

平成 18 年度前期日程入学試験学力検査問題

理 科

平成 18 年 2 月 25 日 13:30~16:00 (150 分)

物 理…… 4 ~19ページ, 化 学……20~35ページ

生 物……36~51ページ, 地 学……52~61ページ

志 望 学 部	試 験 科 目
理 学 部 農 学 部	物理, 化学, 生物, 地学のうちから 2 科目選択
医 学 部 歯 学 部	物理, 化学, 生物のうちから 2 科目選択
薬 学 部 工 学 部	物理(指定), 化学(指定)

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで, この問題冊子, 答案紙を開いてはいけない。
2. この問題冊子は, 61 ページである。問題冊子の白紙のページや問題の余白は草案のために使用してよい。なお, ページの脱落, 印刷不鮮明の箇所などがあった場合には申し出ること。
3. 解答は, 必ず黒鉛筆(シャープペンシルも可)で記入し, ボールペン・万年筆などを使用してはいけない。
4. 答案紙の受験記号番号欄(1枚につき2か所)には, 忘れずに受験票と同じ受験記号番号を記入すること。
5. 解答は, 必ず選択した科目の答案紙の指定された箇所に記入すること。
6. 答案紙は, 持ち帰ってはいけない。
7. 試験終了後, この問題冊子は持ち帰ること。

化 学

〔注意事項〕 計算のために必要な場合には、以下の数値を使用せよ。

気体定数 $R = 8.3(\text{Pa}\cdot\text{m}^3)/(\text{K}\cdot\text{mol})$

原子量 $\text{H} = 1.0$ $\text{C} = 12.0$ $\text{O} = 16.0$

解答に字数の指定がある場合、字数には句読点、数字、アルファベット、および記号も1字として数えよ。

1 次の文章を読み、問1から問5に答えよ。

水は人間にとって最も身近な化学物質のひとつであるが、その特異な性質ゆえに生命現象や地球環境における様々な局面で大きな役割を果たしている。そのため、水の性質を理解することは日常生活においてもきわめて重要である。

まず水分子について考えよう。酸素原子には 個の価電子があり、そのうち2個は である。この は、水素原子の と共有電子対を作り、互いに共有されることによって、水分子の共有結合を形成する。水分子は極性をもっているが、この性質は酸素原子と水素原子の の差に由来している。

水は同じような分子量をもつ物質(例えばメタン)と比較して、融解熱や蒸発熱が , 融点や沸点が 。そのため、メタンは常温・常圧では気体であるが、水は液体として存在している。さらに、氷は水に浮くことがよく知られている。これは氷の密度が水の密度に比べて低いことを示している。同一温度で平衡状態にある場合、多くの固体は同一物質の液体より密度が高いので、この点においても水は特異的である。

このような水の性質の要因は、水素結合の存在である。水分子間の水素結合は酸素原子の非共有電子対と強く分極した水素原子が引き合うことにより生じる。水素結合は共有結合よりも弱い^{a)}が、分子を結びつける力は、メタンなどで作用する よりも強い。そのため、水の性質は同程度の分子量をもつ物質とは

大きく異なる。また、氷は水素結合の強い方向性のために隙間の多い結晶構造をとる。これが氷の密度が水の密度より低い理由である。

問 1 文中の空欄 から に適切な数字または語句を入れよ。

問 2 文中の空欄 と に入る言葉の組み合わせとして、次の(a)から(d)の中から適切なものを1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| <input type="text" value="A"/> | <input type="text" value="B"/> |
|--------------------------------|--------------------------------|
- (a) 大きく 高い
- (b) 大きく 低い
- (c) 小さく 高い
- (d) 小さく 低い

問 3 水の水素結合について考察する。ただし、以下の問いにおいて、水分子の間にはたらく引力は水素結合のみと考える。

- (1) 水は水素の燃焼によって生成する。25℃、 1.0×10^5 Pa の条件下で水素が燃焼して液体の水を生じたとき、燃焼熱は 286 kJ/mol であった。この反応の熱化学方程式を書け。
- (2) 水の 25℃ における蒸発熱は何 kJ/mol であるか。表の結合エネルギーの値を参考にして、有効数字 2 桁で求めよ。また、計算過程も示せ。

結合	H—H	O=O	O—H
結合エネルギー (kJ/mol)	436	498	463

- (3) 氷の結晶中の水 1 分子を考えると、この水分子は 4 本の水素結合により隣接する 4 つの水分子と結ばれている。0℃ における氷の昇華熱は 47 kJ/mol である。このとき、氷における水素結合の結合エネルギーは何 kJ/mol であるか。有効数字 2 桁で答えよ。

