

理 科

〈監督者の指示があるまで開いてはいけない〉

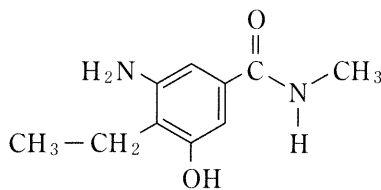
1. 出願時に選択した2科目について、解答を別紙の解答用紙に記入しなさい。
2. 選択していない科目の解答用紙は問題配布後に回収します。
3. 試験開始後、まず解答用紙に自分の受験番号と氏名を正しく記入しなさい。
4. 試験開始後、速やかに問題冊子に落丁や乱丁がないか確認しなさい。
落丁や乱丁があった場合は、手を挙げなさい。
5. 下書きや計算は問題冊子の余白を利用しなさい。
6. 記入中でない解答用紙は必ず裏返しにしておきなさい。
7. 問題冊子は試験終了後、持ち帰ってもよい。
ただし、試験途中には持ち出してはいけない。

問 題 目 次

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

化 学

答えは、全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、別に指示がなければ、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。別に指示がなければ、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： $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 水のイオン積： $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ 。構造式は、別に指示がなければ、以下の例にならって記せ。



構造式の例

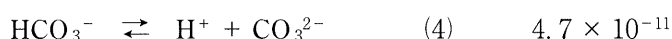
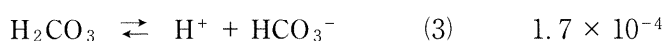
1. 次の文を読み、以下の問い(問1～問5)に答えよ。

二酸化炭素は空気中に体積比で約0.04%含まれ、標準状態では無色・無臭の気体である。固体状の二酸化炭素はドライアイスとよばれ、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ では -78.5°C で固体から気体に ア する。この状態変化に必要な熱量は液体窒素(沸点 -196°C)の蒸発熱 5.6 kJ/mol よりも大きい。このため、①ドライアイスは優れた冷却剤であり、化学実験でもよく用いられる。

空気中の二酸化炭素は水酸化ナトリウムと徐々に反応し、イ と水が生成する。イ がさらに二酸化炭素と水と反応すると、ウ が生成する。イ の工業的な製造法の一つに エ があり、ウ を熱分解して イ を得る。この方法では ウ を、②アンモニアを吸収させた塩化ナトリウム水溶液に二酸化炭素を反応させることで得ている。

水に溶けた二酸化炭素については、式(1)の平衡が成立する。二酸化炭素と水からは、式(2)の平衡により炭酸(H_2CO_3)が生じ、炭酸は電離して、式(3)の平衡により炭酸水素イオン(HCO_3^-)が生じる。炭酸水素イオンはさらに電離して、式(4)の平衡により炭酸イオン(CO_3^{2-})が生じる。式(1)、式(3)、式(4)の電離定数は、それぞれの式の右側に示した値とする。

電離定数(mol/L)



水に溶解した全炭酸(二酸化炭素、炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオン)の量を求める方法の一つに、微量拡散分析法がある。この方法では、以下の操作を空気で行う。まず、図のような容器のAの部分に 0.50 mol/L 硫酸水溶液(0.20 mL)、Bの部分に 0.025 mol/L 水酸化バリウム水溶液(0.50 mL)を入れる。次に、Aの部分に試料水溶液(2.0 mL)を加えて容器を密閉する。さらに、AとBに入れた水溶液が接触しないように容器を軽くゆすって、③A部分の試料水溶液と硫酸水溶液を混合し、十分な時間放置する。その後、④二酸化炭素を吸収したB部分の水酸化バリウム水溶液を⑤ 0.10 mol/L 塩酸で滴定する。また、試料水溶液を加えないで同様の操作を行ったときの水酸化バリウム水溶液も 0.10 mol/L 塩酸で滴定することで、試料水溶液中の全炭酸の量を求める。

