

理 科

<監督者の指示があるまで開いてはいけない>

1. 受験票に指定した2科目について、解答を別紙の解答用紙に記入しなさい。
2. 下書きや計算は問題用紙の白紙部分を利用しなさい。
3. 記入中でない解答用紙は必ず裏がえしにしておきなさい。
4. 問題用紙は各科目の試験終了後持ち帰ってもよい。
ただし、試験途中では持ち出してはいけない。

問 題 目 次

物 理	1	～	3	ページ
化 学	4	～	11	ページ
生 物	12	～	17	ページ

化 学

答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数解答が必要な場合は、記入は順不同でよい。計算値の答えは、指示がなければ四捨五入して有効数字 3 桁で記せ。

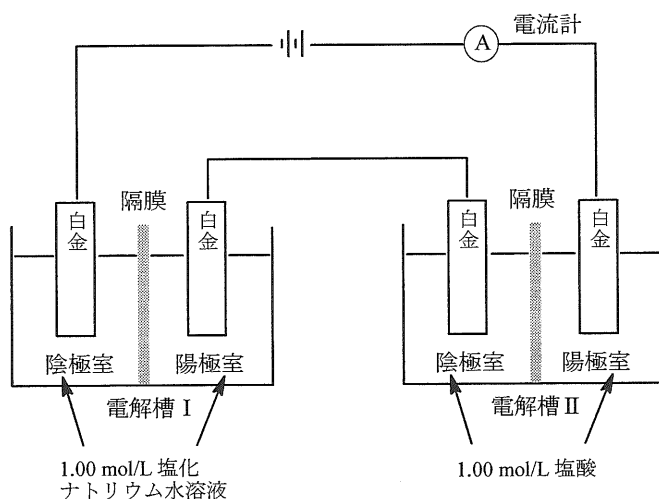
必要ならば、次の値を用いよ。原子量 $\text{Cl} = 35.5$, $\text{Cu} = 63.5$, $\text{Ag} = 108$ 。 $\sqrt{2.00} = 1.41$,
 $\sqrt{5.00} = 2.24$ 。

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, 気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

構造式は問題文の中で示された構造式の書き方にならって記せ。

1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

下図に示したように、電解槽Ⅰでは1.00 mol/L 塩化ナトリウム水溶液に白金電極を浸し、一方、電解槽Ⅱでは1.00 mol/L 塩酸に白金電極を浸し、これらの電極を直列に接続して、5.00 A の電流を38分36秒通じて電気分解を行った。電解槽ⅠとⅡには、それぞれ陰極室と陽極室があり、各室の水溶液が混合しないように、隔膜(素焼き板)で仕切られている。それらの各室にはいずれも600 mLの水溶液が入っている。この電気分解で、電解槽Ⅰの隔膜を流れる電流のうち、40%は Na^+ が陽極室から陰極室へ移動することにより、また、60%は Cl^- が陰極室から陽極室へ移動することによる。ただし、この電気分解で流した電流はすべて電気分解に使用されたものとし、電気分解における水溶液の体積変化はないものとする。また、電気分解により発生した気体は、理想気体とし、電解液には溶けないものとする。



図

- 問 1. 電気分解終了後、電解槽Ⅰの陰極室における NaCl の物質質量(mol)はいくらかを記せ。
- 問 2. 電気分解により、電解槽Ⅰの陽極室で生成した物質の(i)化学式と、(ii)その物質質量(mol)を記せ。
- 問 3. 電気分解終了後、電解槽Ⅰの陽極室における NaCl の濃度(mol/L)はいくらかを記せ。
- 問 4. 電気分解により、電解槽Ⅱの陰極室で発生した気体の体積は 27.0°C 、 $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ で何Lかを記せ。
- 問 5. 電気分解終了後、電解槽Ⅱの陰極室の溶液40.0 mLを取り出し、1.00 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和点に達するまでに38.4 mLを要した。この中和滴定の結果より、陽極室から陰極室に移動した H^+ の物質質量(mol)を記せ。
- 問 6. 電解槽Ⅱの隔膜を流れて移動した H^+ と Cl^- の物質質量の比は、 $\text{H}^+ : \text{Cl}^- = x : 1.0$ である。 x の値を、四捨五入して小数点以下第1位まで記せ。

