

平成24年度 個別学力試験問題

筑波大学 前期 理 科 (120分)

人間学群 (心理学類) ※1科目選択で60分

生命環境学群 (生物学類, 生物資源学類, 地球学類)

※地球学類で地理歴史を選択する者は, 理科1科目と合わせて120分

理工学群 (数学類, 物理学類, 化学類, 応用理工学類, 工学システム学類)

情報学群 (情報科学類)

(知識情報・図書館学類) ※1科目選択で60分

医学群 (医学類, 医療科学類)

目 次

物	理	1
化	学	7
生	物	15
地	学	28

注 意

- 1 問題冊子は1ページから34ページまでである。
- 2 受験者は下表の志望する学類の出題科目を解答すること。
- 3 字数制限のある問題の解答は, 句読点も1字に数えること。

学 類	出 題 科 目				備 考
	物理	化学	生物	地学	
心 理 学 類	○	○	○		○印の中から1科目を選択解答
生 物 学 類	○	○	○	○	○印の中から2科目を選択解答
生 物 資 源 学 類	○	○	○	○	○印の中から2科目を選択解答
地 球 学 類	○	○	○	○	○印の中から2科目を選択解答 又は地理歴史を選択する者は○ 印の中から1科目選択
数 学 類	○	○	○	○	○印の中から2科目を選択解答
物 理 学 類	○	○	○	○	○印の中から2科目を選択解答
化 学 類	○	○	○	○	○印の中から2科目を選択解答
応 用 理 工 学 類	◎	○	○	○	◎印の物理は必須, ○印の中 から1科目を選択解答
工 学 シ ス テ ム 学 類	◎	○	○	○	◎印の物理は必須, ○印の中 から1科目を選択解答
情 報 科 学 類	○	○	○	○	○印の中から2科目を選択解答
知 識 情 報 ・ 図 書 館 学 類	○	○	○	○	○印の中から1科目を選択解答
医 学 類	○	○	○		○印の中から2科目を選択解答
医 療 科 学 類	○	○	○		○印の中から2科目を選択解答

化 学

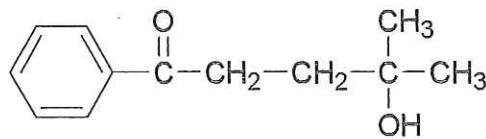
問題Ⅰ～Ⅲについて解答せよ。字数を指定している設問の解答では、数字、アルファベット、句読点、括弧、記号も、すべて1字として記入せよ。なお、計算に必要なならば、次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, K = 39.1,

Mn = 54.9, Fe = 55.9, Cu = 63.6, Ag = 108, I = 127

気体定数： $R = 8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

有機化合物の構造式は次の記入例にならって示せ。



Ⅰ 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。

マンガンは、さまざまな化合物において +7 から -3 までの幅広い酸化数を取り、多くの酸化還元反応に関与する。自然界では、植物などの光合成における水の酸化による酸素分子の生成や、体内において有害な過酸化水素を分解して無毒化する反応にも、マンガンが関与している。また、アルカリマンガン乾電池やマンガン乾電池の正極活物質としても利用されている。

マンガンを含む酸化剤として、過マンガン酸カリウム (KMnO_4) がよく知られている。 KMnO_4 は、水質評価の指標となる化学的酸素要求量 (COD) の決定を含む酸化還元滴定や、多くの有用な有機化合物の合成に利用されている。

問1 下線部(a)の反応をイオン反応式で表せ。ただし、必要であれば電子は e^- で示せ。

問 2 下線部(b)について、マンガン乾電池が放電する際、正極及び負極において進行するそれぞれの反応をイオン反応式で表せ。ただし、必要であれば電子は e^- で示せ。なお、電解液は NH_4Cl を含んでいるために酸性であり、正極では $MnO(OH)$ が生成するものとする。

問 3 下線部(c)に関連して、硫酸酸性条件下で、ビュレットを用いて 0.50 mol/L の $KMnO_4$ 水溶液を、シュウ酸 1.8 g を含む水溶液に滴下した。その結果、 が標準状態に換算して L 発生したところで、 MnO_4^- イオンの色が消えなくなった。このとき、滴下した $KMnO_4$ 水溶液の体積は mL であった。次の問に答えよ。ただし、この滴定実験でシュウ酸は完全に酸化されたものとする。

