平成28年度
前期日程

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，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。

   $\log_{10} 2.5 = 0.40$，$\log_{10} 4.5 = 0.65$，$\log_{10} 5.0 = 0.70$

   原子量：H = 1.00，C = 12.0，N = 14.0，O = 16.0，Cl = 35.5，Fe = 55.8，Cu = 63.5

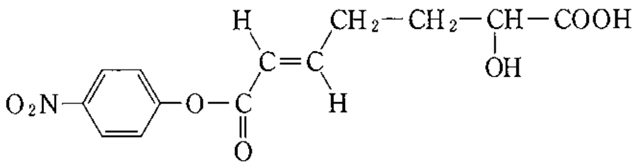
   気体定数：$R = 8.31 \times 10^3$ Pa・L/(K・mol)，ファラデー定数：$F = 9.65 \times 10^4$ C/mol

   標準状態(0 ℃，1.01×10^5 Pa)における気体のモル体積：22.4 L/mol

   特に指定のない限り気体は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。ただし，特に指定のない限り光学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7に答えよ。 (配点比率 医：25 %，工・応生：20 %)

銅の単体は軟らかく赤い金属であり，熱や [ア] を非常によく通し，延性や展性に富んでいる。銅は，単体としての利用に加え，合金としても利用される。例えば，美術工芸品には，銅とスズの合金である青銅が用いられ，硬貨には，[イ] との合金である黄銅(真ちゅう)や [ウ] との合金である白銅などが利用されている。加熱した銅を塩素と反応させると塩化銅(Ⅱ)が生成する。塩化銅(Ⅱ)からは，電気分解により再び銅と塩素を生成することができ，炭素を電極として塩化銅(Ⅱ)水溶液を電気分解すると，[エ] 極では塩素が発生し，[オ] 極では銅が析出する①。なお，銅の電気分解は工業的製法としても重要であり，粗銅から電気分解により純銅を得るプロセスは電解精錬とよばれる②。

鉄も比較的軟らかい金属であるが，純鉄に少量の炭素を混ぜた鋼鉄は硬くて粘り強くなるため，鉄骨やレールなどに利用される。鉄を塩化水素と反応させると塩化鉄(Ⅱ)が得られる。塩化鉄(Ⅱ)の水溶液に塩素を通じると鉄(Ⅱ)イオンが酸化され③，この水溶液を濃縮すると黄褐色の塩化鉄(Ⅲ)六水和物④が得られる。鉄(Ⅲ)イオンを含む酸化物である赤鉄鉱などの鉄鉱石を，コークスや石灰石と共に溶鉱炉に入れ熱風を送ると，主にコークスの燃焼で生じたガスによって鉄の酸化物が還元され，炭素を約4 % 含む [カ] が得られる⑤。

アルミニウムは軽くて軟らかい金属で，アルミニウム箔などの家庭用品や窓枠などの建築材料として利用される。アルミニウムの単体は，氷晶石を約1000 ℃ に加熱して融解したものにアルミナ(酸化アルミニウム)を溶かし込んで融解し，炭素電極を用いて電気分解することで融解状態の単体を得る [キ] と呼ばれる方法により製造される。アルミニウムは，塩素と反応させても，塩化水素と反応させても塩化アルミニウムを生じる。

問 1. [ア] ～ [キ] にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2. 下線部①について，0.50 A の電流を3時間13分流し続けたときの，[オ] 極における銅の析出量〔g〕を求めよ。

問 3. 下線部②について，銅の電解精錬は，粗銅を [エ] 極，純銅を [オ] 極として，硫酸酸性の硫酸銅(Ⅱ)水溶液を約0.3 V の電圧で電気分解して行う。不純物として亜鉛，金，銀，鉄，鉛およびニッケルを含む粗銅を電解精錬したとき，[エ] 極の下に沈殿が析出した。この沈殿に含まれる物質の名称をすべて答えよ。

