

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 ~ 13	ページ
生 物	14 ~ 20	ページ

化 学

答えは、すべて解答用紙に記入せよ。数値を解答する場合の有効数字のけた数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切なけた数で解答すること。気体はすべて理想気体とする。必要ならば、以下の値を用いよ：原子量 H : 1.00, C : 12, N : 14, O : 16.0, Na : 23.0, S : 32.0。
気体定数 : $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。 $\log_{10} 4$: 約 0.6, $\log_{10} 5$: 約 0.7。
構造式は問題文中に現れる構造式にならって記せ。

1. 次の文を読んで下記の問い(問1～問4)に答えよ。

18族元素は と呼ばれ、単原子で分子として存在する^①一般的には化学的に不活性な元素である。安定な分子を構成する原子やイオンは、最外殻電子配置として と等電子構造をもつ。しかし、第3周期以降の元素の化合物中の原子は、リン酸や硫酸の例からもわかるように、必ずしも18族元素の電子配置をとらないこともある。第5周期の18族元素であるキセノン(Xe)の固体は、圧力101.3 kPa、温度161 Kで融解し、その融解熱は2.29 kJ/molである。さらに、同圧力、温度165 Kで沸騰し、その蒸発熱は12.61 kJ/molである。また、キセノン(固)の単位格子は面心立方格子(図1)であり、単位格子内に含まれる原子数は 個、単位格子内に含まれる分子間結合の数は である(図1において、最も短い原子間距離の2原子間において分子間結合が存在する)。したがって、圧力一定の条件で気体および液体のキセノンの比熱容量(物質1 molあたりの比熱)がいずれも20 J/(mol・K)で等しいとすると、圧力が一定のとき、気体の膨張には圧力(Pa)×体積増加量(m³)に相当するエネルギー(J)を必要とするので、101.3 kPa、161 Kで固体のキセノン原子2個の間に働く分子間力のエネルギーを計算すると kJ/molとなる。

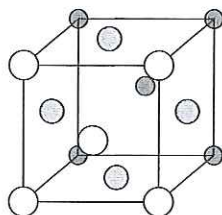
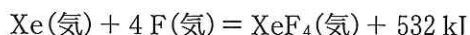


図1 面心立方格子(原子の色と大きさの違いは視点からの距離の違いを示す。)

キセノンは18族元素の一種であるが、^②化学的にきわめて安定であるというわけではない。18族元素には反応性がないと信じられていたため、その化学反応の研究はあまり進まなかったが、1962年、アメリカのパートレットにより、初めてキセノンの化学反応が報告されると、すぐに、ドイツのホッペは、キセノン(気)と酸化剤であるフッ素(気)を混合して光照射するとフッ化キセノン(II)が生成することを報告した。この反応では、フッ素(気)の分圧を高めることで、フッ化キセノン(IV)やフッ化キセノン(VI)が生成する。これら三種類の化合物はいずれも室温で固体の化合物である。反応はいずれも発熱反応で、例えば、フッ化キセノン(IV)の熱化学方程式は、F₂(気)の解離エネルギーが158 kJ/molなので、



である。また、XeF₄(固)の昇華熱は62 kJ/molである。

問 1 空欄Aに入る適切な語句を答えよ。また、空欄 a b c に入る適切な数字を答えよ。ただし、c では、固体の体積は 0 m^3 と考えよ。

問 2 1 mol の固体のキセノンを圧力 101.3 kPa で温度 100 K から 200 K の範囲で加熱した時に加えた熱量(kJ)と温度(K)の関係のグラフを概略して描け。ただし、固体のキセノンの比熱容量を液体のときの2分の1であるとし、横軸を加えた熱量、縦軸を温度とすること。また、縦軸、横軸には、温度と熱量の関係がわかるように適当に目盛と数値を付けること。

