

前期日程

富山大学 一般

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. この問題冊子は、全部で14ページです。解答用紙は7枚、計算用紙は1枚で、問題冊子とは別になっています。試験開始の合図があってから確認してください。
3. 問題冊子あるいは解答用紙に、文字などの印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁、汚れなどがあつた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
4. 試験開始後に、すべての解答用紙（7枚）上部の指定欄に志望学部を記入し、受験番号欄（2カ所）に算用数字で受験番号を記入してください。氏名を書いてはいけません。
5. 解答は、解答用紙の所定欄に記入してください。解答用紙の所定欄以外に記入した解答は、採点の対象としません。
6. すべての解答用紙（7枚）を提出してください。
7. 問題は①～⑥の6問です。医学部・薬学部の志望者は①、②、③、④を解答してください。理学部・工学部の志望者は①、②、③を必ず解答し、これらに加えて⑤または⑥のいずれか1問を選び、解答してください。理学部・工学部の志望者は⑤と⑥のうち、選んだ問題の解答用紙の選択欄に○印をつけてください。選択欄は問題番号の右側にあります。⑤と⑥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ください。

- 1 次の文章 (I), (II) を読んでそれぞれ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) またアボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。

(I) 分子はさまざまな立体的構造をとっている。1848年にフランスのパスツールは、酒石酸には融点が等しいが、光学的性質が異なる2つの異性体が存在することを発見した。(a)飽和炭素原子が平面四角形ではなく四面体構造をとっているとすればこの結果を説明できることが、1874年にオランダのファン・ホッフおよびフランスのル・ベルにより独立に指摘された。しかし、分子の形を直接調べる実験方法がまだ知られていなかった19世紀においてはこの説明はあくまでも仮説に過ぎなかった。一方1912年にイギリスのブラッグ父子はX線が結晶により回折されることを見出し、(b)X線を用いて結晶内の分子の形を決定できることが次第に明らかになってきた。

炭素の四面体構造説は、1937年に日本の仁田により世界で初めて実験的に証明された。彼は (c)ペンタエリスリトールの結晶のX線回折写真を多数撮影し、多くの計算を行うことで分子の形を正確に決定した。現在では測定装置やコンピュータの進歩により、X線回折実験によって様々な分子の構造を決めることが可能となり、X線結晶構造解析は機能性物質や医薬品の開発に不可欠な実験手法の一つとなっている。

典拠: L. Pasteur, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1848**, *26*, 535; J. H. van't Hoff, "Voorstel tot Uitbreiding ...", Utrecht, **1874**; J. A. Le Bel, *Bull. Soc. Chim.*, **1874**, *22*, 337; I. Nitta, T. Watanabe, *Nature*, **1937**, *140*, 365; D. Semmingsen, *Acta Chem. Scand.*, **1988**, *A42*, 279.

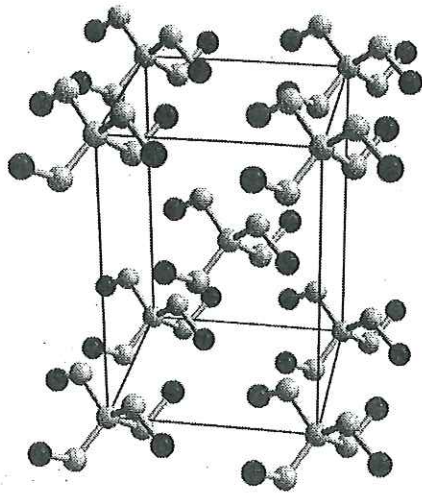
問1 下線部 (a) について、ファン・ホッフ等が行った議論は酒石酸よりも簡単な分子である乳酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ についてもそのまま適用できる。すなわち乳酸が、融点は等しいが水溶液の光学的性質が異なる2つの異性体をもつことは、飽和炭素原子が平面四角形ではなく四面体構造をとることによってはじめて説明される。その理由を80字以内で記せ。

問2 下線部 (b) の理由の一つとして、X線の波長が原子間距離と同程度であることがあげられる。通常のX線回折実験に用いられるX線の波長に最も近いものを次の(ア)～(エ)から記号で1つ選べ。
(ア) 1000 nm (イ) 10 nm (ウ) 0.1 nm (エ) 0.001 nm

