

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 5 枚、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。

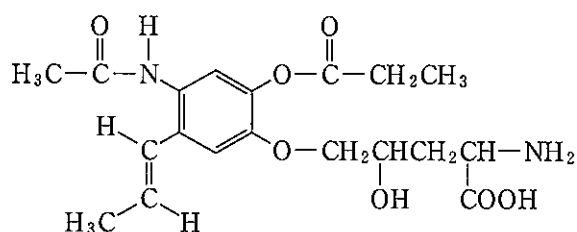
原子量：H = 1.0, C = 12, O = 16, S = 32

アボガドロ定数： $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$

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9に答えよ。 (配点比率 医：25%，工・応生：20%)

酢酸メチルの加水分解の実験を次のように行った。

酢酸メチルと希塩酸をガラス容器内で混合して全量を100 mLとし、ゴム栓をして25℃に保った。一定時間ごとに反応溶液5.00 mLを取り出し、0.200 mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行い、下表の結果を得た。反応時間0 minにおける滴定は反応が進行しないうちに素早く行った。また、反応時間∞ minの値は、3日後に酢酸メチルがほぼ完全に消失した時の滴定値である。なお、この酢酸メチルの加水分解反応による体積変化は無視できるものとする。

| 反応時間 [min] | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 | 200 | ∞ |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量 [mL] | 11.9 | 13.4 | 14.7 | 17.1 | 18.9 | 20.5 | 25.5 | 27.5 |

問 1. 酢酸メチルの加水分解の反応を化学反応式で示せ。

問 2. 加水分解の反応に、水でなく、希塩酸を用いた理由は何か。10字以内で説明せよ。

問 3. この実験において、滴定を行うときの指示薬として最も適切なものを、次の(A)~(E)から選び、記号で答えよ。

- (A) フェノールフタレイン (B) メチルオレンジ
(C) メチルレッド (D) プロモチモールブルー (BTB)
(E) 過マンガン酸カリウム

問 4. 次の文は問3での指示薬を選んだ理由について述べたものである。 , にはI群から、 にはII群から、また にはIII群から適する語句を選び、それぞれ記号で答えよ。

この実験の反応は、 である酢酸と である水酸化ナトリウムとの中和を含み、過不足なく中和したとき溶液は になるので、指示薬は変色域が 側にあるものを用いる。

- I群 (A) 強酸 (B) 弱酸 (C) 強塩基 (D) 弱塩基
II群 (E) 強酸性 (F) 弱酸性 (G) 強塩基性 (H) 弱塩基性 (I) 中性
III群 (J) 酸性 (K) 塩基性

問 5. 最初にガラス容器内に入れた塩酸中の塩化水素の物質質量 [mol] を求めよ。

問 6. 反応時間∞ minにおける酢酸の濃度 [mol/L] を求めよ。

問 7. 酢酸メチルの加水分解率が、ある一定の時間内では反応時間と直線関係にあるとしたとき、表中の最も適切な値を用いて、酢酸メチルが 50 % 加水分解される反応時間 [min] を求めよ。なお、答のみでなく、計算過程も示して答えよ。

問 8. この加水分解反応において、酢酸メチルの初濃度を a_0 [mol/L]、反応時間 t [min] における酢酸メチルの濃度を a_t [mol/L]、また、反応時間 t [min] における水酸化ナトリウム水溶液の滴下量を x [mL] とするとき、濃度比 $\frac{a_0}{a_t}$ を x を用いて表せ。

問 9. この加水分解の速度は、一定温度では酢酸メチルの濃度に比例することがわかっている。したがって、問 8 の a_0 、 a_t を用いると次の関係式が成り立つ。

$$kt = 2.30 \log_{10} \frac{a_0}{a_t}$$

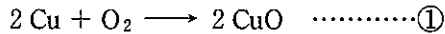
ここで k は反応速度定数とよばれ、酢酸メチルの濃度に関係なく定まる定数である。 $t = 40$ min の値をもとに、25 °C における酢酸メチルの加水分解反応の反応速度定数 k [1/min] を求めよ。ただし、必要であれば、 $\log_{10} 2 = 0.301$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ 、 $\log_{10} 7 = 0.845$ を用いよ。

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%)

