

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 8 ページで、解答用紙は 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 5 枚の解答用紙のそれぞれ指定の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 **2** , **3** , **4** , **5** に解答すること。 **1** の解答用紙には大きく×印を付すこと。
6. 解答用紙は持ち帰らないこと。問題冊子は持ち帰ること。
7. 各問題の配点はすべて同じである。
8. 必要があれば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0, Ag = 108

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

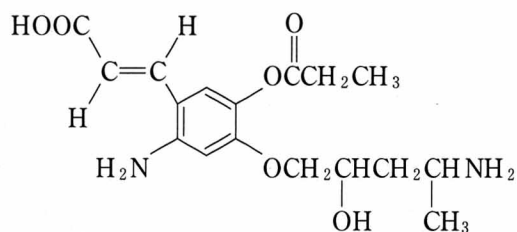
ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

1 mol の理想気体の体積：22.4 L (0°C, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)

なお、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示せ。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)



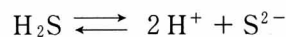
1 次の問題〔I〕と〔II〕に答えよ。計算結果は有効数字2桁で示せ。

〔I〕 次の文を読み、以下の問1から問3に答えよ。

硫化水素を用いて亜鉛イオンを沈殿させる実験を25℃で以下のように行った。

実験：0.10 mol/Lの硫酸亜鉛水溶液1.0 mLを試験管に入れ、0.20 mol/Lの塩酸1.0 mLを加えた。この試験管に硫化水素を吹き込みpH = 1.0で沈殿が生じないことを確認した。さらに硫化水素を吹き込みながら、アンモニア水(ア)を過剰に加え、pHを上げると沈殿(ブ)が生じることを確認した。

硫化水素は水に溶けて、以下の式のように電離する。



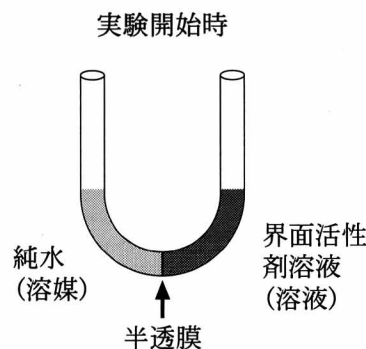
この反応の電離定数 K は25℃で $1.2 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$ である。

問1. Zn^{2+} 、 S^{2-} のモル濃度をそれぞれ $[\text{Zn}^{2+}]$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ として、下線部(a)の状態での $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ を計算せよ。ただし、 H_2S の飽和水溶液の濃度を0.10 mol/Lとする。

問2. 下線部(a)で沈殿が生じない理由を、 $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ と溶解度積 K_{SP} を比較して簡潔に説明せよ。ただし、 ZnS の溶解度積 K_{SP} は25℃で $2.2 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2$ とする。

問3. 下線部(b)でpHを上げると沈殿が生じる理由を、 $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ と K_{SP} を比較して簡潔に説明せよ。

〔II〕 次の文を読み、以下の問4から問7に答えよ。



界面活性剤は親油性と親水性の両方の部分をもつ化合物である。非イオン界面活性剤Aを溶かした溶液(界面活性剤溶液)を用いて実験を行った。図のようにU字管に半透膜を固定し、片側に界面活性剤溶液(溶液)を、もう一方に純水(溶媒)を液面の高さが同じになるよ

うに入れた。半透膜は界面活性剤 A の分子を通さないで、長時間置くと **ア** の液面は上がって **イ** の液面が下がった。このとき、液面の高さが同じになるように **ア** にかかる圧力を溶液の浸透圧という。なお、絶対温度 T [K]、浸透圧 Π [Pa]、溶質のモル濃度 c [mol/L] の間には、次式のような関係がある。

