

東京女子医科大学 一般 化学

I. 注意事項

1. 問題はⅠからⅤまでである（全体で12ページ）。問題Ⅰから問題Ⅱはマークシート式解答用紙に、問題Ⅲから問題Ⅴ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。

2. マークシート式解答用紙

①解答用紙は「生物」（だいたい色）と「化学」（ピンク色）の解答部分に分かれているので、解答はピンクの解答欄に記入すること。

②各問題の解答はマークシート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

①必要があれば次の原子量および数値を用いよ。

H=1.0 C=12 N=14 O=16 Na=23 S=32 Cl=35.5 K=39 I=127

大気圧は 1.01×10^5 Pa、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3$ [Pa · L / (K · mol)]

②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 次の各問いに答えよ。ただし、問1～問12の答はすべてマークシート式解答用紙の1～12のマーク欄にマークせよ。

問1 1828年、実験室で初めて無機化合物から有機化合物が合成され、これを契機に有機化合物を人工的に作る研究が急速に進んだ。その初めて合成された有機化合物を下記のア～カから選べ。

ア: メタノール イ: アラニン ウ: アデニン エ: 尿酸 オ: グルコース

カ: 尿素

問2 ある温度で一定体積の容器内に N_2O_4 を入れて、一定時間その温度に保ったところ、

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ の平衡に達した。この温度での N_2O_4 の解離度を0.25とすると、このときの気体の全圧は、最初の圧力の何倍か。最も近い値をア～キから選べ。

ア 1.25 イ 1.5 ウ 1.75 エ 2.0 オ 2.25 カ 2.5 キ 2.75

問 3 電離に関する次の記述①～⑤のうち、正しい記述すべてを選んだものはどれか。ア～サから選べ。

- ① 電離度の小さい物質は、一般に水に溶けにくい。
- ② 弱酸では、温度が一定ならばその水溶液中の濃度が高くなるほど、電離定数は小さくなる。
- ③ 弱酸では、温度が一定ならばその水溶液中の濃度が高くなるほど、電離度は小さくなる。
- ④ イオン結合でできた物質は、すべて水によく溶けて電離する。
- ⑤ 純粋な水の電離度は、25℃で 1.0×10^{-7} 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と③
 キ ①と⑤ ク ②と③ ケ ②と④ コ ③と⑤ サ ④と⑤

問 4 硫酸カリウム水溶液 A を、カラムに詰めたイオン交換樹脂 $R-SO_3H$ に通して水溶液 B を作った。また同様にして A をイオン交換樹脂 $R'-N^+(CH_3)_3OH^-$ に通して水溶液 C を作った。この A, B, C を、それぞれ別々の電解槽に入れて白金電極を用いて電気分解した。ここで、各電解槽の陰極で生成する物質どうし、陽極で生成する物質どうしを比較したとき、正しいものは、ア～クのうちのどれか。

	陰極で生成する物質			陽極で生成する物質		
	A	B	C	A	B	C
ア	同じ			同じ		
イ	異なる	同じ		同じ		
ウ	異なる	同じ		異なる	同じ	
エ	同じ	異なる	同じ	同じ		
オ	同じ	異なる	同じ	異なる	同じ	
カ	同じ	異なる	同じ	同じ		異なる
キ	同じ		異なる	同じ		
ク	同じ		異なる	同じ		異なる

問 5 炭素棒を電極にして、 z 価の金属イオン M^{z+} を含む水溶液を電気分解した。Q クーロンの電流量を流したところ、陰極に w グラムの金属 M が析出した。この金属 M の原子量を示す式として正しいものは、ア～クのうちのどれか。ただし、ファラデー定数を F [C/mol] とする。

- ア wQ/zF イ wzQ/F ウ FQ/zw エ wF/zQ
 オ zF/wQ カ zQ/wF キ zw/FQ ク wzF/Q

問6 次の物質 a～d を、融点の高いものから順に並べたのはどれか。ア～コから選べ。

a 水銀 b 鉛 c 酸化アルミニウム d ナフタレン

ア $b > a > c > d$ イ $b > c > a > d$ ウ $b > c > d > a$ エ $b > d > c > a$ オ $c > a > b > d$

