

平成 29 年度 入学試験問題

理 科 問 題 用 紙 (後期)

試験時間	120分
問題用紙	物理 1～8頁
	化学 9～22頁
	生物 23～32頁

注 意 事 項

1. 指示があるまで問題用紙は開かないこと。
2. 受験科目はあらかじめ受験票に記載された2科目とし、変更は認めない。
3. 問題用紙および解答用紙に落丁、乱丁、印刷の不鮮明な箇所があったら、手を挙げて監督者に知らせること。
4. 解答が終わっても、または試験を放棄する場合でも、試験終了までは退場できない。
5. 携帯電話等の電子機器類は電源を必ず切り、鞆の中にしまうこと。
6. 机上には、受験票と筆記用具（鉛筆、シャープペンシル、消しゴム）および時計（計時機能のみ）以外は置かないこと。（耳栓、コンパス、定規等は使用できない。）
7. 問題用紙および解答用紙に受験番号と氏名を記入すること。
8. 解答はすべて解答用紙の所定の解答欄に記入すること。欄外には何も書かないこと。
9. この問題用紙の余白は自由に用いてよい。
10. 質問、トイレ、体調不良等で用件のある場合は、無言のまま手を挙げて監督者の指示に従うこと。
11. 中途退室時は、問題用紙および解答用紙を裏返しにすること。
12. 受験中不正行為があった場合は、試験の一切を無効とし、試験終了時間まで別室で待機を命じる。
13. 試験終了後、解答用紙は裏返し、問題用紙は持ち帰ること。

受験番号		氏名	
------	--	----	--

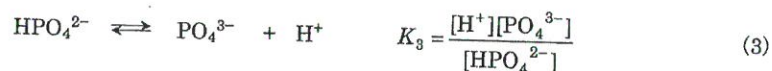
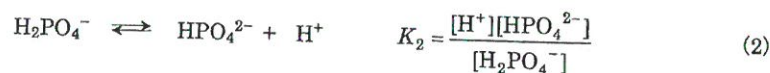
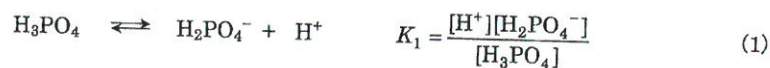
化 学

必要があれば、以下の数値を用いよ。

原子量	H : 1.00	C : 12.0	N : 14.0	O : 16.0	Na : 23.0	P : 31.0
気体定数 R	$8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$					
水のイオン積	$1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$					
0°C	273 K					
対数値	$\log_{10} 2 = 0.30$	$\log_{10} 3 = 0.48$				

[I] 文章を読んで問いに答えよ。

リン酸 H_3PO_4 は 3 価の酸であり、水溶液中で(1)~(3)のように段階的に解離する。ただし、 $[\]$ はモル濃度 mol/L を表し、 K_1 、 K_2 および K_3 は解離定数である。



したがって、水溶液中でリン酸は H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} および PO_4^{3-} の 4 種類の化学種として存在し、それらの存在割合 α_0 、 α_1 、 α_2 、および α_3 はそれぞれ、溶液のリン酸の全濃度を C [mol/L] として(4)~(7)で与えられる。

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C} \quad (4)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C} \quad (5)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C} \quad (6)$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C} \quad (7)$$

図に、0.080 mol/L リン酸水溶液 10.0 mL に 0.080 mol/L 水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を滴下したときの滴定曲線を示す。図中の A~D および P, Q の各点の滴下量と pH は表のとおりであるものとする。

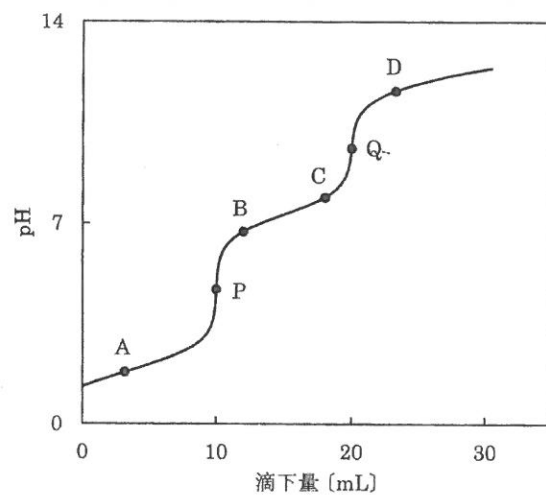


図 0.080 mol/L NaOH による 0.080 mol/L H_3PO_4 の滴定曲線

表 滴定曲線の各点における滴下量と pH

点	滴下量 [mL]	pH
A	3.3	2.00
P	10.0	4.70
B	12.0	6.70
C	18.0	7.90
Q	20.0	9.60
D	23.0	11.40