問 4. 下線部③の反応をイオン反応式で示せ。

問 5. 下線部④について，塩化鉄(Ⅲ)の溶解度は 20 ℃ で 92 g/水 100 g である。500 g の塩化鉄(Ⅲ)飽和水溶液を調製するのに必要な塩化鉄(Ⅲ)六水和物と水の質量〔g〕をそれぞれ求めよ。

問 6. 下線部⑤について，生じたガスによって鉄の酸化物 Fe_2O_3 が還元され，[カ] が得られるときの反応を化学反応式で示せ。

問 7. 塩化アルミニウム，塩化鉄(Ⅲ)および塩化銅(Ⅱ)が溶けた水溶液がある。この水溶液から各金属イオンを分離するため，以下の実験操作(1)～(7)を順に行った。(2)，(5)，(6)にあてはまる適切な実験操作を(a)～(e)から選び，記号で答えよ。また，(4)の実験操作の目的として最も適切なものを(ア)～(エ)から選び，記号で答えよ。

<table>
<tr><th>順　序</th><th>実験操作</th><th>目　的</th></tr>
<tr><td>(1)</td><td>水溶液に希塩酸を加える。</td><td>液性を酸性にする。</td></tr>
<tr><td>(2)</td><td></td><td rowspan="2">Cu^{2+} を沈殿として分離する。</td></tr>
<tr><td>(3)</td><td>ろ過により沈殿とろ液を分ける。</td></tr>
<tr><td>(4)</td><td>ろ液を煮沸する。</td><td></td></tr>
<tr><td>(5)</td><td></td><td>Fe^{2+} を Fe^{3+} にする。</td></tr>
<tr><td>(6)</td><td></td><td rowspan="2">Fe^{3+} を沈殿として分離する。
Al^{3+} はろ液中に残る。</td></tr>
<tr><td>(7)</td><td>ろ過により沈殿とろ液を分ける。</td></tr>
</table>

(a) 得られた溶液に希硝酸を加える。

(b) 得られた溶液にアンモニア水を加える。

(c) 得られた溶液に過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加える。

(d) 得られた溶液に窒素を通じる。

(e) 得られた溶液に硫化水素を通じる。

(ア) 反応を促進する。

(イ) 溶液を濃縮して沈殿を析出させる。

(ウ) 以降の反応を阻害する過剰な溶解物を溶液中から追い出す。

(エ) 溶解度の低い物質が析出しないように，溶液の温度を高く保つ。

2 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 %)

気体には水に溶けやすいものと溶けにくいものがある。水は極性分子であるため極性の高い気体は水に溶けやすい。気体が水に溶けると溶解熱が発生する。溶解度の小さな気体では熱はほとんど発生しないが，アンモニアや塩化水素は大きな発熱をともなって溶解する。これはアンモニアが水和して安定化するためであり，また塩化水素は水と反応して安定なイオンとなるためである。これを熱化学方程式で表すと次のようになる。ただし，溶媒としての水をaq，反応に関わる水をH_2O(液)として区別した。

NH_3(気) + aq = NH_3aq + 34 kJ　(アンモニアの電離は無視した)

HCl(気) + H_2O(液) = H_3O^+aq + Cl^-aq + 75 kJ

熱化学方程式においては各物質の状態を化学式に付記する必要がある。これは状態の変化によっても熱の［ア］があるためである。したがって，気体のアンモニアと塩化水素を混合すると反応して塩化アンモニウムを生成するが，このときの反応熱 Q〔kJ/mol〕は水に溶けた状態であるアンモニア水と塩酸との反応による中和熱の値とは異なる。ここで，「物質が変化するときの反応熱の総和は，その反応の最初の状態と［イ］の状態だけで決まり，反応［ウ］には関係しない」というヘスの法則により，上記と下記の熱化学方程式および<u>塩化アンモニウムを水に溶かしたときの熱化学方程式</u>①から Q を求めることができる。

