

化 学

医学部・教育学部・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 12 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 枚の解答用紙のそれぞれ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。教育学部・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、特に指定がない限り有効数字 2 桁で示せ。

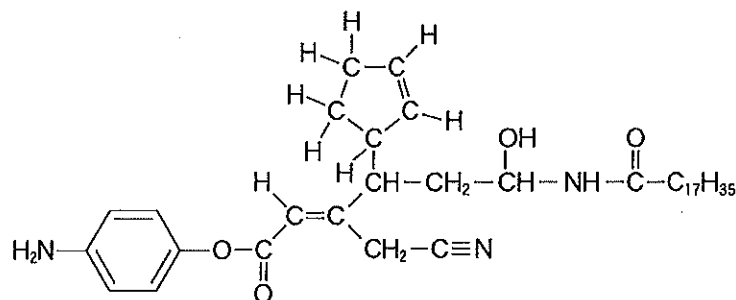
原子量：H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0, S = 32.1, Cl = 35.5, K = 39.1,

Mn = 54.9, Br = 79.9, Ag = 107.9, I = 126.9

気体定数： $R = 0.0821 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

10. 気体は、特に指定がない限り理想気体としてふるまうものとする。
11. 構造式は、特に指定がない限り次の例にならいう簡略に記すこと。

(例)



—問題訂正及び解答用紙訂正—

「化学」

(前期日程：教育学部・工学部・応用生物科学部)

問題訂正が1箇所、解答用紙訂正が1箇所あります。

13時00分開始 化学(前期日程)

● 問題訂正 11 ページ 5 問2.の2行目

(誤) すことができる理由を答えよ。

(正) することができる理由を答えよ。

● 解答用紙(その5)訂正

5 問7 の解答欄 「答え」の単位

(誤) g

(正) mg

解答欄の単位に「m」を加筆し、mgとして解答せよ。

1 次の文章を読み、以下の問1から問5に答えよ。

(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

鉱物とは、自然界で生成される無機物質の固体であり、多くは一定の化学組成と結晶構造をもつ。鉱物の中の元素のうち、周期表の 族に属する金、銀、銅といった金属元素は、化合物としてではなく、 として存在することもある。^(a) 一方、地殻中の銀の多くは硫化物として存在しており、これを還元して の銀を得ることができる。^(b)

このような金属元素とは対照的に、マンガンは自然界では で存在することはなく、+2、+4、および の酸化数をもつ酸化物や炭酸塩鉱物として産出する。代表的な酸化鉱物である酸化マンガン(IV)は、マンガン乾電池の {正 | 負} 極活物質の原料としても用いられる。^(c) 過マンガン酸カリウムは、硫酸で酸性にした水溶液中で強い酸化力を示す代表的な酸化剤である。^(d) 過酸化水素は、過マンガン酸カリウムに対しては {酸化 | 還元} 剤としてはたらし、気体として が発生する。

問 1. , , にあてはまる適切な語句または数字をそれぞれ答えよ。 については酸化数を答えよ。 と については、{ } 内から最も適切な語句を選び、それぞれ答えよ。

問 2. 下線部(a)について、以下の問いに答えよ。

- (1) 銀が塩酸や希硫酸に溶けない理由を20字以内で答えよ。
- (2) 銀は酸化力の強い熱濃硫酸と反応して硫酸銀を生成する。この反応の化学反応式を記せ。

問 3. 下線部(b)について、硫化銀の粉末1.16 gを反応管に入れ、乾燥した水素ガスを流しながら加熱したところ、すべての硫化銀が反応し、銀の を得た。このとき以下の問いに答えよ。なお、計算結果は有効数字3桁で求めよ。

- (1) この反応によって生じた気体の名称を答えよ。
- (2) 得られた銀の質量(g)を求めよ。
- (3) この反応でどれだけの水素が消費されたかを体積(L)で求めよ。
なお、0℃、 1.013×10^5 Paにおける体積とする。

問 4. 下線部(c)について、次の問いに答えよ。

- (1) 酸化マンガン(IV)を用いて塩素を得る反応の化学反応式を記せ。
- (2) 発生した塩素を乾燥させて集める場合、乾燥剤および気体の集め方の組み合わせとして最も適切なものを、次の①～④の中から選び、番号で答えよ。