カ $c > b > a > d$ キ $c > b > d > a$ ク $c > d > b > a$ ケ $d > b > c > a$ コ $d > c > a > b$

問7 次の記述①～⑤のうち、イオン化傾向の違いで説明できないものすべてを選んだのはどれか。ア～サから選べ。

- ① 鉄は天然では化合物として存在するが、白金は天然では単体として存在する。
- ② 鉄の水酸化物沈殿は過剰のアンモニア水を加えても溶けないが、亜鉛の水酸化物沈殿は過剰のアンモニア水を加えると溶ける。
- ③ 鉄は濃塩酸に溶けて水素を発生するが、銅は濃塩酸に溶けない。
- ④ 亜鉛は濃硝酸に溶解するが、鉄は溶解しない。
- ⑤ 鉄の製錬は酸化鉄の一酸化炭素による還元で行うが、アルミニウムの製錬は酸化アルミニウムの融解塩電解によって行う。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と③

キ ①と⑤ ク ②と④ ケ ②と⑤ コ ③と⑤ サ ④と⑤

問8 水で湿らせた2枚のヨウ化カリウムでんぷん紙の一方に紫外線を一定時間照射した。その間、他方は暗室に同じ時間静置した。一定時間後の2枚のヨウ化カリウムでんぷん紙に関する記述として最も適当なものはどれか。ア～キから選べ。

- ア 紫外線を照射した方は脱色したが、他方には変化が認められなかった。
- イ 紫外線を照射した方は褐色になったが、他方には変化が認められなかった。
- ウ 紫外線を照射した方は青紫色になったが、他方には変化が認められなかった。
- エ 2枚とも褐色になった。
- オ 紫外線を照射した方は褐色になり、他方は青紫色になった。
- カ 紫外線を照射した方は青紫色になり、他方は褐色になった。
- キ 2枚とも変化が認められなかった。

問 9 金属のアンミン錯イオンにおける、金属原子と窒素原子間の結合に関する記述として最も適当なものはどれか。ア～オから選べ。

- ア 静電気力による結合で、金属原子が正、窒素原子が負の電荷を有する。
- イ 静電気力による結合で、金属原子が負、窒素原子が正の電荷を有する。
- ウ 金属原子と窒素原子の双方の不対電子が共有された共有結合である。
- エ 金属原子の非共有電子対が窒素原子に供与された共有結合である。
- オ 窒素原子の非共有電子対が金属原子に供与された共有結合である。

問 10 次の記述①～⑤のうち、内容に誤りのある記述すべてを選んだものはどれか。ア～サから選べ。

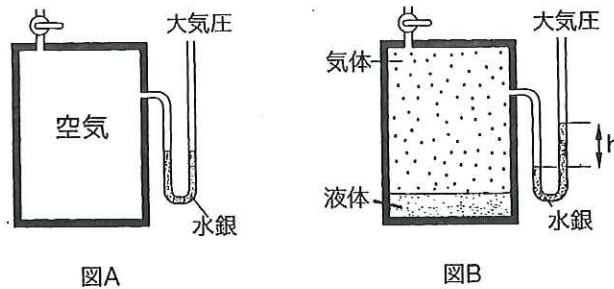
- ① スクロース(ショ糖)は六炭糖と五炭糖で構成されている。
 - ② α -アラニンには光学異性体が存在するが、幾何異性体は存在しない。
 - ③ ヘモグロビンは複合タンパク質である。
 - ④ リン脂質は油脂より親水性が大きい。
 - ⑤ アミノ酸は双性イオン構造をもっているが、ジペプチドはもっていない。
- ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と②
キ ①と⑤ ク ②と③ ケ ②と④ コ ③と④ サ ④と⑤

問 11 合成高分子化合物についての次の記述①～⑤のうち、内容の正しい記述すべてを選んだものはどれか。ア～サから選べ。

- ① ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸とエチレングリコールとの縮合重合によってできる熱可塑性樹脂である。
 - ② 重合度が等しいナイロン6とナイロン66には、同数の窒素原子が含まれる。
 - ③ 重合度が等しい、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニルのうち、分子量はポリスチレンが最も大きい。
 - ④ ポリビニルアルコールはビニルアルコールの付加重合によって合成される。
 - ⑤ フェノールとホルムアルデヒドを縮合重合させると、フェノールのヒドロキシ基とホルムアルデヒドの水素との間で脱水縮合が起こり、フェノール樹脂ができる。
- ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と③
キ ①と⑤ ク ②と④ ケ ②と⑤ コ ③と④ サ ④と⑤

