

化 学

医学部・工学部・応用生物科学部

問 題 冊 子

注意事項

1. 試験開始の合図があるまで、本問題冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は 10 ページで、解答用紙は 5 枚、白紙は 3 枚である。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には、ただちに試験監督者に申し出ること。
3. 受験番号は 5 枚の解答用紙それぞれの指定した欄すべてに必ず記入すること。
4. 問題は 5 題である。工学部・応用生物科学部の受験生は、5 題すべてに解答すること。
5. 医学部の受験生は、問題 **1** , **2** , **3** , **4** に解答すること。 **5** の解答用紙には×印を付すこと。
6. 解答は解答用紙の指定箇所に記入すること。指定箇所以外に記入された解答は採点の対象としない。
7. 解答用紙は持ち帰らないこと。問題冊子および白紙は持ち帰ること。
8. 大問ごとに満点に対する配点の比率を表示してある。
9. 必要があれば、次の数値を用いよ。計算結果は、特に指定のない限り有効数字 3 桁で示せ。

原子量：H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5,

Cu = 63.5

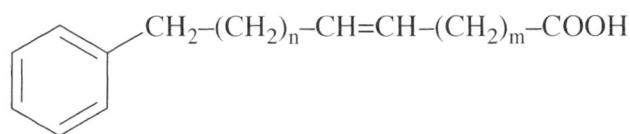
ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, アボガドロ定数： $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$,

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

気体はすべて理想気体としてふるまうものとし、標準状態(0℃, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)における気体のモル体積は 22.4 L/mol とする。

構造式は次の例にならい簡略に記せ。ただし、特に指定のない限り光学異性体および幾何異性体を考慮する必要はない。

(例)



1 次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

下の表は周期表の一部を示したものである。

族 \ 周期	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

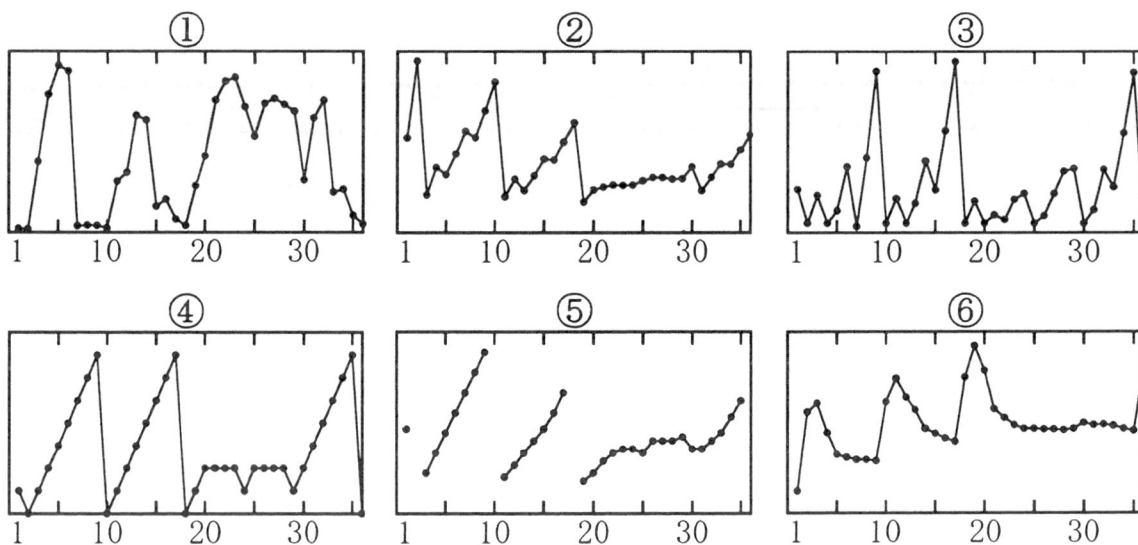
元素は典型元素と遷移元素に分けられる。典型元素では、原子番号の増加とともに の数が周期的に変化するので、同一周期中の元素の化学的性質は周期的に変化する。一方、遷移元素は、原子番号が変わっても の数があまり変化しない。

