

クラス		受験番号	
出席番号		氏名	

2017年度 第3回 全統記述模試

学習の手引き【解答・解説集】

数 学 ・ 理 科

【2017年10月実施】

● 数 学	1
● 理 科		
物理基礎	42
化学基礎	47
生物基礎	53
地学基礎	59
物 理	68
化 学	82
生 物	96
地 学	108

※英語冊子巻末に「自己採点シート」と「学力アップ・志望校合格のための復習法」を掲載していますので、志望校合格へむけた効果的な復習のためにご活用ください。

河合塾



1761230119501040



化学

1 金属元素, 金属イオンの性質

▶ 解答 ◀

I	問1	CO ₂	問2	(ア)	問3	(1) Cu(OH) ₂	(2)	(イ)	
	問4	A	塩化バリウム		B	クロム酸カリウム		C	硝酸ナトリウム
	問5	(エ)	問6	Cr ₂ O ₇ ²⁻					
II	問7	(1)	7.0	(2)	1.0 × 10 ¹⁰				

配点 (25点)

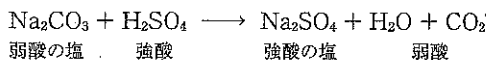
I 問1 2点 問2 2点 問3 (1) 2点 (2) 2点 問4 各2点×3
 問5 2点 問6 3点
 II 問7 (1) 3点 (2) 3点

出題のねらい

- I 金属イオンの性質に関する知識を確認する問題である。
- II 溶解度積に関する思考力を試す問題である。

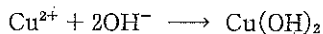
解説

I
 問1 弱酸の塩に強酸を加えると、弱酸が遊離して強酸の塩が得られる。したがって、Na₂CO₃の水溶液に希H₂SO₄を加えて酸性にすると、CO₂(気体X)を発生して、Na₂SO₄が得られる。

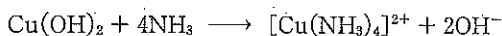


問2 Cu²⁺の水溶液の炎色反応は青緑色である。

問3 (1) CuSO₄水溶液にNaOH水溶液を加えると、水酸化銅(II) Cu(OH)₂の青白色の沈殿が生成する。



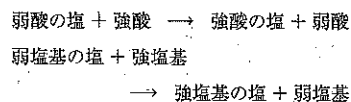
(2) Cu(OH)₂の沈殿に、濃NH₃水を加えると、Cu(OH)₂はテトラアンミン銅(II)イオン [Cu(NH₃)₄]²⁺ になって溶解し、深青色の水溶液が得られる。この錯イオンの形は正方形である。



問4 化合物Aの水溶液は、黄緑色の炎色反応を示すことから、AはBa²⁺を含むBaCl₂(塩化バリウム)である。水溶液の色が黄色である化合物Bは、K₂CrO₄(クロム酸カリウム)である。化合物Cの水溶液は、Na₂CO₃の水溶液と同様に黄色の炎色反応を示すこと

整理

弱酸, 弱塩基の遊離



整理

炎色反応

Li 赤色, Na 黄色, K 赤紫色,
 Ca 橙赤色, Sr 深赤色, Ba 黄緑色,
 Cu 青緑色

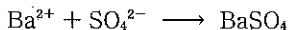
整理

おもなアンミン錯イオンの色と形

[Ag(NH₃)₂]⁺ ……無色, 直線形
 [Cu(NH₃)₄]²⁺ ……深青色, 正方形
 [Zn(NH₃)₄]²⁺ ……無色, 正四面体

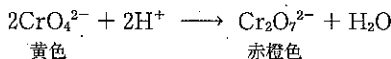
から、CはNa⁺を含むNaNO₃(硝酸ナトリウム)である。

問5 BaCl₂(A)の水溶液に希H₂SO₄を加えると、BaSO₄の白色沈殿(沈殿Y)が生成する。

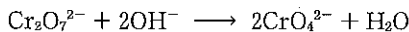


- (ア) 誤り。BaSO₄は強酸の塩であり、強酸である塩酸には溶けない。
 (イ) 誤り。BaSO₄はNH₃水に溶けない。
 (ウ) 誤り。セッコウはCaSO₄の二水和物CaSO₄・2H₂Oである。
 (エ) 正しい。BaSO₄はX線撮影の造影剤として用いられる。

問6 K₂CrO₄(B)の水溶液に希H₂SO₄を加えて酸性にすると、黄色のCrO₄²⁻が赤橙色のCr₂O₇²⁻に変化する。



なお、K₂Cr₂O₇水溶液にNaOH水溶液を加えて塩基性になると、Cr₂O₇²⁻がCrO₄²⁻になり、赤橙色から黄色になる。



II

問7 (1) Zn(OH)₂の白色沈殿が生じている水溶液中では、①式の溶解平衡の状態になり、その溶解度積K_{sp}は次のとおりである。



$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-17} (\text{mol/L})^3$$

Zn(OH)₂の沈殿が生じ始めるとき、[Zn²⁺] = 1.0 × 10⁻³ mol/Lとみなしてよいので、K_{sp} = [Zn²⁺][OH⁻]²より、

$$1.0 \times 10^{-17} (\text{mol/L})^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times [\text{OH}^-]^2$$

