

## 北里 2013 化学

### 略解

- I 1 : ⑨    2 : ⑤    3 : ②    4 : ⑧    5 : ⑥    6 : ⑦    7 : ⑧    8 : ⑥
- II 9 : ⑩    10 : ④    11 : ③    12 : ⑤    13 : ③
- III 14 : ①    15 : ④    16 : ③    17 : ⑥
- IV 18 : ①    19 : ⑩    20 : ①    21 : ③
- V 22 : ⑤    23 : ②    24 : ⑥    25 : ⑧

## I

**原則 1. 物質量とモル質量・モル濃度** → [2] に利用

物質を構成している粒子（原子、分子、イオン等）の個数をもとに表現した物質の数量を、物質量と呼ぶ。物質量は、次式で表される。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{粒子の個数}}{\text{アボガドロ定数}} = \frac{\text{粒子の個数}}{6.02 \times 10^{23} \text{ [/mol]}}$$

また、同一種類の粒子 1 mol あたりの質量のことをモル質量と呼ぶ。原子（分子、イオン）のモル質量は、原子量（分子量、式量）に単位 g/mol をつけたものである。例えば、CO<sub>2</sub> の分子量は 44 であるから、CO<sub>2</sub> のモル質量は 44 g/mol となる。また、次式のように、物質の質量をモル質量で割ったものは物質量となる。

$$\text{物質量 [mol]} = \frac{\text{物質の質量 [g]}}{\text{モル質量 [g/mol]}}$$

例えば、CO<sub>2</sub> 88 g の物質量は、CO<sub>2</sub> のモル質量が 44 g/mol であるから、 $\frac{88 \text{ [g]}}{44 \text{ [g/mol]}} =$

2 [mol] と計算できる。

質量だけでなく、濃度（＝溶液中に存在する溶質の割合）についてもモルを使って表すことがあり、次式のように溶液 1 L 当りの溶質の物質量で表した濃度をモル濃度と言う。

$$\text{モル濃度 [mol/L]} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶液の体積 [L]}}$$

例えば、NaCl 0.01 mol を溶かした 2 L の水溶液のモル濃度は、 $\frac{0.01 \text{ [mol]}}{2 \text{ [L]}} = 0.005 \text{ [mol/L]}$

と計算できる。なお、次式のように溶媒 1kg 当りの溶質の物質量で表した濃度のことを質量モル濃度と言う。

$$\text{質量モル濃度 [mol/kg]} = \frac{\text{溶質の物質量 [mol]}}{\text{溶媒の質量 [kg]}}$$

**原則 2. 熱化学方程式** → [3] に利用

化学反応式（ $X \rightarrow Y$ ）に反応熱（ $Q$ ）を書き加え、両辺を等号で結んだもの（ $X = Y + Q$ ）を熱化学反応式と言う。化学反応式とは異なり、熱化学方程式にはエネルギーについての等式と言う役割がある。なお、熱化学反応式  $X = Y + Q$  において、 $Q$  が正の場合は発熱反応、 $Q$  が負の場合は吸熱反応になる。また、反応熱  $Q$  は着目した物質の 1 mol あたりの値を表すことになっているので、熱化学方程式においては着目した物質の化学式の係数を 1 にしておく必要がある。

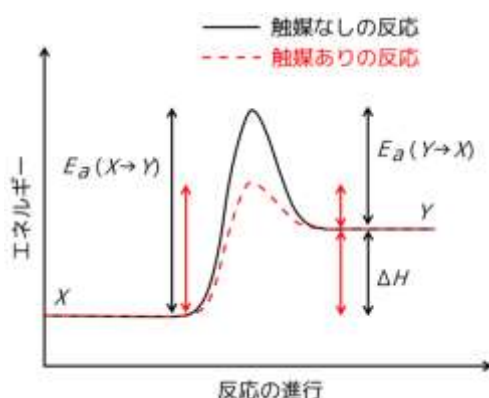
### 原則 3. 酸化数と酸化剤・還元剤 → [4] に利用

化合物中のある着目した原子の酸化の程度を表した数値のことを、酸化数と言う。通常、電氣的に中性な化合物であれば、化合物全体の酸化数を 0 とし、化合物中の水素原子、酸素原子の酸化数をそれぞれ +1、-2 とし、他の原子の酸化数を計算すればよい。例えば、 $\text{HNO}_3$  (硝酸) 中の N (窒素原子) の酸化数は、 $0 - \{(+1) \times 1 + (-2) \times 3\} = +5$  となる。なお、酸化数を物質の名称に用いる場合、酸化鉄 (III) のようにローマ数字を用いなければならない。例えば、塩化鉄 (III) は、酸化数が +3 の Fe 原子による塩化鉄を表しており、その分子式は  $\text{FeCl}_3$  となる。

