

(平 16 前)

# 理 科

	ページ
物 理	1～ 5
化 学	6～14
生 物	15～24
地 学	25～30

- ・ ページ番号のついていない紙は下書き用紙である。

**注意** 解答はすべて答案用紙の指定のところに記入しなさい。

物 理	75 点
化 学	75 点
生 物	75 点
地 学	75 点

# 化 学

計算のために必要があれば、次の値を用いなさい。

原子量：H 1.00 C 12.0 O 16.0 Cu 63.5

気体定数：0.0821 atm・l/(K・mol)

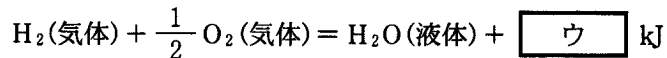
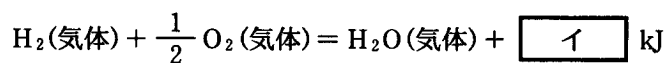
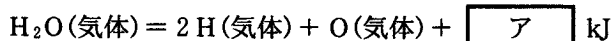
絶対零度：- 273℃

I 以下の問に答えなさい。(配点 18 点)

問 1 表 1 はいくつかの共有結合の結合エネルギーの値を示したものである。また、25℃、1 atm での水の蒸発熱を 44 kJ/mol とする。これらの値を用いて、25℃、1 atm における以下の熱化学方程式を考え、空欄 ア ~ ウ にあてはまる値を答えなさい。値の符号も明示しなさい。

表 1

結合(分子)	結合エネルギー(kJ/mol)
H—H(H <sub>2</sub> )	432
O=O(O <sub>2</sub> )	494
H—O(H <sub>2</sub> O)	459



問 2 水は電離して、次の電離平衡状態になっている。

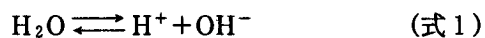


表 2

表 2 はいくつかの温度での水の電離度の値を示したものである。表の値を用いて、以下の小問に答えなさい。有効数字 2 けたで答えなさい。

温度(°C)	電離度
25	$1.8 \times 10^{-9}$
40	$3.1 \times 10^{-9}$
60	$5.5 \times 10^{-9}$
80	$8.9 \times 10^{-9}$

- (a) 40 °C における(式 1)の化学平衡の平衡定数を求めなさい。ただし、水の 40 °C での密度は  $0.99 \text{ g/cm}^3$  である。解答欄には、導出の過程も簡潔に示しなさい。
- (b) ルシャトリエの原理に基づいて、水が電離する反応は吸熱反応か、発熱反応か、説明しなさい。

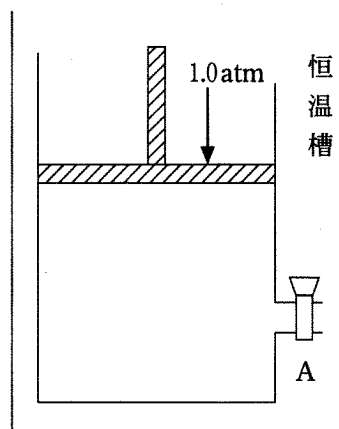
II 次の文章を読んで、問1～6に答えなさい。ただし、ここで扱う気体はすべて理想気体と仮定してよいものとする。(配点20点)

濃度不明の希硝酸を7個のフラスコに100 mlずつとりわけた。そのそれぞれに<sup>(1)</sup>質量の異なる銅片を加えたところ、以下の表に示すように、加えた銅片の質量 $x$  (g)に応じて無色の気体が $y$  (l)発生した。ただし、表中の気体の体積(l)は、27℃、1.0 atmにおける値を示したものである。

	1	2	3	4	5	6	7
$x$ (g)	4.0	ア	10.0	12.0	14.0	16.0	19.0
$y$ (l)	1.03	1.55	2.58	3.10	イ	3.30	3.30

