

聖マ 2015 化学

略解

大問 1

- [1] A:(ア) B:(イ) C:(エ) D:(オ) E:(ク) F:(キ) G:(コ)
[2] ①:(カ) ②:(キ) ③:(イ) ④:(ク)
[3] ①:(キ) ②:(イ) ③:(オ) ④:(エ)
[4] 酸の水溶液にも強塩基の水溶液にも溶解し、水素を発生させる。
[5] $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
[6] $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 大問

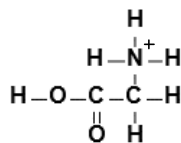
2

- [1] 1.4×10^{-2}
[2] 2.9
[3] (イ)
[4] 4.7 大問 3

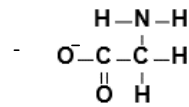
[1] チロシン

[2] 名称: グリシン

構造式 pH=1:



pH=8:



[3] 名称: セリン、システイン、リシン 異性

体の数: 6

[4] バリン、グリシン、プロリン、チロシン、グリシン

[5] (ア)、(ウ)

[6] (イ)、(ウ)

呈色反応: キサントプロテイン反応

大問 4

- [1] 事象①:(オ) 事象②:(オ)
[2] (1) $\text{N}_2(\text{気}) + 3\text{H}_2(\text{気}) = 2\text{NH}_3(\text{気}) + 91.8\text{kJ}$
(2)(ウ)
[3] 3.0mL
[4] 名称: ブタン 分子式: C_4H_{10}
[5] 100.01°C

配点 合計 100 点

1 [1] 1点×7問 [2] 1点×4問 [3] 1点×4問 [4] 4点 [5] 4点 [6] 4点
計 28 点

2 一問 4点×4問 計 16 点

3 [1] 3点 [2] 6点 [3] 5点 [4] 5点 [5] 4点 [6] 6点 計 29 点

4 [1] 4点 [2] 4点×2問 [3] 5点 [4] 4点 [5] 6点 計 27 点

大問 1.

原則 1. 炎色反応 → [2] に利用

金属元素の中には、金属や塩を炎の中に入れると、炎がその金属特有の色に変化するものがある。この反応を炎色反応といい、成分元素を調べるときに用いられる。

以下に炎色反応を示す元素をまとめる。

元素	炎色
リチウム Li	赤
ナトリウム Na	黄
カリウム K	紫
カルシウム Ca	赤橙
バリウム Ba	黄緑
銅 Cu	青緑
ストロンチウム Sr	紅

原則 2. 合金、めっき → [3] に利用

ある金属に他の金属または非金属が混じり合ったものを合金という。

以下に主な合金をまとめる。

元素	名称
Cu、Zn	黄銅
Cu、Sn	青銅
Cu、Ni	白銅
Al、Cu、Mg、Mn	ジュラルミン
Fe、Cr、Ni	ステンレス鋼
Ni、Cr	ニクロム
Pb、Sn	はんだ

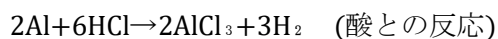
物体の表面に金属を被膜として付着させることをめっきという。

Fe に Zn をめっきさせたものをトタン、Fe に Sn をめっきさせたものをブリキという。

原則 3. 両性元素 → [4] に利用

酸にも強塩基の水溶液にも反応する元素を両性元素という。Al(アルミニウム)、Zn(亜鉛)、Sn(スズ)、Pb(鉛)の4つの元素が両性元素である。単体は反応すると、水素を発生して溶解する。

(例)アルミニウム



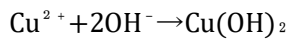
原則4. 錯イオン → [6] に利用

Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ などの遷移元素のイオンは、 NH_3 、 H_2O 、 CN^- といった非共有電子対をもつ分子やイオンと配位結合を行い、多原子イオンである錯イオンを形成する。

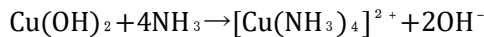
主なイオンの配位数は以下である。

イオン	Ag^+	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{3+}	Ni^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}
配位数	2	4	4	6	6	6	(4)6	6	6

Cu^{2+} を含む水溶液に NaOH 水溶液または少量の NH_3 水を加えると水酸化銅(II)の青白色沈殿を生じる。



この沈殿に過剰の NH_3 水を加えると、テトラアンミン銅(II)イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ である錯イオンを生じて溶解し、深青色の溶液となる。



Cu^{2+} のほかに Ag^+ や Zn^{2+} も NH_3 水を過剰に加えると溶解する。

[1]

