

# 令和 8 年度入学試験問題

## 理 科

(理 学 部)

### (注 意 事 項)

1. 問題冊子は指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は 13 ページ，解答紙は 10 枚である。「始め」の合図があったらそれぞれを確認すること。
3. 各解答紙の 2 箇所を受験番号を記入すること。
4. 受験番号は，裏面の記入例にならって，マス目の中に丁寧に記入すること。
5. 解答はすべて解答紙の所定の欄に記入すること。
6. 字数制限のある解答においては，1 マス = 1 文字とし，英数字，句読点も 1 文字として数えること。元素記号，化学式などを記入する場合も同様にすべての英数字と記号を 1 文字として数えること。



# 問題訂正

理科（理学部）「化学基礎・化学」

7 ページ [2] 問4. 6行目

訂正

誤 分子Xの気体に～

正 一定量の分子Xの気体に～



# 化学基礎・化学

必要な場合は、以下を用いよ。

原子量：H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0

気体定数： $R = 8.31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/(\text{K}\cdot\text{mol})$

アボガドロ定数： $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

〔1〕 地球環境における火山活動や生命現象と硫黄化合物の関わりに関する以下の文章を読み、問1～問10に答えよ。(200点)

火山ガスはその地下深部にあるマグマ溜まりから放出される揮発性成分からなり、その成分には  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{H}_2$  などが含まれる。火山活動が活発な時期(活動期)には  $\text{HCl}$  と  $\text{SO}_2$  の含有率が上昇するのに対し、停滞期には  $\text{HCl}$  と  $\text{SO}_2$  の含有率が低下することが知られる。活動期に  $\text{SO}_2$  の含有率が上昇するのは、平衡(1)の温度依存性によるとされている。逆に、停滞期には  $\text{H}_2\text{S}$  の含有率が上昇する。



平衡(1)は  $\text{HCl}$  を反応成分に含まないため、 $\text{SO}_2$  の増加に伴う  $\text{HCl}$  の増加について直接説明することはできない。 $\text{HCl}$  が発生する実際の要因は、 $\text{SO}_2$  とマグマ溜まりに存在する水が反応して  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を生成するためとされる。なお、活動期には  $\text{SO}_2$  が多く存在することから、噴気口付近では  $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の反応によって 硫黄単体が析出し、硫黄が濃集した自然硫黄鉱床を形成する。硫黄の濃集は、硫黄単体としてのみならず、硫化鉱物の沈殿によっても起こり、黄鉄鉱、黄銅鉱などの硫化物を豊富に含む鉱床を形成する。

一方、硫黄には  $^{32}\text{S}$ 、 $^{33}\text{S}$ 、 $^{34}\text{S}$ 、 $^{36}\text{S}$  の4種の安定同位体があり、天然存在率はそれぞれ 94.93%、0.76%、4.29%、0.02% である。これは太陽系形成時に生じた同位体比である。しかしながら、地球上には硫黄の同位体比を局所的に変動させる現象がある。例えば、硫黄細菌の生命活動によって、硫酸イオンや硫化水素中の同位体比に変動がもたらされてきた。約20億年前に誕生した硫酸還元菌は海底に生息し、硫酸イオンを還元して硫化水素を生成してきた。その際、 $^{32}\text{S}$  を有する硫酸イオン ( $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ ) と  $^{34}\text{S}$  を有する硫酸イオン ( $^{34}\text{SO}_4^{2-}$ ) の還元速度には有意な差がある。この効果は速度論的同位体効果と呼ばれ、 $^{34}\text{SO}_4^{2-}$  の還元速度は  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  の還元速度よりも小さい。何億年もの時を経て硫酸還元菌が  $^{32}\text{SO}_4^{2-}$  を選択的に還元してきた結果、海水の硫酸イオン中の  $^{34}\text{S}$  と  $^{32}\text{S}$  の存在比 ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) は徐々に増加し、天然の  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  存在比からのずれ ( $\delta^{34}\text{S}$ ) を生じたとされる。

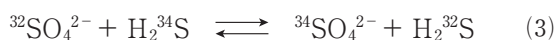
ここで、 $\delta^{34}\text{S}$ は天然存在比に対する相対誤差を千分率(‰；パーミルと読む)で表す式(2)で与えられる。 $\delta^{34}\text{S}$ は同位体分別係数と呼ばれ、硫酸イオン以外の各種硫黄化合物についても同様の式で定義される。

$$\delta^{34}\text{S}(\text{‰}) = \left\{ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{硫酸イオン中}} - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{天然比}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{天然比}}} \right\} \times 1000 \quad (2)$$

