

平成 24 年度

前 期 日 程

理 科 問 題

〔注 意〕

1. 問題冊子及び解答用冊子は、試験開始の合図があるまで開いてはいけない。
2. 問題冊子は、物理、化学、生物の順序で 1 冊にまとめてある。

問題は

物理 2 ページから 15 ページ
化学 16 ページから 23 ページ
生物 24 ページから 37 ページ

 にある。

ページの脱落があれば直ちに申し出ること。

3. 解答用紙は、物理 3 枚、化学 4 枚、生物 4 枚が一緒に折り込まれている。受験する科目の解答用紙をミシン目に従って切り離すこと。
4. 受験番号は、受験する科目の解答用紙の受験番号欄に 1 枚ずつ正確に記入すること。
5. 解答は、1 ページの「理科の解答についての注意」の指示に従い、解答用紙の指定されたところに記入すること。
6. 問題冊子の余白は、適宜下書きに使用してもよい。
7. 配付した解答用紙は持ち帰ってはいけない。
8. 問題冊子は持ち帰ること。

19. *Leucosia* *leucostoma* *leucostoma* *leucostoma* *leucostoma*

卷之三

19. *Chlorophytum comosum* (L.) Willd. (syn. *C. capense* L.) (Bergen) (Bergen)

On 12 Dec 1987, I saw a pair of Black-necked Stilts at the mouth of the Río Grande de Manzanillo.

（六）在評議會上，由總理、副總理、司理人及評議會成員出席為宜。其時各科評議會，由

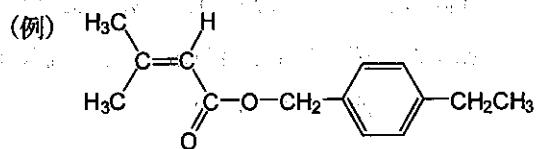
（三）在本屆全國人民代表大會上，我們要繼續堅持和發展人民民主專政，繼續堅持和發展社會主義民主政治。

化 学 問 題

(解答はすべて化学解答用紙に記入すること)

【注意】

- 特にことわらない限り、構造式は下に示す例にならって書くこと。



- 文中の体積の単位記号Lは、リットルを表す。

〔1〕 ハロゲン元素に関する次の【I】と【II】の2つの文章を読み、問1～問6に答えよ。なお、気体は理想気体としてあるまい、混合気体に対してはドルトンの分圧の法則が成り立つものとする。また、必要があれば次の値を用いよ。

$$\text{気体定数 } R = 8.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

【I】

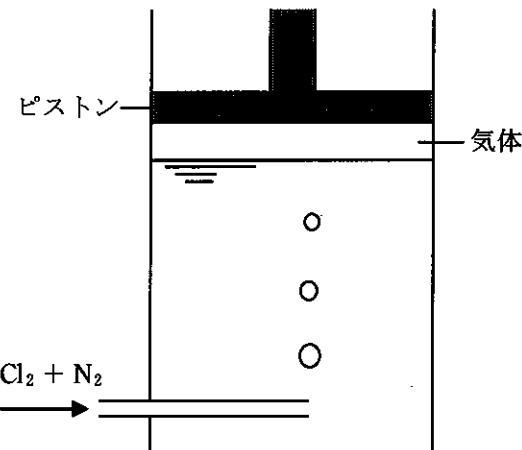
原子が1個の電子を放出して、1価の陽イオンになるのに必要なエネルギーを、原子の(ア)という。また、原子が1個の電子を受け取って、1価の陰イオンになるときに放出されるエネルギーを、原子の(イ)という。

問1 空欄(ア)、(イ)に当てはまる適切な語句を記せ。

問2 空欄(イ)の値は、塩素の場合は349 kJ/mol、ヨウ素の場合は295 kJ/molである。また、 Cl_2 の結合エネルギーは239 kJ/mol、 I_2 の結合エネルギーは149 kJ/molである。これらを用いて、 $\text{Cl}_2(\text{気}) + 2\text{I}^-(\text{気}) = \text{I}_2(\text{気}) + 2\text{Cl}^-(\text{気}) + Q$ の熱化学方程式のQの値を求めよ。

