

B 4 化 学

この冊子は、化学の問題で 1 ページより 15 ページまであります。

[注 意]

- (1) 試験開始の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
- (2) 監督者から受験番号等記入の指示があったら、解答用マークシートに受験番号と氏名を記入し、さらに受験番号と志望学科をマークしてください。
- (3) 解答は、所定の解答用マークシートにマークしたものが採点されます。
- (4) 解答用マークシートについて
 - ① 解答用マークシートは、絶対に折り曲げてはいけません。
 - ② マークには黒鉛筆(HBまたはB)を使用してください。指定の黒鉛筆以外でマークした場合、採点できないことがあります。
 - ③ 誤ってマークした場合は、消しゴムで丁寧に消し、消しくずを完全に取り除いたうえで、新たにマークしてください。
 - ④ 解答欄のマークは、横 1 行について 1 箇所に限ります。2 箇所以上マークすると採点されません。あいまいなマークは無効となるので、はっきりマークしてください。
 - ⑤ 解答用マークシート上部に記載されている解答上の注意事項を、必ず読んでから解答してください。
- (5) 試験開始の指示があったら、初めに問題冊子のページ数を確認してください。

ページの落丁・乱丁、印刷不鮮明等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
- (6) 問題冊子は、試験終了後、持ち帰ってください。

原子量を必要とするときは、次の値を用いなさい。

H 1.0, C 12, N 14, O 16, Na 23, Mg 24, S 32, Cl 35.5, Ca 40, Cu 63.5

- 1 次の(1)~(5)の設問に答えなさい。空欄①~⑳に最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。空欄 (ア) ~ (サ) に最も適当な語句を指定された解答群 I ~ V から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、同じ番号を何度使ってもよい。数値は、四捨五入し、指示された桁まで答えなさい。不要な桁がある場合は、不要な桁に 0 をマークしなさい。 (40 点)

(1) 原子は、その中心にある原子核とそれを取りまく電子からできている。電子は原子核を取りまくようにいくつかの同心円状の層に分かれて存在している。この層を電子殻という。各電子殻に入ることのできる電子の最大数は、K 殻 2 個、L 殻 ① ② 個、M 殻 ③ ④ 個と決まっている。各原子における最外殻の電子数は、Na が ⑤ ⑥ 個、P が ⑦ ⑧ 個、Ca が ⑨ ⑩ 個である。

(2) 結晶は、これを構成する粒子間の結合によって 4 種類に大別される。炭化ケイ素は (ア) , ドライアイスは (イ) , ナトリウムは (ウ) , ヨウ素は (エ) , 塩化ナトリウムは (オ) である。塩化ナトリウムの結晶の単位格子中の Na^+ の数は ⑪ ⑫ 個で、 Cl^- の数は ⑬ ⑭ 個である。 Na^+ と Cl^- を球とみなし、単位格子の 1 辺の長さを $5.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、 Na^+ の直径を $1.9 \times 10^{-8} \text{ cm}$ とした場合、 Cl^- の直径は ⑮ . ⑯ $\times 10^{-8} \text{ cm}$ である。塩化ナトリウムの結晶の密度は、⑰ . ⑱ g/cm^3 である。アボガドロ定数を用いる場合には、 $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ を用いなさい。

解答群 I 【ア～オの解答群】

0 イオン結晶

1 共有結合の結晶

2 分子結晶

3 金属結晶

(3) ある不揮発性の非電解質 A 30 g を 500 g の純水に溶かした水溶液(溶液 1) の凝固点を測定すると、質量モル濃度 0.10 mol/kg の塩化ナトリウム水溶液の凝固点と一致した。溶液 1 の質量モル濃度は . mol/kg で、

↑
小数点

この非電解質 A の分子量は である。

溶液 1 の密度は 1.01 g/cm^3 であった。溶液 1 のモル濃度は、

. mol/L である。

↑
小数点

溶液 1, 不揮発性の非電解質 B の 0.15 mol/kg の水溶液(溶液 2), および塩化ナトリウム 0.05 mol を純水 500 g に溶解した水溶液(溶液 3)のうち、沸点の高低の関係を正しく表したものは、 である。

