

# 東京女子医科大学 化 学

平成28年度

## I. 注意事項

- 問題は I から IVまである（全体で 12 ページ）。問題 I はマークシート式解答用紙に、問題 II から問題 IVは記述用解答用紙に解答を書き込むこと。解答の方法は以下の説明に従うこと。
- マークシート式解答用紙

- 解答用紙には「生物」（だいだい色）と「化学」（ピンク色）の解答欄がある。
- 各問題の解答はマークシート「化学」（ピンク色）の該当するマーク欄をマークすること。

## 3. 記述用解答用紙

解答用紙に氏名、4 けたの受験番号を記入し、各問題の解答はすべて解答欄の指定の位置に記入すること。

## II. 解答に際しての注意事項

- 必要があれば次の原子量および数値を用いよ。

$$H=1.0 \quad C=12 \quad N=14 \quad O=16 \quad Na=23 \quad Al=27 \quad S=32 \quad Cl=35.5 \quad K=39 \quad Br=80$$

$$\text{大気圧} : 1.01 \times 10^5 \text{ [Pa]} \quad \text{気体定数} : R = 8.31 \times 10^3 \text{ [Pa} \cdot \text{L/(K} \cdot \text{mol)]}$$

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

- 気体を扱う計算では、すべて理想気体として考えよ。

問題 I 次の各問い合わせよ。ただし、問 1～問 14 の答はすべてマークシート式解答用紙の 1～14 のマーク欄にマークせよ。

問 1 1811 年にアボガドロは、ある法則とドルトンの原子説との間に生じていた矛盾を解決するために、分子説を提唱した。ある法則とは何か。次の記述ア～オのうちから一つ選べ。

- |           |            |           |
|-----------|------------|-----------|
| ア 定比例の法則  | イ 倍数比例の法則  | ウ 気体反応の法則 |
| エ 質量保存の法則 | オ ファラデーの法則 |           |

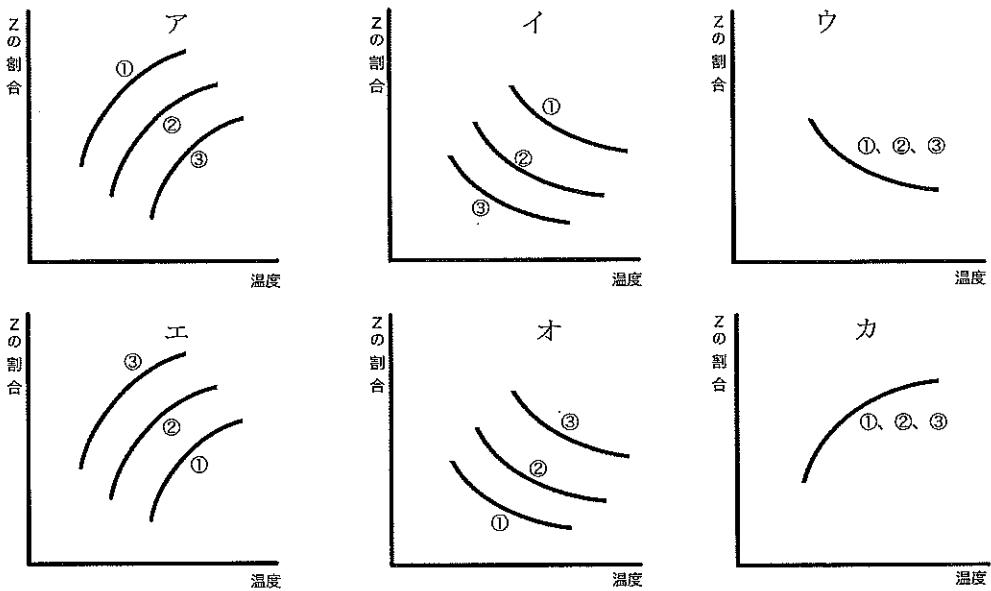
問 2 質量パーセント濃度 35.0 % の塩酸のモル濃度 [mol/L] に最も近い数値をア～キから選べ。

ただし、この溶液の密度は  $1.18 \text{ g/cm}^3$  であるとして計算せよ。

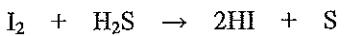
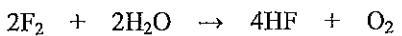
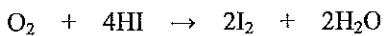
- |         |         |        |        |
|---------|---------|--------|--------|
| ア 0.350 | イ 0.960 | ウ 1.20 | エ 3.50 |
| オ 9.60  | カ 10.0  | キ 11.3 |        |

