

東京医科歯科大学 医学部 前期
歯学部

平成 26 年度入学者選抜個別(第 2 次)学力検査問題

理 科

注 意 事 項

1. 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. この冊子は、全部で 29 ページあり、第 1～3 ページは下書用紙です。下書用紙は切り離してはいけません。
3. 解答用紙は、問題冊子と別に印刷されているので、誤らないように注意しなさい。
4. 解答は、必ず解答用紙の指定された欄内に記入しなさい。点線より右側には何も記入しないこと。
5. 入学志願票に選択を記載した 2 科目について解答しなさい。選択していない科目について解答しても無効です。
6. 各解答用紙には、受験番号欄が 2 か所ずつあります。それぞれ記入を忘れないこと。
7. 解答用紙は、記入の有無にかかわらず、机上に置き、持ち帰ってはいけません。この冊子は持ち帰りなさい。
8. 落丁または印刷の不鮮明な箇所があれば申し出なさい。

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12 N = 14 O = 16.0 Na = 23

S = 32 Cl = 35.5 Mn = 55 Zn = 65 I = 127

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

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

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

$\sqrt{2} = 1.41$ $\sqrt{3} = 1.73$ $\sqrt{5} = 2.24$

$\sqrt[3]{2} = 1.26$ $\sqrt[3]{3} = 1.44$ $\sqrt[3]{12} = 2.29$

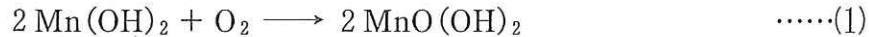
数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 次の文章を読み、下の各問に答えよ。

河川の水質汚濁の指標として、溶存酸素量(DO)や生物化学的酸素要求量(BOD)などがある。一般に清浄な河川では、DOは温度、気圧、および溶存塩類濃度^(a)に応じて飽和酸素量に近い値を示すが、水質汚濁が進み水中の有機物が増えると、好気性微生物による有機物の分解に伴って多量の酸素が消費され、水中のDO値が減少する。BODは試料水に含まれる有機物が水中に存在する好気性微生物によって分解される間に消費される酸素量のことである。BOD値は試料水を密閉容器中に一定温度で一定時間保ったときのDOの減少量から求め、一般的に20℃で5日間保った場合のBOD値をBOD₅(mg/L)として用いることが多い。

以下のようにBOD₅測定を行った。ある河川より試料水を採取し、直ちに空気が入らないように100 mLの密閉容器(共栓つき試料びん)2本にそれぞれ正確に100 mL入れ、栓をした。直後に、1つの試料びん(A)中の試料水に2.0 mol/L硫酸マンガンMnSO₄水溶液0.5 mLと塩基性ヨウ化カリウム溶液(15%ヨウ化カリウムを含む70%水酸化カリウム水溶液)0.5 mLを静かに注入し、栓をしたところ、溶液中でMn(OH)₂の白色沈殿が生じた。つづいて、栓を押さえ

ながら試料びんを数回転倒させて、沈殿がびん内の溶液全体に及ぶように混和すると、沈殿の一部が試料水中のすべての溶存酸素と反応して、褐色沈殿のオキシ水酸化マンガン $\text{MnO}(\text{OH})_2$ に変化した。



その後、試料びん内に 5.0 mol/L 硫酸 1.0 mL を速やかに注入し、密栓して溶液をよく混ぜると、以下の反応が起こり、褐色沈殿は完全に溶解し、ヨウ素が遊離した。



この試料びん中の溶液をすべてコニカルビーカーに移し、ヨウ素を 0.025 mol/L チオ硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定したところ、^(b) 3.65 mL 滴下したところで終点に達した。



一方、もう 1 つの試料びん(B)中の試料水 100 mL は密栓したまま、暗条件下で 20 °C で 5 日間保った後に、上記と同様の操作を行ったところ、0.025 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液の滴下量は 1.52 mL であった。

滴下量から、採取直後の試料びん(A)および 20 °C で 5 日間保管後の試料びん(B)中の DO をそれぞれ求め、これらの値から、この河川試料水の BOD_5 値 (mg/L) を求めた。

