

科目	化 学
----	-----

理学部・医学部・薬学部・工学部

注 意

1. 開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題は1ページから10ページにわたっています。
3. 解答用紙は5枚、計算用紙は1枚で、問題冊子とは別になっています。
問題冊子に不備がある場合は、試験開始の合図後、その旨を申し出て下さい。
4. すべての解答用紙（5枚）上部の所定欄に志望学部、受験番号（2カ所）を記入して下さい。
5. 解答は、すべて解答用紙の所定欄に記入して下さい。
6. すべての解答用紙（5枚）を提出して下さい。
7. 問題は **I** ~ **V** の5問です。医学部の志望者は **I**, **II**, **III**, **V** を解答して下さい。
理・薬・工学部の志望者は **I**, **II**, **III** を必ず解答し、これらに加えて **IV** または **V** のいずれか1問を選び、解答して下さい。理・薬・工学部の志望者は **IV** と **V** のうち、選んだ問題の解答用紙の選択欄に○印をつけて下さい。選択欄は問題番号の右側にあります。**IV** と **V** の選択欄のどちらにも○印をつけた場合、あるいはどちらにも○印をつけていない場合には、この2問は0点とします。
8. 問題冊子、計算用紙は持ち帰って下さい。

I 希薄溶液の性質に関する以下の問いに答えよ。必要があれば、以下の表の数値を用いよ。
 また、1気圧は 1.013×10^5 Pa, 気体定数は 8.31×10^3 Pa · l/(K · mol), $\sqrt{1.94} = 1.39$ とする。

	密度 [g/cm ³]	融点 [K]	モル凝固点降下 [K · kg/mol]
水	1.00	273	1.9
水銀	13.6	234	—
ベンゼン	0.874	279	5.1

問1 ベンゼン 10.0 ml に不揮発性の非電解質 43.7 mg を溶解し、この溶液の凝固点を測定した。その結果、溶液の凝固点はベンゼンの凝固点より 0.102 K 低かった。この物質の分子量を求めよ。ただし溶液の濃度は十分低く、凝固点降下度 Δt [K] は式 (1) のように、溶液の質量モル濃度 m [mol/kg] に比例すると仮定する。

$$\Delta t = K_f m \quad (K_f \text{ はモル凝固点降下}) \quad (1)$$

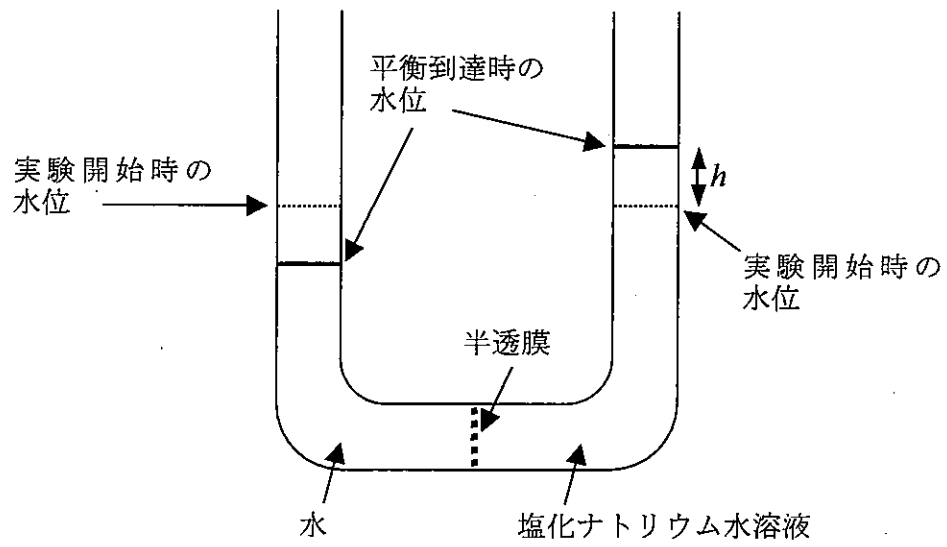
また、密度の温度変化は無視する。なお、解答は得られた数値を四捨五入して、有効数字 2 けたで示せ。

