

理科問題紙

平成 30 年 2 月 25 日

自 14:00

至 16:00

答案作成上の注意

1. 理科の問題紙は 1 から 24 までの 24 ページである。
2. 解答用紙は、生物 ⑦, ⑧, ⑨, 化学 ⑩, ⑪, ⑫, ⑬, 物理 ⑭, ⑮, ⑯ の 10 枚である。
3. 生物, 化学, 物理のうち 2 科目を選択すること。
4. 解答はすべて解答用紙の指定された箇所に書くこと。
5. 試験開始後 30 分以内に選択する科目を決定すること。
6. 問題紙と草案紙は持ち帰ること。

化 学

1 ~ 3 に答えなさい。必要であれば以下の原子量を用いよ。

H : 1.0, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, Fe : 56.0

1 元素の水への溶解性について以下の説明文を読み、問 1 ~ 問 7 に答えなさい。

塩が水に溶けるときには、電離した陽イオンや陰イオンと、極性のある水分子①との間には静電的な引力が働き、水分子に囲まれた陽イオンや陰イオンが(あ)イオンとなって水中に分散している。この(あ)エネルギーよりも大きな結合エネルギーを持つ塩は難溶となる。水に難溶な物質の水への溶解度を示す指標として溶解度積がある。表 1 に様々な水酸化物の溶解度積を示した。表 1 から pH = 7 の水酸化鉄(Ⅱ)と水酸化鉄(Ⅲ)の飽和水溶液中の鉄の濃度はそれぞれ(い) mol/L と $1 \times 10^{(き)}$ mol/L と計算され、水酸化鉄(Ⅱ)は水にかなり可溶なのに対して、水酸化鉄(Ⅲ)はほぼ水に不溶であることがわかる。水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムはどちらも中性の水溶液に可溶な物質であるが、水酸化ナトリウムを添加して pH = 12 にした水酸化マグネシウムの飽和水溶液中のマグネシウムイオンの濃度は $1.2 \times 10^{(け)}$ mol/L と計算され、水酸化マグネシウムはアルカリ性の水に難溶な物質であることが示される。

図 1 は各元素の安定な価数とそのイオン半径を示した図で、元素の水への溶解性を 3 つの領域 A, B, C に区分している。例えば溶液中の Fe^{2+} のイオン半径は 0.078 nm で、価数は 2 であるので領域 A に属する。図 1 の左上端に存在する元素はイオンが大きく価数は 1 なので、イオン球体の表面のプラスの電荷密度は低く、図 1 の右下に行くに従ってその電荷密度は高くなる。領域 A に属するアルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素が一般的に水への溶解度が高いのは、これらの陽イオンに(あ)する水分子の数が比較的多く、大きな(あ)エネルギーを持つためと解釈できる。一方、+2 の酸化数を持つアルカリ土類金属

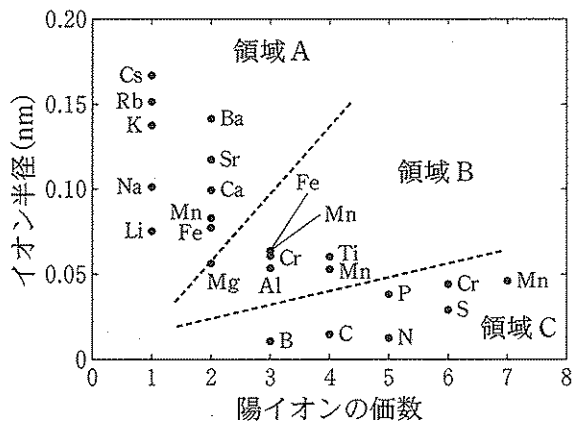
元素の (お) や (か) は可溶なのに対して、(き) や (く) は難溶または不溶である。このような塩の種類による相違は、正負の異なる荷電粒子間の引き合う力がそれぞれの電荷の積に比例するという法則を塩の結合エネルギーに当てはめると理解できる。

マグネシウムのように領域 A と領域 B との境界付近の元素では前述のようにアルカリ性の中で水酸化物として沈殿しやすくなる。というのも、 Mg^{2+} のイオン半径は Ca^{2+} のおよそ半分なため、 Mg^{2+} の表面の電荷密度は Ca^{2+} のそれの約 4 倍となる。そのため水溶液中の水酸化物イオンが Ca^{2+} の場合よりも Mg^{2+} にずっと強く引き寄せられ、(あ) していた水分子を押しおき Mg^{2+} と結合し、マグネシウム水酸化物として沈殿するからである。領域 B にあるチタン(IV)、鉄(III)、クロム(III)およびアルミニウム(III)の水酸化物の溶解度積の値(表 1)^③ はどれも不溶または難溶であることを示している。さらに図 1 の右下のイオン表面電荷密度が非常に高い領域 C に存在する典型元素はもはや単独のイオンとしては存在できず、酸素と結合して水に可溶な陰イオンを形成する。例えばホウ素、炭素、窒素、リンおよび硫黄は、それぞれ、ホウ酸イオン、炭酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオンを形成する。同様にクロムやマンガ
ンから形成される (け) イオンや過マンガン酸イオンも水に可溶である。^④