問3 下線部 (c) について、右図はペンタエリスリトールの結晶構造を示している。図中の濃色、淡色の球はそれぞれ酸素、炭素原子を表し、水素原子は省略してある。この結晶の単位格子はペンタエリスリトールを何分子含んでいるか、個数を記せ。

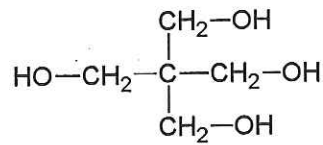
問4 ペンタエリスリトール結晶の単位格子は、底面の1辺の長さが0.61 nm、高さが0.87 nmの正四角柱である。この結晶の密度を有効数字2桁で求めよ。計算過程を式を含めて説明せよ。

(次のページへ続く)



● C

● O



ペンタエリスリトール

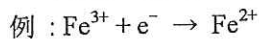
(II) 外部から電気エネルギーを与えて、電解液中に浸した電極上で酸化還元反応を引き起こさせるのが電気分解である。電気分解を行う際には、電子が電気回路へと流れ出す陽極では電解液中の物質あるいは電極のうちで最も(あ)されやすい物質が反応し、電子が電気回路から流れ込む陰極では最も(い)されやすい物質が反応する。

たとえば陽極、陰極ともに白金板を用いて、0.1 mol/L の NaOH 水溶液中で電極間に 2 V の電圧をかけて電気分解を行うと、陽極では の反応が起こり気体として(う)が発生する。一方、陰極では の反応が起こって気体として(え)が発生する。また 0.1 mol/L の H₂SO₄ 水溶液中で電極間に 2 V の電圧をかけて電気分解を行ったときには、陽極では の反応が起き、陰極では の反応が起こるが、陽極、陰極で発生する気体は 0.1 mol/L の NaOH 水溶液を用いた場合と同じである。

一方、0.1 mol/L の KI 水溶液中で電気分解を行うと、陽極では(お)よりも(か)の方が(あ)されやすいため(き)が生じる。その際、陰極では(く)よりも(け)の方が(い)されやすいため(こ)が発生する。この反応の結果、陰極の近くでは(さ)が生成するため、pH が(し)なる。

問5 文中の(あ)、(い)、(し)に最も適する語句、および(う)~(さ)に最も適する化学式を記せ。同じ化学式を何度用いてもよい。

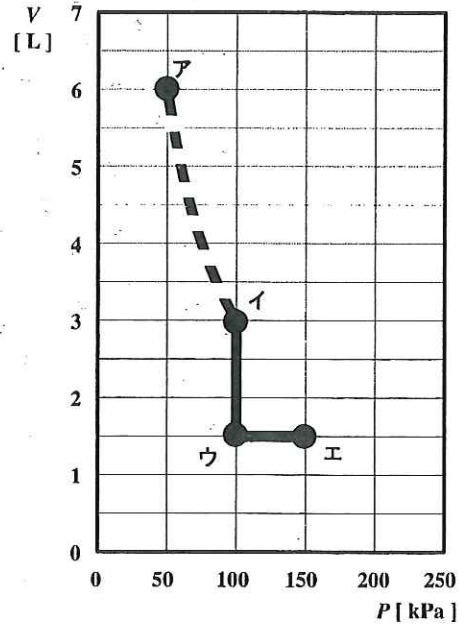
問6 ~ に最も適する化学反応式を例にならって記せ。



(以下余白)

2 次の文章 (I), (II) を読んでそれぞれ以下の問いに答えよ。
 気体定数は $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。

(I) 断面積が、 0.20 m^2 のピストン付きの容器に気体 A を密封すると、体積が 6.0 L 、圧力が 50 kPa 、温度が 400 K となった(状態 ア)。圧力を P 、体積を V とし、容器内の状態を右図の ア \rightarrow イ \rightarrow ウ \rightarrow エ の順に変化させた。気体は理想気体として振る舞い、容器の膨張と収縮は無いものとする。状態 ア \rightarrow 状態 イ を結ぶ線分は双曲線で、その他の線分は直線である。



問 1 状態 エ において容器のピストンに加わる力は何 N か。有効数字 2 桁で求めよ。

問 2 状態 ア \rightarrow イ \rightarrow ウ \rightarrow エ に変化させた時の圧力 P と温度 T の関係を示すグラフを解答用紙中に作成せよ。解答欄の状態 アを例として、状態 イ \sim エ を黒丸とカタカナで明記し、各状態の間を線で結び、直線を実線、双曲線を点線で記せ。

