

出題の意図および解答例

大学入試や大学入学以降の教養科目、専門基礎科目として履修する「一般化学」、「有機化学」および「生物化学」などの知識を踏まえつつ、醸造学を志す学生に必要と考えられる基礎・応用力を問う出題を行った。具体的には、①原料の性質と取扱い、②水溶液試料の調製と取扱い、③化学プロセスにおける物質収支などに関連する内容を中心に取り上げている。単なる知識の暗記・再現ではなく、文章や図表から必要な条件を的確に読み取り、判断・考察・思考を通じて答えを導く力を重視した出題構成としている。

解答例

設問 I

300 mL 容ビーカーに 0.1 mol/L の塩酸 100 mL を入れた。ここに、ビュレットを用いて 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を少量ずつ添加する滴定実験を実施した。図は、この時の pH 変化の様相を示したものである。次の問 1～問 7 に答えよ。但し、 $\log_{10}2=0.3$ とする。

問 1. 下線部の操作によって生じる変化を化学反応式で記せ。



問 2. 問 1. の化学反応の名称を何と言うか。

中和反応

問 3. 問 2. の反応の化学的定義を簡潔に記せ。

アレニウスの定義：酸由来の H^+ と塩基由来の OH^- が反応して水を生成する反応。

ブレンステッド・ローリーの定義：酸と塩基がプロトン (H^+) を授受し、水を生じる反応。

問 4. 図中の点 A における pH 値はいくらか。算出根拠や計算式を含めて記せ。

$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ であるので、 $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol/L}$

よって $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} 0.1 = -\log_{10} (10^{-1}) = 1$

問 5. 図中の点 C における pH 値はいくらか。算出根拠や計算式などを含めて記せ。

強酸・強塩基の中和反応であるので、中和点 C の pH 値は 7 である。

問 6. 点 C に達した後、ビュレットからさらに 1 滴 (0.05 mL) の水酸化ナトリウム水溶液を添加した。この時の pH 値はおよそいくらになるか。算出根拠や計算式などを含めて記せ。

中和点に達しているので、HCl の残量はない。したがって、NaOH を 1 滴追加したことで考慮すべきは、余剰の OH^- についてのみとなり、その物質質量 N_{NaOH} は、

$$N_{\text{NaOH}} = (0.1 \text{ mol/L}) \times (5.0 \times 10^{-5} \text{ L}) = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

また、中和後の体積： $V = 200 \text{ mL} + 0.05 \text{ mL} \approx 200.05 \text{ mL} = 0.20005 \text{ L}$

したがって、 $[\text{OH}^-] = N_{\text{NaOH}} / V \doteq 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であり、 $[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] = 4.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。故に、 $\text{pH} = -\log_{10}(2^2 \times 10^{-10}) = -(\log_{10}2^2 + \log_{10}10^{-10}) = 9.4$

問 7. この実験で滴定終点を見極めるために適切な pH 指示薬の性質について、必要に応じて図中の点 A～E と対応を取りながら説明せよ。

変色範囲が滴定終点 (pH 7) 付近にあることが必要。代表的な指示薬とその適合性は以下の通り。

- ・フェノールフタレイン (変色域 pH 8.3～10.0) → 今回は不適
- ・メチルオレンジ (変色域 pH 3.1～ 4.4) → 今回は不適
- ・メチルレッド (変色域 pH 4.4～ 6.2) → 不適とまでは言えないが、pH7 付近では完全に黄色であり、終点が見極めづらい。
- ・ブロモチモールブルー (変色域 pH 6.0～ 7.6) → 最適。黄 → 緑 → 青と変色し終点の判断が最もしやすい。

点 B～C、あるいは点 C～D の部分 (特に前者) での変色が明確な指示薬の使用が好ましい。

設問Ⅱ

生のジャガイモに含まれるデンプンを定量するために、以下の3つの実験を行ない、以下の結果を得た。次の問1～問3に答えよ。但し、ジャガイモ中に含まれる加水分解によってグルコースを生じる多糖は、デンプンのみであるとする。

[実験1の結果]

生のジャガイモ中の水分量を定量したところ、0.75 (g/g-ジャガイモ)であった。

[実験2の結果]

生のジャガイモ中の水分に含まれているグルコースの濃度は1.2%であった。

[実験3の結果]

生のジャガイモ 10 g 中に含まれる多糖を完全に加水分解したところ、グルコース 2.4 g が得られた。

問1. グルコースの分子式を記せ。



問2. デンプンは、 n (mol)のグルコースが脱水縮合したものであることを考慮すると、デンプン加水分解の化学反応式は、どのように表されるか。但し、 n は大きな値であり、 $n \div n-1$ と見做すことが出来るものとする。

