

平成 29 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

- 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開かないこと。
- 本問題冊子は 10 ページで、医学部は解答用紙 4 枚、その他の学部は解答用紙 5 枚・白紙 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。
- 受験番号は医学部 4 枚、その他の学部 5 枚の解答用紙のそれぞれ指定した欄すべてに必ず記入すること。
- 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。
- 医学部の受験生は、問題 **1** , **2** , **3** , **4** に解答すること。
- 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。
- 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。
- 大問ごとに満点に対する配点の比率を表示してある。
- 必要があれば、次の数値を用いよ。計算結果は、特に指定が無い限り有効数字 2 桁で示せ。

原子量 : H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.0, Cl = 35.5,

Cu = 63.5, Ag = 108, I = 127

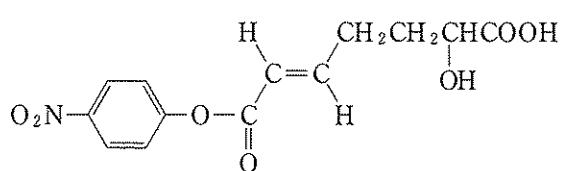
アボガドロ定数 : $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$, 気体定数 : $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

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

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 7 に答えよ。 (配点比率 医: 25 %, 工・応生: 20 %)

水素 H_2 とヨウ素 I_2 を加熱するとヨウ化水素 HI が生成する。この反応は、以下の反応(i)で表される。



反応(i)の生成物であるHIは加熱することで分解し、H₂とI₂を生成する。このようにどちらの向きにも起こりうる反応をア反応という。ア反応において、右向きをイ反応、左向きをウ反応といい、それぞれの反応速度が等しくなり、見かけ上、反応が止まった状態のことを平衡状態という。

反応(i)の化学反応について、ピストンを含む容器を用いて以下の実験を行った。この実験において外気圧は一定であり、ピストン質量と固体のI₂の体積は無視できるものとする。

[実験 I] 容器に、1.27 g の固体の I_2 を入れ、右図のように
27 °C で容器底面からピストンまでの距離が
6.0 cm となるように H_2 を充填した。

[実験 II] この容器を 427°C に保持したところ、固体の I_2 は全て気化し、容器底面からピストンまでの距離は 28 cm となつた。

[実験III] [実験II]の状態からさらにH₂を加えたところ、427℃で容器底面からピストンまでの距離は35cmとなった。

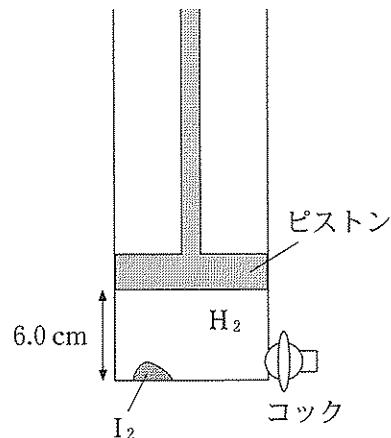
[実験IV] [実験III]の状態からピストンを動かし、427 °Cで容器底面からピストンまでの距離を25 cmとした。

問 1. ア ~ ウ にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2. 反応(i)の平衡定数 K を H_2 , I_2 および HI のモル濃度を用いて示せ。ただし、物質 A のモル濃度は $[A]$ と表記せよ。

問 3. [実験Ⅱ]において、容器内に I_2 が入っていなかった場合について考える。このとき、容器底面からピストンまでの距離(cm)を求めよ。

問 4. 「実験 I」において、容器内に導入した初期の H_2 の物質量 [mol] を求めよ。



問 5. [実験Ⅱ]において、この温度では反応(i)が進行し、容器内は平衡状態にあるとする。容器内の H_2 , I_2 および HI の物質量[mol]を求めよ。ただし、427 °Cにおける反応(i)の平衡定数は $K = 64$ とする。

