

大阪大学

平成 27 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 $\left\{ \begin{array}{l} \text{物理} \quad 2 \text{ ページから } 11 \text{ ページ} \\ \text{化学} \quad 12 \text{ ページから } 22 \text{ ページ} \\ \text{生物} \quad 23 \text{ ページから } 42 \text{ ページ} \end{array} \right\}$ 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。

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

C の原子量 = 12.0

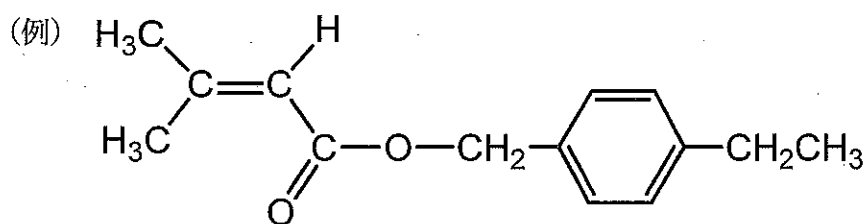
N の原子量 = 14.0

O の原子量 = 16.0

S の原子量 = 32.1

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

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。



3. 体積の単位記号 L は、リットルを表す。

4. 字数制限のある解答は、下の例にならって書くこと。

(例)

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

〔1〕 次の文章【I】および【II】を読み、問1～問5に答えよ。

【I】

多くの典型元素や遷移元素は複数の酸化数を示す。たとえば、鉄には+2、+3などの酸化数の化合物が知られている。また、クロムには+6という高い酸化数の化合物 K_2CrO_4 や $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ などが知られている。酸性水溶液中で $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ^① が Fe^{2+} と反応すると、クロムは電子を受け取って Cr^{3+} ^② になり、鉄は電子を失って Fe^{3+} になる。

問1 下線部①の K_2CrO_4 と $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ は水溶液中で平衡の関係にあり、水溶液のpHによって両者の割合が変わる。この平衡の化学反応式を記せ。

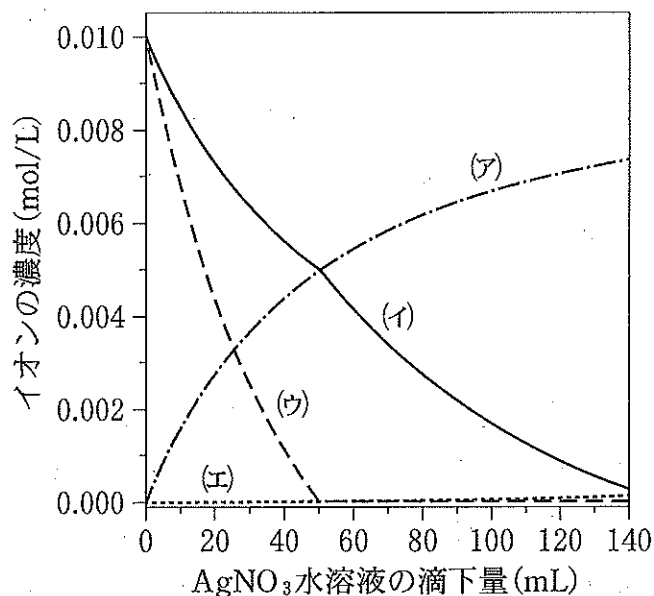
問2 下線部②の反応例として、硫酸で酸性にした濃度 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の FeSO_4 水溶液 50.0 mL に、硫酸で酸性にした濃度 $3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液を 50.0 mL 加えた場合を考える。この反応が終了したとき、水溶液中に存在する Cr^{3+} および Fe^{3+} の濃度を有効数字2桁で求めよ。ただし、 K_2CrO_4 の生成は無視してよい。

【II】

クロム酸イオン CrO_4^{2-} は水溶液中で銀イオン Ag^+ と反応し、クロム酸銀 Ag_2CrO_4 の赤褐色沈殿を生じる。 Ag_2CrO_4 の溶解度積(25℃)は $3.6 \times 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{L}^3$ である。また、塩化物イオン Cl^- も水溶液中で銀イオン Ag^+ と反応して塩化銀 AgCl の白色沈殿を生じる。 AgCl の溶解度積(25℃)は $1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ である。

