

令和5(2023)年度入学者選抜個別(第2次)学力検査問題

理 科

注 意 事 項

1. 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. この冊子は、全部で36ページあり、第1～3ページは下書用紙です。下書用紙は切り離してはいけません。
3. 解答用紙は、問題冊子と別に印刷されているので、誤らないように注意しなさい。
4. 解答は、必ず解答用紙の指定された欄内に記入しなさい。点線より右側には何も記入しないこと。
5. 入学志願票に選択を記載した2科目について解答しなさい。選択していない科目について解答しても無効です。
6. 各解答用紙には、受験番号欄が2か所ずつあります。それぞれ記入を忘れないこと。
7. 解答用紙は、記入の有無にかかわらず、机上に置き、持ち帰ってはいけません。この冊子は持ち帰りなさい。
8. 落丁または印刷の不鮮明な箇所があれば申し出なさい。

下 書 用 紙 (切り取ってはいけない)

下 書 用 紙 (切り取ってはいけない)



下 書 用 紙 (切り取ってはいけない)

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

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

Si = 28.1 S = 32.1 Ti = 47.9 Cl = 35.5 K = 39.1

Ca = 40.1 Fe = 55.9 Br = 79.9 I = 126.9

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

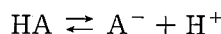
対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

$\log_e 10 = 2.30$ ($e = 2.718$)

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 次の文を読み、以下の問に答えよ。

弱酸(HA で表す)の水溶液は、酸の一部が電離すると、次のような平衡状態となる。



この電離平衡に対して、化学平衡の法則が成り立つので、

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad (1)$$

と表せる。ここで、 K_a は酸の電離定数である。

弱酸 HA のモル濃度を c (mol/L)、電離度を α とすると、式(1)は、

$$K_a = (\quad \text{ア} \quad) \quad (2)$$

となる。

弱酸の電離度 α が 1 に比べてかなり小さい場合は、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似できるので、

$$\alpha = \left(\quad \text{イ} \quad \right) \quad (3)$$

$$[\text{H}^+] = \left(\quad \text{ウ} \quad \right) \quad (4)$$

となる。

α が 1 に比べて無視できない場合は、 $[\text{H}^+]$ を求めるために、式(2)を α に関する 2 次方程式として解く必要がある。これらの計算では、水の電離による水素イオンが完全に無視できることを前提としている。

水の電離が無視できない場合は、酸の電離平衡の式(1)の他に、

$$\text{水のイオン積} : [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2(25^\circ\text{C})) \quad (5)$$

$$\text{電気的中性(電荷の関係)} : [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (6)$$

$$\text{物質保存(物質質量の関係)} : [\text{HA}] + [\text{A}^-] = c \quad (7)$$

を考慮に入れて、式(1)、(5)、(6)、(7)の連立方程式を立てて、 $[\text{H}^+]$ を解くことになる。ここで、電気的中性の式は、電離により溶液中に陽イオンと陰イオンが生じる際に、溶液全体として電荷はゼロであるという関係を表している。

式(7)を $[\text{HA}] = c - [\text{A}^-]$ と変形して、式(1)に代入すると、

$$[\text{A}^-] = \left(\quad \text{エ} \quad \right) \quad (8)$$

となるので、これを式(6)に代入すると、

$$[\text{H}^+] = \left(\quad \text{エ} \quad \right) + [\text{OH}^-] \quad (9)$$

となる。 $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ を代入すると、 $[\text{H}^+]$ のみの方程式になるが、分母をすべてはらうと $[\text{H}^+]$ に関する 3 次方程式になるため、液性に依りて近似あるいは省略をしないと計算が煩雑になる。

(実験) 25°C においてモル濃度 c が 0.100 mol/L, 0.0100 mol/L, 0.00100 mol/L の酢酸水溶液, ギ酸水溶液, モノクロ酢酸水溶液の計 9 種類の試料を準備した。これらの試料の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ および pH を調べたところ、以下の結果が得られた(表 1-1)。

