

〔1〕 結晶の構造に関する次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

金属結晶中の原子は、図1に示すような(①)格子，それに比べて充填率が高い(②)構造や面心立方格子という規則的に配列した構造をとる。また、図1には単位格子の右側に同様の単位格子が繰り返し並んでいることを示す立方体が描かれている。1つの原子に最も近接している原子の数を配位数と定義すると、(①)格子を構成する原子の配位数は8である。それに対して(②)構造と面心立方格子を構成する原子の配位数は(③)である。図1の球で示された原子9個を金属結晶中から取り出すと、図2のような原子9個からなる集合体ができる。このようにいくつかの原子から構成される原子の集合体をクラスターと呼ぶ。この図2に示したクラスターには、金属結晶中と同じ配位数を持つ原子と、金属結晶中よりも少ない配位数を持つ原子がある。それぞれを内殻原子、露出表面原子と呼ぶ。この露出表面原子の中心を頂点とする多面体を考えると、このクラスターは六面体になっている。

金属原子 1.40×10^{-3} mol から、クラスターをある条件で合成したところ、すべて同じ原子数を持つ 6.48×10^{19} 個のクラスター(A)が得られた。このクラスター(A)に含まれる原子の配列は、面心立方格子の金属結晶中の原子の配列と同一であった。また、クラスター(A)の露出表面原子1原子に対して、ある分子(B)が1分子結合する。合成された 6.48×10^{19} 個のクラスター(A)に、 7.78×10^{20} 個の分子(B)が結合した。

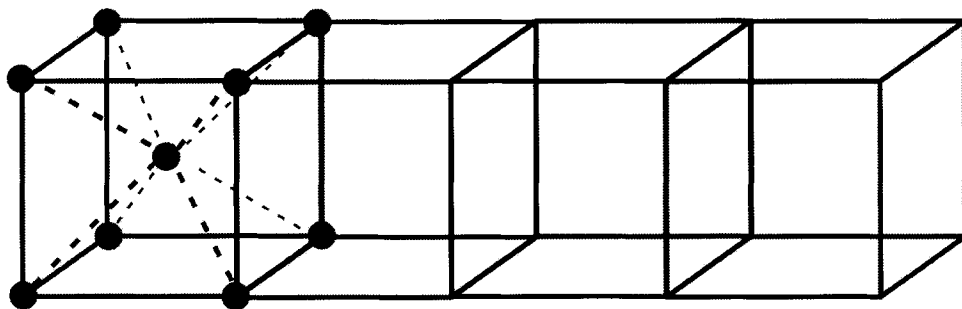


図1

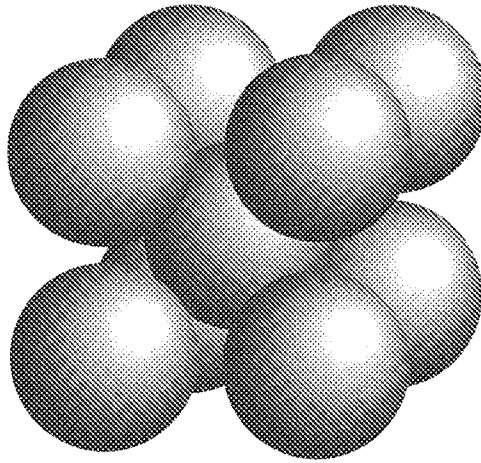


図 2

- 問 1 文中の空欄(①)~(③)に当てはまる語句を答えよ。
- 問 2 クラスタ(A)1個に含まれる原子の個数を答えよ。
- 問 3 クラスタ(A)1個に含まれる露出表面原子の個数を答えよ。
- 問 4 金属原子の半径を r としたとき、クラスタ(A)のある露出表面原子の中心から別の露出表面原子の中心を結んだ線分で最も短いものと最も長いものの長さを答えよ。
- 問 5 クラスタ(A)の露出表面原子の配位数を答えよ。
- 問 6 クラスタ(A)の露出表面原子の中心を頂点とする多面体を考えると、クラスタ(A)は何面体であるかを答えよ。

〔2〕 次の【I】と【II】の文章を読み、問1～問7に答えよ。

【I】

鉄は、遷移金属の中では最も豊富に存在する元素であり、粒状の単体は 色である。湿度の高い空气中に放置すると酸化されて 色の錆びを与える。使い捨てカイロが温くなるのも、保水剤に含まれる水と酸素が 鉄の粉末と反応して生じる熱を利用している。用途に応じては、腐食されないように多様な工夫がなされている。例えば、鉄の鋼板に鉄よりもイオン化傾向の 金属をめっきすると、鉄の腐食を防ぐことができる。しかし、めっき表面に傷が生じた際には、露出した鉄が先に腐食されてしまう。一方、鉄よりもイオン化傾向の 金属をめっきした鋼板では表面に傷が生じた際に、露出した鉄が腐食されるよりも先にめっきした金属が腐食されることで鉄の腐食を防ぐ。これは、イオン化傾向のより 金属から 金属へと が移動して が生じる原理を利用している。

