

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. 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 ～ 6	ページ
化 学	7 ～ 17	ページ
生 物	18 ～ 31	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、問題文に示す条件をよく読んで適切な桁数で解答すること。特別に指示がなければ、気体は全て理想気体であるとする。特別に指示がなければ、次の数値を用い、構造式は例にならって記せ。

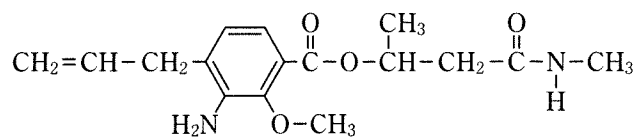
原子量：H, 1.00; C, 12.0; N, 14.0; O, 16.0; Na, 23.0; Al, 27.0; P, 31.0; S, 32.0;

K, 39.0; Cu, 63.5; Zn, 65.4; Ag, 108; Pb, 207

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

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

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。

電池は、ア 反応を利用して、物質のもつ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である。電池の構成は様々であるが、両電極間に生じる電位差(電圧)である起電力は、それぞれの電極で起こる反応の標準電極電位(注1)によって見積られる。例えば、亜鉛と銅を組み合わせたダニエル電池の起電力は、表1から $0.34\text{ V} - (-0.76\text{ V})$ と計算され、約 1.1 V となる。

一方、電気分解は、外部電源で直流電圧をかけて電極表面で ア 反応を起こさせる方法であり、単体金属の生産にも利用されている。例えば、銅の電解精錬(図1)では、純度99%程度の粗銅板を イ 極に用いて、両極間に低い電圧をかけて電気分解を行うことで、反対側の電極の純銅板に純度99.99%以上の銅を得る。粗銅板に含まれる不純物を鉄、鉛、ニッケル、銀、亜鉛とすると、不純物のうち A は粗銅板の下に単体の沈殿として除かれる。これは、

A のイオン化傾向が銅より ウ ためである。一方、単体の金属のイオン化傾向が銅より ウ わけではないにもかかわらず、粗銅板の下に沈殿する化合物は B である。

また、アルミニウムの溶融塩電解では、水晶石を約 $1,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱して液体とした中に原料である Al_2O_3 を溶かし、炭素を電極とした電気分解を行って単体を得る。

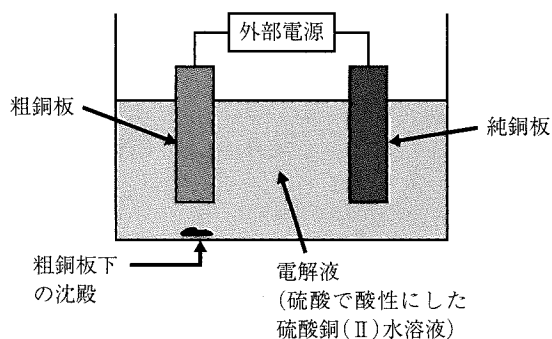


図1. 銅の電解精錬の原理

(注1) 金属とその陽イオンの溶液からなる電極の $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ 、溶液濃度 1 mol/L における、水素電極を基準とした電位(V)。

表1. 金属の標準電極電位

	Li	Al	Zn	Fe	Ni	Pb	H_2	Cu	Ag
標準電極電位(V)	-3.05	-1.68	-0.76	-0.44	-0.26	-0.13	0 (基準)	0.34	0.80

問1 空欄 ア ～ ウ に適する語句、および、空欄 A , B に適する化学式を答えよ。

問2 鉛蓄電池(構成： $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4\text{ aq}|\text{PbO}_2(+)$)において、 1.2 A の電流を67分間放電したとき、質量の増減量の絶対値が大きい方の電極名とその質量の増減量を答えよ。

問 3 リチウムイオン電池は、Li(黒鉛中)を負極、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ を正極とする二次電池である。以下に、 $x = 0.5$ のリチウムイオン電池の構成と負極および正極での放電時の反応を記す。このとき、正極の反応の標準電極電位は $+0.90\text{ V}$ であり、Li(黒鉛中)はLiの単体と同じ性質を有するものとする。

電池の構成： $(-)\text{Li}(\text{黒鉛中}) \mid \text{リチウム塩など(有機化合物中)} \mid \text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2(+)$

