

理 科

＜監督者の指示があるまで開いてはいけない＞

1. 受験票に指定した2科目について、解答を別紙の解答用紙に記入しなさい。
2. 下書きや計算は問題用紙の白紙部分を利用しなさい。
3. 記入中でない解答用紙は必ず裏がえしにしておきなさい。
4. 問題用紙は各科目の試験終了後持ち帰ってもよい。

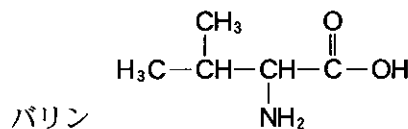
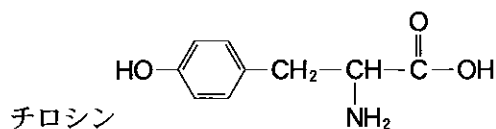
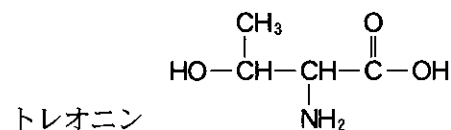
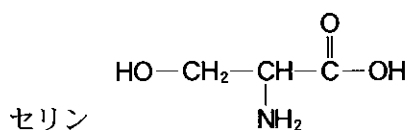
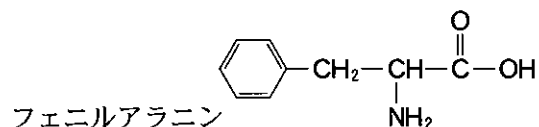
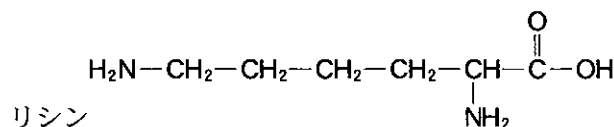
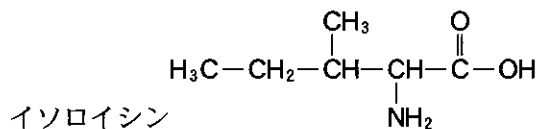
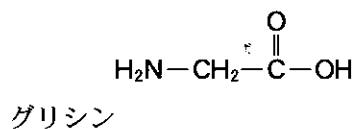
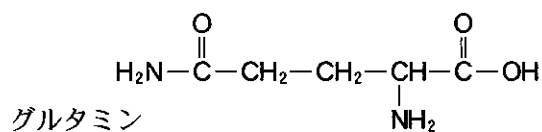
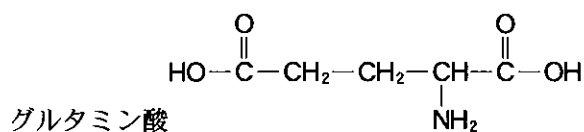
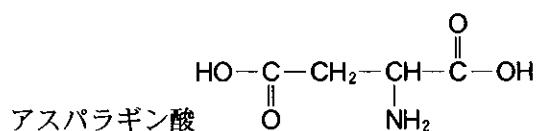
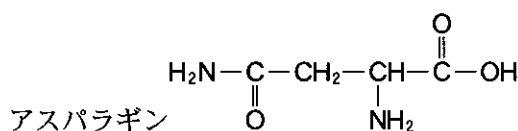
ただし、試験途中では持ち出してはいけない。

問 題 目 次

物 理	1	～	5	ページ
化 学	6	～	15	ページ
生 物	16	～	22	ページ

化 学

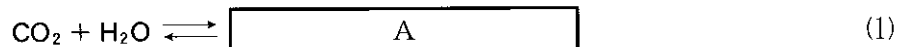
答えは、すべて解答用紙の解答欄に注意して記入せよ。複数の解答を要する場合には、特に指示がなければ、解答の順番は問わない。また、計算値の答えは、指示がなければ四捨五入して、有効数字3桁で記せ。必要ならば、次の値を用いよ。気体定数(R): $8.31 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{Pa}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。ファラデー定数(F): $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 。原子量: $\text{H} = 1.00$, $\text{C} = 12.0$, $\text{N} = 14.0$, $\text{O} = 16.0$, $\text{Al} = 27.0$, $\text{Cl} = 35.5$, $\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$ 。構造式は問題文に現れる例にならって記せ。いくつかのアミノ酸の構造式は以下のとおりである。