また、ある物質が酸化剤として働くとき、その物質を構成する中心的な原子の酸化数は減少する。逆に、ある物質が還元剤として働くとき、その物質を構成する中心的な原子の酸化数は増加する。

### 原則 4. 活性化エネルギーと触媒 → [5] に利用

一般に、化学反応  $X \rightleftharpoons Y$  において、その反応に必要なエネルギーは、下図のように変化する。すなわち、正反応 ( $X \rightarrow Y$ ) が進行するためには、正反応の活性化エネルギー  $E_a(X \rightarrow Y)$  と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要があり、逆反応 ( $Y \rightarrow X$ ) が進行するためには、逆反応の活性化エネルギー  $E_a(Y \rightarrow X)$  と同じかそれ以上のエネルギーを与える必要がある。なお、正反応と逆反応の活性化エネルギーの差  $\Delta H = E_a(X \rightarrow Y) - E_a(Y \rightarrow X)$  を反応熱と言う。反応熱が正の場合は吸熱反応 (下図の場合)、反応熱が負の場合は発熱反応である。また、触媒のある化学反応では、触媒なしの場合に比べて、活性化エネルギーを小さくすることができる。それゆえ、化学反応の速度は、触媒がないときよりも速くなる。ただし、十分に時間が経過して平衡状態になったときの X と Y の物質量の比は、触媒の有無には依存しない。



(図は

<https://ja.wikibooks.org/wiki/%E9%AB%98%E7%AD%89%E5%AD%A6%E6%A0%A1%E5%8C%96%E5%AD%A6%E2%85%A1/%E5%8C%96%E5%AD%A6%E5%8F%8D%E5%B F%9C%E3%81%AE%E9%80%9F%E3%81%95> より引用)

原則 5. 浸透と浸透圧 → [6] に利用

半透膜で中央を仕切られた U 字管の左側と右側に、溶液（例. デンプン水溶液）と純溶媒（例. 水）をそれぞれ入れたとき、右側から左側へ溶媒分子（例. 水分子）が半透膜を通り抜けて移動する。この現象を浸透と言う。浸透により左側の液面は上昇し右側の液面は低下するが、この液面変動は平衡状態になるまで続く。また、平衡状態になったときの液面の高低差に相当する圧力のことを浸透圧と言う。なお、浸透圧は、溶液の濃度が高いほど、また温度が高いほど高くなる。

[1]

【方針】

いずれの記述もカルシウム化合物に関して述べたものである。よって、カルシウムとその化合物の知識にもとづき、必要に応じて反応式を考えて、正誤を考える。

【解説】

- a :  $\text{CaCl}_2$  は乾燥剤として使われる。ゆえに、正しい。  
b :  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  である。ゆえに、正しい。  
c : 焼きセッコウは  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  である。ゆえに、誤っている。  
d :  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  である。ゆえに、正しい。  
e : 沈殿物は炭酸カルシウムである。ゆえに、誤っている。  
以上より、c と e が誤っているので、解答は、1-⑨である。

[2]

【方針】

図より、単位格子の中にある原子の個数が  $\frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 3 + 1 = 4$  [個] であると気づく。この点を踏まえて、「原則 1. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して解く。

【解説】

アボガドロ定数を  $N_A$  [/mol] とおく。面心立方格子の単位格子の中には、原子 4 個が含まれているから、密度  $d$  [g/cm<sup>3</sup>] は、

$$d = \frac{M}{N_A} \times 4 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

となる。これを解くと、 $N_A = \frac{4M}{dV} \text{ [/mol]}$  と求まる。ゆえに、解答は、2-⑤である。

[3]