(II) 自然界に存在する塩素原子には ^{35}Cl (相対質量 35.0) と ^{37}Cl (相対質量 37.0) の同位体が一定の割合で含まれる。同位体の相対質量と存在比から求まる原子の平均相対質量を [a] という。ある地域で採取される岩塩 (NaCl) に含まれる塩素原子の ^{35}Cl と ^{37}Cl の同位体組成比を調べるために、次の実験を行った。岩塩に濃硫酸を加えて加熱し塩化水素(気体)を得た。濃硫酸に含まれる水素原子は ^1H (相対質量 1.00) であり、同位体の反応性は同じとする。得られた塩化水素 1.00 g を体積が 0.800 L の密封容器に入れると、圧力が $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度が 351 K となった。但し、塩化水素は理想気体とする。この実験結果から、岩塩から生成した塩化水素の平均分子量 M は、[b] であることが分かった。

塩化水素の同位体の物質量をそれぞれ $^1\text{H}^{35}\text{Cl} = n_A$, $^1\text{H}^{37}\text{Cl} = n_B$ とすると、塩化水素の平均分子量 M は式 ① として示すことができる。

$$M = [c] \times \frac{n_A}{[d]} + [e] \times \frac{n_B}{[f]} \quad \text{-----} \quad \text{式 ①}$$

得られた塩化水素の平均分子量 [b] を式 ① に代入すると、 n_A と n_B は式 ② として示すことができる。

$$n_A = [g] \times n_B \quad \text{-----} \quad \text{式 ②}$$

式 ② で得られた関係式は、塩化水素中の塩素原子の同位体比を示し、岩塩に含まれる塩素原子の同位体存在比に等しい。

問 3 [a] にあてはまる最も適切な語句を記せ。

問 4 [b] にあてはまる平均分子量 M の値を、得られた実験結果から算出し、有効数字 3 桁で求めよ。

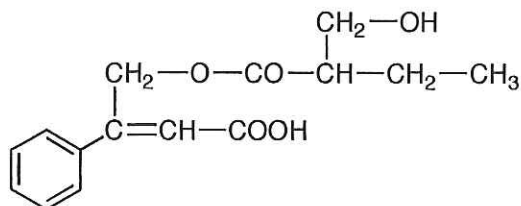
計算過程を解答欄に示すこと。

問 5 式 ① の [c] \sim [f] に入る最も適切な数値、記号、数式を記せ。

問 6 式 ② の [g] に入る数値を記せ。計算過程を解答欄に示すこと。

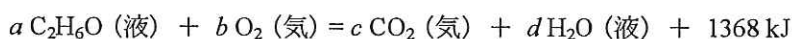
(以下余白)

- 3 次の文章 (I), (II) を読んでそれぞれ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, Br = 80.0) 構造式は, 下記の例にならって記せ。



(例)

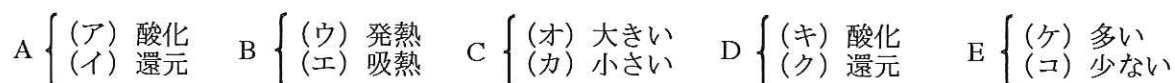
(I) 有機化合物の構造決定に用いられる元素分析は, 有機化合物を完全燃焼させ, 生成する二酸化炭素と水の量をもとにして組成式を算出する分析法である。この燃焼反応は, エタノールを例にとると以下の熱化学方程式で表すことができる。



このような燃焼反応は, (A) 反応の一つであり, 大きな (B) を伴う。エタンとエタノールの燃焼反応を比較すると, どちらの分子式も炭素と水素の数は同じなので, 生成する二酸化炭素と水の量は同じである。しかし燃焼熱は異なり, エタンの燃焼熱は 1368 kJ/mol より (C)。これは, エタノールがエタンに比べてより (D) されており, 1モル当たりの完全燃焼に要する酸素の量がエタンよりも (E) からである。