【II】

右図のようなピストンのついた容器に、気体が入らないように濃度0.100 mol/Lのヨウ化カリウム水溶液を100 mL入れた。次に、 Cl_2 と N_2 の混合気体を、
①圧力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, 温度 27°C で
49.8 mLをはかりとり, 下の管から水溶液に通じた。通じた Cl_2 はすべて反応したが、 N_2 は反応せずに水溶液の上部に達してピストン
②を押し上げた。この水溶液にデンプン水溶液を加えた。つづいて、濃度0.100 mol/Lのチオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を酸性条件下で少しづつ滴下したところ、8.0 mLえたところで水溶液の色が変化した。
③



問 3 酸性条件下で、 I_2 を含む水溶液にチオ硫酸イオンを加えると、 I_2 が還元され、チオ硫酸イオンは $S_4O_6^{2-}$ になる。この反応をイオン反応式で示せ。

問 4 下線部①で、はかりとった Cl_2 と N_2 の物質量の和を有効数字 2 柄で求めよ。

問 5 下線部③では、どのような色の変化が見られたか。また、その色の変化の理由を 50 字以内で答えよ。

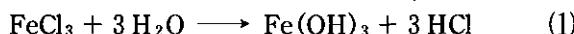
問 6 下線部②で、水溶液の上部に存在する気体は、水蒸気で飽和した N_2 であり、圧力 1.00×10^5 Pa、温度 $27^\circ C$ に保たれていた。この気体の体積を有効数字 2 柄で求めよ。また、計算過程も記せ。なお、 $27^\circ C$ における水の蒸気圧は 0.04×10^5 Pa であり、 N_2 の水への溶解度は無視してよい。

[2] 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。ただし、原子量とアボガドロ定数には次の値を用いよ。

原子量 H = 1.0, O = 16, Cl = 35.5, Fe = 56

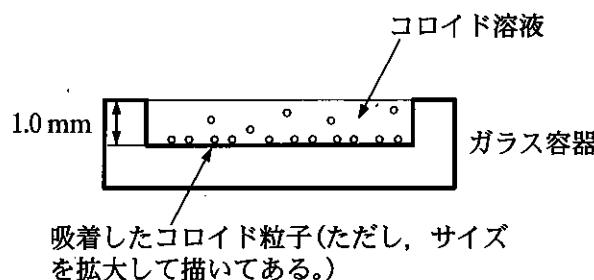
アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$

モル濃度が 1.0 mol/L の塩化鉄(Ⅲ) FeCl_3 の水溶液 0.10 g を 99.9 g の沸騰水①に加えると、以下の反応(1)が起こり、水酸化鉄(Ⅲ) Fe(OH)_3 の赤褐色のコロイド溶液が得られた。



得られたコロイド溶液に分散しているコロイド粒子のモル質量(6.0 × 10²³ 個の②コロイド粒子の質量)を求めるために、コロイド溶液の沸点を 0.001 °C の精度まで読み取れる温度計を用いて測定したが、溶媒である水の沸点との差は認められず、得られたコロイド粒子のモル質量を沸点上昇法によって求めることはできなかつた。

そこで、このコロイド粒子のモル質量を求める目的で、次の実験を行った。まず上記のコロイド溶液を水で希釈して、水酸化鉄(Ⅲ)のモル濃度が 1.0×10^{-8} mol/L の希薄なコロイド溶液を調製し、その一部を下図に示すガラス容器に入れ、高さが 1.0 mm の水平層を作った。溶液中の各コロイド粒子はブラウン運動をして、底のガラス面に到達したときに吸着した。しばらく待つと、全ての粒子はガラス面に吸着した。この吸着したコロイド粒子を、上から限外顕微鏡(チングル現象を利用して、普通の光学顕微鏡では見えない微粒子の存在を見るようにした顕微鏡)で観察し、1.0 mm² 当りの粒子数を数えると、100 個であった。



