

理 科

〈監督者の指示があるまで開いてはいけない〉

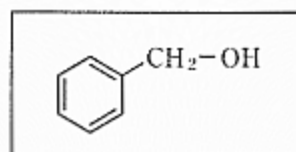
1. 出願時に選択した2科目について、解答を別紙の解答用紙に記入しなさい。
2. 選択していない科目の解答用紙は問題配布後に回収します。
3. 試験開始後、まず解答用紙に自分の受験番号と氏名を正しく記入しなさい。
4. 試験開始後、速やかに問題冊子に落丁や乱丁がないか確認しなさい。
落丁や乱丁があった場合は、手を挙げなさい。
5. 下書きや計算は問題冊子の余白を利用しなさい。
6. 記入中でない解答用紙は必ず裏返しにしておきなさい。
7. 問題冊子は試験終了後、持ち帰ってもよい。
ただし、試験途中では持ち出してはいけない。

問 題 目 次

物 理	1 ～ 6	ページ
化 学	7 ～ 15	ページ
生 物	16 ～ 29	ページ

化 学

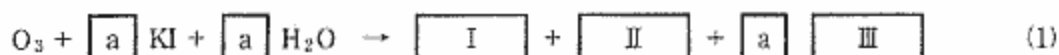
答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字の桁数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切な桁数で解答すること。必要ならば、次の数値を用いよ。原子量：H：1.00，C：12.0，N：14.0，O：16.0，S：32.0，気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ 。構造式は、別に指示がなければ下記の例にならって記せ。



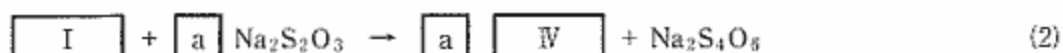
1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問7)に答えよ。

酸素の ア の一つであるオゾン(O_3)は、青色の気体(沸点: $-119.9^{\circ}C$)である。オゾンは、強力な イ 作用を持つため、殺菌やウイルスの不活化、脱臭・脱色などに用いられる。オゾンは反応性が非常に高く、不安定で保存ができないので、実験室で使うときには、酸素から無声放電オゾン発生機を使って、オゾンを含む酸素気流としてその場で発生させて用いる。酸素気流中のオゾンの濃度を測定するために、以下の操作①、②を行う。

①過剰量のヨウ化カリウム(KI)を含む水溶液に、pHを中性付近に保ちながら、オゾンを含む気流を吹き込むことで、 O_3 をKIと完全に反応させる(式(1))。



②遊離した I を濃度既知のチオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$)水溶液で滴定する(式(2))。



ビュレットより、 $Na_2S_2O_3$ 水溶液を滴下していくと、式(2)に従って、I による着色が消えていく。滴定の終点近くで溶液が A 色になったところで、ウ を数滴加え、さらに、 $Na_2S_2O_3$ 水溶液を滴下し、B 色が C 色になった点を終点とする。

このオゾンの定量操作では、オゾンを取り込ませるヨウ化カリウム水溶液のpHが重要である。中性では、式(1)の反応により、ヨウ化物イオンが イ され、I が遊離する。しかし、水溶液が塩基性になると、遊離した I がKIOおよびKIO₃にまで イ されることになる。

オゾンは酸素に紫外線が当たることによっても生成する。高層大気中では、常時少しずつ作られており、高度10～50 kmあたりの成層圏にオゾン全量のうち約90 %が存在する。高度25 km付近にオゾンの密度が最も高くなる部分があり、いわゆるオゾン層を形成している。オゾン層は宇宙から地球に届く波長240 nm以下の強力な紫外線を吸収し、それらが地上に到達するのを防いでいる。成層圏に存在するオゾンは、紫外線を吸収して酸素分子と酸素原子に分解する(式(3))。同時に、生じた酸素原子は周囲に存在する酸素分子と反応することでオゾンを再生する(式(4))。分解と再生のサイクルにより、成層圏のオゾン濃度は一定に保たれている。



