

平成 26 年度 入学試験問題

理 科

I 物 理・II 化 学
III 生 物・IV 地 学

2月25日(火)(情一自然) 13:45—15:00

(理・医・工・農) 13:45—16:15

注 意 事 項

- 試験開始の合図まで、この問題冊子と答案冊子を開いてはいけない。
- 問題冊子のページ数は、60ページである。
- 問題冊子とは別に、答案冊子中の答案紙が理学部志望者と情報文化学部自然情報学科志望者には15枚(物理3枚、化学5枚、生物3枚、地学4枚)、医学部志望者と農学部志望者には11枚(物理3枚、化学5枚、生物3枚)、工学部志望者には8枚(物理3枚、化学5枚)ある。
- 落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあったら、ただちに申し出よ。
- 情報文化学部自然情報学科志望者は、物理、化学、生物、地学のうち1科目を選択して解答せよ。
理学部志望者は、物理、化学、生物、地学のうち2科目を選択して解答せよ。ただし、物理、化学のいずれかを必ず含むこと。
- 医学部志望者と農学部志望者は、物理、化学、生物のうち2科目を選択して解答せよ。
- 工学部志望者は、物理と化学の2科目を解答せよ。

- 解答にかかる前に、答案冊子左端の折り目をていねいに切り離し、自分が選択する科目的答案紙の、それぞれの所定の2箇所に受験番号を記入せよ。選択しない科目的答案紙には、大きく斜線を引け。
- 解答は答案紙の所定の欄に記入せよ。所定の欄以外に書いた解答は無効である。
- 答案紙の右寄りに引かれた縦線より右の部分には、受験番号のほかは記入してはいけない。
- 問題冊子の余白は草稿用として使用してもよい。
- 試験終了後退室の許可があるまでは、退室してはいけない。
- 答案冊子および答案紙は持ち帰ってはいけない。問題冊子は持ち帰ってもよい。

II

化 学

- (1) 問題は、次のページから書かれていて、I, II, III, IV, Vの5題ある。5題すべてに解答せよ。
- (2) 解答は、答案紙の所定の欄の中に書き入れよ。文字や記号はまぎらわしくないようにはっきりと記せ。
- (3) 気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$, ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。原子量が必要なときは次の値を用いよ。

H = 1.0, Li = 6.9, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, Si = 28, S = 32,

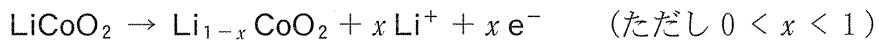
Ca = 40, Fe = 56, Co = 59

化学 問題 I

問 1 リチウムイオン電池に関する次の文章を読んで、設問(1)～(3)に答えよ。

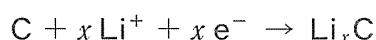
リチウムイオン電池は、携帯電話やデジタルカメラなどに使われる二次電池で、正極材料には LiCoO_2 、負極材料に黒鉛、電解質としてリチウム塩を含む溶液が用いられている。 LiCoO_2 の結晶では、塩化ナトリウム型結晶構造の塩化物イオン Cl^- の位置に酸化物イオン O^{2-} が配置し、ナトリウムイオン Na^+ の位置に、リチウムイオン Li^+ あるいはコバルト(III)イオン Co^{3+} が配置する。塩化ナトリウム結晶では、イオン間に働く [ア] 力により Na^+ と Cl^- が引き合っている。単位格子中の一つの Na^+ に着目すると、最も近い距離にある Cl^- は [イ] 個あり、また、着目した Na^+ に最も近い距離にある Na^+ は [ウ] 個ある。

リチウムイオン電池の充電時には、正極材料 LiCoO_2 で以下の反応が起こる。



LiCoO_2 から Li^+ が引き抜かれるとともに、同量の Co^{3+} がコバルト(IV)イオン Co^{4+} に酸化される。このとき結晶格子が縮む一方、逆に放電時には伸びるため、この伸縮がリチウムイオン電池の劣化原因の一つとなる。

負極材料である黒鉛は、炭素原子が強い結合でつながった網目状の平面構造をつくり、この平面どうしが [エ] 力で弱く結合した層状の構造をもつ。充電時には、[エ] 力で弱く結合した層間に Li^+ が侵入し、以下の反応が起こる。