1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。ただし、二酸化炭素は理想気体とする。

二酸化炭素は、炭素や炭素化合物の燃焼、生物の呼吸、生物体の腐敗などによって生じる。大気中の二酸化炭素は、近年わずかずつではあるが、増加し続けている。二酸化炭素は常温常圧では無色無臭の気体であるが、固体の二酸化炭素は、規則正しく配列した分子結晶をつくる。

水に溶けた二酸化炭素の飽和水溶液は、式(1)のような電離平衡で表されるが、その平衡は著しく左に偏っている。

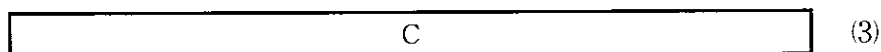


式(1)の電離定数(K)は、水の濃度を一定と考えてよいので、式(2)のように表される。20℃で、二酸化炭素の圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の飽和水溶液における式(2)の電離定数(K_a)の値は、 $4.41 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。

$$K_a = \boxed{\text{B}} \quad (2)$$

また、式(1)の電離による生成物の一つはさらに電離するが、その電離定数の値は非常に小さい。したがって、大気と平衡にある水の水素イオン濃度は、近似的には式(2)の電離定数の値だけを考えればよい。

二酸化炭素が 金属元素の水酸化物の水溶液に吸収されると、 塩の沈殿を生じるが、この塩は純水にはわずかししか溶解しない。しかし、 塩を含む水溶液に、さらに二酸化炭素を通じ続けると、沈殿は消える。この反応は式(3)のように表される。



問1 文中の空欄 と に適切な語句を記せ。

問2 式(1)の化学反応式を完成させるために、右側の空欄 に適切な化学式を示せ。

問3 式(2)の右側の空欄 に適切な式を記せ。

問4 式(3)の空欄 に化学反応式を示せ。ただし、 金属元素はMで表わせ。

問5 大気(20℃, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)中の二酸化炭素の濃度を350 ppm(ここで、1 ppmとは気体1000 L中に1 mLの気体物質が含まれていることを表している。)として、次の(i)と(ii)に答えよ。

(i) 20℃で大気と平衡にある雨水1.00 Lに溶解する二酸化炭素の物質量はいくらかを記せ。

ただし、二酸化炭素の圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、20℃で水1.00 Lに溶解する二酸化炭素の体積を標準状態(0℃, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)の体積に換算した値は0.871 Lである。また、標準状態での二酸化炭素1 molの体積は22.4 Lとする。

(ii) 20℃で大気と平衡にある雨水のpHはいくらかを記せ。ただし、式(1)の電離度は1に比べて十分に小さいものとする。また、雨水には二酸化炭素以外の成分は溶解していないものとし、二酸化炭素の溶解により雨水の体積は変化しないものとする。

問 6 下記の実験について、次の(i)と(ii)に答えよ。

[実験] 水酸化ナトリウム水溶液に大気中の二酸化炭素を吸収させたアルカリ性の溶液 200 mLがある。この溶液 20.0 mL をコニカルビーカーにとり、まず、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を数滴加えて 0.100 mol/L 塩酸水溶液で滴定したところ、15.0 mL を加えたところで溶液の色が赤色から無色となった。続いて、この溶液に指示薬としてメチルオレンジ溶液を数滴加えて、同じ濃度の塩酸水溶液で滴定を続けたところ、6.00 mL を加えたところで溶液の色が橙黄色から赤色となったので、滴定を止めた。なお、炭酸水素ナトリウム水溶液にフェノールフタレイン溶液を数滴加えても溶液の色は無色である。