アルミニウムは、鉄よりもイオン化傾向の 金属であり、鉄よりも腐食されやすいと考えられるが、実際には窓枠などに利用されている。これは、電解酸化によりアルミニウムの表面に腐食に強い薄い酸化膜を生じてアルミニウム 内部の腐食が防がれるためである。また、ステンレス鋼は鉄とクロムを主成分とする合金であり非常に腐食に強い^③ため、日常生活において高い安全性が求められる製品に使用される。

問 1 , に当てはまる色を答えよ。

問 2 ~ に当てはまる語句を答えよ。

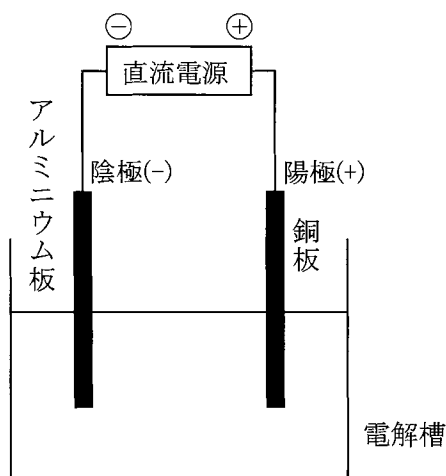
問 3 下線部①の反応式を書け。

問 4 下線部②のような状態を示す適切な語句を答えよ。

問 5 下線部③のように腐食に強い理由を 50 字以内で答えよ。

【II】

以下の実験操作で、アルミニウム板の銅めっきをおこなった。まず、硫酸銅(II)水溶液と硫酸を電解槽にいった。次に、よく研磨した銅板とアルミニウム板を用意し、それぞれの質量を測定した。下図の通りに、陽極に銅板、陰極にアルミニウム板を用いて、直流電源で電気分解をおこなった。電気分解終了後、銅板とアルミニウム板を取り出して水洗いし、乾燥させた後、それぞれの質量を測定した。ただし、水素発生は無視できるものとする。



問 6 銅めっきされたアルミニウム板の質量増加は 0.55 g であり、めっきされた面積は $3.0 \times 10^2 \text{ cm}^2$ であった。めっきが均一になされた場合の銅めっきの膜厚を、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、めっきされた銅の結晶構造は、一辺の長さが $3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の面心立方格子とする。

問 7 未使用の銅板とアルミニウム板をよく研磨し、図とは逆に、陽極にアルミニウム板を、陰極に銅板を用いて、同様の実験操作をおこなった。その結果、アルミニウム板の質量が 0.54 g 減少していた。銅板の質量増加は何 g になるかを有効数字 2 桁で答えよ。

〔3〕 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

4種類の有機化合物を同じ物質質量ずつ含む混合物を、NaOH水溶液を用いて完全に加水分解すると、下記の実験操作により、5種類の芳香族化合物(A～E)のみが得られた。

実験操作：反応終了後、反応溶液にエーテルを加え、水層①と有機層①に分離した。水層①に塩酸を加えて酸性とし、エーテルを加え、水層②と有機層②を分離した。有機層②からA、B、Cが3：1：1の物質量の比で得られた。有機層②にNaHCO₃水溶液を加えるとA、Bは水層③に移動したが、Cは有機層にとどまった。

一方、有機層①に塩酸を加え、水層④と有機層④に分離した。水層④をNaOH水溶液でアルカリ性にするによりDが得られ、また有機層④からはE(分子式C₇H₈O)が得られた。なお、DとEの物質量の比は1：1であり、AとEの物質量の比は3：2であった。

問1 Cはクメンを酸素で酸化して得られるクメンヒドロペルオキシドを酸で処理して得られる化合物の一つと一致した。Cの名称を記せ。

問2 Dの希塩酸溶液に亜硝酸ナトリウム水溶液を加えた後、Cのナトリウム塩と反応させると橙赤色の

-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)を生じた。Dの名称を記せ。

問3 230℃に加熱するとBは脱水して化合物F(分子式C₈H₄O₃)を生成したが、Aは変化しなかった。BおよびFの構造式を示せ。

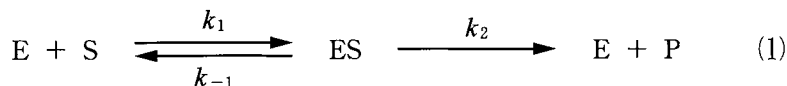
問4 Eは、酸化すると化合物G(分子式C₇H₆O)となり、さらに酸化すると化合物H(分子式C₇H₆O₂)を生成したが、HはAと同一の化合物であった。E、G、およびHの構造式を示せ。