- 問 1 文中の空欄

ア

 ～

ウ

 に入る適切な語句または物質名を記せ。
- 問 2 文中の空欄

A

 ～

C

 に入る適切な語句を記せ。
- 問 3 文中の空欄

a

 に入る適切な数字と、空欄

I

 ～

IV

 に入る適切な化学式を記し、化学反応式(1)、(2)を完成せよ。
- 問 4 KIO および KIO_3 の化合物名を答えよ。
- 問 5 (i) O_3 (気)の生成熱は -143 kJ/mol 、 O_2 (気)の結合エネルギーは 498 kJ/mol である。これらの値を用いて、3 個の酸素原子(O (気))からオゾン(O_3 (気))が生成する熱化学方程式を記せ。
- (ii) 高度 $10 \sim 50 \text{ km}$ の成層圏では、高度とともに大気の色度が上昇する。その理由の一つとして式(4)が発熱反応であることが挙げられる。式(4)の反応熱を計算せよ。
- 問 6 少量の酸や塩基を加えても水溶液の pH が一定の値になる働きを緩衝作用という。リン酸は 3 段階で電離し、その電離定数 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} の $-\log_{10} K_a$ の値は、それぞれ、2.30、7.51、11.59 である。リン酸緩衝液を作るときには、それぞれの電離式の左右両辺に含まれるリン酸あるいはⅠ価～Ⅲ価のリン酸陰イオンを等モル量混合すると、水溶液の pH がこれらの値に近くなる。中性領域で働く緩衝液を作るために混合する、一組の二種類の塩の組成式を考えよ。
- 問 7 オゾン発生装置から発生させた、 O_3/O_2 混合気体(標準状態に換算して $1.00 \times 10^2 \text{ mL}$)を中性条件において、過剰量のヨウ化カリウム(KI)を含む水溶液に吹き込んだ後、その溶液を 0.100 mol/L の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液を用いて滴定すると、式(2)の反応が完了するまで 12.5 mL を要した。この O_3/O_2 混合気体のオゾンの濃度は何%になるかを答えよ。ただし、 O_3 および O_2 のモル体積は等しく、いずれも理想気体であるとする。

2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

6種類の金属(亜鉛、アルミニウム、カリウム、カルシウム、銀、銅)の硝酸塩が0.10 mol/Lずつ溶解した混合水溶液が200 mLある。この混合水溶液の金属イオンを図1に示す操作により分離した。各操作で加えた溶液や気体の体積は十分小さく、操作1～5のすべてにおいて水溶液中の各金属イオン濃度は沈殿を生成しなければ0.10 mol/Lで変化しなかったものとする。操作1～5において、加えた試薬の量に関する記述がなければ、分離する目的の金属イオンが100%沈殿したことからする。表1に各沈殿化合物の溶解度積を示す。また、 H_2S は次式のように二段階で電離する。沈殿の生成により生成する硝酸は、適宜、水溶液の体積は変えずに中和して、pHを所定の値に固定しているものとする。