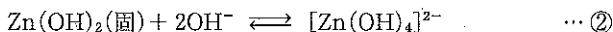
$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

これより、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-7}) = 7.0 = a$$

(2) Zn(OH)₂の沈殿が生じている水溶液に、さらにNaOH水溶液を加えていくと、Zn(OH)₂は錯イオン[Zn(OH)₄]²⁻になって溶け、②式で表される平衡状態になる。



②式の平衡定数Kは次のとおりである。

$$K = \frac{[[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 1.0 \times 10 \text{ L/mol}$$

水溶液のpHがbのとき、はじめに存在したZn²⁺のほとんどすべてが[[Zn(OH)₄]²⁻になっているので、

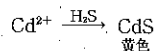
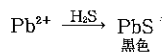
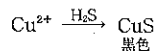
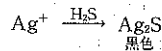
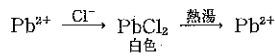
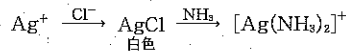
$$[[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}] \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$K = \frac{[[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} \text{ より、}$$

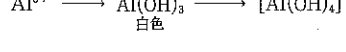
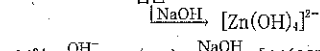
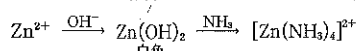
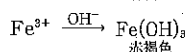
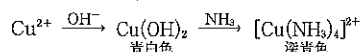
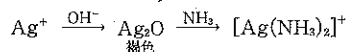
$$1.0 \times 10 \text{ L/mol} = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{[\text{OH}^-]^2}$$

整理

おもな金属イオンの性質



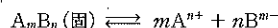
酸性水溶液からは沈殿しない



整理

溶解度積

難溶性の塩A_mB_nが沈殿して溶解平衡の状態にあるとき、水溶液中のAⁿ⁺のモル濃度[Aⁿ⁺](mol/L)と、B^{m-}のモル濃度[B^{m-}](mol/L)には、次の関係が成立する。



$$K_{sp} = [\text{A}^{n+}]^m [\text{B}^{m-}]^n$$

ここで、K_{sp}を溶解度積とよぶ。

整理

水のイオン積と水素イオン指数

$$\text{水のイオン積 } K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$25^\circ\text{Cで、} K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

水素イオン指数

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

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

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

よって、

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log_{10}(1.0 \times 10^{-12}) = 12.0 = b$$

このとき、①式の平衡も同時に成立しているので、

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \text{ より、}$$

$$1.0 \times 10^{-17} (\text{mol/L})^3 = [\text{Zn}^{2+}] \times (1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L})^2$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

以上より、 Zn^{2+} と $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ のモル濃度の比は、

$$[\text{Zn}^{2+}] : [[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]$$

$$= 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol/L} : 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1 : 1.0 \times 10^{10}$$

なお、この結果より〜部は妥当であることがわかる。

2 気相平衡

▶ 解答 ◀

問1	(ウ)				
問2	(1)	$K_c = \frac{[C_3H_6][H_2]}{[C_3H_8]}$	(2)	$K_c = \frac{K_p}{RT}$	
問3	(1)	(a)	$n(1-\alpha)$	(b)	$n(1+\alpha)$
	(2)	$p_{C_3H_8} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}P$		(3)	$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}P$
問4	0.50	問5	$8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$	問6	0.33

配点 (23点)

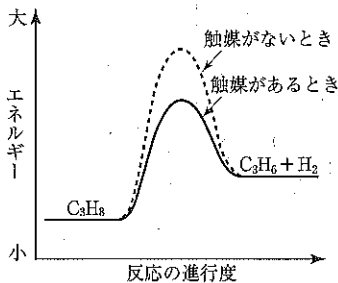
問1 2点 問2 (1) 2点 (2) 2点 問3 (1) 各2点×2 (2) 2点 (3) 2点
 問4 3点 問5 3点 問6 3点

出題のねらい

気体反応の化学平衡と平衡定数の取り扱いに関する理解を試す問題である。

解説

問1 ②式より、 C_3H_8 の分解反応は吸熱反応だから、 C_3H_8 1 mol のもつエネルギーよりも、 C_3H_6 1 mol と H_2 1 mol のもつエネルギーの和の方が大きくなるので、(ウ)か(エ)に絞られる。また、触媒があるときの方が反応の活性化エネルギーが小さくなるので、(ウ)が正解である。



問2 (1) 化学平衡の法則より、①式の濃度平衡定数 K_c は、次の④式で表される。

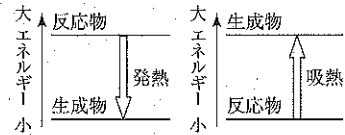
$$K_c = \frac{[C_3H_6][H_2]}{[C_3H_8]} \quad \dots \text{④}$$