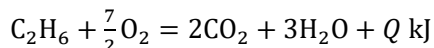
【方針】

水、二酸化炭素、エタンの生成熱が問題文中に記載されているので、熱化学方程式を用い

て解けばよいことに気づく。よって、「原則 2. 熱化学方程式」の知識を利用して解く。

**【解説】**

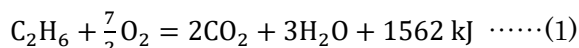
エタンの燃焼熱を  $Q$  [kJ/mol] とおくと、エタンの燃焼における熱化学方程式は



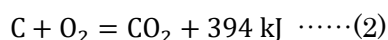
となる。この式にエタン、二酸化炭素、水の生成熱の値を代入して解くと、

$$Q = 2 \times 394 + 3 \times 286 - 84 = 1562 \text{ [kJ/mol]}$$

となる。よって、エタンの燃焼における熱化学方程式は、次式で表される。



また、グラファイトの燃焼熱と二酸化炭素の生成熱は等しいので、グラファイトの燃焼における熱化学方程式は



となる。(1)と(2)より、1 kJ あたりの  $\text{CO}_2$  の発生量の比を求めると

$$\frac{\frac{2}{1562}}{\frac{1}{394}} = 0.504 \approx 0.50 \text{ [倍]}$$

となる。ゆえに、解答は、3-②である。

**[4]**

**【方針】**

問題文より、酸化数の変化を調べれば、どれが酸化剤として働いたかがわかることに気が付く。この点を踏まえて、「原則 3. 酸化数と酸化剤・還元剤」の知識を利用して解く。

**【解説】**

酸化数が減っているのは、NOCl 中の N 原子 (+3 → +2) と Cl<sub>2</sub> の Cl 原子 (0 → -1) である。よって、酸化剤として働くのは、NOCl と Cl<sub>2</sub> である。ゆえに、解答は、4-⑧である。

**[5]**

**【方針】**

問題文より、化学反応における触媒の役割に関係する設問であることに気づく。したがって、「原則 4. 活性化エネルギーと触媒」の知識などを利用して解く。

**【解説】**

触媒を使用すると反応速度が大きくなるが、平衡状態は変わらない。よって、時間が十分経過した時点でのアンモニアの生成率が触媒ありとなしで等しくなるグラフ (⑥) でなければならない。ゆえに、解答は、5-⑥である。

**[6]**

**【方針】**

いずれも水溶液の浸透圧や濃度などに関する記述であるので、「原則 5. 浸透と浸透圧」な

どの知識にもとづいて、正誤を考える。

**【解説】**

a : 浸透圧は絶対温度と濃度に比例する。温度を上げると浸透圧は大きくなる。ゆえに、誤っている。

b : デンプン水溶液の濃度が低下する向きに水が浸透する。ゆえに、正しい。

c : 濃度が高いほど凝固点は低下する。ゆえに、誤っている。

d : 溶質の種類とは無関係に、濃度が等しいなら沸点上昇度も等しい。ゆえに、誤っている。

e :  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ,  $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$  のように電離する。また、溶質粒子の濃度が高いほど、水溶液の蒸気圧は低くなる。ゆえに、正しい。

以上より、b と e が正しい。ゆえに、解答は、6-⑦である。

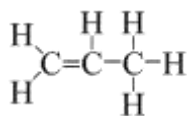
[7]

**【方針】**

いずれも炭素数が 3 の主な有機化合物の特徴や性質に関する記述であることに気づく。この点に着目し、有機化合物の基礎知識などにもとづき、正誤を考える。

**【解説】**

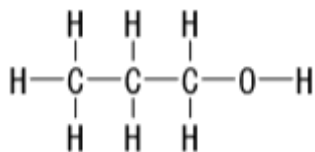
a : プロペンの構造式（下図）より、 $\text{C}=\text{C}$  結合は 1 つなので、臭素（ $\text{Br}_2$ ）1 分子が付加する。ゆえに、誤っている。



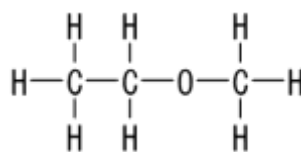
（図は <http://kjd.edu-ctr.pref.kanagawa.jp/edb2/chem/models/2d/Propene.gif> より引用）

b : プロピン（構造式： $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ）の炭素原子は一直線上にある。ゆえに、誤っている。

c : 分子式はいずれも  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  であるが、構造式が異なる（下図参照）。ゆえに、正しい。



