

化 学

医学部・工学部・応用生物科学部

問 題 冊 子

注意事項

1. 試験開始の合図があるまで、本問題冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は 8 ページで、解答用紙は 5 枚、白紙は 3 枚である。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には、ただちに試験監督者に申し出ること。
3. 受験番号は 5 枚の解答用紙それぞれの指定した欄すべてに必ず記入すること。
4. 問題は 5 題である。工学部・応用生物科学部への受験生は、5 題すべてに解答すること。
5. 医学部への受験生は、問題 **1** , **2** , **3** , **4** に解答すること。 **5** の解答用紙には×印を付すこと。
6. 解答は解答用紙の指定の箇所に記入すること。指定箇所以外に記入された解答は採点の対象としない。
7. 解答用紙は持ち帰らないこと。問題冊子および白紙は持ち帰ること。
8. 大問ごとに満点に対する配点の比率を表示してある。
9. 必要があれば、次の数値を用いよ。

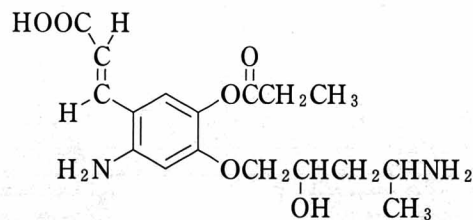
原子量：H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5,
Cu = 63.5, Pb = 207

ファラデー定数 = 9.65×10^4 C/mol, アボガドロ定数 = 6.02×10^{23} /mol

気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

構造式は、次の例にならい簡略に記せ。ただし、特に指定のない限り光学異性体を考慮する必要はない。

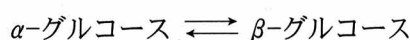
(例)



1 次の文を読み、以下の問1と問2に答えよ。計算結果は有効数字2桁で示せ。

(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

純粋な α -グルコースの結晶を水に溶かすと、次第に β -グルコースへと変化していき、やがて α -グルコースと β -グルコースの平衡混合物となる。これは、環状構造のグルコースの環が開いて鎖状構造となり、この鎖状構造のグルコースがまた環状構造に戻るとき、 α -グルコースと β -グルコースに変わるからである。この反応は可逆反応であり、鎖状構造のグルコースの量はごくわずかで無視できるので、次のような平衡反応式で表すことができる。



純粋な α -グルコースの結晶を水に溶かし、平衡状態に至る途中での α -グルコースのモル濃度を $[A]$ で、その時に存在する β -グルコースのモル濃度を $[B]$ で表すと、正反応の反応速度 v_1 は $v_1 = k_1[A]$ で表され、逆反応の反応速度 v_2 は $v_2 = k_2[B]$ で表すことができる。 k_1 および k_2 はそれぞれの反応の速度定数である。このとき見かけの反応速度 v は式①のように書くことができる。

$$v = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \quad \text{.....①}$$

最初に溶かした α -グルコースのモル濃度を $[A]_0$ とすると、 β -グルコースのモル濃度 $[B]$ は、

$$[B] = \boxed{\text{ア}} - \boxed{\text{イ}} \quad \text{.....②}$$

であるので、式①に代入すると、

$$v = \boxed{\text{ウ}} \times \boxed{\text{イ}} - \boxed{\text{エ}} \times \boxed{\text{ア}} \quad \text{.....③}$$

となる。

平衡状態では $v = 0$ となるので、平衡状態での α -グルコースのモル濃度を $[A]_e$ で表すと、次のような関係が成り立つ。

$$\boxed{\text{エ}} \times \boxed{\text{ア}} = \boxed{\text{ウ}} \times \boxed{\text{オ}} \quad \text{.....④}$$

式③と式④より、 v は、

$$v = \boxed{\text{ウ}} \times (\boxed{\text{イ}} - \boxed{\text{オ}}) \quad \text{.....⑤}$$

となる。ここで、 $(\boxed{\text{イ}} - \boxed{\text{オ}})$ を見かけのモル濃度とすると、 v は見かけのモル濃度に比例し、比例定数 $\boxed{\text{ウ}}$ は、見かけの反応の反応速度定数と考えることができる。

