

入学試験問題

理科



(配点 120 点)

平成 23 年 2 月 26 日 9 時 30 分—12 時

注意事項

- 1 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
- 2 この問題冊子は全部で 69 ページあります(本文は物理 4～15 ページ, 化学 16～31 ページ, 生物 32～53 ページ, 地学 54～69 ページ)。落丁, 乱丁または印刷不鮮明の箇所があったら, 手を挙げて監督者に知らせなさい。
- 3 解答には, 必ず黒色鉛筆(または黒色シャープペンシル)を使用しなさい。
- 4 解答は, 1 科目につき 1 枚の解答用紙を使用しなさい。
- 5 物理, 化学, 生物, 地学のうちから, あらかじめ届け出た 2 科目について解答しなさい。
- 6 解答用紙の指定欄に, 受験番号(表面 2 箇所, 裏面 1 箇所), 科類, 氏名を記入しなさい。指定欄以外にこれらを記入してはいけません。
- 7 解答は, 必ず解答用紙の指定された箇所に記入しなさい。
- 8 解答用紙表面上方の指定された()内に, その用紙で解答する科目名を記入しなさい。
- 9 解答用紙表面の上部にある切り取り欄のうち, その用紙で解答する科目の分を 1 箇所だけ正しく切り取りなさい。
- 10 解答用紙の解答欄に, 関係のない文字, 記号, 符号などを記入してはいけません。また, 解答用紙の欄外の余白には, 何も書いてはいけません。
- 11 この問題冊子の余白は, 草稿用に使用してもよいが, どのページも切り離してはいけません。
- 12 解答用紙は, 持ち帰ってはいけません。
- 13 試験終了後, 問題冊子は持ち帰りなさい。

化 学

第1問

次の I, II の各問に答えよ。

I 次の文章を読み、問ア～カに答えよ。

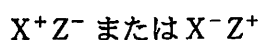
表1—1は各元素の原子1個あたりのイオン化エネルギー I と電子親和力 E の値を示している。

表1—1

元 素	イオン化エネルギー (I) ($\times 10^{-19}$ J)	電子親和力 (E) ($\times 10^{-19}$ J)
H	21.8	1.2
C	23.4	2.1
O	29.7	5.4
F	33.4	5.6

“表中の値は原子1個あたりである”

米国の化学者マリケンが分子の極性を考える際に、まず極端な構造として二原子分子 XZ のイオン構造を考えた。つまり



である。 XZ という分子が全体では中性を保ちながら X^+Z^- というイオンの対をなす構造になるためには、 X 原子から電子を奪い、 Z 原子に電子を与えればよい。その結果放出されるエネルギーは、 $E_z - I_x + \Delta$ で与えられる。ここで、 E_z は Z 原子の電子親和力、 I_x は X 原子のイオン化エネルギー、 Δ はクーロン力による安定化エネルギーである。一方、 XZ という分子が X^-Z^+ というイオン構造になった場合に放出されるエネルギーは $E_x - I_z + \Delta$ で与えられる。ここで、

E_x は X 原子の電子親和力, I_z は Z 原子のイオン化エネルギーである。どちらのイオン構造がより安定であるかは、これらの差

$$x_{xz} = \boxed{a}$$

を考えればよい。 x_{xz} が正の場合は、 X^+Z^- がより安定に、 x_{xz} が負の場合は、 X^-Z^+ がより安定になる。上式を変形してわかるように、 \boxed{b} の値がより大きい原子が分子中で負の電荷を帯びると考えられる。マリケンは \boxed{b} の $1/2$ を原子の電気陰性度とした。

構成する原子の電気陰性度の違いから、分子が極性をもつことがある。極性の大きさは、電気双極子モーメントの大きさによって記述される。例えば二原子分子であれば、2つの原子間の距離を L 、それぞれの原子の電荷を $+\delta$ 、 $-\delta$ とすると、電気双極子モーメントの大きさは $L\delta$ である。電気双極子モーメントの大きさが 0 の分子を無極性分子という。

