

平成 20 年度入学者選抜個別(第 2 次)学力検査問題

理 科

注 意 事 項

1. 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. 解答用紙は、問題冊子と別に印刷されているから、誤らないように注意しなさい。
3. 解答は、必ず解答用紙の指定された欄内に記入しなさい。点線より右側には何も記入しないこと。
4. 入学志願票に選択を記載した 2 科目について解答しなさい。選択していない科目について解答しても無効です。
5. 各解答用紙には、受験番号欄が 2 カ所ずつあります。それぞれ記入を忘れないこと。
6. 解答用紙は、記入の有無にかかわらず、机の上に置き、持ち帰ってはいけません。この冊子は持ち帰りなさい。
7. この冊子は、全部で 27 ページあり、第 1 ～ 3 ページは下書用紙です。下書用紙は切り離してはいけません。
8. 落丁または印刷の不鮮明な箇所があれば申し出なさい。

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12 N = 14 O = 16 Na = 23 S = 32
Cl = 35.5 K = 39 Ca = 40 Cu = 63.5 Zn = 65
I = 127

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 銅は 11 族の遷移金属元素で、その単体は赤味を帯びた光沢をもち、展性、延性が大きく、電気伝導性と熱伝導性に優れている。銅の単体は柔らかいので、硬度を高めた合金の形で利用されている。たとえば亜鉛を 30 % (質量パーセント) 含む銅の合金は黄銅とよばれ、5 円硬貨に用いられている。

黄銅を用いて以下の実験を行った。

実験 I

黄銅の粉末 4.00 g を 200 ml のビーカーに入れ、ドラフト内で 7.5 mol/l の硝酸水溶液 40 ml を少しずつ加えて完全に溶解させた(イ)。ゆっくりかきまぜながら、4 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を 120 ml 加えた。リトマス紙でアルカリ性を確認したのち、突沸させないようにかきまぜながら、黒色になるまで(青色が消えるまで)加熱した。しばらく放置すると、黒色の沈殿と無色透明の溶液に分かれた(ロ)。沈殿を分離し、沈殿を数回熱湯で洗浄液が中性になるまで洗浄してから、200 ml のビーカーに移した。蒸留水 100 ml を加えたのち、18 mol/l の硫酸 4 ml をガラス棒をつたわらせて加え、溶解させた。かきまぜながら加熱して 25 ml になるまで濃縮し、数日間放置した。生じた青色の硫酸銅(II)五水和物の結晶をろ過し、乾燥させて重さを測ったところ、4.75 g であった。

実験 II

実験 I で得られた 4.75 g の硫酸銅(II)五水和物を 100 ml のビーカーで蒸留水に溶かしたのち、200 ml のメスフラスコに移し、標線まで蒸留水を加えてよく混和した。この 10 ml をホールピペットで 200 ml のコニカルビーカーにとり、5 % ヨウ化カリウム水溶液 20 ml、6 mol/l の酢酸水溶液 10 ml、蒸留水 40 ml を加えた。ヨウ素が遊離してヨウ化銅(I)の沈殿が生じたが、そのまま 0.05 mol/l のチオ硫酸ナトリウム標準液をビュレットから滴下した(ハ)。滴定の途中で 0.5 % デンプン水溶液を 1 ml 加えて、生じた紫色が消えたところを終点とした(ニ)。

以下の問に答えよ。

- 問 1 下線部(イ)をドラフト内で行う理由について化学式を用いて説明せよ。
- 問 2 下線部(ロ)で生じた黒色沈殿を化学式で示せ。
- 問 3 下線部(ロ)の溶液に含まれる錯イオンを化学式で示せ。
- 問 4 実験 I で得られた硫酸銅(II)五水和物中の銅は、黄銅の粉末 4.00 g 中に含まれる銅の何パーセントか。硫酸銅(II)五水和物の純度を 100 % として計算せよ。小数点以下第 2 位を四捨五入して答えよ。
- 問 5 下線部(ハ)の操作で起こる反応を化学反応式で示せ。
- 問 6 下線部(ニ)で、終点と判断できる理由を説明せよ。
- 問 7 下線部(ハ)で、終点に至るまでに要したチオ硫酸ナトリウムの体積は何 ml か。小数点以下第 2 位を四捨五入して答えよ。硫酸銅(II)五水和物の純度を 100 % として計算せよ。

