

東京大学

化学

問題

2016年度入試

【学部】 教養学部、理学部、工学部、農学部、医学部、薬学部
【入試名】 前期日程
【試験日】 2月26日



「過去問ライブラリーは、(株) 旺文社が刊行する「全国大学入試問題正解」を中心とした過去問、研究・解答(解答・解説)を掲載しています。本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は、(株) 旺文社または各情報提供者に帰属します。本サービスに掲載の全部または一部の無断複製、配布、転載、譲渡等を禁止します。各設問に対する「研究・解答」は原則として旺文社が独自に作成したものを掲載しています。掲載問題のうち★印を付したものは、著作権法第67条の2第1項の規定により文化庁長官に裁定申請を行った上で利用しています。

裁定申請日 【2017年】 8/1 【2018年】 4/24、9/20 【2019年】 6/20

〔注意〕 解答用紙は、縦 6.5mm 間隔、横 23.5cm の罫線が引いてある。

1 次の I、II の各問に答えよ。必要があれば右の値を用いよ。

元 素	H	C	N	O	Na	S
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	23.0	32.1

I 次の文章を読み、問ア～エに答えよ。気体定数 $R=8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

イオン化合物の水への溶解度は、温度によって変化する。溶解度は、水 100g に溶ける無水物の質量 [g] で表される。溶解度と温度の関係を表した曲線は溶解度曲線とよばれる。図 1-1 は、化合物 A、化合物 B、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) の溶解度曲線である。化合物 A、B の溶解度は、温度上昇とともに単調に増加する。一方、硫酸ナトリウムの溶解度は、 32.4°C より低温では温度上昇とともに単調に増加するが、それより高温では単調に減少する。 32.4°C より低温において水溶液を濃縮すると十水和物 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が析出し、 32.4°C より高温では、水溶液を濃縮すると無水物 (Na_2SO_4) が析出する。

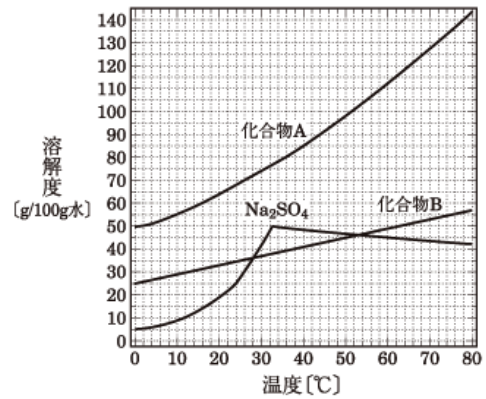


図 1-1 イオン化合物の溶解度曲線

化合物 A のように、溶解度が大きく、かつその温度変化が大きな化合物では、①溶解度の温度変化を利用して不純物を取り除き分離することができる。例えば、化合物 A 70g と化合物 B 15g の混合物から化合物 A を分離する場合について、各化合物の溶解度曲線は混合物の場合でも変わらないとして考えてみる。 80°C の水 100g に混合物を完全に溶かし、加熱して水を蒸発させ水溶液の質量を 135g にした後、 30°C に冷却する。この操作で、化合物 A のみが \boxed{a} g 析出することになる。析出した固体をろ過し、水で固体を洗えば高純度の化合物 A を得ることができる。

〔問〕

ア 下線部①の操作は何とよばれるか、名称を記せ。

イ 空欄 \boxed{a} の値を有効数字 2 桁で答えよ。また、純粋な化合物 A を最大量取り出すには、何℃まで冷却すればよいか答えよ。

ウ 硫酸ナトリウム十水和物に水を加えて水溶液 X を作った。この水溶液 X について以下のことが分かっている。

(1) 水溶液 X の温度を 60°C に保って、さらに無水物を 10g 溶かすとちょうど飽和に達し、それ以上溶けない。

(2) 水溶液 X を 20°C に冷却すると 32.2g の十水和物が析出する。

水溶液 X を作る際に用いた十水和物と水の量はそれぞれ何 g か、有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

