

令和2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。〉

化 学 (1~18 ページ)

(注 意)

1. 問題冊子および解答冊子は係員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18ページである。また、解答冊子は表紙のほかに、化学：20ページ、である。
3. 問題は化学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。

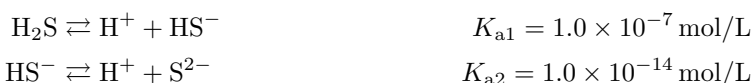
化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の文章(a), (b)を読み, 問 1~問 4 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。問題文中の L はリットルを表す。水のイオン積は $1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$, 硫化カドミウムの溶解度積は $2.1 \times 10^{-20} \text{ (mol/L)}^2$, $[X]$ は mol/L を単位とした X の濃度とする。また, $\sqrt{6}$ は 2.4 とする。

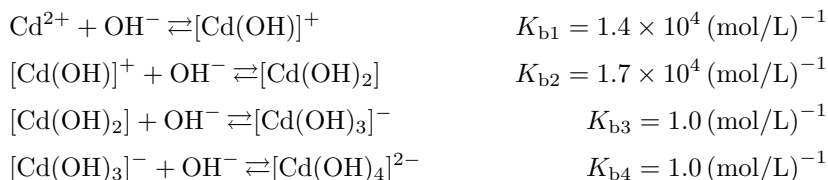
- (a) 重金属イオンを含む廃液は環境汚染の原因となる。そこで, 硫化物イオン S^{2-} を含む溶液と混合して硫化物として沈殿・除去する方法がある。 S^{2-} は硫化水素の水中での電離により生じる。硫化水素の圧力が 1 気圧のとき, 25°C の水 1 L に溶ける硫化水素の物質量は, pH や溶液組成によらず $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol}$ である。以下では, この条件で硫化水素を溶解させた場合の平衡を考える。硫化水素の 1 段階目と 2 段階目の電離平衡の反応式と電離定数は, 以下のとおりである。



水溶液中に微量のカドミウムイオン Cd^{2+} が溶解しているときを考える。この場合, 硫化水素の 2 段階目の電離定数は 1 段階目の電離定数に比べてかなり小さく, 水溶液中の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ にはほとんど影響しない。また, 水酸化物イオン OH^- の濃度が低いため, OH^- の Cd^{2+} への配位は無視できる。このとき, 水溶液の pH は であり, 硫化物イオン濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は mol/L である。水溶液中のカドミウムイオン濃度 $[\text{Cd}^{2+}]$ が mol/L 以上になると, 硫化カドミウムの沈殿が生成することになる。

ここで, 塩基を加えて水素イオン濃度を $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ (pH = 7) にした場合を考える。この場合も, OH^- の Cd^{2+} への配位は無視でき, 硫化物イオン濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は mol/L となる。したがって, 水溶液中のカドミウムイオン濃度 $[\text{Cd}^{2+}]$ が mol/L 以上になると, 硫化カドミウムの沈殿が生成することになる。

同様に、塩基を加えて水素イオン濃度を 1.0×10^{-14} mol/L (pH = 14) にした場合を考える。この場合は、 OH^- の Cd^{2+} への配位を考慮する必要がある。その反応式と平衡定数は以下のとおりである。



ここで、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ はすべて水に溶解していると考えてよい。各成分の濃度に関しては、以下の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} [\text{Cd}(\text{OH})]^+ &= K_{b1} [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-] = \boxed{\text{カ}} \times [\text{Cd}^{2+}] \\ [\text{Cd}(\text{OH})_2] &= K_{b2} [\text{Cd}(\text{OH})]^+ [\text{OH}^-] = \boxed{\text{キ}} \times [\text{Cd}^{2+}] \\ [\text{Cd}(\text{OH})_3]^- &= K_{b3} [\text{Cd}(\text{OH})_2] [\text{OH}^-] = \boxed{\text{ク}} \times [\text{Cd}^{2+}] \\ [\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-} &= K_{b4} [\text{Cd}(\text{OH})_3]^- [\text{OH}^-] = \boxed{\text{ケ}} \times [\text{Cd}^{2+}] \end{aligned}$$