この反応の平衡定数を K とし、平衡状態での β -グルコースのモル濃度を $[B]_e$ で表すと、

$$K = \frac{[B]_e}{[A]_e} = \frac{\boxed{\text{カ}}}{\boxed{\text{エ}}} \quad \text{.....⑥}$$

である。

式④と式⑥より k_1 は、

$$k_1 = \frac{\boxed{\text{ウ}} \times \boxed{\text{キ}}}{\boxed{\text{ア}}} \quad \text{.....⑦}$$

である。

問 1. 文中の ア ~ キ にあてはまるものを、次の (a) ~ (i) の中から選び、それぞれの記号で答えよ。

- | | | |
|-------------------|-------------|-------------------|
| (a) k_1 | (b) k_2 | (c) $(k_1 + k_2)$ |
| (d) $(k_1 - k_2)$ | (e) K | (f) $[A]_0$ |
| (g) $[A]$ | (h) $[A]_e$ | (i) $[B]_e$ |

問 2. 0.180 g の α -グルコースをすばやく純水に溶かし 100 mL の溶液とした。この溶液の α -グルコースの割合を温度一定の下で 10 分後と 20 分後に調べたところ、それぞれ 88.4 % と 78.9 % であった。以下の (1) ~ (5) に答えよ。

- (1) 10 分から 20 分の間の平均の反応速度 $[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})]$ を計算せよ。
- (2) 10 分から 20 分の間の平均の見かけのモル濃度 $[\text{mol}/\text{L}]$ を計算せよ。ただし、平衡状態での α -グルコースの割合を 36.0 % とする。
- (3) この平均の反応速度を用いて、10 分から 20 分の間の反応速度定数 $[\text{/min}]$ を計算せよ。
- (4) 正反応の反応速度定数 $k_1 [\text{/min}]$ を計算せよ。
- (5) 30 分後の α -グルコースの割合 [%] を計算せよ。

2 次の文を読み、以下の問1から問3に答えよ。計算結果は有効数字3桁で示せ。

(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

不揮発性溶質が溶媒に溶けた希薄溶液の蒸気圧 p [Pa] と純溶媒の蒸気圧 p_0 [Pa] の間には、溶質粒子の物質量を n [mol]、溶媒の物質量を N [mol] とすると式①が成り立つ。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{N}{N+n} \dots\dots\dots ①$$

そこで、蒸気圧降下 $p_0 - p$ は以下の式で与えられる。

$$p_0 - p = p_0 \times \boxed{\text{ア}} \dots\dots\dots ②$$

希薄溶液では N に比べて n は極めて小さいとみなせるので、式②は次のように近似できる。

$$p_0 - p = p_0 \times \boxed{\text{イ}} \dots\dots\dots ③$$

$\boxed{\text{イ}}$ は一定量の溶媒に対する溶質の量であり、質量モル濃度に比例する。希薄溶液の蒸気圧降下は、溶質の種類に関係なく、全溶質の質量モル濃度に比例することが実験的に示されている。

いま、2つの容器に100 g ずつの水を入れ、一方の水には0.468 gの塩化ナトリウムを、他方には3.42 gのスクロース(シヨ糖) $C_{12}H_{22}O_{11}$ を溶かし、それぞれ溶液A、溶液Bとした。塩化ナトリウムはすべて電離するものとする。このとき、溶液AおよびBに存在する水の分子数は $\boxed{\text{a}}$ 個である。さらに、溶液中に存在する全溶質粒子を考慮すると、溶液AおよびBにおける溶質粒子と溶媒分子の比率は、それぞれ1： $\boxed{\text{b}}$ 、および1： $\boxed{\text{c}}$ である。

上記の溶液AおよびBが入った2つの容器を図1のような十分細い管で連結して密閉する。容器および連結管を25℃に保ち、コックを開けて長時間放置すると、両方の溶液の水蒸気圧が等しくなり平衡に達するまで水分子の移動が続き、溶液 $\boxed{\text{ウ}}$ から溶液 $\boxed{\text{エ}}$ へ水が $\boxed{\text{d}}$ g 移動する。

