

平成 27 年 度

理 科

物	理	1 ページ～ 8 ページ
化	学	9 ページ～17 ページ
生	物	18 ページ～26 ページ

注意事項

1. 監督者の許可があるまでは、中を見てはいけない。
2. 問題冊子に欠けている部分や印刷が不鮮明な箇所などがあれば申し出ること。
3. 解答用紙は、物理(その 1, その 2), 化学(その 1～その 4), 生物(その 1～その 4)の 3 科目分を綴ってある。

解答を始める前に、自分の選択する 2 科目に関係なく全科目の解答用紙に必ず受験番号を記入すること。なお、受験票の理科受験科目届の○で囲んだ科目以外を解答した場合は採点されないので注意すること。

4. 解答は、必ず解答用紙の所定の解答欄に記入すること。
5. 問題用紙の余白は、計算用紙として利用してもよい。

化 学

必要に応じて、以下の数値を使用せよ。原子量(H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, S = 32.1, K = 39.1, Mn = 54.9, Br = 79.9), ファラデー定数 = 9.65×10^4 C/mol, 気体定数 = 8.31×10^3 (L·Pa)/(K·mol) = 8.31 J/(K·mol), アボガドロ定数 = 6.02×10^{23} /mol, 1 atm = 1.01×10^5 Pa = 760 mmHg, $\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 5 = 0.699$, $\log_{10} 7 = 0.845$

数字は特に指定のない限り、有効数字2桁まで求めよ。

- 1 次の(文1), (文2)を読んで、以下の問いに答えよ。必要に応じて、図1に示す状態図を参照せよ。

(文1) 二酸化炭素は「炭酸ガス」, 「シーオーツ」とも呼ばれ、さまざまな用途に用いられている。また、燃焼や呼吸によって発生し、光合成にも利用されている。実験室で主に使用されている二酸化炭素は、緑色に塗装された「ボンベ」と呼ばれる高圧ガス容器に約 1.5×10^7 Pa で充填されたものである。この高圧容器が 22℃ で保管されている場合、容器内の二酸化炭素の状態は である。二酸化炭素は い場所に滞留しやすく、しかも無色無臭であるため、狭い空間で漏れた場合に高二酸化炭素血症を起こしやすい。二酸化炭素の高圧容器から内容物を急速に大気に放出すると、粉末状のドライアイスを生じる。ドライアイスは食品の保冷剤として用いられている。ドライアイスの小片を水に投入したとき、水と接触して生じる気泡は であり、大気中に生じた白い霧状の物質は である。

問 1 ~ にあてはまる適当な語句を記せ。ただし、 には物質の三態(気体, 液体, 固体)のいずれか、 には低, 高のいずれか、 と には物質名を記すこと。

問 2 下線部ではどのようなことが起こっているのか, 図 1 を参照して説明せよ。

問 3 ドライアイスで食品を冷却できる理由を述べよ。

問 4 二酸化炭素は大気中に 0.04 % (体積百分率) 程度含まれているが, 7.0 % を超えるとヒトは数分で意識を失う。容積 10 m^3 の密閉された部屋の二酸化炭素濃度が 7.0 % (体積百分率) であった。この部屋の二酸化炭素がすべてドライアイスに変わるとすれば, ドライアイスの体積は何 cm^3 か。ただし, 気体は標準状態にある理想気体と見なし, ドライアイスの密度は 1.6 g/cm^3 とする。

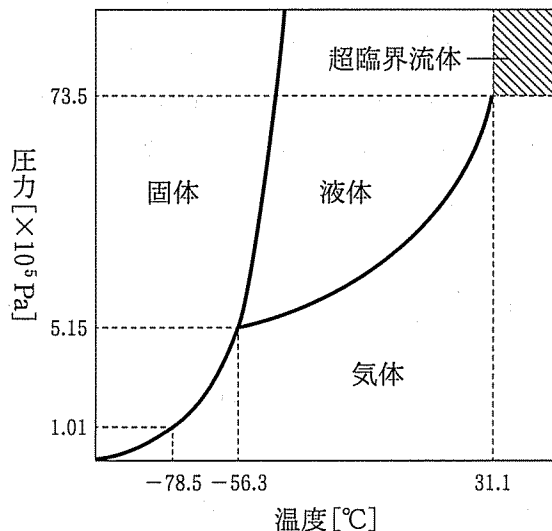
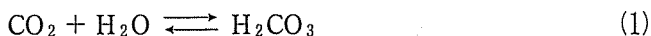