物質の酸化と還元は、電子の授受で定義される。たとえば、反応式①



の中で、Cuは電子を失い、 Cu^{2+} となり、 O_2 は電子を受け取り、 2O^{2-} となる。このとき、①で示される反応では、Cuは酸化され、 O_2 は還元されたという。また、水素や酸素の授受でも酸化と還元は定義でき、反応式①では、Cuは酸素と化合して酸化された、ということができる。

一方、酸化と還元は、酸化数の変化で説明されることもある。酸化数には以下のような規則がある。(i)単体中の原子の酸化数は0とする、(ii)電気的に中性の化合物では構成原子の酸化数の総和は0とする、(iii)化合物中の水素原子の酸化数は 、酸素原子の酸化数は-2とする、などがある。反応式①では、Cuは1原子あたり 個の電子を失い、酸化数は から に変化する。 O_2 は 個の電子を受け取り、酸素1原子あたりの酸化数は から に変化する。

酸化還元反応において、相手の物質を酸化すると同時に、自身は還元される物質を酸化剤という。一方、還元剤はその逆のはたらきをする物質である。

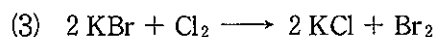
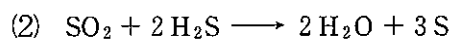
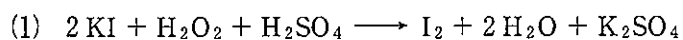
酸化還元反応を利用して、酸化剤または還元剤の濃度を求める手法を酸化還元滴定という。たとえば、以下の酸化還元滴定実験で、^(a)過酸化水素水の濃度を求めることができる。

[実験]

濃度不明の過酸化水素水 10.0 mL をホールピペットで正確にはかりとり、100 mL の に入れ、水でうすめて正確に 100 mL の溶液にした。水でうすめた過酸化水素水をホールピペットで正確に 10.0 mL はかりとり、コニカルビーカーに入れ、硫酸で酸性にした。これに、0.050 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を に入れて目盛が 3.00 mL から滴下を開始したところ、コニカルビーカー内の水溶液は、滴下した過マンガン酸カリウム水溶液により赤紫色を呈した。この水溶液を加熱しながらコニカルビーカーをよく振って混ぜると、赤紫色が消えた。 の目盛が 3.00 mL から 7.52 mL になるまで過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、^(b)コニカルビーカー内の水溶液の赤紫色がコニカルビーカーをよく振っても消えなくなった。この滴定をあと 2 回繰り返した。2 回目の滴定では、 の目盛が 8.00 mL から滴下を開始し 12.51 mL になったところで、3 回目の滴定では、13.00 mL から滴下を開始し 17.47 mL になったところで、コニカルビーカー内の水溶液の赤紫色が消えなくなった。

問 1. ~ にあてはまる適切な数字または酸化数を答えよ。

問 2. 下線部(a)について、以下の(1)~(3)の反応において、酸化剤としてはたらく物質および還元剤としてはたらく物質を、それぞれ化学式で答えよ。また、酸化数が変化する原子の元素記号と、その原子の反応前後における酸化数を答えよ。



問 3. , にあてはまる適切なガラス実験器具名を答えよ。

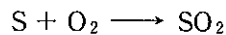
問 4. 下線部(b)について、赤紫色が消えたのは水溶液中で化学反応が起こったからである。この反応をイオン反応式で示せ。

問 5. 3回の滴定の結果を使用して、水でうすめる前の過酸化水素水に含まれる過酸化水素のモル濃度と質量パーセント濃度を求めよ。ただし、過酸化水素水の密度を 1.00 g/cm^3 とする。

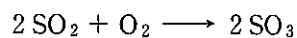
3

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%)

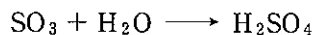
硫酸 H_2SO_4 は、金属精錬、紡織(紡績)や薬品製造など化学工業に広く用いられている。工業的には と呼ばれる方法で製造されており、現在国内で稼働している硫酸製造工程(プロセス)の多くは、石油精製の際に回収される硫黄 S を原料としている。まず、S を空気中で燃焼させて、刺激臭のある 色の二酸化硫黄 SO_2 を得る。(a)



次に、 SO_2 を空気中で酸化して、三酸化硫黄 SO_3 を得る。この反応には、触媒として を用いる。(b) (c)



