

理科問題紙

令和6年2月25日

自 14:00

至 16:00

答案作成上の注意

1. 理科の問題紙は1から30までの30ページである。
2. 解答用紙は、生物⑦、⑧、⑨、化学⑩、⑪、⑫、⑬、物理⑭、⑮、⑯の10枚である。
3. 生物、化学、物理のうち2科目を選択すること。
4. 解答はすべて解答用紙の指定された箇所に書くこと。
5. 試験開始後30分以内に選択する科目を決定すること。
6. 折りこまれている白紙(2枚)は草案紙として使用すること。
7. 問題紙と草案紙は持ち帰ること。

化 学

1 ~ 3 に答えよ。必要があれば原子量は次の値を用いよ。

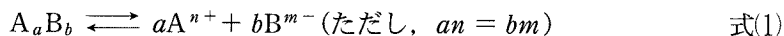
H : 1.0, C : 12, N : 14, O : 16

1 以下の文章を読み、問 1 ~ 問 6 に答えよ。

陽イオンと陰イオンの間には静電気力による引力が働き、イオン結合が生じる。イオン結合でできた結晶はイオン結晶と呼ばれ、陽イオンと陰イオンが交互に規則正しく立体的に配列している。陽イオンと陰イオンの間に働く静電気力の大きさは、両イオンの電荷の積の絶対値に比例し、イオン間の距離の 2 乗に反比例する。イオン結晶では、一つのイオンが異符号のイオンをできるだけ多く、近くに配置しようとするとともに、同符号のイオン間には静電的な斥力が働くため、お互いが接しないように配列する。一つのイオンに最も近い異符号のイオンの数は (ア) と呼ばれ、イオン結晶には (ア) の異なる結晶型が存在する。イオン結晶がどの結晶型をとるかは、主に陽イオンと陰イオンの半径の比によって決まる。

イオン結晶の一つである NaCl 結晶は水によく溶解し、 Na^+ 、 Cl^- イオンがそれぞれ水分子に取り囲まれた (イ) という現象がおこる。イオン結合にくらべ、この (イ) による安定化の効果が大きいときイオン結晶は水に溶解する。結晶を溶解した希薄溶液は、純粋な溶媒(純溶媒)とはいくぶん異なる性質を示す。^①例えば、純水の沸点は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 気圧) で 100°C であるが、NaCl を溶解した水溶液の沸点は上昇する。溶液の沸点上昇度や凝固点降下度を測定することにより、溶解している物質の式量や電離度などを知ることができる。^②

イオン結晶の中には、水にほとんど溶解しないものもあり、これらは難溶性塩と呼ばれる。 A_aB_b で表される難溶性塩が水中で式(1)のような溶解平衡にあるとき、その溶解度積 (K_{sp}) は式(2)で表される。

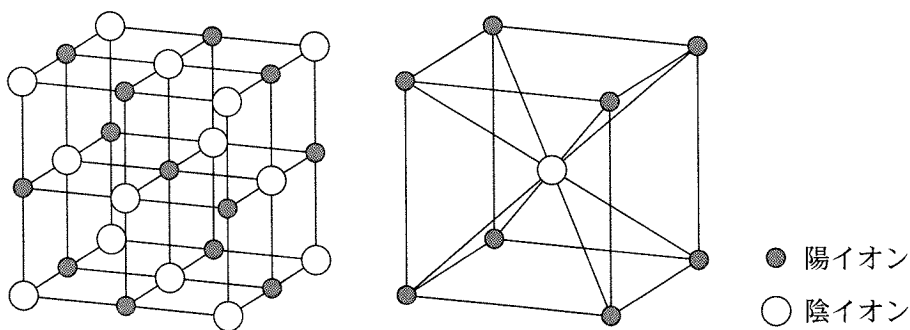


$$K_{\text{sp}} = [\text{A}^{n+}]^a [\text{B}^{m-}]^b \quad \text{式(2)}$$

式(1)の平衡に関係するイオンを含んだ電解質を溶液に加えることによって平衡が移動し A_aB_b の溶解度が小さくなる現象は (ウ) 効果と呼ばれる。

問 1 文中の (ア) ~ (ウ) にあてはまる最も適当な語句をかけ。

問 2 下図は NaCl, CsCl いずれかの結晶の単位格子を表している。それぞれの単位格子中に含まれるイオンの数(陽イオンと陰イオンの数の合計)を答えよ。



問 3 NaCl 型の結晶構造をもつ以下のイオン結晶の融点はどのような順番になると予想されるか。融点の高い順に並べよ。

CaO, KCl, MgO, NaCl, NaF

ただし、各イオンのイオン半径は次の通りである(単位は $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$)。