図 1 二酸化炭素の状態図

(図 1 は状態図の特徴を強調して示しており, 圧力や温度の目盛は正確ではない。)

(文2) 二酸化炭素は水に分子のまま溶解し、そのごく一部は水分子と反応して次に示す化学平衡が成立する。



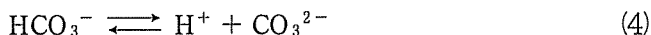
ここで、水に溶けた CO_2 はすべて H_2CO_3 になると仮定する。生成した H_2CO_3 は次のように電離する。



(2)式の電離定数 K_a は、 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ を用いて次のように表すことができる。

$$K_a = \boxed{5} \quad (3)$$

さらに、 HCO_3^- の一部は次のように電離するが、その電離定数は K_a に比べてきわめて小さい。



(3)式のとおり、 $-\log[\text{H}^+] = \text{pH}$ 、 $-\log K_a = \text{p}K_a$ と置くと、次のように表される。

$$\text{pH} = \boxed{6} \quad (5)$$

大気中にある二酸化炭素が水に溶解する場合、(1)式の平衡に達する速度はきわめて遅いが、血液中の赤血球内には炭酸脱水酵素が存在し、この反応を速めている。血液の緩衝作用のすべてが(2)式で表される炭酸の電離平衡によるものと仮定すれば、 37°C における $\text{p}K_a$ は6.10であり、正常な血液では $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $[\text{HCO}_3^-] = 2.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ なので、血液の pH は $\boxed{7}$ となる。

問 5 $\boxed{5}$ と $\boxed{6}$ にあてはまる文字や式を記せ。

問 6 $\boxed{7}$ にあてはまる数値を記せ。

問 7 塩化水素を血液 1 L あたり $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となるように血液に加えた。

このとき、血液の pH はいくらになるか。ただし、血液の緩衝作用のすべてが(2)式で表される炭酸の電離平衡によるものと仮定し、塩化水素の電離度は 1.0 とする。

2 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

浜松市西部に位置する浜名湖はニホンウナギの養殖で有名だが、一般に養殖魚の飼育には水質の管理が重要である。水質の指標の一つに COD (化学的酸素要求量) がある。COD は水中の被酸化性物質を酸化する時に消費される酸化剤の量を求め、それに対応する酸素の量に換算して表したものである。

COD は以下の操作により求められる。

- (1) 試料水 100 mL に硝酸銀水溶液を少量加え、沈殿をろ過する。ろ液に硫酸を加え、さらに約 5×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 10 mL を加えて、30 分間煮沸する。このとき、試料水中の被酸化性物質は酸化される。
- (2) (1)の溶液に、濃度を正確に 1.25×10^{-2} mol/L に調製したシュウ酸ナトリウム (NaOOC-COONa) 水溶液 10 mL を加えて混ぜる。溶液が無色になることを確認する。
- (3) ビュレットから(1)の約 5×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を、(2)の溶液に滴下する。溶液がわずかに赤紫色になったところを終点とする。
- (4) 濃度を正確に 1.25×10^{-2} mol/L に調製したシュウ酸ナトリウム水溶液 10 mL をコニカルビーカーにとり、硫酸を加えて加温し、ビュレットから(1)の約 5×10^{-3} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下する。この滴定により、過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度を知ることができる。

