



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 15 ページにわたっています。
3. 解答用紙は 7 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
-7. 2. 25
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つの文字を書くこと。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字とみなす。

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

1 次の文章(I)、(II)を読み、以下の問いに答えよ。

(I) 6種の金属イオン、 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ を含む混合水溶液がある。
それぞれの金属イオンを分離するため、次の操作1～5を行った。ただし、それぞれの操作で金属イオンは完全に分離できたものとする。

[操作1] 十分な量の希塩酸を加え、生じた沈殿(a)をろ過し、ろ液と分離した。

[操作2] 操作1で得られたろ液(酸性)に硫化水素を通じ、生じた沈殿(b)をろ過し、ろ液と分離した。沈殿(b)に希硝酸を加えて加熱し溶かした。放冷後、過剰のアンモニア水を加えると溶液の色は深青色になった。

[操作3] 操作2で得られたろ液を煮沸して硫化水素を除いた後、希硝酸を加えて加熱した。
塩化アンモニウム水溶液とアンモニア水を加え、生じた沈殿(c)をろ過した。

[操作4] 操作3で得られたろ液(塩基性)に硫化水素を通じ、生じた沈殿(d)をろ過した。

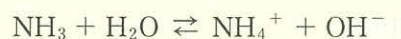
[操作5] 操作4で得られたろ液に炭酸アンモニウム水溶液を加え、生じた沈殿(e)をろ過した。

問1 操作1～5を行った際に生じた沈殿(a)～(e)の組成式を記せ。

問2 下線部(ii)について、深青色の由来となるイオンの名称と化学式を記せ。

(次のページへ続く)

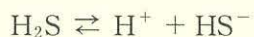
問 3 下線部(iii)について、アンモニア水に塩化アンモニウムを溶かした混合水溶液は緩衝液であり、その pH は次のアンモニアの電離平衡と電離定数から導くことができる。



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

0.20 mol/L のアンモニア水 100 mL と 0.20 mol/L の塩化アンモニウム水溶液 50 mL を混合し、水を加えて全体を 1 L とした。この混合水溶液の 25 °C における pH を小数第 1 位まで求めよ。ただし、この混合水溶液において塩化アンモニウムは完全に電離し NH_4^+ と Cl^- として存在し、生じた NH_4^+ によりアンモニアの平衡はさらに左に偏る。したがって、上式の $[\text{NH}_4^+]$ は混合水溶液の塩化アンモニウムの濃度に等しく、また $[\text{NH}_3]$ は混合水溶液のアンモニアの濃度に等しいと考えてよい。また、25 °C におけるアンモニアの電離定数を $K_b = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$ とする。

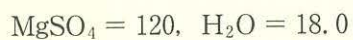
問 4 下線部(i), (iv)のように、金属イオンの硫化物沈殿の生成には水溶液の pH が関係している。硫化水素は、水溶液中で次のように二段階で電離する。



上記の一段階目、二段階目を合わせた反応($\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$)の電離定数 K は $1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$ である。ある 2 価の金属イオン M^{2+} を濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ で含む水溶液がある。この水溶液に H_2S を飽和させ、飽和水溶液の H_2S のモル濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ を $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 、水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ に保った。十分時間が経過した後の、この水溶液中の M^{2+} のモル濃度 $[\text{M}^{2+}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。また、導出過程も記せ。ただし、温度は一定とし、 M^{2+} の硫化物の溶解度積 K_{sp} は $K_{\text{sp}} = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$ 、硫化物以外は沈殿しないものとする。

(次のページへ続く)

(II) 化学ではさまざまな薬品を用いて溶液を調製し反応させる。このとき、溶液の濃度を表すのに質量パーセント濃度、モル濃度、質量モル濃度などが利用される。必要があれば、次の式量と分子量を用いよ。



問 5 以下の硫酸マグネシウム水溶液を調製する。

- (1) 質量パーセント濃度が1.00 %の硫酸マグネシウム水溶液を100 g調製する。このとき、必要な硫酸マグネシウム七水和物の量(g)と水の量(g)を小数第2位まで求めよ。
- (2) 質量モル濃度が1.00 mol/kgの硫酸マグネシウム水溶液を100 g調製する。このとき、必要な硫酸マグネシウム七水和物の量(g)と水の量(g)を小数第1位まで求めよ。

