

平成 31 年度 入学 試験 問題 (後期)

理 科

注 意

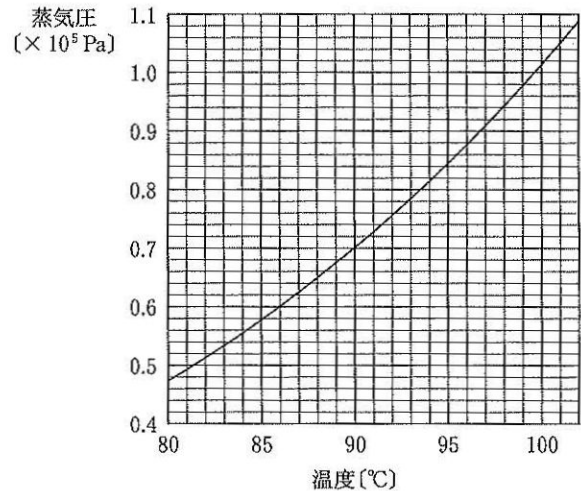
1. 合図があるまで表紙をあけないこと。
2. 物理、化学、生物のうちから 2 科目を選択し、別紙解答用紙に受験番号、氏名を記入すること。
(ただし受験票、入学願書に記入した 2 科目に限る。)
3. 選択した科目以外の科目(例えば物理、化学を選択した場合は生物)の解答用紙にも受験番号、氏名を記入し、全体に大きく×印をすること。
4. 解答は解答用紙の枠内に記入すること。
5. 選択した科目以外の解答用紙に解答を記入した場合、及び解答用紙に解答以外のことを書いた場合、その答案は無効とする。
6. 問題冊子は 1 冊、別紙解答用紙は各科目それぞれ 1 枚である。
7. 受験票は机に出しておくこと。

必要な場合には、次の値を用いよ。原子量 H : 1.0, C : 12, O : 16, Na : 23, S : 32, Cl : 35, I : 127

気体定数 : $8.3 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{K})$

I 以下の(A)~(E)に有効数字2桁の数字を記入せよ。ただし、空気は分子量29、温度300 Kの理想気体としてふるまうものとする。また、1 kgの物体にはたらく重力の大きさは9.8 Nであり、本問題が扱う範囲で変化しないものとする。

高い山では大気圧が低くなり、水が100℃未満で沸騰する。この山の標高と水の沸点の関係は、気体の状態方程式と水の蒸気圧から推定することができる。

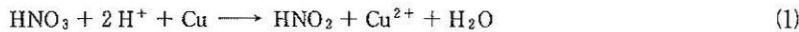


まず、大気を 1 m^3 の立方体の空気が積み重なったものと考え、空気の密度や圧力は、一つの立方体の内部では一様であるが、その上下にある立方体とでは、不連続に変化すると仮定する。この仮定のもと、標高0 mに底面を持つ 1 m^3 の標準大気圧の立方体内の空気の質量は(A) kgである。なお、標準大気圧は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、これは標高0 mの 1 m^2 の面積あたり(B) kgの空気の重力による力が働いていることを意味する。これらのことから、標高1 mにおける大気圧 $p(1)$ [Pa]は、標高0 mの大気圧 $p(0)$ [Pa]、すなわち標準大気圧と比べると、わずかではあるが(A) kgの分だけ小さくなる。これを数式で表すと、 $p(1) = p(0) - (A) \times 9.8$ となる。

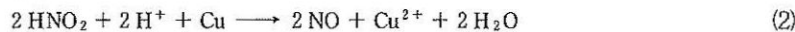
つぎに、 x を整数とし、標高 x (m)における大気圧を $p(x)$ [Pa]、標高 $x+1$ (m)の大気圧を $p(x+1)$ [Pa]とすると、 $p(x+1) = p(x) - (C) \times p(x)$ となり、これを变形して、 $\frac{p(x+1)}{p(x)} = 1 - (C)$ の関係が得られる。 n を正の整数とし、 $0 < a \ll 1$ のとき、 $(1-a)^n \approx 1 - na + \frac{n(n-1)}{2}a^2$ と近似できるので、標高3000 mでの大気圧は(D) Paとなる。上に示した水の蒸気圧曲線を使って(D) Paにおける水の沸点を読み取ると、(E) °Cになる。