問 12 次の記述①～⑤のうち、内容に誤りのある記述すべてを選んだものはどれか。ア～サから選べ。

- ① 液体の蒸気圧は、温度が高いほど大きくなる。
- ② 少量の液体が入っている容積可変の密閉容器内が、一定の温度で気液平衡の状態になっているとき、温度を保ったまま容器の容積を $1/2$ にすると一定時間後には蒸気圧は 2 倍になる。ただし、この物質はこの条件では化学変化しないものとする。
- ③ 氷の融点は、圧力が $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ の場合よりも、 $2.0 \times 10^7 \text{ Pa}$ の場合の方が低い。
- ④ 大気圧が $6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の地点でのエタノールの沸点は、海拔 0 m の地点における沸点と比べて低い。
- ⑤ 下図Aの容器内に少量の液体を注入して一定温度で一定時間経過したところ、下図Bのように気液平衡の状態になった。ここで容器内に入れる液体として、水を注入した場合とエタノールを注入した場合を比べると、図Bで水銀柱の高さ(h)がより高くなるのはエタノールの方である。



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

問題Ⅱ 次の文章を読み、問 13～問 17 に答えよ。ただし、問 13～問 17 の答はすべてマークシート式解答用紙の 13～17 のマーク欄にマークせよ。

容積可変の透明な容器に、27℃で水素と塩素を各 0.050 モル入れて密封したところ、容器内の圧力が $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ になった。

この容器に外から リ光を照射したところ、反応物はすべて反応し、塩化水素が生成した。次に 27°C に保った容器内の塩化水素のすべてを、断熱容器に入っている 27°C の 0.025 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 1.00 L に、攪はんしながらゆっくりと一定の速度で吹き込んだところ、塩化水素はすべて水酸化ナトリウム水溶液に溶けた。この間、水溶液の温度と pH を調べた。

問 13 次の①～⑤の乾燥剤の中で、塩化水素の乾燥に使用できないものすべてを選んだのはどれか。ア～サの中から選べ。

- ① 濃硫酸 ② 十酸化四リン ③ 塩化カルシウム ④ ソーダ石灰 ⑤ シリカゲル
ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と②
キ ①と③ ク ①と④ ケ ②と③ コ ③と④ サ ④と⑤

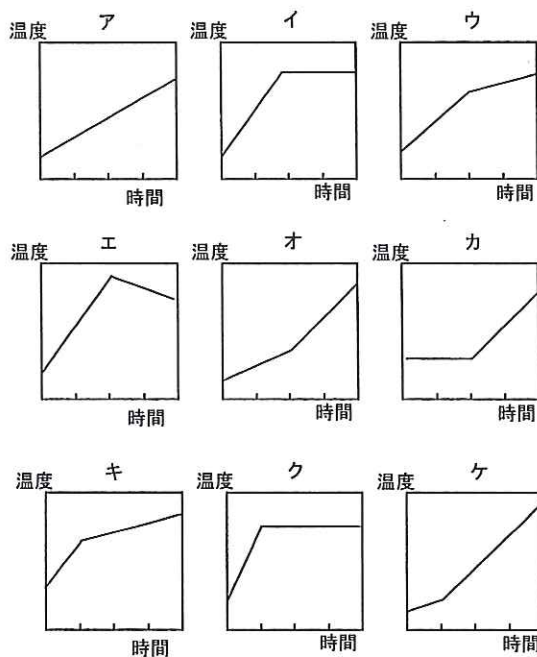
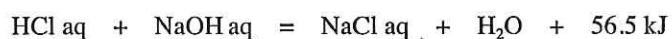
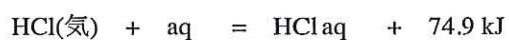
問 14 下線部 1)において、生成した塩化水素の 27°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ での体積は何リットルか。ア～オの中から最も近い値を選べ。

