると、3.0 L、1.2 Lのときについて気体のXの状態方程式はそれぞれ次のようになる。

$$\begin{aligned} 3.0 \text{ Lのとき} \quad 3.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 3.0 \text{ L} \\ = n \text{ [mol]} \times R \text{ [Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \times T \text{ [K]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1.2 \text{ Lのとき} \quad 3.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 1.2 \text{ L} \\ = n_g \text{ [mol]} \times R \text{ [Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \times T \text{ [K]} \end{aligned}$$

これらの式から $\frac{n_g}{n}$ を導くことができる。

(別解) 容積が1.2 Lのとき、封入したXがすべて気体と仮定すると、このときのXの分圧 P_X' [Pa]は、ボイルの法則より、

$$P_X' \text{ [Pa]} \times 1.2 \text{ L} = 3.0 \times 10^4 \text{ Pa} \times 3.0 \text{ L}$$

$$P_X' = 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

実際には、容積が1.2 Lのとき、Xは気液平衡の状態が存在するので、気体として存在するXの分圧は 3.0×10^4 Paである。

封入したXの物質量を n [mol]、容積が1.2 Lのとき気体として存在するXの物質量を n_g [mol]とすると、同温・同体積のもとでは、気体の圧力の比=物質量の比が成り立つので、

$$7.5 \times 10^4 \text{ Pa} : 3.0 \times 10^4 \text{ Pa} = n \text{ [mol]} : n_g \text{ [mol]}$$

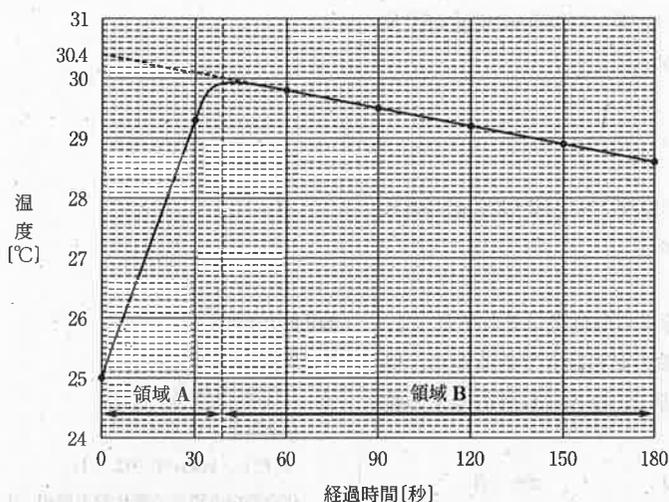
$$\frac{n_g}{n} = \frac{3.0 \times 10^4}{7.5 \times 10^4} = 0.40$$

したがって、封入したXのうち、気体として存在するXの割合は $(0.40 \times 100 =) 40\%$ である。

2 ... ③

B 溶解熱の測定実験

問3 表2の結果より、水溶液の温度の時間変化を表すグラフは次のようになる。領域Aで温度が上昇するのは、水酸化ナトリウムNaOHの水への溶解によって熱が発生するからである。一方、領域Bでは、水溶液の外へ熱が逃げるため、温度が低下する。



領域 A においても水溶液の外へ熱が逃げているので、水溶液の外へ逃げた熱を補正して、NaOHの水への溶解によって発生した熱がすべて水溶液の温度上昇に使われたとすると、領域 B の直線を時間 0 (混合時点) まで延長した 30.4 °C が、最高温度として見積もられる。

したがって、水酸化ナトリウムの水への溶解による溶液の温度上昇は、 $(30.4 - 25.0) = 5.4$ K である。

3 ... ④

問 4 固体の NaOH (式量 40) の水への溶解熱を Q [kJ/mol] とすると、

$$Q \times 10^3 \text{ [J/mol]} \times \frac{2.0 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times (98.0 + 2.0) \text{ g} \times 5.4 \text{ K}$$

$$Q = 45.3 \text{ kJ/mol} \approx 4.5 \times 10 \text{ kJ/mol}$$

4 ... ④, 5 ... ⑤

※ この設問では、問 3 の解答に応じて、以下の解答にも点数を与える。

問 3 で ① を解答した場合、

$$Q \times 10^3 \text{ [J/mol]} \times \frac{2.0 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times (98.0 + 2.0) \text{ g} \times 4.3 \text{ K}$$

$$Q = 36.1 \text{ kJ/mol} \approx 3.6 \times 10 \text{ kJ/mol}$$

問 3 で ② を解答した場合、

$$Q \times 10^3 \text{ [J/mol]} \times \frac{2.0 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 4.2 \text{ J/(g} \cdot \text{K)} \times (98.0 + 2.0) \text{ g} \times 4.7 \text{ K}$$

$$Q = 39.4 \text{ kJ/mol} \approx 3.9 \times 10 \text{ kJ/mol}$$

問 3 で ③ を解答した場合、

$$Q \times 10^3 \text{ [J/mol]} \times \frac{2.0 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}}$$

比熱、温度変化と熱

物質 1 g の温度を 1 K (1 °C) 変化させるときに吸収または放出される熱量を比熱という。温度が上がるときには熱が吸収、温度が下がるときには熱が放出される。

比熱を c [J/(g · K)], 質量を m [g], 温度変化を ΔT [K] とすると、物質の温度変化によって吸収または放出される熱量 Q [J] は、

$$Q = cm\Delta T$$

$$=4.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K}) \times (98.0+2.0) \text{ g} \times 5.0 \text{ K}$$

$$Q=42 \text{ kJ/mol}=4.2 \times 10 \text{ kJ/mol}$$

問3で⑤を解答した場合、

$$Q \times 10^3 \text{ [J/mol]} \times \frac{2.0 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}}$$

$$=4.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K}) \times (98.0+2.0) \text{ g} \times 5.8 \text{ K}$$

$$Q=48.7 \text{ kJ/mol} \doteq 4.9 \times 10 \text{ kJ/mol}$$

C 酸化数, 電池, 金属結晶

問5 一般に, 化合物中のH原子, O原子の酸化数はそれぞれ+1, -2である。化合物中の原子の酸化数の総和は0であるから, 選択肢①~⑤のそれぞれについて, H原子, O原子以外の原子の酸化数を x とすると,

$$\textcircled{1} \text{ NH}_3 \quad x + (+1) \times 3 = 0 \quad x = -3$$

$$\textcircled{2} \text{ H}_2\text{S} \quad (+1) \times 2 + x = 0 \quad x = -2$$

$$\textcircled{3} \text{ HNO}_3 \quad (+1) + x + (-2) \times 3 = 0 \quad x = +5$$

$$\textcircled{4} \text{ CH}_4 \quad x + (+1) \times 4 = 0 \quad x = -4$$

$$\textcircled{5} \text{ CO}_2 \quad x + (-2) \times 2 = 0 \quad x = +4$$

したがって, 分子中に酸化数が+4の原子を含む分子は, ⑤二酸化炭素である。

6 … ⑥

問6 ① 正しい。電池を放電すると, 正極では還元反応が, 負極では酸化反応が起こる。なお, 正極で反応する物質(活物質)は酸化剤, 負極で反応する物質(活物質)は還元剤である。