表 1-1

	試料番号	c [mol/L]	$[H^+]$ [mol/L]	pH
酢酸	①	0.100	1.31×10^{-3}	2.88
	②	0.0100	4.10×10^{-4}	3.39
	③	0.00100	1.24×10^{-4}	3.91
ギ酸	④	0.100	4.12×10^{-3}	2.39
	⑤	0.0100	1.25×10^{-3}	2.90
	⑥	0.00100	3.41×10^{-4}	3.47
モノクロロ酢酸	⑦	0.100	1.11×10^{-2}	1.96
	⑧	0.0100	3.09×10^{-3}	2.51
	⑨	0.00100	6.72×10^{-4}	3.17

問 1 空欄ア～エを α , K_a , c などを用いて表せ。

問 2 試料①のデータと式(4)を用いて、酢酸の K_a を有効数字 3 桁で求めよ。

問 3 表 1-1 の実験結果に基づいて、電離度 α について正しい記述を次の中から一つ選び、その理由を説明せよ。

- A. いずれの酸も濃度を高くすると、電離度 α は大きくなる。
- B. いずれの酸も濃度を高くすると、電離度 α は小さくなる。
- C. いずれの酸も濃度を高くしても、電離度 α は変わらない。
- D. 濃度を高くしたとき、電離度 α が大きくなるか、小さくなるかは酸に依存する。
- E. この実験結果から電離度 α の大小関係は議論できない。

問 4 ギ酸、モノクロロ酢酸の電離定数は、それぞれ 1.77×10^{-4} mol/L、 1.38×10^{-3} mol/L である。式(3)を用いて α を計算すると、表 1-1 の実測で求められる α よりも 10 % 以上ずれてしまう試料を試料番号ですべて答えよ。

問 5 表 1-1 の試料①～⑨の水素イオン濃度はいずれも式(2)の 2 次方程式を解けば求められるので、式(9)の方程式を $[H^+]$ の 3 次方程式として解く必要はない。その理由を説明せよ。

問 6 5.00×10^{-8} mol/L HCl 水溶液(25 °C)の水素イオン濃度を式(5)～(7)のように連立方程式を立てて有効数字 3 桁で求めよ。必要ならば $\sqrt{4.25} = 2.06$ を用いよ。

問 7 酸の電離平衡、水のイオン積、電気的中性、物質保存の連立方程式を立てて、 1.56×10^{-5} mol/L フェノール水溶液の水素イオン濃度を有効数字 2 桁で求めよ。フェノールの電離定数は $K_a = 1.35 \times 10^{-10}$ mol/L(25 °C)である。わずかに酸性になることが予想されるので、 $[H^+] > [OH^-]$ であるが、 $[OH^-]$ は省略できないことに注意せよ。

2 次の文を読み、以下の間に答えよ。

歴史上、最も多くの人類の命を奪ったものは細菌感染症であるといわれている。かつては、ペスト、コレラ、結核などの病原細菌による感染症はもちろん、外科手術時の汚染などによっても多くの人命が失われた。しかし、19世紀にはフェノールを用いた消毒法が開発され、手術による致死率は激減した。現在では、^①抗菌薬の普及により、さらに多くの感染症から身を守ることができている。

抗菌薬の一つであるサルファ剤は、スルホンアミド基を持つ抗菌薬の総称であり、硫黄を含むことから命名された。サルファ剤は細菌の栄養源である葉酸の合成に必要な^②4-アミノ安息香酸と構造が類似しており、葉酸合成を妨げることで細菌を死滅させる。^③サルファ剤の歴史は、アゾ染料であるプロントジルに抗菌作用が見出されたことに始まるが、後にプロントジルの生体内分解産物である^④スルファニルアミドに抗菌活性があることが明らかとなった。

一方、ペニシリンは、抗菌活性を有するβ-ラクタム環(四員環ラクタム)を持つ環状アミド化合物である(図2-1)。

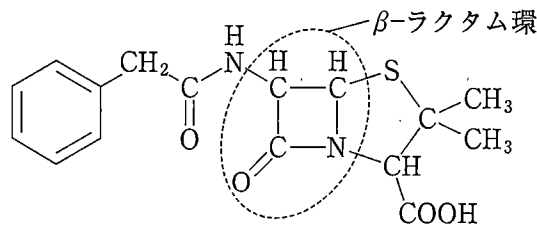


図2-1 ペニシリンG

ペニシリンは細菌の細胞壁を合成する酵素(PBP)の働きを妨げる。PBPによる細胞壁合成は、PBPの活性中心であるセリンの働きによって触媒される。ペニシリンがPBPの触媒部位に入り込むと、β-ラクタム環はセリンのヒドロキシ基と反応することで開環し、ヒドロキシ基との共有結合を形成する。^⑤この結果、PBPはペニシリンから離れなくなり、酵素活性が失われる。細胞壁を合成できなくなった細菌は死滅する。