問2 図のように、半透膜を取り付けた断面積 (20 cm²) 一定の U 字管を用いて浸透圧に関する実験を行った。U 字管の右側に 2.5×10^{-4} mol/l の塩化ナトリウム水溶液 500 ml, 左側に水 500 ml を入れて実験を開始した。実験開始時の水位は U 字管左右の垂直部分で同じであった。長時間放置して平衡状態になった時点で実験状態を観察したところ、右側の水位が実験開始時の水位よりも h [cm] 高くなった。ただし、塩化ナトリウム水溶液は均一でその濃度は十分低く、浸透圧 P [Pa] は式 (2) のように溶液中に溶けている粒子のモル濃度 C [mol/l] に比例すると仮定する。

$$P = CRT \quad (R \text{ は気体定数, } T \text{ は温度}) \quad (2)$$

また塩化ナトリウム水溶液の密度は水の値と同一であり、密度の温度変化は無視できると仮定する。水および塩化ナトリウム水溶液の温度は 27 °C であった。液面の変化は U 字管の下部曲線部分ではなく左右の垂直部分で起きると仮定する。

- 式 (2) 左辺の浸透圧 P は U 字管左右の液面差から求まる。 h を用いて浸透圧 P を表わせ。
- U 字管右側の塩化ナトリウム水溶液中に浸透する水の量を考慮し、 h を用いて平衡状態における濃度 C (式 (2) 右辺に含まれている) を表わせ。
- h を求めよ。解答は得られた数値を四捨五入して、有効数字 2 けたで示せ。



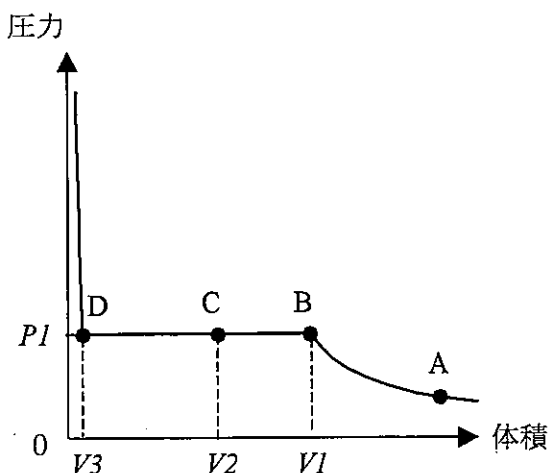
(以下余白)

II 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

実在気体は、高温低圧条件下では理想気体に近いふるまいをするが、低温高圧下では分子間力が無視できなくなって凝縮しやすい。実在気体には、臨界温度という物質に固有の温度がある。実在気体を臨界温度以下で圧縮すると凝縮が起こるが、それよりも高い温度では、どれほど圧縮しても凝縮は起こらない。

アルゴンの融点は -189°C 、沸点は -186°C 、臨界温度は -122°C である。右図は、アルゴンについての -150°C における圧力-体積曲線の概略図である。今、熱を通す壁で作られた容器にアルゴンを入れ、容器全体を -150°C に保ったまま圧縮することを考える。

Aの状態にある気体を圧縮すると、圧力がしだいに増していき、Bで圧力 P_1 に達したとき凝縮が始まる。その後、BからDまでの間は、圧縮しても圧力は P_1 のまま一定である。Dに達すると、アルゴンは全て液体となり、その後、さらに圧縮すると圧力は急激に増加する。なお、図中の V_1 、 V_2 、 V_3 は、それぞれB、C、Dでのアルゴンの体積である。



問1 圧力 P_1 を何というか記せ。

問2 希ガスであるヘリウム、ネオン、アルゴンの沸点の順序を正しく表すものを、次のaからfの中から1つ選べ。

- | | | |
|--|--|--|
| a. $\text{He} > \text{Ne} > \text{Ar}$ | b. $\text{He} > \text{Ar} > \text{Ne}$ | c. $\text{Ne} > \text{He} > \text{Ar}$ |
| d. $\text{Ne} > \text{Ar} > \text{He}$ | e. $\text{Ar} > \text{He} > \text{Ne}$ | f. $\text{Ar} > \text{Ne} > \text{He}$ |