溶液 2 の凝固点は、 -0.28°C であった。溶液 3 の凝固点は、 $-\text{ . }^\circ\text{C}$ である。

↑
小数点

解答群 II 【カの解答群】

0 溶液 1 > 溶液 2 > 溶液 3

1 溶液 1 > 溶液 3 > 溶液 2

2 溶液 2 > 溶液 1 > 溶液 3

3 溶液 2 > 溶液 3 > 溶液 1

4 溶液 3 > 溶液 1 > 溶液 2

5 溶液 3 > 溶液 2 > 溶液 1

6 溶液 2 = 溶液 1 > 溶液 3

7 溶液 2 > 溶液 3 = 溶液 1

8 溶液 3 = 溶液 1 > 溶液 2

9 溶液 3 > 溶液 2 = 溶液 1

- (4) 20℃の硫酸銅(Ⅱ)の飽和水溶液 96 g がある。この溶液に含まれる CuSO_4 の質量は g である。この水溶液をつくるのに必要な硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶は g である。この飽和溶液を 0℃ まで冷却して平衡に達した時、硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶は g 析出する。なお、無水硫酸銅(Ⅱ)の溶解度(g/100 g H_2O) は、0℃で14、20℃で20、硫酸銅の結晶はすべて硫酸銅(Ⅱ)五水和物として析出するものとする。

↑
小数点

- (5) 図1は、水の状態図を示している。1の部分は 、2の部分は 、3の部分は を示している。

図1の(a) → (b) → (c)と圧力を上昇させた場合の、圧力(横軸)に対する体積(縦軸)の変化の特徴を示す図として、最も適当なものは である。(d) → (e)と温度を上昇させた場合の、温度(横軸)に対する体積(縦軸)の変化の特徴を示す図として、最も適当なものは である。