問 1 上記熱化学方程式の a, b, c, d に当てはまる係数を記せ。

問 2 文中の A ~ E に当てはまる語句を, それぞれ次の選択肢から選んで記号 (ア) ~ (コ) で記せ。



(II) 炭素, 水素, 酸素からなるベンゼン環を含む5種類の有機化合物 (A ~ E) があり, 全て互いに構造異性体であることが分かっている。これらの化合物の分子式を決定するため, 元素分析を行った。化合物 A ~ E の1つを 6.80 mg 秤量し, 完全燃焼させたところ, 水と二酸化炭素がそれぞれ 5.40 mg と 19.8 mg 生成した。また, 別の分析手段で分子量を測定したところ, 136 であった。さらに, 化合物 A ~ E の構造を決定するため, 以下の実験を行った。化合物 A ~ E に適切な酸化剤を穏やかに作用させたところ, 化合物 D および E は変化しなかったのに対し, 化合物 A ~ C は全て分子量が2だけ少ない化合物へと変換された。これら3種の生成物について, それぞれフェーリング液と反応させたところ, 化合物 A および B から得られた化合物が (a)還元性を示すことが分かった。化合物 A ~ E を金属ナトリウムと反応させたところ, 化合物 E 以外は全て発泡が認められた。化合物 C について (b)ヨードホルム反応を行ったところ黄色の沈殿物が生じ, この沈殿物以外に生成した有機化合物を過マンガン酸カリウムで酸化して塩酸で酸性にしたところ, テレフタル酸を生成した。化合物 A ~ D を硫酸中で加熱したところ, 分子内での脱水反応が進行して, A および

Cからは同一の生成物 X が、B および D からは同一の生成物 Y が得られた。化合物 Y を白金触媒存在下で水素と反応させたところ、フェノールを工業的に合成するための原料となる化合物が得られた。化合物 A ~ E の溶液に塩化鉄 (III) 溶液を滴下したが、いずれも呈色しなかった。

問 3 化合物 A ~ E の分子式を記せ。

問 4 化合物 A ~ D の構造式を記せ。

問 5 下線部 (a) の性質を持つこれら 2 つの化合物に関する記述として、正しいものを次の (ア) ~ (カ) の中から全て選んで記号で記せ。

(ア) 酸化剤として働く (イ) 酸化されやすい (ウ) 還元されやすい

(エ) 還元剤として働く (オ) カルボキシル基を持つ (カ) アルデヒド基を持つ

問 6 下線部 (b) の反応で用いられる試薬 (2 種) の化学式を記せ。

問 7 下線部 (c) の生成物 X を 2.95 g 含む溶液に、徐々に臭素を滴下する実験を行った。すると最初のうちは臭素分子 (赤褐色) の脱色が認められたが、さらに滴下を続けるとあるところで脱色しなくなった。ここまでに要する臭素の量は何 g か。有効数字 3 桁で記せ。

問 8 化合物 E はベンゼン環上に置換基を 2 つ持つ化合物であることが分かった。化合物 E として考えられる構造異性体はいくつあるか。その数を記せ。

(以下 余 白)

4 次の文章 (I), (II) を読んでそれぞれ以下の問いに答えよ。($1 \text{ mmol} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$)

(I) 幕末に現在の富山県高岡市に生まれた高峰譲吉は、1894 年に麴(こうじ)菌からジアスターゼを抽出し胃腸消化薬「タカヂアスターゼ」を開発した。ジアスターゼは 1833 年にペイアン等により世界で初めて単離された酵素であり、今日では広くアミラーゼとして知られている。この高峰の研究は酵素化学、酵素製剤において先駆的であり、100 年以上経った今日でも広く利用されている。

アミラーゼが入っている市販の消化酵素剤を用いて以下の実験を行い、下の表に観察した結果を示した。

(A) デンプン(50 mg)と水(5 mL)を試験管に入れて 90°C に温めたところ、少し粘性のある無色透明な溶液になった。これを2つにわけて、デンプン液①、②とした。

(B) 消化酵素剤(20 mg)を水(1 mL)に加えて攪拌すると不溶性の沈殿が少し残ったため、その上澄みを取り出して酵素液とした。

(C) まだ熱いままのデンプン液①に実験(B)の酵素液を入れて反応液を作り、その直後、2分後、7分後にその反応液の一部を試験管に取って 25°C の水で10倍に希釈した。これにヨウ素ヨウ化カリウム液を1滴加えて、溶液の色変化を観察した。