一方、細菌もさまざまな手段を使って抗菌薬から逃れようとする。例えば、 β -ラクタマーゼという酵素を獲得した細菌は、 β -ラクタム環を加水分解により開環することでペニシリンの抗菌活性を失わせる⑥。このように、抗菌薬が細菌に対して効かなくなること薬剤耐性という。現在、抗菌薬の不適切な使用などにより、薬剤耐性菌が世界的に増加しつつある。このまま対策を行わなければ、2050年には薬剤耐性による死亡者数はガンを抜き、死因のトップになると言われている。

問 1 下線部①に関して、次の問に答えよ。

- (1) フェノールの水溶液に臭素水を加えると、白色の沈殿が生じた。生じた化合物の物質名と構造式を答えよ。
- (2) フェノールに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたときに呈する色を答えよ。

問 2 図 2-2 の合成法によりフェノールを合成する。

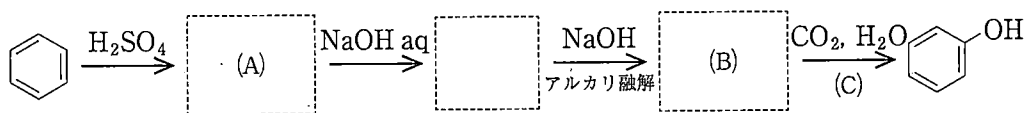


図 2-2 フェノールの合成法

- (1) 空欄(A), (B)に該当する化合物の構造式を示せ。
- (2) (C)の反応によりフェノールが生成する理由を述べよ。
- (3) (C)の反応の代わりに、(B)を高温・高圧のもとで二酸化炭素と反応させた後、硫酸を加えると、図 2-3 の反応が生じる。化合物(D)および(E)の構造式を書け。

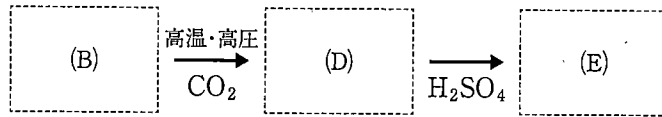


図 2-3

問 3 下線部②に関して、次の間に答えよ。

- (1) 硫化水素，二酸化硫黄，硫酸の硫黄原子の酸化数を答えよ。
- (2) 硫黄を原料に接触法で濃硫酸を製造する。960 g の硫黄が完全に濃硫酸になるとすると、何 g の濃硫酸が得られるか。有効数字 3 桁で答えよ。ただし、すべての硫黄が硫酸になったとする。
- (3) グルコースに濃硫酸を加えると黒色の物質に変化した。この時の化学反応式を記せ。

問 4 カルボン酸誘導体(RCOY)中のカルボニル基は、電気陰性度の違いから酸素原子が電子を強く引きつけるために酸素側が電氣的に陰性に、炭素側が電氣的に陽性に分極している。このため、ヒドロキシ基の酸素原子のように非共有電子対を持つ求核剤は、カルボニル基の炭素原子(求電子剤)と反応し、四面体中間体を形成する。続いて、電気陰性度の高い原子を持つ脱離基 Y が脱離する反応が生じる(図 2-4)。この 2 段階の反応を求核アシル置換反応という。この置換反応はカルボン酸誘導体でのみ生じ、脱離基のないアルデヒドやケトンでは起こらない。