なお、解答群ⅣとⅤの各選択肢の図中の～は、変化量が大いことを示している。

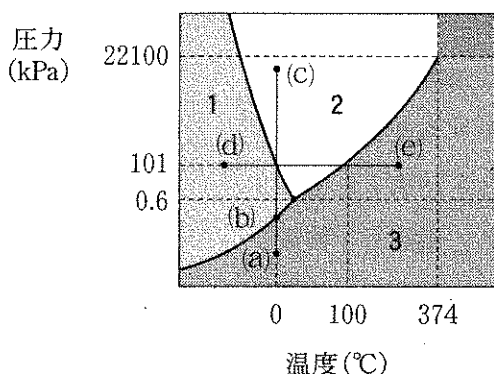


図1 水の状態図

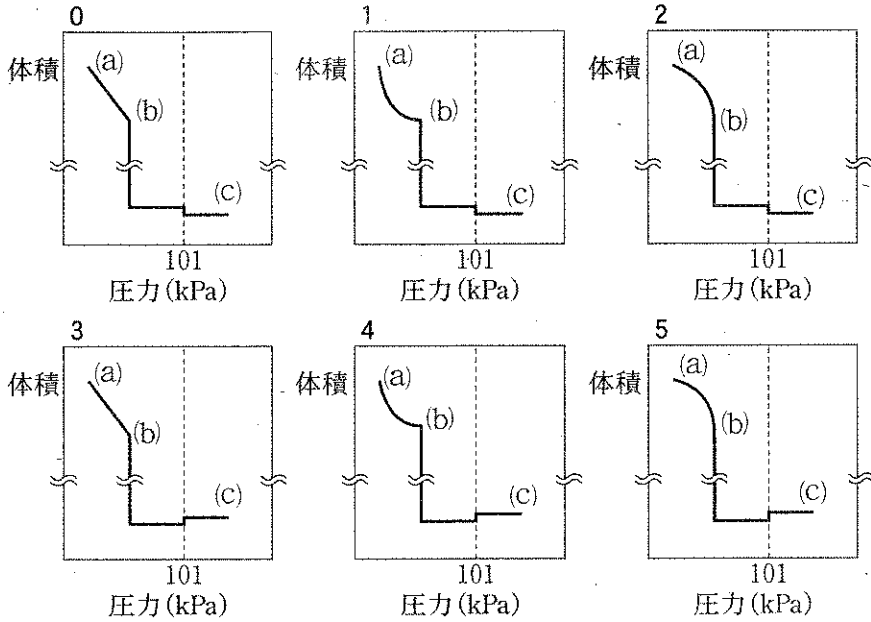
解答群Ⅲ【(キ)～(ケ)の解答群】

0 固体

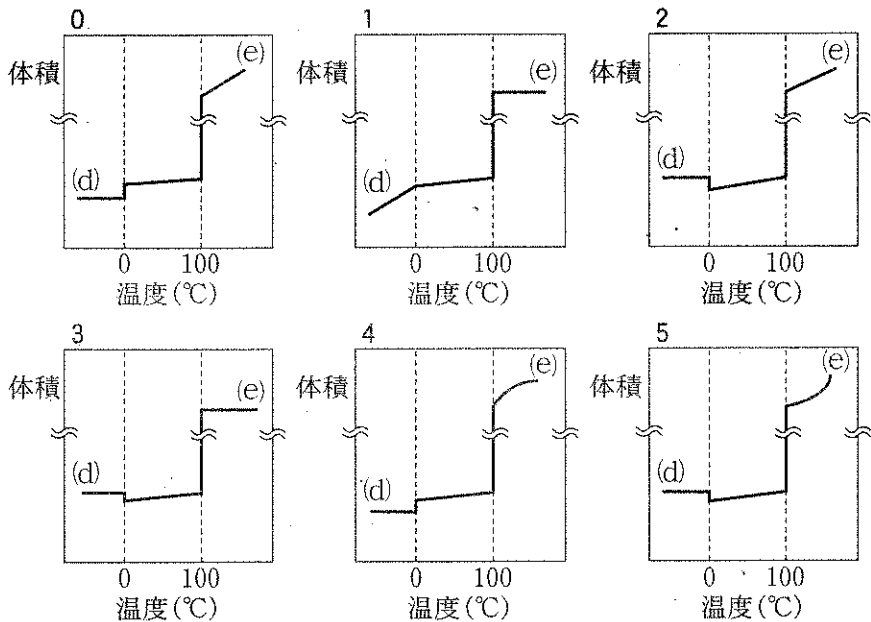
1 気体

2 液体

解答群Ⅳ【(コ)の解答群】



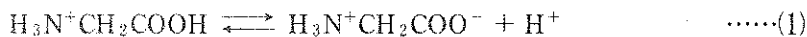
解答群Ⅴ【(サ)の解答群】



2

(30 点)

(1) グリシンの陽イオン型は2価の酸として次式のように電離する。



(1), (2)の電離平衡の平衡定数は、室温においてそれぞれ

$$K_1 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad K_2 = 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L とする。}$$

A pH 3.0 の塩酸緩衝液中では、グリシンの陽イオン型と陰イオン型の濃度

比(陽イオン/陰イオン)を求めると、 $\boxed{\text{①}} \cdot \boxed{\text{②}} \times 10^{\boxed{\text{③}}}$ となる。

↑
↑
 小数点 指数

B グリシン溶液の等電点において、グリシンの陽イオン型と双性イオン型の

濃度比(陽イオン/双性イオン)を求めると、 $\boxed{4} \cdot \boxed{5} \times 10^{-\boxed{6}}$
↑ 小数点 ↑ 指数