以上の実験において、室温での塩化鉄(Ⅲ)水溶液、水酸化鉄(Ⅲ)コロイド溶液、および水の密度はいずれも 1.0 g/cm^3 とし、また水酸化鉄(Ⅲ)は水には全く溶解しないとする。さらに、水溶液中の全ての塩化鉄(Ⅲ)は反応(1)を起こしてサイズの均一なコロイド粒子を形成し、限外顕微鏡観察においては、コロイド粒子は均一に底のガラス面に吸着し、2個以上の粒子が重なって吸着することはないものとする。

問 1 下線部①の濃度の塩化鉄(Ⅲ)水溶液を、塩化鉄(Ⅲ)無水物、水、電子天秤、および 100 mL のメスフラスコを用いて調製する手順を 60 字以内で述べよ。

問 2 室温まで冷却した下線部③のコロイド溶液中に存在するコロイド粒子 1 個の質量を求めよ。また、このコロイド粒子のモル質量、およびコロイド粒子 1 個に含まれる鉄原子の数を求めよ。ただし、それぞれの計算過程も示せ。

問 3 下線部③のコロイド溶液中に生じたコロイド粒子を球状として、コロイド粒子 1 個の体積を求めよ。ただし、水酸化鉄(Ⅲ)の密度を 4.1 g/cm^3 とし、計算過程も示せ。また、コロイド粒子 1 個の半径は次のうちどの範囲にあるかを記号で答えよ ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$)。

- (A) 1 nm 以上 5 nm 未満 (B) 5 nm 以上 10 nm 未満
(C) 10 nm 以上 50 nm 未満 (D) 50 nm 以上 100 nm 未満
(E) 100 nm 以上 500 nm 未満 (F) 500 nm 以上 1000 nm 未満

問 4 下線部②のコロイド溶液が下線部③のコロイド溶液と同じモル質量のコロイド粒子を含んでいるとし、水の $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ でのモル沸点上昇を $0.52 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ として、下線部②のコロイド溶液の沸点上昇度を計算せよ。ただし、このコロイド溶液のモル濃度と質量モル濃度の数値は等しいとし、計算過程も示せ。

[3] 不斉炭素原子に関する次の【I】、【II】、【III】の3つの文章を読み、問1～問5に答えよ。

【I】

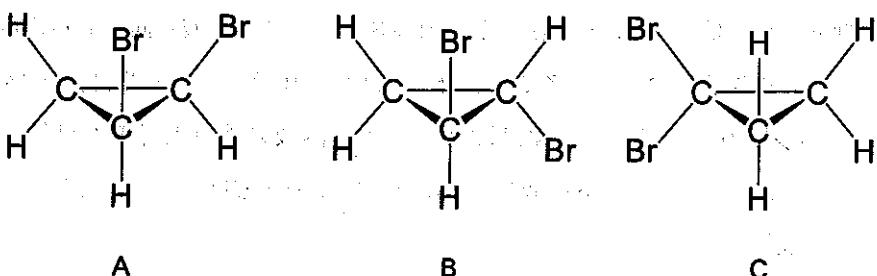
不斉炭素原子が1つ存在する化合物には、それに結合した(ア)種の異なる基(原子または原子団)の(イ)配置が異なる(ウ)対の異性体が存在する。これらの異性体は人間の右手と左手の関係にあって、重ね合わせることが(エ)。このような異性体は光学異性体と呼ばれる。光学異性体は、ほとんどの物理的性質や化学的性質は同じであるが、(オ)やある種の光学的性質が異なる。(カ)の α -炭素原子は不斉炭素原子なので、それらには光学異性体が存在する。

問1 上記の文章のア～カにあてはまる最も適切な語句を以下の語句群から選べ。

語句群：虚像、実像、1、2、3、4、必須アミノ酸、核酸、脂質、中心、反対、不斉、異性、力学的性質、生理作用、できる、できない、空間的、時間的

【II】

不斉炭素原子を持つ全ての化合物に、その光学異性体が存在するとは限らない。その1つの例として、ジブロモシクロプロパンがある。互いに鏡像の関係にない3つの異性体を下に示す。