② 正しい。ダニエル電池の構成は次のように表される。

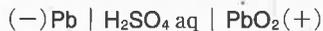


ダニエル電池を放電するとき各電極で起こる反応は, それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で次のように表される。

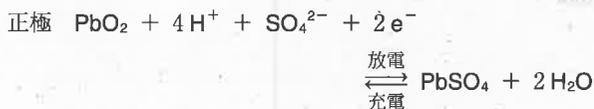
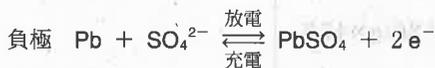


負極ではZnが Zn^{2+} となって溶け出すため, 質量が減少する。一方, 正極ではCuが析出するため, 質量が増加する。

③ 誤り。鉛蓄電池の構成は, 次のように表される。



鉛蓄電池の放電時および充電時に各電極で起こる反応は, それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で次のように表される。なお, 右向き(→)が放電時に起こる反応を, 左向き(←)が充電時に起こる反応を表している。



酸化数の決め方

1. 単体中の原子: 0
2. 化合物中のH原子: +1
3. 化合物中のO原子: -2
(ただし, H_2O_2 中では -1)
4. 化合物中の原子の酸化数の総和: 0
5. 単原子イオンの酸化数: イオンの価数に符号をつけた値
6. 多原子イオン中の原子の酸化数の総和: イオンの価数に符号をつけた値

電池

酸化還元反応により発生する化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置を電池(化学電池)という。

負極 導線に向かって電子が流れ出る電極。酸化反応が起こる。

正極 導線から電子が流れ込む電極。還元反応が起こる。

外部回路を電子は負極から正極に流れ, 電流は正極から負極に流れる。

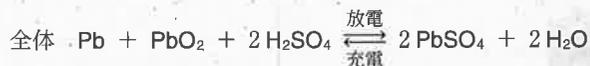
一次電池 充電により元の状態に戻すことができない電池。

二次電池 充電により元の状態に戻すことができる電池。

二次電池の充電

二次電池の負極, 正極を, それぞれ直流電源の負極, 正極に接続すると, 放電時と逆向きに電流が流れ, 電池を元の状態に戻すことができる。この操作を**充電**という。

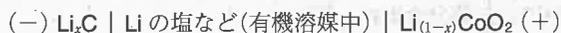
よって、電池全体で起こる反応は、次のように表される。



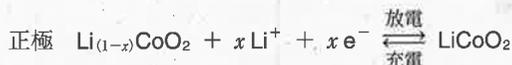
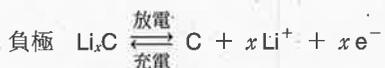
したがって、鉛蓄電池を充電すると、電解液の溶質である H_2SO_4 が増加し、溶媒である H_2O が減少するので、電解液中の硫酸の濃度は増加する。なお、導線中を流れる電子 1 mol あたり、 H_2SO_4 は 1 mol 増加し、 H_2O は 1 mol 減少する。

④ 正しい。鉛蓄電池やリチウムイオン電池などの二次電池を充電するとき、二次電池の正極を直流電源の正極に、二次電池の負極を直流電源の負極に接続し、放電時と逆向きに電子を流すことで、電池を元の状態に戻す。

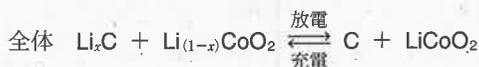
なお、リチウムイオン電池の構成は、次のように表される。



リチウムイオン電池の放電時および充電時に各電極で起こる反応は、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で次のように表される。



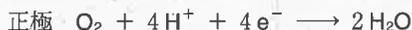
よって、電池全体で起こる反応は、次のように表される。



⑤ 正しい。リン酸水溶液を電解液に用いた水素-酸素燃料電池の構成は、次のように表される。



この水素-酸素燃料電池を放電するとき各電極で起こる反応は、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で次のように表される。



したがって、正極では酸素 O_2 が還元されて水 H_2O が生じる。

なお、電池全体で起こる反応は、次のように表される。



7 … ③

問7 図4に示すように、面心立方格子の単位格子(立方体)において、立方体の頂点にある原子は単位格子中に $\frac{1}{8}$ 個分含まれ、立方体の面(正方形)の中心にある原子は単位格子中に $\frac{1}{2}$ 個分含まれる。

単位格子

結晶中の粒子の空間的な配列構造を結晶格子といい、結晶格子の最小の繰り返し単位を単位格子という。

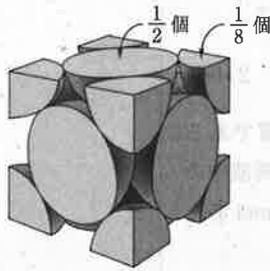


図 4

よって、単位格子中に含まれる原子の数は、

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

図5に示すように、体心立方格子の単位格子(立方体)において、立方体の頂点にある原子は単位格子中に $\frac{1}{8}$ 個分含まれ、立方体の中心にある原子は単位格子中に1個含まれる。

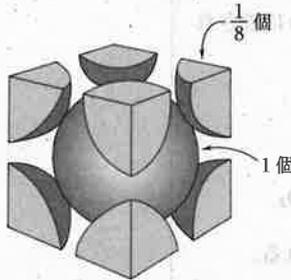


図 5

よって、単位格子中に含まれる原子の数は、

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

したがって、Al および Na の結晶の密度をそれぞれ d_{Al} [g/cm^3], d_{Na} [g/cm^3] とすると、

$$d_{\text{Al}} [\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{X [\text{g}/\text{mol}] \times \frac{4}{N_{\text{A}}} [\text{mol}]}{a^3 [\text{cm}^3]} = \frac{4X}{a^3 N_{\text{A}}} [\text{g}/\text{cm}^3]$$

$$d_{\text{Na}} [\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{Y [\text{g}/\text{mol}] \times \frac{2}{N_{\text{A}}} [\text{mol}]}{b^3 [\text{cm}^3]} = \frac{2Y}{b^3 N_{\text{A}}} [\text{g}/\text{cm}^3]$$

以上より、求める密度の比は、

$$\frac{d_{\text{Al}}}{d_{\text{Na}}} = \frac{\frac{4X}{a^3 N_{\text{A}}} [\text{g}/\text{cm}^3]}{\frac{2Y}{b^3 N_{\text{A}}} [\text{g}/\text{cm}^3]} = \frac{2b^3 X}{a^3 Y}$$

8 ... ⑦

結晶の密度

密度 [g/cm^3]

$$= \frac{\text{単位格子に含まれる原子の質量} [\text{g}]}{\text{単位格子の体積} [\text{cm}^3]}$$

第2問 電気分解, リンに関する総合問題

A 合金, 電気分解

問1 ① 誤り。水銀 Hg は融点(-39℃)が低く, 唯一, 常温で液体の金属である。水銀はナトリウム Na などの多くの金属を溶かし合金をつくり, これらはアマルガムとよばれる。なお, アルミナは酸化アルミニウム Al_2O_3 のことである。