(i) このとき MnO_4^- イオンが示す反応を、電子(e^-)を含むイオン反応式で表せ。

(ii) にあてはまる化合物名を記せ。

(iii) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で求めよ。

(iv) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 下線部(d)の一例として、塩基性条件下で *p*-キシレン 5.3 g を $KMnO_4$ 水溶液で完全に酸化した。反応終了後、黒色の不溶物をろ過し、ろ液に塩酸を加えて強酸性としたところ、ある高分子化合物の原料となる の白色固体が g 得られた。次の問に答えよ。

(i) このとき MnO_4^- イオンが示す反応を、電子(e^-)を含むイオン反応式で表せ。

(ii) にあてはまる化合物名を記せ。

(iii) にあてはまる数値を有効数字 2 桁で求めよ。

(iv) このとき理論上必要となる $KMnO_4$ の物質量を有効数字 2 桁で求めよ。

Ⅱ 次の文章[1]と[2]を読み，問1～問7に答えよ。

[1] 化合物Xが分解する反応を考える。反応開始後 t [s]と $(t + \Delta t)$ [s] ($\Delta t > 0$)におけるXの濃度をそれぞれ c [mol/L]と $(c - \Delta c)$ [mol/L] ($\Delta c > 0$)とする。 t [s]と $(t + \Delta t)$ [s]の間における平均の反応速度は ア として表され，その間の平均の濃度は イ となる。実験的に平均の反応速度と平均の濃度を求めることにより，この分解反応の速度定数を決定することができる。

0.25 mol/Lの過酸化水素水溶液10 mLに触媒を加え，発生した酸素を水上置換によって捕集する実験を行った。反応温度を一定に保つようにし，捕集した酸素の体積を20秒毎に測定した。発生した酸素の物質量から，各時間における過酸化水素の濃度 $[H_2O_2]$ [mol/L]を求めた結果を表1に示す。ただし，酸素の水への溶解と過酸化水素水溶液の体積変化は無視できるものとする。

表1

反応時間 t [s]	0	20	40	60	80
$[H_2O_2]$ [mol/L]	0.250	0.150	0.090	0.0540	0.0324
時間範囲 [s]		0～20	20～40	40～60	60～80
平均の分解速度 [mol/(L·s)]		ウ	エ	オ	カ
$\frac{\text{平均の分解速度}}{\text{平均の濃度}}$ [s^{-1}]		キ	ク	ケ	コ

問1 ア および イ にあてはまる適切な式を t ， Δt ， c ， Δc を使って表せ。

問2 過酸化水素の分解反応を化学反応式で表せ。

問 3 反応開始 40 秒後までに反応した過酸化水素の物質質量と発生した酸素の物質質量を、それぞれ有効数字 2 桁で求めよ。

問 4 ~ にあてはまる数値を有効数字 2 桁で求めよ。

問 5 反応開始後 t [s] における分解速度 v [mol/(L·s)] と過酸化水素濃度 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol/L] の関係を、反応の速度定数 k を用いて数式で表せ。また、そのように表現できる理由を実験結果に基づいて 50 字以内で述べよ。

[2] 反応の速度定数 k は、気体定数 R [J/(K·mol)], 絶対温度 T [K] および活性化エネルギー E [J/mol] を使って、以下の式(1)で表すことができる。

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

ただし、 A は比例定数、 e は自然対数の底である。この式は、 E が ほど、また T が ほど、 k が大きくなることを意味している。次に、式(1)の両辺の自然対数をとると、以下の式(2)が得られる。

$$\log_e k = \text{} + \log_e A \quad (2)$$

したがって、横軸に T^{-1} 、縦軸に $\log_e k$ をとると直線関係が得られ、その傾きから E を求めることができる。また、 $T = x$ から $T = 2x$ に変化すると、速度定数は 倍となる。

