

東京女子医科大学 化 学

I. 注意事項

1. 問題は I から V までである。問題 I および II の(A)はマークシート式解答用紙に、問題 II の(B)、および III~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解答用紙には「生物」(だいたい色)と「化学」(ピンク色)の解答欄がある。
- ②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、6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。

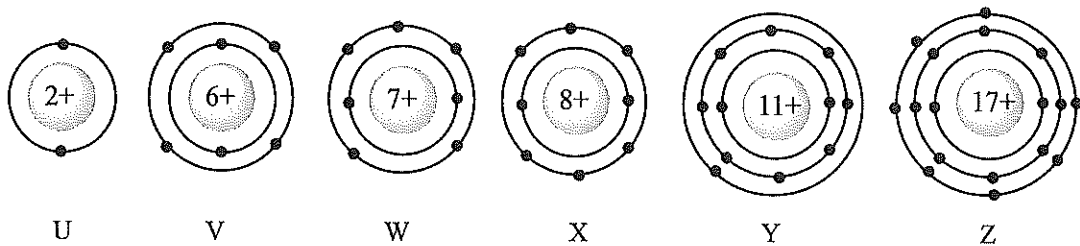
H=1.0 C=12 N=14 O=16 Na=23 Cl=35.5 K=39 Fe=56 Br=80

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

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 1~12 のマーク欄にマークせよ。

問 1 原子の電子配置が下記の模式図で表される元素を記号 U~Z で表す。以下の①~⑥で示した物質の中で、常温常圧下で安定に存在できないものをすべて選べ。解答はア~サから選べ。



- ① U_2 ② VX ③ VZ_4 ④ W_2 ⑤ X_3 ⑥ YZ

- ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ⑥のみ
 キ ①と③ ク ①と⑤ ケ ②と④ コ ④と⑥ サ ⑤と⑥

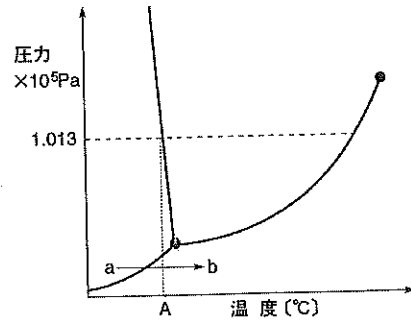
問2 右の図は水の三態の変化を示したものである。次の(あ)(い)の答えとして正しい組み合わせをア～シから選べ。

(あ) Aの温度を何とよぶか。

- ① 沸点 ② 融点 ③ 昇華点
④ 臨界点

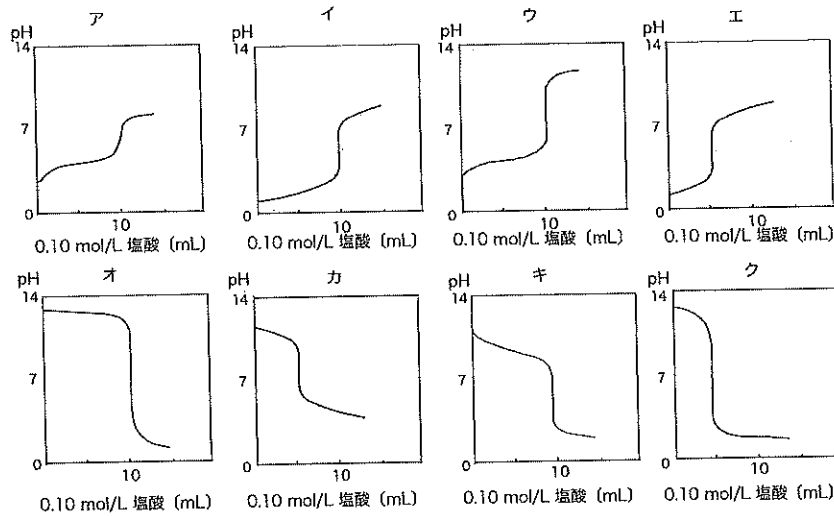
(い) a → b の変化を何とよぶか。

- i 融解 ii 沸騰 iii 凝固
iv 昇華 v 凝縮



- ア ①と i イ ①と ii ウ ①と v エ ②と i オ ②と ii カ ②と iii
キ ②と iv ク ③と i ケ ③と ii コ ③と iii サ ④と iv シ ④と v