となる。

(2) 4種類のアミノ酸(フェニルアラニン, リシン, グルタミン酸, システイン)を含む塩酸溶液(pH 2.0)を陽イオン交換樹脂に通して全てのアミノ酸を吸着させた。次に, pH 4.0の緩衝液を十分に流したところ, (ア) が全て溶出した。次に, pH 7.0の緩衝液を十分に流したところ, (イ) と (ウ) が全て溶出した。最後に, pH 10.0の緩衝液を十分に流したところ, (エ) が溶出した。なお, (ウ)に濃硝酸を加えて加熱すると, 黄色に変化した。

(3) ペプチドの末端には, 遊離のアミノ基とカルボキシ(ル)基が存在する。アミノ基を有する末端をN末端, カルボキシ(ル)基を有する末端をC末端という。C末端からアミノ酸を順次切り出していく酵素として, カルボキシペプチダーゼがある。この酵素は, アミノ酸残基*の種類に関わらず, C末端側からペプチド結合を加水分解することにより, 順次アミノ酸を切り出し続ける特徴がある。

*: ポリペプチドを構成する個々のアミノ酸をアミノ酸残基という。

A アミノ酸残基5個からなるペプチドXをカルボキシペプチダーゼで加水分解したところ, 図のような結果が得られたとする。また, N末端のアミノ酸は水酸化ナトリウムを加えて加熱後, さらに, 酢酸鉛(II)水溶液を加えると, 黒色沈殿が生じた。以上の結果から, ペプチドXのアミノ酸配列は以下のように決定できる。

(N末端)-(オ)-(カ)-(キ)-(ク)-(ケ)-(C末端)

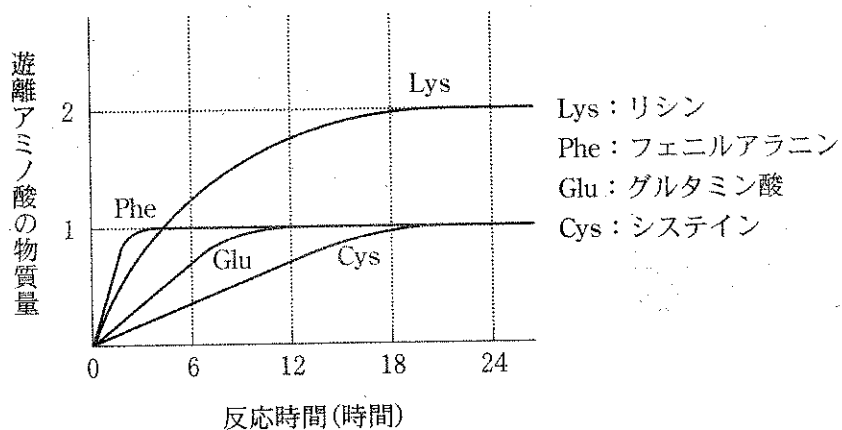
解答群 I

0 リシン

1 フェニルアラニン

2 グルタミン酸

3 システイン



図

B アミノ酸残基5個からなるペプチドXの分子量を求めると、

⑦ ⑧ ⑨ となる。ただし、リシン、フェニルアラニン、グルタミン酸

およびシステインの分子量はそれぞれ146, 165, 147, 121とする。

C ペプチドXに含まれる窒素の質量パーセントは、⑩ ⑪ ⑫ %で

↑
小数点

あった。

右のページは白紙です。

3 分子内に複数のエステル結合をもち、炭素、水素および酸素からなる分子量 262 の化合物 A がある。この化合物 A の構造を明らかにすることを目的として、以下に示す【実験Ⅰ】～【実験Ⅺ】を行った。これらの文章を読み、(1)～(11)の各設問に答えなさい。この際、空欄 (ア) ～ (ク) には、これにあてはまる最も適当な語句を指定された解答群から選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、空欄 ① ～ ② には、これにあてはまる最も適当な数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、数値は四捨五入し、指示された桁まで答えなさい。この際、不要な桁がある場合には 0 をマークしなさい。(40 点)

