

前期日程

科目

化学

理学部・医学部・薬学部・工学部・都市デザイン学部

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 14 ページにわたっています。
3. 解答用紙は 8 枚、計算用紙は 2 枚で、問題冊子とは別になっています。
4. 問題冊子、解答用紙、計算用紙に不備がある場合は、直ちにその旨を監督者に申し出てください。
5. すべての解答用紙の所定の欄に、志望学部(1 か所)と受験番号(2 か所)を記入してください。
6. 解答は、すべて解答用紙の所定の欄に記入してください。解答用紙の所定の欄以外に記入した解答は、評価(採点)の対象としません。
7. 試験終了後、問題冊子と計算用紙は持ち帰ってください。

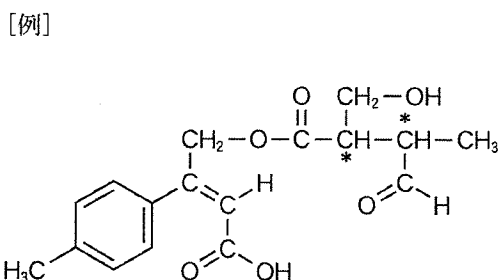
実施年月日
平成 27 年
富山大学

(注意) 字数を指定している設問の解答では、1マスに1つの文字を書きなさい。アルファベット、数字、句読点、括弧、符号などは、[例]のようにすべて1字とみなしなさい。

[例]

塩	化	ナ	ト	リ	ウ	ム	は	,	水	に	溶	け	る	と	電	離	し	て	N
a	+	と	C	I	-	を	生	じ	る	。									

構造式は以下の例にならって記せ。ただし、*は不斉炭素原子を表す。



- 1 次の文章(I)，(II)を読み、以下の問いに答えよ。必要があれば、次の原子量および数値を用いよ。

$H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $Na = 23.0$, $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\log_{10}2 = 0.301$, $\log_{10}3 = 0.477$, $\pi = 3.14$

- (I) 単体の金属元素は、常温・常圧では を除き、すべてが固体である。金属結晶中の原子は を介した金属結合で結びついており、金属の特徴である電気伝導性は に起因する性質である。金属の中で最も電気伝導性が高いのは であり、その結晶構造は最密構造のひとつである面心立方格子に分類される。

固体の二酸化炭素(ドライアイス)は分子結晶に分類される。ハロゲン単体である も、常温・常圧では分子結晶として存在する。分子結晶は、比較的結合力の弱い分子間力とよばれる力で分子同士が結合しているため、やわらかく、昇華するものが多い。

ダイヤモンドは の同素体のひとつであり、その結晶は 結合によって 原子同士が結合した、図1に示す単位格子で構成されている。 結合の結晶は、黒鉛などの例外を除き、非常に硬く、電気伝導性を示さないものが多い。

陽イオンと陰イオンが静電気力(クーロン力)によって結合し、規則正しく配列した結晶を 結晶とよぶ。 結晶の融点は一般的に高いが、陽イオンと陰イオンの組み合わせによって大きく変化する。例えば、ハロゲン化ナトリウムの中では が最も融点が高い。これは陽イオンと陰イオンの中心間距離が短いほど、より大きな静電気力が働くためである。

(次のページへ続く)

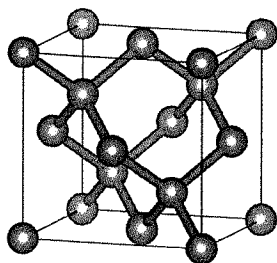
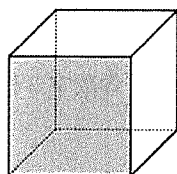