問3 0.10 mol/L アンモニア水 10 mL を、0.10 mol/L 塩酸で中和していくとき得られる滴定曲線のグラフとして、最も適切なものをア～クから選べ。

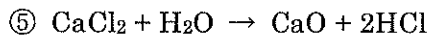
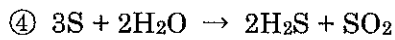
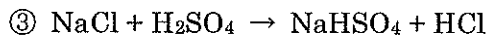
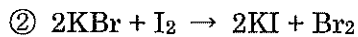
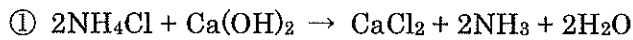


問4 次の記述①～⑤の中で、正しいものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① 黒鉛は共有結合でできており、電気を導かない。
② 塩化カリウムの結晶は、電気を導く。
③ イオン結晶は、無極性の溶媒には溶けにくい。
④ 分子結晶は、共有結合の結晶に比べて融点が高いものが多い。
⑤ イオン結晶は、融解しても電気を導かない。

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

問5 下記の反応式①～⑤の中で、実際に反応が左から右へ進むものをすべて選べ。なお、必要な場合は、適切に加熱を行うものとする。解答はア～サから選べ。



- 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6 塩化鉄(III)の酸性水溶液 10 mL に、十分な量のアンモニア水を加えて沈殿を得た。この沈殿をすべてろ過して取り出し、強熱したところ、酸化鉄(III)の粉末 0.32 g を得た。初めの水溶液中の塩化鉄(III)のモル濃度 [mol/L] を求めよ。最も適当な数値をア～コから選べ。

- ア 0.020 イ 0.040 ウ 0.060 エ 0.080 オ 0.10 カ 0.20
 キ 0.40 ク 0.60 ケ 0.80 コ 1.0

問7 次の①～⑤の記述の中で、内容に誤りのあるものをすべて選べ。解答はア～コから選べ。

① DNAを構成する塩基は、アデニン、グアニン、シトシン、チミンの4種である。

② DNAの2本鎖では、アデニンとチミンは2本の水素結合、グアニンとシトシンは3本の水素結合で塩基対をつくっている。

③ 核酸は、ヌクレオチドどうしがリン酸部分の-OHと糖部分の-OHで縮合重合したものである。

④ DNAにはタンパク質の一次構造を決める情報が暗号化されている。

⑤ DNAの構成成分として、六炭糖の一種であるデオキシリボースが含まれている。

- 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 ②と③ ク ③と④ ケ ③と⑤ コ ④と⑤

問 8 原子量が 24 の金属 M の酸化物を金属に還元したとき、質量が 40%減少した。この酸化物の組成式として最も適当なものはどれか。解答はア～カから選べ。

ア MO イ MO₂ ウ M₂O₃ エ M₂O₅ オ MO₃ カ M₂O₇

問 9 次の記述①～⑤の中で、正しいものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① フタル酸とテレフタル酸は、互いに幾何異性体の関係にある。
- ② 分子式 C₄H₁₀O で表される第三級アルコールには、光学異性体が存在する。
- ③ 分子式 C₃H₄ で表される化合物の異性体には、三重結合をもつものが存在する。
- ④ ベンゼンの水素原子のうち 4 つを臭素原子で置換した化合物は、4 種類存在する。
- ⑤ ジメチルエーテルとエタノールは、互いに構造異性体の関係にある。

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④ サ ③と⑤ シ ④と⑤

問 10 次の①～⑤の記述の中で内容に誤りのあるものをすべて選べ。解答はア～サから選べ。

- ① 酵素リパーゼの基質はアルブミンである。
- ② 酵素が変性すると触媒としての機能を失う。
- ③ Pb²⁺、Hg²⁺、Cu²⁺などの重金属イオンには酵素作用を失活させる性質がある。
- ④ 酵素は、ある特定の物質にしか働かない。これを基質特異性という。
- ⑤ 酵素ペプシンの最適 pH は、唾液に含まれる酵素アミラーゼの最適 pH とほぼ同じである。