(2) 平衡状態における C_3H_8 の物質量を $n_{C_3H_8}$ [mol]、気体の体積を V [L] とすると、理想気体の状態方程式より、

$$p_{C_3H_8}V = n_{C_3H_8}RT$$

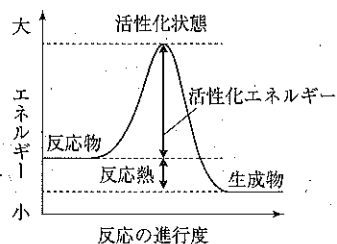
整理

発熱反応と吸熱反応



活性化エネルギー

化学反応は、活性化状態とよばれるエネルギーの高い状態を経て進行する。反応物を活性化状態にするために必要な最小のエネルギーを活性化エネルギーという。触媒は活性化エネルギーを低下させるはたらきがある。



$$[C_3H_8] = \frac{n_{C_3H_8}}{V} \text{ だから,}$$

$$p_{C_3H_8} = \frac{n_{C_3H_8}}{V} RT = [C_3H_8] RT \quad \dots ⑤$$

C_3H_6 , H_2 についても, 同様にして,

$$p_{C_3H_6} = [C_3H_6] RT \quad \dots ⑥$$

$$p_{H_2} = [H_2] RT \quad \dots ⑦$$

⑤, ⑥, ⑦ 式を, ③ 式に代入して整理すると,

$$K_p = \frac{[C_3H_6] RT [H_2] RT}{[C_3H_8] RT} = \frac{[C_3H_6] [H_2]}{[C_3H_8]} RT = K_c RT$$

よって,

$$K_c = \frac{K_p}{RT}$$

問 3 (1) 反応による各物質の物質量的変化は次のようになる。

	C_3H_8	\rightleftharpoons	C_3H_6	+	H_2	気体全体
反応前	n		0		0	n
変化量	$-n\alpha$		$+n\alpha$		$+n\alpha$	$+n\alpha$
平衡時	$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$n\alpha$	$n(1+\alpha)$

(単位: mol)

(2) 「分圧 = 全圧 × モル分率」より, C_3H_8 の分圧 $p_{C_3H_8}$ は,

$$p_{C_3H_8} = P \times \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \quad \dots ⑧$$

同様に, C_3H_6 の分圧 $p_{C_3H_6}$ と H_2 の分圧 p_{H_2} はそれぞれ次のようになる。

$$p_{C_3H_6} = P \times \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P \quad \dots ⑨$$

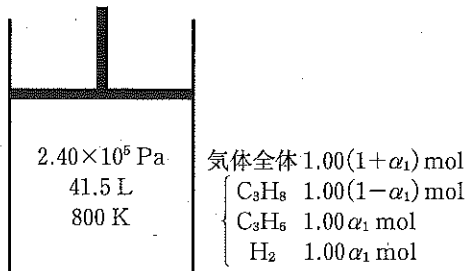
$$p_{H_2} = P \times \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P \quad \dots ⑩$$

(3) ⑧, ⑨, ⑩ 式を ③ 式に代入して整理すると,

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} P \times \frac{\alpha}{1+\alpha} P}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P \quad \dots ⑪$$

問 4 状態 I における C_3H_8 の解離度を α_1 とすると, 平衡状態における容器内の気体の物質量は, それぞれ次のように表される。

状態 I



整理

化学平衡(質量作用)の法則

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ について, 平衡時の各物質のモル濃度 $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ には次の関係が成立する。

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K は平衡定数とよばれ, 温度が一定なら一定の値となる。次に示す圧平衡定数と区別する場合, K を K_c と書いて, 濃度平衡定数とよぶ。

圧平衡定数

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ の気体反応について, 平衡時の各気体の分圧 p_A , p_B , p_C , p_D には次の関係が成立する。

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

K_p は圧平衡定数とよばれ, 温度が一定なら一定の値となる。

気体全体について、理想気体の状態方程式より、

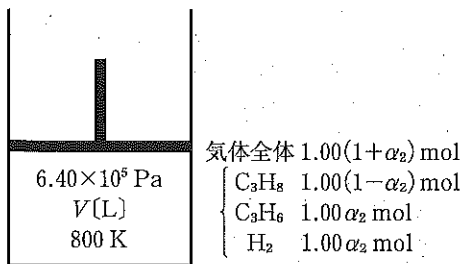
$$2.40 \times 10^5 \text{ Pa} \times 41.5 \text{ L} \\ = 1.00(1 + \alpha_1) \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 800 \text{ K} \\ \alpha_1 = 0.50$$

問5 800 Kにおける①式の K_p は、 $\alpha_1 = 0.50$ 、 $P = 2.40 \times 10^5 \text{ Pa}$ を①式に代入すると、

$$K_p = \frac{0.50^2}{1 - 0.50^2} \times 2.40 \times 10^5 \text{ Pa} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

