

≡ ≡ ≡ 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	④	3	
	問2	2	②	4	
	問3	3	①	3	
	問4	4	②	4	
	問5	5	⑤	3	
		6	②	3	
第1問 自己採点小計				(20)	
第2問	問1	7	①	3	
	問2	8	③	4	
	問3	9	①	3	
		10	④	3	
	問4	11	④	3	
		12	②	4	
第2問 自己採点小計				(20)	
第3問	問1	13	②	3	
	問2	14	③	3	
	問3	15	④	2	
		16	②	2	
	問4	17	①	3	
		18	④	3	
19		③	4		
第3問 自己採点小計				(20)	

問題番号	設問	解答番号	正解	配点	自己採点
第4問	問1	20	②	3	
	問2	21	③	3	
	問3	22	⑥	4	
	問4	23	②	3	
		24	①	3	
		25	③	4	
第4問 自己採点小計				(20)	
第5問	問1	26	④	4	
	問2	27	②	4	
	問3	28	④	4	
		29	②	4	
		30	③	2	
		31	②	2	
第5問 自己採点小計				(20)	
自己採点合計				(100)	

【解説】

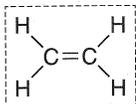
第1問 物質の構成、物質の状態

問1 分子・多原子イオンの形

① アセチレン(エチン) C_2H_2 は、すべての原子が一直線上に並んだ構造をもつ分子である。

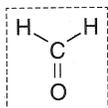


② エチレン(エテン) C_2H_4 は、すべての原子が同一平面上に位置する構造をもつ分子である。



(破線は平面を表している。)

③ ホルムアルデヒド $HCHO$ は、エチレン同様、すべての原子が同一平面上に位置する構造をもつ分子である。



(破線は平面を表している。)

④ アンモニウムイオン NH_4^+ はアンモニア分子 NH_3 に水素イオン H^+ が配位結合してできたイオンであり、窒素原子 N に4個の水素原子 H が結合している。よって、炭素原子 C に4個の H 原子が結合してできた分子であるメタン CH_4 と同じ正四面体形の構造をとる。

	電子式	構造
CH_4	$\begin{array}{c} H \\ H:C:H \\ H \end{array}$	
NH_4^+	$\left[\begin{array}{c} H \\ H:N:H \\ H \end{array} \right]^+$	

⑤ オキシニウムイオン H_3O^+ は水分子 H_2O に H^+ が配位結合してできたイオンであり、酸素原子 O に3個の H 原子が結合している。よって、 N 原子に3個の H 原子が結合してできた分子であるアンモニア NH_3 と同じ三角錐形の構造をとる。

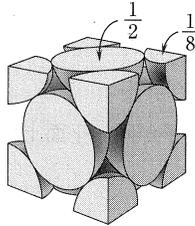
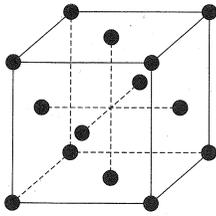
	電子式	構造
NH_3	$\begin{array}{c} H \\ H:N:H \\ H \end{array}$	
H_3O^+	$\left[\begin{array}{c} H \\ H:O:H \\ H \end{array} \right]^+$	

【ポイント】

問2 金属の結晶の密度

面心立方格子，体心立方格子，六方最密構造について，単位格子に含まれる原子の数はそれぞれ次のようになる。

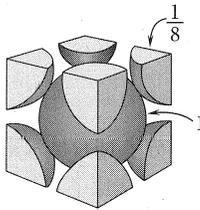
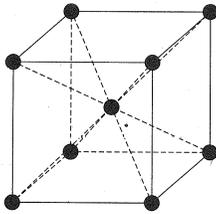
面心立方格子



$$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

頂点 面の中心

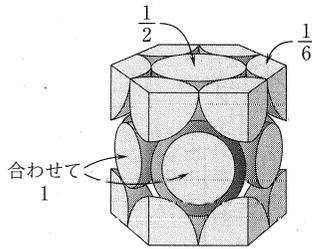
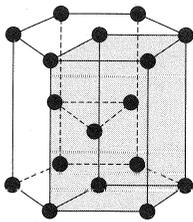
体心立方格子



$$\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$$

頂点 立方体の中心

六方最密構造



$$\left(\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 1 \times 3 \right) \times \frac{1}{3} = 2^*$$

底面の頂点 底面の中心 中間部

※ 六方最密構造の単位格子は左図の灰色部分(菱形を底面とする柱体)であり，上図の正六角柱は単位格子3個分に相当する。したがって六方最密構造の単位格子中の原子の数は，図の正六角柱あたりの原子の数を $\frac{1}{3}$ 倍して求めることができる。

金属の結晶の密度を d (g/cm³)，金属の原子量を M ，アボガドロ定数を N_A (/mol)，単位格子の体積を V (cm³)，単位格子に含まれる原子の数を X とすると， d は次式のように表される。

$$d \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{M \text{ (g/mol)} \times \frac{X}{N_A \text{ (/mol)}}}{V \text{ (cm}^3\text{)}} = \frac{MX}{N_A V} \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

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，結晶格子の最小のくり返し単位を単位格子という。

金属結晶の結晶構造

体心立方格子，面心立方格子，六方最密構造について，配位数，単位格子に含まれる粒子数をまとめると，次の表のようになる。

	配位数	粒子数
体心立方格子	8	2
面心立方格子	12	4
六方最密構造	12	2

結晶の密度

密度 (g/cm³)

$$= \frac{\text{単位格子中の原子の質量の和 (g)}}{\text{単位格子の体積 (cm}^3\text{)}}$$

したがって、金属の結晶の密度の大きさを比較する場合、 $\frac{MX}{V}$ の大きさを比較すればよい。与えられた①～④の金属について、 $\frac{MX}{V}$ の値を求めると、

$$\text{Al} : \frac{27 \times 4}{6.6 \times 10^{-23}} = \frac{108}{6.6} \times 10^{23}$$

$$\text{Cu} : \frac{64 \times 4}{4.7 \times 10^{-23}} = \frac{256}{4.7} \times 10^{23}$$

$$\text{Fe} : \frac{56 \times 2}{2.4 \times 10^{-23}} = \frac{112}{2.4} \times 10^{23}$$

$$\text{Zn} : \frac{65 \times 2}{3.0 \times 10^{-23}} = \frac{130}{3.0} \times 10^{23}$$

$\frac{108}{6.6} < \frac{130}{3.0} < \frac{112}{2.4} < \frac{256}{4.7}$ であるから、金属の結晶の密度の大小関係は、 $\text{Al} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Cu}$ である。

なお、アボガドロ定数 N_A (/mol) を 6.0×10^{23} /mol とすると、それぞれの金属の結晶の密度は、

$$\text{Al} : \frac{27 \text{ g/mol} \times 4}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol} \times 6.6 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \doteq 2.7 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Cu} : \frac{64 \text{ g/mol} \times 4}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol} \times 4.7 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \doteq 9.1 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Fe} : \frac{56 \text{ g/mol} \times 2}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol} \times 2.4 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \doteq 7.8 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Zn} : \frac{65 \text{ g/mol} \times 2}{6.0 \times 10^{23} \text{ /mol} \times 3.0 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \doteq 7.2 \text{ g/cm}^3$$

2 … ②

問3 気体

はじめの状態を状態 i とし、操作アによって状態 ii、操作イによって状態 iii、操作ウによって状態 iv になったとする。

操作ア(状態 i から ii)では、容器内の圧力は 1.0×10^5 Pa で一定に保たれているので、シャルルの法則が成り立つ。

$$\frac{V}{T} = \text{一定}$$

177℃における体積を V_1 (L) とすると、

$$\frac{6.0 \text{ L}}{(273+27) \text{ K}} = \frac{V_1 \text{ (L)}}{(273+177) \text{ K}}$$

$$V_1 = 9.0 \text{ L}$$

操作イ(状態 ii から iii)では、温度は 177℃ で一定に保たれているので、ボイルの法則が成り立つ。

$$PV = \text{一定}$$

体積が 2.0 L になったときの圧力を P_2 (Pa) とすると、

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 9.0 \text{ L} = P_2 \text{ (Pa)} \times 2.0 \text{ L}$$

$$P_2 = 4.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

操作ウ(状態 iii から iv)では、体積は 2.0 L で一定に保たれているので、ボイル・シャルルの法則から P は T に比例することがわかる。

理想気体の状態方程式

理想気体では次の式が成り立つ。

$$PV = nRT$$

P : 圧力, V : 体積, n : 物質質量,

T : 絶対温度, R : 気体定数

気体の圧力, 体積, 絶対温度の関係

・物質質量 n , 絶対温度 T : 一定

$PV = \text{一定}$ (ボイルの法則)

・物質質量 n , 圧力 P : 一定

$\frac{V}{T} = \text{一定}$ (シャルルの法則)

・物質質量 n , 体積 V : 一定

$\frac{P}{T} = \text{一定}$

・物質質量 n : 一定

$\frac{PV}{T} = \text{一定}$ (ボイル・シャルルの法則)

$$\frac{PV}{T} = \text{一定} \quad \text{さらに, } V = \text{一定から, } \frac{P}{T} = \text{一定}$$

