

# 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. 記入中でない解答用紙は必ず裏返しにしておきなさい。
7. 問題冊子は各科目の試験終了後、持ち帰ってもよい。  
ただし、試験途中で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	～	16	ページ
生 物	17	～	24	ページ

## 化 学

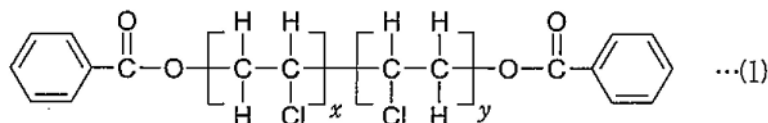
答えは、すべて解答用紙に記入せよ。数値を解答する場合の有効数字のけた数は、特に指示がなければ、問題文にある条件をよく読んで適切なけた数で解答すること。必要ならば、原子量として以下の値を用いよ：H：1.00，C：12.0，O：16.0，Si：28，Cl：35.5，Ag：108。なお、水素、炭素、酸素は単一の同位体からなるとし、塩素は同位体<sup>35</sup>Cl(存在比率：76%)と<sup>37</sup>Cl(存在比率：24%)からなるとする。構造式は問題文中に現れる構造式にならって記せ。

1. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

ポリ塩化ビニルは、安価な熱  性の合成樹脂であり、加熱により融解するので成形しやすく、冷えると硬くなる丈夫な高分子材料としてよく使われている。 性を高めるために芳香族化合物 A 等が混ぜ込まれるが、最近では、湖沼や海洋に不法投棄されたポリ塩化ビニル製品から化合物 A が漏れ出し、魚類に対して内分泌かく乱物質として働くことが心配されている。

ポリ塩化ビニルの  は塩化ビニルであり、以前はアセチレンに  を付加させることで生産されていたが、最近では、石油化学製品として得られるエチレンに塩素を付加させて化合物 B を得た後、加熱分解により  を脱離させて合成されている。しかし、この熱分解反応は単純ではない。この反応では、反応中に化合物 B からその構造異性体である化合物 C が生成することがわかっている。また、化合物 B に含まれる不純物である化合物 D は熱分解反応の反応速度を低下させる不活性化剤として作用する。

塩化ビニルの付加重合反応は種々の反応条件で行われるが、ある重合開始剤を用いて重合させたポリ塩化ビニルの構造式は式(1)のようであると考えられる。<sup>①</sup>  $x, y$  の値はいずれも不定であるが、 $(x + y)$  の平均値  $n$  が、全体の平均重合度である。



問 1 空欄  ～  に入る適切な語句や化合物名を答えよ。

問 2 化合物 A は *o*-キシレンを、酸化バナジウム(V)触媒を用いて酸素で酸化して得られる生成物を硫酸酸性条件で 2 倍量以上の 2-ブタノール  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$  と脱水縮合させることで得られる。化合物 A の構造式を示せ。立体異性体を考える必要はない。

問 3 化合物 B および C の構造式を記せ。

問 4 化合物 D は化合物 B を製造するときに微量存在する水の影響で生成する。以下の(i)～(iii)を読んで化合物 D の構造式を示せ。

(i) 化合物 D には、構成原子の質量数の合計が 80 の分子と 82 の分子が成分として含まれている。

(ii) 化合物 D を十分な量の二クロム酸カリウムで酸化すると酸性化合物 E が生成した。

(iii) 化合物 E を完全に燃焼させると、上の文にあるような熱分解反応も起こる。燃焼で生成する気体をすべて水酸化ナトリウム水溶液に吸収させた。その後、この水溶液に硝酸銀水溶液を加えると白色沈殿が生成した。

問 5 下線部①のようにして合成したポリ塩化ビニル 10.0 g を 10 % 水酸化ナトリウム水溶液と反応させた。得られた水溶液を水で希釈し、ろ過した後、塩酸で酸性にすると沈殿が生成した。沈殿の乾燥質量は 0.122 g であった。このポリ塩化ビニルの平均重合度  $n$  を求めよ。ただし、予想される全物質量の沈殿が得られたものとし、炭素—塩素結合は 10 % 水酸化ナトリウム水溶液では変化しないものとする。

