

平成 31 年度

前期日程

## 理科問題

〔注意〕

1. 問題冊子及び解答用冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはいけない。
2. 問題冊子は、物理、化学、生物の順序で1冊にまとめてある。

問題は  $\left. \begin{array}{l} \text{物理} \quad 2 \text{ ページから } 14 \text{ ページ} \\ \text{化学} \quad 15 \text{ ページから } 27 \text{ ページ} \\ \text{生物} \quad 28 \text{ ページから } 43 \text{ ページ} \end{array} \right\}$  にある。

ページの脱落があれば直ちに申し出ること。

3. 解答用紙は、物理 3 枚、化学 4 枚、生物 4 枚が一緒に折り込まれている。受験する科目の解答用紙をミシン目に従って切り離すこと。
4. 受験番号は、受験する科目の解答用紙の受験番号欄(1枚につき2か所)に1枚ずつ正確に記入すること。
5. 解答は、1ページの「理科の解答についての注意」の指示に従い、解答用紙の指定されたところに記入すること。
6. 問題冊子の余白は、適宜下書きに使用してもよい。
7. 配付した解答用紙は持ち帰ってはいけない。
8. 問題冊子は持ち帰ること。



## 「理科の解答についての注意」

### 理学部志願者

- 数学科，化学科，生物科学科生物科学コースを志望する者は，物理，化学，生物の3科目のうちから2科目を選んで解答すること。
- 物理学科を志望する者は，物理を必須科目とし，そのほかに化学または生物のうちから1科目を選んで解答すること(計2科目)。
- 生物科学科生命理学コースを志望する者は，物理と化学の2科目を解答すること。

### 医学部医学科・医学部保健学科(放射線技術科学専攻・検査技術科学専攻)・歯学部・薬学部志願者

物理，化学，生物の3科目のうちから2科目を選んで解答すること。

### 医学部保健学科(看護学専攻)志願者

物理，化学，生物の3科目のうちから1科目を選んで解答すること。

### 工学部・基礎工学部志願者

物理を必須科目とし，そのほかに化学または生物のうちから1科目を選んで解答すること(計2科目)。

# 化学問題

(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

## 【注意】

1. 必要があれば次の数値を用いよ。

Hの原子量 = 1.0

Mgの原子量 = 24.3

Cの原子量 = 12.0

Sの原子量 = 32.1

Nの原子量 = 14.0

Clの原子量 = 35.5

Oの原子量 = 16.0

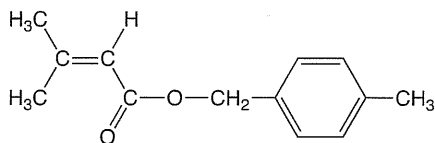
Mnの原子量 = 54.9

Naの原子量 = 23.0

アボガドロ定数  $N_A = 6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$

2. 特にことわらない限り、構造式は下の例にならって示すこと。

(例)



3. 字数制限のある解答は、下に示す例にならって書くこと。

(例)

D	—	グ	ル	コ	ー	ス	を	5	.	0	×	1	0	-	<sup>2</sup>	g	/	L	の
N	a	N	O	<sub>3</sub>	水	溶	液	に	溶	か	し	た	。						

〔1〕 以下の文章を読み、問1～問5に答えよ。

図1に示す実験装置1のXに塩化ナトリウム、Yに濃硫酸を入れた後、濃硫酸<sup>①</sup>をYからXへ滴下しながら穏やかに熱すると、刺激臭のある気体Aが発生した。発生した気体Aを水に通じると、気体Aは水によく溶けてほぼ飽和状態になり、水溶液Bが得られた。図1に示す実験装置2のX'に酸化マンガン(IV)、Y'に水溶液Bを入れた後、水溶液BをY'からX'へ滴下しながら熱すると、気体Cが発生した。