- 問 1 濃硫酸を水で希釈する際、水に濃硫酸を加えるか、濃硫酸に水を加えるか、解答欄の正しい方を丸で囲め。
- 問 2 この COD の測定における過マンガン酸カリウム 1 分子は酸素 1 分子の何倍の酸化力を有するか、分数で記せ。また、その理由を記せ。
- 問 3 中性あるいはアルカリ性条件下では過マンガン酸カリウムの酸化力は弱くなる。このときの酸化剤の働きを、電子 e^- を用いたイオン反応式で表せ。
- 問 4 問 3 のように、過マンガン酸カリウムの酸化力が弱くなるのを防ぐため、酸として硫酸を用いるが、塩酸を用いないのはなぜか、その理由を記せ。
- 問 5 下線部でどのような反応が起きたか、化学反応式で記せ。
- 問 6 この方法で COD を求める場合、操作(3)で加える過マンガン酸カリウム水溶液の量が多ければ多いほど、COD は高くなるか、低くなるか、解答欄の正しい方を丸で囲め。

3 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

シクロヘキサンは、ベンゼンに対して触媒を用いて水素付加反応をすることで工業的につくられている(図2)。シクロヘキサンは溶剤のほか、合成高分子の原料前駆体となるシクロヘキサノンやシクロヘキサノールの合成に用いられる。

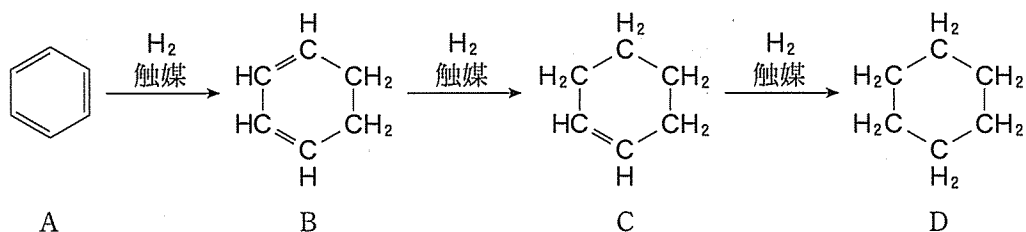


図2

問1 1.00 molのベンゼンをシクロヘキサンに変えるために必要な水素ガスは、水素を理想気体とみなしたとき、標準状態で何Lか。

問2 化合物Cに臭素を作用させると、化合物Eができる(図3)。

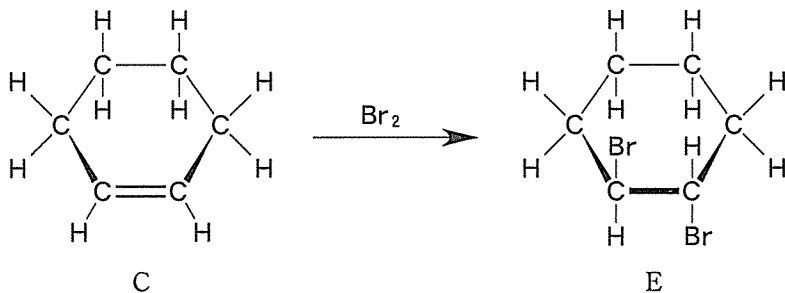


図3

化合物Bに2分子の臭素が付加反応して得られる生成物の異性体を図3の化合物Eの構造式にならってすべて示し、光学異性体が存在する場合には不斉炭素原子に*を付せ。ただし、光学異性体はいずれか一方のみ示すこと。

問 3 臭素には2つの同位体 ^{79}Br と ^{81}Br があり、その存在比は約 1 : 1 である。分子をイオン化して分子量に相当する数値で振り分けて検出することができる質量分析計を使って、臭素化シクロヘキサン $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ (分子量 163) を分析すると、図 4 のように分子の相対質量に対応する数値 162 と 164 に、ほぼ等しい高さの 2 本のピーク 1, 2 が観測される。なお、ピークの高さはその相対質量をもつ分子の数に比例している。臭素以外の元素については同位体が存在しないものとして以下の問いに答えよ。

- (1) 図 4 で 163 の数値にピークが観測されない理由を記せ。
- (2) 質量分析計を使って観測される化合物 E のピークを、ピーク高さも考慮に入れて、図 4 にならって図示せよ。