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④ ケ ②と⑤ コ ③と④ サ ④と⑤

問 11 次の記述①～⑤の中で、誤っているものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① フラーレン C₆₀ は、球状の分子である。
 - ② スズは、常温で希塩酸に溶けやすい。
 - ③ 鉛は、常温で希塩酸に溶けやすい。
 - ④ 硫化水素は、ヨウ素によって還元される。
 - ⑤ マグネシウムは熱水と反応し、水素が発生する。
- 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⑤ コ ③と④ サ ③と⑤ シ ④と⑤

問 12 濃硫酸を 160～170 °C に加熱しながらエタノールを滴下し、水上置換で捕集して得られる気体を確認するのに、適切な反応をすべて選べ。解答はア～サから選べ。

- ① この気体の入った試験管にバーナーで焼いた銅線を入れて、上下させる。
 - ② ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を入れた試験管中にこの気体を通じ、温める。
 - ③ アンモニア性硝酸銀水溶液を入れた試験管中にこの気体を通じ、温める。
 - ④ 臭素の四塩化炭素溶液を入れた試験管中にこの気体を通じる。
 - ⑤ 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を入れた試験管中にこの気体を通じる。
- 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

問題 II 私たちの身のまわりでは、さまざまな高分子化合物が使われている。特に、結合している官能基の化学変化などにより特殊な機能を発揮するものを機能性高分子化合物と呼び、たとえばイオン交換樹脂や吸水性高分子などが知られている。II-A、II-B の問題について答えよ。

II-A イオン交換樹脂についての次の記述を読み、以下の問 13～問 17 に答えよ。解答はすべてマークシート式解答用紙 13～17 のマーク欄にマークせよ。

一般に、溶液中に存在するイオンを別の種類のイオンと置き換える働きをもつ樹脂をイオン交換樹脂という。【 a 】に少量の *p*-ジビニルベンゼンを加えて【 b 】させると、【 c 】鎖が *p*-ジビニルベンゼンによって架橋された高分子化合物ができる。次に、この高分子化合物を【 d 】で処理すると、ベンゼン環の-Hが【 e 】で置換された【 f 】イオン交換樹脂が得られる。

問 13 空欄【 a 】～【 c 】にあてはまる最も適切な語句として、正しい組み合わせをア～ケから選べ。

	【 a 】	【 b 】	【 c 】
ア	エチレン	付加重合	ポリエチレン
イ	エチレン	縮合重合	ポリエチレン
ウ	エチレン	共重合	ポリエチレン
エ	スチレン	付加重合	ポリスチレン
オ	スチレン	縮合重合	ポリスチレン
カ	スチレン	共重合	ポリスチレン
キ	テレフタル酸	付加重合	ポリエチレンテレフタレート
ク	テレフタル酸	縮合重合	ポリエチレンテレフタレート
ケ	テレフタル酸	共重合	ポリエチレンテレフタレート

問 14 空欄【 d 】～【 f 】にあてはまる最も適切な語句として、正しい組み合わせをア～カから選べ。

	【 d 】	【 e 】	【 f 】
ア	濃アンモニア水	アミノ基	陰
イ	濃硝酸	ニトロ基	陽
ウ	濃硫酸	スルホ基	陰
エ	濃アンモニア水	アミノ基	陽
オ	濃硝酸	ニトロ基	陰
カ	濃硫酸	スルホ基	陽

問 15 【 f 】 イオン交換樹脂を図 1 のように詰めたカラム管に 0.01 mol/L の塩化カルシウム水溶液 5 mL を流した後、純水で十分に洗い流し、100 mL の流出液を得た。流出液の pH として最も近い値をア～サから選べ。ただし、樹脂は十分量が詰まっているものとする。

- ア 2 イ 3 ウ 4 エ 5 オ 6 カ 7
 キ 8 ク 9 ケ 10 コ 11 サ 12

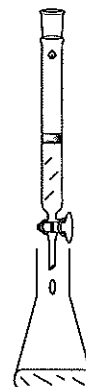


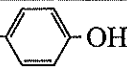
図 1

【 f 】 イオン交換樹脂を図 1 のように詰めた別のカラム管に、次の a～c の 3 種類のジペプチドの混合物を含む水溶液を適量流し、さらに①十分量の純水を流して流出液を得た。