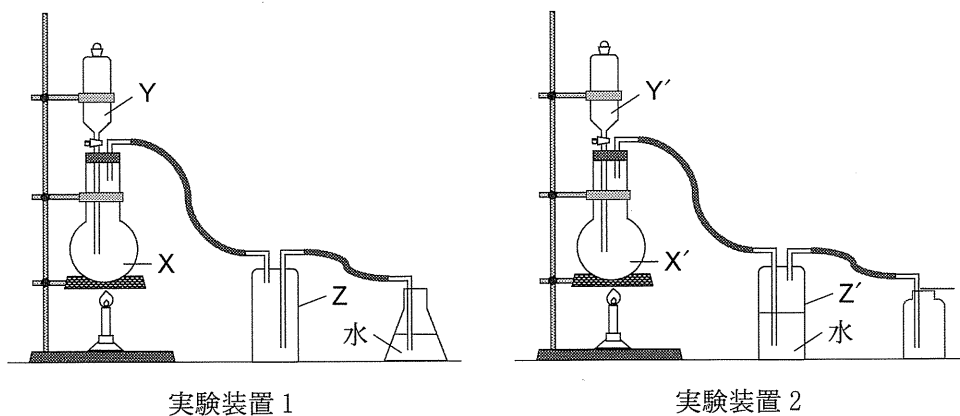


図1

問1 下線部①および下線部②の反応の化学反応式を記せ。

問2 ア) 実験装置1で、器具Zが必要な理由を説明せよ。

イ) 実験装置2で、器具Z'が必要な理由を説明せよ。

問3 表1に気体A、気体C、ナトリウムおよび塩化ナトリウムの融解熱、蒸発熱、昇華熱、格子エネルギーを、表2に結合エネルギーを示した。HとNaのイオン化エネルギーはそれぞれ1312.0 kJ/mol、495.8 kJ/molである。また、Clの電子親和力は349.0 kJ/molである。必要があれば、これらの値を用いて、気体A、気体C、および塩化ナトリウムの生成熱を計算し、解答欄に記せ。

表1 融解熱, 蒸発熱, 昇華熱, 格子エネルギー [kJ/mol]

	融解熱	蒸発熱	昇華熱	格子エネルギー
気体 A	2.0	16.2	—	—
気体 C	6.4	20.4	—	—
ナトリウム	2.6	89.1	—	—
塩化ナトリウム	28.2	—	215.0	772.0

表2 結合エネルギー [kJ/mol]

H—H	432.0
H—Cl	427.7
Cl—Cl	239.2
Cl—Na	410.2
Na—Na	72.9

問4 酸化マグネシウムの結晶は, 塩化ナトリウムと同様に, 図2のような立方体の構造をとることが知られている。これらの結晶を構成するイオンの半径は,  $\text{Na}^+$  は 0.11 nm,  $\text{Cl}^-$  は 0.17 nm,  $\text{Mg}^{2+}$  は 0.080 nm, および  $\text{O}^{2-}$  は 0.13 nm であり, 陽イオンと陰イオンは接しており, 陽イオンどうしまたは陰イオンどうしは接していない。このとき, 酸化マグネシウムの結晶の密度は塩化ナトリウムの密度の何倍になるか, 有効数字2桁で答えよ。解答欄には計算過程も示せ。

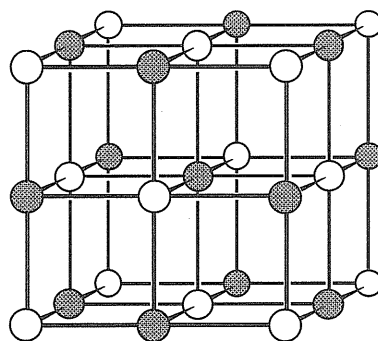


図2 酸化マグネシウムの結晶構造。●は陽イオン, ○は陰イオンの位置を表す。

問5 塩化ナトリウムと酸化マグネシウムの格子エネルギーはどちらが大きいか答えよ。また, その理由を50文字以内で説明せよ。

〔2〕 以下の文章を読み，問1～問5に答えよ。

物質の状態変化は，化学工業における分離操作に広く利用されている。例えば，蒸留(分留)の場合，2種類の揮発性物質の液体混合物を加熱し，目的物質を多く含む蒸気を再び液体に戻して回収する操作を繰り返すことにより，目的物質の濃度を高めることができる。

【1】

図1には，大気圧において，各々207gのエタノール，水(液体)，または，エタノール-水混合物に，単位時間当たり一定の熱量  $M$ [J/分]を加えていったときの温度上昇の様子を示している。エタノールの沸点は約78℃，水の沸点は100℃で一定値を示すが，エタノール-水混合物の場合，沸騰が始まってからも一定の温度を示さず，温度は上昇する。ここで，沸点に達するまでの温度における蒸気圧は考慮しないものとする。