エ 32.4°C より高温における硫酸ナトリウムの無水物の溶解反応は、吸熱反応か発熱反応のいずれか答えよ。またその理由を溶解度曲線の傾きをふまえて簡潔に述べよ。

II 次の文章を読み、問オ～クに答えよ。

気液平衡の状態にある液体の飽和蒸気圧は、温度の上昇とともに急激に増大する。図 1-2 は、ヘキサン (C_6H_{14}) と水 (H_2O) の蒸気圧曲線である。②一定の温度では、水よりもヘキサンの方が飽和蒸気圧は高く、一定の圧力では、水の方が沸点は高いことを示している。

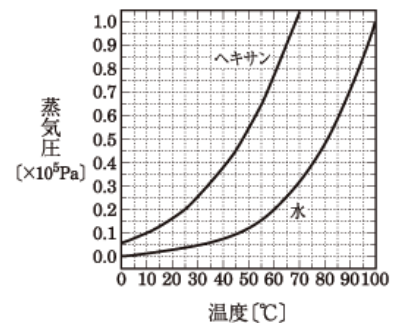


図 1-2 ヘキサンと水の蒸気圧曲線

ヘキサン 0.10mol、水蒸気 0.10mol、窒素 0.031mol からなる 100°C の混合気体を考える。体積と容器内の温度が可変であるピストンを備えた装置にこの混合気体を注入し、その圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で常に一定となるように保ちながら、以下の冷却操作 1～3 を行った。ただし、液体のヘキサンと水は混ざり合わないものとし、窒素はこれらの液体には溶けないものとする。また、気体はすべて理想気体として扱えるものとする。

操作 1：混合気体を温度 100°C から徐々に冷却していくと、体積が減少し、③ある温度で水滴が生じ始めた。

操作 2：さらに冷却していくと、④ 55°C においてヘキサンも凝縮し始めた。

操作 3：さらに冷却していくと、水とヘキサンの 2 種類の液体が徐々に増加した。

〔問〕

オ 下線部②に関して、水の分子量はヘキサンより小さいにもかかわらず、水の沸点はヘキサンより高い。その理由を60字以内で述べよ。

カ 下線部③に関して、水滴が生じ始める温度は何℃か。

キ 下線部④に関して、このときに水蒸気として存在する水の量は何 mol か。有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ク 冷却操作1～3を行った時の、ヘキサンの分圧の変化を示す線の模式図として最も適当なものを、右の図1-3に示す(1)～(6)のうちから一つ選べ。また、そのような変化を示す理由も150字程度で述べよ。

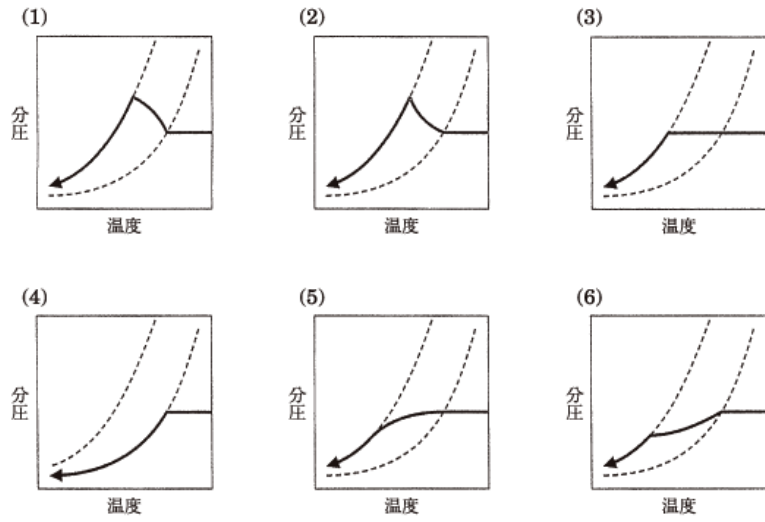


図1-3 ヘキサンの分圧変化の模式図

破線は、図1-2に示したヘキサンおよび水の蒸気圧曲線を示す。

2 次のI, IIの各問に答えよ。

I 次の文章を読み、問ア～問オに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

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

炭素の単体および化合物は、4個の価電子を隣接する原子と共有することで共有結合を形成する。一般に、分子の形状や共有結合性の結晶の構造は価電子の反発の影響を受ける。例えば、①メタン分子は4つの共有電子対の反発を最小とするために正四面体型の形状をとり、水分子は2つの共有電子対と2つの非共有電子