問 1 次の文章の空欄 に適切な数値または語句を書け。

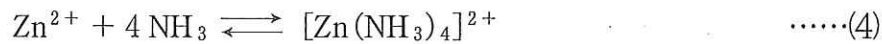
(i) 式(1)の反応において、Mn の酸化数は ア から イ に変化した。

(ii) チオ硫酸イオン $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は四面体構造をとり、含まれている 2 個の S 原子のうち、四面体の中心の位置にくる S の酸化数は硫酸イオン中の S と同じ ウ であり、頂点の位置にくる S の酸化数は エ である。式(3)の反応によって、四面体の中心にある S 原子の酸化数は変化しないが、頂点の S 原子は酸化数が オ に変化し、2 個のチオ硫酸イオンの頂点の S 原子どうしがジスルフィド結合を形成し、1 個の四チオン酸イオン $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ になる。したがって、この反応において、チオ硫酸ナトリウムは I_2 に対して カ 剤として働く。

- 問 2 下線部(a)について、20℃で酸素の分圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、酸素の水に対する溶解度は $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であった。空気中には酸素が体積百分率で 21.0% 含まれるとして、20℃で大気圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下において、水 100 mL に溶解できる酸素量(飽和溶存酸素量) (mg) を有効数字 3 桁で求めよ。
- 問 3 下線部(b)の滴定で、終点を正確に判断するためにはどのような工夫をする
とよいか。その方法を示せ。また、その方法では、終点でどのような変化が
見られるか。
- 問 4 問 2 で計算した飽和溶存酸素量のすべてを滴定するのに必要な 0.025 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液の液量を有効数字 2 桁で求めよ。
- 問 5 採取直後の試料びん(A)および 20℃ で 5 日間保管後の試料びん(B)の試料水 100 mL 中の DO (mg) をそれぞれ求め、この河川試料水の BOD_5 値 (mg/L) を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、加えた試薬の液量は無視してよいものとして、計算せよ。
- 問 6 この河川水に含まれていた有機物がグルコースのみであり、含まれるすべてのグルコースが水中の好気性微生物の好気呼吸によって二酸化炭素と水に完全に分解されたと仮定すると、問 5 で求めた BOD_5 値から、5 日間で分解されるグルコースの濃度 (mg/L) を有効数字 2 桁で求めよ。

2 亜鉛に関して〔A〕〔B〕の問題に答えよ。

〔A〕 水酸化亜鉛は水に溶けにくく、25℃で溶解度積は、 $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-17}$ (mol/L)³である。また、水酸化亜鉛はアンモニア水に溶けやすい。その理由は、亜鉛イオンがアンモニアと錯イオンを形成するためと考えられる。



式(4)に質量作用の法則もしくは化学平衡の法則をあてはめると、

$$\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K_f = 2.9 \times 10^9 (\text{mol/L})^{-4} \quad (25^\circ\text{C}) \quad \dots\dots(5)$$

になる。 K_f はこの平衡式の平衡定数である。ここでは錯体はアンモニア4分子のものだけができるものと考えてよい。

問 7 水酸化亜鉛の飽和水溶液の濃度 (mol/L) を有効数字 2 桁で求めよ。

問 8 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の(ア)名称、(イ)水溶液の色を記せ。

問 9 水酸化亜鉛 0.099 g を 1.0 mol/L アンモニア水溶液 10 mL に溶解したとき、溶液中の(ア) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ と(イ) $[\text{Zn}^{2+}]$ を有効数字 1 桁でそれぞれ求めよ。アンモニアの揮発による減少はないものとする。アンモニアは



により一部 NH_4^+ が生じるが、ここではその影響は無視してよい。

〔B〕 電力を貯蔵するために研究開発された電池に、亜鉛が利用されている。その1つに亜鉛—塩素電池がある(図1)。この電池の放電および充電における反応は次式に示す通りである。



極板には亜鉛と多孔質の炭素電極が使われている。電解液槽には塩化亜鉛水溶液を貯蔵し、塩素を水和物としてタンクに貯蔵している。放電時には、亜鉛極では亜鉛はイオンとして溶出し、炭素電極では吸着している塩素が塩化物イオンになる。充電時には亜鉛極では亜鉛の析出が起こり、炭素極では塩素が発生する。発生した塩素はポンプAでタンクへ送られる。塩素を水和物として固定するために、タンク内を5℃に冷やしておく。