問 6 質量パーセント濃度が5.00 %の硫酸マグネシウム水溶液の質量モル濃度を有効数字2桁で求めよ。導出過程も記せ。

(以下 余 白)

2 次の文章(I)，(II)を読み，以下の問いに答えよ。

(I) 希薄な溶液を冷やすと，通常，まず だけが凝固し始める。このときの温度を，溶液の凝固点という。一般に， の凝固点は の凝固点より低くなる。この現象を凝固点降下という。

液体を冷却していくと，液体の状態を保ったまま，温度が凝固点よりも下がることもある。これを過冷却という。過冷却の状態から凝固が始まると，通常，温度は一時的に上昇するが，それ以降の温度変化は純溶媒と溶液とは異なる。純溶媒では，凝固が始まると，温度は凝固点で一定になり，固体のみになるまで温度は低下しない。一方，溶液では，温度が
(i)徐々に下がりに続ける。

問 1 にあてはまる最も適切な語句を次の(A)～(C)から一つ選び，その記号を記せ。

(A) 溶媒

(B) 溶質

(C) 溶液

問 2 ， にあてはまる最も適切な語句を次の(A)～(C)から一つずつ選び，その記号を記せ。

(A) 純溶媒

(B) 純溶質

(C) 溶液

問 3 下線部(i)のような現象がみられる理由として最も適切なものを次の(A)～(C)から一つ選び，その記号を記せ。

(A) 凝固せずに残った溶液の濃度が上昇するため。

(B) 凝固した固体の組成が変化するため。

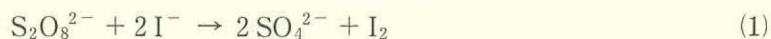
(C) 過冷却がずっと続くため。

問 4 南極大陸のドン・ファン池(ドン・ジュアン湖)は -57°C で凍結するという報告がある。

これが凝固点降下による現象であり，湖水中の溶質は塩化カルシウムのみであると仮定して，その濃度を見積もりたい。水のモル凝固点降下を $1.85\text{ K}\cdot\text{kg/mol}$ とし，湖水中の塩化カルシウムの質量モル濃度(mol/kg)を有効数字 2 桁で求めよ。ただし，希薄溶液の凝固点降下を求める式が適用でき，塩化カルシウムは完全に溶解し電離するものとし，凍結温度は凝固点とみなせるものとする。また，加水分解は考慮しなくてもよいものとする。

(II) 化学反応には、速く進むものから非常にゆっくり進むものまでさまざまなものがある。また同じ反応であっても、その速さは温度や、触媒の添加によって著しく変化する。

ペルオキソ二硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ は、水溶液中でヨウ化物イオン I^- と次のように反応する。



$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ と I^- のモル濃度を変化させて反応(1)の反応速度を求める実験を行った。反応開始時の $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 、 $[\text{I}^-]$ 、および反応速度(I_2 の生成速度) v を次の表に示す。ただし濃度以外の反応速度に影響する条件は実験1～5で一定とする。

実験	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (mol/L)	$[\text{I}^-]$ (mol/L)	v (mol/(L・s))
1	0.050	0.050	4.4×10^{-5}
2	0.050	0.075	6.6×10^{-5}
3	0.050	0.100	8.8×10^{-5}
4	0.075	0.050	6.6×10^{-5}
5	0.100	0.050	8.8×10^{-5}

問5 下線部(ii)に関連して、触媒について述べた次の記述(ア)～(オ)のうち、正しいものには○、誤りを含むものには×を記せ。

- (ア) 触媒には、反応溶液と均一に混じりあってはたらくものと、反応溶液とは均一に混じりあわずにはたらくものがある。
- (イ) 触媒を用いると、正反応の反応速度は増加し、逆反応の反応速度は減少する。
- (ウ) 触媒を用いても、反応エンタルピー(一定圧力下での反応熱の符号を変えたもの)は変化しない。
- (エ) 触媒のなかには、金属元素を含まないものがある。
- (オ) 触媒のなかには、光があたると反応を促進するものがある。

問6 反応(1)は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ が SO_4^{2-} に変化する反応(A)と、 I^- が I_2 に変化する反応(B)との組合せで表される。反応(A)と(B)をそれぞれ、電子 e^- を含む反応式(酸化剤または還元剤のはたらきを示すイオン反応式)で表せ。