問3 Cでは、どのようなことが起きていると考えられるか、次のaからdの中から適切なものを1つ選べ。

- 単位時間に蒸発する分子の数よりも、凝縮する分子の数の方が多くなっている。
- 単位時間に蒸発する分子の数と、凝縮する分子の数が等しくなっている。
- 単位時間に蒸発する分子の数よりも、凝縮する分子の数の方が少なくなっている。
- 液体と気体の間での分子の出入りは起きていない。

問4 BからDまで圧縮する過程で、アルゴンと容器の外部との間で熱の出入りはどうなるか。次のaからcの中から正しいものを1つ選んで記号を記し、その理由を簡潔に述べよ。

- 熱の出入りはない。
- アルゴンは熱を放出する。
- アルゴンは熱を吸収する。

問5 温度を $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ よりも高くして、同じように圧力-体積曲線を観測するとどうなるか。次の a から f の中から適切なものを1つ選べ。

- a. $P1$ の値は小さくなるが、体積差 ($V1-V3$) は変わらない。
- b. $P1$ の値は小さくなり、体積差 ($V1-V3$) は大きくなるが、臨界温度を越えると体積差 ($V1-V3$) は一定となる。
- c. $P1$ の値および体積差 ($V1-V3$) は小さくなり、臨界温度を越えると平坦な部分が無くなる。
- d. $P1$ の値は大きくなるが、体積差 ($V1-V3$) は変わらない。
- e. $P1$ の値および体積差 ($V1-V3$) は大きくなるが、臨界温度を越えると体積差 ($V1-V3$) は一定となる。
- f. $P1$ の値は大きくなるが、体積差 ($V1-V3$) は小さくなり、臨界温度を越えると平坦な部分が無くなる。

問6 容器中の全アルゴンの物質量に対する、液体として存在するアルゴンの物質量の割合を x とする。C における x を、 $V1$, $V2$, $V3$ を用いた式で表せ。

(以下余白)

III 下記は構造異性体の関係にある化合物 A~F に関する実験結果である。これらの実験結果に基づいて以下の問いに答えよ。必要なら、原子量：H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0 を用いよ。

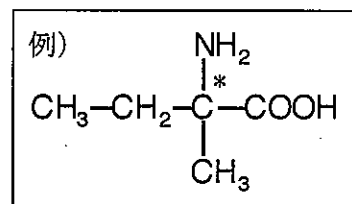
- (i) 化合物 A の 2.20 mg を乾燥酸素中で完全燃焼させた。生じた気体は、塩化カルシウムおよびソーダ石灰をそれぞれ詰めた管に順次通じて完全吸収させた。その後、各管の質量を測定したところ、塩化カルシウムを詰めた管の質量が 2.70 mg, ソーダ石灰を詰めた管の質量が 5.50 mg 増加していた。また、別途に化合物 A の分子量を測定したところ 88.0 と求まった。
- (ii) 化合物 A~F はいずれも中性の化合物で、金属ナトリウムと反応して水素を発生した。
- (iii) 化合物 C に濃硫酸を加えて加熱すると、(a)幾何異性体の関係にある 1 組の化合物が得られた。これらの幾何異性体を、白金を触媒として水素と反応させると、それぞれの幾何異性体から同一の化合物 X が得られた。
- (iv) 化合物 A および B に濃硫酸を加えて加熱した後、得られた化合物を白金を触媒として水素と反応させると、化合物 C から得られたのと同じ化合物 X が得られた。また、化合物 D~F に同じ反応を行ったところ、化合物 X とは異なる化合物 Y が得られた。
- (v) 化合物 A~F を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液で穏やかに酸化すると、化合物 A~D および化合物 F は中性の生成物を与えたが、化合物 E は酸化されなかった。次いで、これらの生成物について、硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液による酸化を行うと、化合物 A および D から生じた化合物はさらに酸化され、水溶液中で弱酸性を示す化合物を与えた。一方、化合物 B, C, F から生じた化合物は、それ以上酸化されなかった。
- (vi) 化合物 A および D から硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液による酸化で生成した化合物に、ガラス製試験管中で(b)アンモニア性硝酸銀水溶液を反応させると、試験管壁に析出物が付着し、鏡のように光を反射するようになった。また、(c)硫酸銅、酒石酸ナトリウムカリウム、水酸化ナトリウムの混合溶液を反応させると、赤色の析出物を生じた。
- (vii) 化合物 A~F に(d)ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、化合物 B および F のみが特有の臭気をもつ黄色の析出物を生じた。
- (viii) 化合物 A~F の平面偏光に対する性質を調べたところ、化合物 B, D, F には不斉炭素原子が存在することがわかった。