ただし、ここで C は黒鉛を表している。充放電にともない Li^+ が両極間を移動するため、リチウムイオン電池はシャトルコック型電池ともよばれる。

設問(1)：文中の空欄 ア ~ エ にあてはまる最も適切な語句または数値を記せ。

設問(2)： LiCoO_2 結晶において、 Co^{3+} あるいは Li^+ の中心と、これに最も近い O^{2-} の中心との距離はどちらも $d \text{ nm}$ であるとして、 LiCoO_2 の密度 [g/cm^3] を与える式を記せ。ただし、この結晶では Co^{3+} と Li^+ が均一に配置すると仮定せよ。また、アボガドロ定数を N_A とせよ。

設問(3)：リチウムイオン電池を充電後に使用したところ、使用中に流れた電気量は $1.93 \times 10^5 \text{ C}$ であった。このとき負極の質量は何 g 変化したか。増加した場合は +、減少した場合は - の符号を付け、有効数字 2 桁で答えよ。

問 2 中和反応に関する次の文章を読んで、設問(1), (2)に答えよ。

圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 298 K において、断熱容器内に入れた希硫酸 500 mL に、アンモニア(気体)を吸収させ、引き続き 4.0 g の水酸化ナトリウム(固体、式量 40)を添加して過不足なく中和した。中和後には、溶解熱と中和熱によつて水溶液の温度が 318 K になった。なお、アンモニアの水への溶解熱は 34 kJ/mol 、水酸化ナトリウムの水への溶解熱は 44 kJ/mol 、中和熱は酸・塩基の種類および濃度にかかわらず 56 kJ/mol とせよ。

設問(1)：この操作で発生した熱量は何 kJ か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし、水溶液の密度は 1.0 g/mL 、水溶液の比熱は $4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ とする。また、アンモニアおよび水酸化ナトリウムの添加による硫酸の体積変化は無視せよ。

設問(2)：硫酸の初期濃度を $a \text{ mol/L}$ 、吸収されたアンモニアの物質量を $b \text{ mol}$ として、 a と b の値をそれぞれ有効数字 2 桁で答えよ。導出過程も記すこと。

化学 問題Ⅱ

問 1 以下の文章中の空欄 ア ~ エ にあてはまる最も適切な語句や数字を記せ。

20 °C の恒温室で、モル濃度 0.100 mol/L の鉄(II)イオンを含む水溶液 100 mL を次の手順で調製する。乾燥したビーカーに、電子天秤を用いて、硫酸鉄(II)アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (式量 392) を ア g はかり取り、少量の純水を加えて完全に溶かす。ビーカーの溶液を、容量 100 mL の イ に移す。ビーカーを少量の純水で何度も洗い、洗液も イ に移す。その後、
イ の ウ まで純水を加えて、溶液の体積を 100 mL にする。
イ にふたをしてよく振り混ぜ、溶液を均一にする。

硫酸鉄(II)アンモニウムやミョウバンのように、陽イオン、陰イオンあるいはその両方を二種類以上含み、水に溶けると個々の成分イオンに電離する塩を
エ 塩という。

問 2 以下の文章中の空欄 カ ~ コ にあてはまる最も適切な数式を記せ。

1 気圧 ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$)において、質量モル濃度 0.1 mol/kg の塩化カリウム水溶液 (電離度 = 1) の凝固点を測定したところ、A °C であった。したがって、水のモル凝固点降下 k は、A を用いて $k = \boxed{\text{カ}} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ と表される。

モル濃度 C_0 mol/L の一価の弱酸 (分子量 M) 水溶液がある。この弱酸の電離度を α とすると、水溶液中のすべての溶質 (分子およびイオン) のモル濃度 C_1 は $C_1 = \boxed{\text{キ}} \text{ mol/L}$ となり、 $\text{pH} = \boxed{\text{ク}}$ となる。また、この溶液の密度を $d \text{ g/cm}^3$ としてモル濃度 C_0 を質量モル濃度 C_2 に換算すると、 $C_2 = \boxed{\text{ケ}}$ mol/kg となる。したがって、この水溶液の凝固点が T °C (1 気圧) であるとすると、この弱酸の電離度は、 T, k, C_2 を用いて $\alpha = \boxed{\text{コ}}$ と表すことができる。このように、凝固点からも電離度を知ることができる。

