

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、解答用紙は医学部 4 枚、その他の学部は 5 枚、白紙は 3 枚(医学部以外)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. 受験番号は医学部 4 枚、その他の学部 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。
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 2 桁で示せ。

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24$$

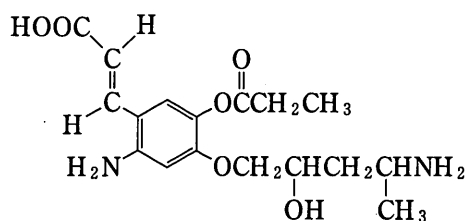
原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, S = 32, Pb = 207

アボガドロ定数： $N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$, 気体定数： $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

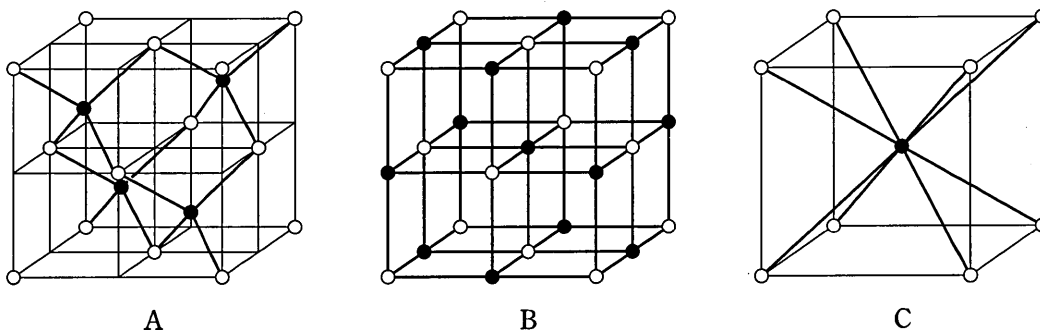
気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

構造式は次の例にならい簡略に記せ。

(例)



1 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%)



図A～Cはそれぞれ立方体の単位格子で、○および●は原子の位置を表しており、最近接の原子間には太線で結んである。図Aに示す構造は、様々な物質中で見られるものであり、それぞれの原子の周りに他の原子が正四面体型に配置している。また、○および●で示す原子それぞれは、最密構造である **ア** を形成している。別の見方をすると、○が形成する **ア** 中で、単位格子を八分割した小さな立方体の内の隣り合わない4つの中心に●が位置している。単位格子中に○および●は、それぞれ、**イ** 個、および **ウ** 個存在している。

○と●の両方が炭素の場合はダイヤモンドとなる。ダイヤモンドでは、炭素原子間は **エ** 結合でつながり、原子間結合距離は 0.15 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) である。炭素の単体には、黒鉛も知られている。黒鉛中では炭素は平面上に並んで、層状の構造をしており、最近接の炭素原子間距離は 0.14 nm である。ダイヤモンドは硬く、電気を通さないが、黒鉛は柔らかく、電気を通す。

氷の構造中에서도、図Aの○と●の位置を水分子の酸素原子が占めるものが知られている。水分子間は **オ** 結合によりつながり、すき間の多い網目構造をとるため、液体よりも固体の密度が低くなる。通常の氷は、図Aに示す構造ではなく、もう1つの代表的な最密構造である **カ** を基とした構造をとる。

図Aの○に陰イオン、●に陽イオンを当てはめると、閃亜鉛鉱型構造のイオン結晶となる。この構造は、陽イオンと陰イオンが1：1の比になる構造の1つである。図B、Cは、同じく陽イオンと陰イオンの比が1：1の構造で、それぞれ塩化ナトリウム型、塩化セシウム型構造の単位格子を表している。ここで、それぞれのイオンは硬い球であると考え、閃亜鉛鉱型構造において、八分割した小さな立方体の1つに注目すると、より小さい陽イオン(小立方体の中心)とより大きな陰イオン(小立方体の頂点)が接しているとき、陰イオン、陽イオンそれぞれの半径、 r^- 、 r^+ と、単位格子の長さ a には、

$$\text{キ} \quad a = r^- + r^+ \dots\dots\dots ①$$

が成り立つことがわかり、また、より大きな陰イオンも隣り合うものどうしで接しているときには、

$$\text{ク} \quad a = 2r^- \dots\dots\dots ②$$

も成り立つ。これらの式より、陰イオンどうしが接し、陽イオンと陰イオンも接しているときのイオン半径比 r^+/r^- を求めることができる。^(a)この条件でのイオン半径比 r^+/r^- は、塩化ナトリウム型では0.42、塩化セシウム型では0.73となる。イオン結晶は、イオンどうしが 力により引き合うことで安定化しているので、陰イオンどうしが接触し、陽イオンと陰イオンが接触しないと不安定になる。^(b)また、より多くの相手イオンに接している方が安定となる。