は、原子がイオンになるときや原子どうしが結びつくときに重要な役割を果たし、化学結合に深く関係している。イオン結合は、陽イオンと陰イオンが で引き合っできる結合である。陽イオンになりやすい元素は、原子から電子1個を取り去るのに必要なエネルギー、すなわち が小さい。一方、陰イオンになりやすい元素は、原子が電子1個を取り込んで1価の陰イオンになるときに放出されるエネルギー、すなわち が大きい。金属結合は、 が小さく を放出しやすい原子の間で、自由電子が共有されてできる結合である。共有結合は、^(a)2つの原子がそれぞれの電子を出し合っして生じる結合である。異なる原子間で共有結合が形成されると共有電子対はどちらかの原子の方に強く引きつけられる。この引きつける強さを示す尺度を といい、結合に電荷のかたよりのあることを「結合に極性がある」という。例えば、二酸化炭素の分子を構成する結合には極性がある。しかし、二酸化炭素は、分子全体としては極性を持たない。

(b) 元素の周期的な性質はその化合物の性質にも関係する。上の周期表の14～17族の元素の水素化合物を比較すると、 族の水素化合物は極性を持つのに対し、 族の水素化合物は極性を持たない。その結果、同一周期の水素化合物の沸点を比較すると、 族の方が 族よりも常に高くなる。さらに、 族元素の水素化合物の沸点を比較すると、第2周期の化合物が他の周期の化合物より異常に高い。これは、第2周期元素の水素化合物を構成する原子の の差が大きく、結合の極性が大きくなり、強く正の電荷を帯びた水素原子が、隣接分子の強く負電荷を帯びた原子との間で を作るためである。

問 1. 文中の ア ~ オ , ク に適切な語句を答えよ。また, カ と キ については適切な族番号を全て記せ。

問 2. 以下のグラフは元素に対する変化量を示しており, 横軸が原子番号である。文中の ア , ウ , オ の数値を縦軸にしたときに相当するグラフを選び, 番号で答えよ。



問 3. 上の周期表にある 36 種類の元素に関する以下の記述のうち, 正しいものをすべて選び記号で答えよ。

- (a) 典型元素はすべて非金属元素である。
- (b) 遷移元素はすべて金属元素である。
- (c) 遷移元素は 10 種類ある。
- (d) 単体が常温で気体の元素は 9 種類ある。
- (e) 単体が常温で液体の元素は 2 種類ある。
- (f) 原子量は原子番号に常に比例している。

問 4. 下線部(a)について, 水素分子と塩素分子を直接反応させると共有結合の組み換えが起こり, 新たな共有結合ができて塩化水素(気体)となる。その生成反応を熱化学方程式で示せ。ただし, H-H, Cl-Cl, H-Cl の結合エネルギーは, それぞれ 432 kJ/mol, 239 kJ/mol, 428 kJ/mol である。

問 5. 下線部(b)について, 以下の設問(1)と(2)に答えよ。

- (1) 二酸化炭素の電子式を示せ。
- (2) 下線部(b)の理由を 35 字以内で記せ。

問 6. 金属元素 M の単体 4.50 g を燃焼させたところ, 酸化物 M_2O_3 が 8.50 g 得られた。金属 M の原子量を求め, その元素記号を示せ。原子量の計算には計算過程も記せ。

2 次の文を読み、以下の問 1 から問 5 に答えよ。 (配点比率 医：25%，工・応生：20%)

ア の法則によると、溶解度が小さい気体の場合、温度が一定ならば、一定量の水に溶解する気体の物質はその気体の圧力に比例する。表には、 1.01×10^5 Pa のもとでの水 1.00 L への窒素、酸素と二酸化炭素の溶解量を示した。