(注) ここで定義した電気陰性度は一般にマリケンの電気陰性度と呼ばれるもので、エネルギーの単位を持つ。電気陰性度には他にポーリングの電気陰性度と呼ばれるものがあり、両者は近似的には比例関係にある。

(問)

ア \boxed{a} を与えられた記号を用いて表せ。

イ \boxed{b} を E , I を用いて表せ。

ウ 酸素原子について \boxed{b} を有効数字 3 桁で求めよ。

エ 次の二原子分子を極性の大きな順番に左から並べ、理由とともに記せ。ただし、原子間距離は同じと仮定せよ。

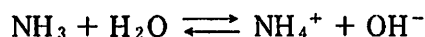
- ① CH ② OH ③ HF

(注) これらの分子は必ずしも安定であるとは限らない。

- オ HF分子の電気双極子モーメントの大きさは $6.1 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ である。
HFの原子間距離を $9.2 \times 10^{-11} \text{ m}$ とすると、分子の中ではどちらの原子からどちらの原子に電子が何個分移動したとみなすことができるか。ただし、電子の持つ電荷の絶対値は $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする。有効数字2桁で答えよ。答に至る過程も示せ。
- カ 二酸化炭素分子は無極性であるが、二酸化窒素分子は極性を有する。それぞれについて理由を説明せよ。

II 次の文章を読み、問キ～サに答えよ。問ケ～サについては答に至る過程も示せ。

アンモニア水溶液の電離平衡



の正反応および逆反応の反応速度について考える。正反応の反応速度は

$$v_1 = k_1[\text{NH}_3]$$

逆反応の反応速度は

$$v_2 = k_2[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]$$

と表される。ただし、 k_1 および k_2 は反応速度定数である。

反応速度定数を決定するために次のような実験を行った。温度 20°C の希薄なアンモニア水溶液を用意した。その水溶液の温度を瞬間的に 25°C まで上昇させた。電離定数の温度依存性のため、平衡移動が起こった。このときの $[\text{OH}^-]$ の時間変化を、水溶液の電気伝導度を測定することにより調べた。その結果を図 1—1 に示した。図 1—1 の実線は $[\text{OH}^-]$ の時間変化、破線は時間が十分経過した後の $[\text{OH}^-]$ の値を示す。図 1—1 の実線のグラフの傾きを解析し、時間変化率 $\Delta[\text{OH}^-]/\Delta t$ を、 $[\text{OH}^-]$ の平衡濃度からのずれ

$$x = [\text{OH}^-] - [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$$

の関数としてグラフにしたものを図 1—2 に示した。ただし、記号 $[\dots]_{\text{eq}}$ は 25°C の電離平衡における分子やイオンの濃度を表す。理論的には $[\text{OH}^-]$ の時間変化率は x の 2 次式

$$\frac{\Delta[\text{OH}^-]}{\Delta t} = Ax^2 + Bx \quad (1)$$

で表される。図 1—2 のデータでは、式(1)中の x^2 の項が小さく無視できるため、グラフが直線になったと考えられる。

25°C におけるアンモニアの電離定数は $K_b = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ である。電離平衡においては、正反応と逆反応の速度が等しく、

$$k_1[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = k_2[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$$