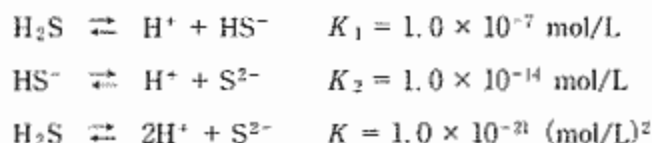


図1 金属イオンの系統分析操作

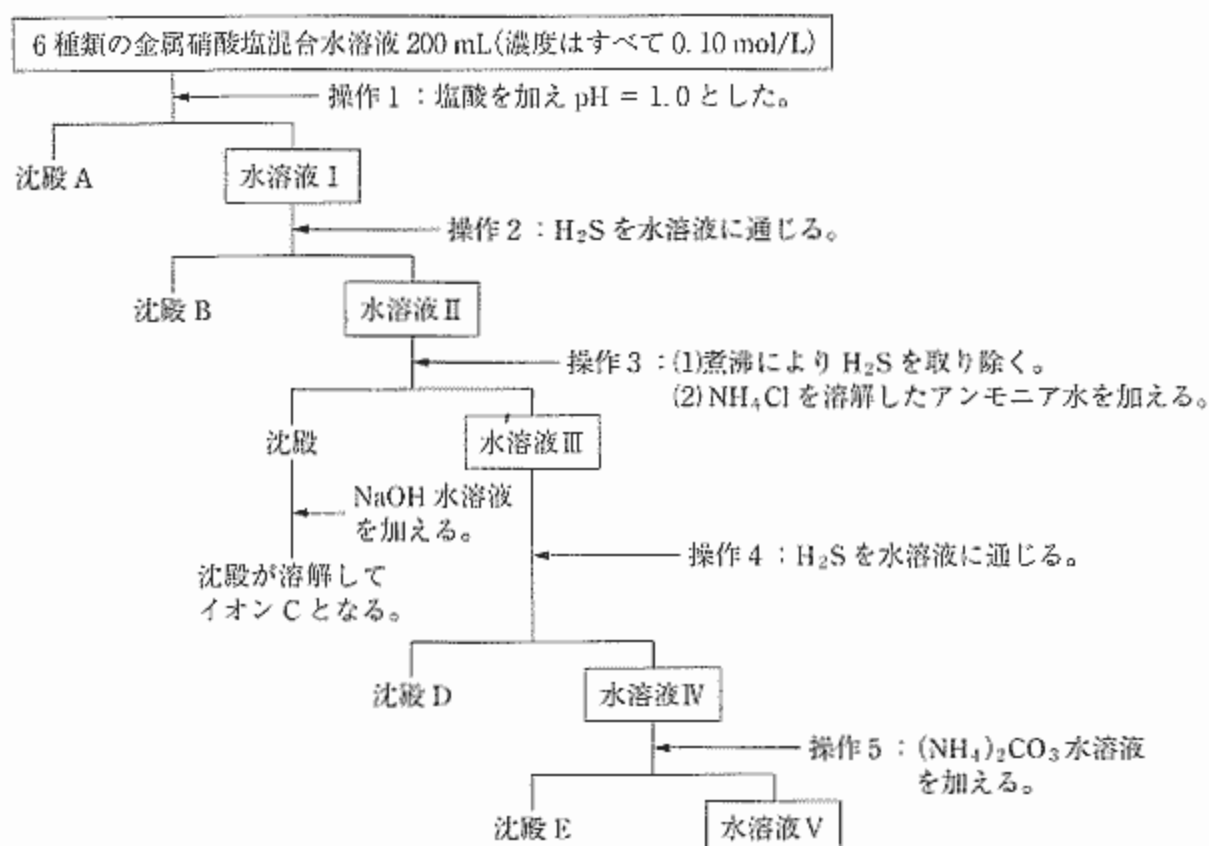


表1 沈殿化合物の溶解度積

沈殿の種類	溶解度積[(mol/L) ²]
A	2.0×10^{-10}
B	7.0×10^{-30}
D	2.0×10^{-18}
E	7.0×10^{-5}

- 問1 沈殿A・B・D・Eと、イオンCの化学式を答えよ。
- 問2 各操作で生成した沈殿を分離するときに用いる標準的な手段を答えよ。
- 問3 操作2と操作4は同一の操作であるが、得られる沈殿は異なる。水溶液IにH₂Sを通じたときに沈殿Dが生成しない理由を答えよ。ただし、解答には必要な化学反応式や数値を含めよ。
また、H₂Sの飽和溶解度は0.10 mol/Lであり、水溶液IIにはH₂Sが飽和しているものとする。
- 問4 操作3でアンモニア水に加えてNH₄Cl水溶液も加えている理由を以下より一つ選んで記号で答えよ
- アンモニアとの組み合わせで緩衝液を構成するため。
 - 金属イオンとのアンミン錯イオンの生成を抑制するため。
 - 金属イオンとのアンミン錯イオンの生成を促進するため。
 - 塩化物イオンを加えることで不要な沈殿生成を抑制するため。
 - アンモニウムイオンによる錯イオン生成を行うため。
- 問5 金属イオンの回収率を以下のように定義する。

