

化 学

工学部・応用生物科学部

問 題 冊 子

注意事項

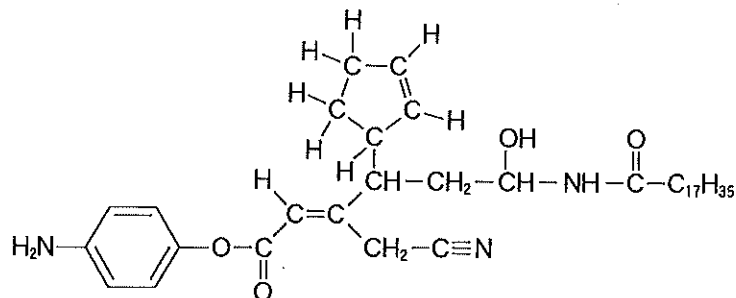
1. 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は 10 ページで、解答用紙 5 枚である。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には、ただちに試験監督者に申し出ること。
3. 受験番号は 5 枚の解答用紙のそれぞれ指定した欄すべてに必ず記入すること。
4. 問題は 5 題である。5 題すべてに解答すること。
5. 解答は解答用紙の指定箇所に記入すること。指定箇所以外に記入された解答は採点の対象としない。
6. 解答用紙は持ち帰らないこと。問題冊子は持ち帰ること。
7. 大問ごとに満点に対する配点の比率を表示してある。
8. 必要があれば、次の数値を用いよ。計算結果は、特に指定がない限り有効数字 2 桁で示せ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, F = 19.0, Na = 23.0, Mg = 24.3,
Al = 27.0, P = 31.0, Cl = 35.5, K = 39.1, S = 32.1, Ca = 40.1, Cr = 52.0,
Fe = 55.8, Cu = 63.6, Zn = 65.4, Ag = 107.9, Sn = 118.7, I = 126.9,
Pt = 195.1, Pb = 207.2

気体定数： $R = 0.0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

9. 気体は、特に指定がない限り理想気体としてふるまうものとする。
10. 構造式は、特に指定がない限り次の例にならい簡略に記すこと。

(例)



1 次の文章を読み、以下の問1から問4に答えよ。

(配点比率 20%)

次世代のエネルギー源として期待されている水素の主な生産方法の一つは、天然ガス(メタン)の水蒸気改質である。この方法では水素と一酸化炭素が生成され、この化学反応は可逆反応である。これは、一般に700℃～1000℃で行われるが、ア 反応のため、800℃よりもイ {700 | 900} °Cで行う方が水素生成量の点から有利である。生じた一酸化炭素を水と反応させるとさらに水素が得られるが、同時に二酸化炭素が発生する。二酸化炭素はウ {オゾン層破壊 | 温室効果} ガスのため、地球温暖化対策の観点からこれを排出しない方法を使った水素生産が期待されている。その一つに風力や太陽光などの再生可能エネルギーを電力にした水の エ があるが、再生可能エネルギーによっては電力に変動が生じて電力供給が不安定になり、発電の低コスト化も課題である。

水素はメタノールやアンモニアの製造の原料にもなる。一酸化炭素と水素を触媒とともに加熱・加圧して製造されるメタノールは、オ {アセトアルデヒド | ホルムアルデヒド} などの様々な化合物の工業原料となる。また、アンモニアはカ {白金 | 四酸化三鉄} を主成分とした触媒を用いた キ 法によって高温高压下で製造され、硝酸や ク {尿酸 | 尿素} のような肥料などの原料となる。

表1. 生成エンタルピー

物質(状態)	ΔH (kJ/mol)
CO ₂ (気)	-394
H ₂ O(気)	-242
CH ₃ OH(気)	-201
CO(気)	-111
CH ₄ (気)	-75

問1. 下線部(a)について、以下の(1)と(2)に答えよ。

- (1) メタンの水蒸気改質について、表1の各物質の生成エンタルピーを用いてその反応のエンタルピー変化を付した反応式を記せ。
- (2) ある温度で容積一定の容器内に、(1)の反応式の反応物のみがそれぞれ 5.0×10^5 Pa の分圧で存在した。反応が進行し、反応物が40%減少して平衡状態に達した。このときの水素分圧と、圧平衡定数 (K_p) を単位とともに答えよ。