【実験Ⅰ】 78.6 mg の化合物 A を正確にはかり取り、十分な量の酸素の存在下で完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 198.0 mg と水 48.6 mg を生じた。

【実験Ⅱ】 65.5 mg の化合物 A に適当な触媒の存在下で水を作用させ、全てのエステル結合を完全に加水分解したところ、3種類の化合物(化合物 B, 化合物 C, 化合物 D)を 1 : 1 : 1 のモル比で含む混合物が得られた。

【実験Ⅲ】 化合物 B, 化合物 C, 化合物 D の混合物をジエチルエーテルに溶解させた後、水酸化ナトリウム水溶液と良く振り混ぜた。しばらく静置してから水層と有機層を分離した。

【実験Ⅳ】 【実験Ⅲ】で得られた有機層を加熱してジエチルエーテルを完全に蒸発させたところ、化合物 B が得られた。

【実験Ⅴ】 化合物 B にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱したところ、黄色の沈殿を生じた。

【実験Ⅵ】 化合物 B の溶液について、その光学的な性質を調べたところ、偏光(一定方向にのみ振動する光)の振動面を回転させる性質を示した。

【実験Ⅶ】 化合物 B を適当な触媒の存在下で脱水反応させたところ、エチレンの水素原子のうち、3 個が炭化水素基で置換された構造をもつ化合物 E が得られた。

【実験Ⅷ】 【実験Ⅲ】で得られた水層に氷冷下で濃塩酸を少量ずつ加えたところ、化合物 C の一部が遊離した。

【実験Ⅸ】 化合物 C に塩化鉄(Ⅲ)溶液を加えたところ、紫色を呈した。

【実験Ⅹ】 化合物 D は加熱により容易に脱水反応を起こし、化合物 F を与えた。

【実験Ⅺ】 24.5 mg の化合物 F に同じ物質量のエタノールを作用させたところ、化合物 G が得られた。

(1) 化合物 A の分子式は C

①	②
---	---

 H

③	④
---	---

 O

⑤	⑥
---	---

 である。

(2) 【実験Ⅱ】の反応が完全に進行したと仮定すると、この際に生成する化合物 B の質量は

⑦	⑧
---	---

 .

⑨

 mg, 化合物 C の質量は

⑩	⑪
---	---

 .

⑫

 mg となる。

↑
小数点

↑
小数点

(3) 【実験Ⅲ】の下線部の実験操作において、上層となるのは

ア

 である。

ア

 の解答群

0 有機層

1 水層

(4) 化合物 B と同じ分子式をもつ異性体のうち、酸化反応によりフェーリング反応に陽性を示す化合物を与えるものは、光学異性体を含めて 13 14 種類存在する。

(5) 化合物 B と同じ分子式をもつ異性体のうち、エーテル結合をもつものは、光学異性体を含めて 15 16 種類存在する。

(6) 【実験 V】において生じた黄色の沈殿を表す化学式は イ である。

イ の解答群

0 Cl_4

1 CHI_3

2 CH_2I_2

3 CH_3I

4 HI

5 HIO_4

(7) 【実験 VI】の結果は、化合物 B に ウ が存在していることを示している。

ウ の解答群

0 自由電子

1 不斉炭素原子

2 不対電子

3 共役二重結合

4 非共有電子対

5 水素結合

(8) 【実験 VII】において得られた化合物 E と同じ分子式をもつアルケンは、化合物 E を含めて 17 18 種類存在する。

(9) 化合物 C は、ベンゼンと エ を触媒の存在下で反応させた際に得られる化合物を オ した後、さらに硫酸を作用させて分解することによっても得ることができる。この方法では、工業的に重要な有機溶媒である カ が同時に生成する。

(エ) の解答群

- | | | |
|--------|--------------|-------------|
| 0 エタン | 1 プロパン | 2 エテン(エチレン) |
| 3 プロペン | 4 エチン(アセチレン) | 5 プロピン |