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{得られた沈殿の物質質量}}{\text{混合水溶液に溶解していた対象金属イオンの物質質量}} \times 100$$

- 回収率の範囲を以下の問題(i)(ii)では次の通りとする。
 - 99 % 以上, (b) 90 % 以上 99 % 未満, (c) 60 % 以上 90 % 未満, (d) 40 % 以上 60 % 未満, (e) 20 % 以上 40 % 未満, (f) 20 % 未満
 - 操作1において、最初の混合物水溶液に蒸留水を加えて10倍に希釈した後、塩酸を濃度0.010 mol/Lになるように加えて得られる沈殿A中の金属イオンの回収率を記号(a)～(f)で答えよ。
 - 図1のように操作1を行った水溶液Iに対して、操作2において、質量0.34 gのH₂Sを水溶液に溶解させたときに回収される沈殿B中の金属イオンの回収率を記号(a)～(f)で答えよ。ただし、沈殿が完結するまでは水溶液のpHは1.0に固定しているものとする。
- 図1のように操作1～3を行った水溶液III(200 mL)に対して、操作4において、わずかの塩酸を加えて、pH = 3.0に調整した後に、H₂Sを 2.0×10^{-2} mol溶解したときに得られる沈殿D中の金属イオンの回収率(%)を有効数字2桁で答えよ。ただし、沈殿が完結するまでは、pHは3.0に固定し、H₂Sの飽和溶解度は0.10 mol/Lで変化しないものとする。計算に必要な場合には、以下の数値を用いよ： $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$ 。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問7)に答えよ。

アダマンタン(構造式1)は $C_{10}H_{16}$ の分子式をもつ、かご状炭化水素化合物である。すべての原子がイす型シクロ ア の一部を構成している。何個の環からできているのかわかりにくい
が、炭素原子数と水素原子数の関係からアントラセン(構造式2)と同様な3環性の化合物である。
その物質名がadamantine(ダイヤモンドのような)に由来するように、その分子構造は①ダイヤモンド
の単位格子(単位格子内部にも4原子を含む特殊な面心立方格子である)(図3)と同じ炭素原子配
置をもつ。また、アダマンタンの イ 結晶固体の単位格子は、ダイヤモンドの単位格子に
よく似ている。非常に高い対称性を持つので、アダマンタンにはCH炭素と CH_2 炭素の二種類の
炭素原子しか存在しない。比較的酸化されやすい炭化水素で、液体臭素とは室温で混合するだけで
置換反応が進行し、CH炭素のみが臭素化された生成物が得られる。アダマンタンの1価のアルコ
ールは二種類存在し、 CH_2 炭素が酸化された第 ウ 級アルコールとCH炭素が酸化された
第 エ 級アルコールである。アダマンタンを濃硫酸で加熱すると、酸化が起こり、どちら
のアルコールも反応中に生成するが、両アルコール間の平衡反応を経て、最終的に炭素骨格が変化
していないケトンが生成する。ただし、この酸化反応では有毒な気体が生成するため注意しなければ
ならない。アダマンタンはその高い対称性のため、不斉炭素原子を持つ化合物に変換するのはむ
ずかしい。臭素化の反応条件を、触媒を使って強めれば、複数のCH炭素を臭素化した化合物が得
られるがいずれも不斉炭素原子を有しない化合物である。アダマンタンが注目されたのは、1-アダ
マンタンカルボン酸を原料として合成することができるアマンタジン(構造式4)がA型インフル
エンザに対する抗ウイルス活性を示すことが知られたことによる。1-アダマンタンカルボン酸の合
成の際には、副生成物として別の酸性化合物A($C_5H_{10}O_2$)が生成する。そのメチルエステルは、
いくつか考えられる構造異性体のメチルエステルのうちで、分子間で接触する表面積が最も小さい
ものなので分子間に働く オ が弱く、沸点が最も低いものである。