2. 次の文ⅠおよびⅡを読んで、下記の問い(問1～問7)に答えよ。

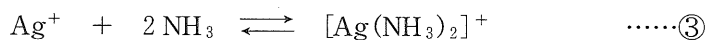
Ⅰ. アンモニア分子は、(ア)電子対を有しており、金属イオンと(イ)を生じる。銅(Ⅱ)イオンを含む水溶液に多量のアンモニア水を加えると溶液は深青色を呈する。これは銅(Ⅱ)イオンがアンモニアと反応して(イ)を生じるためである。また、水に溶けにくい塩もアンモニア水によくとける場合が多いが、これも(イ)の生成による。たとえば、塩化銀は水に溶けにくいですが、アンモニア水にはよく溶ける。塩化銀は飽和水溶液中で式①の平衡状態にある。



このとき、温度 $\theta^\circ\text{C}$ では、銀イオンのモル濃度と塩化物イオンのモル濃度との積(溶解度積： K_{sp})は一定で、その値は式②であたえられる。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.80 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2 \quad \dots\dots②$$

塩化銀の飽和水溶液にアンモニアを加えると、銀イオンはアンモニアと反応し、式③の平衡が成り立つ。



この反応の平衡定数 K は、温度 $\theta^\circ\text{C}$ では、式④であたえられる。

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.60 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-2} \quad \dots\dots④$$

問 1. 文中の空欄(ア)と(イ)に適切な語句を記せ。

問 2. 下線部(a)の反応をイオン反応式で示せ。

問 3. 温度 $\theta^\circ\text{C}$ で、塩化銀の飽和水溶液 0.500 L 中に溶解している銀イオンの質量(mg)はいくらかを記せ。

問 4. 温度 $\theta^\circ\text{C}$ でアンモニア水溶液に塩化銀が溶解しなくなるまで溶かした。この水溶液中に残った未反応のアンモニア分子の濃度を測定したところ、1.18 mol/Lであった。この水溶液 1.00 L に溶解した塩化銀の物質質量(mol)はいくらかを記せ。

II. 銀などの金属は電気を良く導く。これは金属原子の価電子が特定の原子間に固定されずに金属全体に分布しているためであり、このような電子を(ウ)という。金属の結晶では、すべての金属原子の陽イオンがすべての(ウ)を共有することで結びついており、このような結合を(エ)結合という。

銀はイオン化傾向が小さく空気中では酸化されにくいが、濃硝酸には褐色の気体を発生しながら溶けて Ag^+ の水溶液となる。 Ag^+ の水溶液に、 NaBr 水溶液を加えると淡黄色の沈殿物 AgBr が生成する。 AgBr は光があたると分解して銀原子を遊離するため、写真フィルムの感光剤に利用される。感光したフィルムを現像後、未反応の AgBr を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で溶かして除去すると陰画(ネガ)ができる。また、銀は各種合金としても広く用いられる。

問 5. 文中の空欄(ウ)と(エ)に適切な語句を記せ。

問 6. 下線部(b)と(c)の反応を、それぞれ化学反応式で示せ。

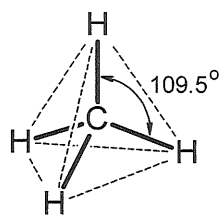
問 7. 濃硝酸に銀と銅の合金 23.51 g を溶解し、これに純水を加えてうすめた。そこへ希塩酸を少量加えると白色沈殿が生じた。この沈殿が新たに生じなくなるまで希塩酸をさらに加えた。得られた沈殿をろ過し、水でよく洗った後、乾燥させると質量が 28.70 g であった。合金中の銀：銅の原子数の比を、四捨五入して、最も簡単な整数比で記せ。ただし、希塩酸との反応は完全に進行し、また、沈殿はろ過によりすべて得られたものとする。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