問 3 図 1 のように、十分細い管で連結した容器 A および容器 B がある。管の中央には開閉式のコックが付いている。コックを閉じた状態で、容器 A には、 0.050 mol の NaCl を水 500 g に溶解させた水溶液を入れて注入口を閉じた。一方、容器 B には、 0.030 mol の K_2SO_4 を水 250 g に溶解させた水溶液を入れた後、 0.020 mol の BaCl_2 を水 250 g に溶解させた水溶液を加えて注入口を閉じた。コックを開き、室温で十分な時間放置した。平衡状態に達したとき、コックを開ける前に比べて容器 A 内の水溶液の質量は何 g 変化するか、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、増加した場合は+、減少した場合は-の符号を付けよ。水蒸気の質量は無視してよい。導出過程も記すこと。

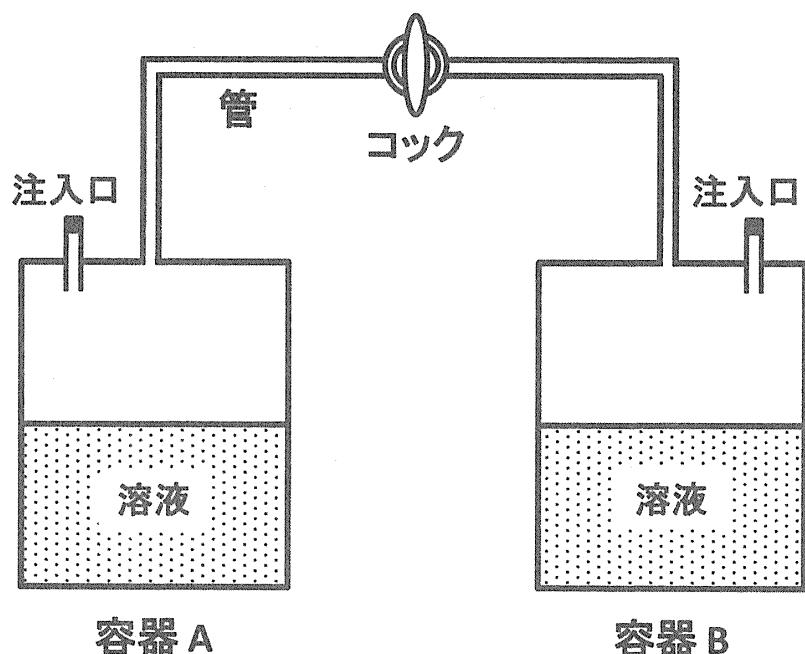


図 1

化学 問題Ⅲ

アルミニウム、ガラス、銅に関する次の文(i)～(iii)を読んで、設問(1)～(5)に答えよ。

(i) アルミニウムは ア とよばれる鉱石を原料として、濃い水酸化ナトリウム水溶液で化学的に処理して得られる酸化アルミニウムから製造される。アルミニウム製品の表面には、ち密な酸化アルミニウムの薄膜を人工的に形成させ、さびにくくしていることが多い。このような製品を イ といい、この加工方法を イ 処理とよぶ。

(ii) 二酸化ケイ素を主成分とするけい砂と炭酸ナトリウムを混合して、1300 ℃ 程度の高温で融解すると、種々の組成のケイ酸ナトリウムができる。ケイ酸ナトリウムに水を加えて煮沸すると、ねばねばした ウ ができる。 ウ は耐火塗料や炉材、建築材料として使用されている。 ウ の溶液に塩酸を加えるとケイ酸が沈殿し、これを水洗いし乾燥させると、いわゆる エ ができる。
エ は単位質量あたりの表面積が大きく、吸着する力が強いため、乾燥剤や触媒の担体などに用いられている。また、けい砂、石灰石および炭酸ナトリウムを混合して、高温で融解してつくられる オ ガラスは、窓ガラスなどに使用されている。

