

平成 29 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。

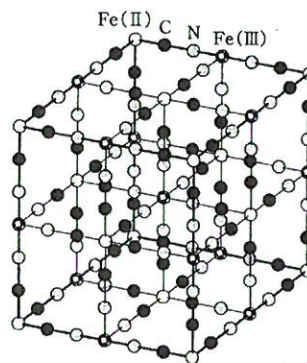
化学(後期)

(その1)

[注意] 必要な場合には、次の原子量の値を用いよ。H: 1.0, C: 12.0, O: 16.0, Br: 80.0, Cl: 35.5

また、 $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ である。

I プルシアンブルーは通常組成式 $\text{Fe}_m[\text{Fe}(\text{CN})_6]_n$ で表される不溶性の沈殿である。これはこの分子が全体として中性のため、分子間力によって互いに凝集するためである。一方、プルシアンブルーの中には組成式 $M\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で表される結晶となっているものがあり、これは水の中で安定に分散されコロイド溶液となることができる。この結晶の中では図のように Fe(II) と Fe(III) が 1:1 で存在し、互いに CN^- によって橋渡しされている。なお、図は全体で結晶の単位格子 1 つを示したものであり、M はイオンとしてこの格子の中に取りこまれているが、図では省略している。また、図の原子の大きさは実際のものよりも小さく描いている。



問 1 m と n の値を答えよ。

問 2 Fe(II) について以下のどの構造になるか。また Fe(III) についてはどうか。記号で答えよ。

- a. 面心立方格子 b. 体心立方格子 c. 六方最密充填

問 3 M は単位格子中に何個存在するか。

問 4 Fe(II) と Fe(III) の中心間の距離は 500 pm である。このため、プルシアンブルーの結晶は M のイオンとしてセシウムイオンのような大きなイオンを取りこむことができ、放射性セシウムの除染に用いられることが期待されている。プルシアンブルーの結晶が取りこむことができるイオンのイオン半径の最大値はいくらか。なお、Fe(II) と Fe(III) のイオン半径はそれぞれ 76 pm 、 64 pm であり、 CN^- は半径 70 pm の円柱とみなすこと。必要があれば $\sqrt{2}$ を 1.41 として計算せよ。

問 5 CN^- では -1 の電荷のうち 40% が炭素原子、 60% が窒素原子に分布している。また、 CN^- を通じた電子の移動が起こることが知られている。組成式 $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をもつプルシアンブルーとターンプルブルーが同一のものである理由を説明せよ。

II 酢酸の電離定数は $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。以下の設問に有効数字 2 桁の数字で答えよ。ただし正の数 a 、 b に $a > 50b$ の関係があるとき、 $a \pm b \approx a$ とみなせるものとし、 $\log_{10} 2.7$ は 0.43 、 $\sqrt{2.7}$ は 1.6 として計算せよ。

問 1 1.0 mol/L の酢酸水溶液 0.10 L に純水を加えて体積を 1.0 L にした。この希釈してできた水溶液中での酢酸の電離度を求めよ。

問 2 問 1 で希釈してできた酢酸水溶液の pH を求めよ。

問 3 1.0 mol/L の酢酸水溶液 0.10 L に 0.50 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 0.10 L と純水を加えて体積を 1.0 L にした。この混合水溶液中での CH_3COOH と CH_3COO^- の濃度を求めよ。単位は mol/L とする。

問 4 問 3 の混合水溶液の pH を求めよ。

問 5 1.0 mol/L の酢酸水溶液 0.110 L に 0.50 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 0.20 L と純水を加えて体積を 1.0 L にした。この混合水溶液の pH はいくらか。

化学(後期)

(その2)

Ⅲ 一般式 $H_2N-CHR-COOH$ で示される複数の α -アミノ酸どうしが、Rの部分以外のアミノ基とカルボキシ基の間で縮合したものをペプチドという。ペプチドの両端には、ペプチド結合に使われなかったアミノ基とカルボキシ基が存在する。アミノ基のある末端をN末端、カルボキシ基のある末端をC末端という。ペプチドXのアミノ酸の配列順序を決定するために以下の実験を行った。

【実験1】 ペプチドXを完全に加水分解すると、表に示す7種類のアミノ酸が等しい物質で得られた。

【実験2】 ペプチドXのN末端のアミノ酸は旋光性を示さなかった。C末端のアミノ酸はアラニンであった。

【実験3】 酵素Aはリシンのカルボキシ基側のペプチド結合を加水分解する。ペプチドXを酵素Aで加水分解すると、2種類のペプチドA1とA2が得られた。A1はグリシンを含んでいた。

【実験4】 酵素Bは芳香族アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を加水分解する。ペプチドXを酵素Bで加水分解すると、2種類のペプチドB1とB2が得られた。B1はグリシンを含んでいた。

【実験5】 酵素Cはアスパラギン酸のアミノ基側のペプチド結合を加水分解する。ペプチドXを酵素Cで加水分解すると、2種類のペプチドC1とC2が得られた。

名称	略号	分子量
グリシン	Gly	75
アラニン	Ala	89
チロシン	Tyr	181
セリン	Ser	105
システイン	Cys	121
リシン	Lys	146
アスパラギン酸	Asp	133

実験3～実験5の3種類の酵素による加水分解で得られた6つのペプチドについて、以下の実験を行った。

【実験6】 濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、冷却後アンモニア水を加えて塩基性になると橙黄色を呈したのは、A2、B1、C2であった。

【実験7】 水酸化ナトリウム水溶液を加え塩基性にした後、薄い硫酸銅(Ⅱ)水溶液を加えると赤紫色を呈したのは、A2、B1、C2であった。

【実験8】 水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し酢酸で中和した後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えると黒色沈澱を生じたのは、A2、B2、C2であった。

以下の問に答えよ。ただし、ペプチドのアミノ酸の配列順序を表記するときは、略号を用いN末端のアミノ酸を左側にして $Asp-Lys-Cys$ のように書くこと。

問1 ペプチドXの分子量を求めよ。なお、アミノ基やカルボキシ基などの官能基はイオン化していない状態で計算すること。

問2 実験6および実験7の呈色反応の名称を答え、実験8の黒色沈澱を化学式で答えよ。

問3 ペプチドA1のアミノ酸の配列順序を答えよ。

問4 ペプチドB2は何種類の立体異性体が存在するか、その数を答えよ。

問5 ペプチドXのアミノ酸の配列順序を答えよ。

Ⅳ 炭素、水素、酸素よりなる不飽和結合をもたない一価のアルコールAがある。Aをベンゼンに溶かし、この溶液の46.4mgを完全に燃焼したところ、149.6mgの二酸化炭素と36.0mgの水が生じた。一方、Aを酸化すると化合物Bが得られた。Bは塩基性水溶液に溶けなかった。また、Bはヨードホルム反応を示したが、銀鏡反応は示さなかった。次に、Aを脱水したところ、二重結合を1つもち幾何異性体を含む3種類のアルケンの混合物が得られた。このアルケンの混合物に水素を付加すると単一のアルカンCが得られ、また、このアルケンの混合物2.8gは10.0%の臭素を含む四塩化炭素溶液80.0gを過不足なく脱色した。

問1 AおよびCの名称を答えよ。

問2 Bの示性式およびその名称を答えよ。

問3 Aの脱水反応によって得られたアルケンの分子量を答えよ。

問4 下線部の3種類のアルケンの構造式およびその名称をすべて答えよ。

問5 Aのベンゼン溶液におけるAとベンゼンの物質量の比を答えよ。