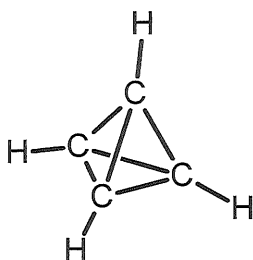
メタン(CH_4 : 構造式1)の分子構造が正四面体であることは古くから知られている。このように、正四面体(テトラヘドロン)は脂肪族有機化合物の象徴的な構造であり、この構造の炭素骨格を持つ炭化水素化合物「テトラヘドラン」(C_4H_4 : 構造式2)の合成は有機化学者の夢であった。しかし、メタンの $\angle\text{H-C-H}$ 結合角は 109.5° であるのに対し、テトラヘドラン2では、そのすべての $\angle\text{C-C-C}$ 結合角が正三角形の内角 60° でなければならず、分子構造が、結合角 109.5° の標準的な構造から大きく無理に変形されることによる不安定化のため、シクロヘキサンのように変形のない場合に比べて、過剰なエネルギーを分子に内包する極めて不安定な化合物であることが容易に予想された。この過剰なエネルギーは「ひずみエネルギー」と呼ばれ、プロペン(C_3H_6)の異性体であるシクロプロパン分子では、 114 kJ/mol であることが知られている。^①

1978年、シュライヤーらは、炭化リチウム(Li_2C_2)の光反応で生成する Li_4C_4 という化合物の炭素骨格がテトラヘドラン状であると考え、 Li_4C_4 と水との反応を試みたが、テトラヘドラン2は生成しなかった。^②同年、マイヤーらは巧みな方法で、4つの t -ブチル基 [$t\text{-Bu} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$]が置換したテトラ- t -ブチルテトラヘドラン(構造式3)を合成した。不安定であろうという予想に反して、この化合物3は室温程度では安定であった。この理由として、分子体積が大きく立体的に混雑した置換基である4つの t -ブチル基が、ひずみの大きい C-C 結合の切断や他の分子が接近して反応するのを妨げるためと考えられている。この効果を「立体効果」というが、その例として、化学反応式(1)のような炭素-炭素二重結合への水素化反応速度の違いが知られている。二重結合炭素に一つのアルキル基のみが結合して立体的に混雑していないアルケン4と、二重結合炭素に三つのアルキル基が結合して立体的に混雑したアルケン5を、それぞれ等量混合して触媒とともに水素と反応させ、完全に反応が終了しない時点で反応を止めると、アルカン生成物6ができるとともにアルケン5のみが回収される。4と5のそれぞれの反応の熱化学方程式は(2)式および(3)式であり、それぞれ同程度の発熱反応である。この例では、置換アルキル基による立体効果が、化合物 ア から化合物6への反応の イ エネルギーを(ウ)(増加・減少)させることにより反応速度の(エ)(増加・減少)が起こっている。^③

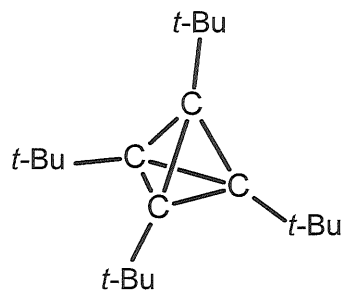
不斉炭素原子1個をもつ有機化合物は1組の光学異性体をもつ。テトラヘドラン2や3は不斉炭素原子をもたないので光学異性体はないが、テトラヘドラン2の水素を適当な置換基で置換していくことにより光学異性体をもつようになる。^④おもしろいことに、このようにした置換テトラヘドラン分子では不斉炭素原子は オ 個であるが、光学異性体は1組である。



