

## 平成 23 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. この冊子は、全部で 25 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。
3. 解答用紙は、問題冊子と別に印刷されているので、誤らないように注意しなさい。
4. 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。
5. 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。
6. 各解答用紙には、受験番号欄が 2 か所ずつあります。それぞれ記入を忘れないこと。
7. 解答用紙は、記入の有無にかかわらず、机上に置き、持ち帰ってはいけません。この冊子は持ち帰りなさい。
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

P = 31    Cl = 35.5    Ar = 40    K = 39    Ca = 40

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

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** 以下の文章を読んで設問に答えよ。

水素には $^1\text{H}$ 、 $^2\text{H}$ 、 $^3\text{H}$ の3種類の同位体が存在する。 $^1\text{H}$ と $^2\text{H}$ は安定同位体であるが、 $^3\text{H}$ は放射性同位体である。水素の同位体を区別するために、 $^1\text{H}$ をH、 $^2\text{H}$ をD、 $^3\text{H}$ をTで表すことにする。一方、酸素には $^{14}\text{O}$ 、 $^{15}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ 、 $^{19}\text{O}$ の6種類の同位体が存在する。しかし、放射能をもつ $^{14}\text{O}$ 、 $^{15}\text{O}$ 、 $^{19}\text{O}$ は天然にはほとんど存在せず、 $^{16}\text{O}$ が圧倒的に多い。ここでは、H、Dおよび $^{16}\text{O}$ だけを考慮して、 $^{16}\text{O}$ をOで表すことにする。

水分子は水素原子と酸素原子で構成されている。天然の水分子の99.73%は $\text{H}_2\text{O}$ である。Hの代わりにDで構成される水 $\text{D}_2\text{O}$ を重水と呼び、 $\text{H}_2\text{O}$ を軽水と呼ぶことがある。 $\text{H}_2\text{O}$ に比べて $\text{D}_2\text{O}$ の方が電離度が小さいために、水を電気分解した残液にはDが濃縮されている。このことを利用して、水の電気分解の残液から $\text{D}_2\text{O}$ がつくられる。 $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{D}_2\text{O}$ の比較を表1にまとめる。

次に、HとDの同位体交換反応について取り上げる。酢酸の $\text{H}_2\text{O}$ 溶液では



の二つの平衡が成り立っている。酢酸のカルボキシル基のHはH<sub>2</sub>OのHと絶えず入れかわっていると考えられる。そこで、H<sub>2</sub>Oの代わりにD<sub>2</sub>Oの中に酢酸を溶かすと、CH<sub>3</sub>COOHとCH<sub>3</sub>COODの混合物が生じてくる。すなわち、HとDが交換したことになる。この反応を同位体交換反応と呼んでいる。-OH, -COOH, -SH, -NH<sub>2</sub>などのようにO, S, Nなどに結合しているH原子は、D<sub>2</sub>O溶液中で同位体交換を起こすが、C原子に直接結合しているH原子は交換反応を起こさない。

H<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oを混ぜると次のような同位体交換反応



が起きて平衡状態になる。温度が一定であれば、この平衡に対して

$$\frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} = K \quad \dots (4)$$

が成り立つ。ここで、HとDの化学的な性質が全く同じであるとすれば、この平衡定数は $K = \boxed{\text{ア}}$ である。すなわち、最初にH<sub>2</sub>OとD<sub>2</sub>Oを1 molずつ混合したとすれば、平衡状態に到達したとき、H<sub>2</sub>Oは $\boxed{\text{イ}}$  mol、D<sub>2</sub>Oは $\boxed{\text{ウ}}$  mol、HDOは $\boxed{\text{エ}}$  mol存在していることになる。この $K = \boxed{\text{ア}}$ を用いて、平衡混合物中のH<sub>2</sub>Oのモル百分率をDの百分率に対して示したものが図1の実線である。ここで、Dの百分率とは混合物中の全水素原子に対してDの占める割合 $[\text{D}]/([\text{H}] + [\text{D}])$ を%で表したものである。

表1 H<sub>2</sub>O(軽水)とD<sub>2</sub>O(重水)の比較

	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
分子量	18.0	$\boxed{\text{A}}$
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.997	1.107
融点(°C)	0.0	$\boxed{\text{B}}$
沸点(°C)	100	101
* <sup>1</sup> 融解熱(kJ mol <sup>-1</sup> )	6.0	6.4
* <sup>2</sup> 蒸発熱(kJ mol <sup>-1</sup> )	40.6	41.7
* <sup>3</sup> 生成熱(kJ mol <sup>-1</sup> )	286	295
* <sup>3</sup> イオン積(mol/ℓ) <sup>2</sup>	$1.0 \times 10^{-14}$	$1.6 \times 10^{-15}$