問3 25℃において、濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の K_2CrO_4 水溶液 49.8 mL に、濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の AgNO_3 水溶液 0.2 mL を加えたとき、 Ag_2CrO_4 の沈殿が生じるかどうかを解答欄の中から選び、丸で囲め。また、そのように考えた理由を説明せよ。ただし、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の生成は無視してよい。

問 4 25℃において、 K_2CrO_4 と $NaCl$ を両方溶解させた水溶液(それぞれの濃度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である)50.0 mLに $AgNO_3$ 水溶液(濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$)を少しずつ滴下した。このときの水溶液中に存在する Ag^+ 、 CrO_4^{2-} 、および Cl^- の濃度変化として、最も適するものを図中の(ア)~(エ)から選べ。ただし、 $K_2Cr_2O_7$ の生成は無視してよい。



問 5 問 4 の実験において、 $AgNO_3$ 水溶液の滴下量が 0 ~ 70 mL の範囲で観察される結果として最も適切なものを次の(あ)~(く)から 1 つ選べ。

- (あ) 沈殿は全く生じない
- (い) 白色沈殿が生じる
- (う) 赤褐色沈殿が生じる
- (え) はじめに白色沈殿が生じ、次に赤褐色沈殿が生じる
- (お) はじめに赤褐色沈殿が生じ、次に白色沈殿が生じる
- (か) 白色沈殿と赤褐色沈殿が同時に生じる
- (き) はじめは白色沈殿と赤褐色沈殿が同時に生じるが、途中から赤褐色沈殿のみが生じる
- (く) はじめは白色沈殿と赤褐色沈殿が同時に生じるが、途中から白色沈殿のみが生じる

〔2〕 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。なお、計算問題は有効数字2桁で答えよ。

メタンハイドレートは水分子のつくる網目状構造の中にメタン分子が取り込まれた固体物質である。その化学式は、 $\text{CH}_4 \cdot 5.75 \text{H}_2\text{O}$ と表すことができ、密度は 0.910 g/cm^3 である。

メタンハイドレートを用いて、以下の操作1～5を順に行った。

(操作1) 内容積が 1.14 L の丈夫な容器Aに、 119.5 g のメタンハイドレートを入れ、 96 g の酸素を封入した。このうち、メタンハイドレートに含まれるメタンをすべて完全燃焼させ、燃焼後、容器内の温度を 300 K にした。

(操作2) 次に図1に示すような内容積 94 mL の丈夫な容器Bを用意した。この容器Bには正方形の窓がついている。容器の内部は立方体であり、その正面から内部が見渡せるようにこの窓は取り付けられている。この容器B内に密度の異なる白・青・赤の3色のビーズ(それぞれⓂⓃⓇ)で表す)を1つずつ入れ、容器B内を真空としたのち、容器Bの温度を 173 K にした。ただし、白・青・赤のビーズの密度は、それぞれ $0.28, 0.40, 0.60 \text{ g/cm}^3$ であり、ビーズの体積は無視できるほど十分に小さい。