デンプンの構造は、グルコース単位 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) が脱水縮合により重合したものとなっており、一般的には「縮合単位 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) を n 個有する」という表記が採用されている。このデンプンを加水分解すると、それぞれの縮合単位に対して水分子が1つ付加して n 個のグルコースが生成する。これを化学反応式で表すと次のようになる。



問3. 生のジャガイモに含まれるデンプンの含有率 (%) はいくらか。算出根拠や計算式を含めて記せ。なお解答は、小数点以下第2位を四捨五入して表記するものとする。

$$\bullet 10 \text{ g の生ジャガイモ中の水分量} = 0.75(\text{g/g-ジャガイモ}) \times 10 = 7.5 \text{ g}$$

$$\bullet \text{水分中のグルコース量} = 7.5 \text{ g} \times 1.2\% = 0.09 \text{ g}$$

実験3で得られた全グルコース 2.4 g は、「デンプンの加水分解に由来するグルコース」と元々、水分中に存在していたグルコース (上述の値) の合計量である。

$$\text{したがって、デンプン由来のグルコース質量(g)} = 2.4 - 0.09 = 2.31$$

一方、デンプン中の繰り返し単位 (縮合単位: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) の式量は 162 g/mol。グルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) の式量は 180 g/mol である。つまり、1 モルの繰り返し単位 (質量 162.14 g) は、加水分解によって、1 モルのグルコース (質量 180.16 g) を生じる。

よって、加水分解により得られた 2.31 g のグルコースは、2.079 g のデンプンに相当する ($2.31 \times (162/180) = 2.079$)。

$$\text{よって、生ジャガイモ 10 g 中のデンプンの含有率は } (2.079/10) \times 100 = 20.79\%$$

設問Ⅲ

乳酸菌の発酵形式は、菌種によって異なり、ヘテロ型発酵のもっとも典型的な乳酸発酵では、下線 a ア ルドヘキソースから乳酸、エタノールおよび二酸化炭素が生成することが知られている。いま、乳酸発酵について、以下のような実験を行なった。次の問 1～問 4 に答えよ。

[実験]

手順 1. 500mL 容ステンレス製耐圧タンクにグルコース 3%を含む培地 300mL を入れ、殺菌処理を行った。

手順 2. ここにヘテロ発酵型乳酸菌を植菌した後タンクを密閉し、30°Cで培養を行った。
なお、培養は、生成乳酸による培養液 pH の急激な変化に伴う発酵停止を防止するために、下線 b 培養液の pH が適切に維持される条件のもとで実施した。

手順 3. 培養終了時に、発酵で生成された乳酸、エタノールおよび気相中の二酸化炭素（気体）を定量したところ、本発酵の収率は理論値の 80%であり、発酵に伴い生成した二酸化炭素の 1/2 量が培地中に溶解していることが明らかになった。

問 1. 下線部 a の反応を、化学反応式（化学量論式）で記せ。



問 2. 発酵により生成される乳酸、エタノールおよび二酸化炭素の質量はそれぞれいくらか。算出根拠や計算式を含めて記せ。

グルコース 3%の培地 300mL 中のグルコースの質量は 9.0 g であり、これは $9/180 = 0.05 \text{ mol}$ 。各物質の生成量（mol 数）は、グルコースの mol 数に等しく、収率 80%であるので、その量は 0.04 mol。

乳酸、エタノールおよび二酸化炭素の分子量は、それぞれ 90、46 および 44 である。したがって、その 0.04 mol はそれぞれ 3.6 g、1.84 g および 1.76 g である。

問 3. 下線部 b に関して、pH 値を維持する方法として、どのような化学的処理が考えられるか。

培地調製に緩衝液を用いる。あるいは、生成した酸を随時中和する pH スタット制御や生成した酸を選択的に培養系外に取り出す透析培養法などの方法が考えられる。

問 4. 発酵終了時におけるタンク内の気相部の圧力はおよそいくら（Pa）か。算出根拠や計算式を含めて記せ。但し、培養液中のエタノールや水の蒸気圧はごく僅かであり、無視できるものとする。

気相中の CO_2 の物質量は生成量の 1/2 であるので、 $0.04/2 = 0.02 \text{ mol}$ 。気体の状態方程式を適用すると

$$P = nRT/V = 0.02(\text{mol}) \times 8.3 \times 10^3 (\text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})) \times 303(\text{K}) / 0.2(\text{L}) = 2.52 \times 10^5 \text{ Pa}$$

容器は初発時点において大気圧（ $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）で密閉されていたので、発酵終了時の全圧は全圧 = $(1.00 \times 10^5) + (2.52 \times 10^5) = 3.52 \times 10^5 \text{ Pa}$ (=およそ 3.5atm)