

[「物理基礎・物理」「化学基礎・化学」「生物基礎・生物」]

(時間：2出題科目で120分)

注 意 事 項

- 1 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
- 2 出題科目、ページ及び選択方法は、下表のとおりです。

出題科目	ページ	選択方法
「物理基礎・物理」	1～2	
「化学基礎・化学」	3～4	左の3出題科目のうちから、あらかじめ届け出た2出題科目について解答しなさい。
「生物基礎・生物」	5～7	

- 3 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁および解答用紙の汚れ等に気付いた場合は、手を挙げて監督者に知らせなさい。
- 4 解答は、すべて解答用紙の所定の欄に記入しなさい。
- 5 問題冊子の余白は計算等に用いて構いません。
- 6 試験終了後、解答用紙のみを回収します。

化学基礎・化学

[1] 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

硫酸は、医薬品、界面活性剤、肥料、繊維等の原料としてよく利用されている。この硫酸は、硫黄もしくは黄鉄鉱(FeS_2)を燃焼することにより得られる SO_2 を酸化し、(ア)に変換した後、最終的に(イ)と反応させることで得られる。

さて、硫酸は様々な反応を起こすことが知られている。例えば、濃硫酸はショ糖と反応させると、(ウ)を生じる。この反応は、化合物中から(イ)を発生させて遊離させるために起こる。

問1 (ア)～(ウ)に当てはまる適切な語句を入れよ。

問2 黄鉄鉱を燃焼したときの反応式を示せ。

問3 濃硫酸と希硫酸の性質の違いを説明せよ。

問4 銅に濃硫酸を加え加熱したときの反応式を示せ。

問5 問4で示した反応式について、どのような反応が起こったのかを銅と硫黄の酸化数の変化に着目して説明せよ。

[2] 次の文章を読み、問1～問8に答えよ。

同体積のトルエンと水を混合すると、2層を形成する。そこに安息香酸を加えると、2層に溶解して平衡に達する。安息香酸の濃度を変えて4回実験を行い、それぞれの実験におけるトルエン層中の安息香酸のモル濃度(C_T)と水層の安息香酸のモル濃度(C_W)を酸塩基滴定で決定した。表1にその結果とともに、いくつかの計算結果を記す。

表1 安息香酸のトルエン層と水層への分配 (数値の単位はモル濃度 mol/L である。計算値の項目 C_{Tm} , C_{Td} , C_{Wm} , C_{Wi} については問3と問6を参照せよ。a, bは問4の解答となる値、c～fは問7の解答となる値である。)

実験番号	1	2	3	4	
実験値	C_T	0.0646	0.1365	0.1995	0.2697
	C_W	0.00695	0.01149	0.01461	0.01758
計算値	C_{Tm}	0.0410	0.0693	0.0889	0.1076
	C_{Td}	a			b
	C_{Wm}	c	d	e	f
	C_{Wi}	0.00064	0.00083	0.00094	0.00103

問1 2層を形成している2種の液体に物質が溶解し、それぞれの層の濃度が一定になった状態を分配平衡という。安息香酸をトルエンと水の2層に溶解した場合、分配平衡は分配係数 K によって次のように定義される。

$$K = C_T / C_W \quad (1)$$

4つの実験について、 K の値を有効数字2桁まで求め、解答欄の座標上に4つの●印で記せ。

問2 トルエンに溶解したとき、安息香酸は水素結合の形成によって2分子が結合し、2量体となることが知られている。水素結合を点線で示し、2量体の構造式を描け。

問3 トルエン層中の安息香酸は单量体と2量体の間で次のような平衡にあると考えられる。



この平衡は2量体形成の平衡定数 K_{dim} を用いて、次のように定義される。

$$K_{\text{dim}} = C_{Td} / C_{Tm}^2 \quad (3)$$

ここで、 C_{Td} はトルエン層中の安息香酸2量体のモル濃度、 C_{Tm} はトルエン層中の单量体のモル濃度である。

C_{Tm} を C_T と K_{dim} で表す式を導け。

問 4 表の値から、実験 1 と実験 4 における C_{T_d} の値(表 1 の a と b)をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。

問 5 表の値から K_{dim} の値を有効数字 2 桁で求めよ。

問 6 水層中の安息香酸は酸解離平衡によって解離している。水層中の分子型の安息香酸濃度を C_{W_m} 、水層中のイオン型の安息香酸濃度を C_{W_i} 、また酸解離平衡定数を K_a とすると、酸解離平衡は次式で定義される。

$$K_a = (C_{W_i} \times [H^+]) / C_{W_m} \quad (4)$$

C_{W_i} を C_w と K_a で表す式を導け。

問 7 4 つの実験の C_{W_m} の値(表 1 の c ~ f)をそれぞれ有効数字 3 桁で求めよ。

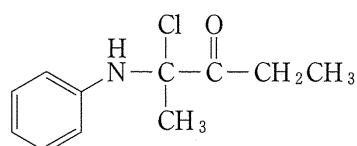
問 8 問 1 で分配係数を求めたが、それとは別な分配係数としてトルエン層中の単量体のモル濃度(C_{T_m})と水層中の分子型のモル濃度(C_{W_m})の比 K_D を考えることができる。すなわち、

$$K_D = C_{T_m} / C_{W_m} \quad (5)$$

である。各実験について K_D の値を有効数字 2 桁まで計算し、問 1 と同じ解答欄の座標面に 4 つの×印で記せ。

[3] 有機化合物に関する(1)~(5)の記述を読み、問 1 ~ 問 8 に答えよ。構造式は下の例に従って書くこと。原子量は次の値を用いること。C = 12.0, H = 1.01

構造式の例 :



- (1) 炭素、水素からなる芳香族化合物 A がある。この化合物 A の元素分析を行った結果、炭素が 91.47 %、水素が 8.53 % 含まれていることがわかった。また質量分析によりその分子量は 118.1 であることが確認された。化学的な性質を調べた結果、化合物 A は中性の化合物であった。
- (2) 化合物 A にオゾンを作用させた後、亜鉛と塩酸を用いて還元すると化合物 B と C の 2 種類が得られた。化合物の性質を調べるため、トレンス試薬([Ag(NH₃)₂]OH 水溶液)を加えたところ化合物 C においてのみ、銀の析出が観測された。一方、化合物 B は、ヨードホルム反応を示し、黄色沈殿 D を与えた。また、化合物 C は酸化すると刺激臭のある化合物 E を与えた。なお、ヨードホルム反応は、化合物を入れた試験管に、最初にヨウ素とヨウ化カリウムの水溶液を加え、続いて水酸化ナトリウム水溶液をヨウ素の色が消えるまで加え、約 60 °C の温水に浸して行った。
- (3) 化合物 A に塩化水素を作用させると、化合物 F が主生成物として得られた。
- (4) 化合物 A に、硫酸存在下、過マンガン酸カリウム水溶液を作用させると、化合物 G, H が得られ、機器分析により、化合物 G と化合物 B は同じ化合物であることが分かった。化合物 H は気体であり、石灰水に通じると白色沈殿が生じた。
- (5) 化合物 E は、硫酸を触媒として加えて過剰のエタノールと反応すると桃の香りのする化合物 I を与えた。

問 1 化合物 A の構造式を書け。

問 2 化合物 B の構造式を書け。

問 3 化合物 C とトレンス試薬との反応式を書け。

問 4 化合物 D の生成する反応式を書け。

問 5 化合物 E の構造式を書け。

問 6 化合物 F の構造式を書け。

問 7 化合物 H の構造式を書け。

問 8 化合物 I の構造式を書け。