問 2. 文中の ア , エ , キ にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。
さらに イ , ウ , オ , カ , ク にあてはまる数字や語句を{ }内から選び, それぞれ答えよ。

問 3. 下線部(b)について, 次の文章を読み, 以下の(1)~(3)に答えよ。

容積可変の密閉反応容器に一酸化炭素と 1.56 mol の水素と触媒を入れ, 容積を 2.0 L に固定し高温(一定温度)に保ちながら反応させたところ, メタノールが生じて平衡状態に達した。平衡時の一酸化炭素とメタノールの物質量はそれぞれ 0.24 mol と 0.56 mol であった。ただし, メタノールは高温状態ではすべて気体状態で存在し, 触媒の体積は無視してよい。

- (1) 一酸化炭素と水素からメタノールが生成する反応について, 表 1 の各物質の生成エンタルピーを用いてエンタルピー変化を付した反応式を記せ。
- (2) 反応容器に入れた一酸化炭素と平衡時における水素の物質量 [mol] をそれぞれ求めよ。
- (3) 平衡定数 K_c を単位とともに答えよ。

問 4. 下線部(c)のはたらきとして正しいものを次の①~⑤の中からすべて選び, 番号で答えよ。

- ① 正反応の速度のみを大きくする
- ② 平衡に達するまでの時間を短くする
- ③ 正反応と逆反応の反応エンタルピーをともに小さくする
- ④ 逆反応の活性化エネルギーを小さくする
- ⑤ 生成物の量を増やす

2 次の文章を読み、以下の問1から問5に答えよ。

(配点比率 20%)

塩化鉄(Ⅲ)の水溶液を沸騰水に加えると、直径 ア {① $10^{-17} \sim 10^{-16}$ | ② $10^{-13} \sim 10^{-11}$ | ③ $10^{-9} \sim 10^{-7}$ | ④ $10^{-5} \sim 10^{-3}$ } m 程度の粒子が分散した水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液となり、イ {① 淡緑色 | ② 緑白色 | ③ 黄褐色 | ④ 赤褐色} を呈す。得られたコロイド溶液に強い光を当てると光の通路が輝いて見え、この現象を ウ という。また、コロイド粒子を顕微鏡で観察するとコロイド粒子が不規則に動いているのが見え、この動きを エ という。水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液に直流電圧をかけると、コロイド粒子は オ {① 陽 | ② 陰} 極側に移動し、この現象を カ という。また、水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液は水に対する親和性が低く、キ コロイドとよばれ、少量の電解質を加えると沈殿が生じ、この現象を ク という。水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液の中には水素イオンと塩化物イオンが含まれているが、このコロイド溶液をセロハン袋に入れて純水中に浸しておくと、これらのイオンを取り除くことができる。この操作を ケ という。なお、セロハン膜のように、溶液中のある成分は通すが、他の成分を通さない膜を半透膜という。

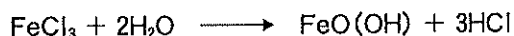
問 1. ア , イ , オ にあてはまる最も適切な数値あるいは語句をそれぞれ { } 内から選び、番号で答えよ。また、ウ , エ , カ ~ ケ にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2. 下線部(a)について、水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液中のコロイド粒子を沈殿させるのに必要な電解質水溶液の体積が最も少なくすむ物質を次の①~⑤から選び、組成式で答えよ。ただし、コロイド水溶液に加える電解質のモル濃度はすべて等しいものとする。

- ① 塩化カルシウム ② 硫酸マグネシウム ③ 硝酸アルミニウム
④ リン酸ナトリウム ⑤ クロム酸カリウム

問 3. セロハン袋を用いて以下の実験を行った。(1), (2)に答えよ。

1.5 mol/L の塩化鉄(Ⅲ)水溶液 4 mL を沸騰水に加えたところ、60 mL の水酸化鉄(Ⅲ)の
(b)コロイド溶液となった。水酸化鉄(Ⅲ)は条件により組成は異なるが、FeO(OH)とした場合、
下線部(b)の操作で起こる反応は以下の化学反応式で表せる。