であるため、関係式

$$K_b = \frac{k_1}{k_2}$$

が成立する。また、アンモニアの水への溶解度の温度依存性は無視できるとする。

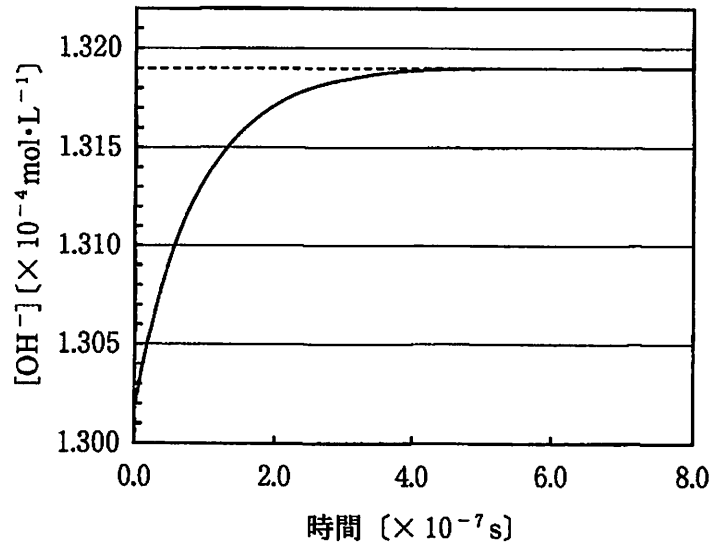


図 1—1

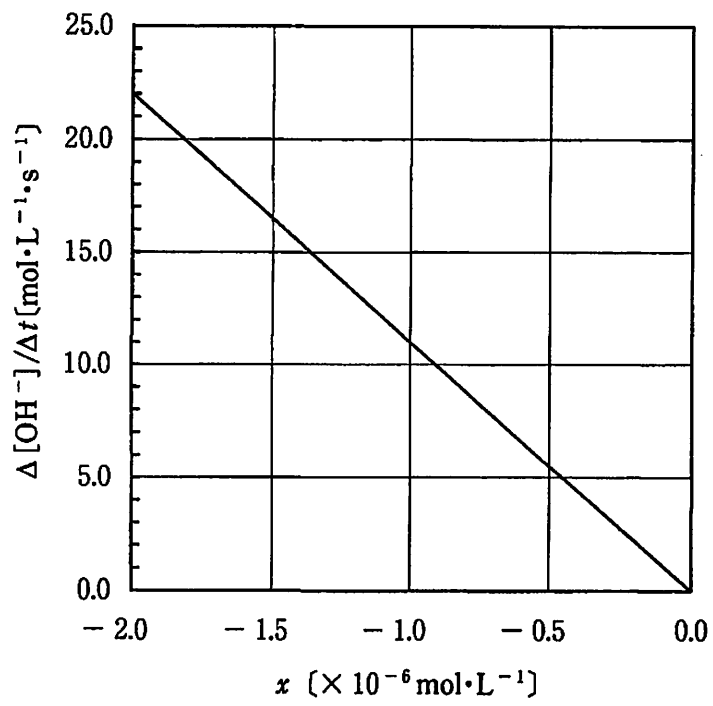


図 1—2

(問)

- キ $\Delta[\text{OH}^-]/\Delta t$ を k_1 , k_2 , $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$, および $[\text{OH}^-]$ を用いて表せ。
- ク x の定義から OH^- の濃度は $[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} + x$ と表すことができる。
 $[\text{NH}_4^+]$ を $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$ および x を用いて表せ。また, $[\text{NH}_3]$ を $[\text{NH}_3]_{\text{eq}}$ および x を用いて表せ。
- ケ 式(1)中の B を, k_1 , k_2 , $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$, および $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ を用いて表せ。
- コ k_2 を, B , K_b , および $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$ を用いて表せ。
- サ 図 1—1 および図 1—2 のデータにもとづいて k_2 の値を求め, 有効数字 2 桁で答えよ。

第2問

次のⅠ、Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元素	H	C	O	K	Ca	Mn
原子量	1.0	12.0	16.0	39.1	40.1	54.9

Ⅰ 次の文章を読み、問ア～カに答えよ。

カルシウムイオン(Ca^{2+})はシュウ酸イオン($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)と反応してシュウ酸カルシウム(CaC_2O_4)の沈殿をつくる。シュウ酸カルシウムは水に溶けにくいいため、この沈殿生成反応は Ca^{2+} の検出に利用される。ここでは、シュウ酸カルシウムの沈殿生成と、シュウ酸イオンが酸化を受け二酸化炭素2分子に分解されることを利用して、以下に示す手順により、ある水溶液試料に含まれる Ca^{2+} の量を求める実験を行った。

手順1 水溶液試料 10.00 mL を量り取った。

手順2 手順1の試料に水 200 mL を加え、さらに塩酸を加え微酸性にした。そこに十分な量のシュウ酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$)水溶液を加え、加熱した後、アンモニア水を加えてアルカリ性にして、室温で2時間静置し、シュウ酸カルシウムを完全に沈殿させた。