問5 下線部の4種類の化合物を構造式で示せ。

〔 4 〕 タンパク質に関する次の文章を読み、問 1 ～問 5 に答えよ。

生体内において様々な働きをしているタンパク質は、アミノ酸がペプチド結合でつながれてできた高分子化合物であり、その機能は立体構造に大きく依存する。タンパク質の二次構造として知られている〔ア〕や〔イ〕では、ペプチド結合の—CO—が別のペプチド結合の—NH—と〔ウ〕結合を形成することで規則正しい構造をつくっている。このうち〔ア〕では、ひとつのペプチド結合の—CO—と、そのペプチド結合から4番目のペプチド結合の—NH—との間で〔ウ〕結合を形成している。タンパク質の立体構造(三次構造)を決定するために重要な役割を果たしているものには、アミノ酸の正の電荷をもつ置換基と他のアミノ酸の負の電荷をもつ置換基の間に働く〔エ〕結合や、アミノ酸の〔オ〕性置換基同士が水を避けるようにして集まる〔オ〕性相互作用などもある。また、2つのシステインの置換基同士の間形成される〔カ〕結合もタンパク質の三次構造を決定するために重要な役割を果たしているが、この結合は還元剤を作用させると切断される。

酵素(E)は主にタンパク質から構成されており、生体内で様々な反応の触媒として働く。酵素には触媒としての作用を示す活性部位があり、ここに基質(S)を取り込んで酵素基質複合体(ES)を形成する。ここから反応が進行して生成物(P)を与えて酵素(E)が再生する(式(1)を参照)。酵素基質複合体(ES)の形成においても、〔ウ〕結合、〔エ〕結合、〔オ〕性相互作用などが重要な役割を果たしている。



酵素反応が式(1)に示したような経路で進行する場合、反応速度 V は式(2)で表すことができる。ここで、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は式(1)に示した各反応過程の速度定数、 $[E]_T$ は反応に用いた酵素の濃度、 $[S]$ は基質の濃度である。

$$V = \frac{k_2[E]_T[S]}{K_m + [S]} \quad (2)$$

(ただし、 $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$)

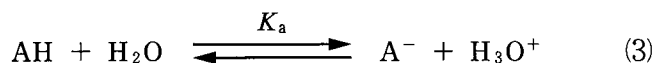
問 1 [ア]～[オ]に当てはまる語句を答えよ。

問 2 [カ]の結合の名称と構造を次の例にならって記せ。また、これを還元剤と反応させて生じる官能基の名称と構造を記せ。

(【例】名称：エーテル 構造：—O—)

問 3 式(2)を基にして、ある基質の酵素反応における基質濃度[S]と反応速度 V の関係を予測し、解答欄のグラフ中に実線で示せ。ただし、[S]の値が K_m の値よりも十分に大きいところ ($[S] \gg K_m$)まで考え、 $[S] \gg K_m$ のときの反応速度を V' とする。また、これとは別の基質を用いて同じ反応条件下で反応を行うと、前の基質の反応の場合に比べて、相対的に k_{-1} は大きくなり k_1 は小さくなった。この場合、基質の濃度[S]と反応速度 V の関係はどのように変わると考えられるか、解答欄の同じグラフ中に点線で示せ。ただし、 k_2 は変化しないものとする。

問 4 水溶液中で酸 AH の電離平衡が成り立っているとし(式(3))、AH の電離定数を K_a 、その $-\log$ 値 ($-\log K_a$) を pK_a とする。AH と A^- の濃度が等しくなる時の水溶液の pH の値は AH の pK_a の値と等しくなることを証明せよ。



問 5 酵素反応の速度は、水溶液の pH によって大きく変化する。例えば、式(3)に示した AH の電離平衡が、ある酵素の活性部位においても成り立っており、この酵素反応において、AH から H^+ が電離して生成した A^- が触媒として働くものとする。この場合、pH と反応速度 V の関係はどのようにになると予測されるか、解答欄のグラフ中に示せ。ただし、AH の pK_a の値を 6.0、pH 10.0 における反応速度 V を $4.0 \mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ とする。また、pH の変化に伴う酵素の構造変化や AH 以外の酸や塩基の電離度の変化は反応に影響を及ぼさないものとし、pH 以外の反応条件は全て同じであるとする。