水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド溶液すべてをセロハン袋に入れ、120 mLの純水に長時間浸し、平衡状態になるまで静置した。この状態では、セロハン膜の内側のコロイド溶液とセロハン膜の外側の水溶液はそれぞれ90 mLであった。ただし、 Fe^{3+} はすべてコロイド粒子になるものとする。また、生じた酸は完全に電離しているものとする。

- (1) 下線部(b)について、生じたコロイド溶液の浸透圧を27℃で測定したところ、 3.6×10^2 Paであった。このコロイド粒子1個の中には、平均何個の鉄イオンが含まれているか求めよ。
- (2) 下線部(c)について、セロハン膜の外側の水溶液を中和するのに必要な2.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液の体積(mL)を求めよ。

問 4. 以下の①～⑤の5種類の水溶液と純水を半透膜で仕切ったU字管の両側に両液面の高さが等しくなるように加え、しばらく放置した。このとき、両液面の高さの差が最も小さくなるものから順に番号で答えよ。ただし、この半透膜は、溶媒は通すが、溶質は通さないものとする。また、塩化ナトリウムおよび塩化カルシウムは完全に電離しているものとする。

- ① 塩化ナトリウム 35.1 mg を純水に溶かした 100 mL の水溶液
- ② 塩化カルシウム 165 mg を純水に溶かした 100 mL の水溶液
- ③ グルコース 270 mg を純水に溶かした 100 mL の水溶液
- ④ トレハロース 2×10^{-3} mol を純水に溶かしたあと、溶かしたトレハロースの20%を加水分解した 100 mL の水溶液
- ⑤ 分子量 1.0×10^3 のタンパク質 250 mg を純水に溶かした 100 mL の水溶液

問 5. 左右を半透膜で仕切ったU字管を用いて以下の実験を行った。(1)、(2)に答えよ。

U字管の左側に質量パーセント濃度が0.50%のデンプン水溶液を100 mL入れ、右側に100 mLの純水を入れて27℃で放置したところ、純水の液面が低下して平衡状態になった。その後、右側の純水に分子量45000の卵白アルブミンを攪拌しながらゆっくり加えていった。0.80 g 加えたところでデンプン水溶液と卵白アルブミン水溶液の液面の高さが等しくなった。ただし、卵白アルブミンは、純水に対して容易に溶解するものとし、溶解による水溶液の体積変化は無視できるものとする。また、0.50%のデンプン水溶液および卵白アルブミン水溶液の27℃での密度は1.0 g/mLとし、両溶液は希薄溶液としてあつかうものとする。

- (1) 下線部(d)における卵白アルブミン水溶液の浸透圧(Pa)を求めよ。
- (2) この実験で求められるデンプンの平均分子量を求めよ。

3 次の文章を読み、以下の問1から問10に答えよ。

(配点比率 20%)

フッ素、塩素、、ヨウ素、アスタチンは周期表において族に属し、ハロゲンとよばれる。ハロゲンの原子は、いずれも価電子を個もつ。そのため、電子を1個取り入れ、1価の陰イオンになりやすい。ハロゲンの単体は二原子分子である。原子番号が大きくなるとともに、ハロゲン単体の融点・沸点は{高く|低く}なる。

単体のフッ素はハロゲンの中で最も反応しやすく、フッ素と水素を混ぜると化合し、フッ化水素となる。また、フッ素は水とも激しく反応し、フッ化水素と気体Aとなる。

単体の塩素は塩化ナトリウム水溶液の電気分解で得られる。塩素は水に少し溶け、その一部が水と反応する。塩素と水素を直接反応させることで塩化水素が得られる。塩化水素が気体のアンモニアと反応すると、白煙が生じる。塩化水素の水溶液は塩酸とよばれる。