問6 状態Ⅱにおける C_3H_8 の解離度を α_2 、気体の体積を $V(\text{L})$ とすると、平衡状態における容器内の気体の物質量は、それぞれ次のように表される。

状態Ⅱ



温度は800 Kで一定だから、 K_p の値は変化しない。よって、①式より、

$$\frac{\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} \times 6.40 \times 10^5 \text{ Pa} = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\alpha_2^2 = \frac{1}{9} = \left(\frac{1}{3}\right)^2$$

$0 < \alpha_2 < 1$ より、

$$\alpha_2 = \frac{1}{3} = 0.333 \doteq 0.33$$

なお、以上の結果より、圧力を高くすると、①式の平衡が左に移動することがわかる。

3 燃料電池, 電気分解

▶ 解答 ◀

I	問1	e^-	(イ)	H^+	(エ)	問2	$0 \rightarrow -2$		
	問3	(1)	0.25 mol		(2)	$9.7 \times 10^4 \text{ C}$	問4	67 %	
II	問5	あ	負	い	正				
	問6	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$				$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$			
	問7	81 %		問8	0.68 g				

配点 (24点)

I 問1 各1点×2 問2 2点 問3 (1) 2点 (2) 3点 問4 3点
 II 問5 2点(完答) 問6 各2点×2(順不同) 問7 3点 問8 3点

出題のねらい

- I 燃料電池を題材とした電池の基本事項の確認と計算の問題である。
- II 銅の電解精錬を題材とした電気分解の理解度を試す問題である。

解説

I

問1 リン酸型水素-酸素燃料電池の放電時に各電極で起こる変化は次の①, ②式で表される。

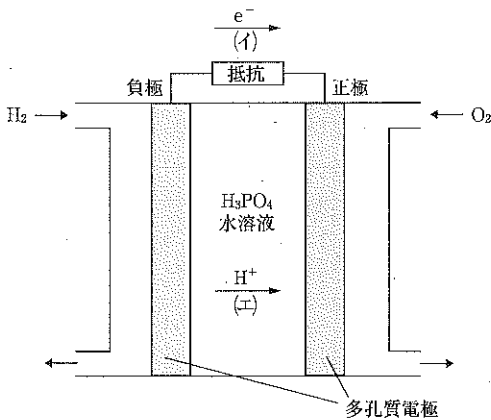
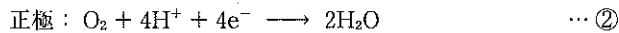


図1

放電時に e^- は導線中を負極から正極(図1の(イ)の向き)へ移動し, H^+ はリン酸水溶液中を負極から正極(図1の(エ)の向き)へ移

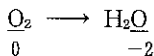
整理

電池

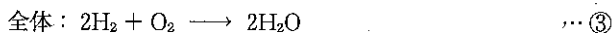
- 負極…放電時に還元剤が電子を放出し, 酸化反応が起こる電極。
- 正極…放電時に酸化剤が電子を受け取り, 還元反応が起こる電極。
- 活物質…負極または正極において, 電子を放出したり受け取ったりする物質。

動する。

問2 単体を構成する原子の酸化数は0である。また、一般に化合物中のO原子の酸化数は-2である。したがって、②式におけるO原子の酸化数の変化は、次のとおりである。



問3 (1) 電池全体の反応は、③式のようにH₂の燃焼反応と同じ反応になる。



したがって、負極でH₂が2 mol消費されるとき、正極でO₂が1 mol消費される。負極で消費されたH₂の物質量は、

$$\frac{11.2 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = 0.50 \text{ mol}$$

よって、正極で消費されたO₂の物質量は、

$$0.50 \text{ mol} \times \frac{1}{2} = 0.25 \text{ mol}$$

(2) ①式より、H₂が1 mol消費されると、e⁻が2 mol放出されるので、このとき流れたe⁻の物質量は、

$$0.50 \text{ mol} \times 2 = 1.0 \text{ mol}$$

よって、流れた電気量は、

$$9.65 \times 10^4 \text{ C/mol} \times 1.0 \text{ mol} = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ C}$$

問4 H₂ 0.50 molの消費によって流れた電気量が9.65 × 10⁴ C、電圧は1.0 Vだから、このとき得られた電気エネルギーは、

$$9.65 \times 10^4 \text{ C} \times 1.0 \text{ V} = 9.65 \times 10^4 \text{ J} = 96.5 \text{ kJ}$$

H₂ 0.50 molの燃焼によって放出される熱量は、

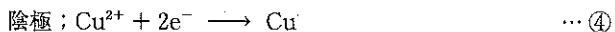
$$286 \text{ kJ/mol} \times 0.50 \text{ mol} = 143 \text{ kJ}$$