1-プロパノール



エチルメチルエーテル

（図は [http://www1.iwate-ed.jp/tantou/joho/contents/ed\\_vod/contents/data/3266.gif](http://www1.iwate-ed.jp/tantou/joho/contents/ed_vod/contents/data/3266.gif) および [http://www1.iwate-ed.jp/tantou/joho/contents/ed\\_vod/contents/data/3244.gif](http://www1.iwate-ed.jp/tantou/joho/contents/ed_vod/contents/data/3244.gif) より引用）

d :  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$  もしくは  $\text{CH}_3\text{CO}-$  がある場合、ヨードホルム反応を示す。ゆえに、正しい。

e : 2-プロパノールは酸化されるとアセトンになるが、アセトンは銀鏡反応を示さない。ゆえに、誤っている。

以上より、c と d が正しい。ゆえに、解答は、7-⑧である。

[8]

**【方針】**

3種類の芳香族化合物の性質の違いを利用した実験についての問題であることに気づく。したがって、芳香族化合物の知識などにもとづき、各記述の正誤を考える。

**【解説】**

a: エーテルは水より軽いため上層にくる。ゆえに、誤っている。

b: アニリン ( $C_6H_5NH_2$ ) は塩酸と反応する。また、安息香酸 ( $C_6H_5COOH$ ) は炭酸水素ナトリウムと反応する。ゆえに、正しい。

c: フェノール ( $C_6H_5OH$ ) は炭酸水素ナトリウムと反応せずエーテル層にとどまる。ゆえに、誤っている。

d: アニリンは弱塩基なので、強塩基を加えることでアニリンを遊離させることができる。ゆえに、正しい。

e: エーテル層 2 には、*p*-キシレン ( $p-C_6H_4(CH_3)_2$ ) とフェノールが含まれる。*p*-キシレンを分離するには、フェノールを強塩基を用いて抽出してから、エーテルを蒸発させる。ゆえに、誤っている。

以上より、b と d が正しい。ゆえに、解答は、8-⑥である。

## II

原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度 (前述) → [2]・[3] に利用

[1]

### 【方針】

いずれも物質の溶解に関連した記述であることに気が付く。この点を踏まえて、溶解の特徴や溶解度などに関する知識にもとづいて、正誤を考える。

### 【解説】

a: 硫酸銅(Ⅱ)の飽和水溶液に硫酸銅(Ⅱ)無水塩を加えてできるものは、硫酸銅(Ⅱ)五水和物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )である。ゆえに、正しい。

b: 希硫酸を加えると、反応式:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$  の平衡は左側に移動するため、希硫酸への溶解度は低下する。ゆえに、正しい。

c: イオン結晶は無極性溶媒に溶けにくく、極性溶媒に溶けやすい。ゆえに、正しい。

d: グルコースは電離しない。また、グルコースは多くの-OH基をもつため、水に溶けやすい。ゆえに、誤っている。

e: 加熱によって吸熱変化が起こるため、より多く溶ける。ゆえに、誤っている。

よって、dとeが誤っている。ゆえに、解答は、9-⑩である。

[2]

### 【方針】

問題文より、モル質量などを用いてモル濃度を表す式を求める問題であることに気が付く。したがって、「原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識を利用して解く。

### 【解説】

溶解度が  $x$  なので、 $(100+x)$  g の飽和水溶液の体積を考えると、 $\frac{100+x}{d} [\text{cm}^3] = \frac{100+x}{1000d} [\text{L}]$  と表せる。したがって、モル濃度は

$$\frac{x}{M} \times \frac{1000d}{100+x} = \frac{1000dx}{(100+x)M} [\text{mol/L}]$$

となる。ゆえに、解答は、10-④である。

[3]

### 【方針】

飽和水溶液の溶解度などに関する計算問題である。したがって、飽和水溶液の基礎知識および「原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識にもとづいて解く。