問3 熱化学方程式が  $aX + bY \rightleftharpoons cZ + Q \text{ [kJ]}$  で表される可逆反応がある。

ここで、X、Y、Zは、いずれも気体物質で理想気体として扱えるものとする。また、a、b、cは係数を示し、 $a + b < c$ 、 $Q < 0$ であるとする。この熱化学方程式で表される可逆反応が平衡状態にあるとき、① $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、② $10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、③ $100 \times 10^5 \text{ Pa}$ における、温度（横軸）と混合気体中のZの割合〔体積 %〕（縦軸）の関係に最も近いパターンは図ア～カのうちのどれか。



問4 次の3つの反応式から、酸素、硫黄、ヨウ素およびフッ素の酸化力の強さの順を推定し、ア～キから正しいものを選べ。



ア フッ素 > ヨウ素 > 酸素 > 硫黄

ウ フッ素 > 酸素 > ヨウ素 > 硫黄

オ 酸素 > フッ素 > ヨウ素 > 硫黄

キ 硫黄 > ヨウ素 > 酸素 > フッ素

イ 酸素 > 硫黄 > フッ素 > ヨウ素

エ フッ素 > 酸素 > 硫黄 > ヨウ素

カ 酸素 > フッ素 > 硫黄 > ヨウ素

問5 100 mL の水素、メタンおよび酸素の混合気体がある。この混合気体を完全に燃焼させた後、そのすべてを十分量の十酸化四リンに通じたところ、気体の体積は 70 mL に減少した。さらにこの気体をソーダ石灰に通じたところ、最終的に酸素 64 mL のみが残った。

はじめの混合気体中の水素とメタンの物質量の比は、次のうちのどれに最も近いか。ただし、気体の体積はすべて 25 °C、大気圧下におけるものとする。解答はア～キから選べ。

- |         |         |         |         |
|---------|---------|---------|---------|
| ア 1 : 1 | イ 2 : 1 | ウ 1 : 2 | エ 3 : 1 |
| オ 1 : 3 | カ 4 : 1 | キ 1 : 4 |         |

問6 次の記述①～⑤のうちから、内容に誤りのある記述をすべて選べ。解答はア～サから選べ。

- ① 反応速度定数の値は、反応の種類によって異なるが、同温度の同じ反応では反応物の濃度の大小には無関係である。
- ② ファンデルワールス力は無極性分子間にのみはたらく引力である。
- ③ Ca は骨や歯などの主成分を構成する元素の一つである。
- ④ Mn と Cr がとり得る最高酸化数を比べると Cr の方が大きい。
- ⑤ 空気中で  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の結晶が  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  に変化する現象を風解という。

- |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ア ①のみ | イ ②のみ | ウ ③のみ | エ ④のみ | オ ⑤のみ | カ ①、② |
| キ ①、④ | ク ②、④ | ケ ②、⑤ | コ ③、④ | サ ④、⑤ |       |

問7 次の記述①～⑤のうちから、不適切な処置または操作をすべて選べ。解答はア～シから選べ。

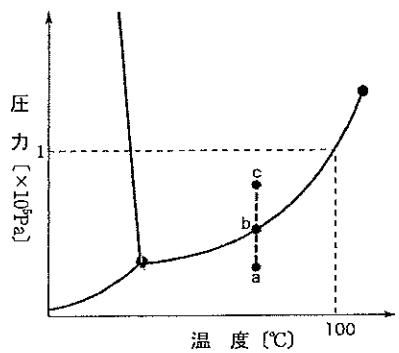
- ① 酸素を発生させる目的で、塩素酸カリウムと酸化マンガン(IV)を混ぜ合わせ、あらかじめ乳鉢でよくすりつぶして均一にした。
- ② 金属ナトリウムは水と激しく反応するので、石油中に保存した。
- ③ 濃い水酸化ナトリウムの水溶液を調製して、ガラス栓付き試薬瓶に保存した。
- ④ 実験中にこぼした少量の有機溶媒に引火した際、近くに消火器がなかったので、とっさに実験台にあった炭酸水素ナトリウムの粉末をかけた。
- ⑤ 黄リンは空気中に放置すると自然発火しやすいので、水の中に保存した。