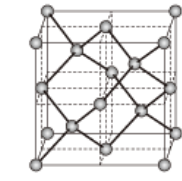


図2-1 ダイヤモンドの単位格子

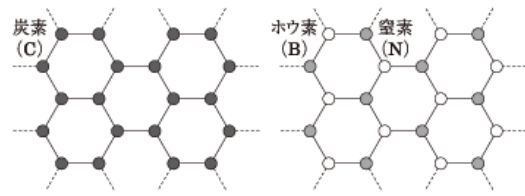


図2-2 グラフェン(左)とh-BNシート(右)の構造

対の反発によって折れ線型の形状となる。②ダイヤモンドは炭素原子が隣接する4個の原子と共有結合を形成した正四面体が連なった構造(図2-1)をとり、電気伝導性を示さない。

黒鉛は、炭素原子が隣接する3個の原子と共有結合を形成し、蜂の巣状の平面構造が積層した構造をとる。黒鉛の一層分からなるシート状の物質はグラフェンとよばれ、ダイヤモンドとは異なり電気伝導性を示す。一方、③六方晶窒化ホウ素の一層分からなるシート状の物質(h-BNシート)は、グラフェンとよく似た平面構造(図2-2)をもつが、電気伝導性を示さない。

炭素の同族元素であるスズは、炭素とは異なり複数の安定な酸化数(+2と+4)を持つことから、その化合物は酸化還元反応に利用できる。例えば、④塩化スズ(II)は還元剤やめっき剤に用いられる。スズは合金の原料としても重要で、⑤スズと鉛を主成分とするはんだは、スズと鉛のいずれの単体よりも融点が低く、他の金属とよくなじむことから金属の接合に用いられてきた。

〔問〕

表2-1 メタンおよび水分子の電子式と分子形状

ア 下線部①を参考にし、以下の分子(1)~(3)について、電子式と分子形状を表2-1にならってそれぞれ記せ。ただし、分子形状については語句群から選んで記せ。同じ語句を繰り返し選んでもよい。

化学式	電子式	分子形状
CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	正四面体
H ₂ O	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H}:\text{O}:\text{H} \\ \vdots \end{array}$	折れ線

(分子) (1) NH₃ (2) CO₂ (3) BF₃

(語句群) 【直線 折れ線 正三角形 正方形 正四面体 三角すい】

イ 下線部②のダイヤモンドの単位格子において、原子を球とみなし、隣接する原子は互いに接しているとす。このとき、単位格子の体積に占める原子の体積の割合(%)を有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

ウ 下線部③に関して、h-BNシートが電気伝導性を示さない理由を、価電子に着目して30字程度で説明せよ。

エ 下線部④に関連した以下の(1)~(5)の文で誤っているものをすべて選べ。

- (1) ニトロベンゼンに塩酸と酸化スズ(II)を加えて加熱すると、アニリン塩酸塩が得られた。
- (2) 過マンガン酸カリウムの酸性水溶液に塩酸酸性の塩化スズ(II)水溶液を加えると、黒色の沈殿が生成した。
- (3) 塩化スズ(II)水溶液に亜鉛板を浸すと、スズが析出した。
- (4) スズをめっきした鉄板に傷を付けて放置すると、露出した鉄が赤色にさびた。
- (5) 酢酸銀(I)の酢酸酸性水溶液に塩化スズ(II)水溶液を滴下すると、塩素ガスが発生して銀が析出した。

オ 下線部⑤に関して、1.0kgのスズを融解した液体を溶媒とし、23gの鉛を均一に溶かした。このスズ-鉛合金の融液を十分ゆっくり冷却すると、図2-3のような温度変化を示した。図2-3中のAで示す時間領域において、単体のスズの場合とは異なり、時間とともに温度が下がる理由を30字程度で説明せよ。ただし、融液から析出する固体は純粋なスズであると考えてよい。また、凝固点が220℃のスズ-鉛合金を得るには、1.0kgのスズ融液に何gの鉛を溶かせば良いかを有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。