(D) 37°C 一定にしたデンプン液②に実験(B)の酵素液を入れて反応液を作り、その直後、2分後、7分後に反応液の一部を試験管に取って 25°C の水で10倍に希釈した。これにヨウ素ヨウ化カリウム液を1滴加えて、溶液の色変化を観察した。

実験操作	溶液の色変化	反応液の温度
(C) 直後	青紫色	70°C
(C) 2分後	赤紫色	47°C
(C) 7分後	ごく薄い黄色	37°C
(D) 直後	青紫色	37°C
(D) 2分後	ごく薄い黄色	37°C
(D) 7分後	ごく薄い黄色	37°C

問1 実験(C), (D)において、2分後の溶液の色変化から推定されることをそれぞれ次の(ア)~(ウ)から1つずつ選び、その記号を記せ。

(ア) 一部のデンプンがアミラーゼによって分解された。

(イ) デンプンがアミラーゼによってほとんど分解されなかった。

(ウ) 大部分のデンプンがアミラーゼによって分解された。

問2 実験(C)と(D)において、2分後の呈色の様子が異なった。その原因を40字以内で記せ。

(次のページへ続く)

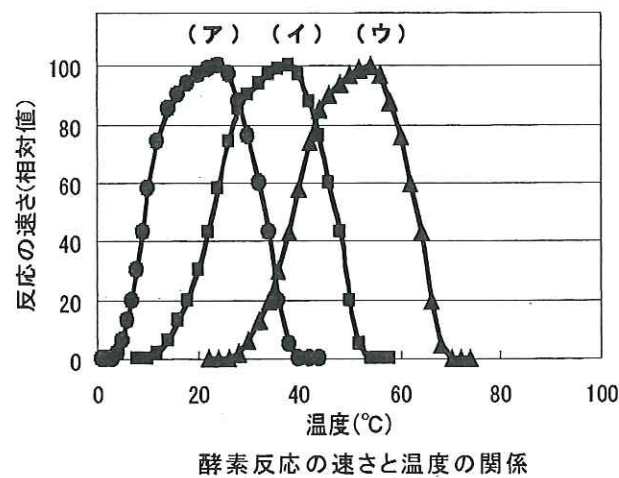
問3 実験(C)と(D)において、7分後の呈色の様子では同様な結果が得られた。どのようなことが起こったと推測されるか、最も適切な推測を次の(ア)～(ウ)から選び、その記号を記せ。

(ア) 実験(C)の7分後では、反応液の温度が下がって一部のアミラーゼがよく働くようになり、デンプンが分解されて実験(D)と同じ結果になった。

(イ) 実験(C)では反応液の温度が2分後でも高くなってしまったため、デンプン自身が徐々に変性し、7分後には実験(D)と同じ結果になった。

(ウ) 実験(C)では反応液の温度が2分後でも高くなってしまったため、アミラーゼとは無関係にデンプン自身が徐々に分解し、7分後には実験(D)と同じ結果になった。

問4 上記実験の結果から、実験に使用した酵素消化剤に含まれるアミラーゼの活性と温度との関係のある程度推定できる。次のグラフ(ア)～(ウ)の中から、最も適切なものを選び、その記号を記せ。



(次のページへ続く)

(II) 一般に酵素反応では、式①のように酵素(E)は基質(S)を取り込み酵素-基質複合体(ES)を形成した後、やがて生成物(P)を生じると考えられる。次の実験1,2を行い、このことを確かめることにした。



(E : 酵素, S : 基質, P : 生成物, ES : 酵素-基質複合体)