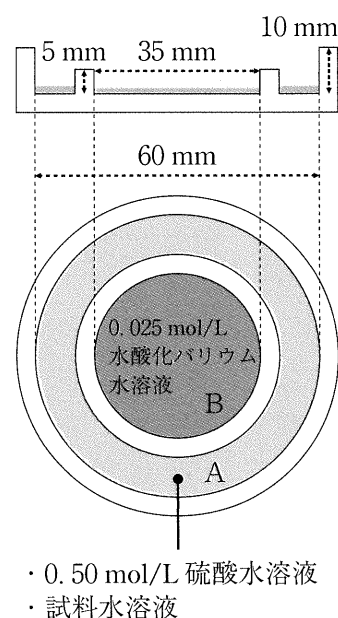


図 微量拡散分析法の概略

問 1 空欄 ～ に適する語句や分子式を答えよ。

問 2 下線部①について、ドライアイス 4.4 kg を気体にするのに必要な熱量が、16 L の液体窒素を気体にするのに必要な熱量と等しかったとする。このとき、二酸化炭素の 熱 (kJ/mol) を答えよ。ただし、液体窒素の密度は 0.80 kg/L とする。

問 3 下線部②について、 以外に生成する物質を分子式で示せ。

問 4 (i) 式(1)の平衡が、式(2)および式(3)の二つの平衡から成り立っているとする。式(2)の平衡定数 ($K_{(2)}$) の値を答えよ。ただし、 $K_{(2)} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]}$ とし、式(4)の平衡については考慮しなくてよい。

(ii) 1.0 mol/L の の水溶液の水酸化物イオン濃度 (mol/L) を答えよ。ただし、 $\sqrt{2.1} = 1.5$ とする。

問 5 (i) 下線部③について、試料水溶液と硫酸水溶液を混合すると、式(1)の平衡は右側、左側のいずれに移動するか、あるいは変化しないか、以下の(a)～(c)から一つ選び記号で答えよ。

(a) 右側に移動する (b) 左側に移動する (c) 変化しない

(ii) 下線部③の操作の結果、試料水溶液に含まれる全炭酸の濃度は無視できるほど低くなる。その理由として適したものを、以下の(a)～(e)から全て選び記号で答えよ。

- (a) 炭酸が硫酸よりも強い酸であるため
- (b) 炭酸が硫酸よりも弱い酸であるため
- (c) 二酸化炭素の水に対する溶解性が高いため
- (d) 二酸化炭素の水に対する溶解性が低いため
- (e) 二酸化炭素が硫酸により還元されて一酸化炭素が生じるため

(iii) 下線部④について、(a)水酸化バリウムと二酸化炭素の反応、および、(b)水酸化バリウムと塩化水素の反応をそれぞれ化学反応式で示せ。

(iv) 下線部⑤の操作を行う理由は二つあり、一つは、下線部③の操作の前に水酸化バリウム水溶液が吸収した二酸化炭素の量を補正するためである。もう一つ考えられる理由を 30 字以内で記せ。

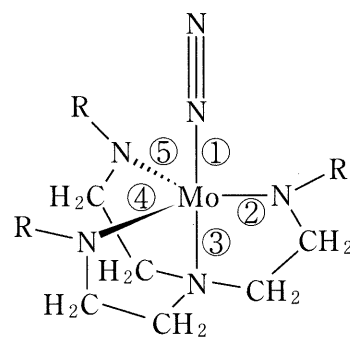
(v) 下線部④の操作において水酸化バリウム水溶液の滴定に要した 0.10 mol/L 塩酸の体積は 0.200 mL、下線部⑤の操作において水酸化バリウム水溶液の滴定に要した 0.10 mol/L 塩酸の体積は 0.240 mL であった。このとき、試料水溶液に含まれていた全炭酸の濃度 (mol/L) を答えよ。ただし、試料水溶液には全炭酸のみが溶解していたとする。また、(iii) の(a)で生じた塩の影響は考慮しなくてよい。