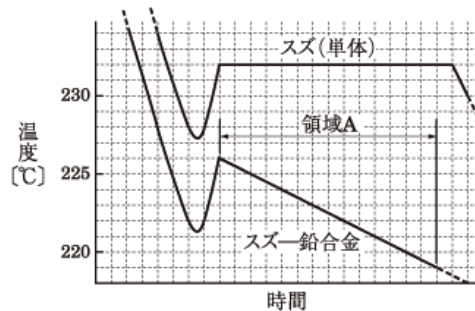


図2-3 単体のスズおよびスズ-鉛合金を冷却した時の温度と時間の関係

II 次の文章を読み、問カ〜ケに答えよ。

周期表の中で水素を除く1族元素をアルカリ金属といい、身近な例としてリチウムやナトリウム、カリウムなどが挙げられる。アルカリ金属の結晶内での原子配列は体心立方格子であり、他の金属に比べて融点が特に低い。

⑥アルカリ金属の融点が低いのは

が弱いからであり、これは金属の単位体積あたりの自由電子の密度が低いためである。また、アルカリ金属は族の下方ほど融点が。これはアルカリ金属のが族の下方にいくほど増大するためと説明できる。

アルカリ金属を十分な量の純酸素ガス中で加熱すると、リチウムは酸化物 Li_2O 、ナトリウムは過酸化物 Na_2O_2 、カリウムは超酸化物 KO_2 を生じる。

⑦超酸化カリウム KO_2 は二酸化炭素と反応して酸素を放出することから、避難用酸素マスクなどに活用されている。

⑧アルカリ金属は水や酸素だけでなく水素とも反応し、イオン性の水素化物を生じる。例えば水素化ナトリウム NaH は、還元剤や塩基として様々な化学反応に活用されている。

アルカリ金属イオンは、酸素原子が環状に配置された王冠形の化合物であるクラウンエーテルと錯イオンを形成する。⑨図2-4に示すクラウンエーテルAは、溶液中でアルカリ金属イオン M^+ と錯イオン $\text{A}\cdot\text{M}^+$ を形成するが、この平衡反応はアルカリ金属イオン M^+ のイオン半径に応じて顕著に異なる平衡定数 K を示す(表2-2)。ここで、クラウンエーテルAと K^+ の反応の平衡定数が最大となるのは、Aの空隙の大きさに対して K^+ の大きさが最適であるためと考えられている。

〔問〕

カ 下線部⑥に関して、～に当てはまる最も適切な語句を以下より一つずつ選べ。

金属結合 共有結合 配位結合 ファンデルワールス力

高い 低い

価電子数 原子半径 電気陰性度 ファンデルワールス力

キ 下線部⑦に関して、この反応の化学反応式を記せ。また、超酸化物イオン O_2^- に含まれる全電子数を記せ。

ク 下線部⑧に関して、水素化ナトリウムを構成するナトリウムと水素のどちらが陽イオン性が強いかを答え、その理由を30字程度で説明せよ。また、水素化ナトリウムと水が反応する際の化学反応式を記せ。

ケ 下線部⑨に関して、表2-2のクラウンエーテルBが錯イオン $\text{B}\cdot\text{M}^+$ を生成する反応の平衡定数が最大となるアルカリ金属イオン(Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+)を予想せよ。また、その根拠を100字以内で説明せよ。必要であれば図を用いてもよい。ただし図は字数に数えない。