問 1. ~ , に適切な語句や数値を入れよ。

問 2. , に適切な数値等を入れて、①式および②式を完成させよ。平方根や分数になる場合はそのままの形でよい。

問 3. 以下の(a)~(e)の中から正しいものをすべて選び、記号で答えよ。

- (a) ダイヤモンドは、炭素原子間の結合が黒鉛よりも強いため硬い。
- (b) 黒鉛とダイヤモンドは炭素の同位体である。
- (c) 炭素と同族のケイ素もダイヤモンドと似た構造をもつ。
- (d) 黒鉛が電気をよく通すのは、金属結合をしているからである。
- (e) 炭素の単体は、組成式Cで表される巨大分子のみが知られている。

問 4. ダイヤモンドについて、単位格子の長さ[nm]と密度[g/cm³]を求めよ。単位格子の長さは、平方根を含む場合には数値にする必要はない。

問 5. 水分子が液体状態でも 結合していることは、どのようなことからわかるか。30字以内で説明せよ。

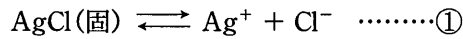
問 6. 下線部(a)のイオン半径比 r^+/r^- を求めよ。

問 7. 陽イオンと陰イオンの比が1:1となる構造は、図A~Cに示した3つの構造のいずれかであり、下線部(b)によりイオン結晶の構造が決まるとする。塩化ナトリウム型構造が最も安定となるイオン半径比 r^+/r^- の範囲を求めよ。

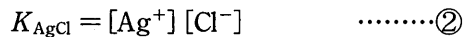
2

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%)

0.20 mol/L の AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の3種類の水溶液を用意した。これらの水溶液をそれぞれ1.0 mL ずつ別々の試験管にとり、それらに0.20 mol/L の塩酸1.0 mL を加え、よく振り混ぜたところ、 AgNO_3 の入った試験管にのみ沈殿が見られた。このとき、沈殿した固体の AgCl と水に溶けて電離した Ag^+ と Cl^- との間に、①式のような溶解平衡が成り立っている。

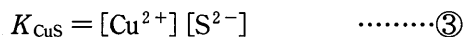


電離した Ag^+ と Cl^- のモル濃度をそれぞれ $[\text{Ag}^+]$ と $[\text{Cl}^-]$ で表すと、その平衡定数 K_{AgCl} は②式で表され、この K_{AgCl} のような定数を ア という。

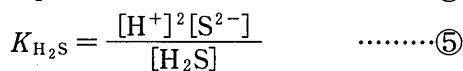
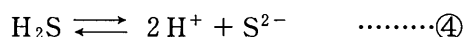


この K_{AgCl} の値は温度が一定であれば常に一定に保たれているので、この AgCl の沈殿が入った試験管に過剰量の塩酸を加えると、①式の平衡は左辺へ移動してさらに AgCl が沈殿し、 $[\text{Ag}^+]$ は著しく小さくなる。このことを イ と言い、過剰量の Cl^- を含む水溶液中では Ag^+ はほぼ完全に AgCl として沈殿している。

次に、上記の0.20 mol/L の塩酸1.0 mL を加えた $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の入った試験管に硫化水素 H_2S を十分に通じると、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ の入った試験管には ウ 色の CuS の沈殿を生じた。この場合も、 $\text{CuS}(\text{固})$ と電離した Cu^{2+} と S^{2-} との間に②式と同様な電離平衡が成り立ち、その平衡定数 K_{CuS} は③式で表される。



また、 H_2S については水溶液中で④式のような電離平衡が成り立ち、その平衡定数は⑤式で表される。



酸性の溶液では $[\text{S}^{2-}]$ は小さいので、硫化物の ア が小さい Cu^{2+} しか沈殿せず、ア の大きい Zn^{2+} はもっと $[\text{S}^{2-}]$ が大きい条件でしか沈殿しない。