NH_3(気) + HCl(気) = NH_4Cl(固) + Q kJ

NH_3aq + H_3O^+aq = NH_4^+aq + H_2O(液) + 50 kJ

次に，気体があまり水に溶けない場合を考える。極性の低い酸素や窒素は水との相互作用が小さく水に溶けにくい。温度27 ℃，圧力 1.01×10^5 Pa において 1.00 L の水に溶解する酸素と窒素の物質量はそれぞれ 1.22×10^{-3} mol と 6.15×10^{-4} mol である。溶解度が比較的小さな気体では「一定［エ］で一定物質量の液体に溶解する気体の物質量は，その気体の［オ］に比例する。また，混合気体の場合はそれぞれの［カ］に比例する」というヘンリーの法則が成り立つ。これにより，異なる条件で気体が水と接しているときに水に溶けている気体の物質量や成分比などを見積もることができる。

問 1. [ア] ～ [カ] にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2. 塩化アンモニウム 5.35 g を水に溶かして 100 g の水溶液にしたところ，水溶液の温度が 3.53 K 下がった。この水溶液の比熱を 4.18 J/(g・K) とする。これをもとに下線部①の熱化学方程式を示せ。ただし，塩化アンモニウムは次のように水中で完全に電離しているものとする。

$$NH_4Cl\ aq \rightarrow NH_4^+\ aq + Cl^-\ aq$$

問 3. 反応熱 Q〔kJ/mol〕を求めよ。

問 4. 27 ℃において，水 2.50 L に酸素を 1.01×10^5 Pa で飽和させたとき，水に溶けている酸素の物質量〔mol〕と標準状態での体積〔L〕を求めよ。

問 5. 27 ℃において，水 1.00 L に窒素を 2.02×10^5 Pa で飽和させたとき，水に溶けている窒素の質量〔g〕を求めよ。

問 6. 酸素と窒素からなる混合気体がある。以下の問(1)，(2)に答えよ。

(1) この混合気体 7.75 g は 27 ℃，1.01×10^5 Pa で 6.17 L の体積を占めた。この混合気体の見かけの分子量および全圧 1.01×10^5 Pa での酸素と窒素のそれぞれの分圧〔Pa〕を求めよ。

(2) 27 ℃において，水 3.00 L にこの混合気体を 2.02×10^5 Pa で飽和させたとき，水に溶けている酸素と窒素のそれぞれの質量〔g〕を求めよ。

3 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 %）

炭素，水素，酸素からなるベンゼンの一置換体である化合物 A～C がある。化合物 A～C は互いに異性体でベンゼン環以外の環構造を持たず，分子量が 200 より小さいことがわかっている。

［実験 I］　化合物 A 30 mg を完全燃焼させたところ，二酸化炭素 88 mg と水 18 mg を生じた。

［実験 II］　試験管中で化合物 A にアンモニア性硝酸銀溶液を加えて温めると，試験管の壁面が銀色になった。①

［実験 III］　化合物 B に臭素水を加えたところ，ただちに臭素水の色が消失した。また，触媒を用いて化合物 B と水素を反応させたところ，物質量比 1 ： 1 で水素が付加した。ただし，ベンゼン環は反応しなかった。また，化合物 B は別の触媒を用いることで重合した。

［実験 IV］　②化合物 C にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させたところ，特有な臭気をもつ黄色の沈殿が生成した。反応液をろ過し，③得られたろ液に濃塩酸を加え強酸性にしたところ固体が析出した。

［実験 V］　化合物 C を還元したところ，アルコール D が得られた。ただし，ベンゼン環は反応しなかった。

問 1. 化合物 A の分子式を示せ。

問 2. 下線部①の反応名を答えよ。この反応によって，化合物 A にはどのような官能基の存在が考えられるか，その官能基の名称を答えよ。また，化合物 A にフェーリング液を加え加熱したときに生じると考えられる沈殿の色と化学式を示せ。