図 1

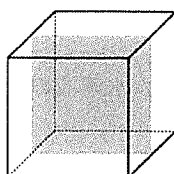
問 1 ～ にあてはまる最も適切な語句や物質名を記せ。

問 2 下線部(i)の面心立方格子を立方体で表し、特定の面または切断面における金属原子の詰まり方を考える。以下の(ア)～(エ)の灰色で示した面の中から、原子が占める面積の割合が最も高い面を選び、記号で記せ。また、その原子が占める面積の割合を百分率(%)で求めよ。有効数字を2桁とし、計算過程も記せ。

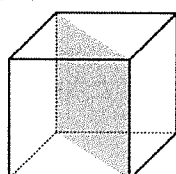
(ア)



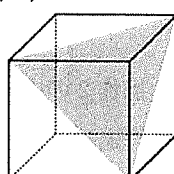
(イ)



(ウ)



(エ)



問 3 下線部(ii)はどのような現象か。30字以内で説明せよ。

問 4 面心立方格子を単位格子とする金属において、単位格子中に占める原子の体積の割合(充填率)は74%であるが、図1に示すダイヤモンドの結晶の充填率は34%である。ダイヤモンドの結晶の充填率が金属結晶に比べて低い理由を、原子同士の結合のしかたに着目して80字以内で説明せよ。

(次のページへ続く)

(Ⅱ) 食酢中の酢酸濃度を求めるために、以下の手順で中和滴定を行った。

[操作 1] 0.945 g のシュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (式量 126) をビーカーに量りとり、少量の純水を加えて完全に溶解させた。この水溶液を 100 mL のメスフラスコに移し、ビーカーに付着したシュウ酸水溶液も少量の純水ですすぎ入れた後、標線まで純水を加えシュウ酸標準溶液を調製した。

[操作 2] シュウ酸標準溶液 10.0 mL をホールピペットでコニカルビーカーに量りとり、pH 指示薬(フェノールフタレイン)溶液を 2～3 滴加え、ビュレットから水酸化ナトリウム水溶液を滴下して中和滴定を行った。3 回の中和滴定実験の結果、中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の滴下量の平均値は 15.00 mL であった。

[操作 3] 食酢 10.0 mL をホールピペットで 100 mL のメスフラスコに移し、標線まで純水を加えて試料水溶液を調製した。調製した試料水溶液 10.0 mL をホールピペットでコニカルビーカーに量りとり、pH 指示薬(フェノールフタレイン)溶液を 2～3 滴加え、ビュレットから操作 2 で濃度を決定した水酸化ナトリウム水溶液を滴下して中和滴定を行った。3 回の中和滴定実験の結果、中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液の滴下量の平均値は 7.50 mL であった。

問 5 操作 2 の中和滴定で求めた水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度を有効数字 3 桁で求めよ。計算過程も記せ。

(次のページへ続く)

問 6 操作 3 の中和滴定で求めた試料水溶液中の酢酸濃度から食酢中の酢酸のモル濃度を有効数字 3 桁で求めよ。計算過程も記せ。ただし、食酢に含まれている酸は全て酢酸とする。

問 7 弱酸の電離定数 K_a の値の常用対数に負の符号をつけたものを電離指数 pK_a ($\equiv -\log_{10} K_a$) とよぶ。濃度 C_A [mol/L] の酢酸溶液と濃度 C_B [mol/L] の酢酸ナトリウム溶液を同体積混合した溶液の pH を、 C_A 、 C_B 、 pK_a を用いて表せ。導出過程も記せ。ただし、酢酸の電離度は 1 より十分に小さく酢酸の電離によって生じる酢酸イオンは無視することができ、酢酸ナトリウムは水溶液中で完全に電離しているものとする。

問 8 操作 3 で、水酸化ナトリウム水溶液を 5.00 mL 滴下した時の 25 °C での試料水溶液の pH を小数点第 2 位まで求めよ。計算過程も記せ。ただし、酢酸の 25 °C での pK_a は 4.76 とし、問 7 の条件が成立しているものとする。また、微量に存在している pH 指示薬などの物質の影響はないものとする。

(以 下 余 白)

