



高 3 化学総合 S・SA

2026 年度 後期

氏名

私立中高一貫校対象英語数学個別指導 スタディ・コラボ

¶1 学習方法について

難関大学を目指す生徒にとっての、理科の学習は、できる限り実践に近い形で、できる限り多くの問題に触れることです。化学においては、必要事項の暗記と復習が鍵を握ります。まず基本事項と暗記事項をたたき込んでください。その上で“なぜその解き方なのか。”ということを意識しながら、日々復習に励んでください。

コラボのテキストは、基礎レベルからハイレベルな内容まで盛り込んでいます。「学力は復習（回数）に宿る」を肝に銘じて、学習した全てが血肉となるまで、徹底した復習をしてください。

¶2 授業欠席のフォローに関して

平常授業を欠席する場合は、担当講師または事務局まで、事前に連絡をしてください。連絡の上欠席した場合は、後日 VTR 視聴が可能です。

¶3 毎回実施する小テストに関して

高3 化学総合 S・SA の授業では、毎回授業のはじめに小テスト（暗記テスト）を行います。化学の学習は必要事項を暗記しないことには始まりません。必ず毎回準備した上で挑んでください。

重要 テキストの使用方法”予習”と”復習”

本テキストは、難解な入試問題への対応力を養成するため、やや難～難問レベルの入試問題で構成されています。以下に、予習と復習のポイントを挙げておきます。テキストを効果的に使用するために、熟読しておいてください。

予習用問題：授業前に予習が必要です。1 題 10～20 分を目安にノートに解答しましょう。

問題に取り組むにあたっては、以下の点に注意してください。

- ①予習の前にテキストや問題集で基本事項の復習をしておくこと
- ②解答の際ノートに図を書き直すこと
- ③該当単元の公式は答えられるようにしておくこと

演習問題：予習用問題の解説後、授業時間内で演習します。

復習：間違った問題だけでなく、解答根拠が曖昧だった問題をすべて再確認してください。確認の回数を増やすことで論理的思考の強化をしましょう。

第 1 段階 *授業後 3 日以内

基本事項の復習と、間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 2 段階 *授業後 1 週間以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 3 段階 *授業後 1 カ月以内

間違えた問題・解答根拠が曖昧だった問題の解き直し

第 4 段階 *直前期

【天然高分子化合物】

■高分子化合物の分類と特徴■

●高分子化合物の分類

高分子化合物：分子量が 10000 を超えるような物質

- 有機高分子化合物：炭素原子が中心になって多数結びついてできた高分子化合物
- 無機高分子化合物：ケイ素原子と酸素原子などが多数結びついてできた高分子化合物
- 天然高分子化合物：自然界から得られたもの。
- 合成高分子化合物：人工的に合成されたもの。

		天然高分子化合物	合成高分子化合物
有機高分子化合物	付加重合	天然ゴム	ポリエチレン, ポリ塩化ビニル, 合成ゴム
	縮合重合	デンプン, セルロース, タンパク質, 核酸	ナイロン, ポリエステル, フェノール樹脂
無機高分子化合物		石英, 雲母, アスベスト, 長石	シリコーン樹脂, ケイ素, ガラス

○高分子化合物の構成

単量体（モノマー）：高分子化合物の構成単位となる小分子

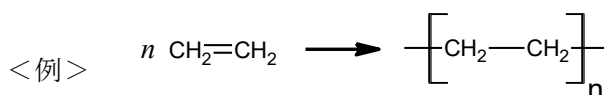
重合体（ポリマー）：単量体が重合してできた高分子

重合：単量体から重合体が生成する反応

- 付加重合：二重結合をもつ単量体どうしが二重結合を開いて次々と隣の分子との単結合に変えて高分子となる。
- 縮合重合：分子間で簡単な分子がとれて縮合する反応が次々と起こって高分子となる。

重合度：重合体を構成する単量体のくり返し数

共重合：2 種以上の単量体を混合したものを重合させること



●高分子化合物の構造と性質

分子量の小さな化合物は、固体状態で規則的な配列をとった結晶となる。一方、高分子化合物の固体は、分子が規則的に配列する結晶部分と、無秩序に配列する無定形部分が混ざっている。

純物質の固体は、粒子が規則正しく並んだ結晶であり、融点が一定である。ところが高分子化合物は、純物質であっても一般に結晶の形が一定でない。そこで、加熱しても一定の融点を示さず、少しずつやわらかくなっていく。

また、高分子化合物は何個結合しているかは決まっていない。そこで高分子化合物では、同一の名称を持つ物質でも分子量は一定ではなく、ある範囲の分子量を持つ分子の混合物である。よって、高分子化合物は平均分子量で表すことになる。

■糖類■

●炭水化物（糖類）：一般式 $C_m(H_2O)_n$

グルコース（ブドウ糖） $C_6H_{12}O_6$ ，マルトース（麦芽糖） $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，
デンプン $(C_6H_{10}O_5)_n$ など

●糖類の種類

単糖類 $C_6H_{12}O_6$ ：加水分解によってそれ以上簡単な糖を生じない。（それ以上加水分解されない）すべて還元性がある。

[例]グルコース（ブドウ糖），フルクトース（果糖），ガラクトース

二糖類 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ：単糖類が 2 個縮合した糖。加水分解すると 2 つの単糖類になる。

還元性があるが，スクロースのみ還元性がない。

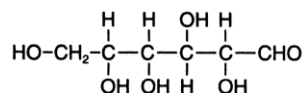
[例]マルトース（麦芽糖）（グルコース+グルコース），
スクロース（ショ糖）（グルコース+フルクトース），
ラクトース（乳糖）（グルコース+ガラクトース）

多糖類 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ：多数の単糖類が縮合重合した糖。還元性がない。

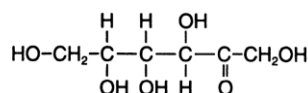
[例]デンプン（ α -グルコースが縮合重合），グリコーゲン，
セルロース（ β -グルコースが縮合重合）

●単糖類

その分子を構成する炭素原子の数が 3～6 のさまざまなものがあり，
その数によって三炭糖（トリオース），四炭糖（テトロース），五炭糖（ペントース），
六炭糖（ヘキソース）と呼ばれる。また，炭素骨格にアルデヒド基が結合しているものをアルドース，ケトン基を含むものをケトースという。



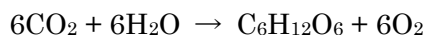
グルコース（アルドース）



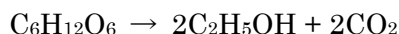
フルクトース（ケトース）

単糖類は分子内にヒドロキシ基を多くもっているので，分子間で水素結合を形成し，
融点が高い。また，いずれも水によく溶ける。

光合成：グルコース（六炭糖）は光合成により合成される。

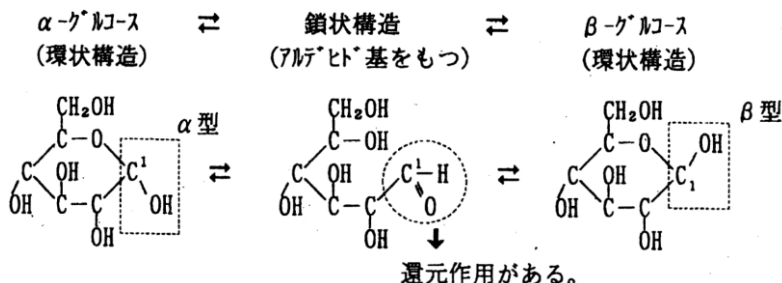


アルコール発酵：単糖類（六炭糖に限る）の水溶液に酵母菌を加えると，チマーゼと
よばれる酵素群の働きにより，エタノールと二酸化炭素を生成する。



○グルコース $C_6H_{12}O_6$

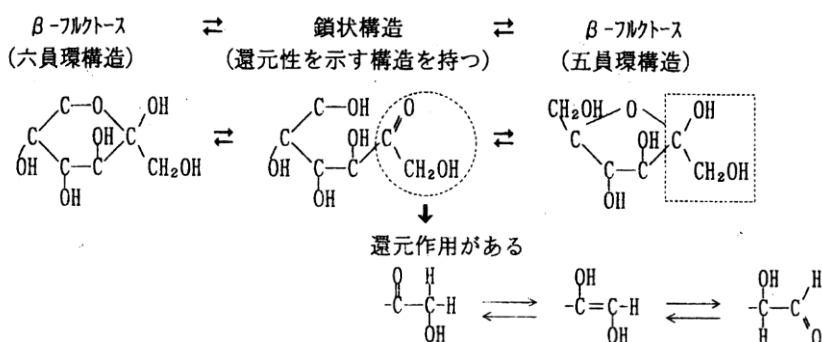
デンプンやセルロースの構成成分として多量に存在している。グルコースが結合する場合、1番目の炭素原子に注目すると、 α -グルコースと β -グルコースは1番目の炭素原子に結合している $-OH$ の位置が立体的に異なるだけである。(立体異性体)
 α -グルコースの結晶を水に溶かすと、その一部の環構造が開いて鎖式構造となり、ふたたび環が閉じて β -グルコースになる(平衡状態となる)。鎖式構造にはアルデヒド基があり、還元性を示し、銀鏡反応やフェーリング液の還元に陽性である。



ヘミアセタール構造：同一炭素にヒドロキシ基とエーテル結合を1個ずつ含んだ構造
 (上図の1位の炭素原子)

○フルクトース $C_6H_{12}O_6$

フルクトースは代表的なケトースで、アルデヒド基をもたないが、通常のケトンと異なり、還元性を示す。なぜならば、 $C=O$ 結合に結合しているC原子がヒドロキシ基 $-OH$ をもっていて、全体で $-CO-CH_2OH$ の部分構造が還元性を示すためである。



●二糖類…2分子の単糖類が分子間で脱水して縮合した構造の糖類

<オリゴ糖>数分子の単糖類が縮合した構造の糖類(二糖類, 三糖類, 四糖類など)

単糖2分子が、互いのヒドロキシ基どうして縮合してできたエーテル結合をもつ。

グリコシド結合：糖類のヒドロキシ基のうち、少なくとも1個がヘミアセタール構造のヒドロキシ基が関与してできたエーテル結合。

<還元性>

二糖類でも、その構成単位的一方がヘミアセタール構造となっていれば、その部分が環を開いて鎖状構造となり、アルデヒド基や $-CO-CH_2OH$ の構造に変化できるので還元性を示す。したがって、マルトース、セロビオース、ラクトースは還元性を示す。しかし、スクロースは、 α -グルコースの1位のヒドロキシ基と β -フルクトースの2位のヒドロキシ基、すなわちヘミアセタール構造のヒドロキシ基どうして縮合が起きているので、構成単糖は両方とも環を開くことができないため、還元性を示さない。

○マルトース（麦芽糖） $C_{12}H_{22}O_{11}$

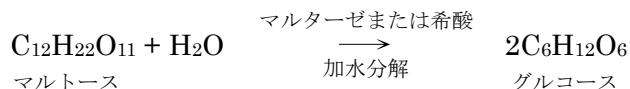
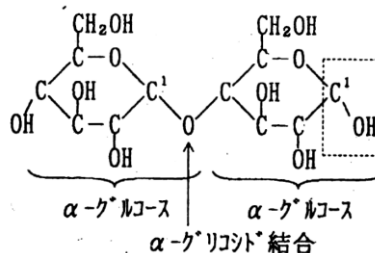
α -グルコース 2 分子が互いに 1 位と 4 位のヒドロキシ基の間で縮合した構造をもつ。

このとき生じた結合を α -グリコシド結合という。

逆に、加水分解するとグルコース 2 分子が生じる。

マルトースには α -グルコースの 1 番目の炭素原子

が残っており、この炭素原子がアルデヒド基となるので、マルトースは還元性を示す。



○スクロース（ショ糖） $C_{12}H_{22}O_{11}$

スクロースは α -グルコースと

β -フルクトース（五員環構造）が縮合した

構造をしている。このとき、 α -グルコース

の 1 位のヒドロキシ基と、 β -フルクトース

の 2 位のヒドロキシ基というともに還元性を

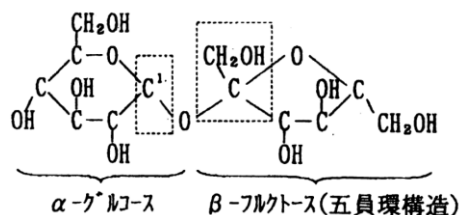
示すヘミアセタール構造の部分どうしを使って

縮合しているので、これらの炭素原子が

アルデヒド基になることができず、スクロースは還元性を示さない。

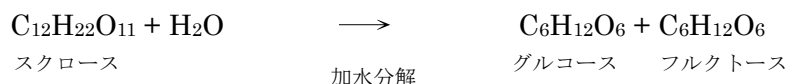
しかし、スクロースを加水分解すると（転化）、グルコースとフルクトースの混合物

（転化糖という）になり、還元性がでてくる。スクロースは砂糖の主成分である。



還元作用を示す部分が結合に使用されているため、スクロースは還元作用がない。

スクラーゼ（インベルターゼ）または希酸



○他の二糖類

ラクトース（乳糖）： β -ガラクトースの 1 位と α -グルコースの 4 位で縮合してできた

二糖類。右側の環に、ヘミアセタール構造が残っているので、水溶液は

還元性を示す。希酸または酵素ラクターゼで加水分解され、

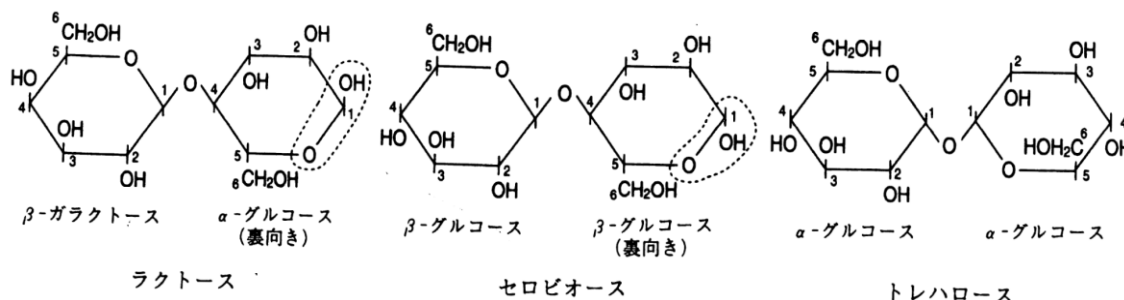
ガラクトースとグルコースを生じる。

セロビオース： β -グルコース 2 分子が 1, 4 位で縮合してできた二糖類。右側の環に

ヘミアセタール構造が残っているので、水溶液は還元性を示す。

トレハロース： α -グルコース 2 分子が 1, 1 位で縮合してできた二糖類。ともに、

ヘミアセタール構造がつぶれており、水溶液中でも還元性を示さない。



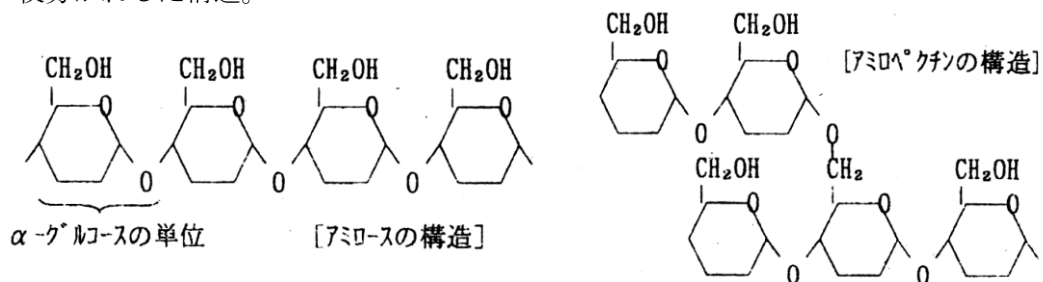
●多糖類($C_6H_{10}O_5$)_n

○デンプン($C_6H_{10}O_5$)_n

デンプン：アミロースとアミロペクチンの混合物である。

アミロース： α -グルコースの縮合重合体であり、グルコース単位の1位と4位のヒドロキシ基の間で水がとれて縮合した構造、すなわち α -1, 4-グリコシド結合が繰り返された鎖状の構造。

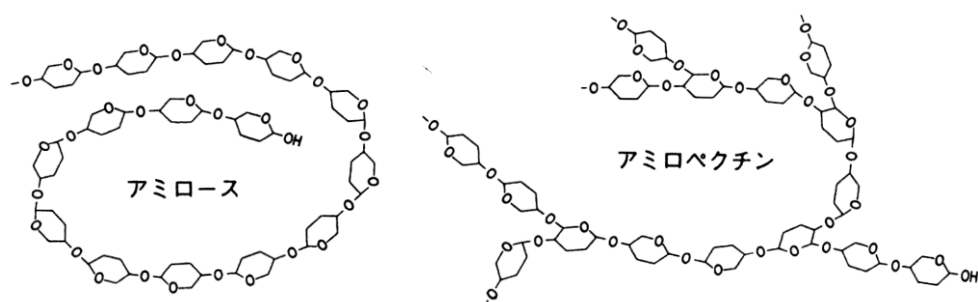
アミロペクチン：1位と6位で縮合した α -1, 6-グリコシド結合でアミロースの鎖に枝分かれした構造。



らせん構造：デンプンの分子は、グルコース6個で1回転するような左巻きの

らせん構造をとっており、その形は分子内水素結合によって保持されている。

ヨウ素デンプン反応：アミロースのらせん構造の内部にヨウ素分子がとりこまれると、青紫色に呈色する。アミロペクチンでは赤色に呈色する。

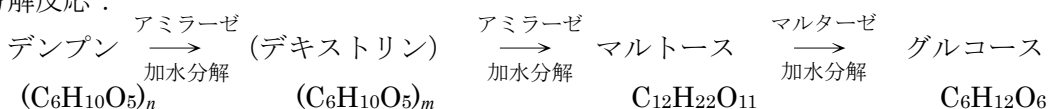


還元性の有無：アミロースの両端の一方は、環を開いてアルデヒド構造に変化できるが、他方は1位が隣のグルコース単位と縮合しているため環を開けない。よってアミロースの両端は、一方は還元性末端またはアルデヒド末端とよび、他方は非還元性末端または非アルデヒド末端とよばれる。

アミロペクチンの末端は、1か所のアルデヒド末端と枝分かれの数より1つ多い非アルデヒド末端である。したがって、デンプンは分子内に還元性を示すアルデヒド末端が1個あるのみなので、実質的には還元性を示さない。

親水性の有無：デンプンは冷水には溶けにくい、温水に溶けてのり状のコロイド溶液となる。(∵アミロースは、温水に対して親水コロイドとなるが、アミロペクチンは枝分かれにより水分子が接近しにくいいため溶けにくい。)

加水分解反応：

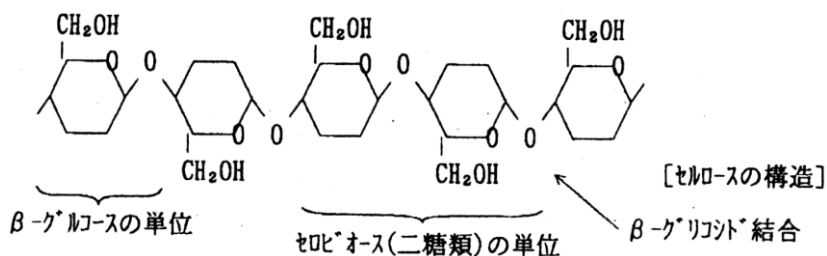


○グリコーゲン

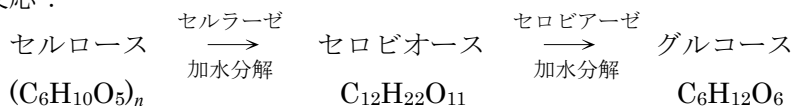
グリコーゲンは動物の肝臓や筋肉中に含まれる。アミロペクチンと構造はよく似ているが、さらに枝分かれが多い。また、分子量が大きいにも関わらず冷水に溶け、ヨウ素デンプン反応は赤褐色を示す。グリコーゲンは、動物体内で必要に応じて速やかにグルコースに分解され、エネルギー源として使われる。

○セルロース($C_6H_{10}O_5$)_n

セルロースは植物の細胞壁の主成分で、植物体の 30～50%を占めており、 β -グルコースが縮合重合してできた高分子化合物である。構成する β -グルコース単位が、表裏表裏と交互にその向きを逆転させながら縮合している (β -グリコシド結合)。直鎖状の構造であり、平行に並んだ直鎖状分子間には水素結合で結びつき、水その他の溶媒に溶けにくく、ヨウ素デンプン反応もしない。また、実質的に還元性はない。

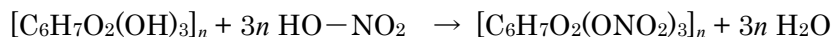


加水分解反応：



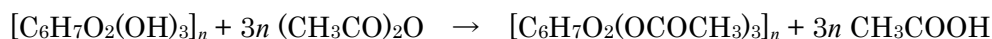
○ニトロセルロース

純粋なセルロースに濃硝酸と濃硫酸の混合溶液を作用させると、グルコース 1 単位あたり、3 個の OH 基の全部または一部がエステル化されたニトロセルロースが得られる。セルロース中の OH 基がすべて硝酸でエステル化されたものを、トリニトロセルロースといい、無煙火薬の原料に用いる。



○アセチルセルロース

セルロースを無水酢酸、氷酢酸および少量の濃硫酸と反応させると、分子中の OH 基の -H が $-COCH_3$ で置換され (アセチル化)、トリアセチルセルロースが生成する。



○植物繊維（綿・麻）

木綿（綿）や麻の主成分はセルロースである。セルロースは β -グルコース 1 分子あたり 3 個のヒドロキシ基を持つため、吸湿性がよい。

○化学繊維

(I)再生繊維…セルロースを一度溶解した後、化学的に処理して繊維状にしたもの。

セルロースが変化していないので、再生繊維になる。

(i)銅アンモニアレーヨン（キュプラ）…

セルロースをシュバイツァー試薬（テトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液）で処理して繊維にしたもの。

(ii)ビスコースレーヨン（レーヨン）…

セルロースを NaOH 水溶液や二硫化炭素 CS_2 で化学処理して繊維にしたもの。

(II)半合成繊維（アセテート）…セルロースのヒドロキシ基の一部を酢酸エステルにしたものをアセテートという。セルロースのヒドロキシ基が一部変化しているので半合成繊維になる。

(i)アセテート繊維

セルロースに無水酢酸を加えてトリアセチルセルロースにした後、一部を加水分解してジアセチルセルロースにし、繊維にする。これをアセテート繊維という。

<練習問題>

【1】 グルコース（ブドウ糖）は、フェーリング液を還元するので分子内に 1 個の

a（名称）基をもつと考えられるが、ふつう結晶状態では環式構造の

α -グルコースである。水溶液中では、 α -グルコース、環の開いた鎖式構造、および
 β -グルコースが一定の割合で混じった平衡状態にある。 α -および β -グルコースは

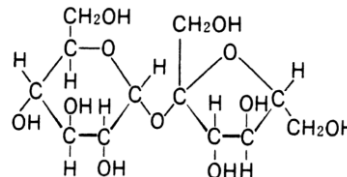
5 個の b（名称）基をもつ。

単糖類 2 分子が水 1 分子を失って縮合したものを c（名称）という。スクロース（ショ糖）の構造式は、右図のとおりであるが、
グルコースは α -グルコースの構造をとっている。

酸や酵素（インベルターゼ）のはたらきによって

d（語句）され、スクロース 1 分子がグルコース

と e（化合物名）各 1 分子になる。

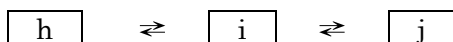


多数の単糖分子が水を失って縮合重合したものを f（名称）という。

グルコースが縮合重合したデンプンの溶液に g（名称）を加えると青紫色になる。

(1) a～gを、（ ）内の指示にしたがって記せ。

(2) 文章中の下線部の平衡状態に関し、次の h～jに最も適当な構造式を、
文章中のスクロースの構造式にならって記せ。

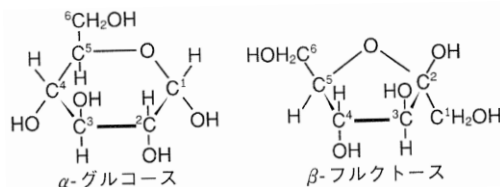


α -グルコース グルコース鎖式構造 β -グルコース

(1992 年 宮崎大)

【2】 次の文の(a)～(h)に適当な数値、語句を入れよ。

グルコースの水溶液がフェーリング液を還元するのは、グルコース分子が開環した鎖式構造となり、右図の（ a ）番の炭素の位置に還元性の（ b ）基が生じるからである。同様に、
フルクトース分子も開環し、右図の（ c ）番の炭素の位置に（ d ）基が生じ、これに由来して還元性が見られるようになる。



スクロースは、 α -グルコースと β -フルクトースが縮合した構造の二糖であるが、その水溶液は還元性を示さない。その理由は、上図のグルコースの（ e ）番の炭素原子に結合する（ f ）基と、フルクトースの（ g ）番の炭素原子に結合する（ h ）基が縮合に関係するため、開環した鎖式構造がとれず、還元性をもつ基が生じないからである。

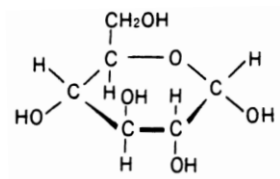
(大阪府大)

- 【3】下の(ア)～(ケ)から、(1) デンプンだけにあてはまるもの
(2) セルロースだけにあてはまるもの (3) 両方にあてはまるもの を選べ。
- (ア) らせん状の構造をもつ。
 - (イ) 植物の細胞壁や木材パルプの主成分である。
 - (ウ) 分子式は一般に $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される。
 - (エ) フェーリング液を還元する。
 - (オ) β -グルコースを構成単糖とする多糖である。
 - (カ) ヨウ素溶液で青色を示す。
 - (キ) アミラーゼにより加水分解されてマルトース（麦芽糖）になる。
 - (ク) 冷水には溶けないが、温水に溶けてのり状のコロイド溶液をつくる。
 - (ケ) 酸で加水分解すると銀鏡反応を呈する物質になる。

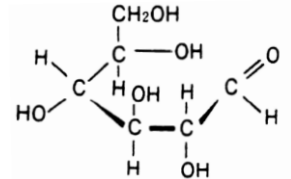
<練習問題解答>

【1】(1) (a) アルデヒド (b) ヒドロキシ (c) 二糖類 (d) 加水分解
(e) フルクトース (f) 多糖類 (g) ヨウ素溶液

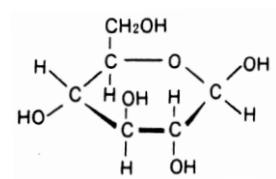
(2) (h)



(i)



(j)



【2】(a) 1 (b) アルデヒド (c) 2 (d) ケトン (e) 1 (f) ヒドロキシ
(g) 2 (h) ヒドロキシ

【3】(1) ア, カ, キ, ク (2) イ, オ (3) ウ, ケ

◆第 1 回演習 高分子化合物(糖類①)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
 アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
 気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<演習問題>

【1】次の文を読んで、問 1～問 3 に答えよ。

環状構造のグルコース分子とフルクトース分子の骨格を構成する炭素原子は、図 1 および図 2 に示すようにそれぞれ番号をつけて区別される。例えば、⑥で示された C を、6 位の炭素と呼ぶことにしよう。

水溶液中ではグルコースとフルクトースは、それぞれ 1 つの鎖状構造と 2 つの環状構造の間で平衡状態にある。鎖状構造の中の炭素原子は、環状構造の対応する炭素原子と同じ番号をもつ。水溶液中の鎖状グルコース分子は、あ位の炭素がイ基として存在するためロ性を示す。一方、フルクトースの水溶液もロ性を示す。これは、鎖状フルクトース分子のい位の炭素がハ基として存在するために、う位の炭素がニされやすくなっているからである。

二糖類であるスクロース（ショ糖）は図 1 の α -グルコースのえ位の炭素が、図 2 の β -フルクトースのお位の炭素とグリコシド結合で結びついた構造をもつ。このために、グルコース部分のか位の炭素がイ基として存在できず、また、フルクトース部分のき位の炭素もハ基として存在できなくなるので、スクロースはロ性を示さない。

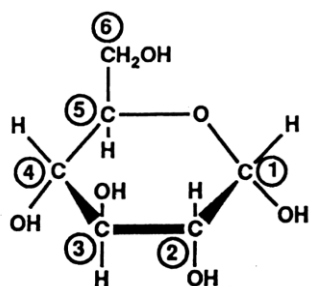


図 1 α -グルコースの構造

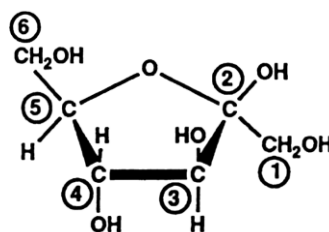


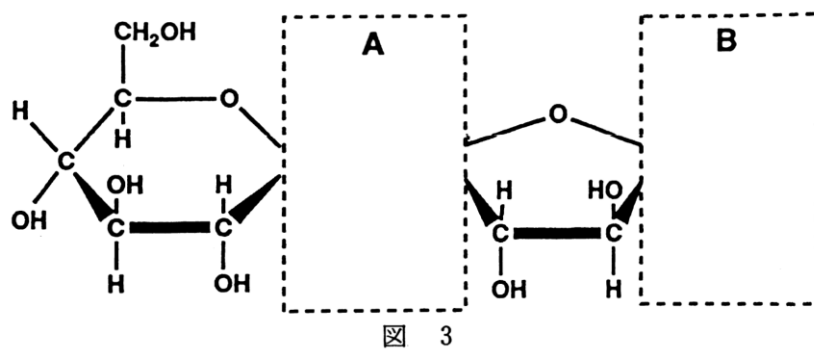
図 2 β -フルクトースの構造

問 1 イ～ニにあてはまる適切な語句を下から選んで、その記号を記せ。

- | | | |
|----------|---------|---------|
| A カルボキシル | B ケトン | C ヒドロキシ |
| D アルデヒド | E アミノ | F メチル |
| | G エステル化 | |
| H ペプチド | I アミド | J 酸化 |
| | K 還元 | |
| L 脱水 | M 酸 | N 塩基 |
| | O 塩 | |

問 2 あ～きに適切な数字を記入せよ。

問 3 図 3 の点線で囲まれた 2 つの空白部分 A と B を補ってスクロースの構造式を完成せよ。

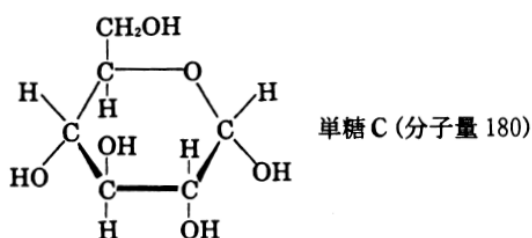


(1993 年 京都大)

