

## 平成 24 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 28 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 = 12.0    N = 14.0    O = 16.0    F = 19.0

Na = 23.0    P = 31.0    Cl = 35.5    Ar = 40.0    K = 39.1

Ca = 40.1

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

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： $\log_{10} 2 = 0.30$      $\log_{10} 3 = 0.48$      $\log_{10} 7 = 0.85$      $\log_{10} 19 = 1.28$

$\log_{10} e = 0.43$

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。

図1は二酸化炭素の状態図である。この図を用いると、圧力と温度により二酸化炭素が固体、液体、気体のどの状態をとるかを知ることができる。図2は二酸化炭素に関する圧力とモル体積( $V_m$ )の関係を様々な温度で表した等温線を示している。20℃の等温線に注目すると、点Aでは容器内の二酸化炭素は気体である。ピストンで加圧して点Bまで圧縮する間はボイルの法則にほぼ従い、圧力は増加する。ところが、点Cからはそれ以上圧力を上げなくてもピストンを押し込むことができ、点Dを通過して点Eまで進む。点Eから点Fまで圧縮するにはさらに大きな圧力が必要となる。次に31℃の等温線に着目すると、圧力の増加によって点Gに達すると気体はすべて液化してしまう。この温度を臨界温度といい、点Gは臨界点と呼ばれる。31℃よりも高い温度ではどんなに圧力を加えても気体を液化することはできない。このとき気体と液体の区別がつかなくなることから、超臨界状態と呼ばれる。二酸化炭素の超臨界流体は、コーヒー豆のカフェイン抽出などに利用されている。

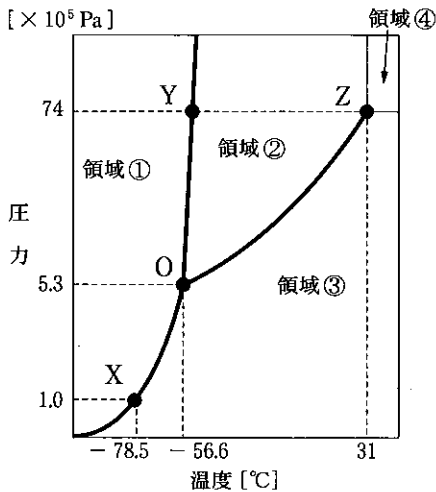


図1 二酸化炭素の状態図

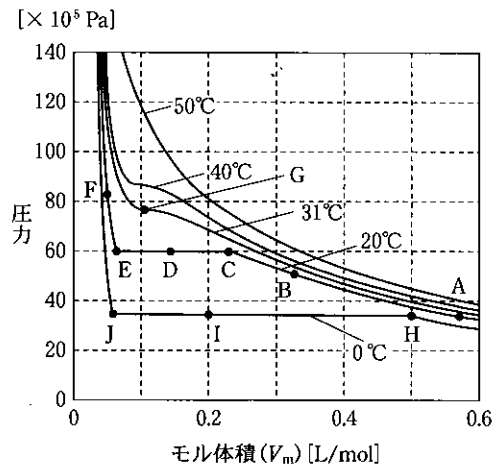


図2 二酸化炭素の等温線図

問1 図1の実線で囲まれる領域③，領域④，曲線OY，点Oはそれぞれどうい  
う状態か。ア～ケの中から1つずつ選べ。

- ア. 固体のみが存在する状態
- イ. 液体のみが存在する状態
- ウ. 気体のみが存在する状態
- エ. 固体と液体が共存している状態
- オ. 固体と気体が共存している状態
- カ. 液体と気体が共存している状態
- キ. 固体，液体，気体が共存している状態
- ク. 液体と気体の区別がつかない状態
- ケ. ア～クに該当するものはない。

問2 図2の点Dおよび点Fは図1のどこに相当するか。ア～カの中から1つ  
ずつ選べ。

- |          |          |          |
|----------|----------|----------|
| ア. 領域①   | イ. 領域②   | ウ. 領域③   |
| エ. 曲線OX上 | オ. 曲線OY上 | カ. 曲線OZ上 |

問 3 20℃における二酸化炭素の蒸気圧は次のどれが最も近いか。ア～オの中から1つ選べ。また、それを選んだ理由を説明せよ。

ア.  $5 \times 10^5$  Pa

イ.  $3 \times 10^6$  Pa

ウ.  $4 \times 10^6$  Pa

エ.  $5 \times 10^6$  Pa

オ.  $6 \times 10^6$  Pa

問 4 0℃において容器内に二酸化炭素が44.0 g入っている。点H( $V_m = 0.50$  L/molとする)から点J( $V_m = 0.050$  L/molとする)になったとき、体積は何%に圧縮されたか。有効数字2桁で求めよ。