水溶液中の全カドミウム濃度 $[\text{Cd}]_{\text{total}}$ は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} [\text{Cd}]_{\text{total}} &= [\text{Cd}^{2+}] + [\text{Cd}(\text{OH})]^+ + [\text{Cd}(\text{OH})_2] + [\text{Cd}(\text{OH})_3]^- + [\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-} \\ &= \boxed{\text{コ}} \times [\text{Cd}^{2+}] \end{aligned}$$

ここで、pH = 14 では電離していない硫化水素濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ は無視できるので、硫化物イオン濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は $\boxed{\text{サ}}$ mol/L となる。したがって、 OH^- が配位していないカドミウムイオン濃度 $[\text{Cd}^{2+}]$ が $\boxed{\text{シ}}$ mol/L 以上になると、硫化カドミウムの沈殿が生成することになる。このとき、水溶液中の全カドミウム濃度 $[\text{Cd}^{2+}]_{\text{total}}$ は $\boxed{\text{ス}}$ mol/L である。

このように、カドミウムを硫化物として沈殿させ処理するときには、pH が高すぎても低すぎてもよくないことがわかる。

問1 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{ス}}$ に当てはまる数値を、 $\boxed{\text{ア}}$ は整数で、その他は有効数字2けたで答えよ。塩基を加えたときの体積変化は無視できるものとする。

(b) 塩化カドミウムの結晶構造として閃亜鉛^{せん}鋳型構造とウルツ鋳型構造が知られている。どちらの構造もイオン半径の大きな S^{2-} が最密充填構造をとり、その隙間にイオン半径の小さい Cd^{2+} が存在すると考えると理解しやすい。

図1は S^{2-} の最密充填構造の第1層と第2層を横と上から見た図を表し、第1層と第2層の間における6個の S^{2-} に囲まれている隙間(八面体間隙)と、4個の S^{2-} に囲まれている隙間(四面体間隙)を示している。したがって、最密充填構造では、 S^{2-} の数に対して、八面体間隙と四面体間隙の数はそれぞれ 倍および 倍存在する。閃亜鉛鋳型構造とウルツ鋳型構造の中で S^{2-} の位置を図2、図3に●で示す。閃亜鉛鋳型構造とウルツ鋳型構造は、それぞれ図2、図3に示すような構造単位(格子)の繰り返しにより構成されている。閃亜鉛鋳型構造でもウルツ鋳型構造でも、 Cd^{2+} は四面体間隙に存在し、1個の Cd^{2+} に配位する4個の S^{2-} は正四面体の頂点に位置している。

閃亜鉛鋳型構造では、 S^{2-} は図2に示すように面心立方格子をとり、 Cd^{2+} が四面体間隙の一つおきに存在する。図2には格子の高さを1とした場合の、それぞれ高さ(相対的な高さ)0, $\frac{1}{2}$, 1の断面における S^{2-} の配置(断面図)も示している。

ウルツ鋳型構造では、 S^{2-} は図3に示すように六方最密充填構造をとり、 Cd^{2+} は、閃亜鉛鋳型構造と同様に、四面体間隙の一つおきに存在する。図3には格子の高さを1とした場合の、それぞれ相対的な高さ0, $\frac{1}{2}$, 1の断面の S^{2-} の配置も示している。図3の格子の中には 個の S^{2-} が含まれており、図3に示す S^{2-} 間距離が0.41 nmの場合、格子の高さ h は nmとなる。