2. 次の文を読み、以下の問い(問1～問4)に答えよ。

アンモニアは、約100年前に開発された、ハーバー・ボッシュ法によって作られている。この方法は、ア を主とした触媒を用いて、 $600 \sim 800 \text{ K}$ 、 $8 \times 10^6 \sim 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ 程度の高圧・高温条件で、窒素と水素を反応させてアンモニアを合成する(式(1))。一方で、マメ科の植物に共生する根粒菌は、窒素固定酵素のニトロゲナーゼにより、常温・常圧の温和な条件で空気中の窒素からアンモニアを合成する(式(2))。この酵素の活性部位には、ア とモリブデンからなる金属錯体が含まれている。

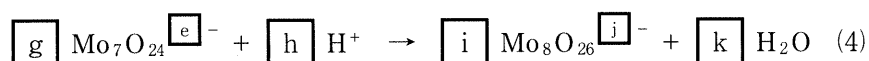
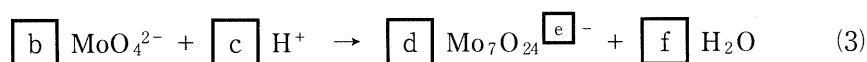


この酵素と同様の機能を人工的に再現する研究が行われている。成功した例の一つは、モリブデン錯体(構造式1)を用いるものである。この錯体は、ニトロゲナーゼと同様に常温・常圧の温和な条件でアンモニアを生成する。構造式1で示される錯体には5つのMo-N結合があり、これらは、イオン結合性の結合と、イ 結合性の結合に分けられる。



構造式1

モリブデン($_{42}\text{Mo}$)は、第a 周期の遷移金属であり、生体に不可欠な元素の一つとしても知られている。モリブデンを含有する主な鉱石は、輝水鉛鉱(MoS_2 : 硫化モリブデン(IV))であり、層状に積み重なった結晶構造によって、優れた固体潤滑剤としての機能を持つ。これは、塩化ナトリウムなどの結晶が、ある特定の面に沿って割れやすいのと同じ、ウ とよばれる性質に由来する。 MoS_2 を空気の下高温に加熱すると、酸化モリブデン(VI)(MoO_3)が得られ、この MoO_3 をアルカリ水溶液に溶解すると、モリブデン酸イオン(MoO_4^{2-})が生じる。モリブデン酸イオンに酸を加えていくと、式(3)、式(4)に示す七モリブデン酸イオンや八モリブデン酸イオン等が生成する。



問 1 空欄 ア ～ ウ に適する語句, および, a ～ k に適する数字を答えよ。ただし, 化学反応式では, 最小の係数(正の整数)を記し, 係数が1の場合は1と答えよ。

問 2 式(1)における, 窒素, 水素, アンモニアの分圧をそれぞれ P_{N_2} , P_{H_2} , P_{NH_3} とするとき, 圧平衡定数 K_p は, $K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}$ で表される。

(i) この反応の 300 K, 500 K, 700 K における圧平衡定数 K_p (単位: Pa^{-2}) は, それぞれ, 4.0×10^{-5} , 1.0×10^{-11} , 9.0×10^{-15} である。このとき, 式(1)の正反応は, 発熱反応あるいは吸熱反応のいずれであるかを記し, そのように考えた理由を 60 字以内で記せ。ただし, 温度変化の影響をルシャトリエの原理に従って考えるとき, 一定圧力のもとでの平衡を考えればよい。

(ii) ある温度 T で, 1.0 mol の窒素と 3.0 mol の水素が反応して, 式(1)で表される平衡状態に達したとき, 全圧は $2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$, アンモニアのモル分率が $\frac{1}{3}$ であった。この状態における圧平衡定数 (Pa^{-2}) の値を求めよ。

(iii) (ii) の温度 T は, 以下のいずれの温度領域に含まれるかを選び記号で答えよ。

(a) $T < 300 \text{ K}$ (b) $300 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ (c) $500 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$ (d) $T > 700 \text{ K}$

