

平成 31 年度 入学 試験 問題

理 科

各科目 100 点満点

《配点は、一般入試学生募集要項に記載のとおり。》

物 理	(1～14 ページ)	化 学	(15～32 ページ)
生 物	(33～48 ページ)	地 学	(49～63 ページ)

(注 意)

1. 問題冊子および解答冊子は監督者の指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は表紙のほかに 63 ページである。また、解答冊子は表紙のほかに、物理：20 ページ、化学：12 ページ、生物：12 ページ、地学：16 ページ、である。
3. 問題は物理 3 題、化学 4 題、生物 4 題、地学 4 題である。
4. 試験開始後、選択した科目の解答冊子の表紙所定欄に学部名・受験番号・氏名をはっきり記入すること。表紙には、これら以外のことを書いてはならない。
5. ◇総合人間学部(理系)・理学部・農学部受験者は、物理・化学・生物・地学のうちから 2 科目を選択すること。
◇教育学部(理系)受験者は、物理・化学・生物・地学のうちから 1 科目を選択すること。
◇医学部・薬学部受験者は、物理・化学・生物のうちから 2 科目を選択すること。
◇工学部受験者は、物理・化学の 2 科目を解答すること。
6. 解答は、すべて解答冊子の指定された箇所に記入すること。
7. 解答に関係のないことを書いた答案は無効にすることがある。
8. 解答冊子は、どのページも切り離してはならない。
9. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、選択した科目の解答冊子は持ち帰ってはならない。

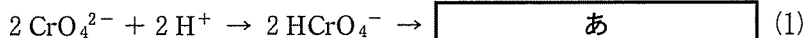
化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の文章(a), (b)を読み, 問1~問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。問題中のLはリットルを表す。[X]はmol/Lを単位としたイオンXの濃度とし, 塩化銀の溶解度積を $1.8 \times 10^{-10}(\text{mol/L})^2$, クロム酸銀の溶解度積を $3.6 \times 10^{-12}(\text{mol/L})^3$, 臭化銀の溶解度積を $5.4 \times 10^{-13}(\text{mol/L})^2$ とする。数値は有効数字2けたで答えよ。

(a) 沈殿生成を利用して, 水溶液中の塩化物イオン濃度を定量することができる。塩化物イオンを含む水溶液にクロム酸カリウム水溶液を指示薬として加え, 既知の濃度の硝酸銀水溶液を滴下すると, まず塩化銀の白色沈殿が生成する。さらに滴下をすすめるとクロム酸銀の暗赤色沈殿が生成し, 滴定前に存在した塩化物イオンのほぼ全量が塩化銀として沈殿する。したがって, この時点を滴定の終点とすることで, 試料溶液中の塩化物イオン濃度を見積もることができる。この滴定実験では, 試料溶液を中性付近に保つ必要がある。これは酸性条件下では以下の反応(1)が起こり, また塩基性条件下では褐色の酸化銀が生成するためである。



以下では, 滴定過程において, 試料溶液内の塩化物イオンとクロム酸イオンの濃度が増加する様子を, グラフを用いて考察しよう。図1は, 滴定前の塩化物イオン濃度を $1.0 \times 10^{-1} \text{mol/L}$, クロム酸イオン濃度を $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ として, 硝酸銀水溶液の滴下にもなう各イオンの濃度変化を, 銀イオン濃度に対して示したグラフである。なお, 試料溶液は中性とし, 滴定による体積変化は無視する。硝酸銀水溶液を滴下すると銀イオン濃度が増加し, $1.8 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ に達したときに塩化銀が生成し始める。その結果, 溶液内の塩化物イオン濃度は減少し始める。この

とき、クロム酸イオン濃度はまだ変化しない。さらに滴定をすすめて、銀イオン濃度が **I** mol/L に達したところで、クロム酸銀の生成が始まり、溶液内のクロム酸イオン濃度は減少する。クロム酸銀が生成し始めた時点が、滴定の終点に対応する。このとき、溶液内に残存する塩化物イオンの濃度は **II** mol/L である。この値は、塩化物イオンの初期濃度と比べて非常に小さく、ほぼ全量が塩化銀として沈殿していると言える。

一方、滴定の終点において $[Ag^+] = [Cl^-]$ が成立する場合、最初に溶液内に存在 ^① していた塩化物イオンの濃度をより正確に定量することができる。ただし、図1の実験条件ではそれが成立していない。