【2】次の文章は、グルコース、スクロース、セルロース、デンプン、フルクトース、マルトースについて記述したものである。これを読んで、問1～5に答えよ。

多数の単糖類が〔ア〕結合でつながった化合物を多糖類とよび、A、Bが代表的である。Aはらせん構造であるが、Bは鎖状にまっすぐに伸びた構造をしている。

(1) Bに酢酸、無水酢酸および少量の濃硫酸の混合物を加え、すべてのヒドロキシル基を反応させると、写真のフィルムの材料として用いられる化合物を得られる。Bは希硫酸などの酸と長時間加熱すると単糖Cに変化する。この単糖Cの α 体は下図に示す構造をしている。Cが酵素チマーゼの働きで、〔イ〕と呼ばれる過程を経て分解する。この反応は古くから酒造りに利用されてきた。D、Eは二糖であり、酸はまた酵素を加えて加水分解したものにはCが含まれる。Dは還元性を示さないが、酵素で加水分解すると、還元性を示すCとFが生じる。一方、Eは還元性を示し、Aを酵素で加水分解すると生じる。



問1 化合物A、B、C、D、E、Fの名称を書け。

問2 空欄〔ア〕, 〔イ〕にあてはまる適切な語句を記入せよ。

問3 AとBを見分けるための代表的な反応の名称を記しなさい。また、その反応がAとBのどちらで起こるか答えよ。

問4 Bを部分的に加水分解して得られた重合度の低い鎖状化合物は、下線部(1)の反応によって、平均分子量2262の化合物Gに変化した。化合物Gの平均重合度を計算し、四捨五入して有効数字2けたで求めよ。ただし、鎖状構造の両末端のヒドロキシ基も反応しているものとする。

問5 〔イ〕の過程の反応式を書け。

(2002年 神戸大)

【3】次の文を読んで、問1～問3に答えよ。

A, B, C, D, Eの5種類の二糖があり、分子式はいずれも $C_{12}H_{22}O_{11}$ である。

二糖A, B, Cは二つの同じ単糖Xが脱水縮合したもので、二糖D, Eは2種類の単糖が脱水縮合したものである。二糖Aはアミロースをアミラーゼで、二糖Bはセルロースをセルラーゼで加水分解したときに生じる。

α 型の単糖Xの構造を図1に示す。図1で「*」をつけた炭素原子を1位として、その隣の炭素原子から順に2位、3位、4位、5位、6位と呼ぶ。二糖Cは、環状構造となった二つの α 型の単糖Xの1位の炭素原子に結合したヒドロキシ基どうしが脱水縮合したものであり、トレハロースと呼ばれる。

単糖Xの4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基の方向のみが逆になった異性体は、ガラクトースと呼ばれる。二糖Dは、 β 型のガラクトースの1位の炭素原子に結合したヒドロキシ基と、単糖Xの4位の炭素原子に結合したヒドロキシ基が脱水縮合したものであり、ラクトース（乳糖）と呼ばれ乳中に含まれている。二糖Eは砂糖の主成分であり、 α 型の単糖Xとフルクトース（果糖）が図2のように脱水縮合したものである。

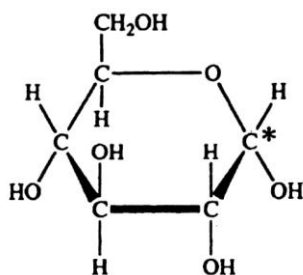


図1 α 型の単糖X

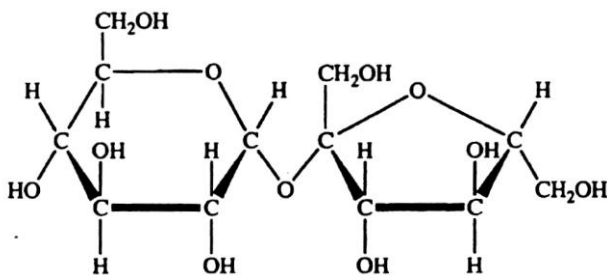


図2 二糖E

単糖Xを酵母によりアルコール発酵させると、(1)式に示すように1molの単糖Xからエチルアルコールと二酸化炭素がそれぞれ2molずつ生成する。



①単糖Xが数百個縮合したアミロース162gを、酵素反応により単糖Xまで完全に加水分解させた。得られた単糖Xをアルコール発酵させたところ、反応液全体の重量として66gの減少が見られた。

問1 β 型のガラクトースの構造式を、図1にならって記せ。

問2 二糖の性質について、以下の問いに答えよ。

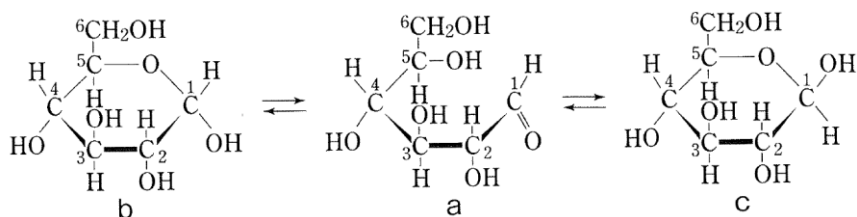
- (1) 二糖A, B, C, D, Eの中から、フェーリング液を還元するものをすべて選び、その記号を記せ。
- (2) (1)で選んだ二糖が還元性を示す理由を簡潔に記せ。

問3 下線部①について、アルコール発酵の過程で単糖Xの何%が消費されたか、

有効数字2けたで答えよ。ただし、アルコール発酵では、(1)式の反応のみが進行するものとする。また、生成した二酸化炭素はすべて空气中に放出され、反応液の重量の減少は、この放出された二酸化炭素のみに起因していると仮定する。

(2007年 京大)

【4】以下の文章を読み、各問いに答えよ。ただし、 $H=1$, $C=12$, $O=16$, $Cu=64$ とする。



グルコース（ブドウ糖）は、水溶液中では1つの鎖状構造と2つの環状構造との平衡状態で存在する。鎖状構造のグルコース(a)の炭素原子-5に結合するヒドロキシ基の酸素原子が、炭素原子-1に結合し、炭素原子-1の下方あるいは上方にヒドロキシ基をもつ環状構造の α -グルコース(b)と β -グルコース(c)が生じる。鎖状構造での不斉炭素原子の数は 個であるが、環状構造では 個となる。 α -グルコースを水に溶かすと b が 36.4 %, c が 63.6 %の平衡となり、a はわずか 0.003 %しか存在しない。

この水溶液にフェーリング試薬を滴下すると が反応し酸化銅(Ⅰ)の赤色沈殿が生じる。10.0 g のグルコースに対して十分な量のフェーリング試薬を用いると、水溶液から最終的には g の酸化銅(Ⅰ)の沈殿が生成する。

問1 , にあてはまる最も適当な数値を答えよ。

問2 文章中の について、最も適当な構造を下の選択肢の中から選べ。

- ① a と b ② a ③ b と c ④ a, b, c すべて

問3 文章中の について数値を有効数字2桁で求めよ。

(立命館大)

<memo>

◆第2回演習 高分子化合物(糖類②)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<演習問題>

【1】次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

グルコースは、ブドウ糖とも呼ばれる代表的な単糖類である。①純粋な α -グルコース(1)を水に溶解すると、異性体である β -グルコース(2)と約 36 : 64 の比率で平衡混合物となる。この水溶液には還元性があり、アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると、銀鏡が生じる。この際に生成するグルコン酸は、脱水して六員環の環状エステルである②グルコノデルタラクトンへ変化する。グルコノデルタラクトンは食品添加物として使用されており、水溶液中において加水分解によってグルコン酸と平衡状態で存在する。

フルクトースは、果糖とも呼ばれるグルコースの異性体である。水溶液中では六員環構造をもつ β -フルクトース(3)を含む複数の構造の平衡混合物として存在し、この水溶液にアンモニア性硝酸銀水溶液を加えた場合 ア。フルクトースの水溶液は、低温において甘さの強い五員環構造をもつ β -フルクトースの割合が高くなるため、冷製飲料の甘味成分として高い効果を生む。③グルコースやフルクトースは、酵母菌がもつチマーゼによってエタノールと二酸化炭素に分解される。この原理はエタノールや酒類の生産などに用いられる。

グルコースとフルクトースからなる二糖類であるスクロースは、天然に多く存在する。④グルコースとは異なりこのスクロースには還元性がなく、アンモニア性硝酸銀水溶液による銀鏡反応は起こらない。⑤スクロースを酵素インベルターゼを用いてグルコースとフルクトースの混合物に変換したものを転化糖という。これはスクロースよりも甘さが強く、菓子等の食品に広く用いられている。

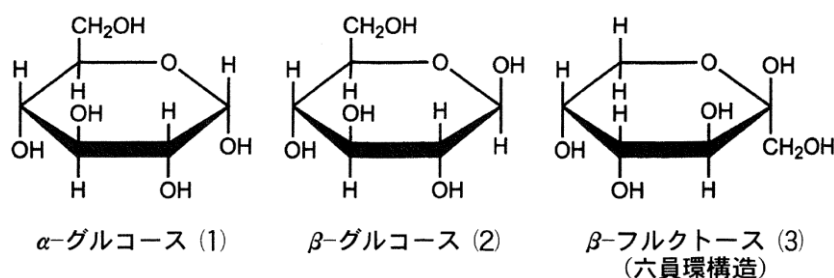


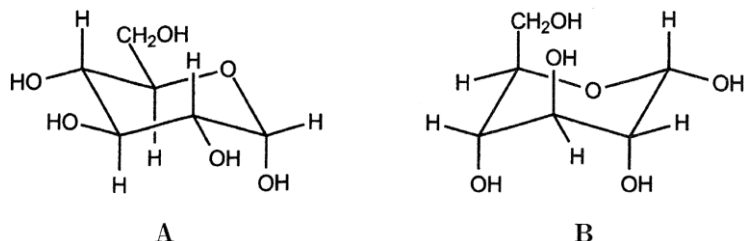
図1 化合物1，2，3のハースの構造式

問 1 アに予想される結果を書け。

問 2 下線部①について、以下の設問に答えよ。

α -グルコース(1)を立体的に描いた構造式を A に示す。 α -グルコースには、3つのヒドロキシ基と CH_2OH 部分が垂直方向を向いた構造 B も考えられるが、この構造は、分子の組み合わせが大きいために水中では安定に存在しない。

構造式 A および B にならって、 β -グルコース(2)のうち、水中でより安定に存在するものを立体的に表現した構造式で書け。また、 β -グルコースが水中で α -グルコースより高い比率で存在する理由を 70 字以内で記せ。



問 3 下線部②について、グルコノデルタラク톤の構造式を、図 1 のハースの構造式にならって書け。

問 4 下線部③について、360 g のフルクトースのアルコール発酵が 20 %進行する場合、生成するエタノールは何 g か。有効数字 2 桁で答えよ。また、計算過程も示せ。
ただし、消費されたフルクトースはすべてエタノールと二酸化炭素に変換されたものとする。

問 5 下線部④について、この理由を 60 字以内で記せ。

問 6 下線部⑤について、以下の設問に答えよ。

ここで、単位モル濃度あたりのスクロースの甘さを 100 とした際の、グルコースおよびフルクトースの甘さをそれぞれ 40, 90 とする。いま、スクロース水溶液をインベルターゼによってグルコースとフルクトースに変換する過程で、混合物の甘さが元のスクロース水溶液より 24 %上昇した。このとき、変換されたスクロースは何%か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、混合物の甘さは、各成分の甘さの和として表されるものとする。

(2014 年 大阪大)

【2】次の文を読み、あとの各問いに答えよ。

植物中に貯蔵されている多糖には① α -グルコースが[ア]重合したデンプンがある。デンプンは直鎖状構造をもつ[イ]と②枝分かれの多い構造をもつアミロペクチンの2種類を含む。ヒトの体内に摂取されたデンプンは、[ウ]とマルターゼによって消化されて α -グルコースを生成し、それは細胞中に取り込まれてエネルギー源として使われる。

同じくグルコースが構成単位でありながら、平面的な繊維状構造をもつセルロースは、植物細胞の[エ]の主成分として広く存在し、細胞の構造の維持に重要な役割を果たしている。③セルロースはヒトの消化酵素では加水分解されにくい^③ため、コンニャクイモに含まれるグルコマンナンなどの多糖と併せて[オ]ともよばれている。また、工業的には④セルロースは再生繊維など生活に必要な繊維をつくる原料として利用される。

問1 文中の空欄[ア]～[オ]に適切な語句をそれぞれ記せ。

問2 下線部①について、硫酸銅(Ⅱ)と酒石酸ナトリウムカリウムを溶解した

アルカリ性水溶液(深青色)に α -グルコース水溶液を添加して温めると赤色沈殿を生じる。 α -グルコースを検出する方法を一般に何というか。

問3 下線部②について、アミロペクチンの分枝(枝分かれ)の度合いを調べるために次の実験を行った。実験の結果をもとに、以下の(1)と(2)に該当する数値を答えよ。

[実験]

あるアミロペクチンX(分子量 3.0×10^6) 1.08 gのすべてのヒドロキシ基を CH_3O 基に変換した後、酸を用いて単糖にまで加水分解したところ、主な生成物として3種の単糖A～Cを得た。ただし、この加水分解では CH_3O 基は反応しない。それらの質量を測定した結果、生成物Aは1.332 g、生成物Bは0.069 g、生成物Cは0.079 gであった。なお、生成物Bと生成物Cの物質量の比は、ほぼ1:1であった。

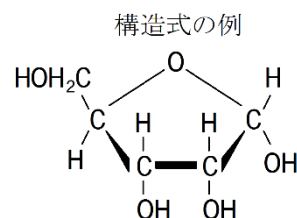
(1) 生成物Bにはいくつの CH_3O 基が結合しているか。

(2) アミロペクチンXにはグルコース何分子あたりで1個の枝分かれがあると考えられるか。

問4 下線部③について、セルロースは細菌や植物に

存在する酵素セルラーゼによって分解されて二糖

($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)のセロビオースを生成する。セロビオースの構造を右の構造式の例にならい、立体構造がわかるように記せ。



問5 セルロースとデンプンはそれぞれ繊維状および球状構造をとっている。両者の立体構造の違いを、「グリコシド結合」、「水素結合」および「らせん」の三つの用語を用いて簡潔に説明せよ。

問 6 下線部④について、セルロースを主成分とする材料を用いて（１）と（２）の実験を行った。これらの実験で示した方法により得られる繊維の名称をそれぞれ記せ。

- （１）ろ紙を細かくきざみ、水酸化ナトリウムおよび二硫化炭素と反応させた後、この反応液を注射器でとり、希硫酸中に押し出す。
- （２）木材から得られたパルプを粉末にし、無水酢酸、氷酢酸および少量の濃硫酸と反応させた後、その反応液を穏やかに加水分解し、細孔から温かい空気中に噴出して余分な反応液を蒸発させる。

（2010 年 岐阜薬科大）

【3】次の文を読み、各問いに答えよ。

セルロース($C_6H_{10}O_5$)_nに酢酸と無水酢酸および少量の濃硫酸の混合液を作用させると、セルロースのヒドロキシ基はエステル化されて、トリアセチルセルロースになる。

トリアセチルセルロースのエステル結合を部分的に加水分解して繊維にしたものを

アという。また、セルロースを水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、

二硫化炭素と反応させると、アルカリ水溶液に溶けるようになり、イとよばれる粘性の高い溶液が得られる。これを細孔から希硫酸中に押し出して、繊維を再生したものがウである。

セルロースを銅アンモニア溶液に溶かし、これを希硫酸中に押し出して、繊維を再生したものがエであり、オともよばれる。

問1 ア～オに適切な語句を記せ。

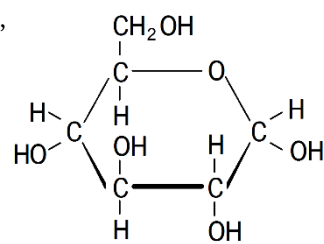
問2 下線部の反応でトリアセチルセルロースを 28.8 g 得るためには、セルロースは何 g 必要か。有効数字 3 桁で示せ。

問3 セルロースに濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると、ヒドロキシ基の一部がエステル化されたニトロセルロースを生じる。いま、セルロース 9.0 g からニトロセルロース 14.0 g が得られた。このとき、セルロース分子中のヒドロキシ基でエステル化されなかったものは、ヒドロキシ基全体の何%にあたるかを計算せよ。ただし、小数点以下を切り捨てよ。

(2000 年 立命館大)

【4】

デンプンは多数の α -グルコースが結合した高分子化合物で、枝分かれのない直鎖状デンプンをアミロースという。右図に α -グルコースの構造を示す。アミロースを使った実験に関する次の文章を読み、問に答えよ。ただし、有効数字は3桁として計算せよ。



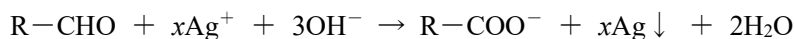
α -グルコースの構造式

〔実験〕

ビーカーにアミロースを入れ、ガラス棒で攪拌しながら熱水を加えて溶かし、200 mL の溶液とした。このアミロース溶液の浸透圧を 27.0 °C で測定すると 1.80×10^3 Pa であった。また、このアミロース溶液に (ア) 希硫酸を加えて煮沸し、冷却後に炭酸ナトリウムの粉末を泡が出なくなるまで加えた。その後に (イ) アンモニア性硝酸銀溶液を加えると、銀が 12.5 g 析出した。

問1 水溶液中でグルコースは環状構造だけでなく、一部が鎖状構造になるため下線 (イ) の反応が進行する。また、溶液中には鎖状構造のグルコースは微量しか存在しないが、最終的には溶液中のすべてのグルコースについて下線 (イ) の反応が進行する。それはなぜか。理由を述べよ。

問2 下線 (イ) の反応は、一般に次の式で示すことができる。



グルコース 1 mol から x [mol] の銀が析出する。 x にあてはまる数字はいくつか。

また、下線 (ア) の操作により生成したグルコースは何 g であったか。

問3 この実験で使ったアミロースの平均重合度と平均分子量を求めよ。

(2003 年 お茶の水女子大)

■アミノ酸とタンパク質■

●アミノ酸

タンパク質を加水分解すると多数のアミノ酸が得られる。

○α-アミノ酸

アミノ酸：分子中にアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）とカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）をもつ化合物。

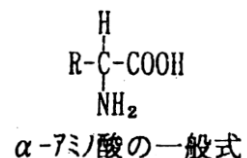
α-アミノ酸：アミノ基とカルボキシル基が同じ炭素原子に結合しているもの。

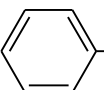
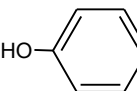
タンパク質を加水分解するとα-アミノ酸が得られ、α-アミノ酸は約 20 種が知られている。グリシン以外のα-アミノ酸には光学異性体が存在する。

中性アミノ酸：アミノ基とカルボキシル基を 1 個ずつもつもの。

酸性アミノ酸：側鎖 R の部分にカルボキシル基をもつもの。

塩基性アミノ酸：側鎖 R の部分にアミノ基をもつもの。



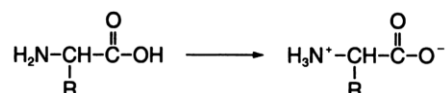
分類	名称	略号	構造式		特徴
			側鎖	共通部分	
中性アミノ酸	グリシン	Gly	H—	CH(NH ₂)COOH	最も簡単なアミノ酸 光学異性体なし
	アラニン	Ala	CH ₃ —	CH(NH ₂)COOH	タンパク質に広く分布する。
	フェニルアラニン (必須アミノ酸)	Phe	 —CH ₂ —	CH(NH ₂)COOH	タンパク質に広く分布。ベンゼン環をもつ。
	チロシン	Tyr	 —CH ₂ —	CH(NH ₂)COOH	牛乳のタンパク質に多い。フェノール性—OH あり。
	システイン	Cys	HS—CH ₂ —	CH(NH ₂)COOH	毛, 羊毛, 爪のタンパク質 (ケラチン) に多い。システイン同士でジスルフィド結合 (S—S) を形成することで, タンパク質の三次構造に寄与。
酸性アミノ酸	グルタミン酸	Glu	HOOC—(CH ₂) ₂ —	CH(NH ₂)COOH	小麦のタンパク質に多い。
塩基性アミノ酸	リシン (必須アミノ酸)	Lys	H ₂ N—(CH ₂) ₄ —	CH(NH ₂)COOH	肉のタンパク質に多い。

○アミノ酸の性質

アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）は塩基性を示し、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）は酸性を示すので、アミノ酸は酸と塩基の両方の性質を持っている。

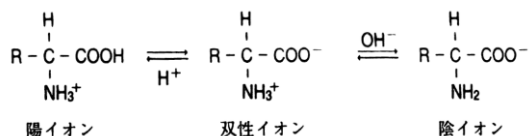
双性イオン：アミノ酸の結晶や水溶液中では、分子中で $-\text{COOH}$ から $-\text{NH}_2$ の非共有電子対へと H^+ が移動（=中和）して分子内塩の構造をとっている。

このとき生じた $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ のように、同一の分子内に正電荷と負電荷が共存したイオンを双性イオンという。アミノ酸の結晶ではアミノ酸分子が双性イオンになっているので、分子結晶にもかかわらずイオン結晶のような性質を示し、融点が比較的高く、水に溶けやすい。



○アミノ酸の電離平衡

アミノ酸の水溶液では、陽イオン、双性イオン、陰イオンが右で示すような平衡状態にあり、水溶液の pH によってそれらの比率は変化する。中性付近では、ふつう双性イオンが最も多く存在し、陽イオンと陰イオンは少ししか存在しない。

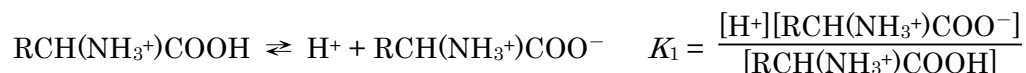


しかし、アミノ酸の水溶液を酸性にすると液中には陽イオンが多くなり、一方、塩基性になると陰イオンが多くなる。（※電気泳動で確認できる）

等電点： pH がある値に達したとき、アミノ酸の陽イオン、双性イオン、陰イオンの共存する平衡混合物の電荷が全体として 0 になる。このときの pH をそのアミノ酸の等電点という。等電点では、ほとんどのアミノ酸は電氣的に中性な双性イオンの状態になっているが、溶液中にわずかに残っている陽イオンと陰イオンの濃度も必ず等しくなっている。

<等電点の求め方>

中性アミノ酸の陽イオン $\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ を 2 価の酸とみると、次式のように 2 段階に電離し、電離平衡が成立する。



等電点ではアミノ酸全体で電荷の総和が 0 なので、中性アミノ酸では陽イオンの濃度 $[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]$ と陰イオンの濃度 $[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]$ が互いに等しい。

K_1 と K_2 の積をとると、

$$\begin{aligned} K_1 \times K_2 &= \frac{[\text{H}^+][\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-]}{[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]}{[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-]} \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2[\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]}{[\text{RCH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}]} \end{aligned}$$

これに陽イオンと陰イオンの濃度が等しいという条件を入れると、中性アミノ酸の等電点では次式が成立する。 $K_1 \times K_2 = [\text{H}^+]^2$

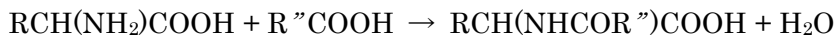
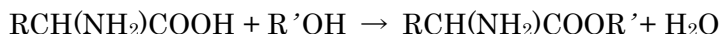
<等電点前後の pH>

等電点の pH より小 $\Rightarrow$ 陽イオン 多

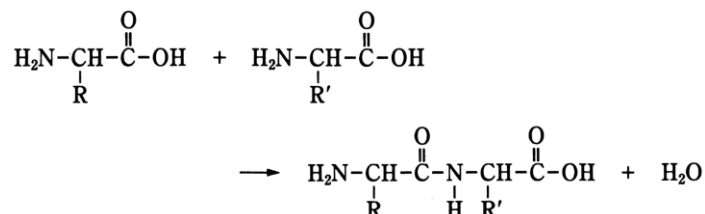
等電点の pH より大 $\Rightarrow$ 陰イオン 多

○アミノ酸の縮合反応

α -アミノ酸はカルボキシル基とアミノ基をあわせもっているので、アルコールと縮合してエステルを形成で、カルボン酸と縮合してアミドを形成できる。



ペプチド結合：アミノ酸どうしで一方のカルボキシル基と他方のアミノ基の間で縮合してアミドを形成できる。アミノ酸どうしが縮合して形成されるアミド結合は特別にペプチド結合という。



ジペプチド：2分子のアミノ酸が縮合してできたペプチド。ジペプチドには両端にアミノ基とカルボキシル基が残っているので、さらにアミノ酸と縮合することができ、次々とペプチド結合でつながった構造の化合物をつくることができる。

トリペプチド：3分子のアミノ酸が縮合してできたペプチド。

ポリペプチド：多数のアミノ酸が縮合してできたペプチド。タンパク質はポリペプチドと考えてよい。

※ペプチドの末端には、縮合に使われなかった遊離のアミノ基とカルボキシル基が存在する。アミノ基の残った末端をN末端、カルボキシル基の残った末端をC末端という。

○アミノ酸の検出反応

ニンヒドリン反応：カルボキシル基とアミノ基を持つ化合物にニンヒドリンを加えると赤紫～青紫色になる。この反応をニンヒドリン反応といい、アミノ酸やタンパク質で呈色するため検出に用いられる。

●タンパク質

○タンパク質の分類

単純タンパク質： α -アミノ酸だけからできているタンパク質。

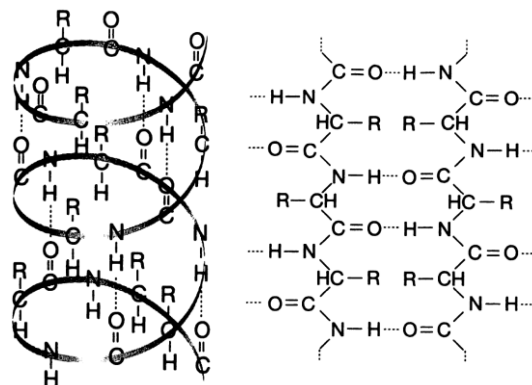
複合タンパク質：アミノ酸以外に無機化合物や有機化合物が結合したタンパク質。

○タンパク質の一次構造

同じ種類のタンパク質では、構成するアミノ酸の数や種類だけでなく、その配列順序も一定に決まっている。ポリペプチド鎖中でのアミノ酸の配列順序は、タンパク質の構造を決定する最も基本的な要素なので、タンパク質の一次構造という。

○タンパク質の二次構造

タンパク質の基本的な立体構造は、ポリペプチド鎖に含まれる規則正しく繰り返されるペプチド結合の間に $C=O \cdots H-N$ のように水素結合を形成し、全体がらせん構造を形成した α -ヘリックスと数本のポリペプチド鎖が同様の結合で平行に並んで板状の形状となった β -シートがあり、これらの構造を組み合わせることでそのタンパク質に固有の形をつくっている。これらはタンパク質中にしばしば現れる基本構造であり、タンパク質の二次構造とよばれる。



○タンパク質の三次構造

α -ヘリックス構造をとったポリペプチド鎖は、さらに複雑に折りたたまれて球状に近い特有な立体構造をとる。このような構造を、タンパク質の三次構造という。タンパク質の三次構造は、ポリペプチド鎖にある側鎖-Rの部分に働くさまざまな相互作用（イオン結合、水素結合、ジスルフィド結合など）によってつくられる。

○タンパク質の四次構造

三次構造が形成されて、タンパク質の形が決まると、その形に応じた機能をもつ。三次構造をもつポリペプチドが集合して大きな集合体をつくることがある。こうしてできた構造を、タンパク質の四次構造という。

○タンパク質の反応

塩析：水に溶かすと親水コロイドの溶液となるので、 $NaCl$ 、 Na_2SO_4 などの電解質を多量に加えると、タンパク質が沈殿する。

タンパク質の変性：タンパク質を加熱したり、強酸やアルコール、

重金属イオン (Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} など)を加えると凝固する。

これをタンパク質の変性といい、ふたたびもとにもどらないことが多い。ゆで卵ややけどは熱によるタンパク質の変性の例である。

○タンパク質の検出反応

ビウレット反応：タンパク質に NaOH 水溶液と CuSO_4 水溶液を加えると紫色になる。

この反応はペプチド結合が 2 つ以上あると起こる。(ジペプチドでは起こらない。)

キサントプロテイン反応：ベンゼン環を含むアミノ酸やタンパク質に、濃硝酸を加えて加熱すると、ベンゼン環のニトロ化が起こるため黄色になる。さらに、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。

硫黄反応：硫黄原子を含むアミノ酸やタンパク質に、水酸化ナトリウムを加えて加熱し、さらに酢酸鉛水溶液を加えると、硫化鉛(II)の黒色沈殿が生成する。

○酵素

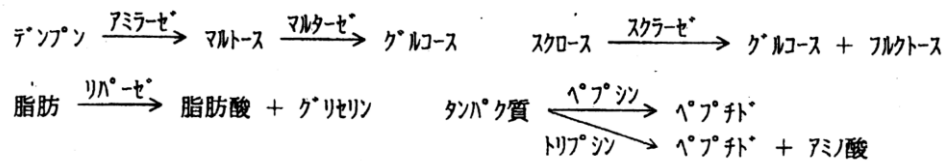
生物の体内では多数の複雑な反応が起こっているが、これらの反応がスムーズに進むのは、触媒となる物質が存在するからである。生体内の反応で触媒となる物質を酵素という。

最適温度：酵素が最もよく働く温度。35～50℃が多い。

最適 pH：酵素が最もよく働く pH。

基質特異性：酵素はタンパク質を主体とした物質であり、1 種類の酵素は特定の反応しか関与しない。すなわち、1 つの酵素は特定の分子としか反応しない。これを酵素の基質特異性という。よって、生物の体内には多数の酵素が存在する。

<酵素の例>



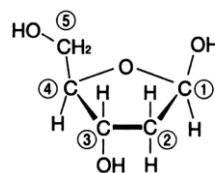
■核酸■

●核酸

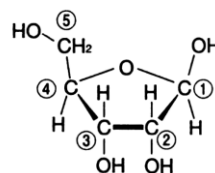
DNA：デオキシリボースの 5 位および 3 位の

ヒドロキシ基とリン酸が次々とエステルを形成してできた骨格のうち、デオキシリボースの 1 位のヒドロキシ基と、それぞれ 4 種類の核酸塩基アデニン (A)、グアニン (G)、シトシン (C)、チミン (T) の N-H の間で水がとれて 1 位の C 原子に核酸塩基が結合したもの

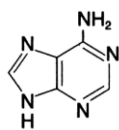
デオキシリボース



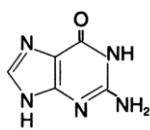
リボース



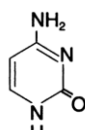
RNA：リボースの 5 位および 3 位のヒドロキシ基とリン酸が次々とエステルを形成してできた骨格のうち、リボースの 1 位のヒドロキシ基と、それぞれ 4 種類の核酸塩基アデニン (A)、グアニン (G)、シトシン (C)、ウラシル (U) の N-H の間で水がとれて 1 位の C 原子に核酸塩基が結合したもの



