

平成 28 年 度

試 験 問 題

理 科

(9 時 ~ 12 時)

【注 意】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中をみてはならない。
2. 試験科目、ページ、解答用紙数および選択方法は下表のとおりである。

科 目	ペー ジ	解 答 用 紙 数	選 択 方 法
化 学	1 ~ 12	2 枚	左の3科目のうちから 2科目を選択せよ。
生 物	13 ~ 34	2 枚	
物 理	35 ~ 46	3 枚	

3. 監督者の指示に従って、選択しない科目を含む全解答用紙(7枚)に受験番号と選択科目を記入せよ。
  - ① 受験番号欄に受験番号を記入せよ。
  - ② 選択科目記入欄に選択する2科目を○印で示せ。

上記①、②の記入がないものおよび3科目を選択または1科目のみを選択した場合は答案全部を無効とする。
4. 解答はすべて解答用紙の対応する場所に記入せよ。
5. 物理を選択するものは、必要な計算等を解答用紙中の計算用余白で行え。採点の参考にする。
6. 試験開始後、問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁および解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせよ。
7. 解答用紙はいずれのページも切り離してはならない。
8. 解答用紙は持ち帰ってはならない。問題冊子は持ち帰ってよい。

# 化 学

化学の全問を通して、必要ならば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0

P = 31.0

【1】 元素に関する次の文章を読み、問1から問6に答えよ。

元素を原子番号の順に並べると、性質のよく似た元素が一定の間隔で周期的に現れる。このような規則性を元素の  という。元素を原子番号の順に並べて、性質のよく似た元素が同じ縦の列に並ぶようにして作成した表を周期表という。周期表の縦の列を , 横の行を  という。周期表の元素は  元素と  元素に分けられ、金属元素には  元素と  元素の両方が、非金属元素には  元素のみが存在する。 元素は原子番号が増えるに従い、元素の性質も規則的に変わり、周期表の縦の列に並んだ元素の性質が似ている。アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンなどはその典型である。  元素は、原子番号が増加しても元素の性質は大きく変わらず、むしろ周期表の横の行に並んだ元素の性質が似ていることが多い。

問1 文中の空欄ア～オに適した語句を記せ。

問2 下線部(あ)に関連して、次の組合せのうち、混合したときに化学反応が起こるものをすべて選び、その化学反応式を記せ。

KI 水溶液と Br<sub>2</sub>

NaI 水溶液と Cl<sub>2</sub>

KBr 水溶液と Cl<sub>2</sub>

NaBr 水溶液と I<sub>2</sub>

KCl 水溶液と I<sub>2</sub>

NaCl 水溶液と Br<sub>2</sub>

問3 下線部(あ)に関連して、フッ素は水と激しく反応し、塩素は一部が水とゆっくり反応する。それぞれの化学反応式を書け。

問4 下線部(あ)の例として、ハロゲン元素の原子と、二原子分子である単体それぞれが示すよく似た性質を一つずつ記せ。

問 5 ヨウ素は水に溶けにくいですが、ヨウ化物イオンを多く含む水溶液には溶ける。その理由を 20 字程度で簡潔に記せ。

問 6 不純物として塩化ナトリウムを含むヨウ素の固体がある。ヨウ素に特有な性質を用いて純粋なヨウ素を得る方法を、必要な器具名を含めて 100 字以内で説明せよ。

【2】 以下の文章を読んで，問1から問5に答えよ．計算には，水の状態図(図1)に示した数値ならびに，気体定数  $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，大気圧  $101.3 \text{ kPa}$  を用いよ．また，水素の水への溶解は，ヘンリーの法則が成り立ち， $101.3 \text{ kPa}$ ， $27^\circ\text{C}$  のとき， $1.00 \text{ L}$  の水に水素は  $0.800 \text{ mmol}$  ( $0.800 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) 溶解する．

気体の捕集方法の1つである水上置換法は，水に溶けにくい気体の捕集に用いられる．発生させた水素を図2のように水(水温  $27^\circ\text{C}$ ) の入った水槽に浸した集気びんで捕集した．水素を捕集し，水素の温度を  $27^\circ\text{C}$  でしばらく安定させた後，びん内部の液面を水槽の液面と一致させた．その後，集気びんに栓をし，集気びん内部の水量を測ると  $200 \text{ mL}$  であった．捕集した水素すべてを乾燥管を通して乾燥させた後，体積  $300 \text{ mL}$  のピストン付き金属容器に充填したところ， $27^\circ\text{C}$  で水素の圧力は  $83.1 \text{ kPa}$  であった．次にピストンを押し，充填した水素を圧縮して体積を  $3.00 \text{ mL}$  としたところ， $27^\circ\text{C}$  で圧力は  $8730 \text{ kPa}$  となった．