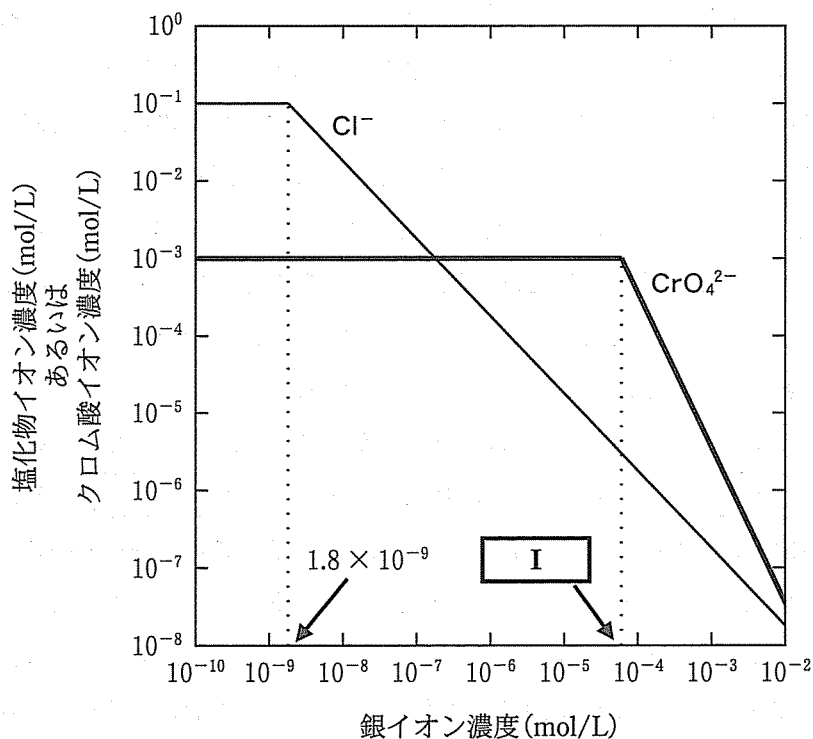


図1

問 1 あ にあてはまる適切な化学式等を記入せよ。

問 2 I , II にあてはまる適切な数値を答えよ。

問 3 本滴定実験では、滴定前に加える指示薬の濃度を変えると滴定終点において溶液内に存在する各イオンの濃度が変わる。下線部①に関して、 $[Ag^+] = [Cl^-]$ 、すなわち加えた銀イオンの物質質量と滴定前に存在していた塩化物イオンの物質質量が滴定終点で等しくなるためには、滴定前の試料溶液におけるクロム酸イオン濃度はいくらであればよいか答えよ。

(b) 銀イオン濃度の異なる2つの水溶液を用いて、電池を作ることができる。図2に示すように、過剰量の塩化銀により飽和した水溶液に塩化カリウムを加えて各イオンの濃度を調整した水溶液Aと、過剰量の臭化銀により飽和した水溶液に臭化カリウムを加えて各イオンの濃度を調整した水溶液Bを用意して、各水溶液に銀電極を浸した。以下では、電極表面で進行する反応は $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ のみであるとする。また、各水溶液は理想的な塩橋を通して電気的に接続されており、銀イオン、塩化物イオン、臭化物イオンは塩橋を通して移動しないとする。

まず、水溶液Aについて $[Cl^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、水溶液Bについて $[Br^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ とした。このとき水溶液Aについて $[Ag^+] =$ III mol/L 、水溶液Bについて $[Ag^+] =$ IV mol/L であるので、水溶液Aと水溶液Bの銀イオン濃度に差がある。ここで両電極間をスイッチを入れて接続したところ、それぞれの銀電極表面においてこの濃度差を小さくするように反応が進行した。すなわち、水溶液Aの電極表面では{ア： 1. 酸化， 2. 還元}反応が起こり，電流が電流計を通して{イ： 1. 水溶液Aから水溶液B， 2. 水溶液Bから水溶液A}の方向へ流れた。このとき，水溶液Aと平衡にある塩化銀の物質質量は{ウ： 1. 増加した， 2. 減少した， 3. 変化しなかった}。このまま電流を流し続けたところ，水溶液Aについて $[Cl^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ となったところで，平衡状態に達し電流が流れなくなった。このとき，水溶液Bについて $[Br^-] =$ V mol/L であった。