さらに、 SO_3 を濃硫酸中に吸収させ過剰に溶かし込んで発煙硫酸とし、これを希硫酸でうすめて製品として濃硫酸を得る。

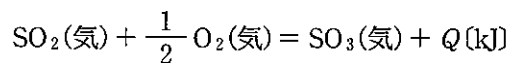


濃硫酸とは H_2SO_4 質量パーセント濃度が 90% 以上の硫酸であり、98% 濃硫酸 (H_2SO_4 質量パーセント濃度 98%) が工業用標準品の一つとして流通している。濃硫酸は無色で粘性の大きい液体で、不揮発性であることから硝酸カリウム KNO_3 との混合物を熱すると揮発性の が発生する。また、吸湿性、脱水作用、酸化作用を示すことが特徴である。(d) (e)

問 1. , にあてはまる適切な語句および、 , にあてはまる物質名を答えよ。

問 2. 下線部(a)について、S の代わりに黄鉄鉱 FeS_2 を原料として用いたとき、 SO_2 を得る化学反応式を示せ。

問 3. 下線部(b)の反応を熱化学方程式で書くと以下のようになる。



(1) $\text{SO}_2(\text{気})$ と $\text{SO}_3(\text{気})$ の生成熱が、それぞれ 297 kJ/mol, 396 kJ/mol であることを用いて、反応熱 $Q[\text{kJ}]$ を求めよ。

(2) この反応が平衡状態にあるとき、正反応が進む向きに平衡を移動させるのに適した条件を以下の(A)~(F)からすべて選び、記号で答えよ。

- (A) 温度を下げる。
- (B) 温度を上げる。
- (C) 触媒の量を増やす。
- (D) SO_3 を適切な方法で取り除く。
- (E) 全圧を小さくする。
- (F) 全圧を大きくする。

問 4. 下線部(c)のように、工業的に利用されている重要な反応では、触媒が使用されることが多い。一般に反応速度は

- (1) 触媒を用いるとき
- (2) 反応温度を上げるとき

に大きくなるが、それらの理由として最も適したものを以下の(A)~(E)からそれぞれ一つずつ選び、記号で答えよ。

- (A) 活性化エネルギーが大きく低下するから。
- (B) 反応熱が大きく低下するから。
- (C) 逆反応の反応速度が低下するから。
- (D) 反応物どうしの衝突が緩やかになるから。
- (E) 高いエネルギーをもつ反応物が増加し、活性化状態になりやすいから。

問 5. 下線部(d)で示した 98 % 濃硫酸を用いて、 1.0 mol/L 硫酸を 1.0 m^3 つくるために必要な濃硫酸の体積 [L] を求めよ。98 % 濃硫酸の密度は 1.8 g/cm^3 とする。

問 6. 下線部(e)について次の(1), (2)に答えよ。

- (1) スクロースに濃硫酸を加えると、どのように変化するか、簡潔に答えよ。
- (2) 銅 Cu に熱濃硫酸を加えたときに起こる反応の化学反応式を示せ。

問 7. 98 % 濃硫酸を 1 時間あたり 8000 kg 製造するプロセスがある。このプロセスを 24 時間稼働させ濃硫酸を生産したときに、必要な硫黄の質量 [kg] を求めよ。なお、硫黄は不純物をまったく含まないものとする。

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%)

有機化合物Aは、炭素、水素、酸素から構成されている。また、分子内にエステル結合が存在し、環状構造をもつ。この化合物Aの構造を決定するため、以下の実験を行った。

[実験1] 化合物Aの分子量を測定したところ、200であった。

[実験2] 20.0 mgの化合物Aを完全燃焼させたところ、44.0 mgの二酸化炭素と、14.4 mgの水が生成した。

[実験3] 化合物Aは、無水酢酸とは反応しなかった。

[実験4] 化合物Aのすべてのエステル結合を加水分解すると、化合物Bのみが生成した。この化合物Bの分子量は、118であった。

[実験5] 化合物Bを酸化したところ、化合物Cが生成した。

[実験6] 化合物A、BおよびCに、それぞれフェーリング液を加えて加熱したところ、化合物Cでは、赤色の沈殿が生じた。一方、化合物A、Bでは変化がみられなかった。

問1. 実験1では、 5.0×10^{-3} g/Lの濃度の溶液 2.0×10^{-6} Lを用いて化合物Aの分子量の測定を行った。この実験で用いた溶液中の化合物Aの分子数を求めよ。