(iv) 500 K における式(1)の平衡定数 K を求め, 単位とあわせて答えよ。

問 3 構造式 1 に示される錯体の 5 つの Mo-N 結合 (①～⑤) のうち, イオン結合性の結合の番号を全て答えよ。ただし, 構造式 1 では, Mo の価数および N 上の電荷は示されていないこと, また, 全ての Mo-N 結合は, 区別なく示されていることに注意せよ。

問 4 下線部について, MoS_2 の単位格子の特定の軸方向から見た結晶構造を図に示す。 MoS_2 の優れた固体潤滑性は, その結晶構造において, Mo と S の間の結合は強固な一方で, S と S の間には弱い分子間力しかはたらかず, 滑りやすいためといわれている。ウ が起こる部分を図中に示せ。

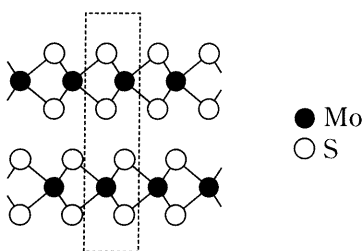


図 単位格子の特定の軸方向からみた MoS_2 の結晶構造。
点線は単位格子を表す。

3. 次の文を読み、以下の問い(問1～問3)に答えよ。

アルカン(飽和炭化水素)は直鎖状アルカンと、分枝状アルカン(枝分かれ構造を有するアルカン)に分類することができる。表1は、直鎖状アルカンの融点と沸点を示している。直鎖状アルカンの炭素数 n が1増加して沸点が ア ときの沸点の温度差は、 n が大きい化合物の場合ほど イ という規則性がある。表2では直鎖状アルカンと分枝状アルカンの融点と沸点が比較されている。表2の全ての化合物に当てはまる規則性は、炭素数 n が同一のアルカンの場合、直鎖状アルカンに比較すると分枝状アルカンの ウ が エ ことである。また、表2の中で、以下に定める分枝による融点や沸点の変化*において、その変化が最も特異的(他の変化と様子が大きく異なっている)であるのは、化合物(A)の オ の変化である。

*分枝による融点や沸点の変化とは、炭素数 n が同一のアルカンにおける、直鎖状アルカンに比べた分枝状アルカンの融点や沸点の差のことである。例えば、2-メチルプロパンのブタンに比べた融点の変化は -22°C である。

表1 直鎖状アルカンの融点と沸点

炭素数 n	化合物名	融点($^{\circ}\text{C}$)	沸点($^{\circ}\text{C}$)
1	メタン	-183	-161
2	エタン	-184	-89
3	プロパン	-188	-42
4	ブタン	-138	-1
5	ペンタン	-130	36
6	ヘキサン	-95	69
7	ヘプタン	-91	98
8	オクタン	-57	126
9	ノナン	-54	151
10	デカン	-30	174

表2 直鎖状アルカンと分枝状アルカンの融点と沸点の比較

炭素数 n	化合物名	化学式	融点(℃)	沸点(℃)
4	ブタン	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	−138	−1
	2-メチルプロパン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	−160	−12
5	ペンタン	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	−130	36
	2-メチルブタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	−160	30
	2,2-ジメチルプロパン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{--C--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	−17	10
6	ヘキサン	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	−95	69
	2-メチルペンタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	−154	60
	3-メチルペンタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH--CH}_2\text{--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	−118	64
	2,2-ジメチルブタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{--C--CH}_2\text{--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	−100	50
	2,3-ジメチルブタン	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{--CH--CH--CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	−129	58

問1 空欄 ～ に適する語句を、以下に示すそれぞれの選択肢の中から選び記号で答えよ。

- ア (a) 上昇する (b) 降下する (c) 不変である
 イ (a) 大きい (b) 小さい
 ウ (a) 融点 (b) 沸点 (c) 融点と沸点の両方
 エ (a) 高い (b) 低い (c) 等しい
 オ (a) 融点 (b) 沸点 (c) 融点と沸点の両方