(オ) の解答群

- | | | |
|-------|------|----------|
| 0 酸化 | 1 還元 | 2 加水分解 |
| 3 熱分解 | 4 乾留 | 5 アルカリ融解 |

(カ) の解答群

- | | | | |
|------------|-------------|--------|--------|
| 0 メタノール | 1 エタノール | 2 アセトン | 3 トルエン |
| 4 アセトアルデヒド | 5 エチレングリコール | | |

(10) 化合物 C とホルムアルデヒドを酸の存在下で **(キ)** させたものに硬化剤を加えて加熱すると **(ク)** が得られる。

(キ) および **(ク)** の解答群

- | | | |
|----------|----------|----------|
| 0 付加重合 | 1 縮合重合 | 2 開環重合 |
| 3 熱可塑性樹脂 | 4 熱硬化性樹脂 | 5 生分解性樹脂 |

(11) 【実験 XI】の反応が完全に進行したと仮定すると、この際に生成する化合物 G の質量は **(19)** **(20)** **(21)** mg となる。

↑
小数点

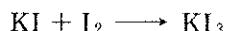
- 4 気体に関する設問(1)および大気環境と水環境に関する設問(2)～(4)に答えなさい。(1)～(3)の文章の空欄 (ア) ～ (セ) にはあてはまる気体あるいは色を解答群Ⅰから選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。ただし、色については同じものを2回以上選ばないこと。(ソ) にはあてはまるカルシウムの塩を解答群Ⅱから選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。また、① ～ ⑪ にはあてはまる数字を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。(40点)

(1)

- (ア) は無色で刺激臭があり、酸性雨の原因物質の1つとなる。
- (イ) を硫酸銅(Ⅱ)水溶液中に通すと、黒色の沈殿が生成する。
- (ウ) は水に溶けにくく、空気と接触するとすぐに赤褐色になる。
- (エ) を石灰水に通すと白濁するが、さらに通し続けるとその白濁は消失する。
- (オ) は酸化マンガン(Ⅳ)を触媒にして塩素酸カリウムを熱分解すると発生する。
- (カ) は(オ)中で無声放電を行うと発生し、水に溶けにくく酸化作用を有する。
- (キ) はギ酸に濃硫酸を加えて加熱すると発生し、無色無臭で、人に対して強い毒性を示す。
- (ク) は無色で刺激臭があり、水に可溶であり、ガラスを腐食させる。
- (ケ) は無色無臭で水に溶けにくく、亜硝酸アンモニウムを加熱すると生成する。

- (2) オゾン^(a)は酸素の同素体であり、大気中では酸素に強い紫外線が照射されて生成する。オゾンは水で湿らせたヨウ化カリウムデンプン紙を青変させることで検出できる。大気中にはオゾンが存在するが、同様の原理、すなわちオゾンを中性のヨウ化カリウム水溶液に通じるとヨウ素が遊離し、それが下記の反応式のように過剰のヨウ化カリウムと反応し、水溶性の I_3^- が発色する反応を利用

して定量することができる。



オゾンは、通常の酸化剤では酸化されにくい硫化鉛(Ⅱ)および銀を、それぞれ硫酸鉛(Ⅱ)および酸化銀に酸化する。

大気はいくつかの層から構成されている。このうち、地上から約 11 km から約 50 km までを成層圏と呼ぶが、そこにはオゾン層と呼ばれるオゾン濃度の高い大気の層が存在している。ここに窒素酸化物の 1 つである (コ) が存在すると、これがオゾンと反応して (サ) と酸素分子を生成する。生成した(サ)は原子状の酸素と反応して(ク)と酸素分子を生成する。この 2 つの反応の連鎖は、(コ)がオゾンと原子状酸素から酸素分子を生成させ、結果としてオゾンの分解を促進することを示している。