注：\*1. 融解熱は標準大気圧、融点における値である。

\*2. 蒸発熱は標準大気圧、沸点における値である。

\*3. 標準大気圧、25 °Cにおける値である。

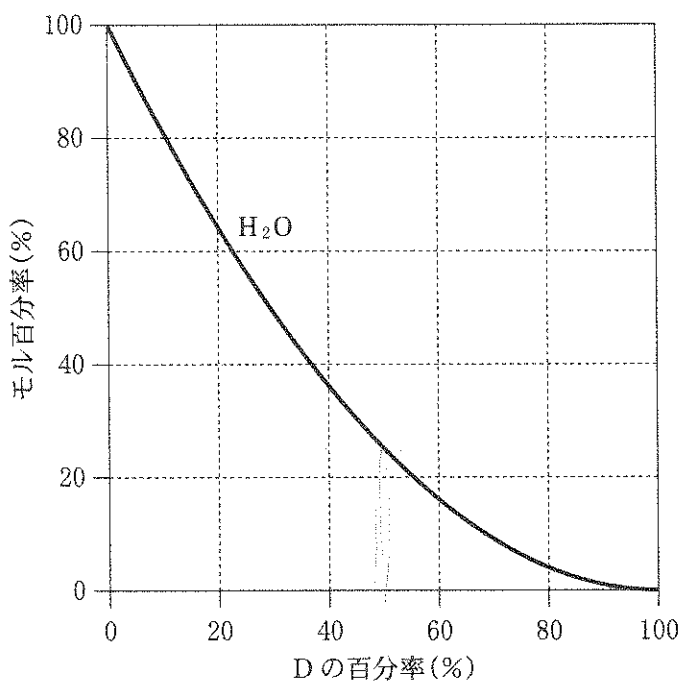


図 1

問 1 表 1 の A を求めよ。

問 2  $D_2O$  の融点(表 1 の B) は  $H_2O$  の融点に比べてどうなるか。a ~ c から 1 つ選び、その理由を述べよ。

- a.  $H_2O$  の融点より高い                      b.  $H_2O$  の融点と変わらない  
c.  $H_2O$  の融点より低い

問 3 白金電極を用いて  $D_2O$  を電気分解したとき、陽極ならびに陰極の反応を電子  $e^-$  を含むイオン反応式で記せ。また、陽極と陰極の反応を合わせた  $D_2O$  の電気分解の化学反応式を  $25^\circ C$  における熱化学方程式で表せ。ただし、熱化学方程式における  $D_2O$  の係数を 1 にすること。

問 4 中性における  $D_2O$  の  $pD$  ( $25^\circ C$ ) を有効数字 2 桁で求めよ。

$$pD = -\log_{10}[D^+] \text{ である。}$$

問 5 下線部(a)を確かめるために、 $25^\circ C$  における  $H_2O$  ならびに  $D_2O$  の電離度を有効数字 2 桁でそれぞれ求めよ。

問 6 次の化合物を重水に溶解し希薄溶液をつくり室温に長時間放置した。同位体交換する水素原子はどれか。以下の化合物の構造式を書いて、該当する水素原子に○を解答例にならってつけよ。

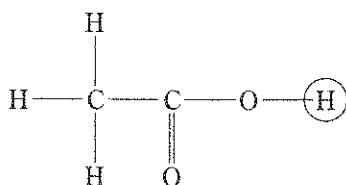
(a) サリチル酸( $C_7H_6O_3$ )

(b) グリセリン( $C_3H_8O_3$ )

(c) 乳酸( $C_3H_6O_3$ )

(d) アスパラギン酸( $C_4H_7NO_4$ )

解答例



問 7 空欄ア～エに適当な数値を入れよ。

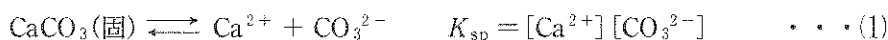
問 8 図1にDの百分率に対するHDO,  $D_2O$ のモル百分率の曲線を追加せよ。ただし、HDOは実線(—)で、 $D_2O$ は破線(---)で記せ。

問 9  $H_2O$  90.0 g と  $D_2O$  400.0 g を混合した。平衡時におけるHDOのモル百分率を有効数字3桁で求めよ。

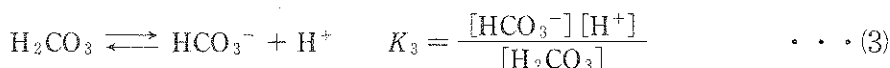
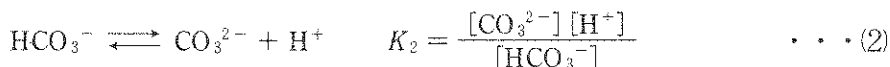
2 次の文章を読み、以下の問に答えよ。

カルスト地形は比較的水に溶解しやすい石灰岩( $CaCO_3$ )から大地が構成されている場合に見られる。地表にはドリーネと呼ばれる窪地が見られ、地下には鍾乳洞が発達している。地下の鍾乳洞では、雨水や地表水などが地表の割れ目から流れ込むことにより、石灰岩が侵食され、また、条件の変化により逆反応が起ることによって、複雑な地形が形成される。このとき、二酸化炭素( $CO_2$ )を含んだ水が重要な役割を果たす。