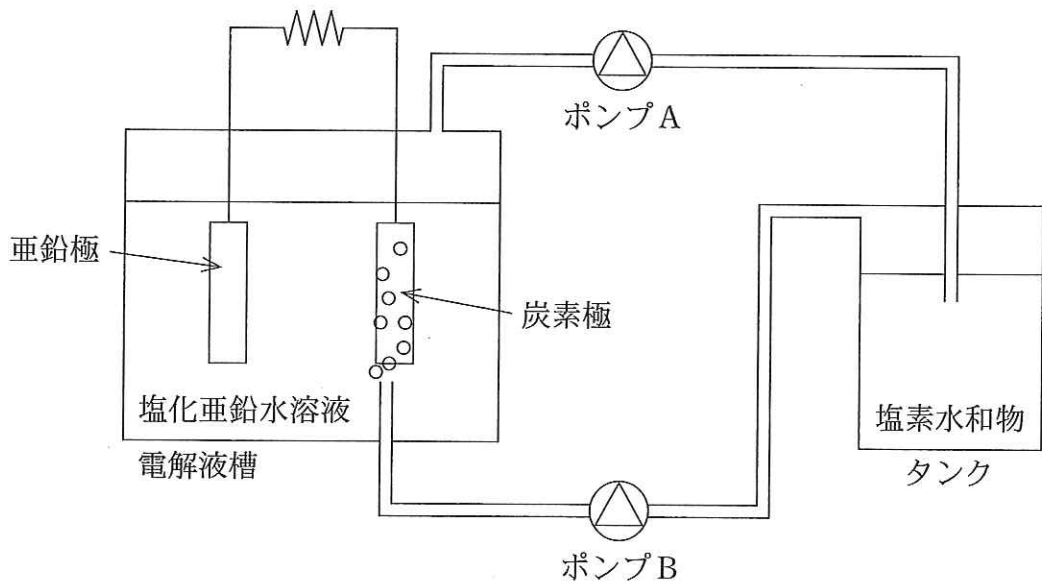


図1 亜鉛—塩素電池

問10 充電時における(ア)亜鉛極、(イ)炭素極での反応を電子 e^- を含む反応式で示せ。

問11 充電により塩素が 1.0 mol 発生した。このとき電池内に蓄えられた電気量は何クーロンか。有効数字2桁で答えよ。

問12 亜鉛—塩素電池の放電を行う時は、タンクをどのようにすればよいか。その理由も含めて説明せよ。

問13 亜鉛—塩素電池を放電させたところ、電子 2.0 mol に相当する電気量が発生した。このときの塩化亜鉛の濃度 (mol/L) を有効数字 2 桁で求めよ。放電前の電解液には 1.0 mol/L 塩化亜鉛水溶液が 2.0 L 入っており、放電による電解液の体積変化は無視できるものとする。

3 次の文章を読み、下の各問に答えよ。

液体の水の内部では、水分子どうしの相互作用によりネットワークが形成され(c)ている。個々の水分子は周囲の水分子からの引力を受けているが、その力の総和は釣り合っている。一方、空気と接している表面(界面)の水分子では、周囲の水分子からの引力が釣り合わず、総和として内向きの力を受ける。そこで、水は表面にある水分子の数、すなわち表面積を最小にする性質をもつ。草の葉の上の水滴が球形になるのはこのためである。これを水の表面張力という。

図2は2種類のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(75℃)について、溶質の濃度(単位: mol/L)と、表面張力(単位: Pa・m)の関係を示している。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの濃度が増加するに伴い、水の表面張力(d)は著しく低下した。このような性質は界面活性と呼ばれる。しかしドデシル(e)ベンゼンスルホン酸ナトリウムがある濃度以上になると、表面張力の値はほとんど変化しなくなった。一方、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(f)の場合にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの場合に比べて水の表面張力の低下は緩やかに起こった。