### 【解説】



(1) : 硫酸銅 (II) 五水和物 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 45.0 g に含まれる  $\text{CuSO}_4$  は

$$45.0 \times \frac{160}{160+5 \times 18.0} = 28.8 \text{ [g]}$$

となる。硫酸銅 (II) 無水塩が  $x$  [g] 溶解すると仮定すると、

$$\frac{28.8+x}{100+45.0+x} = \frac{56.0}{100+56.0}$$

が成り立つ。これを解くと、 $x = 36.27 \approx 36.3$  [g] となる。ゆえに、解答は、11-③である。

(2) : 溶液の質量が  $y$  [g] になるときに飽和水溶液になると仮定すると、

$$\frac{28.8}{y} = \frac{56.0}{100+56.0}$$

が成り立つ。これを解くと、 $y = 80.22 \approx 80.2$  [g] となる。ゆえに、解答は、12-⑤である。

(3) : 溶液 A では、溶液 145.0 g 中に溶質が 28.8 g あり、溶媒が  $145 - 28.8 = 116.2$  [g] ある。これが飽和水溶液になる場合の溶解度を  $s$  とすると、

$$\frac{28.8}{116.2} = \frac{s}{100}$$

が成り立つ。これを解くと、 $s = 24.78 \approx 24.8$  となる。溶解度の表とグラフから、溶解度が 24.8 になるのは約  $30^\circ\text{C}$  である。ゆえに、解答は、13-③である。

### III

原則 1. 物質量とモル質量・モル濃度 (前述) → [2]・[3] に利用

原則 6. 主要な気体の分子量や性質 → [4] に利用

主要な気体の分子量や性質の一覧を、下表に示す。なお、単位体積当りの気体の重さは、分子量に比例するので、気体の分子量の値から、その気体が空気より重いか軽いかがわかる。

名称	分子式	分子量	分子形状	色	臭い	水溶液の性質	
						溶解度	酸・塩基性
水素	H <sub>2</sub>	2.0	直線形	無色	無臭	小	—
窒素	N <sub>2</sub>	28.0	直線形	無色	無臭	小	—
酸素	O <sub>2</sub>	32.0	直線形	無色	無臭	小	—
塩素	Cl <sub>2</sub>	70.9	直線形	黄緑色	刺激臭	中	酸性
アルゴン	Ar	40.0	球形	無色	無臭	小	—
二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	44.0	直線形	無色	無臭	中	酸性
二酸化硫黄	SO <sub>2</sub>	64.1	折れ線形	無色	刺激臭	大	酸性
二酸化窒素	NO <sub>2</sub>	46.0	折れ線形	褐色	刺激臭	大	酸性
アンモニア	NH <sub>3</sub>	17.0	三角錐形	無色	刺激臭	大	塩基性
硫化水素	H <sub>2</sub> S	34.1	折れ線形	無色	腐卵臭	中	酸性
塩化水素	HCl	36.5	直線形	無色	刺激臭	大	酸性
メタン	CH <sub>4</sub>	16.0	正四面体形	無色	無臭	小	—

なお、単位体積当りの気体の重さは、分子量に比例する。したがって、気体の分子量の値から、その気体が空気より重いか軽いかがわかる。

[1]

#### 【方針】

鉄イオンに関連した呈色反応に関する問題であることに気づく。したがって、鉄イオンの性質やその検出方法などの知識にもとづいて解く。

#### 【解説】

Fe<sup>2+</sup> を含む水溶液は淡緑色で、Fe<sup>3+</sup> を含む水溶液は黄褐色である。KSCN 水溶液を Fe<sup>3+</sup> を含んだ溶液に加えると血赤色の溶液になる。Fe<sup>3+</sup> の検出に、この呈色反応は利用される。ゆえに、解答は、14-①である。

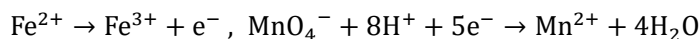
[2]

**【方針】**

「17.0 mL で終点に達した」と言う文言から、滴定後は  $\text{Fe}^{2+}$  のすべてが  $\text{Fe}^{3+}$  に変化したことに気が付く。この点に着目して、「原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識などを利用して解く。