- ① 塩化カルシウム + 水上置換法
- ② 濃硫酸 + 下方置換法
- ③ 酸化カルシウム + 下方置換法
- ④ ソーダ石灰 + 上方置換法

問 5. 下線部(d)について、次の問いに答えよ。

- (1) 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液に、ヨウ化カリウム水溶液を加えると、ヨウ素が生じる。このとき、酸化剤および還元剤が関与する e^- を含む反応式をそれぞれ記せ。ただし、カリウムイオンおよび硫酸イオンは反応式に含めないこと。
- (2) 未知濃度のヨウ化カリウム水溶液 25 mL をビーカーに取り、これを硫酸酸性にし、 2.0×10^{-2} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液で滴定した。滴定の初期段階では、溶液中に生成したヨウ素は固体として析出せず褐色透明な溶液として観察された。このときに生じたヨウ素の状態を化学式で答えよ。また、滴定に要した過マンガン酸カリウム水溶液は 20 mL であった。ヨウ化カリウム水溶液のモル濃度 (mol/L) を求めよ。

2 次の文章を読み、以下の問1から問4に答えよ。

(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

ベンゼンは、6個の炭素原子が正六角形で結合した平面構造をとっており、炭素原子間の結合の長さはすべて等しい。(a) ベンゼンに水素を完全に付加させると、シクロヘキサンが生成し、208 kJ/molの発熱を生じる。同様に、シクロヘキサンに水素を付加させたときの発熱は、120 kJ/molである。もし、ベンゼンが「3つの二重結合を含む炭素原子6個の環状分子」だと仮定すると、理論的な発熱は kJ/mol と予想できるため、実際の発熱量とは大きく異なっていることがわかる。すなわち、ベンゼンのもつエネルギーは、「3つの二重結合を含む炭素原子6個の仮想の環状分子」のもつエネルギーよりも、 kJ/mol ほど {小さい|大きい}。このような性質は芳香族性とよばれ、ベンゼン環の二重結合を形成するとみなされる電子が、6個の炭素原子全体で共有されることによってもたらされている。このような特徴から、ベンゼンは不飽和化合物でありながら、アルケンのような付加反応は起こりにくい。例えば、シクロヘキセンは、室温で臭素と容易に反応するが、ベンゼンと塩素、あるいはベンゼンと臭素を反応させるためには、光や触媒などが必要になる。(b)(c)

シクロヘキサンも6個の炭素原子をもつ環状分子であるが、その構造はベンゼンとは大きく異なる。メタンは 構造をとり、 の重心に炭素原子が、各頂点に水素原子が位置している。これは、共有電子対どうしの反発力が {最小|最大} となるとき、分子が最も安定な構造になるためである。シクロヘキサンも、メタンと同じ立体構造の炭素原子が6個つながって環状構造を形成している。この場合、すべての結合角がほぼ 109.5° となるような立体構造がとれるため、立体的なひずみはほとんどない。一方で、シクロプロパンやシクロブタンは、炭素原子間の結合角が、メタンの 109.5° よりも大幅に {小さく|大きく}、結合角がひずんだ環状構造になっている。ひずみが大きい構造をもつ分子ほど不安定になり、反応しやすい。(d)(e)(f) 例えば、シクロプロパンは臭素と反応して開環する。

問 1. , , にあてはまる適切な語句または数字をそれぞれ答えよ。 , , には、あてはまる適切な語句を{ }内から選び、それぞれ答えよ。ただし、数字は有効数字3桁で答えよ。

問 2. 下線部(a)について、メタンの炭素-水素結合、エタンの炭素-炭素結合、エチレンの炭素-炭素結合の長さは、それぞれ 0.109 nm, 0.154 nm, 0.134 nm である。ベンゼンの炭素原子間の結合の長さとして最も近いものを、以下の①~⑤から一つ選び、番号で答えよ。

- ① 0.100 nm ② 0.120 nm ③ 0.130 nm ④ 0.140 nm
⑤ 0.160 nm

問 3. 下線部(b), (c)に関する以下の反応について, 生成物の構造式を表紙の図にならって示せ。

- (1) シクロヘキセンと臭素の反応
- (2) 紫外線下におけるベンゼンと塩素の反応
- (3) 鉄粉存在下でのベンゼンと臭素の反応

問 4. 下線部(d), (e), (f)について, シクロアルカンの燃焼エンタルピーを用いて, シクロヘキサンに対するシクロプロパンおよびシクロブタンの不安定性や反応性を考える。以下の問いに答えよ。ただし, 計算結果は小数第1位を四捨五入した値で答えよ。