問 5 問4と同様に0℃において容器内に二酸化炭素が44.0 g入っている。圧縮して点Hから点Iに到達した。このとき容器内には液体の二酸化炭素は何g含まれるか。有効数字3桁で求めよ。

2 以下の文章を読んで設問に答えよ。

窒素含有率が高い化石燃料の燃焼等によって工場や自動車から排出される窒素酸化物は、環境汚染の原因となっている。排出される窒素酸化物の大部分は一酸化窒素であり、これが大気中の酸素やオゾンによって酸化されて二酸化窒素になる。<sup>(a)</sup>二酸化窒素は刺激性があり、気管支など呼吸器に悪影響を及ぼす。また、二酸化窒素は冷水に溶けて硝酸と亜硝酸を生じ、酸性雨の一因となるほか、光化学スモッグの原因にもなる。<sup>(b)</sup>近年、排煙・排ガス脱硝技術の向上に伴い、大気中の二酸化窒素濃度はゆるやかな減少傾向にあるが、幹線道路の交差点付近など交通量が多い場所では国の環境基準を達成できていない。<sup>(c)</sup>

問 6 下線部(a)について、一酸化窒素が酸素およびオゾンによって酸化される化学反応式をそれぞれ示せ。

問 7 下線部(b)について、化学反応式を示せ。

問 8 下線部(b)に関して、以下の実験を行った。

二酸化窒素と窒素の混合気体 2.0 L を 17 °C で酸素がない条件で水 10 L に通して反応させたところ、気相中の二酸化窒素は下線部(b)の反応に従って完全に消失した。亜硝酸の電離定数を  $K_a = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  とし、気体は理想気体としてふるまうものとして、i), ii) に答えよ。

i) 反応後の溶液の pH を調べたところ 4.0 であった。この溶液における亜硝酸の電離度および反応前の混合気体中での二酸化窒素の分圧を、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。

ii) 別の二酸化窒素と窒素の混合気体 2.0 L についても、同様に水 10 L に通して反応させたところ、気相中の二酸化窒素は完全に消失した。反応後の溶液の pH を調べたところ 2.0 であった。この溶液における亜硝酸の電離度は、i) で求めた電離度に比べてどうなるか。ア～ウの中から一つ選び、その理由を化学平衡の法則に基づいて説明せよ。

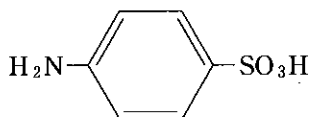
ア. 大きい                      イ. 変わらない                      ウ. 小さい

問 9 下線部(c)について、大気中の二酸化窒素濃度は以下の①～③の方法で測定することができる。

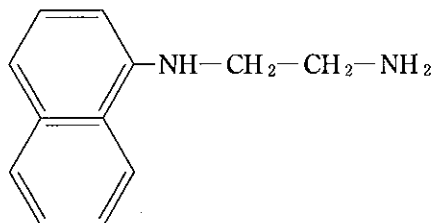
- ① 酸性溶液(吸収液)に大気中の二酸化窒素を吸収させると、硝酸と亜硝酸が生じる(下線部(b)の反応)。
- ② スルファニル酸を加えると、亜硝酸と反応してジアゾニウム塩ができる。
- ③ ジアゾニウム塩に *N*-1-ナフチルエチレンジアミンを加えると桃色の化合物が生成し、発色の度合いによって二酸化窒素の含有量を測定する。

二重線で示した化合物の構造式を、下記のスルファニル酸と *N*-1-ナフチルエチレンジアミンの構造式にならって示せ。

スルファニル酸



*N*-1-ナフチルエチレンジアミン



3 次の文章を読んで設問に答えよ。

生体を構成するアミノ酸はすべてL体として合成される。L体はD体にゆっくりに変化するが、通常は絶えず新しく合成されるL体のアミノ酸と入れ替わっている。歯は胎生期から形成され、歯冠、歯頸、歯根に分けられる(図3)。

