

平成 31 年 度

理 科

物	理	1 ページ～11 ページ
化	学	12 ページ～22 ページ
生	物	23 ページ～32 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, Na = 23.0, K = 39.1,

Rb = 85.5

アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

1 気圧 = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 1 nm = 10^{-9} m

$\sqrt{2} = 1.41$ $\sqrt{3} = 1.73$ $\sqrt{5} = 2.24$ $\sqrt{7} = 2.65$

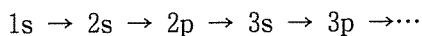
$\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 5 = 0.70$ $\log_{10} 7 = 0.85$

数字は特に指定のない限り、有効数字 2 桁まで求めよ。

1 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

原子中の電子殻には電子が収容される電子軌道があり、s 軌道、p 軌道、d 軌道のように名称がついている。K 殻は原子核を中心とした球の形をしており、この球内に電子が存在する確率が最も大きいと考えられる。これを 1s 軌道という。L 殻は 1s 軌道より半径の大きな球の形をした 2s 軌道と、原子核を中心として互いに直交した^あ垂鈴形の 3 つの 2p 軌道(2p_x, 2p_y, 2p_z)からなっている。M 殻は 1 つの 3s 軌道、3 つの 3p 軌道、5 つの 3d 軌道からなっている。

これらの軌道には、1 つの軌道につき 2 個までしか電子が入らない。また、電子は次に示すようにエネルギーの低い軌道から順に入る。



p 軌道の p_x, p_y, p_z のように、エネルギーが等しい複数の軌道があるときには、電子はできるだけ別の軌道に入っていく。これらの電子軌道を使って、原子の最も安定な電子配置を最外殻電子について記すと、最外殻電子 4 個の炭素原子では、たとえば、2s 軌道に 2 個、2p_x 軌道に 1 個、2p_y 軌道に 1 個電子が入る場合、2s(2), 2p_x(1), 2p_y(1) のように表すことができる。しかし、この電子配置

(a)

では、共有結合を形成するための不対電子が2個しかないため、メタン分子 CH_4 において4つの共有結合が形成されることが説明できない。

L. C. ポーリングは、混成軌道という概念を提唱して、 CH_4 分子の形成と立体構造を矛盾なく説明した。まず、炭素原子の2s軌道の電子1個を電子が入っていない2p軌道に移動させて4個の不対電子をつくり、さらに不対電子が存在する4つの軌道を混成することによって、同じエネルギーと形状をもつ4つの新しい軌道をつくる(図1)。このように、1つのs軌道と3つのp軌道を混成してつくられる軌道を sp^3 混成軌道という。 sp^3 混成軌道は、正四面体の各頂点方向に向いており、それぞれの混成軌道には1個ずつ不対電子が入っているので、それらの不対電子が水素原子の 1 軌道の電子と電子対をつくることによって、炭素原子と水素原子の間に共有結合が形成される。

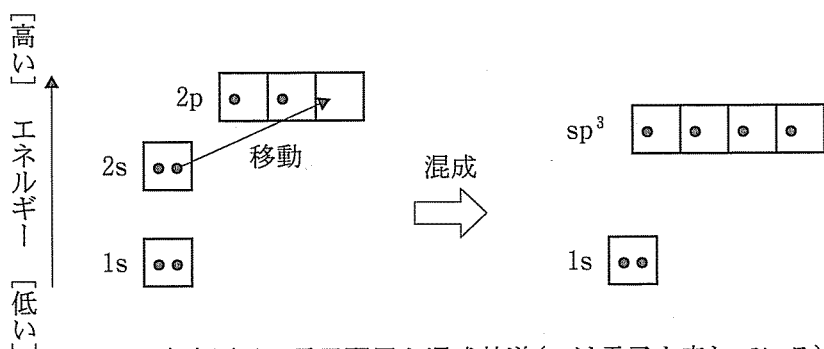


図1 炭素原子の電子配置と混成軌道(●は電子を表している)