試験管内において、水溶液中から炭酸カルシウムが沈殿するための条件について考える。炭酸カルシウムはわずかながら水に溶け、以下の式のような溶解平衡にある。



炭酸カルシウムの溶解度積を  $K_{\text{sp}}$  とし、炭酸イオンの濃度を定めれば、(1)式から、カルシウムイオンの濃度は定まる。一方、水溶液中で、炭酸イオンは炭酸水素イオン、炭酸と以下の式のように平衡にある。



ここで、 $K_2$ 、 $K_3$  は炭酸水素イオン、炭酸の電離定数である。

また、炭酸の濃度は溶液に接している気相中の二酸化炭素の分圧に比例する。



ここで、 $K_4$  は比例定数、 $P_{\text{CO}_2}$  は二酸化炭素の分圧である。

問10 下線部(a)の電離平衡を書け。

問11 固体の炭酸カルシウムと共存する溶液中のカルシウムイオン濃度  $[\text{Ca}^{2+}]$  を求めたい。(1)~(4)式の関係をもとにして、溶液中の  $[\text{Ca}^{2+}]$  を、溶液中の水素イオン濃度  $[\text{H}^+]$ 、気相中の二酸化炭素分圧 ( $P_{\text{CO}_2}$ )、溶解度積  $K_{\text{sp}}$ 、電離定数  $K_2$ 、電離定数  $K_3$ 、比例定数  $K_4$  で表せ。

問12 問11で求めたカルシウムイオン濃度  $[\text{Ca}^{2+}]$  の式を変形して、各定数に  $25^\circ\text{C}$  の数値を代入すると、つぎのように近似できる。

$$\text{pH} = 7.80 - \frac{1}{2} \log_{10} [\text{Ca}^{2+}] \quad \text{ただし、} \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \text{である。}$$

問11の水溶液中のカルシウムイオン濃度が  $8.0 \text{ mg/l}$  のとき、 $25^\circ\text{C}$  において炭酸カルシウムの沈殿が生じるのは pH がどのようになった時か。その理由も書け。

3 以下の問題文を読み、設問に答えよ。

高分子化合物は1種類または数種類の比較的小さな分子(単量体)が数百以上 ( a ) 結合でつながってできた分子(重合体)であり、その分子量は約1万以上である。そのうち主に ( b ) 原子を骨格とするものとして、セルロース、 ( c )、デンプンなどの天然高分子化合物とプラスチックに代表される合成高分子化合物がある。合成高分子化合物はその性質や用途によって、合成樹脂、合成繊維、 ( d ) などに分類される。

図2は2種類の低分子化合物(単量体)を重合させて合成した高分子化合物の構造の一部を表しており、この高分子化合物を用いて以下の実験を行った。この高分子化合物に濃硫酸を加えスルホン化した後、小さな粒子状に加工した(粒子A)。図3に示される①から④の側鎖Rを持つ4種類のアミノ酸を等モル濃度含む緩衝液(pH 2.0)が入ったビーカーに、粒子Aを入れて十分に攪拌した。粒子Aをろ紙上に回収した。ろ液を調べたところアミノ酸は、ほとんど検出されなかった。次に pH 4.0 の緩衝液が入ったビーカーに回収した粒子Aを入れて十分に攪拌した後、ろ紙でこしてろ液Bを得た。その後、同様の操作を pH 7.0、次に pH 11.0 の緩衝液で行い、それぞれろ液C、Dを得た。ただし、粒子Aはろ紙を通過しないものとする。

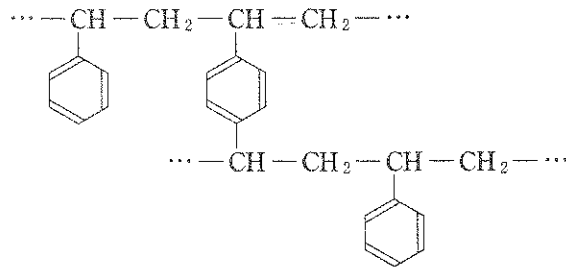
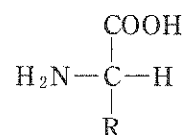


図2

- ①  $-\text{CH}_3$                       ②  $-\text{CH}_2-\text{OH}$   
 ③  $-\text{CH}_2-\text{COOH}$               ④  $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$



アミノ酸の一般式

図 3

問13 ( a )～( d )に当てはまる最も適当な語を下記の語群より選び記号で答えよ。

ア) アミノ酸	イ) 合金	ウ) タンパク質	エ) 水素	オ) 合成ゴム
カ) ベンゼン	キ) 石英	ク) スクロース	ケ) 酸素	コ) 炭素
サ) 窒素	シ) イオン	ス) 脂肪酸	セ) 共有	ソ) シリコン
タ) 金属				

問14 図2に示された高分子化合物の材料として用いた2種類の単量体の構造式を図2にならって、それぞれ書け。

問15 下線部(e)の理由を80字以内で述べよ。

問16 ①の側鎖を持つアミノ酸は主にろ液Cに存在することがわかった。その理由を100字以内で答えよ。

問17 ②, ③, ④の側鎖を持つアミノ酸は, ろ液B, C, Dのいずれに主に存在するか。記号で答えよ。