

(平 31 前)

理 科

| | ページ |
|-----|-------|
| 物 理 | 1～ 5 |
| 化 学 | 6～14 |
| 生 物 | 15～24 |
| 地 学 | 25～28 |

・ページ番号のついていない白紙は下書き用紙である。

注意 解答はすべて答案用紙の指定のところに記入しなさい。

| | |
|-----|------|
| 物 理 | 75 点 |
| 化 学 | 75 点 |
| 生 物 | 75 点 |
| 地 学 | 75 点 |

化 学

計算のために必要であれば、以下の値を用いなさい。

原子量：H 1.00 C 12.0 N 14.0 O 16.0 S 32.0

I 次の文章を読んで、問1～6に答えなさい。(配点18点)

白金は化学的に安定であり、特に酸に対する耐性が強い。そのため、白金を溶かすには、金を溶かす場合と同様に、アと呼ばれる液体が用いられる。

アは、共に強酸であるイとウを体積比1:3で混合した液体である。なお、銀はイには溶けるがウには溶けない。白金の結晶は面心立方構造を持つことが知られており、単位格子の中に含まれる原子の数はエ個である。この単位格子の一辺の長さを $a[\text{cm}]$ とすると、基本定数であるアボガドロ定数 N_A は、 a と白金の原子量 M 、密度 $d[\text{g}/\text{cm}^3]$ を用いてオと表される。最近では、同位体

濃縮したケイ素(^{28}Si 99.99%)の結晶で作製した球体の超精密計測により、高精度でアボガドロ定数が決定されている。ケイ素の結晶は図に示すようなダイヤモンド型構造を持ち、単位格子の中に含まれる原子の数はカ個である。この単位格子の一辺の長さを $b[\text{cm}]$ とし、原子を互いに接する球と仮定すると、原子半径 $r[\text{cm}]$ は b を用いてキと表される。

また、白金は様々な化学反応にクとして用いられることが多い。例えば排気ガスの浄化装置では、排気ガスを白金などの微粒子を含むフィルターに通することで有害物質を減少させている。このときに起こる反応の一つに、以下の反応がある。

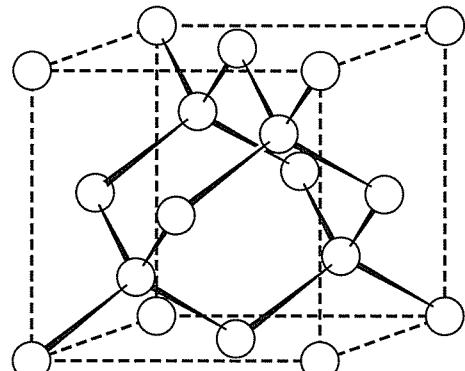
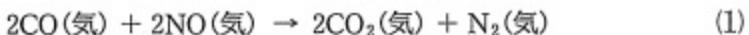


図. ダイヤモンド型構造の単位格子



この反応では一酸化炭素が酸化され、一酸化窒素が還元されている。一酸化炭素の燃焼熱が 283 kJ/mol 、一酸化窒素の生成熱が -90 kJ/mol であるとき、反応式(1)で表される反応の反応熱は ケ kJ である。

問 1 空欄 ア ~ ウ にあてはまる語句を答えなさい。

問 2 空欄 工 , 力 にあてはまる数値を答えなさい。

問 3 空欄 才 , 千 にあてはまる文字式を答えなさい。

問 4 ケイ素同位体 ^{28}Si のみでできた結晶の単位格子の体積は $1.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ である。この結晶 1.0 kg の体積を有効数字 2 衔で算出しなさい。なお、 ^{28}Si の質量は 1 mol あたり 28 g とし、アボガドロ定数 $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ を用いなさい。計算の過程も書きなさい。

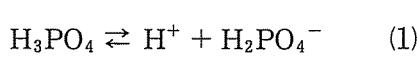
問 5 空欄 ク にあてはまる語句を答えなさい。また、 ク が変化させるものを次の(A)~(E)からすべて選んで記号で答えなさい。

- (A) 反応経路 (B) 反応熱 (C) 活性化エネルギー
(D) 反応速度 (E) 平衡定数

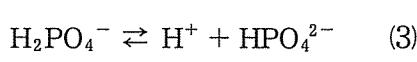
問 6 空欄 ケ にあてはまる数値を答えなさい。

II 次の文章を読んで、問1～3に答えなさい。(配点19点)

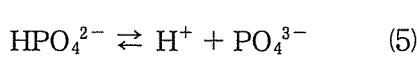
リンには、代表的な2種類の [ア] が存在する。分子式が P_4 と示される黄リン(白リン)は、淡黄色のろう状の固体で反応性に富み、空气中では自然発火するため、通常は [イ] 中に保存する。一方、[ウ] は赤褐色の粉末であり、多数のリン原子が共有結合した構造を持ち、黄リンに比べて反応性が乏しい。リンを空气中で燃焼させると、[エ] が生成する。この粉末に水を加えて加熱すると、リン酸(H_3PO_4)が得られる。リン酸は水中において3段階で電離する。その電離平衡および電離定数は、以下のように表される。



$$K_1 = \frac{[H^+] [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad (2)$$