リン酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下した溶液では、イオンとして H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} のほか、 H^+ , Na^+ , OH^- が存在し、溶液内の正電荷と負電荷の量は等しいので、水酸化ナトリウムの添加量の多少にかかわらず常に(8)の関係が成り立つ。

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + \boxed{\text{ア}} \quad (8)$$

ただし、リン酸の化学種の存在割合は滴定の進行とともに大きく変化する。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、まず、溶液に添加された OH^- が反応(1)で生じる H^+ によって中和されるため、溶液の pH は、その上昇が抑えられ、滴定が進むにつれて緩やかに上昇していく。この間、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ は減少し $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ が増加していき、反応(1)が十分に進行して $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ が著しく減少すると、わずかな水酸化ナトリウム水溶液の滴下によって pH の急激な上昇が起こる (pH 飛躍)。その後、反応(2)で生じる H^+ によって OH^- が中和されることで再び溶液の pH 上昇が抑制されるが、 H_2PO_4^- が消費されると 2 度目の pH 飛躍が起こる。

そのため、滴定溶液中のリン酸の主要な化学種は、P 点より低い pH では H_3PO_4 と H_2PO_4^- 、P 点と Q 点の間では H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} 、また、Q 点より高い pH では HPO_4^{2-} と PO_4^{3-} であり、特に滴定曲線の pH 変化が緩やかな部分では主要な化学種に対して他の化学種の存在量を無視できる。

また、滴定曲線の P 点と Q 点の間付近では、溶液がほぼ中性であるため、 $[\text{H}^+]$ と $[\text{OH}^-]$ も 10^{-7} mol/L 程度と無視できるほど少ない。

したがって、滴定に用いたリン酸水溶液の濃度および初期体積を C_A [mol/L] および V_A [L]、水酸化ナトリウム水溶液の濃度および滴下量を C_B [mol/L] および V_B [L] とし、滴定に用いたリン酸の物質量 $C_A V_A$ [mol] に対して滴下された水酸化ナトリウムの物質量 $C_B V_B$ [mol] の比 $C_B V_B / C_A V_A$ を滴定率 F とおくと、P 点と Q 点の間付近の pH では、存在量の少ないイオンを無視することによって、(8)から近似式(9)が成り立つことが導かれる。

$$F = \boxed{\text{イ}} \quad (9)$$

(9)において $\boxed{\text{イ}}$ は解離定数と関係づけられるので、(9)から(10)が得られる。

$$K_2 = \boxed{\text{ウ}} \quad (10)$$

なお、滴定中は解離定数が一定に保たれているものとする。

問1 に適した式を、イオンのモル濃度を用いて書け。

問2 近似式(9)の に適した式を α_0 , α_1 , α_2 および α_3 のうちの必要なものを用いて書け。

問3 に適した式を、 F および $[H^+]$ を用いて書け。

問4 滴定溶液における(あ)～(お)の値をそれぞれ答えよ。

(あ) $\text{pH} = 7.30$ のときの濃度比 $[HPO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$

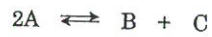
(い) A点における濃度比 $[H_2PO_4^-]/[H_3PO_4]$

(う) P点における濃度比 $[Na^+]/[H_2PO_4^-]$

(え) Q点における濃度比 $[Na^+]/[HPO_4^{2-}]$

(お) 水酸化ナトリウム水溶液を 30.0 mL 滴下したときの濃度比 $[Na^+]/[PO_4^{3-}]$

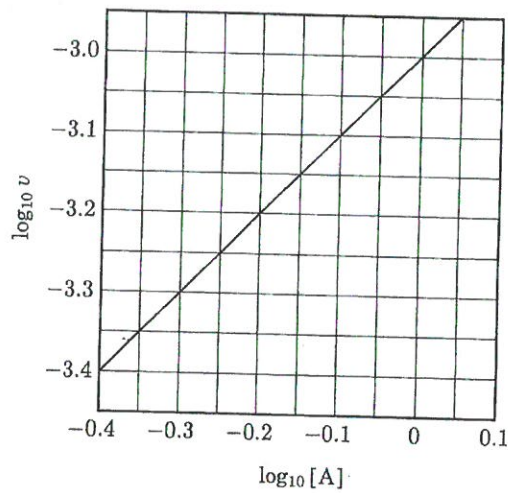
[II] 溶液内の溶質 A, B, C に関する次のような化学反応があるとする。



