



化学グランプリ 2020

一次選考問題

2020 年 10 月 25 日（日）

13 時 30 分～16 時（150 分）

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主 催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本問題の無断複製・転載を禁じます

なお、本文中で特に指定がない場合は、下記の数値を用いること。

また単位の表記法は、下の例を参考にする事

(例) $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = \text{J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、 $\text{mol dm}^{-3} = \text{mol} / \text{L}$

原子量：

H : 1.0、C : 12.0、N : 14.0、O : 16.0、S : 32.1、Cl : 35.5、Ca : 39.1、Fe : 55.9

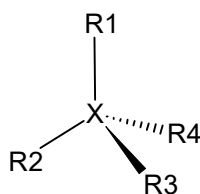
アボガドロ定数 (N_A) : $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

水のイオン積 (K_w) : $1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

$\sqrt{2}$: 1.41、 $\sqrt{3}$: 1.73

結合の表し方と立体構造：

ある原子から出ている共有電子対の立体関係を表すとき、実線は紙面上に、 は紙面より手前に、 は紙面の裏側に共有電子対が伸びていることを示す。したがって、下図では、中心原子 X と原子 R1、R2 は紙面上に存在しており、原子 R3 は紙面の手前に、原子 R4 は紙面の裏側に存在している。



指数、対数と pH :

① 指数

$10^n = \underbrace{10 \times 10 \times \dots \times 10}_{n \text{ 個かけ算}} = \underbrace{100 \dots 0}_{0 \text{ が } n \text{ 個}}$ のとき、 n を指数という。

$$10^{-n} = 1/10^n$$

$$10^m \times 10^n = 10^{(m+n)}$$

$$10^m / 10^n = 10^{(m-n)}$$

$$\begin{aligned} \text{例 ; } 10^{-2.5} &= 10^{-(2+0.5)} = 10^{-2} \times 10^{-0.5} \\ &= 10^{-(3-0.5)} = 10^{-3} \times 10^{0.5} \end{aligned}$$

② 対数

$10^n = a$ のとき $\log_{10} a = n$ とかき、これを常用対数という。化学では常用対数の底を省略し、 $\log_{10} a$ を単に $\log a$ と書くことが多い。

$$\log_{10} 10^x = x, -\log_{10} 10^{-x} = -(-x) = x$$

$$\log_{10}(a \times b) = \log_{10} a + \log_{10} b \quad \log_{10}(a/b) = \log_{10} a - \log_{10} b$$

$$\text{例 ; } -\log_{10}(2.0 \times 10^{-5}) = -(\log_{10} 10^{-5} + \log_{10} 2.0) = -(-5) - \log_{10} 2.0 = 5 - \log_{10} 2.0$$

③ 常用対数表の見方

たとえば、 $\log_{10} 1.75$ を求める場合、縦の 1.7 と横の 5 の交点から 0.2430 とよむ。逆に、 $10^{0.243} = 1.75$ になる。

常用対数表 (一)

数	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.0	.0000	.0043	.0086	.0128	.0170	.0212	.0253	.0294	.0334	.0374
1.1	.0414	.0453	.0492	.0531	.0569	.0607	.0645	.0682	.0719	.0755
1.2	.0792	.0828	.0864	.0899	.0934	.0969	.1004	.1038	.1072	.1106
1.3	.1139	.1173	.1206	.1239	.1271	.1303	.1335	.1367	.1399	.1430
1.4	.1461	.1492	.1523	.1553	.1584	.1614	.1644	.1673	.1703	.1732
1.5	.1761	.1790	.1818	.1847	.1875	.1903	.1931	.1959	.1987	.2014
1.6	.2041	.2068	.2095	.2122	.2148	.2175	.2201	.2227	.2253	.2279
1.7	.2304	.2330	.2355	.2380	.2405	.2430	.2455	.2480	.2504	.2529
1.8	.2553	.2577	.2601	.2625	.2648	.2672	.2695	.2718	.2742	.2765
1.9	.2788	.2810	.2833	.2856	.2878	.2900	.2923	.2945	.2967	.2989
2.0	.3010	.3032	.3054	.3075	.3096	.3118	.3139	.3160	.3181	.3201
2.1	.3222	.3243	.3263	.3284	.3304	.3324	.3345	.3365	.3385	.3404
2.2	.3424	.3444	.3464	.3483	.3502	.3522	.3541	.3560	.3579	.3598
2.3	.3617	.3636	.3655	.3674	.3692	.3711	.3729	.3747	.3766	.3784
2.4	.3802	.3820	.3838	.3856	.3874	.3892	.3909	.3927	.3945	.3962
2.5	.3979	.3997	.4014	.4031	.4048	.4065	.4082	.4099	.4116	.4133
2.6	.4150	.4166	.4183	.4200	.4216	.4232	.4249	.4265	.4281	.4298
2.7	.4314	.4330	.4346	.4362	.4378	.4393	.4409	.4425	.4440	.4456
2.8	.4472	.4487	.4502	.4518	.4533	.4548	.4564	.4579	.4594	.4609
2.9	.4624	.4639	.4654	.4669	.4683	.4698	.4713	.4728	.4742	.4757
3.0	.4771	.4786	.4800	.4814	.4829	.4843	.4857	.4871	.4886	.4900
3.1	.4914	.4928	.4942	.4955	.4969	.4983	.4997	.5011	.5024	.5038
3.2	.5051	.5065	.5079	.5092	.5105	.5119	.5132	.5145	.5159	.5172
3.3	.5185	.5198	.5211	.5224	.5237	.5250	.5263	.5276	.5289	.5302
3.4	.5315	.5328	.5340	.5353	.5366	.5378	.5391	.5403	.5416	.5428
3.5	.5441	.5453	.5465	.5478	.5490	.5502	.5514	.5527	.5539	.5551
3.6	.5563	.5575	.5587	.5599	.5611	.5623	.5635	.5647	.5658	.5670
3.7	.5682	.5694	.5705	.5717	.5729	.5740	.5752	.5763	.5775	.5786
3.8	.5798	.5809	.5821	.5832	.5843	.5855	.5866	.5877	.5888	.5899
3.9	.5911	.5922	.5933	.5944	.5955	.5966	.5977	.5988	.5999	.6010

④ 常用対数表を用いた開平 ($\sqrt{\quad}$ の値を求める) 方法

常用対数表を用いると開平の計算ができる。

例えば、 $\sqrt{2.50}$ を求めるには

$$\sqrt{2.50} = x \quad \text{とおくと}$$

$$\sqrt{2.50} = 2.50^{\frac{1}{2}} \quad \text{であるから、}$$

両辺の対数をとって

$$\log x = \frac{1}{2} \log 2.50$$

となる。対数表から $\log 2.50 = 0.3979$ であるから

$$\log x = \frac{1}{2} \log 2.50 = 0.19895$$

これに一番近い x は、対数表で $\log 1.58 = 0.1987$ であるので

$$\sqrt{2.50} = 1.58 \quad \text{となる。}$$

⑤ pH (水素イオン指数)

水素イオン濃度を $[\text{H}^+]$ と表したとき、

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

を水素イオン指数という。

$$[\text{H}^+] = a \times 10^{-n} \text{ mol/L} \text{ のとき } \text{pH} = n - \log_{10} a$$

$$\text{pH} = x \text{ のとき } [\text{H}^+] = 10^{-x} \text{ mol/L} \text{ となる。}$$

回答のしかた

語句や正誤の選択の場合：

問ア **Q1** にあてはまる語句を選びなさい。

- ① 水 ② 氷 ③ 水蒸気

氷を選ぶ場合：

Q1	①	☒	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
-----------	---	----------------------------------	---	---	---	---	---	---	---	---

数値を答える場合：

指数部に二桁空欄があり、解答では一桁しか入らない場合は、前にある空欄に 0 をチェックすること。例えば、以下の空欄で指数部分が 5 になる場合は、**Q4** は 0、**Q5** は 5 をチェックする。また仮数部（下記の例では **Q1**・**Q2****Q3** の部分）が小数点を含む場合、一の位は 0 にはならない。以下の空欄では **Q1** は 0 以外をチェックする。

$$\boxed{\text{Q1}} \cdot \boxed{\text{Q2}} \boxed{\text{Q3}} \times 10^{-\boxed{\text{Q4}} \boxed{\text{Q5}}}$$

数値を整数で答える場合に、空欄の数より解答の桁数が小さい場合は、最初の桁に 0 を入れる。以下の空欄が 73 になる場合、**Q6** は 0、**Q7** は 7、**Q8** は 3 をチェックする。

$$- \boxed{\text{Q6}} \boxed{\text{Q7}} \boxed{\text{Q8}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

別の注意が問題文に記されている場合は、その指示に従うこと。

1

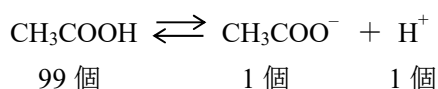
次の文章を読み、以下の問（問ア～問タ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句または数値が入る。解答欄： **Q1** ～ **Q59**

【A】 次の文章を読んで問（問ア～問オ）に答えなさい。

酸とは、アレニウスの定義によれば、水に溶けてオキソニウムイオン H_3O^+ を生じる物質、ブレンステッド・ローリーの定義によれば、水素イオンを相手に与える物質である。

水溶液中で電離する割合が大きい酸を強酸、電離する割合が小さい酸を弱酸という。

酢酸は、カルボキシ基 -COOH をもつカルボン酸の仲間で、弱酸である。例えば、 0.2 mol/L の酢酸水溶液では、溶けている酢酸分子 100 個あたり 1 個しか電離していない。この場合、電離度（溶かした溶質の物質量のうち電離しているものの物質量の割合）は 0.01 となる。



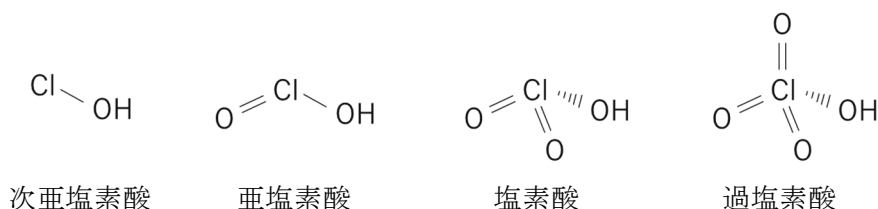
ところが、同じ酢酸の仲間でも、クロロ酢酸 CH_2ClCOOH およびトリクロロ酢酸 CCl_3COOH のそれぞれ 0.2 mol/L 水溶液では、電離度は表 1 のようになる。

表 1 酢酸の仲間の電離度

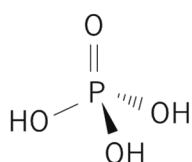
酸	化学式	0.2 mol/L 水溶液の電離度
酢酸	CH_3COOH	0.01
クロロ酢酸	CH_2ClCOOH	0.1
トリクロロ酢酸	CCl_3COOH	0.7

表 1 から、酢酸のメチル基 CH_3 -の水素原子が塩素原子に置き換わると、同じ濃度の水溶液の電離度が大きくなる、すなわち酸として **Q1** なることがわかる。これは、塩素原子の **Q2** が大きい、塩素原子が共有電子対を引き寄せ、カルボキシ基の水素原子が H^+ として電離しやすくなるからだと考えられる。したがって、ジクロロ酢酸 CHCl_2COOH は酸として **Q3**、ブromo酢酸 CH_2BrCOOH は酸として **Q4** と推測される。

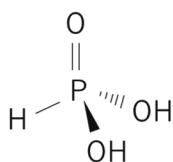
カルボン酸は有機化合物であるが、酸素を含むのでオキソ酸に分類することもできる。無機化合物のオキソ酸には、硫酸 H_2SO_4 、硝酸 HNO_3 、次亜塩素酸 HClO などがある。このうち、塩素のオキソ酸には次亜塩素酸の他に亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸があり、過塩素酸が酸として最も強い。