エチレン分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ では、下線部(b)の操作によってつくられた炭素原子の4個の不対電子のうち、2s軌道1つと2p軌道2つを混成して、 sp^2 混成軌道と呼ばれる新たな3つの軌道がつくられる。このようにしてつくられた3つの sp^2 混成軌道のエネルギーや形状は等しく、また、同一平面上にあって、互いに 120° の角度をなす。それぞれの sp^2 混成軌道には1個ずつ不対電子が入っているが、このうち、2つの混成軌道にある電子は水素原子の 1 軌道の電子と電子対をつくって炭素原子-水素原子間の共有結合を形成し、もう1つの混成軌道にある電子は、他の炭素原子の 2 軌道の電子と電子対をつくって炭

素原子-炭素原子間の共有結合を形成する。それぞれの炭素原子には、2p 軌道に1個の対電子が存在し、これらの対電子が電子対をつくることによって、炭素原子-炭素原子間にもう1つの共有結合が形成される。このように、混成軌道の考え方をを用いると、エチレンの二重結合は2種類の共有結合から形成されていることがわかる。

ダイヤモンドと黒鉛は炭素の である。ダイヤモンドは、炭素原子が隣接する 個の炭素原子と共有結合して正四面体形となり、それが繰り返された構造をもつ共有結合結晶である。黒鉛は、各炭素原子が隣接する 個の炭素原子と共有結合して正六角形が連なった平面網目構造をつくり、それが何層も重なり合ってきた共有結合結晶である。ダイヤモンドと黒鉛の構造や性質の違いは、ダイヤモンドの炭素原子は 軌道を形成し、黒鉛の炭素原子は 軌道を形成すると考えることによって説明できる。

問 1 ~ にあてはまる最も適当なものを、次の(ア)~(ソ)から選び、その記号を記せ。同じ記号を繰り返し使用してもよい。

- | | | | |
|---------|---------------|---------------|-----------|
| (ア) 1s | (イ) 2s | (ウ) 2p | (エ) 3s |
| (オ) 3p | (カ) sp^3 混成 | (キ) sp^2 混成 | (ク) sp 混成 |
| (ケ) 1 | (コ) 2 | (サ) 3 | (シ) 4 |
| (ス) 同族体 | (セ) 同位体 | (ソ) 同素体 | |

問 2 酸素原子について、最外殻電子の最も安定な電子配置を下線部(a)の例にならって記せ。

問 3 ダイヤモンドは電気伝導性を示さないが、黒鉛は電気伝導性を示す。黒鉛が電気伝導性を示す理由を記せ。なお、説明文には「混成」の語句を含めること。

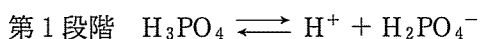
問 4 ダイヤモンドの結晶の単位格子は1辺0.36 nmの立方体で、単位格子中に8個の原子を含む。ダイヤモンド結晶の密度(g/cm^3)を求めよ。

問 5 黒鉛とダイヤモンドの燃焼熱は、それぞれ 393.7 kJ/mol 、 395.6 kJ/mol である。黒鉛 1 mol からダイヤモンド 1 mol ができるときの反応熱 (kJ) を求めよ。

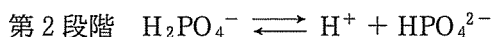
2 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

リンを空气中で燃やすと、白色の化合物が得られる。この化合物に水を加えて⁽¹⁾加熱すると、リン酸 H_3PO_4 になる。リン酸は、 と の気体を用いる燃料電池の電解質として用いられている。このリン酸形燃料電池では、負極で が反応して発生した が電解質中を正極に移動し、電子は導線を通して正極に移動するため、結果として、正極では が生成する。

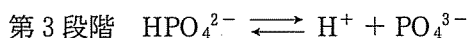
リン酸水溶液は次のように3段階で電離する。ここで K_1 , K_2 , K_3 はそれぞれ、第1段階、第2段階、第3段階の電離定数である。



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \text{input type="text" value="5"} \text{ (mol/L)}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 3.6 \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 3.5 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}$$

0.10 mol の H_3PO_4 が溶解した 1.0 L の水溶液について考える。 H_3PO_4 の電離度は 0.32 であり、 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ であるため、第2段階、第3段階の電離で生じるイオンのモル濃度を無視できるものとして考えると、電離後の水溶液中の水素イオンのモル濃度は mol/L、 H_3PO_4 のモル濃度は mol/L となる。このため、電離定数 K_1 は mol/L となる。

