

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 枚である。白紙は医学部以外 3 枚である。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあつた場合には、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。

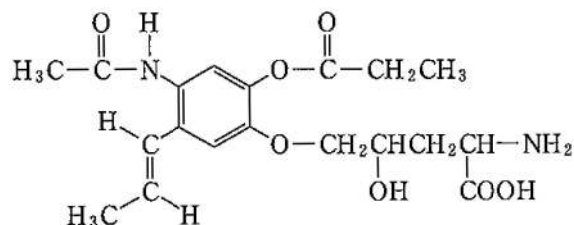
原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, I = 127

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う簡略に記せ。

(例)

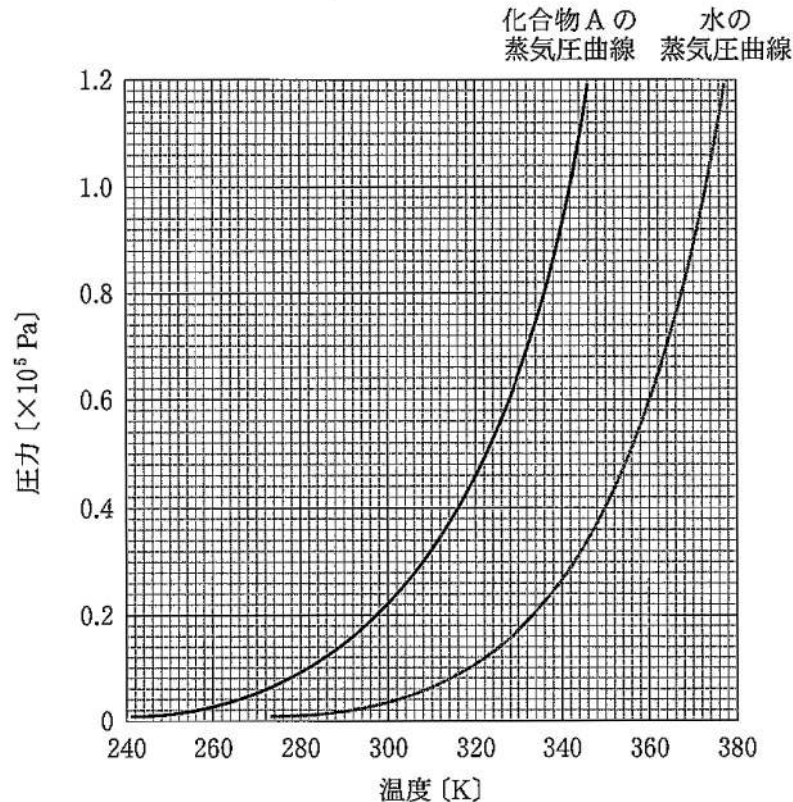


1

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%)

炭素と水素のみを成分元素とし、常温・常圧では液体の化合物Aがある。今、容器内部に点火装置があり、内容積が8.3L、内部が真空の密閉容器を用意した。この容器に8.6gの化合物Aを注入し、容器内の温度を340Kに保ったところ、化合物Aはすべて蒸発して、内部の圧力が 0.34×10^5 Paとなった。グラフには化合物Aと水の蒸気圧曲線を示した。



問 1. 化合物Aの分子量を求めよ。

問 2. 化合物Aの分子式を記せ。

問 3. 容器内の温度を360Kに上昇させた時の内部の圧力[Pa]を求めよ。

問 4. 容器内を、時間をかけてゆっくり冷却していくと、密閉容器内部の壁に液滴が生じ始めた。この現象をなんというか記せ。

問 5. 問4の現象が始まった温度に最も近いのは「297K」、「308K」、「316K」、「322K」、「327K」のうちどれか答えよ。

問 6. 問 4 の状態の密閉容器に酸素 O_2 を注入することにした。酸素 O_2 を注入すると容器内部の様子はどのようになると考えられるか。次の(ア)~(ウ)から選び記号で答えよ。ただし、注入に伴う温度変化はなく、この状態で化合物 A と酸素 O_2 は反応しないものとする。

(ア) 液滴が消える (イ) 液滴が増える (ウ) 変化なし

問 7. 問 6 で注入する酸素 O_2 を使って化合物 A を完全燃焼させることにした。密閉容器内の化合物 A を完全に燃焼させるためには、少なくとも何 g の酸素 O_2 を注入する必要があるか求めよ。

問 8. 点火装置を作動させ、密閉容器内の化合物 A を必要最少量の酸素 O_2 で完全に燃焼させたのち、容器内の温度を 340 K に保った。この時の容器内部の圧力 [Pa] を求めよ。ただし、気体の水への溶解は考慮しなくてよい。