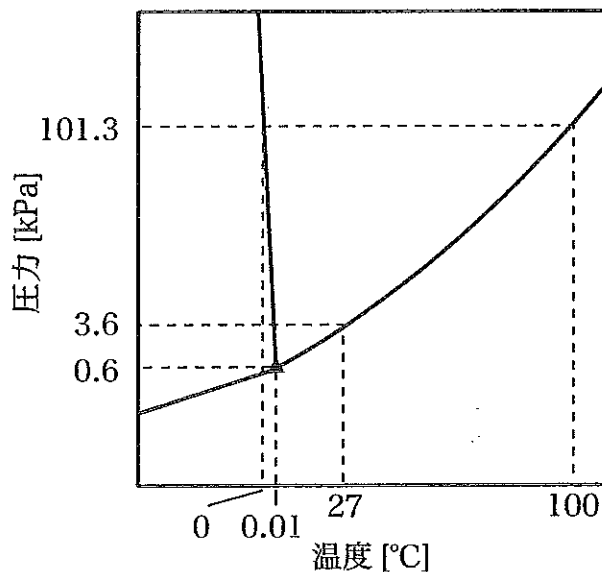


図1 水の状態図(特徴を強調して示した概略図)

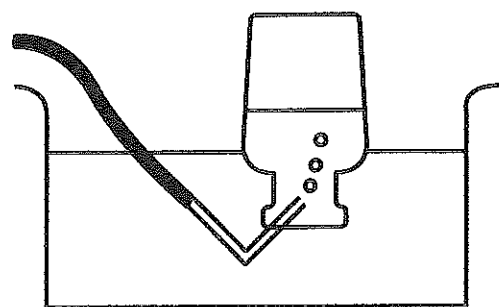


図2 水上置換法

- 問 1 下線部(ア)の操作をする理由を簡潔に述べよ。
- 問 2 下線部(ア)のとき、集気びん内部の水素の分圧は何 kPa か。少数第 1 位まで答えよ。
- 問 3 下線部(イ)のとき、内部の水素分圧は問 2 のまま変わらないとすると、集気びん内の水 200 mL に水素は何 mmol 溶解しているか、有効数字を考慮して答えよ。
- 問 4 水素を実在気体として取り扱う場合を考える。実在気体の状態方程式 ( $pV = ZnRT$ ) において、理想気体からの「ずれ」を表す  $Z$  は圧力・温度に依存して変化する。
- (1) 下線部(ウ)において、83.1 kPa の水素は理想気体 ( $Z = 1.00$ ) とみなせる。捕集した水素の物質量を答えよ。
  - (2) 下線部(エ)において、8730 kPa、27 °C における  $Z$  の値を求めよ。計算過程を示し、少数第 2 位まで求めよ。
  - (3) 一定温度下における最も簡単な近似として、 $Z$  は比例定数  $a$  と圧力  $p$  を用いて  $Z = 1 + a \times p$  と表せる。圧力が小さい場合、 $Z$  の値は 1 に近い値となるが、圧力が大きくなるにつれて  $Z$  の値は 1 から大きくずれ、理想気体として取り扱えない。(2) で算出した  $Z$  の値を用いて 27 °C における  $a$  の値を求め、単位とともに書け。計算過程も示せ。
  - (4) 圧力を 8730 kPa に保ったまま温度を 27 °C から上昇させると、 $a$  の値は次第に小さくなり、 $Z = 1$  に近づく。その理由を 30 字程度で述べよ。
- 問 5 水の代わりに 3.5 % 塩化ナトリウム水溶液を水槽に入れ、水上置換法により水素を捕集し、下線部(ア)の操作を行ったとき、集気びん内部の水素の分圧は、問 2 より高くなるか、低くなるか。その理由とともに答えよ。

- 【3】 染料や医薬品を合成するための原料であるアニリンは、特有の臭気を持つ無色油状の液体で、ベンゼンからニトロベンゼンを経由して合成される。実験室でベンゼンからニトロベンゼンを合成する実験(実験1)と、ニトロベンゼンからアニリンを合成する実験(実験2)の手順の概略を以下に記す。この文章を読んで、問1から問7に答えよ。