よく知られている遷移元素として、鉄や銅がある。鉄は周期表の8族に属する。単体の鉄は、酸化鉄を含む鉄鉱石から溶鉱炉を用いて取り出される。鉄鉱石、コークスおよび石灰石を溶鉱炉に入れて熱風を吹き込むと、コークスの燃焼で生じた一酸化炭素によって酸化鉄が還元されて鉄が生じる。溶鉱炉から得られたばかりの鉄はとよばれ、炭素を約4%含み、硬くてもろいという性質をもつ。鉄は、塩酸や希硫酸には水素を発生して溶解するが、濃硝酸には溶解しない。

一方、単体の銅は赤色の光沢のある金属で、主に黄銅鉱などの鉱石から得られた粗銅の電解精錬などによって製造される。硫酸銅(II)水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると水酸化銅(II)の沈殿を生じる。この沈殿にアンモニア水を加えると、沈殿が溶けて錯イオンが生じる。一方、水酸化銅(II)を加熱すると黒色の物質に変化する。

問1. ~ , にあてはまる適切な語句または数字をそれぞれ答えよ。また、 には{ }内から適切な語句を選び、答えよ。

問2. 下線部(a)について、この反応で生成する気体Aを化学式で記せ。

問3. 下線部(b)について、この反応で生成する2種類の化合物を化学式で記せ。

問4. 下線部(c)の白煙となっている化合物を化学式で記せ。

問5. 下線部(d)について、質量パーセント濃度が30.0%で、密度が 1.15 g/cm^3 の塩酸のモル濃度[mol/L]を求めよ。ただし、計算結果は有効数字3桁で答えよ。

問 6. 下線部(e)の反応を化学反応式で記せ。ただし、鉄鉱石に含まれる酸化鉄は酸化鉄(Ⅲ)のみとする。

問 7. 下線部(f)について、鉄と同じ理由で濃硝酸に溶解しない金属を以下の①～⑤の中から一つ選び、番号で答えよ。

① アルミニウム

② 亜鉛

③ 銅

④ 銀

⑤ 鉛

問 8. 下線部(g)について、陽極に粗銅板、陰極に純銅板、電解液に硫酸銅(Ⅱ)水溶液を用いて電気分解したとき、陽極および陰極で生じる反応を、 e^- を含む反応式でそれぞれ記せ。


問 9. 下線部(h)について、生じる錯イオンを化学式で記せ。

問10. 下線部(i)の物質の名称と化学式を答えよ。

4 以下の問1と問2に答えよ。

(配点比率 20%)

問 1. 次の文章を読み、以下の(1)~(3)に答えよ。

炭素、水素、酸素のみからなる未知の化合物 A がある。この化合物の構造決定を考える。まず、元素分析を行ったところ、元素分析値は質量百分率で炭素：81.04%，水素：8.16%であった。また、分子量を測定したところ、分子量は 148 であった。さらに、各種分析機器で構造解析したところ、ベンジル基(注：-CH₂-：ベンゼン環に -CH₂- が結合したもの)が存在しており、それとは別に炭素原子間の二重結合 C=C が含まれていること、C=C には酸素原子が直接結合していないことがわかった。

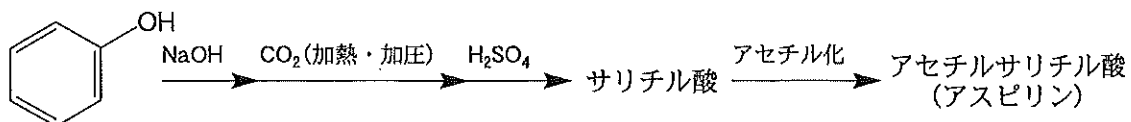
(1) 化合物 A の分子式を示せ。

(2) 化合物 A の分子式から考えられる異性体の構造式をすべて示せ。このときシス-トランス異性体がある場合は、それぞれの構造にシスまたはトランスを構造式の左上に記し、光学異性体がある場合は、光学異性体を区別する必要はないが、構造式中の不斉炭素の右上に * を付せ。