② 正しい。黄銅は真鍮ともよばれ, 銅 Cu と亜鉛 Zn の合金である。黄銅は美しく加工しやすいため, 家庭用器具や楽器, 硬貨などに用いられている。

③ 正しい。青銅はブロンズともよばれ, 銅 Cu とスズ Sn の合金である。硬く, 耐食性に優れており, 型に流して固めやすいので, 像などに用いられている。

④ 正しい。ステンレス鋼は, 鉄 Fe とクロム Cr, ニッケル Ni の合金であり, さびにくく, 調理器具や工具などに用いられている。

⑤ 正しい。ジュラルミンは, アルミニウム Al と銅 Cu, マグネシウム Mg などの合金であり, 軽く, 強度が大きいので, 電車の車両や航空機の機体などに用いられている。

1 ... ①

問2 かつて日本では水銀法により水酸化ナトリウム NaOH を得ていた。これは, 図1のように, 陽極に炭素 C, 陰極に水銀 Hg を用いて塩化ナトリウム NaCl 水溶液を電気分解する方法である。

通常, 塩化ナトリウム水溶液を電気分解すると, 陰極では水素 H_2 が発生するが, 陰極に水銀を用いると, 水素 H_2 が発生しにくくなり, ナトリウムイオン Na^+ が還元されてナトリウム Na が生成し, ナトリウムアマルガム(Hg と Na の合金)が得られる。



陰極で生成したナトリウムアマルガムを別室で水 H_2O と反応させると, NaOH が生成し, 水素 H_2 (気体 Y) が発生する。



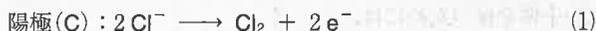
このとき, Hg は H_2O と反応しないので, 回収されて再び陰極側に送り込まれる。

また, 陽極では, 塩素 Cl_2 (気体 X) が発生する。



しかし, 公害問題から, 現在, 日本国内では水銀法は実施されおらず, イオン交換膜法が用いられている。

イオン交換膜法では, 図2のように, 陽イオン交換膜で仕切った電解槽の陽極側に飽和 NaCl 水溶液を入れ, 陰極側に水を送り込んで電気分解する。それぞれの電極では, 次の反応が起こる。



全体の反応式は,

合金

融解したある金属に, 他の金属や非金属を混合して固めたもの。単体の金属にはない優れた特性をもつものが多い。

電気分解

電解質の水溶液や融解液に電極を入れ, 直流電流を流して酸化還元反応を起こさせること。電解質の水溶液では次の反応が起こる。

陽極…外部電極の正極とつないだ電極。酸化反応が起こる。

・電極が Cu や Ag のとき

1. Cu や Ag がイオンになり溶解する。

・電極が C や Pt のとき

2. ハロゲン化物イオンが酸化され, ハロゲン単体が生成する。

3. H_2O (電解液が酸性, 中性のとき) や OH^- (電解液が塩基性のとき) が酸化され, O_2 が発生する。

陰極…外部電極の負極とつないだ電極。還元反応が起こる。

1. 電解液中の Ag^+ や Cu^{2+} が還元され Ag や Cu が析出する。

2. H_2O (電解液が中性, 塩基性のとき) や H^+ (電解液が酸性のとき) が還元され, H_2 が発生する。

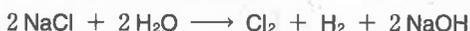
イオン交換膜

陽イオン交換膜

陽イオンだけを通すことができる膜。

陰イオン交換膜

陰イオンだけを通すことができる膜。

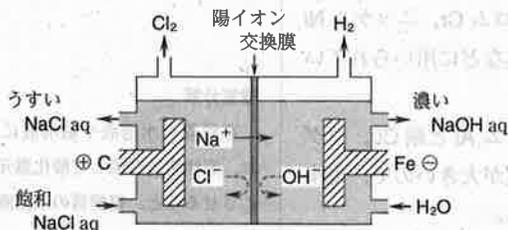


このように、イオン交換膜法では、陽極で塩素(気体 X)、陰極で水素(気体 Y)が発生し、陰極側に水酸化ナトリウムが生じる。

2 … ①

問3 電気分解を行うと、水溶液中ではイオンが移動し、電気を運ぶ。このとき、各室の水溶液中の陽イオンの電荷の絶対値と陰イオンの電荷の絶対値が等しくなるように、陽イオンは陰極側、陰イオンは陽極側へ移動し、電気的中性が保たれる。

陽イオン交換膜は、陽イオンである Na^+ は通すが、陰イオンである OH^- や Cl^- は通さない。電気分解により、陽極側では Cl^- が減少し、陰極側では OH^- が増加するので、 Na^+ が下図のように移動し、各室の電気的中性が保たれる。



発生した水素の体積が 0°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 1.12 L であったことから、発生した水素の物質量は、

$$\frac{1.12 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.050 \text{ mol}$$

式(2)より、流れた電子 e^- の物質量は、

$$0.050 \text{ mol} \times 2 = 0.10 \text{ mol}$$

また、陰極側で生成した水酸化物イオン OH^- の物質量は 0.10 mol である。

各室の電気的中性を保つために、陽極側から陰極側へ Na^+ が 0.10 mol 移動する。したがって、生成した NaOH は 0.10 mol である。

3 … ③

問4 II室の NaCl 水溶液の濃度を高くするためには、II室の Na^+ と Cl^- の物質量がともに増加すればよい。

I室では式(1)の反応が起こるので、I室の水溶液中の Cl^- の物質量は減少する。電気的中性を保つためには、

(a) Na^+ が I室から II室へ移動する。

(b) Cl^- が II室から I室へ移動する。

が考えられるが、II室の NaCl 水溶液の濃度を高くするためには、(a)が起こり、(b)が起こらないようにすればよい。よって、I室とII室の間には、陽イオン交換膜を用いなければならない。

II室で Na^+ が増加したとき、電気的中性を保つためには、

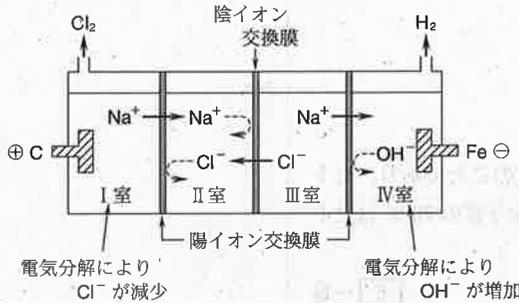
(c) Na^+ が II室から III室へ移動する。

(d) Cl^- が III室から II室へ移動する。

が考えられるが、II室のNaCl水溶液の濃度を高くするためには、(c)が起こらず、(d)が起こるようにすればよい。よって、II室とIII室の間には、陰イオン交換膜を用いればよい。

III室のNaCl水溶液の濃度を低くするためには、IV室からCl⁻が流入せず、Na⁺がIV室へ移動すればよい。したがって、III室とIV室の間には、陽イオン交換膜を用いればよい。

なお、IV室では式(2)の反応が起こるので、OH⁻の物質が増加する。III室とIV室の間には陽イオン交換膜を用いているので、OH⁻はIV室にとどまり、Na⁺がIII室から移動してくるので、NaOHの濃度が高くなる。



4 ... ③

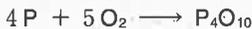
B リンに関する総合問題

問5 ① 正しい。リンPには黄リン(白リン)や赤リンなどの同素体が存在する。黄リンは分子式P₄で表される分子結晶であるが、赤リンは組成式Pで表される層状構造の高分子である。