【方針】

本文中から当てはまる元素の特徴である部分を見つける。また、下線部もヒントになっていることがあるので必ず目を通す。

【解説】

A : 2族に属する、石灰石や大理石の主成分である、生石灰を生じるのは Ca である。

B : 鉄とニッケルと合金をつくるのはクロム Cr である。また、酸化数+6のクロム化合物である $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は代表的な酸化剤である。

C : ヘモグロビンの構成成分の元素として Fe があげられる。

D : 単体が赤色、水酸化物が青白色、過剰のアンモニア水に溶解するのは Cu である。

E : 黄銅、トタンの構成元素は Zn である。

F : はんだ、ブリキの構成元素は Sn である。

G : Pb は極めて有毒な重金属の1つである。 Pb^{2+} を含む水溶液に塩酸を加えると PbCl_2 の白色沈殿が生じる。 PbCl_2 は熱湯に溶解する特徴がある。

[2]

【解説】

① : Ca の炎色反応は橙赤色である。

② : Fe は空気中で酸化され、酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ になる。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は赤褐色である。

③ : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は水溶液中で深青色を呈する。

④ : PbCl_2 は白色沈殿である。

[3]

【解説】

- ① : Ca は常温の水と反応し水素 H_2 を発生する。
- ② : 炭酸塩が強熱で生石灰になる際に、二酸化炭素 CO_2 が発生する。
- ③ : 鉄、クロム、ニッケルの合金はステンレス鋼である。
- ④ : 銅とスズの合金は青銅である。

[4]

【方針】

E(亜鉛)、F(スズ)、G(鉛)、アルミニウムが両性元素の代表例であることに気づき、両性元素の特性を簡潔にまとめる。

【解説】

酸と強塩基の水溶液両方に溶解することを書く。

[5]

【方針】

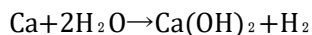
生石灰が CaO であると知っていると同様に解ける。

【解説】

炭酸塩 CaCO_3 が強熱で分解し、生石灰 CaO と二酸化炭素 CO_2 が生じる。

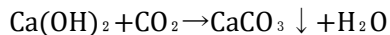
※カルシウムの反応について以下にまとめる。

カルシウムは常温の水と反応して水素を発生する。

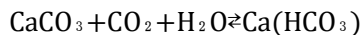


水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は消石灰と呼ばれ、水に溶け強塩基性を示す。水酸化カルシウムの飽和水溶液を石灰水という。

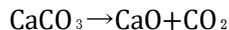
石灰水に CO_2 を通じると、炭酸カルシウムの白色沈殿が生じる。



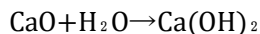
さらに過剰に CO_2 を通じると、炭酸水素カルシウムを生じて溶ける。



炭酸カルシウムを強熱すると、熱分解がおこり酸化物になる。



酸化カルシウム CaO は生石灰と呼ばれ、水を加えると、水酸化カルシウムになる。



〔6〕

【方針】

Cu^{2+} の配位数が4であり、反応後 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ になると考えて反応式をつくる。また、問題が「イオン反応式で記せ」となっていることに注意する。

大問 2.

原則 5. 電離度、電離定数 → [1]、[3]、[4] に利用

一般に、酸や塩基のような電解質が水に溶けたとき、電離して生じたイオンと電離していない物質との間に電離平衡が成り立つ。



このとき、溶解した電解質の量に対する電離した電解質の割合を電離度という。

$$\text{電離度 } \alpha = \frac{[A^-]}{[A]} \quad (0 < \alpha \leq 1)$$

また、

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

とすると、 K_a は酸の電離定数といい、温度が一定ならば、与えられた酸の濃度の大小に関係なく一定の値をとる。

原則 6. 水素イオン指数 → [2]、[4] に利用

水溶液の酸性、塩基性の強弱は、水素イオン濃度 $[H^+]$ の大きさを表すことができる。 $[H^+]$ の値は広い範囲で変化するので、扱いやすくするため、水素イオン濃度 $[H^+]$ の逆数の常用対数を用いる。この値をその水溶液の水素イオン指数といい、記号 pH(ピーエイチ、ペーハー) で表す。

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

例えば、 $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol/L}$ の場合、

$$\text{pH} = -\log_{10} 10^{-7} = 7 \log_{10} 10 = 7$$

と求められる。

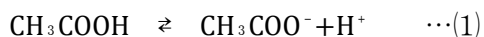
$\text{pH} < 7$ の水溶液は酸性を示し、 pH の小さくなるほど酸性が強くなる。一方、 $\text{pH} > 7$ の水溶液は塩基性を示し、 pH が大きくなるほど塩基性が強くなる。