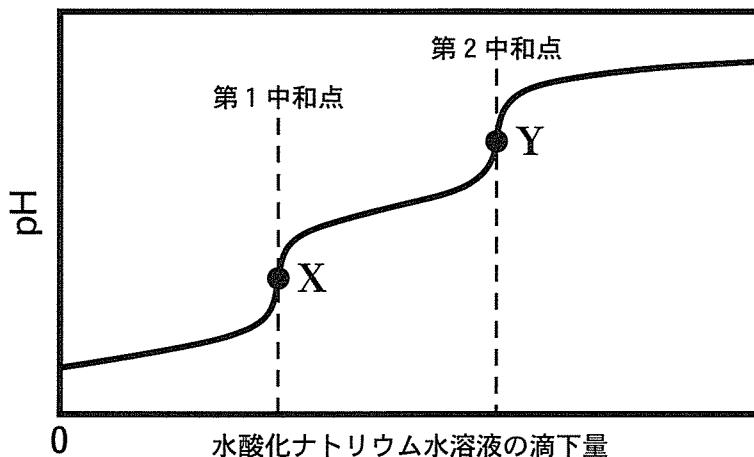


$$K_2 = \frac{[H^+] [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad (4)$$



$$K_3 = \frac{[H^+] [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad (6)$$

0.10 mol/L のリン酸 10 mL を純水で 100 mL に希釈した。この溶液を 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液で滴定する実験を行った。この時の滴定曲線を下図に示した。



リン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下していくと、図のように急激にpHが上昇する第1中和点(点X)が見られる。点Xにおける0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液の滴下量は、A mLである。点Xにおいては、以下の(7)式で示される平衡反応が生じ、 $[H_3PO_4] = [HPO_4^{2-}]$ となる。



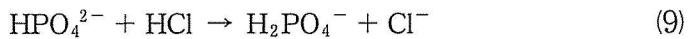
したがって、(2)式と(4)式より、

$$K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2 [HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} = [H^+]^2 \quad (8)$$

という関係が成り立つ。よって、点XにおけるpHはBと計算される。0.10 mol/L水酸化ナトリウム水溶液をさらにC mL滴下すると、第2中和点(点Y)が見られる。点YにおけるpHは、第1中和点と同様に求めると9.6となる。点Xは、指示薬として(a)フェノールフタレイン・メチルオレンジを用い、(b)赤・青・緑・黄・無色から(c)赤・青・緑・黄・無色への変色を確認することによって判定できる。

0.10 mol/Lのリン酸水素二ナトリウム(Na_2HPO_4)水溶液10 mLと0.10 mol/Lのリン酸二水素ナトリウム(NaH_2PO_4)水溶液10 mLを混合し、純水で100 mLに希釈して溶液1を作製した。溶液1において、ナトリウム塩は完全に電離し、(3)式の平衡のみが起こるとすると、pHは(4)式よりDと計算される。ここでは、(1)式と(5)式の平衡および水の電離が無視できると考える。

100 mLの溶液1に1.0 mol/Lの塩酸(HCl)を0.20 mL添加し、溶液2を作製した。添加する塩酸の体積は少量であるので、溶液2の体積は100 mLに近似できるとする。塩酸の添加により、以下に示した(9)式の反応が進むとすると、溶液2におけるリン酸水素イオン(HPO_4^{2-})の濃度はE mol/Lに、リン酸二水素イオン($H_2PO_4^-$)の濃度はF mol/Lになる。ここでは、(9)式の反応で生じたりん酸二水素イオンの解離は無視してよい。



したがって、溶液2におけるpHは、(4)式により G と計算される。このように、溶液1は、少量の塩酸を添加してもpHはあまり変化せず、pHをほぼ一定に保つ緩衝液として使用できる。

問1 空欄 ア ~ ウ にあてはまる語句を答えなさい。また、空欄 工 にあてはまる化学式を答えなさい。

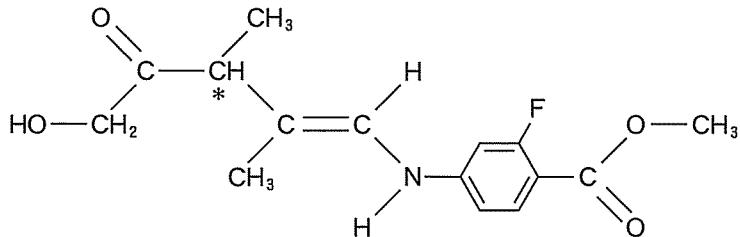
問2 空欄 A ~ G にあてはまる数値を有効数字2桁で答えなさい。

ただし、 $K_1 = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $\log_{10} K_1 = -2.1$, $K_2 = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $\log_{10} K_2 = -7.2$, $K_3 = 4.5 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$, $\log_{10} K_3 = -12$ を用いなさい。
計算に必要であれば、 $\log_{10}(a \times b) = \log_{10}a + \log_{10}b$,
 $\log_{10}a^n = n \log_{10}a$ の関係式、および $\log_{10}2.0 = 0.30$, $\log_{10}3.0 = 0.48$ の値を用いなさい。