このように、海水中の硫酸イオンから $^{32}\text{S}$ が堆積物中の黄鉄鉱として除去され、海水中の $^{34}\text{S}$ 存在率はおよそ10億年をかけて増加し、現在の水準である $\delta^{34}\text{S} = 21\text{‰}$ <sup>(e)</sup>に到達したとされている。この値は地球上の海域によらず一定であるとされる。

一方、硫化鉱物中では負の $\delta^{34}\text{S}$ 値を示す傾向がある。

マグマを熱源とする高温高压の熱水中では、地表環境では起こりえない(3)で示される硫黄の同位体交換反応が進行し、平衡状態に至る。また、その平衡定数の温度依存性は実験的に求められている。それゆえ、実験室に持ち帰った特定の硫黄含有鉱物の $\delta^{34}\text{S}$ 値を分析することにより、その鉱物が析出した温度を推定することが可能となる。



これに関連し、地球化学者は、天然の硫黄同位体比を有するチオ硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )を水に溶かし、金製の密閉容器に閉じ込めて熱水環境を実験室で再現した。熱水中でチオ硫酸イオンはすべて容易に分解して硫酸イオンと硫化水素を与える。この密閉容器を300℃前後の熱水環境におき、交換反応(3)が平衡状態に到達した後、溶液の一部を急冷しながら採取し、硫酸イオン中の $\delta^{34}\text{S}$ を分析した。その温度では $\delta^{34}\text{S} = 21\text{‰}$ であると決定された。一方、400℃では $\delta^{34}\text{S} = 15\text{‰}$ であると決定された。<sup>(g)</sup>

- 問 1. 下線部(a)のうち可燃性があるものをすべて化学式で記せ。
- 問 2. 下線部(a)のうち酸性雨に含まれる酸性成分と直接的に関係するものをすべて化学式で記せ。
- 問 3. 平衡(1)の正反応を酸化剤と還元剤の反応に分け、それぞれについて反応に関わる電子数を含むイオン反応式を記せ。
- 問 4. 下線部(b)について、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ の生成によってHClが発生する理由を簡潔に述べよ。
- 問 5. 下線部(b)において、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ を与える2種の反応を化学反応式で記せ。ただし、 $\text{H}_2\text{O}$ は酸化も還元も受けず、 $\text{SO}_2$ が酸化剤としても還元剤としても作用して反応が進行するとして答えよ。また、生成物中の硫黄化合物はすべて上記文章中に含まれることに注意せよ。
- 問 6. 下線部(c)に対応する反応式を記せ。
- 問 7. 下線部(d)の硫化鉍物の主たる化学組成式をそれぞれ記せ。
- 問 8. 下線部(e)に示される $\delta^{34}\text{S}$ の値を用い、海水中の硫酸イオンに含まれる $^{32}\text{S}$ および $^{34}\text{S}$ の存在率(%)をそれぞれ有効数字3桁で算出せよ。計算の過程も記せ。ただし、 $^{33}\text{S}$ および $^{36}\text{S}$ の存在率は変化せず、天然存在率に等しいとして計算せよ。また、 $^{32}\text{S}$ および $^{34}\text{S}$ の天然存在率をそれぞれ94.9%および4.29%として計算せよ。必要であれば、以下の演算値を用いよ。

$$\frac{4.29}{94.9} = 0.0452 \quad \frac{94.9}{4.29} = 22.1$$

**問 9.** 下線部(f)の実験によって得られる硫化水素中の  $\delta^{34}\text{S}$  を算出するための式を記せ。ここでは、得られる硫化水素中の  $^{32}\text{S}$  および  $^{34}\text{S}$  の存在率がいずれも天然存在率から  $\alpha\%$  ( $\alpha > 0$ ) の差を生じているとして解答せよ。ただし、 $\delta^{34}\text{S}$  の値を算出する必要はない。

**問10.** 下線部(f, g)では、温度の上昇にともない硫酸イオン中の  $\delta^{34}\text{S}$  が低下することが示されている。(3)の平衡定数を  $K$  としたとき、温度の上昇によって定数  $K$  がどのように変化するか、理由とともに答えよ。

〔2〕 以下の問1～問9に答えよ。(200点)