- ア 1.25 イ 2.26 ウ 2.46 エ 3.12 オ 4.37

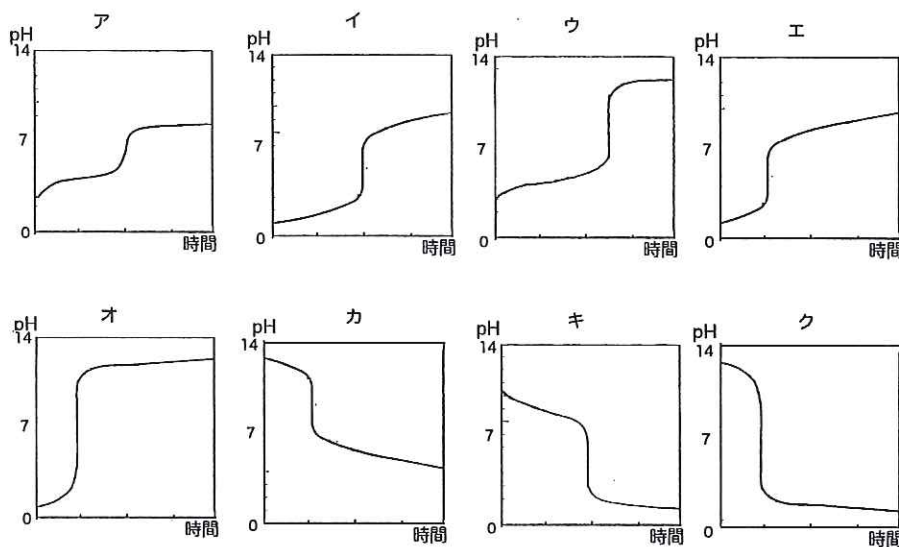
問 15 下線部 1)の反応において、放出または吸収される熱量は何 kJ か。ア～クの中から最も近い値を選べ。ただし、この条件での H-H 、 Cl-Cl 、 H-Cl の結合エネルギーは、それぞれ 436、243、432 kJ/mol である。また、プラス記号は熱量が放出される場合を、マイナス記号は吸収される場合を表す。

- ア +9.25 イ -9.25 ウ +18.5 エ -18.5
オ +92.5 カ -92.5 キ +185 ク -185

問 16 下線部 2)において、塩化水素を吹き込み始めてから終わるまでの水溶液の温度の経時変化は、どうなるか。次に示す反応を考慮して、図ア～ケの中から最も適切なパターンを選び記号で答えよ。



問 17 下線部 2)において、塩化水素を吹き込み始めてから終わるまでの水溶液の pH の経時変化は、どうなるか。以下に示した図ア～クの中から最も適切なパターンを選び記号で答えよ。



問題Ⅲ 硫黄の化合物に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。解答はすべて記述用解答用紙の所定の位置に書き込むこと。

硫化水素は、無色の気体で腐卵臭があり、有毒である。実験室では、^①硫化鉄(Ⅱ)に希塩酸を作用させると得られる。硫化水素は、還元性があるので、ヨウ素や^②二酸化硫黄と反応すると(ア)になる。また、多くの金属イオンと反応し、金属によっては特有の色を持つ硫化物を生成する。^③生成した硫化物が沈殿するかしらないかは、水溶液の液性(酸性か塩基性か)によっても異なる。これらの性質を利用して金属イオンの分離や確認を行うことができる。

二酸化硫黄は無色、刺激臭のある有毒な気体である。実験室では、^④亜硫酸ナトリウムに希硫酸を加えると得られる。^⑤二酸化硫黄は、還元性があるため、紙や繊維などの漂白剤に用いられる。二酸化硫黄を、白金または酸化バナジウム(V)などを触媒に用いて酸化すると、(イ)になる。(イ)を濃硫酸に吸収させて(ウ)とし、これを(エ)で薄めて濃硫酸にする。このような硫酸の工業的製法を(オ)という。

^⑥市販の濃硫酸は、96%~98%程度の硫酸を含み、粘性のある液体である。^⑦熱濃硫酸には強い酸化作用がある。このため水素よりイオン化傾向の小さい銅も熱濃硫酸とは反応する。