- (4) 25℃の液体の水においては、1個の水分子は平均して何本の水素結合を形成していると考えられるか、有効数字2桁で答えよ。ただし、水素結合の結合エネルギーは氷のものと同じとする。
- (5) 水の融解熱と蒸発熱を比べると、蒸発熱の方がはるかに大きい。この理由を50字以内で述べよ。

問4 水とジエチルエーテルの飽和蒸気圧曲線を図1に示す。この図を参考に、以下の問いに答えよ。

- (1) 外圧が 0.6×10^5 Paのときの(ア)水、(イ)ジエチルエーテルの沸点はそれぞれ何℃か。有効数字2桁で答えよ。
- (2) 真空にした容積1 lの容器に0.01 molの水を入れ、温度を上げて80℃で容器内を平衡状態にした。このとき、容器内の水蒸気圧は何Paか。有効数字1桁で求めよ。また、計算過程も示せ。
- (3) 真空にした容積1 lの容器に今度は0.1 molの水を入れ、温度を上げて80℃で容器内を平衡状態にした。このとき、容器内の水蒸気圧は何Paか。有効数字1桁で求めよ。
- (4) 上記(3)の実験において、以下の(ア)、(イ)のように操作の一部をそれぞれ変更した。これによって、温度80℃で平衡状態にした容器内の水蒸気圧は、操作を変更しない場合と比べてどのように変化するか。
- (ア) 容器に入れる0.1 molの水に少量のNaClを溶かした。
- (イ) 容器をまず 0.5×10^5 Paの窒素で満たしてから、0.1 molの水を入れた。
- それぞれの変更に対して、次の(a)から(c)の中から適切なものを1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。
- (a) 上がる (b) 変わらない (c) 下がる

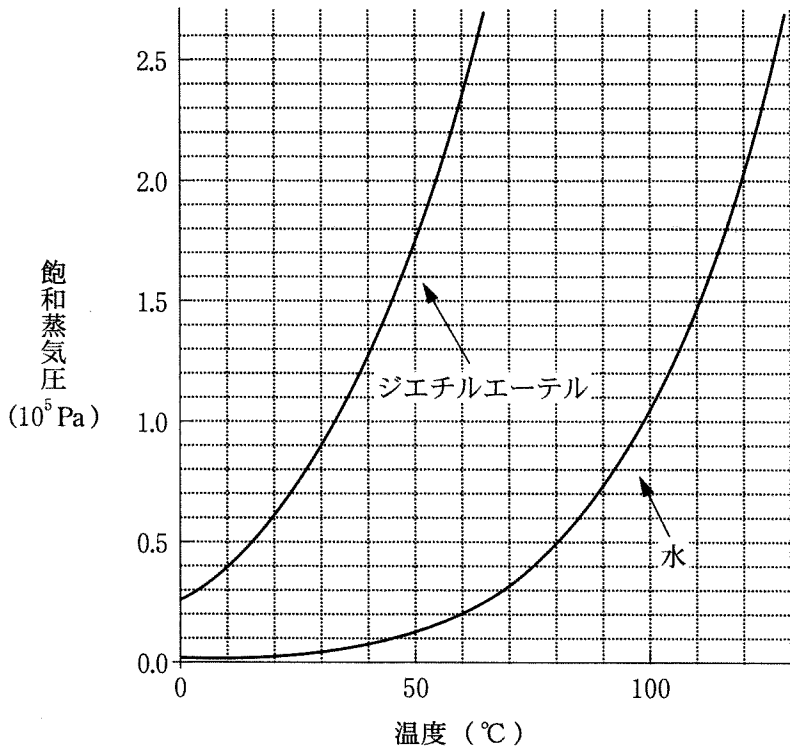


図1 水とジエチルエーテルの飽和蒸気圧曲線

問 5 下線部 a) で述べた密度変化の特異性は、水の融点と圧力との関係に影響を与えている。0℃付近における水の融点と圧力との関係は図2の(a)から(c)のいずれのようになるか。適切なものを1つ選び、解答欄の記号を○で囲め。また、その理由を60字以内で述べよ。ただし、融点では固体と液体が平衡状態にあり共存していることに留意せよ。