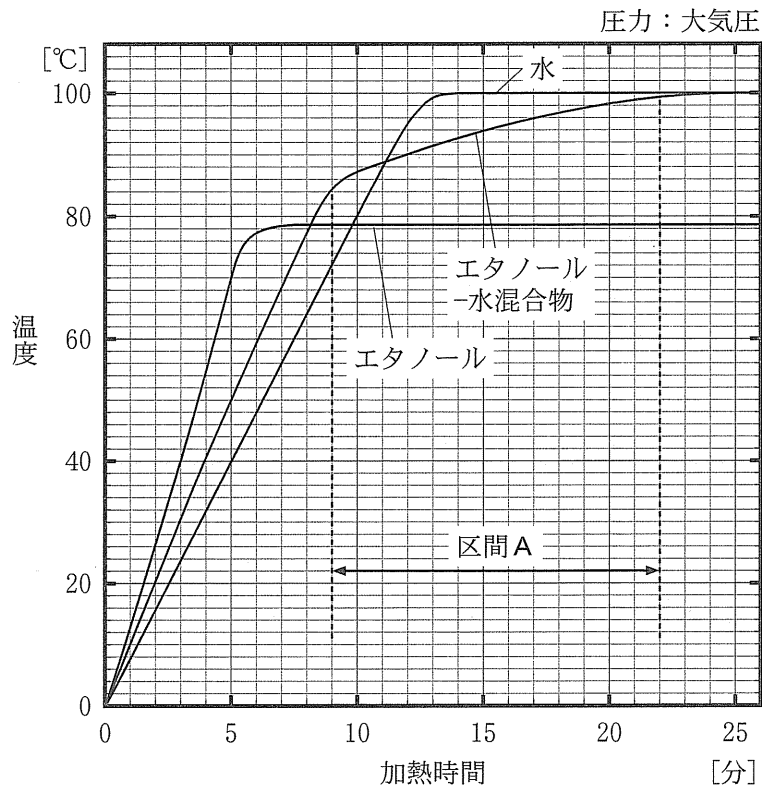


図1

問1 図1の区間Aの加熱過程で、エタノール-水混合物の状態を説明する

(あ)～(お)の文章のうち、間違っているものをすべて選び、記号で答えよ。

- (あ) 液体混合物の沸点が変化している。
- (い) 液体混合物に含まれるエタノールと水が蒸発している。
- (う) 熱量は液体温度の上昇のみに使われている。
- (え) 液体中の水のモル分率が増加している。
- (お) 気体中のエタノールと水の分圧の比は一定値を示す。

問2 水(液体) 1 mol の温度を 1 K 上昇させるための熱量(モル比熱)を

75.3 J/(mol·K) とする。図1に示す結果に基づいて、問題文中の  $M$ 、および、エタノールのモル比熱 [J/(mol·K)] を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。



【II】

物質の出入りのない容器内でエタノール-水混合物を沸騰させた。このとき、大気圧を保ったまま沸騰する温度を一定に保つと、液体と気体が共存する平衡状態になる。ここで、液体混合物が沸騰する温度と平衡状態にある液体中のエタノールのモル分率の関係は、図2の曲線Lのように示される。また、液体混合物から蒸発する気体の温度と、平衡状態にある気体中のエタノールのモル分率の関係は曲線Gのように示され、液体混合物とは異なる組成となる。例えば、モル分率が0.1のエタノール-水混合物(液体)を加熱すると87℃で沸騰するが(曲線L上の点(i))、図2の曲線Gから、この温度において平衡状態にある気体中のエタノールのモル分率は0.43であることが読み取れる。この気体(エタノールと水の混合蒸気)を冷却してすべて凝縮させると、モル分率0.43のエタノール-水混合物(液体)が得られる。