2 次の文章(Ⅰ)，(Ⅱ)，(Ⅲ)を読み，以下の問いに答えよ。必要があれば，次の値を用いよ。

原子量：N = 14.0，O = 16.0

気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

(Ⅰ) 液体と蒸気が共存し，気液平衡にあるときの蒸気の圧力を，その液体の蒸気圧という。蒸気圧は温度のみに依存し，物質に固有の値をとる。一般に蒸気圧は温度が高いほど高くなる。温度が高くなって，蒸気圧が大気圧(外圧)に等しくなると，液体の a がおこる。窒素や酸素などの溶解度の小さな気体では，温度が一定ならば，一定量の溶媒に溶ける気体の物質量は b に比例する。気体の溶解度は， $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力の気体が溶媒 1.0 L に溶けるときの気体の体積を標準状態(0℃， $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)に換算した値で表される。

大気中で内容積 2.0 L の容器に純水 1.0 L を入れ，密閉せず 27℃に保った。大気圧は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。次に，この容器内の気体を完全に窒素に置換した後，密閉して 27℃に保った。容器内の圧力は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ であった。27℃における酸素の水への溶解度は 0.029 L である。空気は，体積比 4：1 の N_2 と O_2 だけからなる気体とみなし，気体は理想気体としてふるまうものとする。また，容器内の気体を窒素に置換する間には水中の気体の量は変化しないものとする。さらに容器内の気体の水蒸気の分圧は無視できる程小さいとする。

問 1 a と b にあてはまる適切な語句を記せ。

問 2 下線部(i)について，温度が同じでも，物質によって蒸気圧が異なる理由を 50 字以内で記せ。

問 3 下線部(ii)の状態における水中の酸素のモル濃度[mol/L]を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。

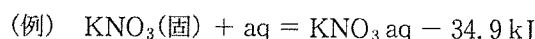
問 4 下線部(iii)の状態における水中の酸素のモル濃度[mol/L]を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。

(次のページへ続く)

(Ⅱ) 物質が変化するときに入出力する熱量は、反応の最初と最後の物質の種類や状態だけによって決まり、反応の経路や方法には無関係である。この関係を a の法則という。

塩酸と固体の水酸化ナトリウムの反応を考える。固体の水酸化ナトリウム 1 mol を水に溶かすと、44.5 kJ の熱量が発生する。この水酸化ナトリウム水溶液に塩化水素 1 mol を含む希塩酸を反応させると、さらに 56.4 kJ の熱量が発生する。一方で、固体の水酸化ナトリウム 1 mol を、塩化水素 1 mol を含む塩酸と直接反応させると、b kJ の熱量が発生する。

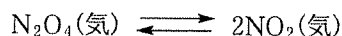
熱化学方程式は例にならって示すこと。



問 5 下線部(iv), (v)の反応について、それぞれ熱化学方程式で記せ。また、このとき発生する反応熱の名称をそれぞれ答えよ。

問 6 a と b にあてはまる数値または適切な語句を記せ。

(Ⅲ) 一定温度において、四酸化二窒素を一定体積の容器内に入れておくと、次式のような平衡状態に達する。



純粋な N_2O_4 0.50 mol のみを内容積 10 L の密閉容器に入れ 88 °C に保ったところ、上記の平衡状態に達し、混合気体の全圧は $2.60 \times 10^5 \text{ Pa}$ を示した。気体は理想気体としてふるまうものとする。

問 7 このときの N_2O_4 の解離度を有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。

問 8 この反応の 88 °C における濃度平衡定数 K_c を求めよ。また、成分気体の分圧から求めた圧平衡定数 K_p を求めよ。それぞれ有効数字 2 桁で求め、計算過程も記せ。

(以 下 余 白)

