

理 科

〈監督者の指示があるまで開いてはいけない〉

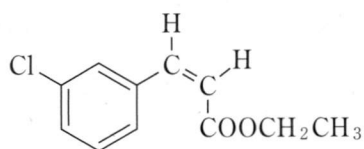
1. 出願時に選択した2科目について、解答を別紙の解答用紙に記入しなさい。
2. 選択していない科目の解答用紙は問題配布後に回収します。
3. 試験開始後、まず解答用紙に自分の受験番号と氏名を正しく記入しなさい。
4. 試験開始後、速やかに問題冊子に落丁や乱丁がないか確認しなさい。
落丁や乱丁があった場合は、手を挙げなさい。
5. 下書きや計算は問題冊子の余白を利用しなさい。
6. 記入中でない解答用紙は必ず裏返しにしておきなさい。
7. 問題冊子は試験終了後、持ち帰ってもよい。
ただし、試験途中では持ち出してはいけない。

問 題 目 次

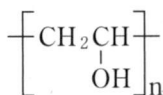
物 理	1	～	8	ページ
化 学	10	～	18	ページ
生 物	19	～	30	ページ

化 学

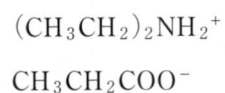
答えは、すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には、解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字の桁数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切な桁数で解答すること。必要ならば、次の数値を用いよ。原子量：H：1.00，C：12.0，N：14.0，O：16.0，気体定数： $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，ファラデー定数： $9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 。有機化合物や有機多原子イオンの構造式を解答する場合は、以下の例のように示すこと。ただし、ポリマー化合物の構造式では、両末端の基を示す必要はない。



有機化合物



ポリマー化合物



有機多原子イオン

1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

液体の混合物を精製する際には図1のような装置を用いて蒸留が行われる。しかし、揮発性の二種類の液体を含む混合物を分離する **ア** は、それほど単純ではない。二種類の揮発性の液体AとBからなる混合物を加熱していくと、低温では液体の **イ** で起こっている **ウ** 平衡が液体全体に広がって沸騰する。混合液体の組成(モル分率*)と沸点、および混合気体が凝縮し始める温度(露点)の関係をグラフに表すと、図2のような相図と呼ばれる一種の状態図が描ける。それぞれの曲線は沸点曲線、露点曲線である。状態としては液体・液体と気体の混合状態・気体の三状態を含む。ただし、図2において T_A および T_B はそれぞれ純粋なAおよびBの沸点である。

沸騰とは液体と気体の混合状態であるので、平衡状態は沸点曲線と露点曲線に囲まれた範囲で起こる。液体混合物の最初の組成(図2においてAのモル分率が $x_{1A}(l)$ である組成)の沸点は、沸点曲線上の交点での温度 T_1 である。このとき蒸発して生成する気体の組成は露点曲線上の T_1 での組成 $x_{1A}(g)$ である。この混合気体をそのまま冷却しても、まだ、純粋な液体は得られないので、実際の蒸留では図1の蒸留管という内部に突起があり内壁表面積が大きく、気体を弱く冷却するガラス管を用いる。これにより、管内部の気体の温度は低下する。その結果、温度が変わると、蒸留管内で平衡状態にある気体および液体の組成は、それぞれ露点曲線および沸点曲線に沿って変化し、蒸気圧が低下するので一部が凝縮してその液体は蒸留フラスコに戻り、気体の組成もそれにつれて変化するので、温度計1の示す温度は T_a に近づいて、かなり純度の高い液体 **b** が右の受器に貯まる。加熱を続けると蒸留が進むにつれて、 $x_A(l)$ は **(1)** ので温度計2の示す温度は **(2)** 。最終的には温度計2の示す温度は T_c に近づく。したがって、沸点における液体のモル分率 $x_A(l)$ と気体のモル分率 $x_A(g)$ が等しくなると、蒸留による分離はできなくなる。