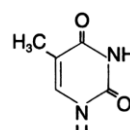
アデニン



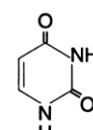
グアニン



シトシン



チミン



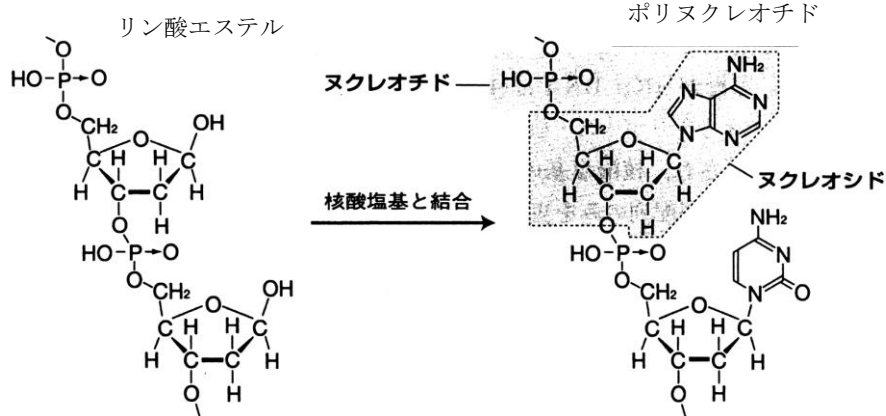
ウラシル

ヌクレオシド：デオキシリボースまたはリボースが核酸塩基と結合した構造単位。

ヌクレオチド：ヌクレオシドとリン酸が縮合した構造単位。

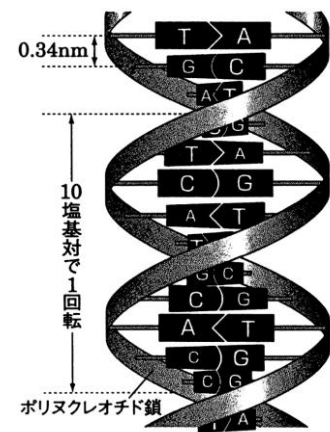
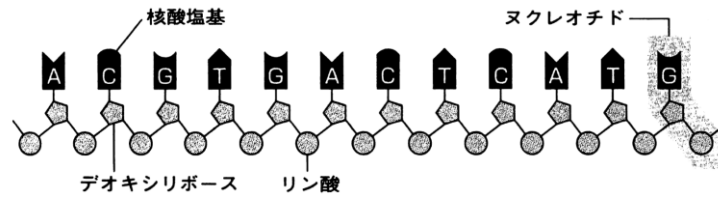
ポリヌクレオチド：ヌクレオチドがリン酸エステルを次々と形成して縮合した高分子。

＜例＞デオキシリボースに核酸塩基としてアデニンとシトシンが結合した状態



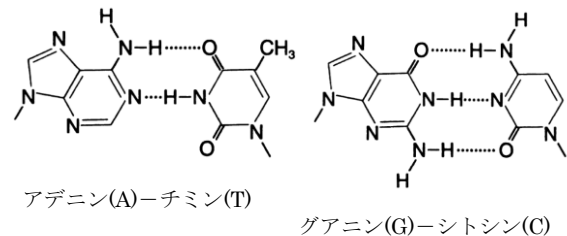
○DNA（デオキシリボ核酸）

生体内で主に細胞核の中に存在し、遺伝情報を保持、伝達するはたらきをする。

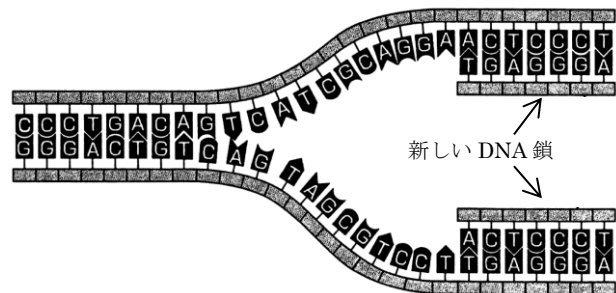


二重らせん構造： DNA は、親水性の糖とリン酸が外側に、疎水性の塩基が内側になるように、2本のポリヌクレオチド鎖が互いに逆方向からねじれ合って、1本の二重らせんをつくる。

相補性： 2本のポリヌクレオチド鎖は、塩基部分で水素結合を形成して安定化している。アデニン(A)ーチミン(T)、グアニン(G)ーシトシン(C)と決まったペアで塩基対を形成している。



DNA の複製： 2本鎖が分離して、核酸塩基が外に現れると、それに新しいヌクレオチドがアデニンに対しチミン、シトシンに対しグアニンが相補的にそれぞれの鎖に並んで、2本の新しい鎖が伸びていく。そうすると、新しい2本の鎖は、1本が遺伝情報を担う鎖と対になる鋳型の鎖、もう1本は鋳型の対になる遺伝情報を担う鎖が同時に複製される。こうして、2つの全く新しい2本鎖からなる DNA の二重らせんができる（半保存的複製）。



○RNA（リボ核酸）

細胞核の外側に存在し、DNA の保持している遺伝情報をもとに、生体内で種に固有のタンパク質を合成する際に遺伝情報を伝えたり翻訳したりアミノ酸を運搬したりする。

DNA と異なり 1 本の鎖で存在し、生体内でその役割が終わると容易に分解され、必要に応じて合成・分解される。

- mRNA（伝令 RNA, メッセンジャーRNA）：DNA の遺伝情報をリボソームに伝達する。
- rRNA（リボソーム RNA）：タンパク質合成を行う細胞の器官であるリボソームをつくる。
- tRNA（転移 RNA, 運搬 RNA, トランスファーRNA）：アミノ酸をリボソームに運び、タンパク質のアミノ酸配列を決める。

<タンパク質の合成>

(i) 転写：核に含まれる DNA の二重らせんのうち、必要な部分だけがほどかれ、そのうちの 1 本を鋳型としてこれと相補的な塩基配列をもつ mRNA が合成される。

(ii a) mRNA は核から外にでてタンパク質合成の場であるリボソームと結合する。

(ii b) tRNA は細胞内に散らばっている個々のアミノ酸を拾い集めて、mRNA の結合したリボソームまで運搬する。

(iii) 翻訳：リボソームで mRNA と、mRNA の

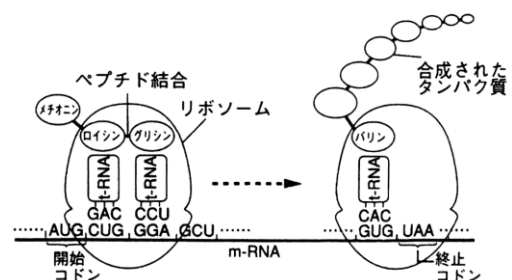
コドンと相補的なアンチコドンを持つ

tRNA が結合する。

コドン：mRNA にある 3 個の塩基配列の組（遺伝暗号）

④tRNA の端についているアミノ酸を連結させて、ポリペプチド鎖を合成させ、タンパク質がつくられる。

転写の際の塩基の相補性	
DNA	mRNA
アデニン(A)	→ ウラシル(U)
グアニン(G)	→ シトシン(C)
シトシン(C)	→ グアニン(G)
チミン(T)	→ アデニン(A)



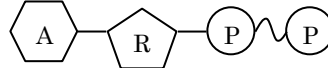
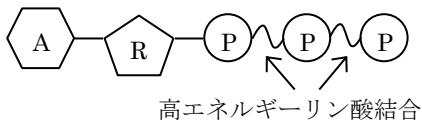
■代謝■

●代謝

○エネルギー代謝

代謝：生体内の化学変化。同化（合成）と異化（分解）がある。

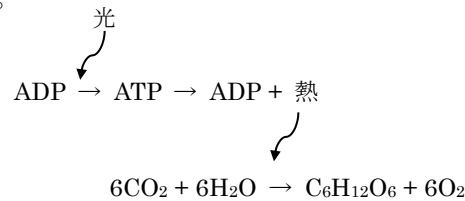
ATP：生体内でエネルギー代謝の仲立ちを行う物質。



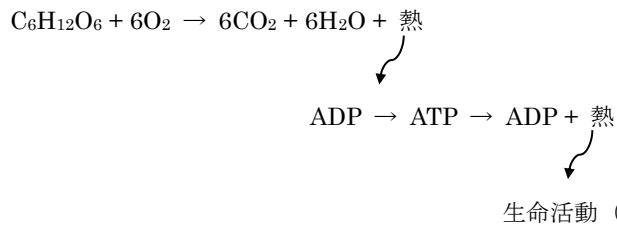
A：アデニン(塩基)，R：リボース(C₅の単糖)，P：リン酸

○糖類の代謝

光合成：葉緑体をもつ植物が，光エネルギーによって二酸化炭素と水から糖類を合成（同化）する反応。



呼吸：呼吸によってグルコースが分解（異化）され，エネルギーが取り出される。



- 好気呼吸：酸素が必要。グルコース 1 分子あたり 38 分子の ATP が生成。
- 嫌気呼吸：酸素が不要。アルコール発酵や乳酸発酵があり，いずれもグルコース 1 分子あたり 2 分子の ATP が生成。

<例>アルコール発酵： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$

<練習問題>

【4】文中の空欄□に入る適当な語句をしるし、あとの問いに答えよ。

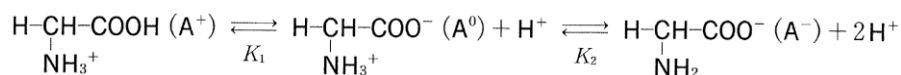
アミノ酸は、一つの分子中に酸性の□ア基と塩基性の□イ基をもった化合物で、結晶中や水溶液中では分子中で H^+ が移動して□ウイオンとなる。(a)アミノ酸の水溶液では pH の値に依存して、①陽イオン、②陰イオン、③□ウイオンの 3 種類のイオンが存在する。これら 3 種のイオンの混合物の電荷が全体として 0 になったときの pH の値を□エという。

タンパク質は、多数のアミノ酸が(b)□オ結合とよばれるアミド結合により連なった高分子とみなされる。タンパク質中に多くみられるらせん構造は、分子内に□カ結合をつくることにより安定に保たれている。しかし、加熱したり、酸やアルカリを加えるとこのような構造が保たれなくなることにより凝固する。これをタンパク質の□キという。タンパク質のうち、加水分解するとおもにアミノ酸が得られるものを□ク、アミノ酸の他に脂質、リン酸などが生じるものを□ケという。

タンパク質の検出には、水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えることで□コ色に呈色する□サ反応や、濃硝酸を加え加熱することで□シ色に呈色する□ス反応が用いられる。また、タンパク質に水酸化ナトリウム水溶液を加え熱した後、酢酸で中和し、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えたとき、□セの黒色沈殿を生じた場合、成分アミノ酸として□ソなどの存在が予想される。

- (1) グリシンが下線部(a)の①～③のイオンになったときの示性式を記せ。
- (2) グリシン 1 分子とアラニン 1 分子が下線部(b)の結合をつくるとき、考えられる化合物の構造式をすべて記せ。
- (3) α -アミノ酸の融点が、一般の有機化合物と比べて高い理由を説明せよ。

【5】水溶液中でグリシンは次式に示される電離平衡の状態にあり、 A^+ 、 A^0 、 A^- の 3 種類のイオンが存在する。



ここで、電離定数は $K_1 = 10^{-2.34} \text{mol/l}$ 、 $K_2 = 10^{-9.60} \text{mol/l}$ である。

- (1) 特に A^0 のように正と負の電荷を同時にもつものを何イオンというか。
- (2) 一般にアミノ酸の平衡混合物の電荷が 0 となる pH は何とよばれるか。
- (3) グリシンの平衡混合物の電荷が全体として 0 になるときの pH を求めよ。
- (4) グリシンの平衡混合物において、 $\text{pH} = 1$ のとき最も多く存在するイオンは、 A^+ 、 A^0 、 A^- のうちどれか。

(東京医科歯科大)

【6】 pH6.0 の緩衝液に浸したろ紙の両端に電極をセットして、ろ紙の中央に次のアミノ酸水溶液をそれぞれ滴下した。電極に直流電圧を加えて電気泳動を行うと、次に示したアミノ酸は陽極、陰極のどちらに移動するか、あるいは移動しないか。ただし、() 内はそれぞれのアミノ酸の等電点である。

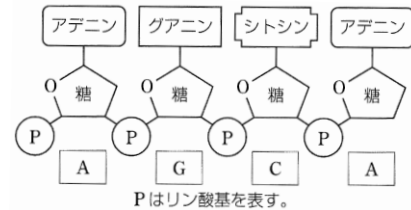
(a) アラニン(6.0) (b) グルタミン酸(3.2) (c) リシン(9.7)

(名城大)

【7】 次の文を読み、下の各問いに答えよ。

生物は遺伝情報を DNA に保存しているが、その情報は RNA に移されてからタンパク質の合成に用いられる。核酸の遺伝情報は、4 種類の塩基配列で示される。

アデニンを含むヌクレオチドを A という記号で表し、グアニン、シトシン、ウラシル、チミンを含むヌクレオチドをそれぞれ G, C, U, T とすると、DNA や RNA は、たとえば、右の核酸の略図に示した AGCA のように、左側から直列にヌクレオチド



を並べた塩基配列によって表記できる。DNA は、(ア) とよばれる構造を形成するが、この構造の中でアデニンと (イ), グアニンと (ウ) との間でそれぞれ (エ) 結合による塩基対がつくられている。RNA の場合には、アデニンはウラシルとの間で塩基対を形成している。

(1) 文中の空欄 (ア) ~ (エ) にあてはまる語句を記せ。

(2) 上の文章で述べている塩基配列について、(a), (b)に答えよ。

(a) すべての異なる塩基を含むヌクレオチド 4 個からなる DNA の塩基配列は、図のようにならび並べる場合、何通りあるか。

(b) DNA の塩基配列の AGTCCTTGTAGCT で決められる RNA の塩基配列を記号で記せ。

【8】次の文を読み、下の各問いに答えよ。

生命体では、細胞内で必要なタンパク質がつくられる。生物のもつ遺伝情報は、DNAの塩基配列として存在する。これをもとに、アミノ酸の配列順序が決定され、目的のタンパク質が合成される。タンパク質の合成は、以下のような順序で行われる。①核の中でDNA二重らせんが部分的にほどけて、一方の鎖を鋳型としてDNAの必要な部分だけが写し取られた（ア）RNAが合成される。（ア）RNAは核外に出てリボソームに付着する。②（ア）RNAの塩基配列において、（イ）個の塩基の組ごとに1つの α -アミノ酸が指定される。この（イ）個の塩基の組を（ウ）という。細胞質にあるトランスファーRNAは、特定のアミノ酸と結合し、これをリボソームまで運ぶ。リボソーム上では、（ア）RNAの（ウ）にもとづいて、特定のアミノ酸が次々と並べられたのち、重合してタンパク質が合成される。

（1）（ア）～（ウ）に適切な語句を入れよ。

（2）下線部①の（ア）RNAが合成される過程の名称を下から選べ。

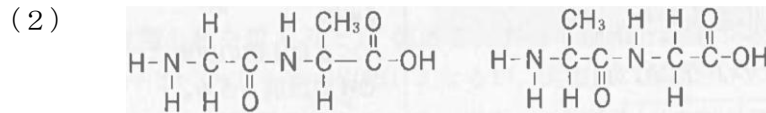
（a）翻訳 （b）複製 （c）転写

（3）下線部②において、（ウ）の総数を答えよ。また、すべての（ウ）に対応する α -アミノ酸は全部で何種類あるか答えよ。

<練習問題解答>

【4】(ア) カルボキシル (イ) アミノ (ウ) 双性 (エ) 等電点 (オ) ペプチド
 (カ) 水素 (キ) 変性 (ク) 単純タンパク質 (ケ) 複合タンパク質 (コ) 赤紫
 (サ) ビウレット (シ) 黄 (ス) キサントプロテイン (セ) 硫化鉛(II)
 (ソ) システイン (メチオニン)

(1) ① $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ② $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ③ $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$



(3) アミノ酸が双性イオンの形で存在し、クーロン力（静電的引力）によって結晶を形成しているから。

【5】(1) 双性イオン (2) 等電点

(3) グリシンの等電点では、双性イオン A^0 が最も多量に存在するが、陽イオン A^+ も陰イオン A^- もわずかに存在し、 $[\text{A}^+] = [\text{A}^-]$ となる必要がある。

$$K_1 = \frac{[\text{A}^0][\text{H}^+]}{[\text{A}^+]} \dots \textcircled{1}, \quad K_2 = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{A}^0]} \dots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} \times \textcircled{2} \text{ より, } K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{A}^+]} = 10^{-2.34} \times 10^{-9.60} = 10^{-11.94}$$

$$[\text{A}^+] = [\text{A}^-] \text{ なので, } [\text{H}^+]^2 = 10^{-11.94} \text{ より } [\text{H}^+] = 10^{-5.97} \text{ よって } \text{pH} = 5.97$$

(4) $\text{pH} = 1$ は強酸性なので、アミノ酸の電離平衡は多く左に移動し、 A^+ が最も多い。

【6】(a) 移動しない。 (b) 陽極 (c) 陰極

等電点ではイオンの電荷の和は 0 である。溶液の pH が等電点より小さいときは、 H^+ が多いので陽イオンになり、イオンは陰極に引かれる。逆に溶液の pH が等電点より大きいときは H^+ が少なく OH^- が多いので陰イオンになり、イオンは陽極に引かれる。

【7】(1) (ア) 二重らせん (イ) チミン (ウ) シトシン (エ) 水素
(2) (a) $4! = 24$ 通り (b) UCAGAACAUCGA

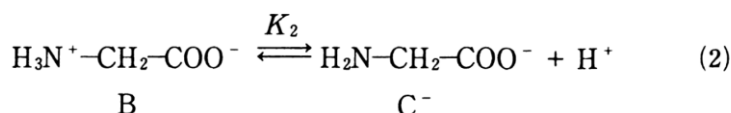
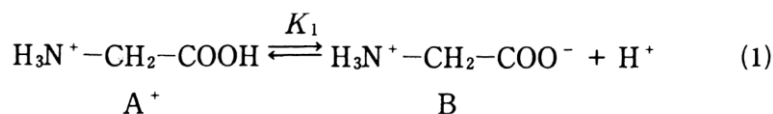
【8】(1) (ア) メッセンジャー (イ) 3 (ウ) コドン (2) c
(3) (ウ)の総数： $4^3 = 64$, α -アミノ酸：20

◆第3回演習 高分子化合物③(アミノ酸)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】次の文を読んで，問1，問2に答えよ。

最も簡単なアミノ酸であるグリシンの水溶液中では，2種のイオン A^+ および C^- と双性イオン B との間に，次に示す平衡関係がある。



ここで，(1)，(2)式の電離定数は， $K_1 = 10^{-2.3} \text{mol/l}$ ， $K_2 = 10^{-9.7} \text{mol/l}$ とする。

K_1 ， K_2 および水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を用いると， A^+ の濃度 $[A^+]$ は，

$$[A^+] = \boxed{\text{あ}} \times [B] \quad (3)$$

C^- の濃度 $[C^-]$ は，

$$[C^-] = \boxed{\text{い}} \times [B] \quad (4)$$

と表される。この溶液において， $[A^+]$ と $[C^-]$ とが等しいときの pH の値をグリシンの等電点という。したがって，グリシンの等電点は (a) と計算される。

いま，グリシン 1.0mol を含む水溶液に，塩化水素 0.50mol を含む塩酸を加えて， 1.0L とする。その結果，(1)式と(2)式の平衡が移動する。この状態では，陽イオン $\boxed{\text{う}}$ と陰イオン $\boxed{\text{え}}$ の濃度が高くなり，他の陽イオンと陰イオンの濃度は，無視できるほど低くなる。したがって， $\boxed{\text{う}}$ と $\boxed{\text{え}}$ とが等モル存在することになり，この溶液の pH は (b) と求められる。

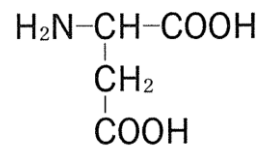
問1 文中の $\boxed{\text{あ}}$ ～ $\boxed{\text{え}}$ に適した式または記号を記入せよ。

問2 文中の (a)，(b) に適した数値を記入せよ。ただし，数値は2けたで記せ。

(1987年 京都大)

【2】次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

ある人工甘味料 A は、ショ糖の約 180 倍も甘いので、最近、清涼飲料水などの甘味料としてよく使用されているものである。A は、 α -アミノ酸の一種であるアスパラギン酸と、別の α -アミノ酸 B のメチルエステルからできているジペプチドである。



(アスパラギン酸)

- (1) アスパラギン酸には不斉炭素原子が存在する。
アスパラギン酸の両光学異性体を、不斉炭素原子を中心に立体的に書け。
- (2) アスパラギン酸の $\text{pH}=1$ の酸性水溶液中でのイオンの状態 (ア)、および $\text{pH}=10$ のアルカリ性水溶液中でのイオンの状態 (イ) を、それぞれ構造式で書け。
- (3) α -アミノ酸 B は、炭素、水素、酸素、窒素のみで構成される。元素分析の結果、B 5.00 g 中には、炭素 3.28 g、水素 0.336 g、窒素 0.424 g が含まれていることがわかった。B の組成式を書け。
- (4) α -アミノ酸 B のみからなるジペプチドの分子量は、312 である。 α -アミノ酸 B の分子式を書け。
- (5) ある測定の結果、 α -アミノ酸 B の分子内にはベンゼン環が存在するが、メチル基は存在しないことがわかった。B の構造式を書け。
- (6) α -アミノ酸 B のメチルエステルとアスパラギン酸とが脱水縮合すると、アミド結合をもつ 2 種類の化合物を生じる。そのうち甘味をもつジペプチド A は、アスパラギン酸由来の $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 部分がそのまま残っている。A の構造式を書け。
- (7) グリシン、アラニン、およびフェニルアラニンからなる鎖状のトリペプチドには、何種類の構造異性体が存在するか。アラニンおよびフェニルアラニンは各々単一の光学異性体として、数字で答えよ。

(1994 年 大阪市大)

【3】次の文章を読み、下の問いに答えよ。

ペプチドは、示性式 $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ で示される
 α -アミノ酸がペプチド結合で連結
 したものである。

右図に示すように示性式の側鎖 R 以外のアミノ基、
 カルボキシ基をもつアミノ酸をそれぞれ N 末端、
 C 末端とよぶことにする。あるペプチド X は右表に
 示す 9 種類のアミノ酸によって構成されている。
 このペプチド X のアミノ酸結合順序（アミノ酸配列）
 を決定するために実験を行い、次の（１）～（４）の
 結果を得た。

酵素 A			
アミノ酸 (N末端)	アミノ酸	Lys	アミノ酸 (C末端)
アミノ酸	略 号	分子量	1 分子中の 窒素原子数
アラニン	Ala	89	1
アルギニン	Arg	174	4
グリシン	Gly	75	1
グルタミン酸	Glu	147	1
セリン	Ser	105	1
チロシン	Tyr	181	1
プロリン	Pro	115	1
リシン	Lys	146	2
ロイシン	Leu	131	1

ただし、ベンゼン環を含むアミノ酸は Tyr のみである。

- （１）ペプチド X は、表に示す 9 種類のアミノ酸が
各 1 個ずつペプチド結合で連結していた。
- （２）ペプチド X の N 末端は Ala で、C 末端は
Glu であった。
- （３）図に示すように、酵素 A はペプチドを Lys のカルボキシ基側で加水分解により
切断する。ペプチド X をこの酵素 A で切断すると、2 種類のペプチド A1、A2 が
得られた。A1 に含まれているアミノ酸は Gly、Tyr、Glu、Ser の 4 種類であった。
A2 には残りの 5 種類のアミノ酸が含まれ、その N 末端から Ala、Leu、Arg の順序の
配列であることが判明した。
- （４）酵素 B は、ペプチドをベンゼン環を含むアミノ酸のカルボキシ基側で加水分解
により切断する。ペプチド X を酵素 B で切断したところ、B1、B2 の 2 種類の
ペプチドが得られた。B2 はビウレット反応を示さず、その N 末端は Ser であること
が判明した。

問 1 ペプチド X の窒素含有率 [%] はいくらか。ただし、小数点以下は四捨五入せよ。

問 2 ペプチド X に含まれるアミノ酸の中で、光学異性体をもたないアミノ酸がある。

強アルカリ性水溶液中におけるそのアミノ酸の主なイオンの状態を示性式で示せ。

問 3 A1、A2、B1、B2 のペプチドの中で、濃硝酸を加えて熱すると黄色になり、さらに
 アンモニア水を加えてアルカリ性になると橙黄色を呈する反応が陽性なものをすべて
 列举せよ。

問 4 上記（１）～（４）の結果から、ペプチド X のアミノ酸配列を次の例にしたがって
 略号で示せ。

例：Glu を N 末端、Lys を C 末端に Glu、Arg、Lys の順序で連結しているペプチドの
 アミノ酸配列は Glu-Arg-Lys と記す。

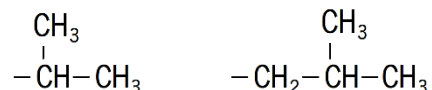
（千葉大）

【4】

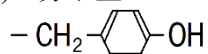
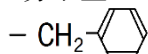
燃焼系アミノ酸など、アミノ酸の作用についていろいろと明らかになってきている。
また、比較的分子量のペプチドも栄養食品の分野でも興味をもたれている。

テトラペプチド X と Y について調べたところ、いずれも構成アミノ酸としてグリシン 2 分子を含み、残り 2 分子の構成アミノ酸は下の(a)～(e)のいずれかであることがわかった。下の(a)～(e)には、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$ おけるそれぞれの R とそのアミノ酸の分子量を示してある。テトラペプチド X, Y の分子量はともに 349～360 であり、X はキサントプロテイン反応を起こさなかったが、Y はキサントプロテイン反応を起こした。

(a) 分子量 89 (b) 分子量 117 (c) 分子量 131



(d) 分子量 165 (e) 分子量 181



- (1) (a)～(e)のうちキサントプロテイン反応を起こすものをすべて選べ。
- (2) グリシンの構造式を記せ。
- (3) テトラペプチド X, Y に含まれるグリシン以外のアミノ酸の記号(a)～(e)を記せ。
- (4) テトラペプチド Y で存在する異性体の数を記せ。ただし、光学異性体については考えなくてよい。
- (5) 1 分子のテトラペプチド X の両端のアミノ基とカルボキシ基を縮合させて環状構造にした。この環状テトラペプチドで存在する異性体の数を、(i)光学異性体について考えない場合 (ii)存在する可能性のある光学異性体をすべて考える場合、に分けて記せ。

(2006 年 名古屋工業大)

<memo>

◆第4回演習 高分子化合物④(タンパク質)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】次の文を読んで、問1～問6に答えよ。

タンパク質は一定の順序で α -アミノ酸が①アミド結合によって連結してつくられた高分子である。この場合のアミド結合は特に[ア]結合とよばれる。タンパク質分子の三次元構造は、基本的には空間的に近接した[ア]結合間における[イ]原子と[ウ]原子の間の[エ]によって形作られる。また、 α -アミノ酸の側鎖にある官能基が作る結合もタンパク質の形や性質を決めるのに重要である。その中には、硫黄原子を有する α -アミノ酸である[オ]どうしの間に作られる[カ]結合のような共有結合や、正電荷をもつ基と負電荷をもつ基の間の[キ]結合がある。②タンパク質の水溶液に様々な処理を施すと、[ア]結合は切れずに、分子の三次元構造が変化し、その性質が変わることがある。これをタンパク質の[ク]という。

生体での化学反応を触媒するタンパク質は[ケ]とよばれる。例えば、[ケ]の中には α -アミノ酸のカルボキシル基を水素原子に置き換える反応を触媒するものがある。側鎖に官能基をもたないある α -アミノ酸がこの反応を起こすと、不斉炭素原子を一つもつアミンAを生じる。アミンAの分子式は $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ である。

問1 [ア]～[ケ]に適切な語句を入れよ。

問2 下線部①の形式で作られる合成高分子に、6-ナイロン（ナイロンー6）がある。

その構造式を記せ。

問3 下線部②に述べられた処理にはどのようなものがあるか。異なる三つの処理を

それぞれ10字以内で解答欄（i）～（iii）に記せ。

問4 アミンAの構造式を記せ。

（1999年 京都大）

【2】次の文章を読んで、問1～4に答えよ。

A～Eは、以下の物質（ア）～（オ）のいずれかを溶解した水溶液である。

（ア）ペプチドを加水分解する酵素

（イ）糖類を加水分解する酵素

（ウ）トリペプチド

（エ）デンプン

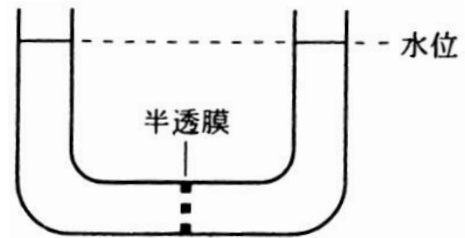
（オ）グルコース

これらの水溶液について、以下の実験を行った。

（1）水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅（Ⅱ）水溶液を加えたところ、A、BおよびDは赤紫色を示した。

（2）フェーリング液を加え加熱したところ、Eは赤色の沈殿物を生じた。

（3）図のU字管は、分子量約3000以下の分子が通過する半透膜で仕切られている。U字管の半透膜より左側にA～Eいずれかの溶液を、右側に同量の水を入れしばらく静置したところ、AまたはEを入れた場合は左右の水位に差がなく、他の場合は左側の水位が高くなった。



（4）Cに少量のBまたはDを混合したものをU字管の半透膜より左側に入れ、右側に同量の水を入れたところ、どちらもいったん左側の水位が上昇した。その後、Bと混合したものは上昇した水位が徐々に低下した。

問1 A、B及びCはそれぞれどの水溶液か。（ア）～（オ）の記号で答えよ。

問2 AにB～Eのいずれかを加えて静置した後、加えたものを除去した。その溶液を用いて（1）の反応を行ったところ、赤紫色は示さなくなった。加えたものを選び、B～Eの記号で答えよ。

問3（4）の実験でBと混合したものについて、上昇した水位が低下したあと、U字管の右側の溶液は次のどの反応に陽性であると考えられるか。（a）～（d）の記号で答えよ。

（a）銀鏡反応

（b）キサントプロテイン反応

（c）ヨウ素デンプン反応

（d）ニンヒドリン反応

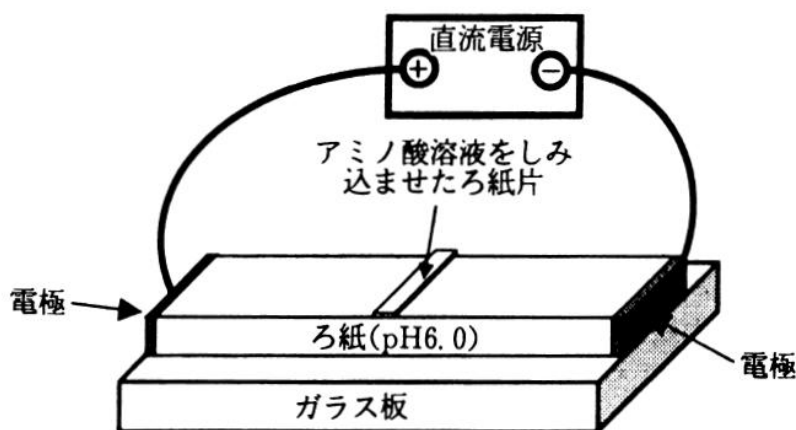
問4 Bを高温に加熱した後に、（4）と同様の実験を行ったところ、水位の低下が見られなくなった。水位が低下しなくなった理由を20字以内で説明せよ。