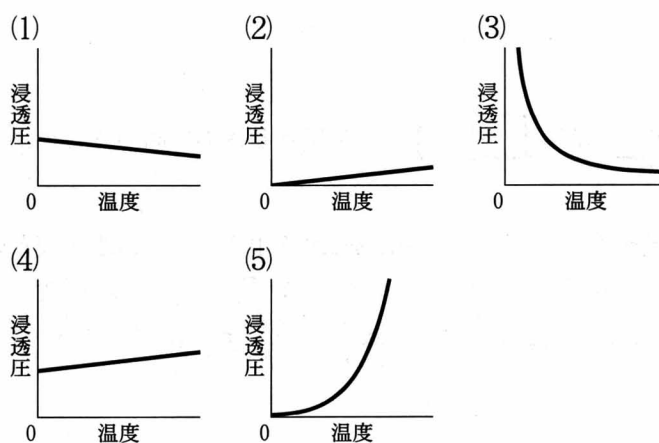
$$\Pi = cRT \quad (R \text{ は気体定数})$$

界面活性剤 A の溶液では、ほとんど全ての界面活性剤分子は球状の複合体であるコロイド粒子になる。このコロイド粒子は **ウ** と呼ばれる。**ウ** では界面活性剤分子の **エ** 性部分が内側に位置する。溶媒にレーザーポインターの光を当てても光の通路は見えなかったが、一方、界面活性剤溶液では、光の通路は輝いて見えた。
(a)

問 4. **ア** から **エ** にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 5. 下線部(a)に関してこの現象を何というか答えよ。また、なぜこの現象が起こったのか簡潔に理由を説明せよ。

問 6. コロイド粒子数一定の条件下で温度を変えて浸透圧を測定した。縦軸を浸透圧、横軸をセルシウス温度としてプロットしたグラフを、下の図(1)から(5)の中から選び、番号で答えよ。



問 7. 界面活性剤 A を 2.5 g 溶かして 1.0 L とした界面活性剤溶液の浸透圧が 27°C で 250 Pa であった。この界面活性剤 A の集合体であるコロイド粒子の平均分子量を計算せよ。

2 次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。

AからFは金属元素であり、AからEの単体は貨幣の材料として用いられている。また、Fの単体は湿った空気中では酸化されやすい性質をもつため、BやCの単体はそのメッキ材料として用いられている。

AからCは、元素の化学的性質が、原子番号とともに、規則的に変化する 元素であるが、それらの単体は酸の水溶液とも強塩基の水溶液とも反応する 元素でもある。しかし、Aの単体は濃硝酸に対して となり、溶けない。また、AからCの酸化物や水酸化物も、酸とも強塩基とも反応するが、^(a)Bの水酸化物は過剰のアンモニア水にも溶けて無色の溶液となる。^(b)

DからFは、周期表で同一周期の隣り合う元素間でも化学的性質が類似する 元素である。DとEの単体は希硫酸とは反応しないが、Fの単体は希硫酸に溶ける。Fの単体を過剰の希硫酸に溶かした溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を滴下すると、^(c)過マンガン酸イオンの赤紫色が消える。DとEの単体は濃硝酸に溶けて気体が発生するが、Fの単体はAの単体と同じく、濃硝酸に対して^(d) となり溶けない。化合物を形成するときには、Dは+1の酸化数を、Eは+1と+2の酸化数を、Fは+2と+3の酸化数をとる。DとEのイオンは されやすく、Dのイオンを含むアンモニア水溶液にグルコース水溶液を加え、熱すると、Dの単体が析出する。この反応を 反応という。また、Eのイオンを含む 液にグルコース水溶液を加え、熱すると、Eの赤色の酸化物の沈殿を生じる。これらの反応は 性のある物質の検出によく用いられる。

問 1. A から F の金属元素を元素記号で答えよ。

問 2. から にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 3. 下線部(a)について、Aの酸化物と水酸化ナトリウム水溶液との反応を化学反応式で表せ。

問 4. 下線部(b)について、この反応を化学反応式で表せ。

問 5. 下線部(c)について、この反応をイオン反応式で表せ。

問 6. 下線部(d)について、この反応で発生する気体の色、名称、および捕集方法について、すべてが正しい記述を、次の(1)から(6)の中から選び、番号で答えよ。

- (1) 無色の一酸化窒素が発生し、水上置換で捕集する。
- (2) 赤褐色の一酸化窒素が発生し、上方置換で捕集する。
- (3) 無色の一酸化窒素が発生し、下方置換で捕集する。
- (4) 赤褐色の二酸化窒素が発生し、水上置換で捕集する。
- (5) 無色の二酸化窒素が発生し、上方置換で捕集する。
- (6) 赤褐色の二酸化窒素が発生し、下方置換で捕集する。