問2 空欄 に適する化合物を化学式で答えよ。また、下線部について、化合物 () の の変化がどのように特異的であるかを説明せよ。

問3 表1の炭素数 n が3～10の範囲において、直鎖状アルカンの n と融点との関係について規則性を二つ記せ。

4. 次の文を読み、以下の問い(問1～問5)に答えよ。

テルミサルタンは、高血圧の治療に用いられる医薬品であり、図に示す経路によって合成することができる。

化合物 **A** をメタノールに溶解して塩化アセチルを加えると、メタノールと塩化アセチルが反応して **ア** と酢酸メチルが生成する。この操作により、標準状態では **イ** として存在するため取り扱いの難しい **ア** を溶液中に簡便に発生させることができる。十分な量の塩化アセチルを用いると、生成した **ア** が触媒としてはたらいで化合物 **A** のカルボキシ基が **ウ** 化され、化合物 **B** と **エ** が生成する。

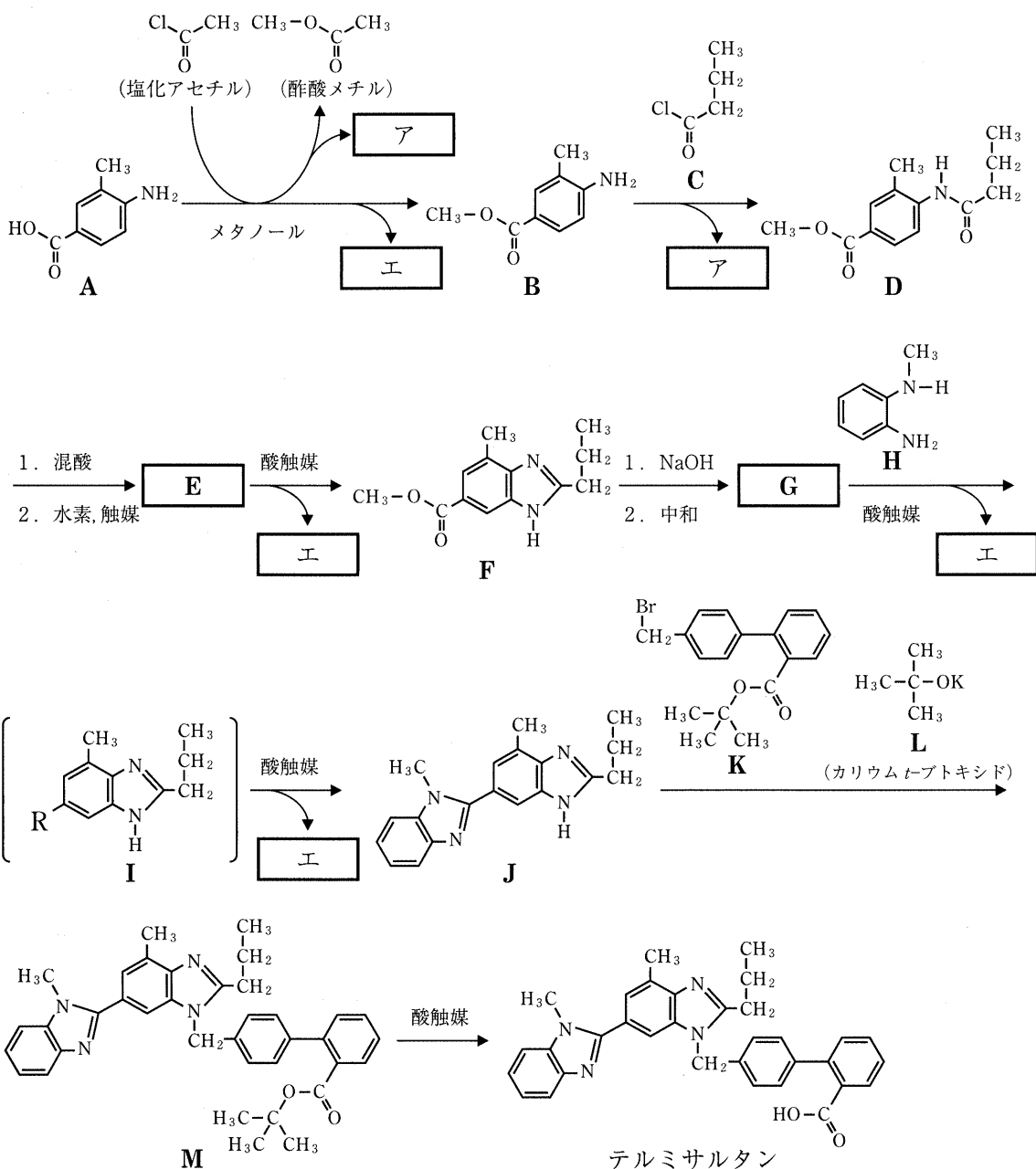


図 テルミサルタンの合成経路

化合物 **B** と化合物 **C** を反応させると、新たに **オ** 結合が形成され、化合物 **D** と **ア** が生成する。次に、化合物 **D** に混酸(濃硫酸と濃硝酸の混合物)を作用させた後、分離した生成物を触媒の存在下、水素で還元すると、弱塩基性を示す化合物 **E** が生成する。さらに、化合物 **E** を酸触媒の存在下反応させると分子内で環化が起こり、化合物 **F** と **エ** が生成する。

化合物 **F** と水酸化ナトリウムを反応させて化合物 **F** の **ウ** 結合を **カ** した後で中和し、生成した化合物 **G** と化合物 **H** を酸触媒の存在下反応させると、反応中間体 **I** を経由して化合物 **J** が生成する。反応中間体 **I** が生成する反応では、化合物 **B** と化合物 **C** から化合物 **D** が生成する反応と同様に、新たに **オ** 結合が形成される。また、反応中間体 **I** から化合物 **J** が生成する反応では、化合物 **E** から化合物 **F** が生成する反応と同様の分子内環化が起こっている。