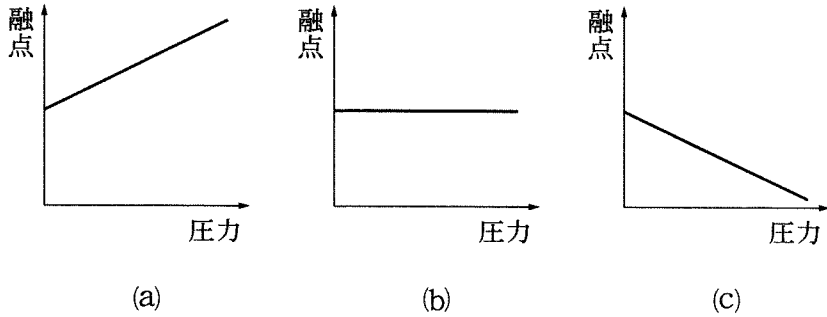


図2 水における圧力と融点の関係

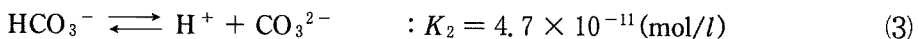
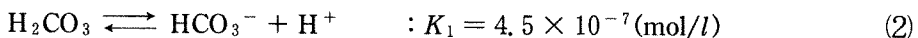
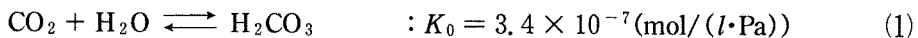
——このページは白紙——

2 次の文章を読み、問1から問6に答えよ。

酸や塩基の水溶液が電気伝導性を示すことから、水溶液中では酸や塩基がイオンに電離していると考え、1887年に **ア** は、物質が水に溶けたときに、水素イオンを生じる物質を酸、水酸化物イオンを生じる物質を塩基と定義した。このときに生成した水素イオンは水溶液中では水分子と結合して **イ** として存在する。その後、1923年に **ウ** とローリーは、水溶液以外での酸・塩基を説明するために、水素イオンを与える分子やイオンを酸、水素イオンを受け取る分子やイオンを塩基とした。この考えに基づくと、水は塩化水素と反応するときには塩基としてはたらし、アンモニアと反応するときには酸としてはたらく。

酸・塩基の強さを表わすのに pH がよく使われる。溶液の性質は、pH が7のときを中性、7より小さいときを酸性、7より大きいときを塩基性という。

気体が水に溶けると pH が変わることがある。二酸化炭素が水に溶けるときには、(1)式の二酸化炭素の溶解平衡と(2)式、および(3)式の炭酸の電離平衡を考慮する必要がある。



しかし、大気中では、(3)式の電離平衡は起こらないため、ほかの酸が共存しないかぎり 二酸化炭素が溶け込んだ水の pH は(1)式と(2)式のみから求めることができる。 ^(b) この pH よりも低い pH の雨を **エ** という。

硫黄を含む石油や石炭などの化石燃料の燃焼によって二酸化硫黄が大気に放出されると、雨水に溶けて **エ** となる。二酸化硫黄は、無色で刺激臭のある有毒の気体で、気管支炎をおこしたり眼を痛めるので、日本で最初の環境基準が硫黄酸化物に対して定められた。この基準をクリアするための技術である排煙脱

硫技術のひとつに石灰—セッコウ法がある。この方法では、まず炭酸カルシウムと水を混ぜたものに二酸化硫黄を吸収させて亜硫酸カルシウムの0.5水和物とする。生成した亜硫酸カルシウムの0.5水和物をさらに酸素で酸化して硫酸カルシウムの二水和物(セッコウ)とする。

問 1 文中の空欄 **ア** から **エ** に適切な語句を入れよ。

問 2 (i)水、(ii)アンモニア、および(iii)二酸化炭素について、立体的な分子の形がわかるように図1にならって、それぞれ化学構造式を示せ。

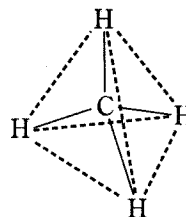


図1 メタンの化学構造式

問 3 下線部(a)について、(i)水が塩化水素と反応するとき、(ii)水がアンモニアと反応するときの化学反応式を書け。

問 4 下線部(b)について、大気中の二酸化炭素分圧が $3.9 \times 10 \text{ Pa}$ のとき、雨水が示す pH はいくらか。計算過程を示し、有効数字 2 桁^{けた}で答えよ。必要な場合は、

$$\sqrt{3} = 10^{0.24}, \sqrt{4} = 10^{0.30}, \sqrt{5} = 10^{0.35}, \sqrt{6} = 10^{0.39}, \sqrt{7} = 10^{0.42}, \text{ とし}$$