3 次の文を読み、以下の問 1 から問 5 に答えよ。

電解槽 I には 5.00×10^{-2} mol/L 硝酸銀水溶液、電解槽 II には 2.00×10^{-2} mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、電解槽 III には 1.00 mol/L 塩化ナトリウム水溶液がそれぞれ 1.00 L 入っている。なお、電解槽 III の中央には陽イオン交換膜があり、電解槽内の塩化ナトリウム水溶液は完全に二つに仕切られている。電解槽 I と電解槽 II にはそれぞれに 2 枚の白金板を入れ、電解槽 III には陽イオン交換膜で仕切られた塩化ナトリウム水溶液それぞれに 1 本の炭素棒を入れて電極とした。電解槽 I、電解槽 II、電解槽 III をすべて直列につなぎ、一定時間直流電流を流した。通電終了後、電解槽 I の陰極の質量が 432 mg 増加した。なお、実験はすべて 25°C で行い、蒸発などによる溶液の減少は無視してよい。

問 1. それぞれの電解槽の陽極と陰極で通電中に起こる反応を、電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。

問 2. 通電中に流れた電気量 [C] を計算せよ。計算結果は有効数字 3 桁で示せ。

問 3. 電解槽 I の陽極および電解槽 II の陰極で発生する気体はそれぞれ標準状態で何 mL か、計算せよ。計算結果は有効数字 3 桁で示せ。

問 4. 電解槽 II 中の通電前の水素イオン濃度 $[H^+]$ [mol/L] を計算せよ。ただし、水のイオン積 K_w は $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とし、計算結果は有効数字 2 桁で示せ。

問 5. 電解槽 I、電解槽 II、および電解槽 III の陽極側と陰極側の水素イオン濃度 $[H^+]$ は通電後に通電前と比べて、“増加する”か、“減少する”か、それとも“変わらない”か、答えよ。

4 次の文を読み、以下の問1から問8に答えよ。計算結果は有効数字3桁で示せ。

水のイオン積は温度が高いほど ので、通常、水溶液の pH は温度を 25℃ に保って測定する。

水に強酸あるいは強塩基を少量加えると、その pH は大きく変化する。しかし、弱酸を強塩基で滴定して得られる水溶液では、少量の酸や塩基を加えても pH はほとんど変化しない領域が存在する。これは、弱酸の電離平衡が、加えた酸や塩基の効果を打ち消す方向に移動するために起こる現象で、pH の急激な変化を和らげるはたらきをするので緩衝作用とよばれる。緩衝作用をもつ水溶液を緩衝液という。

NaOH のような強塩基は、水に溶けるとほぼ完全に電離する。一方、酢酸は、水に溶けても一部しか電離しない。酢酸(HA)水溶液を NaOH 水溶液で滴定すると、酢酸は NaOH と反応し、酢酸イオン(A⁻)になる。このとき、加えた NaOH と同モルの酸 HA が電離し、A⁻が生じる。これらの濃度を①式に代入すると pH が計算される。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{①}$$

ただし、 K_a は酢酸の電離定数であり、 K_a の逆数の対数を $\text{p}K_a$ と定義し、分子あるいはイオン種 X のモル濃度は $[X]$ と示す。

炭酸は二段階でイオン化する分子で 2 価の酸であり、リン酸(H₃PO₄)は三段階でイオン化する分子で 3 価の酸である。各段階のイオン化ごとに電離定数が定義され、炭酸の二つの電離定数のうち、第一段の電離定数のほうが第二段の電離定数よりもかなり 。リン酸の第一、第二、第三電離定数は、順に 25℃ で $\text{p}K_1 = 2.12$, $\text{p}K_2 = 7.21$, $\text{p}K_3 = 12.7$ である。炭酸およびリン酸は生体内で緩衝作用を行う弱酸である。また、炭酸およびリン酸は、緩衝液の調製にしばしば用いられる。ここに、市販のリン酸 3.92 mL を含む水溶液 250 mL がある。このリン酸水溶液に $5.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ NaOH 水溶液を加えて、25℃ で $\text{pH} = 7.40$ の緩衝液を作った。