27℃における圧力を P_3 (Pa) とすると,

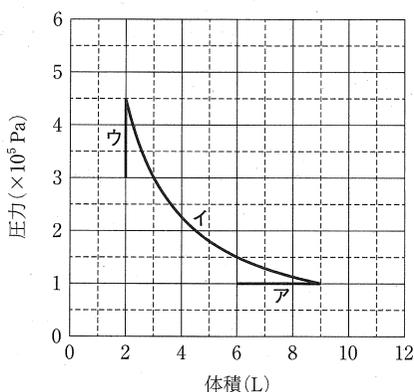
$$\frac{4.5 \times 10^5 \text{ Pa}}{(273+177) \text{ K}} = \frac{P_3 \text{ (Pa)}}{(273+27) \text{ K}}$$

$$P_3 = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

以上より, 各状態での温度, 圧力, 体積の値をまとめると, 次のようになる。

	温度(K)	圧力($\times 10^5$ Pa)	体積(L)
状態 i	300	1.0	6.0
状態 ii	450	1.0	9.0
状態 iii	450	4.5	2.0
状態 iv	300	3.0	2.0

したがって, 操作ア~ウを順に行ったときの気体の圧力と体積の関係を表したグラフは①である。なお, 操作イでは, $PV = \text{一定}$ から, グラフは双曲線になることに留意したい。



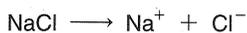
3 ... ①

問4 物質の溶解, 溶液の性質

① 正しい。酸素 O_2 は水に溶けにくい気体であり, ヘンリーの法則が成り立つ。したがって, 0°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水 1 L に溶ける酸素の物質量を n_0 (mol), 0°C , $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水 3 L に溶ける酸素の物質量を n (mol) とすると,

$$n \text{ (mol)} = n_0 \text{ (mol)} \times \frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{3 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 6n_0 \text{ (mol)}$$

② 誤り。塩化カルシウム $CaCl_2$ および塩化ナトリウム $NaCl$ はいずれも電解質であり, 水溶液中で次のように完全に電離している。



よって, 0.010 mol/kg の $CaCl_2$ 水溶液および 0.010 mol/kg の $NaCl$ 水溶液の溶質粒子全体の質量モル濃度 (mol/kg) は,

気体の溶解度

- ・温度が低く, 圧力が高いほど, 気体の溶解度 (物質量・質量) は大きくなる。
- ・溶解度の小さい気体では, 一定温度で一定量の液体に溶ける気体の物質量や質量は, その気体の圧力 (分圧) に比例する (ヘンリーの法則)。

電解質と非電解質

水に溶けたときに電離する物質を電解質, 電離しない物質を非電解質という。

質量モル濃度

溶媒 1 kg あたりに溶けている溶質の物質量 (mol) で表した濃度。

質量モル濃度 (mol/kg)

$$= \frac{\text{溶質の物質量 (mol)}}{\text{溶媒の質量 (kg)}}$$

CaCl₂ 水溶液 0.010 mol/kg × 3 = 0.030 mol/kg

NaCl 水溶液 0.010 mol/kg × 2 = 0.020 mol/kg

希薄な水溶液の凝固点降下度は溶質粒子全体の質量モル濃度に比例するので、水溶液の凝固点降下度は、

CaCl₂ 水溶液 > NaCl 水溶液

凝固点降下度が大きいほど水溶液の凝固点は低いので、水溶液の凝固点は、

NaCl 水溶液 > CaCl₂ 水溶液

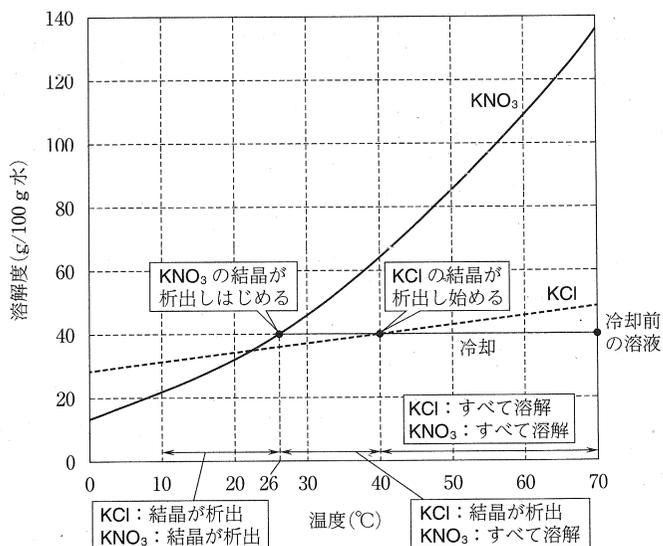
③ 正しい。溶液の浸透圧は、溶質粒子全体のモル濃度と絶対温度に比例する(ファントホッフの法則)。よって、溶質粒子のモル濃度が等しい溶液で比較すると、温度が高い方が溶液の浸透圧は大きくなるので、0.010 mol/L のグルコース水溶液の浸透圧は、57℃の方が27℃よりも大きい。

④ 正しい。分散媒が液体であるコロイドをコロイド溶液またはゾルという。コロイド溶液のなかには、加熱などの操作によって流動性を失うものがある。この流動性を失った状態をゲルという。

4 ... ②

問5 固体の溶解度

a 水 100 g あたりで考えると、加えた KNO₃ と KCl の質量はいずれも $(80 \text{ g} \times \frac{100 \text{ g}}{200 \text{ g}}) = 40 \text{ g}$ である。したがって、溶解度が 40 g/100 g 水である温度になると結晶が析出し始めるので、溶解度曲線より、KNO₃ の結晶が析出し始める温度は 26℃、KCl の結晶が析出し始める温度は 40℃ とわかる。



よって、先に結晶が析出し始めるのは KCl であり、そのときの温度は 40℃ である。

5 ... ⑥

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) は溶質粒子全体の質量モル濃度 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)

ファントホッフの法則

希薄溶液の浸透圧 Π (Pa) は溶質粒子全体のモル濃度 c (mol/L) と絶対温度 T (K) に比例する。

$$\Pi = cRT$$

(R (Pa·L/(K·mol)) : 気体定数)

溶質粒子全体の物質量を n (mol)、溶液の体積を V (L) とすると、 $c = \frac{n}{V}$ より、

$$\Pi V = nRT$$

コロイド

直径が 10^{-9} m (1 nm) から 10^{-7} m (100 nm) 程度の粒子をコロイド粒子といい、コロイド粒子が物質中に均一に分散したものをコロイドという。

固体の溶解度

一般に固体の溶解度は、溶媒 100 g に溶ける溶質(無水物)の最大質量(g)で表される。

固体の溶解度を S (g/100 g 溶媒) とすると、飽和溶液では次の関係が成り立つ。

$$\frac{\text{溶質の質量(g)}}{\text{溶媒の質量(g)}} = \frac{S}{100}$$

$$\frac{\text{溶質の質量(g)}}{\text{溶液の質量(g)}} = \frac{S}{100+S}$$

b 18℃まで冷却したとき、52 g の KNO_3 が析出したので、溶液中に含まれる KNO_3 の質量は $(70 \text{ g} - 52 \text{ g}) = 18 \text{ g}$ であり、この溶液において KNO_3 は飽和している。蒸発させた水の質量を x (g) とすると、18℃の溶液中の水の質量は $(100 - x)$ (g) である。溶解度曲線より、18℃における KNO_3 の溶解度は $30 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水であるから、

$$\frac{\text{溶質}}{\text{溶媒}} = \frac{18 \text{ g}}{(100 - x) \text{ (g)}} = \frac{30 \text{ g}}{100 \text{ g}}$$

$$x = 40 \text{ g}$$

なお、18℃における KCl の溶解度は $34 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水なので、18℃の水 $(100 - 40) = 60 \text{ g}$ に溶かすことのできる KCl の最大質量は、 $34 \text{ g} \times \frac{60 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 20.4 \text{ g}$ である。溶かした混合物中の KCl の質量は 10 g なので、18℃まで冷却しても KCl は析出せず、すべて溶解したままである。

このように、少量の不純物を含んだ結晶を水などの適当な溶媒に溶かしたのち、溶液を冷却したり、溶媒を蒸発させて溶液を濃縮したりすることで、不純物を除いて純粋な結晶を得る操作を再結晶という。

6 …②

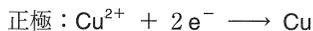
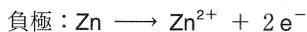
第2問 物質の変化

問1 電池

① 誤り。ダニエル電池は、硫酸亜鉛 ZnSO_4 水溶液に亜鉛 Zn 板、硫酸銅(II) CuSO_4 水溶液に銅 Cu 板を入れ、両方の水溶液が混ざらないようにセロハンや素焼き板で仕切った構造の電池で、次のように表される。



ダニエル電池では、イオン化傾向の大きい金属である Zn が負極、小さい金属である Cu が正極となり、放電時に導線を通して銅板から亜鉛板に電流が流れる。各電極では、次の反応が起こる。