② 誤り。赤リンは黄リンに比べて反応性に乏しく、マッチ箱の側薬に用いられる。黄リンは反応性に富み、空气中で自然発火するため、水中に保存する。

③ 正しい。植物の成長に必要な元素を必須元素とよぶ。必須元素のうち、窒素N、リンP、カリウムKの3元素は肥料の三要素とよばれる。窒素肥料には硝酸アンモニウムNH₄NO₃や硫酸アンモニウム(NH₄)₂SO₄、リン酸肥料には過リン酸石灰、カリ肥料には硫酸カリウムK₂SO₄などがある。

④ 正しい。リンを空气中で燃焼させると、白色の十酸化四リンP₄O₁₀が得られる。



P₄O₁₀は吸湿性が高く、乾燥剤や脱水剤に用いられる。

⑤ 正しい。P₄O₁₀に水を加えて加熱すると、徐々に反応してリン酸H₃PO₄が生成する。



リン酸の水溶液は中程度の強さの酸性を示す。

5 ... ②

問6 イオンからなる物質では、全体として電氣的に中性であり、次の関係が成り立つ。

リンの同素体

黄リンP₄

淡黄色の固体

反応性に富み、空气中で自然発火する(水中に保存)

猛毒

赤リンP

赤褐色の粉末

反応性に乏しい

毒性は弱い

(陽イオンの価数) × (陽イオンの個数)

= (陰イオンの価数) × (陰イオンの個数)

Ca^{2+} (式量 40) は 2 価の陽イオン, PO_4^{3-} (式量 95) は 3 価の陰イオン, OH^- (式量 17) は 1 価の陰イオンであり, ヒドロキシアパタイトの組成式を $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_y$ とすると,

$$2 \times 5 = 3 \times x + 1 \times y$$

$$3x + y = 10 \quad (1)$$

また, ヒドロキシアパタイトの式量が 502 であることから,

$$40 \times 5 + 95 \times x + 17 \times y = 502$$

$$95x + 17y = 302 \quad (2)$$

式(1), 式(2)から, $x=3, y=1$

よって, 組成式は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ である。

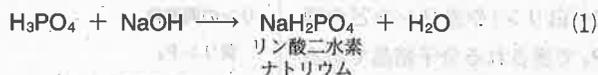
(補足)

ヒドロキシアパタイト

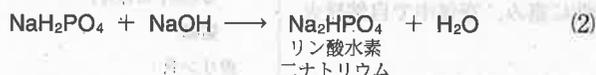
水酸化リン酸カルシウム $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ のことであり, ヒトの骨の 60%, 歯のエナメル質の 97%, 象牙質の 70% はヒドロキシアパタイトでできている。

6...⑤

問7 リン酸 H_3PO_4 水溶液に NaOH 水溶液を加えていくと, 第一段階では次式で表される中和反応が起こる。



さらに, NaOH 水溶液を加えていくと, 第二段階では次式で表される中和反応が起こる。



この滴定の終点では, H_3PO_4 はリン酸水素二ナトリウム Na_2HPO_4 になっているので, 全体としては, 次式の反応が起こっている。



濃度未知のリン酸水溶液のモル濃度を x [mol/L] とすると, 反応前の H_3PO_4 の物質量は,

$$x \text{ [mol/L]} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L}$$

これを中和して Na_2HPO_4 にするために必要とした NaOH の物質量は,

$$0.100 \text{ mol/L} \times \frac{12.0}{1000} \text{ L}$$

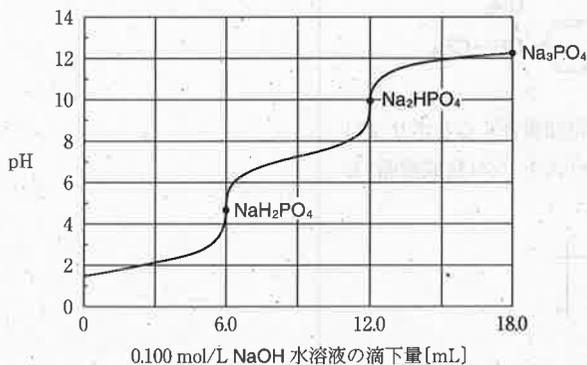
H_3PO_4 と NaOH が物質量比 $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 2$ で反応しているので,

$$x \times \frac{10.0}{1000} \text{ mol} : 0.100 \times \frac{12.0}{1000} \text{ mol} = 1 : 2$$

$x=0.0600 \text{ mol/L}$

なお、この滴定では、指示薬としてチモールフタレイン(変色域 8.6~10.5)を用いるのが適当である。pH が 8.6 より小さければ水溶液は無色であり、pH が 10.5 より大きければ水溶液は青色を示す。

また、この滴定の滴定曲線は次のように表される。



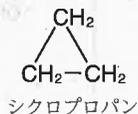
7 ... ②

第3問 有機化合物

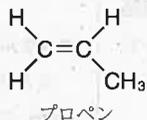
A 脂肪族化合物

問1 式(1)より、2分子のアルケン A から、1分子のエチレン(分子式 C_2H_4)と1分子の2-ブテン(分子式 C_4H_8)が得られる。右辺の炭素原子 C の総数は6、水素原子 H の総数は12であり、反応式の左辺と右辺で元素の種類と数は変化しないことから、左辺の A の分子式は C_3H_6 と決まる。A はアルケンなので、プロペン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ である。

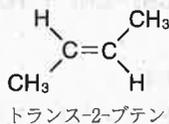
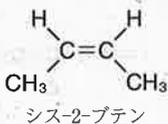
① 正しい。分子式 C_3H_6 の化合物にはプロペンのほかに、構造異性体としてシクロプロパンが存在する。



② 誤り。プロペンにはシス-トランス異性体は存在しない。



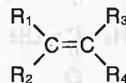
なお、シス-トランス異性体が存在するアルケンで炭素数が最小の化合物は、炭素数4の2-ブテンである。



③ 正しい。アルケンに臭素 Br_2 を反応させると付加反応が起

シス-トランス異性体(幾何異性体)

炭素原子間の二重結合など回転できない構造によって生じる立体異性体。同じ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をシス形、反対側にある場合をトランス形という。

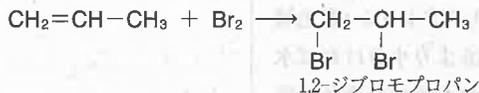


$\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ かつ $\text{R}_3 \neq \text{R}_4$ の場合、シス-トランス異性体が存在する。