原則 7. 緩衝液 → [4] に利用

純水に少量の酸や塩基を加えると、その水溶液の pH は大きく変化する。しかし、弱酸とその塩または弱塩基とその塩の混合水溶液には、外部から酸や塩基が加わっても、水溶液の pH はほぼ一定に保たれる。この働きを緩衝作用という。一般に、弱酸性から弱塩基性の範囲で緩衝作用をもっている溶液を緩衝液という。

例えば、弱酸性である酢酸とその塩である酢酸ナトリウムの混合水溶液の緩衝作用について考えてみる。

酢酸は、溶液中で一部が電離するので、



となる。

塩である酢酸ナトリウムは完全に電離するので、



となる。

酢酸ナトリウムが電離することによって、混合溶液中に多量の酢酸イオンが供給されると、ルシャトリエの原理より、(1)式の平衡は大きく左に片寄り、酢酸の電離は抑えられる。よって、混合水溶液の $[\text{H}^+]$ はもとの酢酸に比べて減少し、その分だけ pH は上昇する。

この混合溶液に外部から酸を加えたとする。増加した H^+ は、溶液中に多量に存在する CH_3COO^- と反応して CH_3COOH に変化するため、溶液中の $[\text{H}^+]$ はさほど増加しない。一方、外部から塩基を加えたとする。加わった OH^- が H^+ と中和するが、減少した H^+ は(1)式の平衡が右に移動することによって補充されるため、溶液中の $[\text{H}^+]$ はさほど増加しない。このように、緩衝液では pH を変化させようとする外部からの作用に対して、弱酸の電離平衡が巧みに移動することによって、pH はほぼ一定に保たれている。

〔1〕

【方針】

まず、酢酸の電離平衡の式を書き、電離定数 K_a を電離度 α と濃度 C 表す。酢酸の電離定数 K_a と濃度 C は与えられているので、代入すると電離度 α が求まる。また、 $1 - \alpha \doteq 1$ の近似を計算の途中で用いると簡単に求めることができる。

【解説】

酢酸の濃度 C [mol/L]とすると、電離平衡において、

	CH_3COOH	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+ \text{H}^+$
電離前	C		0	0
電離	$-C\alpha$		$C\alpha$	$C\alpha$
平衡時	$C(1-\alpha)$		$C\alpha$	$C\alpha$

であるから、平衡時における各濃度は、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C(1 - \alpha)$ [mol/L]、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C\alpha$ [mol/L]、 $[\text{H}^+] = C\alpha$ [mol/L]となる。

以上から、酢酸の電離定数 K_a は、

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1-\alpha)} \\ &\doteq \frac{C\alpha \times C\alpha}{C} \quad (\because 1 - \alpha \doteq 1) \end{aligned}$$

$$=C \alpha^2$$

であり、 $K_a=2.0 \times 10^{-5}$ [mol/L]、 $C=0.10$ [mol/L]と与えられているので、

$$2.0 \times 10^{-5} = 0.10 \times \alpha^2$$

$$\alpha^2 = 2.0 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = \sqrt{2} \times 10^{-2}$$

$$= 1.41 \times 10^{-2} \approx 1.4 \times 10^{-2}$$

となる。

[2]

【方針】

[1] で電離度 α が求まったので、そこから水素イオン濃度 $[H^+]$ の値が分かる。水素イオン濃度が分かると、原則 6 に従って、pH が求まる。

【解説】

[1] から、 $\alpha = \sqrt{2} \times 10^{-2}$ であるから、

$$[H^+] = C \alpha$$

$$= 0.10 \times \sqrt{2} \times 10^{-2}$$

$$= \sqrt{2} \times 10^{-3}$$

となり、

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

$$= -\log_{10} \sqrt{2} \times 10^{-3}$$

$$= -\log_{10} 2^{\frac{1}{2}} - \log_{10} 10^{-3}$$

$$= -\frac{1}{2} \log_{10} 2 + 3 \log_{10} 10$$

$$= -\frac{1}{2} \times 0.30 + 3$$

$$= 2.85 \approx 2.9$$

と求まる。

[3]

【方針】

10 倍に希釈するということは、濃度が 10 分の 1 になるということである。電離度について聞かれているので、濃度と電離度を含む電離定数 K_a の式を用い、 K_a が定数であることを利用する。

【解説】

$K_a = C \alpha^2$ から、

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

となる。 K_a は一定なので、 C が 10 分の 1 になると、 α は $\sqrt{10}$ 倍になることが分かる。よっ

て、答えは(イ)となる。

[4]