- (i) 下線部の溶液 200 mL に吸収された二酸化炭素は、27.0 °C、 1.01×10^5 Pa で何 L になるかを記せ。
- (ii) 下線部の溶液 200 mL 中に残っている水酸化ナトリウムの濃度(mol/L)は、いくらかを記せ。

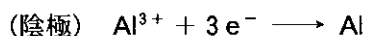
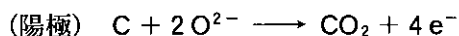
2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

アルミニウムは、家庭用品、建築材料、ジュラルミンとして航空機の材料などに幅広く使われている。単体のアルミニウムは、主成分が酸化アルミニウムである鉱石のボーキサイトを濃い水酸化ナトリウム水溶液で処理して、これから純粋な酸化アルミニウムをつくる。アルミナともよばれる酸化アルミニウムは、融点が2054℃と高いので、融点が1000℃の氷晶石(Na_3AlF_6)に溶かして電気分解する。この製造法のように、金属元素の水酸化物、塩化物、酸化物などを液体にして電気分解する方法を ① 電解という。単体のアルミニウムは、密度の小さな軽い金属で、銀白色をしている。単体のアルミニウムを空气中に放置すると、表面に緻密な被膜ができる。このような状態を という。アルミニウム製品の表面を人工的に酸化させて、酸化アルミニウムの被膜をつくったものをアルマイトという。アルミニウムの粉末と酸化鉄(Ⅲ)との混合物はテルミットとよばれる。このテルミットに点火すると、アルミニウムは還元剤として働いて反応し、このとき 多量の熱を出す。② この反応はテルミット反応とよばれ、溶接に利用されている。アルミニウムの単体は、酸の水溶液にも、強塩基の水溶液にも溶ける。酸化アルミニウムは、水には溶けないが、酸の水溶液にも強塩基の水溶液にも溶ける。硫酸アルミニウムと硫酸カリウムの混合水溶液を濃縮すると、ミョウバンとよばれる無色の結晶が得られる。③ ミョウバンの水溶液には、硫酸アルミニウムと硫酸カリウムの混合水溶液と同じ種類のイオンが含まれている。④ このような塩を複塩という。また、ミョウバンの水溶液は、酸性を示す。

問1 文中の空欄 と に適切な語句を記せ。

問2 次の(i)と(ii)に答えよ。

下線部①による酸化アルミニウムの電解は、炭素を電極として行われる。この電解の陽極と陰極で起こる反応は下式のように表される。



(i) この電解の全体の反応を化学反応式で示せ。

(ii) 下線部①により、酸化アルミニウムを2.00時間電解して単体のアルミニウムを20.0g得るには、何A(アンペア)の電流を流せばよいかを記せ。ただし、流した電流はすべてこの電解に用いられたものとする。

問3 下線部②の反応において、アルミニウム(固)1molが反応したときの熱化学方程式を、式中に各物質の状態も記して示せ。ただし、アルミニウム(固)の燃焼熱は837kJ/mol、酸化鉄(Ⅲ)(固)の生成熱は824kJ/molとする。

問 4 下線部③の水溶液に不純物として少量の銅(Ⅱ)イオンが存在し、その水溶液は酸性を示した。この水溶液から銅(Ⅱ)イオンだけをとり除く適切な方法を、下記の試薬群の中から必要な試薬を用いて 50 字以内で記せ。ただし、用いた試薬による反応および分離操作は完全に行われるものとする。