- a グリシンとグルタミン酸が縮合したジペプチド
 b グリシンとチロシンが縮合したジペプチド
 c システインとリシンが縮合したジペプチド

問 16 下線部①の流出液に含まれるジペプチドをすべて選び記号で答えよ。解答はア～キから選べ。必要ならば、一般式 $R-CH(NH_2)-COOH$ で表されるアミノ酸の側鎖(-R)の構造(表 1)を参考にせよ。ただし、これらジペプチド中のアミノ基とカルボキシ基は、水溶液中ではすべてイオン状態になっているものとする。

表 1

アミノ酸	側鎖 (-R)
グリシン	-H
リシン	$-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
グルタミン酸	$-CH_2CH_2COOH$
チロシン	$-CH_2$  -OH
システイン	$-CH_2SH$

- ア a のみ イ b のみ ウ c のみ エ a と b オ a と c
 カ b と c キ a と b と c

問 17 下線部①の流出液について次の(1)~(3)の実験を行った。正しい結果の組み合わせはどれか。解答はア~クから選べ。ただし、結果の組み合わせは(1),(2),(3)の順に並べてある。

- (1) 濃硝酸を加えて熱すると黄色になり、冷却後、アンモニア水を加えて塩基性になると、橙黄色になった。
- (2) 濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、酢酸で中和し酢酸鉛(II)水溶液を加えると、黒色沈殿を生じた。
- (3) 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると赤紫色になった。

ア 正,正,正	イ 正,正,誤	ウ 正,誤,正	エ 正,誤,誤
オ 誤,正,正	カ 誤,誤,正	キ 誤,正,誤	ク 誤,誤,誤

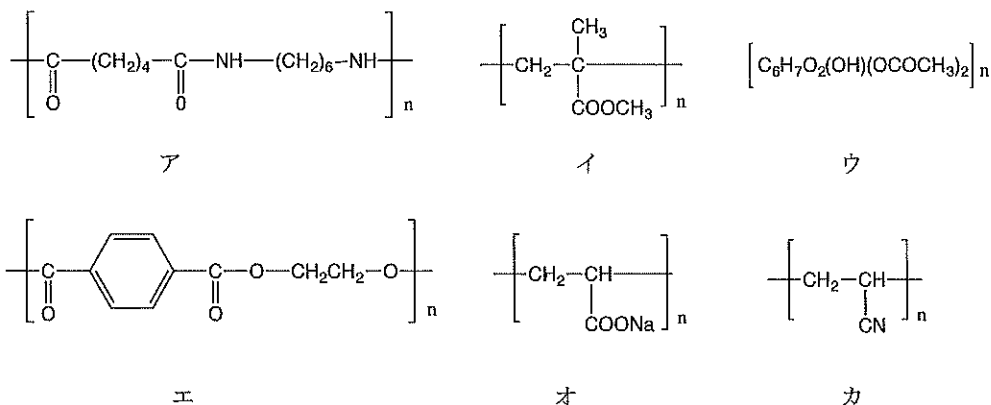
II-B 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。解答は記述用解答用紙の所定の欄に書け。

高吸水性高分子化合物は、水に接触すると短時間に吸水・保水し自身の質量の百倍から千倍の質量の水を吸収・保持することができる。

この性質を利用して紙おむつや砂漠など乾燥地帯の緑化のための土壌保水剤などに利用されている。その構造は、ポリアクリル酸ナトリウムのような親水性の高分子化合物が架橋した、立体網目構造である。

①ポリアクリル酸ナトリウムを素材とした高分子の場合は、一つ一つの網目構造の中には乾燥状態では多数の【 a 】が側鎖として存在する。高分子が水に接触し吸水すると、側鎖の【 a 】は【 b 】と【 c 】に電離する。その結果、側鎖の【 c 】どうしが電氣的に反発しあうので一つひとつの網目の空間が広がり、全体として隙間の多い分子構造になる。その隙間に水が浸透する。また網目の内側は、外側よりイオン濃度が高くなるため、浸透圧が【 d 】なるのでさらに水が浸透しやすくなる。このようにして吸水された水が保持される。

問1 下線部①の構造式として適切なものをア～カから選び、記号で答えよ。

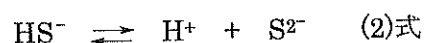
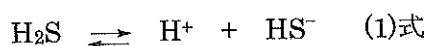