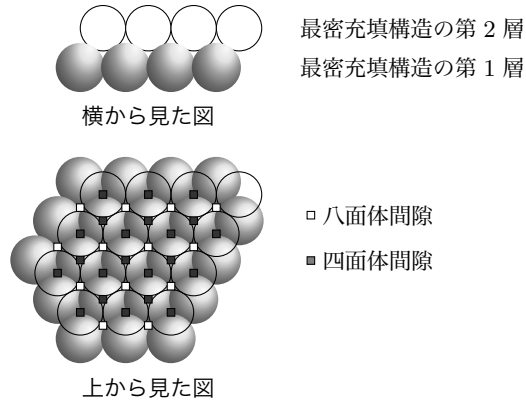


図1

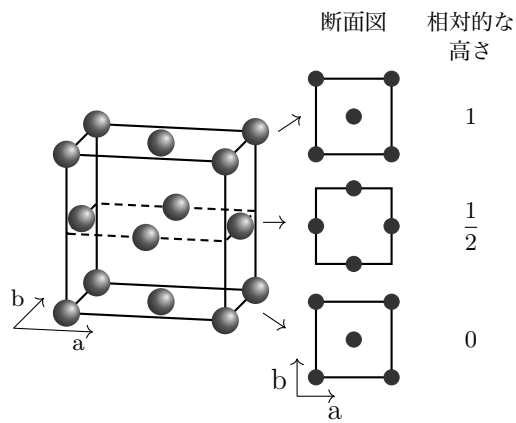


図2

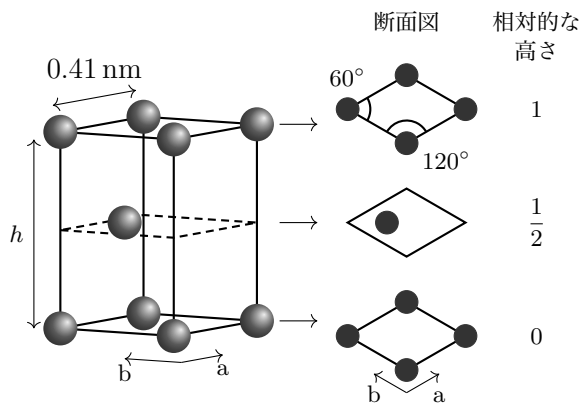


図3

問 2 ～ にあてはまる適切な整数または既約分数を答えよ。

問 3 にあてはまる適切な数値を有効数字 2 けたで答えよ。

問 4 閃亜鉛鉱型構造の格子の中での Cd^{2+} の中心を通る断面を、図 2 に示す断面に平行な面で切り出し、 Cd^{2+} の配置を○で表した図(断面図)を例として図 4 に示す。また、格子の高さを 1 とした場合の断面のそれぞれの高さも図 4 に示している。閃亜鉛鉱型構造の場合、2 通りの組み合わせが考えられる。

ウルツ鉱型構造の格子の中での Cd^{2+} の中心を通る断面を、図 3 に示す断面に平行な面で切り出した場合を考える。図 4 の例にならって、適切な断面図と相対的な高さを ～ に入れて図 5 を完成させよ。ウルツ鉱型構造の場合も、閃亜鉛鉱型構造の場合と同様に、2 通りの組み合わせが考えられる。ただし、, , および、, は既約分数で答え、それぞれ値の小さな順に記せ。

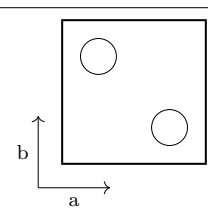
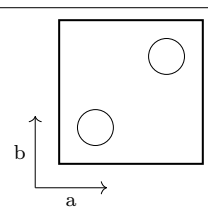
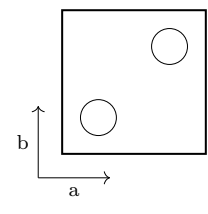
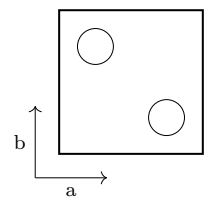
断面図	相対的な高さ	断面図	相対的な高さ
	$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{4}$
	$\frac{3}{4}$		$\frac{3}{4}$

図 4 閃亜鉛鉱型構造の Cd^{2+} の配置の表示例

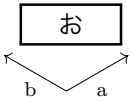
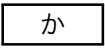
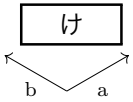
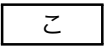
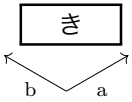
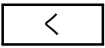
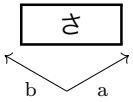
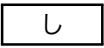
断面図	相対的な高さ	断面図	相対的な高さ
			
			

図5 ウルツ鉱型構造の Cd^{2+} の配置

化学問題 II

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。気体はすべて理想気体とみなす。また, 問題文中のLはリットルを表す。特に指定のない場合, 数値は有効数字2けたで答えよ。