25℃において、いろいろな濃度の A のみを含む溶液から反応をはじめて、反応開始直後の速度 v [mol/(L·s)] を測定した。反応開始直後は逆反応が無視できるため、 v は正反応のみの反応速度であるとみなすことができる。測定された速度の対数 $\log_{10} v$ と A のモル濃度 [mol/L] の対数 $\log_{10} [A]$ との関係をグラフに表したものが下の図である。この反応が複雑な反応である場合も考慮し、正反応の速度式が次のように表されるとして問いに答えよ。

$$v = k[A]^n$$

ただし、 k は速度定数である。



図

問 1 n の値として最も適切な整数を書け。

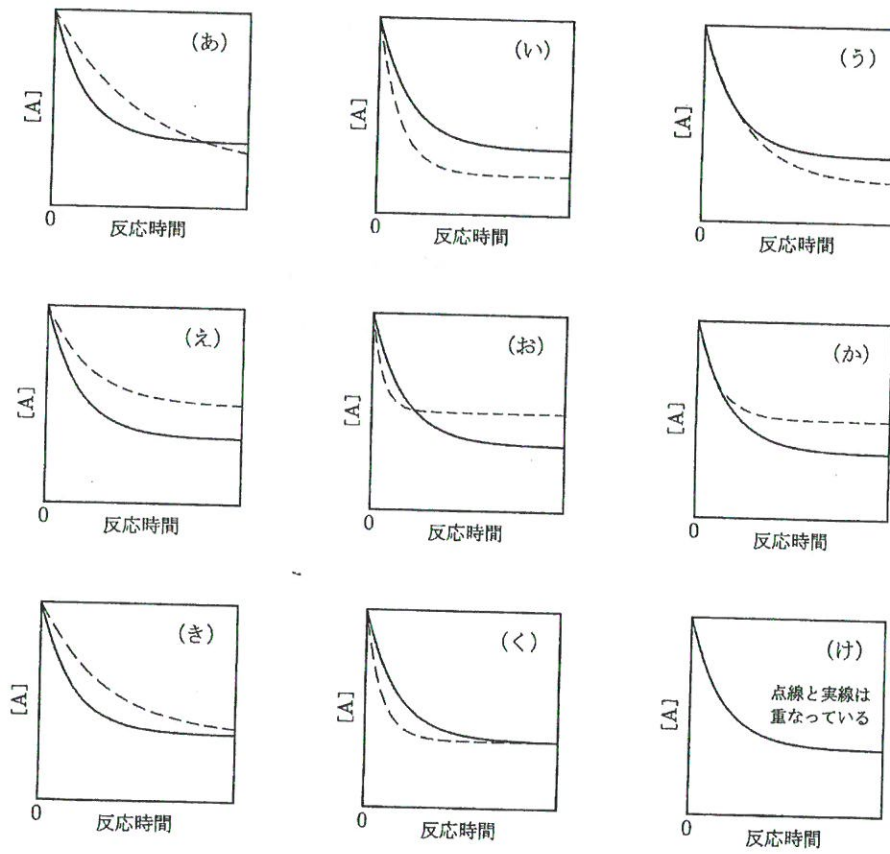
問 2 単位を除いた k の数値の対数 $\log_{10} k$ の値を有効数字 2 桁で書け。

問 3 次の(あ)～(け)の記述のうち、正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (あ) 平衡状態において [B] と [C] は等しい。
- (い) 平衡状態において [B] + [C] は、最初の A のモル濃度の $\frac{1}{2}$ 倍である。
- (う) [C] の増加速度は [A] の減少速度と等しい。
- (え) [C] の増加速度は [A] の減少速度の $\frac{1}{2}$ 倍である。
- (お) [C] の増加速度は [B] の増加速度と等しい。
- (か) [C] の増加速度がどのように表されるかは、実験によって確かめるまで決められない。
- (き) 触媒によって反応速度が増加すると、反応熱の絶対値は小さくなる。
- (く) 触媒によって反応速度が増加しても、反応熱は変わらない。
- (け) 触媒によって反応速度が増加すると、反応熱の絶対値は大きくなる。