2 デンプンは分子量が数万から数百万の多糖類であり、 α -グルコースが縮合重合した構造をしている。図1に α -グルコースの構造を示すが、1分子中に不斉炭素を(ア)個持っている。デンプンは植物中で光合成を経てつくられ、種子や地下茎などにデンプン粒として蓄えられている。デンプン粒は冷水には溶けにくいですが、約80℃の湯に浸けておくと、溶け出す部分と不溶性の部分に分かれる。溶け出す部分は比較的分子量が小さく、 α -グルコースが α -1, (イ)結合した直鎖状の構造をもつ分子からできており、(ウ)と呼ばれる。不溶性の部分は、比較的分子量が大きく、 α -グルコースが α -1, (エ)結合することによる枝分かれの多い構造をもち、(オ)と呼ばれる。デンプンはらせん構造をしており、多数のヒドロキシ基がらせんの外側に向き、らせんの中は(カ)になっている。

シクロデキストリンはデンプンに酵素を作用させて得られる環状オリゴ糖であり、グルコースが6個環状に結合したものを α -シクロデキストリン、7個環状に結合したものを β -シクロデキストリンと呼ぶ。図2には α -シクロデキストリンと β -シクロデキストリンの構造を示すが、その分子式は α -シクロデキストリンが(キ)であり、 β -シクロデキストリンは(ク)である。

シクロデキストリンは分子の中心に存在する空洞に他の分子を取り込んで複合体を形成するが、これを包接と呼ぶ。空洞の内側は(カ)、外側は(ケ)な環境にあり、シクロデキストリンは空洞径に応じて分子を取り込む。シクロデキストリンの包接現象は食品や医薬品など様々な分野で広く利用されている。たとえば、わさびなどの香料に含まれる揮発性の高い香りや辛みの成分が食品から揮発しないようシクロデキストリンが使われている。また、水に溶けにくい医薬品を水に溶けやすくし、不安定で分解しやすい医薬品を安定化するためにもシクロデキストリンが利用されている。

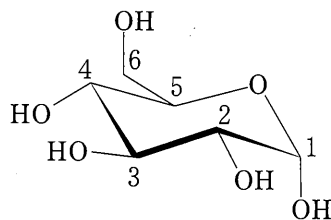


図1. α -グルコースの構造

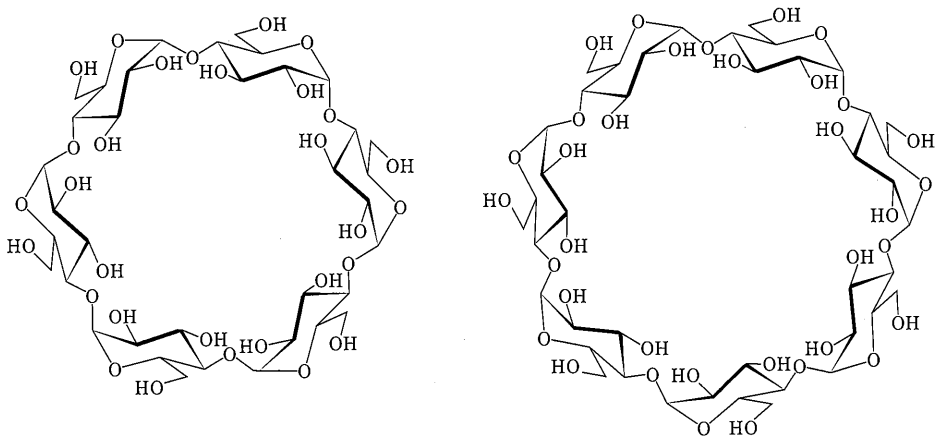


図 2. α -シクロデキストリン(左)と β -シクロデキストリン(右)の構造

以下の問に答えよ。

問 8 文中の空欄ア～ケを埋めよ。ただし、ア、イ、エには数値を入れよ。

問 9 分子式 $C_{10}H_{20}O$ で表されるメントールはハッカ臭を持ち、揮発性の物質である。 β -シクロデキストリン 1 分子はメントール 1 分子を包接することが知られている。メントール 10.0 g を包接するには何 g の β -シクロデキストリンが必要か。小数点以下第 2 位を四捨五入して求めよ。