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%)

組成式のわからない2種類の金属塩XとYがある。これらの金属塩は下記の陽イオン群と陰イオン群の中のどれかをそれぞれ1種類ずつ含んでいる。金属塩XとYの水溶液にそれぞれ含まれる陽イオンと陰イオンを特定する目的で、実験1～実験9を計画した。

陽イオン群： Ag^+ ， Al^{3+} ， Ba^{2+} ， K^+ ， Na^+ ， Pb^{2+} ， Zn^{2+}

陰イオン群： Br^- ， Cl^- ， I^- ， NO_3^- ， SO_4^{2-}

[実験1] 炎色反応を観察する。

[実験2] 少量の希硫酸を加える。

[実験3] 少量の希塩酸を加える。

[実験4] 少量の水酸化ナトリウム水溶液を加える。沈殿が生じたら、過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加える。

[実験5] 少量のアンモニア水を加える。沈殿が生じたら、過剰のアンモニア水を加える。

[実験6] 少量の硝酸バリウム水溶液を加える。

[実験7] 少量の硝酸銀水溶液を加える。沈殿が生じたら、すぐに沈殿の色を観察する。

[実験8] 薄い臭素水(黄色)を加える。

[実験9] 希硫酸で酸性にし、過酸化水素水を加える。

問1. 実験1で、炎色反応で確認できる金属イオンを陽イオン群から選び、解答例のように、その金属イオンが示す炎色とともに、すべて記せ。

解答例： Cu^{2+} (青緑色)，・・・

問2. 実験2で、沈殿を生じると考えられる金属イオンを陽イオン群から選び、すべて記せ。

問3. 実験3で、沈殿を生じると考えられる金属イオンを陽イオン群から選び、すべて記せ。

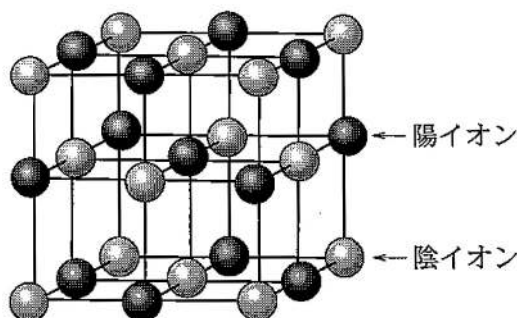
問4. 実験4で、少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると沈殿を生じ、その沈殿が過剰の水酸化ナトリウム水溶液に溶解すると考えられる金属イオンを陽イオン群から選び、すべて記せ。

問 5. 実験 5 について、以下の(1)と(2)に答えよ。

- (1) 少量のアンモニア水を加えると沈殿を生じ、その沈殿が過剰のアンモニア水に溶解すると考えられる金属イオンを陽イオン群から選び、すべて記せ。
- (2) 生じた沈殿が過剰のアンモニア水に溶解した溶液にグルコース水溶液を加えて温めると、金属の単体が析出すると考えられる金属イオンを陽イオン群から選び、すべて記せ。

問 6. 金属塩 X の水溶液で実験 1 ~ 実験 9 を行った。以下の(1)~(3)に答えよ。

- (1) 実験 1 では黄色の炎色反応を示し、実験 2 ~ 実験 6 では変化が見られなかった。実験 7 では黄色の沈殿を生じ、実験 8 と実験 9 では水溶液の色は褐色に変わった。金属塩 X の組成式を記せ。
- (2) 実験 9 で、水溶液の色が褐色に変わる反応をイオン反応式で示せ。
- (3) 下図は金属塩 X の結晶の単位格子を示している。この単位格子(立方体)の一辺の長さを a [cm]、結晶の密度を d [g/cm³]、アボガドロ定数を N_A [/mol] として、金属塩 X のモル質量 M [g/mol] を a 、 d 、 N_A を使った式で表せ。



問 7. 金属塩 Y の水溶液で実験 1 ~ 実験 9 を行った。以下の(1)と(2)に答えよ。

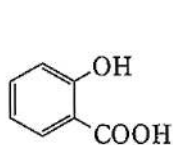
- (1) 実験 1 では炎色反応を示さず、実験 2 と実験 3 では変化が見られなかった。実験 4 と実験 5 では、いったん生じた沈殿が過剰の水酸化ナトリウム水溶液や過剰のアンモニア水に溶解した。実験 6 では白色の沈殿を生じ、実験 7 ~ 実験 9 では変化が見られなかった。金属塩 Y の組成式を記せ。
- (2) 実験 4 と実験 5 で、金属塩 Y に含まれるイオンの沈殿が過剰の水酸化ナトリウム水溶液と過剰のアンモニア水に溶解する反応を、それぞれイオン反応式で示せ。