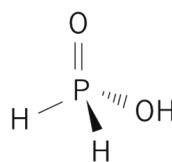
過塩素酸の塩素原子の酸化数は **Q5** で、これは、塩素のとりうる酸化数のうちの **Q6** 酸化数になっている。塩素のオキシ酸の中で過塩素酸が最も強い酸である理由を探るために、リンの化合物 A～C についても、酸の強さを調べてみたところ、これらの酸の強さは、ほぼ同じであることがわかった。ただし、これらの化合物（いずれもオキシ酸に分類される）では、OH の H だけが水素イオン H^+ となり、P に結合した H はイオン化しない。酸の強さは、化合物 A、B では、第一段の電離で比べた。



化合物 A



化合物 B



化合物 C

A～C の中で、リン原子の酸化数がリンのとり得る酸化数のうちの **Q6** 酸化数になっているのは化合物 **Q7** である。しかし塩素のオキシ酸とは異なり、リンのオキシ酸ではこの化合物が酸として最も強いわけではない。したがって、同じ元素のオキシ酸の強さの序列を決める要因は、塩素の場合だけ見ると **Q8** や **Q9** という可能性もあるが、リンの場合を合わせて考えると、**Q10** であるといえる。

問ア **Q1** , **Q2** にあてはまる語句として最も適切なものを、次の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 強く ② 弱く ③ 原子量 ④ 電気陰性度 ⑤ イオン化エネルギー
- ⑥ 原子半径

問イ **Q3** , **Q4** にあてはまる記述として最も適切なものを、次の①～④の中から一つずつ選びなさい。

- ① 酢酸より弱い
- ② 酢酸より強くクロロ酢酸より弱い
- ③ クロロ酢酸より強くトリクロロ酢酸より弱い
- ④ トリクロロ酢酸より強い

問ウ 空欄 **Q5** , **Q6** にあてはまるものを、次の①～⑦から一つずつ選びなさい。

- ① +1 ② +3 ③ +5 ④ +7 ⑤ +9 ⑥ 最低 ⑦ 最高

問エ 空欄 **Q7** にあてはまるものを、次の①～③から一つ選びなさい。ただし、非金属元素と結合する H 原子の酸化数は+1 である。

- ① A ② B ③ C

問オ 空欄 **Q8** ～ **Q10** にあてはまる記述として最も適当なものを、次の①～④から一つずつ選びなさい。ただし、**Q8** と **Q9** は順不同である。

- ① 中心原子の酸化数
② 中心原子に結合したオキシ基(=O)の数
③ 中心原子に結合した酸素原子の数
④ 中心原子の結合したヒドロキシ基(−OH)の数

【B】次の文章を読んで問（問力、問キ）に答えなさい

酸と塩基の水溶液は、中和滴定によって、一方の濃度が正確にわかっているとき他方の濃度を求めることができる。

濃度の正確にわかっている溶液を標準溶液というが、酸の標準溶液としてはシュウ酸の水溶液が用いられる。塩基の水酸化ナトリウムは、固体が（ a ）性をもち、また空気中の（ b ）と反応する性質もあるため、空気中で純粋なものの正確な質量を測定できない。したがって、水酸化ナトリウム水溶液の正確な濃度は、標準溶液であるシュウ酸水溶液との中和滴定で求める。

シュウ酸二水和物(COOH)₂・2H₂O の結晶 **Q12**・**Q13** **Q14** g を正確にはかりとって 500 mL の水溶液とすると、0.0500 mol/L の標準溶液ができる。

この標準溶液 10.0 mL に対し、約 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して、中和の終点までに 10.0 mL を要したとき、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は正確に 0.100 mol/L であることがわかる。

問力 （ a ）および（ b ）にあてはまる語句として正しい組み合わせを、次の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q11**

	a	b
①	潮 解	窒 素
②	潮 解	酸 素
③	潮 解	二酸化炭素
④	昇 華	窒 素
⑤	昇 華	酸 素
⑥	昇 華	二酸化炭素

問キ **Q12** ～ **Q14** にあてはまる数字を答えなさい。

【C】 次の文章を読んで問（問ク～問サ）に答えなさい

0.100 mol/L の酢酸水溶液 10.0 mL に、0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら溶液の pH を測定し、滴定曲線をかくと、図 1 のようになった。

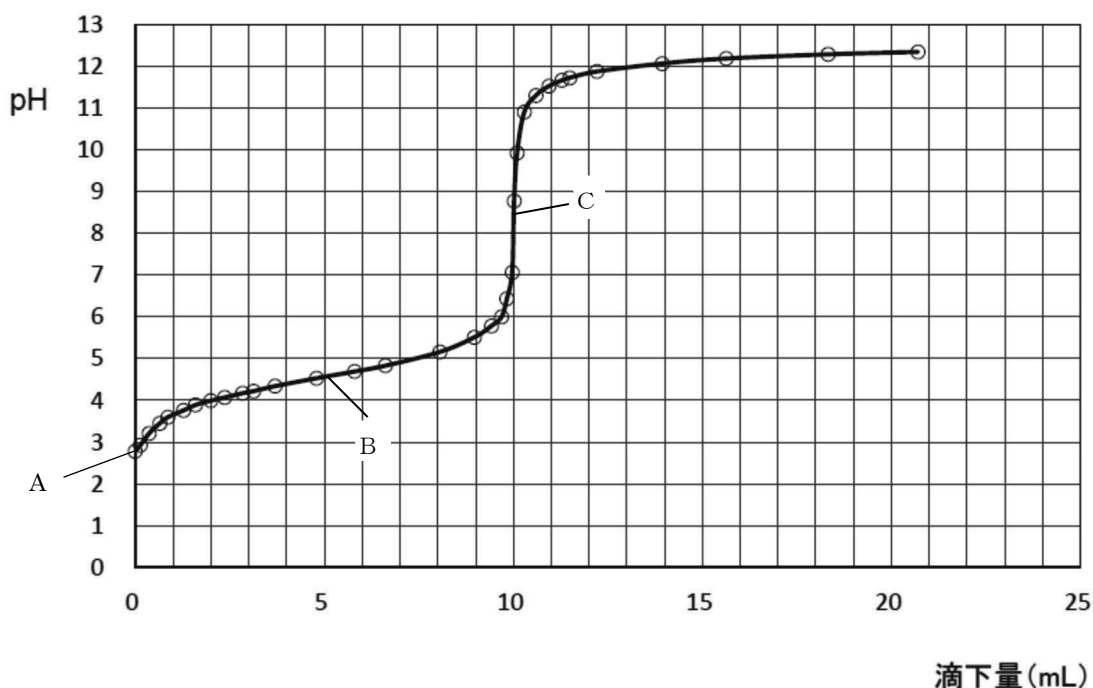


図 1 酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定した滴定曲線

問ク A 点の pH は、2.77 であった。このときの酢酸の電離度 α は

$$\alpha = \text{Q15} \cdot \text{Q16} \text{ Q17} \times 10^{-\text{Q18}}$$

である。

Q15 ～ **Q18** にあてはまる数字を答えなさい。ただし、 $10^{-2.77} = 1.70 \times 10^{-3}$ とする。

問ケ 【A】 でも述べたように、酢酸の電離平衡は、次のように表される。



(i) 式の平衡定数である電離定数 K_a は、酢酸分子、酢酸イオン、水素イオンのモル濃度をそれぞれ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ と書くと

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

と表され、温度が一定なら一定である。酢酸の濃度を c (mol/L)、このときの電離度を α とすると、

$$K_a = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha}$$

となるが、酢酸は弱酸で $\alpha \ll 1$ なので、 $1 - \alpha \approx 1$ とみなすことができ、

$$K_a = c \alpha^2$$

となる。この式から、問クで求めた電離度 α を用いて電離定数 K_a を求めると

$$K_a = \boxed{\text{Q19}} \cdot \boxed{\text{Q20}} \boxed{\text{Q21}} \times 10^{-\boxed{\text{Q22}}} \text{ mol/L}$$

となる。

$\boxed{\text{Q19}}$ ～ $\boxed{\text{Q22}}$ にあてはまる数字を答えなさい。

問コ B 点（水酸化ナトリウム水溶液を 5.00 mL 滴下した点）では、中和で生じた酢酸ナトリウムと未反応の酢酸が同量存在している。すなわち、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ であるため

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

となる。このことをもとに酢酸の電離定数を求めたい。

(1) B 点の滴下量は 5.00 mL であるが、その前後の測定値は次のようになっている。

滴下量 (mL)	pH
4.80	4.53
5.80	4.69

このデータの範囲では、滴下量の変化と pH の変化が比例していると仮定して、滴下量 5.00 mL のときの pH を求めると

$$\text{pH} = 4. \boxed{\text{Q23}} \boxed{\text{Q24}}$$

となる。

$\boxed{\text{Q23}}$, $\boxed{\text{Q24}}$ にあてはまる数字を答えなさい。

(2) (1)の結果をもとに、酢酸の電離定数 K_a を求めると

$$K_a = \boxed{\text{Q25}} \cdot \boxed{\text{Q26}} \boxed{\text{Q27}} \times 10^{-\boxed{\text{Q28}}} \text{ mol/L}$$

となる。

$\boxed{\text{Q25}}$ ～ $\boxed{\text{Q28}}$ にあてはまる数字を付属の常用対数表を用いて答えなさい。

問ケと問コでは同じ K_a の値を求めているが一致はしない。滴定実験ではこの程度の差が生じることもまれではない。

問サ C 点は、中和点である。このときの pH は 7 より大きい。この値を、酢酸の K_a の文献値 $2.69 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ を用いて求めてみよう。

酢酸ナトリウムの電離で生じた酢酸イオンの一部は、水溶液中で次式のように水と反応し、水溶液は弱塩基性を示す。これを塩の加水分解という。



酢酸ナトリウムの濃度を $c \text{ (mol/L)}$ 、加水分解で生じた酢酸分子と水酸化物イオンの濃度は等しく、それらを $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-] = x \text{ (mol/L)}$ とおくと、平衡状態で $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c - x \text{ (mol/L)}$ となり、溶媒の水は多量にあり $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定であることを考慮すると、(ii) 式の平衡定数（加水分解定数といい、 K_h と書く）は

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{c-x} \text{ (mol/L)}$$

と表される。ここで、 $c \gg x$ より $c - x \doteq c$ と近似すると、

$$K_h = \frac{x^2}{c}$$

となる。一方、

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

である。

C 点までに、水酸化ナトリウム水溶液は 10.0 mL 加えられ、溶液の体積は 20.0 mL になるとみなせるので、酢酸ナトリウム水溶液の濃度 c は $\boxed{\text{Q29}} \cdot \boxed{\text{Q30}} \boxed{\text{Q31}} \times 10^{-\boxed{\text{Q32}}} \text{ mol/L}$ であることに注意し、 K_w と K_a の文献値を用いて C 点での水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を求めると、

$$[\text{OH}^-] = \boxed{\text{Q33}} \cdot \boxed{\text{Q34}} \boxed{\text{Q35}} \times 10^{-\boxed{\text{Q36}}} \text{ mol/L}$$

である。これから、常用対数表を用いて pH を求めると

$$\text{pH} = \boxed{\text{Q37}} \cdot \boxed{\text{Q38}} \boxed{\text{Q39}}$$

となり、滴定曲線の C 点の値とかなり近くなることがわかる。

$\boxed{\text{Q29}} \sim \boxed{\text{Q39}}$ にあてはまる数字を答えなさい。

【D】次の文章を読んで問（問シ～問タ）に答えなさい

塩素の水溶液を塩素水という。塩素水を水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定したときの滴定曲線についても考えてみよう。塩素は、水に溶解すると次のような平衡反応で塩化水素と次亜塩素酸を生じ、塩化水素は完全に電離する。



反応式中の H_2O は溶媒分子であり、反応前後でその濃度は変わらないとみなせることから、(iii)式の平衡定数 K は

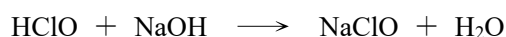
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HClO}]}{[\text{Cl}_2]}$$

と表され、その文献値は $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。すなわち、塩素の飽和溶液 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の塩素と平衡状態にある水溶液) では、全塩素の濃度は 0.091 mol/L で、 $[\text{Cl}_2] = 0.061 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HClO}] = 0.030 \text{ mol/L}$ である。