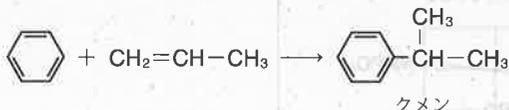
付加反応

不飽和結合(二重結合や三重結合)が開いて、そこに他の原子や原子団が結合する反応。

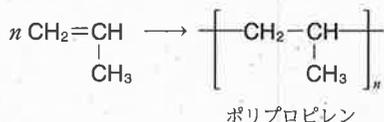
こり臭素が消失するので、臭素の赤褐色が消える。



④ 正しい。ベンゼンにプロペンを反応させるとクメンが生成する。なお、クメンからはフェノールが合成される。

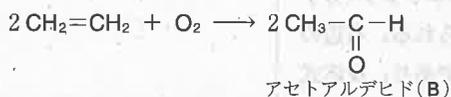


⑤ 正しい。プロペン(プロピレン)を付加重合するとポリプロピレンが得られる。ポリプロピレンはプラスチック(合成樹脂)として用いられる。

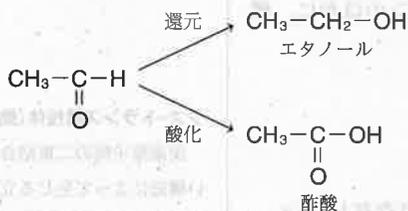


1...②

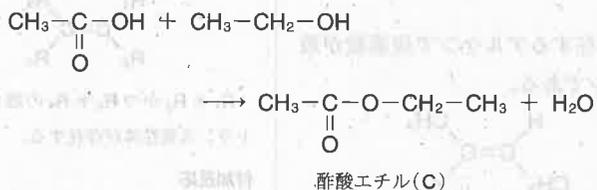
問2 化合物Bは、エチレンを塩化パラジウムPdCl₂と塩化銅(II)CuCl₂を触媒として空気酸化して得られるので、アセトアルデヒドCH₃CHOである。なお、この工業的製法はワッカー法とよばれる。



アセトアルデヒドを還元して得られるアルコールはエタノールC₂H₅OHであり、アセトアルデヒドを酸化して得られるカルボン酸は酢酸CH₃COOHである。



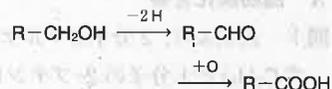
化合物Cは、エタノールと酢酸の混合物に濃硫酸を加えて加熱することによって得られるので、酢酸エチルCH₃COOCH₂CH₃である。



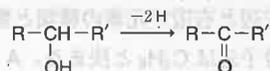
なお、酢酸エチルは、工業的には触媒の存在下でアセトアルデヒド2分子から合成される。

アルコールの酸化

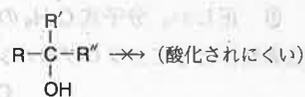
(第一級アルコール)



(第二級アルコール)

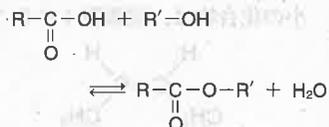


(第三級アルコール)

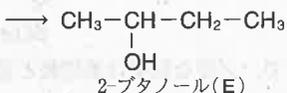
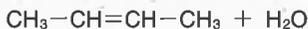


エステル化

カルボン酸RCOOHとアルコールR'OHが脱水縮合するとエステルRCOOR'が生成する。

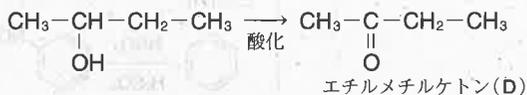


問3 2-ブテンに触媒を用いて水を付加させると、2-ブタノール $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ が得られる。



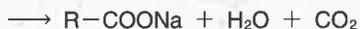
2-ブタノールを酸化するとエチルメチルケトン

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ が得られる。



① 正しい。B(アセトアルデヒド)などアルデヒドには還元性があり、アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀が生じる(銀鏡反応)。

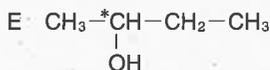
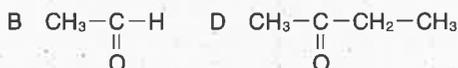
② 誤り。D(エチルメチルケトン)などケトンでは中性物質であり、炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 水溶液とは反応せず、二酸化炭素は発生しない。なお、カルボン酸 $\text{R}-\text{COOH}$ は炭酸水素ナトリウムと反応し、二酸化炭素を発生する。



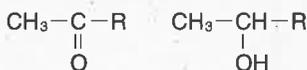
③ 正しい。E(2-ブタノール)はアルコールであり、アルコール $\text{R}-\text{OH}$ は単体のナトリウム Na と反応して水素を発生する。



④ 正しい。Eのみが不斉炭素原子(*Cで表した)をもつ。



⑤ 正しい。次の構造をもつ化合物にヨウ素 I_2 と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿を生じる(ヨードホルム反応)。



(Rは水素原子または炭化水素基)

したがって、B、D、Eのいずれからも黄色沈殿が生じる。

B 芳香族化合物、染料と染色

問4 ベンゼンからスルファニル酸(*p*-アミノベンゼンスルホン酸)を合成するためには、ベンゼン環にアミノ基 $-\text{NH}_2$ とスルホ基 $-\text{SO}_3\text{H}$ を導入する必要がある。ここで、ベンゼンからHの合成経路を(1)、HからIの合成経路を(2)、Iからスルファニル酸の合

アルデヒドの検出反応

$-\text{CHO}$ は酸化されやすいため、他の物質を還元する性質がある。これを利用した検出反応には次の二つがある。

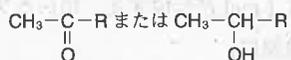
① 銀鏡反応

アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて温めると、銀 Ag が析出する。

② フェーリング液の還元

フェーリング液と加熱すると、酸化銅(Ⅰ) Cu_2O の赤色沈殿が生成する。

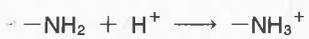
ヨードホルム反応



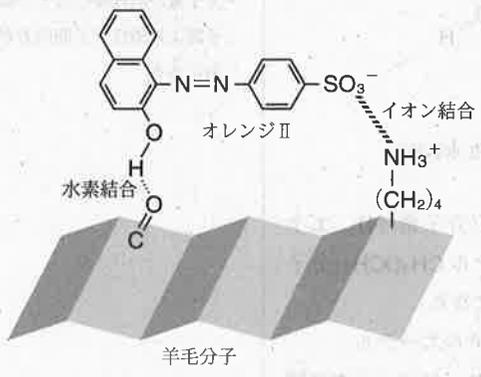
(R: H原子または炭化水素基)

の構造をもつ化合物に I_2 と NaOH 水溶液を加えて温めると、特有の臭いをもつ CHI_3 の黄色沈殿が生じる。

問6 繊維が染色されるためには、染料の粒子が繊維と結合をつくる必要がある。羊毛は代表的な動物繊維で、タンパク質のケラチンが主成分である。羊毛にはペプチド結合に関与していないアミノ基やカルボキシ基が存在する。弱酸性では、塩基性の官能基であるアミノ基が水素イオンH⁺を受け取って、正電荷をもつ。



また、オレンジIIの-SO₃Naは水溶液中で-SO₃⁻とNa⁺に電離している。スルホ基は強酸性の官能基であるため、弱酸性でも-SO₃⁻はH⁺を受け取らず負の電荷を帯びている。したがって、弱酸性の下では、水素結合やファンデルワールス力のほか、羊毛の-NH₃⁺とオレンジIIの-SO₃⁻の間でイオン結合が形成され、強く結びつくので、よく染色される。一方、塩基性では、羊毛のアミノ基は-NH₂のままで電荷をもたず、カルボキシ基は電離して-COO⁻になり負電荷を帯びるので、オレンジIIとの間でイオン結合は形成されず、染色されにくい。



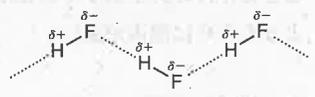
第4問 カルボン酸を主な題材とする総合問題(分子間力と沸点、凝固点降下、電離平衡)