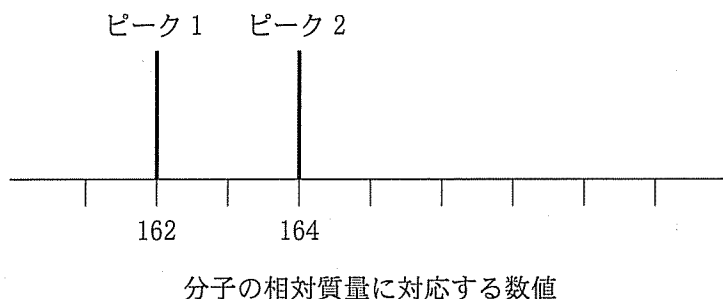


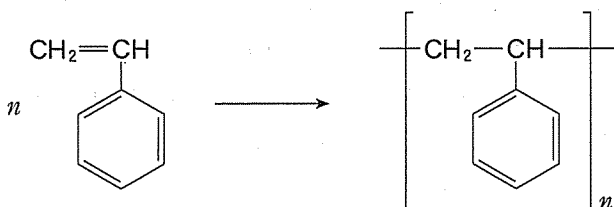
図 4

問 4 ベンゼンに比べて化合物 B と C の水素付加反応は進行が速く、反応の途中で化合物 B と C は、ほとんど存在しない。化合物 B と C が全く存在しないと仮定すれば、元素分析の結果からベンゼンとシクロヘキサンの割合を求めることができる。これらの仮定に基づいて以下の問いに答えよ。

- (1) ベンゼンの割合(物質量の比)をグラフの横軸に、反応途中の混合物の水素の質量に対する全質量の割合を縦軸にとり、ベンゼンが 100 % (反応開始の物質の百分率)、シクロヘキサンが 100 % (反応終了時の物質の百分率)、それぞれの化合物が 50 % (物質量の百分率) のとき、混合物の中の水素の質量に対する全質量の比の値はいくらになるか。これらの値を解答欄の図中に点で示し、各点の間を補うように線で結べ。
- (2) 反応の途中で混合物を取り出し元素分析を行ったところ、この混合物には水素が 10 % (質量百分率) 含まれていた。この混合物中のベンゼンとシクロヘキサンの物質量の百分率はいくらか。

- 4 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。ただし、構造式や反応は例にならって示すこと。また、計算において、高分子鎖の両末端の構造は無視し、数値は有効数字3桁で答えよ。

(例)



手術用縫合糸には絹糸をはじめとする天然高分子化合物に加え、多くの合成高分子化合物が使い分けられている。

たとえば、抜糸が必要な非吸収性縫合糸にはナイロン66をはじめ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四フッ化エチレンが用いられており、抜糸が不要な吸収性縫合糸、いわゆる『溶ける糸』にはポリグリコール酸やポリグリコール酸-ポリ(L-乳酸)共重合体が用いられる。

これらの合成高分子化合物の合成方法は反応様式により、いくつかに分類される。二重結合や三重結合などの 結合をもつ単量体はその結合を開いて分子間につながり 重合により、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四フッ化エチレンなどの高分子化合物が得られる。一方、1分子内に2個以上の官能基をもつ単量体は反応し、水などの低分子化合物を脱離する重合反応を 重合といい、ナイロン66やポリグリコール酸などの合成に用いられる。また、カプロラクタムを単量体とした 重合によって、代表的なポリ である が合成できる。グリコール酸(HO-CH₂-COOH)2分子から2分子の水が脱離した環状ジエステルであるグリコリドを単量体として、 重合を行うと、ポリグリコール酸が得られる。

問 1 ~ にあてはまる適切な語句を記せ。

問 2 カプロラクタムの構造式を記せ。

問 3 グリコリドからポリグリコール酸を合成する反応を例にならって記せ。

問 4 ヘキサメチレンジアミン 73.0 g とアジピン酸 73.0 g を単量体とする重合反応により、ナイロン 66 の合成を行った。重合反応が完全に進行し、得られた高分子が 1 分子からなる巨大な鎖状高分子であると仮定した場合、何 g のナイロン 66 が生成するか、計算過程とともに記せ。

問 5 問 4 に示した実験で得られたナイロン 66 の平均分子量(数平均分子量)は 1.13×10^6 であった。このとき、何 g の水が生成するか。