次に、発生した無色の気体を、右図のように、温度127℃の恒温槽中に保持された、容量が自由に变化するピストン付の容器の中に1.5 l封入した。ただし、この容器には外部よりつねに1.0 atmの圧力がかかっている。ここで、コックAを開き、この容器の中に酸素を0.015 mol導入した。<sup>(2)</sup>十分時間が経過した後、容器中の気体の体積を測定した。<sup>(3)</sup>

最後に、容器を恒温槽からとりだし、容器の温度が室温付近まで下がったのを確認した後、水をコックAから約10 ml導入した。容器中のNO<sub>2</sub>が水に<sup>(4)</sup>溶け、HNO<sub>3</sub>とHNO<sub>2</sub>が生じた。



問 1 下線部(1)の銅と希硝酸の反応を化学反応式で表しなさい。

問 2 表中の空欄, 

ア
---

, 

イ
---

 に相当する銅片の質量(g), および気体の体積( $l$ )を, 表に示した実験結果より求めなさい。数値は有効数字 2 けたで答えなさい。

問 3 表に示した実験結果より, 用いた希硝酸の濃度(mol/l)を求めなさい。数値は有効数字 2 けたで答えなさい。

問 4 下線部(2)において, 酸素導入後, 容器中でおこる反応を化学反応式で表しなさい。

問 5 下線部(3)において, 問 4 の反応が完全に進行した後の容器<sup>中の気体</sup>の体積( $l$ )はいくらか。数値は, 有効数字 2 けたで答えなさい。ただし, 問 4 の逆反応, および容器内に存在する気体分子の会合の影響は無視できるものとする。

問 6 下線部(4)において,  $\text{NO}_2$  は水に溶解する際に, 酸化剤と還元剤の両方のはたらきをする。このうち, 還元剤としてのはたらきを表す反応式を, 電子を含む反応式で記しなさい。

Ⅲ 次の文章を読んで、問1～6に答えなさい。なお、構造式は記入例にならって書きなさい。(配点18点)

ベンゼンから出発して、化合物AおよびBを経由し、分子量135.0の化合物Cを合成することを目的に、次の実験1～3を行った。

#### 実験1 (ベンゼンからAの合成)

試験管に2.0 mlの濃硝酸をとり、これに2.0 mlの濃硫酸を注意して加え、混ぜ合わせた。そこに1.56 gのベンゼンを一滴ずつ加え、試験管内の温度を50～60℃に保ちながら反応させた。<sup>(1)</sup>その後、反応を完結させるために、試験管を60℃の湯浴中で約10分間加熱した。反応終了後、純粋な化合物Aを1.73 g得た。

#### 実験2 (AからBの合成)

実験1で得られた化合物A 1.73 gをすべて試験管に移し、これに粒状スズと濃塩酸を加え、おだやかに加熱した。反応終了後、冷却し、反応混合物を三角フラスコに移した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした。十分冷却してから、この三角フラスコにジエチルエーテルと飽和食塩水を加えてコルク栓をした。<sup>(2)</sup>コルク栓をしっかりとおさえながらふり混ぜたのち、コルク栓をはずしてガス抜きをした。この操作を三度繰り返し、コルク栓をはずして、しばらく静置してから、ピペットで下の水層を取り除いた。その後、ジエチルエーテル層から純粋な化合物Bを0.93 g得た。

#### 実験3 (BからCの合成)

実験2で得られた化合物B 0.93 gをすべて試験管に移し、これに無水酢酸1.21 gを少しずつ加えてよくふり混ぜた。この反応液をビーカーに用意した冷水の中に注ぎ入れ、生成した固体をろ過して集めた。この固体を別のビーカーに移し、水を加えて加熱し完全に溶解させた。<sup>(3)</sup>これを熱いうちに手早くろ過し、ろ液をゆっくり冷却すると沈殿が析出した。これをろ過して集め、乾燥させ、融点115℃の化合物Cを得た。

