

(平 25 前)

理 科

	ページ
物 理.....	1～ 6
化 学.....	7～15
生 物.....	16～26
地 学.....	27～32

・ ページ番号のついていない白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

計算のために必要であれば、次の値を用いなさい。

原子量：H 1.00 C 12.0 N 14.0 O 16.0

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

絶対零度： -273°C

I 次の文章を読んで、問1～5に答えなさい。(配点18点)

理想気体1 molの温度が $T(\text{K})$ で、圧力が $P(\text{Pa})$ 、体積が $V(\text{L})$ 、気体定数が R であるとき、

$$\boxed{\text{A}} = RT \cdots (1)$$

が成り立つ。式(1)では、分子自身には大きさが無く、分子間に引力が働かないと仮定されている。しかしながら、実在する気体では、この仮定は成り立たない。これに対して、ファンデルワールスは分子自身の体積と分子間に働く引力を考慮して式(1)を補正し、実在気体によくあてはまる状態方程式を導き出した。

今、1 molの実在気体について考えてみる。実在気体の体積 V_r は、その分子自身の体積の影響を考慮し、分子自身の体積の効果を表す正の定数 b を用いることで、

$$V_r = \boxed{\text{ア}}$$

と表すことができる。

また、実在気体1 molについて体積が小さくなるほど、分子間に働く引力は $\boxed{\text{B}}$ なる。この分子間に働く引力により、実在気体の圧力 P_r は理想気体の圧力に比べて $\boxed{\text{C}}$ なるため、分子間に働く引力の効果を表す正の定数 a を用いることで、 P_r は

$$P_r = \boxed{\text{イ}}$$

と表すことができる。

以上より、1 mol あたりの実在気体について P_r , V_r , a , b を用いることで、

$$\boxed{D} = RT \cdots (2)$$

が導き出される。この式(2)はファンデルワールスの状態方程式とよばれ、 a , b はファンデルワールスの定数とよばれている。

理想気体 1 mol では、式(1)の右辺と左辺との比は、常に 1 になる。この比は圧縮因子と呼ばれ、 Z で表す。

$$Z = \frac{\boxed{A}}{RT} = 1$$

しかし、実在気体については、式(1)の仮定が成り立たないため、 Z は 1 からずれることが知られている。図 1 は、ある実在気体の温度 T_1 (K) および T_2 (K), T_3 (K) における、圧力と Z との関係を表したグラフである。ただし、図 1 の温度および圧力範囲では気体状態であることは確認されている。

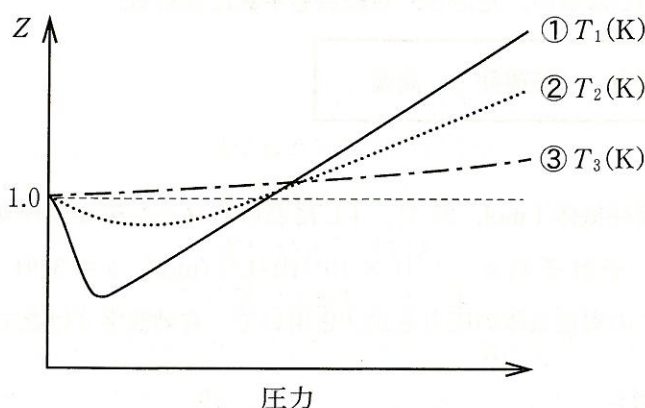


図 1

問 1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$, $\boxed{\text{イ}}$ にあてはまる式を以下の(a)~(j)の中から選び、記号で答えなさい。

- | | | | |
|------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|
| (a) $V + b$ | (b) $V - b$ | (c) $V \times b$ | (d) $V \div b$ |
| (e) $b \div V$ | (f) $P + \frac{a}{V_r^2}$ | (g) $P - \frac{a}{V_r^2}$ | (h) $P \times aV_r^2$ |
| (i) $P + aV_r^2$ | (j) $P - aV_r^2$ | | |

問 2 空欄 A ~ D にあてはまる最も適切な語句または式を記入しなさい。

問 3 図 1 より、曲線①~③は圧力が高いところで $Z = 1$ からずれ、そのずれの程度は温度により異なる。このときの温度 $T_1(\text{K})$, $T_2(\text{K})$, $T_3(\text{K})$ の関係を表す最も適切なものを以下の(a)~(f)の中から選び、記号で答えなさい。

(a) $T_1 < T_2 < T_3$

(b) $T_1 > T_2 > T_3$

(c) $T_2 < T_3 < T_1$

(d) $T_2 > T_3 > T_1$

(e) $T_3 < T_1 < T_2$

(f) $T_3 > T_1 > T_2$

問 4 問 3 の解答の理由について、以下の 3 つの語句をすべて使用して、40 字以内で説明しなさい。ただし、句読点も字数に含める。

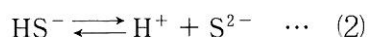
分子間力 熱運動 高温

問 5 ある実在気体 1 mol, 27°C , 1 L におけるファンデルワールスの定数 a と b の値が、それぞれ $a = 1.41 \times 10^5 (\text{Pa} \cdot \text{L}^2) / \text{mol}^2$, $b = 3.91 \times 10^{-2} \text{L/mol}$ のとき、この実在気体の圧力を式(2)を用いて、有効数字 3 けたで答えなさい。