問1 水素結合

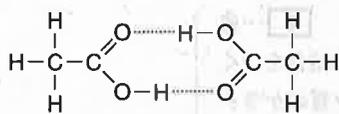
電気陰性度の大きいフッ素原子F、酸素原子O、窒素原子Nと水素原子Hとの共有結合F-H、O-H、N-Hは極性が大きく、H原子はいくらか正に帯電(δ⁺)している。このH原子と、いくらか負に帯電(δ⁻)している別のF、O、N原子とが静電的な引力で結びつくことを水素結合という。すなわち、水素結合は、2個のF、O、N原子の間にH原子がはさまれて形成される。

カルボキシ基(-COOH)をもつ有機化合物をカルボン酸といい、カルボン酸の分子間では、2個のO原子にH原子がはさまれて水素結合が形成される。したがって、酢酸CH₃COOHの二量体の構造として適当なものは④と判断できる。

水素結合
電気陰性度の大きいF、O、N原子と共有結合しているH原子と、別のF、O、N原子との間にはたらく静電的な引力。ファンデルワールス力より強い。
例：フッ化水素HF



(— 共有結合, 水素結合)



(..... 水素結合)

なお、カルボキシ基間では、 $O-H \cdots O=C$ のように、 $O-H$ と $O=C$ の 2 個の O 原子に H 原子がはさまれて水素結合が形成されることが知られている。

1...④

問2 有機化合物の沸点

分子量が同程度の有機化合物の沸点を比較すると、アルデヒド $R-CHO$ ・ケトン $R-CO-R'$ はカルボニル基 ($C=O$) をもち、エーテル $R-O-R'$ より極性が大きい分子なので、エーテルよりファンデルワールス力が強く沸点が高い。また、アルコール $R-OH$ は、次のように分子間で水素結合を形成するので、アルデヒド・ケトンよりさらに沸点が高い。



アルコールの分子間水素結合

したがって、アセトアルデヒド CH_3CHO (分子量 44)、エタノール C_2H_5OH (分子量 46)、ジメチルエーテル CH_3OCH_3 (分子量 46) を沸点が高い順に並べると、次のようになる。

③ エタノール > アセトアルデヒド > ジメチルエーテル

なお、分子量が同程度の有機化合物の沸点は、おおそ次の順になる。

炭化水素 < (≒) エーテル < アルデヒド・ケトン
 < アルコール < 炭酸

【沸点 プロパン：-42℃、ジメチルエーテル：-25℃、
 アセトアルデヒド：20℃、エタノール：78℃、ギ酸：101℃】

炭化水素 C_nH_m は無極性分子または極性がきわめて小さな分子であり、沸点がエーテルよりやや低い。一方、炭酸 $R-COOH$ は、問1で示したように水素結合で会合して二量体を形成し、二量体のまま蒸発することが知られている。二量体になると見かけの分子量が2倍になるため、炭酸はアルコールよりもさらに沸点が高い。

2...③

問3 凝固点降下

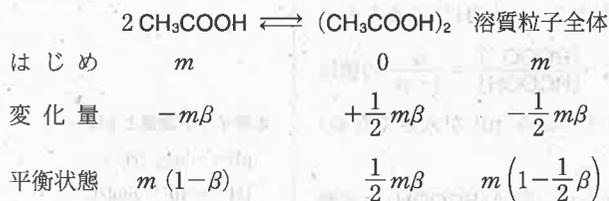
a 単量体の酢酸分子 CH_3COOH 2 個が会合すると、二量体 $(CH_3COOH)_2$ が1個生じるので、平衡状態での単量体、二量体お

ファンデルワールス力

すべての分子間にはたらく弱い引力。

- ・分子構造が似た分子では、分子量が大きいほど強くなる傾向にある。
- ・分子量が同程度の分子では、無極性分子より極性分子間の方が強くなる傾向にある。

よび溶質粒子全体の質量モル濃度は、会合度 β を用いて次のように表される。



[単位: mol/kg]

よって、平衡状態における溶質粒子全体の質量モル濃度を表す式は $m\left(1-\frac{1}{2}\beta\right)$ [mol/kg] となる。

3 ... ③

b 溶液の凝固点は純溶媒(純粋な液体)の凝固点より低くなる。この現象を凝固点降下という。希薄溶液の凝固点降下度 Δt [K] は溶質粒子全体の質量モル濃度に比例する。ベンゼンのモル凝固点降下を K_f [K·kg/mol] とすると、a の結果より、酢酸をベンゼンに溶かした溶液の凝固点降下度は次式で表される。

$$\Delta t = K_f m \left(1 - \frac{1}{2}\beta\right)$$

酢酸 CH_3COOH (分子量 60) 1.2 g をベンゼン 100 g (=0.100 kg) に溶かした溶液の凝固点は 4.92 °C であり、表 1 より、純粋なベンゼンの凝固点(=融点)は 5.53 °C なので、

$$(5.53 - 4.92) \text{K} = 5.12 \text{K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{1.2 \text{g}}{0.100 \text{kg}} \times \left(1 - \frac{1}{2}\beta\right)$$

$$1 - \frac{1}{2}\beta = 0.595$$

$$\beta = 0.81$$

4 ... ④

問4 弱酸の電離平衡

カルボン酸 RCOOH およびそのイオン RCOO^- を含む水溶液における、 RCOOH と RCOO^- の全体に対する RCOO^- の割合を α とすると、 RCOOH の割合は $1-\alpha$ と表される。

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}] + [\text{RCOO}^-]} = \alpha$$

$$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOOH}] + [\text{RCOO}^-]} = 1 - \alpha$$

これより、 RCOOH と RCOO^- の比は、

$$\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

と表されるので、カルボン酸の電離定数 K_a を表す式より、

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

凝固点降下

溶液の凝固点が純溶媒の凝固点より低くなる現象。希薄溶液の凝固点降下度 Δt [K] は溶質粒子の質量モル濃度 m [mol/kg] に比例する。

$$\Delta t = K_f m$$

(K_f [K·kg/mol] : モル凝固点降下 溶媒の種類で決まる比例定数)

なお、電離や会合する物質の溶液では、溶液中の溶質粒子全体の質量モル濃度に比例する。

弱酸の電離定数

水溶液中での弱酸 HA の電離定数は次式で表される。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

($[\text{H}^+]$, $[\text{HA}]$, $[\text{A}^-]$ は平衡状態におけるモル濃度 [mol/L])

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} \times [\text{H}^+] = \frac{\alpha}{1-\alpha} \times [\text{H}^+] \quad (1)$$

K_a は一定温度で一定なので、式(1)より、 α と $[\text{H}^+]$ のうちの一方が決まると、他方も決まる。また、 $\frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$ の値は $[\text{H}^+]$ と反比例するので、 $[\text{H}^+]$ が小さくなる (pH が大きくなる) ほど大きくなるのがわかる。

a 混合する水溶液に含まれるカルボン酸 A (RCOOH) と水酸化ナトリウム NaOH の物質量は、

$$\text{A (RCOOH)} \quad 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{10.0}{1000} \text{ L} = 10.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{NaOH} \quad 0.100 \text{ mol/L} \times \frac{7.0}{1000} \text{ L} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

両液を混合すると、次のように中和反応が起こる。



反応前	10.0	7.0	0	多量
変化量	-7.0	-7.0	+7.0	+7.0
反応後	3.0	0	7.0	多量

($\times 10^{-4} \text{ mol}$)