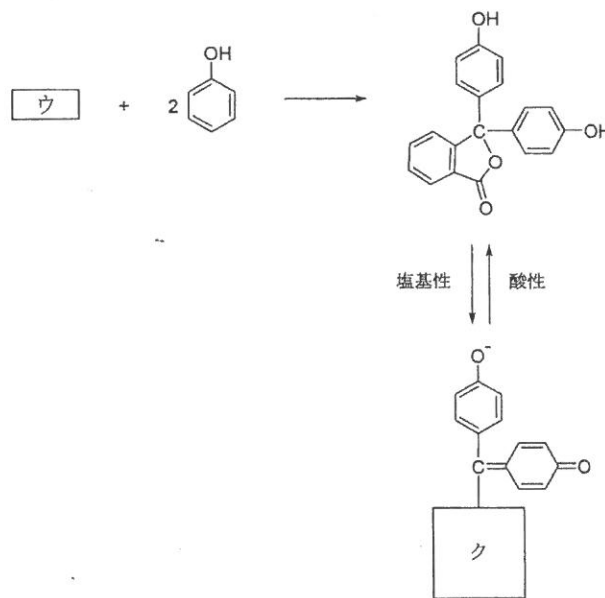
問4 この反応は発熱反応であり、ある触媒を加えると反応速度が増加する。下の図の実線は、25℃において触媒を加えずに反応させた場合の[A]の時間変化を示している。また、点線は反応の条件を変えた場合の[A]の時間変化を示している。次の(a)および(b)の反応条件の場合を示す図をそれぞれ(あ)～(け)の中から1つを選んで記号で答えよ。

- (a) 反応温度を変えずに触媒を加えた場合
 (b) 触媒を加えずに反応温度を高くした場合



[III] 文章を読んで問いに答えよ。

- (1) ベンゼン環の水素原子をヒドロキシ基で置換した化合物をフェノールという。フェノールのヒドロキシ基はフェニル基の影響によりアルコールのヒドロキシ基とは異なる性質を示す。例えば、フェノールは水酸化ナトリウム水溶液に [ア] イオンを生成して溶けるが、(a) この溶液に二酸化炭素を通じると、フェノールが遊離する。これは、フェノールが炭酸よりも [A] い酸であることによる。また、カルボン酸とのエステル化反応は、アルコールよりも起こりにくい。カルボン酸無水物とは反応しやすい。例えば、フェノールと無水酢酸の反応では [イ] が生じる。
- (2) ベンゼン環にカルボキシ基が直接2つ結合した化合物は3種類あるが、このうち [ウ] を分子内で脱水すると [エ] が生成する。実験室で [ウ] を合成するには、ナフタレンに過マンガン酸カリウム水溶液を加え加熱していく。すると、[B] 色の溶液が退色し、黒褐色の [オ] が沈殿する。沈殿をろ別後、溶液から [ウ] が得られる。工業的な製法では、 V_2O_5 などの触媒を用いて、ナフタレンや [カ] を酸化して合成される。また、[エ] をグリセリンと混合し、高温で反応させると塗料や接着剤として用いられる [キ] 樹脂が得られる。
- (3) 指示薬として重要なフェノールフタレインは、フェノールと [ウ] を原料として合成される。



図

フェノールフタレインは酸性および中性の水溶液では無色であるが、塩基性になると赤色を呈する。これは、塩基性の水溶液中ではフェノールフタレインのヒドロキシ基が解離することで、イオンが生成するため、五員環の構造が開環して、のような構造に変化するためである。

問1 および に適当な語句を入れよ。

問2 ~ に適当な物質名を入れよ。

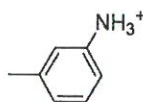
問3 下線部(a)を反応式で表せ。

問4 (あ)~(か)の水溶液の組合せによる滴定をおこなうときに、中和点における滴定量を求める指示薬として、フェノールフタレインを用いるのが適当ではないものをすべて選び記号で答えよ。