- (1) シクロプロパンとシクロブタンの構造式を, 表紙の図にならってそれぞれ示せ。
- (2) シクロプロパンが完全に燃焼する化学反応式を記せ。シクロプロパンは, C_nH_m のように表記すること。
- (3) (2)の燃焼エンタルピーは -2091 kJ/mol であることがわかった。同様に, シクロヘキサンの燃焼エンタルピーは -3953 kJ/mol である。これらの値を炭素原子の数で割り, $-\text{CH}_2-$ 1 mol あたりの燃焼エンタルピーを比較することで, 相対的な不安定性を見積もることができる。ひずみのないシクロヘキサンのエネルギーを 0 としたとき, シクロプロパンは $-\text{CH}_2-$ 1 mol あたりどの程度不安定化しているか, そのエネルギー差 $[\text{kJ/mol}]$ を求めよ。
- (4) シクロヘキサンに対して, シクロブタンは $-\text{CH}_2-$ 1 mol あたり 28 kJ/mol 不安定化している。シクロブタンの燃焼エンタルピー $[\text{kJ/mol}]$ を求めよ。
- (5) シクロプロパンと臭素の反応について, 生成物の構造式を, 表紙の図にならって示せ。

3 次の文章を読み、以下の問1から問9に答えよ。

(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

未開封の塩酸(濃塩酸)の正確な濃度を有効数字4桁で決定するために、[実験Ⅰ]から[実験Ⅳ]に示すような手順で実験を行う。各問いの有効数字はこの実験の目的に合わせて答えること。

[実験Ⅰ] 水酸化ナトリウム2.0gを電子天秤ではかりとり、中で500mLの水溶液を調製する。

[実験Ⅱ] シュウ酸二水和物($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)6.3gを電子天秤ではかりとり、中で純水に完全に溶かしてへと移し、純水を加えて500mLの溶液とする。

[実験Ⅲ] [実験Ⅱ]でつくったシュウ酸水溶液からを用いて10mLをとりに入れ、指示薬を1滴加える。次に[実験Ⅰ]でつくった水酸化ナトリウム水溶液を漏斗を用いて50mLのビュレットに移し、シュウ酸水溶液の滴定を3回以上行う。

[実験Ⅳ] 濃度を決定したい塩酸5mLをではかりとり、中で純水を加えて100mLの溶液とする。この溶液からを用いて一定量をに取り、指示薬を1滴加えて、[実験Ⅰ]でつくった水酸化ナトリウム水溶液で滴定を3回以上行う。

問1. ～にあてはまる最も適切な器具を以下の①～⑧から選び、番号で答えよ。同じものを複数回使用してもよい。

- | | | |
|-----------|------------|----------|
| ① ピーカー | ② コニカルピーカー | ③ 三角フラスコ |
| ④ メスフラスコ | ⑤ メスシリンダー | ⑥ メスピペット |
| ⑦ ホールピペット | ⑧ 駒込ピペット | |

問2. この実験において、純水で洗浄後に十分に乾燥させずにそのまま使用することはできない器具を、～にあてはまる器具からすべて選び、ア～ケの記号で答えよ。

問 3. 以下の A ~ C に記述した実験方法について、正しいものには○、誤っているものには×を記入せよ。

- A 乾燥したビュレットのコックが閉じていることを確認し、水酸化ナトリウム水溶液を入れた。このときの液面の目盛りを読みとると 0.33 であった。この数値を記録し、そこから滴定を開始した。
- B ホールピペットの先端を十分な深さまで液に入れ、しっかりと固定した状態で液を標線の上まで吸い上げた。その後、先端を溶液に入れたまま液面をゆっくりと下げ標線に合わせてから別の容器に中の溶液を移した。
- C 1.000 mol/L 塩酸を 0.5000 mol/L に希釈するため、10 mL ホールピペットでこの塩酸をはかりとりビーカーに移した。ここに別の 10 mL ホールピペットで水をはかりとって加えた。

問 4. [実験Ⅱ] で実際にはかりとったシュウ酸二水和物は 6.311 g であった。この水溶液中のシュウ酸のモル濃度 [mol/L] を求めよ。シュウ酸二水和物の純度は 100 % とする。

問 5. [実験Ⅲ] で、シュウ酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液により滴定したときの中和反応を、化学反応式で記せ。