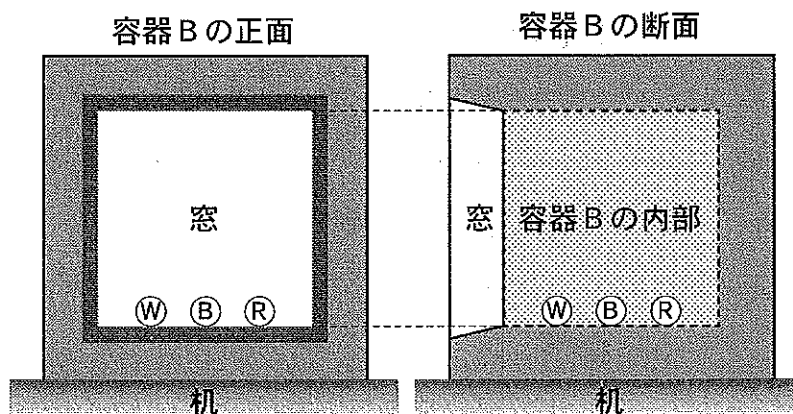


図1

(操作3) 操作1の完全燃焼によって生成した二酸化炭素のみを取り出し、その全量を図1の容器Bに移した。容器の温度を徐々に上げ、容器内の温度を217 Kにした。

(操作4) 容器Bの温度を徐々に上げ、容器内の温度を280 Kにした。

(操作5) 容器Bの温度をさらに上げ、容器内の温度を310 Kにした。

問1 メタンの完全燃焼反応の化学反応式を記せ。

問2 操作1終了時の容器A内の二酸化炭素の分圧を求めよ。ただし、温度300 K、圧力 1.0×10^5 Paにおいて、二酸化炭素の水への溶解度は 0.040 mol/L、水の密度は 1.0 g/cm³とする。この溶解において、ヘンリーの法則が成立するとしてよい。また、水の蒸気圧は無視してよい。

問3 二酸化炭素の状態図は模式的に図2のように示される。操作3ののち、容器B内の二酸化炭素はどのような状態として観察されるか。図2をもとに50字以内で説明せよ。

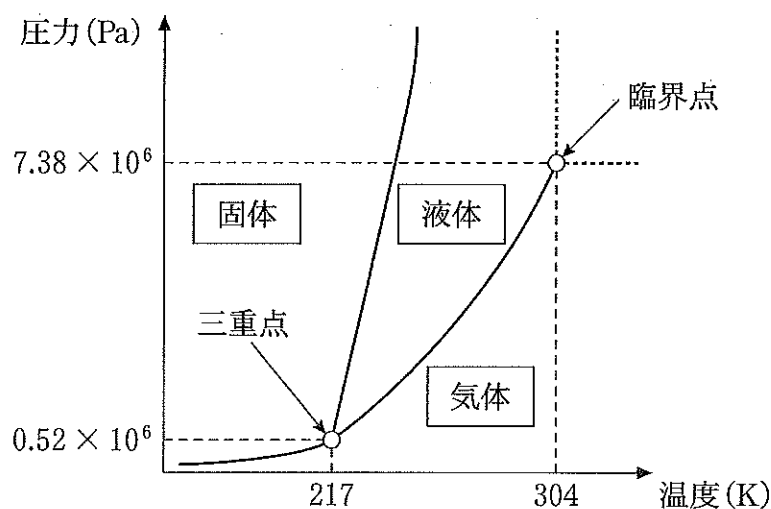


図2

問 4 操作4ののち、容器Bの内部の圧力は、 $7.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ を示した。このとき、窓を覗くと、ちょうど半分の高さまで液体で満たされ、白のビーズは、図3のように観察された。

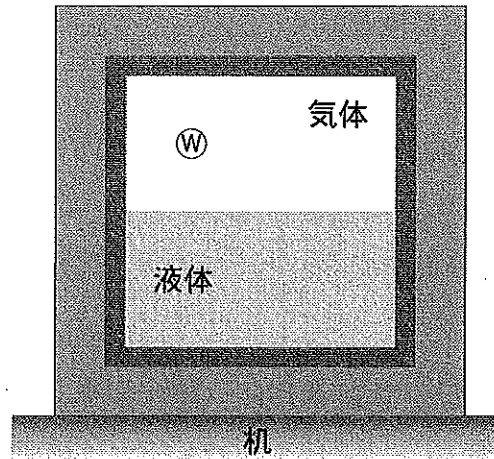


図 3

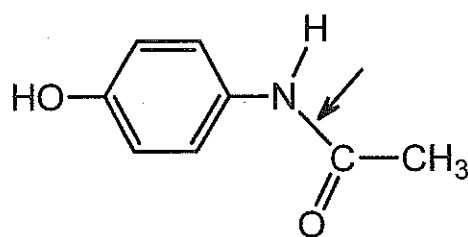
このとき、青・赤のビーズはそれぞれどのような位置に観測されるか。図3のⓂにならって、ⓑⓓの位置を解答用紙の図に示せ。