【方針】

酢酸溶液に水酸化ナトリウム溶液が加えられると塩(酢酸ナトリウム)が生成し、未反応酢酸が残る。これは、弱酸とその塩の混合溶液、つまり緩衝液である。まず、水酸化ナトリウム溶液を加えた後の $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ と $[\text{CH}_3\text{COONa}]$ を求め、溶液中でのそれぞれの電離を考える。ここで、原則8からわかるように、 CH_3COOH はほとんど電離しないので、混合溶液中の CH_3COOH 濃度は未反応の CH_3COOH 濃度とみなしてよい。同様に、 CH_3COO^- 濃度は酢酸の電離分が無視できるので、生成した酢酸ナトリウム塩の濃度と等しいとみなしてよい。 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が求まると、電離定数(原則6)の式に代入し、 $[\text{H}^+]$ を求め、pHが求まる。

【解説】

加えられた水酸化ナトリウムは、

$$0.10[\text{mol/L}] \times \frac{10.0}{1000}[\text{L}] = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

である。

また、酢酸は、

$$0.10[\text{mol/L}] \times \frac{20.0}{1000}[\text{L}] = 2.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

であるから、加えられた水酸化ナトリウムはすべて酢酸と反応し、 CH_3COONa が $1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$ 生成する。また、未反応の酢酸は、 $2.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-3} = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}]$ である。

溶液は、 $20.0[\text{mL}]$ (酢酸溶液)+ $10.0[\text{mL}]$ (水酸化ナトリウム溶液)= $30.0[\text{mL}]$ であるから、各濃度は、

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}] \div \frac{30.0}{1000} [\text{L}] = \frac{1.0}{30.0} [\text{mol/L}]$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol}] \div \frac{30.0}{1000} [\text{L}] = \frac{1.0}{30.0} [\text{mol/L}]$$

となる。混合溶液中では、



と電離しているが、(A)式はほとんど電離していないため、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ は電離前と等しいとみなす。また、 CH_3COONa は完全に電離するため、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COONa}]$ とみなす。すると、上記の計算より、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ が分かる。これらを電離定数 K_a の式に代入すると、

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

$$[\text{H}^+] = K_a = 2.0 \times 10^{-5} [\text{mol/L}] \quad (\because [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-])$$

となる。

以上から、

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log_{10}[\text{H}^+] \\ &= -\log_{10} 2.0 \times 10^{-5} \\ &= -\log_{10} 2 + 5 \log_{10} 10 \\ &= 5 - 0.30 = 4.7\end{aligned}$$

となる。

大問 3.

原則 8. アミノ酸

1 つの分子に、アミノ基-NH₂とカルボキシ基-COOH をもっている化合物を、アミノ酸という。特に、これら 2 つの官能基が、同一の炭素原子に結合したものを、 α -アミノ酸という。アミノ酸のうち、アミノ基とカルボキシ基を 1 個ずつもつものは、それらが分子中で中和しているとみなせるので、中性アミノ酸という。側鎖にカルボキシ基をもつものを酸性アミノ酸、アミノ基をもつものを塩基性アミノ酸という。また、アミノ酸の主要な成分元素 C、H、O、N 以外に、S(硫黄)を含むアミノ酸があり、これを含硫アミノ酸という。

原則 9. 光学異性体 → [2] に利用

4 種類の異なる原子または原子団と結合している炭素原子を不斉炭素原子いう。不斉炭素原子をもつ化合物は正四面体構造をしているが、分子内に対称要素も存在せず、重ね合わせることでできない 2 種類の異性体が存在する。この 2 種類は、結合の仕方は同じであるから、構造異性体ではなく、二重結合も存在しないので、幾何異性体でもない。不斉炭素に結合する置換基の空間配置のみ異なる異性体を、光学異性体という。

原則 10. アミノ酸の性質 → [2] に利用

アミノ酸は、塩基性を示すアミノ基-NH₂と酸性を示すカルボキシ基-COOH の両方をあわせもつので、酸と塩基のいずれも反応して塩を生成する。水溶液中では H⁺が移動し、-NH₃⁺と -COO⁻の構造をとっている。このように、同一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。中性付近では、双性イオンが多く存在する。アミノ酸の水溶液を酸性にすると、増加した H⁺が-COO⁻と結合して-COOH となる。一方、アミノ酸の水溶液を塩基性にすると、増加した OH⁻が-NH₃⁺の H⁺と中和し、-NH₂となる。よって、酸性では陽イオンが多くなり、塩基性では陰イオンが多くなる。

原則 11. アミノ酸、タンパク質の検出反応 → [5]、[6] に利用

アミノ酸が多数縮合してできたタンパク質には、ペプチド結合や種々の官能基が含まれている。これを利用して、各種の試薬を加えると、独特の呈色反応を起こし、検出や確認に利用される。この反応を以下にまとめる。

反応名	呈色	検出
ビウレット反応	赤紫色	アミノ酸が 3 つ以上つながっている
キサントプロテイン反応	黄色沈殿(塩基性で橙黄色)	芳香族アミノ酸を含む
硫黄反応	黒色沈殿	含硫アミノ酸を含む