次に、この実験を、コックを開く前に微量の酵素インベルターゼをAとBそれぞれに等量加えた後に行う。インベルターゼは以下の反応を触媒する。



すべてのスクロースが反応したと仮定すると、 $\boxed{\text{e}}$ molの水分子が消費され、最終的に溶液 $\boxed{\text{オ}}$ から溶液 $\boxed{\text{カ}}$ へ水が $\boxed{\text{f}}$ g 移動して、水分子の移動は停止する。ただし、容器の空間部の水蒸気の量は無視できるものとする。また、インベルターゼが蒸気圧降下に及ぼす影響は無視できるものとする。

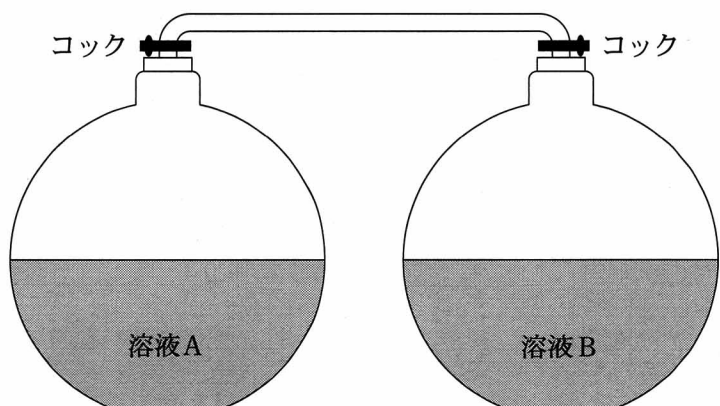


図1

次に、水蒸気圧の平衡化現象を利用した以下の実験を考える。
 塩化ナトリウムが高濃度(2.00 mol/L)に溶けた水溶液Cと、あるタンパク質が濃度 3.00×10^{-3} mol/L で溶けた水溶液Dを用意する。図2のように、密閉した容器の中に入れた1.00 mLの水溶液Cの上部に、 5.00×10^{-3} mLの水溶液Cと 5.00×10^{-3} mLの水溶液Dとを混ぜて作った液滴(水溶液E)を置く。25℃で長時間放置すると、密閉空間の中で水分子の移動が起こり平衡に達する。このとき、水溶液Eの液量は、水が移動する前と比べて になる。

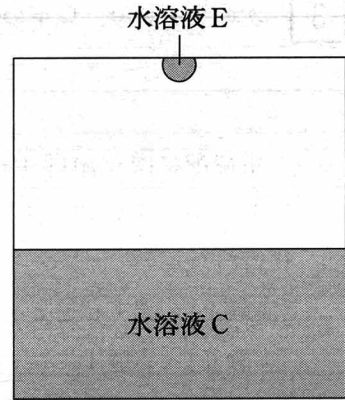


図2

一般に、親水コロイドであるタンパク質は、多量の電解質によって水和水を奪われ、コロイド粒子どうしが集まって沈殿する。この実験の水溶液E中では、塩化ナトリウムの濃度がゆるやかに上昇するため、タンパク質分子がごくゆっくりと沈殿し、分子が規則的に配列した分子結晶を得ることができる。

問 1. 文中の および にあてはまる、 n および N を用いた適切な文字式を答えよ。 ~ にはAまたはBの記号を、 ~ には適切な数値を答えよ。

問 2. にあてはまる最も適切なものを以下の①～⑤の中から選び、番号で答えよ。
 ① 約9/10倍 ② 約1/2倍 ③ 約1/5倍
 ④ 約1/10倍 ⑤ 約2倍