(a) 図1のように温度計と圧力計が設置され, 2つの白金電極AとBを持つ電解装置に水を入れた。装置には, 1:1の物質質量比の塩化ナトリウムと塩化カルシウムの粉末を封じたガラス容器を入れてある。ガラス容器の体積は無視できる。この装置を用いて次の操作I~IIIを行った。一連の操作において, 装置の中では常に水の気液平衡が成り立ち, 水および気相部分の温度は等しく, これを T [°C]とする。また, 空気および発生した気体の水への溶解は無視できる。ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol, 気体定数は 8.31×10^3 Pa · L/(mol · K), 大気圧は 1.013×10^5 Paとする。

操作I $T = 87^\circ\text{C}$ としてバルブを開き, 装置内の圧力を大気圧にしたのち, バルブを閉じた。次にガラス容器を割り, 中の塩化物を溶解したところ, 塩化物は完全に電離し, 電解質水溶液の濃度は均一になった。このとき温度 T は 87°C で変わらなかった。

操作II 操作Iに続いて, バルブを閉じたまま装置全体の温度を下げ $T = 27^\circ\text{C}$ にしたところ, 圧力計は Pa を示した。このとき溶質の析出は起きなかった。

操作III 操作IIに続いてバルブを開き, 装置内の圧力を大気圧にしたのち, バルブを閉じた。次に $T = 27^\circ\text{C}$ に保ったまま, 電解装置のスイッチを入れて, 1.00×10^2 mA の電流を32分10秒間流した。このとき, 圧力計は Pa を示し, 気相の体積は 3.00×10^2 mLであった。

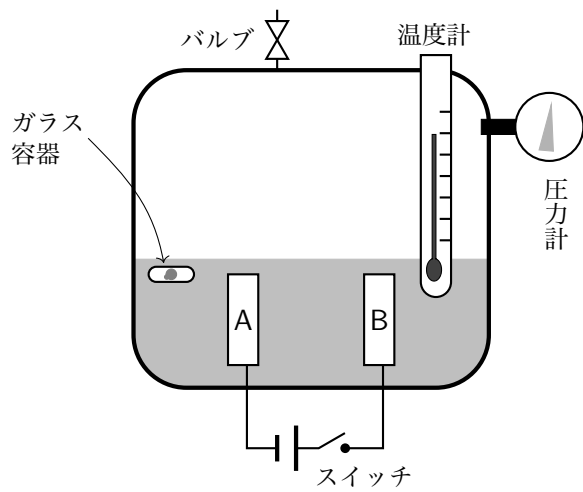


図 1

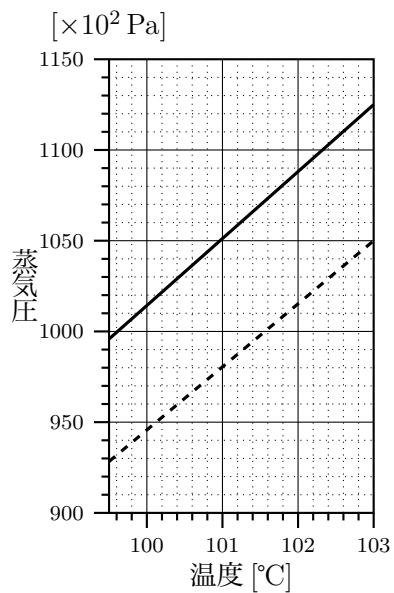
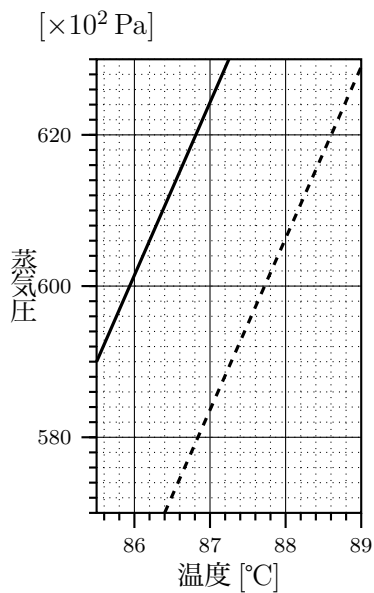
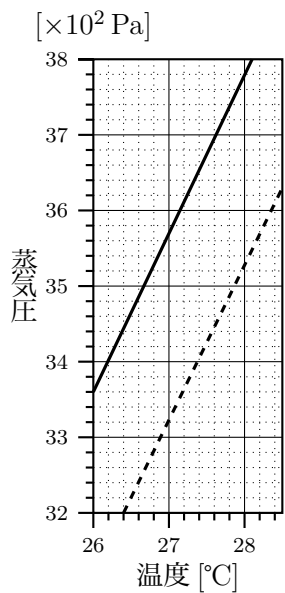