- |       |       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ア ①のみ | イ ②のみ | ウ ③のみ | エ ④のみ | オ ⑤のみ | カ ①、③ |
| キ ①、④ | ク ②、④ | ケ ②、⑤ | コ ③、④ | サ ③、⑤ | シ ④、⑤ |

問8 純物質には、固体、液体および気体の状態があり、温度と圧力によってその状態が決まる。それぞれの温度と圧力で物質がどのような状態にあるかを表したものを作成すると、図1は水の状態図である。図中のそれぞれの曲線上では、その曲線によって分けられる二つの状態が共存する平衡状態にある。また、図2は一定温度における気体の圧力（横軸）と体積（縦軸）の関係を示している。

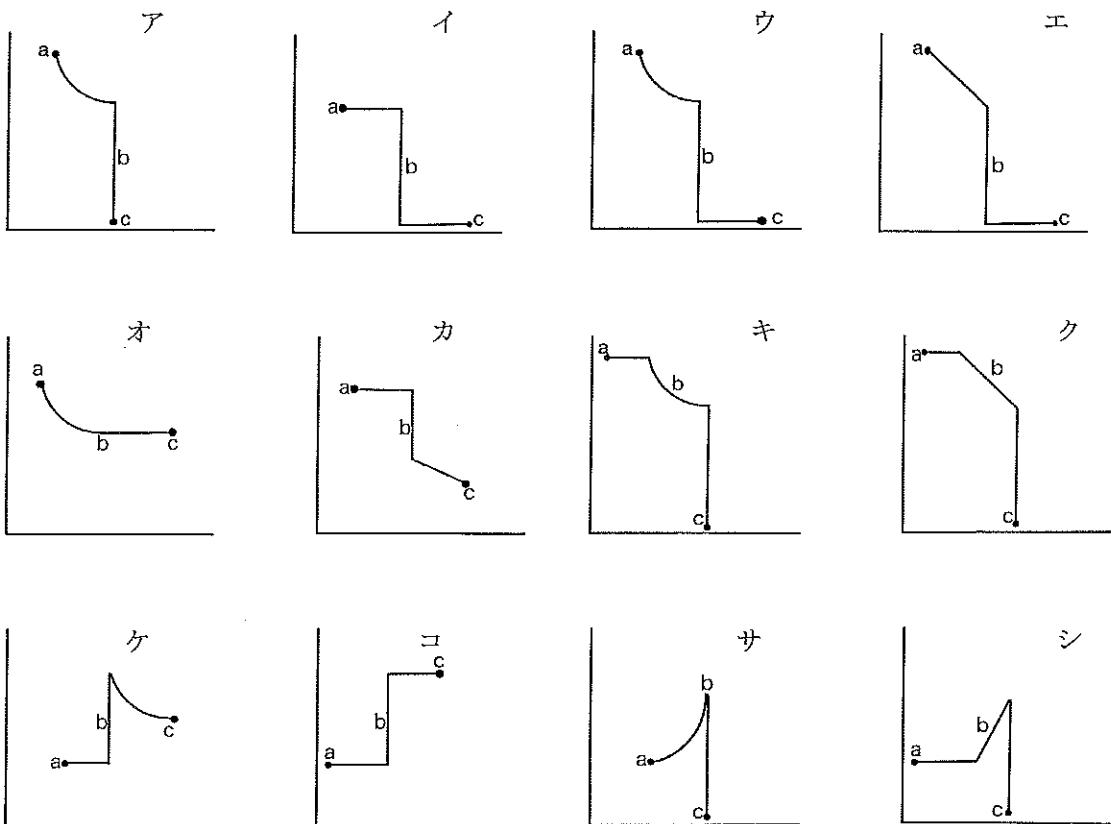
一定温度のもとで圧力を上げるとき、図1のa点からb点を経てc点へ至るまでの間の、圧力（横軸）と体積（縦軸）の変化のパターンを示す図として最も適当なものを図2のア～シから選べ。