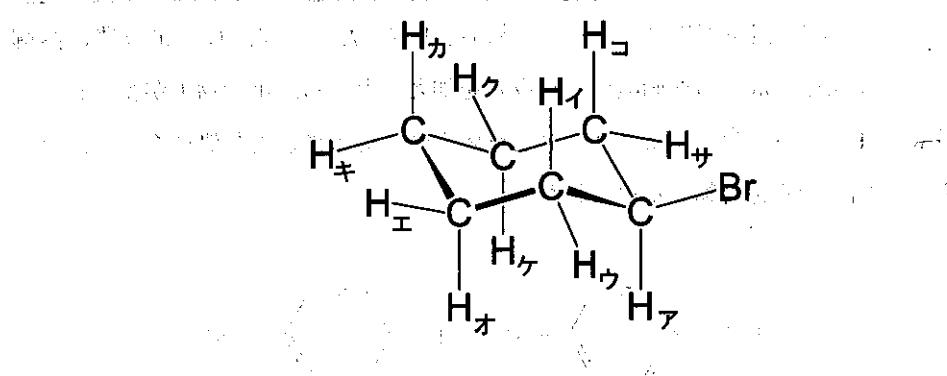


問 2 光学異性体が存在する化合物をA～Cの中から選べ。

問 3 不斉炭素原子を持つが、光学異性体が存在しない化合物をA～Cの中から選べ。

【III】

環状のアルカン(シクロアルカン)では、環のサイズが大きくなると全ての炭素原子が同じ面上に位置することができなくなる。6員環であるシクロヘキサンの安定な構造の1つに、下に示すような「いす形」構造がある。シクロヘキサンの水素原子の1つを臭素原子で置き換えたプロモシクロヘキサン($C_6H_{11}Br$)のいす形構造を図に示した。また、プロモシクロヘキサンの11個の水素原子をHア～Hサで示した。



問 4 プロモシクロヘキサンの水素原子のうち、Hア、Hイ、もしくはHウを臭素原子で置換した3つの化合物($C_6H_{10}Br_2$)には、不斉炭素原子はそれそれぞれいくつあるか。ある場合にはその数を、ない場合には「なし」と記せ。

問 5 プロモシクロヘキサンの水素原子Hア～Hサの1つを塩素原子で置換した化合物($C_6H_{10}BrCl$)が不斉炭素原子を持たないためには、どの水素原子を置換すると良いか。可能な全ての水素原子を記号で記せ。

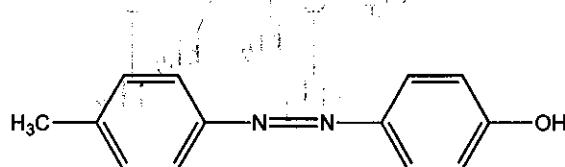
[4] 有機化合物の構造決定に関する次の文章を読み、問1～問3に答えよ。

炭素数が8以下の化合物A～Cがある。A～Cは全てベンゼン環を含んでいる。

また、AとBはいずれも炭素と水素のみから構成されており、同一の分子式を有していることがわかつている。AとBを中性から塩基性条件下で過マンガン酸カリウムとともに加熱することで酸化し、その後中和処理をしたところ、Aからは化合物Dが、Bからは化合物Eが得られた。また、DはEに比べて炭素数が1つ少ないことがわかつた。次に、Eを加熱したところ脱水を伴って分子式 $C_8H_4O_3$ の化合物Fが得られた。

化合物Cに無水酢酸を反応させると、分子式 $C_9H_{11}NO$ で示される化合物Gとなつた。CとFの反応では、分子式 $C_{15}H_{13}NO_3$ で示される化合物Hが得られた。

ここまで実験結果から、Cとして複数の化合物が候補として考えられたため、つづいて以下の実験を行いその構造を決定した。まず、Cを希塩酸に溶解し、氷で冷やしながら亜硝酸ナトリウムを加えたところ、化合物Iが得られた。次に、Iをナトリウムフェノキシドと反応させ、その後適切な処理を行ったところ、下図に示す化合物Jが得られた。



問1 化合物A、B、D、E、Fの構造式を書け。

問2 下線部①に関して、化合物Cの候補として適切な構造式を全て書け。

問3 最終的に決定した化合物C、G、Hの構造式を書け。