（2003年 神戸大）

【3】次の文章を読んで、問1～3に答えよ。

1分子中に〔ア〕基と〔イ〕基をもつ化合物をアミノ酸という。アミノ酸のうち、これら2つの官能基が同一の炭素原子に結合しているものは、〔ウ〕ーアミノ酸という。〔ウ〕ーアミノ酸は〔ア〕基があるので酸の性質を、また〔イ〕基があるので塩基の性質を示す。〔ウ〕ーアミノ酸の中で最も簡単な構造をもつグリシンは、酸性水溶液中では〔a〕、アルカリ性水溶液中では〔b〕の構造をとっている。このように〔ウ〕ーアミノ酸は両性のため、その水溶液に直流電流を通すと等電点より高いpHでは〔エ〕極の方に移動する。ここで等電点とは、水溶液中でアミノ酸の正、負の両電荷がつり合うときのpHのことである。

そこで、図に示すような装置を用いて、アラニン〔 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH}) - \text{CH}_3$ 〕とグルタミン酸〔 $\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH}) - (\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 〕を含む混合溶液の電気泳動実験を行った。一方のアミノ酸の等電点であるpH6.0に調整された緩衝液に浸したろ紙をガラス板にのせ、両端に図のように電極を接続する。その中央に混合溶液をしみ込ませたろ紙片を置き、約10～15分間直流電流を通電した。その後、混合溶液をしみ込ませたろ紙片を取り除き、ニンヒドリン溶液を噴霧して温めると、ろ紙の中央部付近と陽極側に青紫色の2本のバンドが現れた。



問1 空欄〔ア〕～〔エ〕に適切な語句または記号を、〔a〕および〔b〕には構造式を記入せよ。

問2 下線部でバンドが2本に分かれた理由を書け。

問3 下線部の2本のバンドのうち、中央部付近に位置したアミノ酸Aとグリシンを原料として、単一のポリペプチドを合成した。このポリペプチド51.6gを加水分解すると、アミノ酸A 26.7gとグリシン 37.5gを生じた。

- (1) 加水分解に必要な水の物質量を求めよ。
- (2) ポリペプチドの分子量を求めよ。
- (3) ポリペプチド1分子中のペプチド結合の数を求めよ。

(2000年 神戸大)

【4】次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、グリシンとアラニンの分子量はそれぞれ75, 89とする。

加水分解によって、アミノ酸以外に糖、リン酸、脂質などの物質も同時に生成するタンパク質を複合タンパク質と呼ぶ。ある生物から単離した複合タンパク質を酵素により部分的に加水分解すると、4個の α -アミノ酸からなる鎖状のペプチド

(テトラペプチド)に脂肪酸Cがアミド結合($-\text{CO}-\text{NH}-$)した分子量500以下の化合物Aが得られた。この化合物Aの構造を明らかにするため、以下の実験を行った。

〔実験1〕化合物Aを完全に加水分解してペプチドを構成するアミノ酸を調べると、グリシンとアラニンの2種類のみであった。

〔実験2〕化合物Aを部分的に加水分解すると、二種類の化合物(ジペプチドBと直鎖脂肪酸C)のみが得られた。また、ジペプチドBと直鎖脂肪酸Cの物質量の比は2:1であった。

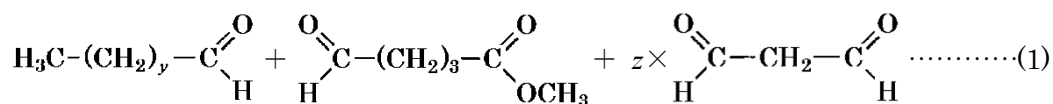
〔実験3〕ジペプチドBを加水分解すると2種類のアミノ酸が得られた。

ジペプチドBの末端のアミノ基を含むアミノ酸は旋光性を示さなかった。

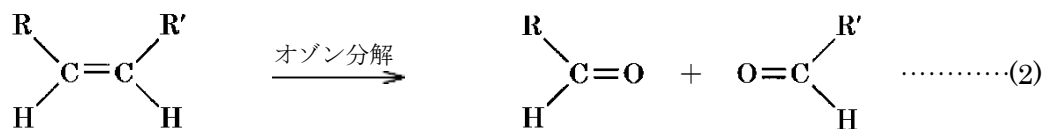
〔実験4〕10.0 mgの脂肪酸Cに白金触媒存在下で水素を加えると、標準状態で2.00 mLの水素が反応し、分子量Mの直鎖飽和脂肪酸Dが得られた。

〔実験5〕脂肪酸Cをメタノールと反応させてエステル化した後にオゾン分解すると、式(1)のように3種類のアルデヒドが得られた。

脂肪酸Cのエステル $\xrightarrow{\text{オゾン分解}}$



オゾン分解は、式(2)のように、 $\text{C}=\text{C}$ 二重結合をもつ化合物をオゾンと反応させた後、亜鉛で還元することによって、カルボニル化合物に分解する方法である。



(R, R'は原子団を表す)

- 問1 一般に、グリシンとアラニンの2種類のアミノ酸からなる鎖状のテトラペプチドを考えた場合、可能なアミノ酸の結合順序は全部で何通りあるか。ただし光学異性体の区別は問わない。
- 問2 実験1～3の結果より導かれる化合物Aのペプチド部分に相当するテトラペプチドの構造式を記し、脂肪酸Cがアミド結合により結合している窒素原子を丸で囲め。アミノ酸の光学異性体の構造は区別しなくてよい。
- 問3 実験4の結果から決定される脂肪酸Cに含まれる二重結合の数を、脂肪酸Dの分子量 M を用いて記せ。
- 問4 直鎖飽和脂肪酸の示性式は、一般に $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ と表わせる。脂肪酸Dの分子量 M を求めよ。
- 問5 実験5における脂肪酸Cのエステルのオゾン分解における式(1)を y , z に適切な数字をあてはめて完成させ、脂肪酸Cの構造式を記せ。なお、二重結合の幾何異性についてはシス体のみを記せ。

(2013年 大阪大)

【合成高分子化合物】

■合成繊維■

●繊維の分類

		(繊維名)	(主成分)	
繊維	天然繊維	植物繊維 …… 綿, 麻 ……	セルロース	
		動物繊維 …… 羊毛, 絹 ……	タンパク質	
	化学繊維	再生繊維 …… レーヨン ……	セルロース	
		半合成繊維 …… アセテート ……	セルロースジアセテート	
		合成繊維	ナイロン ……	合成ポリアミド
			ポリエステル繊維 ……	ポリエチレンテレフタレートなど
			アクリル繊維 ……	ポリアクリロニトリル
ビニロン ……	ポリビニルアルコールを化学処理			

●合成繊維

合成繊維：人工的な方法で直鎖状の高分子を合成し、これを繊維状に加工したもの。

(合成樹脂：直鎖状の高分子をそのまま固めると樹枝状の物質となる。)

縮合重合型：水などの簡単な分子がとれて縮合をくり返すことにより重合する。

ポリアミド系合成繊維：分子内に多数のアミド結合をもつ。

ポリエステル系合成繊維：分子内に多数のエステル結合をもつ。

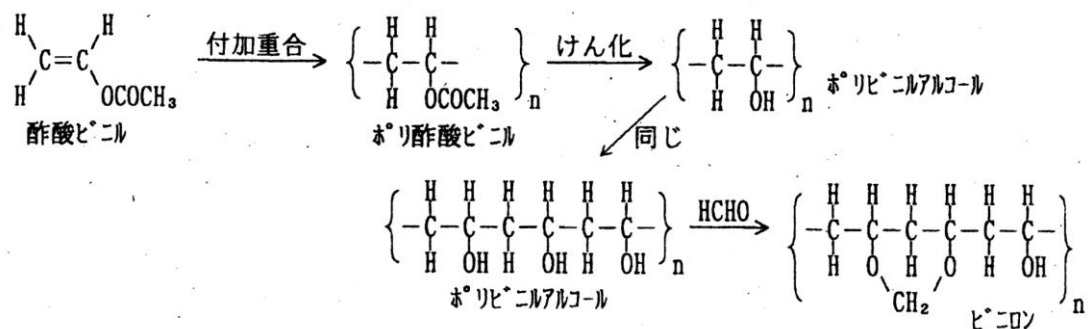
付加重合型：二重結合をもつ分子が付加反応をくり返すことにより重合する。

ポリビニル系合成繊維：ビニル基をもつ化合物が付加重合してできた高分子。

●付加重合による合成繊維

○ビニロン

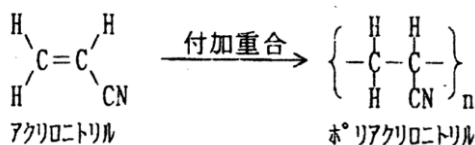
酢酸ビニルを付加重合してポリ酢酸ビニルとし、これをけん化するとポリビニルアルコールが生じる。ポリビニルアルコールを繊維にした後、ホルムアルデヒドを作用させると（アセタール化）、ビニロンが得られる。ホルムアルデヒドを加えることにより、ポリビニルアルコールのヒドロキシ基（-OH）が一部エーテル結合になり、適度に吸湿性をもつ繊維になる。



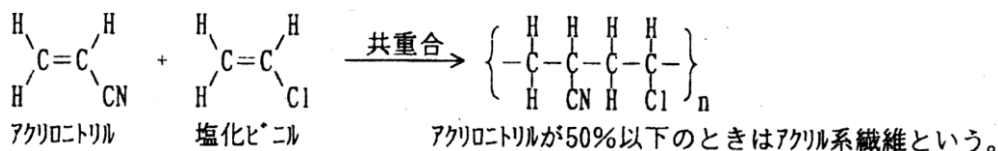
ビニルアルコールの付加重合で直接ポリビニルアルコールを合成することはできない。それは、アセチレンに水を付加して得られるビニルアルコールは不安定で、すぐにアセトアルデヒドに変化してしまうからである。そこでポリビニルアルコールを得るため、ポリ酢酸ビニルを合成し、それを加水分解するまわり道をしている。

○アクリル繊維

アクリロニトリルを付加重合して得られるポリアクリロニトリルを主成分とする合成繊維をアクリル繊維という。



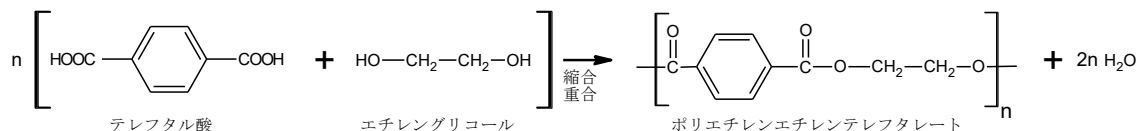
アクリロニトリルに塩化ビニルや酢酸ビニルを加えて、付加重合させてものも存在する。2種類以上の単体を混合して付加重合させることを共重合という。



●縮合重合による合成繊維

○ポリエステル系合成繊維：単体がエステル結合により多数つながっている。

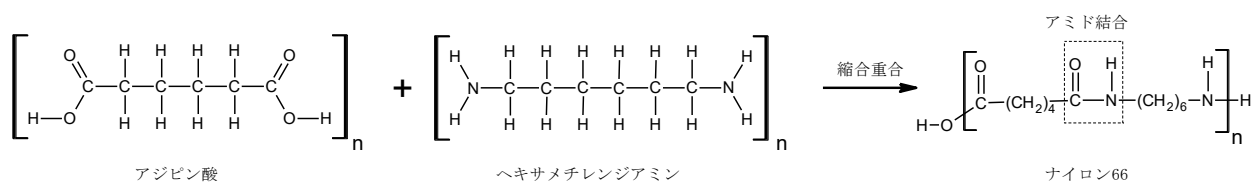
エチレングリコールとテレフタル酸がエステル結合により縮合重合してできた合成繊維をポリエチレンテレフタレート（PET）という。



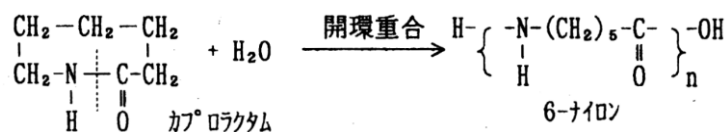
○ポリアミド系合成繊維：単体がアミド結合により多数つながっている。

カルボン酸とアミン（ $-\text{NH}_2$ 基をもつ化合物）が、アミド結合により縮合重合してできている。

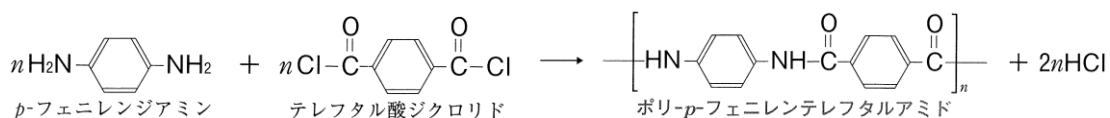
6, 6-ナイロン：アジピン酸とヘキサメチレンジアミンが縮合重合してできた合成繊維。



6-ナイロン：カプロラクタムは環状構造であるが、水を加えて加熱すると環状の構造が切れて次々と重合していく。この場合、縮合重合ではなく、開環重合であるが、重合した結果アミド結合が生じるのでナイロンになる。



アラミド繊維：ベンゼン環がアミド結合で直接つながったポリアミドをアラミド（アラミド繊維）という。



■合成樹脂■

合成高分子化合物のうち、任意の形に成型できる性質（塑性）をもつ樹枝状の高分子を合成樹脂またはプラスチックという。

●熱可塑性樹脂

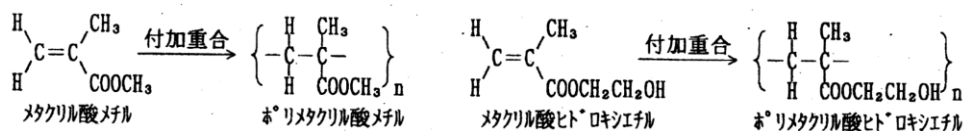
熱可塑性：高分子化合物の構造が一次元の鎖状構造の合成樹脂は、加熱すると

やわらかくなり冷却すると硬くなるので、加熱して自由に成型できる。

熱可塑性を有する高分子化合物は、ポリビニル系に代表される付加重合で合成されるものに共通の性質である。また、合成繊維にもなる２つの縮合し得る原子団を有する単量体が縮合重合したポリアミドやポリエステルも、樹脂となると熱可塑性を示す。

合成樹脂	単量体	特性	用途
ポリエチレン	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	透明で、薬品に強い	包装材、容器
ポリプロピレン	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$	熱に強い	繊維、容器
ポリスチレン (スチロール樹脂)	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$	透明で硬い	台所用品、梱包材
ポリ塩化ビニル	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	硬いが可塑性で軟化、 薬品に強い	パイプ、建材
ポリ酢酸ビニル	$\text{CH}_2 = \text{CHOCOC}_6\text{H}_5$	融点が高い、柔軟性	塗料、接着剤
ポリアクリル酸メチル (アクリル樹脂)	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$	透明度が高い	有機ガラス
ポリメタクリル酸メチル (メタクリル樹脂)	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	透明度が高い	有機ガラス、ハードコンタ クトレンズ

○コンタクトレンズ：ハードコンタクトレンズはポリメタクリル酸、ソフトコンタクトレンズは親水性のポリメタクリル酸ヒドロキシエチルが主成分である。



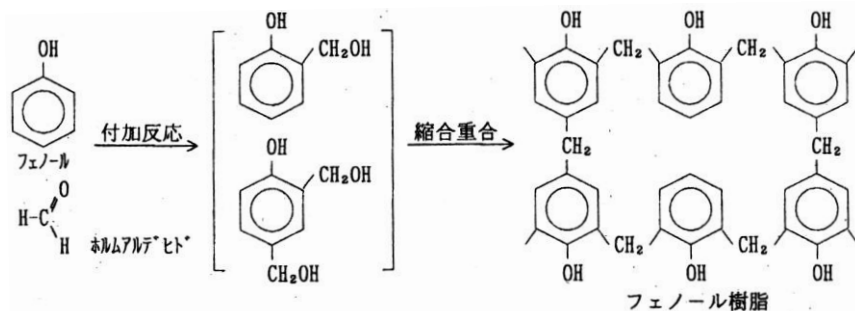
●熱硬化性樹脂

高分子化合物が三次元網目状に共有結合を形成していると、加熱しても原子どうしの相互の位置は変わらず、このような構造をもつ高分子化合物でできた合成樹脂は、変形しない。このような性質をもつ樹脂を熱硬化性樹脂という。三次元網目状に共有結合が形成されるためには、単量体に反応しうる原子団が3つ以上あることが必要であり、熱硬化性樹脂はいずれも縮合重合で合成される。

○フェノール樹脂

縮合重合

フェノール $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ + ホルムアルデヒド HCHO → フェノール樹脂

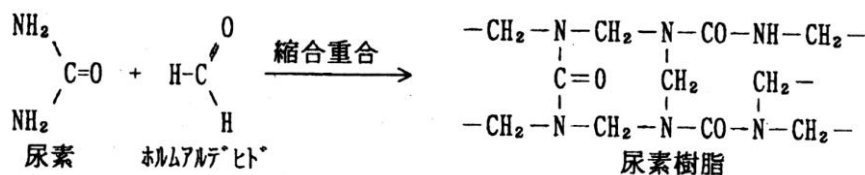


○アミノ樹脂

ホルムアルデヒドとアミノ基をもつ化合物との縮合重合によってつくられる。

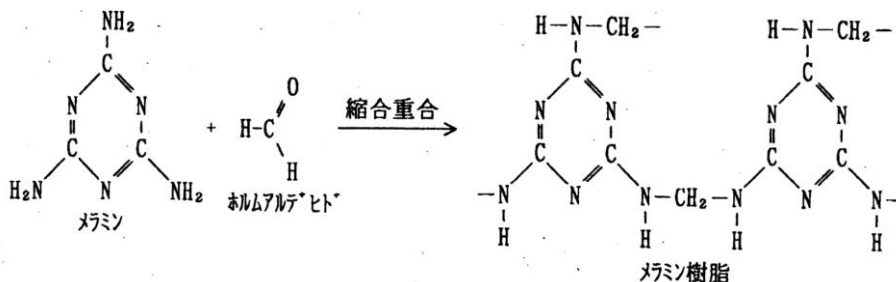
(i) 尿素樹脂 (ユリア樹脂)

尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + ホルムアルデヒド HCHO → 尿素樹脂



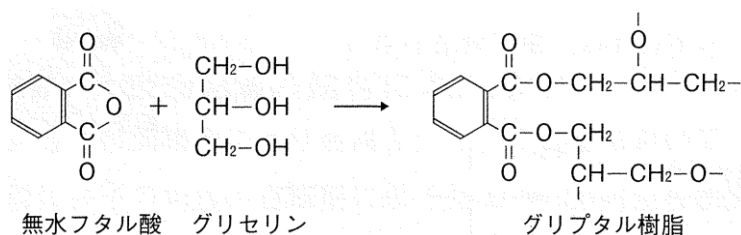
(ii) メラミン樹脂

メラミン + ホルムアルデヒド HCHO → メラミン樹脂



○アルキド樹脂

多価カルボン酸無水物 + 多価アルコール → アルキド樹脂



■機能的樹脂■

●イオン交換樹脂

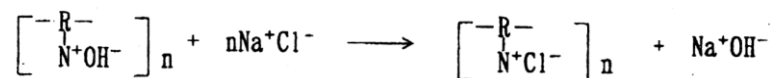
○陽イオン交換樹脂

カルボキシル基やスルホ基を多く持つ合成樹脂は H^+ を放出し、溶液中の他の陽イオンと結合する性質がある。自分が持っている H^+ と、溶液中の他の陽イオンとを交換する合成樹脂を陽イオン交換樹脂という。



○陰イオン交換樹脂

水酸化物イオンと結合した合成樹脂の中には、自分が持っている OH^- と、溶液中の他の陰イオンとを交換することのできるものがあり、これを陰イオン交換樹脂という。



海水のようないろいろのイオンを含む溶液を、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂の層に通すと、溶液中の陽イオン、陰イオンがそれぞれ H^+ 、 OH^- に交換され、 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ となって出てくる。化学の実験に用いる純水も水道水を陽・陰イオン交換樹脂を通して、陽イオン、陰イオンを除いた水（脱イオン水）である。

イオン交換樹脂の再生：陽・陰イオン交換樹脂に陽イオン、陰イオンが結合して

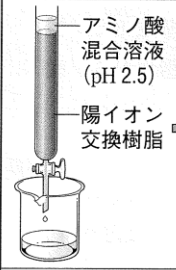
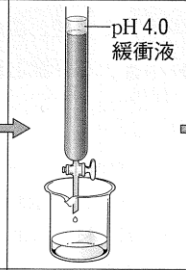
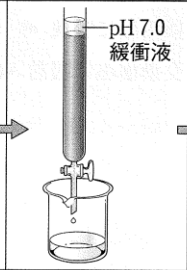
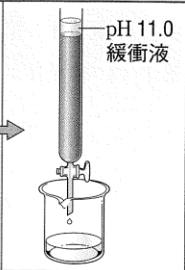
しまつて、さらにイオン交換を行わなくなったときは、 HCl 溶液で

陽イオン交換樹脂を、 $NaOH$ 溶液で陰イオン交換樹脂を洗い、再利用している。

cf. イオン交換樹脂によるアミノ酸の分離

α -アミノ酸の溶液を強酸性にするとアミノ酸は陽イオンとなる。この溶液を陽イオン交換樹脂の詰まったカラムに通すと、すべてのアミノ酸が樹脂に吸着される。ここに、 pH の小さい緩衝溶液から pH の大きい緩衝溶液を順次通すと、等電点の小さいアミノ酸から双性イオンとなり、順に溶出する。

(例) アスパラギン酸（等電点 2.8）、
アラニン（等電点 6.0）、リシン
（等電点 9.7）の分離

			
溶出する物質	アスパラギン酸 （等電点：2.8） $\begin{array}{c} H \\ \\ H_2N-C-COOH \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array}$	アラニン （等電点：6.0） $\begin{array}{c} H \\ \\ H_2N-C-COOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	リシン （等電点：9.7） $\begin{array}{c} H \\ \\ H_2N-C-COOH \\ \\ (CH_2)_4 \\ \\ NH_2 \end{array}$

●高吸水性樹脂

水がないときは高分子化合物の長い鎖が密に絡み合い、さらに鎖同士が結合している。この高分子化合物には親水性の $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ が多数存在している。水を加えると、親水基が水に溶け、拡散していき、多数の水分子と結合する。高分子化合物が網を広げ、その中に水分子が取り込まれた構造をしている。紙おむつ以外にも切り花を長持ちさせたり、砂漠の緑化などに利用されている。

●導電性高分子

共役二重結合：単結合を間にはさんだ二重結合。

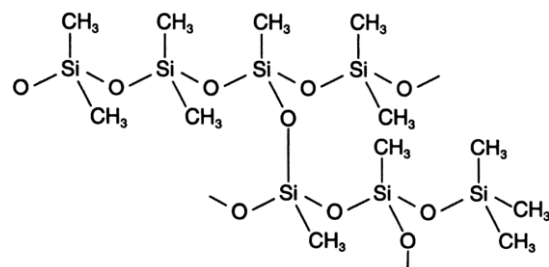
主鎖に連続した共役二重結合をもつポリアセチレンでは、どの炭素原子間に二重結合が形成されているというのを決めることができず、二重結合に関与する π 電子はすべて炭素原子上を動くことが出来る。しかし、このままでは伝導性は十分ではないので、ポリアセチレンに少量のアルカリ金属やヨウ素を少量加えると、電気伝導性が増大する。

●感光性樹脂

$\text{C}=\text{C}$ 二重結合を有する化合物に光が当たると、その部分が隣接する $\text{C}=\text{C}$ 二重結合との間で付加反応を起こし環状化合物を形成する。この原理を高分子化合物に組み込んだものが感光性樹脂である。IC や LSI などに利用される。

●シリコーン樹脂

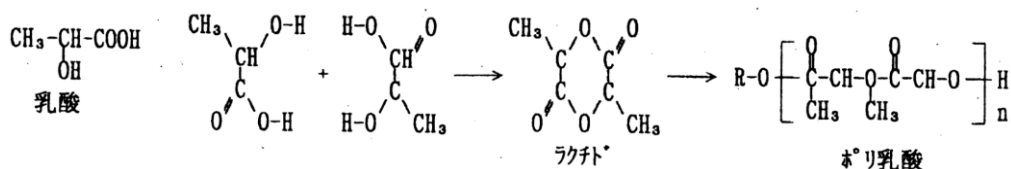
$\text{Si}-\text{O}$ 結合を基本骨格とする合成高分子化合物。



●プラスチックの特徴と問題点

○生分解性プラスチック

プラスチックは土中に長時間放置するとゆっくりと酸化・分解されるが、これは生分解性とはいわない。微生物によって分解される場合を生分解性という。生分解性プラスチックを作る原料には、微生物が作り出すポリエステル、デンプン、セルロース、タンパク質、乳酸、石油から合成する化合物などである。



●セラミックス

○セラミックス

ケイ酸塩を主成分とする粘土や岩石などを原料に用い、高温で焼き固めてつくられる。すぐれた耐熱性を示し、薬品に侵されにくい。ケイ酸塩は計算イオンからなる化合物で、オルトケイ酸イオン SiO_4^{4-} やポリケイ酸イオン $[\text{SiO}_3^{2-}]_n$ などがある。

種類	原料・製造方法	例
陶磁器	粘土などを高温で焼き固めてつくる。磁器は陶器より高温。	食器，装飾品
セメント	石灰石と粘土などの混合物を焼き，セッコウを加えて粉末にする。	建築材料
ガラス	ソーダガラス： SiO_2 ， Na_2CO_3 ， CaCO_3 が原料。	窓ガラス
	鉛ガラス： SiO_2 ， K_2CO_3 ， PbO が原料。	光学機器
	石英ガラス： SiO_2 が原料。	光ファイバー

○ファインセラミックス（ニューセラミックス）

高純度の原料を，焼き固めるときの温度，時間などを制御してつくられる。従来のセラミックスよりも硬度，強度，耐摩耗性，耐腐食性，耐熱性などの面で高性能である。例：人工骨，包丁，セラミックタービン，集積回路の基板，各種センサー

■ゴム■

●天然ゴム（生ゴム）

生ゴムを乾留（空気を断ち，加熱分解する操作）すると共役二重結合をもつイソプレンが得られる。イソプレンを付加重合するとポリイソプレンになり，天然ゴムはポリイソプレンである。イソプレンのように， $\text{C}=\text{C}$ の二重結合を 2 個持つ化合物をジエン化合物という。

○ゴムの弾性

天然ゴムは，ほとんどシス形のポリイソプレンでできている。シス形は，分子鎖が折れ曲がった構造をとっているのので，ゴム分子鎖の間には比較的多くのすき間を生じ，また，分子間力があまり強く作用しないため，軟らかな物質となる。

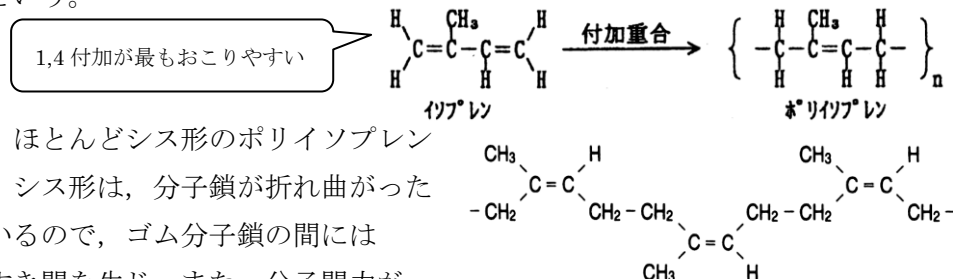
$\text{C}=\text{C}$ 結合は結合軸のまわりで回転ができず固定されるため，分子内部に多くのすき間をつくりだしている。 $\text{C}-\text{C}$ 結合は結合軸まわりの回転ができるので，熱運動をする。このときの $\text{C}-\text{C}$ 結合の自由回転が弾性である。

○加硫

生ゴムに硫黄を加え加熱すると，二重結合の部分に付加反応を行うため，高分子鎖に架橋構造をつくって不規則にからまりあった状態を共有結合で固定する。そのため化学的にも機械的にも強い弾性ゴムが得られる。生ゴムに硫黄を加えて加熱する操作を加硫という。

※3～4%の硫黄で加硫ゴム（弾性ゴム），

30～40%でエボナイト（黒色で弾性のない樹脂状物質）



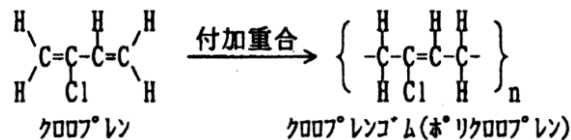
●合成ゴム

イソプレンに似た構造（共役二重結合をもつ）単量体を，付加重合させるとゴム弾性をもつ高分子が得られる。このような重合体を合成ゴムという。

○クロロプレンゴム（CR）

…クロロプレン（イソプレンのメチル基を塩素原子で置き換えた化合物）を付加重合。

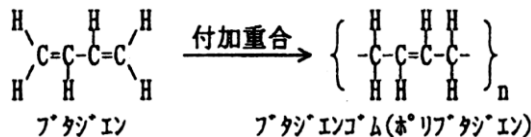
対候性，機械的強度大。ベルトなどに利用。



○ブタジエンゴム（BR）

…ブタジエン（イソプレンのメチル基を水素原子で置き換えた化合物）を付加重合。

反発弾性率高，耐摩耗性，耐熱老化性。タイヤなどに利用。



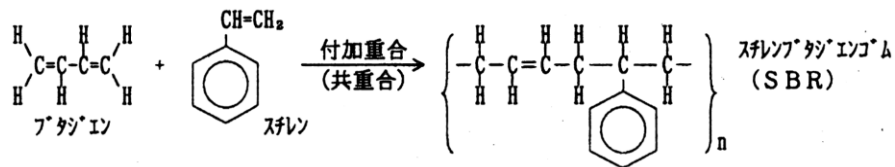
○共重合による合成ゴム

2種類以上の化合物が付加重合することを共重合という。

(i) スチレンブタジエンゴム（SBR）

…ブタジエンにスチレンを約 25%ほど混合し，適当な触媒を用いて共重合。

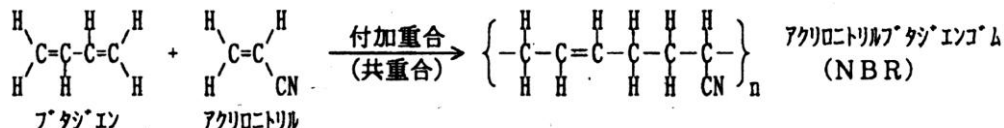
バランスの取れた特性を持つ。タイヤ，工業用品などに利用。



(ii) アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）

…ブタジエンにアクリロニトリルを 30～50%混合し共重合。

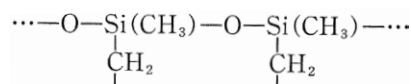
耐油性，耐寒性。シール剤，ホースなどに利用。



○シリコーンゴム

…ケイ素を含む。

いままでの合成ゴムは二重結合を含んでいるので，長期間空気にさらされていると酸化されて，ゴムの弾性を失い老化する。しかし，二重結合を含まないシリコーンゴムは，耐久性，耐薬品性，耐熱性，耐寒性に優れた性質をもつ。