- (あ) 0.1 mol/L HCl を 0.1 mol/L NaOH で滴定したときの中和点
- (い) 0.1 mol/L HCl を 0.1 mol/L NH₃ で滴定したときの中和点
- (う) 0.1 mol/L CH₃COOH を 0.1 mol/L NaOH で滴定したときの中和点
- (え) 0.1 mol/L CH₃COOH を 0.1 mol/L NH₃ で滴定したときの中和点
- (お) 0.1 mol/L Na₂CO₃ を 0.1 mol/L HCl で滴定したときの第1中和点
- (か) 0.1 mol/L Na₂CO₃ を 0.1 mol/L HCl で滴定したときの第2中和点

問5 図の にあてはまる構造式を、例にならって書け。

例



[IV] 文章を読んで問いに答えよ。

グルコースは水溶液中では、 α -グルコース \rightleftharpoons 鎖状構造 \rightleftharpoons β -グルコースの平衡状態にある。図1に示す α -グルコースの構造のように、6個の炭素原子に①から⑥の番号を付けることとする。アミロースは、ア-グルコースのイ番の炭素についたヒドロキシ基と、ウ番の炭素についたヒドロキシ基が脱水縮合を繰り返したもので、水溶液中ではエ構造をとっており、ヨウ素溶液によりオ色になる。一方、アミロペクチンは、アミロースの場合の脱水縮合以外に、カ番の炭素についたヒドロキシ基と、キ番の炭素についたヒドロキシ基が脱水縮合している構造も有しており、ヨウ素溶液によりク色になる。

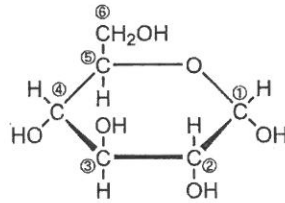


図1 α -グルコースの構造

セルロースは、ケ-グルコースがアミロースと同じように脱水縮合を繰り返したものである。植物の細胞壁では平行に並んだセルロース分子の間にコが形成されて強く結びつくために、セルロースは強い繊維となる。セルロースを濃い水酸化ナトリウム水溶液で処理したのち、サと反応させてから、薄い水酸化ナトリウム水溶液に溶かしたものをビスコースとよぶ。ビスコースを希硫酸中に細いすき間から押し出し、薄い膜状にセルロースを再生したものをシとよぶ。

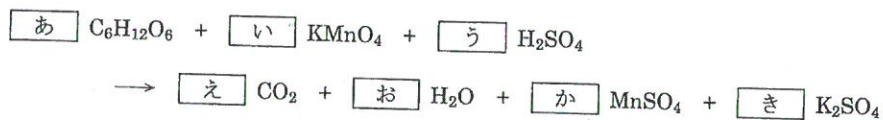
問1 空欄 ~ に適当な語句または記号を書け。同じ語句や記号を何度用いてもよい。また、 と , と については、それぞれの順番は問わない。

問2 環状構造のグルコースには見られず、鎖状構造のグルコースにのみ見られる官能基の名称を書け。

問3 平衡状態のグルコースの水溶液中で、最も高い割合で存在するものは、 α -グルコース、鎖状構造、 β -グルコースのどれか。

問4 グルコースの環状構造は、実際には解答欄に書かれているいす形構造をしている。空白部分に適切な原子や官能基を書き込み、 β -グルコースの構造を完成させよ。

問5 グルコースを硫酸水溶液中で過マンガン酸カリウムと完全に反応させると、すべて二酸化炭素と水になる。以下の反応式の ~ に適当な数値を書け。ただし、最も簡単な整数比となるようにすること。



問6 グルコース 0.500 g をメスフラスコに入れ、蒸留水で溶かして正確に 100 mL とした。この溶液をホールピペットで 10.0 mL とり三角フラスコに入れ、硫酸酸性にしたのち、0.100 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定した。このとき、問5の反応が完全に進行したとすると、滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液は何 mL か。有効数字 3 桁で答えよ。

問7 トレハロースは、2つの α -グルコースからなる二糖類であり、還元性を示さない。トレハロースにヨウ化メチル CH_3I を加え、適切な条件で反応させると、すべてのヒドロキシ基の水素原子がメチル基に置き換わった化合物 1 となる。化合物 1 を加水分解することにより生成する化合物 2 の構造式を図 1 にならって書け。また、化合物 2 が還元性をもつかもたないかを答えよ。