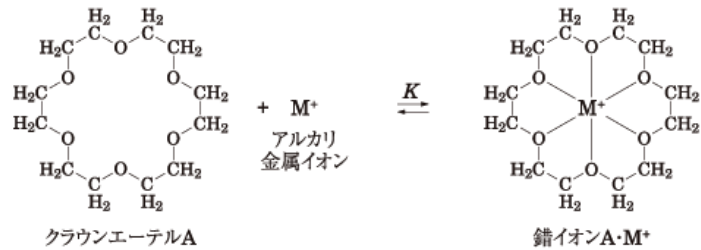


図2-4 錯イオン $\text{A}\cdot\text{M}^+$ が形成される反応

溶液中に存在する陰イオンや溶媒分子は省略されている。図中の K はこの反応の平衡定数を示す。

表2-2 クラウンエーテルA, Bと各アルカリ金属イオンの反応の平衡定数 K

陽イオン(イオン半径)	平衡定数 K [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$]の常用対数 $\log_{10} K$	
	<p>クラウンエーテルA</p>	<p>クラウンエーテルB</p>
Li^+ (0.076nm)	3.0	
Na^+ (0.095nm)	4.4	
K^+ (0.13nm)	6.0	
Rb^+ (0.15nm)	5.3	
Cs^+ (0.17nm)	4.8	

クラウンエーテルA, B内の黒点は中心を表し、両矢印はクラウンエーテルの中心と酸素原子の中心の距離を示す。

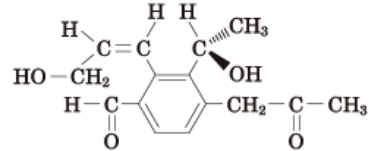
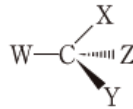
3 次の I, II の各問に答えよ。必要があれば以下の値を用い、構造式は例にならって示せ。

不斉炭素原子まわりの結合の示し方：

C, W, X は紙面上に, Y は紙面の手前に, そして Z は紙面の奥にある。

元素	H	C	N	O	Na
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	23.0

(構造式の例)



I 分子式が $C_{10}H_{10}O_4$ である芳香族化合物 A

の構造を決定するため、以下に示す実験 1～5 を行った。問ア～オに答えよ。

なお、空気中の二酸化炭素の溶解の影響、水の蒸発の影響、および化学反応に起因する溶液の容積変化の影響については、無視できるものとする。また、 25°C における水のイオン積 K_w は $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 、気体はすべて理想気体とし、標準状態における 1 mol の体積は 22.4 L である。

実験 1：化合物 A をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて穏やかに加熱すると、銀が析出した。

実験 2： $0.250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液 10.0 mL を、①ホールピペットを用いて②メスフラスコに移した。次に、このメスフラスコに水を加えてよく振った後に静置する操作を繰り返し、最終的にメスフラスコ上部に描かれた標線に溶液量を合わせることによって、 500 mL の希釈水酸化ナトリウム水溶液をつくった。

この希釈水酸化ナトリウム水溶液 50.0 mL を、③ホールピペットを用いて④三角フラスコに移した。ここに化合物 A 19.4 mg を加えてしばらく攪拌したが、化合物 A はほとんど溶けなかった。しかし、三角フラスコを加熱すると化学反応が起こり、完全に溶解した。この溶液を 25°C に冷却してから pH を測定したところ、 11.0 であった。

実験 3：実験 2 の生成物を分析したところ、不斉炭素原子を含まない化合物 B のナトリウム塩であり、その分子式は $C_8H_7O_3Na$ であった。

実験 4：実験 2 で得られた pH が 11.0 の溶液に、標準状態で 1.12 mL の二酸化炭素をゆっくり吹き込んで中和反応を行った。その後、この溶液に対してエーテルによる抽出操作を行ったが、化合物 B はナトリウム塩のまま水層にとどまっていた。

実験 5：単離した化合物 B を少量の濃硫酸を含むエーテルに加えて穏やかに温めると、化合物 C が生成した。なお、化合物 B と化合物 C を構成する炭素原子の数は同じであった。

(問)

ア 実験 2 の下線部①～④のガラス器具の使用準備として、明らかに不適切な操作を以下の(1)～(4)から選び、その理由を簡潔に説明せよ。

- 下線部①のホールピペットの内部を、 $0.250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の水酸化ナトリウム水溶液でよくすすいだ(共洗いした)。
- 下線部②のメスフラスコとして、内側が水でぬれているものをそのまま使用した。
- 下線部③のホールピペットを、室温で長時間放置して乾燥状態とした。
- 下線部④の三角フラスコを、希釈水酸化ナトリウム水溶液で共洗いした。