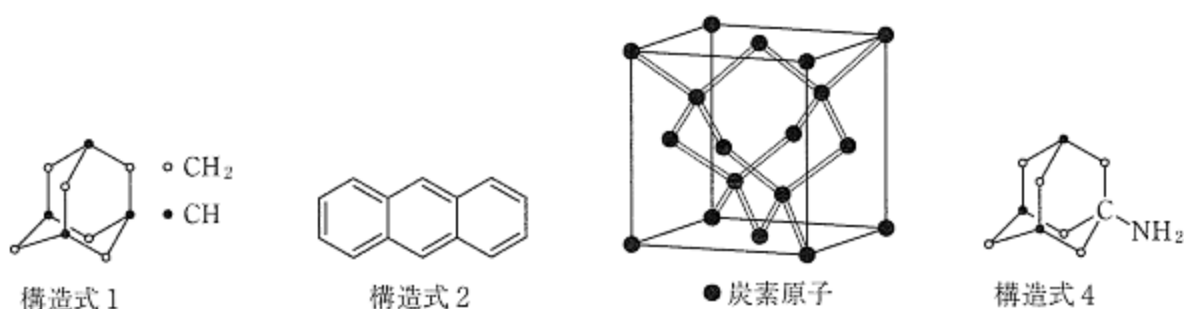


図3



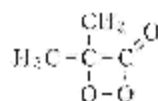
- 問 1 空欄 ア ～ オ に入る適切な語・漢数字を答えよ。
- 問 2 下線部①のように n 個の炭素原子からなり r 個の環をもつ環状アルカンの水素原子数を n と r を用いて表せ。
- 問 3 アダマンタンにおいて、最も離れた炭素原子間の距離は $3.55 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。これをもとに下線部②からダイヤモンドの密度 (g/cm^3) を計算せよ。
- 問 4 下線部③はアルカンの反応としては特殊な反応性である。例えばメタンを臭素化するときにはどのような反応条件が必要かを答えよ。
- 問 5 下線部④のアダマンタンと硫酸がケトンを生成する反応の化学反応式を書け。ただし、反応物や生成物は分子式で記せ。
- 問 6 鏡像異性体を持つ分子は対称面をもたない分子である。下線部⑤のように、2,2-ジブromoアダマンタン(構造式 5)はまだ対称面をもつ化合物であるが、これにもう一つ臭素原子を加えると鏡像異性体をもつようになる。解答用紙の 2,2-ジブromoアダマンタンの構造式に「-Br」を一つ書き加えて鏡像異性体をもつようにせよ。
- 問 7 化合物 A の構造式を記せ。

4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

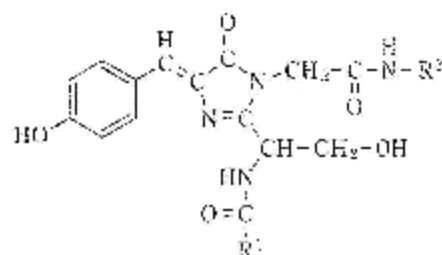
物質が発光する現象は、古来、人類の興味の対象として研究されてきた。また、この現象は物質固有の色彩とも深く関係している。光は、電磁波の一種であり、波長に反比例する大きさのエネルギーをもっている。つまり、短波長の光の方がエネルギーが大きい。ア 発光は、高エネルギー分子が安定な分子に分解するときに生じる余剰エネルギーが光として放出されるものである。たとえば、ジメチルジオキセタン(構造式1)は分解すると、二酸化炭素と余剰エネルギーをもつイ に分解するが、これから光が発生する。この分子が分解しやすい理由は、4原子環により本来 120° あるいは 109.5° であるべき結合角が小さく変形しているのと、O-O 結合においてウ 電子対間の静電的な反発があるためである。