問 1. , に“大きい”か“小さい”か、答えよ。

問 2. 下線部(a)について弱酸が酢酸であるとき、下線部を説明するのに最も適切な強塩基の滴定量を、以下の(1)から(4)の記述から一つ選び、番号で答えよ。

- (1) 中和に要する量の 10 分の 1。
- (2) 中和に要する量の 2 分の 1。
- (3) 中和に要する量。
- (4) 中和に要する量の 2 倍。

問 3. 下線部**(b)**について、酢酸の電離定数 K_a を表す式を示せ。

問 4. 下線部**(c)**について、 $[A^-]/[HA]$ を、混合水溶液の容量を l [L] とし、酢酸の物質質量 a [mol]、NaOH を加えたことにより電離した酢酸の物質質量 p [mol] で示せ。

問 5. 下線部**(d)**について、水溶液中におけるリン酸の三段階の電離平衡を式で示せ。

問 6. 下線部**(e)**について、生体内 ($\text{pH} = 7.40$) で緩衝作用を行う陰イオンをすべてイオン式で示せ。

問 7. 下線部**(f)**について、このリン酸水溶液に含まれるリン酸の物質質量 [mol] を答えよ。ただし、リン酸の式量は 98.0 とする。なお、市販のリン酸の質量パーセント濃度は 85.0 %、1.00 mL あたりの質量は 1.69 g であった。

問 8. 下線部**(g)**について答えよ。

(1) リン酸を第一段の電離により完全に 1 価のイオンにするときに必要な NaOH 水溶液の容量 [mL] を答えよ。

(2) 三段階の電離反応に対する中和反応は段階ごとに順次おこる。したがって、 $\text{pH} = 7.40$ の緩衝液においては、リン酸の第一段の電離平衡は 1 価のイオンになる方向に大きく偏り、第二段の電離平衡において緩衝作用を示す。 $\text{pH} = 7.40$ の緩衝液を作るのに必要な NaOH 水溶液の容量 [mL] を答えよ。必要ならば、 $\log_{10}(a \times b) = \log_{10} a + \log_{10} b$ 、 $10^{0.19} = 1.55$ を用いよ。

5 同じ分子式で示される炭化水素について、次の文を読み、以下の問1から問4に答えよ。

- (1) これらの炭化水素はいずれも、 27°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ で気体であり、 1.00 g は 0.440 L の体積を占めている。
- (2) これらの炭化水素の中で、炭素原子間の結合がすべて単結合であるものを A 群炭化水素とした。
- (3) A 群炭化水素以外の炭化水素それぞれについて、塩化水素と反応させた場合に 2 種類の化合物を生成するものと、ただ 1 種類の化合物を生成するものがあった。前者を B 群炭化水素とし、後者を C 群炭化水素とした。
- (4) B 群炭化水素と C 群炭化水素にオゾンを作用させ、還元剤の存在下で分解した(オゾン分解)。B 群炭化水素では、アルデヒドとケトンを生成するものと、2 種類のアルデヒドを生成するものがあった。すべての C 群炭化水素からは同一のアルデヒドが生成した。なお、オゾン分解では炭素原子間の二重結合が開裂して 2 つのカルボニル化合物を生成する。

問 1. これらの炭化水素 1.00 g は標準状態 (0°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) で何 L の体積を占めるか、有効数字 3 桁で示せ。また、これらの炭化水素の分子量を有効数字 2 桁で求め、分子式を示せ。

問 2. A 群、B 群、C 群の炭化水素として考えられる構造式をすべて示せ。

問 3. B 群炭化水素のうち、オゾン分解によりアルデヒドとケトンの両方を生成したものについて、生成物のアルデヒドとケトンの構造式と化合物名を示せ。

問 4. C 群炭化水素に Pt や Ni を触媒として水素を作用させたときに生成する化合物名を示せ。また、その化合物を完全燃焼させたときの反応を化学反応式で表せ。