問 5 操作5によって、容器Bの内部の様子は大きく変化し、また内部の圧力は $7.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ となった。このとき、3色のビーズはそれぞれどのような位置に観測されるか。解答用紙の図に示したうえで、それぞれのビーズの位置が図示した位置になる理由を説明せよ。

〔3〕 次の文章【I】および【II】を読み、問1～問6に答えよ。

【I】

化学工業において重要な原料であるベンゼンとエチレンを出発物質として、解熱剤であるアセトアミノフェン(*p*-アセトアミドフェノール)を合成したい。その合成の最終段階は、ベンゼンから5段階の反応を経て合成される化合物Aと、エチレンから3段階の反応を経て合成される化合物Bとの反応である。この最終段階で形成される結合は下の構造式中に矢印で示す結合である。



アセトアミノフェン

化合物Aは化合物Cにスズと塩酸を作用させ、水酸化ナトリウムで処理することによって合成できる。化合物Cは化合物Dに硝酸を反応させて得られる。この反応では、化合物Cの他に、その異性体Xも得られる。化合物Dはベンゼンとプロペンの反応を第1段階とする3段階の反応を経て合成できる。^①

化合物Bは、2分子の化合物Eから1分子の水がとれて縮合したものである。化合物Eは、エチレンから2段階の酸化反応を経て合成できる。その第1段階の反応で生成する化合物Fはフェーリング液を還元する。また、化合物FはPdCl₂とCuCl₂を触媒とし、エチレンを酸化して合成できる。

問1 化合物A～Fの構造式を示せ。

問2 異性体Xの構造式を示せ。

問3 下線部①に記す合成法の名前を答えよ。

問4 下線部①の化合物Dを合成する第3段階の反応で、Dとともに得られる化合物の構造式を示せ。

【II】

図1に示すように、アルケンのC=C結合の炭素原子とこれに直結する4個の原子は同一平面上にある。アルケンに対する臭素 Br_2 の付加反応では、まずこの平面の上側あるいは下側から Br_2 が接近して Br^+ が結合した中間体が形成され、 Br^- が生成する。図1はアルケンの平面の上側から Br_2 が接近した場合を示す。次に、 Br^- が図2のように反対側から反応を起こす。このとき、 Br^- が中間体のいずれの炭素と反応するか、すなわち(i)と(ii)のいずれの反応が起こるかで生成物の立体構造が異なり、生成物1または生成物2が得られる。ただし、図中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はアルキル基または水素原子であり、太い線で表された結合は紙面の手前、破線で表された結合は紙面の向こう側にあることを示す。