よって、求める割合は、

$$\frac{96.5 \text{ kJ}}{143 \text{ kJ}} \times 100 = 67.4 \% \approx 67 \%$$

II

問5 純銅板を両電極に用いて硫酸銅(II)水溶液の電気分解を行った場合、陰極と陽極では、それぞれ次の変化が起こる。



実験では、純銅板の質量が増加し、合金板の質量が減少したので、純銅板は④式の変化が起こる陰極として用い、合金板は⑤式の変化が起こる陽極として用いている。したがって、この電気分解は、純銅板を電池の負極に接続し、合金板を電池の正極に接続して行っている。

問6 陽極に用いた合金板では、Cuが溶け出すとともに、Cuよりイオン化傾向が大きいZnも、次の⑥式のようにZn²⁺となって溶け出す。

整理

酸化数の決め方

①単体を構成する原子…0

②化合物や多原子イオンを構成する原子

アルカリ金属原子、H原子…+1

2族、12族の原子…+2

Al原子…+3

O原子…-2

(ただし、過酸化物中のO原子は-1)

他の原子の酸化数は、

化合物の場合：酸化数の総和 = 0

多原子イオンの場合：

酸化数の総和 = 符号を付けた価数

より算出する。

整理

電気量の求め方

n [mol] の電子が流れたときの電気量

Q [C] は、

$$Q[\text{C}] = F[\text{C/mol}] \times n[\text{mol}]$$

F : ファラデー定数

i [A] の電流が t [s] 流れたときの電気量

Q [C] は、

$$Q[\text{C}] = i[\text{A}] \times t[\text{s}]$$

整理

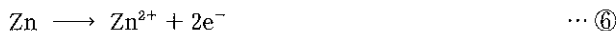
電気分解の電極

陽極：外部電源の正極に接続した電極。

酸化反応が起こる。

陰極：外部電源の負極に接続した電極。

還元反応が起こる。



また、Cu よりイオン化傾向が小さい Ag は、単体のまま陽極の下に沈殿する。

陰極に用いた純銅板では、④式の変化が起こり、銅が析出する。このとき、Zn はイオン化傾向が大きいため、陽極から溶け出した Zn^{2+} はそのまま水溶液中に残る。

この結果、純度の高い Cu の単体を得ることができる。

問7 この実験で、陰極および陽極で起こる変化(④～⑥式)を、次の図2にまとめて模式的に表す。

純銅板に析出した Cu の物質量を x [mol]、合金板から溶け出した Cu、Zn の物質量を、それぞれ y [mol]、 z [mol] とする。

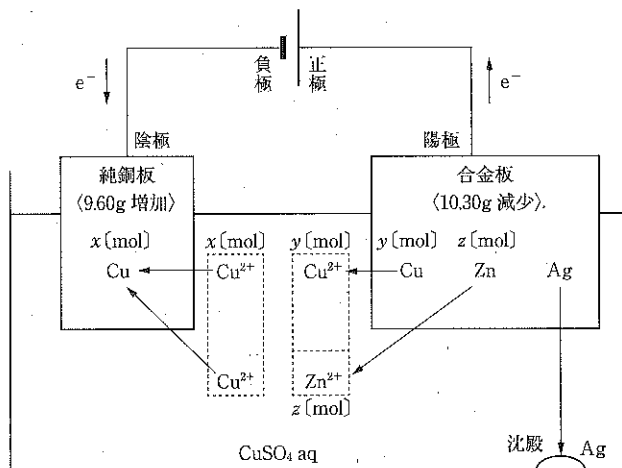


図2

純銅板の質量が 9.60 g 増加したので、

$$x = \frac{9.60 \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} = 0.150 \text{ mol}$$

合金板から溶け出した Zn の物質量は、 CuSO_4 水溶液中で減少した Cu^{2+} の物質量と等しいので、

$$z = (1.000 - 0.960) \text{ mol/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L} = 0.020 \text{ mol}$$

④～⑥式より、 $x = y + z$ だから、

$$y = x - z = 0.150 \text{ mol} - 0.020 \text{ mol} = 0.130 \text{ mol}$$

したがって、合金板の Cu の含有率は、

$$\frac{64 \text{ g/mol} \times 0.130 \text{ mol}}{10.30 \text{ g}} \times 100 = 80.7\% \approx 81\%$$

問8 合金板の質量減少 10.30 g のうち、Cu と Zn の質量は、

$$\text{Cu} : 64 \text{ g/mol} \times 0.130 \text{ mol} = 8.32 \text{ g}$$

$$\text{Zn} : 65 \text{ g/mol} \times 0.020 \text{ mol} = 1.30 \text{ g}$$

よって、合金板(陽極)の下に生じた沈殿 Ag の質量は、

$$10.30 \text{ g} - (8.32 + 1.30) \text{ g} = 0.68 \text{ g}$$

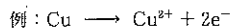
整理

水溶液の電気分解の電極反応

陽極：

①電極が Pt または C 以外するとき

⇒ 電極の金属が溶け出す。



②電極が Pt または C のとき

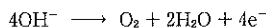
(i) 水溶液中に Cl^- 、 Br^- 、 I^- があるとき

⇒ Cl_2 、 Br_2 、 I_2 が生成する。

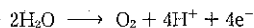


(ii) 水溶液中に Cl^- 、 Br^- 、 I^- がな

いとき



(塩基性)