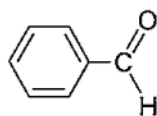
2. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

ベンズアルデヒド(構造式1)は、アーモンドの香りのする常温で液体の物質である。空気中では酸化されやすく、湿気のある空気中で保存すると安息香酸を生成し、純度が低下しやすい。この酸化反応をイオン反応式で表すと式(1)のように表すことができる。

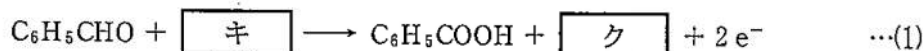
1832年、ドイツの化学者ウェーラーとリービッヒは、二分子のベンズアルデヒドからシアン化カリウム KCN 触媒の作用で、アルデヒド炭素が結合したベンゾイン(構造式2)が生成することを発見した(式(2))。この反応は、ビタミン B<sub>1</sub>(チアミン)の生化学的作用に関係があり、有機化学的にも重要な反応である。塩基性条件で触媒としてチアミンを用いると、その他のアルデヒドでも同様な反応が起こる。二分子のアルデヒドからこの反応で生成する化合物を一般にアシロインと呼び、この反応はベンゾイン縮合と呼ばれる(正確には付加反応に分類されるので「縮合」という名称は適切ではない)。

一般に、ベンゾイン縮合には選択性がないので、異なる二種類のアルデヒドを用いると生成物は複雑な混合物になってしまう。たとえば、 と  の1段階のベンゾイン縮合では、光学異性体を含めて炭素原子数2～4個の  種類のアシロイン化合物が生成する可能性がある。しかし、生体内で起こる酵素存在下の反応では、選択的に単一の生成物が得られる可能性がある。現在の植物が行う光合成反応はベンゾイン縮合ではないが、生命誕生以前の地球では  の無生物的なベンゾイン縮合が糖物質の生産蓄積に関与していたのではないかと考えられている。たとえば、フルクトースのようなケトースではその過程は単純ではないが、リボースやグルコースのような  は  の選択的で連続的なベンゾイン縮合で生成することが期待される。また、ケトンもアルデヒドとベンゾイン縮合を起こすことができるが、生成物においてヒドロキシ基が結合している炭素原子がケトンのカルボニル基由来の炭素原子となる。最近、<sup>①</sup>チアミンと類似した化合物を触媒に用いて、化合物3の2段階のベンゾイン縮合(式(3))により、選択的に4のような生成物が得られることが報告された。

化学者ウェーラーの別の業績として、シアン酸カリウムとアンモニアという無機物から尿素という有機物を初めて人工的に合成したことが知られているが、二価の無機酸である  がアンモニアと単純に脱水縮合した形の  である尿素は有機物の定義に入らないのではないかとする意見もある。また、化学者リービッヒは、ガラス製実験器具であるリービッヒ冷却器にその名を残している。リービッヒ冷却器は蒸留操作に用いられる(図1)。