常に図2のような状態図を示すわけではなく、図3のような状態図を示す場合もある。例えば、純粋な硝酸は沸点 82.6°C の液体であるが、**エ** 法で製造した硝酸は水を含む希硝酸なので、蒸留すると図3の x_{aA} の状態(沸点 121°C)まで濃縮することができる。これを共沸といい、このとき、液体A(HNO_3)のモル分率 $x_{aA}(l)$ と気体のモル分率 $x_{aA}(g)$ は等しい。この状態を変えて純粋な硝酸に精製するためには、硝酸マグネシウムを加える。こうすることで **オ** 効果により、硝酸の電離平衡が移動し、液体中の硝酸のモル分率は **(3)** ので、沸点は **(4)** 。これにより液体組成が共沸状態の組成から変化するので純粋な硝酸が得られるようになる。逆に、図4のような状態図になる場合も多く、エタノール(液体A: 沸点 78.4°C)の蒸留でも見られる。エタノール水溶液の蒸留で得られる最高濃度のエタノールは質量パーセント濃度 96 % である(沸点 78.2°C)。

*物質AおよびBからなる混合物中の物質Aのモル分率：

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \text{ ただし, } n_A, n_B \text{ は A あるいは B の物質質量}$$

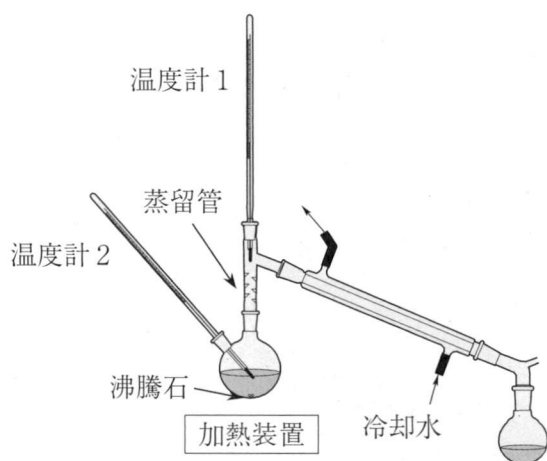


図1 蒸留装置

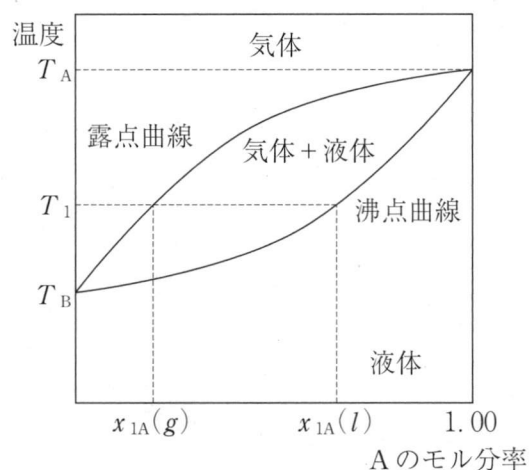


図2 混合物の沸点と露点

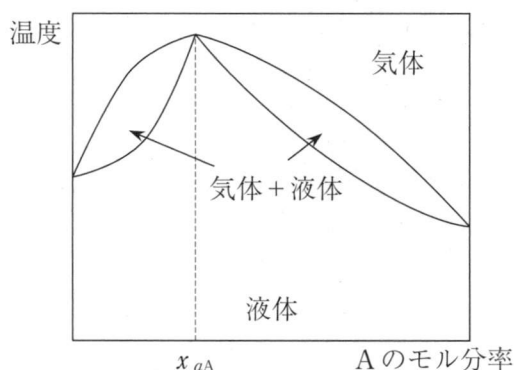


図3 硝酸の沸点と露点

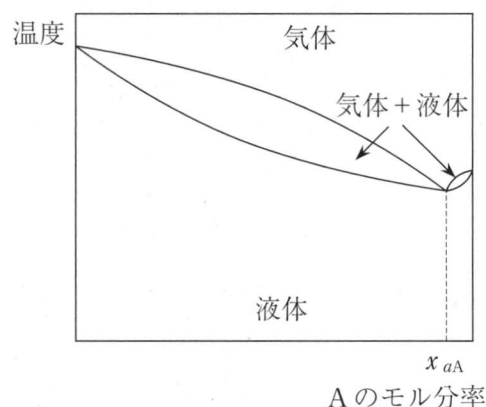


図4 エタノールの沸点と露点

問1 空欄 ～ に適する語句を答えよ。

問2 空欄 ～ に適する文字はAかBか。また、空欄 ～ に入る語句として、(a)「上昇する」あるいは「増加する」、(b)「低下する」あるいは「減少する」、(c)「変化しない」あるいは「等しい」という語句のうちどれが適切か。いずれも記号で答えよ。