#### 実験1 ニトロベンゼンの合成

- ① 濃硝酸(15 mol/L, 密度: 1.38 g/cm<sup>3</sup>) 10 mL をビーカーに入れた。濃硝酸を攪拌しながら、濃硫酸(18 mol/L, 密度: 1.84 g/cm<sup>3</sup>) 10 mL を加え、混酸を作成した。
- ② 三角フラスコにベンゼン(密度: 0.88 g/cm<sup>3</sup>) 20 mL を入れて振り混ぜながら、①で作成した混酸を数回に分けて全量加えた。内容物の温度を 60 °C に保ち、1時間反応させた。
- ③ ②の反応液を分液ろうとに入れてろうと台に置き、水層を除いた(図1参照)。
- ④ ③の分液ろうとに蒸留水 50 mL を加えて有機層を洗浄した後、ろうと台に静置し、水層を除去した。
- ⑤ ④の操作をさらに2回繰り返したのち、有機層を乾燥した三角フラスコに入れ、乾燥剤を加えて残存する水分を除いた。
- ⑥ ⑤の溶液を、ろ紙を用いてろ過し、得られたろ液を分留することにより、純粋なニトロベンゼンを得た。

#### 実験2 アニリンの合成

- ⑦ 丸底フラスコに、⑥で得られたニトロベンゼン 5 mL とスズ 15 g を入れ、濃塩酸 25 mL を加えた。よく振り混ぜながら、60 °C で反応させた。
- ⑧ ⑦の反応液を三角フラスコに移し、リトマス紙で液が塩基性を示すことが確認できるまで、よく振り混ぜながら水酸化ナトリウム水溶液を加えた。
- ⑨ ⑧の反応液にジエチルエーテル 25 mL を加えてよく振り混ぜたのち、分液ろうとに入れて静置した。水層を除去してジエチルエーテル層を蒸発皿に取り、ジエチルエーテルを蒸発させてアニリンを得た。

- 問 1 ①において、安全に混酸を作るためには、どのような点に注意して実験操作をする必要があるか書け。また、そのような実験操作をしなければならぬ理由を答えよ。
- 問 2 ④の操作手順を、図1に記した名称を用いて具体的に箇条書きで書け。
- 問 3 ⑤の下線部(ア)で使用する乾燥剤の化合物名を書け。
- 問 4 実験1において、計算上何gのニトロベンゼンが得られると考えられるか。解答に至る過程を示し、有効数字2ケタで答えよ。
- 問 5 ⑦でおこる反応の化学反応式を、示性式を用いて書け。
- 問 6 ⑦でおこる反応が完結したことは、どのようにして判断すればよいか答えよ。
- 問 7 ⑧において、三角フラスコ内の溶液に見られる変化を答えよ。

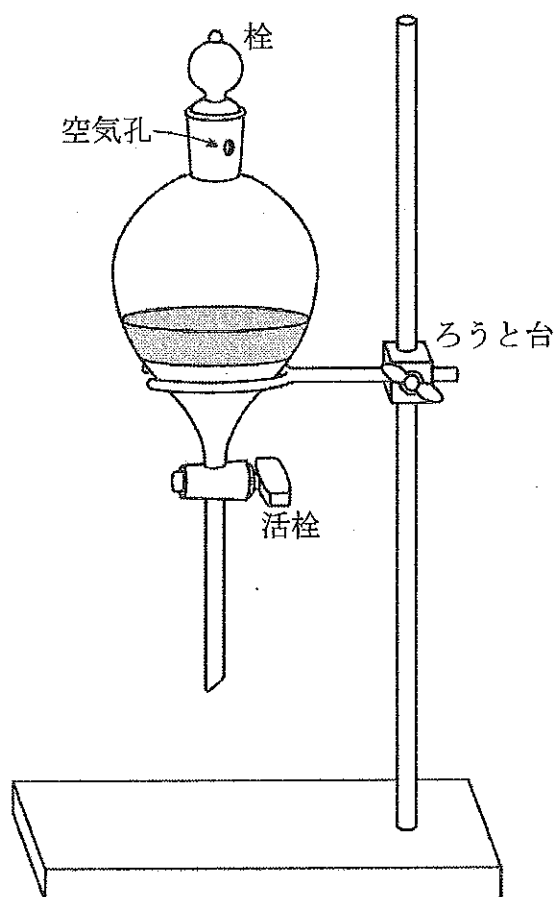


図1 ろうと台に静置した分液ろうと

【4】 微生物により生産され、他の微生物の成長や機能を阻害する作用を持つ物質を抗生物質という。1928年にイギリスの細菌学者フレミングが青カビからペニシリンを発見して以来、様々な種類の抗生物質が見いだされてきた。以下の文章は、抗生物質の一種であるバリノマイシンとその構成成分の化学的な性質について書かれている。文章を読み、問1から問7に答えよ。