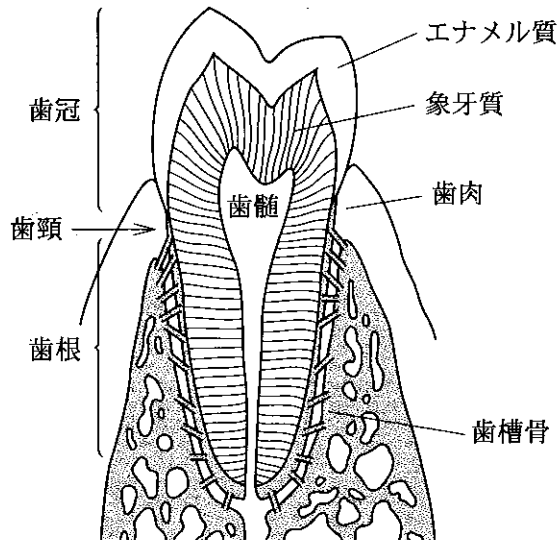
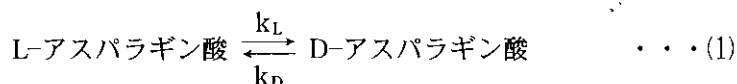


図3 歯の構造

そのうち、歯冠は表面の固い部分のエナメル質、その内部に象牙質がある。エナメル質と象牙質は硬い組織であり、一旦作られると、アミノ酸の入れ替えは起こらない。したがって、エナメル質や象牙質に含まれるアミノ酸は、最初はL体のみであるが、徐々にD体に変化する。この変化の速度は、温度、pHの影響を受けるが、歯ではほぼ同じ環境に保たれるので、一定と考えられる。したがって、歯のエナメル質や象牙質のアミノ酸のD体とL体の存在比を求めることにより、年齢推定が可能となる。歯冠はほとんど無機化合物からできているが、有機化合物として、少量のコラーゲンを構成するアミノ酸を含む。そのうち象牙質は有機化合物を約20% (エナメル質は1%) 含むので、酸による加水分解を行うことにより、容易にアミノ酸を得ることができる。歯からのアミノ酸のD体とL体の存在比を用いた年齢推定に、アミノ酸の一つであるアスパラギン酸が使われる。アスパラギン酸に官能基が導入された後、クロマトグラフィーにより、そ

の D 体と L 体が分離され、定量される。

アスパラギン酸の L 体から D 体への変化は、(1)式のような可逆反応である。



$k_L$ ,  $k_D$  と  $[L]$ ,  $[D]$  を L-アスパラギン酸, D-アスパラギン酸の反応速度定数と濃度とする。(1)式から、L-アスパラギン酸の反応速度について、次の(2)式が成り立つ。<sup>(c)</sup>

$$-\frac{\Delta[L]}{\Delta t} = ( \quad ) \quad \dots (2)$$

なお、 $\Delta$  は変化量、 $t$  は時間とする。

ここで、初期条件として、 $t = 0$  (年) のとき、 $[D] = 0$  であり、反応速度定数  $k_L$ ,  $k_D$  の数値を代入すると、(2)式は(3)式で表される。

$$\log_e \left[ \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} \right] = 1.48 \times 10^{-3} \times t \quad \dots (3)$$

ここで(3)の  $t$  の単位は年である。

次に、試料として、第 1 大白歯の歯冠の象牙質を用いて、年齢の推定を行った。<sup>(d)</sup> なお、下線部(a)の反応が始まるのは、第 1 大白歯の歯冠が完成する生後 3 年からである。

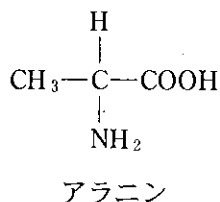
問10 下線部(a)について、L 体と D 体が同量になった混合物を何というか。



問11 下線部(b)に関して、次の方法で官能基が導入される。

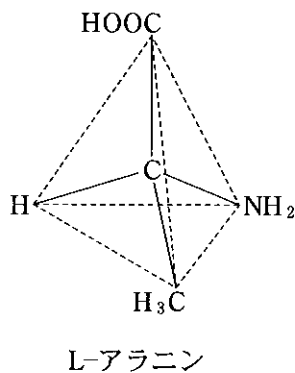
2-プロパノール(イソプロピルアルコール)で、アスパラギン酸のカルボキシル基を完全にエステル化させる。さらに、その生成物のアミノ基を無水トリフルオロ酢酸(CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>Oと反応させる。これら2つの試薬による化学反応により合成された化合物の構造式を、例にならって書け。ただし、L体、D体の区別はしなくて良い。

(例)



問12 例にならって、D-アスパラギン酸の構造式を解答欄に記入せよ。

(例)



問13 下線部(c)について、(2)式の右辺を書け。

問14 下線部(d)に関して、試料中のD-アスパラギン酸の質量はL-アスパラギン酸と比較して1/20であった。試料の提供者について、年齢(歳)を推定せよ。数値は小数点以下1桁目を四捨五入せよ。