次に、新しく0.20 mol/L の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液1.0 mL を試験管にとり、ここに少量のアンモニア水を加えると沈殿を生じた。さらに過剰のアンモニア水を加えると、エ とよばれる錯イオンをつかって沈殿は溶解した。この沈殿が溶解した試験管に H_2S を通じると、オ 色の沈殿を生じた。

- 問 1. ア ~ オ にあてはまる適切な語句や錯イオンの名称を記せ。
- 問 2. 下線部(a)について、 0.20 mol/L の AgNO_3 水溶液 1.0 mL に 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL を加え、よく振り混ぜたとき、沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。ただし、 $K_{\text{AgCl}} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とし、 AgCl の溶解度は十分小さいものとする。
- 問 3. 下線部(b)に関連して、 0.20 mol/L の AgNO_3 水溶液 1.0 mL に 0.40 mol/L の塩酸 1.0 mL を加え、よく振り混ぜたとき、沈殿せずに電離している Ag^+ のモル濃度を計算せよ。
- 問 4. 下線部(b)の AgCl の沈殿が入った試験管に過剰量のアンモニア水を加えると沈殿は溶解する。この反応を化学反応式で示せ。
- 問 5. 下線部(c)について、 0.20 mol/L の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 1.0 mL に 0.20 mol/L の塩酸 1.0 mL を加えた溶液に、 H_2S を十分に通じたとき、沈殿せずに電離している Cu^{2+} と S^{2-} のモル濃度を計算せよ。ただし、 $K_{\text{CuS}} = 6.5 \times 10^{-30} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、 $K_{\text{H}_2\text{S}} = 1.0 \times 10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ 、 H_2S の飽和濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ を 0.10 mol/L とする。また、 H_2S を十分に通じても溶液の pH や体積に変化はないものとする。
- 問 6. 下線部(d)について、 0.10 mol/L の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分に通じたとき、溶液中に ZnS の沈殿を生じ始めるのに必要な S^{2-} のモル濃度と、そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。ただし、 $K_{\text{ZnS}} = 2.0 \times 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とし、 H_2S の電離によって生じた H^+ のモル濃度は無視できるものとする。
- 問 7. 0.10 mol/L の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に H_2S を十分に通じたとき、最初に存在していた Zn^{2+} のちょうど 80% が ZnS として沈殿した。そのときの H^+ のモル濃度を求めよ。

3 以下の問 1 および問 2 に答えよ。

(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

必要があれば、次の数値を用いよ。計算結果は、有効数字 3 桁で示せ。

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$,

標準状態 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)における気体のモル体積： 22.4 L/mol

問 1. 代表的な一次電池であるアルカリマンガン乾電池では、正極活物質に MnO_2 、負極活物質に Zn 粉末、電解液に ZnO を溶解させた濃 KOH 水溶液が用いられ、 MnO_2 が $\text{MnO}(\text{OH})$ に還元され、 Zn 粉末が酸化されることで放電する。

- (1) 下線部(a)において、 ZnO は亜鉛イオンに水酸化物イオンが配位した錯イオンを形成して溶解する。この溶解反応のイオン反応式を示せ。
- (2) 下線部(b)の反応を電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。
- (3) 下線部(c)の反応を電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。
- (4) アルカリマンガン乾電池の放電における、全体の酸化還元反応に関するイオン反応式を示せ。
- (5) 電圧 1.5 V 、容量 2.00 Ah (アンペア時)の単三乾電池を電源にして、水を電気分解して酸素と水素を取り出す実験を行いたい。電池が空になるまで使い切り、流れた電流の全てが水の電気分解に使われ、酸素と水素の水への溶解を無視したとして、標準状態で 10.0 L の水素と 5.00 L の酸素を得るには最低何本の単三乾電池が必要となるかを求めよ。

問 2. 代表的な二次電池である鉛蓄電池は、正極に PbO_2 、負極に Pb 、電解液に質量パーセント濃度が 38.0% の希硫酸 (密度 1.28 g/cm^3) を用いており、放電すると両電極の表面に水に不溶な PbSO_4 が形成される。