問 6. [実験Ⅲ]で加えた H_2 の物質量[mol]を求めよ。

問 7. [実験Ⅲ]および[実験Ⅳ]の操作により、反応(i)の化学平衡はそれぞれどうなるか、適切なものを下記より選んで記号で答えよ。

- (a) 平衡は左へ移動する。
- (b) 平衡は右へ移動する。
- (c) 平衡は移動しない。

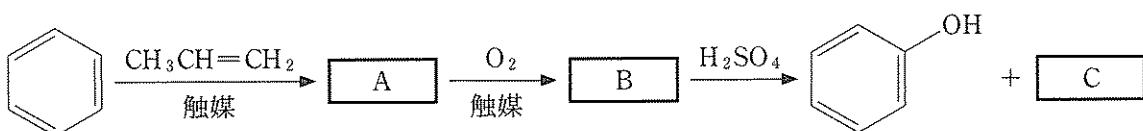
2

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 %)

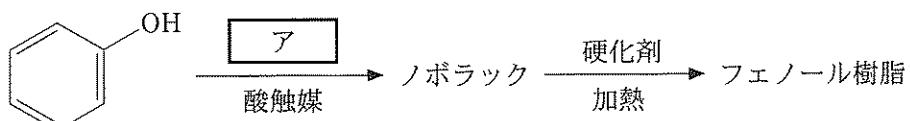
フェノールの工業的製法は、次のようなものである。ベンゼンとプロパン(プロピレン)から触媒の存在下で化合物Aをつくり、これを触媒の存在下で酸素で酸化して化合物Bに変えたのち、希硫酸で分解することで、副生成物である化合物Cとともにフェノールが得られる。

フェノールは様々な化学製品の原料として広く用いられている。例えば、熱硬化性樹脂である
 ① フェノール樹脂, 染料として用いられている② p-ヒドロキシアゾベンゼン(p-フェニルアゾフェノール), 解熱鎮痛薬として用いられている③ アセチルサリチル酸, 湿布薬として用いられている
 ④ サリチル酸メチルなどがあげられる。



問1. 化合物A~Cの構造式をそれぞれ示せ。

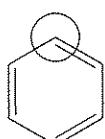
問2. 下線部①のフェノール樹脂は、次のように合成される。フェノールは、酸を触媒として
 アと反応することにより、中間生成物であるノボラックとなる。これに硬化剤を加えて加熱すると、三次元網目構造をもったフェノール樹脂となる。



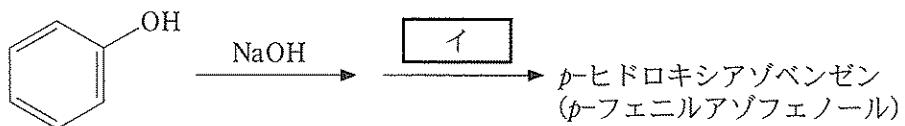
(1) アの構造式を示せ。

(2) フェノール3分子が反応して生成するノボラックの構造式を示せ。また、これがさらに反応してフェノール樹脂となるとき、反応が起こりやすい箇所すべてに下の例にならって○を付けよ。

(例)



問 3. 下線部②の合成において、フェノールを水酸化ナトリウムと反応させ、ナトリウムフェノキシドを合成したのち、5 °C 以下で イ と反応させた。

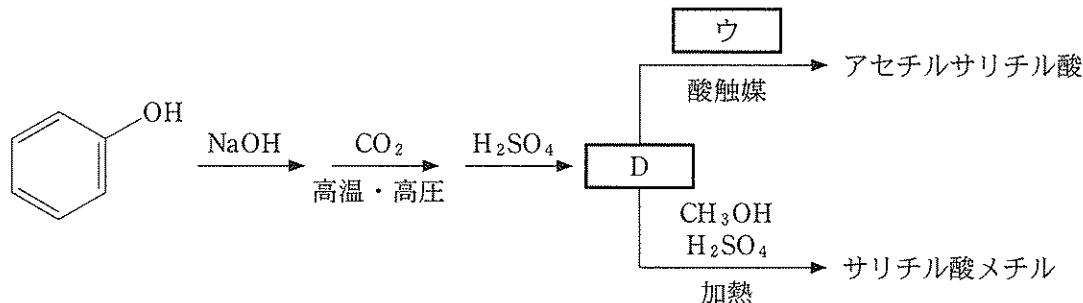


(1) イ の構造式を示せ。

(2) p-ヒドロキシアゾベンゼンの構造式を示せ。

(3) この反応で p-ヒドロキシアゾベンゼン 100 g を合成するには、フェノールは何 g 必要となるかを答えよ。ただし、各反応は完全に進行するものとする。

問 4. フェノールを水酸化ナトリウムと反応させ、二酸化炭素を高温高圧下で反応させたのち、酸で処理することにより化合物 D を合成した。さらに、酸を触媒として ウ と反応させることにより下線部③のアセチルサリチル酸を合成した。また、化合物 D をメタノールに溶解し、濃硫酸を加えて加熱することで下線部④のサリチル酸メチルを合成した。