問3 (i) 下線部①の状態の硝酸のモル分率は $x_{\text{aHNO}_3} = 0.38$ である。希硝酸の蒸留で得られる最高濃度の濃硝酸の質量パーセント濃度はいくらか。

(ii) 希硝酸の蒸留を図1の装置を用いて行うとき、蒸留中に温度計1が示す最低温度は何℃か。

問4 硝酸マグネシウムを加えた硝酸の蒸留において、下線部②のとき、蒸留中に温度計1が示す最低温度は何℃か。

問5 下の(a)～(e)の物質のうち次の(i), (ii)にあてはまるのはどれか。それぞれひとつずつ記号で答えよ。

(i) 下線部③の96%エタノールを蒸留するとき、少量加えてから蒸留を始めても純エタノールが全く得られないもの。

(ii) (i)の蒸留において、加えると純エタノールが得られるようになる物質の中で分離可能となる主な理由が電離平衡であるもの。

(a) 61.6℃で水と共沸するヘキサン(沸点 67.0℃) (b) 水酸化ナトリウム

(c) 金属ナトリウム

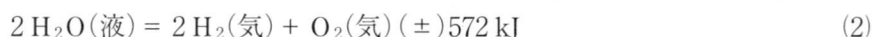
(d) 酸化カルシウム

(e) 無水クエン酸三ナトリウム ($\text{NaOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COONa})\text{CH}_2\text{COONa}$)

2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

触媒とよばれる物質は、反応の前後では変化が起こらないが、反応物と相互作用して **ア** 状態の構造を変えることで **イ** エネルギーを下げ **ウ** を高めるものである。特殊な触媒に光触媒と呼ばれるものがある。一般的な触媒とは異なり、この触媒を使えば、反応熱が大きく **エ** 熱的であっても光エネルギーを使って反応を起こさせることが可能になる。光触媒の一例に酸化チタン(IV) (TiO_2) がある。酸化チタン(IV)微粉末に光を照射すると、光エネルギーが吸収され、固体上に $[\text{TiO}_2]^+$ と $[\text{TiO}_2]^-$ という一对の擬似的な電荷分離状態が形成される。 $[\text{TiO}_2]^+$ は非常に酸化力の強い状態で、最も酸化力の強い単体分子である **A** に匹敵する酸化力を有するので、ほとんどの物質を酸化することができる。また、 $[\text{TiO}_2]^-$ は空気中の O_2 分子と反応して酸化力の強い $[\text{O}_2]^-$ を生成し、やはり酸化反応を起こす。

光触媒は、太陽光による水素製造にも期待されている(化学反応式(1))。しかし、水の光分解には太陽光の光エネルギーは低すぎる(熱化学方程式(2))。そこで、海水の電気分解において(熱化学方程式(3))、陰極で生成する水酸化ナトリウム水溶液と、この電気分解でやはり陰極で生成する **B** を **オ** 極活物質とし、陽極で生成する **C** を **カ** 極活物質とする燃料電池から塩酸を製造できるので(熱化学方程式(4)(5))、これらの反応を組み合わせることで、より低エネルギーの光で水を分解できると考えられる。



水酸化ナトリウム水溶液と塩酸を図1のような反応容器にそれぞれ分けて入れておき、 TiO_2 電極^①に光を照射すると、 $[\text{TiO}_2]^+$ により陰イオンが酸化され O_2 が生成する。光照射により $[\text{TiO}_2]^-$ として生成した電子は Pt 電極に移動し陽イオンを還元して H_2 を生成する。光化学反応装置の中央には、予め塩基による中和により水素イオンを **D** イオンに交換してある **キ** 交換樹脂でできた隔壁を置いている。この隔壁は半透膜の性質をもち、水のほかに **D** イオンも透過できる。水の光分解により、水素燃料として 286 kJ/mol のエネルギーが得られるが、この光反応プロセスにより得られているエネルギーは **E** kJ/mol である。