イ 与えられた分子式と実験 2 の結果から、化合物 A に存在することがわかった官能基の名称とその個数を示せ。

ウ 実験 4 で行った中和反応の化学反応式を示せ。

エ 化合物 A および化合物 C の構造式を示せ。

オ 上記の実験の報告書(レポート)を作成した。報告書を作成する上で明らかに不適切なものを、以下の(1)～(5)から二つ選べ。

- 薬品が飛散したときに手と眼球への付着を避けるため、手袋と保護眼鏡を使用したことを記載した。
- 実験 1 において銀が析出した様子は、参考書に載っていた類似の反応の様子とは異なっていた。そこで、参考書に載っていた様子をそのまま記載した。
- 実験 2 において、実験書には 25°C で pH を測定するように書かれていたが、実際には 40°C で測定を行ってしまった。そこで、測定は 25°C ではなく 40°C で行った、と記載した。
- 実験 2 の生成物の分子式を同じ操作で三回繰り返し求めたところ、一回目と二回目は $C_8H_7O_3Na$ 、三回目は $C_8H_{11}O_3Na$ となったため、三回目は失敗と判断した。そこで、二回分析して組成式が $C_8H_7O_3Na$ となった、とだけ記載した。
- 別の実験によってわかった化合物 C の性質と、参考書に書かれていた化合物 C の性質を比較した内容を、考察として記載した。

II 次の文章を読み、問カ～コに答えよ。

図 3-1 に示すアドレナリン(L1)は、L-チロシンから作られる生体分子である。L1 は、体の中のタンパク質であるアドレナリン受容体(R)と結合して、心拍数や心収縮力の増加などの生理作用を引き起こす。

ここではL1とRの結合について考える。L1はRの特定の立体構造をとる部位に適合し、⑤図3-2に示すように主にイオン結合、水素結合、ファンデルワールス力によ

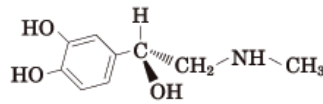


図3-1 L1の構造式

てRと複合体を形成する。一方、図3-2をもとに考えると、L1の⑥鏡像異性体(光学異性体)は、L1に比べてRに□a結合する。

L1と似た構造をもつある医薬品(L2)は、化合物Dから合成される。このL2はRに結合し、L1の生理作用を阻害する。このため、L2は狭心症や不整脈の治療に用いられる。L1、L2、およびL2の原料であるDについて、以下の実験を行った。

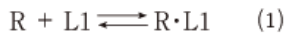
実験6：Dは、炭素と水素と酸素からなる分子量144.0の化合物であり、ある量を完全燃焼させたところ、二酸化炭素165.0mgと水27.0mgが得られた。

実験7：Dに塩化鉄(Ⅲ)の水溶液を加えると、紫色の呈色反応を示した。Dの炭素原子はすべてベンゼン環の炭素原子であり、水素原子が結合していない炭素原子が三つ連続して並んだ部分構造があることがわかった。

実験8：L2の構造式を調べると以下のとおりであり、□bはDのヒドロキシ基から水素原子を取り除いた構造であることがわかった。

実験9：図3-3に示すように、膜に吸着させたRにL1を結合させる実験を行った。このとき、Rに対してL1の量は十分に多いので、結合していないL1のモル濃度[L1]は一定とみなせるものとする。一つのRにはL1が一つだけ結合し、⑦L1の生理作用はすべてのRに対して何%のRがL1と結合しているかを示す結合率(%)に依存する。Rに対するL1の結合率が80%になったとき、[L1]は□cであった。

ただし、この実験においては式(1)が成り立ち、平衡定数 K_{L1} は式(2)で表される。ここでは、Rは膜の表面に吸着しているが水溶液中に均一に溶解している溶質と同様に扱ってよいものとし、また、結合していないRのモル濃度およびRとL1の複合体R・L1のモル濃度を、それぞれ[R]および[R・L1]と表す。



$$K_{L1} = \frac{[R \cdot L1]}{[R][L1]} \quad (2)$$

実験10：図3-4に示すように、L2はL1の代わりにRと結合しようとする(競合)。実験9の水溶液にさらにL2も加え、L1とL2を競合させてL1がRに結合することを妨げる実験を行った。一つのRにはL1またはL2のどちらか一つだけが結合する。L2はL1に比べてRと□d結合し、平衡定数 K_{L2} は K_{L1} の1000倍の大きさであった。[L1]は実験9のときと同じ□cとし、さらに結合していないL2のモル濃度を[L2]を□eとしたところ、平衡状態においてすべてのRに対してL1と結合しているRの割合を示す結合率は10%であった。