問 1. 分子 X は常温常圧で気体であり、希塩酸に炭酸水素ナトリウムの粉末を少しずつ添加することで発生させることができる。この反応を表す化学反応式を記せ。

問 2. 分子 X は直線分子である。以下の分子のうち直線分子を全て選び、化学式で記せ。



問 3. ペットボトルの全容積の約 1/3 に水をいれ、さらに BTB (プロモチモールブルー) 溶液を数滴加えたところ緑色の溶液となった。その後、ペットボトル内気相部の空気を分子 X の気体ですばやく置換し、すぐにふたを閉めて激しく振ったところ、ペットボトルの形状ならびに溶液色がただちに変化した。ペットボトルの形状ならびに溶液色の変化について説明せよ。さらに、それぞれについて理由を 15 字以上 30 字以内で説明せよ。

**問 4.** 気体中で分子が他の分子と衝突するまでに進むことのできる平均的な距離を気体の平均自由行程と呼ぶ。気体分子を直径  $d$  の球と仮定し、気体分子の数密度 (単位体積中の分子数) を  $\rho$  と表わすと、平均自由行程  $\lambda$  は以下の式(1)で与えられる。

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\rho\pi d^2} \quad (1)$$

分子 **X** の気体に対する平均自由行程の説明として正しいものを以下のア～クより 3 個選び、記号で答えよ。

- ア： 圧力を一定に保ちながら温度を上げると  $\lambda$  は長くなる。
- イ： 圧力を一定に保ちながら温度を上げると  $\lambda$  は短くなる。
- ウ： 圧力が一定のとき、 $\lambda$  は温度に依存しない。
- エ： 体積を一定に保ちながら温度を上げると  $\lambda$  は長くなる。
- オ： 体積を一定に保ちながら温度を上げると  $\lambda$  は短くなる。
- カ： 体積が一定のとき、 $\lambda$  は温度に依存しない。
- キ： 数密度  $\rho$  が  $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  のとき、 $\lambda$  は  $1 \times 10^{-9} \text{ m}$  より長い。
- ク： 数密度  $\rho$  が  $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  のとき、 $\lambda$  は  $1 \times 10^{-9} \text{ m}$  より短い。

**問 5.** 実在気体は、それを構成する分子が体積を有することから、厳密には理想気体の状態方程式を満たさない。理想気体の状態方程式を満たさないもう一つの理由を簡潔に答えよ。

問 6. ファンデルワールスは理想気体の状態方程式に補正を加えることで、以下の実在気体に対する状態方程式(2)を提案した。

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - bn) = nRT \quad (2)$$

ここで、 $P$ ,  $V$ ,  $n$ ,  $R$ ,  $T$  は、それぞれ圧力、体積、物質質量、気体定数、絶対温度を表し、 $a$ ,  $b$  は気体の種類に依存する定数である。表 1 は、 $\mathbf{X}$  を含むいくつかの気体分子について得られた定数  $a$ ,  $b$  である。分子  $\mathbf{X}$  の定数  $a$  が  $\text{H}_2\text{O}$  のそれよりも小さい理由を 100 字以内で説明せよ。

表 1. 種々の気体について得られた定数  $a$ ,  $b$  の値

気体分子	$a$ [ $\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ ]	$b$ [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\text{H}_2$	$2.47 \times 10^{-2}$	$2.66 \times 10^{-5}$
$\text{O}_2$	$1.38 \times 10^{-1}$	$3.18 \times 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{O}$	$5.53 \times 10^{-1}$	$3.05 \times 10^{-5}$
$\mathbf{X}$	$3.64 \times 10^{-1}$	$4.27 \times 10^{-5}$

問 7. 分子  $\mathbf{X}$  を直径  $d_x$  の球と仮定すると、気体  $\mathbf{X}$  二分子が最も近づくときの球と球の中心間距離は  $d_x$  とみなせる。このことに留意し、 $d_x$  の値を有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も記せ。また、以下の演算値の中に必要なものがあれば計算に用いよ。

$$\sqrt[3]{6.02 \times 10^{23}} = 8.4 \times 10^7 \qquad \sqrt[3]{4.27 \times 10^{-5}} = 3.5 \times 10^{-2}$$

$$\sqrt[3]{\pi} = 1.5 \qquad \sqrt[3]{3} = 1.4$$

$$\sqrt[3]{2} = 1.3 \qquad \sqrt[3]{1.5} = 1.1$$

問 8. 実在気体の状態方程式(2)に  $n = 1 \text{ mol}$  を代入すれば、式(3)のように変形することができる。さらに、表 1 の分子 **X** について得られた定数  $a$ ,  $b$  の値を式(3)に代入すると、図 1 に示すような  $P$ - $V$  曲線が描ける。