【試薬群】 塩酸、水酸化ナトリウム水溶液、硝酸、硫化水素、硫酸

問 5 下線部④の結晶を水に溶かし、アンモニア水を加えると沈殿Ⅰが生じた。この沈殿Ⅰに水酸化ナトリウム水溶液を加えたときの反応を化学反応式で示せ。

3. 無機および有機ハロゲン化合物に関する以下の問題 I, II に答えよ。

I 17 族ハロゲン元素に関する表 1, 2 を参考に, 下記の問い(問 1, 問 2)に答えよ。

表 1 ハロゲン元素の性質

元素記号	F	Cl	Br	I
イオン化エネルギー	1681 kJ/mol	1255 kJ/mol	1142 kJ/mol	1007 kJ/mol
電子親和力	335.6 kJ/mol	356.1 kJ/mol	332.6 kJ/mol	303.8 kJ/mol
電気陰性度	4.0	3.0	2.8	2.5
単体分子の沸点	-188 °C	-34 °C	59 °C	184 °C

表 2 ハロゲン化水素の性質

化合物	HF	HCl	HBr	HI
沸点	20 °C	-85 °C	-67 °C	-35 °C
分子量	20.0	36.5	80.9	127.9

問 1 (I) 次の二つの化学反応式(I)(II)の空欄に, 反応が右に進むものには「→」, 左に進むものには「←」, 反応しないものには「×」を入れよ。



(2) ハロゲン化物イオンの還元力の強さの順を $\text{A}^- > \text{B}^- > \text{C}^- > \text{D}^-$ (ABCD は該当する元素記号)のように書き, そのような順になる理由を, イオン化エネルギー・電子親和力・電気陰性度のうち, ハロゲン化物イオンの還元力の強さに最も影響あるものとの関係を含めて 60 文字以内で記せ。

問 2 ハロゲン化合物の沸点に関する以下の文の空欄 ア ~ ウ に入る適切な語句, 空欄 エ , オ に入る適切な分子式を記せ。

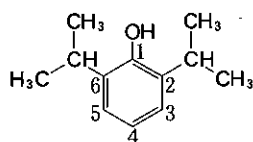
ハロゲン単体の沸点が, 原子番号が大きい元素の単体ほど高くなるのは, 分子量が大きい分子ほど分子間に働く弱い引力である ア 力が大きいからであり, 同様の理由でハロゲン化水素の沸点も分子量が大きいほど高い。しかし, HF の沸点のみは他のハロゲン化水素より高い。この理由は, HF 分子では共有結合の イ が大きく, 分子間で特に強い ウ 結合を形成しているからである。典型元素の水素化合物の同様な関係は エ と オ の間にも見られる。これとは異なり, 下の問題のように有機フッ素化合物分子では イ が予想外に小さく, 分子量が大きくても沸点は低い。

II 次の文を読み、下記の問い(問3～問8)に答えよ。

19世紀には吸入麻酔薬として、ジエチルエーテルや が使われた。しかし、現在ではこれらの物質はわが国では使用されていない。その後、有機ハロゲン化合物に次々と麻酔作用が発見され、ハロタン(CF_3CHClBr)、エンフルラン($\text{CHFClCF}_2\text{OCHF}_2$)、フルロキセン($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$)、メトキシフルラン($\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$)や、現在わが国でもおもに用いられているイソフルラン($\text{CF}_3\text{CHClOCHF}_2$)やセボフルラン($(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{F}$)が知られている。これらの中には、光学異性体をもつ物質もあるが、その場合には光学異性体の混合物として用いられる。^①

これらの有機フッ素化合物の合成では、 F_2 と炭化水素の反応は制御がむずかしいので、 Cl_2 と炭化水素の反応で、いったん、塩化物を得てから、置換反応によりフッ素化物に変換する。^②また、塩素化の段階で過剰に反応が起こった場合には、還元剤を使ってC-Cl結合をC-H結合に戻すことも行われる。^③

古くから使われてきた吸入麻酔薬であるが、その詳しい作用機構はまだ明らかになっていない。最近、やはり吸入麻酔薬であるデスフルラン($\text{CF}_3\text{CHFOCHF}_2$)が、神経細胞表面に存在するタンパク質と分子間結合するようすが明らかにされた。^④おもしろいことに、まったく分子構造が異なるが麻酔作用が知られているプロポフォール(構造式1)も同じタンパク質と分子間結合できることが示された。^⑤