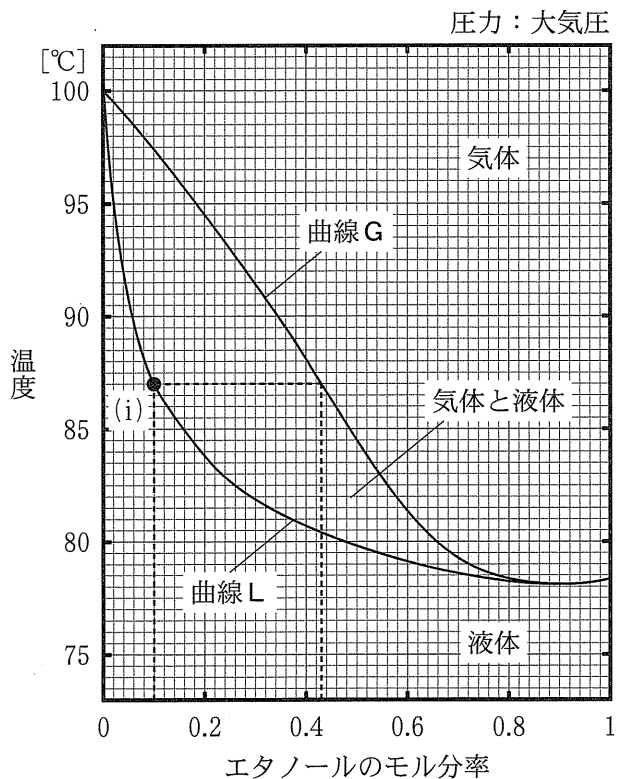


図 2

- 問 3 下線部について、 $87^{\circ}\text{C}$  で平衡状態にある気体中に存在するエタノールの分圧は、水(蒸気)の分圧の何倍になるか、有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 4 モル分率 0.05 のエタノール-水混合物(液体)を原料として、下線部と同様に、組成一定で加熱し、沸騰した温度で平衡状態にある気体を凝縮させる操作を行う。凝縮して得られる液体混合物におけるエタノールのモル分率を、有効数字 2 桁で答えよ。
- 問 5 モル分率 0.05 のエタノール-水混合物(液体)を原料として、下線部と同様に、組成一定で加熱し、沸騰した温度で平衡状態にある気体を凝縮させて液体混合物を得て、それを新しい原料として下線部と同様の操作を繰り返す。最終的にモル分率 0.66 以上のエタノール-水混合物(液体)を得るために必要な繰り返し操作の回数を答えよ。また、回数の根拠を、解答用紙の温度-組成図に、図 2 の点線にならって補助線を描くことにより示せ。

〔3〕 以下の文章を読み，問1～問5に答えよ。

【1】

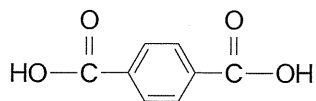
不斉炭素原子を持つ分子式  $C_{12}H_{14}O_4$  の化合物 A を加水分解すると化合物 B と化合物 C が得られた。化合物 B, C はいずれも 6 個の炭素原子を持ち，不斉炭素原子は持っていない。化合物 B は塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応して紫色を呈した。化合物 C の  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 水溶液 50 mL を 0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，10 mL で中和点に達し，その溶液はアルカリ性を示した。また，化合物 C に脱水剤を加えて加熱すると分子内で脱水反応が起こり，不斉炭素原子を持たない六員環化合物 D となった。この化合物 D を，不斉炭素原子を持たない芳香族化合物 E と反応させると，不斉炭素原子を持つ分子式  $C_{12}H_{15}NO_3$  の化合物 F が得られた。化合物 E を氷冷下において塩酸水溶液中，亜硝酸ナトリウムと反応させると化合物 G になり，5℃以上に温度を上昇させると化合物 G は水と反応して化合物 B となった。

問 1 化合物 A～F の構造式を示せ。ただし，光学異性体の構造は区別しなくてよい。

問 2 化合物 B に水酸化ナトリウム水溶液を加え，これに氷冷下で化合物 G を加えると赤橙色の有機化合物 H が得られた。化合物 H の構造式を示せ。

【II】

図1に示す装置を用いて、テレフタル酸のエステル化反応を行った。200 mLの丸底フラスコaにテレフタル酸(5.0 g), 1-ノナノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$ (15 mL, 密度 $0.83 \text{ g/cm}^3$ , 沸点 $215^\circ\text{C}$ ), 濃硫酸(0.10 g)およびトルエン(100 mL, 密度 $0.87 \text{ g/cm}^3$ , 沸点 $111^\circ\text{C}$ )を入れ, これらを $140^\circ\text{C}$ の油浴で加熱した。図1の装置は次のような仕組みになっている。まずフラスコaが加熱され, 沸点に達した物質は蒸気となり, 枝管bを通して冷却管cに達する。蒸気はここで冷やされて液化し, 下方にある側管d(容積5.0 mL, 図2がその拡大図)にたまる。側管dからあふれた液体は枝管bを流れてフラスコaにもどる。