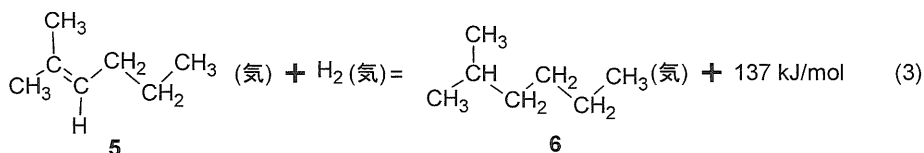
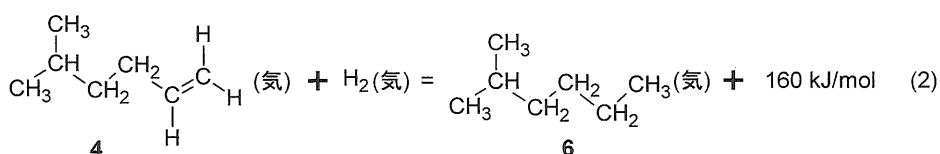
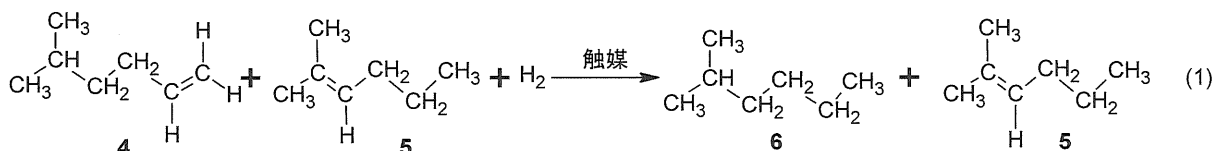
1



2



3 $t\text{-Bu} = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$



問 1. テトラヘドラン 2 を合成する試みでは、テトラヘドラン構造ではない、分子式が C_4H_4 である多くの異性体生成物ができる。これらの生成する可能性のある炭化水素のうち鎖式炭化水素分子の構造式をすべて記せ。

問 2. 下線部①の事実を考慮して、シクロプロパンが完全燃焼する際の熱化学方程式を記せ。ただし、各化合物は分子式で記し、物質の状態(気体・液体・固体)は考えないでよい。また、各結合の標準的な結合エネルギーとして以下の値を用いて計算せよ。C-H : 411 kJ/mol, C-C (分子に変形がない場合) : 366 kJ/mol, O = O : 494 kJ/mol, O-H (H_2O) : 459 kJ/mol, C = O (CO_2) : 799 kJ/mol。

問 3. 下線部②の反応では炭化カルシウムと水による反応と同一の有機化合物が生成した。 Li_4C_4 と水の化学反応式を記せ。ただし、炭素を含む生成物のみを構造式で記し、それ以外の物質は分子式を用いよ。

問 4. 下線部③の文章が正しい意味になるように、空欄 には適切な化合物番号、空欄 には適切な語句、さらに、(ウ)(エ)ではかっこ内の語句のうちいずれか適切な語句をそれぞれ解答欄に記せ。

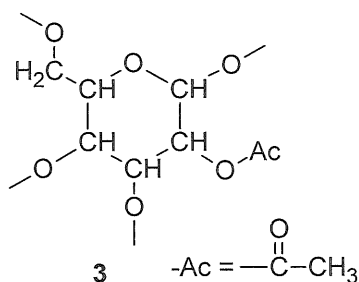
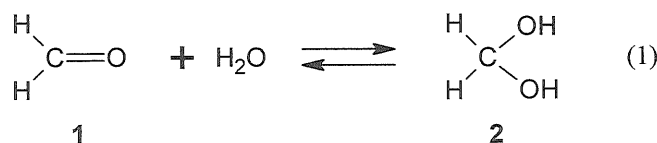
問 5. 下線部④のような構造の置換テトラヘドラン分子を一種類、適当な置換基を用いて考え、(i)その構造式と(ii)その光学異性体の構造式を記せ。ただし、加える置換基には不斉炭素原子が含まれてはならない。ひずみエネルギーに起因する分子構造の実現可能性の有無を考慮する必要はない。

