

平成 28 年度医学科入学試験問題

化 学

〔注意事項〕

- 1 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけない。
- 2 解答用紙に受験番号と氏名を必ず記入すること。
- 3 この問題冊子の本文は、7 ページからなっている。落丁、乱丁及び印刷不鮮明な箇所等があれば、手を上げて監督者に知らせなさい。
- 4 この問題冊子の白紙と余白は、適宜下書きに使用してもよい。
- 5 解答は、すべて別紙「解答用紙」の指定された場所に記入すること。
- 6 この問題冊子は持ち帰ること。

問題訂正・補足説明

試験科目 化学

6ページ 下から3行目
「右を適当な～270g得」の文中です

(誤)

適当な

(正)

適切な

1 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔7〕に答えよ。ただし、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。また、必要ならば $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$ を用いよ。設問〔4〕の解答は有効数字2桁で示し、計算の過程も記すこと。

金、銀、銅はいずれも周期表 ア 族に属する元素であり、貨幣として用いられてきたことから貨幣金属と呼ばれることもある。

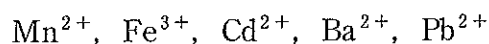
金は主に砂金などの単体として産出される。金は、濃硝酸に溶けないが、濃硝酸と イ の体積比が1 : 3の混合物である王水には溶解する。

銀の単体は天然にも存在するが、硫化物や塩化物として産出されることが多い。銀のおもな鉱石である輝銀鉱 Ag_2S の製錬によって、銀の単体は得られる。銀の単体の単離、製錬はシアン化法によって行われる。まず、輝銀鉱 Ag_2S を、⁽ⁱ⁾ 空気を通じながらシアン化ナトリウム水溶液と反応させて、銀をジシアニド銀(I)酸イオンとして溶解させ、続いて、この溶液に金属亜鉛を浸して単体の銀を析出させる。銀の単体は、酸化力の強い熱濃硫酸や濃硝酸とは反応して溶解する。また、空気中の酸素とは化合しにくい、硫黄や硫化水素と反応して、黒色の Ag_2S になる。シルバーの指輪をつけたまま温泉に入ると指輪が黒くなるのは、⁽ⁱⁱ⁾ 指輪表面の銀の単体が、温泉に含まれる硫化水素などの硫黄化合物と反応して、 Ag_2S を生成するためである。

銅は、銅鉱石の製錬で粗銅として得られ、さらに電気精製されて純銅となる。⁽ⁱⁱⁱ⁾銅は、とくに展性、延性が大きく、電気伝導性が良いため、電線などに用いられ^(iv)ている。

[実験]

銀イオン Ag^+ 、銅(II)イオン Cu^{2+} 、および次のうちのいずれか2種類の合計4種類の金属元素の陽イオンを含む水溶液から、以下の操作により、これらの陽イオンの分離を試みた。



< 操作 I >

試料溶液に塩酸を加えた。白色沈殿が生じたので、その沈殿をろ過し、塩化物の沈殿 **P1** とろ液 **F1** を得た。

< 操作 II >

沈殿 **P1** に水を加えて煮沸し、熱いうちにろ過することで、沈殿 **P2** とろ液 **F2** を得た。沈殿 **P2** にアンモニア水を加えたところ沈殿はすべて溶けて無色の溶液 A になった。一方、ろ液 **F2** にクロム酸カリウム水溶液を加えたところ黄色沈殿 B が生じた。

< 操作 III >

ろ液 **F1** に硫化水素を通じたところ、沈殿が生じたので、その沈殿をろ過し、硫化物の沈殿 **P3** とろ液 **F3** を得た。

< 操作 IV >

沈殿 **P3** に希硝酸を加えて煮沸したところ、沈殿は溶け、生じた硫黄が溶液の表面に浮かんた。硫黄を除いた溶液を磁製蒸発皿に移し、濃硫酸を加えてしばらく加熱したところ、沈殿が生じた。この沈殿と溶液をすべて、水を入れたビーカーに注ぎ入れ、これをろ過して、硫酸塩の沈殿 **P4** とろ液 **F4** を得た。