1. バリノマイシンは分子量が1110で、分子内にエステル結合とアミド結合を持つ、大きな環状の化合物である。
2. バリノマイシン  $4.760 \times 10^{-4}$  mol に含まれるエステル結合を加水分解すると、化合物A 270 mg と、化合物B 310 mg が得られた。バリノマイシンから得られた化合物Aと化合物Bのモル数は等しかった。
3. 化合物Aに含まれるアミド結合を加水分解すると、化合物Aと同じモル数の化合物C、化合物Dが得られた。化合物Bに含まれるアミド結合を加水分解すると、化合物Bと同じモル数の化合物E、化合物Fが得られた。
4. 化合物C、D、E、Fはいずれも分子量が120以下であり、それぞれ不斉炭素を1つだけ持つ。化合物Cと化合物DはL体、化合物Eと化合物FはD体であった。
5. 化合物C、E、Fは分岐した炭素骨格を持つ。
6. 化合物CとEは、互いに分子式や結合の順序が同じで旋光度が反転した異性体の関係にあり、<sup>(1)</sup>そのうち一方の異性体は、ヒトの体内に存在するタンパク質の構成成分のひとつである。<sup>(2)</sup>
7. 化合物Dと化合物Fはいずれも炭素、水素、酸素のみで構成されており、分子内にカルボキシ基を1つ持つ。化合物D 45 mg を水に溶かして50 mLにするとpHは2.86を示し、中和するために0.050 mol/L水酸化ナトリウム水溶液10 mLを要した。
8. 化合物F 59 mg を完全燃焼させると、二酸化炭素110 mg と水45 mgを生じた。
9. 化合物Fをクロロクロム酸(VI)ピリジニウム(注)と反応させると穏やかに酸化反応が進行し、分子内に不斉炭素を持たない化合物Gが生成した。



10. 化合物Gを酸とともに加熱すると二酸化炭素を生じて分解し、分子量72の化合物Hが生成した.

(注) この試薬を用いると、第一級アルコールはアルデヒドに、第二級アルコールはケトンに酸化される.

問 1 化合物C, D, E, F, G, Hのうち、ニンヒドリン反応により呈色する化合物をすべて選び、記号で答えよ.

問 2 下線部(1)のような関係にある異性体を何と呼ぶか書け. また、下線部(2)に該当する化合物は化合物Cと化合物Eのどちらか. 記号で答えよ.

問 3 化合物Dは、生分解性高分子の原料としても用いられている. 化合物Dの化合物名を答えよ.

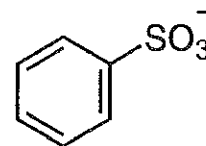
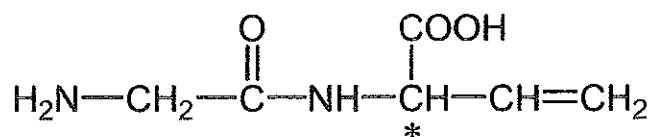
問 4 化合物Dの電離定数  $K_a$  を求め、単位を付けて答えよ. 計算過程も示せ. ただし、 $10^{-2.86} = 1.4 \times 10^{-3}$  として計算に用いて良い.

問 5 化合物Fの組成式を書け.

問 6 化合物Fの構造式を下記の構造式例にならって書け. また、不斉炭素原子には\*印を付けよ.

問 7 化合物Cまたは化合物Eの酸性、中性、塩基性水溶液中におけるイオン状態を、下記の構造式例にならってそれぞれ書け. 不斉炭素原子には\*印を付けよ.

構造式例)



(\*は不斉炭素原子を表す)

【5】 次の文章を読み、問1から問5に答えよ。

細胞が生命活動をするうえで酸素は必須であるが、ときに酸素およびそれが転じた活性酸素(例：過酸化水素)は、細胞の構成成分を酸化劣化させる要因になる。細胞の中には、この劣化から細胞を防御する物質が存在する。例えば、( a )性を示すビタミンC(別名：( ア ))は、活性酸素に作用しこれを不活  
①性化することができる。結果的にビタミンCは( b )型になるが、細胞内に存在する( c )性を示す「物質A」は、( b )型ビタミンCを( d )型に戻す反応に使われる。そして、この反応により( e )型に変化した「物質A」は、酵素反応によって( f )型に戻る。