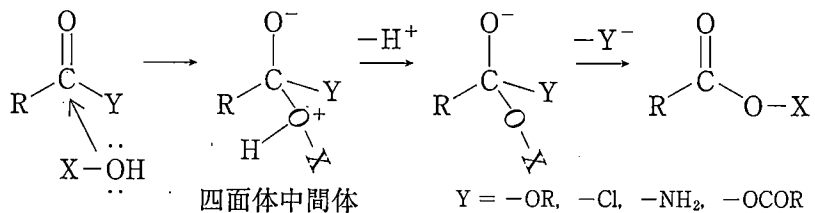
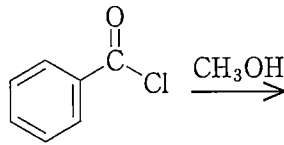


図 2-4 求核アシル置換反応

- (1) 図 2-5 の塩化ベンゾイルとメタノールの求核アシル置換反応で生成される有機化合物を構造式で記せ。



塩化ベンゾイル
(安息香酸クロリド)

図 2-5

- (2) 通常、カルボン酸は反応性が弱いですが、酸触媒下ではカルボニル基の酸素に水素イオンが付加され、より強く分極するため、求核アシル置換反応が起こりやすい。下線部③に関して、4-アミノ安息香酸を酸触媒下でエタノールと反応させると、求核アシル置換反応が生じ、化合物 F と G が生成される。化合物 G は化合物 F よりも分子量は小さい。化合物 F と G の構造式を記せ。また、生成物中のエタノール由来の酸素原子にアスタリスク(*)を付けよ。

問 5 下線部④に関して、スルファニルアミドは以下の方法で化学合成することができる。

化合物 H を無水酢酸と反応させ、化合物 I を得る。得られた化合物 I の *p* 位に塩化スルホン酸 (ClSO_3H) が反応した後、アンモニアと反応させてスルホンアミド基をもつ化合物を得る。さらに NaOH 塩基性条件下で加熱し、別の置換基を加水分解することでスルファニルアミドが合成される。 化合物 H は弱塩基性で水に難溶性を示し、さらし粉水溶液により赤紫色を呈した。

- (1) スルファニルアミド (*p*-アミノベンゼンスルホンアミド) はスルホンアミド基 ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$) を持ち、化学式は $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ である。この物質の構造式を書け。

- (2) 化合物Iは無色、中性でアミド結合を持つ。化合物HとIの構造式を示せ。
- (3) 下線部(a)は化合物Iの置換基に対するヒドロキシ基の求核アシル置換反応と考えられる。このとき、スルファニルアミドとともに生成される物質を名称で記せ。

問 6 下線部⑤に関して、 β -ラクタム環とPBPとの共有結合形成後の構造(J) (図2-6)を解答欄に不足部分を書き足し完成させよ。ただし、PBPは $\boxed{\text{PBP}}-\text{OH}$ (—OHはセリンのヒドロキシ基)とし、ヒドロキシ基による反応が分かるように $\boxed{\text{PBP}}$ を含めて図示すること。

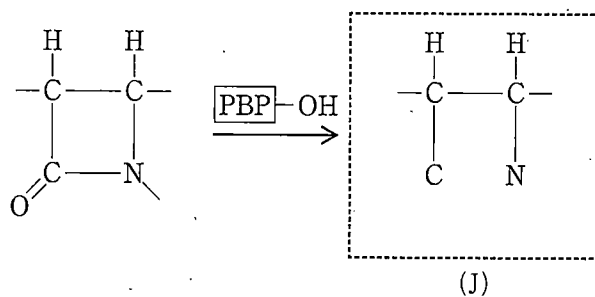


図 2-6

問 7 下線部⑥に関して、 β -ラクタマーゼは活性中心セリンのヒドロキシ基による β -ラクタム環への求核アシル置換反応の後、水分子が求核アシル置換反応をする 2 段階で β -ラクタム環の活性を失わせる (図 2-7)。この反応後の β -ラクタム環の構造 (K) を解答欄に不足部分を書き足し完成させよ。