問1 化合物 A の分子式を求めよ。なお、計算過程も示すこと。

問2 化合物 A~F がもつ官能基名を答えよ。

問3 下線部 (a) の幾何異性体の構造と化合物名を記せ。なお、構造は立体構造がわかるように記すこと。

問4 化合物 B, D, E, F の構造を右の例にならって記し、不斉炭素原子の右上に*印を記せ。



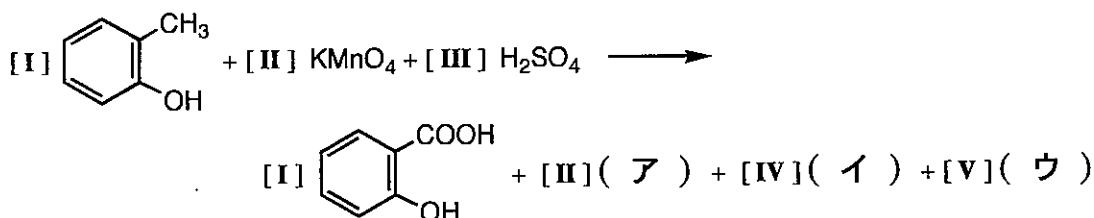
問5 下線部 (b), (c), (d) の反応名と析出物の化学式を記せ。

問6 化合物 A~F には、その他にも構造異性体が存在する。

- (1) 金属ナトリウムと反応しない構造異性体の一般名（官能基による分類名）と数を答えよ。
- (2) 金属ナトリウムと反応しない構造異性体の中で、不斉炭素原子をもつ異性体の構造を問4の例にならって示し、不斉炭素原子の右上に*印を記せ。

問7 硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液は、(v) に示した形式の酸化反応以外にも種々の形式の酸化反応に用いられる。その一例として、ベンゼン環に直接結合している炭化水素基のカルボキシル基への酸化があり、この反応を利用すると、*o*-クレゾールからサリチル酸を合成することができる。

- (1) 下記の反応式の [II]~[V] に係数を、(ア)~(ウ) に化学式を入れて反応式を完成せよ。
- (2) この反応を使ってサリチル酸 100 g を得たい。原料である *o*-クレゾールの 90.0% が目的のサリチル酸に変換されるとすると、必要な *o*-クレゾールは何 g か、有効数字 3 けたで求めよ。



IV 金属の工業的な利用に関する次の文章を読み、問いに答えよ。

鉄は磁鉄鉱（主成分 Fe_3O_4 ）や赤鉄鉱（主成分 Fe_2O_3 ）などを多く含む鉄鉱石を、溶鉱炉中でコークスおよび石灰石とともに加熱して得られる。(a)この工程では高温のコークスから生じた一酸化炭素と鉄の酸化物との反応がおきている。こうして得られる鉄は炭素を約4%含んでおり、(ア)とよばれる。(ア)を転炉に移し、酸素を吹き込んで炭素や不純物を燃焼させることで、鋼が得られる。(ア)はエンジンなどに、鋼は建築物などの構造材料に用いられる。

銅は硫化物として産出することが多く、その代表的なものに黄銅鉱 (CuFeS_2) がある。黄銅鉱を石灰石、けい砂と混合して加熱することで硫化銅(I)が得られる。(b)硫化銅(I)を空気中で加熱すると、硫黄が二酸化硫黄となって除かれ、純度98%程度の粗銅が得られる。さらに(c)粗銅から純粋な銅を得るためには電解精錬が用いられる。