問 3 (1) 下線部①、ヘリウムやネオンが化学反応性に乏しい理由を30字以内で述べよ。

(2) 下線部②、キセノンがヘリウムやネオンに比べて化学反応性が高いことと最も関係が深いものは以下のどれか、記号で答えよ。

(a) キセノンの沸点は、ヘリウム(沸点： 4 K)やネオン(沸点： 27 K)よりかなり高い。

(b) キセノンの電子配置はヨウ化物イオンの電子配置と等しい。

(c) キセノンの電子親和力はカリウムのそれより小さい。

(d) キセノンのイオン化エネルギーは塩素のそれより小さい。

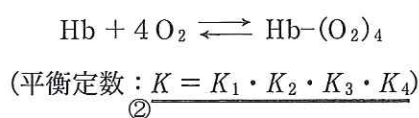
(e) 気体のキセノンの原子半径は、 XeF_2 分子中のキセノン原子に比べて約2倍である。

問 4 Xe (気)と F_2 (気)から固体のフッ化キセノン(IV)が生成する際の熱化学方程式を書け。

2. 次の文を読んで下記の問い(問1～問4)に答えよ。

高等動物は、酸素を取り入れて二酸化炭素を排出する呼吸を行っている。酸素は乾燥空気(101.3 kPa)中に体積にして21.0%含まれる。ほ乳類では肺で酸素を取り込むが、肺の内部は水蒸気で飽和されているので、体温37℃の肺では水の飽和蒸気圧(6.26 kPa)分だけ肺に入った空気の分圧は減少していて、肺に吸入された空気の酸素分圧($P_{I_{O_2}}$)も減少する。肺の奥にある肺胞では、酸素が血液に溶解する気液平衡状態にあり酸素が吸収されるので、肺胞での酸素分圧($P_{A_{O_2}}$)^①は $P_{I_{O_2}}$ から吸収された酸素の量だけ減少する。肺胞では代わりに血液から排出される二酸化炭素が存在し、その分圧($P_{A_{CO_2}}$)は5.33 kPaである。肺胞で吸収された酸素は体内で、ほとんど二酸化炭素と水に変換されるので、吸収された酸素がすべて肺胞内の二酸化炭素になるのではなく、排出される二酸化炭素物質量は取り入れた酸素物質量の80.0%程度である(ただし、肺胞においてもその全圧は、血液に吸収されない窒素分圧が高まるので101.3 kPaである)。

酸素は、肺胞で血液に溶解するが、水1Lには37℃、酸素分圧101.3 kPaのとき 1.1×10^{-3} molが溶解する。しかし、この量では、動物に必要な酸素量に到底足りない。血液中の赤血球にはヘモグロビン(Hb)と呼ばれるたんぱく質が存在し、これが酸素と可逆的に結合するので必要とする酸素量を供給することができる。ヒトのような高等動物のヘモグロビンは1分子あたり4分子の酸素と結合できる。ヘモグロビンは酸素が結合することで分子の形が変化し、4分子の酸素が結合した構造が最も安定である。したがって、酸素分子の結合数によって平衡定数は変化し、4段階の平衡定数をそれぞれ、 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 (数字1～4は1分子のヘモグロビンに結合する酸素分子数を示す)とすると K_4 が最も大きい。このため、1～3分子の酸素と結合したヘモグロビンはあまり存在せず、ヘモグロビンと酸素の平衡は、



とみなすことができる。ヘモグロビンは、分圧が4.0 kPaの酸素気体と血液が接しているときに全体の50%が酸素と結合した $\text{Hb}-(\text{O}_2)_4$ であり、酸素濃度の低い組織に移動すると効率的に酸素分子を放出する。日本人男性の血液に含まれる平均的なヘモグロビン量は0.13～0.18 g/mLである。また、ヘモグロビンの分子量は 6.5×10^4 である。