**【解説】**

まず、滴定の反応式は



となるので、 $\text{MnO}_4^{-}$  1 mol により、 $\text{Fe}^{2+}$  5 mol が  $\text{Fe}^{3+}$  5 mol に変換することがわかる。このことと、硫酸鉄(II)七水和物の式量  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 278$  を用い、空気中の放置で  $\text{Fe}^{2+}$  のうち  $x$  [%] が  $\text{Fe}^{3+}$  に変わったとすると、次式が成り立つ。

$$\frac{5.56}{278} \times \frac{100-x}{100} \times \frac{10.0}{100} \times 1 = 0.0200 \times \frac{17.0}{1000} \times 5$$

この式を解くと、 $x = 15.0$  [%] と求まる。ゆえに、解答は、15-④である。

[3]

**【方針】**

濃硫酸の濃度と重さから、原料となる二硫化鉄の重さを求める計算問題であることに気づく。したがって、「原則1. 物質質量とモル質量・モル濃度」の知識などを利用して解く。

**【解説】**

$\text{FeS}_2$  (二硫化鉄) は S 原子を 2 個含み、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (硫酸) は S 原子を 1 個含むから、 $\text{FeS}_2$  1 mol から  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol ができる。 $\text{FeS}_2$  の質量を  $x$  [kg] とおくと、分子量が  $\text{FeS}_2 = 120$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 = 98$  であるから、次式が成り立つ。

$$\frac{x}{120} \times 2 = \frac{10}{98} \times \frac{98}{100} \times 1$$

この式を解くと、 $x = 6.0$  [kg] と求まる。ゆえに、解答は、16-③である。

[4]

**【方針】**

「強い還元性をもつ気体」と言う文言から、発生した気体は硫化水素であると気づく。したがって、「原則6. 主要な気体の分子量や性質」の知識を利用して解く。

**【解説】**

$\text{FeS}$  (硫化鉄) と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (硫酸) の反応式は  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$  である。この反応で発生した硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) は、還元性を持ち、空気より重く、酸性の気体である。なお、水に溶ける性質があるため、捕集は下方置換で行う。また硫化水素は、ソーダ石灰とは中和反応を引き起こし、酸化力を有する濃硫酸とは酸化還元反応を引き起こす。そのため、ソーダ石灰や濃硫酸は、硫化水素の乾燥剤には使えない。ゆえに、解答は、17-⑥である。

## IV

原則 7. 電離定数と水素イオン指数 → [2] ~ [4] に利用

一般に、弱酸性水溶液中のある物質のモル濃度  $[A]$  とその陰イオンのモル濃度  $[A^-]$  および水素イオン ( $H^+$ ) のモル濃度  $[H^+]$  の 3 つが平衡状態にあるとき、 $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[A]}$  が定義

できる。この定数  $K_a$  を酸の電離定数と言う。また、 $\frac{[A^-]}{[A]}$  を電離度と言う。同様に、弱塩

基性水溶液中のある物質のモル濃度  $[A]$  とその陽イオンのモル濃度  $[A^+]$  および水酸化物イオン ( $OH^-$ ) のモル濃度  $[OH^-]$  の 3 つが平衡状態にあるとき、 $K_b = \frac{[A^+][OH^-]}{[A]}$  が定義で

きる。この定数  $K_b$  を塩基の電離定数と言う。また、 $\frac{[A^+]}{[A]}$  を電離度と言う。

また、水溶液の水素イオン濃度  $[H^+]$  の大きさを表すとき、次式で定義される水素イオン指数  $pH$  (ペーハー) がしばしば用いられる。

$$pH = -\log_{10}[H^+] = \log_{10} \frac{1}{[H^+]} \quad \text{または} \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

例えば、 $[H^+] = 10^{-7}$  は  $pH = 7$ 、 $[H^+] = 10^0$  は  $pH = 0$ 、 $[H^+] = 10^{-14}$  は  $pH = 14$  となる。また、 $pH = 7$ 、 $pH < 7$ 、 $pH > 7$  の各水溶液は、それぞれ中性、酸性、塩基性を示す。なお、純粋な水では  $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ [mol/L]}^2$  という式が成り立つので、次式のように、水素イオン指数  $pH$  は水酸化物イオン濃度  $[OH^-]$  からも計算できる。

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log_{10}[OH^-]$$

例えば、 $[OH^-] = 10^{-7}$  は  $pH = 7$ 、 $[OH^-] = 10^{-14}$  は  $pH = 0$ 、 $[OH^-] = 10^0$  は  $pH = 14$  となる。