3

次の文章(I), (II)を読み, 以下の問いに答えよ。必要があれば, 次の原子量を用いよ。

H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0

(I) 化合物 A と B は同じ分子式 $C_5H_{10}O$ をもち, 互いに構造異性体である。化合物 A と B を用いて, 以下の実験結果を得た。なお, 化合物 A と B はいずれも環状の構造をもたず, 化合物 A は炭素鎖が枝分かれのない直鎖状の構造をもっているが, 化合物 B は炭素鎖が枝分かれのある鎖状の構造をもっている。また化合物 A と B はいずれも不斉炭素原子を 1 つもっている。

実験結果 1 化合物 A と B のそれぞれに金属ナトリウムを反応させると, いずれも水素が発生した。

実験結果 2 17.2 mg の化合物 A を完全燃焼させて生じた物質を塩化カルシウム管とソーダ石灰管の順に通して完全に吸収させたとき, 塩化カルシウム管の質量は mg 増加し, ソーダ石灰管の質量は mg 増加した。

実験結果 3 化合物 A に適切な触媒を用いて水素を付加させると, 不斉炭素原子をもたない化合物 C が得られた。化合物 C を二クロム酸カリウムの硫酸水溶液で酸化すると, 化合物 D が得られた。

実験結果 4 化合物 B に適切な触媒を用いて水素を付加させると, 不斉炭素原子を 1 つもつ化合物 E が得られた。化合物 E を二クロム酸カリウムの硫酸水溶液で酸化すると, まず中性化合物 F が生成し, これをさらに酸化すると酸性化合物 G が得られた。なお, 化合物 B と F は互いに構造異性体であった。

問 1 , にあてはまる数値を有効数字 3 桁で記せ。

(次のページへ続く)

問 2 1 ページに示す化合物の表記例にならい，化合物 A ～ G の構造式を記せ。不斉炭素原子の上または下に＊を付けよ。

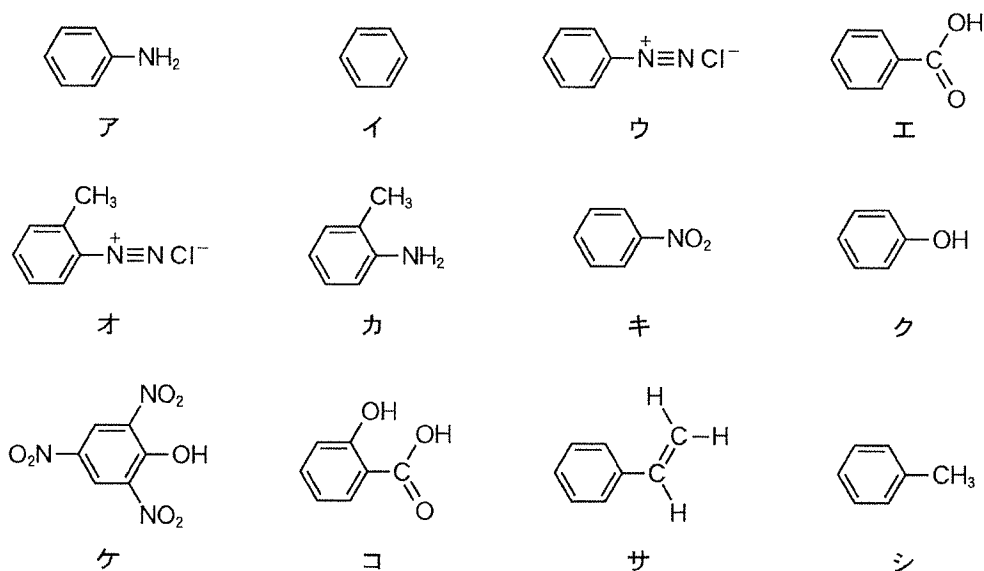
問 3 化合物 G に含まれる官能基の名称を記せ。

問 4 次の記述のうち，正しいものには○を，誤っているものには×を記せ。

- (1) 化合物 A ～ G は，いずれもヨードホルム反応を示さない。
- (2) 化合物 C と E は，いずれも第一級アルコールである。
- (3) 化合物 D は，アンモニア性硝酸銀水溶液とともに加熱すると銀が析出する。
- (4) 化合物 F は，フェーリング液とともに加熱すると赤色沈殿を生じる。
- (5) 化合物 G は，炭酸水素ナトリウム水溶液と反応して二酸化炭素を発生する。