図2

問1 図2の実線はいくつかの温度領域における水の蒸気圧曲線を表している。ガラス容器中の塩化物が溶解した状態の水の蒸気圧曲線は図2の破線で与えられる。図2のグラフから必要な数値を読み取り、操作Ⅰで溶解した塩化カルシウムの物質量を有効数字1桁で答えよ。導出の過程も記せ。ただし、水の大気圧下におけるモル沸点上昇は $5.2 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ であり、装置内の水の質量は $1.3 \times 10^2 \text{ g}$ とする。

問2 操作Ⅱについて、図2のグラフから必要な数値を読み取り、に入る適切な数値を答えよ。

問3 操作Ⅲについて、陰極Aと陽極Bにおけるイオン反応式(半反応式)をそれぞれ記せ。

問4 に入る適切な数値を答えよ。ただし、発生した気体の水への溶解、および操作Ⅲにおける反応での溶質の減少による水蒸気圧の変化は無視できる。また、電極で生成したイオンや気体はそれ以後反応しないものとする。

この問題は、次のページに続いている。

- (b) 高温の黒鉛 C に二酸化炭素 CO_2 を反応させると、一酸化炭素 CO を生じ、(1)式で表される平衡状態に達する。



図3は CO_2 の分圧 $p_{\text{CO}_2}[\text{Pa}]$ を横軸に、CO の分圧 $p_{\text{CO}}[\text{Pa}]$ を縦軸にとって、気体の状態を図示したものである。曲線はある温度 T_e で(1)式の平衡状態が成立するときの、 p_{CO_2} と p_{CO} の関係を表しており、このとき圧平衡定数 $K_P[\text{Pa}]$ は(2)式で表される。

$$K_P = \frac{(p_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (2)$$

図3から数値を読み取ることで、 $K_P = \boxed{\text{ウ}}$ Pa と求められる。

この反応に関する次の一連の操作1～3を行った。なお、気体の体積に対して黒鉛の体積は無視し、気体は常に(1)式の平衡状態になるとする。

操作1: 可動式のピストンを備えた容器に過剰量の黒鉛、および CO_2 を入れて、圧力が $P_1[\text{Pa}]$ になるように調整した(図4)。最初、容器全体は十分低温に保たれており、(1)の正反応はほとんど進行しなかった。このとき、気体は図3の点Aの状態にあると考えられる。

操作2: 次に、容器内の気体の全圧を一定 (P_1) に保ちながら、容器全体の温度を T_e までゆっくり上昇させたところ、図3の点線に沿って矢印①の方向に気体の平衡が移動し、気体の体積は $V_1[\text{L}]$ となった。このとき、気体は図3の点Bの状態にあると考えられる。

操作3: 引き続き、温度を T_e に保ったままピストンを押して気体をゆっくり圧縮したところ、図3の曲線に沿って矢印②の方向に気体の平衡が移動し、気体の体積は $V_2[\text{L}]$ 、 $P_2[\text{Pa}]$ となった。