〔1〕

【解説】

実験 2 で作用させた酵素が、カルボキシ基側を加水分解するので、加水分解した側が C-末端であると分かる。よって、酵素が作用する条件から、C-末端アミノ酸は芳香環をもつ。問題に与えられているアミノ酸の構造式をみると、芳香環をもつアミノ酸はチロシンただ一つなので、ペプチド C の C-末端アミノ酸はチロシンになる。

〔2〕

【方針】

実験 2 を読むと、アミノ酸 a は不斉炭素原子をもたないとあるので、問題に与えられている構造式で不斉炭素原子をもたないアミノ酸を探せばよい。

【解説】

問題に与えられているアミノ酸の構造式をみると、不斉炭素原子をもたないアミノ酸はグリシンただ一つなので、アミノ酸 a はグリシンである。

〔3〕

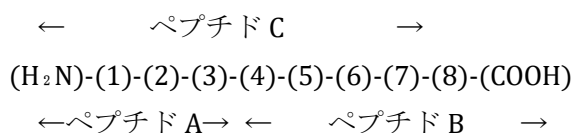
【方針】

まず、ペプチド A について述べられている実験 1 と実験 3 から、ペプチド A を構成するアミノ酸の条件をしぼる。さらに、実験 2 (〔1〕、〔2〕の答えを用いる) と実験 4 から、ペプチド B を構成するアミノ酸をみつける。ペプチド B を構成しないアミノ酸で、かつはじめに導いた A を構成するアミノ酸の条件に当てはまるアミノ酸が答である。

【解説】

実験 1 で作用させた酵素が、カルボキシ基側を加水分解するので、加水分解した側が C-末端であると分かる。酵素が作用する条件から、C-末端アミノ酸は塩基性アミノ酸である。この時点では、塩基性アミノ酸を含むペプチドが、ペプチド A かペプチド B かはまだ分からない。次に、実験 3 で、ペプチド A と C のみ陰極に向かって移動したとある。つまり、ペプチド A と C は正に帯電している。正に帯電しているのは、溶液中で -COO^- 基より -NH_3^+ 基が多いからであり、このことから、ペプチド A と C は塩基性アミノ酸を含む。ここで、ペプチド A は 3 分子のアミノ酸が結合しており、C-末端は塩基性アミノ酸であることが分かる。問題に与えられているアミノ酸の構造式をみると、塩基性アミノ酸は、リシンただ一つなので、ペプチド A の C-末端はリシンである(下図の(3))。

ここまでで、ペプチド X は以下のようにになっている。



実験 2(〔1〕、〔2〕で求めた答え)から、(8)がアミノ酸 a、つまりグリシンである。また、(7)がチロシンである。実験 4 から、ペプチド B の N-末端(4)はバリンである。

ここで、実験 4 でペプチド B の分子量 491 が与えられているから、アミノ酸(4)、(7)、(8)の分子量(問題に与えられている)を引くと、アミノ酸(5)と(6)の合計の分子量が求まる。アミノ酸(5)と(6)の合計の分子量 M とおく。1つのペプチド結合で H₂O が 1 分子(分子量 18)とれることに注意し、ペプチド B はペプチド結合が 4 か所あるから、

$$(\text{ペプチド B の分子量}) = ((4) \text{ から } (8) \text{ の分子量}) - 18 \times 4$$

$$491 = 117 + 181 + 75 + M - 72$$

$$M = 190$$

アミノ酸(5)と(6)の合計分子量は 190 であり、問題に与えられた各アミノ酸の分子量をみると、合計が 190 になるのはグリシンとプロリンの組み合わせのみである。よって、(3)から(8)までのアミノ酸がわかったので、以上から、(1)、(2)は残りのアミノ酸であるセリンとシステインのどちらかになる。実験 1 から実験 4 で(1)、(2)の配列は決定できないので、問題文に書いてあるように、分子量の小さい順に並べると、セリン、システイン、リシンのとなる。

また、光学異性体は考えないので、ペプチド A の構造異性体は、セリン、システイン、リシンのアミノ酸配列の仕方は何通りあるかを考えればよい。これは、異なる 3 つのものの順列であるので、 $3! = 6$ 通りである。よって、ペプチド A の構造異性体は 6 種類である。

〔4〕

【方針】

〔3〕が解ければ容易である。〔3〕の解説の途中で、すでにペプチド B を構成するアミノ酸(4)から(8)は分かっているので、あとは配列が決定できない部分を分子量の小さい順に並べればよい。