問 6 および にそれぞれあてはまる語句の組み合わせを次の(a)~(d)から選び、記号で答えよ。

(a) サ：大きい, シ：大きい (b) サ：小さい, シ：大きい

(c) サ：大きい, シ：小さい (d) サ：小さい, シ：小さい

問 7 および にあてはまる適切な式を記せ。

Ⅲ 次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

化合物Aは、 α -グルコース中に含まれる5つのヒドロキシ基のうち、2つのヒドロキシ基の水素原子が置換された構造をもち、エステル結合を含む。化合物Aの置換基の位置や種類を決定するため、次の実験1～3を行った。 α -グルコースの構造式を図1に、実験1～3の概要を図2に示す。また、化合物Aおよび実験2、3で得られる化合物C～Gの分子式と分子量を表2に示す。

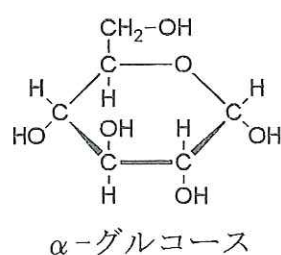


図1

表2

化合物	分子式	分子量
A	$C_{20}H_{22}O_8$	390
C	$C_{17}H_{26}O_7$	342
D	$C_8H_{10}O_2$	138
E～G	$C_9H_{18}O_6$	222

実験1 化合物Aを酸化銀存在下においてヨウ化メチルと反応させ、化合物Aに
^(a)含まれる全てのヒドロキシ基を $-OCH_3$ 基に変換したところ、化合物Bが得
られた。なお、これらの $-OCH_3$ 基は、後の実験2、3における塩基性または
酸性条件下のいずれにおいても変化しなかった。

実験2 化合物Bに塩基性水溶液を加えて温めたところ、エステルの加水分解反応が進行した。その結果、化合物Cと安息香酸が物質質量比1：1で得られ
^(b)た。化合物Cの水溶液にフェーリング液を加えて温めたが、変化が見られ
なかった。

実験3 化合物Cに希塩酸を加えたところ、加水分解反応が進行した。その結果、化合物Dとともに、図3に示した化合物E～Gからなる平衡混合物を与
^(c)えた。この平衡混合物にフェーリング液を加えて温めたところ、赤色沈殿が
^(d)生じた。また、化合物Dに塩化鉄(Ⅲ)水溶液を作用させると、青紫色を呈
した。