(iii) 高純度の銅を得るには、まず原料の黄銅鉱に石灰石やけい砂を加えて加熱して硫化銅(I)を得た後、これを空気とともに強熱して純度 99 % 程度の粗銅をつくる。
粗銅と高純度の銅を電極にして、硫酸銅(II)を溶解した希硫酸中で電気分解することにより、純度 99.99 % 以上の銅が得られる。

設問(1)：文中の空欄 ア ~ オ にあてはまる最も適切な語句を記せ。

設問(2)：アルミニウムのリサイクルは、原料からの製造と比べてエネルギーを節約できる。その理由を、リサイクルと原料からの製造のそれぞれの方法に言及しながら、句読点を含めて90字以内で説明せよ。

設問(3)：下線①の種々の生成物のうち、 Na_4SiO_4 が生成する化学反応式を記せ。

設問(4)：下線②の銅の精錬で、Au, Fe, Zn, Agが不純物として混入している粗銅を使って、低電圧(0.2～0.5V)で電気分解した。これらの不純物のうち、粗銅からイオンとして溶液中に溶け出す金属を、元素記号すべて答えよ。

設問(5)：設問(4)の電気分解後に、溶液の一部を取り出して、次の操作1～4を順に行つた。沈殿A～Cの主成分を組成式で記せ。

操作1：溶液が酸性になっていることを確認した後、硫化水素を通気して、ろ液と沈殿Aに分離した。

操作2：得られたろ液を加熱して硫化水素を追い出した後、硝酸を加えて加熱した。

操作3：冷却後に過剰量のアンモニア水を加え、ろ液と沈殿Bに分離した。

操作4：得られたろ液に硫化水素を通気させて沈殿Cを得た。

化学 問題IV

芳香族化合物に関する次の文章を読んで、設問(1)～(7)に答えよ。

① ベンゼン環は、不飽和結合をもつが非常に安定なので、付加反応ではなく置換反応を起こしやすい。トルエンに、濃硫酸と ア の混合物(混酸)を室温で作用させると、おもに *p*-ニトロトルエンと化合物 A が生じる。さらに、高温で長時間反応させると、最終的に、爆薬として用いられる化合物 B が得られる。

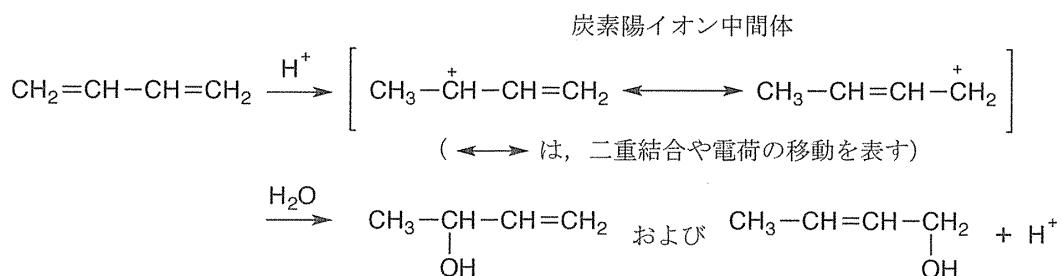
② *p*-ニトロトルエンに中性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱し、その後、酸性にすることで、化合物 C が生じる。化合物 C に、スズと濃塩酸を作用させ、次いで中性にすると、*p*-アミノ安息香酸が得られる。ここで、中性にする前に過剰の濃アンモニア水を加えると、ろ過により不純物を取り除くことができる。③ *p*-アミノ安息香酸を希塩酸に溶解し、5 °C 以下に冷やしながら イ の水溶液を加えると、ジアゾニウム塩が生じる。この塩にナトリウムフェノキシドを作用させると、染料として用いられる化合物 D が得られる。一方、*p*-アミノ安息香酸を分子式 C₇H₁₇NO で示されるアルコールとエステル化すると、麻酔薬にも用いられる化合物 E が得られる。

④ また、*p*-アミノ安息香酸は、アミノ基とカルボキシル基をもち、縮合重合によりウ結合を多数もつ高分子化合物 F を生じる。ともに *p*-二置換(二つの官能基が *p*-位にある)ベンゼンである二種類の化合物を縮合重合することで、F と比べて繰り返し構造単位の式量が 2 倍で組成式が同じである高分子化合物 G が得られる。G は、高強度・高耐熱性をもつ纖維として工業的に広く用いられている。