テレフタル酸

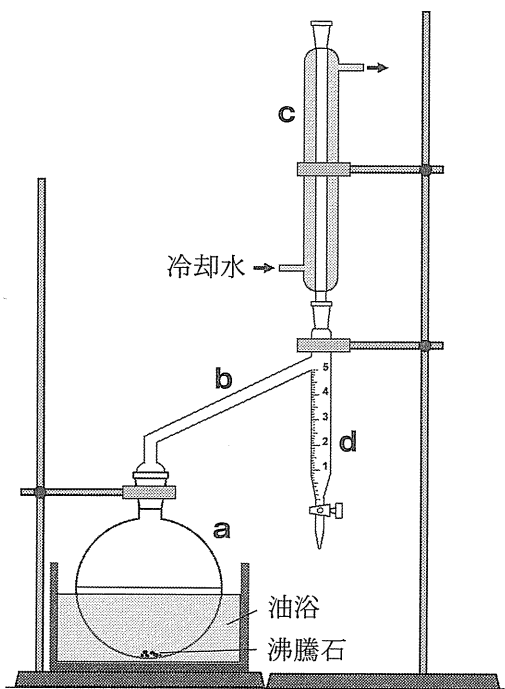


図1

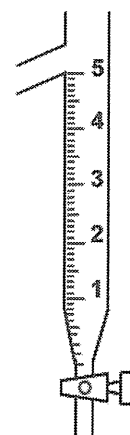


図2

- 問 3 カルボン酸とアルコールからエステルを合成する反応は平衡反応である。  
テレフタル酸と1-ノナノールから中性の化合物が生じる反応の化学反応式を書け。
- 問 4 前ページの方法では、テレフタル酸はすべて消費されて中性の化合物に変化する。このとき、側管 **d** にたまっている全ての物質名とその体積を有効数字 2 桁で答えよ。また、側管 **d** に物質がたまっている様子を、目盛りに注意して解答欄の図に書き込め。なお、テレフタル酸および、その中性の化合物は沸点が高く、この条件では気化しない。
- 問 5 図 1 の装置を用い、トルエンの代わりにクロロベンゼン(100 mL, 密度  $1.11 \text{ g/cm}^3$ , 沸点  $131 \text{ }^\circ\text{C}$ ) を使って同様のエステル化反応を行ったところ、長時間加熱しても反応は完結しなかった。その理由を述べよ。