1



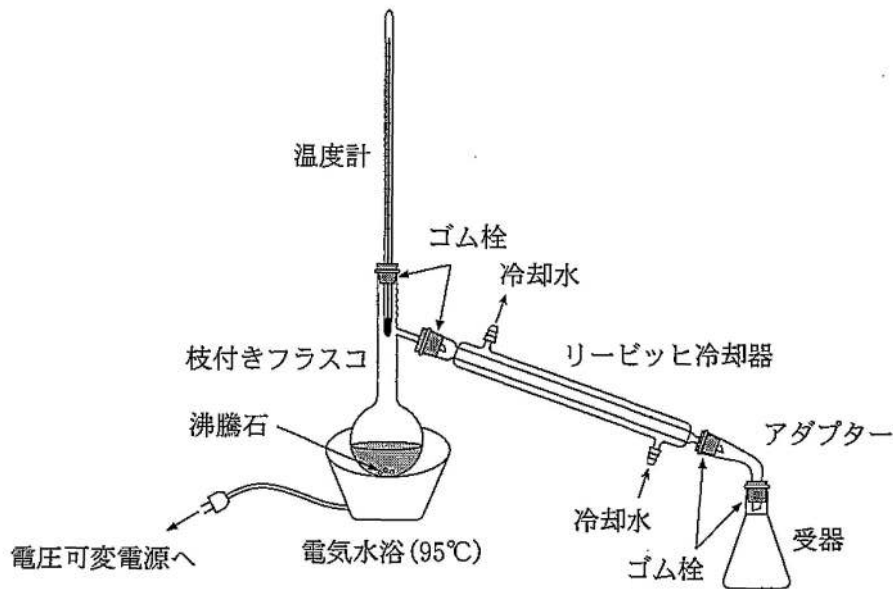
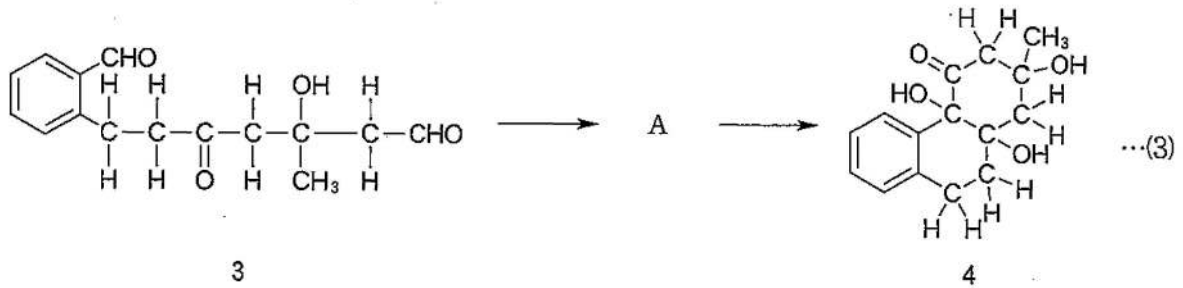
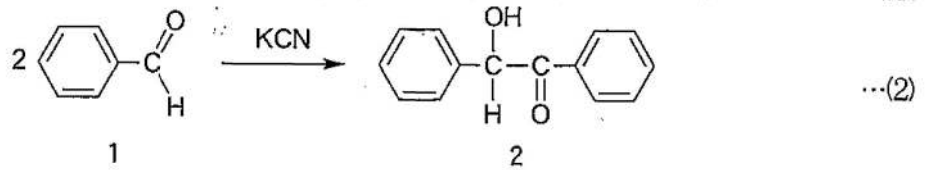


図1 エタノールの蒸留装置

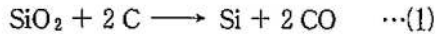
- 問1 空欄 **ア** ~ **カ** に入る適切な物質名や分類名称あるいは数字を答えよ。
- 問2 式(1)の空欄 **キ** ・ **ク** に入る適切な化学式を答えよ。
- 問3 古くなって白色固体が析出したベンズアルデヒド 0.400 g を 30.000 g の清浄なガラス製フラスコに測りとり、エタノールに溶解した後、十分な量のアンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱した。反応後の無色の溶液を捨て、フラスコ内をエタノールおよび純水で洗浄した後、乾燥したところ、フラスコの質量は 30.648 g であった。以下の問い(1)(2)に答えよ。ただし、試料のベンズアルデヒドの純度は、購入時 100% であったものとする。
- (1) 乾燥したフラスコの内壁はどのように変化しているか。15文字以内で説明せよ。
- (2) この実験で用いたベンズアルデヒドの純度を質量%で答えよ。