(3) 化合物 A のエーテル溶液に金属ナトリウムの小片を加える実験を行ったところ、水素ガスは発生しなかった。この実験により化合物 A の構造についてわかることを 10 字程度で答え、決定された化合物 A の構造を(2)で記した構造の中から選び、(2)の解答欄の構造式を○で囲め。

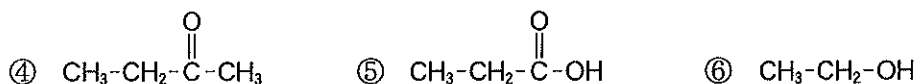
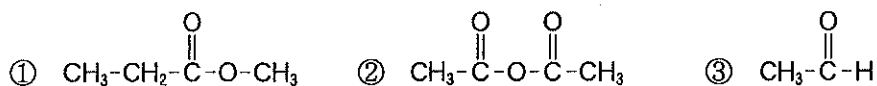
問 2. 次の文章を読み、以下の(1)~(6)に答えよ。

ヤナギの樹皮に含まれるサリシンは、古くから解熱剤として用いられてきた。サリシンは体内で加水分解により化合物 B になり、その後、酸化されてサリチル酸になることで効能を発揮することが明らかになっている。このため、現在ではサリチル酸が工業的に大量に合成・生産されている。一般的な合成法は、フェノールを出発物質とする方法である。フェノールに水酸化ナトリウムを加えナトリウムフェノキシドにしたのち、二酸化炭素存在下で加熱・加圧して、サリチル酸ナトリウムを合成し、これに硫酸を加えて白い固体としてサリチル酸を析出させる。これらの反応によりフェノールに ア 基が導入される。サリチル酸は、胃痛を起こす副作用があったが、アセチル化により副作用が改善され、アスピリンとして多くの人に使われるようになった。



また、湿布薬として用いられているサリチル酸メチルもサリチル酸から合成され、サリチル酸をメタノールに溶解し、濃硫酸を加えて加熱して 化することにより得られる。

- (1) 下線部(a)に関して、サリシンは体内で加水分解されると、分子式 $C_7H_8O_2$ の化合物 B を生じる。この化合物 B が酸化されることによりサリチル酸になる。考えられる化合物 B の構造式を示せ。
- (2) アスピリンとして知られているアセチルサリチル酸の構造式を示せ。
- (3) , にあてはまる適切な語句を答えよ。
- (4) 下線部(b)に関して、硫酸を加えるとサリチル酸が析出する理由を 20 字以内で答えよ。
- (5) 下線部(c)に関して、アセチル化に用いる試薬の構造式として最も適切なものを①～⑥から選び、番号で答えよ。



- (6) 下線部(d)に関して、この反応が 50 % 進んだ場合、100 g のサリチル酸から得られるサリチル酸メチルの質量 [g] を求めよ。

5 次の文章を読み、以下の問1から問6に答えよ。

(配点比率 20%)

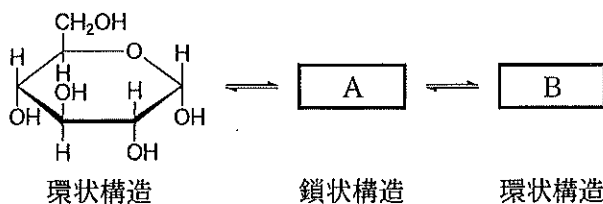
タンパク質は多数のアミノ酸がアミド結合によって連結した高分子であり、生体内で多様な機能をもつ。このアミノ酸どうしのアミド結合は **ア** 結合とよばれる。タンパク質を構成するアミノ酸の配列順序をタンパク質の **イ** 構造とよぶ。また、 α -ヘリックスや β -シートなどの規則的な部分構造を **ウ** 構造とよぶ。

生体内で起こる化学反応の触媒としてはたらくタンパク質を酵素という。酵素が特定の基質にのみ作用する性質を **エ** とよぶ。この酵素の **エ** は、その **オ** 部位の立体構造に由来する。基質が結合する **オ** 部位は、特定の基質分子とだけ立体的に適合する形状と、適切な化学的性質(電荷、疎水性など)を備えている。この性質を利用し **カ** 複合体を形成したあと、基質は生成物に変化し、生成物は酵素から分離する。