問 6. 下線部(a)と(c)について使用が適切と考えられる指示薬を、以下の①と②からすべて選び番号で答えよ。どちらも適切でないと考えられる場合は×を記せ。

- ① メチルオレンジ溶液 ② フェノールフタレイン溶液

問 7. [実験Ⅲ] で滴定を 3 回行ったところ、滴下量は順に 19.85 mL, 19.80 mL, 19.81 mL であった。3 つの滴定値の最大値と最小値の差が、ビュレットから滴下する一滴の体積 (0.05 mL) 以内となったので、これで滴定を終了した。水酸化ナトリウム水溶液のモル濃度 [mol/L] を求めよ。

問 8. [実験Ⅳ]で行う滴定についての以下の問いに答えよ。

(1) 下線部(b)について適切な溶液の体積を以下の①～③より選び、番号で答えよ。

- ① 1 mL ② 5 mL ③ 10 mL

(2) 滴定を4回行い、その滴下量は順に 29.63 mL, 29.51 mL, 29.53 mL, 29.49 mL であった。希釈する前の塩酸(濃塩酸)のモル濃度[mol/L]を求めよ。

問 9. [実験Ⅰ]～[実験Ⅳ]において、ドラフトチャンバー内などの通風がよい場所で行う手順が含まれているものを一つ選び、Ⅰ～Ⅳの記号で答えよ。

- 4 次の文章を読み、以下の問1から問4に答えよ。計算過程で、 $|x/y| \geq 1000$ の場合には、 $x + y \approx x$ と考えてよい。(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

ある弱酸 HA は、水溶液中では電離して H^+ を生じ、その反応式は次のように表される。



この水溶液が平衡状態にある時、電離していない HA の濃度を $[HA]$ (mol/L)、電離して生じた A^- の濃度を $[A^-]$ (mol/L)、 H^+ の濃度を $[H^+]$ (mol/L) とする。これらの濃度を用いると、この酸の電離定数 K_a は次のように表される。

$$K_a = \frac{\boxed{\text{ア}}}{\boxed{\text{イ}}} \quad (1)$$

ここで式(1)の両辺の対数を取り、さらに $pK_a = -\log_{10} K_a$ と定義すると、

$$pK_a = -\log_{10}(\boxed{\text{ア}}) + \log_{10}(\boxed{\text{イ}}) \quad (2)$$

となる。HA の初期濃度を $C_A (= [HA] + [A^-])$ とし、さらに $[A^-] = [H^+]$ と考えれば、式(2)は C_A と $[H^+]$ のみを変数とする式(3)に変換できる。

$$pK_a = -2\log_{10}(\boxed{\text{ウ}}) + \log_{10}(\boxed{\text{エ}}) \quad (3)$$

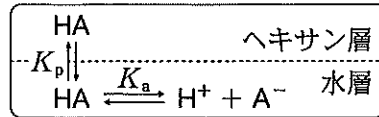
この弱酸 HA を用いて次の [操作 I]、[操作 II] の二段階の操作を行い、溶液内での平衡について考察を行った。

[操作 I] HA を純水に完全に溶解させ、0.10 mol/L の水溶液を 100 mL 調製する。

この溶液の 25℃での pH を測定したところ、 $pH = 4.0$ であった。この測定結果と、 $C_A = 0.10$ mol/L という条件を式(3)にあてはめ pK_a を小数第 1 位までの数値で求めると $\boxed{\text{オ}}$ となる。

[操作 II] 操作 I で調製した水溶液を、密栓できる十分な容量のガラス容器に入れたのち、そこに 100 mL のヘキサンを加え十分に混和し、水とヘキサンの二層が完全に分離するまで静置する。

この操作で、水とヘキサンは混ざり合わず、それぞれの体積は変化しないものとする。電離していない HA はヘキサン層に溶け出すが、電離して生じた A^- や H^+ はヘキサン層に移動しない。また、ヘキサン層では HA は電離しない(図)。