問1 下線部①、肺胞での酸素分圧 $P_{A_{O_2}}$ (kPa)を求めよ。

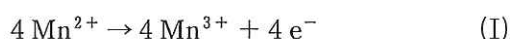
問2 肺胞で酸素が吸収されるとき、酸素分圧が101.3 kPaでは実質的に血液中のすべてのヘモグロビン分子に酸素が結合しているとみなすことができる。この酸素分圧のとき、37℃でヘモグロビン量が0.13 g/mLの血液1.0 Lは、何molの酸素を吸収することができるか。血液を比重1.06のヘモグロビン水溶液として考えよ。水の比重は37℃で1.00とする。

問 3 (1) 下線部②の平衡定数 K を、血液に溶解している酸素濃度 $[O_2]$ 、ヘモグロビン濃度 $[Hb]$ 、ヘモグロビン-酸素(4分子)複合体濃度 $[Hb-(O_2)_4]$ を使った式で表せ。

(2) 平衡定数 K は約 $5 \times 10^n [L^4 \cdot mol^{-4}]$ である。指数 n を求めよ。

問 4 水中の溶存酸素の定量は、原理的には、試料水に硫酸マンガン(II)を加えて酸素による酸化反応を経て、水酸化マンガン(III)を沈殿として生成させたのち、沈殿をヨウ化カリウム水溶液で再び還元し、この反応の生成物をチオ硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_3$) 水溶液で還元滴定する方法で行われる。以下の問い(1)(2)に答えよ。

(1) このマンガン(II)からマンガン(III)を経て、再びマンガン(II)に戻る2段階のイオン反応式は式(I)(II)のように書ける。式(I)(II)のイオン反応の際に、それぞれ同時に起こる還元反応、酸化反応のイオン反応式を書け。



(2) 下線部③の生成物の定量分析に、 $2.50 \times 10^{-1} mol/L$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いた。以下の実験操作の空欄アイウエに入る適切な数値あるいは語句を記せ。

固体のチオ硫酸ナトリウム5水和物 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$) ア g を正確に秤量し、100 mL のビーカーに入れる。蒸留水を加え、完全に溶かしてから、この溶液を残さず 200 mL の イ に入れる。蒸留水を標線まで加えてチオ硫酸ナトリウム標準水溶液を作製する。このチオ硫酸ナトリウム標準溶液を ウ に入れる。試料水溶液にデンプン水溶液を加えて エ 色にした試料水溶液の色が消えるまで、チオ硫酸ナトリウム標準溶液を滴下し滴定する。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。なお、光学異性体の構造式を答えるときには、一組の光学異性体を一つの構造式で記し、不斉炭素原子を[C*]で示せ。

6-ナイロンは図1の構造式に示すε-カプロラクタムが単独で開環重合してできた高分子である。図2の構造式に示す、δ-バレロラクトンは同様に重合してポリエステルを生成する。δ-バレロラクトンのように6個の原子で環構造を形成する化合物を六員環化合物という。

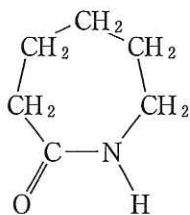


図1 ε-カプロラクタム

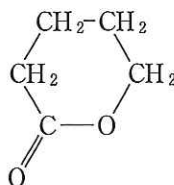


図2 δ-バレロラクトン

δ-バレロラクトンを水酸化ナトリウムで加水分解すると、ヒドロキシ基を有するカルボン酸ナトリウム塩化合物を得ることができる。このδ-バレロラクトンと同様に、六員環内にエステル基を有し分子式がC₆H₁₀O₂である複数種類の化合物Xを考える。δ-バレロラクトンと同様にXを加水分解し、強力な酸化剤を用いて十分に酸化した後、酸性にすると、それぞれ対応する構造の化合物Yが得られる。