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3)$$

図 1 は、4 種の異なる温度 ( $T = T_1, T_2, T_3, T_c$ ) に対して描いた  $P$ - $V$  曲線である。温度  $T_c$  は臨界温度と呼ばれ、図中の丸印 (●) で示した点を与える体積  $V_c$  および圧力  $P_c$  は、それぞれ臨界体積および臨界圧力と呼ばれる。丸印 (●) が変曲点であることに留意し、 $T_c$ ,  $V_c$ ,  $P_c$  の値を、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。計算の過程も記せ。必要なら以下の数値を用いよ。

$$\frac{a}{bR} = 1.0 \times 10^3 \text{ K}, \quad \frac{a}{b^2} = 2.0 \times 10^2 \text{ MPa}$$

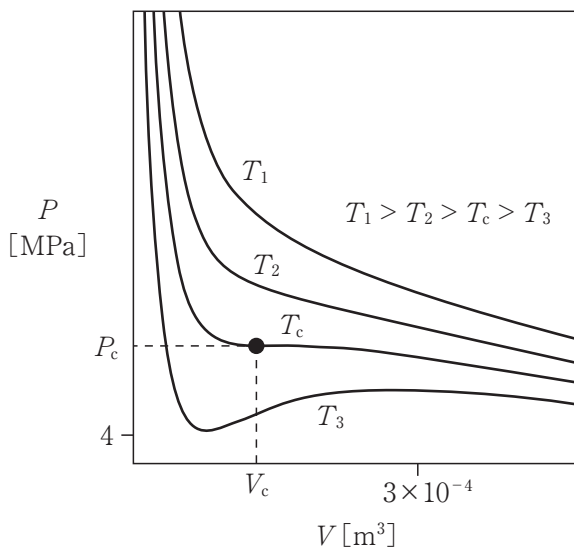
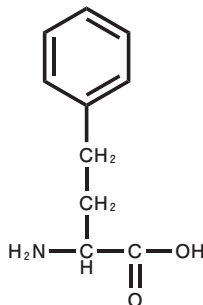
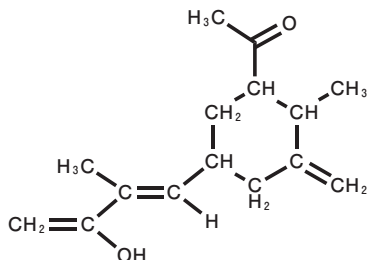


図 1. 4 種の異なる温度に対して描いた気体分子 **X** (1 mol) の  $P$ - $V$  曲線

問 9. 温度と圧力がそれぞれ臨界温度および臨界圧力より高いとき、物質は超臨界状態に至る。超臨界状態とは、物質がどのように振舞う状態であるか、25 字以内で説明せよ。

- 〔3〕 以下の文章(1)および(2)を読み、問1～問12に答えよ。構造式を描く際には、下の記入例にならって描け。(200点)

構造式の記入例



- (1) 化合物 **A** は、炭素、水素、酸素からなり、その分子量は 50 から 150 の間にある。化合物 **A** 20.0 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素 52.8 mg と水 21.6 mg が生成した。化合物 **A** を含むジエチルエーテル溶液にナトリウムの単体を加えると、水素が発生した。また、化合物 **A** を濃硫酸で処理し、その後適切な触媒の存在下で水素と反応させたところ、飽和の環式炭化水素 **B** が得られた。

化合物 **C** と **D** はいずれも分子式  $C_6H_{10}$  の組成を有する。両化合物ともに二重結合を有し、かつ五員環(5個の炭素原子が環状につながった構造)を有する。化合物 **C** を希硫酸と反応させて水分子を付加させたところ、マルコフニコフ則に従った生成物 **E** が 88% の収率で得られ、その構造異性体 **F** が 12% の収率で得られた。化合物 **D** についても同様の操作を行ったところ、マルコフニコフ則に従った生成物 **G** が 92% の収率で得られるとともに、その構造異性体 **H** が 8% の収率で得られた。生成物 **E** と **G** に対し、種々の酸化剤を用いて酸化を試みたが、両者とも酸化生成物を与えなかった。これらの結果から、生成物 **E** と **G** が第〔ア〕級アルコールであることがわかった。一方、生成物 **F** と **H** の酸化を同様に行ったところ、いずれも酸化生成物が得られた。化合物 **F** から得られた酸化体 **I** はフェーリング液に対する還元作用を示さなかった。一方、化合物 **H** から得られた酸化体 **J** はフェーリング液に対する還元作用を示し、〔イ〕の組成式で表される化合物の赤色沈殿を生じた。