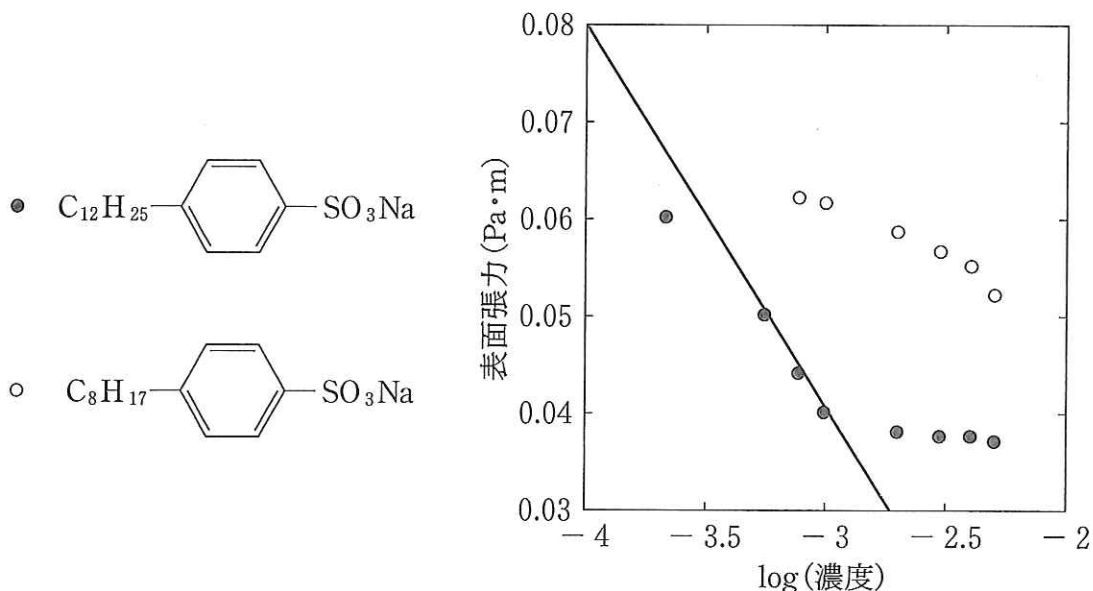


図2 アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液における溶質濃度と表面張力との関係
横軸は濃度 (mol/L) を常用対数で表示しており、無次元である。

問14 下線部(c)について、このネットワークの形成に関与する化学結合は何か。
 またこの化学結合は水1分子に対していくつ形成されるか。固体の水(氷)の構造に基づいて、整数で答えよ。

問15 (ア)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよび(イ)オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液のpHはそれぞれ酸性、中性、塩基性のいずれを示すか。

問16 ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの疎水性部分を棒で、親水性部分を丸で簡略化して示した場合に、下線部(d)の状況は図3のA—Dのうちどれに相当するか。

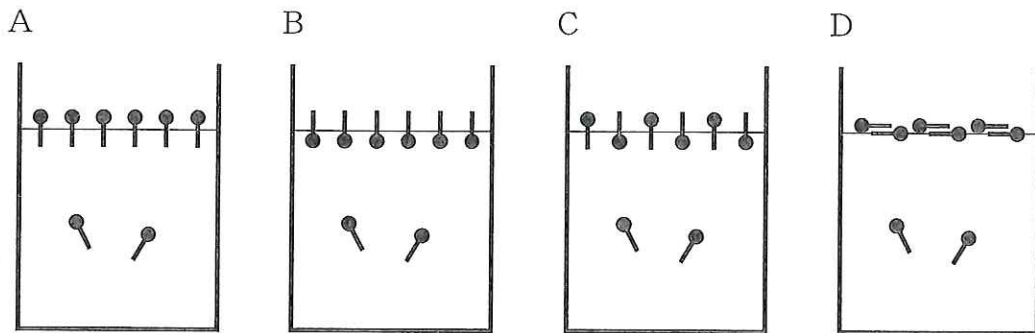


図3 ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの挙動

問17 下線部(e)の状況について図を用いて説明せよ。ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの構造を問16の場合と同様に簡略化して示せ。

問18 下線部(f)の理由を説明せよ。

問19 表面張力の測定結果を用いて、溶質分子が水溶液の表面を占有する面積を求めることができる。図2の直線の傾きを P とすると、表面の単位面積あたりに存在するドデシルベンゼンスルホン酸イオンの物質量 Q (単位は mol/m^2) は

$$Q = - \frac{P}{2 \times 2.3 \times R \times T}$$

で表される。 R は気体定数、 T は絶対温度 (K) とする。水溶液の表面においてドデシルベンゼンスルホン酸イオンが占有する面積を m^2/mol を単位として有効数字 2 桁で答えよ。