問 3. 文中の下線部の現象を何と呼ぶか答えよ。

3

次の文を読み、以下の問1から問5に答えよ。計算結果は有効数字2桁で示せ。

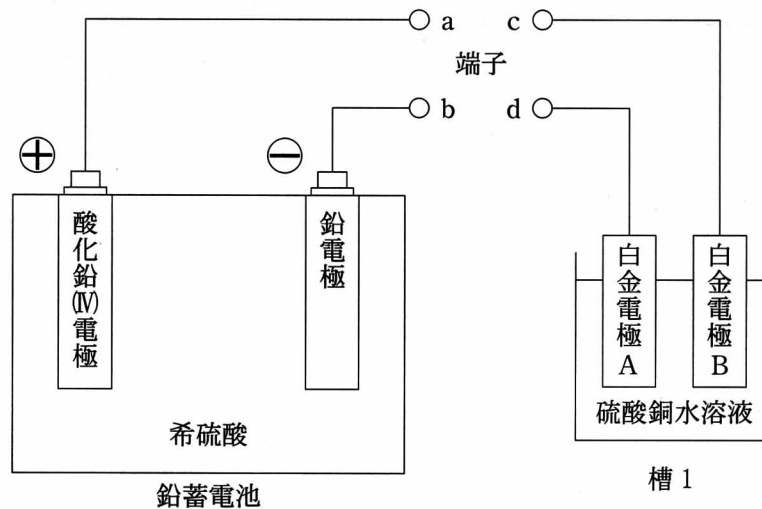
(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

希硫酸に酸化鉛(IV)電極と鉛電極を浸した鉛蓄電池と、 1.0×10^{-2} mol/Lの硫酸銅水溶液 1.0×10^2 mLに白金電極を浸した槽1を下図のように組み立て、以下の実験をI、II、IIIの順に行った。

[実験I] 端子aとcをつなぎ、端子bとdをつないで槽1の変化を1分間観察した。

[実験II] 実験Iに続いて、端子aはdと、端子bはcとつなぎ変えて槽1の変化を1分間観察した。

[実験III] 実験IIと同じ端子の接続で電流計を接続し電流を測定したところ、平均して2.0 Aの電流が1時間20分25秒間流れた。



問1. 実験Iにおいて、鉛蓄電池の酸化鉛(IV)電極と鉛電極、および槽1の白金電極Aと白金電極Bで起こる反応を、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。

問2. 実験IIにおいて、白金電極Aと白金電極Bでどのような変化が観察されるか答えよ。

問3. 実験IIIにおいて、鉛蓄電池の酸化鉛(IV)電極および鉛電極の質量はどのように変化したか、それぞれの増減と変化量[g]を答えよ。

問4. 実験IIIを開始した最初は鉛蓄電池の希硫酸の量は1.0 Lで、質量パーセント濃度は30%であった。実験III終了後の希硫酸の質量パーセント濃度を求めよ。ただし、質量パーセント濃度で30%の希硫酸の密度は 1.25 g/cm^3 とする。なお、 $1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$ である。

問5. 実験IIIにおいて、時間経過に伴って白金電極Bでどのような変化が起こるか答えよ。ただし、電極で生成する物質がある場合は、気体では物質名を、固体では物質名と最終析出量[mol]を記せ。

4 次の文を読み、以下の問1から問7に答えよ。 (配点比率 医：25%，工・応生：20%)

一般にアミノ酸とは、 性の官能基であるアミノ基と 性の官能基であるカルボキシ(ル)基を同一分子内にもつ化合物の総称であるが、その中でもアミノ基とカルボキシ(ル)基が同じ 原子に結合しているものを α -アミノ酸という。生命活動に重要な役割を果たしているタンパク質は、多数の α -アミノ酸が縮合重合(縮重合)した化合物である の中でも分子量約 10,000 以上の高分子化合物である。天然のタンパク質を構成する α -アミノ酸は約 種類が知られており、それぞれに特有な置換基(側鎖)の構造によってアミノ酸としての性質が異なる。水溶液中ではアミノ酸は陽イオン、、および陰イオンのイオン種が平衡状態にあるが、これらの比率は溶液の pH によって変化する。

