

平成 24 年 度

試 験 問 題

理 科

(9 時 ~ 12 時)

【注 意】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中をみてはならない。
2. 試験科目、ページ、解答用紙数および選択方法は下表のとおりである。

科 目	ページ	解答用紙数	選 択 方 法
化 学	1 ~ 9	2 枚	左の 3 科目のうちから 2 科目を選択せよ。
生 物	10 ~ 23	2 枚	
物 理	24 ~ 33	3 枚	

3. 監督者の指示に従って、選択しない科目を含む全解答用紙(7枚)に受験番号と選択科目を記入せよ。
 - ① 受験番号欄に受験番号を記入せよ。
 - ② 選択科目記入欄に選択する 2 科目を○印で示せ。

上記①、②の記入がないものおよび 3 科目を選択または 1 科目のみを選択した場合は答案全部を無効とする。
4. 解答はすべて解答用紙の対応する場所に記入せよ。
5. 物理を選択するものは、必要な計算等を解答用紙中の計算用余白で行え。採点の参考にする。
6. 試験開始後、問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁および解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせよ。
7. 解答用紙はいずれのページも切り離してはならない。
8. 解答用紙は持ち帰ってはならない。問題冊子は持ち帰ってよい。

化 学

化学の全問を通して、必要ならば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Ar = 40.0

【1】 空気の体積組成は乾燥状態で、窒素と酸素がそれぞれ 78 % と 21 % である。残りの 1 % を、アルゴン、二酸化炭素、ネオン、ヘリウムなどが占めている。空気に関連した次の設問に答えよ。

- 問 1 標準状態の空気 22.4 L に含まれる窒素、酸素、アルゴンの質量はそれぞれ何 g か。いま、アルゴンの体積組成を 1 % として、残りの微量の気体を無視することにする。小数点以下 1 ケタまで記せ。
- 問 2 アルゴン原子と同じ電子配置をもつ陽イオンと陰イオンそれぞれ 1 個をイオン式で書け。さらに、それらで構成されるイオン結晶の組成式を書け。
- 問 3 ハーバー・ボッシュ法では、触媒の存在下、高温、高压反応で「空中窒素の固定」をする。そこで起こる反応を化学反応式で書け。
- 問 4 ハーバー・ボッシュ法の生成物は、水によく溶ける。その溶解のときに起こる化学変化を化学反応式で書け。
- 問 5 窒素と酸素は放電下で反応して一酸化窒素を生じる。一酸化窒素は、実験室では銅に希硝酸を作用させて発生させることができる。この反応を化学反応式で書け。
- 問 6 二酸化炭素分子は、水分子とは異なり無極性分子である。このことを参考にして二酸化炭素分子の構造を、その特徴(化学結合も含めて)がわかるように書け。図のみで不足であれば、簡単な説明を加えよ。
- 問 7 塩化ナトリウムの飽和水溶液にハーバー・ボッシュ法の生成物を十分に溶かし、二酸化炭素を通じると白色沈殿が生じる。この反応を化学反応式で書け。さらに、その沈殿を熱分解すると、別の白色物質が得られる。この分解反応を化学反応式で書け。これら一連の反応は 1860 年代にソルベーが工業化したので、ソルベー法ともいう。

【2】 以下の文章を読んで、設問に答えよ。なお、必要に応じて、対数の関係式、 $\log_{10} x + \log_{10} y = \log_{10} xy$, $\log_{10} x - \log_{10} y = \log_{10} \frac{x}{y}$, $x \log_{10} y = \log_{10} y^x$ を用いよ。

実験や観察をして得た2つの測定値について、どのような量的関係があるかを調べてみることは、非常に重要なことです。このような量的関係の考察がその礎^{いしづえ}になって、科学はこれまで発展してきました。

量的関係を調べるときに、数字を眺めているだけでは気がつかなくても、グラフに表すと「あっ、そうか」と関係に気づくことがよくあります。たとえば、圧力 P を一定にして空気の体積 V と絶対温度 T の測定値をグラフにすると、原点を通る直線になります。このことから、「空気の体積は絶対温度に比例する」ことがわかります。次に、^①温度を一定にして空気の体積と圧力の測定値をグラフにすると、曲線になります。反比例の関係のようですが、明らかではありません。そこで、圧力の値を逆数にかえると、原点を通る直線になり、空気の体積と圧力の間の関係が明らかになります。^②