(次のページへ続く)

(Ⅱ) 化合物 H～Q は下図のア～シのいずれかである。これらを特定するため、以下の実験(1)～(7)を行った。



実験

- (1) 化合物 H に臭素水を滴下すると、臭素水の色がすぐに消失した。
- (2) 化合物 I に塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、紫色に呈色した。
- (3) 化合物 J を混酸(濃硝酸と濃硫酸の混合物)と反応させると、化合物 K が生成した。
- (4) 化合物 L にさらし粉水溶液を加えると、赤紫色に呈色した。
- (5) 氷冷しながら、化合物 M の希塩酸水溶液に亜硝酸ナトリウム水溶液を加えると、化合物 N が生成した。
- (6) 化合物 O を水溶液中で加熱すると、化合物 J が生成した。
- (7) 化合物 H と P をそれぞれ過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると、いずれからでも化合物 Q が得られた。

問 5 実験(1)～(7)の結果をすべて満たすとき、化合物 H～Q にあてはまる最も適当なものをア～シの中から 1 つ選び、記号で記せ。ただし、同じ記号を繰り返し使用しないこと。

(以 下 余 白)

4 は次のページから始まります。

4 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。必要があれば、次の原子量を用いよ。

H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0

代表的な分子間力の1つである水素結合は化合物の立体構造の形成や維持に寄与している。特に生体高分子のタンパク質や多糖類、DNA などでは、分子内、あるいは分子間で多くの水素結合が形成され、らせん構造などの特徴的な構造体を安定化している。タンパク質は水素結合やイオン結合などの多様な分子間力により安定化した三次構造をもち、その形状により大きく2つに分類される。一般に、アルブミンなどの タンパク質は水に溶け、ケラチンやコラーゲンなどの タンパク質は水に溶けにくい性質を示す。

水素結合は化合物の水溶性にも大きな影響を与える。たとえば、デンプンとセルロースでは水溶性が大きく異なる。デンプンは α -グルコースが重合した高分子であり、冷水には溶けにくい熱水には溶ける。一方、セルロースは β -グルコースが重合した高分子であり、熱水にも溶けない。

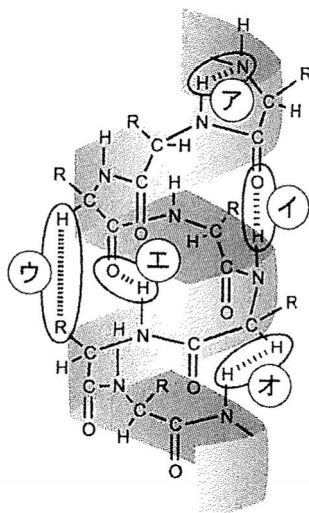
パルプなどのセルロースを溶媒に溶かし、繊維として再生させたものをレーヨンという。セルロースをシュワイツァー試薬(シュバイツァー試薬)に溶かしてつくられたものを レーヨン、濃い水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、二硫化炭素を反応させた粘性液体からつくられたものを レーヨンという。レーヨンは通気性と吸湿性に優れているが、繊維間に水が取り込まれることにより、乾きにくく、しわがしやすいという性質を持つ。一方、少量の硫酸存在下でセルロースを酢酸や無水酢酸と反応させたもの、あるいはそれを部分的に加水分解したものを総称して酢酸セルロース(アセチルセルロース)という。後者はアセトンなどの溶媒に溶け、成型加工できる。この高分子の膜は溶液中の水など一部の成分は通すが、他の成分は通さない性質を持ち、中空糸は透析チューブや海水の淡水化などに用いられている。また、酢酸セルロースは土中や海水中で分解されることから、環境などへの負荷が小さいことでも注目されている。