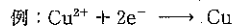


(中性・酸性)

陰極：

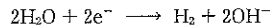
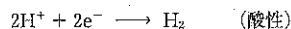
(i) 水溶液中に重金属イオン (Cu^{2+} 、 Ag^+ など) があるとき

⇒ 重金属の単体が析出する。



(ii) 水溶液中に重金属イオンがないとき

⇒ H_2 が発生する。



(中性・塩基性)

4 芳香族化合物, アミノ酸とペプチド

▶ 解答 ◀

I	問1		問2	アセトン			
			問3	(エ)			
	問4						
	問5	C	(イ), (ウ)	D	(ア), (イ)		
問6	Y			Z			
II	問7	あ	不斉炭素	い	等電点	問8	高い
	問9	(1)	(ア), (ウ)	(2)	5種類		

配点 (28点)

I 問1 2点 問2 2点 問3 2点 問4 2点 問5 各2点×2(各々 順不同)

問6 各3点×2

II 問7 各2点×2 問8 2点 問9 (1) 2点(順不同) (2) 2点

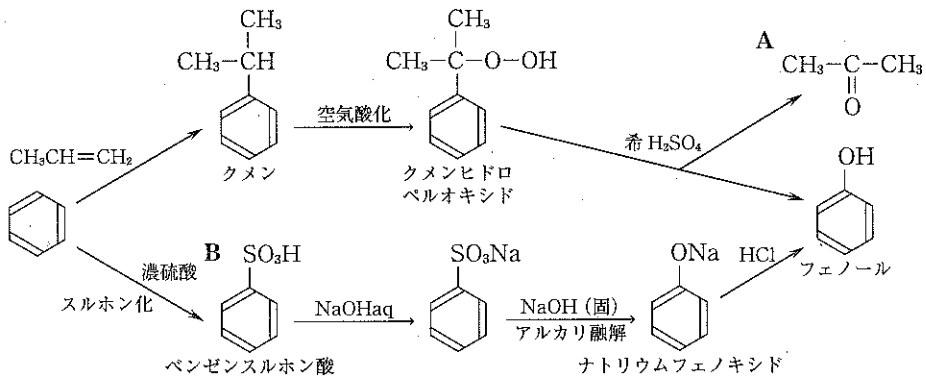
出題のねらい

I フェノールおよびその誘導体の製法と性質に関する知識を確認し, 応用力を試す問題である。

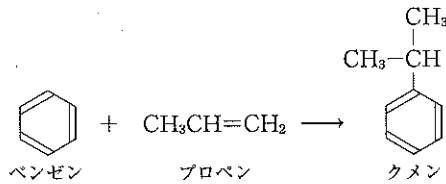
II アミノ酸やペプチドに関する知識を確認する問題である。

解説

I
ベンゼンからクメンを経てフェノールを合成する反応経路, および, ベンゼンからベンゼンスルホン酸を経てフェノールを合成する反応経路を図示すると, 次のようになる。



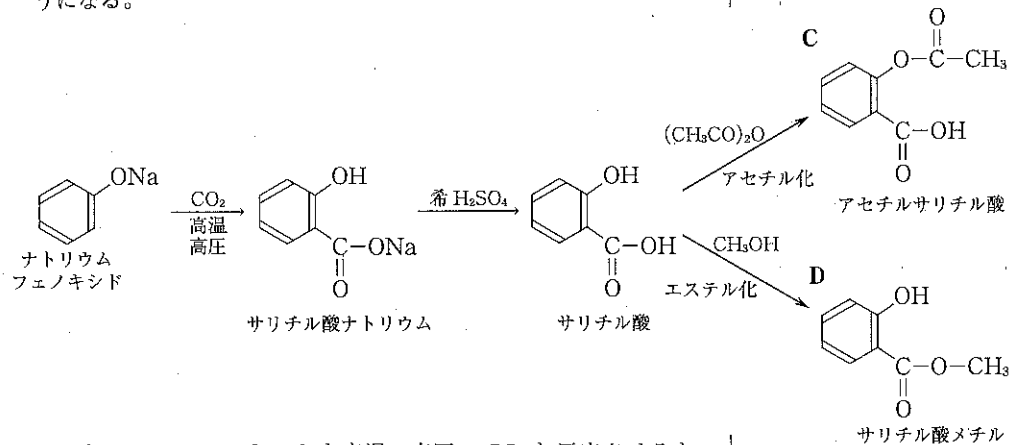
問1 ベンゼンとプロペンの反応によりクメンが得られる。



問2 クメンを空気酸化すると、クメンヒドロペルオキシドが得られる。クメンヒドロペルオキシドを希硫酸で分解すると、フェノールとA(アセトン)が得られる。ベンゼンからクメンを経てフェノールを合成する方法はクメン法とよばれ、フェノールの工業的製法である。