五酸化二窒素 N_2O_5 は高温では二酸化窒素と酸素に分解します。 この反応を温度 T_1 で行い、五酸化二窒素のモル濃度 $[A]$ が反応時間 t とともにどのように変化するかを調べました。グラフにすると、 $[A]$ が t とともに急速に減少する グラフになりましたが、^④どんな関係かは明確ではありません。そこで、 $\log_{10} [A]$ ($[A]$ の対数) と t の関係をグラフにすると、切片が $\log_{10} [A]_0$ の直線になることがわかりました。ただし、 $[A]_0$ は N_2O_5 の初濃度 ($t=0$ における $[A]$) とします。グラフの傾きを $-k_1$ として、この関係を式に表すと

$$\log_{10} [A] = \text{㉞} \quad \dots\dots(1)\text{式}$$

(1)式を $t =$ の式に変形すると

$$t = \text{㉟} \log_{10} \text{㊱} \quad \dots\dots(2)\text{式}$$

(2)式を用いて $[A]$ が $\frac{[A]_0}{2}$ となるまでの時間を計算すると、 $t = \text{㊲}$ となります。

同様に $[A]$ が、 $\frac{[A]_0}{4}$, $\frac{[A]_0}{8}$ および $\frac{[A]_0}{16}$ となる時間を計算すると、それぞれ、 $t = \text{㊳}$, ㊴ および ㊵ となりました。

温度をあげると、化学反応は進みやすくなります。③の反応は温度を T_2 まであげたところ、下線部④のグラフの傾き $-k_2$ から得られる k_2 の値が、 k_1 の 2 倍になりました。

- 問 1 下線部②について、「空気の体積」を主語にした文で表せ。
- 問 2 下線部①と②をまとめて一つの関係式 ($V =$ の式) に表せ。ただし、定数は空気の物質質量 n と気体定数 R を用いよ。
- 問 3 下線部③の化学反応式を書け。
- 問 4 ㉑にあてはまる式を書け。
- 問 5 ㉒と㉓にあてはまる式を書け。
- 問 6 ㉔にあてはまる式を書け。
- 問 7 ㉕は㉖の何倍になっているか。
- 問 8 ㉗, ㉘, ㉙, ㉚を基にして、下線部④のグラフを書け。 $0, t, k_1, [A],$ および $[A]_0$ の文字はグラフ中に記入すること。
- 問 9 下線部⑤を参考にして、温度 T_2 の時の $[A]$ と t の関係を表わす曲線を破線で、問 8 のグラフの中に書き加えよ。
- 問 10 問 6 で行った計算によると、 $t =$ ㉛において最初にあった五酸化二窒素の半分が分解している。残りの半分も同じ時間で分解するはずだから、 $t =$ ㉛の 2 倍の時間がたつと、すべての五酸化二窒素は分解することになる。しかしながら、問 8 で描いた下線部④のグラフは、そうはなっていない。このようなことがなぜ起こるのか、その理由を説明せよ。

【3】 塗料の溶剤として広く用いられている酢酸エチルは、パイナップル、バナナ等の果実の芳香成分のひとつであり、濃硫酸を触媒として、酢酸とエタノールとから合成される。実験室では下記の手順で合成することができる。以下の文章を読んで、設問に答えよ。

手順 1 乾燥した 300 mL 丸底フラスコに酢酸 20 mL、エタノール 58 mL および濃硫酸 5 mL を入れてよく混合する。

手順 2 丸底フラスコに沸騰石を入れ、還流冷却器(図 1)をつけ、80℃の湯浴上で 30 分間反応させたのち冷却する。

手順 3 反応液を枝付きフラスコに入れ、蒸留する。約 77℃で留出してくる成分を三角フラスコに集める。

得られた留出液中には酢酸エチルのほかに少量の酢酸、エタノール、水が含まれているので、以下の操作を行ってこれらを除去する。

手順 4 (酢酸の除去)留出液を分液ロート(図 2)に移し、5%炭酸ナトリウム水溶液 15 mL を加えて振り混ぜる。分液ロートを静置して 2 層に分かれたら、下層を取り除く。この操作を数回行う。

手順 5 (エタノールの除去)手順 4 の分液ロートに 50%塩化カルシウム水溶液 15 mL を加えて振り混ぜる。分液ロートを静置して 2 層に分かれたら、下層を取り除く。この操作を数回行う。