問 1 化合物 A～C の構造式を書きなさい。

問 2 実験 1 の下線部(1)で、反応温度が高くなり過ぎた場合は、目的の化合物 A は、少量しか得られない。その理由を 20 字以内で答えなさい。

問 3 実験 2 の下線部(2)で行った実験操作を何と呼ぶか答えなさい。

問 4 実験 3 の下線部(3)で行った実験操作を何と呼ぶか答えなさい。

問 5 出発物質がすべて生成物に変化するとして計算される生成物の物質量に対する、実際に実験で得られた生成物の物質量の割合を収率という。実験 1～3 の三段階の反応を通して得られた最終目的化合物 C の収率は出発物質のベンゼンを基準にすると 35 % となった。最終段階(実験 3)の収率、つまり、化合物 B を基準とする化合物 C の収率は何%か。有効数字 2 けたで答えなさい。

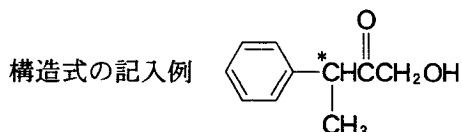
問 6 分子式  $C_8H_9O_2N$  で表され、化合物 A と同じ官能基をもつベンゼン誘導体の構造異性体に関する以下の小問(a)～(c)に答えなさい。ベンゼン中の一つ、二つ、および三つの水素原子が、他の置換基(原子または原子団)に置き換わったものを、それぞれ、一置換体、二置換体、三置換体と呼ぶ。

(a) 一置換体には二つの構造異性体がある。それらの構造式を書きなさい。

不斉炭素原子がある場合には、構造式中の原子左上に \* 印をつけなさい。

(b) 二置換体の構造異性体の数を答えなさい。

(c) 三置換体の構造異性体の数を答えなさい。



IV 次の文章を読んで、問1～3に答えなさい。(配点19点)

イオン交換樹脂とはイオン交換能のあるイオン性官能基を持つ不溶性で多孔質の合成樹脂の総称であり、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とに分けられる。陽イオン交換樹脂の官能基としては、通常、強酸性のスルホ基(-SO<sub>3</sub>H)が用いられている。スルホ基は、水素イオンを放して負に荷電した状態で存在し、正に荷電したイオンとイオン結合をすることができる。陽イオン交換樹脂を用いて、ポリペプチドを構成するα-アミノ酸を分離することができる。α-アミノ酸は図1のような一般式で表すことができ、R部分の構造によってそれぞれの名前が決められている。

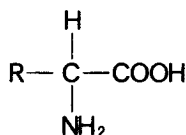


図1 α-アミノ酸の一般構造

いろいろな荷電状態の平衡にあるα-アミノ酸水溶液は、pHの変化によりその組成が変化する。これら平衡混合物が持つ正と負の電荷がつり合って、電荷が全体としてゼロになっているpHの値が存在する。これを等電点と呼ぶ。

α-アミノ酸の混合溶液を強酸性にすると、α-アミノ酸は全て正に荷電した状態になり、これを強酸性陽イオン交換樹脂のつまったカラムに通すと、全て樹脂に吸着する。このカラムに緩衝液を順次pHを上げながら流していくと、樹脂に吸着した各α-アミノ酸が中和され、分子中の正と負の電荷がつり合って等電点に達したα-アミノ酸から順番に樹脂との吸着力を失って溶出する。最後に強塩基性の緩衝液を流すと、全てのα-アミノ酸はカラムから溶出する。

あるポリペプチド A に関して、次にあげる実験操作①～⑤を行った(図 2 を参照)。

- ① ポリペプチド A を酸性溶液中で加熱することにより、完全に  $\alpha$ -アミノ酸にまで分解した。この分解溶液中にはセリン, リシン, グルタミン酸, アラニン, グリシンの 5 種類の  $\alpha$ -アミノ酸が検出された。表 1 にそれぞれの  $\alpha$ -アミノ酸の R 部分の構造式と等電点を表示した。

表 1

$\alpha$ -アミノ酸の名称	R 部分の構造式	等電点
セリン	$-\text{CH}_2\text{OH}$	5.68
リシン	$-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	(ウ)
グルタミン酸	$-(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	(エ)
アラニン	$-\text{CH}_3$	(オ)
グリシン	$-\text{H}$	5.97