< 操作 V >

沈殿 **P4** に、加熱した酢酸アンモニウム水溶液を加えて溶かし、さらに酢酸を加えて酸性にした後、クロム酸カリウム水溶液を加えたところ黄色沈殿が生じた。この黄色沈殿を分析したところ、この黄色沈殿中の化合物は、操作 II で得られた黄色沈殿 B 中の化合物と同じであることが分かった。

< 操作 VI >

ろ液 **F4** を白金線につけてガスバーナーの外炎に入れたところ、青緑色の炎色反応を示した。また、ろ液 **F4** にヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム水溶液を加えたところ、赤褐色沈殿 C が生じた。この赤褐色沈殿 C をろ過し、得られたろ液を弱酸性にした後、硫化水素を通じたところ、黄色沈殿 D が生じた。この黄色沈殿 D を分析したところ、絵の具や着色剤に利用される黄色顔料と同じ物質であることが分かった。

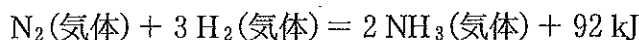
設 問

- 〔1〕 上の文中の ア に当てはまる適切な数字を、イ に当てはまる適切な語句を書け。
- 〔2〕 下線部 (i) の 2 段階の変化を、それぞれイオン反応式で記せ。ただし、1 段階目の反応の際、硫黄は硫酸イオンになるものとする。
- 〔3〕 下線部 (ii) において、黒くなった指輪を適当な大きさのアルミニウム箔にのせて耐熱ガラスのボウルに入れ、上から重曹 NaHCO_3 の粉末を振りかけ、お湯をかけて放置したところ、気体(硫化水素と二酸化炭素)が発生して、すみやかに金属光沢が回復した。このときに進行した反応の化学反応式を書け。
- 〔4〕 銅の単体は密度が 9.0 g/cm^3 であり、面心立方格子の結晶構造をとる。銅の結晶の単位格子の 1 辺の長さは $3.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ である。
- (1) 結晶内での銅原子の半径は何 cm か計算せよ。ただし、結晶内の銅原子を同じ半径をもつ球と仮定し、この結晶構造でこれらの球が互いに密に接しているものとする。
- (2) 銅の原子量を計算せよ。
- 〔5〕 下線部 (iii) の電解精錬では、電解液に硫酸銅(Ⅱ)の硫酸酸性溶液が用いられるが、陽極と陰極には、それぞれ何が用いられるか。また、この電解精錬において、銅にニッケルあるいは銀が不純物として含まれていると、それらはそれぞれどうなるか、理由とともに述べよ。
- 〔6〕 下線部 (iv) において、金属が一般に展性、延性に富む理由を、金属結合の観点から説明せよ。
- 〔7〕 上記の実験によって、4 種類の金属イオンを分離することができた。溶液 A、沈殿 B、沈殿 C、沈殿 D 中に含まれる金属元素は、4 種類のうちどれか。その元素記号をそれぞれ記せ。

2 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔8〕に答えよ。ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Na = 23$ とする。設問〔7〕, 〔8〕では、すべて理想気体として計算し、気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。設問〔2〕, 〔7〕, 〔8〕の解答は有効数字3桁で示し、計算の過程も記すこと。

アンモニア NH_3 は、刺激臭をもつ無色の気体であり、肥料や化学薬品の主要窒素源として用いられている。また、アンモニアは水によく溶け、その水溶液⁽ⁱ⁾ (アンモニア水)は医療にも利用されている。

アンモニアの製造は、窒素と水素を原料とし、 を主成分とする触媒を用いて 法によって行われる。 法における反応は可逆反応であり、その熱化学方程式は次式で表される。



この反応は、常温・常圧ではなく、 $400 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ および $1 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ という高温・高圧のもとで行われる。⁽ⁱⁱ⁾ 反応後、平衡状態にある混合気体を冷却してアンモニアを液体にし、液体アンモニアとして取り出す。