て計算せよ。

問 5 下線部(c)、および下線部(d)について、それぞれ化学反応式を書け。

問 6 二酸化硫黄に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 酸性溶液中で二酸化硫黄が過マンガン酸カリウムと反応するとき,
 - (i) 過マンガン酸カリウムの反応式を電子 e^- を含むイオン反応式で書け。
 - (ii) 二酸化硫黄の反応式を電子 e^- を含むイオン反応式で書け。
 - (iii) 二酸化硫黄を過マンガン酸カリウムと反応させ還元剤とするとき、酸性溶液中で行なう理由を 60 字以内で述べよ。
- (2) 酸性溶液中で二酸化硫黄と硫化水素が反応するとき、(i)二酸化硫黄、および(ii)硫化水素について、それぞれの反応前後の硫黄の酸化数はいくらか。

——このページは白紙——

- 3 バイヤー・ビリガー酸化について説明した以下の文章と、分子量 330 の有機化合物 A について行った実験 1 から実験 8 の結果に基づき、問 1 から問 9 に答えよ。構造式は図 1 の例にならって書け。ただし、光学異性体は区別しない。

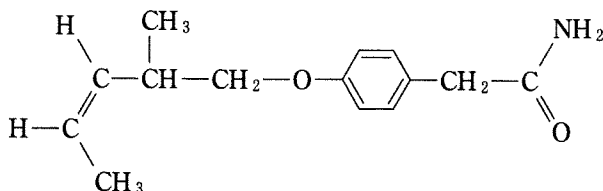
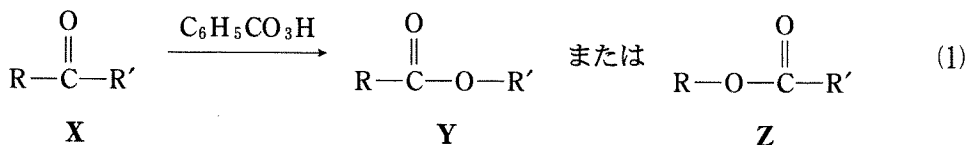
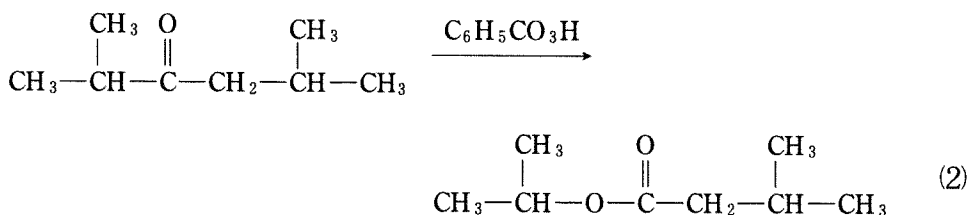


図 1

ケトン X に過安息香酸 ($C_6H_5CO_3H$) を作用させて酸化すると、カルボニル基の隣にひとつの酸素原子が導入されて、エステル Y もしくは Z が生成する。(1)式にその例を示す。

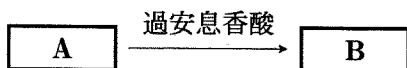


この反応はバイヤー・ビリガー酸化とよばれ、ケトンからエステルを合成する有用な方法である。たとえば(2)式に示すように、カルボニル基に別々の炭化水素基がついたケトンのバイヤー・ビリガー酸化では、カルボニル基の隣の炭素原子において、より多くの枝わかれをもつ炭素原子とカルボニル基の間に酸素原子が導入されたエステルを主に与える。

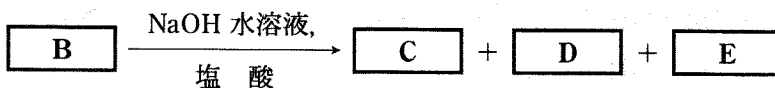


- 実験 1 炭素、水素、および酸素からなる有機化合物 A 16.5 mg を完全燃焼させたところ、水 13.5 mg と二酸化炭素 46.2 mg が生成した。
- 実験 2 A に過安息香酸を作用させ、完全にバイヤー・ピリガー酸化を行ったところ、化合物 B が主に得られた。
- 実験 3 B に水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めた後、塩酸で酸性にしたところ、^(a) 3 種類の化合物 C、D、E が生じた。 化合物 C は二価のカルボン酸であった。また、D は *p*-置換ベンゼン誘導体であり、元素分析と分子量の測定結果から分子式は $C_9H_{12}O_2$ であることがわかった。
- 実験 4 C をヘキサメチレンジアミンと重合させたところ、6,6-ナイロンとよばれる高分子が生じた。この高分子は、耐久性にすぐれており、衣料やフィルムなどの素材として用いられている。
- 実験 5 塩化鉄(Ⅲ)水溶液に D を加えたところ、特有の呈色反応を示した。
- 実験 6 臭素水に十分な量の E を通じたところ、臭素水の色に変化はなかった。
- 実験 7 E を二クロム酸カリウムで酸化して生じた化合物 F に、もう一度過安息香酸を作用させてバイヤー・ピリガー酸化を行ったところ、分子量 114 の化合物 G が主に生じた。G に水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めた後、塩酸で酸性にしたところ、化合物 H が生じた。H を酸化したところ、実験 3 で得られた化合物のひとつである C が生成した。
- 実験 8 F に フェーリング液 を加えても変化はなかった。
^(b)