一般に、気体の溶解度は高温になるほど (A){増大 減少}する。これは、液体の温度が (B){上昇 低下}すると、溶解している気体分子の熱運動が活発になり、液体分子との イ に打ち勝つ気体分子の数が増えるからである。気体分子の運動エネルギーは、液体に溶けると著しく低下し、その分だけ ウ に変換される。つまり、気体の溶解現象は (C){吸熱 発熱}反応であり、ルシャトリエの原理により、高温になれば平衡は (D){吸熱 発熱}方向に移動するので、気体の溶解度は高温ほど (A){増大 減少}する。

混合気体の場合、気体間に反応が起こらない場合には、一定温度下における各成分気体の溶解量はそれぞれの気体の エ に比例する。例えば、空気を窒素と酸素が体積比で 4 : 1 の混合気体とみなした場合、 1.01×10^5 Pa の空気中の窒素と酸素の エ はそれぞれ オ Pa と カ Pa であり、窒素と酸素の溶解量はこの値によって決まる。すなわち、着目した気体の溶解量に関しては、他の気体の存在を無視して計算することができる。

1.01 × 10⁵ Pa のもとでの水 1.00 L に対する気体の溶解量 [mol]

	0℃	20℃	40℃	60℃
窒素	10.3×10^{-4}	6.79×10^{-4}	5.18×10^{-4}	4.55×10^{-4}
酸素	21.8×10^{-4}	13.8×10^{-4}	10.3×10^{-4}	8.71×10^{-4}
二酸化炭素	7.67×10^{-2}	3.90×10^{-2}	2.36×10^{-2}	1.64×10^{-2}

問 1. ア ~ カ に適切な語句または数値を入れよ。

問 2. (A)~(D)の { } 内の適切な語句を選べ。

問 3. 二酸化炭素の水への溶解度は窒素や酸素に比べてかなり大きい。この理由を 35 字以内で記せ。

問 4. 13.33 L の密閉容器に、 0°C の水 10.0 L (全て液体として存在) と酸素とが接して入っている。 0°C で容器内は平衡状態にあり、酸素の圧力は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ となっている。このとき、以下の設問(1)と(2)に答えよ。なお、水の蒸気圧は 0°C では無視できるものとする。

- (1) 水に溶けている酸素の重量 [g] を求めよ。
- (2) 容器内に存在する酸素の物質量 [mol] を求めよ。

問 5. 問 4 の容器を密閉したままで加熱し、 60°C に保ったところ、容器内が再び平衡状態になった。このとき、以下の設問(1)と(2)に答えよ。なお、温度変化による溶液の体積変化や容器の容積変化、気体の溶解による水の体積変化は無視できるものとし、 60°C における水の蒸気圧は $0.199 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

- (1) 容器内の全圧力を P [Pa]、水に溶けている酸素の物質量を x [mol]、気体状態の酸素の物質量を y [mol] としたとき、 P と x 、 P と y の間には、以下のような独立した関係式

①、②がそれぞれ成り立つ。

$$P = \boxed{a} \times x + \boxed{b} \dots\dots\dots \text{①}$$

$$P = \boxed{c} \times y + \boxed{b} \dots\dots\dots \text{②}$$

\boxed{a} ~ \boxed{c} に適切な数値を入れよ。

- (2) 容器内の全圧力 [Pa]、水に溶けている酸素の物質量 [mol]、気体状態の酸素の物質量 [mol] をそれぞれ求めよ。

3

次の文を読み、以下の問1から問8に答えよ。

(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

銅の原料となる主な鉱石は黄銅鉱である。これが還元されてできた銅は粗銅と呼ばれ、鉄、亜鉛、鉛、ニッケル、銀および金などの不純物を含んでいる。粗銅をさらに精錬するには電気分解を利用する。この電気分解では、粗銅板を(A){陽極 陰極}に、薄い純銅板を(B){陽極 陰極}にして、硫酸銅(II)水溶液を電解液とする。電流を通じると、粗銅中の銅は銅(II)イオンとなって溶液中に溶け出し、純銅板上に銅が析出する^(a)。このとき、粗銅板中の不純物の金属のうち、イオン化傾向が銅よりも(C){大きい 小さい}金属 はイオン化されずに粗銅板電極の下に沈殿するが、イオン化傾向が銅よりも(D){大きい 小さい}金属 は溶液中に溶け出る。そして、これらのうち、金属 はイオン化されると、溶液中の イオンと難溶性の塩をつくって沈殿する。