$\text{Ca}^{2+} : 0.114, \text{K}^+ : 0.152, \text{Mg}^{2+} : 0.086, \text{Na}^+ : 0.116,$

$\text{Cl}^- : 0.167, \text{F}^- : 0.119, \text{O}^{2-} : 0.126$

問 4 下線部①に関連して、希薄溶液の性質を述べた以下の文章のうち、間違っているものを全て選び記号で答えよ。

- (a) CaCl_2 水溶液の凝固点降下度は、同じ質量モル濃度の NaCl 水溶液のものよりも大きい。
- (b) 希薄溶液の沸点上昇度は、溶質や溶媒の種類に無関係であり、溶液の質量モル濃度だけに依存する。
- (c) 溶液を冷却していくとき、溶媒の結晶と溶液が共存している間は温度が一定に保たれる。
- (d) 水分子だけを透過させる膜で水と海水を隔て、そのとき発生する浸透圧以上の圧力を水側にかけることによって、海水から純水を取り出すことができる。

問 5 下線部②のように溶液の凝固点降下度から、溶解している物質の電離度を知ることができる。水溶液の中で電離平衡 ($\text{AB}_2 \rightleftharpoons \text{A}^{2+} + 2\text{B}^-$) にある弱電解質 AB_2 (式量 $Z = 80$) の 8.0 g を 500 g の水に溶解した水溶液の凝固点降下度を測定したところ、その値は 0.60 K であった。水のモル凝固点降下を $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とするとき、この弱電解質の水中の電離度 α を有効数字 2 桁で答えよ。

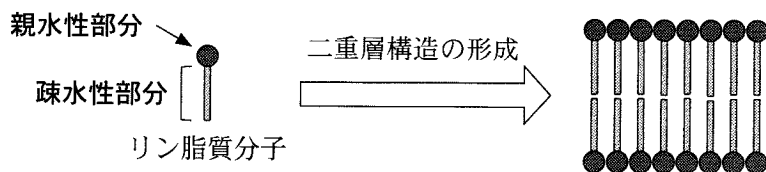
問 6 難溶性塩 Ag_2CrO_4 、 AgCl それぞれの飽和水溶液を作成した。このとき、 Ag_2CrO_4 飽和水溶液中の $[\text{Ag}^+]$ は $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、 AgCl 飽和水溶液中の $[\text{Ag}^+]$ は $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ であった。次に、 K_2CrO_4 、 KCl をそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 含む 1.0 L の水溶液に濃厚な AgNO_3 水溶液をよくかき混ぜながら少量ずつ加えていくと、まず AgCl の白色沈殿が生じ始め、さらに加え続けると次に Ag_2CrO_4 の赤色沈殿が生じ始める。 Ag_2CrO_4 の沈殿が生じ始めたときの Cl^- のモル濃度を有効数字 2 桁で答えよ。なお、 AgNO_3 水溶液の添加による水溶液の体積、温度の変化は無視できるものとする。必要があれば $\sqrt{10} = 3.2$ を用いよ。

2 以下の文章を読み、問1～問6に答えよ。ただし、エタノールと水の密度をそれぞれ 0.79 g/cm^3 と 1.00 g/cm^3 とする。

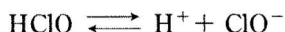
消毒用エタノールが殺菌作用を持つ理由には諸説あるが、そのうちの一説について考えてみる。

消毒用エタノールとして、純粋なエタノール 100 mL と純水 25 mL とを混ぜて体積パーセントが 80 % の混合溶液^①を作製した。このような混合溶液中では、エタノール分子中のヒドロキシ基^①は、水分子との [ア] を介して連結して面を形成する。また、エタノール分子中のエチル基も水を避けて集合する。したがって、混合溶液中ではエタノール分子と水分子の集合体が形成されている。疎水性の部分が水との接触を避けて集まろうとする作用を、疎水(性)相互作用といい、その強さは疎水性部分が長いほど強い。エチル基は短いため、エタノール分子が水溶液中でミセルコロイドを形成することはない。