問 1 ～ にあてはまる最も適切な語句を記せ。

問 2 下線部(i)について、ジグザグ状に折れ曲がったタンパク質の二次構造の名称を記せ。

(次のページへ続く)

問 3 下図にタンパク質中に形成されたらせん構造を示す。○で囲まれた 2 原子を結ぶ破線ア～オのうち、このらせん構造を最も安定化している水素結合を 1 つ選び、記号で記せ。ただし、図中の R はアミノ酸側鎖を示す。



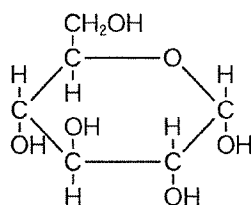
問 4 タンパク質の三次構造を形成する因子の 1 つで、システイン側鎖間に形成される結合の名称を記せ。

問 5 問 4 の結合が生じる反応と同じ種類のものを、以下の(ア)～(オ)の中から 1 つ選び、記号で記せ。

- (ア) ペプチドを塩酸で処理したらアミノ酸が生成した。
- (イ) ペプチド溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)を加えたら赤紫色になった。
- (ウ) 重曹に塩酸を加えたら二酸化炭素が発生した。
- (エ) 塩酸にアルミ箔はくを入れたら溶けた。
- (オ) 硝酸銀水溶液に食塩水を加えたら沈殿が生成した。

(次のページへ続く)

問 6 ト図に α -グルコースの構造を示す。デンプン形成と同じ縮合反応が進行する場合、 α -グルコースから 2 つのグリコシド結合をもつ三糖類は何種類生成可能か、その数を記せ。



問 7 多糖類のらせん構造の有無を調べる呈色試薬の名称を記せ。

問 8 デンプン 1 g を溶かした 1 L の水溶液にレーザーポインターで光を当てるとその通路に光の筋が見えた。これと同じ現象が見られる溶液を、以下の(ア)～(オ)の中からすべて選び、記号で記せ。

- (ア) 海水とほぼ同じ塩濃度の食塩水
- (イ) イオン交換樹脂をつめた円筒に通した水道水
- (ウ) ミセルを形成しているセッケン水
- (エ) 1 % ショ糖水溶液
- (オ) 少量のマルターゼを加え、37℃で終夜静置したデンプン水溶液

問 9 「セルロースが水に溶けない」理由として適切な記述を、以下の(ア)～(キ)の中から 2 つ選び、その記号で記せ。

- (ア) 長い直線状構造が平行に並んでいるから
- (イ) 剛直ならせん構造が折り重なっているから
- (ウ) らせん構造と直線状構造がすき間なく配置されているから
- (エ) 枝分かれ構造が多いから
- (オ) 分子内の水素結合が多いから
- (カ) 分子間の水素結合が多いから
- (キ) β -グルコースが水に溶けにくいから

(次のページへ続く)

問10 酢酸セルロースのように天然高分子を化学的に処理し、官能基の一部を変化させてつくられた繊維の一般名称を記せ。

問11 下線部(ii)について、このような性質をもつ膜の一般名称を記せ。

問12 20.0 g の酢酸セルロースを希硫酸ですべて加水分解したところ、酢酸 10.0 g を得た。この酢酸セルロースには、1 つのグルコースあたり平均何分子の酢酸が結合していたか、有効数字 2 桁で求めよ。計算過程も記せ。

問13 下線部(iii)について、乳酸 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]$ を重合した高分子も生分解性を示す。この高分子の合成では、乳酸 2 分子でつくられた化合物を開環重合させて重合度を上げる方法が用いられる。1 ページに示す化合物の表記例にならい、この乳酸 2 分子でつくられた化合物の構造式を記せ。ただし、不斉炭素原子を * で示す必要はない。

(以 下 余 白)