また、塩素水を水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定すると、はじめに酸性領域で



が起こり、つづいて塩基性領域で



が起こるので、二段階の滴定曲線がかかる。

純粋な塩素水の場合、第1中和点までに要する水酸化ナトリウム水溶液の体積 V_1 と第2中和点までに要する水酸化ナトリウム水溶液の体積 V_2 との関係は

$$V_1 : V_2 = 1 : 2 \quad \text{すなわち、} V_1 = V_2 - V_1$$

となる。

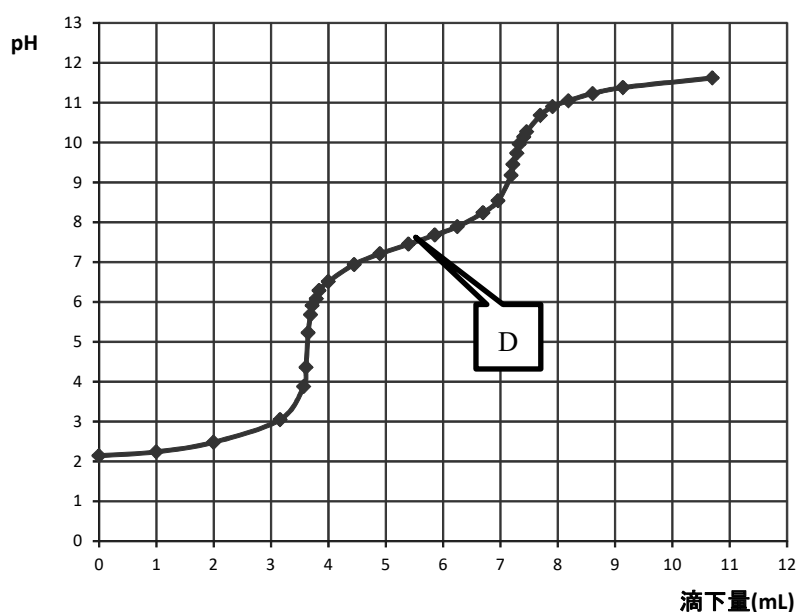


図2 塩素水Aを水酸化ナトリウム水溶液中で滴定した滴定曲線

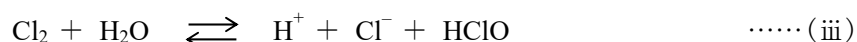
問シ 図2の滴定曲線は、ある濃度の塩素水A 25.00 mL に、 0.0556 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下してかいたものである。滴定曲線から、第1中和点 $V_1 = 3.63 \text{ mL}$ 、第2中和点 $V_2 = 7.26 \text{ mL}$ と求められた。したがって塩素水の濃度は Q40 . Q41 Q42 $\times 10^{-\text{Q43}}$ mol/L となる。

Q40 ~ Q43 にあてはまる数字を答えなさい。

問ス 図2のD点では、次亜塩素酸が半分中和され、生じた次亜塩素酸ナトリウムと未反応の次亜塩素酸が同量になっている。このときの pH をよむと 7.50 である。この値から、次亜塩素酸の電離定数 K_a を求めると $K_a = \boxed{\text{Q44}} \cdot \boxed{\text{Q45}} \boxed{\text{Q46}} \times 10^{-\boxed{\text{Q47}}} \text{ mol/L}$ である。

$\boxed{\text{Q44}} \sim \boxed{\text{Q47}}$ にあてはまる数字を答えなさい。必要であれば常用対数表を用いてよい。

問セ 問シで求めた塩素水の濃度と滴定開始点の pH を用いて、(iii) 式（再掲）の平衡定数 K を求めてみよう。



(1) 塩素水の濃度を c (mol/L)、平衡状態で生じている水素イオンの濃度 $[\text{H}^+] = x$ (mol/L) とすると、平衡定数 K は c と x を用いて

$$K = \frac{\boxed{\text{Q48}}}{\boxed{\text{Q49}}} (\text{mol}^2/\text{L}^2)$$

と表される。

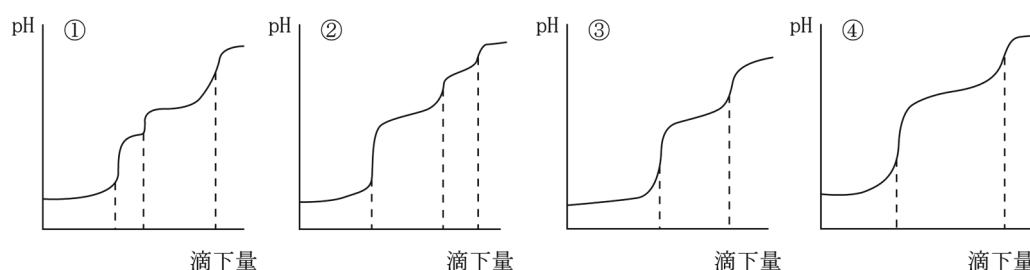
$\boxed{\text{Q48}}$ 、 $\boxed{\text{Q49}}$ にあてはまる文字式を、次の①～⑥の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。

- ① x ② x^2 ③ x^3 ④ c ⑤ $c-x$ ⑥ $c(1-x)$

(2) 滴定開始の $\text{pH} = 2.14$ より、 $[\text{H}^+] = x = 10^{-2.14} = 7.24 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ となり、塩素水の濃度 $c = \boxed{\text{Q40}} \cdot \boxed{\text{Q41}} \boxed{\text{Q42}} \times 10^{-\boxed{\text{Q43}}} \text{ mol/L}$ を用いて平衡定数 K を有効数字2桁で求めると、 $K = \boxed{\text{Q50}} \cdot \boxed{\text{Q51}} \times 10^{-\boxed{\text{Q52}}} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ となり、文献値とかなり近くなることがわかる。

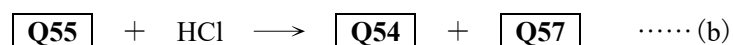
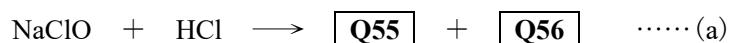
$\boxed{\text{Q50}} \sim \boxed{\text{Q52}}$ にあてはまる数字を答えなさい。

問ソ 塩素水の調製に用いた塩素に不純物として塩化水素が混ざっていた場合、滴定曲線はどのようなになるか。次の①～④の中から最も適当なものを一つ選びなさい。 $\boxed{\text{Q53}}$



問タ 次の文中の空欄 **Q54** ～ **Q59** にあてはまる化学式または語句を、あとの①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

次亜塩素酸ナトリウムは、塩素系漂白剤に有効成分として含まれている。塩素系漂白剤のボトルと塩酸が含まれる酸性のトイレ用洗浄剤のボトルには、どちらにも「混ぜるな 危険」という表示がある。この表示は、かつて狭いトイレの中で両方を同時に使って事故が起こったため、記載されるようになった。次亜塩素酸ナトリウムと塩酸を反応させると、次の反応で有毒な **Q54** が発生する。



式(a)は、弱酸の遊離反応であるが、ブレンステッド・ローリーの定義によれば、**Q58** というイオンが塩基としてはたらいっているとみることができるため、酸と塩基の反応といえる。

式(b)は、可逆反応である式(iii)の **Q59** 反応にほかならない。

- | | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
| ① NaCl | ② H ₂ O | ③ HClO | ④ Cl ₂ | ⑤ NaOH | ⑥ Cl ⁻ |
| ⑦ ClO ⁻ | ⑧ 正 | ⑨ 逆 | | | |

2

次の文章を読み、以下の問 (問ア～セ) に答えなさい。

解答欄： **Q60** ～ **Q94**

たとえば水と油のように、均一に混合することのない二つの領域の境目を界面という。水と空気の境目、すなわち水面も界面の一種である。界面を作るためにはエネルギーが必要で、界面の存在は余分なエネルギーをもつことを意味するため、界面はできるだけその領域を小さくしようとする傾向がある。界面を縮めようとする力を界面張力と呼ぶ。界面張力は界面の性質を調べる上で非常に重要な性質である。

問ア 界面張力の効果が強く表れている現象を以下の文章①～⑤の中からひとつ選びなさい。

Q60

- ① 酢と油を混ぜたドレッシングを静置すると二層に分離する
- ② シャボン玉がほぼ球形になる
- ③ 食塩の結晶がほぼ立方体になる
- ④ 氷砂糖よりグラニュー糖の方が水への溶解速度が大きい
- ⑤ ホウ酸の水に対する溶解度は温度とともに増加する

界面でおこる現象は非常に多岐にわたり、実用的に重要なものも多い。ここでは水面上に広がった膜について考えてみよう。

オリーブ油のような油をごく少量広い清浄な水面におくと、油は水面上である一定の面積を覆うまで急速に広がり、そのあとはそれ以上広がらなくなる。フランクリン (B. Franklin) は 1769 年ごろ、池に茶さじ 1 杯ほどのオリーブ油をたらし、油の膜が池に広がる様子を確認したと伝えられている。

問イ フランクリンの実験で使われたオリーブ油の体積を 2 cm^3 、池に広がった油膜の面積を 2000 m^2 として、油膜の厚みを、m 単位、有効数字 1 桁で求めなさい。

Q61 $\times 10^{-\text{Q62}}$ **Q63** m

このことから、オリーブ油の分子の大きさはこの値よりも小さいか、あるいは、少なくともこれより小さい部分が分子にあることがわかる。

通常は固体であるような物質でも、適当な溶媒に溶かして水面に静かに滴下し、溶媒を蒸発させるとごく薄い膜を形成する場合がある。そのような物質の例にステアリン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) がある。

水面上の分子の状態について研究するための装置に、以下のようなものがある。細長い水槽（トラフと呼ばれる）に水を縁からわずかに盛り上がるまで入れ、その表面に細長い仕切り板を置く（図 1 参照）。その後、ごく少量の油またはステアリン酸のような分子を水面に広げ、この仕切り板を動かすことで、膜の面積を強制的に変化させながら、界面張力の変化を調べる。このように作った膜を展開膜とよぶ。

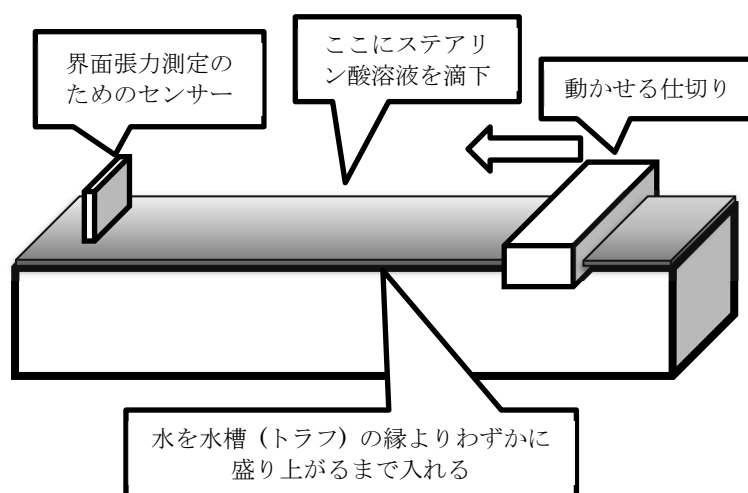


図 1 展開膜の研究に用いられる装置

ステアリン酸 7.1 mg をシクロヘキサ

ンに溶かし、正確に 100 mL とした。このステアリン酸溶液を上記の装置の水面に 0.40 mL 静かに滴下した。しばらくしてシクロヘキサンが蒸発すると、水面にステアリン酸の膜が形成された。

問ウ 滴下したステアリン酸のシクロヘキサン溶液 0.40 mL 中に含まれるステアリン酸の物質量を有効数字 2 桁で求めなさい。

$$\boxed{\text{Q64}} \cdot \boxed{\text{Q65}} \times 10^{-\boxed{\text{Q66}} \boxed{\text{Q67}}} \text{ mol}$$

問エ 膜中のステアリン酸の分子数を有効数字 2 桁で求めなさい。

$$\boxed{\text{Q68}} \cdot \boxed{\text{Q69}} \times 10^{\boxed{\text{Q70}} \boxed{\text{Q71}}}$$

液面の界面張力を観察したところ、膜の面積が十分に広いうちは、界面張力は膜のないときとあまり変わらないが、仕切り板を動かして膜の面積を小さくしていくとあるところで界面張力が低下することが観察された。