手順 6 (水の除去)問 4 を参照すること。

- 問 1 手順 3 を行うための実験装置の概略図をかけ。ただし、枝付きフラスコのほかに使用する器具はクランプ付きスタンド(2台)、三脚、ガスバーナー、湯浴、リービッヒ冷却管、アダプター、三角フラスコ、温度計、コルク栓(3個)とする。
- 問 2 手順 4 における分液ロートの操作では、分液ロートを 1 ~ 2 回振るたびに活栓を開けなければならない。その理由を述べよ。
- 問 3 手順 4 で生じる反応の化学反応式を書け。
- 問 4 手順 6 で水を除去するためには、手順 5 の分液ロートの上層に対してどのような操作をすればよいか。順をおって箇条書きで書け。
- 問 5 手順 2 で反応が平衡に達した場合の酢酸エチルの収量は 0.30 mol である。手順 1 で使用するエタノールの量は変えずに酢酸エチルの収量を 2 倍にするためには、手順 1 で何 mL の酢酸を使用すればよいか。計算過程を示したうえで、有効数字 2 ケタで答えよ。ただし、酢酸、エタノールの密度はそれぞれ 1.0 g/mL, 0.79 g/mL とする。

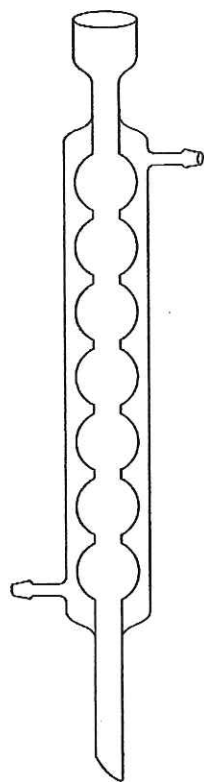


図 1 還流冷却器

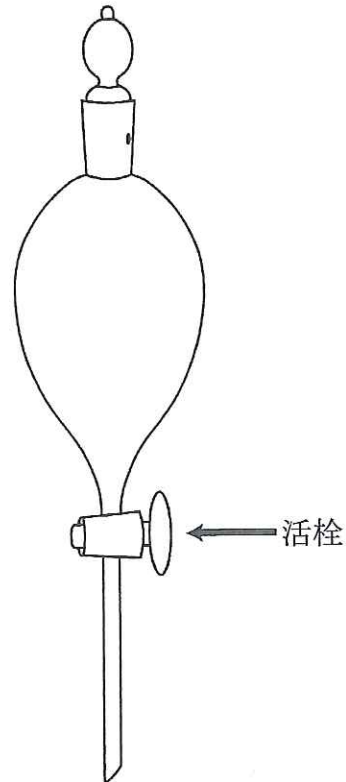


図 2 分液ロート

【4】 以下の文章を読んで、設問に答えよ。

セルロースは、およそ数千個から数十万個の β -グルコースが直鎖状に結合した構造をもつ多糖で、植物の細胞壁の主成分として広く存在している。綿(脱脂綿)、パルプ、ろ紙などは比較的純粋に近いセルロースである。セルロースは水やさまざまな有機溶媒に溶けにくい。

このセルロースを何とか溶解して再利用しようという試みが19世紀後半から続けられてきた。セルロースをいろいろな工夫により溶解し、紡糸することにより、新たな繊維がつくられた。この繊維はその作り方から再生繊維とよばれたり、その光沢からレーヨン(「光沢のある繊維」を意味する造語)あるいは人造絹糸(人絹)とよばれたりした。

セルロースは水にはほとんど溶けないが、シュバイツァー試薬(シュワイツァー試薬)には溶ける。脱脂綿をシュバイツァー試薬に溶かした溶液を注射器で希硫酸中に押し出すと銅アンモニアレーヨンができる。

セルロースを溶かす方法として、ビスコース法も知られている。ろ紙をちぎって、濃い水酸化ナトリウム水溶液に浸すと、溶けないが半透明で少し膨らんだようになる。これに二硫化炭素を加えると粘調な橙色の溶液になって溶ける。この粘調な溶液を希硫酸と硫酸ナトリウムの混合水溶液中に押し出すとセルロースが再生する。この再生繊維をビスコースレーヨンという。

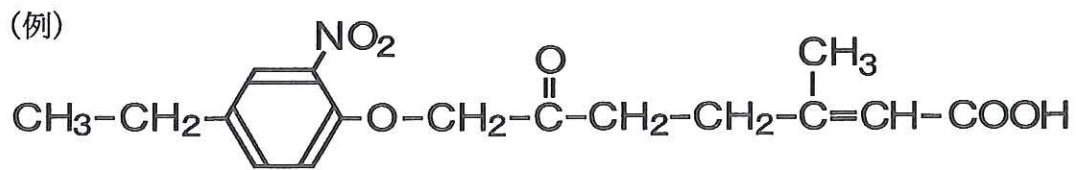
セルロースから作られる再生繊維は人工腎臓の透析膜や海水を淡水化する膜にも用いられる。