設問(1)：文中の空欄 ア ~ ウ にあてはまる最も適切な物質の名称または語句を答えよ。

設問(2)：有機化合物 A, B, D, および高分子化合物 F, G の構造式を記せ。

設問(3)：下線①のようにベンゼン環は付加反応を起こしにくいが、一般に1,3-ブタジエンのような1,3-ジエンは付加反応を起こしやすく、酸を触媒とした水との反応では、下の図に示すように炭素陽イオン中間体を経由して二種類のアルコールを生じる。一方、トルエンから p -ニトロトルエンを生じる反応は、ニトロニウムイオン NO_2^+ とベンゼン環から生じる同様の炭素陽イオン中間体を経由する置換反応である。ここで、ベンゼン環を1,3,5-シクロヘキサトリエン環として考え、置換反応ではなく付加反応が起こると仮定する。 p -ニトロトルエンを生じた過程で、中間体が水と反応して生成するアルコールについて、考えられる構造式をすべて記せ。ただし、立体異性体については無視すること。



設問(4)：下線②の反応では、化合物Cの塩と酸化マンガン(IV)が1:2の物質量の比で生成し、溶液は塩基性に変化する。この反応の化学反応式を記せ。

設問(5)：下線③および④について、 p -アミノ安息香酸はアンモニア水および塩酸によく溶解する。 p -アミノ安息香酸は、どのような塩をつくり、溶けるようになっているか。塩の構造式をそれぞれ記せ。

設問(6)：下線⑤について、このアルコールは二つの不斉炭素原子と、それらに結合していない窒素原子上に二つのメチル基をもつ。化合物Eの構造式を記せ。

設問(7)：下線⑥について、274 g の p -アミノ安息香酸を縮合重合して、239 g の高分子化合物Fを得た。このときのFの平均の重合度はいくらか。有効数字2桁で答えよ。ただし、 p -アミノ安息香酸はすべて反応し、末端にアミノ基とカルボキシル基をもつ高分子化合物のみが生じたと仮定する。

化学 問題V

糖類に関する次の文章を読んで、設問(1)～(6)に答えよ。

糖類は炭水化物ともよばれ、穀物の主成分であり、動物の栄養素として欠かせない。

テンサイ(サトウダイコン)の成分を調べると、甘味のある化合物Aが含まれていた。Aは還元性を示さなかった。1分子のAを希酸で加水分解すると、ガラクトース、化合物Bおよび化合物Cがそれぞれ1分子ずつ生成した。また、1分子のAを酵素 α -ガラクトシダーゼを用いて加水分解すると、ガラクトースと化合物Dが1分子ずつ生成した。1分子のAを酵素Xで加水分解すると、Bと化合物Eが1分子ずつ得られた。Eはガラクトース単位を含んでいた。Eには α 形と β 形があり、 α 形のEの構造を図1に示す。BはCの異性体であり、Bの鎖状構造には $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ 部分が存在することがわかった。