問オ 界面張力の低下が始まるところの膜の面積を計ったところ 132 cm² と求められた。このとき、ステアリン酸 1 分子あたりの平均占有面積を m² 単位、有効数字 2 桁で求めなさい。

$$\boxed{\text{Q72}} \cdot \boxed{\text{Q73}} \times 10^{-\boxed{\text{Q74}} \boxed{\text{Q75}}} \text{ m}^2$$

問カ 常温におけるステアリン酸の密度は 0.94 g/cm³ である。問オの状態の膜にもこの値が適用できるとして、膜の厚みを m 単位、有効数字 2 桁で求めなさい。

$$\boxed{\text{Q76}} \cdot \boxed{\text{Q77}} \times 10^{-\boxed{\text{Q78}} \boxed{\text{Q79}}} \text{ m}$$

この状態での水面上のステアリン酸分子の様子を詳しく考えてみよう。ステアリン酸の 1 分子が水面上で占める空間を底面が正方形の四角柱で近似できるとし、底面が水面と平行に置かれているものとしよう。膜が 1 分子層でできた膜（単分子膜）であるとする、問力 で求めた厚みが四角柱の高さに相当する。また、正方形の一辺の長さは問オ から求められる。

問キ このとき、四角柱の高さと正方形底面の 1 辺の長さの比（＝ 高さ / 底面の 1 辺の長さ）を有効数字 2 桁で求めなさい。

Q80 . Q81

問ク 膜が 2 分子分の厚みを持つとして同様の計算を行い、四角柱の高さと正方形底面の 1 辺の長さの比（＝ 高さ / 底面の 1 辺の長さ）を有効数字 2 桁で求めなさい。

Q82 . Q83

実際には水面上の分子間にはある程度の隙間があるとすれば、以上の計算では底面の大きさを分子自体の大きさより過大評価していると考えられるが、それを考慮に入れても二つの計算結果と、ステアリン酸の分子構造（図 2 参照）を見比べると、多層に積み重なった状態を取るとは考えにくい。このことから、ステアリン酸分子は単分子膜となっていると推定される。

ステアリン酸のような脂肪酸は、 $-\text{COOH}$ のような親水性の官能基と、炭化水素鎖のような疎水性の官能基の両方を持っている分子である。親水性の官能基があると、残りの疎水性部分があまり大きくない場合は、その分子は水に対して溶解性をもつ。たとえば、酢酸 CH_3COOH は水と任意の割合で混合する。しかし、脂肪酸の炭化水素鎖は水溶液内部ではかなり「居心地」が悪いため、水溶液内部から表面に集まり濃度が内部より大きくなる傾向がある。直鎖飽和脂肪酸では炭素数が 9 以上になると水に溶けにくくなり、事実上水面上にのみ存在するようになる。

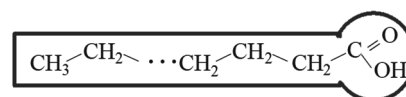
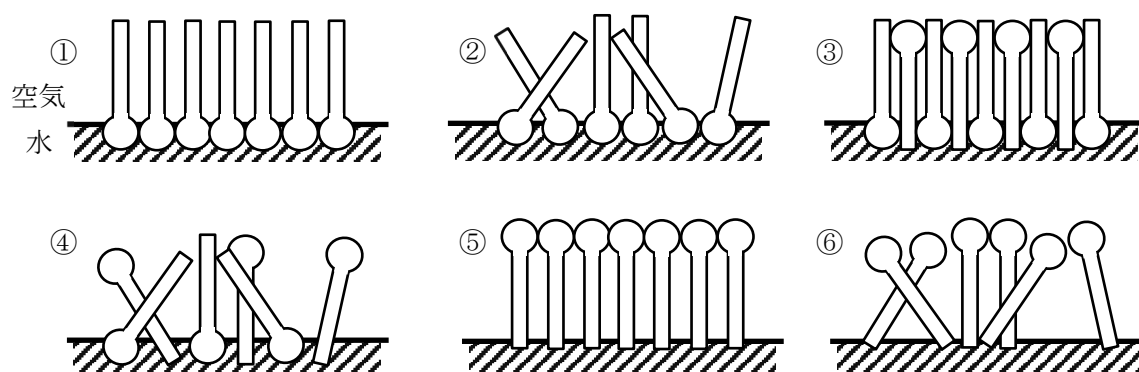


図 2 ステアリン酸の分子構造

問ケ ステアリン酸の分子構造モデルを参考にして、問オの状態での水面上のステアリン酸分子の様子として最も適切と考えられるものを、次の図の ①～⑥ から一つ選びなさい。

Q84



最初に述べたように、界面張力とは界面を小さくしよう、縮めよう、とする力であり、表面に平行に働く。水面上にステアリン酸などの膜が広がっている場合、界面張力は低下する。界面に集まって界面張力を減少させるような物質を、一般に界面活性剤と呼ぶ。界面張力の減少は、膜が広がろうとする方向に、水面に平行な一種の「圧力」を持っているためと考えることができる。この広がろうとする「圧力」を表面圧 π と呼び、式(1)で定義する。

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

ただし、 γ_0 は溶媒(水)単独の界面張力、 γ は溶媒上に表面膜があるときの界面張力である(図3)。

表面圧は3次元空間で気体分子が広がろうとする力である圧力と似ている。3次元空間における圧力は単位面積あたりにかかる力として定義され、典型的な単位は N/m^2 である ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$)。同様のことを2次元空間で考えると、**Q85** あたりの力として表面圧を捉えることができ、その単位の例としては N/m が使えることが想像できるだろう。そして、当然のことだが、これは界面張力の単位と同じである。

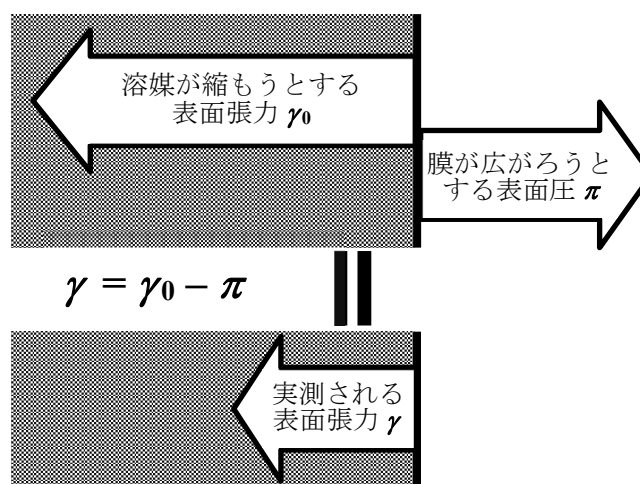


図3 表面圧の考え方

問コ **Q85** にあてはまる適切な語句を以下の①～⑤の中から選びなさい。

- ① 単位体積 ② 単位面積 ③ 単位長さ ④ 単位質量 ⑤ 単位物質質量

水面上に置かれた分子の密度が低い場合、すなわち図 1 において仕切り板が十分右側にある場合について考えよう。この状態では水面上の膜の分子間に働く相互作用は小さいと考えられるので、とりあえずこれを無視しよう。また、分子の大きさについても十分に小さく、これも無視できるとしよう。この状況は 3 次元空間での理想気体に非常に似ている。3 次元空間での理想気体の状態方程式は

$$PV = nRT \quad (2)$$

で表されるが、これを変形すると

$$P \cdot \frac{V}{n} = RT \quad (3)$$

となる。 $\frac{V}{n}$ は **Q86** あたりの占有体積を意味する。さらにこの式の両辺をアボガドロ定数 N_A で割ると **Q87** あたりの体積 ω を用いて

$$P \omega = kT \quad (4)$$

と書ける。ここで $k = \frac{R}{N_A}$ はボルツマン定数である。

問サ **Q86**、**Q87** にあてはまる適切な語句を以下の①～④の中から選びなさい。

- ① 分子 1 mol ② 分子 1 個 ③ 分子 1 g ④ 分子 1 kg

同様の関係が水面上の 2 次元空間に置かれた分子でも成立すると考えてみよう。すなわち、圧力 P は表面圧 π に置き換えられる。膜の面積を S とすれば、 $\frac{V}{n}$ は $\frac{S}{n}$ に置き換えられる。 $\frac{S}{n}$ はすなわち **Q86** あたりの面積であるが、**Q87** あたりの面積 A を用いて 2 次元での状態方程式を表すと次のようになる。

$$\pi A = kT \quad (5)$$

この場合、トラフ上の仕切り板を動かして展開膜を圧縮しながら表面圧を測定すると（得られた曲線を π - A 曲線と呼ぶ）、分子によらず同じ曲線を描くはずである。図 4 はいくつかの分子（構造を図 5 に示す）についての実測結果である。このように実際には、表面圧がかなり小さい領域でも、曲線は分子によって異なっている。このことをどう考えればよいだろうか。

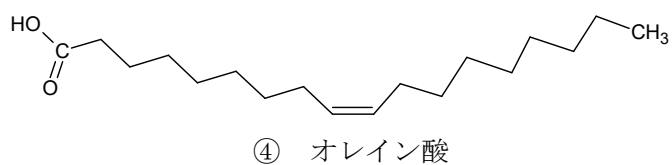
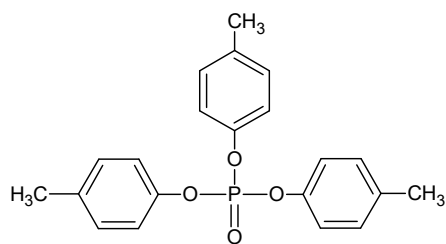
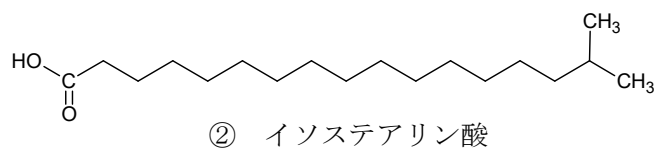
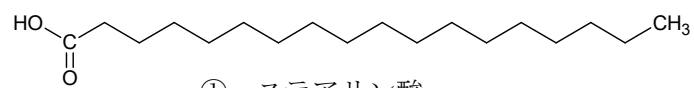
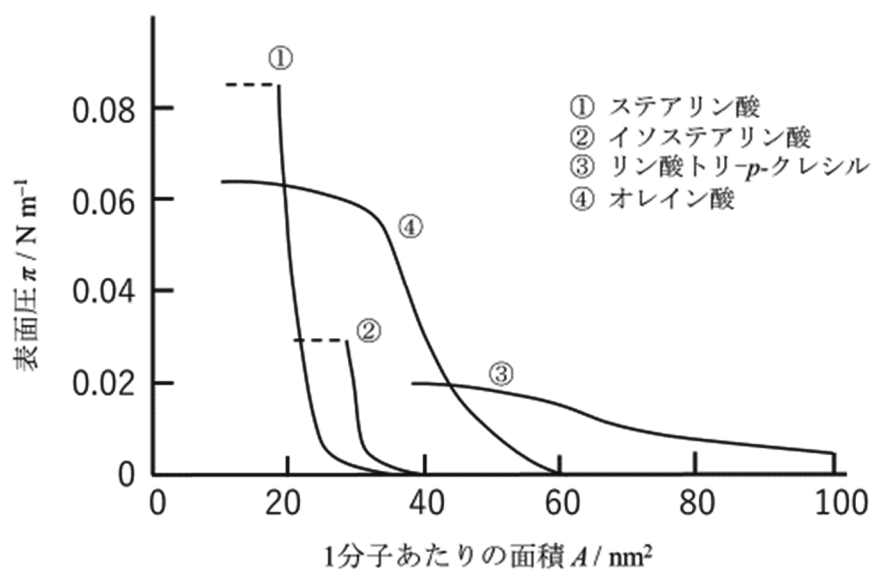


図5 曲線①～④の分子の構造

たとえば低温あるいは高圧の条件の下では、実際の気体は、式(2)には正確には従わない。この問題に対しては、ファン・デル・ワールス (J. D. van der Waals) は比較的簡単な考えに基づいて式(2)を以下のように修正した。