(d)アルミニウムは地殻中では質量比で三番目に多く含まれる元素であり、身近に使われている金属である。工業的には、まず原鉱石である(イ)を処理して純粋な酸化アルミニウムとする。さらに、(e)1000℃に加熱して融解した氷晶石にこの酸化アルミニウムを溶かして、炭素電極を用いた電気分解によりアルミニウムを取り出す。アルミニウムはその燃焼熱 838 kJ/mol が鉄の燃焼熱 412 kJ/mol より非常に大きいことを利用して、鉄の融解剤(テルミット)などに利用される。

鉄や銅は空気中の酸素や水分と反応してさびやすい。そこで、表面を他の金属で覆う処理(めっき)をおこなったり、他の金属との合金とすることで、その欠点を補い幅広く利用されている。(f)鉄の表面にスズをめっきした(ウ)と、亜鉛をめっきした(エ)は特に幅広く利用されている。アルミニウムは表面を処理して酸化被膜を作ることで内部を保護できるので、この状態で食器やサッシなどに用いられている。また、アルミニウムを主成分とする合金の(オ)は軽くて丈夫な素材として航空機の機体などに用いられている。

問1 文章中の(ア)～(オ)に適切な語句を記せ。同じ記号には同じ語句が入る。

問2 下線部(a)および(b)に関する次の反応の化学反応式を係数を含めて完成させよ。

- (a) 赤鉄鉱中の主成分 Fe_2O_3 と一酸化炭素の反応
- (b) 硫化銅(I)と酸素から銅と二酸化硫黄が生じる反応

問3 次のうち、鉄を主成分に含む触媒を使う工業的方法はどれか、1つ選べ。

ポリエチレン製造, メタノール製造, 硫酸製造, アンモニア製造, 硝酸製造

問4 下線部(c)について、この工程で粗銅は陽極、陰極のいずれに用いられるか答えよ。

問5 下線部(d)について、地殻中にアルミニウムより多く存在する元素を元素記号で2つ答えよ。

問6 下線部(e)について、この電気分解における陽極と陰極でおこる反応を、電子の授受をともなうイオン反応式で書け。電極材料である炭素はこの反応によって二酸化炭素のみを生じるとしてよい。

問7 下線部(e)に関連して、酸化アルミニウムが炭素(黒鉛)と反応してアルミニウムと二酸化炭素を生じる反応を考え、この反応の反応熱を有効数字3けたで求めよ。計算の過程も示すこと。なお、黒鉛の燃焼熱は 394 kJ/mol とする。

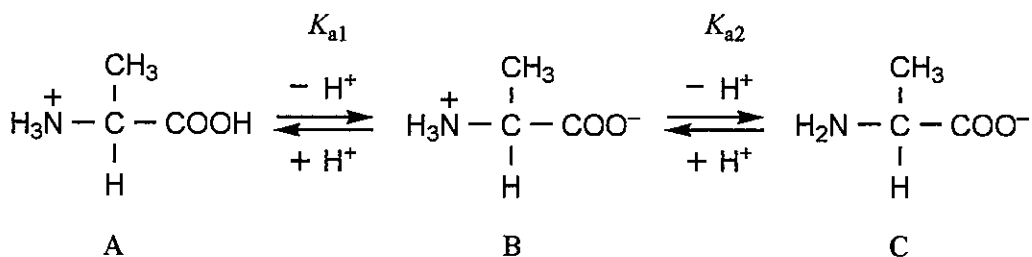
問8 下線部(f)について、これらの鉄の加工品は表面のめっきに傷がついたとき、互いに異なる挙動を示す。鉄のさびが進行するかどうかの違いに注目して、これらの挙動の違いとその理由を「イオン化傾向」という言葉を用いて説明せよ。

(以下余白)

V 文章を読み、以下の問いに答えよ。必要ならば、 $\log_{10}4.47 = 0.650$, $\log_{10}1.66 = 0.220$, $\sqrt{5} = 2.236$ を用いよ。