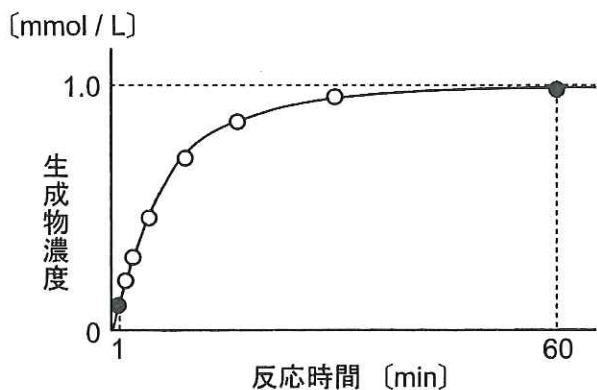


図1. 生成物濃度の時間変化

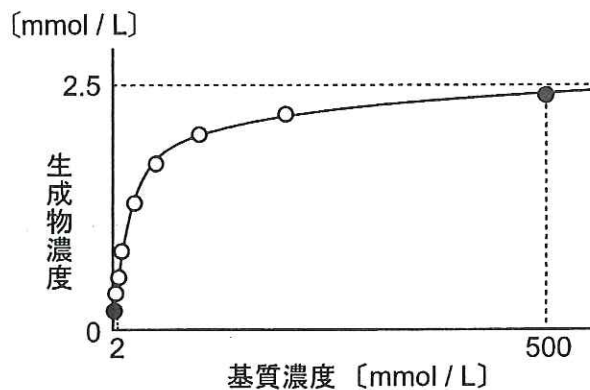


図2. 基質濃度と反応時間1分後の生成物濃度の関係

【実験1】 まず、酵素反応の時間変化を調べた。1.0 mmol/Lの基質水溶液に37℃で微量の酵素を加え、時間をおいて生成物濃度を順次測定したところ、図1のようになった。反応開始後1分を少し超えた時間までは、(a)生成物濃度は反応時間に比例してほぼ直線的に増加した。その後次第に生成物の増加量は(イ:大きく, 小さく)なり、(b)60分後ではほぼ(ろ:最大, 0(ゼロ))になった。この時、基質はほとんど無くなった。

【実験2】 次に、基質濃度が異なる溶液(実験1よりも高い濃度)をいくつか作り、それぞれ酵素を37℃で、実験1と同じ濃度になるように加えた。開始1分後に各溶液の生成物濃度を測定したところ、図2のようになった。図2の縦軸は一定時間当りの生成量なので、いいかえると酵素反応の速度を表している。図2から、基質濃度が低い溶液(2.0 mmol/L付近)では、(c)反応速度は基質濃度に比例してほぼ直線的に増加することがわかった。しかし、さらに基質濃度を高くすると生成物量は次第に直線関係からはずれ、(d)基質濃度500 mmol/L付近では一定値(2.5 mmol/L)に近づいた。

【考察】 実験2では基質濃度が高くなると生成物濃度は徐々に一定値に近づいた。つまり、この酵素反応には(は:最大速度, 速度0(ゼロ), 最小速度)が存在する。この時、酵素は基質で飽和しており、反応後直ちに別の基質と結合する状態にある。以上のことから、この酵素反応は式①に示すようにESを経由すること、さらに、ESからPを生成する過程は他の過程に比べて(に:かなり速い, かなり遅い, ほぼ等しい)ことがわかる。つまり、式①から反応速度はESの濃度に比例すると考えられる。

問5 文章中の(い)～(に)について、()内から最も適切な語句を選べ。

問6 実験1, 実験2で得られた結果から, この酵素反応について判断できるものを次の(ア)～(キ)から全て選び, その記号で記せ。

- (ア) この酵素反応は基質濃度が高いほど速くなる。
- (イ) この酵素反応は生成物濃度が高いほど遅くなる。
- (ウ) この酵素反応は温度に影響される。
- (エ) この酵素反応は反応初期が最も速い。
- (オ) この酵素反応は終了直前が最も速い。
- (カ) この酵素反応は最適な基質濃度がある。
- (キ) この酵素反応は1分子の基質から1分子の生成物を生じる。

問7 下線部(a), (b), (c), (d)の溶液中のES濃度について, 最も適切に示すものを次の(ア)～(カ)から選び, その記号で記せ。

- (ア) 明らかに増加している
- (イ) 明らかに減少している
- (ウ) ほとんど変わらない
- (エ) 最高濃度に近い
- (オ) ほとんど0(ゼロ)である
- (カ) 基質を結合していない酵素の濃度とほぼ等しい

問8 実験1では, 1.0 mmol/Lの基質水溶液 10 mLを 37°Cに温め, 酵素溶液(分子量 50,000の酵素 5.0 mgを 1.0 mLに溶かしたものを) 0.10 mL加えて反応させた。実験2では基質濃度以外は実験1と同じ条件で行った。この酵素1分子は37°Cで1秒間に最大何個の生成物を作ることができるか, 有効数字2桁で記せ。

(以下 余白)