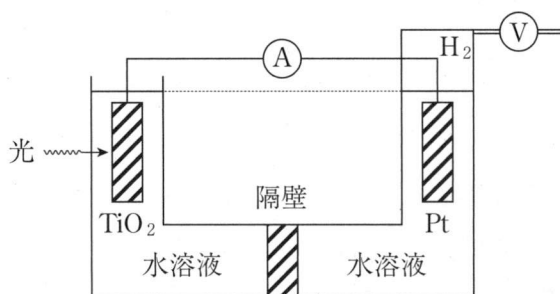


図1 光化学反応装置

問1 空欄 ア ～ キ に適する語句や文字を答えよ。ただし、解答の重複を妨げない。また、空欄 A ～ E に適する分子式やイオン式、あるいは数値を答えよ。

問2 (i) TiO_2 が完全なイオン結晶であり酸素原子の電荷が変化しないとすると、 $[\text{TiO}_2]^+$ および $[\text{TiO}_2]^-$ に含まれるチタンイオンの価数を答えよ。また、これらのチタンイオンと等電子配置の原子の元素記号を答えよ。

(ii) チタンイオンの価数を考えたとき、酸化チタン(IV)と同じ光酸化効果が期待できるニオブ($_{41}\text{Nb}$)の酸化物の組成式を答えよ。

問3 熱化学方程式(2)～(5)で(±)の実際の符号は+か-か。正しい符号を答えよ。

問4 下線部①のプロセスの(i) TiO_2 電極側、(ii) Pt 電極側のイオン反応式を記せ。

問5 図1のような光化学反応装置において、最初に、 $5.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ の水酸化ナトリウム水溶液 10.0 L と $5.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ 塩酸 10.0 L を所定の電極室に入れておき、Pt 電極室上部の空気はバルブ V から除いておく。バルブ V を閉じて、 TiO_2 電極に光照射すると、電気量計 A で $1.9 \times 10^4 \text{ C}$ の電気量の通過を記録したときに TiO_2 電極室と Pt 電極室の液面の高さが一致した。(i) Pt 電極室上部の H_2 の圧力は何 Pa か。また、(ii) その体積は何 L か。

ただし、反応温度は 25°C である。両電極室の溶液体積は等しく、発生した O_2 は空気中 ($1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$) に放出させる。また、水溶液の体積は圧力により変化せず、水や H_2 、 O_2 が生成しても水溶液の体積は変化せず、 H_2 や O_2 は水に溶けず、 H_2 は理想気体とする。水および塩化水素の蒸発はないものとする。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

有機化合物の混合物の分離精製は含まれる成分分子の性質を巧みに利用して行われる。例えば、有機溶媒や水溶液への溶解度の差を利用して分離する方法を ア といい、芳香族化合物の分離にも用いられる。

アニリン、ニトロベンゼン、フェノール、安息香酸がそれぞれ1.0 g 含まれる混合物が200 mL ビーカーに入っているとき、次の手順で4種類の化合物が分離できる。

手順①：このビーカーに5 %炭酸水素ナトリウム水溶液20 mLを加えてよく混ぜる。

手順②：さらに酢酸エチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ：沸点77℃，密度0.89 g/cm³)100 mLを加えた後、溶液を200 mL分液ろうと(図1)に完全に移し、上下二層を分離し、上層溶液を溶液a、下層溶液を溶液bとする。

手順③：溶液bを再び200 mLビーカーに移し、この溶液を混ぜながら、ここに慎重に少しずつ濃塩酸を加えていくと固体が沈殿するので、イ して固体の化合物Aを得る。

手順④：200 mL分液ろうと中の溶液aに、10 %水酸化ナトリウム水溶液20 mLを加えてよく振る。静置後、上下二層を分離し、上層溶液を溶液c、下層溶液を溶液dとする。溶液dには化合物Bが電離した陰イオンが含まれる。

手順⑤：200 mL分液ろうと中の溶液cに、5 %塩酸20 mLを加えてよく振り、静置後、上下二層を分離し、上層溶液を溶液e、化合物Cから生成する陽イオンを含む下層溶液を溶液fとする。

手順⑥：溶液eの溶媒を蒸留すると、フラスコには化合物Dが残る。

手順①で用いる5 %炭酸水素ナトリウム水溶液と手順④で用いる10 %水酸化ナトリウム水溶液とではそれらのモル濃度はかなり異なるが、化合物Aと化合物Bでは水中で電離している陰イオン濃度が大きく異なり、化合物Bから生成する ウ イオンのイオン濃度が低いので、手順④では比較的高濃度の水酸化ナトリウム水溶液が必要である。手順③で得られた固体の化合物Aを精製するには高温で水に溶解し飽和水溶液にした後、冷却して溶解度が低下することを利用する エ 法を用いることができる。また、手順⑤⑥では純粋な化合物Dを得ることができないので、シリカゲル表面への分子の吸着力の差を利用して不純物を除くことができる柱状のシリカゲルカラムを利用した オ を用いて、さらに精製することができる。