<練習問題>

【9】天然 繊維の木綿は、 β -グルコースが 重合した が主成分で、肌触りがよく、吸湿性がよいので衣料はもちろん、ガーゼなど医療用品にも広く用いられている。 繊維としては、絹と羊毛がある。いずれもタンパク質が主成分であるが、羊毛のタンパク質は とよばれ を多く含むためジスルフィド結合によって網目状に結ばれている。

化学繊維には天然繊維を一度溶媒に溶かしてから、再び繊維の構造を形成させたレーヨンなどの 繊維、化学反応によって天然高分子化合物の構造の一部を変えたアセテートなどの 繊維、石油などを原料として化学的に合成した合成繊維がある。

合成繊維として最もよく用いられるものは、ナイロン、 繊維、ポリエステルである。6, 6-ナイロンは と が重合したものであり、また 繊維は、羊毛に似た肌触りの繊維で、 が 重合したものが主成分である。また、ポリエステルは PET が代表例で、これは と が重合したものである。

- (1) ～ に適切な語句、物質名を書け。
- (2) (a) 6, 6-ナイロン (b) ポリ (c) PET の構造式を書け。
- (3) 99 個のエステル結合を含む PET の分子量を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。
- (4) 繊維の特徴として正しいものを次の(a)～(d)のうちから選べ。
 - (a) 世界最初につくられた合成繊維で、ストッキングなどに用いられる。
 - (b) 繊維の他に飲料用容器にもよく用いられる。
 - (c) 高温処理すると、炭素繊維をつくることができる。
 - (d) 漁網や作業着、テントなどに利用される。

【10】セルロースを濃アンモニア水に水酸化銅(Ⅱ)を溶かした 試薬に溶解後、希硫酸中に押し出して繊維を再生したものが であり、 ともよばれる。

また、セルロースを濃水酸化ナトリウム水溶液で処理した後、 と反応させるとアルカリ水溶液に溶けるようになり、 とよばれる粘性の高い溶液となる。これを希硫酸中に押し出して繊維を再生したものが であり、これをフィルム状に再生したものが である。

セルロースに氷酢酸と および少量の濃硫酸を作用させると、セルロースのすべてのヒドロキシ基がエステル化されて、トリアセチルセルロースになる。この化合物のエステル結合を部分的に加水分解し、アセトンに溶解後、繊維としたものが である。

(1) 上の分の ～ に適切な語句を記せ。

(2) 下線部の反応でトリアセチルセルロースを 28.8g 得るためには、セルロースは何 g 必要か。有効数字 3 桁で示せ。

【11】次の合成樹脂(a)～(e)について、下の各問いに答えよ。

- (a) ポリエチレン樹脂 (b) フェノール樹脂 (c) 尿素樹脂
(d) ポリメタクリル酸メチル樹脂 (e) ポリ酢酸ビニル樹脂

(1) 熱可塑性樹脂をすべて選べ。

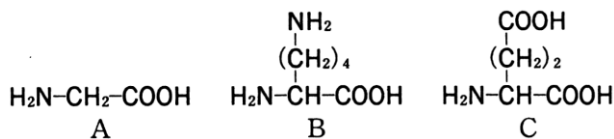
(2) 次の(ア)～(ウ)にあてはまるものを、それぞれ 1 つずつ選べ。

- (ア) かたくて電気絶縁性がよいので電気器具に用いられている。
(イ) 透明度が高いので有機ガラスとして用いられている。
(ウ) 透明な袋や容器などに最もよく用いられている。

【12】次の記述に該当する高分子化合物は下の(ア)～(カ)のどれか。

- (1) 無機合成高分子化合物で、塗料、自動車ワックス、電気絶縁材料に用いられる。
(2) 耐熱性、耐薬品性に優れ、フライパンの被覆に用いられている。
(3) 樹脂中の —COO^- の反発により網目が増大して水が入り込む。
(4) 白川博士の発明によるポリアセチレンの誘導体である。
(5) 低級ヒドロキシカルボン酸のポリエステルが利用されている。
(ア) 高吸水性樹脂 (イ) イオン交換樹脂 (ウ) 生分解性プラスチック
(エ) フッ素樹脂 (オ) 導電性樹脂 (カ) シリコーン樹脂

【13】陰イオン交換樹脂を管に詰め、pH11の緩衝液に溶解したアミノ酸 A, B, C の混合溶液を流したところ、全てのアミノ酸が樹脂に吸着した。この管に流す緩衝液の pH を 11 から順次下げ、pH が各アミノ酸の ア に達すると、アミノ酸は イ となり、管から流れ出た。

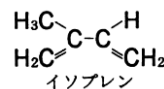


空欄 ア, イ にあてはまる語句を書け。また、下線部で 3 つのアミノ酸がどのような順番で流れ出るか。「A→B→C」のように記せ。

(2009 年 名城大)

【14】ゴムの木の樹皮を傷つけると流出する白濁液を (ア) という。

(ア) に酢酸などの凝固剤を加えて固まらせると生ゴム (天然ゴム) が得られる。生ゴムは、イソプレンが規則的に [A] したものであり、生ゴムを加熱するとイソプレンが生じる。



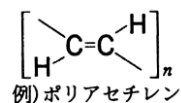
一方、合成ゴムはイソプレンよりも炭素数が 1 個少ないブタジエンや、クロロプレンなどを重合させたもので、タイヤや防振ゴムなどに利用される。また、ブタジエンとスチレンを混ぜて [B] させたものはスチレン-ブタジエンゴムといい、耐摩耗性や耐熱性にすぐれ、大量に合成されている。これらのゴムは非常に弾性に富むという特徴的な性質をもつが、これは重合物中に存在する二重結合に由来する。

この弾性は空気中で徐々に失われるが、これは重合物中の二重結合が酸化されるためである。(a) 生ゴムに 5~8% の硫黄を加え加熱すると、弾力がより大きくなった弾性ゴムが得られる。このような操作を (イ) とよぶ。(イ) によりゴムは石油などの有機溶剤に溶けにくくなり、化学的に安定化する。生ゴムに 30~40% の硫黄を加え加熱すると、(ウ) という硬い物質になる。

(1) (ア)~(ウ) の空欄に当てはまる適切な語句を入れよ。

(2) [A], [B] に当てはまる重合反応の様式を記せ。

(3) 生ゴム中に含まれるポリイソプレンの構造を右の例にならい、シス-トランス構造がわかるように記せ。

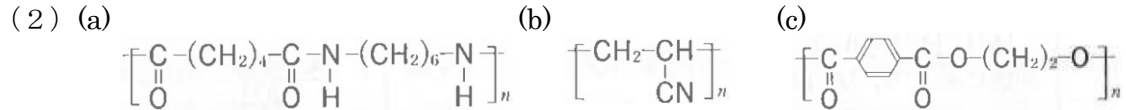


(4) 下線 (a) のように硫黄を加えることにより、ゴムは大きな弾性を示すようになる。硫黄がどのように反応し、どのような構造になるため、弾性を示すようになるのか説明せよ。

(2007 年 富山大)

<練習問題解答>

【9】(1) (ア) 植物 (イ) 縮合 (ウ) セルロース (エ) 動物 (オ) ケラチン
(カ) システイン (キ) 再生 (ク) 半合成 (ケ) アクリル
(コ), (サ) アジピン酸, ヘキサメチレンジアミン (順不同) (シ) アクリロニトリル
(ス) 付加 (セ), (ソ) テレフタル酸, エチレングリコール (順不同)

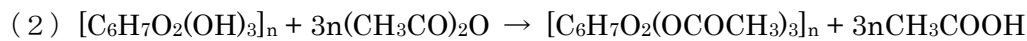


(3) エステル結合が 99 個ということは, テレフタル酸とエチレングリコール 50 分子ずつが縮合重合して水 99 分子がとれたことを示す。

$$\text{よって, } (166 + 62) \times 50 - 18 \times 99 = 9618 \div 9.6 \times 10^3$$

(4) c

【10】(1) (ア) シュバイツァー (イ), (ウ) 銅アンモニアレーヨン, キュプラ
(エ) 二硫化炭素 (オ) ビスコース (カ) ビスコースレーヨン (キ) セロハン
(ク) 無水酢酸 (ケ) アセテート繊維



$$\frac{28.8}{288n} \times 162n = 16.2\text{g}$$

【11】(1) (a), (d), (e) (2) (ア)–(b) (イ)–(d) (ウ)–(a)

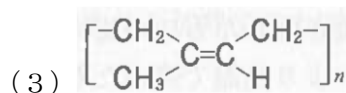
【12】(1) カ (2) エ (3) ア (4) オ (5) ウ

【13】A は中性アミノ酸, B は塩基性アミノ酸, C は酸性アミノ酸である。

pH11 ではすべてのアミノ酸は陰イオンとして樹脂に吸着している。pH を下げる, つまり H^+ を加えて酸性を強めていくと, アミノ酸は双性イオン (さらには陽イオン) となって樹脂から離れていく。よって, 等電点の大きいアミノ酸から流出していく。
よって, ア: 等電点 イ: 双性イオン 順番: 「B→A→C」

【14】(1) (ア) ラテックス (イ) 加硫 (ウ) エボナイト

(2) (A) 付加重合 (B) 共重合



(4) ポリイソプレン鎖の二重結合部分に硫黄原子が反応し, 架橋構造が形成されるため。

◆第5回演習 高分子化合物⑤(合成高分子)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】次の下線部（ア）～（ウ）の文を読み、問1～問5に答えよ。

（ア）酢酸ビニルを重合して、ポリ酢酸ビニルが得られた。（イ）このポリマーを加水分解して、ポリビニルアルコールが得られた。（ウ）これをホルムアルデヒド水溶液で処理することにより、2個のヒドロキシ基が1個のアルデヒド基と反応して1個の水分子がとれ、ビニロンが得られた。

問1 下線部（ア）のような酢酸ビニルからポリ酢酸ビニルへの重合を何というか。

問2 下線部（イ）の反応を反応式で記せ。このポリ酢酸ビニルからポリビニルアルコールを得る反応を何というか。また、そのためにはどのような試薬を使用するか記せ。

問3 下線部（ウ）の反応を反応式で記せ。また、なぜ生成したポリビニルアルコールをホルムアルデヒドで処理する必要があるのか、その理由を20字以内で述べよ。

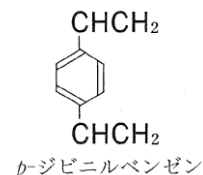
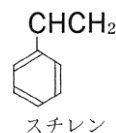
問4 ポリ酢酸ビニルの分子量を測定したところ、平均の分子量が 8.6×10^4 であった。生成したポリビニルアルコールの平均の分子量と平均の重合度を求めよ。ただし、反応は100%進行するものとする。

問5 1000 g の酢酸ビニルから何 g のビニロンが生成するか、計算せよ。ただし、重合反応と加水分解反応は100%で進行し、ホルムアルデヒドとの反応はポリビニルアルコールのアルコール部分の30%が反応するとする。また、有効数字2桁まで求めよ。

(大阪大)

【2】次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

スチレンに少量の *p*-ジビニルベンゼンを混ぜて重合させると、網目状構造をもつポリスチレン樹脂ができる。これに濃硫酸を反応させて合成したポリスチレンスルホン酸樹脂は多くのスルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) をもつため、陽イオン交換樹脂として利用できる。



- (1) スチレン 100 g に物質質量比 9 : 1 になるように *p*-ジビニルベンゼンを混合し、共重合させたポリスチレン樹脂を濃硫酸で処理すると、何 g のポリスチレンスルホン酸樹脂が得られるか。濃硫酸でポリスチレンのベンゼン環のパラ位のみが 50 %スルホン化されたとして整数値で答えよ。
- (2) ポリスチレンスルホン酸樹脂を詰めたガラス管を使って、2 種類のアミノ酸 (リシン, グルタミン酸) を分離するためアミノ酸混合溶液 (pH 3) を樹脂に流した。その後、ガラス管に流す溶液の pH を徐々に pH 11 まで上げていった。pH を上げるとともに 2 種類のアミノ酸はどの順序で流れ出てくるか。その理由を述べよ。

(1999 年 お茶の水大)

【3】次の文章を読んで、問1～5に答えよ。数値は有効数字2桁で答えよ。

人類は古来より木綿、麻、絹、羊毛などの天然高分子を繊維として利用してきた。その後、セルロース（示性式 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ ）をいったん(1)試薬に溶解させ、溶液としてから糸に加工した銅アンモニアレーヨンなどの再生繊維が開発された。また、(A)セルロースに硫酸を触媒として無水酢酸を反応させてトリアセチルセルロースとし、これを一部加水分解させて作るジアセチルセルロースなどの半合成繊維が利用されるようになってきた。その後、6-ナイロン、6,6-ナイロン、(B)テレフタル酸とエチレングリコールから(2)重合によって合成されるポリエステル、(3)重合によって合成された(4)をけん化して得られるポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドで処理して得られる(5)、アクリル繊維などの合成繊維が開発されて、現在の我々の衣料に利用されている。これらの高分子は単に衣料用繊維として利用されるだけでなく、フィルム、成形品としても用いられている。さらに、アミド繊維、(C)超高分子量のポリエチレンから得られる繊維、炭素繊維は高強度・高弾性率の特性を有していることから、スポーツ用品、ロープ、航空・宇宙用材料など産業用資材としても利用されている。

問1 空欄(1)～(5)に適切な語句を記入せよ。

問2 下線部(A)の化学反応を示性式を交えて表せ。

問3 下線部(B)のポリエステルの分子量を測定したところ、 2.5×10^4 であった。

重合度を求めよ。

問4 下線部(C)の繊維の密度を測定したところ、 0.97 g/cm^3 であった。ポリエチレンの結晶領域の密度を 1.0 g/cm^3 、非晶領域の密度を 0.85 g/cm^3 として、繊維が結晶領域と非晶領域のみから構成されているとした場合、結晶領域の重量分率を求めよ。

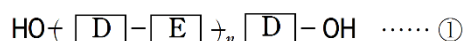
問5 本文中に出てくる高分子のうち、アミド結合 $-\text{NHCO}-$ を含むものの名称をすべて示せ。

(1997年 神戸大)

【4】次の文を読み、問1～問4に答えよ。

6, 6-ナイロンは $\boxed{\text{A}}$ 結合をもつ合成高分子で、ジカルボン酸とジアミンの縮合重合で得られる。この重合の第一段階は、カルボキシ基とアミノ基を持つこれら2種の分子から $\boxed{\text{B}}$ が脱離し、 $\boxed{\text{A}}$ 結合1つを有する分子 $\boxed{\text{C}}$ が生成する反応である。分子 $\boxed{\text{C}}$ は、その両端にカルボキシ基とアミノ基を持っており、引き続いて縮合反応が起こって、ジカルボン酸由来の構造単位 $\boxed{\text{D}}$ とジアミン由来の構造単位 $\boxed{\text{E}}$ が交互に $\boxed{\text{A}}$ 結合でつながった高分子が生成する。

この重合反応で、(a) ジカルボン酸をジアミンよりやや過剰に用いた場合、余分のジカルボン酸由来の構造単位を端に持つ式①の構造の高分子ばかりになり、重合反応はこれ以上進まなくなる。



問1 空欄 $\boxed{\text{A}}$ 、 $\boxed{\text{B}}$ に適当な語句を、空欄 $\boxed{\text{C}}$ ～ $\boxed{\text{E}}$ には構造式を記入せよ。

問2 下線部 (a) の条件で反応を行い、原料がすべて式①の形の高分子に変換されたとする。ジカルボン酸とジアミンを $x:1$ のモル比で反応させた場合、式①の n と x の関係を求めよ。

問3 問2の結果をもとに、分子量の大きな6, 6-ナイロンを得るのに必要な条件を25字以内で書け。

問4 ジアミンとやや過剰のジカルボン酸を用いて重合反応を行い、6, 6-ナイロンを得た。この6, 6-ナイロン試料1.24 g をベンジルアルコールに溶解させ、0.100 mol/L の水酸化カリウムのベンジルアルコール溶液で中和滴定したところ、5.30 mL を要した。この試料の分子量はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

(1997年 大阪大)

【5】 次の文章を読んで、(1)～(9)に答えよ。

私たちは多くの石油製品を利用して生活している。石油は枯渇性資源なので大切に使う必要がある。二酸化炭素から光合成によって得られる炭素資源が利用できれば、石油を節約することができる。例えば、植物資源を利用して合成繊維や合成樹脂をつくるのが可能である。植物はデンプンを生産しており、デンプンを加水分解すればグルコースができる。さらに、グルコースを発酵させれば乳酸ができ、乳酸の重合によりポリ乳酸をつくることができる。ポリ乳酸は生分解性プラスチックであり、利用した後、微生物によって分解され、最終的には二酸化炭素と水になる。二酸化炭素は植物の光合成により再び炭素資源として固定化され、炭素は循環する。このような仕組みが生活の基盤となる社会を循環型社会とよぶ。

グルコースは自然界のいろいろな物質から得ることができる。また、乳酸は発酵食品にも含まれており、不斉炭素原子をもつ化合物である。図1の四面体構造を立体的な構造式で表すと、図2のようになる。

ここで、実線(—)は紙面上の結合を示し、実線くさび型(◄)は紙面から手前側に出ている結合を、

点線くさび型(◌)は紙面から向こう側に出ている結合を示す。

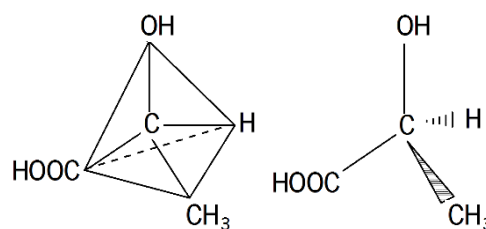
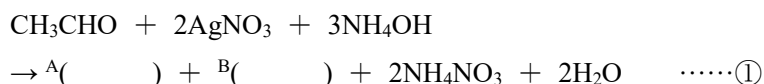


図1 四面体構造 図2 立体的な構造式

- (1) 分子量 666 のデキストリン 6.66 g を酸で加水分解し、グルコースにした。
このグルコースを水に溶かして得た 400 mL のグルコース水溶液の濃度[mol/L]を求めよ。
- (2) アンモニア性硝酸銀水溶液にアセトアルデヒドを加えて反応させた。反応は①の化学反応式で示される。A, B に入る適切な化学式を答えよ。なお、必要ならば, A, B には係数も補って答えよ。



- (3) アンモニア性硝酸銀水溶液に(1)のグルコース水溶液 5.00 mL を加えたところ沈殿が生じた。この沈殿の質量を求めよ。
- (4) 下記の(イ)～(リ)の反応の中から、乳酸が反応物となって起こる反応をすべて選び、記号で答えよ。
- | | | |
|----------|--------------|-----------------|
| (イ) 加水分解 | (ロ) 還元 | (ハ) キサントプロテイン反応 |
| (ニ) 銀鏡反応 | (ホ) けん化 | (ヘ) 酸化 |
| (ト) 中和 | (チ) ニンヒドリン反応 | (リ) フェーリング反応 |
- (5) 乳酸を加熱したところ、脱水反応が起こり化合物 X が得られた。1.44 g の化合物 X を完全に燃焼したところ、2.64 g の二酸化炭素と、0.720 g の水が生成した。化合物 X の組成式を書け。
- (6) (5) の化合物 X を加水分解したところ、乳酸だけが得られた。このとき得られたのは、図2に示す光学異性体のみであった。化合物 X の分子量が 144 であるとき、化合物 X の立体的な構造式を、図2にならって実線くさび型(◄)と点線くさび型(◌)を使って描け。

(7) ポリ乳酸は次のいずれに該当するか。(イ) ~ (へ)の中から、最も適しているものを選び、記号で答えよ。

(イ) アクリル樹脂 (ロ) アセテート (ハ) ビニロン

(ニ) ポリアミド (ホ) ポリエステル (ヘ) レーヨン

(8) 重合度 n のポリ乳酸が水酸化ナトリウム水溶液中で完全に反応したときの化学反応式を書け。

(9) 分子量 7290 のポリ乳酸が 100 g が微生物によって完全に分解を受けた場合、発生する二酸化炭素の体積は標準状態で何 L か。また、この二酸化炭素から何 g のグルコースをつくることができるか。有効数字 3 桁で答えよ。

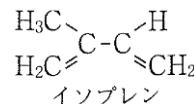
(2012 年 早稲田大)

◆第6回演習 高分子化合物⑥(合成高分子②)◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】次の文章を読み、(1)～(8)に答えよ。

ゴムの木の樹皮を傷つけると流出する白濁液を(ア)という。(ア)に 酢酸などの凝固剤を加えて固まらせると生ゴム(天然ゴム)が得られる。生ゴムは、イソプレンが規則的に[A]したものであり、生ゴムを加熱するとイソプレンが生じる。



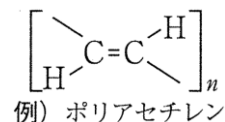
一方、合成ゴムはイソプレンよりも炭素数が1個少ないブタジエンや、クロロプレンなどを重合させたもので、タイヤや防振ゴムなどに利用される。また、ブタジエンとスチレンを混ぜて[B]させたものはスチレン-ブタジエンゴムといい、耐摩耗性や耐熱性にすぐれ、大量に合成されている。これらのゴムは非常に弾力に富むという特徴的な性質をもつが、これは重合物中に存在する二重結合に由来する。a) この弾性は空気中で徐々に失われるが、これは重合物中の二重結合が酸化されるためである。 b) 生ゴムに5～8%の硫黄を加え加熱すると、弾力がより大きくなった弾性ゴムが得られる。このような操作を(イ)とよぶ。(イ)によりゴムは石油などの有機溶剤に溶けにくくなり、化学的に安定する。生ゴムに30～40%の硫黄を加え加熱すると、(ウ)という硬い物質になる。

また、エテンやプロペンも[A]により高分子化合物になる。プロペンの重合物は一般に(エ)とよばれている。(エ)は、合成ゴムのような弾性はほとんどないが、加熱すると流動化し、冷却すると再び硬くなる性質をもっている。このような性質を(オ)とよぶ。このような性質を有する樹脂は、耐熱性は低い、成形加工しやすいため広く用いられている。

(1) (ア)～(オ)の空欄にあてはまる適切な語句を入れよ。

(2) [A]，[B]にあてはまる重合反応の様式を記せ。

(3) 生ゴム中に含まれるポリイソプレンの構造を右の例にならい、シーストランス構造がわかるように記せ。



例) ポリアセチレン

(4) 下線a)のように、二重結合が反応している例を、次の

(ア)～(エ)から選べ。

(ア) デンプンにヨウ素溶液を加えると青色を示した。

(イ) アミノ酸にニンヒドリン水溶液を加えて温めると青紫色になった。

(ウ) リノール酸に臭素水を加えると臭素の色が消えた。

(エ) 陽イオン交換樹脂(H型)に塩化ナトリウム水溶液を通すとその水溶液は酸性になった。

- (5) 1.70 g のイソプレンを水素ガス中，触媒の存在下で反応させて完全にアルカンにした。反応した水素の標準状態における体積 [L] を，有効数字 3 桁で求めよ。
- (6) イソプレンには構造異性体が存在する。そのうち環状構造をもつものと，もたないものの構造式を，それぞれ 1 つずつ記せ。
- (7) 下線 b) のように硫黄を加えることにより，ゴムは大きな弾性を示すようになる。硫黄がどのように反応し，どのような構造になるため，このような性質を示すようになるのか説明せよ。
- (8) スチレンーブタジエンゴムの構成単位の比がスチレン：ブタジエン=2：1 の場合，平均分子量 65500 のスチレンーブタジエンゴムの平均重合度を，有効数字 3 桁で求めよ。

(富山大)

【2】

天然ゴム(生ゴム)の主成分は、分子式 $(C_5H_8)_n$ で表され、ジエン化合物 X が付加重合した鎖状構造をもつ高分子化合物である。また、この構成単位に含まれる二重結合は、シス型の構造をとっており、これがゴムとしての性質を示す理由である。しかし、天然ゴムは弾性が小さく、そのままではゴムとしての使用にたえない。ところが、これに^(a)数%の硫黄を加えて加熱すると、鎖状の分子が硫黄原子によって A() 構造を形成するため、弾性の大きなゴム(弾性ゴム)となる。

一方、ジエン化合物 X やそれに似た構造をもつ単量体を付加重合させると、天然ゴムに似た性質をもつ合成ゴムが得られる。ポリブタジエン(ブタジエンゴム)は、代表的な合成ゴムの一つであり、単量体は 1, 3-ブタジエンである。1, 3-ブタジエンは、工業的にはナフサの熱分解によって得られるが、^(b)1, 4-ブタンジオール^(注)の^B()反応によってもつくることができる。1, 3-ブタジエンから合成される重合体の構造は、付加重合の反応様式によって異なる。1, 3-ブタジエンの 2 個の二重結合がともに反応に関わるときの構成単位の構造には(C)と(D)の幾何異性体が存在し、このうち(C)の構造がゴム弾性に有効である。また、(E)は 1, 3-ブタジエンの 1 個の二重結合のみが反応するときに生じる構造である。

より優れた性能をもつ合成ゴムをつくるために、共重合が利用される。たとえば、^(c)アクリロニトリルと 1, 3-ブタジエンの共重合により得られる共重合体(NBR)は、耐油性に優れたゴムとして利用されている。

^(注) 1, 4-ブタンジオール $HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

- (1) ジエン化合物 X に最も適する構造式を示せ。
- (2) 文中の下線部(a)について、この操作を何というか。最も適する語句を記せ。
- (3) 文中の空欄(A), (B)に最も適する語句を記入せよ。
- (4) 文中の空欄(C)~(E)に最も適する構造式を記せ。
- (5) 文中の下線部(b)の 1, 4-ブタンジオール 0.01 mol を無水酢酸 0.03 mol と反応させて完全にエステルにしたのち、反応せずに残った無水酢酸を加水分解させた。一連の反応で生成した酢酸を完全に中和するのに 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液は何 mL 必要か。整数で答えよ。
- (6) 文中の下線部(C)について、アクリロニトリルと 1, 3-ブタジエンを共重合させて NBR をつくった。この NBR を元素分析したところ、試料 0.376 g から標準状態で 22.4 mL の窒素ガスが発生した。共重合したアクリロニトリルと 1, 3-ブタジエンの物質質量(mol)の比を、最も簡単な整数比で表せ。

(2000 年 同志社大)

【3】

5種類の高分子化合物 A, B, C, D, E がある。A, B の繰り返し単位はともに $C_4H_6O_2$ の化学式をもち、C, D の繰り返し単位はともに $C_3H_4O_2$ の化学式をもつ。いずれの高分子化合物も単一の単量体を重合して合成される。

このうち A, B, C は、それぞれビニル基をもつ単量体の ^a() 重合により合成される。^(ア)A に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に反応させると、高分子化合物 F と酢酸ナトリウムが生成した。B に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に反応させたところ、ポリアクリル酸ナトリウムと G を生じた。C は、繰り返し単位にカルボキシ基をもち、水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させるとポリアクリル酸ナトリウムが得られた。ポリアクリル酸ナトリウムは、アクリル酸ナトリウム($CH_2=CH-COONa$)の (a) 重合によってつくこともできる。この重合の際に架橋剤を存在させると、架橋された立体網目構造をもつポリアクリル酸ナトリウムができる。^(イ)架橋されたポリアクリル酸ナトリウム樹脂は、乾燥しているときは密に固まっているが、水の中に入れると、網目状の分子が広がって多量の水を吸い込むことができる。このような機能を生かして砂漠を緑化するための保水剤として利用されている。

D はポリエステル的一种で、微生物により分解(生分解)される生分解性高分子である。D に水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に反応させると、分子量 112 の不斉炭素原子をもつ化合物 H に変化した。E はポリアミドの一種で、 ϵ -カプロラクタムを ^b() 重合することにより合成することができる。E の生分解される速度は遅いが、最近では E よりも親水性を大きくしたポリアミドが工夫され、生分解されやすくなっている。

- (1) 化合物 B, D, E, H の構造式を記せ。
- (2) 化合物 A, F, G の名称を記せ。
- (3) 文中の空欄(a)および(b)に最も適する語句を記入せよ。
- (4) 平均分子量が 51600 の高分子化合物 A について、文中の下線部(ア)の反応を行ったところ、実際にはこの反応が不完全であったため、生成した高分子化合物の平均分子量は 32700 であった。この反応で生じた高分子化合物には、A の繰り返し単位と F の繰り返し単位の両方が含まれている。この高分子化合物に含まれる A の繰り返し単位と F の繰り返し単位の数の比を最も簡単な整数で表せ。
- (5) 次の高分子化合物(ア)～(オ)のうち、立体網目構造をとるのはどれか。該当するものをすべて選び、記号(ア)～(オ)で答えよ。

(ア) ポリエチレン	(イ) ポリエチレンテレフタレート	(ウ) エポナイト
(エ) セルロース	(オ) フェノール樹脂	
- (6) 文中の下線部(イ)の樹脂が、大気中の水分をどのくらい吸収するかを調べたところ、乾燥した樹脂 1.0 g あたり 4.5 g の水を吸収した。吸収した水分子の数は樹脂の繰り返し単位 $-CH_2CH(COONa)-$ 1 個あたりいくらになるか。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、架橋部分は計算をするうえで無視できるものとする。

(2004 年 同志社大)

【4】

合成樹脂(プラスチック)は、加熱するとやわらかくなる^ア()と、加熱により硬くなる^イ()に分類される。

ポリエチレンは、エチレンを重合させたときの反応条件によって、その枝分かれの程度が異なり、固体中の結晶部分の割合が変化する。すなわち、ポリエチレンには、透明性が高くやわらかい低密度ポリエチレンと、不透明で硬い高密度ポリエチレンがあり、それぞれの用途に使い分けられている。

フェノール樹脂は、まず、フェノールとホルムアルデヒドから流動性のある中間生成物である^ウ()やレゾールを合成し、必要に応じて適当な物質を加えたのち、それらを加熱することにより得られる。

- (1) 文中の空欄(ア)～(ウ)に最も適する語句を記入せよ。
- (2) 低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンでは、(i)枝分かれの程度、(ii)結晶部分の割合はそれぞれどう異なるか。「多い」、「少ない」で答えよ。
- (3) 次の合成樹脂のうち、(ア)に分類されるものを下から選び、記号で答えよ。
 - (a) ポリスチレン (b) 尿素樹脂
 - (c) ポリメタクリル酸メチル (d) ポリ酢酸ビニル
- (4) フェノール 100 g とホルムアルデヒド 45 g のすべてが縮合重合してできるフェノール樹脂は理論上何 g か。ただし、他の物質は加えないものとする。