(1) 化合物 D の構造式を示せ。

(2) ウ の物質名を答えよ。

(3) 化合物 D からサリチル酸メチルを合成する反応名を答えよ。

問 5. 次に示す(a)～(d)のそれぞれの水溶液に塩化鉄(III)の水溶液を加えたとき、赤紫～紫に呈色するものには○を、呈色しないものには×を解答欄に記入せよ。

(a) ベンゼン

(b) フェノール

(c) アセチルサリチル酸

(d) サリチル酸メチル

3

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%)

石油を原料として様々な製法で生産される合成高分子は、私たちの日常には欠かせないものである。例えば、ポリエチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレンなどはそれぞれの単量体の

ア 重合によって得られる合成高分子である。なかでもポリエチレンは生産量が多く、製法による密度の違いによって、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンに分けられる。分子構造に枝分かれが **イ** {多く | 少なく}、結晶領域の **ウ** {多い | 少ない} 低密度ポリエチレンは、ポリ袋などに用いられている。一方で、高密度ポリエチレンは半透明で硬いために、ポリ容器などに利用されている。ポリ酢酸ビニルは水酸化ナトリウムで **エ** {アセタール化 | けん化} すると、水溶性高分子であるポリビニルアルコールになる。このポリビニルアルコールの繊維をホルムアルデヒドと反応させて、水に溶けないようにしたもののが **オ** {PET | ピニロン} である。また、世界初の合成繊維であるナイロン66は、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の **カ** 重合によって得られ、絹の様な感触を示す。ナイロン6は日本で開発された合成繊維であり、**キ** の **ク** 重合によって得られる。

さらに、合成高分子に様々な官能基を導入することで機能性を付与することができる。例えば、スチレンと少量の α -ジビニルベンゼンの共重合体に、スルホ基($-\text{SO}_3\text{H}$)を導入したものは **ケ** イオン交換樹脂として利用されている。この樹脂は **ケ** イオンとなったアミノ酸を吸着することができる。この樹脂をカラム(ガラス円筒)に充填して、(a)アスパラギン酸(等電点2.8)、(b)アラニン、(c)グルタミン酸(等電点3.2)、(d)フェニルアラニン(等電点5.5)、(e)リシン(等電点9.7)を含む水溶液をpH2.0にしてカラムに通すと、これらのアミノ酸はこの樹脂に吸着される。このカラムに緩衝液を順次pHを上げながら流していくと、吸着した各アミノ酸が順番に溶出する。この原理は、異なる等電点をもつタンパク質の精製にも利用されている。

問1. **ア** および **カ** ~ **ケ** にあてはまる適切な語句を答えよ。また、
イ ~ **オ** には { } 内から適切な語句を選んで答えよ。

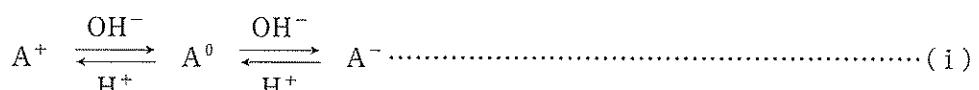
問2. 下線部①で示したポリスチレンについて、以下の(1)および(2)に答えよ。

(1) ポリスチレン0.50gをトルエン200mLに溶解させた。この溶液の25℃での浸透圧を測定したところ、20Paであった。このポリスチレンの平均分子量を求めよ。

(2) 平均分子量 5.2×10^6 のポリスチレン2.5gに濃硫酸を加え、一部のベンゼン環をスルホン化したところ、質量が3.3gに増加した。使用したポリスチレンに存在する全ベンゼン環の何%にスルホ基が導入されたか求めよ。ただし、1つのベンゼン環に2つ以上のスルホ基は導入されないものとする。