問2. 実験1および実験2の結果より、化合物Aの組成式と分子式を示せ。

問3. 実験3で使用した無水酢酸は、ヒドロキシ基をもつ化合物と反応する。無水酢酸がヒドロキシ基をもつ化合物と反応したときの化学反応式を示せ。ただし、ヒドロキシ基をもつ化合物はR-OHと表記すること。

問4. 実験6に関連して、以下の(1)、(2)に答えよ。

(1) 下線部は、化合物Cにどのような官能基が存在することを示すか、その官能基名を答えよ。また、その官能基のどのような性質により反応が起こったか、答えよ。

(2) (1)の官能基は、何級アルコールを酸化することによって生じるか、答えよ。

問 5. 実験 1 ~ 実験 6 の結果から、化合物 B の構造をいくつかの候補に絞り込むことができる。化合物 B の分子式を示し、さらに、推定できるすべての構造式を示せ。なお、解答した構造に不斉炭素原子が存在する場合は、その炭素原子の右上に * 印を付けて示せ。

問 6. 化合物 B をさらに分析した結果、化合物 B に不斉炭素原子は存在しないことがわかった。また、化合物 B には、水素原子が結合していない炭素原子が一つだけ存在することが判明した。すべての実験の結果から推定される化合物 A の構造式を示せ。

5

次の文を読み、以下の問1から問5に答えよ。

(配点比率 工・応生：20%)

0℃, 1.01×10^5 Pa (標準状態)で気体である物質A~Gは、以下の①~⑦の性質を示した。

- ① Aを石灰水に通すと白濁した。
- ② Bは黄緑色で刺激臭があり、ヨウ化カリウム水溶液に通すと溶液は褐色になった。
- ③ Cは無色で、標準状態における1Lの質量は1.43gであった。
- ④ Dを臭素水に通すと臭素水の色が消えた。DとCを容積可変の密閉容器中、標準状態において体積比1：3で混合し反応させると、全体の体積は反応前の $\frac{1}{2}$ となった。反応後の容器内の気体はAであり、水の生成も確認した。
- ⑤ Eは刺激臭があり、水に溶かすと弱い塩基性を示した。
- ⑥ Fを硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液に通すと水溶液の赤紫色が消えた。FとCを容積可変の密閉容器中、標準状態において体積比1：3で混合し反応させると、体積は反応前の $\frac{5}{8}$ となった。反応後の容器内の気体はAとCであり、水の生成も確認した。^(a)
- ⑦ Gは刺激臭があり、水に溶かすと強い酸性を示した。GとEを接触させると白煙を生じた。^(b)

問1. A~Gは、以下のI群、II群から試薬をそれぞれ一つ選択して反応させると生成し、III群から適切な方法を選択すれば捕集することができる。これらのうち、A~Dを得るための組み合わせを記号で答えよ。複数の選択肢がある場合でも一つを示せばよい。なお、同じ選択肢を複数回利用してもよい。また、E~Gの物質名を答えよ。

I群：試薬

- | | | |
|-------------|-------------|--------------|
| (ア) エタノール | (イ) 塩酸 | (ウ) 炭酸カルシウム |
| (エ) 過酸化水素水 | (オ) 亜鉛 | (カ) 塩化アンモニウム |
| (キ) 塩化ナトリウム | (ク) 炭化カルシウム | (ケ) 希硝酸 |

II群：試薬

- | | | |
|--------------|----------------|-------------|
| (ア) 塩酸 | (イ) 酸化マンガン(IV) | (ウ) 濃硫酸 |
| (エ) 水酸化カルシウム | (オ) 水 | (カ) 鉄 |
| (キ) 硫酸アルミニウム | (ク) 銅 | (ケ) 硫酸ナトリウム |

III群：捕集方法

- | | | |
|----------|----------|----------|
| (ア) 上方置換 | (イ) 下方置換 | (ウ) 水上置換 |
|----------|----------|----------|

問 2. 問 1 で, B, C, および D を得る化学反応式を示せ。

問 3. G の捕集方法を問 1 のⅢ群から選び記号で答えよ。また, その理由を 20 字以内で答えよ。

問 4. 下線部(a)の体積変化について, $\frac{5}{8}$ になった理由を説明せよ。

問 5. 下線部(b)で起こっている反応の化学反応式を示せ。