また、第2段階、第3段階の電離について考えると、 HPO_4^{2-} のモル濃度は mol/L、 PO_4^{3-} のモル濃度は mol/L と求めることができる。

0.10 mol/L のリン酸水溶液 1.0 L に、既知のモル濃度 m mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を加えて滴定実験を行なったところ、図2に示す滴定曲線が得られた。この曲線における a 点は、 と が同じモル濃度で存在する点であり、b 点は と が、さらに c 点は と が同じモル濃度で存在する点である。

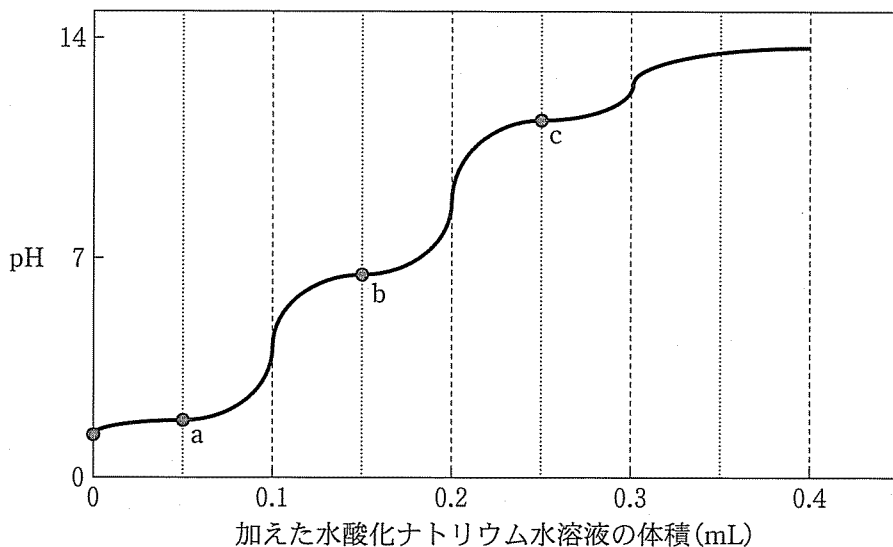


図2 リン酸の滴定曲線

問1 ~ , ~ にあてはまる最も適当なものを、次の(ア)~(ス)から選び、その記号を記せ。

- (ア) H_2 (イ) N_2 (ウ) O_2 (エ) CO_2 (オ) NH_3
 (カ) H_2O (キ) H^+ (ク) OH^- (ケ) NH_4^+ (コ) H_3PO_4
 (サ) $H_2PO_4^-$ (シ) HPO_4^{2-} (ス) PO_4^{3-}

問2 下線部(1)の化学反応式を記せ。

問3 リン酸形燃料電池全体の化学反応式を記せ。

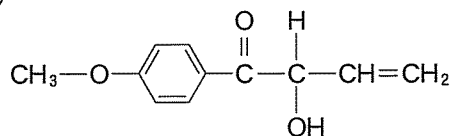
問4 ~ にあてはまる適切な数値について求めよ。

問5 b点におけるpHを求めよ。

問6 0.20 mol/Lのリン酸水溶液1.0 Lに、既知のモル濃度 m mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて滴定実験を行なった場合の、滴定曲線中のb点はどこに位置するか。解答欄の図中に×印で記せ。

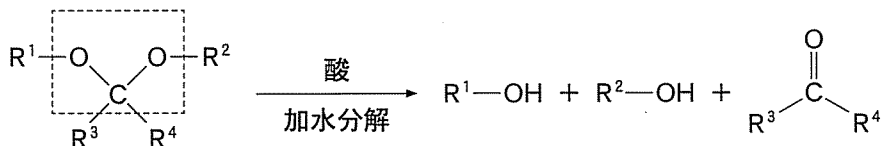
3 次の①～⑨を読んで、以下の問い (例)

に答えよ。ただし、構造式は例にならって示せ。



- ① 鎮痛作用をもつ天然有機化合物 A をヤナギの樹皮から単離した。化合物 A は元素分析の結果、炭素、水素、酸素だけからなり、質量パーセントで炭素 54.5 %、水素 6.3 % であった。なお、分子量は 280 から 290 の間にあることがわかっている。
- ② 化合物 A はアセタール構造を有しており、酸で加水分解すると、化合物 B と化合物 C が得られた。ただし、酸によるアセタール化合物の加水分解反応は下の反応式で示される (R^1 と R^2 は置換基、 R^3 と R^4 は置換基または水素を示す)。

アセタール構造



- ③ 化合物 B は水溶液中で主に、D、E、F の 3 種類の異性体の平衡混合物であった。D と E は互いに立体異性体であり、25 °C では化合物 D が最も多く存在した。
- ④ F は銀鏡反応を示した。
- ⑤ 化合物 B は酵母由来の酵素群 G のはたらきによって、エタノールと二酸化炭素になった。
- ⑥ マルトースは化合物 E が 2 分子間で脱水縮合した構造であり、1 分子のマルトースを酵素 H で加水分解すると、2 分子の化合物 B が得られた。
- ⑦ 化合物 C を過マンガン酸カリウムで酸化し、希硫酸を加えて酸性にすると、化合物 I が得られた。化合物 I はナトリウムフェノキシドと二酸化炭素の混合物を加熱・加圧した後、希硫酸を加えても得られた。化合物 I に濃硫酸と無水酢酸を加えて加熱すると、解熱鎮痛作用をもつことが知られている化合物 J が得られた。

- ⑧ 化合物 A は、C と D が脱水縮合した構造である。
- ⑨ 1 分子の化合物 A にはヒドロキシメチル基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)が 2 つ含まれている。

問 1 化合物 A の分子式を求めよ。

問 2 ④の銀鏡反応において、銀の酸化数はどのように変化したか、記せ。

問 3 ⑤の化学反応式と反応の名称を記せ。

問 4 酵素 H の名称を記せ。

問 5 化合物 J の構造式を記せ。

問 6 解答欄に示した構造式に書き加えて、化合物 A の構造式を完成させよ。

4 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

酸素原子Oに2つの炭化水素基が結合した化合物を 1 という。化学式 2 で表されるジエチル 1 は溶剤等に広く用いられている。1 結合を有する合成高分子化合物も存在する。その例として、化学式 3 で表されるポリエチレンのくり返し構造の間にO原子が結合したポリエチレングリコールやポリエチレンオキシドが挙げられる(図3)。一般的に分子量が2万以下のものをポリエチレングリコール、2万以上のものをポリエチレンオキシドと称する。

1 結合を有する環状化合物は、王冠のような構造をもつことから、クラウン 1 と呼ばれる。特に、図4に示した化合物は18員環であり、6つのO原子を構造中に含むことから、18-クラウン-6と呼ばれる。

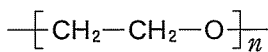


図3 ポリエチレングリコール
あるいはポリエチレンオキシド

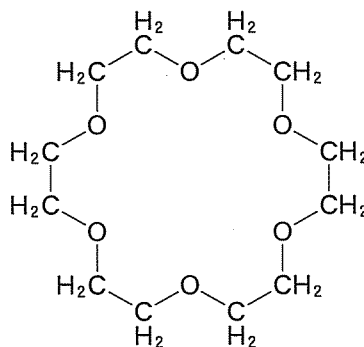


図4 18-クラウン-6

18-クラウン-6のメタノール溶液に水酸化カリウムKOHを加えると、18-クラウン-6の中の6つのO原子の非共有電子対とカリウムイオンK⁺の正電荷が引き合い、環状構造の中心にK⁺が取り込まれた複合体(18-クラウン-6・K⁺)を形成して、反応は平衡状態に達する(図5)。しかし、鎖状エーテルCH₃-(OCH₂CH₂)₅-O-CH₃では複合体を形成しない。

1.0 × 10⁻² mol/Lの18-クラウン-6のメタノール溶液(10.0 mL)に、溶液中の(a) K⁺のモル濃度が、1.0 × 10⁻² mol/LになるようにKOHを加えた。この溶液を25℃で平衡状態に達するまで十分長い時間放置した後、18-クラウン-6と複合体を形成していないK⁺のモル濃度を測定したところ、9.0 × 10⁻⁵ mol/Lであった。

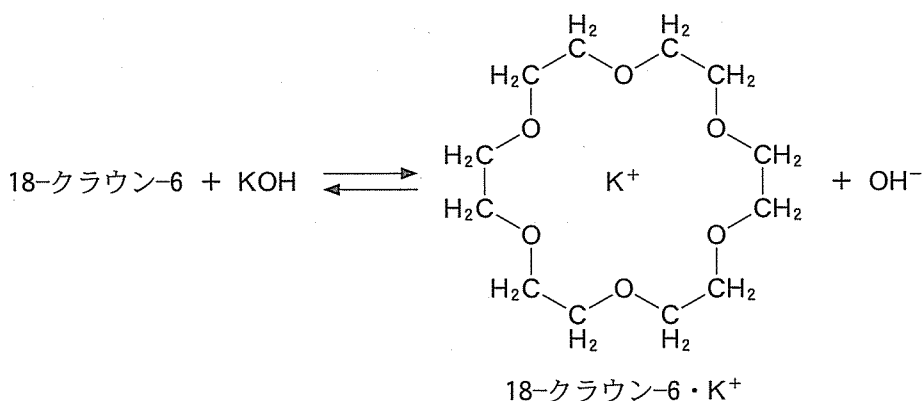


図5 18-クラウン-6 · K⁺ を形成する化学平衡

問1 ~ にあてはまる適当な語句あるいは化学式を記せ。
ただし、 は図3の化学式にならって記すこと。

問2 図5の化学平衡の平衡定数 K_c は、次の式で表すことができる。この式中の [18-クラウン-6 · K⁺]、[18-クラウン-6]、[K⁺] は平衡状態に達したときの各成分のモル濃度を示している。

$$K_c = \frac{[\text{18-クラウン-6} \cdot \text{K}^+]}{[\text{18-クラウン-6}] [\text{K}^+]}$$

この化学平衡の 25℃ における平衡定数 K_c を求めよ。ただし、有効数字は3桁まで求めよ。 K_c の単位も記せ。

問3 自発性や化学平衡を議論する際の指標として、ギブズエネルギー G が用いられる。自発変化はギブズエネルギーが小さくなる方向へ進む。化学平衡の左辺と右辺のギブズエネルギーをそれぞれ G_1 、 G_2 で表すと、その差 ($G_2 - G_1$) がギブズエネルギー変化 ΔG である。平衡定数 K_c と ΔG の関係は次の式で表すことができる。式中の R は気体定数、 T は絶対温度である。

$$\Delta G = -RT \log_e K_c$$

- (1) $\log_e K_c$ の値を表 1 に示す。図 5 に示した化学平衡の 25 °C における ΔG を求めよ。ただし、有効数字は 3 桁まで求めよ。 ΔG の単位も記せ。

表 1 温度と $\log_e K_c$ の関係

温度(°C)	$\log_e K_c$
25	14.0
0	15.6

- (2) 下線部(a)の実験を 0 °C で行ったところ、表 1 に示した $\log_e K_c$ の値を得た。複合体(18-クラウン-6 \cdot K⁺)の濃度が高いのは、25 °C と 0 °C のどちらか、記せ。

問 4 下線部(a)の実験を、KOH のかわりに NaOH あるいは RbOH を用いて行ったところ、平衡定数 K_c はいずれの場合も大きく減少した。このような違いが現れた理由として、どのようなことが考えられるか。図 6 を参考にして説明せよ。

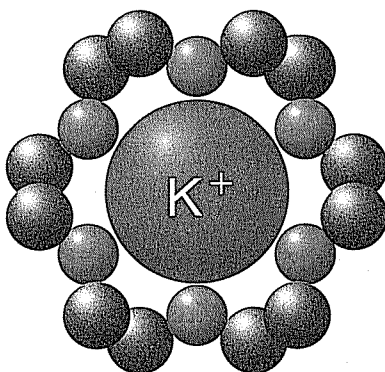


図 6 原子やイオンのサイズを考慮して描かれた複合体(18-クラウン-6 \cdot K⁺)
 ●：炭素原子，●：酸素原子，
 水素原子は省略してある