水溶液中に存在する銅(II)イオンを定量する際には、ヨウ素滴定法がよく利用される。この分析法は、弱酸性とした銅(II)イオンを含む水溶液にヨウ化カリウムを加えると、銅(II)イオンは還元されて難溶性のヨウ化銅(I)として沈殿し、相当する量のヨウ素を遊離することに基づくもので、このヨウ素を還元剤であるチオ硫酸ナトリウム標準溶液で滴定することによって、間接的に銅(II)イオンの量を求めることができる^(c)。

なお、この滴定を行うために、0.100 mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液を100 mLつくったが、その調製手順は次のようであった。チオ硫酸ナトリウム五水和物 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶 g を(E){台はかり ばねはかり 電子てんびん}ではかりとった後、それを蒸留水に溶かし、 を用いて100 mLとした。

問 1. (A)~(E)の{ }内の適切な語句を選べ。

問 2. ~ には鉄、亜鉛、鉛、ニッケル、銀および金のうちで、該当する金属をすべて元素名で記し、 には適切な語句を記せ。

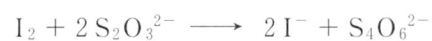
問 3. と には適切な数値または器具名を記せ。

問 4. 下線部(a)において、陽極および陰極上で電子の授受により進行する銅あるいは銅(II)イオンの反応を、それぞれイオン反応式で記せ。

問 5. 下線部(a)において、20.0 Aの電流を32分10秒間流したとき、純銅板の質量が12.0 g増加した。流れた電気量のうち、実際には何%が銅の精錬に使われたことになるか計算せよ。

問 6. 下線部(b)の反応をイオン反応式で示せ。

問 7. 下線部(c)は次の反応に基づくものであるが、この滴定にはデンプン溶液を加えて行なう。



この滴定の前後で溶液の色の変化があるなら、何色から何色への変化かを示せ。変化がないなら、「変化なし」と記せ。

問 8. ある濃度の銅(Ⅱ)イオンの試料溶液 100 mL を下線部(b)および下線部(c)の方法で滴定したところ、終点までに 0.100 mol/L のチオ硫酸ナトリウム溶液 25.0 mL を要した。試料溶液中の銅(Ⅱ)イオンの濃度 [mol/L] を求めよ。

4

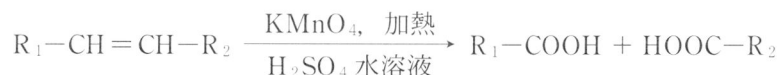
次の文を読み、以下の問 1 から問 7 に答えよ。 (配点比率 医：25%，工・応生：20%)

油脂を構成する脂肪酸の種類を決定するために以下の実験 I から実験 III を行った。

〔実験 I〕 油脂 X に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、十分に反応させた。これに塩酸を加えて酸性とし、有機溶媒を用いて抽出したところ、脂肪酸 A と脂肪酸 B (物質質量比で 1 : 2) の混合物 C が得られた。

〔実験 II〕 4.40 g の油脂 X に触媒を用いて完全に水素を付加したところ、標準状態に換算して 560 mL の水素が消費され、油脂 Y へと変化した。この油脂 Y を実験 I と同様に処理したところ、1 種類の脂肪酸 D が得られた。得られた脂肪酸 D のうち 14.2 mg を完全燃焼させたところ、二酸化炭素 39.6 mg と水 16.2 mg が生じた。