問1 空欄(ア)~(オ)に適切な語句を記せ。

問2 下線部①、②、④の各反応をそれぞれ化学反応式で示せ。

問3 下線部⑤⑦で示したそれぞれの水溶液中でののはたらき方を、電子を含むイオン反応式で示せ。

問4 下線部③について、次にあげた金属イオンのうち、中性、塩基性溶液中でのみ沈殿するイオンすべてを選んだものはどれか。ア~サの中から選べ。

a Cu^{2+} b Na^+ c Mn^{2+} d Fe^{2+} e Ag^+ f Hg^{2+}
 ア aのみ イ cのみ ウ eのみ エ aとb オ aとc カ bとc
 キ cとd ク cとe ケ cとf コ dとe サ eとf

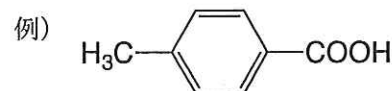
問5 下線部⑥の濃硫酸で、98% (質量パーセント濃度) の硫酸を含み、密度 1.83 g/cm^3 のものを用いて 0.1 mol/L の硫酸を 100 mL 調製したい。何 mL の濃硫酸が必要か。小数点以下第2位まで求めよ。

問題Ⅳ 酸塩基指示薬としてよく用いられるメチルオレンジは、アゾ化合物の合成法を用いて合成することができる。アゾ化合物は、例えば、^①アニリンの希塩酸溶液に低温で亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、生成した化合物にフェノール類などの芳香族化合物を反応させれば合成することができる。

この方法でメチルオレンジを合成する場合には、まずアニリンに濃硫酸を加えて加熱してアミノ基の *p*-位で置換反応したスルファニル酸(A)を合成する。次に、このスルファニル酸を炭酸ナトリウム水溶液に溶解した溶液に、氷冷しながら亜硝酸ナトリウムと希塩酸を反応させると白色沈殿が析出する。これに^②*N,N*-ジメチルアニリンを弱酸性下で反応させると赤色のメチルオレンジ(B)が生成し、これに10%水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性になると、黄橙色のメチルオレンジの沈殿(C)が得られる。

問1 下線部①の反応を化学反応式で示せ。

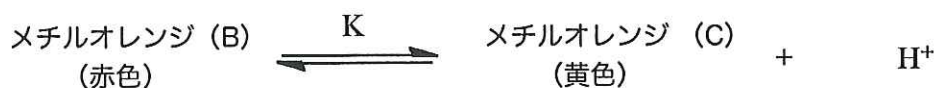
問2 スルファニル酸(A)の構造式を例にならって書け。



問3 下線部②の反応は、何と呼ばれるか。

問4 メチルオレンジ(C)の構造式を例にならって書け。ただし、スルファニル酸と *N,N*-ジメチルアニリンの結合部分は価標を用いて表すこと。

問5 赤色のメチルオレンジ(B)と黄橙色のメチルオレンジ(C)は pH によって構造が互いに変化する。すなわち、下式のような平衡状態にあると考えられる。滴定時にメチルオレンジを指示薬として用いると、メチルオレンジが pH によって変色するのはこのためで、変色域の中ほどでは、(B)と(C)がほぼ1 : 1で存在していると考えられる。



この反応の平衡定数 K が、滴定時の温度で $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であるとする、メチルオレンジ(B)と(C)がモル濃度比1 : 1で存在するのは、pH がいくつするときか。小数点以下第1位まで求めよ。必要ならば $\log 2 = 0.30$ を用いよ。

問6 中和反応で、メチルオレンジを指示薬として用いるのに適しているのは、次のどの場合か。
またそのときの色の変化はどうなるか。適切な組み合わせをア～サの中から選べ。