表 1 水酸化物の溶解度積(室温)

化学式	溶解度積 (単位省略)
$Fe(OH)_2$	8×10^{-15}
$Fe(OH)_3$	1×10^{-38}
$Ca(OH)_2$	5×10^{-5}
$Mg(OH)_2$	1.2×10^{-11}
$Ti(OH)_4$	8×10^{-54}
$Cr(OH)_3$	6×10^{-32}
$Al(OH)_3$	5×10^{-33}

図 1



問 1 下線部①のように、水分子が極性を持つ理由を 80 字以内で述べよ。

問 2

あ

 にあてはまる用語を漢字 2 文字で示せ。

問 3

い

 ~

え

 にあてはまる数値を記入せよ。

問 4 下線部②の

お

 ~

く

 に入る用語の組み合わせについて、以下の(a)から(d)の中から適当なものを 1 つ選び、記号で答えよ。

(a) (お) 硫酸塩 (か) 塩化物 (き) 炭酸塩 (く) 硝酸塩

(b) (お) 硫酸塩 (か) 炭酸塩 (き) 塩化物 (く) 硝酸塩

(c) (お) 炭酸塩 (か) 塩化物 (き) 硫酸塩 (く) 硝酸塩

(d) (お) 塩化物 (か) 硝酸塩 (き) 硫酸塩 (く) 炭酸塩

問 5 下線部③について、濃度がそれぞれ 0.010 mol/L の鉄(III)、クロム(III)およびアルミニウム(III)の混合標準溶液を作製する場合、理論上 pH をどのように調整すれば水酸化物の沈殿は生じないか。表 1 の値を用いて計算して答えなさい。

問 6

け

 にあてはまる物質名を一つ記載せよ。

問 7 下線部④の +7 以外に比較的安定なマンガンの酸化数は +2, +3, +4 がある。マンガンの酸化数が +2, +3, および +4 の時の水への溶解性について図 1 を参考にして 60 字以内で記述せよ。元素記号や数字を使用する場合は、下の例にならって表記すること。

(例)

Mn	(II)	,	+	2	,	Mn	2+
----	------	---	---	---	---	----	----

2 以下の文章を読み、問1～問7に答えなさい。

酸素は地球の大気や水、地殻中の岩石などの構成元素であり、地殻中で最も量の多い元素である。二原子分子の単体である酸素 O_2 は、地球の大気中に体積比で 21 % 存在し、生物の呼吸に不可欠な気体である。しかし、地球上の大気の酸素濃度は常に一定だったわけではなく、現在の酸素濃度の一万分の一の時代もあった。酸素は当初、地球大気に多量に含まれていた水蒸気の光分解によって生成していた。その後、地球上に誕生したシアノバクテリアなどの生命体が、 によって酸素を供給し始めた。しかし、生成された酸素は地球上の還元性物質と化合し酸化物の生成のために消費されたため、大気中の酸素濃度は長い間低いままであった。その後、生物圏の拡大とともに、酸素濃度が徐々に上昇していった。大気中の酸素濃度の増加とともに、大気の上層では太陽からの強い によって、酸素から がつくられ、 の大部分を吸収して地上の生物を保護するようになった。

酸素は、水中にも存在し、水中生物の生存を支えている。しかし、水が汚染され、酸素を消費する有機物質などの存在や微生物活動が盛んになると水中の溶存酸素量が減少し、水中の生物が酸素欠乏状態になる。

問 1 下線部①において、地殻中の存在比(質量%)が3番目と4番目に多い元素を元素記号で示せ。

問 2 ~ に当てはまる語句を記せ。

問 3 下線部②のように酸素は水の光分解でも生じるが、酸素を実験室で得るには、過酸化水素の分解反応がよく使われる。標準状態で 2.0 L の酸素を得るためには 10 % の過酸化水素水何 mL が必要か。10 % 過酸化水素水の比重を 1.0 として計算し、有効数字 2 桁で示せ。

問 4 下線部③のように酸素との化合によって生成する酸化物は多種にわたるが、非金属元素の酸化物が水と反応するとオキソ酸を生じる。以下のオキソ酸の組み合わせのうち酸性の強い順に左から並んでいるものを全て選び記号で答えよ。

- (a) HClO , HClO_4 (b) H_2SO_4 , H_2SO_3 (c) HClO_4 , H_3PO_4
(d) HNO_3 , HNO_2 (e) HClO_2 , HClO_3

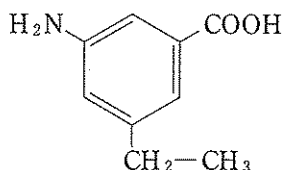
問 5 現在私たちが製錬によって鉄を得る際の原料である鉄鉱石(赤鉄鉱 Fe_2O_3 や磁鉄鉱 Fe_3O_4)は、酸素によって酸化された鉄が地殻中に蓄えられたものである。1.0トンの鉄鉱石が結合している酸素の量は標準状態で何Lの酸素分子に相当するか。ただし、鉄鉱石は不純物を含まず、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が質量比で1:1で存在するものとして、有効数字2桁で計算せよ。また、赤鉄鉱をコークスによって還元して鉄を得る時の、溶鉱炉で起こる反応を化学反応式で示せ。