II 硝酸と銅の反応の詳しい機構については、以下のことが知られている。

まず銅によって HNO_3 から HNO_2 が生じる。



この HNO_2 はすみやかに銅から電子を奪ってNOとなる。



ここで生成したNOは HNO_3 と反応して HNO_2 を再生するが、このとき2通りの反応を起こす。



問1 式(2)における HNO_2 のはたらきを電子の授受で表した反応式(半反応式)を書け。 HNO_2 を左辺にとること。

問2 式(4)の逆反応の式と式(3)から、 HNO_2 を消去した式を書け。 NO_2 を左辺にとること。

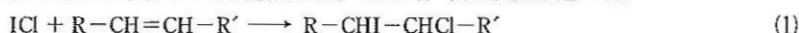
問3 問2の解答の式の反応を一部に利用した工業的製法は何というか。

問4 式(2)で生成したNOが式(3)と式(4)のどちらの経路で反応するかは、硝酸の濃度によって決まる。硝酸の濃度が高いときにはどちらが起こりやすいか。(3)または(4)で答えよ。またその理由は何か。

問5 式(4)の反応が起こっているとき、式(4)の反応は式(1)よりきわめて速く進行し、式(2)と式(4)の反応のみが起こっていると考えられる。このときの全体の反応式を示せ。

III 油脂Xは分子量886で、高級脂肪酸とグリセリンのエステルである。ヨウ素価とは、油脂100 gに付加するヨウ素分子の質量をgを単位として表したときの数値をいい、油脂に含まれる炭素間二重結合の数を知らる目安となる。しかしヨウ素の反応性は低いため、実際にヨウ素価を調べるときは反応性の高い一塩化ヨウ素(ICl)を用い、油脂に付加した一塩化ヨウ素の質量を同じ物質のヨウ素の質量に換算した値を用いる。油脂Xのヨウ素価を調べるために、以下の実験を行った。

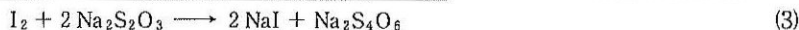
油脂 X の 0.443 g を測りとり、シクロヘキサンを加えて溶かした。これに、過剰量の一塩化ヨウ素の酢酸溶液を正確に加え、時々振り混ぜながら暗所で 1 時間放置した。この時、次の反応が起こる。



この溶液に蒸留水と過剰量のヨウ化カリウム水溶液を加え振り混ぜた。この時、次の反応が起こる。



これを 0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。この時、次の反応が起こる。



同様に、油脂 X を加えずそれ以外は全て同じ操作をする空試験を行った。滴定に要したチオ硫酸ナトリウム水溶液の量は、油脂 X を加えた時が 15.3 mL、空試験が 35.3 mL であった。

問 1 0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液を 100 mL 作成したい。必要なチオ硫酸ナトリウム五水和物の質量を単位とともに有効数字 3 桁で答えよ。

問 2 下線部で示した滴定の指示薬として適切なものを書け。また、その滴定の終点はどう判断するか、以下から記号を選べ。

- (ア) 無色の溶液が褐色に変化した (イ) 無色の溶液が青紫色に変化した (ウ) 無色の溶液が黄色に変化した
 (エ) 褐色の溶液が無色に変化した (オ) 青紫色の溶液が無色に変化した (カ) 黄色の溶液が無色に変化した

問 3 1 分子の油脂 X には炭素間二重結合が a 個ある。式(1)で 1 mol の油脂 X に b (mol) の ICl を加えたときの、①~④の物質質量 (mol) を選択肢から選び答えよ。