3

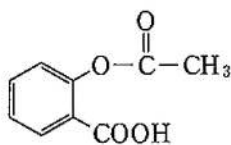
次の文を読み、以下の問1から問4に答えよ。

(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

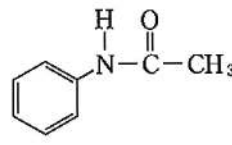
医薬品の中にはベンゼン環を分子内に持つものも少なくない。下に医薬品A～Fの構造式を示した。19世紀中頃、鎮痛作用を示す有効成分として、サリチル酸(A)が単離され、医薬品として使用された。しかし副作用が問題となったため、このサリチル酸(A)を無水酢酸でアセチル化^(a)することで得られる、副作用の小さいアセチルサリチル酸(B)が開発された。一方、アセトアニリド(C)も解熱鎮痛剤として用いられていたが、毒性が強いため、これを改良したフェナセチン(D)が開発された。しかし、フェナセチン(D)も、長期にわたり大量に服用すると重大な副作用があることが明らかとなり、現在では、イブプロフェン(E)や α -ニトロフェノールを還元^(b)してアセチル化することにより得られるアセトアミノフェン(F)が風邪薬などの成分として使われている。



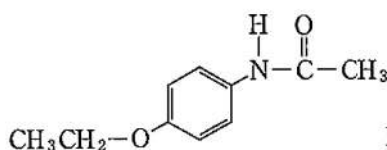
A



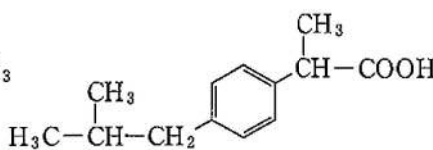
B



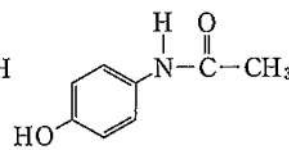
C



D



E



F

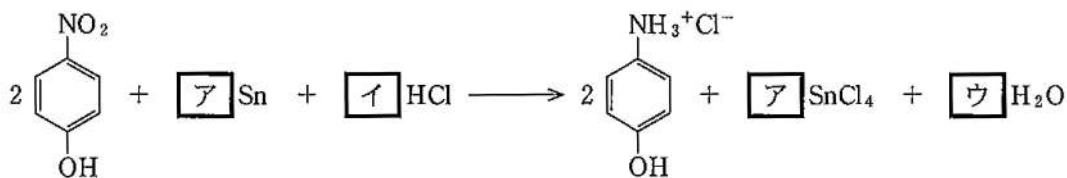
問 1. 以下の(ア)～(オ)の記述に合うものを化合物A～Fの中からそれぞれ選び、記号で答えよ。答えが複数ある場合はそのすべてを記せ。

- (ア) 分子内にエステル結合をもつ。
- (イ) 分子内にエーテル結合をもつ。
- (ウ) 分子内に不斉炭素原子をもつ。
- (エ) 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、気体が発生する。
- (オ) 塩化鉄(III)水溶液を加えると、呈色反応を示す。

問 2. 下線部(a)について、サリチル酸 3.0 g と無水酢酸 4.5 g を反応させてアセチルサリチル酸を合成した。完全に反応が進行したとして、理論上アセチルサリチル酸は何 g 得られるか、答えよ。

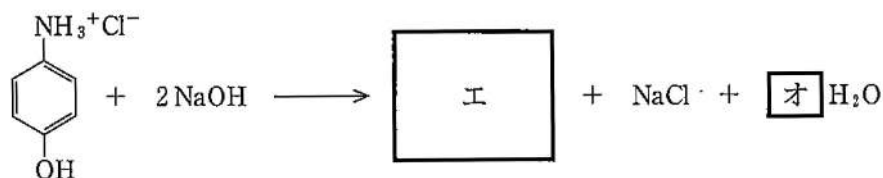
問 3. 下線部(b)に関連する, 以下の(1)と(2)に答えよ。

- (1) ニトロ基は, スズあるいは鉄と濃塩酸を用いて還元することができる。スズと濃塩酸による *p*-ニトロフェノールの還元反応を化学反応式で示した。



$\boxed{\text{ア}}$, $\boxed{\text{イ}}$, $\boxed{\text{ウ}}$ に適切な係数を入れて化学反応式を完成させよ。