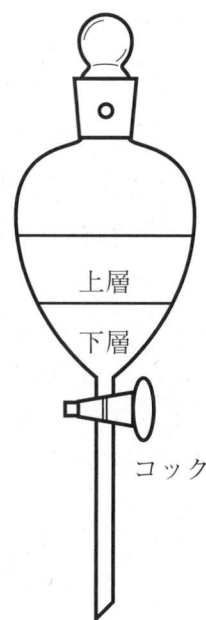


図1 分液ろうと

問 1 空欄 ア ～ オ に適する語句や文字を答えよ。

問 2 手順①の処理を分液ろうと内で行うことは、化合物 A と炭酸水素ナトリウムの反応が起こり危険なので勧められない。この反応の化学反応式を化合物 A の構造式を使って記せ。

問 3 手順④は酢酸エチルと水酸化ナトリウムが反応するので、低温ですばやく行う必要がある。予想される反応の化学反応式を完成させよ。

問 4 化合物 D は塩酸酸性条件で還元剤と反応させると化合物 C が得られる。適切な還元剤を物質名で答えよ。

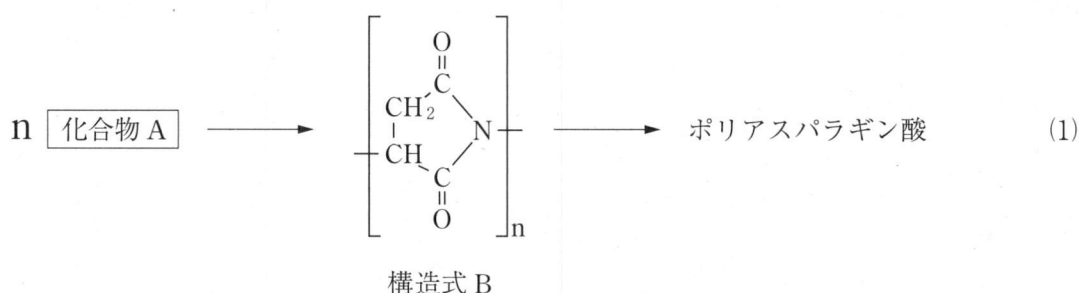
問 5 溶液 f に低温で亜硝酸ナトリウム水溶液をゆっくり加えた後、溶液 d をゆっくり加えていくと赤橙色の固体が生成する。この反応生成物の構造式を記せ。ただし、この生成物はパラ (*p*-) 置換の化合物である。

問 6 この実験では有機溶媒として酢酸エチルを用いている。この分離操作を分液ろうとを用いて行う場合に用いる有機溶媒を選択する際に注意すべき、溶媒に必要な性質を二つ考えて答えよ。

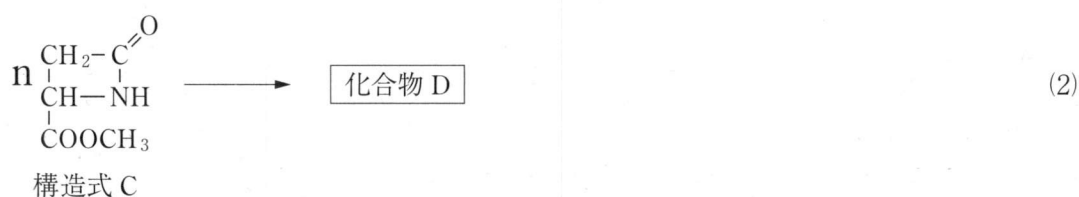
4. 次の文を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。

私たちの身のまわりにある様々なプラスチック製品のうち、水に不溶なポリマーについては、資源の再利用として、ア リサイクル等の方法が実用化されている。一方、ポリ**①**アクリル酸などの水溶性ポリマーは下水や河川を通じて環境中に蓄積されることが懸念されており、自然環境中で分解されやすい生分解性ポリマーの開発が求められている。