問 3. 下線部②の黄色の化合物の分子式を示せ。また，この反応の名称を答えよ。

問 4. 化合物 A～C の構造式を示せ。

問 5. 下線部③で析出した化合物の構造式を示せ。また，酸化反応によりこの化合物を合成することのできる炭素数 7 個の芳香族化合物の構造式を 3 つ示せ。ただし，炭素，水素，酸素以外の元素は含まないものとする。

問 6. アルコールDの構造式を示せ。構造中に不斉炭素原子が存在する場合には，不斉炭素原子に＊印を付すこと。

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 %)

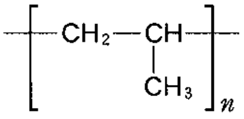
天然ゴムは，イソプレン(2-メチル-1, 3-ブタジエン)C_5H_8 が [ア] 重合したポリイソプレンである。①天然ゴム中のポリイソプレン分子は，炭素間の二重結合の部分が [イ] 形の構造であるため，力が加わっていない時は，分子全体が平均的には丸まった形をとっている。ゴムを引っ張ると分子全体が伸びた形になるが，この状態が不安定なため，元のように丸まった状態に戻ろうとする。このため，ゴムは伸び縮みする。また，おもりをつるして伸ばした状態のゴムひもに熱湯をかけるとゴムの長さは [ウ] なる。これは，外部からの熱エネルギーによって，ポリイソプレン分子鎖の炭素間の共有結合のうち [エ] 結合を軸にした回転運動が活発になるからである。天然ゴムに硫黄を 5 ～ 8 % 加えて熱すると，ポリイソプレン分子鎖間に [オ] 構造を形成し，弾性や強度を増すことができる。このような操作を [カ] という。

合成ゴムの一種である②スチレン-ブタジエンゴム(SBR)は，スチレンと 1, 3-ブタジエンの二種類の単量体の共重合で得られる。SBR は，ベンゼン環を含んでいるため，耐摩耗性，耐熱性に優れており，車のタイヤ等に用いられている。

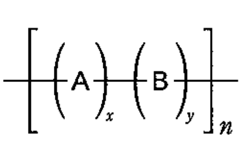
問 1. [ア] ～ [カ] にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2. イソプレンの構造式を示せ。

問 3. 下線部①について，二重結合の幾何異性体の構造が明らかになるように，ポリイソプレンの構造式を示せ。なお，ポリマーの構造は以下の例にならって表記せよ。

(例)


問 4. 下線部②について，スチレンと 1, 3-ブタジエンの構成単位比が $x : y$ である SBR の構造式を以下の例にならって示せ。なお，二重結合の幾何異性体の構造は考慮しなくてよい。

(例)


問 5. スチレンと 1, 3-ブタジエンの構成単位比が 3 ： 2 になるように共重合させた SBR の分子量が 4.2×10^4 の場合，この SBR は，1 分子中に 1, 3-ブタジエン単位を何個含むか答えよ。ただし，ポリマーの末端の構造は考慮しなくてよい。

問 6. イソプレンや 1, 3-ブタジエンを用いたゴムは空気にさらされると徐々に弾性を失って劣化する。この理由を 30 字以内で答えよ。

5 次の文を読み，以下の問 1 から問 5 に答えよ。計算結果は小数点以下 1 桁まで示せ。

(配点比率　工・応生：20 %)

グリシン $C_2H_5NO_2$ はアミノ酸の一種で，分子内に酸性の [ア] 基と塩基性の [イ] 基をあわせもつので，酸とも塩基とも反応する。グリシンを水に溶かすと，[ウ] イオン (G^0) となって溶ける。この水溶液を酸性にするとグリシンは H^+ を受け取りグリシン陽イオン (G^+) となり，塩基性にするとグリシンは H^+ を放出してグリシン陰イオン (G^-) となり，次のような電離平衡が存在する。