Ⅱ 硫化水素による金属イオンの分離に関する次の文章を読んで、問1～3に答えなさい。ただし、塩酸の電離度は1とする。(配点19点)

水溶液中に存在する金属イオンの確認には、特定の陰イオンとの沈殿生成反応や呈色反応が利用される。しかし、複数の金属イオンを含む水溶液では、特定の陰イオンとの反応で同時に複数の金属イオンの沈殿が生成し、金属イオンの確認を阻害する場合もある。そこで、あらかじめpHの異なる水溶液に硫化水素を通じることによって金属イオンの沈殿生成、分離を系統的に行ったのち、各金属イオンの確認が行われている。ここでは硫化水素の有用性を考察してみよう。

硫化水素は水溶液中で次に示す二段階の電離平衡を示す。



式(1)、式(2)の平衡定数をそれぞれ K_1 、 K_2 とし、水溶液中での各成分のモル濃度を $[\text{H}_2\text{S}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HS}^-]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ と表すと、

$$K_1 = \boxed{\text{ア}}$$

$$K_2 = \boxed{\text{イ}}$$

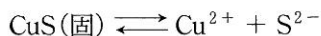
である。今、水溶液中に含まれる硫化水素の全量の濃度を $C(\text{mol/L})$ とすると、

$$C = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$$

という関係があるので、 C は $[\text{S}^{2-}]$ 、 K_1 、 K_2 、 $[\text{H}^+]$ を用いて、次のように表すことができる。

$$C = [\text{S}^{2-}] \times (\boxed{\text{ウ}}) \quad \cdots (3)$$

次に沈殿生成反応について考えてみよう。硫酸銅(Ⅱ)水溶液に硫化ナトリウム水溶液を加えていくと黒色沈殿が生じる。この場合、生成した沈殿と溶解しているイオンとの間には次の式のような平衡が存在する。



この平衡定数を K 、各成分のモル濃度を $[\text{CuS(固)}]$ 、 $[\text{Cu}^{2+}]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ とすると、溶解平衡を考えることができるが、 $[\text{CuS(固)}]$ は、固体の量にかかわらず一定であるため、

$$K \times [\text{CuS(固)}] = \boxed{\text{エ}} = K_{\text{sp}} \quad \cdots (4)$$

という関係式が成り立つ。ここで定数 K_{sp} は溶解度積とよばれ、難溶性塩の溶解度を表す定数である。たとえば、硫酸銅(Ⅱ)水溶液に硫化ナトリウム水溶液を混合する場合、各成分のモル濃度を に代入して得られた値が K_{sp} より となると沈殿が生じることになる。式(4)は硫化銅(Ⅱ)を難溶性金属硫化物に置き換えても同様に成り立つ。

金属イオンの溶解した pH の異なる水溶液に硫化水素を通じた場合、式(3)と式(4)を合わせて考えることで金属硫化物の沈殿が生成するかどうかを判断できる。式(3)において、 $K_1 = 9.6 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_2 = 1.3 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$, $C = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ とすると、pH が決まれば硫化物イオンの濃度を計算することができる。 $3.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の塩酸溶液中での硫化物イオンの濃度は mol/L, pH = 11 の水溶液中での硫化物イオンの濃度は mol/L となり、硫化物イオンの濃度は pH に強く依存していることがわかる。一方、式(4)において K_{sp} は定数であるため、金属硫化物の沈殿生成は硫化物イオンの濃度に依存する。今、金属イオンが $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の濃度で溶解している pH の異なる水溶液に硫化水素を通じ、 $C = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ となる場合を考える。表 1 から $3.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の塩酸溶液中では沈殿が生じず、pH = 11 の水溶液中では沈殿が生じる金属硫化物が存在することがわかる。このように、硫化水素は pH に依存して金属イオンを分離することができる有用な試薬であることが理解される。

問 1 空欄 ~ にあてはまる式あるいは語句を答えなさい。

問 2 空欄 , の数値を有効数字 2 けたで答えなさい。

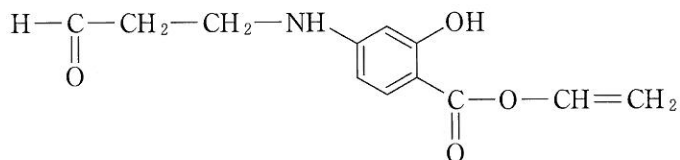
問 3 下線部(ク)に関して、該当する金属硫化物を表 1 の中から選び、化学式ですべて答えなさい。

表 1

金属硫化物	CdS	FeS	MnS	NiS	PbS	SnS
$K_{sp} (\text{mol}^2/\text{L}^2)$	1.6×10^{-28}	5.0×10^{-18}	2.3×10^{-13}	2.0×10^{-21}	7.1×10^{-28}	1.1×10^{-27}