(a)の反応において、1 mol のオゾンは ① mol のヨウ素を遊離させる。

(b)の反応における硫化鉛(Ⅱ)、硫酸鉛(Ⅱ)、および酸化銀の色として、最も適当なものは、それぞれ (シ)、(ス)、および (セ) である。

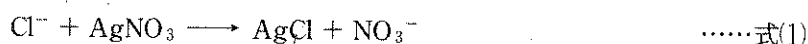
(c)の反応において、1 mol のオゾン分子から ② mol の酸素分子が生成する。

解答群 I 【(ア)～(セ)の解答群】

00 H ₂	01 N ₂	02 O ₂	03 O ₃	04 Cl ₂
05 HCl	06 HF	07 H ₂ S	08 NH ₃	09 N ₂ O
10 CO	11 CO ₂	12 NO	13 NO ₂	14 SO ₂
15 CH ₄	16 白 色	17 黒 色	18 褐 色	19 銀白色
20 黄 色	21 赤 色			

- (3) 私たちが利用している水道水は、通常、塩化物イオンを含んでいる。

塩化物イオンを含む水にクロム酸カリウムを加え、硝酸銀を滴下すると、最初に塩化銀の白色沈殿が生成する。



この反応が終了し、さらに1滴過剰(体積は無視し得るものとする)の硝酸銀を加えると、クロム酸銀が生成する。



クロム酸銀は赤褐色を呈するので、式(2)の反応による色調の変化から式(1)の反応が終了したことが確認できる。

この反応を利用して東京理科大学薬学部校舎の水道水の塩化物イオン濃度を測定した。採取した水道水のpHは、7.2であった。

まず、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の AgNO_3 溶液を正確に調製した。次に、試験溶液(水道水)50.0 mLをビーカーにとり、これに25 g/Lのクロム酸カリウム溶液1.0 mLを加えた。ガラス棒で静かにかき混ぜながら赤褐色の沈殿が生じ始めるまで $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の AgNO_3 溶液を滴下したところ、7.0 mLを要した。

このとき、この水道水の塩化物イオン濃度は

③	④
---	---

 .

⑮

 mg/Lである。

↑
小数点

- (4) 水道水には、塩化物イオンだけでなく、原水(水道水のもとになる自然界の水)に含まれる Ca^{2+} および Mg^{2+} が含まれている。これらは、硫酸塩、硝酸塩、塩化物など、様々な塩として存在している。このうち、炭酸水素塩、すなわち $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ および $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ の両方を多く含む水を煮沸すると、カルシウム塩は

(ソ)

 として析出し、マグネシウム塩は炭酸マグネシウムを経て水酸化マグネシウムとして析出する。

我が国の原水は、ほとんどの場合、 Ca^{2+} および Mg^{2+} を多く含まない軟水であるが、ヨーロッパでは Ca^{2+} および Mg^{2+} を多く含む硬水であることが多い。 Ca^{2+} および Mg^{2+} が飲用に適さないほど過剰である場合、 Na_2CO_3 を加えることによって Ca^{2+} および Mg^{2+} を水に不溶な沈殿として除去することが

できる。

CaSO_4 濃度が 340 mg/L であり、それ以外のカルシウムおよびマグネシウムの塩を含まない水に、 Na_2CO_3 を加えて CaSO_4 濃度を 68.0 mg/L としたい。

このとき、加えるべき Na_2CO_3 は 1 L あたり ⑥⑦⑧ mg である。また、 MgSO_4 濃度が 60.0 mg/L であり、それ以外のカルシウムおよびマグネシウムの塩を含まない原水に、 Na_2CO_3 を加えて MgSO_4 濃度を 12.0 mg/L としたい。このとき、加えるべき Na_2CO_3 は 1 L あたり ⑨⑩ . ⑪ mg であ

↑
小数点

る。ただし、いずれの場合も Na_2CO_3 による沈殿の形成は完全に進行し、 Na_2CO_3 の体積は無視し得るものとする。

解答群Ⅱ【(イ)の解答群】

0 CaCl_2

1 CaCO_3

2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

3 CaO