2008年にノーベル化学賞を受賞した下村脩は、エ 発光するオワンクラゲから発光物質イクオリンを単離し、その発光物質の本体がセレンテラジンであることを見出した。しかし、セレンテラジン自体の発光色は青色であるのに対して、オワンクラゲの発光色は緑色である。オワンクラゲで実際に緑色に光っているのは、緑色蛍光たんぱく質(GFP)というたんぱく質である。発光のエネルギーはセレンテラジンから発せられるが、その光エネルギーを GFP が受け取り、青色より波長が長くエネルギーがわずかに減少した緑色の光を発している。このように、光エネルギーを受けた物質が、そのエネルギーを使ってより長波長の光を発することを蛍光という。蛍光のもととなる光は、ブラックライトと呼ばれる人の目が反応しない比較的長波長の紫外線であることが多く、これを受けて蛍光物質が発光するので、人にはあたかも蛍光物質が発光しているかのように見える。GFP が光を受ける部分構造は、アミノ酸のセリン(Ser: $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$)、チロシン② (Tyr: $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH})\text{COOH}$)、グリシン(Gly: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)が連続するトリペプチドが脱水と酸化による脱水素が起こって生じた構造式2のような部分構造である。最近では、GFP は他のたんぱく質に組み込むことが可能であり、GFP を組み込んだたんぱく質が別のたんぱく質と分子間で接近して相互作用すると蛍光が現れる。このことを利用すると、たんぱく質分子間の関係を細胞内でも観察することができるので様々な研究に利用されている。

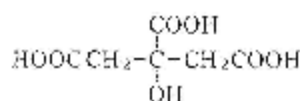
最近、クエン酸(構造式3)とエタン-1,2-ジアミン(構造式4)を1:1の物質量比で水に溶解し無触媒でマイクロ波加熱(電子レンジのような加熱方法)すると、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基が反応して重合度の低い高分子化合物が生成することが報告された。生成物の元素分析はクエン酸とエタン-1,2-ジアミンが1:1の物質量比で反応したことを示すので、その構造式はA のように書けるが、アミロースとオ の関係のようなモノマーの枝分かれ構造が存在しないことが、別の実験結果から示されている。その構造式からアミノ酸と同じくカ イオンの状態にあるといえるこの高分子は水に溶け、その水溶液に波長310～390 nmの紫外線を照射すると、強く青い蛍光を発する。この蛍光は、③ 分子内部あるいは分子間で強く水素結合しないと起こらないが、これによって固定されている約1 nm という粒子径が蛍光にとって重要な要素になっている。



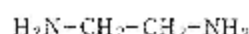
構造式 1



構造式 2



構造式 3



構造式 4

- 問 1 空欄 ア ～ カ に入る適切な語・化合物名を記せ。
- 問 2 下線部①において変形している、本来の結合角が 120° になるべき結合の 2 原子、および結合角 109.5° になるべき結合の 3 原子を解答用紙の構造式 1 の中に見つけ、それらの元素記号を○で囲め。
- 問 3 下線部②の $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{Ser}-\text{Tyr}-\text{Gly}-\text{N}(\text{H})-\text{R}^2 \end{array}$ トリペプチド部分の本来の構造式を記せ。 R^1 ・ R^2 はそのまゝの記号で記すこと。
- 問 4 A にふさわしい高分子の構造式を記せ。重合度は n とすること。
- 問 5 この高分子において、下線部③の水素結合を起こすと考えられる官能基名を二つ記せ。
- 問 6 A の 10.0 g/L の水溶液 100 mL を 0.100 mol/L 炭酸水素ナトリウム水溶液で中和滴定すると中和まで 45.8 mL が必要であるが、同じ水溶液 100 mL の中和では、 0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いると中和まで 51.6 mL 必要である。これらの値を用いて、A の平均重合度 n を整数で答えよ。ただし、A には環状構造は含まれていないものとする。