【解説】

〔3〕の解説から、アミノ酸(4)はバリン、(7)はチロシン、(8)はグリシンであり、(5)と(6)はグリシンとプロリンのどちらかである。実験 1 から実験 4 で(5)、(6)の配列は決定できないので、分子量の小さい順に並べると、以上から、バリン、グリシン、プロリン、チロシン、グリシンとなる。

〔5〕

【方針】

問題文に黒色沈殿とあるので、硫黄反応がおこっている(原則 1 1)。これは、硫黄 S が酢酸鉛(II)水溶液の Pb²⁺ と反応して、PbS の黒色沈殿をつくる。よって、S 原子を含むペプチドを選べばよい。

【解説】

問題に与えられている構造式をみると、S 原子を含むアミノ酸は、システインのみである。

〔3〕の解説から、システインはアミノ酸配列(1)と(2)のどちらかである。アミノ酸配列(1)、(2)を含むのは、ペプチド A とペプチド C なので、答えは(ア)、(ウ)となる。

〔6〕

【方針】

問題文に黄色、橙黄色とあるので、キサントプロテイン反応が起こっている(原則 1 1)。よって、芳香環を含むペプチドを選べばよい。

【解説】

問題に与えられている構造式をみると、芳香環を含むアミノ酸はチロシンのみである。〔3〕の解説から、チロシンはアミノ酸配列(7)より、これを含むのはペプチド B とペプチド C である。よって、答えは(イ)、(ウ)となる。

大問 4

原則 1 2. ルシャトリエの原理 → [2] に利用

可逆反応が平衡状態にあるとき、温度、圧力、濃度が変化すると、正反応または逆反応の方向に反応が進み、新しい条件に応じた平衡状態になる(平行移動)。

1884 年、フランスのルシャトリエは、平行移動について以下の法則を発見した。

「可逆反応が平衡状態にあるとき、外部から平衡を支配する条件(温度、圧力、濃度)を変えると、その影響を緩和する方向へ平衡が移動し、新しい平衡状態となる。」

この法則を、ルシャトリエの原理という。この原理は、化学平衡に限らず、気液平衡や溶解平衡など、化学変化を起こさない平衡にもあてはまる。

例えば、



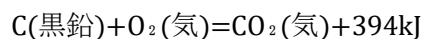
で表される可逆反応が平衡状態にあるとする。圧力を上げると、平衡はその影響を緩和する方向、つまり圧力を下げる方向に進む。分子数が減少すると圧力は下がるので、平衡は NH_3 を生成する方向へ進み、新たな平衡状態になる。

原則 1 3. 熱化学方程式 → [2] に利用

物質が化学変化をする際、必ず熱の出入りを伴う。熱を発生しながら進む反応を発熱反応、熱を吸収しながら進む反応を吸熱反応という。

化学反応式の中に反応熱を加え、両辺を等号=で結んだ式を熱化学方程式という。

例えば、炭素(黒鉛)1mol が完全燃焼して二酸化炭素になるとき、394kJ(キロジュール)の熱量が発生するが、この熱化学方程式は、



と表される。

熱化学方程式は以下の約束に従って書く。

1. 反応熱は化学反応式の右辺に記し、両辺を等号で結ぶ。このとき、反応熱の符号は、発熱反応では+、吸熱反応では-をつける。
2. 反応熱は、着目する物質 1mol あたりの値で表す。必ずこの物質の係数が 1 になるようにするので、他の物質の係数が分数になることもある。
3. 反応熱の値は物質の状態によっても異なる。そのため、化学式に記された物質の後に、物質の状態(気)、(液)、(固)を書く。また、同素体をもつ場合にも、C(炭素)、C(ダイヤモンド)という具合で区別する。

原則 1 4. 気体の状態方程式 → [3]、[4] に利用

圧力 $P[\text{Pa}]$ 、体積 $V[\text{L}]$ 、絶対温度 $T[\text{K}]$ 、物質質量 $n[\text{mol}]$ とすると、

$$PV=nRT$$

が成り立つ。これを、気体の状態方程式という。

ここで、 R は $R=8.31 \times 10^3 [\text{Pa}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol}]$ で、気体の種類に関係しない普遍的な定数である。

この R を気体定数という。

原則 1 5. アルカン → [4] に利用

鎖状の炭素骨格をもち、炭素原子間の結合がすべて単結合でつながっている鎖式飽和炭化水素を、アルカンという。アルカンの分子中の炭素元素の数を n とすると、一般式は $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ で表される。 $n=10$ までのアルカンの名前を以下に示す。

n	分子式	名称
1	CH_4	メタン
2	C_2H_6	エタン
3	C_3H_8	プロパン
4	C_4H_{10}	ブタン
5	C_5H_{12}	ペンタン
6	C_6H_{14}	ヘキサン
7	C_7H_{16}	ヘプタン
8	C_8H_{18}	オクタン
9	C_9H_{20}	ノナン
10	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	デカン