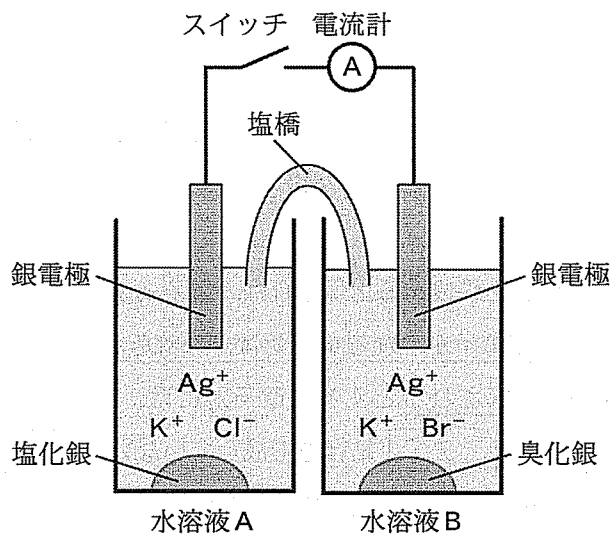


図 2

問 4 ~ にあてはまる適切な数値を答えよ。

問 5 {ア}, {イ}, {ウ}について{ }内の適切な語句を選び, その番号を答えよ。

化学問題 II

次の文章(a), (b)を読み, 問1～問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

(a) 分子や多原子イオンを構成する化学結合は, 電子式を用いて表すことができる。

図1の例のように, 価電子からなる電子対は, それぞれの原子の周りに4組(水素原子の場合は1組)^①配置されるとする。電子対には, 結合を形成する 電子対と, 結合を形成していない 電子対の2種類がある。電子対には他の電子対と反発する性質がある。

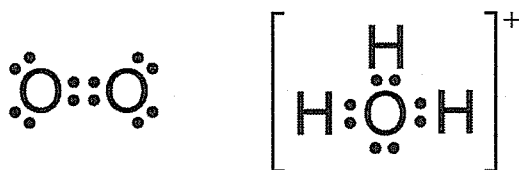


図1 O_2 と H_3O^+ の電子式の例

2種類の異なる元素Eおよび元素Zからなる分子を考える。この分子では1つのE原子が中心原子となり周囲の複数個のZ原子と結合を形成し, Z原子間の結合はないものとする。このとき, Z原子は, E原子周りのすべての電子対の間の反発が最小になるように配置されるとする。^②ここで, 異なる種類の電子対や異なる種類の結合の間の反発の大きさの違いを無視する。以上のように考えると, E原子とZ原子からなる分子について, 代表的な化合物とその分子の形は表1のようにまとめられる。

表1

化合物名	分子の形	中心原子(E原子)の周りの電子対の組数	
		ア 電子対	イ 電子対
ウ	直線形	4	エ
オ	折れ線形	カ	2
メタン	正四面体形	キ	ク
ケ	三角錐形 ^{すい}	3	コ

問1 文章(a)および表1の ア ~ コ にあてはまる適切な語または数字を答えよ。ただし、ウ, オ, ケ にあてはまる化合物は、それぞれ次の5つの条件を満たすものとする。

- ・各化合物において、EおよびZ原子は、炭素、水素、酸素、窒素のいずれかである。
- ・電氣的に中性である。
- ・Z原子の数は2または3である。
- ・不対電子がない。
- ・常温常圧で安定である。

問2 ニトロニウムイオン NO_2^+ は1価の多原子イオンで、窒素原子が中心原子となり2つの酸素原子と結合している。また、酸素原子間の結合はない。次の(1)、(2)の問いに答えよ。

- (1) ニトロニウムイオン NO_2^+ の電子式を、価電子の配置が下線部①の規則に従うとして、図1の例にならって1つ記せ。
- (2) 酸素原子の配置が下線部②の規則に従うとき、ニトロニウムイオン NO_2^+ の形を、表1にあげた分子の形から選んで答えよ。