- ② 強酸性陽イオン交換樹脂のつまったカラムに、強酸性 (pH 2.5) の緩衝液を流し、樹脂のスルホ基から水素イオンを完全に解離させた状態にした。そこに①で得られた分解溶液を強酸性 (pH 2.5) にして流した後、カラムを強酸性 (pH 2.5) の緩衝液で洗った(図 2-②)。この時、カラムから流出した液中には  $\alpha$ -アミノ酸は検出されなかった。
- ③ 続いて、弱酸性 (pH 4.0) の緩衝液をカラムに流し、カラムから出てきた溶液(溶液(a))を集めた(図 2-③)。
- ④ 続いて、中性 (pH 7.0) の緩衝液をカラムに流し、カラムから出てきた溶液(溶液(b))を集めた(図 2-④)。
- ⑤ 最後に、強塩基性 (pH 11.0) の緩衝液をカラムに流し、カラムから出てきた溶液(溶液(c))を集めた(図 2-⑤)。この段階で、カラムに吸着していた  $\alpha$ -アミノ酸は全て溶出したことがわかった。

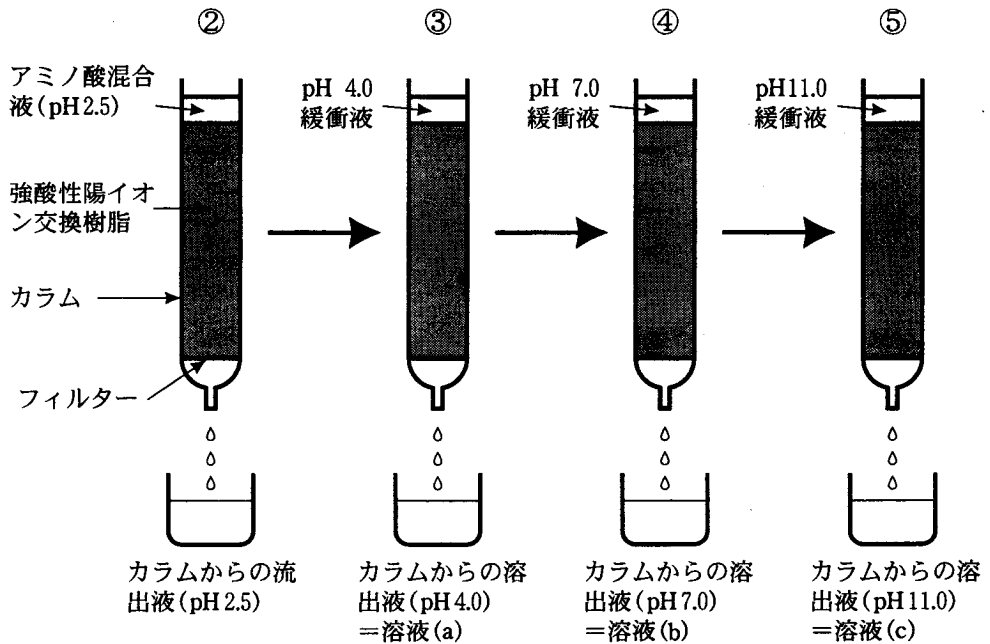


図2 陽イオン交換樹脂カラムによる $\alpha$ -アミノ酸混合物の分離

問1 水溶液中の $\alpha$ -アミノ酸はpHの違いによっていくつかのイオンの形をとる。グルタミン酸において、(ア)強酸性溶液中で主に存在するイオンと、(イ)強塩基性溶液中で主に存在するイオンの構造式を書きなさい。

問2 表1に示したように、セリン、グリシンの等電点はそれぞれ5.68, 5.97である。表中の(ウ), (エ), (オ)にそれぞれ最もふさわしいと思われる数値を次の中から選びなさい。

1.67, 3.22, 6.00, 9.74, 12.05

問3 溶液(a), 溶液(b), 溶液(c)中にそれぞれ含まれている $\alpha$ -アミノ酸の名称をすべてあげなさい。無い場合には“無し”と記入しなさい。