手順3 生じた沈殿をろ紙でろ別し、ろ紙上の沈殿を冷水で洗浄した。

手順4 ①ろ紙上の沈殿を温めた硫酸(濃硫酸を6倍に希釈したもの)で完全に溶かし、その液をすべてビーカーに回収した。さらにビーカーに水 200 mL、濃硫酸 5 mL を加え、70 °C に加熱した。

手順5 ビーカー内の溶液を、濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の過マンガン酸カリウム②水溶液で滴定した。

〔問〕

- ア 手順1および5において、体積を量るのに使用する最も適切な実験器具は何か。それぞれについて、実験器具の名称を1つ記せ。
- イ 手順5の下線部②でおこる反応の反応式を記せ。
- ウ 手順5の下線部②の滴定の終点において見られる溶液の色の変化を、20字以内で記せ。
- エ 手順1から5までの実験を5回行い、以下に示す滴定値を得た。ただし、1回目の実験においては、滴定の操作に慣れていなかったため終点を行き過ぎてしまったという。水溶液試料1.00 L中に Ca^{2+} は何mg含まれていると結論できるか。3桁の数値で答えよ。

実験回数	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
滴定値 [mL]	4.69	4.47	4.45	4.44	4.48

- オ 手順3の下線部①における洗浄が不適切だと、 Ca^{2+} の分析値が真の値よりも小さくなる場合がある。その場合に考えられる原因を、30字以内で記せ。
- カ 手順3の下線部①における洗浄が不適切だと、問オとは逆に、 Ca^{2+} の分析値が真の値よりも大きくなる場合がある。その場合に考えられる原因を、30字以内で記せ。

II 次の文章を読み、問キ～サに答えよ。

水酸化ナトリウム(NaOH)は、工業的には食塩水の電気分解によって製造される。現在は主に、隔膜法やイオン交換膜法が用いられている。これらの方法では、図2-1に示すように、電解槽内部が隔膜もしくはイオン交換膜により、陽極室と陰極室に分けられている。

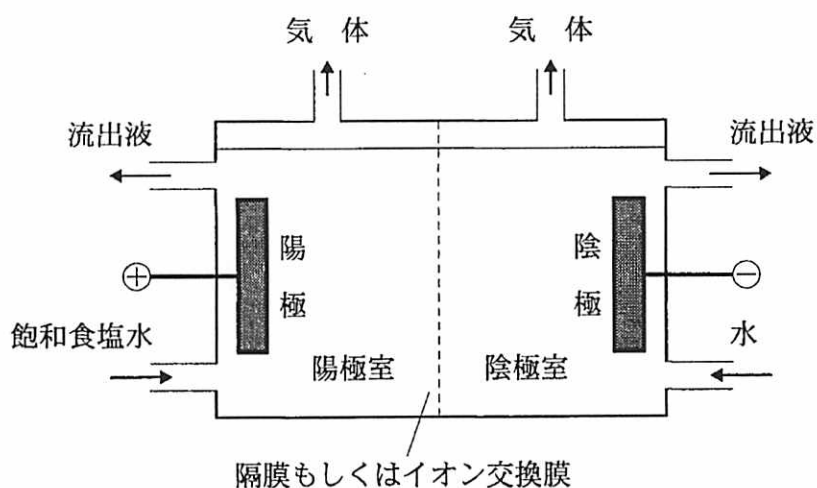
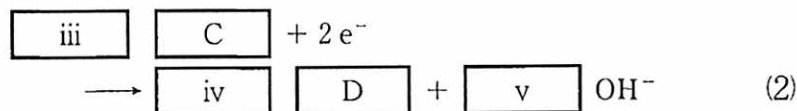


図2-1 水酸化ナトリウム製造のための電解槽

陽極室では、次の反応が起こり、

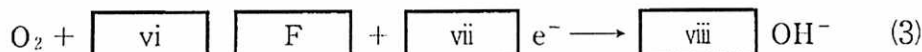


陰極室では、次の反応がおこる。



隔膜法では、陰極室からの流出液に Na^+ 、 Cl^- 、 OH^- が含まれるため、純度の高いNaOHを得るために、蒸発濃縮が必要である。一方、イオン交換膜法では、イオン交換膜が \boxed{E} のみを選択的に透過させるため、純度の高いNaOHを得ることができる。