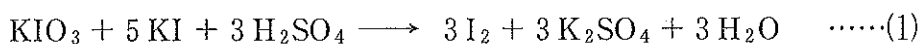
細胞膜は主に膜タンパク質と脂質成分から構成されている。脂質の主成分は図  
1に示すリン脂質である。1分子のグリセリンに対し、<sup>②</sup>1分子のリン酸化合物と2分子の高級脂肪酸がエステル結合をしている。哺乳類由来の細胞膜の場合、高級脂肪酸として、飽和脂肪酸のほか、不飽和脂肪酸も多く含まれている。不飽和脂肪酸は、二重結合の部分の反応性が高く、酸素と反応して過酸化脂質を形成することが脂質の劣化の原因となる。( g )性を示すビタミンE(別名： $\alpha$ -トコフェロール)は細胞膜の中に存在し、この脂質の酸化劣化を防ぐ役割を担っている。( h )型ビタミンEは、( a )型のビタミンCとの反応によって( i )型に戻る。

問1 空欄( ア )に該当する、適切な言葉を記入せよ。

問2 空欄( a )～( i )には、「酸化」または「還元」のどちらか適切な言葉が入る。次の組み合わせのうち、正しいものはどれか。㉑～㉔から一つ選べ。

- ㉑ a：還元, b：酸化, c：還元, d：酸化, e：還元, f：還元, g：酸化, h：還元, i：還元
- ㉒ a：酸化, b：還元, c：酸化, d：還元, e：酸化, f：酸化, g：還元, h：酸化, i：還元
- ㉓ a：還元, b：酸化, c：還元, d：還元, e：酸化, f：還元, g：還元, h：還元, i：酸化
- ㉔ a：還元, b：酸化, c：還元, d：還元, e：酸化, f：還元, g：還元, h：酸化, i：還元
- ㉕ a：酸化, b：還元, c：酸化, d：酸化, e：還元, f：酸化, g：還元, h：酸化, i：還元

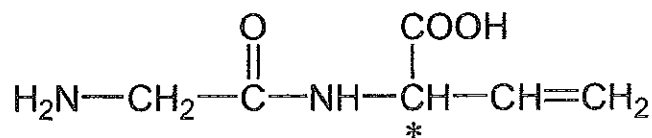
問 3 下線①に関連して、ビタミンCが関与する酸化還元反応について考察する。ヨウ化カリウムと硫酸の入った溶液にデンプンを共存させ、ヨウ素酸カリウム( $\text{KIO}_3$ )を滴下すると、式(1)の反応が起こり、溶液は青紫色に変化する。



この反応液に対して、( a )性のビタミンCを含む溶液を加えていくと次第に退色し、 $\text{KIO}_3$ とビタミンCのモル比が1 : 3のときに完全に退色する。発色と退色の変化はどのような化学反応により起こると考えられるか。70字程度で説明せよ。また、ビタミンCは1分子あたり何個の電子を授受するか答えよ。

問 4 物質Aは、天然に存在する三種類の $\alpha$ -アミノ酸X、Y、Zがこの順列でペプチド結合したトリペプチドである。アミノ酸Xは分子量147の酸性アミノ酸で、不斉炭素に結合していないカルボキシ基がアミノ酸Yとのペプチド結合に使われている。アミノ酸Yは、ジスルフィド結合を形成することができる。アミノ酸Zは最も分子量の小さい $\alpha$ -アミノ酸である。これらの情報をもとに、物質Aの構造式を下の例にならって書け。不斉炭素原子に\*印をつけること。

構造式例)



(\*は不斉炭素原子を表す)

問 5 下線②に関連して、哺乳類由来の細胞から抽出したリン脂質(図1)を十分量の水酸化ナトリウムでけん化すると、すべてのエステル結合が切断され、表1に示すような様々な式量の塩が生成すると考えられる。塩(i)~(iii)について、それぞれ組成式と物質名を記せ。ただし水和物は考えないものとする。

表1. 生成した塩の式量

塩	(i)	(ii)	(iii)
式量	278	304	164

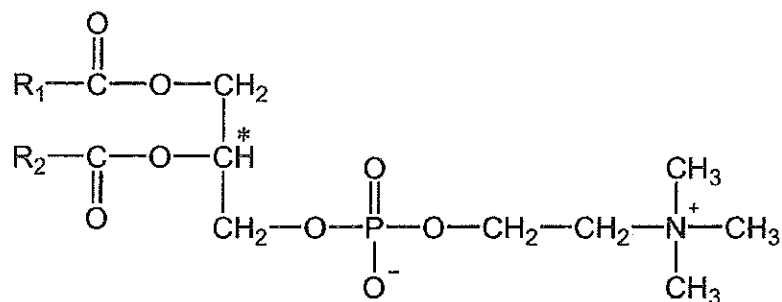


図1 リン脂質の構造。グリセリンに対し高級脂肪酸がエステル結合している。R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は鎖式炭化水素基を示す。また、右端のアルキルアンモニウム基を含有する部分(コリンとよぶ)と、グリセリンがそれぞれリン酸とリン酸エステル結合している。

(余 白)