(b) 気体の化合物Aと気体の化合物Bが容器内で



の平衡状態にある。AおよびBは理想気体である。濃度平衡定数 K_c はAのモル濃度 $[A]$ とBのモル濃度 $[B]$ を用いて

$$K_c = \boxed{\text{あ}} \quad (2)$$

と表される。一方、式(1)の反応において、圧平衡定数 K_p はAの分圧 p_A とBの分圧 p_B を用いて

$$K_p = \frac{(p_B)^2}{p_A} \quad (3)$$

で与えられ、濃度平衡定数 K_c と気体定数 R および絶対温度 T を用いて

$$K_p = \boxed{\text{い}} \quad (4)$$

と表される。また、式(1)の反応において、モル分率平衡定数 K_x はAのモル分率 x_A とBのモル分率 x_B を用いて

$$K_x = \frac{(x_B)^2}{x_A} \quad (5)$$

で与えられ、圧平衡定数 K_p および全圧 p を用いて

$$K_x = \boxed{\text{う}} \quad (6)$$

と表される。

図2に示すように、体積 V_1 の容器1と体積 V_2 の容器2が開閉できるコックを備えた配管で接続されている。容器1と容器2の内部は常に一定の絶対温度 T に保たれている。また、 $V_2 = 2V_1$ であり、接続配管内部およびコックの内部の体積は無視できるものとする。最初、コックは閉じられており、容器1と容器2の内部は空である。

コックを閉じたまま、容器1内にAとBの混合気体を注入して、式(1)の反応が平衡状態に達したときに容器1内のAのモル分率 x_A とBのモル分率 x_B が等しくなるようにしたい。 $x_A = x_B$ のとき、モル分率平衡定数 K_x は $\boxed{\text{え}}$ であるから、平衡状態において容器1内の全圧 p が K_p の $\boxed{\text{お}}$ 倍となるまで混合気体を注入すればよい。

容器1内の全圧 p を K_p の 倍にした後、コックを徐々に開いた。式(1)の反応が平衡状態に達したとき、容器1および容器2に含まれるAの物質量の合計は、コックを開く直前に容器1に含まれていたAの物質量の 倍になる。

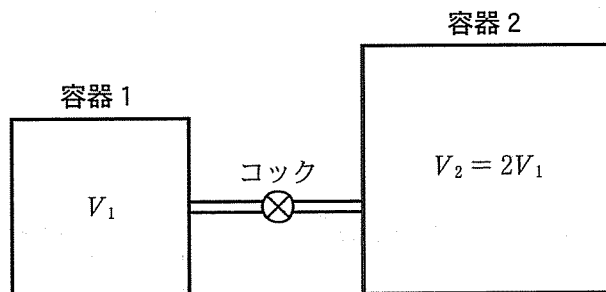


図2

問3 ~ にあてはまる適切な式を答えよ。

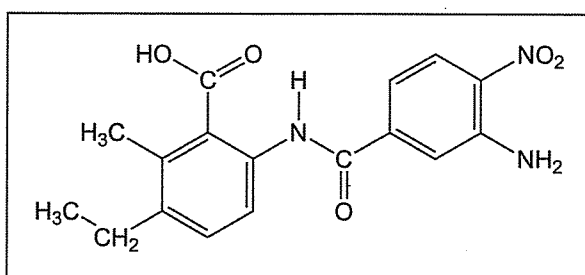
問4 , にあてはまる適切な数値を答えよ。

問5 にあてはまる適切な数値を、途中の計算も示して答えよ。

化学問題 III

次の文章(a), (b)を読み, 問1~問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。構造式は記入例にならって記せ。なお, 原子の同位体や化合物の光学異性体については考慮しないこととする。原子量は, H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0とする。

構造式の記入例:



- (a) ベンゼン(C₆H₆)は, 6個の炭素原子が同一平面上で結合した正六角形の環状構造をもつ。これらの炭素原子間の結合は長さ・性質ともにすべて同等であり, 単結合と二重結合の中間的な状態にある。これらの炭素原子は, いずれも環境が同じであり, 化学的な性質および反応性が等しい。すなわち, ベンゼンの6個の炭素原子は化学的に等価な炭素原子である。このベンゼン環の特性を考慮すると, 図1に示すo-キシレンでは①~④の同じ番号を付した炭素原子は互いに化学的に等価な炭素原子である。一方, 異なる番号を付した炭素原子は化学的に非等価な炭素原子である。このように, 分子構造の対称性に基づいて化合物が何種類の化学的に非等価な炭素原子から構成されるかを考えることは, 有機化合物の構造決定を行う際に重要である。

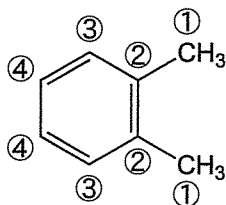


図1

分子式が C_9H_{12} で表される 8 つの芳香族化合物 (A~H) を、何種類の化学的に非等価な炭素原子で構成されるかによって分類する。化合物 A には 3 種類の化学的に非等価な炭素原子があり、化合物 B と化合物 C にはそれぞれ 6 種類の化学的に非等価な炭素原子がある。化合物 C は工業的に重要な化合物として知られ、空気酸化した後に分解することでフェノールとともに **ア** を与える。

化合物 D と化合物 E にはそれぞれ 7 種類の化学的に非等価な炭素原子があり、化合物 F、化合物 G、および化合物 H のいずれにも化学的に等価な炭素原子がない。化合物 D は過マンガン酸カリウム水溶液と反応し、炭素原子数の減少をともなって、安息香酸を与える。過マンガン酸カリウム水溶液を用いる同様の反応により、化合物 E からは化合物 I が得られる。化合物 I は **イ** との反応により、ペットボトルの原料として用いられているポリエステル系合成繊維を与える。

問 1 **ア**、**イ** にあてはまる適切な化合物名または構造式を記せ。

問 2 化合物 A、B、D の構造式をそれぞれ記せ。

問 3 化合物 A に濃硝酸と濃硫酸の混合物を反応させると、主な生成物として化合物 J が得られた。化合物 J にスズと濃塩酸を作用させた後、強塩基で処理すると、化合物 K が得られた。化合物 J および化合物 K はいずれも化学的に非等価な炭素原子の種類数が化合物 A と同じ 3 種類であった。化合物 J および化合物 K の構造式を記せ。

問 4 化合物 E から化合物 I を得る反応において、化合物 E の物質量の 80.0 % が化合物 I になった。得られた化合物 I をすべて完全燃焼させると、 CO_2 が 88.0 g 排出された。この反応で用いた化合物 E の質量は何 g か。有効数字 3 けたで答えよ。

(b) 図2の左に示すように、窒素原子が2つのカルボニル基に挟まれ、カルボニル炭素-窒素結合を2つもつ構造(網かけ部分)をイミド構造と呼び、その構造をもつ化合物をイミドと呼ぶ。一般的にイミドのカルボニル炭素-窒素結合はアミドのカルボニル炭素-窒素結合に比べて容易に加水分解されることが知られている。そのため、温和な条件におけるイミドの加水分解では図2に示す反応(1)あるいは反応(2)が進行し、カルボニル炭素-窒素結合が1つ切断されてアミドとカルボン酸が得られる。反応(1)と反応(2)のどちらがより起こりやすいかは分子の構造および反応条件などに左右される。また、1つのイミドに対して反応(1)と反応(2)の両方が起こることもある。その場合、反応(1)と反応(2)の生成物は混在する。

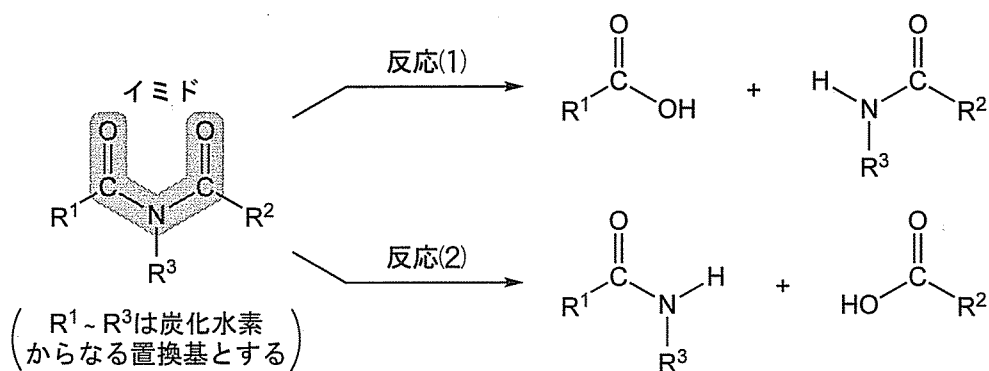


図2

分子式 $C_{20}H_{15}NO_2$ で表される化合物Lは1つのイミド構造をもつ。化合物Lを温和な条件で加水分解したところ、芳香族カルボン酸MとアミドN(分子式 $C_{13}H_{11}NO$)のみが得られた。また化合物Nのアミド結合を完全に加水分解した際には化合物Mと化合物Oが得られた。化合物Oをさらし粉(主成分：次亜塩素酸カルシウム)水溶液に加えたところ赤紫色を呈した。