細菌の細胞膜の主成分であるリン脂質は、一つの分子中に疎水性部分と親水性部分とをあわせもつ両親媒性の構造をしている。したがって、リン脂質分子は向かい合うように整列して下図のような二重層構造を形成する。消毒用エタノールで処理された菌体を電子顕微鏡で観察すると、細胞膜に穴が開いて内容物が漏れ出ている様子が観察される。これは、上述のようなエタノール分子と水分子との集合体が存在すると、細胞膜を破壊するためという考え方がある。実験的には、エタノール：水のモル組成比が [イ] となると、エタノール水溶液の殺菌力が最も高くなるとされている。実際、消毒用エタノールの体積パーセントは 76.9～81.4 % と日本薬局方に定められており、そのモル組成比は [イ] に近い。



次亜塩素酸(HClO)も消毒に用いられる。電離定数を K_a とすると、次亜塩素酸は室温での $pK_a (= -\log_{10} K_a)$ が約 7.5 の弱酸であり、水溶液中では次式のように電離する。



水溶液中の pH が 7.5 より塩基性に傾くと、HClO の電離度が となり、HClO の存在割合が する。反対に pH が 7.5 より酸性に傾くと、HClO の濃度は ClO^- の濃度よりも なる。 ClO^- も HClO も酸化力があるが、イオンである ClO^- は細胞膜の二重層を通過することができず、細菌内部に及ぼす酸化作用は小さい。それに対して、分子状の HClO は電氣的に中性であるため、細菌の細胞膜を容易に通過して、細菌内部に酸化作用を及ぼすため強い殺菌作用がある。つまり、次亜塩素酸塩を希釈した水溶液や次亜塩素酸水の殺菌効果は、分子状 HClO の濃度に大きく依存する。

問 1 下線部①の混合溶液のエタノールの質量パーセント濃度を計算して有効数字 2 桁で答えよ。

問 2 文中の にあてはまる語句として適切なものを以下の中から 1 つ 選び記号で答えよ。

- | | |
|----------------|-------------|
| (a) ファンデルワールスカ | (b) イオン結合 |
| (c) 水素結合 | (d) 疎水性相互作用 |

問 3 文中の にあてはまるものを 1 つ 選び記号で答えよ。

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (a) 4 : 1 | (b) 3 : 1 | (c) 2 : 1 | (d) 1 : 1 |
| (e) 1 : 2 | (f) 1 : 3 | (g) 1 : 4 | |

問 4 大学からの指示により削除しました。

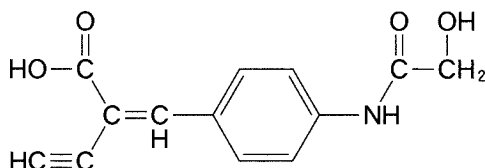
問 5 文中の , , にあてはまる語句の組み合わせとして適切なものを以下の中から 1 つ選び記号で答えよ。

- | | |
|-----------------|-----------------|
| (a) 小さく, 増加, 高く | (b) 大きく, 増加, 高く |
| (c) 小さく, 減少, 高く | (d) 大きく, 減少, 高く |
| (e) 小さく, 増加, 低く | (f) 大きく, 増加, 低く |
| (g) 小さく, 減少, 低く | (h) 大きく, 減少, 低く |

問 6 同じモル濃度の次亜塩素酸水と次亜塩素酸ナトリウム水溶液とを比較したときに, どちらが殺菌効果は高いと考えられるか。最も適切なものを 1 つ選び記号で答えよ。また, そのように考えられる理由を 100 字程度でかけ。

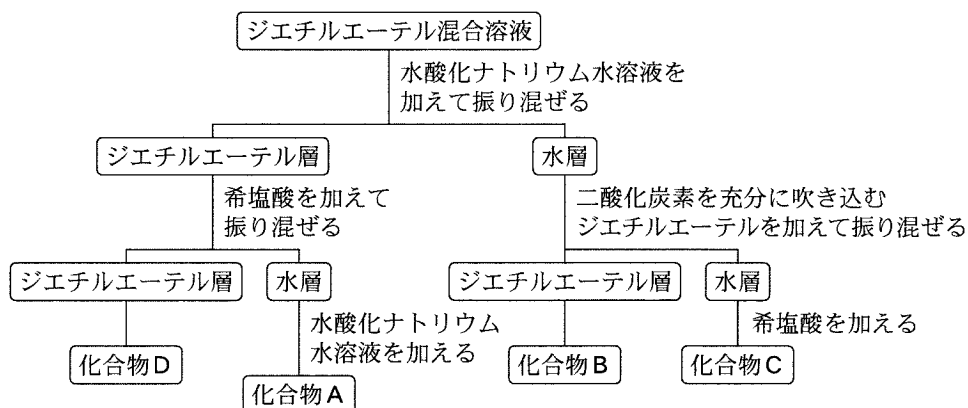
- (a) 次亜塩素酸水が高い
- (b) 次亜塩素酸ナトリウム水溶液が高い
- (c) ほとんど差はない