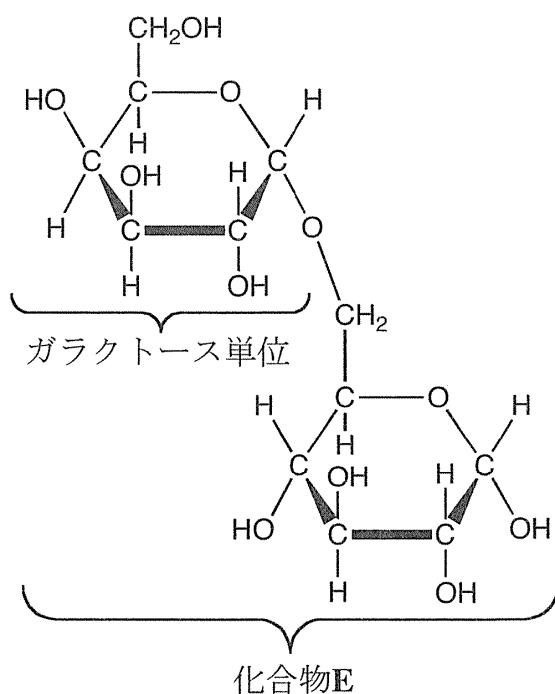


図1

化合物 C を還元すると ヒドロキシ基を 6 個もつ鎖状構造の化合物 F が得られる。
 この F に濃硫酸を加えて加熱すると、1 分子の F から水 2 分子がとれて分子式 $C_6H_{10}O_4$ の化合物 G が得られる。この反応は、図 2 に示す 1,4-ブタンジオールに濃硫酸を加えて加熱し五員環のエーテル構造のテトラヒドロフランを合成する反応に似ている。G はデンプンを精製する際の副生成物でもある。G を単量体として用いた植物由来のポリエステルなどの高分子合成が工業的に進められている。

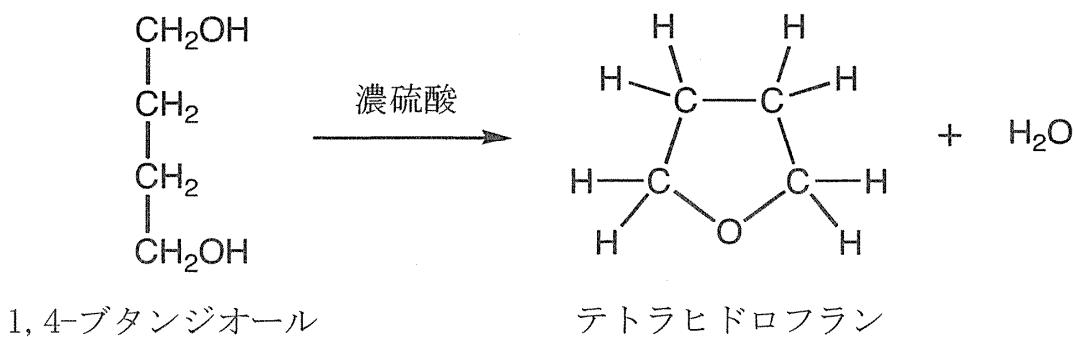


図 2

設問(1)：化合物 C の名称を答えよ。

設問(2)：下線①について、加水分解によって切断された結合の名称を答えよ。

設問(3)：化合物 A～E の水溶液をそれぞれつくり、その五つの試料にフェーリング液を加えて加熱した。赤色沈殿を生じるものすべてあげよ。

設問(4)：252 g の化合物 A を単糖類まで加水分解し、その単糖類がすべてアルコール発酵したと仮定したときに得られるエタノールは何 g か。有効数字 3 桁で答えよ。

設問(5)：水溶液中のガラクトースには、環状構造と鎖状構造が共存し、平衡状態にある。図3にガラクトースの鎖状構造を示す。炭素一炭素結合などの実線は紙面上にある結合を示し、太いくさび形の線は紙面の手前、破線は紙面の向こう側にある結合を示している。図3の空欄(a)～(f)にあてはまる最も適切な原子あるいは官能基を記せ。

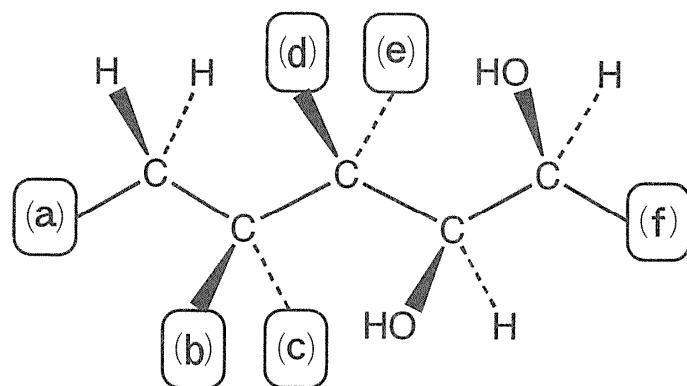


図3

設問(6)：下線②について、化合物Gは五員環のエーテル構造を二つもつ二価の第2級アルコールである。化合物FとGの構造を、それぞれ図2に示す1,4-ブタンジオールとテトラヒドロフランにならって記せ。立体構造は示さなくてよい。