1 (数字1～6は炭素原子の位置番号)

問3 次の文は、空欄 に入る物質の性質を表している。空欄 に入る物質名を答えよ

アセトンとヨウ素の反応と同様な反応で、アセトンを塩基性条件で次亜塩素酸と反応させると生成する。分子量119.5。

問4 ハロタン(A)、エンフルラン(B)、フルロキセン(C)、メトキシフルラン(D)、イソフルラン(E)、セボフルラン(F)のうち、下線部①のように光学異性体の混合物として用いられるものはどれか、適するものをすべて選び記号A～Fで答えよ。

問5 下線部②のような反応を室温で行う時、必須となる反応条件は何か。

問6 下線部③のような工程の一つに、塩化物 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{OCHF}_2$ と還元剤である同物質量の2-プロパノール($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)との反応でイソフルランを得るという反応がある。この反応の化学反応式を、構造式を用いて記せ。

問 7 下線部④のようなデスフルランとタンパク質の分子間結合部位で、デスフルラン分子を取り巻いて接しているアミノ酸の組み合わせとして、上記問 2 の有機フッ素化合物の特徴から予想されるものは以下のア～エのうちどれか。記号ア～エで答えよ。

- (ア) グルタミン・アスパラギン・グルタミン・トレオニン・グルタミン・チロシン
- (イ) イソロイシン・イソロイシン・フェニルアラニン・トレオニン・イソロイシン・バリン
- (ウ) リシン・セリン・リシン・トレオニン・トレオニン・リシン
- (エ) アスパラギン酸・アスパラギン酸・チロシン・グルタミン酸・トレオニン・アスパラギン酸

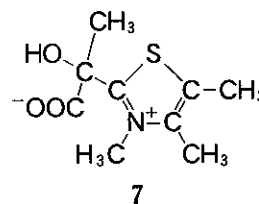
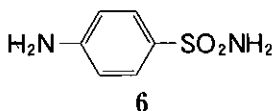
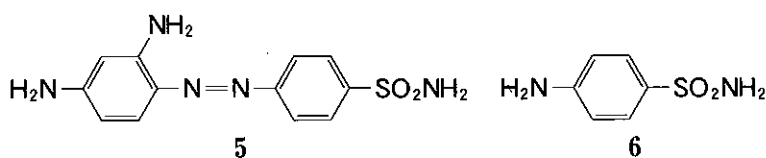
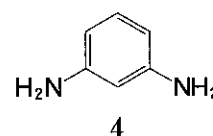
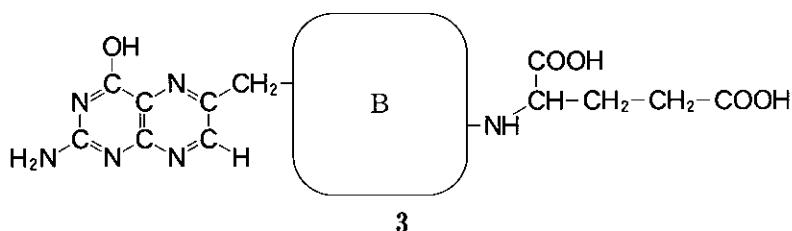
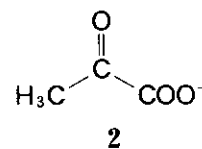
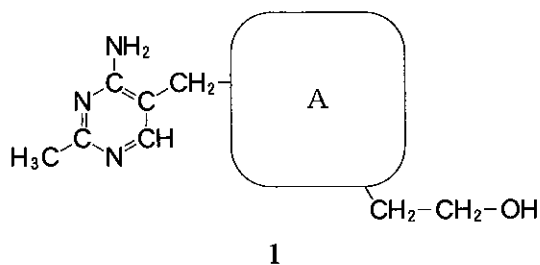
問 8 下線部⑤のプロポフェールの正式な名称は「2,6-ジイソプロピルフェノール」である。これは、イソプロピル基($(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$)が二つベンゼン環に結合したフェノールであることを意味する。数字「2,6-」はイソプロピル基が結合しているベンゼン環の炭素原子の位置番号を示している(構造式 1)。異なる位置番号(x, y)の「x, y-ジイソプロピルフェノール」という名称の位置異性体はプロポフェールを含めて何種類存在するか。