図

ヘキサンと水のように混ざり合わない 2 つの液体が互いに接した状態にあり、そこに HA が溶けているとき、HA はそれぞれの層に一定の割合で溶解し、平衡状態ではその濃度比は一定になる。いま、この比を定数 K_p とする。平衡状態における、ヘキサン層および水層の HA の濃度をそれぞれ $[HA]_h$ (mol/L), $[HA]_{aq}$ (mol/L) としたときに、次の関係式(4)が成立しているものとする。

$$K_p = \frac{[HA]_{aq}}{[HA]_h} = \frac{1}{99} \quad (4)$$

さらに、このときの水層の A^- と H^+ の濃度をそれぞれ $[A^-]_{aq}$ (mol/L) および $[H^+]_{aq}$ (mol/L) とする。最初に[操作 I]で加えた HA の物質量は カ mol で、これは操作 II ののちにヘキサン層と水層に分かれた A^- と HA の物質量の合計に等しい。式(4)の関係を用い、さらに $[A^-]_{aq} = [H^+]_{aq}$ とみなせば、カ は $[HA]_{aq}$ および $[H^+]_{aq}$ のみを変数とする式(5)で表すことができる。

$$\text{カ mol} = 0.1 \text{ L} \times (\text{キ}) \quad (5)$$

また、[操作 II]後も水層においては酸の電離平衡が成り立ち、酸の電離定数 K_a が使えるので、 $[HA]_{aq}$ を $[H^+]_{aq}$ および K_a を用いた式(6)で表すことができる。

$$[HA]_{aq} = \frac{\text{ク}}{\text{ケ}} \quad (6)$$

問 1. ア ~ ケ にあてはまる適切な数値または数式を答えよ。

問 2. [操作 II]後の平衡状態における水層の pH の値を小数第 1 位まで求めよ。

問 3. ヘキサンを加えたことで起きる水層の水素イオン濃度の変化をよく説明できる原理の名称を答えよ。

問 4. ヘキサン層に存在する HA の物質量が最も少なくなるように [操作Ⅲ] を行うことにした。

この目的に最も適した操作を、以下の①～④の中から一つ選び、番号で答えよ。

- ① 純水を 100 mL 加える。
- ② ヘキサンを 100 mL 加える。
- ③ 0.1 mol/L の HCl 水溶液を 100 mL 加える。
- ④ 0.1 mol/L の NaOH 水溶液を 100 mL 加える。

5 次の文章を読み、以下の問1から問7に答えよ。

(配点比率 教育・工・応生：20%)

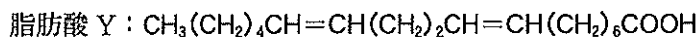
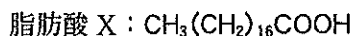
一般に卵黄には質量比で油脂が約65%、リン脂質が約30%、コレステロールが約4%含まれる。卵黄の成分からコレステロールを純度よく分離することを考える。油脂およびコレステロールはアセトンに可溶であり、リン脂質は比較的難溶である。この溶解性の差を利用すると卵黄にアセトンを加えることで不溶物としてリン脂質を分離することができる。ここで分離したアセトンに可溶な成分をアルカリ性水溶液で ア ^(a)すると油脂は脂肪酸成分と イ に分解する。その後、アセトン除去し、大量の水を加えたあと、分液漏斗を使用したエーテル抽出操作を行う。これにより、エーテルに易溶なコレステロールをエーテルに可溶な不純物と共に分離し、油脂を除去することができる。コレステロールが溶解しているエーテル層を分離してエーテルを除去する。これにメタノールを加えて加熱しコレステロールを溶解させ、放冷すると白色針状結晶が析出する。これをろ過により分離することでその他の不純物を除くことができ、コレステロールが得られる。このように少量の不純物を含む物質を溶媒に溶かし、溶液から再び目的物質を析出させて精製する操作を ウ という。

問1. ア ~ ウ にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。

問2. 下線部(a)に関して、この実験操作でエーテル層にコレステロールを取り出し、油脂を除去することができる理由を答えよ。

問3. 下線部(b)に関して、コレステロールはメタノール100gに20℃で1.0g、80℃で24g溶けるとする。80℃でのコレステロールのメタノール飽和溶液100gを20℃に冷却して析出する結晶の質量(g)を求めよ。この際の計算過程も示せ。

問4. 脂肪酸XとYがある比で構成された油脂Aのヨウ素価は57であった。この油脂Aに含まれる炭素-炭素二重結合の数を答えよ。



問5. 油脂Aの構造異性体の構造式をすべて示せ。なお炭素鎖は $\text{C}_{17}\text{H}_{31}-$ 、または $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$ と示せ。不斉炭素が存在する場合は不斉炭素の右上に*を付せ。

問6. シス-トランス異性体、鏡像異性体を含めた油脂Aがとり得るすべての異性体の数を答えよ。

問 7. 1.00 g の油脂 A をすべて ア する際に必要な水酸化カリウムの質量(mg)を求めよ。計算過程も示せ。