デンプンとセルロースは単糖であるグルコースが縮合重合してできた多糖である。デンプンは、**キ** $\{\alpha | \beta\}$ -グルコースが縮合重合した **ク** $\{\text{らせん} | \text{直線}\}$ 状の構造をとっており、比較的柔軟で酵素による分解を受けやすい。一方、セルロースは、**ケ** $\{\alpha | \beta\}$ -グルコースが縮合重合した **コ** $\{\text{らせん} | \text{直線}\}$ 状の構造をとり、分子間で **サ** 結合を形成しやすく、非常に密で強固な繊維状の構造をとる。

問1. **ア** ~ **カ** , **サ** にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。また、**キ** ~ **コ** にあてはまる適切な語句を()内から選び、それぞれ答えよ。

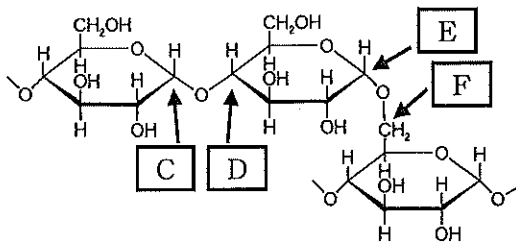
問2. グルコースを水に溶解させた場合、下に示す3種類の異性体が平衡状態にある。**A** , **B** にあてはまる構造式を、下の環状構造の書き方を参考にし、解答用紙の図を用いて完成させよ。



問3. デンプンに関する以下の問いに答えよ。

- (1) デンプンを構成する2つの主要な多糖の名称をそれぞれ答えよ。
- (2) デンプンの中で、単糖どうしが縮合してできる結合の名称を答えよ。

- (3) 下の図に示した枝分かれのある多糖の構造の中で C ~ F についてその炭素の位置番号を答えよ。



- 問 4. 重合度 n のセルロースを、酸で加水分解し単糖のグルコースにしたときの反応の化学反応式を記せ。また、81 mg のセルロースを完全に加水分解した際に得られるグルコースの質量 [mg] を求めよ。なお、 n は十分に大きく、末端の官能基の質量は無視してよい。
- 問 5. デンプンとグルコースを含む水溶液 G がある。この水溶液 G 100 mL に十分な量のフェーリング液を加えて加熱したところ、143 mg の酸化銅(I)が沈殿した。一方、この水溶液 G 100 mL に酸を加えて完全に加水分解したあと、中和し、十分な量のフェーリング液を加えて加熱したところ、216 mg の酸化銅(I)が沈殿した。この水溶液 G 100 mL 中に、デンプンとグルコースはそれぞれ何 mg ずつ含まれていたか求めよ。
- 問 6. デンプンを分解する酵素であるアミラーゼ(唾液アミラーゼ)について以下の実験を行い、唾液アミラーゼのはたらきを考察した。以下の問いに答えよ。

3つの試験管 I ~ III を用意し、37℃の恒温槽に10分間放置し、それぞれの試験管にヨウ素ヨウ化カリウム溶液(ヨウ素液)を滴下して色の変化を観察した。

(実験)

(結果)

試験管 I : デンプン水溶液 + 純水	青紫色に呈色した
試験管 II : デンプン水溶液 + 唾液	呈色しなかった
試験管 III : デンプン水溶液 + 1分間煮沸した唾液	青紫色に呈色した

- (1) 試験管 I と II の比較から、唾液アミラーゼがデンプンを分解したことが示唆された。このとき、デンプンは唾液アミラーゼにより最終的にどのような糖に分解されたか。分解生成物の名称を答えよ。
- (2) 試験管 II と III の比較から、熱処理した唾液でデンプンは分解されなかったことがわかった。その理由を25字以内で答えよ。
- (3) ヒトはデンプンを消化できるがセルロースを消化できないのはなぜか、30字以内で答えよ。