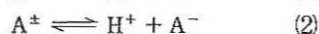
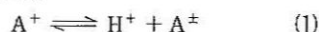
- ① 式(1)で油脂 X に付加する ICl の物質質量 ② 式(1)で未反応の ICl の物質質量
 ③ 式(2)で生成する I_2 の物質質量 ④ 式(3)で I_2 と反応するチオ硫酸ナトリウムの物質質量

選択肢 $a, b, a+b, a-b, b-a, 2a, 2b, 2(a+b), 2(a-b), 2(b-a), (a+b)/2, (a-b)/2, (b-a)/2$

問 4 油脂 X のヨウ素価を整数で答えよ。

問 5 油脂 X は、ステアリン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) とオレイン酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) からなることがわかった。1 分子の油脂 X にそれぞれ何個含まれるか答えよ。

IV タンパク質は動物の生命活動を支える重要な天然高分子化合物であり、その構成単位である α -アミノ酸(以下アミノ酸とする)は図 1 のような一般式で表される。タンパク質を加水分解すると約 20 種類のアミノ酸を生じるが、(ア)以外のアミノ酸は分子中に不斉炭素原子を含むので、立体異性体の一種である(イ)異性体が存在する。アミノ酸がもつ(ウ)基は酸性を、そして(エ)基は塩基性を示すことから、R に電離をおこす官能基のないアミノ酸 A は、水溶液中では次のような 2 つの平衡状態にある。



このとき、 A^+ は陽イオンを、 A^- は陰イオンを、そして A^{\pm} は分子内に正電荷と負電荷をもつ(オ)イオンを表し、 A^+ 、 A^- 、 A^{\pm} の電荷の総和が 0 となる pH を(カ)という。

あるアミノ酸の(ウ)基と別のアミノ酸の(エ)基が縮合することによって生じる結合は(キ)結合もしくはペプチド結合と呼ばれる。タンパク質とは多数のペプチド結合をもつポリペプチドである。タンパク質のポリペプチド鎖は、ペプチド結合の部分で(ク)結合が形成されることにより α -ヘリックスや β -シートをとることがあり、このような立体構造をタンパク質の(ケ)構造という。

問 1 (ア)~(ケ)に適切な語句を入れよ。

問 2 式(1)と(2)それぞれの電離定数 K_1, K_2 を、各成分のモル濃度 $[\text{A}^+], [\text{A}^-], [\text{A}^{\pm}], [\text{H}^+]$ を含む最も簡単な式で表せ。

問 3 図 2 のセリンでは、 $K_1 = 6.17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。pH 2 のセリン水溶液における $[\text{A}^{\pm}]$ と $[\text{A}^+]$ の比 $([\text{A}^{\pm}]/[\text{A}^+])$ を有効数字 3 桁で答えよ。

問 4 ジペプチドである Z には(ア)とさらに別のアミノ酸が含まれている。このジペプチドの水溶液に濃硝酸を加えて加熱し、冷却後、アンモニア水を加えると橙黄色となった。この変化から、Z を構成する(ア)以外のアミノ酸として何が考えられるか。表 1 のアミノ酸の名称で答えよ。

問 5 Z の構造は 2 種類考えられる。それらをすべて記せ。ただし、R は表 1 の示性式を用い、アミノ酸の構造式は図 2 にならって記すものとする。

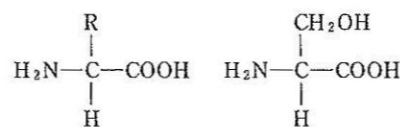


表 1

| アミノ酸の名称 | R の示性式 |
|---------|---|
| アスパラギン酸 | $-\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| アラニン | $-\text{CH}_3$ |
| チロシン | $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ |
| メチオニン | $-(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_3$ |
| リシン | $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ |