理　　科

〈監督者の指示があるまで開いてはいけない〉

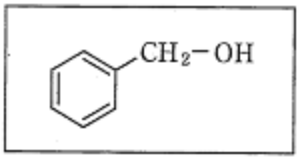
1. 出願時に選択した２科目について，解答を別紙の解答用紙に記入しなさい。
2. 選択していない科目の解答用紙は問題配布後に回収します。
3. 試験開始後，まず解答用紙に自分の受験番号と氏名を正しく記入しなさい。
4. 試験開始後，速やかに問題冊子に落丁や乱丁がないか確認しなさい。
   落丁や乱丁があった場合は，手を挙げなさい。
5. 下書きや計算は問題冊子の余白を利用しなさい。
6. 記入中でない解答用紙は必ず裏返しにしておきなさい。
7. 問題冊子は試験終了後，持ち帰ってもよい。
   ただし，試験途中では持ち出してはいけない。

問　題　目　次

物　理	1	～	5	ページ
化　学	6	～	14	ページ
生　物	15	～	27	ページ

化　　学

答えは，すべて解答用紙に記入せよ。複数の解答が必要な場合には解答の順序は問わない。数値を解答する場合の有効数字の桁数は，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桁数で解答すること。必要ならば，次の数値を用いよ。原子量：H：1.00，C：12.0，N：14.0，O：16.0，気体定数：$8.31 \times 10^3\,\mathrm{Pa \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。構造式は，別に指示がなければ下記の例にならって記せ。



1. 次の文を読み，下記の問い(問１～問６)に答えよ。

純粋な液体が一定の温度で凝固するとき，その温度を凝固点という。純粋な固体物質を加熱すると，凝固の場合と同一の温度で融解する。この温度は，圧力に依存するので通常は常圧(1.013×10^5 Pa)で測定される。

図１は，純溶媒に不揮発性の非電解質を溶かした希薄溶液について，質量モル濃度xと温度tのもとで，それが液体，固体，あるいは，液体と固体の混合物になるかを示した状態図である。例えば，質量モル濃度x_1の溶液を冷却すると，温度t_1において固体を析出する。図２は，(i)純溶媒，および，(ii)溶液を一定速度で冷却したときの冷却曲線である。図２に示すように，実際には純溶媒を凝固点以下に冷却しても，すぐには凝固が起こらないことがあり，この状態を［ア］という。純溶媒の場合は，図１では，縦軸上のt_0が凝固点であり，固体が析出し始めれば，図２の曲線(i)が示すように，試料全体が時間とともに一定温度で凝固する。質量モル濃度がx_1である溶液の温度を下げていくと，図１では温度t_1で［イ］が凝固した固体が析出をはじめ，［ウ］が高まることで，凝固点は図１の曲線に沿って低下することになる。したがって，図２(ii)でも［ア］の後，冷却が進むに連れて，［ウ］の増大による凝固点降下のために右下がりとなって，一定温度での凝固が起こらない。

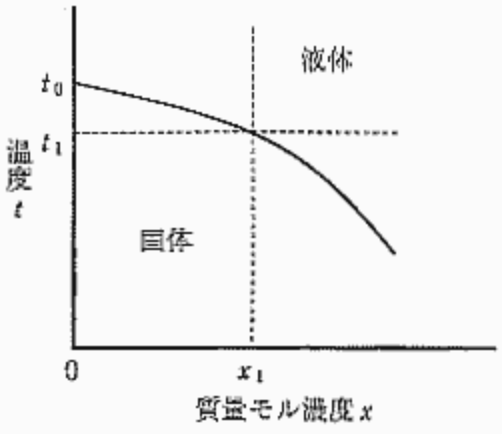


図１　状態図(温度－質量モル濃度)

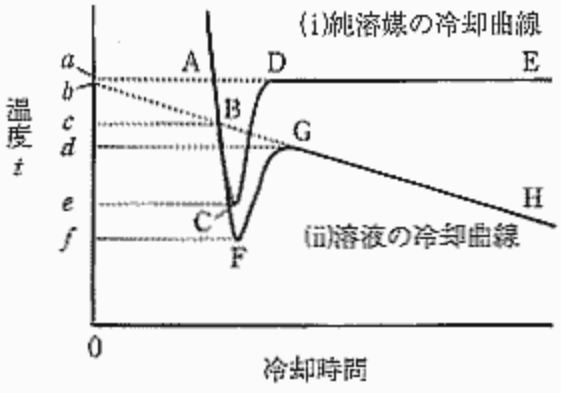


図２　冷却曲線(温度－冷却時間)

溶液の質量モル濃度x_1と凝固点降下度$(t_0 - t_1)$の間には，式(1)の関係が成り立ち，Aは溶質の種類に関係なく溶媒の種類に固有の値となる。

$$x_1 = A(t_0 - t_1) \qquad (1)$$

図２の曲線(ii)で溶液の凝固点は時間とともに低下していくが，GからHまでの間の任意の点をいくつかとり，そのときの固体質量と溶媒質量がわかれば次のrが求められる。

r = 溶媒質量/(固体質量＋溶媒質量)　　(2)

このrを用いれば，凝固開始後のある時間での溶液部分の質量モル濃度は，はじめのx_1より増大して，［　エ　］となる。式(1)は残っている溶液の濃度が変化しても成立するので，ある時点における溶液部分の質量モル濃度と観察される凝固点Tの間には，式(3)の関係が成り立つ。

［　エ　］ = $A(t_0 - T)$　　(3)

式(3)から，図３のような直線関係が求められる。図３の実線の直線部分は実験により求めた範囲であり，さらに，この直線を左上へ延ばしたものを破線で示している。図３で，$1/r = 1$の場合は，試料がほとんど液体であって微少量の固体が存在するときに相当し，そのときの温度hは，［　オ　］に相当する。また，図３で，$1/r = 0$の場合の凝固点gは，式(3)より［　カ　］に相当することがわかる。

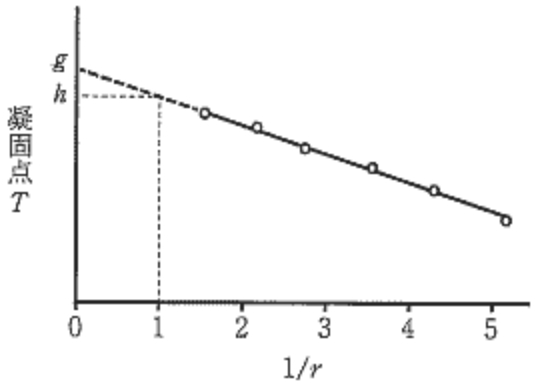


図３　観察される凝固点Tと$1/r$の関係

問 1　空欄［　ア　］～［　カ　］に適する語句，文字，数字，あるいは，式を記せ。

問 2　溶液を冷却していくとき，凝固が始まるのは，図２のどの点であるかを記号Ａ～Ｈから選んで記せ。

問 3　図２の曲線(i)において，ＣからＤにかけて温度が上昇する理由を答えよ。

問 4　図２の曲線(ii)において溶液の凝固点Tがどこに相当するか，記号a～fから適切なものを選び答えよ。

問 5　図２の(ii)溶液の冷却曲線の，Ｈを過ぎた後の様子を調べたところ，いったん冷却曲線が横軸と平行になり，その後，また温度が下がり始めるという結果が得られた。冷却曲線が横軸と平行になっているときに起こっている現象について35字以内で説明せよ。

問 6　モル質量 M[g/mol]の非電解質 w[g]を溶媒 W[g]に溶かして，凝固点降下度を測定すると Δt[K]であった。また，モル質量が M'[g/mol]の弱電解質 w[g]を同じ溶媒 W[g]に溶かして，凝固点降下度を測定したところ $\Delta t'$[K]となった。弱電解質の電離度 α を M，M'，Δt，$\Delta t'$，w，W のうち必要なものを用いて表せ。ただし，この弱電解質は，水溶液中の酢酸のように二つのイオンに電離するとする。また，非電解質や弱電解質は，2分子あるいはそれ以上の分子が会合して1分子のようにふるまう性質はもたないとする。

2. 次の文を読み，下記の問い(問1～問6)に答えよ。ただし，文中 H_f とあるのは生成熱のことである。

アンモニアは，より分子量が大きい酸素や窒素に比べて，比較的沸点が高い気体である(沸点 −33 ℃)。比較的高温で［ア］する性質から，フロンを用いない冷蔵庫などの冷凍装置の冷媒として用いられている。アンモニアを用いる冷凍装置の原理は図1のようなものである。アンモニアを圧縮して［ア］させ，あらかじめ空気を除いておいた，熱伝導性のよい材質でできたAB両室に図1Cのように加える。ポンプ(P)を動かし，A室からB室に気体を移動させるとA室では［イ］，B室では［ア］が起こるので，［イ］熱(23 kJ/mol)分のエネルギーの移動が起こるが，移動した熱エネルギーによりAB両室の周囲の水が加熱されたり冷却されたりする。生じた液体の体積差は定期的にバルブ(V)を開閉することで解消される。液体アンモニアを用いないアンモニアの冷却装置もあり，図1のAB両室に気体のアンモニアとCとして液体アンモニアのかわりに水を入れておくと同じ事が可能になる。すなわち，気体のアンモニアをA室からB室にポンプ(P)で移動させるとB室で水に吸収され［ウ］熱(34 kJ/mol)が放出される。アンモニアでは［エ］の法則は成り立たないが，それでも低圧側では，水溶液中のアンモニア濃度を減少させるので［ウ］熱を吸収する。アンモニアでは［イ］熱より［ウ］熱のほうが大きいことから，アンモニア分子間に働く［オ］はアンモニア－水分子間に働くそれに比較して弱いことがわかる。

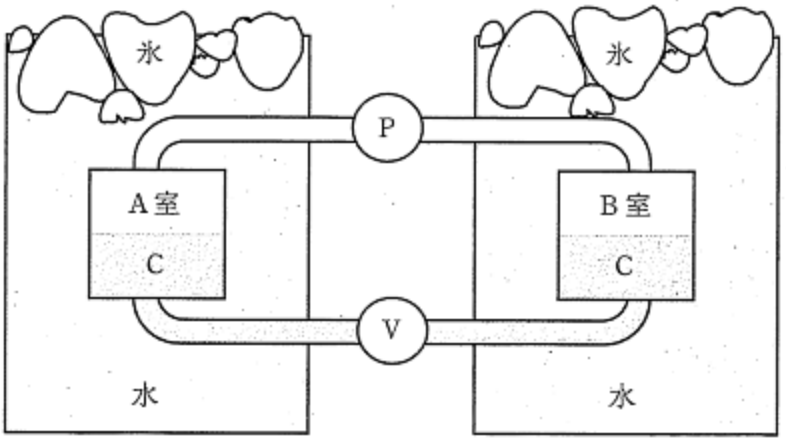


図1　アンモニアを用いる冷凍装置の原理

アンモニア(H_f = 46 kJ/mol)はハーバー・ボッシュ法により水素と窒素から合成されているが，それ自体に引火性があるので，この性質を利用して二酸化炭素のような温室効果ガスを副生しない気体燃料として利用することが検討されている。しかし，アンモニア自体が有毒なのと，①燃焼中に，一部，副生成物として一酸化窒素(H_f = −91 kJ/mol)を生成し，さらに有害な二酸化窒素(H_f = −33 kJ/mol)を生成することが実用化における課題になっている。逆に，工業規模で硝酸を

製造するオストワルト法では，白金触媒存在下でアンモニアを酸化して得られる一酸化窒素を，酸素とさらに反応させて二酸化窒素に変換し，水に吸収させて硝酸としている。二酸化窒素は低温では，四酸化二窒素と平衡にあるが，酸性雨の研究から，②大気中では二分子の二酸化窒素から三酸化窒素と一酸化窒素が生成することが知られている。三酸化窒素は二酸化窒素と再結合すると五酸化二窒素(固体：$H_f = 43\ \mathrm{kJ/mol}$)を生成し，これらは化学平衡にあると考えられる。五酸化二窒素は硝酸の無水物であり，水が存在すると速やかに反応する。

窒素酸化物には，ほかにも，吸入麻酔薬として用いられる一酸化二窒素があり，これは，③硝酸アンモニウムの熱分解により生成する。分子を構成する原子に含まれる最外殻電子は，原則として［カ］電子対あるいは［キ］電子対を形成しているが，④窒素酸化物ではこの原則に従わないものもある。

問 1　空欄［ア］～［キ］に適する語句を答えよ。

問 2　液体アンモニアを用いる図 1 の冷却装置を用いたとき，ポンプ(P)がＡ室のアンモニア気体 1.00 ＬをＢ室に移動させた後バルブ(V)を開いて圧力差をなくした。このとき，最初にＡ室の周囲の氷水中にあった 100.0 g の氷は何 g になるか。ただし，アンモニアの 0 ℃での蒸気圧は $4.30 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$ である。アンモニア気体は理想気体とし，AB 両室での熱エネルギーの出入りは速やかに起こるものとする。なお，水の融解熱は 6.00 kJ/mol である。

問 3　下線部①のようにアンモニアを燃焼させて気体の窒素と気体の一酸化窒素が 1 ： 1 の物質量比で生成するときの熱化学方程式を書け。ただし，水の生成熱(気)は 242 kJ/mol である。

問 4　(1)　下線部②の二酸化窒素から五酸化二窒素と一酸化窒素ができる際の平衡反応式を書け。

(2)　(1)の平衡反応式において，高圧にすると平衡は平衡反応式の左右どちらに傾くか。また，高温では平衡反応式の左右どちらに傾くと考えられるか。解答欄の適切なものを○で囲め。

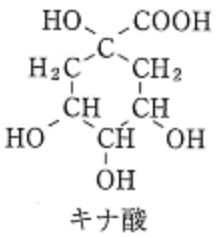
問 5　下線部③の反応は酸化還元反応である。この反応の酸化剤・還元剤を化学式で示し，それぞれに含まれる窒素原子の酸化数を答えよ。

問 6　上の文に記した窒素酸化物のうち，下線部④のように不対電子をもつ原子を含む化合物をすべて分子式で答えよ。

3. 次の文を読み，下記の問い(問１～問７)に答えよ。

カルボン酸化合物Ａの元素分析値は，炭素 40.68.%，酸素 54.24 %，水素 5.08 %であった。化合物Ａは生物がグルコースを酸化分解するときに生成する中間生成物である。化合物Ａの水溶液を pH を測定しながら水酸化ナトリウム水溶液で滴定すると［ア］作用により，塩基を加えても pH があまり変化しない領域が pH 4.21 付近と pH 5.76 付近の２回観察される。化合物Ａには炭素鎖に枝分れがないが，構造異性体として［イ］基の枝分れがあるＢが考えられる。化合物Ａを強力な脱水剤である十酸化四リン(P_4O_{10})と反応させた後，ペンタメチレンジアミン($H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$)と反応させると，鎖状の化合物Ｃが得られる。この化合物からは，脱水縮合により，ナイロンと同じ繰返し構造をもつ高分子化合物Ｄが得られる。まだ，分子量が低いものしか得られていないが，生分解性ポリマーとして期待される。

化合物Ａ二分子からは化合物Ｅ($C_6H_8O_2$)が合成できる。化合物Ｅをヨウ素(I_2)で弱く酸化すると化合物Ｆ($C_6H_6O_2$)が得られる。化合物Ｆの水溶液に $FeCl_3$ 水溶液を加えると濃青色を呈するが，すぐに退色する。この退色した水溶液からは化合物Ｇ($C_6H_4O_2$)が得られる。その分子構造が生物の呼吸にも関係している化合物Ｇは芳香族化合物とはいえないが，芳香族化合物のように，臭素との反応では［ウ］反応よりも［エ］反応を起こしやすい。化合物Ｆを強く酸化しない条件でニトロ化すると唯一のニトロ化合物Ｈ($C_6H_5NO_4$)のみが生成する。また，化合物Ｅを触媒を用いて十分な量の水素と反応させると化合物Ｉ($C_6H_{12}O_2$)が生成するが，この化合物Ｉは，化合物Ｆを高圧の水素のもと，触媒存在下で還元しても得られる。化合物Ｆは，植物由来のキナ酸を酸触媒と酸化的に加熱することでも得られる(式１)。



キナ酸

$+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow F +$ [a] [b] + [c] (1)

問 1　空欄［ア］～［エ］に適する語句を答えよ。

問 2　化合物Ａの構造式を記せ。

問 3　高分子化合物Ｄの構造式を記せ。

問 4　下線部の反応後，水溶液中に溶解している鉄化合物は何か。物質名で答えよ。

問 5　化合物Ｆ，Ｉの構造式を記せ。

問 6　化合物Ｇの構造式を電子式を使って表せ。

問 7　式(1)の空欄［a］，［b］，［c］に適する分子式あるいは数字を答えよ。

4. 次の文を読み，下記の問い(問1～問6)に答えよ。なお，解答にあたっては，必要に応じて，次の表の値を用いよ。

化合物*	分子量	常圧での沸点	室温での密度 (g/cm^3)	水に対する溶解度
酢酸	60	118 ℃	1.05	任意の割合で混ざり合う
エタノール	46	78 ℃	0.79	任意の割合で混ざり合う
イソアミルアルコール**	88	131 ℃	0.81	100 mL の水に対して 2.5 mL まで
酢酸エチル	88	77 ℃	0.90	100 mL の水に対して 10 mL まで
酢酸イソアミル	130	142 ℃	0.87	100 mL の水に対して 0.2 mL まで

*この表の五つの化合物は，どの組合せでも任意の割合で混ざり合う。

**別名　3-メチル-1-ブタノール：CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-OH

カルボン酸とアルコールからのエステル合成は代表的な有機化学反応の一つである。このエステル合成反応の特徴の一つは，その逆反応との平衡関係にあることである。従って，酢酸エチルの生成反応を例に取ると，化学反応式の係数の比(これを量論比と呼ぶ)のとおりの比で反応物(酢酸およびエタノール)を混合して(これを混合比と呼ぶ)反応させても，それらがすべて生成物(酢酸エチル)に変換されるわけではなく，平衡状態では反応物も残存することとなる。

例えば，酢酸とエタノールから酢酸エチルを生成する反応の平衡定数を4.0とするとき，酢酸1.0 mol とエタノール 2.0 mol を用いてエステル生成反応を行い，平衡状態に達したときの酢酸エステルの物質量は［ア］mol であり，(残存酢酸の物質量)／(生成酢酸エステルの物質量)の値は［イ］となる。平衡反応では反応物の混合比を変化させると，残存反応物と生成物の比も変化する。このエステル生成反応では，ふたつの反応物のうち一方の反応物の物質量のみを増やしてゆくと，(他方の反応物の残存物質量)／(生成エステルの物質量)の値は小さくなる。

エステル化反応において反応後に残存している反応物を除くため，その水溶性の差を利用することを考える。上の表から明らかなようにエステルは水溶性が低いので，分液ろうと(図1)を用いる分液操作で水溶性反応物を水に溶解させることで分離が可能になる。

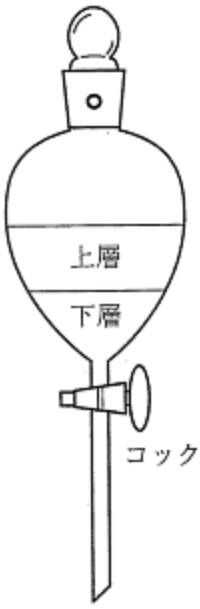


図1　分液ろうと

問 1　酢酸とエタノールから酢酸エチルが生成する平衡反応式を記せ。

問 2 (1) 量論比どおりの混合比で酢酸エチルを生成させるとき，エタノール 60 mL に対し加える酢酸の体積を答えよ。

(2) このとき反応に用いる反応容器は下記のどれが最も適切か。次の(a)~(f)のうち，最適なものを選び記号で答えよ。

(a) 100 mL ビーカー　　(b) 300 mL ビーカー

(c) 100 mL 丸底フラスコ　　(d) 300 mL 丸底フラスコ

(e) 100 mL キップの装置　　(f) 300 mL キップの装置

(3) この反応を 90 ℃の湯浴上で，30 分間加熱して行い，冷却器を用いて発生する蒸気が反応容器に戻るようにする。

(i) この反応を高効率に行うために，反応溶液に加熱前に添加しておくものは何か。次の(a)~(e)のうち，最適なものを選び記号で答えよ。

(a) 過酸化水素水　　(b) グリセリン　　(c) 濃硫酸

(d) 塩化ナトリウム　　(e) 硫酸銅(Ⅱ)

(ii) この反応を安全に行うために，反応溶液に添加すべきものは何か。次の(a)~(d)のうち，最適なものを選び記号で答えよ。

(a) ガラス片のような非晶質固体　　(b) 石英片のような結晶性固体

(c) 鉄片のような金属固体　　(d) 素焼陶器片のような多孔質固体

問 3 空欄 [ア] ・ [イ] に適する値を有効数字 2 桁で答えよ。必要ならば以下の数値を使用せよ。

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

問 4 酢酸エチルの合成において，二種類の反応物のうち，量論比以上に酢酸を過剰に加えて反応させた後，混合物から，純度の高い酢酸エチルを得るために適切な方法を答えよ。ただし，下線部に記した方法を除く。

問 5 酢酸とイソアミルアルコールから酢酸イソアミルを合成するとき，下線部の方法を用いて，残存した未反応物を除くためには，量論比どおりの混合比ではなく，片方の反応物を過剰に加える手段が有効である。過剰に加えるべき反応物は酢酸かイソアミルアルコールのどちらであるかを，その手段が有効である理由とともに 60 字以内で答えよ。ただし，反応液を分液ろうとに移す前に，ある水溶液を加えてかくはんすることが望ましい。この水溶液は何がよいか。溶質の物質名を答えよ。

問 6 エステル化合物 A($C_{11}H_{14}O_2$)を過剰量の水酸化ナトリウム水溶液と反応させた後，反応液を分液ろうとに移しジエチルエーテルと混合した。分液ろうと内は上下二層に分かれるが，上層の液体からは鏡像異性体を有する化合物が得られた。また，下層の液体を塩酸で酸性にしたのち，再び分液ろうとに移しジエチルエーテルと混合した。このとき，上層の液体から得られた化合物は，ある芳香族炭化水素化合物(C_7H_8)を酸化して得られる化合物と同じであった。化合物 A の構造式を記せ。ただし，不斉炭素原子は C* のように表記せよ。