3 『水 100 ml とエタノール 100 ml を混ぜると、混合溶液の体積は 200 ml よりも小さくなる』ということが知られている。以下の文はこのような体積減少に関する説明である。

メタノールやエタノールは任意の割合で水と混ぜることができる。水と任意の割合で混ぜるアルコールは 1-プロパノールまでであり、メチレン基を増やしていくとだんだん水に溶けにくくなる。

水とエタノールとの混合に伴う体積減少は図 3 に示すように分子レベルで説明できる。すなわち、水分子のつくる構造にはすき間(空孔)があり、そのすき間にエタノール分子のエチル基がはいるというモデルが一般に受け入れられている。このモデルにしたがうと、エタノール分子の水酸基が*印の水分子と置き換わり、すき間にはエチル基が入るために、すき間に入った分は体積増加にほとんど寄与しないということになる。したがって、水 100 ml とエタノール 100 ml を混ぜても体積は 200 ml より小さくなるわけである。

混合に伴って体積がどのくらい減少するのかを調べてみよう。一般に、溶液中の溶質の濃度を表す方法としてモル濃度、質量モル濃度が使われるが、水とエタノールの混合溶液のように溶媒と溶質の区別が難しい場合は、モル分率を用いて表現するのが便利である。モル分率とは混合物の全物質量に対してある成分物質の物質量の割合を表したものである。水のモル分率を x_1 、エタノールのモル分率を x_2 とすれば、 $x_1 + x_2 = (A)$ である。次に混合溶液全体に対する量のうち、ある成分物質の寄与を部分モル量といい、その量が体積の場合には部分モル体積という。水とエタノールの混合溶液において、水の部分モル体積 (V_1) は混合溶液全体の体積 (V_{mix}) に対する水 1 mol 当たりの体積の寄与ということになる。同様に、エタノールの部分モル体積 (V_2) は混合溶液の体積に対するエタノール 1 mol 当たりの体積の寄与である。混合溶液中では同じ 1 mol でも混合比によって全体積に対する寄与が異なる。エタノールのモル分率 (x_2) に対する水の部分モル体積 (V_1)、エタノールの部分モル体積 (V_2) の関係を図 4 に示す。この図を用いれば、エタノールと水を任意の割合で混ぜたときの混合後の体積 (V_{mix}) を予測することができる。混合溶液の体積 V_{mix} は次式により求められる。