- (1) 正極および負極における放電時の反応を電子 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ示せ。
- (2) 38.0% 希硫酸のモル濃度を求めよ。
- (3) 電流 5.00 A で 5 時間 21 分 40 秒の放電を行った時、負極および正極の質量はそれぞれどれだけ増減するかを求めよ。
- (4) 放電前の希硫酸が 1.00 kg であった場合、上記の放電後の硫酸の質量パーセント濃度を求めよ。

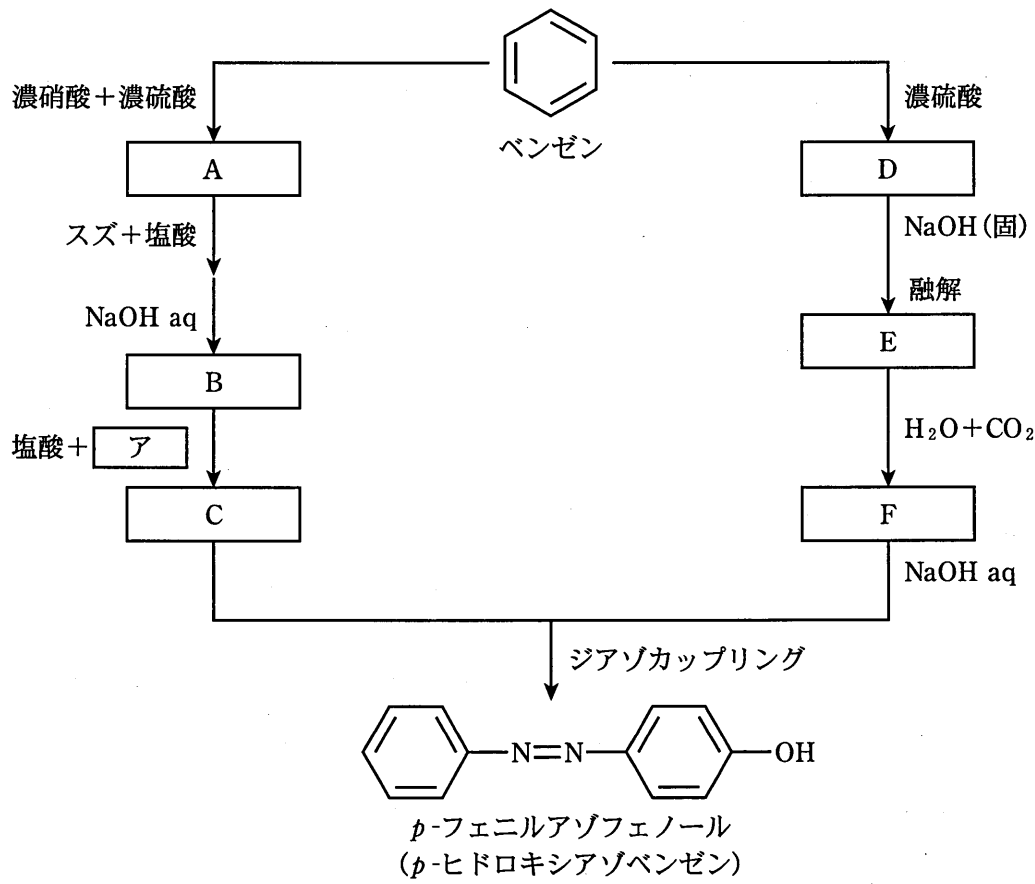
4 次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。(配点比率 医:25%, 工・応生=20%)

染料として用いられる有機化合物 *p*-フェニルアゾフェノール(*p*-ヒドロキシアゾベンゼン)は、ベンゼンを原料として下図に示すように、有機化合物CおよびFをジアゾカップリングして合成することができる。

有機化合物Cを合成するためには、まず、ベンゼンを濃硝酸と濃硫酸とで して化合物Aを合成する。次に化合物Aをスズと塩酸で したのち、水酸化ナトリウム水溶液を加えて化合物Bを合成した。最後に化合物Bを塩酸に溶かし、0~5℃に冷やしながら により して化合物Cを合成する。