問3 下線部(a)~(c)にあてはまる語句を、{ }の中からそれぞれ1つずつ選んで答えなさい。

III 以下の文章(a)～(i)を読んで、問1～5に答えなさい。なお、構造式は下記の例にならって書きなさい。(配点19点)

[構造式の記入例(*印は不斉炭素原子を示す。)]



- (a) 化合物A(分子式 $C_9H_{12}O$)はベンゼン環をもつ化合物であり、2種類の構造異性体が存在する。
- (b) 化合物Aに濃硫酸を加えて加熱すると化合物Bが得られ、化合物B(1分子)に水素(1分子)を付加させると化合物C(1分子)が得られた。化合物Cはベンゼンとプロパンから合成することもできる。
- (c) 化合物Bをオゾン(O_3)と反応させると、化合物Dと化合物Eが生成した。
- (d) 化合物Dの水酸化ナトリウム水溶液に対してヨウ素を加えたところ、化合物Fのナトリウム塩および特有の臭気をもつ黄色の沈殿が生成した。化合物Fはトルエンを過マンガン酸カリウム水溶液中で加熱しても合成できる。
- (e) 化合物Eをアンモニア性硝酸銀水溶液へ加えたところ銀鏡反応が観察され、さらに酸化するとギ酸が得られた。
- (f) 化合物Cを酸素で酸化したのち、硫酸で分解すると化合物Gと化合物Hが生成した。

(g) 化合物 G と塩化ベンゼンジアゾニウムを反応させると赤橙色の化合物が生成した。

(h) 化合物 G に臭素水を十分に加えると、化合物 I の白色沈殿が生じた。

(i) 化合物 H は化合物 J の熱分解(乾留)によって合成することもできる。

問 1 下線部(ア)の化合物名と分子式を書きなさい。

問 2 化合物 C と化合物 J の化合物名を書きなさい。

問 3 化合物 D と化合物 I の構造式を書きなさい。

問 4 下線部(イ)の化合物名と、この化合物が生成する反応名を書きなさい。

問 5 化合物 A の 2 種類の構造異性体の構造式をそれぞれ書きなさい。不斉炭素原子が含まれている場合には、その炭素原子に*印を付けなさい。

IV 次の文章を読んで、問1～6に答えなさい。(配点19点)

ニワトリ卵白に含まれる卵白タンパク質の50%以上は、オボアルブミンという複合タンパク質であり、栄養学的にアミノ酸供給源として重要な役割を果たしている。この卵白に約5倍量の水を加えて親水コロイドとし、少量の塩化ナトリウムを(a)加えた。得られた水溶液(A液とする)を試験管に3mL取り、6mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を1mL加えて振り混ぜ、さらに、0.05mol/Lのある水溶液を(b)2～3滴加えたところ、赤紫色になった。これを ア 反応といい、一般的に、
イ 個以上の ウ 結合を有するペプチドの検出に用いられる。一方、別の試験管にA液を3mL取り、濃硝酸を数滴加えて加熱し、冷却後、6mol/Lのアンモニア水を加えると橙黄色を呈した。これを エ 反応といい。この呈色は、卵白タンパク質の構成アミノ酸のうち、特定のアミノ酸(c)の側鎖が、 オ 化されることによって生じる。さらに、卵白タンパク質を精製して得られたオボアルブミンを酸性水溶液に溶解後、加熱したところ、沈殿が生じた(d)。この沈殿をろ過し、ろ液にフェーリング液を加えて加熱したところ、赤色沈殿が生じた(e)。

問1 空欄 ア ~ オ にあてはまる語句もしくは数字を答えなさい。

問2 下線部(a)の操作のかわりに、多量の塩化ナトリウムを加える操作を行うと、この親水コロイドのコロイド粒子はどうなるか答えなさい。

問3 下線部(b)の水溶液中に含まれる金属イオンをイオン式で答えなさい。

問4 下線部(c)のアミノ酸の中の一つは、炭素、水素、酸素、窒素のみからなり、1分子中に-NH₂を1個含んでいた。このアミノ酸の元素分析の結果は、炭素59.7%，水素6.1%，窒素7.7%(質量%)であった。このアミノ酸の組成式を答えなさい。

問 5 下線部(d)の現象を何というか答えなさい。また、この現象が生じた理由を20字以内で説明しなさい。ただし、句読点も字数に含まれるものとする。

問 6 下線部(e)から、ある官能基の存在がわかった。この官能基の存在から、オボアルブミンには糖類が含まれていることが推察される。この官能基名を日本語で答えなさい。また、下線部(e)の赤色沈殿の化学式を答えなさい。