図1



図は状態図の特徴を強調して示しており、目盛は正確ではない。

図2



問9 次の記述①～⑤のうちから、内容に誤りのある記述をすべて選べ。解答はア～サから選べ。

- ① フッ素原子と塩素原子の不対電子の数は同じである。
- ② 一般に、電子親和力の大きな原子は陰イオンになりやすい。
- ③ 酸化還元反応では、強い酸化剤と強い還元剤とが反応して弱い酸化剤と弱い還元剤が生成する方向に、反応が進みやすい。
- ④ 同じ電子配置を持つ陽イオンと陰イオンでは、陰イオンの方がイオン半径は小さい。
- ⑤ 非金属元素はすべて典型元素である。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①、②  
キ ①、③ ク ②、③ ケ ②、⑤ コ ③、④ サ ④、⑤

問10 物質量の比が1：2のエタンとプロパンの混合気体を完全燃焼させたところ、発生した熱量は3000 kJだった。このとき生成する水の質量 [g] に最も近い数値はどれか。解答はア～キから選べ。ただし、エタンとプロパンの燃焼熱はそれぞれ1560 kJ/mol、2220 kJ/molとし、生成した水は蒸発しないものとする。

ア 27 イ 48 ウ 99 エ 126  
オ 165 カ 198 キ 256

問11 芳香族化合物に関する次の記述①～⑤のうちから、内容に誤りのある記述をすべて選べ。

解答はア～シから選べ。

- ① クメン法によるフェノールの製造では、副産物としてアセトンが生じる。
- ② トルエンをニトロ化する場合、オルト位とパラ位は置換されにくいが、メタ位は置換されやすい。
- ③ ベンゼンの炭素原子間の距離はすべて等しい。
- ④ サリチル酸をアセチル化して得た化合物は、解熱鎮痛剤に用いられる。
- ⑤ ベンゼンをスルホン化して得た化合物は、ベンゼンより分子量が大きくなるので水に対する溶解性はベンゼンよりも小さくなる。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①、②  
キ ①、③ ク ②、④ ケ ②、⑤ コ ③、④ サ ③、⑤ シ ④、⑤

問 12 高分子化合物に関する次の記述①～⑤のうちから、正しい記述をすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① 合成高分子化合物の分子量は、平均分子量で表されている。
- ② フェノール樹脂は熱可塑性樹脂である。
- ③ 合成高分子化合物は、分子が規則的に配列した結晶である。
- ④ 高分子化合物は、構成単位となる小さな分子が分子間力で集まつたものである。
- ⑤ 生ゴムに数パーセントの硫黄を加えて加熱すると弾性が増す。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①、②  
キ ①、④ ク ①、⑤ ケ ②、④ コ ②、⑤ サ ③、④ シ ④、⑤

問 13 炭素電極を用いて 1.0 mol/L の NaOH 水溶液 3 L を 10.0 A で 32 分 10 秒間電気分解したとき両方の電極で生成する気体の、標準状態における体積の総和 [L] に最も近い数値はどれか。解答はア～キから選べ。

ア 0.200 イ 0.340 ウ 0.960 エ 2.24  
オ 3.36 カ 4.48 キ 8.96

問 14 ①～⑤の化学式で示した脂肪酸を融点の高い順に並べたものを次のア～キの中から選び、記号で答えよ。

①  $C_{17}H_{35}COOH$  ②  $C_{17}H_{33}COOH$  ③  $C_{17}H_{31}COOH$   
④  $C_{17}H_{29}COOH$  ⑤  $C_{19}H_{39}COOH$   
ア ③>②>①>④>⑤ イ ③>②>①>⑥>④ ウ ①>②>③>④>⑤  
エ ⑤>④>①>②>③ オ ⑤>④>③>②>① カ ⑤>①>②>③>④  
キ ④>③>②>①>⑤

問題II 二酸化炭素に関する以下の問い合わせよ。

問1 ①二酸化炭素を石灰水に導入すると溶液は白濁する。この方法は二酸化炭素の検出方法として用いられている。ここで生じた②白濁は、さらに二酸化炭素を通じ続けると消えて、透明な溶液となる。

下線部①②の反応の化学反応式を書け。

問2 二酸化炭素について述べた次の記述のうちから、正しいものをすべて選び記号で答えよ。

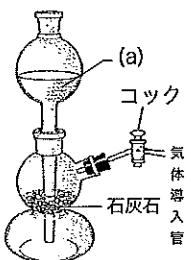
- 二酸化炭素の固体は共有結合の結晶（共有結晶）である。
- 一酸化炭素に空気中で点火すると二酸化炭素と水が生成する。
- 二酸化炭素分子には極性がある結合は存在しない。
- 二酸化炭素を大気圧下で冷却していくと液体を経ずに固体になる。
- 二酸化炭素は太陽光線のうち紫外線を吸収するので温室効果を示す。