負極： $\text{Li}(\text{黒鉛中}) \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

正極： $2\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{LiCoO}_2$

マンガン乾電池、鉛蓄電池と比較した場合、このリチウムイオン電池には、蓄える電気容量当たりの電池の質量が小さい、多数回の放充電が可能、自己放電が少ない等の実用的な特徴がある。これらの特徴以外で、表1と金属Liの性質から導かれるリチウムイオン電池の化学的特徴を二つ、具体的な根拠と共に答えよ。

問 4 実験室において、図1と同様な装置で電気分解実験を行ったところ、粗銅電極の質量は 3.859 g 減少し、純銅電極の質量は 3.810 g 増加した。また、 0.400 L の電解液中の銅(II)イオン濃度は 0.0100 mol/L 減少した。粗銅電極に含まれる不純物を亜鉛と銀の単体としたとき、粗銅電極の下に沈殿の質量(g)を小数点以下3桁まで答えよ。ただし、計算は有効数字に関係なく最大桁数まで行うこと。また、電解液の体積は一定とし、銅と亜鉛は、電解液中では2価のイオンとして存在するものとする。

問 5 下線部①における、各電極の反応を以下に示す。



式(1)と式(2)の反応だけが起これば、加えた電気量の 100 % が Al^{3+} の還元に使われることになるが、実際には式(3)の副反応が一定の割合で起こっている。



- (i) 電気分解が各電極で式(1)と式(2)の反応により進行し、式(3)の副反応は考慮しなくてよいとき、 Al_2O_3 から Al が生成する全体の反応の化学反応式を答えよ。
- (ii) この電気分解において、排出される気体の物質質量比が 84.0% (CO_2)、16.0% (CO)であった場合に、式(4)に定義する電流効率の値を答えよ。

電流効率

$$= \frac{\text{電気分解で得られた Al の物質質量}}{\text{副反応が起こらないと仮定した場合に電気分解で得られる Al の物質質量}} \times 100(\%) \quad (4)$$

- (iii) アルミニウムは銅と異なり、水溶液を電解液に用いた電気分解では単体の金属が得られない。この理由として正しいものを、以下から全て選び記号で答えよ。
- (a) Al が両性金属であるから
- (b) Al の標準電極電位が、電極 A の標準電極電位よりも高いから
- (c) Al のイオン化傾向が、電極 A の標準電極電位よりも大きいから
- (d) Al のイオン化傾向が水素よりも大きいから
- (e) Al の標準電極電位が水素よりも高いから
- (f) 電極 A の表面に不動態を形成するから
- (g) 電極 A で気体が発生するから

2. 次の文を読み、以下の問い(問1～問6)に答えよ。

リンおよび硫黄は、共に元素の周期表の第3周期に属し、リンは窒素の、硫黄は酸素の同族元素である。多糖類とならぶ主要な天然高分子化合物である ア や イ には、炭素、水素、窒素、酸素が共通して含まれる。これらに加え、ア の分子内にはリンが必ず存在する。

ア には ウ と エ があり、エ では、糖部分に結合した オ の間の カ 結合により、二重らせん構造が安定化されている。

ア の単量体がヌクレオシドとリン酸のエステルであるように、リンは、生体内では主に、リン酸のエステルやイオンとして存在する。式(1)に示す、リン酸二水素イオン H_2PO_4^- とリン酸水素イオン HPO_4^{2-} の電離平衡による緩衝作用は、細胞内の pH を一定に保つ役割を担っている。



ア とは異なり、イ には硫黄を含むものが多く、その立体構造は、カ 結合に加え、硫黄原子の間に形成された キ 結合によっても安定化されている。キ 結合は、還元により切断される。

イ に含まれる窒素の定量法の一つに、ケルダール法がある。この方法では、まず、試料を濃硫酸中で加熱し、試料中の全ての窒素を硫酸アンモニウムに変換する。次に、得られた溶液を水酸化ナトリウム水溶液で塩基性にする。さらに、この溶液を加熱して発生する塩基性の気体を濃度既知の硫酸水溶液に吸収させた後、残った硫酸を塩基で滴定する。