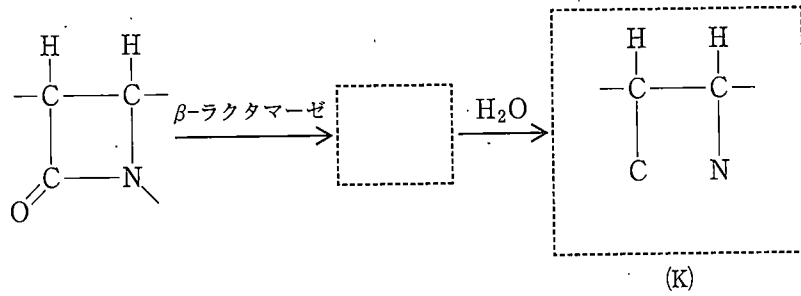


図 2-7

3 次の文を読み、以下の問に答えよ。

薄層クロマトグラフィー(Thin-Layer Chromatography, 略して TLC)は医薬品の純度検定や有機合成反応の追跡試験などに欠かせない分析技術である。TLC では試料をプレートにスポットし、下端を展開槽の中の移動相(展開溶媒)に浸す(図 3-1)。広く用いられているシリカゲルプレートは支持体としてガラス板、固定相としてシリカゲル(微粒子にしたものを塗布)を用いたものである。極性の高い分子の方が極性の低い分子よりシリカゲルに吸着しやすい。移動相が毛細管現象により固定相の中を上昇するのに伴い、試料中の分子も固定相との吸着・脱離を繰り返しながら上方に移動する。スポットした位置(原点)からの試料分子の移動距離と、原点から展開溶媒の先端までの距離との比を Rf 値とよぶ。図 3-1 において試料 A の Rf 値は q/p 、試料 B の Rf 値は r/p で求められる。

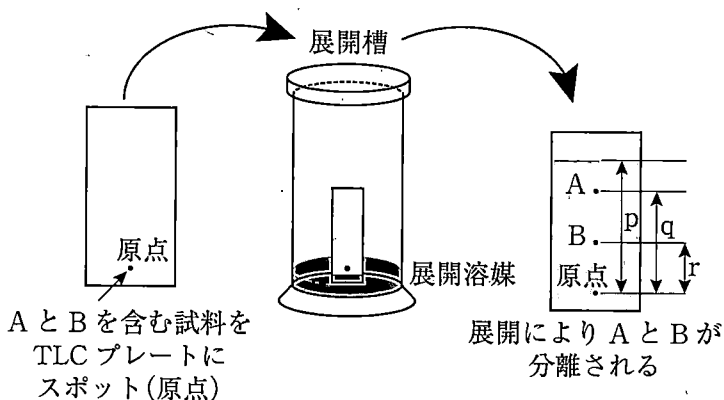


図 3-1

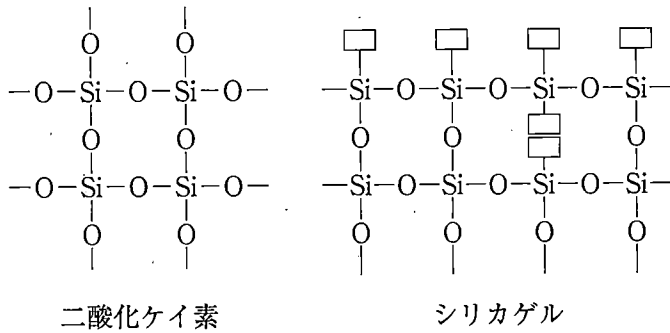


図 3-2

問 1 シリカゲルは二酸化ケイ素を主成分とする。図 3-2 に二酸化ケイ素の結晶とシリカゲル表面部分の構造式を示す。□ にあてはまる官能基の構造と名称を書け。

問 2 TLC の実験では、分析を行う前にシリカゲルプレートを加熱処理することが推奨されている。シリカゲルは乾燥剤としても利用されていることを考慮して、その理由を説明せよ。

問 3 極性の低い分子の方が高い Rf 値を示す。その理由を説明せよ。

問 4 分子 C は分子 D よりも極性が低い。以下の二つの展開溶媒を用いてシリカゲルプレートによる TLC で分離した場合の Rf 値の組み合わせとして可能な組み合わせ記号は表 3-1 のア～エのどれか。また、その理由を説明せよ。

展開溶媒 1 [クロロホルム : メタノール : 水を体積比 65 : 25 : 4 で混合]

展開溶媒 2 [ヘキサン : ジエチルエーテルを体積比 65 : 35 で混合]