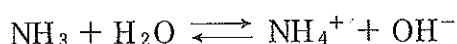
液体アンモニアは、液体の水と同様の性質を示す。例えば、イオン化傾向の特⁽ⁱⁱⁱ⁾ に大きなナトリウム Na が水と反応すると水酸化ナトリウム NaOH と水素 H_2 が生成するが、液体アンモニアとナトリウムの間でも同様の反応が起こり、物質 A と水素が生成する。^(iv) 物質 A を一酸化二窒素 N_2O とともに加熱すると、アジ化ナトリウム NaN_3 とアンモニアおよび水酸化ナトリウムが生じる。^(v) アジ化ナトリウムは、強い毒性、高い爆発性^(vi) を有するため、取扱いに注意する必要がある。

硝酸も肥料やニトロ化合物の原料として用いられる重要な窒素化合物である。硝酸は、工業的には 法によって大量に製造されている。 法では、 を触媒としてアンモニアを酸素と反応させて一酸化窒素 NO とし、これをさらに二酸化窒素 NO_2 にしてから、水に吸収させて、硝酸を製造する。

設 問

〔1〕 上の文中の , に当てはまる適切な金属を、 , に当てはまる適切な語句を書け。

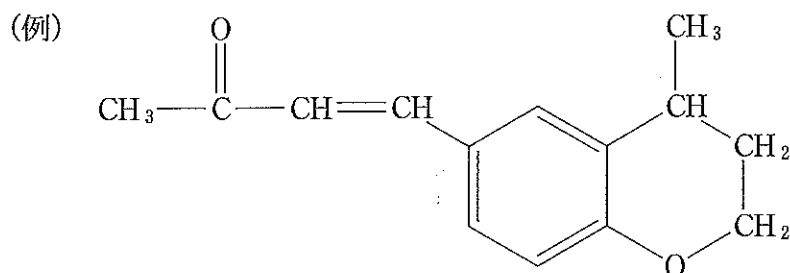
- [2] 下線部 (i) について、0.200 mol/L アンモニア水の pH を求めよ。ただし、アンモニアの電離平衡では、以下の関係式が成り立ち、水溶液中におけるアンモニアの電離度は 1 に比べて無視できるほど小さいものとする。必要であれば、水のイオン積 $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 、 $\log_{10} 2 = 0.301$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ 、 $\log_{10} 7 = 0.845$ を用いよ。



$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

- [3] 下線部 (ii) について、このような高温・高圧のもとで反応させる理由を、反応速度および平衡移動の観点から説明せよ。
- [4] 下線部 (iii) に関して、アンモニアと水に共通する性質はどれか。正しいものをすべて選べ。
- (a) 分子間で水素結合を形成するため、同族元素の水素化合物 (PH_3 、 AsH_3 、 H_2S 、 H_2Se) と比べて、沸点が高い。
 - (b) 固体を形成すると、分子が規則正しく整列するため、密度が高くなる。
 - (c) 純粋な液体や固体では自由電子があり、電気をよく通す。
 - (d) 液体アンモニアと液体の水は、ともに、それ自身が溶媒としてはたらくき、エタノールを溶質とした溶液をつくることができる。
- [5] 下線部 (iv) について、物質 A の化学式を書け。
- [6] 下線部 (v) について、この反応の化学反応式を示せ。
- [7] 下線部 (vi) について、アジ化ナトリウムを衝撃により起爆すると、ナトリウムを生成しながら窒素を放出する。78 g のアジ化ナトリウムがすべて反応した場合、放出される窒素の体積は、27 °C、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとで何 L を占めるか答えよ。
- [8] ウ 法でアンモニアから質量パーセント濃度 84 % の硝酸を製造するには、84 % 硝酸 1.0 L あたり、27 °C、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の空気は何 m^3 以上必要か。ただし、84 % 硝酸の密度は 1.47 g/cm^3 とし、酸素は空気中には体積で 21 % 含まれているものとせよ。