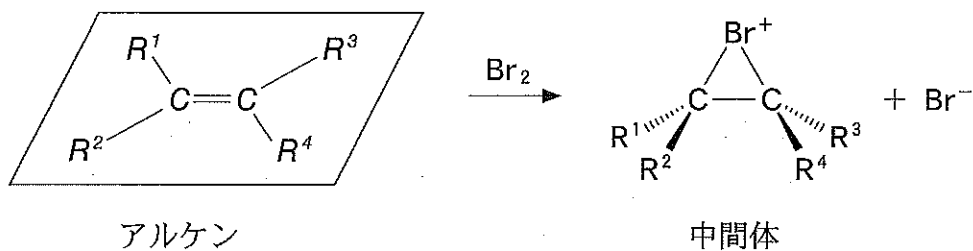


図1

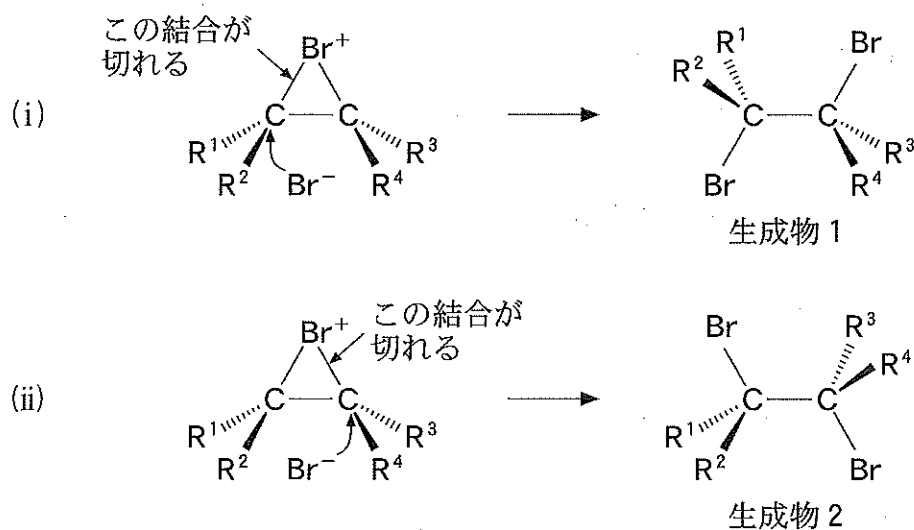


図2

問 5 図 1 とは異なり Br_2 がアルケンの平面の下側から接近して形成された中間体について、図 2 のような反応を考える。 R^1 と R^2 が結合した炭素と Br^- が反応して得られる化合物を生成物 3, R^3 と R^4 が結合した炭素と Br^- が反応して得られる化合物を生成物 4 とする。生成物 3 と生成物 4 の構造式を、図 2 のように立体構造がわかるように記せ。

問 6 C_4H_8 の分子式をもち、互いにシス-トランス異性体の関係にある化合物 G と化合物 H がある。これらの化合物を Br_2 と反応させると、化合物 G からは 1 対の鏡像異性体(光学異性体)の混合物、化合物 H からは 1 種類のみ
の生成物 5 が得られた。化合物 H と生成物 5 の構造式を示せ。ただし、生成物 5 については図 2 のように立体構造がわかるように記せ。

〔4〕 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

分子量が270前後のペプチドAの構造を調べるため、以下の実験を行った。ただし、ペプチドAは、天然のタンパク質を構成するアミノ酸のみからできているものとする。

実験1 ペプチドA 53.0 mg を完全燃焼させたところ、水 27.0 mg と二酸化炭素 70.4 mg が得られた。

実験2 ペプチドA 53.0 mg を完全燃焼させ、得られた窒素酸化物をすべて窒素 N_2 に変換した。このとき得られた窒素 N_2 の体積は、標準状態で 6.72 mL であった。

実験3 ペプチドA 53.0 mg を完全燃焼させて分析したところ、硫黄が 6.4 mg 含まれていることがわかった。

実験4 ペプチドA を完全に加水分解したのち、ろ紙を用いたペーパークロマトグラフィーにより分離した。分離後のろ紙に あ の水溶液を噴霧してドライヤーで温めたところ、赤紫～青紫色の斑点が3つ現れたため、ペプチドA は3種類のアミノ酸からなることがわかった。

実験5 ペプチドA を適切な条件で部分的に加水分解すると、2種類のアミノ酸^⑦と2種類のジペプチドが得られた。下線部⑦のアミノ酸のうちの1つは不斉炭素原子をもっていなかった。

実験6 下線部①の2種類のジペプチドを、それぞれ水酸化ナトリウム水溶液に溶かして加熱した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えたところ、いずれも黒色沈殿^①が生じた。一方、下線部②の2種類のアミノ酸について同様の実験を行ったところ、黒色沈殿は生じなかった。

実験7 ある手法により分析したところ、ペプチドAにはメチル基が存在しないことがわかった。

問 1 ペプチド A の分子式を答えよ。

問 2

あ

 にあてはまる適切な化合物名を書け。

問 3 下線部①の黒色沈殿の化学式を書け。

問 4 実験 1～実験 7 の結果から、ペプチド A のアミノ酸の配列順序は何通り考えられるか。

問 5 ペプチド A の可能な構造式のうちの 1 つを示せ。ただし、光学異性体の構造は区別しなくてよい。