Ⅲ 次の文章(Ⅲ a)，(Ⅲ b)を読んで，問 1 ～ 3 に答えなさい。なお，構造式は下記の例にならって書きなさい。(配点 19 点)

[構造式の記入例]



(Ⅲ a)

エチレンを塩化パラジウム(Ⅱ) PdCl_2 と塩化銅(Ⅱ) CuCl_2 を触媒として酸化すると，化合物 **A** が生成する。化合物 **A** は，水銀(Ⅱ)塩を触媒として化合物 **B** に水を付加することによっても合成することができる。化合物 **A** をさらに酸化すると，脂肪酸の一つである化合物 **C** が生成する。化合物 **A** を還元すると，同じ炭素数を有する化合物 **D** が生成する。化合物 **D** にナトリウムを加えると，水素が発生する。化合物 **C** を水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応させると化合物 **E** が生成する。化合物 **E** を熱分解すると，化合物 **F** が生成する。化合物 **F** は，工業的にクメン法(クメンの酸素による酸化，つづく希硫酸による分解)によっても得ることができる。化合物 **F** の水溶液は，中性である。

問 1 **A**～**F** に最も適した具体的な化合物名を日本語で答えなさい。構造式での解答や総称での解答は不可とする。

問 2 化合物 **F** に，塩基性の条件下でヨウ素を作用させると黄色の沈殿が生成する。この黄色の沈殿は何か。分子式で答えなさい。

(Ⅲ b)

- (a) 化合物 **G** と化合物 **H** はベンゼン環を含有する化合物であり、それらの分子式はいずれも $C_{11}H_{14}O_2$ である。
- (b) 化合物 **G** と化合物 **H** はいずれも、エステル結合を有する。
- (c) 化合物 **G** と化合物 **H** をそれぞれ水酸化ナトリウム水溶液に加え、加熱することで、完全にけん化した。その後、その溶液を室温まで冷却し、エーテルを加えてよく抽出し、エーテル層と水層を分離した。エーテル層を濃縮すると、化合物 **G** からは化合物 **I** のみが得られ、化合物 **H** からは何も得られなかった。次に、それぞれの水層を希塩酸で酸性にしたのち、エーテルを加えて抽出し、エーテル層と水層を分離した。ここで得られたエーテル層を濃縮すると、化合物 **G** からは化合物 **J** が、化合物 **H** からは化合物 **K** と化合物 **L** が得られた。
- (d) 化合物 **I** と化合物 **L** はそれぞれ不斉炭素原子を一つずつ持つ。
- (e) 化合物 **K** はベンゼン環を含有する。
- (f) 化合物 **I** は化合物 **J** よりも分子量が小さい。
- (g) 化合物 **G**~**L** は全て、お互いに構造の異なる化合物である。

問 3 化合物 **G**, 化合物 **H** の構造式を書きなさい。ただし、光学異性体は区別しなくてよい。

Ⅳ 次の文章を読んで、問 1 ～ 6 に答えなさい。(配点 19 点)

植物は太陽光を吸収し、二酸化炭素と水から有機化合物を合成すると共に、酸素を放出する。植物はこの過程で急速に成長し、最も二酸化炭素を吸収すると考えられている。このように成長した植物において細胞壁を構成する主成分は ア であり、炭素原子 6 個から構成される β -グルコースが直鎖状に連なった構造をしている。この ア は、近年ではバイオ燃料の原料としても注目を集めている。

化合物 ア 405 g を完全に加水分解したところ、イ g のグルコースを得た。さらにその後、^(A)酵母菌によるアルコール発酵を行った。すべてのグルコースがアルコール発酵によってエタノールへ変換できたと仮定すると、ウ g のエタノールを得ることができる。

問 1 空欄 ア にあてはまる適切な語句を答えなさい。

問 2 ア を二糖へと分解する酵素名を答えなさい。

問 3 ア の性質に関して、以下の項目で該当するものをすべて選び、記号

(あ)～(お)で答えなさい。

(あ) ヨウ素と反応を示す。

(い) 希硫酸と反応しグルコースを生成する。

(う) 25 ℃ の水に溶けない。

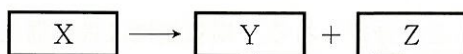
(え) 90 ℃ の水に溶ける。

(お) 還元性を示す。

問 4 問 2 に関連して、酵素を用いた場合と、酵素を用いない場合を比較し、酵素を用いた反応で該当するものを、以下からすべて選び、記号(a)~(e)で答えなさい。

- (a) 平衡定数は変化する。
- (b) 活性化エネルギーは小さくなる。
- (c) 反応速度定数は変化しない。
- (d) 反応熱は減少する。
- (e) 反応速度は速くなる。

問 5 下線部(A)に関連して、下式はグルコースからのアルコール発酵の過程を示したものである。空欄 X ~ Z にあてはまる分子式を書きなさい。



問 6 空欄 イ と ウ にあてはまる数字を、有効数字 3 けたで答えなさい。