表 3-1

組み合わせ記号	ア		イ		ウ		エ	
分子	C	D	C	D	C	D	C	D
展開溶媒 1 の Rf 値	0.01	0.8	0.9	0.4	0.8	0.01	0.4	0.9
展開溶媒 2 の Rf 値	0.9	0.4	0.8	0.01	0.9	0.4	0.8	0.01

問 5 分析中にシリカゲルプレートの表面から溶媒の蒸発が起こらないように、展開槽の内部をあらかじめ移動相(溶媒)の蒸気で満たされるようにしておくことが必要である。これを平衡化と呼ぶ。表 3-2 を参考に、以下の展開溶媒 3, 4 について、それぞれ平衡化した展開槽内部の蒸気圧を求めよ。気体は理想気体としてふるまうものと仮定する。また、展開溶媒中の i 番目の溶媒のモル分率を x_i とすると、各溶媒の蒸気圧 p_i は $p_i = x_i p_i^*$ の関係が成り立つものとする。ここで、 p_i^* は純粋溶媒に対する蒸気圧である。ただし温度は 25℃、展開槽に入れる展開溶媒の量は十分で、蒸発による影響は無視できるものとする。

展開溶媒 3 [ヘキサン：酢酸エチルを体積比 1 : 4 で混合]

展開溶媒 4 [1-ブタノール：酢酸：水を体積比 4 : 1 : 1 で混合]

表 3-2 溶媒に用いられる物質の性質

物質名	密度 [g/cm ³]	分子量	25℃ の蒸気圧 (p_i^*) [hPa]
ヘキサン	0.65	86.2	200.0
酢酸エチル	0.9	88.1	160.0
1-ブタノール	0.81	74.1	10.0
酢酸	1.05	60.0	20.0
水	1	18.0	30.0

問 6 図 3-3 は化合物 E, F をシリカゲルプレート(左)およびアミノシリカゲルプレート(右)を用いて分離した結果を示す。アミノシリカゲルプレートは図 3-2 の □ の位置に部分的にアミノプロピル基($-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$)を導入したものである。実験には展開溶媒 5[ヘキサン : 2-プロパノールを体積比 9 : 1 で混合]を用いた。

- (1) シリカゲルプレートにおいて E と F の挙動が異なる理由を説明せよ。
- (2) シリカゲルプレートと比較して、アミノシリカゲルプレートにおいて F が移動する理由を説明せよ。

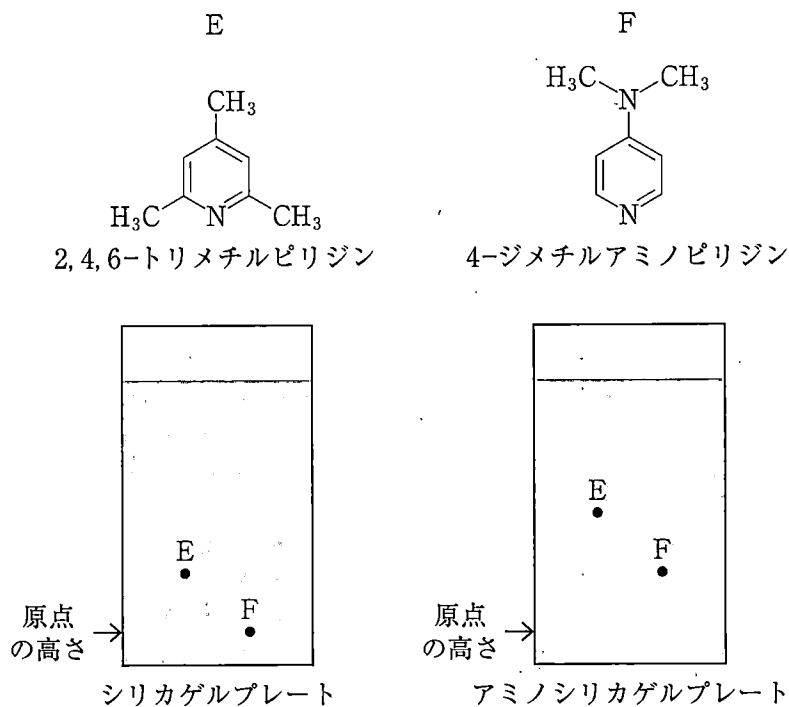


図 3-3 薄層クロマトグラフィーの実験結果