原則 1 6. 沸点上昇 → [5] に利用

スクロースのような不揮発性物質を溶かした溶液は、純溶媒より蒸気圧は低下する。蒸気圧が低下すると、一方で沸点は上昇する。純溶媒の沸点 $T[^\circ\text{C}]$ 、不揮発性物質の溶けた溶液の沸点 $T'[^\circ\text{C}]$ とすると、 $T < T'$ である。両沸点の差 $\Delta t = T' - T$ を沸点上昇度という。希薄溶液では、沸点上昇度 Δt は、溶液の質量モル濃度 m に比例する。

$$\Delta t = K_b \cdot m$$

K_b は比例定数であり、モル沸点上昇という。

原則 1 7. 質量モル濃度 → [5] に利用

溶媒 1kg に溶けている溶質の物質量[mol]で表した濃度を質量モル濃度という。単位は [mol/kg] である。溶液の温度変化を調べる沸点上昇や凝固点降下で用いられる。

〔1〕

【方針】

ひっかけ問題である。実験操作の内容が詳細であり、密度までかいてあるから迷うかもしれないが、気体は熱運動により全方向に拡散し、均一になる。迷ったときは、日常の場合に置き換えて考えるとよい。

【解説】

気体は質量に関係なく拡散し均一になるので、事象①、②とも(オ)になる。もし気体が均一にならず質量が関係するとしたら、空気中の酸素は部屋の下側、水素は上側に片寄るので、身長が低い人は呼吸できるが、身長の高い人は酸欠で呼吸できなくなってしまい、明らかにおかしい。もし迷った場合は、身近なもので例えてみると答えが導ける場合がある。

〔2〕

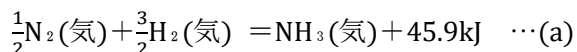
【方針】

(1)問題に与えられているアンモニア(気体)の生成熱を用いる。生成熱とは、「化合物 1mol がその成分元素の単体から生成するときに発生または吸収する熱量」である。すべて単体を原料としていることに注意する。今回は、問題文に「窒素(気体)1mol は…」とあるので、生成熱の熱化学方程式をつくったあとに、窒素の係数を 1 にすることに気をつける。

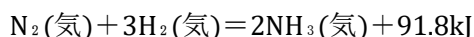
(2)反応を促進する条件の問題は、ルシャトリエの原理(原則 1 2)に基づいて考える。

【解説】

(1)問題に、アンモニア(気体)の生成熱は 45.9kJ/mol とあるので、これを用いてアンモニア(気体)の熱化学方程式をつくる。原則 1 4 の約束に従う。化学方程式と同じく、等号=の左側を反応前、右側を反応後として式を書く。今回着目する物質は生じたアンモニア NH₃であるから、NH₃の係数を 1 とする。また、成分元素は窒素(気体)と水素(気体)なので、N₂、H₂と表記する(N、H ではない)。これらを踏まえると、アンモニア(気体)の生成熱の熱化学方程式は、



となる。今回の問題は、窒素(気体)1mol と反応したときの熱化学方程式とあるので、N₂の係数を 1 にする。よって、(a)式の両辺を 2 倍する。以上から、答えとなる熱化学方程式は、



となる。

(2)反応を促進させる、つまり(a)式で右へ反応が進むにはどうすればよいか考える。このとき、ルシャトリエの原理に基づいて考える。選択肢をみると、温度と圧力についてかいてあるので、温度、圧力について順に調べる。まず、温度についてだが、反応が右に進むためには、発熱反応をおこしやすくすればよい。低温にするほど、影響を緩和する

方向、つまり発熱を促す方向に反応が進むので、温度は低温にするのが望ましい。次に、圧力についてだが、等号=の左側と右側の分子数の変化に注目する。(a)式をみると、 N_2 と H_2 の合計2molから NH_3 1molが生成される。よって、反応が右に進むとき、分子数は減少するので圧力が低下する。圧力を低下させようとする方向に反応を進めるためには、高圧にすればよい。以上から、促進する条件は、(ウ)低温・高圧である。

[3]

【方針】

問題文に、気体の温度、圧力、体積、質量が与えられているので、気体の状態方程式(原則14)を用いる。問題文に、一定の圧力Pでピストンを押すとあるので、ピストンが止まるときのヘリウムの圧力はPである。

【解説】

水素 H_2 、ヘリウム He の分子量はそれぞれ2.0、4.0であるから、水素の物質量は $\frac{2.0 \times 10^{-4}}{2.0}$ [mol]、