- (2) *p*-アミノフェノール塩酸塩を水酸化ナトリウム水溶液と混合したときの反応を化学反応式で示した。



$\boxed{\text{エ}}$ と $\boxed{\text{オ}}$ にそれぞれ適切な構造式および係数を入れて化学反応式を完成させよ。

問 4. 炭素, 酸素, 水素のみからなる芳香族化合物 G に関する以下の実験 1 ~ 実験 7 を行った。以下の(1)と(2)に答えよ。

[実験 1] 化合物 G を 9.0 mg とり, 完全に燃焼させたところ, 19.8 mg の二酸化炭素と 3.6 mg の水が得られた。

[実験 2] 化合物 G の分子量測定を行ったところ, 分子量は 180 であった。

[実験 3] 化合物 G を炭酸水素ナトリウム水溶液に加えたところ, 気体を発生して溶けた。

[実験 4] 化合物 G を水酸化ナトリウム水溶液に溶かして加熱したところ, 反応がおり, 別の化合物へと変化した。

[実験 5] 実験 4 の操作の後, 反応溶液に希硫酸を加えたところ, 化合物 H が析出した。

[実験 6] 化合物 H を集めて加熱したところ, 分子内で脱水反応がおり, 化合物 I が生成した。

[実験 7] 化合物 I の分子量測定を行ったところ, 分子量は 148 であった。

(1) 実験 1 と実験 2 の結果から, 考えられる化合物 G の分子式を示せ。

(2) 実験 1 ~ 実験 7 の結果から, 考えられる化合物 G, H, I の構造式を示せ。

なお, 化合物 G, H, I はそれぞれ異なる化合物である。

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%)

油脂は、グリセリン 1分子と高級脂肪酸 ア 分子が イ 結合を形成したものである。この高級脂肪酸には飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸があり、炭素数 18 の飽和脂肪酸としてはステアリン酸が、また炭素数 18 で不飽和結合(ウ 型二重結合)を 1 個持つものとしてはオレイン酸が、炭素数 18 で不飽和結合を エ 個持つものとしてリノール酸がある。不飽和脂肪酸を含む油脂では、不飽和結合 1 個にヨウ素 1 分子が付加する。また、オレイン酸を多く含む油脂は、常温で オ であるが、この油脂にニッケルを触媒として水素を付加させると、不飽和結合が飽和されて固体となり硬化油となる。これはアルケンに触媒を使って水素を付加して、アルカンをつくる反応と同じである。 ウ 型二重結合を持つ油脂に水素を付加させる反応の過程では、副反応としてトランス型二重結合が生じることがある。これがトランス型の不飽和脂肪酸といわれるものである。

問 1. ア ~ オ にあてはまる適切な語句あるいは数字を入れよ。

問 2. 下線部(a)について、グリセリンの構造式を書け。

問 3. 下線部(b)について以下の(1)と(2)に答えよ。

(1) ある油脂 1 分子は、オレイン酸が 1 分子結合し、他はすべてリノール酸が結合しているとすると、この油脂 1 分子にはヨウ素分子 I_2 は何分子付加することができるか、答えよ。

(2) 上記(1)の油脂 100 g には、最大何 g のヨウ素が付加できるか、答えよ。

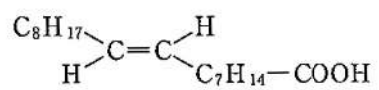
問 4. 下線部(c)について、次の文中の カ ~ コ にあてはまる適切な語句を選択して答えよ。

触媒は少量で カ {反応熱 | 反応の速さ} を変化させる物質で、それ自身は反応の前と後で変化 キ {しない | する} のが特徴である。反応が進行するためには一定以上のエネルギーが必要で、これを ク {イオン化 | 活性化} エネルギーというが、この触媒を加えると ク {イオン化 | 活性化} エネルギーが ケ {大きく | 小さく} なり、反応が進み コ {やすく | にくく} なる。

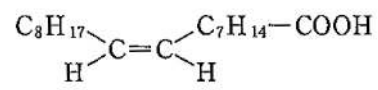
問 5. 下線部(d)について、アルケンのひとつである 2-ブテンの 1 個のメチル基を水素で置換した場合の、その分子の名称と構造式を書け。

問 6. 下線部(e)について、オレイン酸は炭化水素鎖のほぼ中間の位置に不飽和結合があつて鎖の折れ曲がりが生じるが、その不飽和結合がトランス型になった場合、その構造は次の(A)、(B)の図のどちらか、記号で答えよ。