濃硫酸や十酸化四リンは強い吸湿性をもち、乾燥剤としても利用される。加えて、十酸化四リンは、2個のカルボキシ基を脱水縮合させる際にも用いられ、このようにして生じた化合物を一般的に ク という。十酸化四リンに類似した化合物として、十硫化四リンが知られており、十硫化四リンを水と反応させると、リン酸と気体1が生成する。また、十硫化四リンやローソン試薬は、エステルやアミドのカルボニル基の酸素原子を硫黄原子に置換することができる。

問1 空欄 ア ～ ク に適する語句を答えよ。

問2 ある質量の KH_2PO_4 と 5.68 g の Na_2HPO_4 を水に溶かして 4.00 L とした緩衝液の pH は 7.850 であった。この緩衝液の調製に用いた KH_2PO_4 の質量(g)を答えよ。ただし、式(1)の電離定数を $6.13 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ とする。また、この緩衝液 4.00 L 中のリン酸二水素イオン H_2PO_4^- およびリン酸水素イオン HPO_4^{2-} の濃度は、所定の質量の KH_2PO_4 あるいは Na_2HPO_4 を水に溶かして 4.00 L としたときの濃度と等しいものとする。必要ならば、 $10^{0.150} = 1.41$, $10^{-0.850} = 0.141$ を用いよ。

問 3 (i) 下線部①の操作で起こる、試料に含まれていた窒素に起因する反応を、化学反応式で記せ。

(ii) 下線部②について、10 mL の 1.0 mol/L 硫酸水溶液に塩基性の気体を吸収させた後、得られた溶液を中和するために、5.0 mL の 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液が必要であった。もとの試料に含まれていた窒素原子の物質量(mol)を答えよ。

問 4 下線部③について、酢酸と安息香酸の混合物を十酸化四リンと反応させたときに生じる ク の構造式を全て記せ。ただし、水素原子と炭素原子の間の結合を除く全ての結合を省略せずに書くこと。

問 5 (i) 下線部④について、気体 1 の分子式を記せ。

(ii) ある質量の十硫化四リンを水と完全に反応させた後、生じた気体 1 だけを取り出して、3.493 L の別の容器に水 1.000 L と共に密閉して 27℃ で長時間放置したところ、内部の圧力は 5.00×10^4 Pa で一定となった。気体 1 の 27℃、 1.01×10^5 Pa における水 1.000 L に対する溶解度を 2.24 L としたとき、水と反応させた十硫化四リンの質量(g)を答えよ。ただし、水の蒸気圧、および、気体 1 が水に溶解した際の水の体積変化は考慮しなくてよい。

問 6 (i) 下線部⑤について、ローソン試薬の分子式は $C_{14}H_{14}O_2P_2S_4$ で、図 1 に示す部分構造をもつ。また、ローソン試薬中のリンおよび硫黄原子の原子価はそれぞれ 5 および 2 である。解答欄に示してある構造に原子と結合を書き入れ、ローソン試薬の構造を完成させよ。ただし、全ての結合を省略せずに書くこと。また、リンおよび硫黄原子について、同一の原子は 2 個以上連続して結合していないものとする。



図 1. ローソン試薬の部分構造

(ii) 下線部⑥について、2 分子の酢酸の脱水縮合で合成した ク をアニリンに作用させて生成した化合物 2 を、さらにローソン試薬と反応させて化合物 3 を得た。化合物 3 の構造式を記せ。ただし、水素原子と炭素原子の間の結合を除く全ての結合を省略せずに書くこと。

(iii) 化合物 2 と化合物 3 は共に極性分子である。より極性の大きな分子はどちらと考えられるか、解答欄の当てはまる方を○で囲め。

(iv) (iii)の理由について、60 字以内で述べよ。

3. 次の文Ⅰ，Ⅱを読み，以下の問い(問1～問11)に答えよ。

Ⅰ. 有機化合物の構成元素とその質量の比を調べる方法の一つに元素分析がある。炭素・水素を分析する重量法の基本的な原理は，質量を精密に測定した試料を，酸素中で加熱して完全燃焼させた^①後，発生した二酸化炭素を ア，水を イ に適切な順序で吸収させるというものがある。各吸収剤の質量の増加分が二酸化炭素と水の質量であり，これらの値から試料中の炭素と水素の質量が求まる。近年，熱伝導度検出器を用いた分析装置が開発され，炭素・水素に加え，窒素も同時に分析することが可能となっている。