図1

問3 二酸化炭素を実験室で生成するには、図1のようなキップの装置

を用いる方法がある。上部(a)には、希( A )を入れ、中段には石灰石を入れておく。希( A )と石灰石が反応すると二酸化炭素が発生するので、コックの先で下方置換で捕集する。

( A )に適切な物質名を入れよ。また、コックの先の气体捕集法として、下方置換を用いる理由を25字以内で書け。



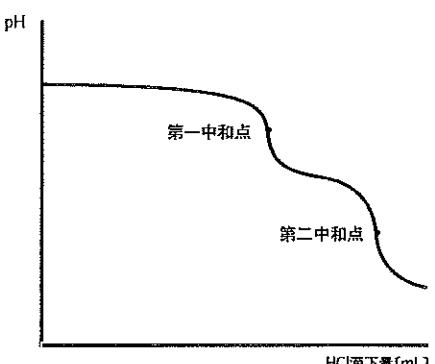
問4 図1のキップの装置の气体導入管を③100 mLの水酸化ナトリウム水溶液中に入れて二酸化炭素を吸収させた。導入した二酸化炭素はすべて吸収されて反応したが、水溶液中には未反応の水酸化ナトリウムが残存していた。この④二酸化炭素を吸収させた混合溶液から20.0 mLをコニカルビーカーに取り、⑤1.00 mol/L HClで滴定した。滴定中のpH変化をpHメーターで測定してグラフにしたところ、図2のように2段階の中和曲線が得られた。このとき、第一中和点までに要した1.00 mol/L HClは、10.0 mLで、第一中和点から第二中和点までに要した1.00 mol/L HClは、5.00 mLであった。

図2

(1) 下線部③の反応の化学反応式を書け。

(2) 下線部⑤の中和滴定で、滴定開始から第一中和点までに起きた反応の化学反応式をすべて書け。

(3) 下線部⑤の中和滴定で、第一中和点から第二中和点までに起きた反応の化学反応式を書け。



- (4) 下線部④の混合溶液の水酸化ナトリウムの濃度 [mol/L] を求めよ。有効数字3桁で答えよ。
- (5) 下線部③の 100 mL の水酸化ナトリウム水溶液中に吸収された二酸化炭素の質量 [g] を求めよ。有効数字3桁で答えよ。

問題III 化合物A、B、C、Dは炭素、水素、酸素のみからなり、分子量100以下の同一の分子式をもつ脂肪族有機化合物である。AとDは不斉炭素原子を含むが、BとCは不斉炭素原子を含まない。この化合物A～Dについて実験を行い、次の【1】～【4】に示す結果を得た。

【1】4.4 mgの化合物Aを正確に量り、完全燃焼させた。①発生した気体をはじめに塩化カルシウム管に、次いでソーダ石灰管の順に通じて、すべて吸収させた。その結果、塩化カルシウム管は5.4 mg、ソーダ石灰管は11.0 mg質量が増加した。

【2】A～Dの各々のジエチルエーテル溶液に金属ナトリウムを加えたところ、A、B、Cは水素を発生したが、Dは変化が見られなかった。

【3】A、B、Cの各々を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液に入れて加熱したところ、次の(i)～(iii)の結果を得た。

- (i) AはEに変化したのち、さらに反応を続けるとFになった。
- (ii) BはGに変化した。反応を続けてもGはそれ以上変化しなかった。
- (iii) Cは変化しなかった。

【4】化合物Bの脱水反応により、アルケンが得られた。

また、化合物E、Fについて追加実験をしたところ、次の【5】～【7】に示す結果を得た。

【5】Eをアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて穏やかに熱したところ、試験管の壁が鏡のようになつた。