② 正しい。アルカリマンガン乾電池は、負極活物質として亜鉛 Zn 、正極活物質として酸化マンガン(IV) MnO_2 を用いた電池で、次のように表される。



放電時に負極の Zn が放出した電子 e^- は、導線を通して正極に移動し、 MnO_2 が受け取るので、 MnO_2 は還元される。

③ 正しい。 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の反応を利用した電池を燃料電池(水素-酸素燃料電池)という。リン酸型の燃料電池は次のように表される。

電池

負極…放電時に還元剤が電子を放出する。酸化反応が起こる。

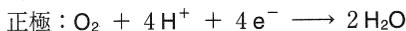
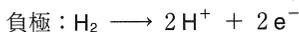
正極…放電時に酸化剤が電子を受け取る。還元反応が起こる。

活物質

電池内で電子のやりとりをする物質を活物質という。負極で還元剤としてはたらく物質を負極活物質、正極で酸化剤としてはたらく物質を正極活物質という。



燃料電池の負極では水素 H_2 が酸化されて e^- を放出し、正極では酸素 O_2 が e^- を受け取って還元される。各電極では、次の反応が起こる。



④ 正しい。リチウムイオン電池は、正極にコバルト酸リチウム LiCoO_2 、負極にリチウム Li を蓄えた黒鉛 C を用いた電池で、充電可能な二次電池である。小型で高性能であることから、モバイル機器のバッテリーとして広く利用されている。

7

 …①

問2 反応速度

過酸化水素 H_2O_2 の減少速度 v は、次の式で表される。

$$v = \frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ の濃度の減少量 (mol/L)}}{\text{時間 (s)}} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

反応速度定数 k は、温度が一定であれば一定の値になる。よって、同じ温度では、過酸化水素のモル濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が同じであれば、減少速度 v も同じである。したがって、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が同じ時点からの $\frac{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ の濃度の減少量 (mol/L)}}{\text{時間 (s)}}$ の値は等しくなる。

問題中のグラフア～エのそれぞれにおいて、例えば $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が 0.40 mol/L から 0.20 mol/L に減少するまでの時間を確認すると、

$$\text{ア: } 30 \text{ s} \quad \text{イ: } 38 \text{ s} \quad \text{ウ: } 60 \text{ s} \quad \text{エ: } 30 \text{ s}$$

アとエは $[\text{H}_2\text{O}_2]$ が 0.40 mol/L から 0.20 mol/L になるまでの時間が 30 s で等しいので、同じ温度で行った実験である。

一次電池、二次電池

放電時とは逆向きに外部から電流を流して起電力を回復させる操作を充電という。アルカリマンガン乾電池のように、充電できない電池を一次電池、鉛蓄電池やリチウムイオン電池のように、充電によって再使用できる電池を二次電池という。

反応速度

単位時間あたりの物質の変化量(多くの場合、モル濃度の変化量)の絶対値。

$$\text{反応速度} = \left| \frac{\text{物質の変化量}}{\text{反応時間}} \right|$$

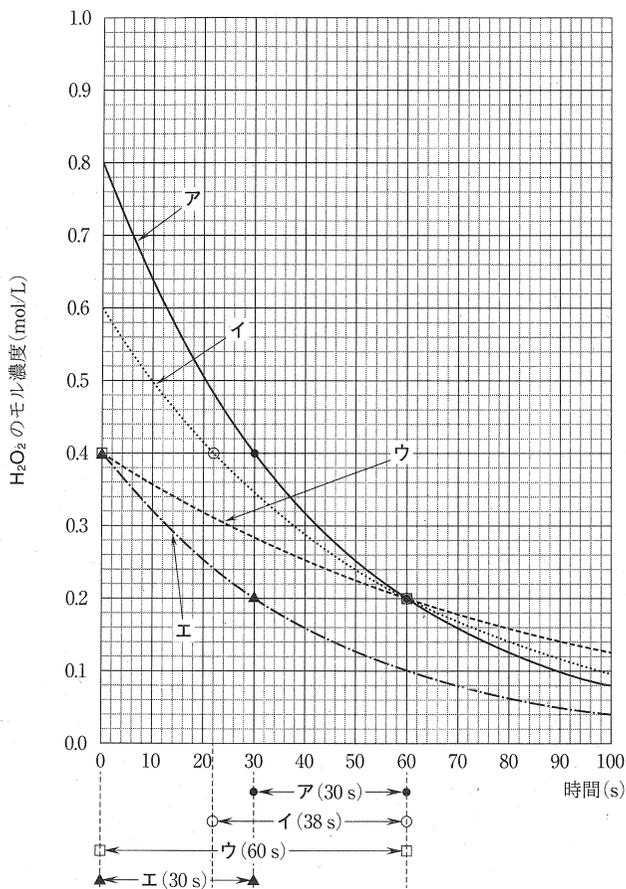
反応速度式

反応速度と濃度の関係を表す式を反応速度式という。AとBからCが生成する反応 $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C}$ では、一般に反応速度式は次のように表される。

$$v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

比例定数 k を反応速度定数といい、温度と触媒の条件が一定であれば、一定の値を示す。

x, y の値は実験的に決定され、化学反応式の係数とは必ずしも一致しない。



なお、反応速度が反応物 A のモル濃度に比例する反応、すなわち反応速度式が

$$v = k[A]$$

で表される反応を一次反応といい、一次反応では、反応物のモル濃度が半分になるまでにかかる時間(半減期)は、温度が一定であれば、濃度によらず一定であることが知られている。

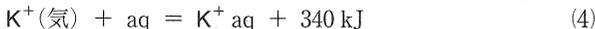
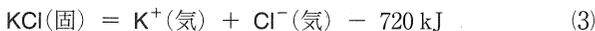
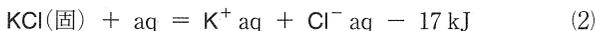
8 ... ③

問3 化学反応と熱

a 問題文に与えられた塩化物イオン Cl^- の水和熱を表す熱化学方程式を式(7)とする。



Q の値は、問題文で与えられた式(2)~(4)の熱化学方程式から求めることができる。



式(7)=式(2)-式(3)-式(4)より、

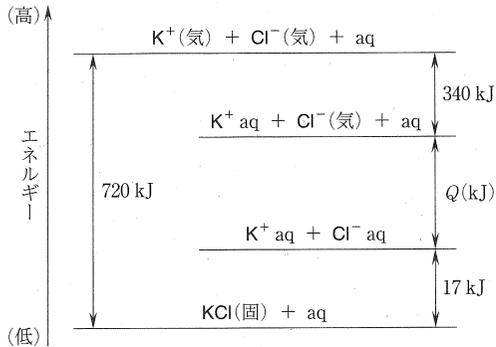
$$Q = -17 \text{ kJ} - (-720 \text{ kJ}) - 340 \text{ kJ} = 363 \text{ kJ}$$

なお、これらのエネルギーの関係(エネルギー図)は次のように

溶解熱

物質 1 mol を多量の溶媒に溶解したときに発生または吸収する熱量。

表される。



9 ... ④

b 式(2)からわかるように、塩化カリウム KCl の水への溶解では熱が吸収されるので、溶解すると水溶液の温度が下がる。

KCl(式量 74.5) 3.72 g の物質量は、

$$\frac{3.72 \text{ g}}{74.5 \text{ g/mol}} = \frac{3.72}{74.5} \text{ mol}$$

KCl の溶解熱が -17 kJ/mol であることから、3.72 g の KCl の溶解によって吸収される熱量は、

$$17 \times 10^3 \text{ J/mol} \times \frac{3.72}{74.5} \text{ mol} = 848 \text{ J}$$

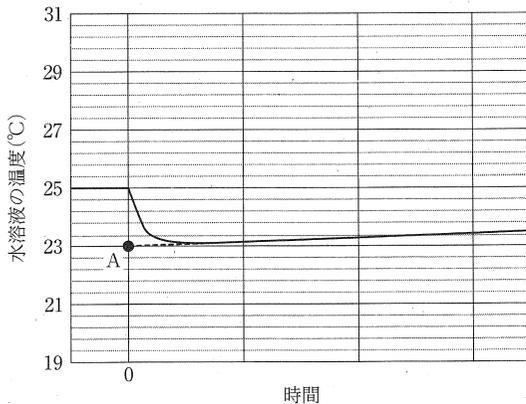
外部との熱の出入りがないと仮定し、溶解に伴って吸収される熱により、水溶液の温度が Δt (K) 下がるとすると、

$$848 \text{ J} = 4.2 \text{ J/(g}\cdot\text{K)} \times (96.28 + 3.72) \text{ g} \times \Delta t \text{ (K)}$$

$$\Delta t = 2.01 \text{ K} \approx 2.0 \text{ K}$$

外部との熱の出入りがないと仮定すると、水溶液の温度は、 25°C から 2.0 K 下がり、 23°C になる。したがって、温度変化を表したグラフは④である。

なお、グラフ中で水溶液の温度が下がったのち、なだらかに上昇していくのは、水溶液が室内(室温 25°C)の空気によって温められるためである。この部分のグラフを、時刻 0 まで延長したときの温度(点 A の温度)が 23°C である。



10 ... ④

比熱、温度変化と熱

物質 1 g の温度を 1 K 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。

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、

$$Q = cm\Delta t$$

問4 電離平衡

a HA のモル濃度を c (mol/L), 電離度を α とすると, 平衡時のモル濃度の関係は次のようになる。

	HA	\rightleftharpoons	H^+	$+$	A^-
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)