問 6. 空欄 に入る数字を答えよ。

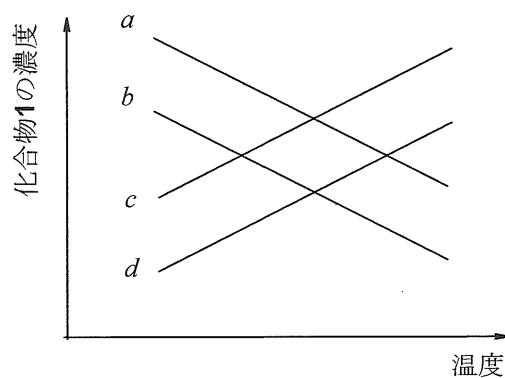
4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

最も単純なカルボニル化合物である **ア** (構造式1)は、沸点 -19°C の毒性の気体であるが、水によく溶け、その水溶液は **イ** と呼ばれる。しかし、カルボニル基の炭素-酸素二重結合と水との **ウ** 反応が進行し、平衡式(1)に示すように水和物2との平衡にあり、その平衡は生成物2のほうに大きく傾いている。水和物2は化合物1と **ウ** 重合により、さらに反応して、不溶性の高分子化合物に変化するので、**イ** には安定剤としてメタノールが添加してある。水の他にも、アルコールの $-\text{OH}$ 基、アミンの $-\text{NH}_2$ 基とも同様な **ウ** 反応を起こす。さらに、この生成物の $-\text{OH}$ 基の切断を伴う置換反応により、 $-\text{OCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHCH}_2\text{NH}-$ という分子構造にいたる。このような構造は中性条件では安定で、逆反応は起こりにくい。この性質を利用して、種々の脱水縮合性合成高分子(樹脂)が合成されているが、これらの樹脂が建材に使われると、^②建材から微量漏れ出す化合物1の蒸気が「シックハウス症」の原因になることが知られており、その室内基準蒸気濃度が決められている。生物標本の作製にも **イ** が用いられるが、これはそれ自体の防腐効果のほかに、この反応により標本が硬化する性質を利用している。^③

このカルボニル基への $-\text{OH}$ 基の可逆的な **ウ** 反応は糖の環化や高分子化の原因にもなっている。マルトースを、塩基性条件で大過剰量の無水酢酸とやや高温で反応させると、酢酸エステル構造をもつ3種類の化合物A、B、Cを生成する。これらは、いずれも $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{19}$ の分子式をもつ。化合物A、Bはフェーリング液とは反応性を示さないが、化合物Cを含む溶液にフェーリング液を加えて加熱すると赤褐色に変化する。立体異性を無視すれば、化合物AとBの構造式は等しく、構造式3は化合物A、B、Cに共通する部分構造式である。^④



- 問 1. 空欄 ア ~ ウ にはいる適切な物質名あるいは適切な語句を記せ。
- 問 2. 下線部①の結果，1がメタノールとの反応で生成する化合物の構造式を記せ。
- 問 3. 下線部②のような合成高分子化合物の例を一つ，樹脂名であげよ。
- 問 4. 化合物1と水から化合物2が生成する反応は発熱反応であり，室内の温度や湿度がその平衡に関係している。密閉した室内の空気中の化合物1の蒸気濃度と室内温度の関係を簡単なグラフで表すとき，下図のグラフの線 *a* ~ *d* のうち，(i)湿度が高い場合および(ii)湿度が低い場合の関係に最も近い変化は，どれとどれか，記号で答えよ。



- 問 5. 下線部③の生物標本が硬化する理由を 50 字以内で説明せよ。
- 問 6. 立体異性を考えないで，下線部④の化合物 C の構造式を，構造式 3 をもとにして完成させよ。構造式 3 にならって，簡略化のためアセチル基 ($\text{CH}_3\text{CO}-$) を Ac-(または -Ac) と記せ。