- 問1 δ-バレロラクトンを重合させて得られるポリエステルの構造式を書け。
- 問2 Xは光学異性体を含めて何種類存在するか。
- 問3 Yの分子式がC₆H₁₀O₄となるときのYの構造式をすべて答えよ。
- 問4 Yの分子式がC₆H₁₀O₃となる場合の、Yの構造式を書け。
- 問5 互いに異なる構造異性体である二種類のXを反応させると、同一のYを生成する場合がある。このような場合のYの構造式を書け。
- 問6 Yとヘキサメチレンジアミンからナイロンが得られる場合がある。その場合のうち、光学異性体が存在しないYを用いた場合の化学反応式を答えよ。

4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。なお、計算値の答えは必要ならば四捨五入せよ。

タンパク質分子は、種々の α -アミノ酸が一定の順序で脱水縮合し、ペプチド結合によって多数連なったポリペプチドである。タンパク質分子を構成する α -アミノ酸の配列順序は、分子の形やタンパク質の性質をきめる重要な要素である。この配列順序は、そのタンパク質の(ア)構造といわれる。タンパク質では、一つのアミノ酸のペプチド結合した窒素原子に結合している水素原子と分子内または分子間の他のアミノ酸のペプチド結合した炭素原子に結合している酸素原子との間で、下式に示したような水素結合が形成される。



このような水素結合が、同一分子内の一つのアミノ酸と、それから数えて4番目のアミノ酸との間で多数形成されると、タンパク質分子は(イ)構造をとる。羊毛のやわらかさ、伸縮性および強度は(イ)構造に由来する。また、このような水素結合の形成により、シート状構造になることがある。(イ)構造やシート状構造はタンパク質の(ウ)構造といわれる。卵白を加熱すると凝固してゲル状になる。このとき、卵白中のタンパク質分子のペプチド結合は切れないが、水素結合やイオン結合などの組みかえがおこる。そのためタンパク質分子の高次構造が変化して、性質が変わる。これをタンパク質の(エ)という。タンパク質の(エ)は、熱のほか、酸や塩基、重金属イオンおよびアルコールなどによってもおこる。

問1 文中の空欄(ア)～(エ)に適切な語句を記せ。

問2 次の問い(1)と(2)に答えよ。

ロイシン[示性式： $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$]とバリン[示性式： $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$]を縮合重合して得られた高分子量のポリペプチドがある。このポリペプチド0.42gを分解し、発生したアンモニアを0.10 mol/L 硫酸水溶液 50 mL に吸収させた。未反応の硫酸を中和するのに、0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 60 mL が必要であった。

(1) 発生したアンモニアの物質質量(mol)を有効数字2桁で記せ。

(2) すべての窒素原子がアンモニアになったとすると、もとのポリペプチド中のロイシン部分は質量比で何%かを整数値で記せ。ただし、ポリペプチドの両末端部分は無視してよい。

問3 卵白に含まれているタンパク質のアルブミンにはシステインというアミノ酸が多く含まれている。システイン[示性式： $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$]というアミノ酸はタンパク質中ではジスルフィド結合を形成することもある。システインがジスルフィド結合により2量体を形成したアミノ酸をシスチンという。シスチンの構造式を示せ。ただし、立体異性体を区別して示す必要はない。

問 4 あるタンパク質の水溶液を試験管に少量取り，この水溶液に水酸化ナトリウムを数粒の加えて加熱した。溶液を室温まで冷却したのち，この水溶液に酢酸鉛(II)の水溶液を数滴加えたところ黒色沈殿が生じた。生じた黒色沈殿の化学式を記せ。

問 5 卵白から単離したアルブミン(分子量 4.5×10^4)とアミノ酸のアラニン(分子量 89)の水溶液をそれぞれビーカーに作った。ところが，容器にラベルを貼るのを忘れたため，両者の水溶液の区別がつかなくなった。これらの水溶液に試薬や器具を入れたりせず，また，これらの水溶液を加熱や冷却することなしに，両者の水溶液を区別したい。二つの水溶液を区別する方法を，その操作と結果を含む文で，句読点も含めて 80 文字以内で記せ。