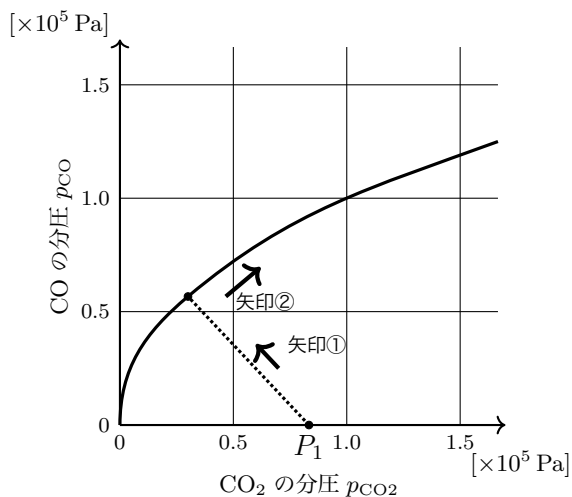


図 3

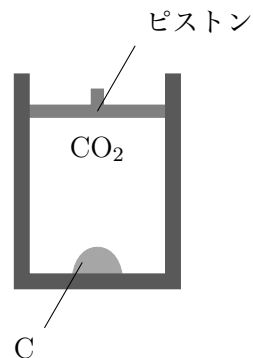


図 4

問 5 にあてはまる適切な数値を答えよ。

問 6 図 3 の点線を表す式を p_{CO} , p_{CO_2} , P_1 を用いて記せ。

問 7 最初 (点 A) の圧力を $P_1 = 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ として、上記の操作 1~3 を行った。その結果、CO の分圧と CO_2 の分圧が等しくなった。このとき、次の(i)~(iii)の問いに答えよ。

(i) 点 B における CO の分圧 (p_{CO}) の値を単位を含めて答えよ。

(ii) $\frac{P_2}{P_1}$ の値を整数または既約分数で答えよ。

(iii) $\frac{V_2}{V_1}$ の値を整数または既約分数で答えよ。導出の過程も記せ。

化学問題 III

次の文章を読んで、問1に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $O = 16$ とする。

化合物 A は、炭素、水素、酸素の3種類の原子から構成されており、分子内に複数のエステル結合をもつ有機分子であった。化合物 A は、不斉炭素を一つもち、分子量は 348 であった。化合物 A を 1.00×10^{-3} mol はかりとって完全燃焼させた。その結果、216 mg の水と 836 mg の二酸化炭素が生成した。次に、化合物 A を加水分解した。その結果、化合物 A の分子内に含まれる、いくつかのエステル結合は、ヒドロキシ基とカルボキシ基に変換され、化合物 A からは複数の化合物の混合物が得られた。そこで、それらの混合物に含まれていた7種類の化合物 B~H を、それぞれ単一の化合物として分離した。化合物 B, C, D は、化合物 A の加水分解が部分的にしか進行しなかったことで生じた、分子内にエステル結合が残った化合物であった。これらの異なる化合物 B~H の構造を明らかにするために行った分析、または反応操作とその結果を次の(あ)~(か)に示す。

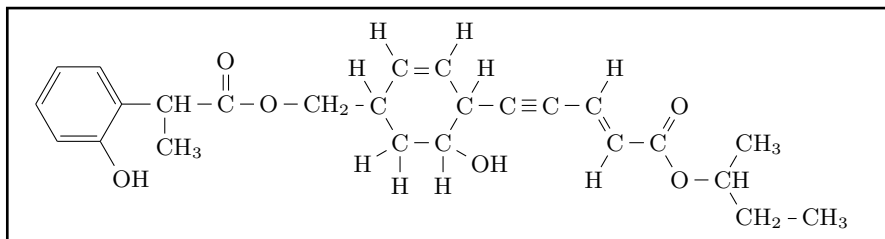
- (あ) 化合物 B を加水分解することで、化合物 B の分子内に含まれるエステル結合を切断した。その結果、化合物 E と化合物 F が得られた。
- (い) 化合物 C の組成式は $C_7H_{14}O_3$ であった
- (う) 化合物 D は、カルボキシ基をもつ化合物であり、その組成式は C_3H_3O であった。
- (え) 化合物 E は分子式 $C_4H_4O_4$ のジカルボン酸であった。化合物 E は、その幾何異性体(シス-トランス異性体)よりも、同一条件下での水への溶解度が小さかった。

(お) 化合物 G は、3つの $-\text{CH}_3$ をもつアルコールであった。分子式 C_5H_{10} のアルケンに酸を触媒として水を付加させる反応によっても、化合物 G を合成できた。

(か) 化合物 H は分子量が 122 であり、この化合物 H を酸化したところ、テレフタル酸が得られた。

問 1 化合物 A~H の構造式を、それぞれ指定された解答欄に、記入例にならって記せ。ただし、幾何異性体 (シス-トランス異性体) は区別し、鏡像異性体は区別する必要がない。