ただし、この実験においては、式(1)および式(2)と同時に、式(3)も成り立ち、平衡定数 K_{L2} は式(4)で表される。ここでは、Rは実験9と同様に扱えるものとし、結合していないRのモル濃度およびRとL2の複合体R・L2のモル濃度を、それぞれ[R]および[R・L2]と表す。



〔問〕

カ □a, □dにあてはまる適切な語を選択肢(1)~(3)からそれぞれ選べ。ただし、同じ選択肢を繰り返し選んでもよい。

(1) 強く (2) 同じ強さで (3) 弱く

キ 下線部⑤について、図3-2のRを構成するアミノ酸の中で、pHが7.4でL1の-NH₂⁺とイオン結合していると考えられる側鎖をもつものを、選択肢(1)~(6)の中からすべて選べ。

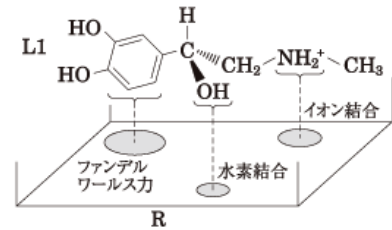


図3-2 L1とRとの結合の模式図

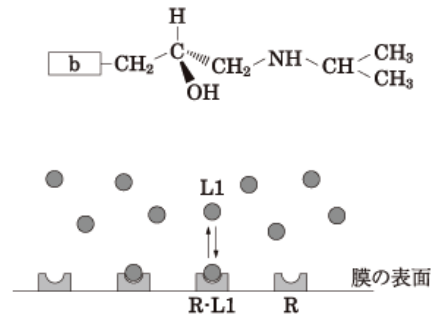


図3-3 RにL1を結合させる実験の模式図

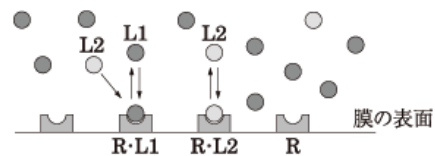
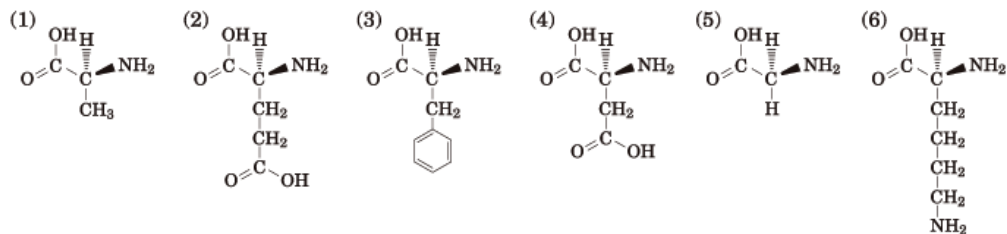
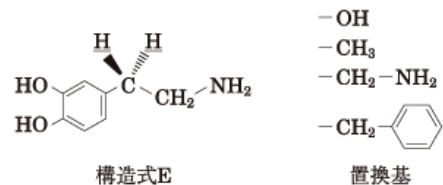


図3-4 RにL1とL2を同時に結合させる実験の模式図



ク 下線部⑥に関連して、右に示す構造式Eの下線を引いた水素原子の1個または2個を、右に示す4個の置換基のいずれかと置き換えた場合、不斉炭素原子をもつ構造式は何通りできるか答えよ。ただし、鏡像異性体は別の構造として数えるものとする。



ケ 化合物Dの構造式を示せ。答えに至る過程も示せ。

コ , にあてはまる値を K_{L1} を用いて表せ。

答えに至る過程も示せ。ただし、結合率は下線部⑦で定義される。