〔実験 III〕 一般に、アルケンを硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液中で熱すると、下記の式のような反応が起こり、二重結合が酸化切断され 2 つのカルボン酸が生じる。この反応はすべての二重結合に起こり、混合物 C からは 4 種類のカルボン酸 E, F, G, H (物質質量比で 1 : 2 : 2 : 3) が生成した。化合物 E と化合物 F は 1 価カルボン酸で、炭素原子数はそれぞれ 9 と 6 であり、化合物 G と化合物 H は 2 価カルボン酸で、炭素原子数はそれぞれ 3 と 9 であった。



問 1. 13.2 g の油脂 X をけん化するのに、2.00 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 22.5 mL 必要とした。油脂 X の分子量を求めよ。

問 2. 実験 I の下線部の操作をする理由を 40 字以内で記せ。

問 3. 1 分子の油脂 X に含まれる C = C 結合の数を求めよ。

問 4. 脂肪酸 D の示性式を示せ。

問 5. 脂肪酸 A および脂肪酸 B は直鎖状で、二重結合を含む脂肪酸である。脂肪酸 A と脂肪酸 B の可能な構造式を、表紙の例にならってすべて示せ。

問 6. 油脂 X は不斉炭素原子を含んでいる。不斉炭素原子には * を付して、油脂 X の可能な構造式をすべて示せ。

問 7. 油脂 X は常温で液体である。その理由を 50 字以内で記せ。

5 次の文を読み、以下の問1から問4に答えよ。

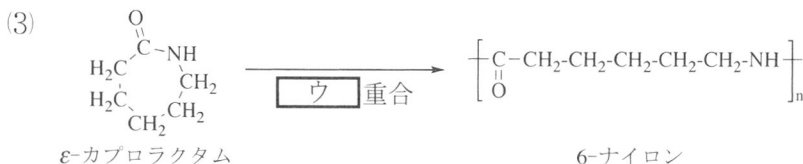
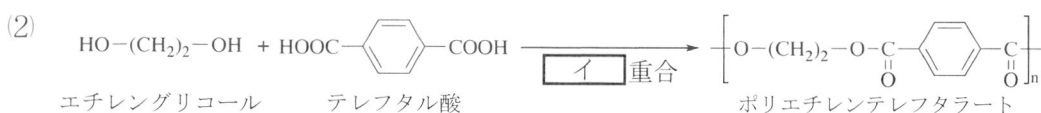
(配点比率 工・応生：20%)

《ここで取り扱う高分子化合物はすべて十分な重合度を持ち、末端構造の分子量に対する影響は無視できるものとする。》

プラスチックや合成繊維に使われる合成高分子化合物は、1種類または数種類の比較的小さな分子が多数の共有結合により連続的につながってできている。このような構造を持つ化合物は重合体またはポリマーとよばれ、その原料となる小さな分子は単量体またはモノマーとよばれる。例えば、合成繊維のビニロンは、アセチレンに酢酸を付加させた酢酸ビニルを単量体として、これを重合させた重合体^(a)であるポリ酢酸ビニルを元にして製造されている。

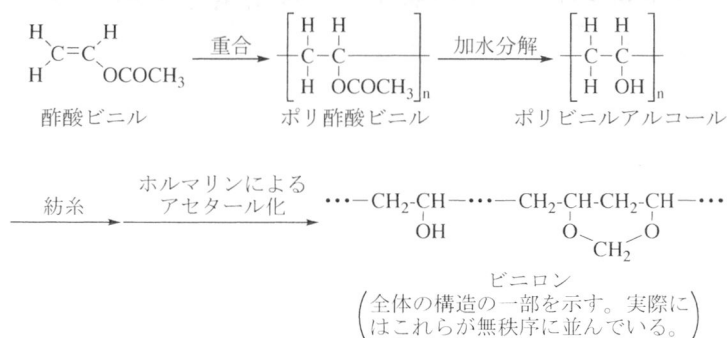
高分子化合物の構造に関して、単量体が繰り返し結合している数は重合度とよばれ、この数により重合体の分子量が決まる。重合度は高分子化合物の固さ、粘度などの物性にも大きな影響を与えるが、実際に合成した重合体では、個々の分子の重合度にばらつきが生じる。このため高分子化合物の分子量は、一般に個々の重合体の分子量の平均値で表される。一方、重合体中の官能基は有機化合物と同様の反応性を示し、重合後も官能基を変化させることができるため、重合体に対して様々な機能を後から付与することもできる。例えば、ポリスチレンに濃硫酸を作用させてスルホン化したものはイオン交換樹脂として利用されている。