- 問 1 シュバイツァー試薬は濃アンモニア水に水酸化銅(Ⅱ)を溶かして作る。水酸化銅(Ⅱ)の水溶液に過剰のアンモニア水を加えたときに起こる反応の化学反応式を書け。
- 問 2 問 1 の反応の前後で、淡青色の水溶液は濃青色へと変化する。濃青色を示す物質は何か。物質の名称を答えよ。
- 問 3 濃アンモニア水に水酸化銅(Ⅱ)を溶かす反応は可逆である。濃青色になった溶液をどのようにすれば元の水酸化銅(Ⅱ)の淡青色に戻ることができるか。
- 問 4 一般に溶質が溶媒に溶ける溶解とはどのような現象か。グルコースの水溶液ができるときと塩化ナトリウムの水溶液ができるときを例にとって、それぞれの溶液ができる際の溶解現象を説明せよ。それぞれ 100～200 字程度で説明せよ。図をかき加えて説明してもよい。
- 問 5 セルロースはなぜ水に溶けにくいと考えられるか。グルコースや塩化ナトリウムとの違いをもとに説明せよ。
- 問 6 セルロースをシュバイツァー試薬に入れるとどのようなことが起こって、水に溶けにくかったセルロースが溶けるようになったと考えられるか。
- 問 7 シュバイツァー試薬に溶けたセルロースの溶液は濃青色をしているが、希硫酸中に押し出して、水洗いするとほぼ無色の繊維になる。濃青色のもとになっていた物質はどうなったのか、説明せよ。

【5】 西洋ヤナギの樹皮は鎮痛効果があるとして、古くから民間療法に利用されてきた。その有効成分である化合物Aが19世紀に単離され、抗炎症薬の発展へとつながった。化合物Aおよびそれに関連するいくつかの化合物について、以下の文章を読んで、設問に答えよ。なお、化合物B～Hの分子量はすべて200以下である。

1. 化合物A (分子式 $C_{13}H_{18}O_7$) は塩化鉄(Ⅲ)水溶液では呈色せず、銀鏡反応も示さない。化合物Aを加水分解すると、化合物B (分子量180) と化合物C (分子量124) が生成する。化合物Bと化合物Cには多くの異性体が存在する。
2. 化合物Bは組成式 CH_2O で表される水に溶けやすい無色の固体で、フェーリング液を還元する。化合物Bはショ糖(スクロース)や乳糖(ラクトース)の構成成分であることが知られている。
3. 化合物Cを酸化すると、化合物Dが生成する。化合物Cと化合物Dはどちらも塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色するが、銀鏡反応は示さない。化合物D 69mg を完全燃焼させると二酸化炭素 154 mg と水 27 mg が生じる。
4. 化合物Dは、フェノールを水酸化ナトリウムと反応させて得られる化合物Eに高温、高圧下で二酸化炭素を反応させ、生じた化合物に強酸を作用させることによって合成できる。フェノールを水酸化カリウムと反応させて得られる化合物Fを用いると、同様の反応で化合物Gが生成する。化合物Gと化合物Dは異性体の関係にあり、同じ官能基を持っている。
5. 硝酸と硫酸を用いた化合物Gのニトロ化では、ニトロ基が1つ入る場合、構造式からは2種類の化合物の生成が考えられる。一方、化合物Dのニトロ化では、構造式からは4種類の化合物の生成が考えられる。
6. 化合物Gをメタノールと少量の硫酸を用いて反応させると、化合物Hが生成する。化合物Hは防腐剤として、食品や医薬品、化粧品などに用いられている。

構造式は下の例にならって書け.



- 問 1 化合物Bの化合物名を書け. また, そう考える理由を書け.
- 問 2 化合物Dの分子式を手順を示して求めよ.
- 問 3 化合物Cの分子式を書け.
- 問 4 化合物Cの構造式を書き, 化合物Aの中で化合物Bと結合している官能基を○で囲め.
- 問 5 化合物Cの構造異性体のうち, 芳香族化合物を4つ書け.
- 問 6 化合物Eを水に溶かし, その溶液に1気圧のもとで二酸化炭素を多量に吹き込んだときに起こる反応の化学反応式を書け.
- 問 7 化合物Hの構造式を書け.