問1 (i) 空欄 ア，イ に適する語句を答えよ。

(ii) 下線部①で発生した二酸化炭素と水の混合物を先に通すのは，ア と イ のどちらを充填した吸収管であるか，解答欄の当てはまる方を○で囲め。

(iii) (ii)で選ばなかった吸収管を先に用いることのできない理由を25字以内で述べよ。

問2 (i) 下線部①について，酸素の代わりに空気を用いることができるかどうかについて，解答欄の当てはまる方を○で囲め。

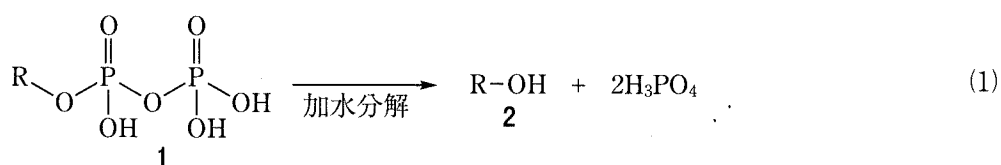
(ii) (i)の理由を35字以内で述べよ。

問3 有機化合物に含まれる成分元素に塩素が含まれているかどうかを確認する際，加熱により表面を酸化した銅線に試料を付け，炎に入れることがある。化合物に塩素が含まれる場合には，どのような現象が見られるかを答えよ。

問4 炭素，水素，窒素，および酸素のみからなる α -アミノ酸の元素分析を行ったところ，炭素32.0%，水素6.7%，窒素18.7%であった。この α -アミノ酸の双性イオンの構造式を記せ。ただし，不斉炭素原子を有する場合には，不斉炭素原子に「*」印を付けること。

Ⅱ. 植物や花に香りを添える揮発性物質の一種に，テルペンと呼ばれる化合物がある。テルペン類は，共通した構造単位をもつことが知られており，各化合物は，イソプレンの構造と関連付けることができる。

式(1)に示す化合物1は，テルペン類の生体内での合成に関連する物質で，ヒドロキシ基をもつ化合物2とピロリン酸(二リン酸)のエステルである。化合物1を加水分解すると，化合物2とリン酸が生成した(式(1))。化合物2の元素分析を行ったところ，炭素69.7%，水素11.7%という結果が得られた。また，他の分析から，化合物2は炭素，水素，および酸素のみからなり，5個の炭素原子を含むことがわかった。



化合物 2 を酸化すると、② フェーリング反応が陽性の化合物 3 となり、化合物 3 をさらに酸化すると化合物 4 が生成した。化合物 4 をオゾン酸化(注 1)すると、化合物 5 と、分子量 30.0 の化合物 6 が生成した。化合物 5 は、脱炭酸(注 2)と呼ばれる二酸化炭素の脱離反応により化合物 7 に変換された。③ 化合物 7 にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させると、CHI₃の黄色沈殿が生じた。

ゼラニウムから発見されたテルペン類の一つである化合物 8 が環化すると、化合物 9 と 10 が生成する(式(2))。化合物の官能基を省略して炭素骨格だけを模式図で示すと、化合物 8, 9, 10 は、それぞれ、11, 12, 13 と表すことができる(図 1)。構造式 11 の一部の炭素に、図 1 のような 1 番～8 番までの番号を付けると、構造式 12 は、構造式 11 の 1 番の炭素と 6 番の炭素の間で結合形成が起こったものであることがわかる。