問2 空欄【 a 】～【 d 】に最も適する語句または化学式を下の解答群から選び、記号で答えよ。ただし、同じ語句または化学式を二度使用してはいけない。

- | | | | | |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|
| (ア) $-\text{SO}_3^-$ | (イ) $-\text{COO}^-$ | (ウ) $-\text{COONa}$ | (エ) Cl^- | (オ) H^+ |
| (カ) Na^+ | (キ) $-\text{NH}_3\text{Cl}$ | (ク) $-\text{SO}_3\text{Na}$ | (ケ) $-\text{NH}_3^+$ | (コ) イオン |
| (サ) 小さく | (シ) 大きく | | | |

問題 III 次の文章を読み、文中の \boxed{a} ～ \boxed{g} 内に適切な式、または数値を入れよ。ただし、異なる記号には同じ解答は入らない。解答は、すべて記述用解答用紙の所定の位置に書け。

2価の酸では電離は2段階で起こる。例えば硫化水素の場合は以下のように示される。



この反応で(1)式の電離定数を K_1 、(2)式の電離定数を K_2 とすると、25°Cにおける K_1 、 K_2 はそれぞれ $K_1=9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 、 $K_2=1.3 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ で、2段目の電離定数 K_2 は K_1 に比べると著しく小さい。したがって、硫化水素の水溶液の pH を求める時には、2段目の電離を無視して近似計算ができる。

この考え方で、0.10 mol/L の硫化水素水溶液の pH を求めてみる。ただし、 $\log_{10}95=1.98$ として計算し、pH の値は、小数第一位までとする。

まず、1段目の電離定数 K_1 は次のように表せる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (3)\text{式}$$

また、 H_2S の電離度を α とすると、硫化水素の濃度は、 $[\text{H}_2\text{S}] = \boxed{a} \times \boxed{b}$ [mol/L] と表すことができる。ここで、 H_2S は弱酸なので $1-\alpha \approx 1$ とみなすことができ、 $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$ なので、これらを (3)式に代入して α を含まない式で表すと K_1 は次のように表せる。

$$K_1 = \frac{\boxed{c}^2}{\boxed{a}} \quad (4)\text{式}$$

(4)式の K_1 に $K_1=9.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ を代入すれば、 $[\text{H}^+] = \boxed{d}$ mol/L と求められ、 $\text{pH} = \boxed{e} \times \log_{10} \boxed{f}$ と変形できる。したがってこの溶液の pH は \boxed{g} と求められる。

問題 IV 次の文を読み、以下の問いに答えよ。解答は、記述式解答用紙の所定の位置に書け。

標準水素電極とは、水素イオン濃度 1 mol/L の塩酸中に白金電極を浸し、その表面に 25°C で 1.013×10^5 Pa (1atm) の水素ガスを吹きつけたもので (図 1 の左側の電解槽)、その表面では、① の式で表される平衡が成立する。この水素電極と、ある金属 M をその金属の陽イオン M^{n+} の 1 mol/L 水溶液に浸した電極 (図 1 の右側の電解槽) を塩橋で接続すると、標準水素電極の電位を 0 V として両極間の電位差を測定することができる。これを標準電極電位とよび、記号 E^0 で表す。この標準電極電位の数値の例を表 1 に示した。

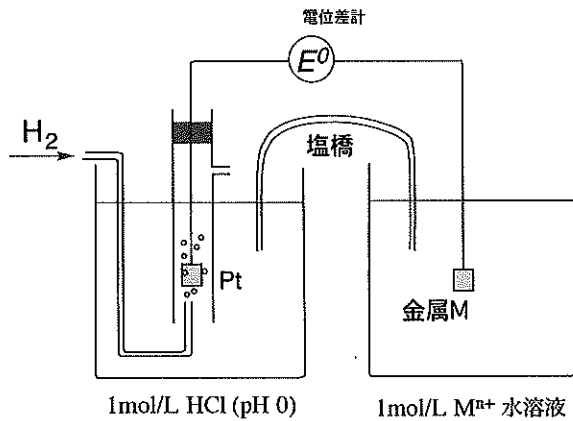


図 1

表 1

金属	E^0 [V]
Zn	- 0.763
Fe	- 0.440
Cu	+ 0.340

問 1 ① にあてはまる電子を含むイオン反応式を示せ。

問 2 標準電極電位は、金属のイオンになりやすさの指標となる。標準電極電位の大小とイオン化傾向の大小の関係についてどのようなことが言えるか。25 字以内で書け。

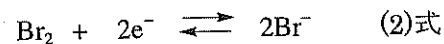
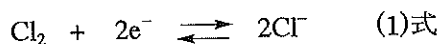
問 3 標準電極電位の大きさと、その金属イオンの還元されやすさには一定の関係がある。

Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} の還元されやすさの大小は次のどれか。番号で答えよ。

- ① $Zn^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+}$ ② $Zn^{2+} > Cu^{2+} > Fe^{2+}$ ③ $Fe^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$
 ④ $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ ⑤ $Cu^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+}$ ⑥ $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+}$

問 4 ダニエル電池の起電力は、理論的には、標準電極電位から求めることができる。ダニエル電池の理論上の起電力を求める計算式を表 1 の値を用いて書け。計算はしなくてよい。

問5 標準電極電位は、金属だけでなく、あらゆる酸化剤、還元剤について求めることができる。例えば、

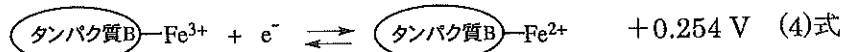
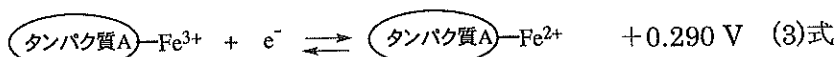


(1)式で表される反応の標準電極電位は、+1.36 V である。このとき(2)式で表される反応の標準電極電位は、+1.36 V より (①) といえる。すなわち、(1)(2)式において、標準電極電位の大きな電極反応のハロゲン単体ほど (②) 酸化剤であるといえる。

(①) (②) にあてはまる語句の組み合わせを下の a ~ d から選び、記号で答えよ。

	①	②
a	大きい	強い
b	大きい	弱い
c	小さい	強い
d	小さい	弱い

問6 生体内では、細胞内のミトコンドリアで ATP が合成されているが、その過程では、電子伝達系という反応系が重要な役割を担っている。この反応系の途中では、タンパク質 A やタンパク質 B に結合した鉄イオンに関して、(3)(4)式で表される酸化還元反応が起こっている。



ここに示した電位は、生体内の標準状態における標準電極電位である。(3)式と(4)式が二つの電極反応であると考え、(3)式と(4)式で表される二つの電極をつないで電池を作った場合、生体内の標準状態において、電子はどちらからどちらに流れると考えられるか。正しい方を選び記号で答えよ。

(ア) (3) から (4) (イ) (4) から (3)

問題 V 次の文を読んで、問 1～6 に答えよ。解答は記述用解答用紙の所定の位置に記入せよ。

①化合物 A は、炭化カルシウムに水を加えることにより生じる無色無臭の気体である。A に硫酸水銀(II)を触媒として水を付加させると、不安定な化合物 B を経て、ただちに B の構造異性体の化合物 C に変化する。C は工業的には、化合物 D を塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒として空気酸化することにより製造されている。C を酸化すると化合物 E を生じる。

化合物 A を赤熱した鉄と接触させると、化合物 F が生じる。F は特有のにおいをもつ無色の液体である。F に光（紫外線）を当てながら塩素を作用させると、化合物 G を生じる。

触媒を用いて化合物 A と E を反応させると②熱可塑性樹脂の原料となる化合物 H を生じる。

問 1 化合物 A、D、F の名称を示せ。

問 2 化合物 B、C、G、H の構造式を例にならって書け。

問 3 下線部①の反応式を示せ。

問 4 化合物 A、C、D、E、F、G、H のうち、すべての原子が同一平面上にあるものをすべて選び、記号で示せ。

問 5 下線部②に関して、化合物 H を原料とする熱可塑性樹脂の名称を書け。

問 6 6.5 g の化合物 A を十分な量の臭素の四塩化炭素溶液に通じたところ、化合物 I を生じた。I の名称と、この時に反応した臭素 Br_2 の質量 [g] を有効数字 2 桁で求めよ。