〔4〕 以下の文章を読み、問1～問6に答えよ。

【I】

タンパク質を形成する基本物質となるアミノ酸は、pHに応じて異なるイオン状態を持つ。例えば、アスパラギン酸はpHによって図1のような構造になりうる。

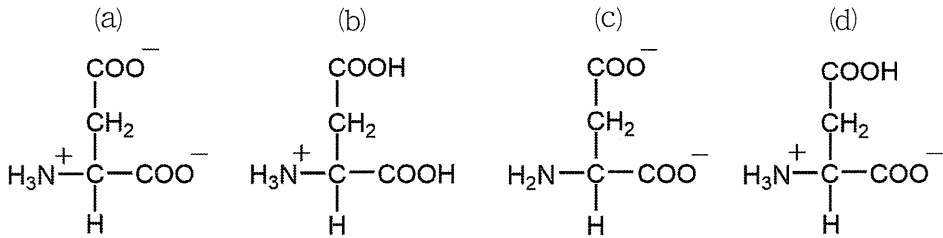


図1

アスパラギン酸の酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、図2のような結果を得た。

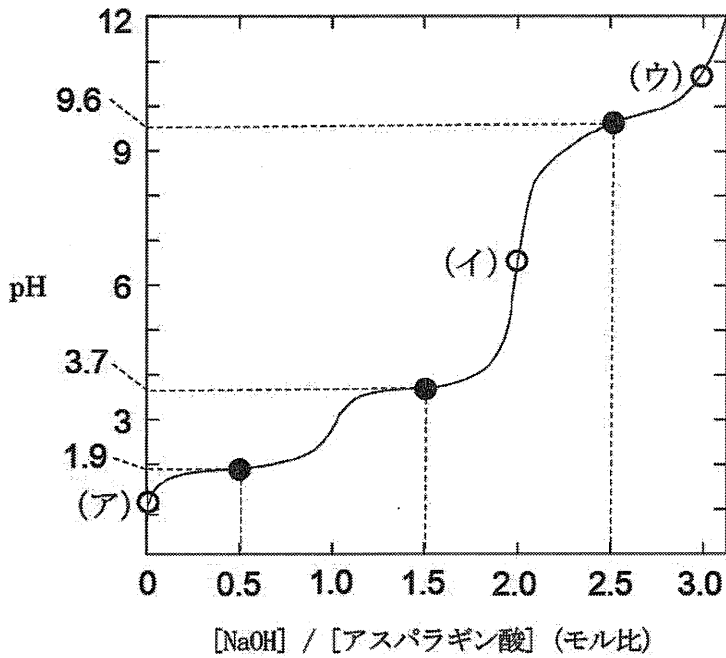


図2

アミノ酸の分子中の正と負の電荷が等しくなり、分子全体としての電荷が 0 になる pH は、アミノ酸の種類によって異なり、それぞれのアミノ酸で固有の値をもつ。このことを利用すれば、数種類のアミノ酸を含む混合溶液からアミノ酸を種類ごとに分離できる。この分離には、イオン交換樹脂を利用することがある。アミノ酸の混合水溶液を強酸性にすると、すべてのアミノ酸が正に荷電した状態になるので、この溶液をスルホ基を持つ陽イオン交換樹脂が充填されたカラムに通すと、すべてのアミノ酸が樹脂に吸着する。そのカラムに緩衝液を順次 pH を大きくしながら流すと、pH により各アミノ酸の樹脂との吸着力が異なるために、アミノ酸がカラムから順次溶出してくる。ここでは図 3 のセリン、リシン、アスパラギン酸の 3 種類のアミノ酸を分離する実験を行った。最初に、この 3 種類のアミノ酸を樹脂に吸着させた。pH の異なる複数の緩衝液を用意して、陽イオン交換樹脂に通す緩衝液の pH を大きくしていく<sup>①</sup>と、3 つのアミノ酸を一つずつ溶出して分離することができた。

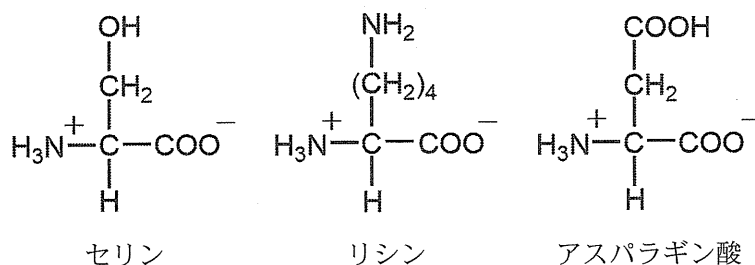


図 3

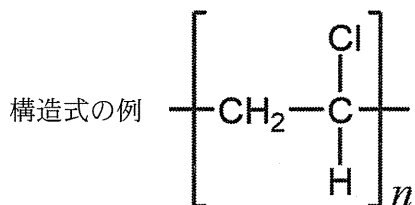
- 問 1 図 2 の (ア), (イ), (ウ) で示した白丸○におけるアスパラギン酸の状態を表す最も適切な構造を図 1 の (a)~(d) からそれぞれ選べ。
- 問 2 図 2 の滴定曲線上の黒丸●で表したところは変曲点を示し、pH の変化が小さい。なぜ pH の変化が小さいのか、理由を説明せよ。
- 問 3 アスパラギン酸の等電点を求めよ。解答用紙に計算過程も示せ。
- 問 4 下線部①において、陽イオン交換樹脂から溶出された順番にアミノ酸の名前を答えよ。



【II】

生体内にあるタンパク質には、構成するアミノ酸の種類や数、配列の違いにより、多くの種類が存在する。タンパク質に熱や酸、塩基、アルコール、重金属イオンなどを加えると、タンパク質の高次構造が変化し、変性する。タンパク質の高次構造変化を理解するためのモデル化合物として、リシンが複数連結したポリリシンや、不斉炭素を持ち、天然のタンパク質を構成する最も分子量が小さい1種類のアミノ酸のみが縮合したポリペプチドがしばしば用いられる。ポリペプチドの中には、水中で $\alpha$ -ヘリックスを形成するものがある。

問 5 下線部②のポリペプチドの構造式を例にならって示せ。その際、不斉炭素の右上に\*を付せ。



問 6 下線部③において、 $\alpha$ -ヘリックスの形成に重要な化学結合の名前を記せ。この結合に直接関与する原子団を、問 5 で答えた構造式に丸で囲んで示せ。