(次のページへ続く)

問 7 反応(1)の反応速度式が, 反応速度定数 k と自然数 m, n を用いて

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[\text{I}^-]^n \quad (2)$$

と表されると仮定する。前ページの実験 1 ～ 5 の結果を用いて, 式(2)中の m と n を求める過程を 100 字以内で説明し, m と n の値をそれぞれ求めよ。ただし説明では, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ を x , $[\text{I}^-]$ を y とそれぞれ略記せよ。

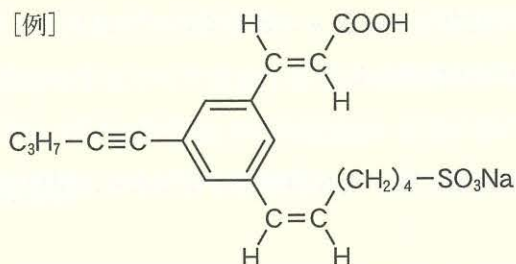
問 8 問 7 の式(2)の反応速度定数 k を有効数字 2 桁で求め, 単位とともに 記せ。

(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, 次の原子量と分子量を用いよ。

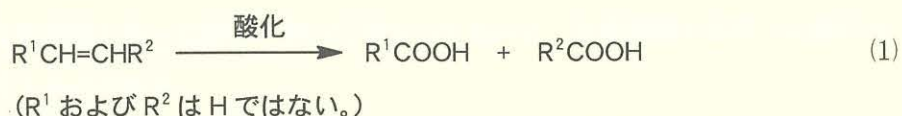
H = 1.0, C = 12, O = 16, $C_{17}H_{36} = 240$, $HCOOH = 46$

また構造式は以下の[例]にならって記せ。



- (I) 炭素原子が直鎖状につながった炭素数 18 の 4 種の脂肪酸 A ~ D がある。A ~ D は $R-(CH_2)_7-COOH$ で示される 1 価カルボン酸(モノカルボン酸)で, 飽和脂肪酸もしくは炭素原子間にシス形の二重結合をもつ不飽和脂肪酸のどちらかである。A ~ D の分子量を測定したところ, B の分子量が最も大きく, また A の分子量は 280 であった。

次に, 炭化水素基(R)における炭素原子間の二重結合の有無やその位置を確認するために, 硫酸酸性の $KMnO_4$ 水溶液を用いた A ~ D の酸化反応を調べた。ただし A ~ D の酸化反応では, 式(1)に示す反応のみが完全に進行したとする。



同じ物質量の A ~ D を含むそれぞれの溶液に, 濃度一定の硫酸酸性の $KMnO_4$ 水溶液を少量ずつ加えていったところ, 1 つは反応しなかったが, 他の 3 つは反応した。すべての炭素—炭素二重結合が反応するまで $KMnO_4$ 水溶液を加えると, D が最も多い量を必要とした。反応した 3 種の脂肪酸からはいずれも炭素数 9 の 2 価カルボン酸(ジカルボン酸)⁽ⁱ⁾である $HOOC-(CH_2)_7-COOH$ が得られ, これに加えてそれぞれ異なる 1 価カルボン酸が 1 種類ずつ得られた。また, 反応した 3 種の脂肪酸のうち 2 種からは, 炭素数 3 の 2 価カルボン酸 E も得られ, E および $HOOC-(CH_2)_7-COOH$ 以外の 2 価カルボン酸は得られなかった。

(次のページへ続く)

問 1 A～E, および酸化反応で D から得られた 1 価カルボン酸 F の構造式を記せ。その際, 炭素原子間の二重結合の位置がわかるように, そして, シス形の二重結合の構造がわかるように記せ。

問 2 脂肪酸 B の名称を, 次の(ア)～(エ)から一つ選び, その記号を記せ。

(ア) リノール酸 (イ) ラウリン酸 (ウ) ステアリン酸 (エ) パルミチン酸

問 3 下線部(i)について, 分子内に 2 つのカルボキシ基をもつ化合物は, 分子内で水 1 分子がとれて縮合した酸無水物を形成できる。しかし, 炭素数 4 の 2 価カルボン酸では, 酸無水物を形成できる場合とできない場合がある。すべての炭素原子が直鎖状につながった炭素数 4 の 2 価カルボン酸について, 可能な構造式をすべて記せ。そしてそれらのうち, 酸無水物を形成できる構造式をすべて丸で囲め。ただし炭素数 4 の 2 価カルボン酸は, 炭化水素基およびカルボキシ基で構成されており, 他の官能基を含まない。