近年、イオン交換膜法の消費電力量削減のために、陰極で酸素を直接還元する方法が開発されている。この電極では次の反応がおこる。



(問)

キ 本文中の $\boxed{\text{i}}$ ~ $\boxed{\text{viii}}$ に適切な数値を, $\boxed{\text{A}}$ ~ $\boxed{\text{F}}$ に適切な化学式(イオン式を含む)を入れよ。

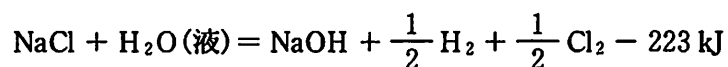
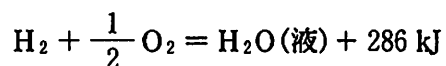
ク 下線部①に関して, 陰極室の流出液 1000 g を取り出して濃度を測定したところ, NaCl および NaOH の質量パーセント濃度は, それぞれ 17.6%, 12.0% であった。NaOH を濃縮するために, 取り出した流出液を加熱して水を蒸発させ, 25℃ で NaOH の飽和水溶液となるようにした。この時, 水を何 g 蒸発させたか答えよ。

なお, 25℃ における NaCl および NaOH の水への溶解度は, 水 100 g あたりそれぞれ 35.9 g, 114 g である。NaCl および NaOH の溶解度は混合溶液でも変化しないものとし, また析出物はすべて NaCl の無水物とする。

ケ 問クにおいて, 濃縮後の NaOH の濃度を質量パーセント濃度で求めよ。

コ イオン交換膜法により食塩水の電気分解を行っていたところ, イオン交換膜に亀裂が生じ, 新たに漂白作用を示す塩が生成した。この塩の物質名と, 生成する際の反応式を記せ。

サ イオン交換膜法における陰極反応として式(3)を用いた場合について, 陽極と陰極の反応を組み合わせた全体の熱化学方程式を記せ。必要であれば, 次の熱化学方程式を利用せよ。反応熱は, いずれも 25℃, 1気圧 ($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) における値とする。

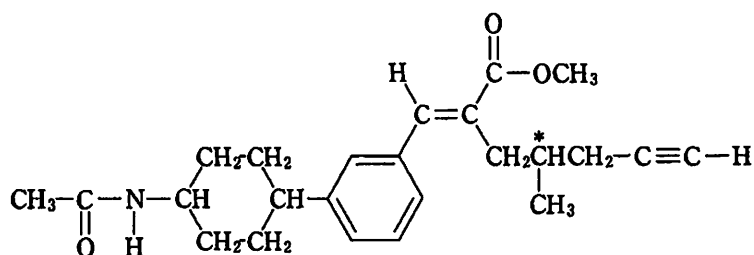


第3問

次の I, II の各問に答えよ。ただし、原子量は次の値を用い、構造式は下記の例のように示せ。

元素	H	C	O	I
原子量	1.0	12.0	16.0	127.0

構造式の描き方例。*印をつけた炭素原子は不斉炭素原子を表す。



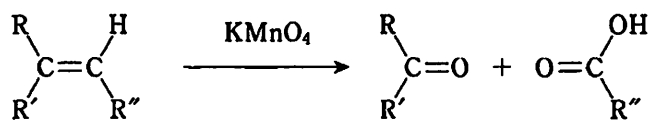
I 次の文章を読み、問ア～オに答えよ。

みかんの皮は、昔から漢方薬や入浴剤として使われている。この果皮の成分として、炭素原子と水素原子だけからなる化合物 A が得られた。化合物 A は不斉炭素原子を有し、常温・常圧で無色透明の液体である。化合物 A の構造を決定するために以下のような実験を行った。

実験 1 ある一定量の化合物 A を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 11.0 mg、水 3.6 mg が得られた。また、分子量の測定値は 138 ± 3 であった。