(2004 年 同志社大)

<memo>

◆第7回 総合演習①◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】ハロゲン元素に関する次の〔Ⅰ〕と〔Ⅱ〕の2つの文章を読み、問1～問6に答えよ。

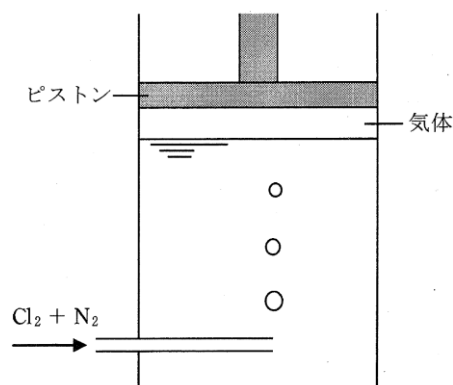
なお、気体は理想気体としてふるまい、混合気体に対してはドルトンの分圧の法則が成り立つものとする。

〔Ⅰ〕原子が1個の電子を放出して、1価の陽イオンになるのに必要なエネルギーを、原子の ア という。また、原子が1個の電子を受け取って、1価の陰イオンになるときに放出されるエネルギーを、原子の イ という。

問1 空欄 ア，イ に当てはまる適切な語句を記せ。

問2 空欄 イ の値は、塩素の場合は 349 kJ/mol ，ヨウ素の場合は 295 kJ/mol である。
また、 Cl_2 の結合エネルギーは 239 kJ/mol ， I_2 の結合エネルギーは 149 kJ/mol である。
これらを用いて、 $\text{Cl}_2(\text{気}) + 2\text{I}^-(\text{気}) \rightarrow \text{I}_2(\text{気}) + 2\text{Cl}^-(\text{気})$ の反応エンタルピー ΔH の値を求めよ。

〔Ⅱ〕右図のようなピストンのついた容器に、
気体が入らないように濃度 0.100 mol/L の
ヨウ化カリウム水溶液を 100 mL 入れた。
次に、① Cl_2 と N_2 の混合気体を、圧力
 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，温度 27°C で 49.8 mL はかり
とり，下の管から水溶液に通じた。通じた
 Cl_2 はすべて反応したが、 N_2 は反応せずに
水溶液の上部に達して② ピストンを押し上げた。
この水溶液にデンプン水溶液を加えた。



つづいて、濃度 0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を酸性条件下で
少しずつ滴下したところ、 8.0 mL 加えたところで③ 水溶液の色が変化した。

問3 酸性条件下で、 I_2 を含む水溶液にチオ硫酸イオンを加えると、 I_2 が還元され、
チオ硫酸イオンは $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ になる。この反応をイオン反応式で示せ。

問4 下線部①で、はかりとった Cl_2 と N_2 の物質量の和を有効数字2桁で求めよ。

問5 下線部③では、どのような色の変化が見られたか。また、その色の変化の理由を
50字以内で答えよ。

問6 下線部②で、水溶液の上部に存在する気体は、水蒸気で飽和した N_2 であり、
圧力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，温度 27°C に保たれていた。この気体の体積を有効数字2桁で
求めよ。また、計算過程も記せ。なお、 27°C における水の蒸気圧は $0.04 \times 10^5 \text{ Pa}$
であり、 N_2 の水への溶解度は無視してよい。

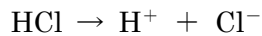
(2012年 大阪大)

【2】

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、10 のべき乗に対しては以下の

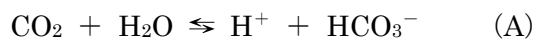
数値を使用せよ。 $10^{0.2}=1.6$, $10^{0.3}=2.0$, $10^{0.4}=2.5$, $10^{0.5}=3.2$, $10^{0.6}=4.0$

気体中で塩化水素 (HCl) 分子を



のように電離させるためには、HCl の結合を切って H 原子と Cl 原子とにするのに必要なエネルギー E_A に加えて H 原子と Cl 原子とをそれぞれのイオン H^+ と Cl^- とにするためのエネルギー E_B が必要である。 E_B の大きさは、H 原子の ア から Cl 原子の イ を引いた値に等しい。分子の電離に必要なエネルギーとなる E_A と E_B の和は 25℃ 程度では気体分子の熱運動エネルギーの数百倍となり、気体中では分子の電離は起こらない。

一方、HCl 分子が水に溶けると電離し、オキソニウムイオンと塩化物イオンとに分かれる。これは、(a) 電離してできたイオンがその周囲の水分子と電気的な引力によって結びついて、安定となるからである。 HCl の水溶液である塩酸では、HCl 分子はほとんど全部電離している。これに対し、(b) 酢酸は弱酸であり電離定数が小さい。 また、大気中の (c) 二酸化炭素も水に溶けると、弱い酸性を示す。これは、水溶液中で、次の平衡がなりたっているからである。



問 1 文中の空欄 ア と イ にあてはまる語句を入れよ。

問 2 水溶液中で起こる下線部 (a) の現象は何と呼ばれるか。

問 3 文中で述べられているように、塩化水素は水溶液中で電離するが、気体の水の中では電離しない。これは気体では分子間の平均距離が長く、イオンがその周囲の水分子と結びついた状態ができないからである。これに関連した以下の 2 つの問いに有効数字 1 桁で答えよ。

(1) 1.0 atm で 107℃ の気体の水の密度は、水を理想気体とすると何 g/cm^3 か。

(2) 水分子間の平均距離は、上記 (1) の水の気体中では、液体中の値の何倍になるか、計算過程を示し、答えよ。ただし、液体の水の密度は 1.0 g/cm^3 とする。

問 4 下線部 (b) で述べた酸の電離定数は、温度によって変化する。純粋な水の温度と水素イオンの指数 pH の関係を示した下の表から、水の電離定数も温度によって変化することがわかる。表を参考にして、以下の (1) から (3) の問いに答えよ。(2) と (3) は小数点以下第 2 位まで求めよ。

温度 (°C)	純水の pH
5	7.36
15	7.17
25	7.00
35	6.84

- (1) 水分子が電離するときの反応は、(a) 吸熱反応か (b) 発熱反応か、どちらであるかを選べ。また、その根拠を 55 字以内で答えよ。
- (2) $[\text{OH}^-]$ を水酸化物イオンのモル濃度とすると、15°Cにおける純水の $-\log[\text{OH}^-]$ の値はいくらか。
- (3) ある希薄水溶液の pH は、35°Cで 7.40 であった。この水溶液の $-\log[\text{OH}^-]$ の値はいくらか。

問 5 下線部 (c) に関連して問う。5°Cで、窒素と二酸化炭素からなる全圧 1 atm の混合気体と接した水の pH を測定し、図 1 の結果を得た。図中の $P_{\text{CO}_2}(\text{atm})$ は混合気体中の二酸化炭素の分圧である。 $\log P_{\text{CO}_2} = -3.0$ のときに水溶液中に溶けた二酸化炭素の全量をモル濃度に換算すると、 $5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であった。この値は、(A) 式の平衡からわかるように、水溶液中に二酸化炭素のまま存在している物質のモル濃度 $[\text{CO}_2(\text{水中})]$ と炭酸水素イオンのモル濃度 $[\text{HCO}_3^-]$ との和である。図 1 を参考にして、以下の (1) から (4) の問いに答えよ。なお、炭酸水素イオン HCO_3^- の電離と水の電離は無視できる。

- (1) 図の直線から、 $\text{pH} = a \times \log P_{\text{CO}_2} + b$ の関係が得られる。定数 a と b の数値を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) $\log P_{\text{CO}_2} = -3.0$ のときの $[\text{HCO}_3^-]$ を有効数字 1 桁で求めよ。
- (3) 次式で定義される (A) 式の電離定数 K_a の値を有効数字 1 桁で求めよ。また、計算過程も示せ。

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2(\text{水中})]}$$

- (4) 上の (1) から (3) で求めた数値を用いて、 $[\text{CO}_2(\text{水中})]$ を P_{CO_2} の関数として表せ。また、計算過程も示せ。

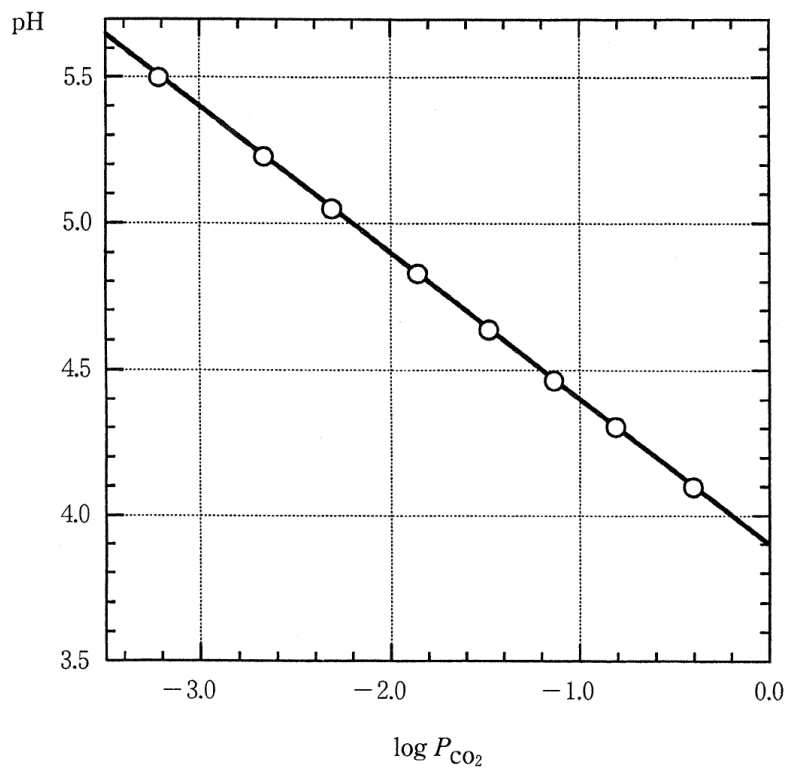


図1 二酸化炭素の分圧 P_{CO_2} (atm) と 5 °C の水の pH との関係
(実験値を○で示す)

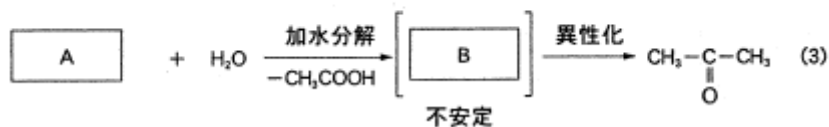
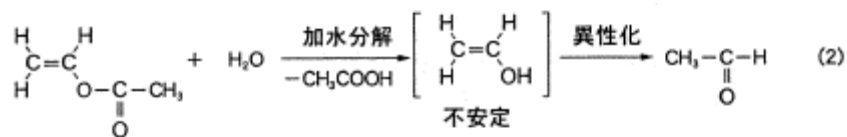
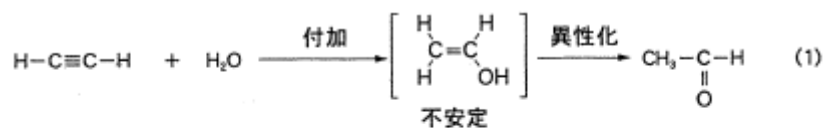
(2005 年 東北大)

<memo>

＜演習問題＞

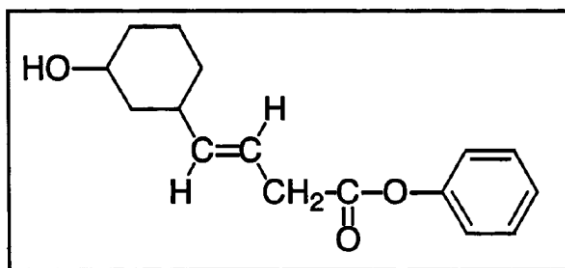
【1】次の文(I)，(II)を読んで，問1～問5に答えよ。

(I) 炭素－炭素二重結合の炭素原子にヒドロキシル基が結合している構造をもつ化合物はエノールと総称されるが，一般に不安定で，カルボニル基をもつ安定な構造異性体(ケト形という)に変化する。ビニルアルコールは，最も単純なエノールであり，式(1)に示すように，硫酸水銀(II)を触媒とするアセチレンへの水の付加で生成するほか，式(2)のように，酸触媒による酢酸ビニルの加水分解でも生成するが，すぐにアセトアルデヒドに異性化する。また，式(3)に示すように酢酸エステル A を加水分解すると，エノール B が生成するが，すぐにアセトンに異性化する。



問1 化合物 A および B の構造式を記入例にならって記せ。

記入例：



問2 フェノールは，図1の破線で囲んだ部分構造に着目すると，エノール形の化合物である。しかし，異性化してケト形になる一般的なエノール形の化合物とは異なり，フェノールには特殊な条件下でのみケト形の異性体が存在することが知られている。図1の破線で囲んだ部分構造に対応する，フェノールのケト形異性体の構造式を，問1の記入例にならって記せ。

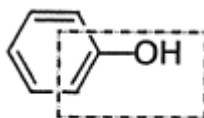
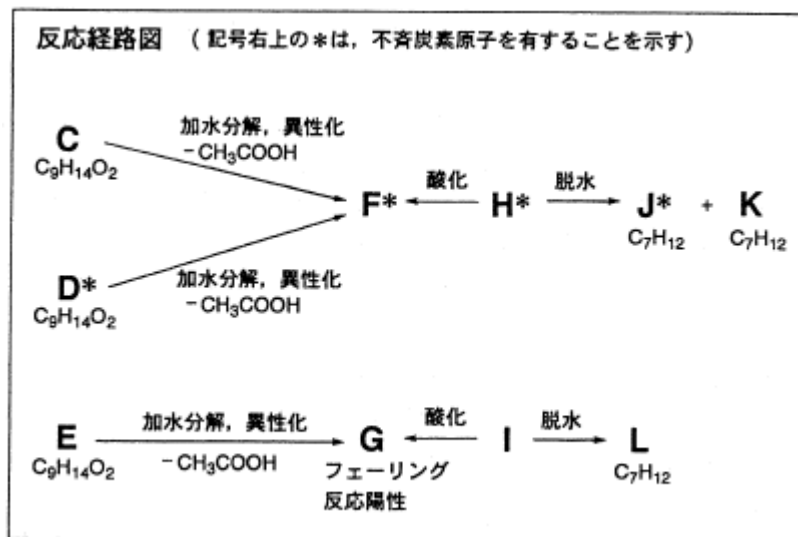


図 1

(II) 下の反応経路図に示したように、分子式 $C_9H_{14}O_2$ の六員環構造を有する

酢酸エステル C, D および E を酸触媒存在下で加水分解すると、いずれも異性化をともなって、C および D からは化合物 F と酢酸が、E からはフェーリング反応に陽性の化合物 G と酢酸が得られた。また、F および G はシクロヘキサン骨格をもつアルコール H および I を酸化することでも得られた。H を酸性条件下で脱水させると、化合物 J と K の混合物になり、同様に I を脱水させると化合物 L のみが得られた。J, K および L はいずれも六員環構造と二重結合を有する分子式 C_7H_{12} の炭化水素であった。D, F, H および J は不斉炭素原子をもつものに対し、C, E, G, I, K および L は不斉炭素原子をもたない。



以下の問 3～問 5 の構造式を、問 1 の記入例にならって記せ。ただし、立体異性体は示さなくてよい。

問 3 六員環構造と二重結合をもつ分子式 C_7H_{12} の炭化水素には 4 種類の構造異性体が存在する。これらの構造式をすべて記せ。

問 4 アルコール H の構造式を記せ。

問 5 C, D および E の構造式を記せ。

(2003 年 京都大)

◆第8回 総合演習②◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】次の文章を読んで、問1～5に答えよ。ただし、水蒸気は理想気体とみなし、
 $1.0 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$ である。数値は有効数字2桁で答えよ。

一般に、密閉容器中で水蒸気と水のみが共存し平衡状態にある場合、水蒸気圧は図1の
曲線Xのように温度によって変化する。ある不揮発性物質の一定量を水1.0 Lに溶解
すると、その水溶液Sの水蒸気圧の温度変化は曲線Yとなる。

図2のように、容積2.0 Lの容器Aと容積1.0 Lの容器Bがコックcをもつ細い管で
連結されている装置がある。容器Aは $T_A [^\circ\text{C}]$ 、容器Bは $T_B [^\circ\text{C}]$ と別々の温度に保持する
ことができ、それぞれの内容物は容器と同一の温度であるものとする。コックa、bは
排気および液体の注入に用い、それ以外の際は閉じている。コックと細い管の体積、
温度による容器の変形は無視できるものとする。

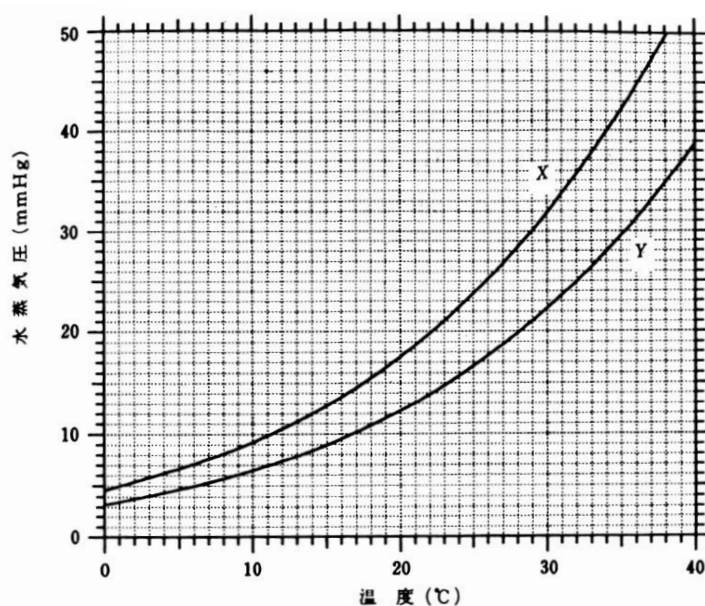


図 1

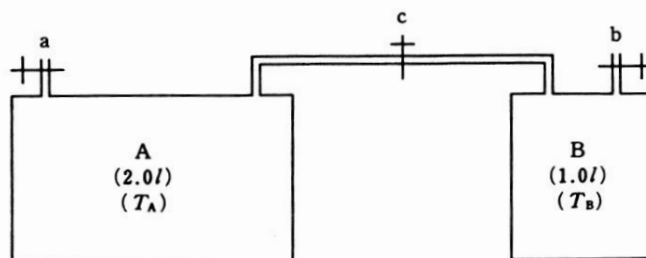


図 2

- 問 1 容器 A, B を完全に排気したあと, コック c を閉じたまま容器 A に水 54g を注入した。 $T_A = T_B = 27^{\circ}\text{C}$ に保ったまま, コック c を開け, 完全に変化がなくなるまで放置した時, 容器 B 内の圧力は何 atm となるか。
- 問 2 容器 A, B を完全に排気したあと, コック c を閉じたまま容器 A に水 0.018g を注入した。 $T_A = T_B = 27^{\circ}\text{C}$ に保ったまま, コック c を開け, 完全に変化がなくなるまで放置した時, 容器 B 内の圧力は何 atm となるか。
- 問 3 容器 A, B を完全に排気したあと, コック c を閉じたまま容器 A に水 54g, 容器 B に水溶液 S を 54g 注入し, $T_A = T_B = 27^{\circ}\text{C}$ に保った。コック c を開けたあとに容器 B 内の水溶液 S 中の不揮発性物質の濃度はどうなっているか。次の (イ) ~ (ハ) から選べ。
- (イ) 増加する (ロ) 変化しない (ハ) 減少する
- 問 4 容器 A, B を水でよく洗い完全に排気した後, コック c を閉じたまま容器 A に水 54g, 容器 B に水溶液 S を 54g 注入し, $T_A = 27^{\circ}\text{C}$ に保った。コック c を開いたあとも容器 A 内の水の重量に変化がないようにするには, T_B を何 $^{\circ}\text{C}$ に保っておかなければならないか。
- 問 5 容器 A, B を水でよく洗い完全に排気した後, コック c を閉じたまま容器 A に水 1.0g, 容器 B に水 18g を注入した。 $T_A = 27^{\circ}\text{C}$, $T_B = 7^{\circ}\text{C}$ に保ったまま, コック c を開け, 完全に変化がなくなるまで放置した時, 容器 A 内に水蒸気は何モル存在するか。

(1996 年 神戸大)

【2】次の A, B, C それぞれの文を読んで、各設問に答えよ。必要があれば原子量として $\text{Si} = 28$ を用いよ。

A. 単体の性質や製法について、次の問いに答えよ。

〔問〕

〔I〕リンには、同素体として黄リンと赤リンが存在する。黄リンの融点は赤リンの融点よりもはるかに低く、また黄リンは二硫化炭素に溶けるのに対して、赤リンは二硫化炭素に溶けない。これらの性質の違いが生じる理由を 120 字程度で簡潔に説明せよ。

〔II〕濃塩酸を原料の 1 つとして、実験室で Cl_2 をつくるのによく用いられる反応の化学反応式を 1 つ書け。この反応を行って発生する Cl_2 の気体には、通常どのような不純物が含まれるか、列挙せよ。また、この不純物を除くための工夫を 60 字程度で簡潔に説明せよ。

〔III〕角銀鉱の主成分である AgCl を原料として Ag を得たい。このために必要な物質で適するものを次の物質群の中から 3 つ選び、これらを用いる操作およびその理由を化学反応式とともに簡潔に説明せよ (80 字程度、なお化学反応式は字数に数えないものとする)。

H_2O , H_2SO_4 , KOH , KCN , BaSO_4 , Zn

B. 同位体および放射線についての次の各問で下線の記述が正しいものには○, 誤っているものには×で解答し、誤りとしたものには理由も簡潔に記せ。
ただし、半減期とは、ある放射性同位体の原子数 (または放射能の強さ) が、もとの $1/2$ になるまでの時間である。

〔問〕

〔IV〕 ^{11}B , ^{12}C , ^{14}N の原子核は、同じ数の中性子を含む。

〔V〕 ^{14}C の半減期は 5.7×10^3 年であるから、 5.7×10^4 年経つと、もとの放射能の $1/20$ となる。

〔VI〕天然ウラン中の放射性同位体 ^{238}U (半減期 45 億年) と ^{235}U (半減期 7 億年) の原子数の比は現在 138 : 1 であるが、45 億年前には、原子数の比はほぼ 2 : 1 であった。

〔VII〕岩石中のウランやラジウムから出てくる α 線を集めれば、ヘリウムガスが得られる。

〔VIII〕炭素の放射性同位体 ^{14}C は β 線を出して壊れ、 ^{14}N となる。

C. 二酸化炭素について次の問いに答えよ。

二酸化炭素は次の（１）～（３）のような工業的プロセスにおいて生成する。

（１）酸化鉄（Ⅲ）に炭素を反応させて、鉄をつくる。

（２）石灰岩を加熱して酸化カルシウムをつくる。

（３）ケイ砂に炭酸ナトリウムを反応させて、ケイ酸ナトリウムをつくる。

一方、二酸化炭素はいろいろな物質の化学合成に用いられる。次の反応（４）もその例である。

（４）アンモニアソーダ法（またはソルベー法）によって、炭酸ナトリウムをつくる。

〔問〕

〔Ⅸ〕 上記（１）～（３）のプロセスで主体となる化学反応式を１つずつ示し、鉄、酸化カルシウム、ケイ酸ナトリウムをそれぞれ 1.0 トンずつつくる場合の二酸化炭素の発生量をプロセス毎に求めよ。なお、求めた発生量はトン単位で、有効数字 2 桁で示せ。

〔Ⅹ〕 上記（４）の化学反応式を示せ。また、二酸化炭素 1.0 トンを（４）の反応に用いたとき、生産される炭酸ナトリウムの量を求めよ。ただし、（４）の反応で再生する二酸化炭素は再利用しない。また、求めた炭酸ナトリウム生産量はトン単位で、有効数字 2 桁で示せ。

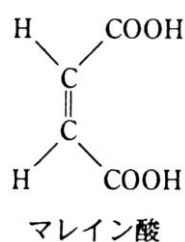
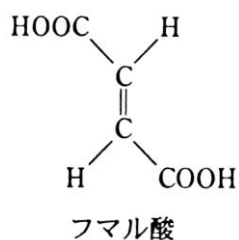
（1993 年 東京大一後期）

【3】

問1 次の記述を読み、以下の設問（1）～（4）に答えよ。

フマル酸とマレイン酸は下記の構造をもつ二価のカルボン酸で、互いに ア 異性体の関係にある。実験室にあったこれらの試薬びんのラベルがはがれていた。そこで両者を区別するために、2つの試薬びんの化合物をそれぞれ A および B として、以下の実験を行った。

水の付加反応を触媒するある酵素を作用させたところ、A は化合物 C に変化した。B は変化しなかった。化合物 C は不斉炭素原子を持つが、この酵素反応では 2 種類ある イ 異性体のうち一方だけが得られた。A と B を別々に試験管に入れてガスバーナーで加熱したところ、① B を入れた試験管の内壁には水滴が付着したが、A を入れた試験管では変化がなかった。このことから B が ウ 酸であることがわかった。金属触媒を用いた水素の付加反応を行ったところ、A、B どちらからも② こはく酸 が生成した。



- （1）文中の空欄ア～ウに入る適切な語句を答えよ。ただし、すべて異なる語句が入る。
- （2）下線部①ではどのような反応がおこったか、化学反応式で記せ。
- （3）化合物 C の構造式を記し、不斉炭素原子に*印をつけよ。
- （4）下線部②で示したこはく酸を加熱すると、化合物 B を加熱したときと同じ反応がおこるかどうかを、理由を含めて 40 字以内で記せ。

問 2 次の記述を読んで、設問 (1) ～ (5) に答えよ。

水素、炭素、窒素および酸素のみからなる化合物 A は、その水溶液が弱アルカリ性を示し、イオン化する官能基を 1 つもつ。この化合物 A をある酵素を用いて加水分解し、化合物 B と化合物 C を得た。

化合物 B は、水素、炭素および酸素のみからなる分子量 150 の化合物であり、その元素分析の結果は質量百分率で、水素 6.66%、炭素 40.01% であった。化合物 B は水溶液中で直鎖状構造と環状構造の平衡にあり、いずれの構造も $-\text{CH}_2\text{OH}$ の部分構造を 1 つ有していた。また、直鎖状構造は 3 つの不斉炭素原子をもつことがわかった。酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液と硫酸銅 (II) 水溶液とを混合した試薬を調整し、化合物 B の水溶液に加えて加熱すると赤色の沈殿を生じた。

化合物 C の分子式は、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ と決定された。化合物 C の構造を調べたところ、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ の部分構造を 1 つ、不斉炭素原子を 1 つもつことがわかった。この化合物の弱酸性水溶液にニンヒドリン水溶液を作用させると、青紫色を呈した。

- (1) 化合物 B の分子式を求めよ。
- (2) 化合物 B として推定される環状構造式を 1 つ記せ。
- (3) 化合物 C の構造式を記せ。
- (4) 化合物 A は、化合物 B と化合物 C とが 1 つずつ縮合した化合物である。
化合物 A は、化合物 B のどの官能基と化合物 C のどの官能基とが、どのような結合で結びついたものか記せ。
- (5) 化合物 A を加水分解するのに酵素を用いたが、一般的な酵素反応の特性を 60 字以内で説明せよ。

(2004 年 名古屋大)

<演習問題>

【1】次の文章 A および B を読んで、問いに答えよ。H=1.00, C=12.0, N=14.0, O=16.0, Na=23.0 とする。

- (A) 合成高分子化合物は単位となる「」が極めて多数重合したもので、重合には付加重合と縮(合)重合がある。付加重合によってつくられる樹脂の例には、熱可塑性樹脂のがあり、縮(合)重合によってつくられる繊維にはポリアミド系のがある。

合成高分子化合物の中には、イオン交換樹脂のように特別の性質を利用して使用されるものもある。分子内にやスルホ基などの基を多く含む合成樹脂は、これらの基の電離によって生じた水素イオンが水溶液中の他の陽イオンと交換できる。このような樹脂を陽イオン交換樹脂という。また、分子内にのような基を多くもつものを陰イオン交換樹脂という。

- (B) ある α -アミノ酸(化合物 A) 225 mg に等モルの無水酢酸を反応させ、化合物 B の合成反応を行った。反応は完全には進行せずに、反応液中には合成された化合物 B, 未反応の化合物 A および反応に関与した他の化合物が混在した。化合物 B を化合物 A などから分離して精製するため、スルホ基をもつ陽イオン交換樹脂を使用することにした。この反応液に希塩酸を加えて酸性水溶液とした後、希塩酸で洗浄した陽イオン交換樹脂を詰めたガラス管に通した。この操作により、化合物 A は樹脂とのイオン交換によってガラス管内に留まったが、化合物 B などは通過してきた。次いで通過液から化合物 B を精製し、279 mg を得た。化合物 B は 1 価の酸であった。

次に、精製した化合物 B 81.9 mg を水に溶かして 100 mL とした。その水溶液 20.0 mL をとって、0.0100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和するのに 14.0 mL 必要であった。

- (1) 空欄 a~e に最も適当な語句を次の語群欄から選べ。

[語群] (ア) メチル基 (イ) 異性体 (ウ) メラミン樹脂 (エ) 単体
(オ) アゾ基 (カ) ポリプロピレン (キ) ビニル基 (ク) 単量体
(ケ) ポリエステル (コ) 同族体 (サ) ポリペプチド
(シ) アルキルアンモニウム基 (ス) ニトロ基 (セ) フェノール樹脂
(ソ) アルデヒド基 (タ) カルボキシ基 (チ) 尿素樹脂
(ツ) 6, 6 ナイロン(ナイロン 6, 6) (テ) カルボニル基

- (2) 下線部のような酸性水溶液中における化合物 A の構造を、 α -アミノ酸の一般式で示せ。

(3) 下線部において、もし、この反応液にうすい水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性水溶液とした後、うすい水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した同じ陽イオン交換樹脂を詰めたガラス管に通した場合、化合物 A と化合物 B は樹脂に対してどのような挙動を示すか、最も適当なものを次の記述(ア)～(エ)のうちから選べ。また、それを選んだ理由を 50 字以内で説明せよ。

(ア) 化合物 A, B とも樹脂とのイオン交換によりガラス管内に留まる。

(イ) 化合物 A は樹脂とのイオン交換によりガラス管内に留まるが、化合物 B は通過する。

(ウ) 化合物 B は樹脂とのイオン交換によりガラス管内に留まるが、化合物 A は通過する。

(エ) 化合物 A, B とも通過する。

(4) 化合物 B の分子量を求めよ。

(5) B の化合物名を記し、その構造式を示せ。

(6) 最終的に得られた化合物 B の収率(%)を有効数字 3 桁で求めよ。

(1993 年 神戸大)