化合物 **J** と化合物 **K** をカリウム *t*-ブトキシド(化合物 **L**)の存在下反応させると、化合物 **M** が生成する。この反応では、ほぼ同じ物質量の化合物 **J**、化合物 **K**、および化合物 **L** を用いる。最後に、化合物 **M** の **ウ** 結合を酸性条件で **カ** することにより、テルミサルタンが生成する。

問 1 空欄 **ア** ～ **カ** に適する語句や分子式を答えよ。

問 2 化合物 **A** から化合物 **B** を得る反応で、酸素の同位体 ^{18}O を含むメタノールを用いた場合、得られる生成物の分子量を答えよ。ただし、 ^{18}O の原子量は 18.0 とする。

問 3 化合物 **E** の構造式を記せ。

問 4 反応中間体 **I** の R に相当する構造式を解答欄に記載されている構造式につなげて記し、反応中間体 **I** の構造式を完成させよ。

問 5 (i) 化合物 **L** と水が反応すると、*t*-ブチルアルコールと水酸化カリウムが生成する。一方、*t*-ブチルアルコールと水酸化カリウムを混合しても、化合物 **L** と水は、ほとんど生じない。このことから、化合物 **L** が電離して生じる $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ と水酸化カリウムが電離して生じる OH^- のうち、 H^+ を受け取る力がより強いイオンを答えよ。

(ii) (i)を踏まえて、以下の(a)～(d)から適切な記述を一つ選び記号で答えよ。

- (a) 化合物 **L** は強酸としてはたらく
- (b) 化合物 **L** は強塩基としてはたらく
- (c) 化合物 **L** は弱酸としてはたらく
- (d) 化合物 **L** は弱塩基としてはたらく

(iii) 化合物 **J**、化合物 **K**、化合物 **L** から化合物 **M** を得る反応で生成する無機化合物を答えよ。

(iv) 化合物 **K** のかわりに同じ物質量の化合物 **N** を用いると、化合物 **M** を経由せずに直接テルミサルタンを得ることができそうだが、この反応はうまくいかない。その理由を 30 字以内で記せ。