したがって、RCOOH と RCOONa の混合水溶液になる (この水溶液は弱酸とその塩の混合水溶液なので、緩衝液である)。この水溶液において、塩である RCOONa は完全に電離する。この電離により $[\text{RCOO}^-]$ が大きくなるので、RCOOH の電離は抑えられる (電離平衡が反応式の左向きに移動する)。



←
左に平衡移動

その結果、RCOOH はごくわずかしが電離しないので、次のように近似することができる。

$$\begin{aligned} [\text{RCOO}^-] &\doteq (\text{溶けている RCOONa のモル濃度}) \\ &= \frac{7.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{(10.0 + 7.0) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{7.0}{17} \times 10^{-1} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{RCOOH}] &\doteq (\text{溶けている RCOOH のモル濃度}) \\ &= \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{(10.0 + 7.0) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{3.0}{17} \times 10^{-1} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

よって、 $[\text{RCOOH}] : [\text{RCOO}^-] = 3.0 : 7.0$ であり、

$$\alpha = \frac{[\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}] + [\text{RCOO}^-]} = \frac{7.0}{3.0 + 7.0} = 0.70$$

となる。図1より、この水溶液の pH は約 5.4 である。

水素イオン濃度と pH

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/L}$$

緩衝液

弱酸 (または弱塩基) とその塩の混合水溶液には、少量の酸や塩基を加えても、pH の値をほぼ一定に保つたらしきがある。このような保たらしきを緩衝作用といい、緩衝作用のある水溶液を緩衝液という。

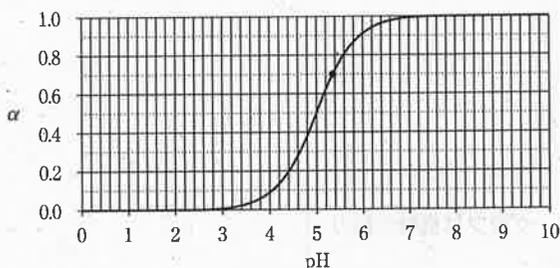
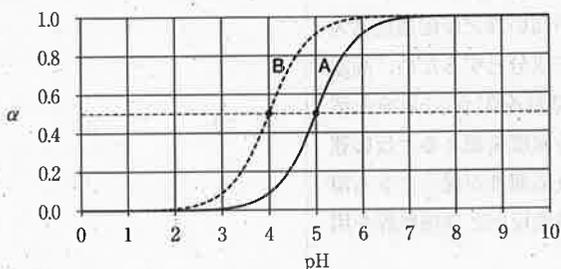


図 1

5...④

・ **b** 式(1)より、 $\alpha=0.5$ ($[RCOOH]=[RCOO^-]$)のとき、 $[H^+]=K_a$ となるので、このときの pH の値をグラフから読み取ると、 K_a の値がわかる。図 1 より、 $\alpha=0.5$ のときの A を含む水溶液の pH は 5.0 だから、A は $K_a=1 \times 10^{-5}$ mol/L とわかる。B は A より K_a の値が 10 倍大きいので、 $K_a=1 \times 10^{-4}$ mol/L である。よって、B を含む水溶液では、 $\alpha=0.5$ のとき、 $[H^+]=K_a=1 \times 10^{-4}$ mol/L であり、pH は 4.0 となる。これに当てはまるグラフは②である。



(補足)

式(1)の常用対数を取り、次のように整理する。

$$\log_{10} K_a = \log_{10} \frac{\alpha}{1-\alpha} + \log_{10} [H^+]$$

$$-\log_{10} [H^+] = \log_{10} \frac{\alpha}{1-\alpha} - \log_{10} K_a$$

$$pH = \log_{10} \frac{\alpha}{1-\alpha} - \log_{10} K_a \quad (2)$$

式(2)より、 K_a の値が変化すると、グラフは横軸に沿って平行移動することがわかる。例えば、 K_a の値が 10 倍になると、 $-\log_{10} K_a$ の値は -1 変化するので、 α が等しいときの pH の値は 1 減少する。したがって、グラフは横軸の負の向きに 1 だけ平行移動する。

また、式(1)を α について整理すると、

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

$[H^+] = 10^{-pH}$ mol/L と表されるので、

$$\alpha = \frac{K_a}{10^{-pH} + K_a} = \frac{1}{\frac{10^{-pH}}{K_a} + 1}$$

ここで、 $K_a=10^{-k}$ mol/L とすると、

$$\alpha = \frac{1}{\frac{10^{-\text{pH}}}{10^{-k}} + 1} = \frac{1}{10^{-\text{pH}+k} + 1} \quad (3)$$

式(3)より、 $\text{pH}=k$ のとき $\alpha = \frac{1}{1+1} = 0.5$ になる。式(3)からも、 K_a が 10 倍になり k が 1 だけ小さくなると、グラフは横軸の負の向きに 1 だけ平行移動することがわかる。

6 ... ②

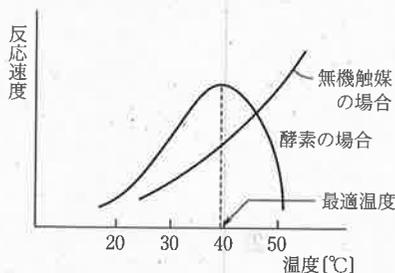
第5問 糖類、アミノ酸とペプチド、酵素

問1 酵素の性質

① 正しい。酵素は、タンパク質を主成分とし、生体内反応の触媒としてはたらく。

② 正しい。酵素の触媒作用の対象となる物質(基質)はそれぞれの酵素で決まっており、それ以外の物質には作用しない。これを基質特異性という。例えば、酵素アミラーゼは、デンプンには作用するが、同じ多糖類であるセルロースには作用しない。

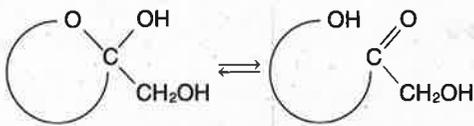
③ 誤り。一般の化学反応では、温度が高いほど反応速度は大きくなる。一方、酵素は、タンパク質を主成分とするため、高温になるとタンパク質が熱により変性し、活性を失う(これを失活という)。したがって、酵素反応では、ある温度を超えると反応速度が急激に低下する。酵素反応において反応速度が最大になる温度を最適温度という。次図に、一般的な酵素反応と無機触媒を用いた反応の反応速度と温度の関係を示す。



④ 正しい。酵素のはたらきは pH によって大きく変化し、反応速度が最大になる pH を最適 pH という。最適 pH からずれると、酵素反応の速度は急激に低下する。多くの酵素の最適 pH は 5~8 の中性付近にあるが、胃液中のタンパク質分解酵素であるペプシンは最適 pH が 2 付近にある。次図に、いくつかの酵素反応の反応速度と pH の関係を示す。

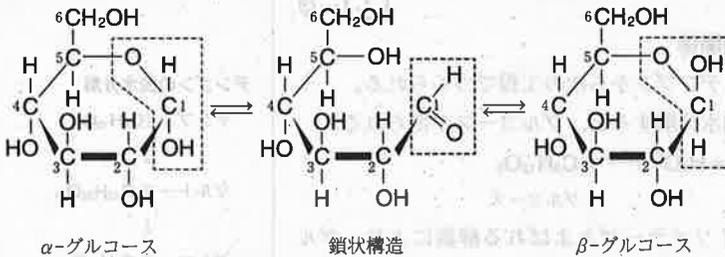
酵素

生体内ではたらく触媒。おもにタンパク質からなる。基質特異性があり、また、最適温度、最適 pH をもつ。



(2)