問 4 下線部①の反応における第 1 段階のベンゾイン縮合生成物 A の構造式を記せ。ただし、立体異性体を区別して考える必要はない。

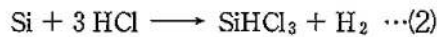
問 5 図 1 のような実験装置を用いるエタノール(沸点 78 °C)の蒸留は、図 1 の実験装置に大きな誤りがあるので、そのまま用いるのは非常に危険である。図 1 の実験装置の誤りを 40 文字以内で答えよ。

3. 次の文を読み、下記の問い(問1～問5)に答えよ。

ケイ素は地殻中で酸素の次に多く存在する元素である。ケイ素の単体は自然界には存在せず、酸化物を還元してつくる。例えば、式(1)に示したように二酸化ケイ素(ケイ砂)を電気炉中で融解し、コークスを用いて還元する。



二酸化ケイ素は結晶中では、1個のケイ素原子を  個の酸素原子が取り囲み、酸素原子を介してつながった立体的な網目構造をもつ化合物である。ケイ素の単体の結晶は金属光沢があり、電気伝導性は金属と非金属の中間を示す。高純度のケイ素は、集積回路などの半導体の材料として用いられているが、高純度のケイ素を得るには式(1)の方法で得られたケイ素の純度をさらに高める必要がある。その方法の一つとして、ケイ素を塩化水素と反応させてトリクロロシラン  $\text{SiHCl}_3$  として気体にし(式(2))、その後、精製したトリクロロシランを再び還元する方法により高純度のケイ素を得ている。



二酸化ケイ素を水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムとともに加熱融解すると、ケイ酸ナトリウム <sup>①</sup>を生じる。ケイ酸ナトリウムに水を加えて加熱すると、 と呼ばれる粘性の大きな液体が得られる。乾燥剤や吸着剤として利用されているシリカゲルは、 の水溶液に塩酸を加えて生じるケイ酸と呼ばれるゲル状の沈殿を、さらに加熱して脱水すると得られる。

窒素のような不活性な気体が、シリカゲルのような吸着剤の表面に結合して吸着する原理は分子間力によるものであり、その吸着量の変化は、窒素のような気体が水のような液体に溶解する場合の実験条件と気体の溶解度の変化に似ている。気体が液体に接して溶解する場合、(a)気体の圧力 <sup>②</sup>、(b)気体の体積、(c)気体と液体の温度、(d)液体の体積などの実験条件の変化は気体の溶解度の変化に関係したりしなかったりする。上の実験条件(a)~(d)のうち一つを変化させ、他の条件が一定の場合、気体の溶解度(mol/L)と変化させた実験条件の関係は図1のI~IIIのような形のグラフとなる。