(A)



(B)



5

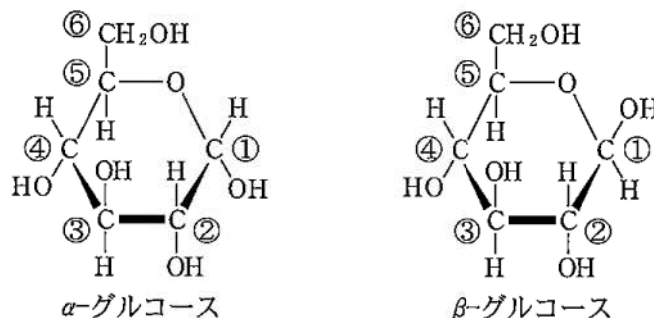
次の文を読み、以下の問1から問7に答えよ。

(配点比率 工・応生：20%)

デンプンとセルロースは、どちらも多数のグルコース(α -グルコースまたは β -グルコース)が^(a)繰り返し縮合した構造をもつ。 α -グルコースと β -グルコースの分子構造と炭素原子の番号①～⑥を図に示した。デンプンは、アミロースとアミロペクチンから構成される。アミロースは、 α -グルコースどうしが炭素①と炭素④の位置のヒドロキシ基の間で縮合(α -1,4-グリコシド結合)した構造をしており、アミロペクチンは、アミロースの構造に加えて α -グルコースの炭素①と炭素 の位置のヒドロキシ基の間でも縮合した枝分かれ構造を有する。一方、セルロースも多数のグルコースが繰り返し縮合した構造をもつが、こちらは β -グルコースどうしが炭素①と炭素④の位置のヒドロキシ基の間で縮合している(β -1,4-グリコシド結合)。

このように分子構造が異なることから、デンプンとセルロースの性質には大きな違いが見られる。例えば、デンプンはヒトがもつアミラーゼなどの消化酵素のはたらきによって、最終的にグルコースまで加水分解^(b)される。これに対し、セルロースの β -1,4-グリコシド結合はこれらの消化酵素では加水分解されない。また、デンプンはヨウ素と反応して青～青紫色に呈色する(ヨウ素デンプン反応)^(c)が、セルロースは反応しない。このヨウ素に対する反応性の差は、デンプンのアミロースやアミロペクチンのグルコース鎖が 構造を形成する一方、セルロースは直線に近い構造をとるためと考えられる。

セルロースには様々な利用法がある。セルロースに と の混合物を反応させると、ヒドロキシ基の一部または全部が硝酸エステル化されたニトロセルロースが得られる。得られた化合物は窒素含有量によって分類され、それぞれ異なる目的に利用される。すべてのヒドロキシ基が硝酸エステル化されたトリニトロセルロースを主成分とするものは強綿葉などと呼ばれ、無煙火薬の原料として用いられるが、窒素含有量が低いものはセルロイドの原料などとして利用される。



問 1. 下線部(a)について、分子量 160 万のセルロース分子は、何個のグルコース単位からできているか答えよ。

問 2. にあてはまる適切な番号を①～⑥から選び、答えよ。

問 3. ~ にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 4. 下線部(b)について、以下の式中の , にあてはまる適切な語句を答えよ。



問 5. 下線部(c)について、以下の A~C からヨウ素デンプン反応の呈色が見られるものをすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合は、解答欄に「なし」と記せ。

A : デンプン水溶液を穏やかに加熱しながら、ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えた。

B : デンプン水溶液を穏やかに加熱したのち、室温まで放冷し、ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えた。

C : デンプン水溶液に希硫酸を加えて煮沸後、室温まで放冷し、炭酸ナトリウムを加えて中和したのち、ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を加えた。

問 6. デンプンに対し、以下の操作 D~F を行った。この中から赤色沈殿の生成が見られるものをすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合は、解答欄に「なし」と記せ。

D : デンプン水溶液を穏やかに加熱しながら、フェーリング液を加えた。

E : デンプン水溶液を穏やかに加熱したのち、室温まで放冷し、フェーリング液を加え、再度加熱した。

F : デンプン水溶液に希硫酸を加えて煮沸後、室温まで放冷し、炭酸ナトリウムを加えて中和したのち、フェーリング液を加え、再度加熱した。

問 7. 下線部(d)について、窒素含有量が質量百分率で 10 % のニトロセルロースは、セルロースのヒドロキシ基の何%を硝酸エステル化すれば得られるか答えよ。ただし、高分子主鎖の末端構造は無視してよい。