以上から, 電離定数 K_a は次式で表される。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$$

電離度が 1 より十分小さい場合は, $1-\alpha \approx 1$ とみなすことができるので,

$$K_a = c\alpha^2, \alpha > 0 \text{ より } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

$$[\text{H}^+] = c\alpha = c \times \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{cK_a}$$

$c = 0.030$ mol/L, $K_a = 3.0 \times 10^{-8}$ mol/L から,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.030 \text{ mol/L} \times 3.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(3.0 \times 10^{-5}) = 5.0 - 0.48 = 4.52 \approx 4.5$$

11 … ④

b 混合水溶液中の HA のモル濃度を C_a (mol/L), NaA のモル濃度を C_s (mol/L) とすると, この混合水溶液では, NaA は完全に電離し, HA の電離度がきわめて小さいことから, 問題文にあるように, $[\text{HA}] \approx C_a$, $[\text{A}^-] \approx C_s$ と近似できる。したがって, 電離定数 K_a は次のように表すことができる。

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

pH 7.0, すなわち $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L から,

$$\frac{C_s}{C_a} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{3.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}} = 0.30$$

HA の水溶液 1.0 L に NaA の水溶液 1.0 L を加えることから, 混合水溶液の体積は 2.0 L になり, 混合水溶液中の HA のモル濃度は,

$$C_a = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{1.0 \text{ L}}{2.0 \text{ L}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

混合水溶液中の NaA のモル濃度は,

$$C_s = 0.30 C_a = 0.30 \times 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

はじめに用いた NaA 水溶液のモル濃度を C' (mol/L) とすると,

$$C_s = C' \times \frac{1.0 \text{ L}}{2.0 \text{ L}} = \frac{1}{2} C'$$

$$C' = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 2 = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

12 … ②

電離度と $[\text{H}^+]$

$$\text{電離度} = \frac{\text{電離した電解質の物質質量}}{\text{溶けている電解質全体の物質質量}}$$

c (mol/L) の 1 価の弱酸の水溶液では, 弱酸の電離度を α とすると,

$$[\text{H}^+] = c\alpha \text{ (mol/L)}$$

水素イオン濃度と pH

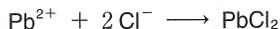
$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$$

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

第3問 無機物質

問1 金属イオン

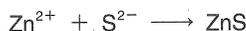
① 正しい。硝酸鉛(Ⅱ) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に希塩酸(HCl の水溶液)を加えると、塩化鉛(Ⅱ) PbCl_2 の白色沈殿が生じる。



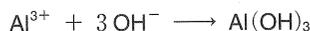
なお、 PbCl_2 は熱水には溶ける。

② 誤り。酸性の条件下では、硫酸亜鉛 ZnSO_4 水溶液に硫化水素 H_2S を通じても、沈殿は生じない。

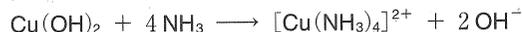
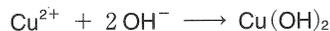
なお、中性または塩基性の条件下では、硫化亜鉛 ZnS の白色沈殿が生じる。



③ 正しい。硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液にアンモニア NH_3 水を加えると、水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の白色沈殿が生じる。過剰に NH_3 水を加えても、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿は溶けない。



④ 正しい。硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 水溶液に NH_3 水を加えると、水酸化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿が生じる。過剰に NH_3 水を加えると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿は、テトラアンミン銅(Ⅱ)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ になって溶け、深青色の水溶液になる。



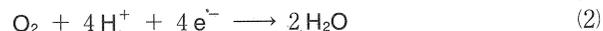
13 … ②

問2 鉄の反応と酸化還元滴定

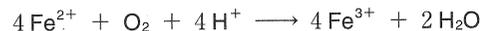
鉄 Fe は水素 H_2 よりイオン化傾向が大きく、希硫酸(H_2SO_4 の水溶液)に Fe を加えると、次式のように、 Fe は鉄(Ⅱ)イオン Fe^{2+} となって溶ける。



この Fe^{2+} を含む水溶液を空气中に放置すると、水溶液に溶けた酸素 O_2 によって Fe^{2+} が酸化され、鉄(Ⅲ)イオン Fe^{3+} に変化していく。このとき起こる変化は、次のようになる。



式(1)×4+式(2)より、



溶かした 0.560 g の Fe (式量 56)の物質量は、

$$\frac{0.560 \text{ g}}{56 \text{ g/mol}} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

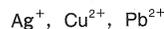
Fe を希硫酸に溶かした後、空气中に放置した水溶液 **A** には、 Fe^{2+} と Fe^{3+} が含まれていると考えられ、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の物質量の和は $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。過マンガン酸カリウム KMnO_4 水溶液による滴定では、**A** 中の Fe^{2+} の量を調べている。滴定の際

Cl^- で沈殿するイオン

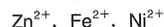


S^{2-} (H_2S) で沈殿するイオン

・水溶液の pH によらず沈殿



・中性～塩基性のときのみ沈殿



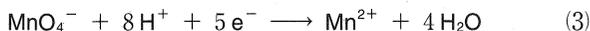
OH^- で沈殿するイオン

アルカリ金属(Li, Na, Kなど)、アルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba)以外の金属イオンは水酸化物または酸化物(Ag_2O など)の沈殿を生じる。

・ $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Ag_2O は、過剰の NH_3 水に溶ける。

・ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (両性金属の水酸化物)は、過剰の NaOH 水溶液に溶ける。

に起こる変化は、次のとおりである。



この滴定では、滴下した KMnO_4 水溶液の赤紫色が消えなくなったところを終点とする。A に含まれていた Fe^{2+} の物質量を x (mol) とすると、(MnO_4^- が受け取る e^- の物質量) = (Fe^{2+} が与える e^- の物質量) より、

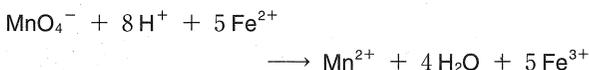
$$0.050 \text{ mol/L} \times \frac{24.0}{1000} \text{ L} \times 5 = x \text{ (mol)} \times 1$$

$$x = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

よって、A に含まれていた Fe^{3+} の物質量は、

$$1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} - 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

なお、 x の値は、式(3)+式(1) $\times 5$ により e^- を消去した次の反応式を用いて求めることもできる。



MnO_4^- と Fe^{2+} の物質質量比について、

$$0.050 \text{ mol/L} \times \frac{24.0}{1000} \text{ L} : x \text{ (mol)} = 1 : 5$$

$$x = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

14 …③

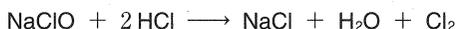
問3 オキソ酸

オキソ酸ア～エは、リン酸 H_3PO_4 、硫酸 H_2SO_4 、硝酸 HNO_3 、次亜塩素酸 HClO のいずれかである。

I リン酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、硫酸カルシウム CaSO_4 は水に溶けにくい。一方、硝酸カルシウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、次亜塩素酸カルシウム $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ は水に溶けやすい。よって、ア、エは H_3PO_4 または H_2SO_4 、イ、ウは HNO_3 または HClO である。

なお、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ はリン鉱石の主成分である。また、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はセッコウとよばれ、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は高度さらし粉の主成分である。

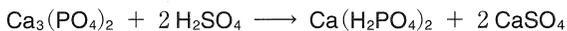
II 次亜塩素酸ナトリウム NaClO に希塩酸を加えると、塩素 Cl_2 が発生する。 Cl_2 は黄緑色の有毒な気体である。



一方、硝酸ナトリウム NaNO_3 に希塩酸を加えても、変化は起らない。

よって、イは HClO であり、ウは HNO_3 である。

III $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と H_2SO_4 を 1 : 2 の物質質量比で反応させると、リン酸二水素カルシウム $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と CaSO_4 の混合物が得られる。



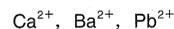
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と CaSO_4 の混合物は過リン酸石灰とよばれ、肥

酸化還元反応の量的関係

酸化剤と還元剤が過不足なく反応するとき、

$$\begin{aligned} & \text{酸化剤が受け取る } \text{e}^- \text{ の物質質量} \\ & = \text{還元剤が与える } \text{e}^- \text{ の物質質量} \end{aligned}$$

SO_4^{2-} で沈殿するイオン



有色の気体

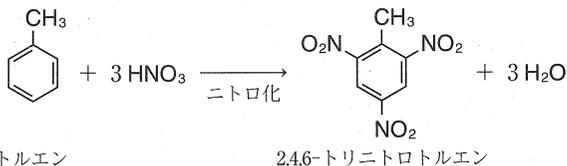
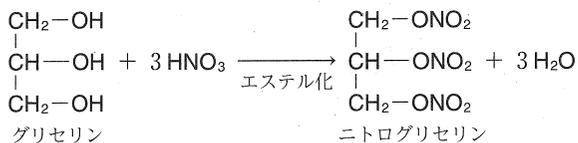
Cl_2 : 黄緑色, F_2 : 淡黄色,