問 6 (5) をヨウ化カリウム溶液に通じた時に起こる反応を化学反応式で示せ。

問 7 下線部④の酸素を消費する有機物質など、水の有機汚濁を示す指標に化学的酸素要求量(COD)がある。これは試料水に含まれる有機物を、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤で硫酸酸性下において酸化分解したときに使われる酸化剤の消費量を、酸素を酸化剤として用いた場合の酸素の量に換算したものである。試料水に有機物とともにヨウ化物イオンが含まれるとき、CODの値はどのように変化するか、次の中から選び記号で答えよ。

- (a) 変化しない (b) 大きくなる (c) 小さくなる

- 3 次の(I), (II)について答えなさい。ただし、有機化合物の構造は、下図の例を参考にして構造式で表せ。



- (I) 分子内にヒドロキシ基のある有機化合物A~Eについて、以下の文章を読み、問1~問5に答えなさい。

ある種の微生物は、グルコースを分解してエネルギーを得る際に、分解産物として化合物Aと二酸化炭素を生じる。この反応は (あ) とも呼ばれ、パンの製造過程など、人間の生活の中でも利用されている。

化合物Aと化合物Bを適当な条件で酸化すると、化合物Aからはカルボン酸が生じたが、化合物Bはほとんど酸化されなかった。130~140℃に熱した濃硫酸に化合物Aを加えると、化合物Bの構造異性体である化合物Fが生じた。分子式が同じであるにも関わらず、化合物Bと化合物Fの沸点は大きく異なっていた。^①

化合物C、Eをそれぞれ36.0mg測りとり完全燃焼させると、どちらからも二酸化炭素52.8mgと水21.6mgを生じた。化合物C~Eはいずれも水によく溶け、分子内に不斉炭素が存在する。それぞれの水溶液について行った分析の結果を下表にまとめる。

	化合物C	化合物D	化合物E
分子量	90	105	150
銀鏡反応	陰 性	陰 性	陽 性
ヨードホルム反応	陽 性	陰 性	陰 性
ニンヒドリン反応	陰 性	陽 性	陰 性

問 1 (あ) に当てはまる言葉を答えなさい。

問 2 化合物 B, F の構造を書け。

問 3 下線部①について、沸点が高いのはどちらか記号で答えよ。また、その理由を 60 文字以内で記述しなさい。

問 4 化合物 C, D の構造を書け。ただし、光学異性体は区別しなくてもよい。

問 5 化合物 E は核酸の構成成分であることが分かった。化合物 E の名称を書け。また、化合物 E に関する以下の記述(a)~(e)のうち、正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (a) 核酸が「酸」とよばれるのは、水溶液中で鎖状構造となった化合物 E にカルボキシ基が含まれているからである。
- (b) RNA の構成成分である。
- (c) DNA の構成成分である。
- (d) 核酸中の化合物 E に由来するヒドロキシ基同士が水素結合を形成し、核酸の二重らせん構造を安定化している。
- (e) 核酸中では、化合物 E とリン酸部分が縮合重合し鎖状構造を作っている。

(II) 以下の文章を読んで問1～問3に答えなさい。

スチレンに少量の α -ジビニルベンゼンを混ぜて重合させると、水に不溶性のポリスチレン樹脂ができる。これに濃硫酸を反応させると 樹脂を作製できる。一方、分子中に塩基性の官能基を持つ樹脂を 樹脂という。これらの樹脂は、実験室や工場などで幅広く利用されている。

円筒状の筒(カラム)に 樹脂を充填して以下の操作1～操作4を順番に行った。

(操作1) カラムの上部からグリシン(等電点6.0)、グルタミン酸(等電点3.2)、リシン(等電点9.7)が溶けた水溶液Ⅰを流し、水溶液Ⅰと同じpHの洗浄用水溶液で十分に洗浄した。この間、カラムの下部から出てくる溶液をすべて回収し、回収液Aとした。

(操作2) カラムの上部から水溶液Ⅱを流し、カラムの下部から出てくる溶液を回収し、回収液Bとした。

(操作3) カラムの上部から水溶液Ⅲを流し、カラムの下部から出てくる溶液を回収し、回収液Cとした。

(操作4) 回収液A～Cを分析したところ、それぞれ1種類のアミノ酸を含んでいた。

問1 , にあてはまる語句を書け。

問2 水溶液Ⅰ～ⅢのpHとして適切なものを選び記号で答えよ。ただし、カラム内部の反応による溶液のpH変化は無視する。

- ① 2.0 ② 5.0 ③ 8.0 ④ 11.0

問 3 回収液 B に含まれるアミノ酸名を答えよ。また、回収液 B 中におけるこのアミノ酸の構造を書け。複数の構造が考えられる場合はすべてを書くこと。