- 3 (I), (II)に答えよ。有機化合物の構造は、下図の例を参考にして構造式でかけ。



- (I) 芳香族化合物に関する以下の文章を読んで問1～問3に答えよ。

芳香族化合物 A, B, C, D を含むジエチルエーテル混合溶液を、下図の順序で分離した。分離後にそれぞれの化合物について分析をしたところ結果1～結果6が得られた。



結果1：化合物 A は *p*-ニトロトルエンを還元して得られる化合物であった。

結果2：化合物 B の分子式は C_7H_8O であった。

結果3：化合物 B を過マンガン酸カリウムで酸化すると化合物 C が得られた。

結果4：化合物 C は塩化鉄(III)溶液で呈色反応を示した。

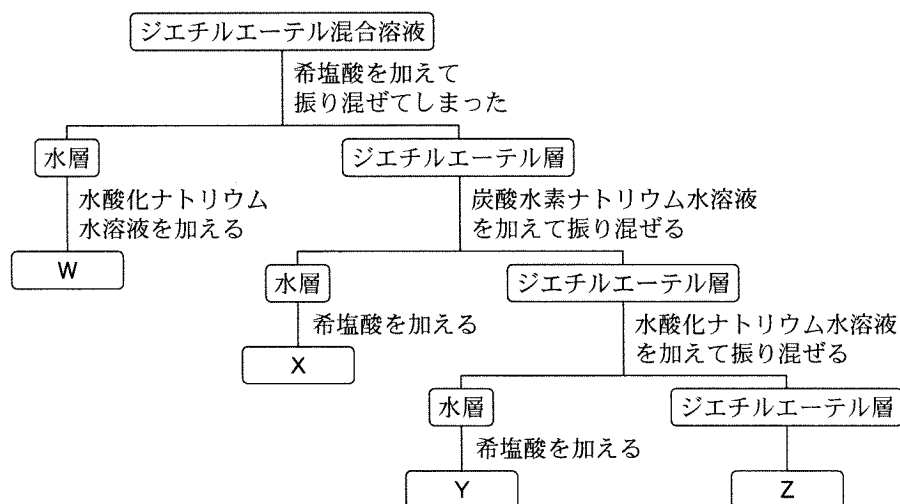
結果5：化合物 D は炭素と水素のみからなり、分子量は 120 であった。

結果6：化合物 D を過マンガン酸カリウムで酸化して得られた化合物を、さらに加熱すると分子量 148 の化合物 E が得られた。

問 1 化合物 A, D, E の構造式をかけ。

問 2 下線部①について、分子式 C_7H_8O で表される芳香族化合物の異性体のうち、過マンガン酸カリウムで酸化されない異性体の構造式をかけ。

問 3 分離実験の最初の操作を誤り、希塩酸を加えてしまったため、操作を以下のように修正して分離実験を行うことにした。W~Z に分離される化合物を A~D の中からそれぞれ 1 つ選び記号で答えよ。



(II) 以下の文章を読み、問 1～問 5 に答えよ。

グルタチオンは生体内で重要な働きをする分子であり、酸化型と還元型で構造が異なっている。これらの構造を理解するためにグルタチオンを用いて以下の実験を行った。

【実験 1】 還元型グルタチオン水溶液に水酸化ナトリウムを加えて塩基性にした後、十分な時間加熱して加水分解した。中和後に反応溶液に含まれる化合物を分析したところ、還元型グルタチオン由来の化合物として 3 種の異なるアミノ酸が得られた(化合物 A, B, C)。