問1. 以下に示す(1)~(3)の重合反応について、 ~ に適切な用語を記せ。



問 2. 下線部(a)について、ビニロンはポリ酢酸ビニルに以下の処理をして製造する。設問(1)~(3)に答えよ。

ポリ酢酸ビニルをアルカリ性水溶液で加水分解して水溶性のポリビニルアルコールとし、これを細孔から飽和硫酸ナトリウム水溶液中に押し出して紡糸する。最後にホルムアルデヒド水溶液(ホルマリン)で処理して一部をアセタール化すると、水に不溶の繊維であるビニロンになる。なおアセタール化とは、二つのヒドロキシ基がホルムアルデヒドと反応して $-O-CH_2-O-$ 構造になることである。



- (1) ポリビニルアルコールが水溶性である理由を 25 字以内で記せ。
- (2) ポリ酢酸ビニル 100 g を水酸化ナトリウムで完全に加水分解してポリビニルアルコールを得た。このとき消費された水酸化ナトリウムの重量 [g] を答えよ。
- (3) 紡糸したポリビニルアルコール 100 g に対してアセタール化したところ、生成物であるビニロンの重量は 4.00 g 増加した。元のポリビニルアルコールのヒドロキシ基のうち、アセタール化されたものの割合 [%] を求めよ。

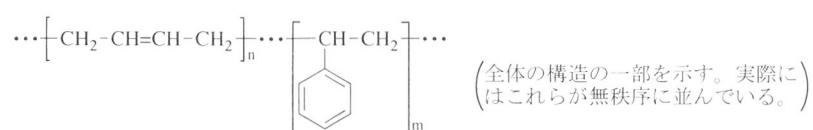
問 3. 下線部(b)について、高分子化合物の平均分子量はその溶液の浸透圧 Π によって求めることができる。すなわち、高分子化合物の希薄溶液では、溶液中の半透膜を通過しない溶質成分のモル濃度 c とその浸透圧 Π の間には、以下の式に示すファンツホッフの法則が成り立つ。

$$\Pi = cRT$$

このとき定数 R は気体定数と等しく、 T は絶対温度 [K] を示している。

スチレンの重合体(ポリスチレン)6.93 g をアセトンに溶かして 1.00 L の溶液にしたところ、この溶液の浸透圧 Π は 27℃ で 8.31×10^2 Pa を示した。この重合体の平均分子量と平均重合度を答えよ。ただし、この溶液は十分に希薄でファンツホッフの法則が成立するものとする。

問 4. 二種類以上の単量体が重合して、一つの重合体の中に複数の構成成分を持つものを共重合体という。下線部(C)の性質を利用すると、共重合体中に含まれるそれぞれの構成成分の量比を見積もることができる。そこでブタジエンとスチレンの共重合体 A (下図参照)中のブタジエン成分とスチレン成分の量比を調べるために次の実験を行った。まず、共重合体 A を触媒とともに水素と反応させ、ブタジエン由来の二重結合を完全に水素化した。このとき得られた共重合体 B は 4.93 g であった。引き続き共重合体 B を濃硫酸と温浴中で反応させたところ、スチレン由来のすべてのベンゼン環で 1 個の水素原子がスルホ基で置換された共重合体 C が 7.93 g 得られた。このとき元の共重合体 A に含まれていたブタジエン成分とスチレン成分の物質質量 [mol] をそれぞれ答えよ。



ブタジエンとスチレンの共重合体 A