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (6)$$

a および b は気体分子によって異なる定数である。現実の分子には大きさがあるために、分子が実際に運動できる空間は巨視的に観察される空間に比べて狭くなると考えて、その減少分が nb であり、 b はその体積を **Q86** あたりで示したものである (排除体積と呼ぶ)。一方、気体分子も圧縮すれば多くは液化するように、分子間には何らかの引力が働いており、その結果、外から見える圧力は本来の分子運動に起因する圧力より弱まっている。それを補正する因子として a が導入されている。ファン・デル・ワールスの状態方程式(6)も次のように書き換えることができる。

$$\left(P + \frac{a}{\omega^2}\right)(\omega - \omega_0) = kT \quad (7)$$

ここで、 ω_0 は **Q87** あたりの排除体積に対応している。

問シ **Q88** にあてはまる適切な記号を以下の①～⑧の中から選びなさい。

- ① N_A ② N_A^2 ③ N_A^{-1} ④ N_A^{-2} ⑤ k ⑥ k^2 ⑦ k^{-1} ⑧ k^{-2}

式(7)を2次元膜にあてはめると

$$\left(\pi + \frac{c}{\omega^2}\right)(A - A_0) = kT \quad (8)$$

ここで、 A_0 を便宜的に **Q87** あたりの排除面積と呼ぼう。 c は式(7)の a に相当する補正因子である。

展開膜で考えている分子は典型的な気体分子よりもかなり大きいため、 A_0 の影響は3次元の気体よりも大きくなるだろう。また、通常は液体や固体であるような分子であるため、分子間に働く力 (分子間力) は通常の気体分子のそれよりも大きいと予想される。そのため、 π - A 曲線には分子による違いがかなりはっきりと現れる。**図4**の曲線①～④を比べた場合、表面圧の低いところの曲線の形は横方向に平行移動するとかなり似ている。このことはこの領域では **Q89** の影響はあまり大きくなく、主として **Q90** の違いが現れていると考えることができるだろう。

問ス **Q89** 、 **Q90** にあてはまる適切な語句を以下の①～⑥の中から選びなさい。

- ① 極性 ② 親水性 ③ 疎水性 ④ 界面張力 ⑤ 分子間力 ⑥ 排除面積

仕切り板を使って膜を圧縮していった場合、たとえばステアリン酸 (曲線①) はあるところから急に表面圧が増加している。これは圧縮によって分子が密に詰まった状態になったことに対応し、2次元空間での気体から固体または液体への転移がおこったものと考えることができる。このような状態を凝縮膜と呼ぶ。問力で固体状態での密度を適用して計算した理由はここにある。このように、水面上の単分子展開膜は、3次元空間の分子に類似した挙動を示す。

さらに膜を圧縮していくと表面圧は上限値を示し、その後のデータはばらつきや変動が激しくなる。この領域では単分子膜は崩壊し、不均一な多分子膜になっている（点線で示された領域）。

問セ ステアリン酸、イソステアリン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 、リン酸トリ-*p*-クレシル $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$ 、およびオレイン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ の展開膜に関する以下の記述(a)～(d)の正誤について、正しいものは①を、間違っているものについては②をそれぞれチェックしなさい。 π - A 曲線（図 4）と分子構造（図 5）を参考にしなさい。

- (a) 同じ表面圧ではリン酸トリ-*p*-クレシルはステアリン酸よりも 1 分子当りの占有面積が大きい。 Q91
- (b) この 4 種の分子の中で排除面積がもっとも大きいのはリン酸トリ-*p*-クレシルである。 Q92
- (c) オレイン酸分子は二重結合があることで分子鎖の自由回転が制約されるため、固い（変形しにくい）凝縮膜を形成する。 Q93
- (d) イソステアリン酸は末端が枝分かれした構造をもつため、同じ表面圧ではステアリン酸よりも 1 分子当りの占有面積が大きい。 Q94

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問チ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句または数値が入る。

解答欄： **Q95** ～ **Q138**

【A】

非金属元素の原子は、不足する電子を互いに共有することによって **Q95** と同じ安定な電子配置をとろうとする傾向があり、これによって分子が形成される。このように、複数の原子同士が価電子を出し合い、互いに電子を共有してつくられる結合を共有結合という。また、共有された価電子 2 つを 1 組の共有電子対とよび、原子間に共有されていない電子対を非共有電子対とよぶ。

例えば、フッ素原子と水素原子からフッ化水素分子が形成されることを考える。フッ素原子と水素原子をそれぞれ電子式で表すと、フッ素原子には電子対が **Q96** 組と不対電子が **Q97** 個、水素原子には電子対が **Q98** 組と不対電子が **Q99** 個ある。したがって、フッ素原子と水素原子がそれぞれ **Q100** 個ずつの価電子を出し合い、共有するとそれぞれが **Q95** と同じ安定な電子配置を取ることができる。この時、共有電子対は **Q101** 組存在する。

共有結合でできている分子の形は、電子対の間に生じる反発を考えれば予想することができる。これは原子価殻電子対反発則（VSEPR 則）とよばれる。

ルイス（G. Lewis）の考えによると、分子中の各原子のまわりの価電子は共有電子対か非共有電子対のいずれかとなる。共有電子対と非共有電子対の数を合わせたものを占有度という。ただし、二重結合には共有電子対が 2 組、三重結合には共有電子対が 3 組あるが、占有度としては単結合と同様の扱いをする。

電子対の間には電子間反発があるので、この反発が最小になるように、各々の電子対は他の電子対からなるべく空間的に離れたところに位置する。したがって、中心原子の占有度によって大枠の立体構造が決まる。

例えば四塩化炭素 CCl_4 分子の場合、中心の炭素原子の周囲に共有電子対が **Q102** 組、非共有電子対が **Q103** 組存在する。よって、占有度は 4 となる。4 組の電子対がなるべく空間的に離れるのが望ましいため、四塩化炭素の分子構造は四面体構造となる。

また、電子対間の反発の大きさの差が分子構造に影響する。2 つの原子核の間にある共有電子対と一方の原子上にある非共有電子対では、非共有電子対の方が空間的に広がっている。したがって、電子対間の反発の強さは **Q104** の順序となる。この考え方をを用いると同じ占有度の分子同士でも結合角が異なることが予測できる。

一般的に、中心原子の占有度が 4 となると、分子構造がもっとも安定するとされており、このことをオクテット則とよぶ。しかし、この考え方は経験則に基づいており、例外も存在する。オクテット則が適用されない分子でも、原子価殻電子対反発則を用いれば、立体構造を予測することができ、実測した結果もその予測とよく合っている。

問ア 文章中の **Q95** にあてはまる語句を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① アルカリ土類金属 ② 貴ガス ③ ハロゲン ④ アルカリ金属

問イ 文章中の **Q96** ～ **Q103** にあてはまる数値をそれぞれ答えなさい。

問ウ 文章中の **Q104** にあてはまる語句を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 共有電子対と非共有電子対 > 共有電子対と共有電子対 > 非共有電子対と非共有電子対
 ② 共有電子対と非共有電子対 > 非共有電子対と非共有電子対 > 共有電子対と共有電子対
 ③ 共有電子対と共有電子対 > 非共有電子対と非共有電子対 > 共有電子対と非共有電子対
 ④ 共有電子対と共有電子対 > 共有電子対と非共有電子対 > 非共有電子対と非共有電子対
 ⑤ 非共有電子対と非共有電子対 > 共有電子対と共有電子対 > 共有電子対と非共有電子対
 ⑥ 非共有電子対と非共有電子対 > 共有電子対と非共有電子対 > 共有電子対と共有電子対

問エ 下線部について、水、アンモニア、メタンの結合角をそれぞれ α 、 β 、 γ とする。 α 、 β 、 γ の大小関係についてあてはまるものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

Q105

- ① $\alpha > \beta > \gamma$ ② $\alpha > \gamma > \beta$ ③ $\beta > \alpha > \gamma$
 ④ $\beta > \gamma > \alpha$ ⑤ $\gamma > \alpha > \beta$ ⑥ $\gamma > \beta > \alpha$
 ⑦ $\alpha > \beta = \gamma$ ⑧ $\beta > \gamma = \alpha$

問オ 次の分子の立体構造についてあてはまるものを、以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

ただし、図中の黒丸は中心原子を、 $\odot$ は非共有電子対を表し、これ以外の中心原子から出ている線は共有電子対を表していて、実線は紙面上に、 $\diagdown$ は紙面より手前に、 $\cdots$ は紙面の裏側に共有電子対が伸びていることを示す。

H₂S **Q106**

SF₄ **Q107**

BH₃ **Q108**

ICl₅ **Q109**



①



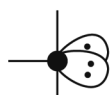
②



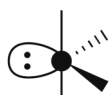
③



④



⑤



⑥



⑦



⑧



⑨

【B】

S-N 結合を含む化合物は医薬品や材料の分野で近年注目されており、原料の一つである四窒化四硫黄 S_4N_4 は以下の方法で合成される。

・硫黄と塩素を 130°C で反応させることで、化合物 A が得られる。

化合物 A は分子量 100 以上 150 未満の黄色い液体で、元素分析したところ、質量比で 52.5% の塩素を含むことがわかった。

化合物 A はさらに塩素と反応し、分子量 100 程度の赤色の化合物 B となる。

化合物 B を四塩化炭素に溶解させ、過剰のアンモニアと反応させると、四窒化四硫黄 S_4N_4 が生成し、このとき、室温で安定な白色固体 C と硫黄が副生する。化合物 C はアンモニウム塩である。四窒化四硫黄は常温では黄色結晶である。四窒化四硫黄は窒素と硫黄が交互に配列した八員環構造をもっており、共有結合に関わる電子は過剰なため、その電子の一部は分子内で共鳴している。四窒化四硫黄に水素を付加すると、八員環構造を保った化合物 D (分子式 $S_4N_4H_4$) が得られる。これらの化合物はいずれも爆発性を有する。

問力 化合物 A, B の化学式を、以下の①～⑨の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。

化合物 A : Q110 化合物 B : Q111

- ① SCl ② S_2Cl ③ S_2Cl_2 ④ S_2Cl_3 ⑤ S_3Cl_2 ⑥ SCl_2
 ⑦ SCl_3 ⑧ S_2Cl_4 ⑨ S_3Cl_4

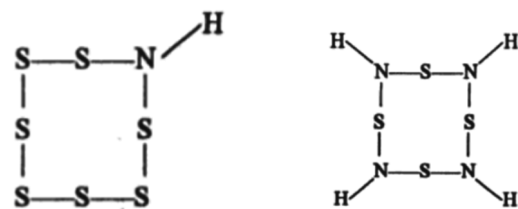
問キ 下線部の反応について。化合物 C の式量を、小数点以下 1 桁までの値で求めなさい。

Q112 Q113 . Q114

問ク 下線部の反応について。四窒化四硫黄 100 g を得るために消費されたアンモニアは何 g か、四捨五入の上整数で求めなさい。

Q115 Q116 Q117 g

問ケ 一般に、室温で硫黄分子は S_8 の環状構造をとる。ところで、硫黄分子 S_8 の硫黄原子を N-H に置換すると、以下のような化合物が得られる。このような化合物を環状硫黄イミドとよぶ。本文中の化合物 D は図 1 (b) のような構造を持つ環状硫黄イミドである。



(a) 窒素原子を 1 個含む (b) 窒素原子を 4 個含む

図 1 環状硫黄イミドの例

原子の配列のみを考えた場合、窒素原子を 2 個、3 個含む八員環の環状硫黄イミドはそれぞれ何種類存在するか。ただし、窒素原子 2 個が隣り合うことはないものとする。

窒素原子 2 個 : Q118 種類 窒素原子 3 個 : Q119 種類

問コ 一般に爆発をともなう化学反応は、急激な発熱をともなう。そのため、爆発性を有する化合物の生成は吸熱反応（エネルギー図で上に位置する）であり、単体から合成したと仮定した場合、その生成熱は大きい負の値をとる。ところで、四窒化四硫黄を構成する電子の一部は共鳴しているため、結合エネルギーによる生成熱の算出は困難である。そこで、四窒化四硫黄と類似した化合物として、すべての結合が単結合のみで構成されている、図 1 (b) の環状硫黄イミド（分子式 $S_4N_4H_4$ ）に注目する。表 1 の結合エネルギーの値を用い、この環状硫黄イミドの生成熱を整数で求めなさい。なお、いずれの化合物も気体状態で考えるものとする。