	適する場合	色の変化
a	0.1 mol/L のアンモニア水を 0.1 mol/L HCl で滴定する	赤から黄
b	0.1 mol/L の酢酸を 0.1 mol/L NaOH で滴定する	赤から黄
c	0.1 mol/L HCl を 0.1 mol/L NaOH で滴定する	赤から黄
d	0.1 mol/L のシュウ酸水溶液を 0.1 mol/L NaOH で滴定する	赤から黄
e	0.1 mol/L のアンモニア水を 0.1 mol/L HCl で滴定する	黄から赤
f	0.1 mol/L の酢酸を 0.1 mol/L NaOH で滴定する	黄から赤
g	0.1 mol/L HCl を 0.1 mol/L NaOH で滴定する	黄から赤
h	0.1 mol/L のシュウ酸水溶液を 0.1 mol/L NaOH で滴定する	黄から赤

ア a と f イ a と g ウ a と h エ b と c オ b と d
カ b と e キ c と d ク c と e ケ d と e コ f と h サ g と h

問題 V

A あるトリペプチド（以下、ペプチドAとする）は動植物界に広く存在し、生体内において解毒や酸化防止など重要な役割を担っている。ペプチドAは、以下に示した7種類の α -アミノ酸のうちのいずれかで構成されている。ただし、()内は、 α -アミノ酸を $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$ と表したときの側鎖Rを示す。

- ①グリシン(-H) ②アラニン(- CH_3) ③セリン(- CH_2OH)
 ④フェニルアラニン(- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) ⑤システイン(- CH_2SH)
 ⑥グルタミン酸(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ⑦リシン(- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

ペプチドAを構成するアミノ酸の種類とアミノ酸の配列順序を決定するため、以下の操作1～3を行った。

操作1

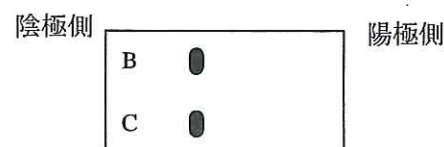
ペプチドAを酸で完全に加水分解したところ、3種類のアミノ酸が生成した。3種類の中の1つのアミノ酸の等電点は、3.2であった。また、1つのアミノ酸は、不斉炭素原子をもたなかった。

操作2

ペプチドAを弱い酸で加水分解したところ、2種類のジペプチド（BおよびC）が生成した。BとCを分離した後、それぞれに濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、その後酢酸鉛(II)水溶液を加えると、いずれも黒色沈殿を生じた。

操作3

ジペプチドBとCの水溶液それぞれを、pH10.0の緩衝液に浸したろ紙に図のように塗布し、電気泳動したところ、BとCはいずれも陽極側に移動したがBの移動度の方が大きかった。



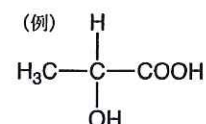
またその後の実験により、ペプチドAのペプチド結合の1つは、アミノ酸の側鎖の部分が結合を形成していることが明らかになった。

問1 操作1のみから、ペプチドAに含まれると推定できるアミノ酸を上記①～⑦からすべて選び番号で答えよ。

問2 操作2で生じた黒色沈殿の化学式を書け。

問3 操作2のみから、ペプチドAに含まれると推定できるアミノ酸を上記①～⑦からすべて選び番号で答えよ。

問4 操作2で生成した2種類のジペプチドB、Cのそれぞれについて、構造式を例にならって書け。ただし、左端には遊離のアミノ基を有するアミノ酸を配置し、ペプチド結合の部分は価標を用いて表せ。また、光学異性体については考慮しないでよい。



- B 構成脂肪酸としてステアリン酸、オレイン酸、およびリノール酸のすべて、またはいずれかを含む油脂 8.84 g を、完全にけん化するには水酸化カリウム 1.68 g が必要であった。同じ油脂 22.1 g にヨウ素を反応させたところ、19.05 g のヨウ素が付加した。この油脂を構成する脂肪酸として最も適当なものは、次のア～カのどれか。ただし、各脂肪酸の示性式は下記の通りである。

ステアリン酸 $C_{17}H_{35}COOH$

オレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$

リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$

- ア. ステアリン酸 1 分子とオレイン酸 1 分子とリノール酸 1 分子
イ. ステアリン酸 2 分子とリノール酸 1 分子
ウ. ステアリン酸 2 分子とオレイン酸 1 分子
エ. オレイン酸 2 分子とリノール酸 1 分子
オ. リノール酸 2 分子とオレイン酸 1 分子
カ. リノール酸 3 分子