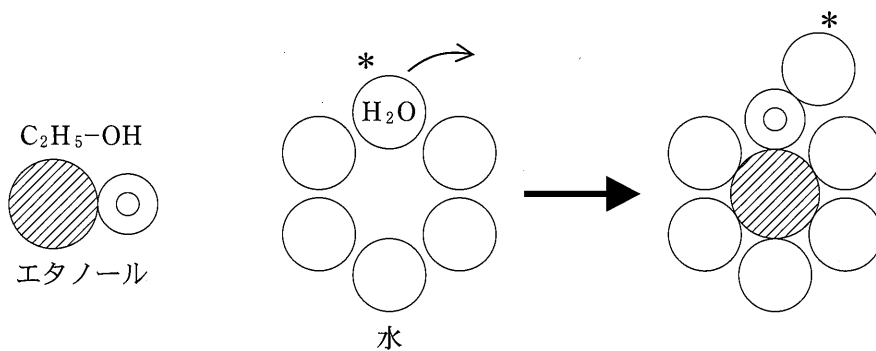


図3 エタノール分子の溶け方(出典：上平恒著，「水とは何か」講談社，一部改変) 水分子を球形で近似している。

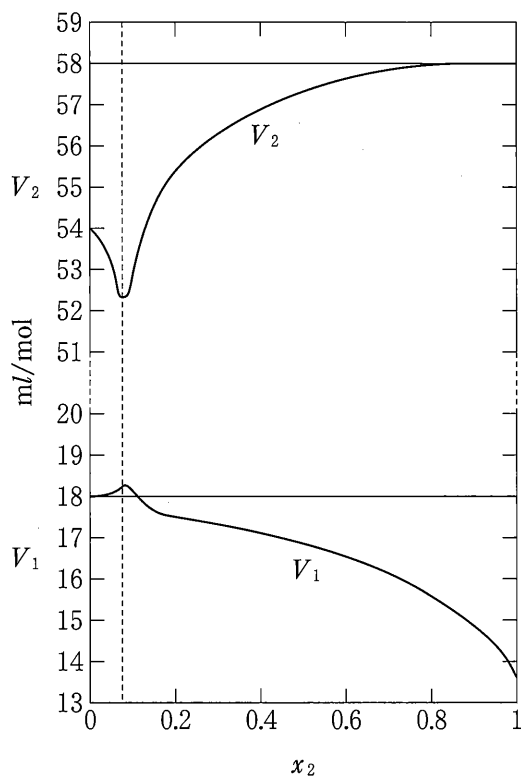


図4 水—エタノール混合溶液の部分モル体積(101.3 kPa, 20 °C)

V_1 ：水の部分モル体積， V_2 ：エタノールの部分モル体積，

x_2 ：エタノールのモル分率

(出典：I. プリゴジヌ・R. デファイ著，妹尾学訳「化学熱力学」みすず書房，一部改変)

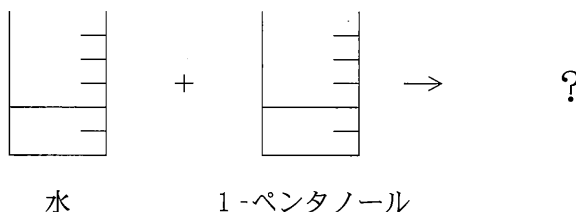
$$V_{\text{mix}} = n_1 \times V_1 + n_2 \times V_2 \quad \text{①}$$

ここで n_1 , n_2 はそれぞれ水, エタノールの物質量である。

水 100 ml とエタノール 100 ml の混合溶液の場合は, エタノールのモル分率は (B) であるから, 図4より, 水の部分モル体積は (C) ml/mol, エタノールの部分モル体積は (D) ml/mol と見積もることができる。また, 水の物質量は (E), エタノールの物質量は (F) であるから, 混合溶液の体積は式①を用いて求めることができ, 体積が (G) ml 減少したことがわかる。

以下の問(条件: 101.3 kPa, 20 °C)に答えよ。

問10 同体積の水と1-ペンタノールを混合したとき, どうなるか。図で示し, 説明せよ。



問11 図3で水分子とエタノール分子の間に働く分子間力について説明せよ。

問12 水 207 g とエタノール 46 g を混合した。エタノールを溶質とみなしたときの質量モル濃度, エタノールのモル分率, 水のモル分率をそれぞれ求めよ。解答は小数点以下第3位を四捨五入して示せ。

問13 図4を用いて水とエタノールの密度(単位: g/ml)をそれぞれ求めよ。解答は小数点以下第3位を四捨五入して示せ。

問14 大量の水の中にエタノール 23 g を加えたとき, エタノールによる体積増加量(単位: ml)を求めよ。解答は小数点以下第2位を四捨五入して示せ。

問15 文中のA～Gを埋めよ。ただし、CとDは最も近い数値を選択群から一つ選び、その数値を書け。

Cの選択群 16.0 16.5 17.0 17.5 18.0 18.5

Dの選択群 53.4 54.2 55.0 55.8 56.6 57.4

問16 エタノール 80.0 ml と水 20.0 ml の混合溶液は消毒用エタノールとして用いられる。この組成の消毒用エタノールを 1.00 l 作りたい。エタノールと水をそれぞれ何 ml ずつ混ぜれば、ちょうど 1.00 l になるか。有効数字 3 桁で答えよ。

問17 エタノールのモル分率が 0.080 (図 4 の点線部) のとき、エタノールの部分モル体積が極小値になる。このとき、混合前の水とエタノールの体積の和に比べて、体積は何 % 減少するか。有効数字 2 桁で答えよ。