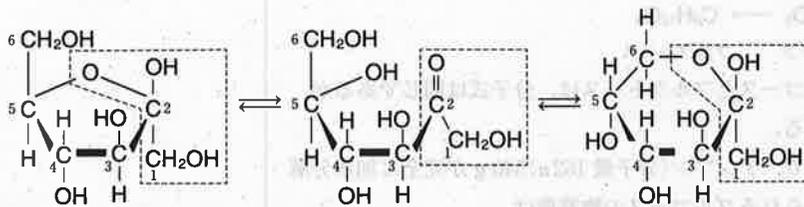
単糖類である③グルコースは(1)の構造を、②フルクトースは(2)の構造をもつため、還元性を示す。よって、フェーリング液を還元する。



α -グルコース

鎖状構造

β -グルコース



五員環のフルクトース

鎖状構造

六員環のフルクトース

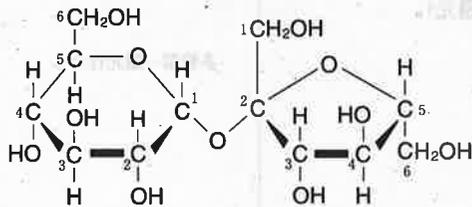
⑤プシコースは、(2)の構造をもつため、還元性を示す。よって、フェーリング液を還元する。



プシコース

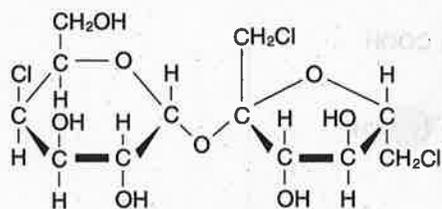
鎖状構造

⑥スクロースは、 α -グルコースの1位の-OHと五員環の β -フルクトースの2位の-OHが脱水縮合した二糖であり、(1)と(2)のいずれの構造ももたないので、還元性を示さない。よって、フェーリング液を還元しない。



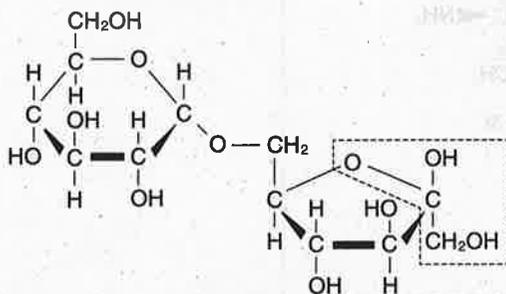
スクロース

④スクラロースは、(1)と(2)のいずれの構造ももたないので、還元性を示さない。よって、フェーリング液を還元しない。



スクラロース

⑥パラチノースは、(2)の構造をもつため、還元性を示す。よって、フェーリング液を還元する。



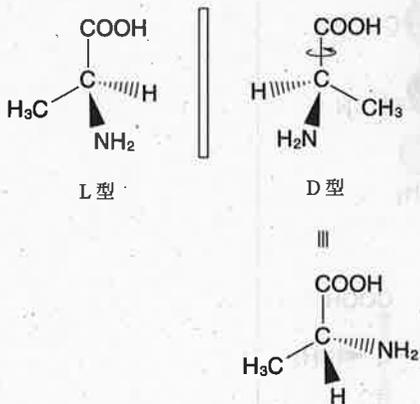
パラチノース

以上より、水溶液にフェーリング液を加えて加熱したときに赤色沈殿が生じないものは、①と④である。

3, **4** … ①, ④ (順不同)

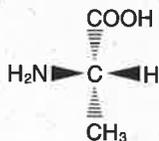
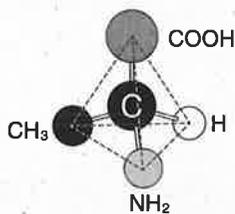
問4 鏡像異性体の立体構造

グリシン $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ を除く α -アミノ酸は、不斉炭素原子をもち、鏡像異性体(光学異性体)が存在する。アミノ酸の鏡像異性体は、D型とL型とよばれ、問題に与えられた構造式から、アラニン $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ の鏡像異性体は、次のように表される。



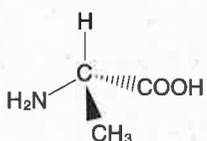
(\blacktriangleleft は紙面の手前に、 \cdots は紙面の奥に向いた結合を表す。)

これらの模型および3個の炭素原子を縦に並べた立体構造を次に示す。

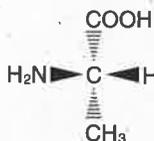
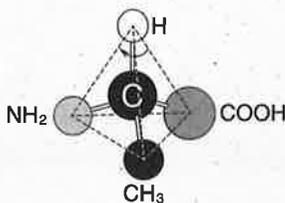


L型

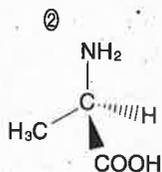
①



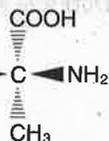
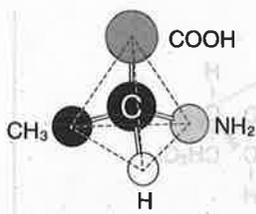
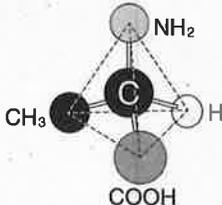
これを模型および-COOHを上方にして3個の炭素原子を縦に並べた立体構造で表すと次のようになり、L型であると判断できる。



なお、②～④は、D型である。



②

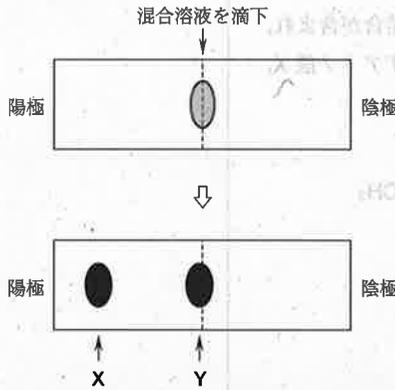


D型





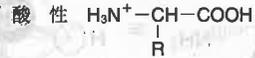
この混合物を pH 6.0 の緩衝液で湿らせたろ紙の中央(破線部分)に滴下し、電気泳動すると、全体として負の電荷を帯びた X は陽極側へ移動し、全体として電荷 0 (双性イオン) の Y、およびメタノールはほとんど移動しない。電気泳動後、ニンヒドリン溶液を噴霧して温めると、アミノ酸である X、Y の存在する位置が、赤紫色～青紫色を呈する。なお、メタノールはニンヒドリンと反応せず呈色しない。



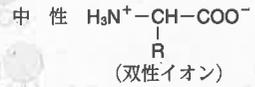
以上より、発色の様子を表した図は、②である。

6 ... ②

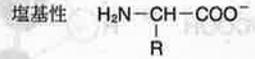
アミノ酸の電離平衡



⇕



⇕



ニンヒドリン反応

アミノ酸やタンパク質の検出反応であり、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。