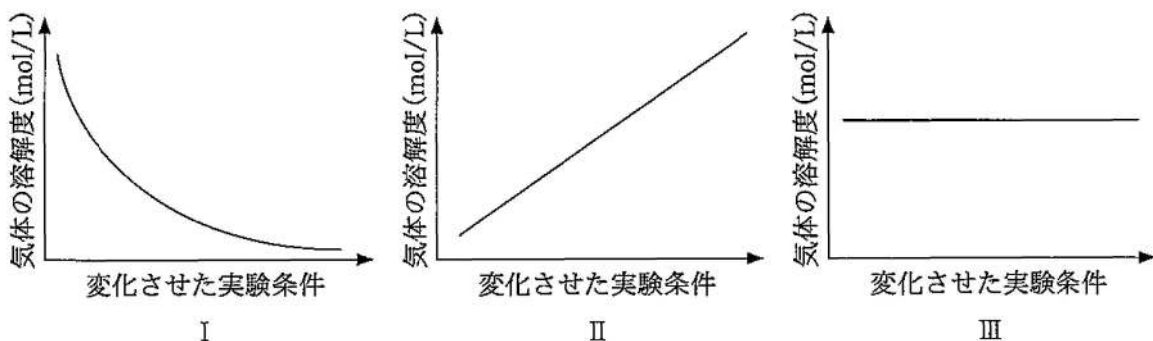


図1. 気体の溶解度と変化させた実験条件の関係





- 問 1 文中の空欄 **ア** には適切な数値を、空欄 **イ** には適切な語句を記せ。
- 問 2 式(2)において、ケイ素は固体であるが、その他の物質は気体である。式(2)の熱化学方程式を示せ。ただし、式中に物質の状態を示す必要はない。また、 $\text{SiHCl}_3$ (気体)の生成熱は  $513 \text{ kJ/mol}$ 、 $\text{HCl}$ (気体)の生成熱は  $93 \text{ kJ/mol}$  とする。
- 問 3 下線部①の反応を、二酸化ケイ素と炭酸ナトリウムについて化学反応式で示せ。
- 問 4 ケイ酸は、一般に  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  で表される組成の一定しない化合物である。純度 90 % の二酸化ケイ素 100 kg を原料として 130.5 kg の純粋なケイ酸が得られた。ケイ酸の  $n$  の値はいくらかを小数点以下第 1 位まで記せ。ただし、ケイ酸を得る過程の反応および処理は完全に行われたものとする。また、原料の二酸化ケイ素中には不純物として他のケイ素化合物は含まれないものとする。
- 問 5 図 1 の I ~ III のグラフで、それぞれ変化させた実験条件は下線部②の実験条件(a)~(d)のいずれか、記号で答えよ。ただし、複数の実験条件が該当する場合もある。

4. 次の文(I)と(II)を読み、下記の問い(問1～問6)に答えよ。ただし、硫化水素ガスを通したことによる水溶液の体積変化は無視するものとする。また、かっこ[ ]はモル濃度(mol/L)を表す。計算値の答えは有効数字2けたで記せ。

(I) 硫黄および硫黄を含む化合物は、化学工業などにおいて様々な用途に用いられている。単体の硫黄の利用例としては、天然ゴムにおける利用がある。ゴムの木の樹皮から得られる天然ゴム<sup>①</sup>は、おもにイソプレン  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$  が付加重合したポリイソプレンでできている。天然ゴムに数%の硫黄を加えて加熱する操作は [ア] という。この操作をしたゴムは弾性に富み、また、化学的安定性もよくなる。

硫黄を含む重要な化合物としては硫酸がある。一般には、濃硫酸として提供され、金属精錬、紡績および薬品製造など、多岐にわたって利用されている。濃硫酸の工業的製法は、まず、原油などから得られる硫黄を燃焼させて [イ] をつくる。次に、酸化バナジウム(V)を触媒として [イ] を空気で酸化して得られる [ウ] を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸としたものを、希硫酸に加えて濃硫酸にする方法である。硫酸は、車などのバッテリーとして使われている鉛蓄電池において用いられている。鉛蓄電池は、電解質水溶液である約30%希硫酸に、負極としての鉛と正極としての酸化鉛(IV)を浸したものである。鉛蓄電池は放電により起電力が低下しても、充電することより再使用できる。

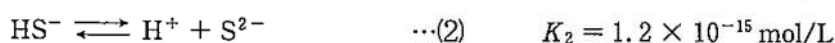
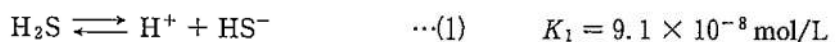
<sup>②</sup> 硫黄の水素化物である硫化水素は、火山性ガスや温泉水などに含まれる毒性の強い気体であり、水にわずかに溶けて、その水溶液は弱い酸性を示す。実験室において、硫化水素は金属イオンの分析に利用されている。

問1 文中の空欄 [ア] には適切な語句を、空欄 [イ] と [ウ] には適切な物質名を記せ。

問2 下線部①の、イソプレンが付加重合した天然ゴムの構造式を、異性体の関係がわかるように、設問1のポリ塩化ビニルに示された構造式にならって示せ。ただし、平均重合度は  $n$  とする。また、両末端を記す必要はない。