タンパク質は、側鎖 R によって異なる性質を持つ α -アミノ酸 {一般式: $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ } が鎖状に脱水縮合した高分子である。水溶液中のタンパク質は、おおむね極性の高い側鎖を外側表面に、また極性の低い側鎖を内側にして折りたたまれ、球状の形になりうる。この時、構成するアミノ酸の配列により、部分的に^(a)らせんやシート状の特徴的な構造がしばしば形成される。これらの構造は、主にペプチド結合間の(ア)結合により安定化されているが、タンパク質内部に存在する極性基も、ペプチド結合や他の極性側鎖との(ア)結合や、正負電荷による(イ)結合を形成しており、総合的にタンパク質の立体的な構造を制御、維持している。これらの結合の他に、^(b)2つのシステインの(ウ)基による(エ)結合などの共有結合も存在する。一方、タンパク質表面に存在する側鎖の極性官能基のほとんどは弱酸性、あるいは弱塩基性であるため、周囲の pH に依存して水素イオンの付加や脱離が起こる。酸性基が相対的に多いタンパク質は酸性タンパク質と呼ばれ、中性付近では全体として(オ)電荷を帯びる。^(c)このタンパク質溶液を徐々に酸性にすると、ある時点で正負電荷が釣り合った状態になる。

^(d)タンパク質を構成する α -アミノ酸は酸性基と塩基性基を持つ両性化合物であり、水溶液中では電離したイオン間の平衡状態にある。この平衡混合物の電気の量が全体として 0 (ゼロ) の時の pH の値をアミノ酸の等電点という。中性アミノ酸であるアラニン (R は CH_3) は、水溶液中では下式に示すように 3 種類のイオンで存在する。 K_{a1} および K_{a2} はそれぞれイオン A およびイオン B の電離定数であり、 $4.47 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ および $1.66 \times 10^{-10} \text{ mol/l}$ である。



問1 文章中の(ア)～(オ)を適切な語句で埋めよ。なお、同じ記号には同じ語句が入る。

問2 下線部 (a) のらせん構造の一般名を書け。

問3 下線部 (b) について以下の問いに答えよ。

- (1) この官能基を実験的に検出するためにはどうしたらよいか、45字以内で説明せよ。
- (2) この結合が生成する反応と同じ種類のものを下記の選択肢群 (i) ~ (v) から選び、その記号で答えよ。

選択肢群

- (i) ペプチドを濃塩酸で処理するとアミノ酸が生成した。
- (ii) 塩酸にアルミ箔を入れたら溶けた。
- (iii) 重曹に塩酸を加えると二酸化炭素が発生した。
- (iv) 羊毛をアゾ染料のオレンジIIで染めた。
- (v) 硝酸銀水溶液に食塩水を加えると沈殿が生成した。

問4 タンパク質を構成する α -アミノ酸のうち、側鎖Rにカルボキシル基を含む α -アミノ酸の名称を2つ書け。

問5 下線部 (c) の操作によって、タンパク質表面に存在する、電荷を持った官能基数は増加するか、減少するか、それとも変わらないか、いずれかで答えよ。

問6 下線部 (d) に関連して、以下の問いに答えよ。

- (1) 等電点におけるアラニン水溶液中のイオンAとイオンCの濃度が等しいことを利用して、アラニンの等電点を、 K_{a1} および K_{a2} を用いた式で表せ。
- (2) 0.100 mol/l アラニン水溶液に 1.00 mol/l 塩酸を加えたところ、水溶液中のイオンAとイオンBの濃度が等しくなった。この水溶液のpH、および、イオンAの濃度に対するイオンCの濃度の比の値 ($[C]/[A]$) を求めよ。解答は得られた数値を四捨五入して、有効数字3けたで答えよ。
- (3) 4.47×10^{-3} mol のアラニン塩酸塩を水に溶かして 1.00 l の水溶液を作った。この水溶液におけるイオンAの濃度に対するイオンBの濃度の比の値 ($[B]/[A]$) を求めよ。解答は得られた数値を四捨五入して、有効数字3けたで答えよ。ただし、この水溶液中のイオンCの濃度は、イオンAとイオンBの濃度に比較してきわめて低く、無視できるものとする。