一方、化合物Fの合成では、まず、ベンゼンを濃硫酸とともに熱して して化合物Dを合成する。さらに化合物Dと水酸化ナトリウムを加熱融解して化合物Eを合成し、最後に化合物Eの水溶液に二酸化炭素を通して化合物Fを合成する。

p-フェニルアゾフェノールは、5℃に冷やした化合物Fの水酸化ナトリウム水溶液に化合物Cの水溶液を加え、ジアゾカップリングさせて合成する。



問 1. 化合物 A~F に適当な構造式を示せ。

問 2. ~ に適当な反応名を示せ。

問 3. に適切な試薬名を示せ。

問 4. 本文の下線で示した反応が進行するのは、 より の方が酸として強い
ためである。この および に適当な物質名を示せ。

問 5. 化合物 B は水に溶けにくいですが希塩酸には溶ける。化合物 B が希塩酸に溶ける理由を 35 字
以内で記せ。

問 6. 化合物 B と化合物 F を 15 cm^3 ずつ原料として用いた場合、*p*-フェニルアゾフェノール
は最大で何 g 得られるか求めよ。化合物 B と化合物 F の密度はそれぞれ 1.0 g/cm^3 、
 1.1 g/cm^3 とする。

5 次の文を読み、以下の問1から問8に答えよ。

(配点比率 工・応生：20%)

銅の削りくずに硝酸を注ぐと窒素酸化物の気体が発生するが、注ぐ硝酸の濃度により発生する気体が異なる。希硝酸を用いた場合には、無色の気体Aが発生する。一方、濃硝酸を注いだ場合には、赤褐色の気体Bが発生する。

常温では、二分子の気体Bが反応して一分子の無色の気体Cが生成し、平衡状態となる。

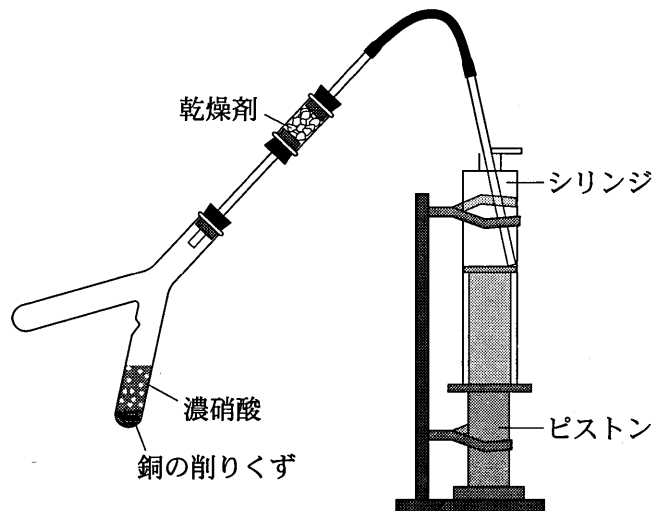


温度一定の場合、気体のモル濃度は気体の分圧を用いて表すことができるので、気体反応の平衡定数は、各気体成分の分圧を用いて表すことができる。気体の分圧で書き表した平衡定数を圧平衡定数という。

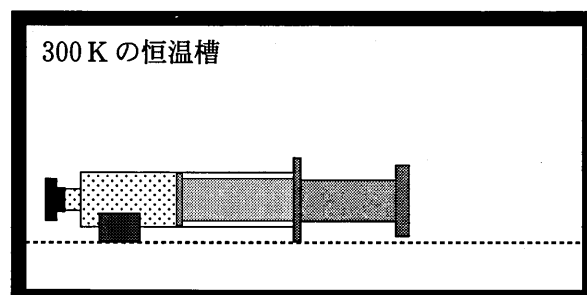
気体B、Cの平衡反応を観察するために以下のような実験を行った。

なめらかにピストンが動くシリンジを用意し【図1】のような実験装置を組んだ。ここで銅の削りくずに濃硝酸を加え、発生した気体Bをピストンが固定されたシリンジ内に下方置換で捕集し、シリンジ内が気体Bで満たされたところでシリンジの口を素早くゴム栓でふさいだ。次に【図2】のようにピストンの固定を解き、300 Kの恒温槽内にしばらく静置したところ、シリンジ内の体積は25 mLとなった。