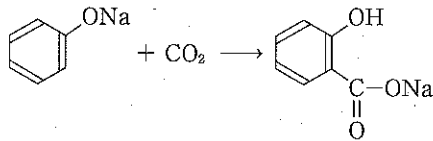
問3 ベンゼンを濃硫酸と反応させると、B(ベンゼンスルホン酸)が得られる。このように、ベンゼン環の水素原子をスルホ基 $-SO_3H$ に置換する反応をスルホン化という。ベンゼンスルホン酸は、水に溶けやすく、水溶液はかなり強い酸性を示す。

問4 ナトリウムフェノキシドからサリチル酸を経てアセチルサリチル酸やサリチル酸メチルを合成する反応経路を図示すると、次のようになる。



ナトリウムフェノキシドを高温・高圧で CO_2 と反応させると、サリチル酸ナトリウムが得られる。この反応の化学反応式は、次の

ようになる。



問5 サリチル酸を無水酢酸 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ と反応させると、フェノール性 OH がアセチル化されて、C (アセチルサリチル酸) が得られる。また、サリチル酸をメタノール CH_3OH と反応させると、 $-\text{COOH}$ がエステル化されて、D (サリチル酸メチル) が得られる。

サリチル酸とアセチルサリチル酸は $-\text{COOH}$ をもつので、 NaHCO_3 水溶液に CO_2 を発生しながら溶ける。また、サリチル酸とサリチル酸メチルはフェノール性 OH をもつので、 FeCl_3 水溶液を加えると特有の呈色反応を示す。なお、サリチル酸、アセチルサリチル酸、サリチル酸メチルはいずれも分子内に酸性の官能基 (COOH やフェノール性 OH) をもつので、 NaOH 水溶液に溶ける。

よって、C (アセチルサリチル酸) には、(イ) と (ウ) が、D (サリチル酸メチル) には、(ア) と (イ) が該当する。なお、サリチル酸には (ア)、(イ)、(ウ) のすべてが該当する。これらをまとめると、次の表のようになる。

整理

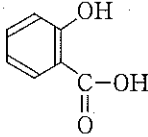
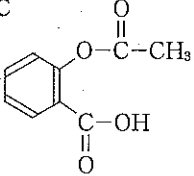
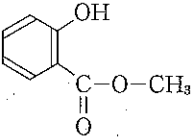
サリチル酸の誘導体

(1) アセチルサリチル酸

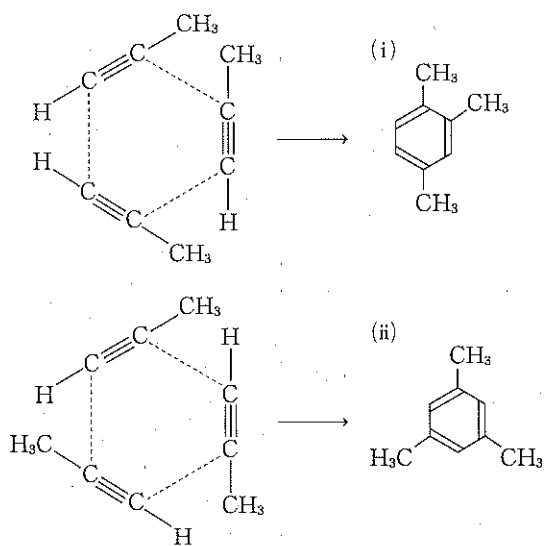
サリチル酸を無水酢酸でアセチル化すると得られる。常温・常圧で固体であり、解熱鎮痛剤として用いられている。

(2) サリチル酸メチル

サリチル酸をメタノールでエステル化すると得られる。常温・常圧で液体であり、消炎鎮痛作用があるため、外用塗布薬として用いられている。

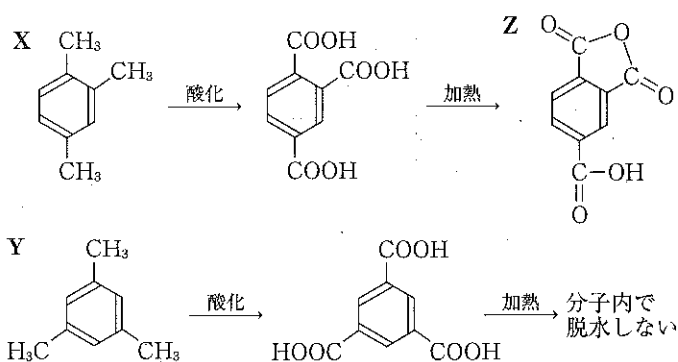
	 サリチル酸	C  アセチルサリチル酸	D  サリチル酸メチル
(ア) FeCl_3 aq で呈色	○	×	○
(イ) NaOH aq に溶解	○	○	○
(ウ) NaHCO_3 aq に溶解 (CO_2 発生)	○	○	×