－ Q120 Q121 Q122 kJ/mol

表 1 結合エネルギー（単位はいずれも kJ/mol）

H—H	N—H	N—S	S—S (s8)	N≡N
432	391	200	213	942

【C】

硫黄は自然界には単体、硫酸イオンなどのほか、硫化物としても多く存在する。図 2 は鉄の硫化物の結晶の繰り返し単位を示したものである。図 2 (a) は、スピネル型とよばれる結晶構造で、面心立方格子の位置に鉄イオンがあり、繰り返し単位の中の小立方体の中心①、②には図 2 にあがるような原子団 A、B がそれぞれ位置している。

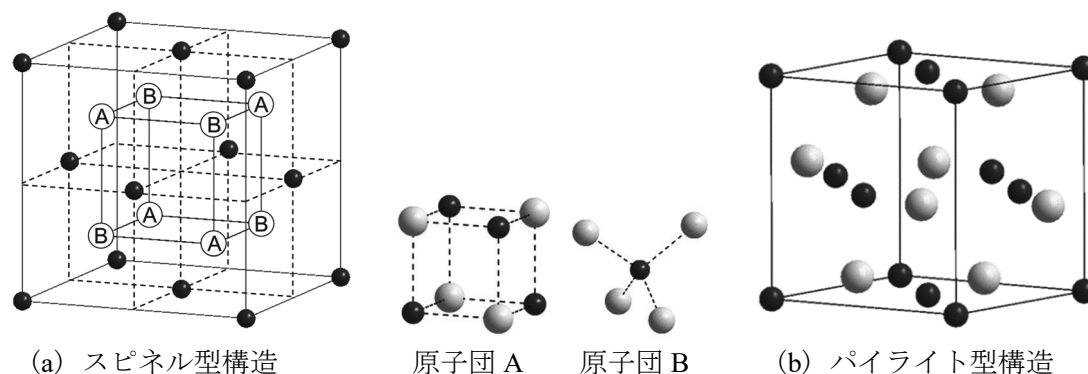


図 2 鉄の硫化物の結晶構造（黒丸は陽イオン、白丸は陰イオンを表す）

問サ スピネル型構造（図 2 の結晶 (a)）について、鉄と硫黄の原子数の比を、もっとも簡単な整数比で求めなさい。

Fe : S = Q123 : Q124

問シ 図 2 (b) の構造をとる結晶は黄鉄鉱 FeS_2 （パイライト）とよばれ、その繰り返し単位に注目すると、面心立方格子の位置に鉄イオンがあり、硫黄のイオンは繰り返し単位の中におさまっている。黄鉄鉱は金と見た目がほぼ同じであることから、「愚者の金」とよばれる。しかし、密度は金と明らかに異なるため、同じ質量をはかり取ると両者を比較できる。黄鉄鉱の単位格子の体積を $1.60 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ 、金の密度を 19.3 g/cm^3 とするとき、同じ質量で比較すると、黄鉄鉱は金の何倍の体積をもつか。有効数字 3 桁で求めなさい。

Q125 . Q126 Q127 倍

図3は硫化鉄(Ⅱ)が形成する代表的な結晶構造の繰り返し単位を示したもので、鉄(Ⅱ)イオンの位置を黒丸、硫化物イオン S^{2-} の位置を白丸で記してある。正六角柱の一片の長さは a (cm)、鉄(Ⅱ)イオンからなる層と層の間隔は b (cm) で、鉄(Ⅱ)イオンと硫化物イオンが交互に層をなしている。なお、鉄(Ⅱ)イオンを各辺の頂点とする正三角柱の中心には一つおきに硫化物イオンが存在する(図3の右側)。以上のことをもとに、以下の問ス～タに答えなさい。

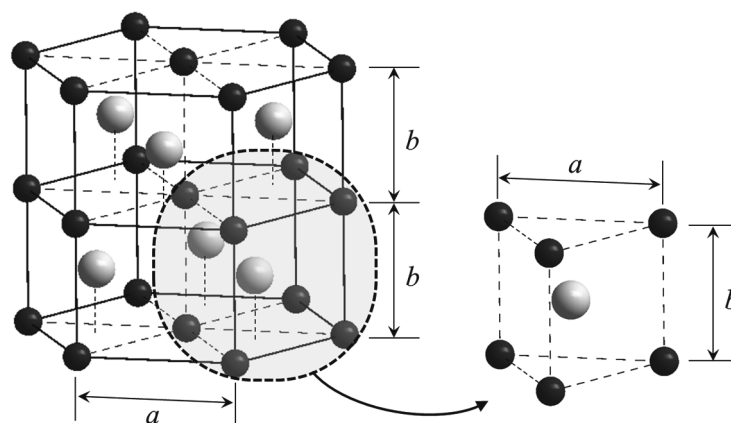


図3 硫化鉄(Ⅱ)の結晶構造(黒丸は陽イオン、白丸は陰イオンを表す)

問ス この正六角柱に含まれる鉄(Ⅱ)イオンは何個か。 Q128 個

問セ 鉄(Ⅱ)イオンと硫化物イオンの距離 L (cm) を a と b の文字式で表すと以下のようになる。文字式の空欄にあてはまる数字をそれぞれ答えなさい。

$$L = \sqrt{\frac{1}{\boxed{\text{Q129}}} a^2 + \frac{1}{\boxed{\text{Q130}}} b^2}$$

問ソ この正六角柱の体積(cm^3)は以下のように表される。

$$\boxed{\text{Q131}} \sqrt{\boxed{\text{Q132}}} \times a^2 b$$

文字式の空欄にあてはまる数字をそれぞれ答えなさい。

実際には鉄(Ⅱ)イオンと鉄(Ⅲ)イオンが含まれるため、図3中の黒丸部分に鉄イオンの入らない、格子欠陥をもつ鉱物が存在する。ある硫化鉄鉱物を構成する鉄のうち96%が鉄(Ⅱ)イオン、4%が鉄(Ⅲ)イオンであるとする。このことをもとに、以下の問タ、チに答えなさい。

問タ 96 個の鉄(Ⅱ)イオン、4 個の鉄(Ⅲ)イオンからなる集団を考える。これを電氣的に中性とするために必要な硫化物イオンは何個か、整数で答えなさい。

Q133 Q134 Q135 個

問チ この結晶の密度 d (g cm^{-3}) は a 、 b およびアボガドロ定数 N_A を含む文字式で以下のように表せる。

$$d = \boxed{\text{Q136}} \boxed{\text{Q137}} \boxed{\text{Q138}} \times \frac{1}{N_A a^2 b}$$

文字式の空欄にあてはまる数値を、四捨五入の上整数で答えなさい。なお、格子欠陥の有無や鉄イオンの価数によらず、繰り返し単位（六角柱）の大きさは変化しないものとする。

4

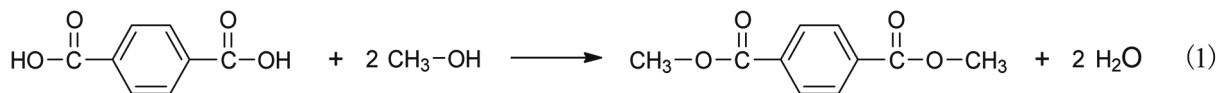
次の【A】・【B】の文章を読み、以下の問（問ア～セ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句または数値が入る。解答欄： **Q139** ～ **Q158**

【A】 Atom Economy（原子効率）に関する以下の問いに答えなさい。

持続可能な社会を実現するためには、生活に必要な工業化学製品の製造において、廃棄物を極力産出しないことが望ましい。1991年にアメリカ合衆国の化学者トロスト（B. M. Trost）が提唱した Atom Economy は、以下の式によって表され、環境に配慮した合成プロセスかどうかの判断基準の一つとして使われるようになった。

Atom Economy (%) = (目的生成物の分子量 × 目的生成物の化学反応式中の係数) / (反応物の分子量 × 反応物の化学反応式中の係数) × 100

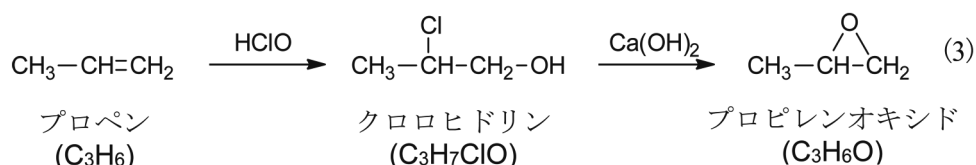
ただし、目的の生成物あるいは反応物が複数ある場合は、(化学反応式に関わる化合物の分子量 × その化合物の化学反応式中の係数) の値を化合物ごとに求め、複数ある化合物の値の総和を用いて計算する。また、目的の生成物ではない副生成物については、計算に含めない。例として、テレフタル酸 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ （分子量 166）とメタノール CH_3OH （分子量 32）を反応させてジエステル $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ （分子量 194）を目的生成物として合成する反応は反応式(1)で表され、その反応の Atom Economy の値は式(2)で示されるように 84%と求められる。



$$\frac{194 \times 1}{166 \times 1 + 32 \times 2} \times 100 = 84(\%) \quad (2)$$

プロピレンオキシドは、合成樹脂、洗剤、塗料、化粧品、食品添加物などに用いられる様々な化合物を合成する際の原料であり、現代社会に欠かせない重要な化合物である。プロピレンオキシドの製造法として、以前は環境に負荷をかける方法が使用されていたが、種々の触媒を改良するなどして全く異なる製造方法が開発されてきた。

従来の方法では、反応式(3)に示すように、プロペンに次亜塩素酸 HClO を反応させてクロロヒドリンとと呼ばれる化合物を合成し、次いで水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を反応させてプロピレンオキシドを得ていた。なお、この反応では、2 mol のクロロヒドリンと 1 mol の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から 2 mol のプロピレンオキシドが得られる量的関係にある。



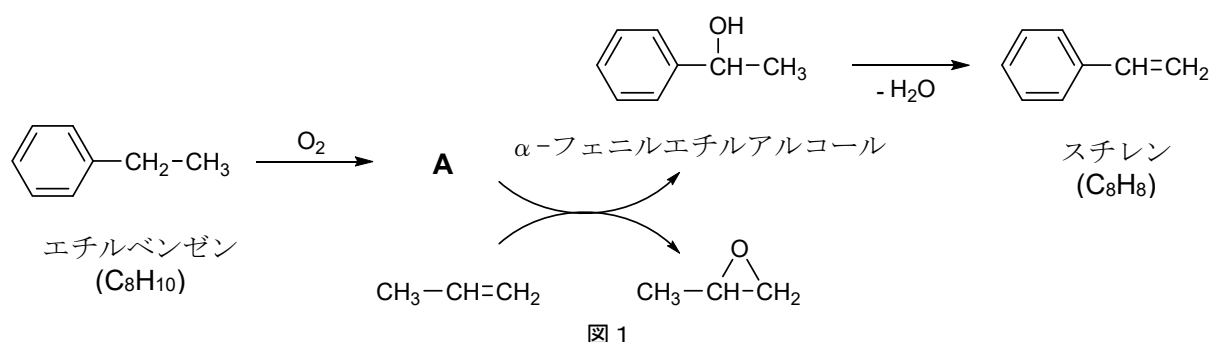
問ア 反応式(3)のクロロヒドリンからプロピレンオキシドを得る反応を進める際に、水酸化カルシウムの代わりに用いることができる化合物として最も適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q139**

- ① 硝酸カルシウム ② 硫酸カルシウム ③ 硝酸ナトリウム
④ 水酸化バリウム ⑤ 塩化カルシウム ⑥ 塩化バリウム

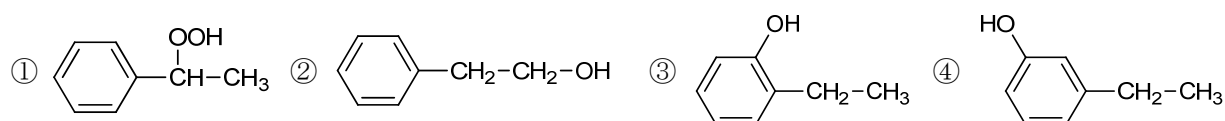
問イ クロロヒドリンと水酸化カルシウムを原料としてプロピレンオキシドを得る反応の Atom Economy の値 (%) として最も近いものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q140**