4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問4)に答えよ。

江戸時代から明治時代にかけて脚気(かっけ)は、ときに年間数万人の死者を出す原因不明の病気であった。エイクマン・フंक・鈴木梅太郎らの研究により、白米中心の食事では摂取できない未知の必須栄養素が存在することが明らかにされ、1911年、フंकはこの物質をビタミンと呼ぶことを提案した。これよりはるか以前の1883年、高木兼寛は、脚気の原因が白米中心の不適切な食事にあることに気づき、海軍の練習航海でこれを証明することで、その後の多くの国民の生命を救った。現在、ビタミンB₁として知られるこの物質はチアミンと呼ばれ、1935年頃、その構造式1が決定された。チアミンは、グルコースの代謝分解に必要な物質で、グルコースの分解で生成するピルビン酸(構造式2)のカルボニル基にチアミン2リン酸のAの部分(チアゾリウムという)が付加反応した後、引き続く過程がアデノシン3リン酸(ATP)の生合成へと続く。したがって、チアミンの欠乏はATP不足を生み脚気を発症する。

同様に、生命に必要な物質に葉酸(構造式3)がある。ヒトは、この物質を生合成することはなく食事で摂取するが、細菌は生合成する。1932年、ドーマクはアゾ色素の薬理効果を研究して、*m*-フェニレンジアミン(構造式4)とジアゾニウム塩Cとの反応により合成されるプロントジル(構造式5)に抗菌作用があることを見出した。その後、この抗菌作用は、体内で分解生成する化合物D(構造式6)によることが明らかにされ、この構造に類似した、細菌の発育を阻止する一連の医薬品を 剤という。この化合物Dの作用機構では、葉酸のBの部分の原料となる化合物Eと化合物Dの構造がよく似ているため、細菌の葉酸合成酵素が誤って化合物Dを取り込んで酵素基質複合体を生成してしまい、葉酸の生合成が停止される。ヒトには、葉酸を合成する過程がないので化合物Dはヒトにはあまり影響がないとされる。

合成的には、化合物Eは、トルエンから出発し、濃硝酸と濃硫酸の混酸と反応させた後、パラ置換生成物Fのみを過マンガン酸カリウム酸化あるいは二段階の空気酸化で化合物Gとし、塩酸とともに金属スズと反応させることで得られる。



問 1 高木は脚気の原因が食事におけるタンパク質と炭水化物の比，すなわち食品に含まれる窒素：炭素の質量比にあると考えていた。白米 100 g には，炭水化物 77.1 g，タンパク質 6.0 g が含まれる。白米の炭水化物がすべてデンプンであり，タンパク質が，すべてグリシンが縮合してできていると仮定するとき，白米の窒素：炭素の質量比(1 : x)の整数 x を求めよ。なお，デンプン，タンパク質の重合度はいずれも，十分大きいとする。

問 2 下線部のチアミン 2 リン酸のピルビン酸との付加反応を考慮すると，チアゾリウム的一种であるトリメチルチアゾリウムはピルビン酸に付加反応して構造式 7 のような双性イオンを生成すると考えられる。陽イオンであるトリメチルチアゾリウムの構造式を考えよ。

問 3 空欄 ア に入る適切な語句を記せ。

問 4 化合物 CEG の構造式を記せ。