ポリアスパラギン酸は、タンパク質を構成する成分の一つである、アスパラギン酸(化合物 A)を原料に用い、加熱条件での縮合反応によってポリスクシンイミド(構造式 B)に変換した後、これを部分的に加水分解*することで得られる(式(1))。この水溶性・生分解性を併せ持つポリアスパラギン酸は、分子中に、イ 基および ウ 結合を有する。



環状のアミドを用いて (i) によりポリアミドを合成した最初の例は、ε-カプロラクタムを用いるもので、ナイロン6の工業的製法として実用化されている。これと類似の形式で、エステル基を置換基として有する環状アミド(構造式 C)の (i) により、ナイロン的一种であるポリアミド(化合物 D)が合成された(式(2))。触媒を用いて重合すると、ポリアミド(化合物 D)は、^②平均分子量が50万程度のものが得られる。環状アミド(構造式 C)のメチルエステルの代わりに、オクチルエステル(-COO(CH₂)₇CH₃)を置換基に有するモノマーを用いた場合、生成するポリアミドは、タンパク質の二次構造の一つである エ に似た、らせん構造をとる。



モノマーとして用いられる、環状アミド(構造式 C)は、アスパラギン酸(化合物 A)を出発物質に用い、式(3)に従って合成することができる。まず、アスパラギン酸(化合物 A)を触媒およびメタノールを用いるエステル化反応により構造式 E として示される化合物に変換する。その後、構造式 E として示される化合物の分子内環化反応により、環状アミド(構造式 C)が得られる。また、環状アミド(構造式 C)は、加水分解をすれば、もとのアスパラギン酸(化合物 A)に戻すことができる。



アスパラギン酸(化合物 A)の塩酸塩**の水溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定をすると、図1のような滴定曲線が得られた。図中の(c), (e)で示した領域付近では、アスパラギン酸(化合物 A)は、それぞれ、主として、分子内に陽イオンの部分と陰イオンの部分の両方を含む構造として存在する。

*加水分解は、脱水縮合の逆反応である。

**アミノ酸の塩酸塩の陽イオンの部分は、以下ののような構造である(Rは側鎖基を表す)。

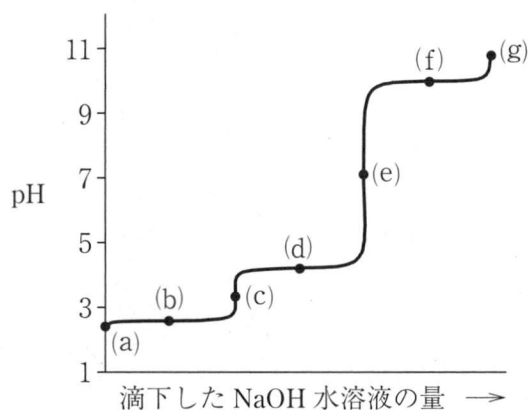


図 1



問 1 文中の空欄 ア に入る適切な語句を一つ記せ。

問 2 文中の空欄 イ ~ エ に入る適切な語句を記せ。

問 3 (1) 文中の空欄 (i) に入る最も適切な語句を以下の a ~ dの中から一つ選び、記号で答えよ。

(2) 下線部①について、ポリアクリル酸は、不飽和カルボン酸であるアクリル酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)が重合したものである。以下の a ~ hの中から、ポリアクリル酸の重合様式、あるいは、ポリアクリル酸について当てはまるものをすべて選び、その記号を答えよ。

- a. 付加重合 b. 縮合重合 c. 共重合 d. 開環重合 e. 天然高分子化合物
f. 合成高分子化合物 g. 有機高分子化合物 h. 無機高分子化合物

問 4 化合物 A、および、化合物 D の構造式を記せ。

問 5 下線部②について、ポリアミド(化合物 D)の平均分子量を 5.0×10^5 とすると、1本のポリマー分子中に、平均して何個のカルボニル基が含まれているか。ただし、カルボニル基とは、炭素-酸素二重結合($\text{C}=\text{O}$)のことである。また、両末端の置換基は無視できるものとする。

問 6 (1) 図1の(a)~(g)の領域で緩衝液の状態にある領域すべてを記号で答えよ。

(2) 図1の(c), (e)で示した領域付近における、アスパラギン酸の構造式を示せ。ただし、酸性アミノ酸では、上の構造式 F において、側鎖基 R に含まれる酸性官能基はアミノ酸の酸性官能基に比べて電離定数が小さい。