問 3. 下線部②で示したナイロン 66 に関して、アジピン酸 10 g を十分な量のヘキサメチレンジアミンと重合させたときに得られるナイロン 66 の質量[g]を求めよ。ただし、得られたナイロン 66 の平均分子量は十分に大きく、アジピン酸はすべて重合したとする。

問 4. アラニンの水溶液では、(i)式に示すように、陽イオン(A^+)、双性イオン(A^0)、陰イオン(A^-)が平衡状態にあり、pHに応じてそれぞれの濃度は変化する。これらのイオン間に
は、(ii)式と(iii)式で示される電離平衡が成り立ち、25 °Cでのそれぞれの電離定数 K_1 と
 K_2 は、次のとおりである。アラニンの等電点を求めよ。



$$K_1 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad K_2 = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

問 5. 下線部③で示した(a)～(e)のアミノ酸を含む pH 2.0 の水溶液を通したカラムに、誤って pH 7.0 の緩衝液を最初から流してしまった。このときに溶出したアミノ酸をすべて記号で答えよ。

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%)

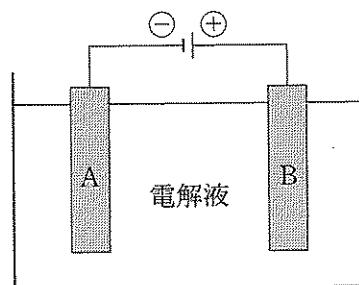
金、銀、白金といった貴金属はさびにくくその輝きを失わないため、古くから装飾品や貨幣などに利用されてきた。しかし、地殻中の存在比が低く産出量が少ないため、しばしば、安価な銅などとの合金が用いられてきた。^①鉄や銅は地殻中に多く存在し、安価で加工しやすいが、さびやすいうことが欠点である。^②鉄をさびにくくするには、クロム、ニッケルとの合金にする方法の他に、表面をめっきする方法がある。^③例えば、薄い鉄板を亜鉛でめっきすると鉄板はさびにくくなる。^④

一方、アルミニウムは鉄よりイオン化傾向が大きな金属であるが、めっきを施すなどの処理をしなくても空気中でさびてぼろぼろになることはない。^⑤アルミニウムは、亜鉛などと同様に^⑥

ア 元素であるため、希塩酸や水酸化ナトリウム水溶液と反応して溶ける性質をもつ。

問1. 下線部①について、次の文を読み、以下の(1)および(2)に答えよ。

旧100円硬貨は、銀60%、銅30%および亜鉛10%(重量%)の合金で作られていた。変形して使えなくなった旧100円硬貨は造幣局で回収して溶解し、塊(インゴット)として再利用している。回収した金属の中からそれぞれの金属を分離するために、この塊を板状にしたものと純銅板を電極とした電解精錬を利用することを考えた。下に示すような電解槽で硫酸酸性の硫酸銅(II)水溶液を電解液として用い、約0.3~0.4Vの電圧で電解を行った。



(1) 電解槽における電極A、Bの名称を答えよ。

(2) 電解精錬途において、電極A、Bそれぞれに含まれるすべての金属元素、および電解液中に含まれるすべての金属イオンを以下の(a)~(f)の中からすべて選び、その記号で答えよ。

(a) Ag

(b) Cu

(c) Zn

(d) Ag⁺

(e) Cu²⁺

(f) Zn²⁺

問 2. 下線部②について、この合金の名称を答えよ。

問 3. 下線部③について、次の文を読み、以下の(1)~(3)に有効数字3桁で答えよ。

鉄板と白金板を電極として、 5.00×10^{-2} mol/L の硝酸銀水溶液 2.00 L 中で、0.500 A の電流を 1440 秒間流して電解を行い、鉄板に銀めっきを行った。この電解によるめっきの効率は 100 % であった。

(1) 析出した銀の質量[g]を答えよ。

(2) 鉄板の表面積は 400 cm² であった。めっきした銀の厚さ[cm]を答えよ。ただし、めっきは均一の厚さでなされたものとする。また、銀は面心立方格子(単位格子中に原子 4 個を含む)を形成し、その単位格子の体積は 6.82×10^{-23} cm³ である。