◆第9回 総合演習③◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Ti=48，Mn=54.9，Fe=56，Cu=63.6，Zn=65.4，Br=80，Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】次の文章を読み、問(1)～(7)に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73$$

二種類の陽イオン M_A 、 M_B と一種類の陰イオン X からなるイオン結晶には、図 3-1 に示す結晶構造をもつものがある。この結晶構造では、一辺の長さが a の立方単位格子の中心に M_A が、頂点に M_B が位置し、 X は立方体のすべての辺の中点にある。

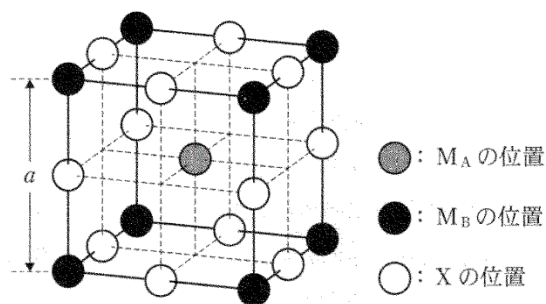


図 3-1 M_A 、 M_B 、 X からなるイオン結晶の構造

〔問〕

- (1) 図 3-1 に示すイオン結晶の組成式を M_A 、 M_B 、 X を用いて表せ。
- (2) M_A および M_B の配位数をそれぞれ答えよ。
- (3) 図 3-1 の結晶構造において、 M_A と X をすべて原子 Y に置き換え、すべての M_B を取り除いたとする。このとき、 Y の配列はなんと呼ばれるか答えよ。
- (4) 図 3-1 の結晶構造において、 M_A と X をすべて陰イオン Z にすべて置き換え、単位格子のすべての面の中心に新たに M_B を付け加えたとする。このときに得られるイオン結晶の組成式を、 M_B と Z を用いて表せ。また、この構造をもつ物質を一つ答えよ。
- (5) 図 3-1 の結晶構造をもつ代表的な物質として、 M_A が Sr^{2+} 、 M_B が Ti^{4+} 、 X が O^{2-} であるチタン酸ストロンチウムがある。その単位格子の一辺は $a = 0.391 \text{ nm}$ である。イオン半径 0.140 nm をもつ O^{2-} と、 Sr^{2+} および Ti^{4+} が接していると仮定して、各陽イオンの半径は何 nm か、小数第 3 位まで求めよ。
- (6) 図 3-1 の結晶構造をもつイオン結晶の安定性には、構成イオンの価数の組み合わせが重要である。 X を O^{2-} とし、表 3-1 にある M_A と表 3-2 にある M_B からそれぞれ一つを選んでイオン結晶を作るとする。価数の観点から安定な M_A と M_B の組み合わせをすべて答えよ。

表 3-1 M_A のイオン半径 r_A

M_A	Ca^{2+}	Cs^+	La^{3+}	Ce^{4+}
r_A [nm]	0.134	0.188	0.136	0.114

表 3-2 M_B のイオン半径 r_B

M_B	Fe^{3+}	Zr^{4+}	Mo^{6+}	Ta^{5+}
r_B [nm]	0.065	0.072	0.059	0.064

- (7) 図 3-1 の結晶構造をもつイオン結晶の安定性には、構成イオンの相対的な大きさも重要となる。その尺度として、以下のパラメータ u を用いることとする。

$$u = \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X}$$

ここで、 r_A 、 r_B 、 r_X は、それぞれ M_A 、 M_B 、 X のイオン半径である。 X が O^{2-} ($r_X = 0.140$ nm) のとき、(6) で選択した M_A と M_B の組み合わせの中で、パラメータ u の値に基づき、最も安定と予想されるものを答えよ。また、その理由を示せ。

(2019 年度 東京大)

【2】次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

衣料に用いられる木綿は、綿花から得られる繊維であり、その主成分は、〔ア〕である。〔ア〕は植物の細胞壁の主成分であり、木材からはパルプとして得られるが、そのままでは衣料に適さない。そこで無水酢酸と反応させ部分的にアセチル化して、〔イ〕にする。一方、〔ア〕を適当な試薬を含む溶液にして、再び長繊維としてとりだしたのが〔ウ〕とよばれる。

〔ア〕は、グルコースが〔エ〕重合した高分子であり、繊維にもちいられるばかりでなく、(a) 酵素や酸で加水分解したのち、アルコール発酵によってエタノールへ変換できる。一方、乳酸発酵では、グルコースから乳酸がつくられる。

アルコール発酵と乳酸発酵のいずれにおいても、1分子のグルコースは、解糖系とよばれる代謝経路をへて、2分子のピルビン酸に変換される。(b) 酵母菌は、ピルビン酸1分子を酸素のいない嫌気呼吸により、1分子のエタノールと1分子の〔オ〕に分解する。一方、乳酸発酵では、ピルビン酸は還元のみで乳酸を生じる。(c) 乳酸を〔エ〕重合させたポリマーがポリ乳酸であり、生分解性プラスチック原料として注目されている。乳酸の重合反応において、加熱により、いったん(d) 乳酸2分子からなる環状二量体構造の化合物が得られ、続いてスズ触媒によって、それが開環すると同時に重合してポリマーになる。

問1 文中の〔ア〕～〔オ〕に適切な語句を記せ。

問2 下線部(a)について、次の問いに答えよ。

80 gの(ア)をすべて加水分解したのち、さらに酵母菌により発酵させると、何 gのエタノールができるか。有効数字2桁で答えよ。

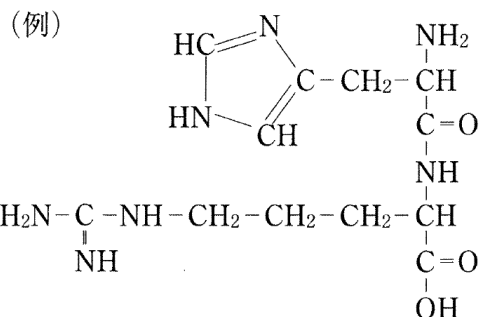
問3 下線部(b)について次の問いに答えよ。

- (1) 下線部(b)の説明から推定してピルビン酸の構造式を示せ。
- (2) アルコール発酵の際に、ピルビン酸からエタノールに至る中間体の構造式とその名称を答えよ。

問4 下線部(c)について、次の問いに答えよ。

80 gの(ア)をすべて加水分解したのち、さらに乳酸菌により発酵させた。この乳酸菌は発酵効率が47%であり、得られた乳酸がすべて重合して、 1.0×10^{-2} molのポリ乳酸が得られた。このポリ乳酸の重合度を求めよ。なお、解答は、小数第一位を四捨五入して整数で答えよ。

問5 下線部(d)の乳酸2分子から得られる化合物の構造式を例にならって記せ。



(九州大)

【3】図1のように、2つのフラスコⅠとⅡ、2つのガラスコックAとB、水銀をつめたU字管が、それぞれガラス管で連結されている実験装置がある。フラスコⅠには純水80gが、またフラスコⅡには質量モル濃度2.0mol/kgの塩化リチウム水溶液100gが入れてある。コックBにより隔てられたフラスコⅠ側とⅡ側の、ガラス管部を含む気体の体積は、それぞれ0.40ℓ、0.50ℓである。フラスコⅠにはナトリウム9.2mgを真空中で封入したガラスアンプルが入れてある。

今、コックAを閉じBを開いてから、装置全体を冷却してフラスコ内の液体を凍らせた後、真空ポンプに連結されたコックAを開いて十分に排気した。次に、コックAとBを閉じて、装置全体を300Kにした。その後、十分に時間が経過してから、水銀柱の高さを観察したところ、1.9mmの差があった。以下の問いア～オに答えよ。ただし、U字管は十分に細く、水銀柱の上下による気体の体積変化は無視できるものとする。また、ガラスアンプルの体積、氷の昇華、および水銀の熱膨張による体積変化も無視できるとしてよい。

気体はすべて理想気体とし、気体定数を $0.082\ell \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、1atmは760mmHgであるとする。必要ならば、原子量として以下の数値を用い、有効数字2桁で解答せよ。結果だけではなく、途中の考え方や式も示せ。Li = 6.9

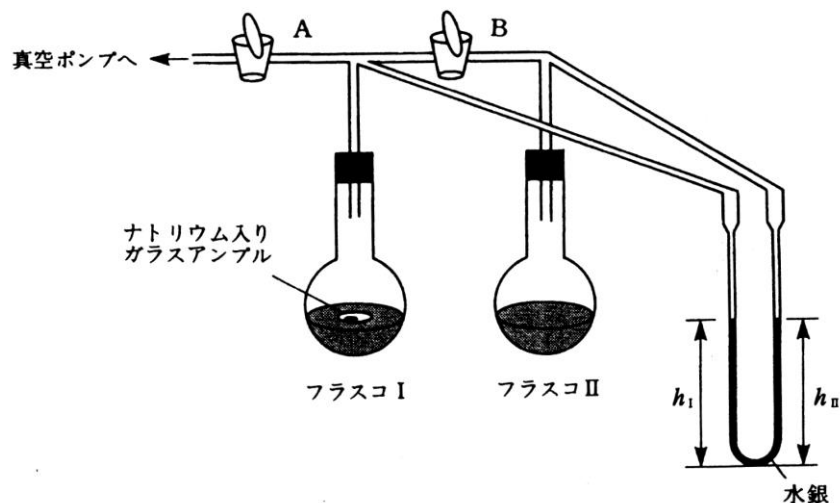


図 1

〔問〕

- ア フラスコⅡの水溶液に溶けている塩化リチウムの質量はいくらか。
- イ フラスコⅠ側の水銀柱の高さを h_1 、フラスコⅡ側の水銀柱の高さを h_2 とする。
 h_1 と h_2 ではどちらが高いか。理由をつけて答えよ。
- ウ フラスコⅠのガラスアンプルを破り、ナトリウムを水に接触させた。このとき起こる化学反応の反応式を示せ。
- エ ガラスアンプルを破った後、装置全体の温度が再び300Kに戻るまで放置した。
 ウの反応で発生した気体は、フラスコⅠ側の水銀柱をどれだけ押し下げるか。
 ただし、発生した気体の水への溶解度は無視できるとしてよい。
- オ 続いて、コックBを開けた。十分に長い時間放置すると、最終的にフラスコⅡの塩化リチウム水溶液の質量モル濃度はいくらになるか。ただし、電解質は溶液中で完全に電離しているものとする。

(1999年 東京大)

<演習問題>

【1】

分子式が $C_{10}H_8$ の芳香族炭化水素 **I** がある。以下の事実(a)～(c)をもとに下記の問い

(1) ～ (4) に答えよ。

- (a) 触媒存在下、高温で化合物 **I** と過剰の水素を反応させると、分子式が $C_{10}H_{18}$ の飽和炭化水素 **A** が得られる。また **I** を酸化バナジウム(V)を触媒として空気酸化すると分子式 $C_8H_6O_4$ の化合物 **B** が得られる。
- (b) 鉄粉を触媒として化合物 **I** と臭素を反応させると、**I** の水素原子の 1 個が臭素原子と置き換わり、互いに構造異性体の関係にある 2 種類の化合物 **C**, **D** の混合物が得られる。
- (c) 化合物 **I** の 2 個の水素原子をメチル基で置換した場合、多くの構造異性体が存在する。その中の 3 種類の化合物 **E**, **F**, **G** を酸化マンガン(IV)と硫酸で酸化し、さらに約 $250^{\circ}C$ に加熱すると、容易に脱水が進行していずれも分子式が $C_{12}H_6O_3$ の 3 種類の化合物が得られる。
- (1) 化合物 **A**, **B**, **C** および **D** を構造式(示性式)で示せ。
- (2) 化合物 **I** の 2 個の水素原子をメチル基で置換した場合、何種類の構造異性体が存在するか答えよ。またそれらの異性体の中で、2 個のメチル基が最も離れて結合している化合物 **H** を構造式(示性式)で示せ。
- (3) **E**, **F** および **G** を構造式(示性式)で示せ。
- (4) (c)の分子式 $C_{12}H_6O_3$ で示される 3 種類の化合物の中から、いずれか 1 つの化合物 **J** を構造式(示性式)で示せ。また、この 3 種類の化合物の中の 1 つは、等モルのアニリンと反応させたとき 2 種類の生成物を与える。互いに構造異性体の関係にあるこの 2 種類の生成物 **K** と **L** を構造式(示性式)で示せ。

(1992 年 横浜国立大)

◆第 10 回 総合演習④◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

<予習用問題>

【1】次の問1と問2に答えよ。

問1 次の文章を読み、(1)～(4)の問いに答えよ。

ダイヤモンドと黒鉛は炭素の ア である。ダイヤモンドの結晶は、1個の炭素原子を中心に A 個の炭素原子が正四面体の頂点方向に次々と イ した巨大な分子で、きわめて硬い。黒鉛では、1個の炭素原子が B 個の炭素原子と イ している。それにより、正六角形が平面的につながった構造をつくり、それらが何層にも積み重なっている。層と層の間には、弱い ウ が働いており、黒鉛は、はがれやすく柔らかい。また、黒鉛の炭素原子の エ のうち1個は、平面内を動くことができるので、黒鉛は電気をよく通す。

炭素の酸化物である一酸化炭素と二酸化炭素は、常温、常圧で、無色無臭の気体である。一酸化炭素は、赤熱した炭素と二酸化炭素から得られる。一酸化炭素には還元作用があり、①一酸化炭素を酸化鉄(Ⅲ)と高温で反応させると、単体の鉄が得られる。②二酸化炭素は、二酸化ケイ素と炭酸ナトリウムの混合物を加熱すると生じる。二酸化炭素は水に少し溶ける。その溶液は オ を示す。水酸化カルシウム水溶液(石灰水)に二酸化炭素を通じると、白色沈殿が生じる。③この白色沈殿を含む水溶液に二酸化炭素をさらに通じると、沈殿が溶ける。その溶液を熱すると、再び白色沈殿が生じる。

(1) ア ～ オ に当てはまる最も適当なものを、次の(a)～(m)の中から選び、記号で答えよ。

- | | | |
|-----------|-----------|------------------------------------|
| (a) イオン結合 | (b) 共有結合 | (c) 同族体 |
| (d) 配位結合 | (e) 電子親和力 | (f) ファンデルワールス力 |
| (g) 同素体 | (h) 価電子 | (i) 金属結合 |
| (j) 水素結合 | (k) 塩基性 | (l) 中性 (m) 酸性 |

(2) A と B に当てはまる整数を記せ。

(3) 下線部①と②の反応をそれぞれ化学反応式で記せ。

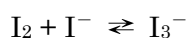
(4) 下線部③の可逆反応を反応式で記せ。

問2 二種類の溶媒に対するヨウ素の溶解性についての次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

ヨウ素をテトラクロロメタン(四塩化炭素)、水とともに容器へ入れ、よくかき混ぜると、ヨウ素は全て溶解した。その後、静置すると、溶液は二層に分かれた。このとき、ヨウ素はテトラクロロメタン層と水層のいずれにも I_2 として溶解している。ただし、テトラクロロメタン層と水層は混ざり合わないものとする。テトラクロロメタン層に溶解しているヨウ素 I_2 の濃度と、水層に溶解しているヨウ素 I_2 の濃度の比を次のように K_D で表す。 K_D は 25°C で 89.9 である。

$$K_D = \frac{[I_2]_{\text{テトラクロロメタン層}}}{[I_2]_{\text{水層}}}$$

この二層に分かれた溶液にヨウ化カリウムを加えて、よくかき混ぜた後、静置した。このとき、水層においてヨウ素 I_2 はヨウ化物イオンと反応し、次のように三ヨウ化物イオン I_3^- との平衡となる。



その平衡定数 K は次のように表され、 25°C で 710 L/mol である。

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2]_{\text{水層}}[I^-]}$$

三ヨウ化物イオン I_3^- は、電荷を持つので水層にのみ存在する。このとき、ヨウ素はテトラクロロメタン層には I_2 として、水層には I_2 および I_3^- として溶解している。テトラクロロメタン層に溶解しているヨウ素 (I_2) の濃度と、水層に溶解しているヨウ素 (I_2 と I_3^-) の濃度の比を、次のように D で表す。

$$D = \frac{[I_2]_{\text{テトラクロロメタン層}}}{[I_2]_{\text{水層}} + [I_3^-]}$$

さらにヨウ化カリウムを加えると、テトラクロロメタン層に溶解しているヨウ素 (I_2) の濃度は ア し、水層に溶解しているヨウ素 (I_2 と I_3^-) の濃度は イ する。

(1) ヨウ化カリウム水溶液に塩素水を加えると褐色の溶液になった。このときの酸化還元反応を化学反応式で記せ。また、酸化されて生じた化合物を確認する最も適当な溶液を (a)～(d) の中から選び、記号で答えよ。

- (a) フェーリング液 (b) フェノールフタレイン水溶液
(c) 炭酸水素ナトリウム水溶液 (d) デンブレン水溶液

(2) ヨウ化カリウム水溶液に硝酸銀 AgNO_3 の水溶液を加えると、黄色の沈殿 A が得られた。A の溶解度積は、ある温度で $1.0 \times 10^{-16} (\text{mol/L})^2$ であった。同じ温度における、A の飽和水溶液の濃度を求めよ。

(3) ヨウ化カリウム水溶液中に 0.10 mol のヨウ素 I_2 を加え、 1.0 L の水溶液とした。十分静置した後、この水溶液中に含まれる三ヨウ化物イオン I_3^- の濃度は 25°C で、 0.090 mol/L であった。このときのヨウ素 I_2 の濃度とヨウ化物イオン I^- の濃度をそれぞれ求めよ。計算式も記せ。

(4) D を K_D , K および $[I^-]$ を用いて表せ。また、 ア と イ に当てはまる最も適当な語句を記せ。

(5) ヨウ化カリウム水溶液 1.0 L と 0.20 mol のヨウ素 I_2 を含むテトラクロロメタン溶液 1.0 L を混合し、よくかき混ぜてから十分静置した。テトラクロロメタン層に含まれるヨウ素 I_2 の濃度は 25°C で 0.10 mol/L であった。このときの D の値と水層に含まれるヨウ化物イオン I^- の濃度をそれぞれ求めよ。計算式も記せ。

(2014 年 大阪市立大)

【2】

下記の文章を読み、(1)～(5)に答えよ。(1)～(2)では選択肢の中から該当するものを一つ選べ。該当するものがない場合は、e と答えよ。(3)～(5)には有効数字 2 桁の数値で答えよ。

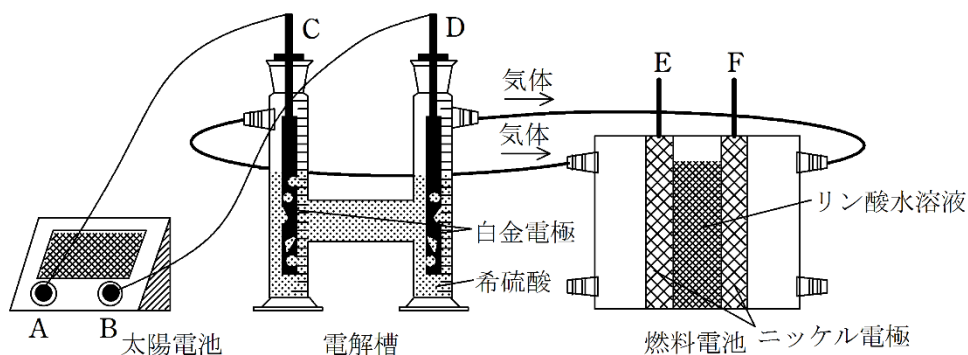
下図は太陽電池を電源とする電解槽と、そこから発生する気体を燃料として利用しようとする水素－酸素燃料電池からなる装置を模式的に示したものである。

水素－酸素燃料電池は、水素と酸素の酸化還元反応を電極上で行うことで電気エネルギーを直接取り出すことができる電池である。図の水素－酸素燃料電池には、電解質としてリン酸水溶液と、白金触媒をつけた多孔質のニッケル電極 E、F が入っている。負極に水素を吹き込むと、水素は酸化されて H^+ となり電極に電子が与えられる。一方、正極に酸素を吹き込むと O_2 は還元され、最終的には水になる反応が起こる。

燃料電池内の全反応は、 $\text{H}_2(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{液})$ で表される。

電解槽には電解液として希硫酸 500 mL が入っており、電極として二枚の白金板 C、D が電解液中に挿入され、それぞれ太陽電池の A、B 極に接続されている。

いま、図の装置を用いて、電解槽から生成した気体を燃料電池に送り込み発電する実験を行った。ある時間、太陽電池に光を照射したら、その間一定の電流が流れ、電解槽で電気分解が行われた。電極 C、D から、ともに気体が発生し、発生した気体はすべて燃料電池の電極 E、F 側にそれぞれ送られた。燃料電池の発電とともに電極 F では水の生成が観察された。



- (1) 負極, 陰極はそれぞれの電極か。
- (a) A 極 (b) B 極 (c) C 極 (d) D 極
- (2) 誤っている記述はどれか。
- (a) 電解槽の電解液を希硫酸にして C, D 極を銅にすると, 燃料電池は発電しない。
- (b) 電解槽の電解液を硫酸銅水溶液にして C, D 極を白金にすると, 燃料電池は発電しない。
- (c) 電解槽の電解液を希硫酸にして, C 極を金, D 極を炭素棒にすると, 燃料電池は発電しない。
- (d) 電解槽の電解液を硝酸銀水溶液にして C, D 極を炭素棒にすると, 燃料電池は発電しない。
- (3) 光を 10.0 分間照射すると, その間太陽電池から 0.500 A の一定電流が流れる。
D 極で得られる気体は 25°C, 1.01×10^5 Pa で何 mL か。
- (4) 25°C, 1.01×10^5 Pa において, C 極で生成した気体 10.0 mL が, すべて燃料電池で使われるとき, 燃料電池から何 C の電気量が得られるか。
- (5) 光を照射することで太陽電池から 0.500 A の一定電流が流れ, 電解槽から生成する水素が, 燃料電池で 25°C, 1.01×10^5 Pa において 35 %の割合で利用されるとする。燃料電池から 1.50×10^2 C の電気量を得るには光の照射を何秒間続ける必要があるか。

(2001 年 上智大)

<演習問題>

【1】アミノ酸とペプチドに関する以下の文(A)～(C)を読んで、問1～問5に答えよ。

(A) α -アミノ酸は図1の構造式で示され、一般にL型およびD型の一对の光学異性体が存在する。①アミノ酸は水溶液中で数種のイオン構造をとり、それらの存在比は溶液のpHに依存する。

2個のアミノ酸分子の間で、一方の分子のカルボキシル基と他方の分子のアミノ基の部分により生じたアミド結合がペプチド結合である。複数のアミノ酸分子が、順次、ペプチド結合により結合した化合物をペプチド、多数重合したものを特にポリペプチドとよぶ。 α 炭素原子に結合したアミノ基をもつ末端がN末端、カルボキシル基をもつ末端がC末端である。

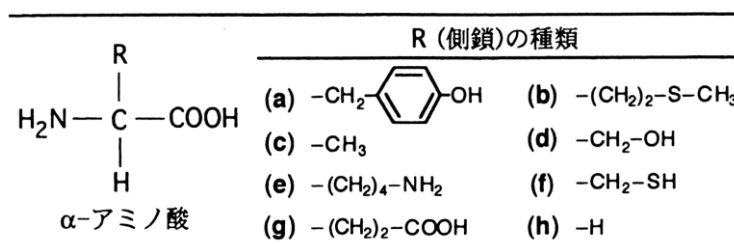


図 1

(B) 生体にひろく分布するグルタチオンは、(i) 鎖状トリペプチドで、図1に示したアミノ酸のうちの3つ(X, YおよびZ)から構成され、(ii) 通常のペプチド結合のほかに、図1のR(側鎖)に含まれる官能基が関与するアミド結合により、アミノ酸どうしが結合している。(iii) ②アミノ酸Xは分子間でジスルフィド結合を形成して2量体となることができる。(iv) アミノ酸Yは不斉炭素原子をもたない。(v) 1molのアミノ酸Zを完全にエステル化するには、2molのメタノールが必要である。

(vi) グルタチオンを部分加水分解すると、アミノ酸XおよびYからなるジペプチドが得られ、そのN末端はアミノ酸Xであった。(i)～(vi)の知見よりグルタチオンの構造式がわかる。

2分子のグルタチオンは、アされるとジスルフィド結合が形成されて2量体となり、この2量体はイされると単量体に戻る。このような単量体と2量体の間の相互変換は、グルタチオンが生体内で機能するために必要な化学変化である。

(C) 複数のポリペプチドの間で架橋構造が形成されているタンパク質 P の、細胞内での合成過程を考える。まず 110 個の α -アミノ酸が、ペプチド結合により重合して 1 本のポリペプチドが合成される。次に、ある酵素により、A24（最初に合成されたこのポリペプチドの N 末端から数えて 24 番目のアミノ酸を A24 と表す。以下同様。）と A25 の間のペプチド結合が加水分解され、大小 2 本のポリペプチドに切断される。このうち小さい方のポリペプチドは分解除去される。一方、大きい方のポリペプチド内では 3 つのジスルフィド結合が A31 と A96, A43 と A109, A95 と A100 の間で形成される。最後に、A53 と A54 の間、A89 と A90 の間のペプチド結合が、それぞれ別の加水分解酵素により切断される。

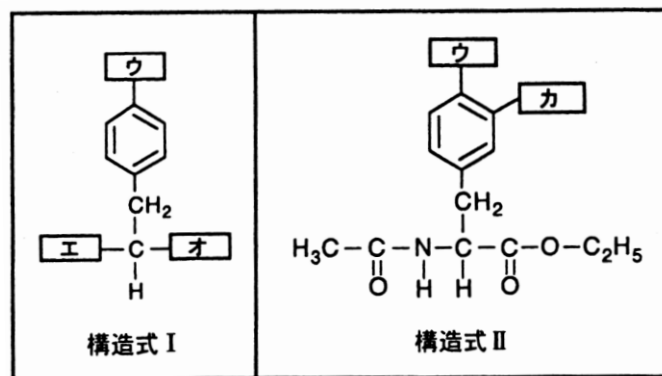
このようにペプチド結合の切断とそれにより生じたペプチド鎖の除去、およびジスルフィド結合の形成が順序正しく起こる過程を経て、③複数のポリペプチドが架橋構造により連結された、特定の立体構造をもつタンパク質 P が完成する。

問 1 文中の ア、イ に適切な語句を記入せよ。

問 2 下線部①に関連してチロシンに関する次の文章(a), (b)を読み、下の構造式 I, 構造式 II 中の ウ ~ カ に入るべき原子団を、電離状態がわかるように記入せよ。チロシンの R (側鎖) は図 1(a)に示している。

(a) チロシンの弱アルカリ性水溶液に二酸化炭素を充分吹き込んで、溶液の pH を 6 (弱酸性) とした。この溶液中におけるチロシンの主要な電離状態は構造式 I で示される。

(b) チロシンのアミノ基をアセチル化し、さらにカルボキシル基をエステル化した化合物と、*p*-アミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化して得られるジアゾニウム塩を、水酸化ナトリウム水溶液中 0°C で反応させると橙色 (だいだい色) の化合物が得られた。弱酸性条件下 (pH6) でのこの化合物の主要な電離状態は構造式 II で示される。

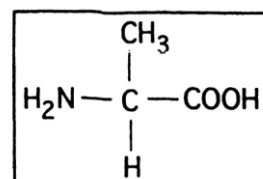


問 3 下線部②に関連する (1), (2) の問いに答えよ。

(1) このジスルフィド結合によって形成されたアミノ酸 X の 2 量体の構造式を、記入例にならって記せ。ただし、立体異性体は示さなくてよい。

(2) アミノ酸 X が、L 型および D 型の混合物の場合、この 2 量体には何種類の立体異性体が存在するか。その数を記せ。

記入例：



問 4 グルタチオンの構造式を、問 3 の記入例にならって記せ。ただし立体異性体は示さなくてよい。

問 5 下線部③に関連する (1), (2) の問いに答えよ。

(1) タンパク質 P の架橋構造として、最も適切な模式図を下の (あ) ~ (え) から選び、その記号を記せ。

(2) (1) で選択した模式図において●で示した箇所に入る N 末端のアミノ酸を記入例にならって記せ。(記入例：A25)

模式図

(あ)

(い)

(う)

(え)

ポリペプチド鎖は波線，ジスルフィド結合は太線で表しているが，それらの長さは，実際の分子の長さを反映するものではない。また，N 末端アミノ酸は○または●で示し，C 末端は COOH で示している。

(2003 年 京都大)

<memo>

◆第 11 回 総合演習⑤◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，
Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，
Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

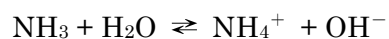
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】次の問1と問2に答えよ。

問1 次の文章を読み，(1)～(4)の問いに答えよ。ただし，温度は 25°C で，
電離定数は 25°C での値である。必要であれば次の値を用いよ。 $\sqrt{1.8}=1.34$ ，
 $\log_{10} 1.34=0.127$ ， $\log_{10} 1.8=0.255$

水に溶けたアンモニアの電離平衡は，次式のように表される。



この電離定数 K_b は次式のように表され，その値は $1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ である。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

0.10 mol/L のアンモニア水溶液 10 mL に 0.10 mol/L の塩酸を加えたときの pH 変化を，下の図に示す。中和点付近では，pH が急激に変化するため，この pH 変化の範囲に変色域をもつ指示薬を用いると，中和点を知ることができる。

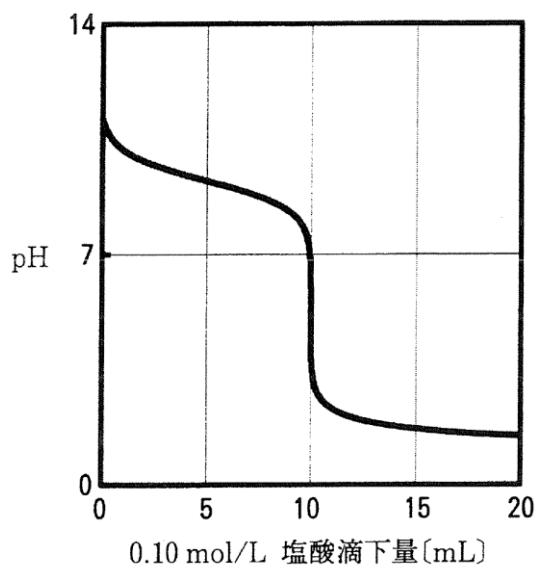


図 中和滴定曲線

- (1) 0.10 mol/L のアンモニア水溶液の電離度と pH を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、電離度は 1 に比べて十分に小さいものとする。
- (2) 図において塩酸滴下量が 5.0 mL に達したとき、 NH_3 と NH_4^+ の濃度は等しくなっている。このとき、溶液の pH はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。
- (3) 次の文章を読み、(i) と (ii) の問いに答えよ。