[1]

### 【方針】

図より、 $pH7$  から  $pH3$  に変わる所で反応する  $pH$  指示薬であることに気づく。この点に着目し、 $pH$  指示薬の知識にもとづいて、正しい選択肢を選ぶ。

### 【解説】

溶液は中和点付近で  $pH7$  から  $pH3$  に変わるので、メチルオレンジやメチルレッドはいずれも黄色からオレンジ色もしくは赤色に変わる。ゆえに、解答は、18-①である。

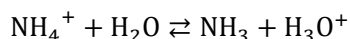
[2]

**【方針】**

図より、中和点は pH7 と pH3 の間にあるので、酸性である。この点に着目し、「原則 7. 電離定数と水素イオン指数」の知識などを利用して解く。

**【解説】**

中和点では  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液になるが、



のように、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  は完全に電離し、電離後に生じた  $\text{NH}_4^+$  の一部は加水分解により  $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}^+$ ) として存在している。

a : 中和点の溶液は酸性なので、誤りである。

b :  $\text{NH}_4^+$  は多量にあるが、酸性なので  $\text{OH}^-$  はわずかしかない。ゆえに、誤りである。

c :  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NH}_3$  の物質量の和は、 $\text{Cl}^-$  の物質量に等しい。ゆえに、正しい。

d : 溶液全体は電氣的に中性であるから、この式は成り立つ。ゆえに、正しい。

以上より、c と d が正しい。ゆえに、解答は、19-⑩である。

**[3]****【方針】**

アンモニア水溶液の pH は、表中の塩酸が 0 のときの値であることに気が付く。この点に着目して、「原則 7. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して電離度を計算する。

**【解説】**

表より、0.20 mol/L のアンモニア水溶液の pH は 11.3 であるから、このアンモニア水溶液の  $[\text{H}^+]$  は

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-11.3} \text{ [mol/L]}$$

である。よって、 $[\text{OH}^-]$  は、

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-11.3}} = 1.0 \times 10^{-2.7} \text{ [mol/L]}$$

となる。したがって、電離度は

$$\frac{1.0 \times 10^{-2.7}}{0.20} = 5.0 \times 10^{-2.7}$$

となる。ゆえに、解答は、20-①である。

**[4]****【方針】**

電離定数や pH に関する計算問題であるので、「原則 7. 電離定数と水素イオン指数」の知識を利用して解く。

**【解説】**

最初のアンモニアのちょうど半分が中和されたとき、すなわち塩酸を 5.0 mL 滴下した時点である。pH は、表より 9.3 であるので、このときのアンモニア水溶液の  $[H^+]$  は

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-9.3} \text{ [mol/L]}$$

である。よって、 $[OH^-]$  は、

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-9.3}} = 1.0 \times 10^{-4.7} \text{ [mol/L]}$$

となる。したがって、電離定数は

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = [OH^-] = 10^{-4.7} \text{ [mol/L]}$$

となる。ゆえに、解答は、21-③である。

## V

### 原則 8. アミノ酸の等電点 → [1] に利用

一般に、水溶液中のアミノ酸は、双生イオン、陽イオン、陰イオンと言ったイオンの形で存在するが、水溶液の pH がある値になったとき、各イオンの共存する平衡混合物の電荷は全体として 0 になる。このときの pH を、アミノ酸の等電点と言う。等電点では、アミノ酸のほとんどが双生イオンとなっている。そのため、アミノ酸水溶液に電極を浸して電圧を加える電気泳動実験を行うと、アミノ酸が陽極へも陰極へも移動しないことが確認できる。なお、水溶液の pH が等電点より小さい（大きい）場合、アミノ酸のほとんどが陽（陰）イオンとなるため、陰（陽）極へ移動する。

### 原則 9. 有機化合物の官能基 → [1] に利用

化合物の特性を示す原子団（または原子）を官能基と呼ぶ。構造式が似ている 2 つの化合物の間でも、ただ一つの官能基が異なるだけで、特性が大きく異なる場合も多い。そこで、有機化合物において比較的頻繁に現れる官能基を、一覧として下表に示す。