(3) 電解後の溶液に塩化ナトリウムを加えて、残った銀イオンすべてを沈殿させたい。塩化ナトリウムは少なくとも何 g 必要かを答えよ。

問 4. 下線部④について、以下の(1)および(2)に答えよ。

(1) このような鉄板の名称を答えよ。

(2) この鉄板では、表面に傷がついてもさびが内部まで進行しない。この理由を 30 字以内で答えよ。

問 5. 下線部⑤について、この理由を 30 字以内で答えよ。

問 6. 下線部⑥について、以下の(1)~(3)に答えよ。

(1) ア にあてはまる語句を答えよ。

(2) 希塩酸とアルミニウムの反応を化学反応式で示せ。

(3) 水酸化ナトリウム水溶液と亜鉛の反応を化学反応式で示せ。

5

次の文を読み、以下の問1から問4に答えよ。

(配点比率 工・応生: 20 %)

液体に対する固体の溶解度は、飽和溶液中の溶媒100 gあたりに溶けている溶質の質量(g)の数値で表す。固体が水和物であるときの水に対する溶解度は、無水物のときの値で示される。硫酸銅(II) CuSO_4 の水に対する溶解度は20 ℃で20, 80 ℃で56である。80 ℃の飽和硫酸銅(II)水溶液78 gには ア gの CuSO_4 が溶けている。この溶液を20 ℃まで冷却すると、硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶が イ g析出する。このように温度によって溶解度が異なることを利用した物質の精製法を ウ という。

溶解度の小さい理想気体の場合、ある温度で一定量の液体に溶ける気体の体積 $V[\text{L}]$ は、その気体の圧力に関わりなく一定になることが知られている。絶対温度 $T[\text{K}]$ で気体の分圧が $P[\text{Pa}]$ である場合を考える。一定量の液体に溶ける気体の物質量を $n[\text{mol}]$ としたとき、 T , P , n および気体定数 $R[\text{Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ を用いて V を表すと次のようになる。

$$V = \boxed{\text{A}}$$

また、同じ液体と気体について、 T は同じであるが分圧が $P'[\text{Pa}]$ である場合を考えると、同じ量の液体に溶ける気体の物質量を $n'[\text{mol}]$ とすれば、 V は T , P' , n' , R を用いて次のように表される。

$$V = \boxed{\text{B}}$$

これら2つの式から次の関係式が導かれる。

$$\frac{n'}{n} = \boxed{\text{C}}$$

この式は液体に対する気体の溶解度に関する エ の法則を表している。

液体に対する気体の溶解度は、その気体の圧力(混合気体のときは分圧)が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm)のとき溶媒1 Lに溶ける気体の物質量で表す。酸素 O_2 の水に対する溶解度は20 ℃で $1.39 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 77 ℃で $0.80 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。^① ピストンのついた密閉容器に、何も溶けていない純粋な水5.0 Lと酸素0.20 molを注入した後、温度77 ℃、圧力 $5.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ったところ平衡状態に達した。77 ℃での水の蒸気圧は $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。蒸発や酸素の溶解による液体の水の体積変化を無視すれば、平衡に達したときに水に溶けている酸素の物質量は オ molであり、容器内で気体が占める体積は カ Lである。

問1. ア ~ カ にあてはまる適切な語句または数値を答えよ。

問 2. 次に示す(a)~(d)の4種類の液体および水溶液について、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ における凝固点が高い順に、 $e > f$ のように不等号「>」を使って、左から順に記号を記せ。ただし、凝固点が等しいものがある場合には、どちらを先に書いててもよいが、それらの記号の間には等号「=」を記せ。

- (a) 純 水 (b) 0.10 mol/kg の塩化ナトリウム水溶液
 (c) 0.10 mol/kg の尿素水溶液 (d) 0.10 mol/kg のグルコース水溶液

問 3. A ~ C にあてはまる適切な式を答えよ。

問 4. 下線部①に示した温度と溶解度との関係から、酸素が水に溶けるときの溶解熱の値が正であるか負であるかを判断するため次のように考えた。文中の キ にあてはまる適切な語句を答えよ。また、 ク および ケ は { } 内から適切な語句を選んで答えよ。

下線部①より、温度が低くなると酸素の溶解度は大きくなる。キの原理によれば、温度が低くなれば反応はク(発熱 | 吸熱)の向きに進行するので、酸素の溶解熱の値はケ(正 | 負)である。