ヘリウムの物質量は $\frac{6.0 \times 10^{-4}}{4.0}$ [mol]である。P、V、Tは一定であり、求めるヘリウムの体積を

V[mL]とにおいて、水素とヘリウムそれぞれについて気体の状態方程式に代入すると、

$$P \times \frac{2.0}{1000} = \frac{2.0 \times 10^{-4}}{2.0} RT \quad \cdots (b)$$

$$P \times \frac{V}{1000} = \frac{6.0 \times 10^{-4}}{4.0} RT \quad \cdots (c)$$

となる。(c)を(b)で割ると、

$$\frac{V}{1000} \times \frac{1000}{2.0} = \frac{6.0 \times 10^{-4}}{4.0} \times \frac{2.0}{2.0 \times 10^{-4}}$$

$$V = 3.0 [\text{mL}]$$

と求まる。

[4]

【方針】

問題文に、気体の温度、圧力、体積、質量が与えられているので、気体の状態方程式(原則14)を用いる。代入すると、混合ガスの平均分子量が求まる。この分子量に近いアルカンを見つける(原則15を参考にする)。

【解説】

混合ガスの平均分子量をMとおく。混合ガスの物質量は、 $\frac{90}{M}$ [mol]となる。混合ガスについて、気体の状態方程式に代入すると、

$$1.0 \times 10^5 \times 39 = \frac{90}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$

$$M = \frac{90 \times 8.3 \times 3 \times 10^5}{39 \times 10^5} \doteq 57.46 \quad \cdots(d)$$

アルカン C_nH_{2n+2} の分子量は、

$$12 \times n + 1 \times (2n + 2) = 14n + 2 \quad \cdots(e)$$

である。

(d)、(e)から、平均分子量 M に最も近いアルカンは、

$$14n + 2 = 57.46$$

$$n \doteq 3.96 \doteq 4$$

より、求める主成分のアルカンは、ブタン C_4H_{10} である。

[5]

【方針】

問題文に希薄溶液という言葉がでているので、沸点上昇度を求めるようにする。そのために、まず塩化ナトリウムとスクロースの質量モル濃度を求める(原則17)。塩化ナトリウム溶液について、沸点上昇度の式(原則16)から、 K_b がわかる。 K_b が求まると、スクロースの質量モル濃度がわかっているので、スクロース混合溶液の沸点上昇度が求まる。

【解説】

NaClの分子量は、 $23.0 + 35.5 = 58.5$ である。NaClの質量モル濃度を求めるにあたり、考えやすいように、溶液100gで考えると、NaClの物質量は、

$$100 \times \frac{0.9}{100} \times \frac{1}{58.5} = \frac{0.9}{58.5} [\text{mol}]$$

である。溶媒質量は溶液100[g]からNaCl0.9[g]を引けばよい。塩化ナトリウムは溶液中で、 $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ と電離するので、水溶液中での物質量は2倍になる。よって、塩化ナトリウムの質量モル濃度 m_1 は、

$$m_1 = 2 \times \frac{0.90}{58.5} [\text{mol}] \div \frac{100 - 0.90}{1000} [\text{kg}] = 2 \times \frac{0.90}{58.5} \times \frac{1000}{100 - 0.9} [\text{mol/kg}]$$

となる。

スクロース $C_{12}H_{22}O_{11}$ の分子量は342である。スクロースは溶液中で電解しない。塩化ナトリウムと同濃度なので、上記の同じ考え方をすると、スクロースの質量モル濃度 m_2 は、

$$m_2 = \frac{0.90}{342} \times \frac{1000}{100 - 0.90} [\text{mol/kg}]$$

となる。

問題文から、塩化ナトリウムの沸点上昇度は、 $100.16 - 100 = 0.16 [^\circ\text{C}]$ であるとわかる。塩化ナトリウム溶液とスクロース溶液は同濃度で同条件であるから、スクロース溶液の沸点上昇度 Δt とすると、沸点上昇度の式(原則17)より、

$$0.16 = K_b \cdot m_1 \quad \cdots(f)$$

$$\Delta t = K_b \cdot m_2 \quad \cdots(g)$$

となる。(g)を(f)で割ると、

$$\frac{\Delta t}{0.16} = \frac{m_2}{m_1}$$

上記から、 m_1 、 m_2 を代入すると、

$$\begin{aligned}\Delta t &= \frac{0.90}{342} \times \frac{1000}{100-0.90} \times \frac{1}{2} \times \frac{58.5}{0.90} \times \frac{100-0.90}{1000} \times 0.16 \\ &= \frac{58.5}{342} \times 0.08 \\ &= 0.013 \approx 0.01\end{aligned}$$

スクロース溶液の沸点上昇度は $0.01[^\circ\text{C}]$ であるので、求める沸点は、 $100+0.01=100.01[^\circ\text{C}]$