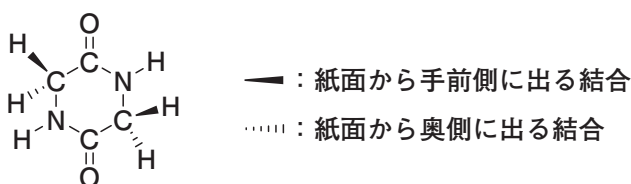
- 問 1. 化合物 A の分子式を記せ。
- 問 2. 化合物 A の構造式を記せ。
- 問 3. 化合物 B は、その環を構成する炭素原子がメタン同様のほぼ正四面体構造を有し、いす形または舟形の構造をとり得ると考えられる。しかしながら、実際には不安定な舟形構造はほとんど存在しない。いす形構造と舟形構造を図示し、舟形構造が不安定な理由を説明せよ。ただし、この解答では冒頭の構造式の記入例に従う必要はない。
- 問 4. 文章中の〔ア〕にあてはまる数字を記し、〔イ〕にあてはまる化学式を記せ。
- 問 5. 化合物 C, D, J の構造式を記せ。
- 問 6. 分子式が  $C_6H_{10}$  で表される化合物のうち、枝分かれの無い直鎖構造を有し、二重結合を 2 個含むものは立体異性体を含めて何個あるか、答えよ。ただし、2 個の二重結合が同一の炭素に結合している構造は除け。
- 問 7. 分子式が  $C_6H_{10}$  で表される化合物のうち、四員環 (4 個の炭素原子が環状につながった構造) と二重結合をそれぞれ 1 個ずつ有するものの構造式をすべて記せ。ただし、四員環内の炭素間に二重結合を有するものは除け。また、解答では、立体異性体を区別する必要はない。
- 問 8. 問 7 の解答欄に記載した構造のうち、立体異性体が存在する化合物をすべて○で囲め。

問 9. 分子式が  $C_6H_6$  で表される化合物のうち、ベンゼンは安定な芳香族炭化水素である。ベンゼンは一般に酸化されにくいだが、高温で酸化バナジウム  $V_2O_5$  を作用させると、酸化体 **K** を与える。塩基を用い、化合物 **K** を加水分解し中和すると、化合物 **L** を与える。化合物 **L** と化合物 **M** は互いにシーストランス異性体の関係にある。次の問(i)および(ii)に答えよ。

(i) 化合物 **K**, **L**, **M** の化合物名を答えよ。

(ii) 化合物 **L** および **M** を融点の低い順に並べ、その理由を 105 字以内で説明せよ。解答では、化合物名として **L** および **M** を用いよ。

(2) 複数のアミノ酸がペプチド結合でつながった化合物をペプチドといい、アミノ酸 3 分子が縮合して生じたものをトリペプチドという。例えば、L-アラニン(略号 Ala), L-システイン(略号 Cys), L-チロシン(略号 Tyr) のすべてを含むトリペプチドは複数の配列をとり得る。配列を表記する際には、例えば、 $Ala-Cys-Tyr$  と表記し、左端がアミノ基側(N末端)、右端がカルボキシ基側(C末端)とするのが慣例となっている。また、アミノ酸を原料としてポリペプチドを合成する際、副反応として2種のアミノ酸が環状化合物(ジケトピペラジン)を形成することがある。ジケトピペラジンの例とし、下図にグリシン 2 分子から生じる環化縮合体の構造を示した。



問10. トリペプチド  $Ala-Cys-Tyr$  の構造式を記せ。ただし、不斉炭素周りの立体配置を図示する必要はない。

問11. 下線部(a)について、配列 Ala-Cys-Tyr を含め、全部で何種類の配列をとり得るか、答えよ。ただし、環状のトリペプチドは除け。

問12. 下線部(b)について、L-アラニンと D-アラニン を同量含むラセミ混合物からジケトピペラジンが生成する際、3種類の立体異性体が得られる。これらは互いに鏡像異性またはジアステレオ異性の関係にある。下図の空欄を埋めて3種類の立体異性体の構造式を完成させよ。