2 つの指示薬 HX と HY は、水溶液中でそれぞれ次のように電離している。



HX と HY の電離定数はそれぞれ 1.0×10^{-10} mol/L および 1.0×10^{-5} mol/L である。

指示薬 HX は、HX と X^- の色が異なり、HX と X^- の濃度の比 $[\text{HX}] / [\text{X}^-]$ が 10 付近で色の変化を確認できる。 $[\text{HX}] / [\text{X}^-] = 10$ のとき、pH は ア である。また、指示薬 HY も HY と Y^- の色が異なり、HY と Y^- の濃度の比 $[\text{HY}] / [\text{Y}^-]$ が 10 付近で色の変化を確認できる。 $[\text{HY}] / [\text{Y}^-] = 10$ のとき、pH は イ である。

- (i) ア と イ に当てはまる整数を答えよ。
- (ii) 図の中和点を知るために用いる指示薬についての記述として最も適当なものを (a) ～ (d) の中から 1 つ選び、記号で答えよ。
- (a) 指示薬 HX も用いることができる。
 - (b) 指示薬 HY を用いることができる。
 - (c) どちらも指示薬として用いることができる。
 - (d) どちらも指示薬として用いることができない。
- (4) 次の (a) ～ (e) の中から正しいものをすべて選び、記号で答えよ。
- (a) 酸とは、水素イオンを与える物質である。
 - (b) 弱酸を強塩基で中和して得られる溶液は塩基性になる。
 - (c) 水の電離は吸熱反応であるため、温度を下げると水のイオン積は大きくなる。
 - (d) pH が 10 から 8 へ変化すると、水素イオンの濃度は 2 倍になる。
 - (e) 酸の強さは酸の価数によってのみ決まる。

問2 次の(1)～(2)の問いに答えよ。

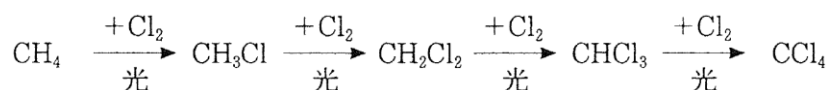
(1) 次の(i)～(iii)の問いに答えよ。

(i) 次の文章を読み、**ア**～**エ**にあてはまる最も適当な語句を記せ。

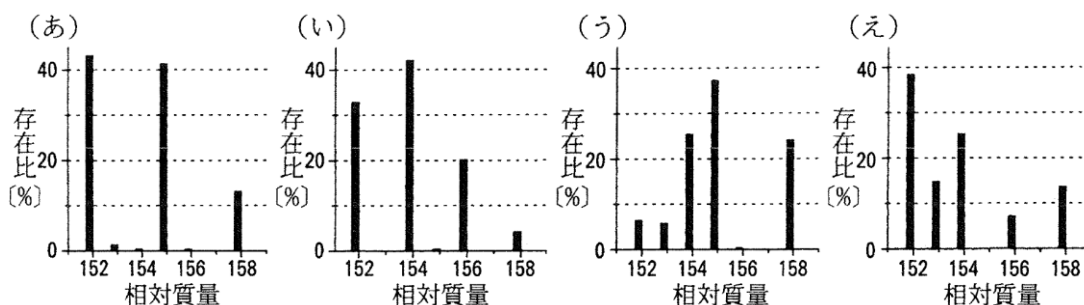
原子は**ア**と電子から構成されている。**ア**は**イ**と**ウ**から成り立っている。**イ**の数が同じで**ウ**の数が異なる原子を互いに**エ**という。地球上に存在する塩素の**エ**には ^{35}Cl と ^{37}Cl の2つがある。

(ii) ^{12}C の質量を12としたときの ^{35}Cl と ^{37}Cl の相対質量はそれぞれ34.97および36.97であり、塩素分子には相対質量の異なる $^{35}\text{Cl}_2$ 、 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 、 $^{37}\text{Cl}_2$ が存在する。地球上におけるそれぞれの割合は57.44%、36.70%、5.86%である。地球上における ^{35}Cl の存在比は何%か、有効数字3桁で答えよ。計算式も記せ。ただし、分子の相対質量はその分子を構成する各原子の相対質量の和で表されるものとする。

(iii) メタンと塩素の混合気体に光を当てると、次のようにメタンの水素原子は次々と塩素原子に置きかわり、最終的には、テトラクロロメタン(四塩化炭素)になる。



塩素分子と同様に、テトラクロロメタンには相対質量の異なるものが複数存在する。相対質量と存在比[%]の関係を示すグラフとして最も適当なものを、下の(あ)～(え)の中から1つ選び、記号で答えよ。ただし、 ^{12}C の質量を12としたときの ^{13}C の相対質量は13.00であり、 ^{12}C と ^{13}C の存在比はそれぞれ98.9%および1.1%である。



(2) 次の文章を読み、(i)と(ii)の問いに答えよ。

鉄5.641 gを酸素で酸化して酸化鉄(Ⅲ)8.065 gを得た。酸素の原子量を16.00とし、鉄は全て酸化鉄(Ⅲ)に変化したものとする。

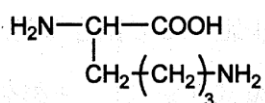
(i) この反応に使われた酸素の体積は、標準状態(0℃, 1.01×10^5 Pa)の体積に換算すると何Lになるか、有効数字2桁で答えよ。ただし、酸素は理想気体であるとする。

(ii) 鉄の原子量はいくらか、有効数字3桁で答えよ。計算式も記せ。

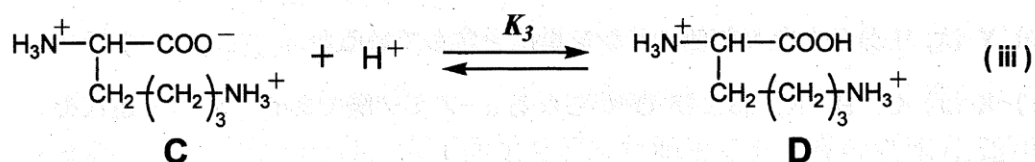
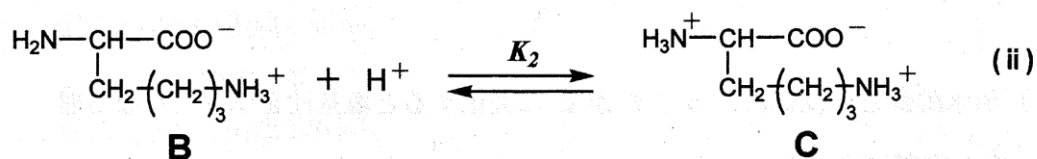
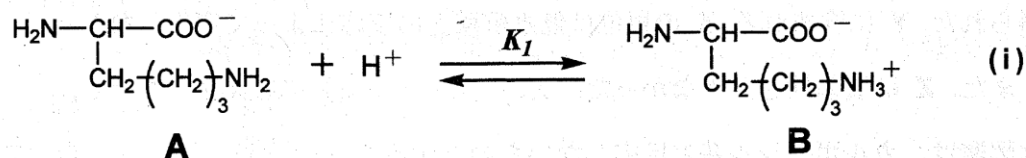
(2014年 大阪市立大)

【2】次の文章を読み、(1)～(4)に答えよ。なお、構造式は、下記のリシンの構造式にならって書くこと。濃度の単位は mol/L とする。

α -アミノ酸のひとつであるリシンは、分子内に1つのカルボキシ基と2つのアミノ基をもつ塩基性のアミノ酸である。リシンは、水溶液中において構造の異なる4種類のイオン A～D として存在する。これらのイオンが水素イオンを受けとったり、あるいは受けとった水素イオンを放出する反応は (i)～(iii) 式で表され、各イオンの割合は水溶液の pH に依存して変化する。(i)～(iii) 式で表される化学平衡の平衡定数 K_1 , K_2 および K_3 はそれぞれ、 $3.5 \times 10^{10} (\text{mol/L})^{-1}$, $8.9 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1}$, および $1.5 \times 10^2 (\text{mol/L})^{-1}$ である。これらの反応式および平衡定数より、リシンに含まれる2つのアミノ基では、水素イオンを受けとる傾向が異なることがわかる。



リシンの構造式



- (1) B の濃度, C の濃度, および水素イオン濃度をそれぞれ $[B]$, $[C]$, および $[H^+]$ として, これらの記号を用いて, K_2 を表す式を記せ。
- (2) B の濃度と C の濃度が等しくなる pH は, 以下の (ア) ~ (ケ) のうち, どの pH の範囲の中に存在するか。記号で答えよ。
- (ア) $2 < \text{pH} \leq 3$ (イ) $3 < \text{pH} \leq 4$ (ウ) $4 < \text{pH} \leq 5$
 (エ) $5 < \text{pH} \leq 6$ (オ) $6 < \text{pH} \leq 7$ (カ) $7 < \text{pH} \leq 8$
 (キ) $8 < \text{pH} \leq 9$ (ク) $9 < \text{pH} \leq 10$ (ケ) $10 < \text{pH} \leq 11$
- (3) 3 分子のリシンが脱水縮合してつながった鎖状化合物のうち, 塩基性が最も弱い化合物の構造式を記せ。ただし, 脱水縮合後に残るアミノ基が水素イオンを受けとる傾向は, リシンの脱水縮合によって変化しないものとする。
- (4) リシンと α -アミノ酸 X がモル比 1 : 2 の割合で脱水縮合してつながった鎖状構造のペプチド Y がある。Y は塩基性を示し, その分子量は 2448 である。Y を過剰量の無水酢酸と反応させると, 主な生成物として分子量 2868 のペプチド Z が得られた。Y に含まれる X の単位は無水酢酸との反応によって変化しなかった。また, Z は塩基性を示さなかった。次の (a) ~ (c) に答えよ。ただし, 無水酢酸は, カルボキシ基と反応しないものとする。
- (a) 無水酢酸との反応によって Y が Z に変化すると塩基性を示さなくなる理由を簡潔に述べよ。
- (b) Y は, 1 分子あたり何個のリシン単位を含んでいるか。
- (c) X は, C, H, N および O からなる α -アミノ酸である。X の構造式を記せ。

(2005 年 大阪府立大・中期)

<演習問題>

【1】次の文を読んで、(1)～(7)に答えよ。

イオン交換膜を用いた電気透析(電気分解)法は、海水の淡水化や製塩などに広く利用されている。これは、陽イオン交換膜が陽イオンのみを、陰イオン交換膜が陰イオンのみを透過することを利用している。この方法の原理を理解するために、図1に示す電解槽を用いて、実験A、Bを行った。電解槽は2枚の陽イオン交換膜と1枚の陰イオン交換膜で4室に仕切り、I室に炭素電極(陽極)、IV室に鉄電極(陰極)を装着した。

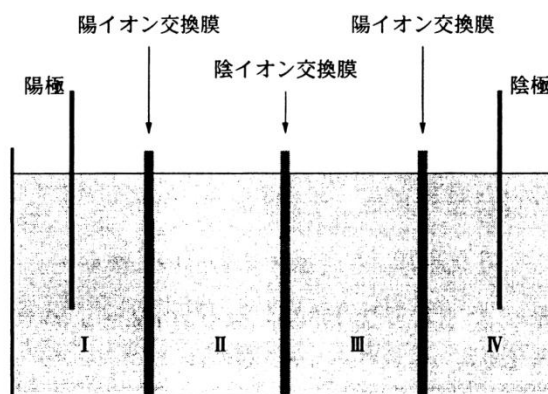


図 1

実験A 4つの室に 0.10mol/L 塩化ナトリウム水溶液をそれぞれ 2.0L ずつ入れ、一定の電流を通すと、陽極から気体 **ア** が、陰極から気体 **イ** が発生し、I室とIV室のpHが変化した。I室のpH変化は、このとき発生した気体の一部が、反応式 **ウ** に従って水と反応したことによるものである。5.0時間通電後、IV室で発生した気体の全体積は、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 20°C で、 1.2L であった。また、塩化ナトリウム濃度は、II室で **(a)** mol/L 、III室で **(b)** mol/L になった。ただし、IV室で発生した気体は塩化ナトリウム溶液には溶けないものとする。

実験B I室とIV室に 0.10mol/L 塩化ナトリウム水溶液を 2.0L ずつ、II室とIII室に 0.10mol/L 酢酸ナトリウム水溶液を 2.0L ずつ入れた。酢酸ナトリウム水溶液はアルカリ性を示す。これは ①酢酸ナトリウムの電離で生じた②酢酸イオンの一部が水と反応して、水酸化物イオンを生じるためである。実験Aと同電流値で同時間通電を行った後、各室の溶液のpHを測定すると、その値は次の大小関係を示した。

I室 **エ** II室 , II室 **オ** III室 , III室 **カ** IV室

- 文中の **ア** ～ **ウ** に適切な化学式、あるいは反応式を記入せよ。
- 実験A、Bの電気透析に用いた電流は何アンペアか。数値を有効数字2けたで答えよ。
- 文中の **(a)** と **(b)** に適切な数値を小数点以下2けたで記入せよ。ただし、水素イオンと水酸化物イオンの膜透過量は無視できるものとする。また、各室の溶液の体積は変化しないものとする。
- 文中の下線部①と②を化学反応式で記せ。
- 濃度 0.10mol/L の酢酸ナトリウム水溶液のpHを、酢酸の電離定数 K_a (mol/L)と水のイオン積 K_w ($(\text{mol/L})^2$)を用いた式で記せ。ただし、酢酸の濃度は十分小さく、酢酸イオンの濃度は 0.10mol/L と等しいとしてよい。

(6) 文中の エ ～ カ に大小関係を示す記号 $<$, $>$, $=$ のいずれかを記入せよ。

(7) 実験 B で、電解後のⅡ室とⅢ室の pH の差の絶対値を有効数字 2 けたで答えよ。

ただし、水素イオンと水酸化物イオンの膜透過量は無視できるものとする。

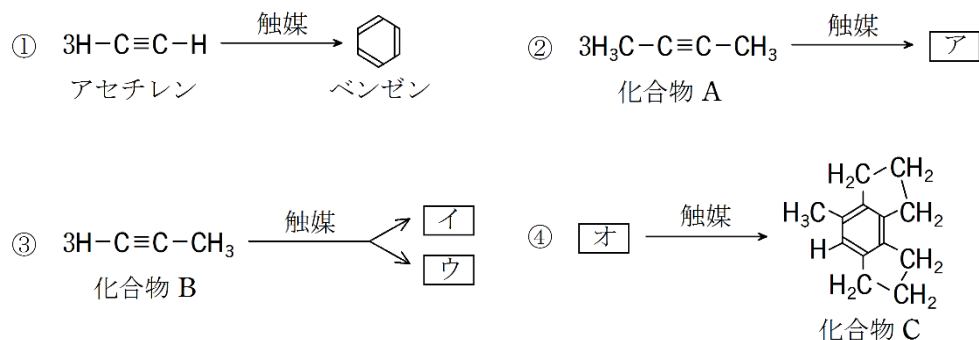
必要ならば $\log_{10} 3 = 0.48$ を用いよ。

(2003 年 京都大)

【2】

〔Ⅰ〕 適当な触媒の存在下でアセチレンを加熱すると、アセチレン 3 分子が付加反応を起こしてベンゼンになる（式①）。この反応でアセチレンの代わりに化合物 A を用いると ア が得られ（式②）、化合物 B を用いると イ と ウ の混合物が得られる（式③）。

なお、 イ と ウ は 異性体の関係である。また、3 つの三重結合をもつ オ を用いて付加反応を行うと化合物 C が得られる（式④）。



問 1 ア ～ ウ にあてはまる化合物の構造式を書け。

問 2 エ にあてはまる適切な語句を書け。

問 3 オ にあてはまる化合物の構造式を書け。

〔Ⅱ〕 上記の付加反応に関連する以下の実験を行った。H=1.00, C=12.0, O=16.0 とする。

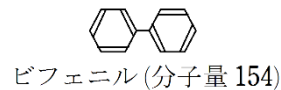
標準状態で 5.00 L のアセチレンと分子式が C_4H_2 の

化合物 D を混合し、触媒存在下で付加反応を行ったところ、

ベンゼンとともに 0.400 g のビフェニルが得られた。なお、

この反応ではアセチレンおよび化合物 D は付加反応で完全に

消費され、ベンゼン、ビフェニル以外の生成物は得られなかった。



問 4 化合物 D の構造を書け。

問 5 Ⅱの実験でベンゼンは何 g 得られたか。有効数字 3 けたで答えよ。

(2014 年 千葉大)

<memo>

◆第 12 回 総合演習⑥◆

原子量：H=1.0，He=4.0，Li=7.0，C=12，N=14，O=16，F=19，Ne=20，Na=23，Mg=24，Al=27，S=32，Cl=35.5，K=39，Ca=40，Mn=55，Fe=56，Cu=63.5，Zn=65.4，Br=80，Ag=108，I=127，Ba=137，Pb=207，

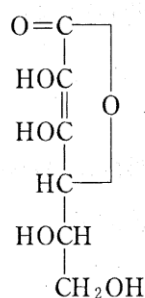
アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ ，水のイオン積 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ ，ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$
気体定数 $8.3 \times 10^3 \text{Pa} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.2 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

【1】ヨウ素は原子番号（ ① ），原子量 127，第（ ② ）周期，17 族（ ③ ）元素に属しており，反応性が高く，単体としては天然には存在せず，海藻，海産動物中に主に有機化合物として存在する。またヨウ素は哺乳動物の甲状腺ホルモンの 1 つであるチロキシンを構成する栄養上不可欠な元素でもある。海藻を焼いた灰に含まれるヨウ化物イオンに（ ④ ）剤を作用させてヨウ素を遊離させ，得られた粗製のヨウ素を（ ⑤ ）によって精製することができる。

一方，ビタミン C は，食物に含まれる重要な栄養素で，細胞内の化学反応を制御する物質として重要な役割を果たしており，還元型と酸化型が存在する。

図 1 にその構造式を示す。還元型ビタミン C は酸化剤であるヨウ素 (I_2) と反応させることにより定量することができる (イ)。

還元型ビタミン C



酸化型ビタミン C

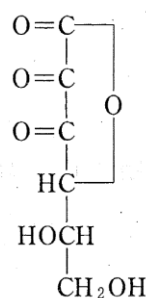


図 1 ビタミン C の構造式

〔実験〕蒸留水 500mL にヨウ化カリウム 0.6g とヨウ素 0.6g を溶かした。溶け残った少量のヨウ素を除いて，蒸留水で 1L に希釈し，褐色びんに保存した (ロ)。還元型ビタミン C 26.4mg を蒸留水に完全に溶かしてメスフラスコで 100mL の水溶液を作り，褐色びんに保存した。コニカルビーカーにこの還元型ビタミン C 水溶液 20mL をホールピペットで入れ，さらに 1mol/L の塩酸数滴と 1%デンプン水溶液 2mL を加えた。ビュレットにヨウ素溶液を満たして滴定を開始した。溶液が青紫（青黒）色を持続するようになるまでコニカルビーカーを振りながらヨウ素溶液をゆっくり加えた (ハ)。この際のヨウ素溶液の消費量は 16.2mL であった。

つぎにビタミン C を含む未知試料 20mL をホールピペットでコニカルビーカーにとり，1mol/L の塩酸を数滴加え，1%デンプン水溶液を 2mL 加えて，滴定を行ったところ，ビュレット内のヨウ素溶液 50mL 全てを滴下しても終点が得られなかった。そこでビタミン C を含む未知試料溶液 5mL をホールピペットでメスフラスコにとり蒸留水を加えて 100mL にした。その 20mL をホールピペットでコニカルビーカーにとり同様に滴定を行ったところ 21.8mL で終点に達した。なお本実験は全て 25℃で

行った。

以下の問いに答えよ。

問 1 空欄①から⑤に適当な語句や数値を入れよ。

問 2 下線部 (イ) の還元型ビタミン C とヨウ素の反応式を示せ。

問 3 エチレンの水素原子がヨウ素原子に置き換わった化合物について可能な構造式をすべて示せ。

問 4 ヨウ素が 2 原子, L-チロシンのベンゼン環の水素原子と置換したものはヨウドチロシンといわれ, 甲状腺ホルモンの 1 つであるチロキシシンに対して拮抗阻害剤として作用する。ヨウ素が 2 原子, L-チロシンのベンゼン環の水素原子と置換した化合物の構造式は何種類が可能か。なお L-チロシンの構造式を図 2 に示す。

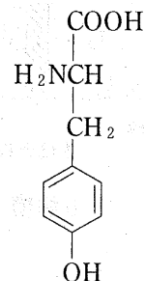


図 2 L-チロシンの構造式

問 5 ヨウ化カリウム水溶液に塩素ガスを通じるとどのような変化がおこるか, 反応式で示せ。

問 6 還元型ビタミン C の炭素原子の酸化数で最も大きいものと最も小さいものはいくらか。また還元型ビタミン C の炭素原子の平均酸化数はいくらか。
酸化型ビタミン C の炭素原子の平均酸化数はいくらか。

問 7 下線部 (ロ) のヨウ素溶液は何色か。

問 8 下線部 (ハ) で終点と判定される根拠を述べよ。

問 9 この実験で滴定に用いたヨウ素溶液のモル濃度を求めよ。

問 10 未知試料溶液中の還元型ビタミン C 含量を質量パーセント濃度で求めよ。
ただし未知試料溶液の密度は 1.06g/mL として計算せよ。

(2003 年 東京医科歯科大)

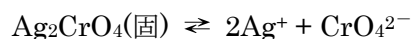
【2】次の文(A)，(B)を読んで，(1)～(6)に答えよ。ただし，水のイオン積は $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/ℓ)}^2$ とする。(2)，(3) および，(5)，(6) は有効数字 2 桁で答えよ。

(A) 塩化銀の沈殿生成を利用して，水溶液中の塩化物イオン濃度を測定する沈殿滴定について，その操作を頭の中で思い描きながら考えてみよう。塩化物イオンが含まれる試料溶液 10ml を ア を用いて正確にはかりとり，ビーカーに入れる。この水溶液にクロム酸イオンを少量加える。これに イ を用いて濃度既知の硝酸銀水溶液を滴下していく。すると，まず塩化銀の ウ 沈殿が析出するが，やがてはクロム酸銀の エ 沈殿が生成し始める。この時点で滴定は終了となる。このときまでに塩化物イオンのほとんどすべては沈殿してしまっているからである。

この沈殿滴定の原理を，既知濃度の塩化物イオン水溶液を例にして，平衡定数を用いて考えよう。難溶性塩の溶解における平衡定数 K は，溶解により生じたイオンの濃度を用いて次のように表され，平衡に達するとそれらの濃度の積が一定になる。



$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/ℓ)}^2$$



$$K = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/ℓ)}^3$$

滴定実験においては，試料中の塩化物イオン濃度は $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/ℓ}$ ，クロム酸イオン濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/ℓ}$ とする。そうすると，①クロム酸銀が沈殿し始めるとき，すなわち

滴定が終了したときの銀イオンの濃度は オ mol/ℓ となる。このとき溶液に含まれる塩化物イオンはごくわずかで，その量は滴定を始める前に存在していた塩化物イオン量の カ % にしか過ぎない。クロム酸銀の沈殿生成によって滴定操作の終了を判定できることがわかる。

以下の計算では，硝酸銀水溶液を滴下したことによる試料溶液の体積変化はないものとする。また， Ag_2CrO_4 の沈殿の生成に要した Ag^+ は無視できるものとする。

(1) ア ～ エ に適切な器具の名称または色を入れよ。

(2) オ ， カ に適切な数値を入れよ。

(3) 塩化物イオン濃度の測定値は滴定の終了までに加えられた銀イオンの総量から計算される。その総量は滴定終了時の AgCl 沈殿と水溶液の双方に含まれる銀量の和である。もともと溶液試料中に存在していた塩化物イオンの濃度と，下線部①のときの測定値との差はいくらになるか。その値を mol/ℓ で求めよ。

(B) 上記(A)に述べた方法を用いるときには、試料溶液の組成に注意が必要となる。

たとえば、水溶液のアルカリ性が強いと② $2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こって、塩化銀やクロム酸銀以外の沈殿物が生成する。一方、酸性が強いと

③ $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCrO}_4^-$ の反応が起こってクロム酸イオンが減少し、クロム酸銀の沈殿生成に多量の銀イオンを要することになる。また、アンモニアやチオ硫酸イオンが水溶液中に存在すると、それぞれ キ や ク のような銀の錯イオンが生じて、銀塩が沈殿しにくくなる。

(4) キ , ク に適切なイオン式を入れよ。

(5) 下線部②の反応が、平衡状態 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 2\text{OH}^-$ に達したときの平衡定数を $K = [\text{Ag}^+]^2[\text{OH}^-]^2 = 4.0 \times 10^{-16} (\text{mol}/\ell)^4$ とする。滴定の途中で Ag_2O が沈殿しないようにするには、水素イオン濃度は何 mol/ℓ 以上であるべきかを求めよ。

(6) 下線部③の反応が、平衡状態 $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+$ に達したときの平衡定数

を $K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 2.5 \times 10^{-7} (\text{mol}/\ell)$ とする。試料溶液の pH が 4.0 であったとき

の、滴定終了時における溶液中の銀イオン濃度を mol/ℓ で求めよ。

(2000 年 京都大)

<演習問題>

【1】

核酸の構成単位は、リン酸と糖と環状構造の塩基(核酸塩基)が結合したヌクレオチドとよばれる物質である。核酸は、ヌクレオチドどうしが糖部分の—OH と、リン酸部分の—OH との間でア[]した鎖状の高分子化合物である。核酸には、その糖部分がイ[]でできている DNA と、ウ[]でできている RNA がある。1953 年、ワトソンとクリックにより、DNA は 2 本のヌクレオチド鎖がアデニン—チミン、グアニン—シトシンの塩基対をつくり、エ[]構造をとることが提唱された。

DNA からタンパク質が合成されるとき、エ[]構造の一部がほどけて、その遺伝情報がオ[]RNA に伝えられる。これを遺伝情報のカ[]という。オ[]RNA は核の外でリボソームと結合し、タンパク質の合成の準備をする。アミノ酸をリボソームに運ぶのはキ[]RNA である。このように、オ[]RNA のもつ遺伝情報にもとづいて、タンパク質が合成されることを遺伝情報のク[]という。

問 1 ア[]～エ[]に当てはまる語句を答えよ。

問 2 オ[]～ク[]に当てはまる適切な語句を、重複なく(a)～(f)から選べ。

- (a) リボソーム (b) 翻訳 (c) 伝令(メッセンジャー) (d) 複製
(e) 転写 (f) 運搬(転移)

問 3 図 1 は DNA を構成するイ[]の構造式である。

この構造の表し方に従って、RNA を構成するウ[]の構造式をかけ。

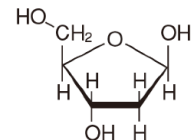


図 1

問 4 下線部について、一般的にグアニンとシトシンの含量が高い 2 本鎖 DNA は、アデニンとチミンの含量が高い同じ長さの 2 本鎖 DNA よりも、加熱したときに 1 本鎖 DNA になりにくい。この理由を 50 字以内で答えよ。

問 5 ヒトの細胞内には、図 2 のように

シトシンをメチル化する酵素が存在する。いま、グアニンとシトシンの塩基対のみによって構成される 30 塩基対の 2 本鎖

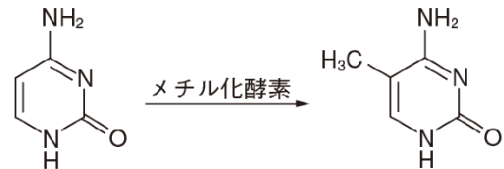


図 2

DNA を、この酵素を用いてメチル化し、反応終了後に分子量を測定したところ、平均分子量は 18600 であった。この DNA に含まれるシトシンのうち何%がメチル化されたか。有効数字 2 けたで答えよ。なお、図 3 に示すこれら 2 種類のヌクレオチドの分子量は、それぞれ 307 と 347 で、リン酸部分は電離していないものとする。

(2016 年 千葉大)

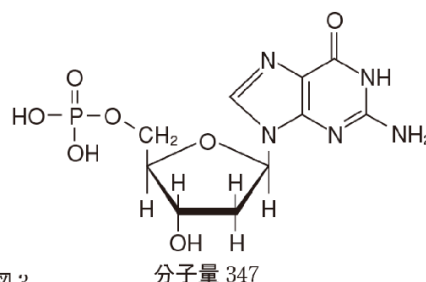
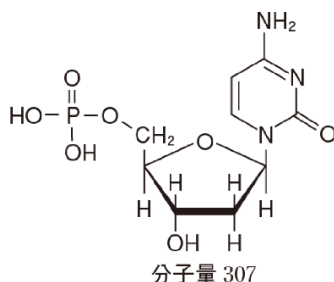


図 3

<memo>

【2】次の〔Ⅰ〕,〔Ⅱ〕の各設問に答えよ。

〔Ⅰ〕海水には種々のイオンが溶存している。海水中の主なイオンとその量を表に示す。

表 海水中の主な溶存イオン ($10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$)

イオン	溶存量	イオン	溶存量
Na^+	460	Cl^-	535
K^+	10.0	Br^-	0.9
Mg^{2+}	52.3	SO_4^{2-}	27.6
Ca^{2+}	10.0	HCO_3^-	2.3

海水を加熱し蒸発濃縮していくと、
1)まず少量の炭酸カルシウムが生成した。
2)これをさらに濃縮していくと、ある化合物の二水和物 $\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が析出した。

さらに濃縮を続け、液量が最初の十分の一ぐらいになると、塩化ナトリウムの結晶が析出した。熱いまま、この塩化ナトリウムの結晶をろ過して除き、3)ろ液を冷却したが、塩化ナトリウムの結晶はほとんど析出しなかった。4)海水に塩素を通じてから、海水の十分の一程度の体積の四塩化炭素を加え、よく振ってから静置すると、物質 B が抽出され、四塩化炭素層は褐色をおびた。

〔問〕

- ア 1)で炭酸カルシウムが生成するのはなぜか。化学反応式を書き理由を述べよ。
イ 2)で生成した A は何か化学式で示せ。
ウ 3)の操作で塩化ナトリウムの結晶がほとんど析出しなかった理由を述べよ。
エ 塩化ナトリウムの飽和水溶液から、塩化ナトリウムの結晶を析出させるには、次のどの気体を吹きこむのが最も良いか。吹きこむ気体を化学式で示し、その理由を述べよ。
(1) 塩化水素 (2) アンモニア (3) 二酸化炭素 (4) 酸素 (5) 窒素
オ 4)の操作で褐色になったのは何が生成し抽出されたためか。
(1) B は何か物質名で示せ。
(2) B の生成する理由を化学反応式を書いて示せ。

〔Ⅱ〕アンモニアを吸収させた塩化ナトリウムの飽和水溶液中に二酸化炭素を吹きこむと、沈殿 P が生じる。P を分離し、加熱すると炭酸ナトリウムが得られる。

〔問〕

- カ 沈殿 P は何か。化学式で示せ。
キ 沈殿 P を生成させるとき、二酸化炭素を一定の速度で吹きこむ。このとき大きな気泡で吹きこむよりも小さな気泡を吹きこむ方が沈殿 P の生成速度は大きい。その理由を述べよ。
ク 全ての反応が完全に進むものとして、水 200g、塩化ナトリウム 70g、アンモニア 30g、二酸化炭素 40g の原料から得られる炭酸ナトリウムの最大質量を求めよ。答えは有効数字 2 桁で求めよ。

(1990 年 東京大)