【6】BとFの混合液に微量の酸を加えて加熱すると、化合物Hが得られた。

【7】Fに脱水剤を加えて加熱したところ、2分子のFから1分子の水が取れて化合物Iになった。

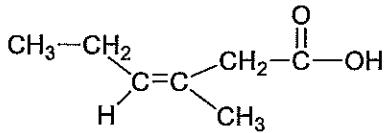
以下の間に答えよ。

問1 下線部①で、(ア) 塩化カルシウム管および(イ) ソーダ石灰管に吸収された気体の分子式をそれぞれ答えよ。

問2 化合物Aの分子式を示せ。

問3 化合物C、D、G、Hの構造式を以下の構造式の例にならって書け。

構造式の例



問4 実験結果【4】において、化合物Bの脱水反応により得られるアルケンはシス-トランス異性体（幾何異性体）を含めると何種類か。

問5 次の反応式は、実験結果【5】におけるEとアンモニア性硝酸銀水溶液との反応を示したものである。（あ）にあてはまる化合物を構造式で示せ。



問6 Iのような化合物を一般に何と呼ぶか。その総称を記せ。

問7 化合物Fが示す反応を以下の(a)～(d)から1つ選び、記号で答えよ。

- (a) 炭酸水素ナトリウム水溶液によって気体が発生する。
- (b) フェーリング液によって赤色の沈殿が生成する。
- (c) 塩化鉄(III)水溶液によって青紫色を呈する。
- (d) ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させると、特有の臭気をもつ黄色沈殿を生じる。

## 問題 IV 次の文章を読み、下記の問い合わせに答えよ。

タンパク質は、全ての生物の生命活動を支える重要な機能をもった高分子化合物である。タンパク質は、多数の $\alpha$ -アミノ酸が【1】結合で鎖状につながったもので、ポリペプチドともいう。ポリペプチドにおけるアミノ酸の配列順序をタンパク質の【2】構造といい、この構造の違いがタンパク質の性質や機能の違いとなって現れる。

タンパク質を形状で分類するとアルブミンや酵素タンパク質のように【3】状にまとまつたものと、フィブロインやケラチンのように何本かのポリペプチド鎖が束になって【4】状になったタンパク質とに大別できる。【3】状のタンパク質は生体内では側鎖の親水基を外側に、疎水基を内側に向けてまとまるこことにより【5】コロイドとなる。そのため、体液に溶けて生命活動に重要な役割を果たしているタンパク質が多い。【4】状のタンパク質は、一般に水に溶けず、動物の筋肉や結合組織などを形成している。

一方、生物の細胞には核酸とよばれる高分子化合物も存在する。核酸は、リン酸、五炭糖、および窒素原子を含む環状構造の塩基から成るヌクレオチドが縮合重合した鎖状の高分子化合物で、ポリヌクレオチドともよばれる。核酸には【6】と【7】の2種類があり、いずれもタンパク質の合成に関わっている。【6】の五炭糖はデオキシリボース、塩基はアデニン、グアニン、シトシンおよび【8】であり、分子は2本のポリヌクレオチド鎖が互いに巻きあって①二重らせん構造を形成している。タンパク質の【2】構造は、このポリヌクレオチド中の塩基配列に基づいて決定される。

問1 文章中の空欄【1】～【8】に最も適した語句を記せ。

問2 下線部①の構造を安定化させている、分子間にはたらく力は何か。その名称を記せ。

問3 下記の7種(a～g)のアミノ酸は、タンパク質を構成するアミノ酸の一部で、[ ]には側鎖の示性式を示してある。この7種のアミノ酸について、下記の(1)～(6)に答えよ。

- |  |   |                             |
|--|---|-----------------------------|
| a グリシン [-H]  | b アラニン [-CH <sub>3</sub> ]                                | c セリン [-CH <sub>2</sub> OH] |
| d システイン [-CH <sub>2</sub> SH]                              | e グルタミン酸 [-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH]          |                             |
| f チロシン [-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH] | g リシン [-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub> ] |                             |

- (1) ヒトの体内では合成できないので、食物として摂取しなければならないアミノ酸を一つ選び、記号で答えよ。
- (2) 1900年代の初めに日本人によって昆布から抽出され、そのナトリウム塩がうま味の調味料として汎用されているアミノ酸を一つ選び、記号で答えよ。
- (3) あるタンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後に酢酸鉛(II)水溶液を加えたところ、黒色沈殿が生じた。この結果から、このたんぱく質に含まれると予想できるアミノ酸を一つ選び、記号で答えよ。

- (4) pH 7 の緩衝液中で電気泳動を行ったとき、陰極側に最も大きく移動するアミノ酸はどれか。  
記号で答えよ。
- (5) キサントプロテイン反応で陽性を示すアミノ酸を一つ選び、記号で答えよ。
- (6) グリシン、アラニン、システインから成る鎖状トリペプチドは何種類か。ただし、光学異性  
体は考えないものとする。