NO_2 : 赤褐色, O_3 : 淡青色

料として用いられる。

よって、アは H_3PO_4 、エは H_2SO_4 である。

IV 濃硝酸と濃硫酸の混合物は、混酸とよばれ、ニトログリセリンや2,4,6-トリニトロトルエンなど、火薬の製造に用いられる。



以上より、アは H_3PO_4 、イは HClO 、ウは HNO_3 、エは H_2SO_4 である。

15 … ④, 16 … ②

問4 チタン

a ① 誤り。チタンTiは、周期表の第4周期、4族に属するので、遷移元素である。典型元素の原子の最外殻電子の数は、ヘリウムHeを除き、族番号の一の位の値と等しいが、遷移元素の原子の最外殻電子の数は、一般に1または2である。なお、チタンの原子番号は22であり、その電子配置は、K殻：2、L殻：8、M殻：10、N殻：2である。

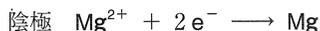
② 正しい。酸化チタン(IV) TiO_2 は光触媒の一種である。 TiO_2 に光(紫外線)が当たると、有機物を分解して二酸化炭素と水などに変えるので、建物の外壁やガラスの表面に TiO_2 を塗布すると、汚れが付きにくい。

③ 正しい。形状記憶合金は、変形してもある温度以上になると元の形に戻る。TiとニッケルNiの合金は形状記憶合金の一つであり、眼鏡のフレームなどに用いられる。

④ 正しい。TiとアルミニウムAlなどの合金はチタン合金とよばれる。チタン合金は、軽くて強度が高く、耐食性に優れるため、航空機のエンジンなどに用いられる。また、生体適合性があり、人工骨などにも用いられる。

17 … ①

b マグネシウムMgはイオン化傾向が大きいため、塩化マグネシウム MgCl_2 から単体のマグネシウムMgを得るためには、 MgCl_2 のア融解液を電気分解(熔融塩電解)する。このとき、イ陰極では融解状態のMgが得られ、ウ陽極からは塩素 Cl_2 が発生する。

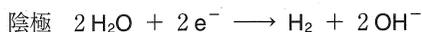


熔融塩電解(融解塩電解)

塩などを融解した状態で電気分解すること。水溶液の電気分解では得られないイオン化傾向の大きい金属の単体を得ることができる。

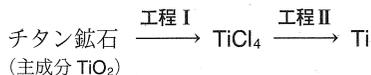
よって、④が正解である。

なお、 MgCl_2 の水溶液を電気分解しても、陰極では水素 H_2 が発生し、単体の Mg は得られない。



18 …④

c 問題に記されたチタンの製造工程における Ti の変化に着目すると、次のとおりである。



Ti 原子の数(物質質量)に着目すると、1 mol の TiO_2 (式量 80)から 1 mol の Ti(式量 48)が得られることがわかる。1.0 トンの Ti を製造するために必要なチタン鉱石を x (トン) とすると、チタン鉱石中に含まれる TiO_2 の含有率(質量パーセント)は 50% なので、

$$\frac{x \times 10^6 \text{ (g)} \times \frac{50}{100}}{80 \text{ g/mol}} = \frac{1.0 \times 10^6 \text{ g}}{48 \text{ g/mol}}$$

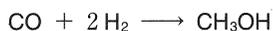
$$x = 3.33 \text{ トン} \approx 3.3 \text{ トン}$$

19 …③

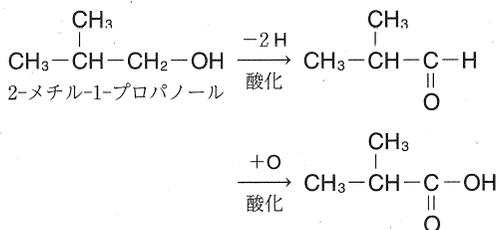
第4問 有機化合物

問1 アルコール、アルデヒド

① 正しい。メタノールは、工業的には一酸化炭素 CO と水素 H_2 を触媒とともに加圧・加熱してつくられる。



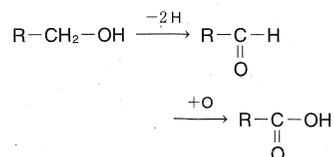
② 誤り。2-メチル-1-プロパノールは、第一級アルコールであり、硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で酸化され、アルデヒドを経てカルボン酸に変化する。



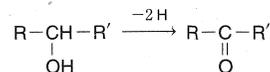
③ 正しい。2-ブタノールを濃硫酸を用いて分子内脱水したときに生じるアルケンは 1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテンの 3 種類である。

アルコールの酸化

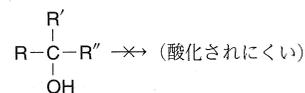
(第一級アルコール)



(第二級アルコール)

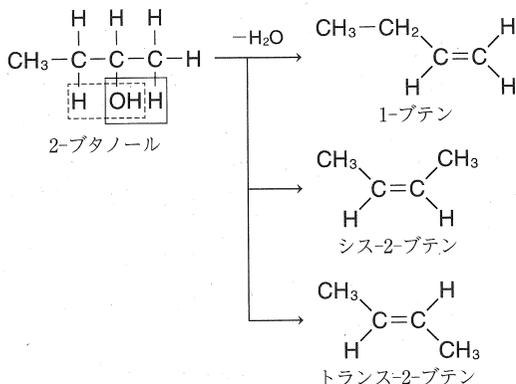


(第三級アルコール)

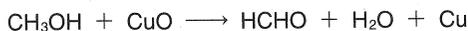
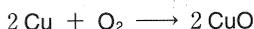


アルコールの脱水

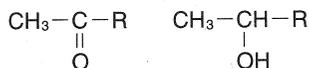
濃硫酸にアルコールを加えて加熱すると、脱水反応が起こり、反応温度に応じてアルケンまたはエーテルが生じる。



④ 正しい。メタノール CH_3OH の蒸気を加熱した銅線に触れさせると、銅 Cu が酸化されて生じた酸化銅(II) CuO によって CH_3OH が酸化されてホルムアルデヒド HCHO が生成する。

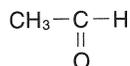


⑤ 正しい。次の構造をもつ化合物に、ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿が生じる。この反応はヨードホルム反応とよばれる。



(R は水素原子または炭化水素基)

アセトアルデヒド CH_3CHO の構造式は次のとおりであり、上記の左の構造をもつためヨードホルム反応を示す。



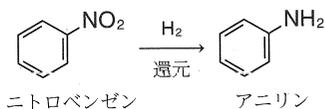
アセトアルデヒド

20 ... ②

問2 芳香族化合物

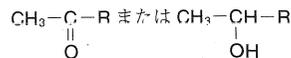
① 正しい。ベンゼン C_6H_6 は、分子内の炭素原子 C の含有率が高いので、空気中で燃やすと、不完全燃焼により多量のすす(炭素 C の微粉末)を出す。

② 正しい。アニリンは、工業的には触媒(ニッケルなど)を用いて、高温でニトロベンゼンを水素で還元してつくられる。



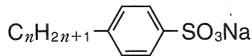
③ 誤り。合成洗剤に用いられるアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、強酸であるアルキルベンゼンスルホン酸と強塩基である水酸化ナトリウムの中和で得られる塩であり、その水溶液は中性を示す。

ヨードホルム反応



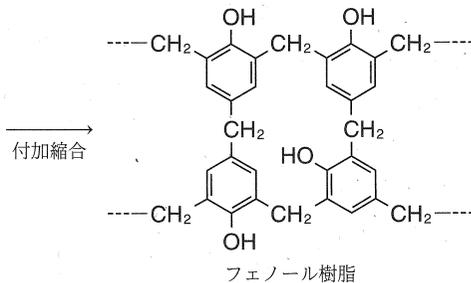
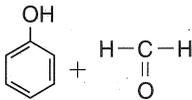
(R : H 原子または炭化水素基)

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。



アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

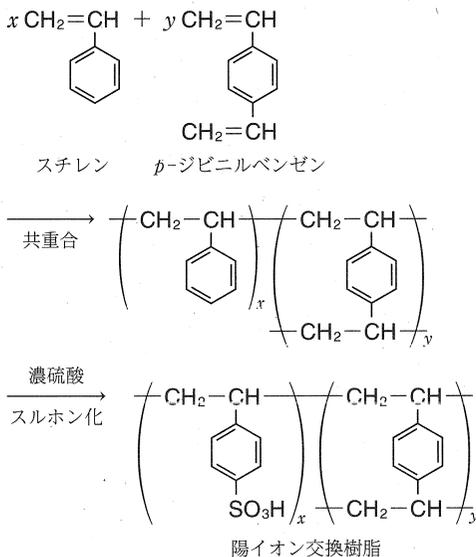
④ 正しい。フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドの付加縮合によって合成される立体網目状(三次元網目状)構造の樹脂であり、一度硬化すると、加熱しても軟化することがない熱硬化性樹脂である。



⑤ 正しい。スチレンと

パラ

-ジビニルベンゼンを共重合させた高分子化合物をスルホン化すると、樹脂内に多くのスルホ基 $-\text{SO}_3\text{H}$ をもつ陽イオン交換樹脂が得られる。