- 3 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔7〕に答えよ。ただし、構造式をかくときは例にならってかけ。その際、荷電していない状態の構造式をかくこと。また、原子量は $H = 1.00$, $C = 12.0$, $O = 16.0$, $K = 39.0$, $I = 127$ とする。なお、設問〔7〕中の*は注があることを示している。



化合物 A～C はエステル結合を持つ。化合物 A および化合物 B は炭素数が 6 で、エステル結合に含まれるカルボニル基以外に不飽和結合を持たない。一方、化合物 C は油脂であり、エステル結合に含まれるカルボニル基以外の不飽和結合はすべてシス型の炭素—炭素二重結合である。

化合物 A の元素分析を行ったところ、その組成は炭素 55.39 %、水素 7.69 %、酸素 36.92 % であることがわかった。化合物 A のエステル結合を適切な条件で完全に加水分解すると唯一の生成物として化合物 D が得られた。化合物 A はカルボニル基に酸化されるアルコール構造を有していなかったが、化合物 D はカルボン酸まで酸化されるアルコール構造を有していた。そのアルコール構造がカルボン酸に変換された化合物 E に対して適切な条件下で脱水反応を行うと、カルボキシ基を 2 つ持つアルケンが 3 種類得られ、そのうち 2 種類は幾何異性体の関係にあった。なお、化合物 A および D は不斉炭素原子を 1 個有していたが、化合物 E は不斉炭素原子を有していなかった。また、化合物 A はメチル基を 1 つだけ持つ化合物であることもわかった。

化合物 B の元素分析を行ったところ、その組成は炭素 50.00 %、水素 5.56 %、酸素 44.44 % であることがわかった。216 g の化合物 B のエステル結合を適当な条件で完全に加水分解すると唯一の生成物として化合物 F が 270 g 得られた。なお、化合物 B は不斉炭素原子を 2 個、化合物 F は不斉炭素原子を 1 個有していた。また、化合物 B を適切な条件で反応させると重合体 G が得ら

れ、その平均分子量は 8.64×10^4 であった。

化合物 C のけん化価(油脂 1 g をけん化するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数)は 191.8 で、ヨウ素価(油脂 100 g と反応するヨウ素のグラム数)は 203.0 であった。また、1 mol の化合物 C を完全に加水分解すると、1 mol のグリセリンとともに 2 mol の脂肪酸 H および 1 mol の脂肪酸 I が得られた。得られた脂肪酸 H および I は、炭素数がともに 18 で、枝分れの無い直鎖脂肪酸であった。また、脂肪酸 H の融点は脂肪酸 I の融点よりも低かった。

設 問

- (1) 化合物 A および化合物 E の分子式を求めよ。
- (2) 化合物 A および化合物 D の構造式をかけ。
- (3) 化合物 B および化合物 F の分子式を求めよ。
- (4) 化合物 B および化合物 F の構造式をかけ。
- (5) 下線部 (i) に関して重合体 G の平均重合度はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。
- (6) 化合物 C の分子量と二重結合の数はいくらか。それぞれ整数で答えよ。
- (7) 一般に、天然に存在する不飽和高級脂肪酸がもつ炭素—炭素二重結合のほとんどはシス型である。しかし、牛肉や羊肉に含まれる油脂や食用に精製・加工した製品に含まれる油脂には、シス型炭素—炭素二重結合の異性化*により生成したと考えられるトランス脂肪酸*も含まれている。もし、二重結合の数と位置が変化しないとすれば、シス型炭素—炭素二重結合の異性化により脂肪酸 H および I から何種類のトランス脂肪酸が生成するか。それぞれ整数で答えよ。

(注)

シス型炭素—炭素二重結合の異性化：シス型炭素—炭素二重結合がトランス型炭素—炭素二重結合に変化すること。

トランス脂肪酸：トランス型炭素—炭素二重結合を 1 つ以上持つ脂肪酸。