分子式 $C_{23}H_{21}NO_2$ で表される化合物Pは1つのイミド構造をもつ。化合物Pを温和な条件で加水分解したところ、*p*-メチル安息香酸、芳香族カルボン酸Q、アミドS、アミドTが混合物として得られた。化合物Sのアミド結合を完全に加水分解した際には、化合物Oと*p*-メチル安息香酸が得られた。また、化合物Tのアミ

ド結合を完全に加水分解した際には、化合物Oと化合物Qが得られた。化合物Qのカルボキシ基はベンゼン環に直接結合しており、そのいずれのオルト位にも水素原子が結合していた。



問 5 化合物M, Oの構造式をそれぞれ記せ。

問 6 化合物Lの構造式を記せ。

問 7 化合物Qとして考えられる構造式をすべて記せ。

化学問題 IV

次の文章(a), (b)を読み, 問1～問6に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

- (a) アルデヒド基をもつ単糖は, アルドースと呼ばれる。図1の一般式で表されるアルドースのうち, 炭素数が3のアルドース($n = 1$)は, 不斉炭素原子を1個有し, 2種類の立体異性体が存在する。これらは互いに鏡像異性の関係にあり, 重なり合わない。図2 aに示すように, これらの構造において  は紙面の表(手前)側に向かう結合を,  は紙面の裏(奥)側に向かう結合をそれぞれ示している。また, 図2 bのような表記法もあり, 左右方向の結合は紙面の表(手前)側に向かう結合を, 上下方向の結合は紙面の裏(奥)側に向かう結合をそれぞれ示し, 図2 aと同じ構造を表している。また, この表記法ではアルデヒド基を上下方向のいちばん上を書くこととする。

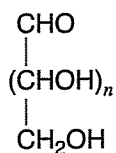


図1

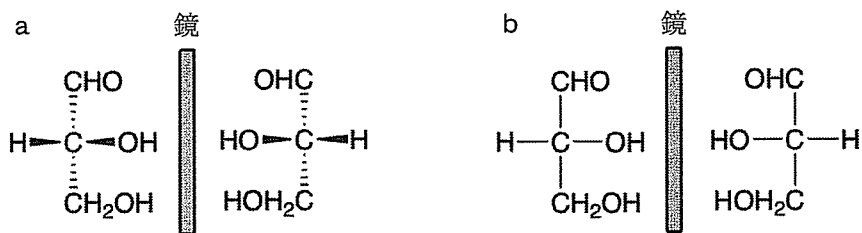


図2

アルドースは様々な化学反応を受けやすい。図2 bで説明した表記法を用いて, 図3に炭素数が4のアルドース(図1: $n = 2$)の反応例を示す。アルドースを硝酸で酸化すると, ジカルボン酸Aが得られる(図3: 反応1)。また, アルドースに対

して適切な条件下で反応を行うと、点線で囲った部分で分解が起こり、炭素が1個減少したBが生成する(図3：反応2)。ただし、これらの反応過程で、不斉炭素原子に結合したヒドロキシ基の立体的な配置は変化しないものとする。

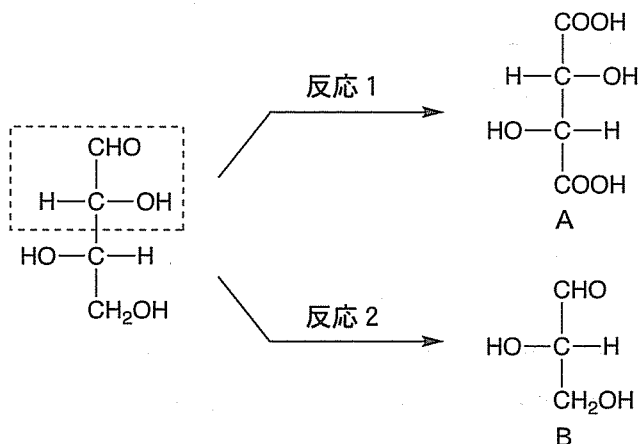


図3

炭素数が4のアルドース(図1： $n=2$)は、不斉炭素原子を2個もつことから、鏡像異性体を含めて4種類の立体異性体が存在する。これらを反応1で酸化すると酒石酸が得られる^①。酒石酸は不斉炭素原子を2個もつが、3種類の立体異性体しか存在しない。なぜなら、図4においてCはDの鏡像異性体であるが、Eは鏡に映したFと重なり合うことから、EとFは同じ化合物であるためである。E(あるいはF)のように、不斉炭素原子をもちながら鏡像異性体が存在しない化合物には、分子内に対称面がある。^②