(スチレンの

パラ

位がスルホン化されたとして構造を記した。)
また、それぞれの単量体はばらばらに含まれており、それぞれ x 個、 y 個が連続して並んでいるのではない。

この陽イオン交換樹脂を円筒容器(カラム)に詰め、例えば塩化ナトリウム NaCl 水溶液をカラムの上から流すと、樹脂中の H^+ と水溶液中の Na^+ が交換され、塩酸が流出する。



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。

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。

共重合

2種類以上の単量体が重合することで高分子化合物ができる反応。

問3 油脂

油脂を構成する脂肪酸には、炭素原子間の結合がすべて単結合である飽和脂肪酸と、炭素原子間に二重結合が存在する不飽和脂肪酸がある。

不飽和脂肪酸のもつ炭素原子間二重結合 $C=C$ の数は、炭化水素基の C の数と H の数から求めることができる。

パルミチン酸がもつ $C_{15}H_{31}-$ やステアリン酸がもつ $C_{17}H_{35}-$ のように $C_nH_{2n+1}-$ で表される炭化水素基はアルキル基とよばれ、すべて単結合で構成されるため、含まれる $C=C$ の数は0である。オレイン酸に含まれる $C_{17}H_{33}-$ は、 $C_{17}H_{35}-$ より水素原子 H の数が2少ないので、含まれる $C=C$ の数は1である。同様に考えるとリノール酸のもつ $C_{17}H_{31}-$ に含まれる $C=C$ の数は2、リノレン酸のもつ $C_{17}H_{29}-$ に含まれる $C=C$ の数は3である。

表1中の脂肪酸1分子に含まれる $C=C$ の数を整理すると、次のようになる。

脂肪酸	化学式	$C=C$ の数
パルミチン酸	$C_{15}H_{31}COOH$	0
ステアリン酸	$C_{17}H_{35}COOH$	0
オレイン酸	$C_{17}H_{33}COOH$	1
リノール酸	$C_{17}H_{31}COOH$	2
リノレン酸	$C_{17}H_{29}COOH$	3

油脂A~Cの平均分子量には大きな差がないため、油脂100gに含まれる油脂の物質質量にも大きな差はない。一方、構成する脂肪酸には大きな偏りがある。油脂Aは、 $C=C$ を含まない脂肪酸(パルミチン酸とステアリン酸)の割合が(27+30=)57%と多く、油脂Bは、 $C=C$ を1個もつオレイン酸が76%含まれており、油脂Cは、 $C=C$ を3個もつリノレン酸が50%含まれているので、それぞれの油脂に含まれる $C=C$ の数は、油脂C>油脂B>油脂Aと見当をつけることができる。構成する脂肪酸に $C=C$ を多く含む油脂ほど、付加できるヨウ素 I_2 の量が多くなるため、付加できるヨウ素の質量が大きい順は、⑥(C>B>A)と判断できる。

(補足)

油脂A~C1分子あたりに含まれる $C=C$ の数の平均および油脂100gに付加する I_2 の質量を求めると次のようになる。

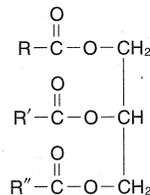
油脂Aを構成する脂肪酸1分子に含まれる $C=C$ の数の平均は、

$$0 \times \frac{27}{100} + 0 \times \frac{30}{100} + 1 \times \frac{40}{100} + 2 \times \frac{2}{100} + 3 \times \frac{1}{100} \\ = 0.47 \text{ (個)}$$

油脂1分子に含まれる脂肪酸の数は3なので、油脂A1分子あたりに含まれる $C=C$ の数は、

油脂

グリセリンがもつ3個の $-OH$ に脂肪酸 $R-COOH$ がエステル結合によって結合した化合物。



脂肪酸

鎖式のモノカルボン酸 $R-COOH$ (R : 炭化水素基または H) を脂肪酸という。なお、脂肪酸のうち炭素数が多いものを高級脂肪酸、炭素数の少ないものを低級脂肪酸という。

$$0.47 \times 3 = 1.41 \text{ (個)}$$

C=C 1個につき I₂ が 1 個付加するので、油脂 100 g に付加する I₂ (分子量 254) の質量は、

$$254 \text{ g/mol} \times \frac{100 \text{ g}}{865 \text{ g/mol}} \times 1.41 = 41.4 \text{ g}$$

油脂 B, C についても同様にして求めると、

B

1 分子あたりに含まれる C=C の数 2.97 (個)

100 g に付加する I₂ の質量 86.1 g

C

1 分子あたりに含まれる C=C の数 6.21 (個)

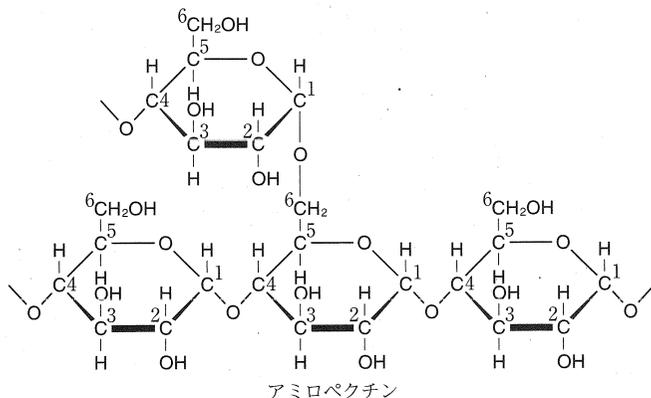
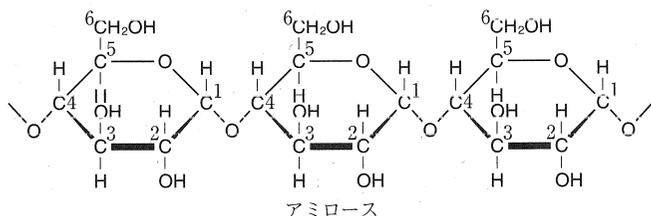
100 g に付加する I₂ の質量 181 g

なお、油脂 100 g に付加する I₂ の質量の数値はヨウ素価とよばれ、一般にヨウ素価が大きい油脂ほど、油脂中に含まれる C=C が多くなることから、油脂に含まれる C=C の数を知る目安になる。

22 …⑥

問 4 ポリ乳酸および関連する物質

a ① 正しい。デンプンは多数のグルコースが脱水縮合した構造をもつ多糖類で、アミロースとアミロペクチンの 2 種類の成分がある。アミロースは、 α -グルコースが C1 に結合した OH 基 (ヒドロキシ基) と C4 に結合した OH 基とで脱水縮合して直鎖状に結合した構造をもつ。アミロペクチンは、C1 と C4 の OH 基で結合した直鎖状構造に加えて、C1 と C6 の OH 基の結合があり、枝分かれ構造を含んでいる。いずれもグルコースの還元性を示す部分で縮合重合しているため、フェーリング液を還元しない。



糖類の還元性

単糖類…還元性あり

二糖類

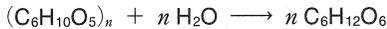
マルトース, セロビオース, ラクトースなど …還元性あり
スクロース, トレハロースなど …還元性なし

多糖類…還元性なし

よって、不斉炭素原子をもつものは①(1,2-ジクロロプロパン)である。

24 … ①

c デンプン ($C_6H_{10}O_5$)_n の加水分解は、次の化学反応式で表される。



デンプン(分子量 $162n$) 54 g を完全に加水分解すると、得られるグルコース $C_6H_{12}O_6$ の物質量は、

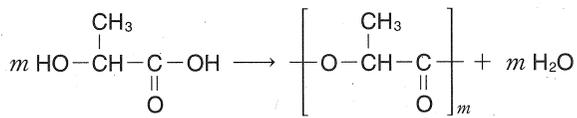
$$\frac{54 \text{ g}}{162n \text{ (g/mol)}} \times n = \frac{1}{3} \text{ mol}$$

乳酸発酵では、グルコース $C_6H_{12}O_6$ 1 分子から乳酸 $CH_3CH(OH)COOH$ 2 分子が得られるので、この反応は次の化学反応式で表される。



したがって、 $C_6H_{12}O_6$ $\frac{1}{3}$ mol を発酵させたときに得られる $CH_3CH(OH)COOH$ は $\frac{2}{3}$ mol である。

また、乳酸からポリ乳酸が得られる反応は、次の化学反応式で表される。



$CH_3CH(OH)COOH$ $\frac{2}{3}$ mol から得られるポリ乳酸(分子量 $72m$)の物質量および質量は、

$$\frac{2}{3} \text{ mol} \times \frac{1}{m} = \frac{2}{3m} \text{ (mol)}$$

$$72m \text{ (g/mol)} \times \frac{2}{3m} \text{ (mol)} = 48 \text{ g}$$

(別解)