(次のページへ続く)

(II) 油脂はけん化により、セッケンとグリセリンになる。セッケンは と強塩基の塩であり、水溶液中で加水分解して 性を示す。⁽ⁱⁱ⁾セッケンは、 Ca^{2+} や Mg^{2+} を多く含む水(硬水)中では洗浄力を失う。一方、合成洗剤は と強塩基の塩であり、水溶液中で中性を示す。合成洗剤には、長い炭化水素基(R)をもつ硫酸アルキルナトリウム($\text{R-OSO}_3\text{Na}$)や、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム($\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$)などがある。これらは硬水中で使用しても洗浄力を保つ。アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、アルキル基やスルホ基のような原子団がベンゼン環に結合している。⁽ⁱⁱⁱ⁾他にも、ベンゼン環にヒドロキシ基やニトロ基、アミノ基などが結合したさまざまな芳香族化合物が化学合成され、広く利用されている。

問 4 ~ にあてはまる最も適切な語句を次の(ア)~(エ)から一つずつ選び、その記号を記せ。ただし、同じものを何回選んでもよい。

(ア) 弱酸

(イ) 強酸

(ウ) 弱塩基

(エ) 強塩基

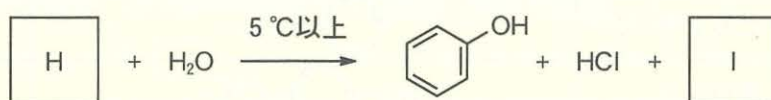
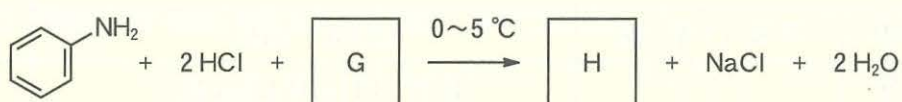
問 5 下線部(ii)に関して、セッケンが硬水中で洗浄力を失う理由を 30 字以内で述べよ。

(次のページへ続く)

問 6 下線部(iii)に関して、ニトロベンゼンをスズと濃塩酸で還元すると次式に示す反応が起こり、アニリン塩酸塩が得られる。反応式の係数 a, b, c, x, y, z を整数で求めよ。



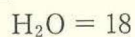
問 7 下線部(iii)に関して、アニリンからジアゾニウム塩を経由してフェノールを合成する次の一連の反応がある。反応式中の化合物 G の組成式、化合物 H の構造式および気体 I の分子式を記せ。



(以下余白)

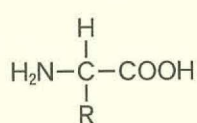
4

次の文章を読み、以下の問いに答えよ。必要があれば、次の分子量を用いよ。

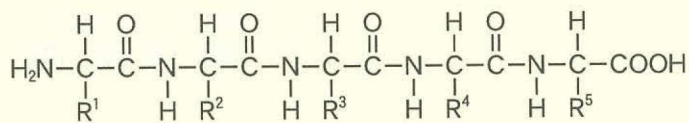


(I) ペプチド A は、表に示した側鎖 R をもつ 8 種類のアミノ酸のうち、異なる 5 つのアミノ酸が枝分かれなく直鎖状に縮合した化合物である。

番号	アミノ酸	側鎖 R—	分子量
①	グリシン	H—	75
②	セリン	HO—CH ₂ —	105
③	バリン	(CH ₃) ₂ CH—	117
④	アスパラギン酸	HOOC—CH ₂ —	133
⑤	リシン	H ₂ N—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —	146
⑥	メチオニン	CH ₃ —S—CH ₂ CH ₂ —	149
⑦	フェニルアラニン	 —CH ₂ —	165
⑧	チロシン	HO—  —CH ₂ —	181



アミノ酸



アミノ末端

ペプチド A

ペプチド A のアミノ酸配列を決定する目的で、以下の実験 1 ～ 7 を行った。

実験 1 ペプチド A に、ある加水分解酵素(プロテアーゼ)を加え、A の一部のペプチド結合を加水分解したところ、4 種類のペプチド B, C, D, E といくつかのアミノ酸が生成した。