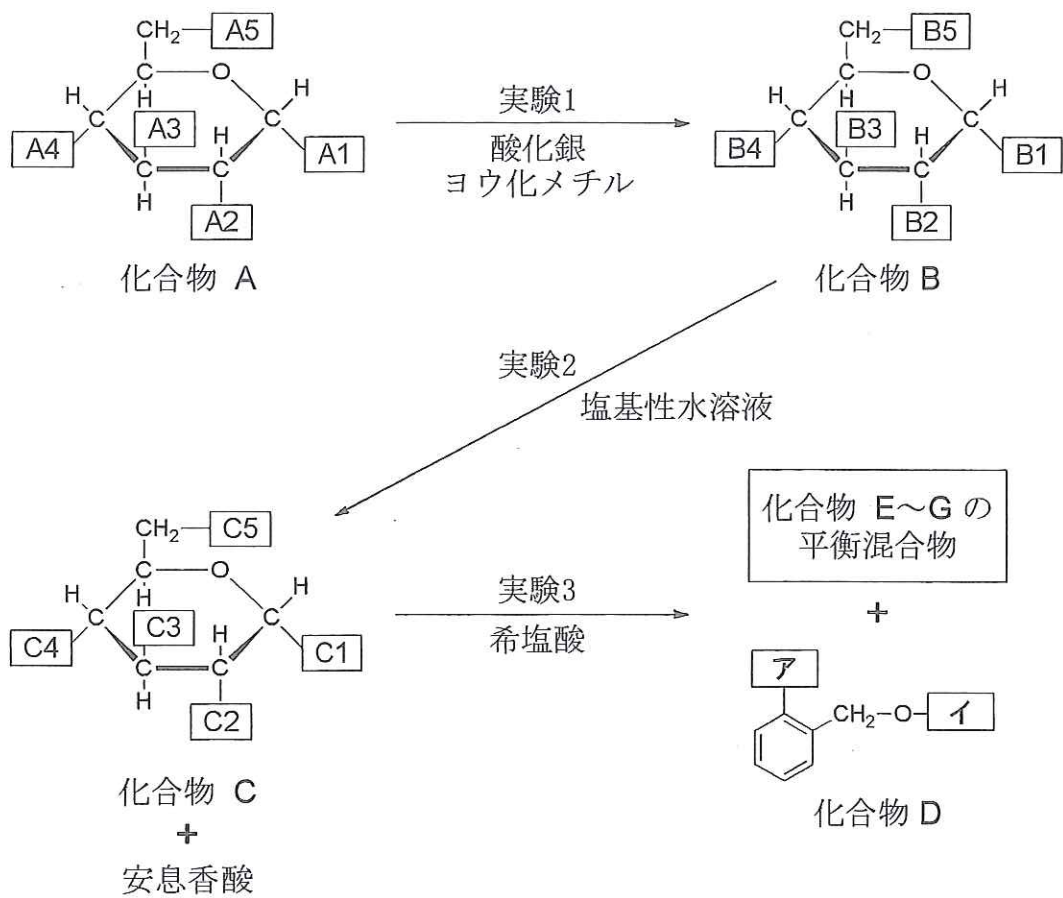


図 2

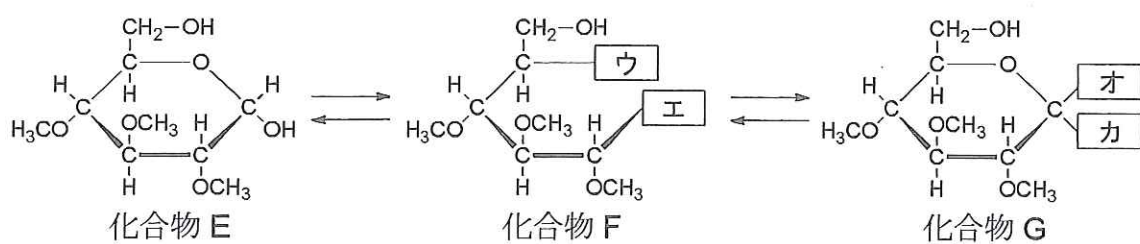


図 3

問 1 下線部(a)の反応は完全に進行し、780 mg の化合物 A から 892 mg の化合物 B が得られた。化合物 A がもつヒドロキシ基の数を求めよ。

問 2 下線部(b)について、次の問に答えよ。

(i) 安息香酸とジエチルアミン $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ の混合物を加熱して得られるアミドの構造式を示せ。

(ii) 安息香酸の水素原子のうち 2 つをメチル基に置換した構造をもつ一連の異性体がある。それらのなかで、炭酸水素ナトリウム水溶液を作用させても二酸化炭素が発生しない全ての異性体を構造式で示せ。

問 3 実験 3 に関連して、次の問に答えよ。

(i) 化合物 D の および にあてはまる置換基の構造をそれぞれ示せ。

(ii) 下線部(c)に示した平衡混合物について、図 3 の ~ にあてはまる置換基の構造をそれぞれ示せ。

(iii) 下線部(d)に示した赤色沈殿の化学式を記せ。

(iv) 化合物 C の構造について、図 2 の ~ にあてはまる置換基の構造をそれぞれ示せ。

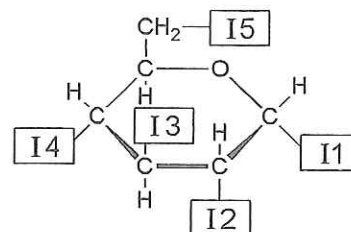
問 4 実験 1, 2 の結果に基づき、化合物 A, B の構造について、図 2 の

~ および ~ にあてはまる置換基の構造をそれぞれ示せ。

問 5 化合物 A に含まれる全てのヒドロキシ基を、実験 1 のように $-OCH_3$ 基に変換するのではなく、 $-OCOCH_3$ 基(アセトキシ基)に変換して化合物 H を得た。次に、実験 2 と同様に、化合物 H を塩基性水溶液中で加水分解したところ、化合物 C の代わりに化合物 I が得られた。次の問に答えよ。

(i) 加水分解反応で得られる化合物 I の構造について、図 4 の **I1** ~ **I5** にあてはまる置換基の構造をそれぞれ示せ。

(ii) この実験では、化合物 A に含まれていたエステル結合の位置が特定できなかった。その理由を化合物 H の構造をふまえて 60 字以内で述べよ。



化合物 I

図 4