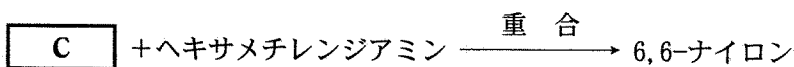
実験 2



実験 3



実験 4



実験 7

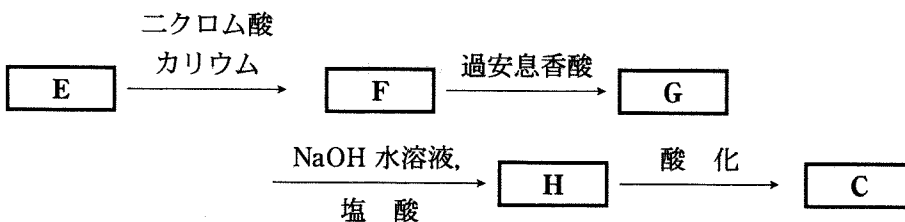


図 2 実験 2, 3, 4, および 7 の反応式

問 1 化合物 A の組成式を書け。

問 2 下線部(a)の反応は一般に何反応とよばれるか。

問 3 実験 4 に関して、以下の問いに答えよ。

(1) 6,6-ナイロンに含まれ、重合により新しく生じた結合の名称を書け。

(2) 化合物 C の組成式を書け。

問 4 実験 5 から、化合物 D は 類とよばれる化合物であることがわかる。空欄 にあてはまる適切な語句を入れよ。

問 5 化合物 D の構造として可能な構造異性体のうち、不斉炭素原子をもつ化合物はいくつあるか。また、そのうち 1 つの構造式を書け。ただし、光学異性体どうしは区別せずに 1 つとして数えよ。

問 6 化合物 G の構造式を書け。

問 7 下線部(b)に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 実験 8 から、化合物 F の構造についてどのようなことがわかるか、15 字以内で書け。
- (2) 一般に、フェーリング液を用いる定性分析で生じる赤褐色の沈殿の名称を書け。

問 8 新たな実験を行った結果、A には光学異性体が存在し、また、ヨードホルム反応を起こすことが明らかとなった。A の構造として適切な構造式を書け。

問 9 下線部(a)の実験で生成した C, D, E は、図 3 に示す抽出操作でそれぞれを分離することができた。それぞれの化合物は、(I) から (IV) のどこに含まれるか答えよ。塩の状態に含まれている可能性もある。

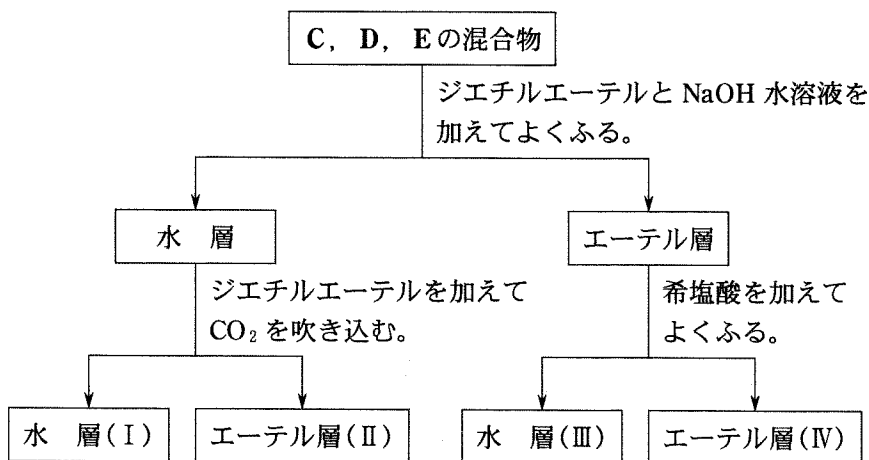


図 3 化合物 C, D, E の抽出操作

——このページは白紙——

——このページは白紙——