- ① 34 ② 39 ③ 44 ④ 75 ⑤ 86 ⑥ 100

図 1 に示すように、プロピレンオキシドを得る別の方法として、エチルベンゼンが酸素と反応して生成する化合物 A とプロペンを反応させる方法が開発された。この反応で生成する α -フェニルエチルアルコールは引き続き脱水反応によって、スチレンへと変換される。得られたスチレンは、生活に多用されているプラスチックの一つであるポリスチレンの原料として用いられる。



問ウ 図 1 の化合物 A の構造として最も適切なものを、以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q141**

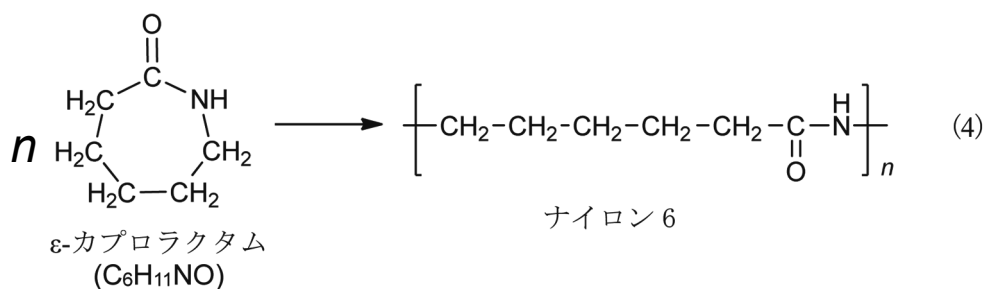


問エ 図 1 に示したようにプロペン、エチルベンゼン、酸素を原料として、プロピレンオキシドとスチレンを同時に製造する合成経路全体の Atom Economy の値 (%) として最も近いものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q142**

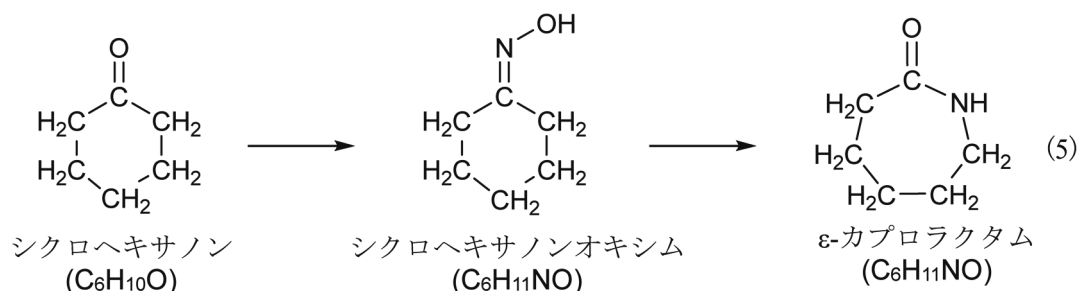
- ① 75 ② 80 ③ 85 ④ 90 ⑤ 95 ⑥ 100

次ページの反応式(4)に示す ϵ -カプロラクタムは衣類などに用いられる合成繊維の一つであるナイロン 6 の原料であり、この化合物も現代社会にとって重要な化合物である。 ϵ -カプロラクタムの分子内のアミド結合 ($-\text{CO}-\text{NH}-$) を切断して分子間で新たなアミド結合を形成しながら重合

させると、ナイロン 6 を得ることができる。



ε -カプロラクタムを製造するために、反応式(5)に示すように、原料のシクロヘキサノンにヒドロキシルアミンの硫酸塩を反応させてシクロヘキサノンオキシムを得て、これに発煙硫酸を反応させることにより ε -カプロラクタムを合成する方法が用いられた。しかしながら、この製造方法では、それぞれの反応工程において硫酸を中和して除去する必要があり、中和により生成する塩が副生成物として大量に生じる点に課題があった。



その後、化学産業界では、この課題を解決するために種々の検討が行われた。その検討の成果の一つとして、TS-1 というゼオライトを固体触媒として用いて、原料のシクロヘキサノンにアンモニアと過酸化水素を反応させることによりシクロヘキサノンオキシムを製造する方法が確立された。TS-1 を触媒として用いるシクロヘキサノンオキシムの合成反応は、反応式(6)のようになる。



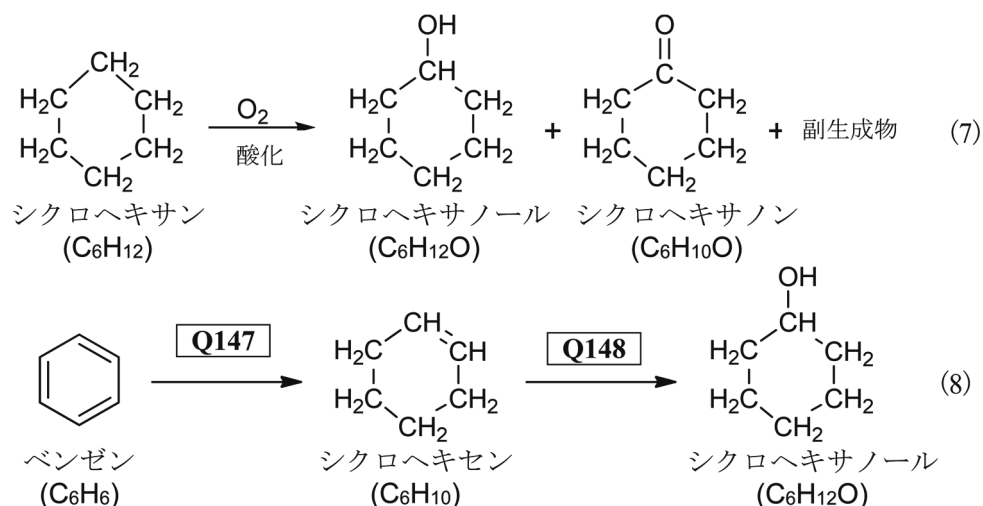
また、MFI 型と呼ばれるゼオライトを触媒として用いることにより、発煙硫酸を用いることなく、シクロヘキサノンオキシムを ε -カプロラクタムに変換する手法が用いられるようになった。この手法を反応式(6)と組み合わせると、シクロヘキサノンを原料として ε -カプロラクタムを製造する合成経路全体の Atom Economy の値は $\boxed{\text{Q146}}$ (%) となる。

問オ $\boxed{\text{Q143}}$ ～ $\boxed{\text{Q145}}$ にあてはまる数字を答えなさい。

問カ **Q146** にあてはまる数値として最も近いものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 16 ② 52 ③ 76 ④ 87 ⑤ 90 ⑥ 100

反応式(5)の原料であるシクロヘキサノン、シクロヘキサノールの酸化反応によって得ることができる。化学産業では、シクロヘキサノールの合成方法においても革新的な改良が行われた。従来は、反応式(7)に示すように、シクロヘキサンの酸化反応によってシクロヘキサノールとシクロヘキサノンの混合物を得る方法が主流であった。しかしながらこの反応では、多くの副生成物が生成することから Atom Economy の観点において課題があった。そこで改良法として、反応式(8)に示すように、まずベンゼンをシクロヘキセンに変換し、次いでシクロヘキサノールを合成する方法が開発された。この方法は、副生成物の生成が抑えられることに加えて、省エネルギー、公害の原因の除去などの点からも従来法より優れている。そのため、化学産業界で用いられるようになり、ナイロン6のみならず、ナイロン66やウレタンなど他の樹脂の生産を支えるようになった。



問キ 反応式(8)の各反応過程において用いる化合物の化学式 **Q147** および **Q148** にあてはまるものとして最も適切なものを、以下の①～⑤の中から一つずつ選びなさい。

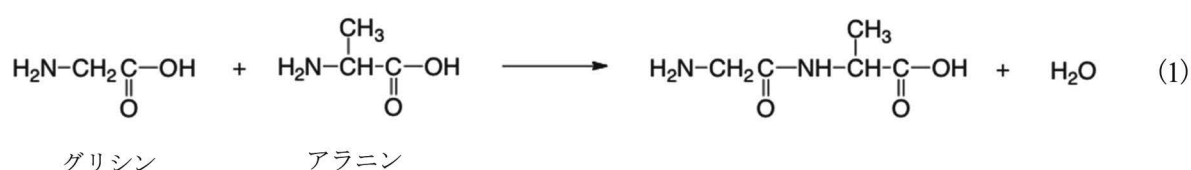
- ① H₂ ② H₂O ③ H₂O₂ ④ O₂ ⑤ O₃

反応式(8)のベンゼンからシクロヘキセンを得る反応では、シクロヘキセンと同じように6個の炭素原子で一つの環を構成する分子式 C₆H₈ の化合物が副生成物として生成する可能性がある。この分子式 C₆H₈ の化合物の構造としては、二重結合の位置の違いに基づく **Q149** 種類の構造が考えられる。なお、この化合物には水素原子が一つも結合していない炭素原子は存在しない。

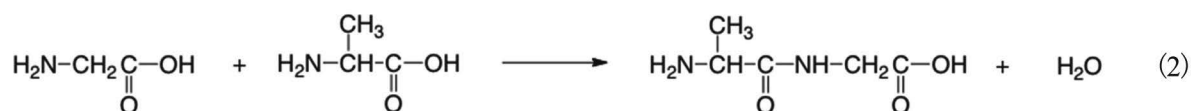
問ク **Q149** にあてはまる数字を答えなさい。

【B】 ポリペプチドの合成に関する以下の問いに答えなさい。なお、アミノ酸は天然に存在する一方の鏡像異性体とし、不斉炭素を考慮しなくてよい。

タンパク質を構成するポリペプチドはアミノ酸が縮合してできた高分子である。ポリペプチドを人工的に合成することは、医薬品開発や医療、生体関連化学において重要である。アミノ酸2分子を縮合するとジペプチドが生成する。このときアミノ基（ -NH_2 ）とカルボキシ基（ -COOH ）が反応してアミド結合（ -CO-NH- ）が形成される。なお、アミノ酸同士の反応で形成されるアミド結合をペプチド結合という。ここで、次の反応式(1)に示すグリシンとアラニンの反応を考えてみよう。



主に二つの点で、反応式(1)によりこのジペプチドを合成することは現実的でない。一つ目は複数の異なるペプチドが生成することで、二つ目はカルボキシ基とアミノ基を室温付近で単に混ぜただけではペプチド結合が形成されないことである。一つ目の点についてももう少し詳しくみてみよう。反応式(1)ではアラニンのアミノ基とグリシンのカルボキシ基が反応しているが、反応式(2)のようにグリシンのアミノ基とアラニンのカルボキシ基が反応することもある。



また、同じ種類のアミノ酸分子どうしで反応して、2分子のグリシンからなるジペプチド、あるいは2分子のアラニンからなるジペプチドが生成する可能性がある。生成したジペプチドもアミノ基とカルボキシ基をもつので、未反応のアミノ酸と反応してアミノ酸3分子からなるトリペプチドが生成したり、それより大きいペプチドが生成したりする可能性がある。

問ケ グリシンとアラニンを混合して反応させたとき、生成する可能性のあるトリペプチドは何種類か、適切な数字を答えなさい。ただし、すべてのアミノ基とカルボキシ基の間で同じように反応がおこるものとする。 **Q150** 種類

目的のペプチド以外のペプチドも生成する問題を解決するために、保護基を利用した合成法がある。反応式(1)に示すジペプチドを選択的に合成したい場合は、グリシンのアミノ基とアラニンのカルボキシ基をあらかじめ別の官能基に変換する。この官能基はペプチド結合形成反応に関与しないので、もとのアミノ基およびカルボキシ基を保護するはたらきをもち、保護基とよばれる。ペプチド結合が形成されたあと、保護基をもとのアミノ基およびカルボキシ基に戻すこと（脱保

護という) で目的のジペプチドを得ることができる。

アミノ基の代表的な保護基はカルバメート系保護基とよばれ、一般式として RO-CO- で表される。置換基 R が異なるいくつかの種類が知られており、例えば図 1 に示すように、 R が t -ブチル基 ($(\text{CH}_3)_3\text{C-}$) のとき RO-CO- の部分を **Boc 基** とよんでいる。