【図1】



【図2】



問 1. 気体 A が発生する反応の化学反応式を示せ。

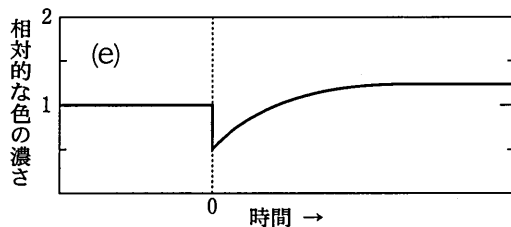
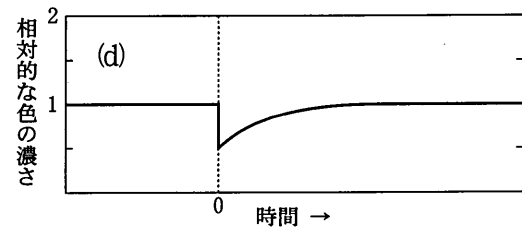
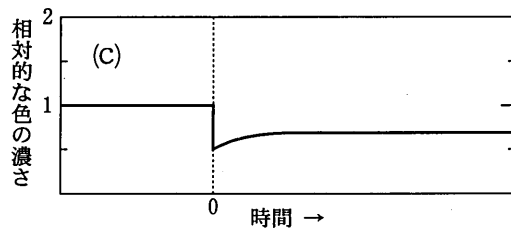
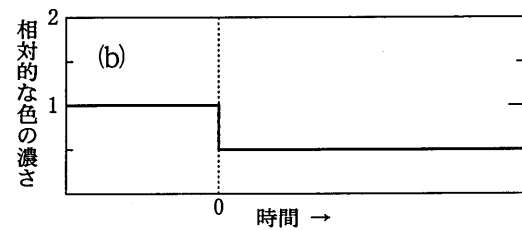
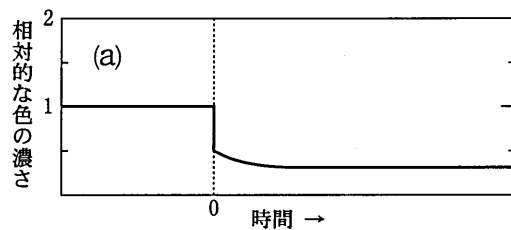
問 2. 気体 B が発生する反応の化学反応式を示せ。

問 3. 気体 A に適した捕集方法は何か記せ。また、気体 B を下方置換で捕集するのは、気体 B のどのような性質によるものか、30 字以内で説明せよ。

問 4. シリンジ内に存在する気体の総分子数を求めよ。ただし、シリンジ内には気体 B、C のみが存在し、シリンジ内の圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

問 5. 反応式①の 300 K の時の圧平衡定数は $6.0 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ である。シリンジ内に存在する気体 B の物質量を、計算過程も示して求めよ。

問 6. 300 K の恒温槽内で、50 mL の体積までピストンを素早く引き、再度ピストンを固定した。時間経過とともに気体の色の濃さがどのように変化したかを表したグラフとして最も適切なものを下図の中から選び、記号で答えよ。ただし、シリンジ内の気体の色の濃さは気体 B のモル濃度に比例すると考えよ。また、ピストンの引きはグラフの時間 0 の時に瞬時に行われ、気体の体積変化による温度変化の影響はないものとせよ。



問 7. 問 6 の観察の後、恒温槽の温度を 350 K に上げたところ、気体の色が濃くなった。この理由を説明する以下の文章中の と に適切な語句を入れよ。また には増加または減少から、 には発熱または吸熱から正しい語句を選んで答えよ。

体積が一定である気体の温度を上げると、気体の は上昇するので、 の原理から、気体の総分子数が するように変化することも考えられるが、実際には逆に変化している。なぜなら、 の原理に基づく変化においては、温度の変化の方がより大きな影響を与えるためである。したがって、反応式①の右向きの反応は 反応であると考えられる。

問 8. 問 7 の観察の後、ピストンを固定したシリンジにアルゴンガスを注入することにした。注入して、しばらく時間が経過した後、シリンジ内の気体の色はどのようになると考えられるか。元の色と比べて、濃くなる、薄くなる、変化しない、から選べ。また、そうなる理由を 40 字以内で記せ。ただし、アルゴンガスの注入により気体の温度は変化しないものとせよ。