今ここに天然のタンパク質の構成成分である2種類の α -アミノ酸、A と B がある。これらを出発物質として以下の実験 I ~ IV を行った。

[実験 I] アミノ酸 A と B を脱水縮合させてできた混合物を分離して、分子量 146 の化合物 C および D を得た。

[実験 II] アミノ酸 A をメタノールに懸濁し、酸を触媒として反応させて分子量 89 の化合物 E を得た。

[実験 III] 化合物 E をアミノ酸 B と反応させ、脱水縮合体 F を得た。

[実験 IV] 化合物 F の含水メタノール溶液に 25 °C で NaOH を加えて加水分解した後、反応液を中和して化合物 D を得た。

問 1. 上の文中の ~ にあてはまる適切な語句あるいは数字を答えよ。

問 2. 下線部の結果生じた結合の説明として、次の(a)~(e)の記述のうち、正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (a) この結合はアミド結合の一種であるが、この場合特にポリアミド結合とよばれる。
- (b) 6,6-ナイロンの合成反応においても同様な結合が生成する。
- (c) この結合を構成する >N-H 基 と >C=O 基 の間で形成される水素結合はタンパク質の二次構造の形成に寄与している。
- (d) この結合はビウレット反応による橙黄色の呈色に関与する。
- (e) この結合はアミラーゼによって加水分解される。

問 3. アミノ酸 A と B を推定し、それぞれの名称を答えよ。

問 4. 化合物 C, D, E および F の構造式を示せ。ただし、立体異性体は無視してよい。

問 5. 化合物 A~F のうち、互いに構造異性体の関係にあるものすべてを、例にならって記号で答えよ。

解答例：G と H, I と J と K

問 6. 化合物 A~F のうち、不斉炭素原子をもたないものがあればすべてを記号で答えよ。ない場合には「なし」と記せ。

問 7. 強酸を加えて pH を 1.0 に調整した 0.10 mol/L のアミノ酸 B の水溶液に 2.0 mol/L の NaOH 水溶液を滴下しながら pH を測定したところ、pH = 2.3 付近で NaOH 水溶液の滴下量に対する pH の変化が最も小さくなることが観察された。以下の(1)、(2)に答えよ。

(1) pH = 2.3 付近で起きている反応のイオン反応式を示せ。

(2) pH = 2.3 でのアミノ酸 B の各イオン種の濃度について、正しいものを次の(a)~(d)の中から選び記号で答えよ。

(a) 陽イオン >

(b) 陽イオン =

(c) = 陰イオン

(d) < 陰イオン

5

次の文を読み、以下の問1から問7に答えよ。

(配点比率 医：0，工・応生：20%)

炭素、水素、酸素のみからなる分子量72.0の鎖式構造をもった化合物Aの元素分析値は、炭素：66.7%，水素：11.1%であった。この元素分析値と分子量より得られる分子式から、さまざまな異性体が考えられる(ただし、C=C二重結合の炭素原子に酸素原子が結合した化合物および環式化合物はここでは無視するものとする)。構造に関する知見を得るため、化合物Aをフェーリング液と反応させたところ、変化が見られなかったので、化合物Aは 基を有していないことがわかった。また、ヨードホルム反応を試みたところ、黄色の沈殿を生じた。化合物Aに金属ナトリウムの小片を加えると水素ガスが発生したことから、化合物Aは 基を有していることが確認された。さらに、化合物Aは臭素水を脱色した。なお、化合物Aには幾何異性体は存在しないが、光学異性体が存在する。

問1. 化合物Aの分子式を示せ。

問2. および にあてはまる適切な語句を答えよ。

問3. 化合物Aの構造式を示し、不斉炭素原子の右肩に*を付けよ。

問4. 化合物Aの構造異性体の中で、フェーリング液と反応する化合物の構造式を2つ示せ。

問5. 化合物Aの構造異性体の中で、ヨードホルム反応を起こす化合物の1つを用いてこの反応を化学反応式で示せ。

問6. 化合物Aの構造異性体の中で、金属ナトリウムの小片を加えると水素ガスを発生する化合物の構造式を4つ示せ。

問7. 化合物Aの構造異性体の中で、臭素水を脱色するが、金属ナトリウムの小片を加えても水素ガスを発生しない化合物の構造式を1つ示せ。