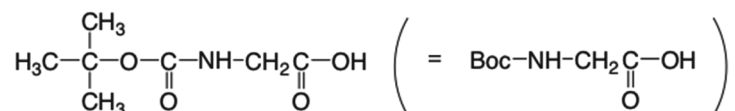
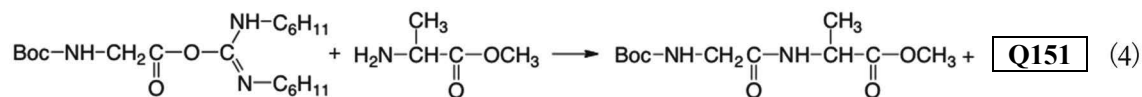


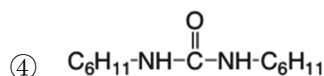
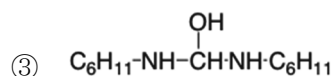
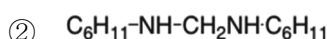
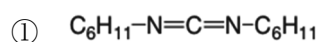
図 1 Boc 基で保護されたグリシン

一方、ペプチド合成においてカルボキシ基を保護するときは、エステル結合 ($-\text{CO-OR}$) に変えることが代表的な方法である。

二つ目の問題点を解決するために、カルボキシ基をより反応しやすい官能基に変換して活性化する方法がとられる。この活性化に使われる試薬を縮合剤とよぶ。ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) は代表的な縮合剤であり、反応式 (3) に示すように反応する。ここで生成した化合物はアミノ基をもつ化合物と反応しやすく、反応式 (4) が進行する。

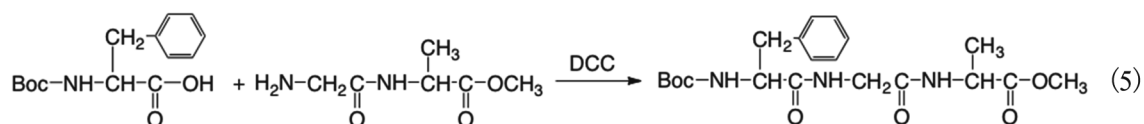


問コ Q151 にあてはまる適切な化合物を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。



なお、このような縮合剤を使っても反応が完全に進行しないことが多い。そこで一般には、カルボキシ基を保護したアミノ酸に対して、アミノ基を保護したアミノ酸と縮合剤を過剰に用いる。

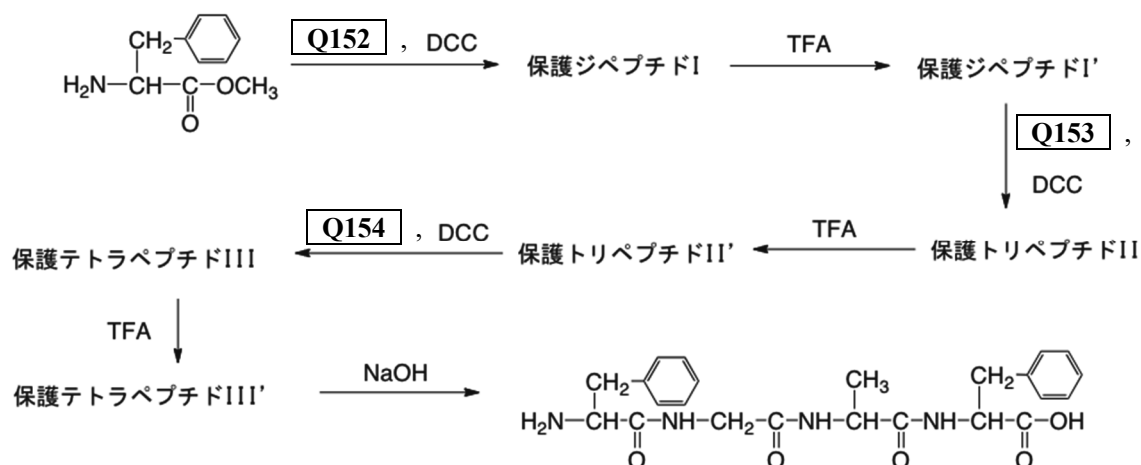
反応式 (4) の生成物の **Boc 基** で保護されたアミノ基は、トリフルオロ酢酸 (CF_3COOH 、TFA) と反応させることで、もとのアミノ基に戻すことができる。このとき、エステル結合 ($-\text{CO-OCH}_3$) は反応せずに残るので、**Boc 基** で保護された別のアミノ酸と反応させて、新しいペプチド結合を形成させることができる。三つ目のアミノ酸としてフェニルアラニンを反応させた場合の反応を、次ページの反応式 (5) に示す。この生成物を脱保護するとトリペプチドとなる。エステル結合はペプチド結合を切断することなく塩基で加水分解でき、カルボキシ基に戻すことができる。



フェニルアラニン

このようにアミノ基を保護したアミノ酸を一つずつ反応させていくことで、目的のポリペプチドを合成することができる。しかし、このようなペプチド合成は、アミノ酸を一つずつ反応させる度に脱保護反応を行うなど、多段階の反応と分離操作を行う必要がある。特にペプチド鎖が長くなるにつれて、その数は増大する。各反応においては、未反応の反応物や過剰の試薬、副生成物が反応物中に混在するので、これらを分離するために、抽出やクロマトグラフィーといった煩雑な操作が必要となることが多い。

問サ 必要に応じてアミノ基あるいはカルボキシ基が保護されたアミノ酸を用いて、次の図に示すアミノ酸 4 分子が縮合したテトラペプチドを合成したい。なお、ここではアミノ基あるいはカルボキシ基が保護されたペプチドを保護ペプチドと表記する。



Q152 ～ **Q154** にあてはまるものとして最も適切なものを、以下の①～⑨の中から選びなさい。

- | | | |
|---|--|--|
| ① $\text{H}_2\text{N-CH(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)-COOH}$ | ② $\text{Boc-NH-CH(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)-COOH}$ | ③ $\text{H}_2\text{N-CH(CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{)-COOCH}_3$ |
| ④ $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$ | ⑤ $\text{Boc-NH-CH}_2\text{-COOH}$ | ⑥ $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOCH}_3$ |
| ⑦ $\text{H}_2\text{N-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ | ⑧ $\text{Boc-NH-CH(CH}_3\text{)-COOH}$ | ⑨ $\text{H}_2\text{N-CH(CH}_3\text{)-COOCH}_3$ |

ペプチド合成における実験操作の煩雑さを軽減するために、固相合成法が開発された。これは溶媒に不溶なビーズ状の高分子樹脂を用いる方法である。Merrifield 樹脂とよばれる高分子樹脂は、表面にヒドロキシ基をもつため、アミノ酸をエステル結合によって高分子樹脂上に固定することができる。このように固定されたアミノ酸を足がかりにしてペプチドを合成していく方法が固相合成法である。固相合成法の大きな特長は、高分子樹脂が溶媒に不溶であるため、ろ過によって溶液と容易に分離できることにある。合成途中の化合物は高分子樹脂上に固定されているので、溶液中の物質と容易に分離される。

問シ 次の記述のうち Merrifield 樹脂を用いた固相合成法における操作として適切なものを、以下の①～④の中から一つまたは二つ選びなさい。一つの場合は、**Q155** に正しい選択肢を回答し、**Q156** に⑤をチェックしなさい。**Q155** **Q156**

- ① アミノ基を保護したアミノ酸を、反応物として加える
- ② Merrifield 樹脂上に固定されたアミノ酸またはペプチドに対して、反応物のアミノ酸と縮合剤を過不足なく加える
- ③ ろ過による Merrifield 樹脂の回収は、すべての種類のアミノ酸を順次加えて反応させた後の 1 回だけでよい
- ④ 1 種類のアミノ酸を反応させるごとに、高分子樹脂上からペプチドを切り離す

固相合成法を用いることによって、アミノ酸数個からなるペプチドだけでなく、より多くのアミノ酸が連結したタンパク質の合成も可能になった。モネリンは、西アフリカ原産のつる状植物の果実に含まれており、ショ糖(砂糖)の 3000 倍の甘味を呈するタンパク質である。モネリンは、A 鎖および B 鎖とよばれる、それぞれ 44 分子および 50 分子のアミノ酸が連結した 2 種類のポリペプチドが会合した構造をもつ(次ページの図 2)。このタンパク質が見出された当初(1970 年代)、アミノ酸の連結順についていくつかの報告があった。これを確定するのに大きな役割を果たしたのが、固相法による化学合成であった。A 鎖は収率 14.6%、B 鎖は収率 6.2%で合成できたことが報告されている。収率とは、反応が完全に進行したとき最大限得られる量に対して、実際に得られた量の割合で、一般に百分率で表される。

問ス アミノ酸を新たに一つ連結してペプチドを得るときの収率が、脱保護などの必要な過程をすべて含めて合計で 90%だとする。このとき、アミノ酸を一つずつ連結してアミノ酸が 10 分子からなるペプチドを合成したときの収率はいくつになるか。最も近い数値を以下の①～⑧のうちから一つ選びなさい。**Q157**

- ① 28% ② 35% ③ 39% ④ 43% ⑤ 53% ⑥ 66% ⑦ 81% ⑧ 90%

ポリペプチドにおけるアミノ酸の連結順を表す表記に、アミノ酸を大文字のアルファベット 1 文字で示す方法がある。この表記を用いてモネリンの A 鎖および B 鎖を表すと次のようになる。

A 鎖 : REIKGYEYQLYVYASDKLFRADISEDYKTRGRKLLRFNGPVPVPP

B 鎖 : GEWEIIDIGPFTQNLGKFAVDEENKIGQYGRLLTFNKKVIRPCMKKTIYEEN

当初提案されていた B 鎖の連結順の一つは、49 番目のアミノ酸が E (グルタミン酸) ではなく N (アスパラギン)、50 番目のアミノ酸が N ではなく E であった。この構造を B₁ 鎖とする。B₁ 鎖を固相法により合成し、A 鎖と会合させて得たモネリンアナログ (類似体) の甘味度はショ糖の 550 倍であったことから、天然のモネリンとは違う構造であることがわかった。

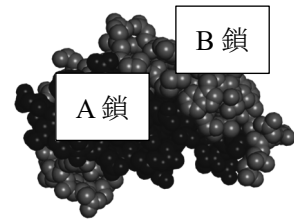


図2 モネリンの分子模型

固相法による化学合成では、天然に存在するタンパク質とは一部のアミノ酸が異なる類似体を設計して合成することができ、タンパク質の性質と構造の関連を明らかにすることができる。タンパク質は特定の立体構造 (高次構造) をとり、特定の部位が機能発現のもとになる。モネリンの甘味を発現する部位を明らかにするために、次のようなモネリンアナログが合成されている。

モネリンアナログ I

A 鎖 : 16 番目の D (アスパラギン酸) の代わりに N (アスパラギン)

B 鎖 : 天然のモネリンと同じ

甘味度 : ショ糖の 7500 倍

モネリンアナログ II

A 鎖 : 26 番目の D (アスパラギン酸) の代わりに N (アスパラギン)

B 鎖 : 天然のモネリンと同じ

甘味度 : ショ糖の 5500 倍

モネリンアナログ III

A 鎖 : 天然のモネリンと同じ

B 鎖 : 7 番目の D (アスパラギン酸) の代わりに N (アスパラギン)

甘味度 : ショ糖の 20 倍

モネリンアナログ IV

A 鎖 : 天然のモネリンと同じ

B 鎖 : 21 番目の D (アスパラギン酸) の代わりに N (アスパラギン)

甘味度 : ショ糖の 7000 倍

問セ モネリンアナログ I ~ IV の情報から、モネリンの甘味と構造に関する考察として **妥当でない**と考えられるものを、以下の①~④のうちから一つ選びなさい。 **Q158**

- ① 甘味の発現部位には、アミノ酸としてアスパラギン酸が存在している
- ② 一部のアミノ酸を別のアミノ酸に変えると、タンパク質の立体構造が少し変化するために、甘味の強度が変化する
- ③ 甘みの発現部位は、A 鎖にある
- ④ 発現部位のアミノ酸を別のアミノ酸に変えると、甘みの強度が著しく減少する