官能基	同族体の名称	有機化合物の例
ヒドロキシ基 (-OH)	アルコール (※ 1、※ 2)	エタノール
	フェノール類	フェノール
カルボキシ基 (-CO - OH)	カルボン酸 (※ 2、※ 3)	ギ酸、酢酸
アミノ基 (-NH <sub>2</sub> )	アミン (※ 3)	アニリン
アルデヒド基 (-CO - H)	アルデヒド	ホルムアルデヒド
ケトン基 (-CO -)	ケトン	アセトン
ニトロ基 (-NO <sub>2</sub> )	ニトロ化合物	ニトロベンゼン
スルホ基 (-SO <sub>2</sub> - OH)	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸
シアノ基 (-CN)	ニトリル	アセトニトリル
チオール基 (-SH)	—	システイン
エーテル結合 (-O -) (※ 1)	エーテル (※ 1)	ジメチルエーテル
エステル結合 (-CO - O -) (※ 2)	エステル (※ 2)	酢酸メチル
アミド結合 (-CO - NH -) (※ 3)	アミド (※ 3)	アセトアニリド
ジスルフィド結合 (-S - S -)	—	シスチン

(※ 1) アルコールどうしが縮合すると、エーテル結合を含むエーテルが生成される。

(※ 2) カルボン酸とアルコールが縮合すると、エステル結合を含むエステルが生成される。また、カルボン酸どうしが縮合すると、酸無水物ができる。

(※ 3) カルボン酸とアミンが縮合すると、アミド結合を含むアミドが生成される。なお、アミノ酸どうしのアミド結合をペプチド結合と言う。

[1]

【方針】

アミノ酸の呈色反応や等電点、ジスルフィド結合などに関する問題であることがわかる。したがって、アミノ酸に関する知識や「原則 8. アミノ酸の等電点」と「原則 9. 有機化合物の官能基」の知識を利用して解く。

【解説】

(1)

a : いずれもアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) を有するので呈色する。ゆえに、正しい。

b : いずれもフェニル基 ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) を有するので呈色する。ゆえに、正しい。

c : チロシンを含まないブラジキニン呈色しない。バソプレッシン呈色する。ゆえに、誤っている。

d : いずれもトリペプチド以上であるので呈色する。ゆえに、誤っている。

以上より、a と b が正しい。ゆえに、解答は、22-⑤である。

(2) 試料 A は Arg、Pro、Gly、Phe、Ser を含むが、このうち Arg は塩基性アミノ酸である。

試料 B は Cys、Tyr、Phe、Glu、Asp、Pro、Arg、Gly を含むが、このうち Glu と Asp は酸性アミノ酸、Arg は塩基性アミノ酸である。

a : pH6 は等電点付近であり、一般に等電点の近くでは双生イオンの状態になる。ゆえに、正しい。

b : pH1 において、Arg は 1 価ではなく 2 価の陽イオンになっている。ゆえに、誤っている。

c : b と同様、Arg は 2 価の陽イオンとして存在している。ゆえに、正しい。

d : pH13 では、すべて 1 価の陰イオンになっている。ゆえに、誤っている。

e : pH13 では、陰イオンだけで陽イオンは存在しない。ゆえに、誤っている。

以上より、a と c が正しい。ゆえに、解答は、23-②である。

(3) タンパク質の立体構造のうち、らせん構造や板状構造のことをタンパク質の二次構造と言う。この二次構造を安定にするため、ペプチド結合部分の O 原子と別のペプチド結合部分の H 原子の間の水素結合が使われている。また、チオール基 ( $-\text{SH}$ ) を有するシステイン 2 分子が脱水素結合して生じる  $-\text{S}-\text{S}-$  結合のことを、ジスルフィド結合と言う。

以上より、解答は、24-⑥である。

[2]

【方針】

酵素の反応速度に関して、その基質濃度依存性や pH 依存性について問うている。したがって、酵素反応の知識やその関連知識にもとづいて、該当する特性 (図) がどれであるかを考える。

【解説】



ア：基質の濃度が低いとき、反応速度は基質の濃度に比例する。基質の濃度が高くなると、反応速度は限界値に達して一定になる。ゆえに、図 c が該当する。

イ：酵素は最適な pH をもっており、その pH において反応速度は最大になる。ゆえに、図 d が該当する。

以上より、解答は、25-⑧である。