問3 下線部②の充電により、(i)電解質水溶液中の硫酸の濃度はどのように変化するかを記せ。また、(ii)その変化の理由となる化学反応式を、イオンを含まない式で示せ。

(II) 硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  は弱酸で、水溶液中では式(1)および式(2)のように2段階で電離している。式(1)および式(2)の平衡定数を  $K_1$  および  $K_2$  とすると、それらの平衡定数の値は以下のようである。

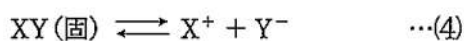


$K_1$  と  $K_2$  の積を  $K_{1,2}$  とすると、 $K_{1,2}$  は、各成分のモル濃度を用いて表される  $K_1$  および  $K_2$  の質量作用の関係式より、式(3)のように表される。

$$K_{1,2} = \boxed{\text{エ}} \quad \dots(3)$$

式(3)より、硫化水素水溶液中の硫化物イオン  $S^{2-}$  の濃度は水溶液の水素イオン濃度によって変化することがわかる。硫化水素飽和水溶液の硫化水素の濃度を  $0.10 \text{ mol/L}$  とすると、水素イオン濃度が  $0.30 \text{ mol/L}$  における硫化物イオンの濃度は  $\boxed{\text{オ}}$   $\text{mol/L}$  となる。

難溶性の塩  $XY$  を水に溶かし、飽和に達すると、わずかに溶けて電離している  $X^+$  および  $Y^-$  と固体の  $XY$  との間には式(4)のような溶解平衡が成り立つ。式(4)の平衡定数を  $K_3$  とすると、質量作用の法則から式(5)の関係が成り立つ。



$$K_3 = \frac{\boxed{\text{カ}}}{[XY]} \quad \dots(5)$$

このとき塩は難溶性のため固体のままほとんど溶けず、 $[XY]$  の値は一定とみなすことができるので、式(5)の  $[XY]$  を移項した式(6)を  $K_{sp}$  で表し、この  $K_{sp}$  を溶解度積という。

$$K_{sp} = \boxed{\text{カ}} = K_3 \cdot [XY] \quad \dots(6)$$

金属イオンを含む水溶液に硫化水素ガスを通すと、金属硫化物を生じる。金属硫化物の沈殿が析出するかどうかは、金属硫化物の溶解度積  $K_{sp}$  の値から推測することができる。硫化水素は非常に弱い酸であるので、酸性の水溶液中では溶解してもほとんど電離できない。したがって、この極めて小さな値の硫化物イオン濃度でも沈殿を生じるのは非常に溶解度積の値が小さい金属硫化物である。それに対して、塩基性の溶液中では、酸性の溶液中に比べて、より溶解度積の値が大きな金属硫化物でも沈殿の析出が可能になる。<sup>③</sup>

問 4 文中の空欄  $\boxed{\text{エ}}$  と  $\boxed{\text{カ}}$  には適切な式を、空欄  $\boxed{\text{オ}}$  には適切な数値を記せ。

問 5 水素イオン濃度が  $0.30 \text{ mol/L}$  で、硝酸鉛(II)の濃度が  $0.010 \text{ mol/L}$  の水溶液を作った。この水溶液に硫化水素ガスを通して飽和させたときの硫化水素の濃度を  $0.10 \text{ mol/L}$  とすると、溶液中に残っている鉛(II)イオンの濃度は最初の濃度の  $\frac{1}{Z}$  である。Z の値を記せ。ただし、硫化鉛(II)の溶解度積の値は  $5.0 \times 10^{-29} (\text{mol/L})^2$  とする。

問 6 下線部③の、塩基性の溶液中では、酸性の溶液中に比べて、より溶解度積の値が大きな金属硫化物でも沈殿の析出が可能となる理由を 45 文字以内で記せ。