一連の反応で、炭素原子 C の総物質量に変化がないので、デンプンの繰り返し単位 $C_6H_{10}O_5$ (式量 162) からポリ乳酸の繰り返し単位 $C_3H_4O_2$ (式量 72) が 2 単位得られる。よって、デンプン 54 g から得ることができるポリ乳酸の最大質量は、

$$54 \text{ g} \times \frac{72 \times 2}{162} = 48 \text{ g}$$

25 … ③

第5問 アミノ酸、ペプチド、タンパク質に関する総合問題

問1 アミノ酸とタンパク質

① 正しい。アミノ酸は、結晶中でカルボキシ基($-COOH$)からアミノ基($-NH_2$)に H^+ が移動した双性イオンになっている。



グリシンの双性イオン

デンプンの加水分解

デンプン ($C_6H_{10}O_5$)_n

↓

マルトース $C_{12}H_{22}O_{11}$

↓

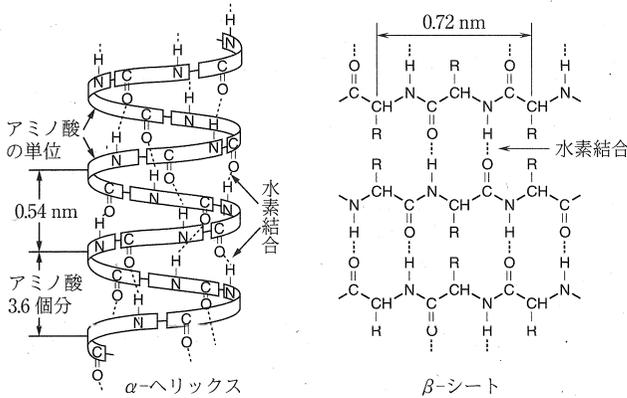
グルコース $C_6H_{12}O_6$

双性イオン

分子内の酸性の官能基と塩基性の官能基の間で H^+ が移動し、正と負の両電荷をもつ粒子。

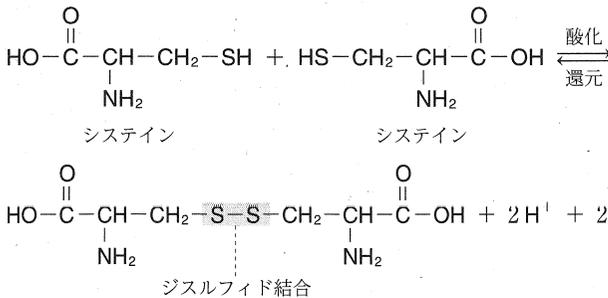
なお、アミノ酸は結晶中で双性イオンになっているため、無機化合物のイオン結晶に似た性質を示し、固体状態が分子結晶である一般的な有機化合物に比べて融点が高い。また、水に溶けやすく、有機溶媒に溶けにくいものが多い。

② 正しい。タンパク質のポリペプチド鎖中にみられる規則的な立体構造をタンパク質の二次構造といい、 α -ヘリックスや β -シートなどが知られている。これらの二次構造は、ペプチド結合どうしが $>C=O \cdots H-N<$ の水素結合で結びつくことで形成される。



なお、 α -ヘリックスは、一つのアミノ酸の $>C=O$ とそれから4番目のアミノ酸の $H-N<$ の間で水素結合が形成されたらせん構造である。 β -シートは、水素結合によってペプチド鎖が並んだひだ状の構造である。

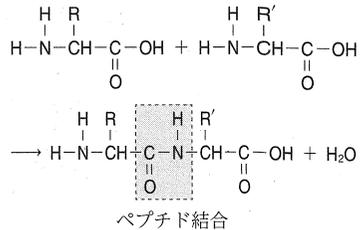
③ 正しい。ポリペプチド鎖全体が折りたたまれてつくる立体構造をタンパク質の三次構造といい、水素結合、イオン結合などのほかに、システインの側鎖の $-SH$ 間で形成されるジスルフィド結合($-S-S-$)が関与する。なお、システインは $-SH$ の部分どうしが酸化されてジスルフィド結合を形成し、また、ジスルフィド結合が還元されると $-SH$ になる。



④ 誤り。ヘモグロビンは、ヘムとよばれる赤い色素とグロビンとよばれるポリペプチドからなる色素タンパク質であり、複合タンパク質に分類される。ヘモグロビンは赤血球中に含まれ、血液中の酸素運搬にはたらく。

ペプチド

アミノ酸の $-COOH$ と別のアミノ酸の $-NH_2$ 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。



タンパク質の構造

一次構造 ポリペプチド鎖中のアミノ酸の配列順序。

二次構造 ペプチド結合間の水素結合により、ポリペプチド鎖中にみられる規則的な立体構造。

例 α -ヘリックス、 β -シート

三次構造 ポリペプチド鎖全体が折りたたまれてつくられる立体構造。水素結合、イオン結合、ジスルフィド結合などが関与する。

四次構造 2個以上のポリペプチド鎖をもつタンパク質も存在し、そのようなタンパク質において、複数のポリペプチド鎖が集合して形成する複合体の構造。

タンパク質の分類

単純タンパク質 加水分解により α -アミノ酸のみを生じるタンパク質。

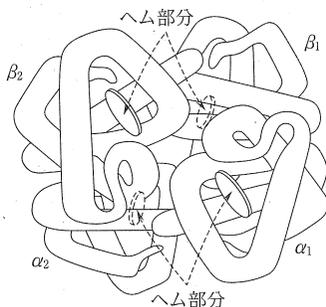
例 アルブミン、グロブリン、ケラチン、コラーゲン

複合タンパク質 加水分解により α -アミノ酸以外にリン酸、色素、糖、脂質、核酸などの他の物質も生じるタンパク質。

例 カゼイン(リンタンパク質)、ヘモグロビン(色素タンパク質)

【参考】

ヘモグロビンは、4個のグロビン(サブユニットといい、 α_1 , α_2 , β_1 , β_2 がある)が集合し、各サブユニットが1個ずつヘムをもつ四次構造をとる。ヘムは鉄(II)イオン Fe^{2+} を配位結合した有機化合物であり、 Fe^{2+} が酸素 O_2 と肺で結びつき、組織で離れることによって、ヘモグロビンは体内全体に O_2 を運ぶ。

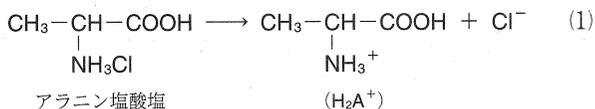


ヘモグロビン(四次構造)

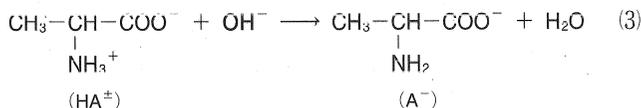
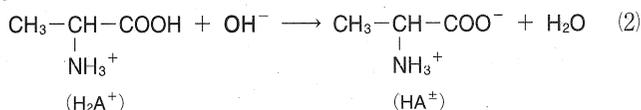
26 ... ④

問2 アラニン塩酸塩の滴定曲線

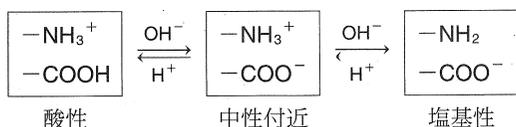
アラニン塩酸塩は、水溶液中で電離してアラニンの陽イオン (H_2A^+ とする) と塩化物イオン Cl^- を生じる。



H_2A^+ は1個の $-COOH$ と1個の $-NH_3^+$ をもつので、水酸化ナトリウム $NaOH$ 水溶液を滴下すると、次のように2段階で反応し、双性イオン (HA^\pm とする)、陰イオン (A^- とする) を生じる。

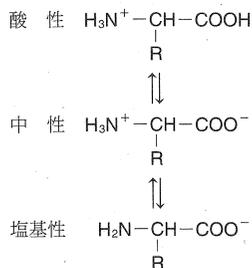


アミノ酸やペプチド中のアミノ基とカルボキシ基は、水溶液の pH によって電荷の状態を変化させ、次の図に示すように、pH 6 程度の中性付近ではいずれもイオン化した状態を主にとり、十分に強い酸性にするとアミノ基だけがイオン化した状態になり、十分に強い塩基性にするとカルボキシ基だけがイオン化した状態になる。

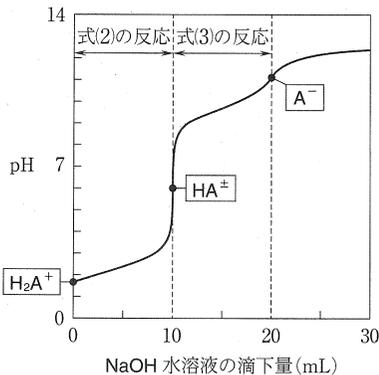


したがって、中性付近までに式(2)の反応が起こり、中性付近以降に式(3)の反応が起こると判断できる。また、式(2)の反応の過程

アミノ酸の電離平衡



および式(3)の反応の過程ではいずれも緩衝液になるので、pHの変化は緩やかになる。以上のことから、0.10 mol/Lのアラニン塩酸塩水溶液 10 mL に同じモル濃度の水酸化ナトリウム水溶液を滴下したときの滴定曲線として最も適当なものは、②である。なお、式(2)の反応が完了した点では、アラニンはほとんどが双性イオン(HA[±])になっており、pHはアラニンの等電点にほぼ等しい約6になる。