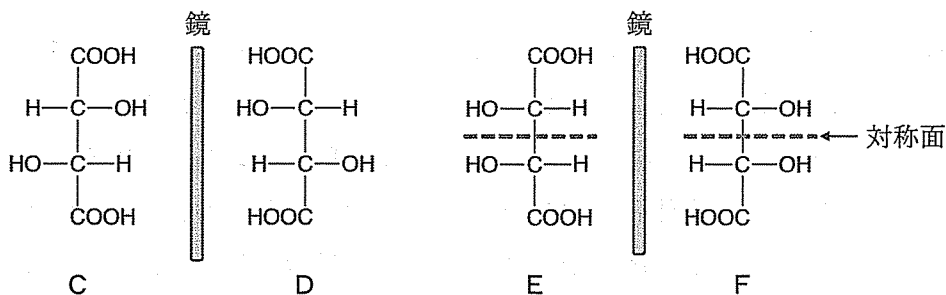


図4

問 1 下線部①の 4 種類の立体異性体に対して反応 2 を行うと、2 種類の生成物が得られた。これら 2 種類の生成物の構造式を、図 3 で用いた表記法を使って記せ。

問 2 図 5 に示した炭素数が 5 のアルドース(図 1 : $n = 3$)に対して反応 1 を行った場合、その生成物の鏡像異性体が存在しないものを、下線部②に基づいて(あ)~(く)からすべて選べ。

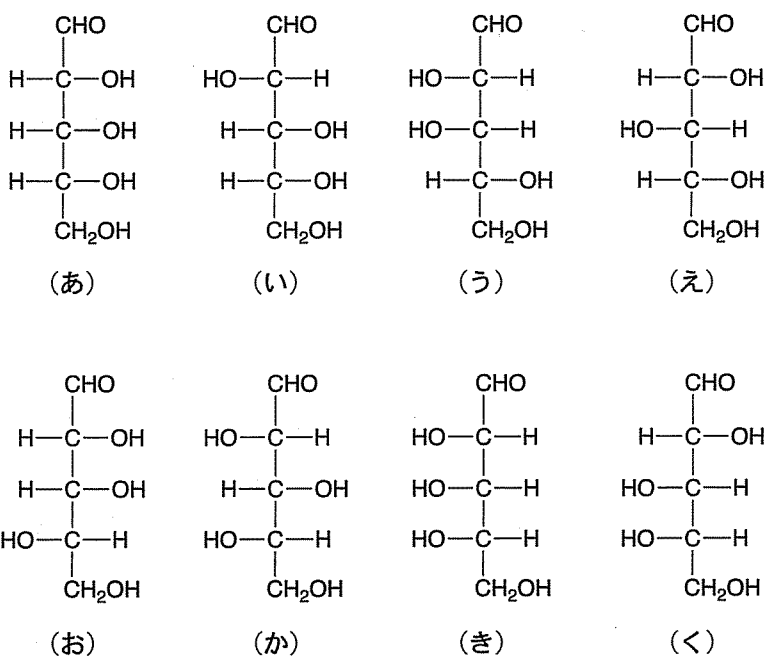


図 5

問 3 化合物 G は図 5 の(あ)~(く)のいずれかである。G に対して反応 1 を行うと、鏡像異性体をもつ化合物が得られた。また G に対して反応 2 を行うと化合物 H が生成し、続いて反応 1 で酸化すると、図 4 の E (あるいは F) が得られた。このような条件を満たす G と H には、それぞれ複数の構造が考えられる。H として考えられる構造式を、図 3 で用いた表記法を使ってすべて記せ。さらに、G として考えられるものを(あ)~(く)からすべて選べ。