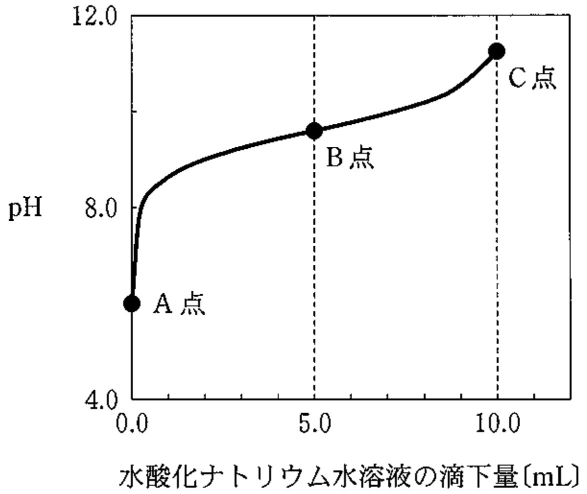
$$G^+ \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} G^0 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} G^-$$

また，二価の弱酸である G^+ は次のように二段階で電離する。25 ℃ でのそれぞれの電離定数 K_1 と K_2 は次のようになる。

$$G^+ \rightleftarrows G^0 + H^+ \qquad K_1 = \frac{[G^0][H^+]}{[G^+]} = 4.5 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$G^0 \rightleftarrows G^- + H^+ \qquad K_2 = \frac{[G^-][H^+]}{[G^0]} = 2.5 \times 10^{-10}\ \text{mol/L}$$

下図は 0.100 mol/L のグリシン水溶液 10.0 mL に 0.100 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下したときの pH の変化を表したものである。



A 点は滴定前のグリシン水溶液の pH を表している。G^0 は酸としても塩基としても働くので，次のような電離平衡が成り立っている。

$$2\,G^0 \rightleftarrows G^+ + G^-$$

グリシンの平衡混合物の電荷が全体として0になっているときのpHを［エ］点といい，G^+ の電離の1段目と2段目の反応を合わせた反応の平衡定数から計算できる。

B点は G^0 の半分が中和された溶液のpHを表し，B点付近では滴定によるpHの変化は少なく，少量の酸や塩基を加えてもpHがほぼ一定に保たれる。このような溶液を［オ］液という。G^+ の2段目の電離定数 K_2 の値は著しく小さいので，B点では中和されずに残っている G^0 の電離は無視することができる。また，G^- は G^0 の中和によって生じるので，G^0 と G^- の濃度は等しいと考えることができる。

C点では G^0 の中和によって生じた G^- の加水分解が起こり，次のような電離平衡が成り立っている。

$$G^- + H_2O \rightleftarrows G^0 + OH^- \qquad K = \frac{[G^0][OH^-]}{[G^-][H_2O]}$$

$[H_2O]$ は定数とみなせるので，$K[H_2O] = K_h$ とおくと，この平衡定数 K_h は，水のイオン積 $K_W = 1.0 \times 10^{-14}\,(mol/L)^2$ を使えば次のようになる。

$$K_h = \frac{[G^0][OH^-]}{[G^-]} = \frac{K_W}{K_2}$$

このとき，加水分解によって生じた G^0 と OH^- の濃度は等しいと考えることができる。

問 1. ［ア］～［オ］にあてまる適切な語句を答えよ。

問 2. G^0 の構造式を示せ。

問 3. グリシンの［エ］点のpHを，$\log_{10} K_1$ と $\log_{10} K_2$ を用いた式で表せ。

問 4. B点のpHを求めよ。

問 5. 次の(1)～(3)に答えよ。

(1) C点で加水分解の起こる前の G^- の濃度を c〔mol/L〕，加水分解しているグリシン陰イオンの割合を $h\,(0 \leqq h \leqq 1)$ として，K_h〔mol/L〕を h と c を用いた式で表せ。

(2) (1)で，加水分解している割合 h は著しく小さいので $1 - h \fallingdotseq 1$ とみなして，C点の $[OH^-]$ を c と K_2 と K_W を用いた式で表せ。

(3) (2)をもとにC点のpHを求めよ。