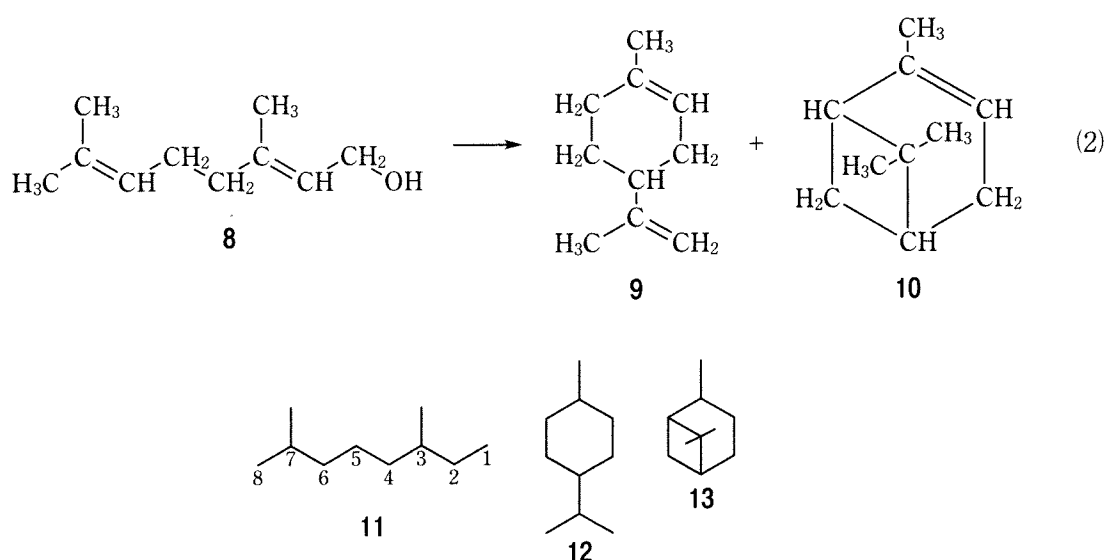
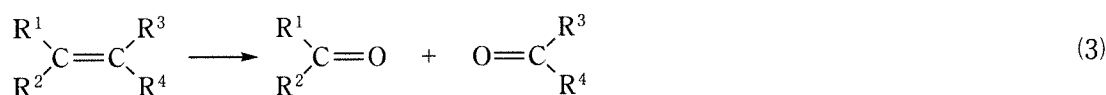


図 1. テルペン類の構造

(注 1) オゾン酸化は、アルケンの二重結合を開裂して、カルボニル化合物を生成する反応である(式(3))。ただし、R¹～R⁴はアルキル基または水素とし、R¹～R⁴のアルキル基にはカルボキシ基等の置換基を含んでもよい。



(注 2) 脱炭酸は、カルボキシ基をもつ化合物から二酸化炭素が脱離する反応である(式(4))。



問 5 下線部②の反応に用いるフェーリング液は、硫酸銅(Ⅱ)水溶液(A液)と、酒石酸カリウムナトリウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶解した液(B液)を使用直前に混合して調製する。

(i) 銅と酒石酸を含む錯塩の結晶構造では、2価の銅1個につき、酒石酸イオンが2個、カリウムイオンおよびナトリウムイオンがそれぞれ2個および4個、そして、結晶水と呼ばれる12個の水分子が含まれていた。この錯塩の配位子である酒石酸イオンの価数を正負の符号と共に答えよ。

(ii) A液とB液を使用直前に混合する理由として、青白色沈殿の生成を防ぐことが挙げられる。この青白色沈殿の化学式を答えよ。

(iii) よく磨いた鉄の針金をA液に浸して静置したときにどのような現象が起こるかを述べよ。ただし、何も起こらないときは、「何も起こらない」と記すこと。

問 6 化合物1の分子式を記せ。

問 7 化合物2の構造式を記せ。

問 8 下線部③の反応を行った後、分離した反応液を酸性にすることで得られる有機化合物の構造式を記せ。

問 9 触媒の存在下、40.0 gの化合物4に水素を付加させる場合に必要な水素の体積(L)を、0℃、 1.013×10^5 Paの状態に換算して答えよ。

問10 構造式13が生成するためには、構造式11のどの炭素の間で結合形成が起こるかを、炭素の番号で答えよ。例えば、1番の炭素と3番の炭素の間で結合形成が起こる場合は、「1-3」と記せ。ただし、炭素の間の結合形成は2箇所で行われる。

問11 テルペン類には不斉炭素原子を有する化合物も知られており、鏡像異性体のように置換基の配置が立体的に異なる分子は、匂いなどの生体に対する作用が異なる場合がある。化合物8～10について、不斉炭素原子を解答用紙のそれぞれの構造式の中に見つけ、その原子を○で囲め。ただし、不斉炭素原子が無い場合には、構造式の下に×を記せ。