構造式の記入例：



化学問題 IV

次の文章を読んで、問1～問3に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

L-グリセルアルデヒドは分子内に不斉炭素原子をひとつ含む炭素数3の単糖である。その立体配置は図1aのように示すことができ、太線(—)は紙面の手前側へ出ている結合、破線(……)は紙面の奥側へ向かう結合を示す。これとは別に、図1bのような表記法があり、左右方向の結合が紙面の手前側に出た結合、上下方向の結合は紙面の奥側に向かう結合を示し、中心となる炭素を交点とした十字形で示される。図1bの表記法は「フィッシャー投影式」と呼ばれ、炭素原子に結合した原子あるいは原子団の立体配置を二次元的に示すための簡便な方法である。

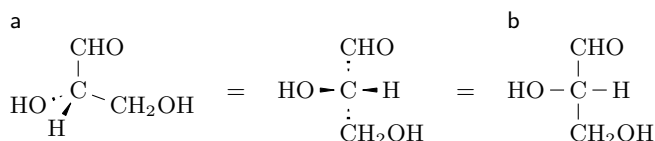


図1 L-グリセルアルデヒドの表記法の比較

天然の単糖であるD-グルコースの鎖状構造を、フィッシャー投影式を用いて、鏡像異性体であるL-グルコースの鎖状構造とともに図2aに示した。両者を比較すると分子内の4箇所すべての不斉炭素原子に結合した原子の配置は、鏡像の関係にある。D-フルクトース(天然型)とその鏡像異性体(L-フルクトース)についても、フィッシャー投影式を図2bに示した。

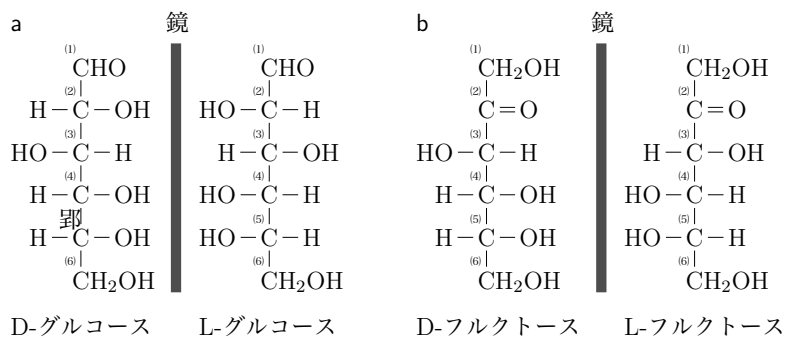


図2 単糖の鎖状構造の例。(1)～(6)で示した炭素を文中ではそれぞれC1～C6とする。

問2 下線部②に関する次の文を読み、(i)と(ii)に答えよ。

複数のヒドロキシ基をもつ化合物において、特定のヒドロキシ基のみを反応させる方法のひとつに、反応させたくないヒドロキシ基を一時的に異なる化学構造に変換し、望まない反応を防ぐという手法がある。このような手法は「保護」と呼ばれ、その概念を図5aに示した。空間的に近接した2つのヒドロキシ基を、アセトンと反応（アセタール化）させることで、五員環構造にしている。この環構造は、1,2-型環構造と呼ばれ、酸化反応の影響を受けない。一方で、酸性条件下では加水分解により開裂し、もとのヒドロキシ基に戻る。図5bのような配置のヒドロキシ基の間でもアセタール化は進行し、六員環構造（1,3-型環構造）を与える。また、分子内に三つ以上のヒドロキシ基が含まれる場合（図5aや図5c）は、より近接した2つのヒドロキシ基の間でアセタール化が起こる。