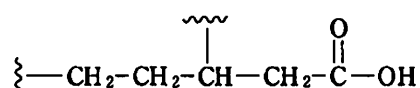
実験 2 化合物 A 50.0 mg に水素を付加させたところ、標準状態に換算して 16.5 mL の H₂ を吸収し、飽和化合物 B を生じた(ただし、標準状態の H₂ 1.00 mol の体積は 22.4 L とする)。

実験 3 下記のアルケンに酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると、ケトンとカルボン酸を生じる。

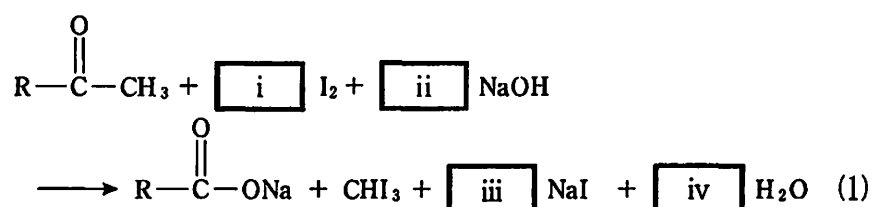


(R, R', R'' : 炭化水素基)

化合物 A を酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると、生成物の 1 つとして以下の部分構造式をもつモノカルボン酸(一価カルボン酸)C が得られた。



実験 4 ヨードホルム反応は以下の式(1)にしたがって進行するという。



モノカルボン酸 C はヨードホルム反応を示し、モノカルボン酸 C 0.100 mol に対して、消費されたヨウ素 I₂ の重量は 152.4 g であった。この実験と実験 3 の結果から、モノカルボン酸 C の構造が決定できた。

〔問〕

- ア 化合物 A の分子式を求めよ。
- イ 実験 2 から、化合物 A に含まれる不飽和結合の種類と数について 2 通りの組み合わせが考えられる。それぞれを記せ。
- ウ 式(1)の係数 $\boxed{\text{i}}$ ~ $\boxed{\text{iv}}$ を記せ。
- エ 上記実験 1 ~ 4 で得られた情報から、化合物 A として考えられる構造式は 3 種類にしばられる。これらの構造式を示せ。ただし光学異性体は同一の化合物とみなす。
- オ 実験 2 で得られた飽和化合物 B は不斉炭素原子をもたないことがわかった。この情報により、問エで推定された候補の中から化合物 A を特定することができた。その構造式を示せ。また、化合物 A の不斉炭素原子を*でしるせ。

II 次の文章を読み、問カ～コに答えよ。

カルボン酸 2 分子が縮合してできる化合物は、酸無水物と呼ばれる。代表的な酸無水物として、無水酢酸 (D) が知られている。酸無水物の中には、異なる 2 種類のカルボン酸が縮合した構造をもつ、混合酸無水物と呼ばれる化合物も知られている。酸無水物はアルコールやアミンと温和な条件で反応し、それぞれエステル化合物やアミド化合物を与える。

[問]

カ 酢酸とプロピオン酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) が縮合した混合酸無水物 E の構造式を示せ。

キ 無水酢酸 (D) に 2 倍の物質量のプロピオン酸カリウムを加え加熱すると、次第に化合物 E が生じ、さらに加熱を続けると化合物 F も生成しはじめる。化合物 F の構造式を示せ。

ク 問キの反応で加熱を長時間続けても、無水酢酸 (D) が完全に消費されることはなく が成り立つため、化合物 D, E, F の物質量はある一定の比に近づくという。

上記文中の の中に適当な語句を入れよ。

ケ 有機溶媒と水酸化カリウム水溶液からなる二層の溶媒を用いて、化合物 E と 2-メチルペンタン-1, 5-ジアミンを反応させた。反応を完結させるのに十分な物質量の化合物 E を用いたところ、6 種類の化合物 G~L が新たに生成した。これらの化合物のうち、2 種類の有機化合物 G, H は水層にあり、有機層にはアミド結合を有する 4 種の化合物 I, J, K, L があつた。これらの化合物のうち、J, K は分子量が同一であつた。化合物 J, K の構造式を示せ。ただし、光学異性体は同一の化合物とみなす。

コ 問ケの実験で生成した化合物 G, H それぞれの構造式を示せ。