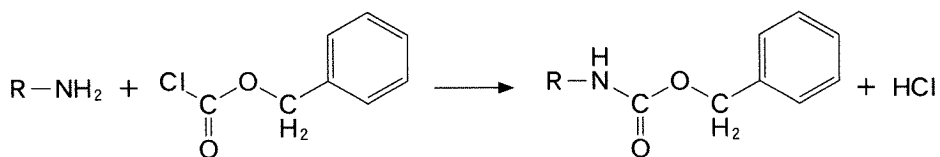
【実験 2】 化合物 A～C の量を定量したところ、還元型グルタチオン 1 mol 当たり、ほぼ 1 mol ずつの化合物 A～C が産生することが明らかになった。

【実験 3】 化合物 A～C それぞれに水酸化ナトリウム水溶液を加えて 10 分間加熱し、室温まで冷却した後に酢酸で中和した。これに酢酸鉛(II)水溶液を加えたところ、化合物 B だけが黒く濁った。

【実験 4】 化合物 A～C の等電点は、それぞれ 6.0, 5.1, 3.2 であった。

【実験 5】 実験 1 の加熱を短時間で終わらせたところ、反応溶液に含まれる還元型グルタチオン由来の化合物がさらに 2 種類増えた(化合物 D, E)。化合物 D および E をさらに十分な時間加水分解すると、化合物 D からは化合物 A と B が、化合物 E からは化合物 B と C が、それぞれ得られた。

【実験6】還元型グルタチオンのアミノ基を下図のようにクロロギ酸ベンジルを用いてベンジル化した。(Rは任意の有機化合物を表す)



アミノ基に結合したベンジル基は、通常の加水分解処理では脱離しない。このベンジル化グルタチオンを実験5と同様に短時間の加水分解にて分解し、反応溶液中の化合物を分析した。するとCおよびEにあたる化合物がベンジル化されていた。一方、化合物A、B、Dはベンジル化されていなかった。

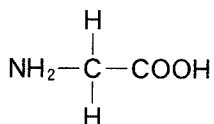
【実験7】酸化型グルタチオンを用いて実験1と同じ操作を行ったところ、3種類の酸化型グルタチオン由来化合物が得られた。その内訳は実験1と同じ化合物AとC、および新たな化合物Fであり、実験1で観察された化合物Bはほとんど産生しなかった。これら産生物を用いて実験2で行なった定量実験を行ったところ、酸化型グルタチオン1 molあたり化合物AとCは約2 mol、化合物Fは約1 mol産生していた。

問1 【実験1】と【実験2】の結果より、還元型グルタチオンはどのような分子であると考えられるか。最も適当なものを以下の中から選び記号で答えよ。

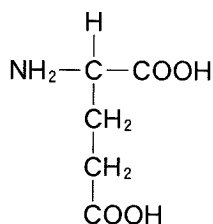
- (a) アミノ酸 (b) ジペプチド (c) トリペプチド

問 2 【実験 1】～【実験 4】の結果より，化合物 A～C として最も適当と考えられるものを以下の中からそれぞれ選び記号で答えよ。

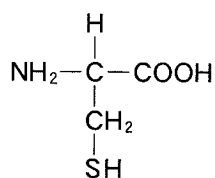
(a) グリシン



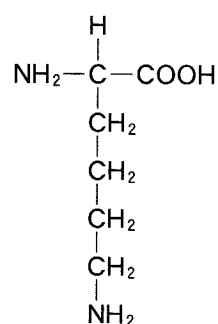
(b) グルタミン酸



(c) システイン



(d) リシン



問 3 化合物 A～C の水溶液に対して以下の操作を行ったとき，変色が観察される水溶液を全て選び A～C の記号で答えよ。変色する水溶液がない場合は「なし」と答えること。

- (1) 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後，少量の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えて赤紫色への変色を観察する。
- (2) 濃硝酸を加えて加熱し，黄色への変色を観察する。
- (3) ニンヒドリン水溶液を加えて加熱し，紫色への変色を観察する。

問 4 【実験 1】～【実験 6】の結果より，還元型グルタチオンの構造を推測するとき，2通りの可能性が考えられる。両方の構造式をかけ。このときペプチド結合部分を丸や四角などの図形で囲んで明示すること。

問 5 【実験 7】の結果と還元型グルタチオンの構造より，酸化型グルタチオンの構造が推測できる。このとき化合物 F はどのような化合物と考えられるか簡潔に説明せよ。構造式で解答してもよい。