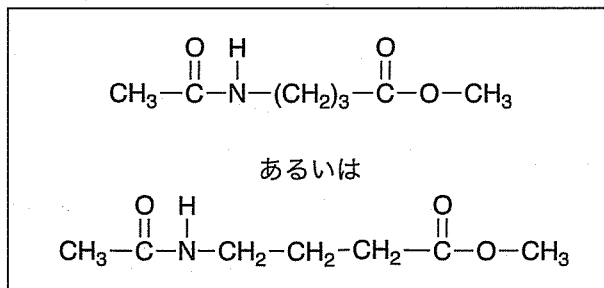
(b) 持続可能な発展に向けて、資源循環や環境保全に配慮した素材開発が求められている。これに関する下の(i), (ii)の文章を読み、問4～問6に答えよ。

(i) ナイロン66やナイロン6と同じ官能基を有し、化学式が $C_{11}H_{21}NO$ で表される構造を繰り返しもつ高分子がある。ナイロン66やナイロン6は石油を原料として合成される高分子であるのに対し、この高分子は植物油脂を原料とする化合物Iを重合することで合成され、自動車部品などに使われている。なお、化合物Iは分岐のない炭化水素鎖の両端にそれぞれ異なる官能基を1つずつ有する。

一方、化学式が $C_6H_{10}O_2$ で表される化合物Jを重合することで合成される高分子がある。化合物Jと、ナイロン6の合成に用いられるモノマーは、それぞれの重合に関与する官能基以外の構造が同じである。この化合物Jを重合して得られる高分子は、生分解性を示すため、生ゴミ堆肥袋や漁網に用いられている。

問4 化合物I, Jの構造式を以下の記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



この問題は、次のページに続いている。

(ii) 植物油脂由来のオレイン酸を原料とするヒドロキシ酸である化合物Kがある。化合物Kの炭素数はオレイン酸と同じである。化合物Kは分岐のない炭化水素鎖の両端にそれぞれヒドロキシ基とカルボキシ基を有する。

一方、二糖である化合物Lは、 β -グルコース(図6)2分子が、一方の分子のC1原子ともう一方の分子のC2原子の間でグリコシド結合を形成したものである。

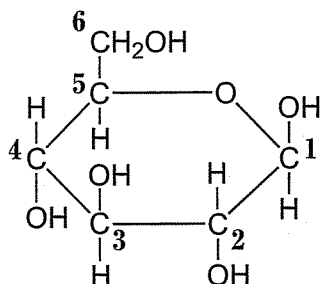


図6 数字1～6は β -グルコース分子中の炭素原子の番号を示し、それぞれの炭素原子を問題文中でC1～C6と表記する。

ここで、1分子の化合物Kと1分子の化合物Lから得られる化合物Mがある。化合物Mは、化合物Kと化合物Lが、立体配置を保持したまま、2箇所でも分子間脱水縮合した化合物である。化合物Mはフェーリング液を還元しない。化合物Mにおいて、化合物Kに由来するカルボキシ基は、化合物Lのグリコシド結合にC1原子を与えた β -グルコースのC4原子のヒドロキシ基と脱水縮合している。化合物Mは界面活性作用を示す。一方、化合物Mに含まれる一つの結合をある条件で加水分解して得られる化合物Nがある。化合物Nもフェーリング液を還元しない。化合物NはpHに依存して変化する界面活性作用を示す。

③

問5 図6に示す β -グルコースの構造を参考にして、化合物Lの構造を示せ。

また、化合物Lのヒドロキシ基に関して、化合物Mにおいて化合物Kのヒドロキシ基と脱水縮合しているヒドロキシ基を丸(○)で、化合物Kのカルボキシ基と脱水縮合しているヒドロキシ基を四角(□)で囲め。

問 6 下線部③に関する次の文章を読み、{け}～{せ}のそれぞれで適切な語句を選び、その番号を答えよ。

化合物Nは化合物Mの{け： 1. グリコシド， 2. エステル， 3. エーテル}結合が加水分解された構造をもち、{こ： 1. アルデヒド， 2. ヒドロキシ， 3. カルボキシ}基を有する。{こ}基はpHを4から9に変化させるとその電離度が大きく変わる。pHが4の水溶液中では、大部分の{こ}基は{さ： 1. 電離し， 2. 電離せず}，その結果として{し： 1. 化合物K， 2. 化合物L}に由来する部分構造がより{す： 1. 親水性， 2. 疎水性}を示すようになる。したがって、化合物Nは、pHが4の水溶液中では、{し}に由来する部分構造を内側に、{せ： 1. 化合物K， 2. 化合物L}に由来する部分構造を外側にして集合し、ミセルを形成する。

化学問題は、このページで終わりである。