問6 プロピン 3 分子の重合により得られる分子式 C_9H_{12} の芳香族炭化水素は、次の (i)、(ii) の 2 種類のみである。



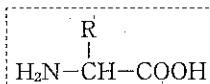
(i), (ii)をそれぞれKMnO₄で酸化すると、-CH₃がすべて-COOHに変化する。(i)の酸化生成物は、フタル酸と同様、ベンゼン環の隣接する炭素原子に-COOHが結合した構造をもつので、加熱すると分子内で脱水して酸無水物Z(分子式C₉H₄O₅)が生成する。

一方、(ii)の酸化生成物は、ベンゼン環の隣接する炭素原子に-COOHが結合した構造をもたないため、加熱しても分子内で脱水しない。したがって、X=(i)、Y=(ii)である。



II

問7 **あ** 分子内にアミノ基とカルボキシ基をもつ化合物を総称してアミノ酸といい、アミノ基とカルボキシ基が同一の炭素原子に結合しているアミノ酸をα-アミノ酸という。天然のα-アミノ酸の一般式は、右図のように表され、タンパク質を構成するα-アミノ酸は、R(側鎖)の違いによって、約20種類存在する。



グリシン(R=H)を除くすべてのα-アミノ酸は不斉炭素原子を有するので、光学異性体が存在する。

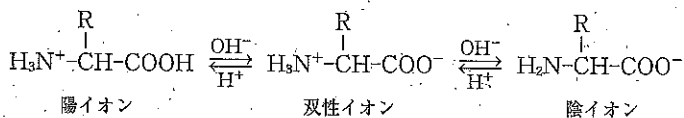
整理

α-アミノ酸

アミノ基とカルボキシ基が同一の炭素原子に結合した構造をもつ化合物。アミノ基とカルボキシ基をもつため、酸にも塩基にも溶けやすい。天然のタンパク質を加水分解すると、約20種類のα-アミノ酸が得られる。

グリシン以外のα-アミノ酸には不斉炭素原子が存在するため、光学異性体(鏡像異性体)が存在する。

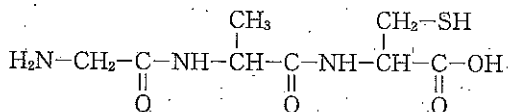
い アミノ酸は、水溶液中では、陽イオン、双性イオン、陰イオンが平衡状態にあり、これらの存在比は pH により変化する。



水溶液中のアミノ酸のイオンの電荷の総和が 0 になるときの pH を等電点という。酸性アミノ酸であるアスパラギン酸やグルタミン酸の等電点は約 3、塩基性アミノ酸であるリシンの等電点は約 10、中性アミノ酸であるグリシンやアラニンの等電点は約 6 である。

問 8 α -アミノ酸は結晶中では双性イオンになっており、イオン結晶に似た性質を示す。したがって、一般の有機化合物に比べて融点が高く、また、水に溶けやすいものが多い。

問 9 ペプチド X の構造式は次のように表される。

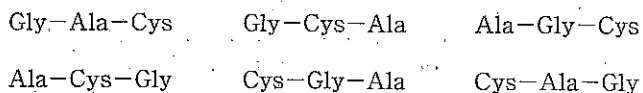


(1) (ア) 該当する。3 個以上のアミノ酸からなる鎖状のペプチド (分子内にペプチド結合を 2 つ以上もつ) の水溶液に、NaOH 水溶液と CuSO_4 水溶液を加えると、水溶液は赤紫色を呈する。この反応をビウレット反応という。ペプチド X は鎖状のトリペプチドであるからビウレット反応を示す。

(イ) 該当しない。芳香族アミノ酸 (チロシンやフェニルアラニンなど、ベンゼン環をもつアミノ酸) やこれらを構成アミノ酸に含むペプチドの水溶液に、濃 HNO_3 を加えて加熱すると、水溶液は黄色に変化し、冷却後に NH_3 水を加えると橙黄色になる。この反応をキサントプロテイン反応という。ペプチド X は構成アミノ酸に芳香族アミノ酸を含まないので、キサントプロテイン反応を示さない。

(ウ) 該当する。システインやメチオニンのような S 原子を含むアミノ酸やこれらを構成アミノ酸に含むペプチドの水溶液に、NaOH 水溶液を加えて加熱したのち、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 水溶液を加えると、硫化鉛 (II) PbS の黒色沈殿が生じる。ペプチド X は構成アミノ酸にシステインを含むので、この反応を示す。

(2) Gly, Ala, Cys が 1 分子ずつ縮合した鎖状のトリペプチドは、光学異性体を区別しなければ、次の 6 種類がある。



(左側が N 末端、右側が C 末端で表記)

したがって、ペプチド X を除くと $(6-1)=5$ 種類である。