27...②

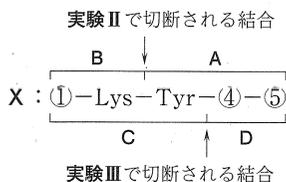
問3 ペプチドのアミノ酸配列の決定

以下の説明では、ペプチドXのアミノ酸配列をN末端から順に①-②-③-④-⑤と表す。また、実験Ⅰの結果から判明したXを構成するアミノ酸について、適宜、アラニン Ala, セリン Ser, チロシン Tyr, リシン Lys の略号で表記する。

実験Ⅰの結果より、Xは4種類のアミノ酸からなるので、いずれか1種類のアミノ酸を2個もつ。

実験Ⅱで、Xを塩基性アミノ酸であるリシン Lys のカルボキシ基側のペプチド結合で切断すると、トリペプチドAとジペプチドBのみが得られたので、②または③の一方が Lys である。また、実験Ⅲで、Xを芳香族アミノ酸であるチロシン Tyr のカルボキシ基側のペプチド結合で切断すると、トリペプチドCとジペプチドDのみが得られたので、②または③のもう一方が Tyr である。したがって、XとA~Dの配列として次の i, ii が考えられる。

i ②=Lys, ③=Tyr の場合



アミノ酸の等電点

アミノ酸の平衡混合物(陽イオン, 双性イオン, 陰イオン)の電荷の総和が0になるpH。等電点ではほとんどが双性イオンとして存在する。等電点より低いpHでは陽イオンの割合が増え、等電点より高いpHでは陰イオンの割合が増える。

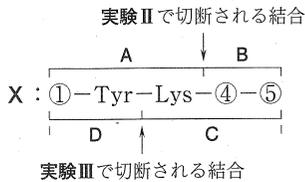
アミノ酸 RCH(NH₂)COOH の分類

中性アミノ酸 -NH₂と-COOHをもつ1個ずつアミノ酸。等電点は中性付近(pH 6前後)にある。

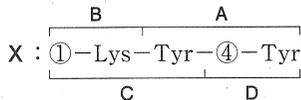
酸性アミノ酸 側鎖のRにも-COOHをもつアミノ酸。等電点は酸性側(pH 3程度)にある。

塩基性アミノ酸 側鎖のRにも-NH₂などの塩基性の官能基をもつアミノ酸。等電点は塩基性側(pH 10程度)にある。

ii ②=Tyr, ③=Lys の場合

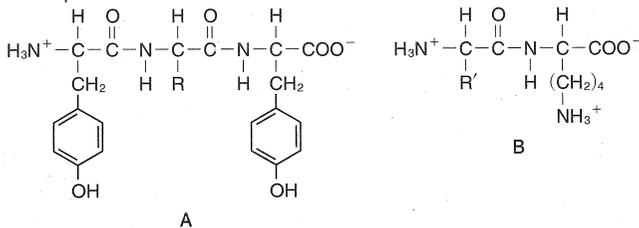


実験Ⅳのキサントプロテイン反応の結果より、A、C、DはTyrを含み、BはTyrを含まない。ここで、①または④がTyrであるとする、実験Ⅲで用いた酵素によって、Xは2箇所切断されるので、実験Ⅲの結果と矛盾する。したがって、Xはiの⑤がTyrである次の配列に絞られる。



(①, ④にAla, Serが1個ずつ含まれる。)

a 問2の解説で記したように、pH6(中性付近)の水溶液中において、ペプチドの両末端や側鎖に存在する遊離のアミノ基とカルボキシ基は、いずれもイオン化した $-\text{NH}_3^+$ と $-\text{COO}^-$ の状態を主にとる。したがって、中性アミノ酸のみで構成されるペプチドAは全体として電荷をもたず、塩基性アミノ酸のリシンを含むペプチドBは全体として正電荷をもつ。



pH6(中性付近)でのペプチドA・Bの状態

(-R, -R'は、それぞれXの④, ①のアミノ酸の側鎖を表す。)

よって、電圧を加えると、Aは移動せず、Bは陰極方向に移動する。電気泳動後の位置は、アニヒドリソリン水溶液によって紫色に呈色することで確認できる。なお、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を用いると、側鎖にフェノール性のヒドロキシ基をもつAは紫色を呈するが、フェノール性のヒドロキシ基をもたないBは呈色しないので、適当でない。

28 … ④

b Bに含まれる窒素原子Nをすべてアンモニア NH_3 に変換して気体とし、これをすべて希塩酸に吸収させた。



NH_3 吸収後は塩化アンモニウム NH_4Cl と塩化水素 HCl の混合水溶液になり、残存する HCl を、メチルレッドを指示薬として水酸化ナトリウム NaOH 水溶液で滴定している。なお、中和点で

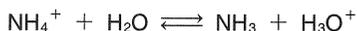
キサントプロテイン反応

ペプチドやタンパク質に濃硝酸を加えて加熱すると黄色を呈し、冷却後、アンモニア水などを加えて塩基性になると橙黄色になる。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。

ニンヒドリン反応

アミノ酸、ペプチド、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温めると、赤紫~青紫色を呈する。

は NH_4Cl と塩化ナトリウム NaCl の混合水溶液になり、アンモニウムイオン NH_4^+ が次のように加水分解して弱い酸性を示すので、 $\text{pH } 4.2 \sim 6.2$ に変色域をもつメチルレッドが用いられる。



B 1 分子に含まれる N 原子の数を N とし、 B の分子量を M とすると、 0.10 g の B から発生する NH_3 の物質量は、次のように表される。

$$\frac{0.10 \text{ g}}{M \text{ (g/mol)}} \times N = \frac{0.10N}{M} \text{ (mol)}$$

式(4)より、 NH_3 吸収後に残存する HCl の物質量は、次のように表される。

$$0.10 \text{ mol/L} \times \frac{40.0}{1000} \text{ L} - \frac{0.10N}{M} \text{ (mol)}$$

HCl は 1 価の酸、 NaOH は 1 価の塩基であり、中和滴定の結果より、

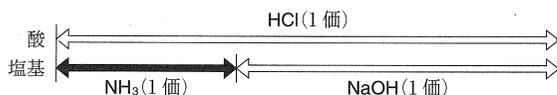
$$1 \times \left(0.10 \text{ mol/L} \times \frac{40.0}{1000} \text{ L} - \frac{0.10N}{M} \text{ (mol)} \right) = 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{26.2}{1000} \text{ L}$$

$$\frac{0.10N}{M} \text{ (mol)} = 1.38 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = 72.4N \approx 7.2 \times 10N$$

[別解]

用いた HCl が NH_3 および NaOH の 2 種類の塩基によって完全に中和され、 NH_4Cl と NaCl になる。 HCl は 1 価の酸、 NH_3 および NaOH は 1 価の塩基なので、実験全体として次の中和反応の量的関係が成り立つ。



$$1 \times (\text{HCl の物質量})$$

$$= 1 \times (\text{NH}_3 \text{ の物質量}) + 1 \times (\text{NaOH の物質量})$$

B 1 分子に含まれる N 原子の数を N とし、 B の分子量を M とすると、

$$1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{40.0}{1000} \text{ L} = 1 \times \frac{0.10 \text{ g}}{M \text{ (g/mol)}} \times N + 1 \times 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{26.2}{1000} \text{ L}$$

$$\frac{0.10N}{M} \text{ (mol)} = 1.38 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = 72.4N \approx 7.2 \times 10N$$

[補足]

B に含まれる N 原子を NH_3 に変換して気体とする方法として、次のものがある。

中和反応の量的関係

酸から生じる H^+ の物質量

= 塩基から生じる OH^- の物質量

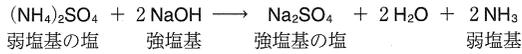
(塩基が受け取る H^+ の物質量)

したがって、

酸の価数 \times 酸の物質量

= 塩基の価数 \times 塩基の物質量

Bに濃硫酸と触媒を加えて加熱分解し、Bに含まれるN原子を硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ に変換した後、濃水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えて加熱すると、次の反応により、アンモニア NH_3 が気体として発生する(弱塩基の遊離)。



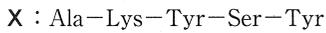
29 ... ②

c BはLys(分子量146)を含むジペプチドなので、 $N=3$ であり、Bのもう一つのアミノ酸(Xの①のアミノ酸)の分子量を M_{D} とすると、bの結果より、

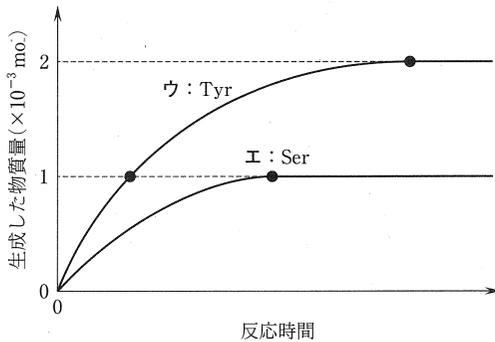
$$M_{\text{D}} + 146 - 18 = 72.4 \times 3$$

$$M_{\text{D}} = 89.2 \div 89$$

よって、①はアラニン Ala であり、④もセリン Ser と決まるので、Xのアミノ酸配列は次のように決まる。



これより、加水分解酵素を用いた実験結果のグラフのウは Tyr、エは Ser と判断できる。



30 ... ③, 31 ... ②