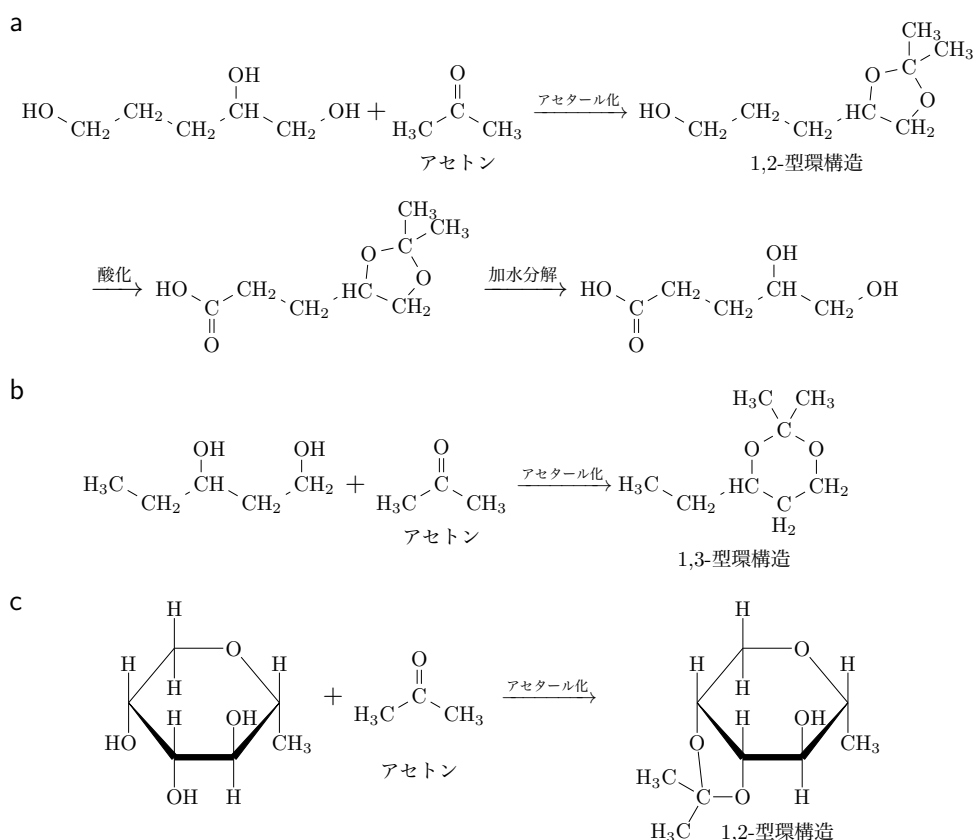


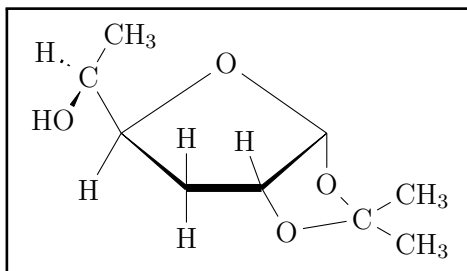
図5 アセタール化によるヒドロキシ基の保護の例

図4の五員環構造をとったL-ソルボースがアセトンと反応すると、分子内の5箇所のヒドロキシ基のうち、IとIIに結合したものは1,2-型環構造として「保護」され、IIIとIVに結合したものは1,3-型環構造として「保護」された。この状態で残されたCH₂OH基を酸化し、その後に加水分解を行ったところ、2-ケト-L-グロン酸(図3)が合成できた。

(i) 上記の文章のI～IVに当てはまる炭素を、図3を参照して、C1～C6から選べ。

(ii) 単糖類の化学反応に興味を持った大学生のAさんは、D-グルコースをアセトンと反応させ、得られた化合物の構造を解析した。その結果、D-グルコースは、水溶液中の存在比が非常に小さい五員環構造をとってアセトンと反応したことがわかった。また、その反応により得られた化合物には2つの1,2-型環構造が含まれることが判明した。Aさんが得た化合物の構造を、下記の記入例にならって記せ。不斉炭素がある場合は、その立体構造がわかるようにすること。

構造式の記入例：



問3 下線部③について、L-アスコルビン酸合成の最終段階では、2-ケト-L-グロン酸から水分子がとれて縮合がおり、環状エステルであるL-アスコルビン酸(図3)が得られた。とれた水分子に含まれている酸素原子が結合していた炭素はどれか。図3を参照して、C1～C6から選べ。

化学問題は、このページで終わりである。