実験 2 ペプチド B, C, D, E を分離し、それぞれの水溶液に薄い水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)水溶液を少量加えて呈色反応を行った結果、いずれのペプチドにおいても呈色が観察されなかった。

実験 3 ペプチド B と E は、濃硝酸を加えて加熱すると、黄色に変化し、冷却後アンモニア水を加えると橙黄色^{とう}に変化した。

(次のページへ続く)

実験 4 ペプチド B と E は、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると青～紫色に呈色した。

実験 5 ペプチド B と C は、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると、黒色沈殿が生じた。

実験 6 中性条件下で電気泳動を行ったところ、ペプチド C と D は陰極側に、ペプチド E は陽極側に移動した。ペプチド B はほとんど移動しなかった。

実験 7 ペプチド A 2.04 g を完全に加水分解すると、2.28 g のアミノ酸が得られた。

問 1 実験 2 と実験 3 の呈色反応の名称を答えよ。

問 2 実験 4 の結果に基づいて、ペプチド B と E を構成するアミノ酸のうちで共通して含まれるアミノ酸を、①～⑧の中からすべて選び、番号で記せ。

問 3 実験 5 の結果に基づいて、ペプチド B と C を構成するアミノ酸のうちで共通して含まれるアミノ酸を、①～⑧の中からすべて選び、番号で記せ。

問 4 実験 7 から推定されるペプチド A の分子量を有効数字 3 桁で求めよ。導出過程も記せ。

問 5 ペプチド B, C, D, E について、それぞれのペプチドを構成するアミノ酸を、①～⑧の中からすべて選び、番号で記せ。

問 6 ペプチド A のアミノ酸配列として考えられるものをすべて答えよ。ただし、次の[例]にならない、アミノ末端(N末端, NH_2 末端)から順番に①～⑧の番号を並べよ。

[例] ①②③④⑤

(次のページへ続く)

(II) 高分子化合物の用途のほとんどは、容器や袋などの構造材であるが、近年では、有用な機能をもつ高分子化合物(機能性高分子化合物)も開発され、利用されている。

高分子化合物のうち、熱を加えると軟化し、冷やすと再び硬化するものを a 樹脂といい、加熱すると硬化するものを b 樹脂という。これらの樹脂は、成形が容易であり、原材料が安価であることから、構造材として広く利用されている。一方、これらの樹脂の多くは自然界に長期間残留し、樹脂による深刻な環境汚染が報告されている。この問題の解決策の一つとして、機能性高分子化合物である c 高分子の利用が広がりつつある。c 高分子の代表的なものとして、ポリ乳酸があげられる。

水の精製に用いられている機能性高分子化合物には、半透膜やイオン交換樹脂がある。半透膜は、一定の大きさ以下の分子またはイオンのみを透過させることができ、海水からの淡水製造に利用⁽ⁱ⁾されている。溶液中にあるイオンを別のイオンと取り替えることができるイオン交換樹脂は、脱イオン水(イオン交換水)の製造に用いられている。

イオン交換樹脂には、主にスチレンと少量の d との共重合体が用いられる。この樹脂の ベンゼン環にスルホ基などの酸性基を導入した樹脂のことを e 樹脂といい、また ⁽ⁱⁱ⁾ $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ などの塩基性基を導入したものを f 樹脂という。イオン交換樹脂は、使用後の 再生処理により繰り返し使用⁽ⁱⁱⁱ⁾できる。

問 7 a ～ f にあてはまる最も適切な語句を記せ。

問 8 下線部(i)に関して、半透膜で純水と水溶液を仕切り、水溶液側に浸透圧以上の圧力を加えると水分子が水溶液側から純水側に移動する現象が起きる。この現象を何というか答えよ。

問 9 下線部(ii)について、樹脂のベンゼン環へのスルホ基の導入は、ベンゼンのスルホン化と同じ方法で行うことができる。樹脂のベンゼン環にスルホ基を導入する方法を 20 字以内で述べよ。

問10 下線部(iii)について、イオン交換樹脂を用いて塩化ナトリウム水溶液から脱イオン水を製造した後、イオン交換樹脂を再生する方法を 50 字以内で述べよ。

(以 下 余 白)