

化 学

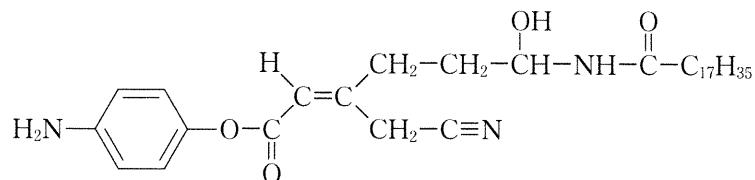
教育学部・医学部・工学部・応用生物科学部

問題冊子

注意事項

1. 試験開始の合図があるまで、問題冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は10ページで、医学部は解答用紙4枚、その他の学部は解答用紙5枚である。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には、ただちに試験監督者に申し出ること。
3. 受験番号は医学部4枚、その他の学部5枚の解答用紙のそれぞれ指定した欄すべてに必ず記入すること。
4. 問題は5題である。教育学部・工学部・応用生物科学部の受験生は、5題すべてに解答すること。
5. 医学部の受験生は、問題 **1** , **2** , **3** , **4** に解答すること。
6. 解答は解答用紙の指定箇所に記入すること。指定箇所以外に記入された解答は採点の対象としない。
7. 解答用紙は持ち帰らないこと。問題冊子は持ち帰ること。
8. 大問ごとに満点に対する配点の比率を表示してある。
9. 必要があれば、次の数値を用いよ。計算結果は、特に指定がない限り有効数字2桁で示すこと。
原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, S = 32.0, Mn = 54.9, Cu = 63.5
アボガドロ定数： $N_A = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$
気体定数： $R = 0.0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$
10. 気体は指定がない限り理想気体としてふるまうものとする。
11. 構造式は、特に指定がない限り、次の例にならい簡略に記すこと。

(例)



1 次の文章を読み、以下の問1から問6に答えよ。

(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

原子の構造は以下のように記述できる。原子の中心には原子核があり正の電荷をもつ。原子核は、正の電荷をもつ **ア** と、電荷をもたない **イ** からなる。**ア** と **イ** の質量はほぼ等しい。原子核の周囲には負の電荷をもつ電子が存在し、原子は電気的に中性となっている。ここで原子核の **ア** の数を原子番号、**ア** と **イ** の数の和を **ウ** という。

元素ごとに原子核中の **ア** の数は決まっているが、**イ** の数が異なる原子が存在する。これらの原子を互いに **エ** であるという。**エ** は、**ウ** が異なるだけで、化学的性質はほぼ同じであるが、**エ** の中には、原子核が不安定で放射線と呼ばれる粒子やエネルギーを出して他の元素の原子核に変わるものがある。この現象を壊変といい、放射線を出す **エ** を特に放射性 **エ** という。

自然界には、**ウ** が 12, 13, 14 の炭素原子(それぞれ ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C と表記する)が存在し、その存在比は、 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 0.989 : 0.011 : 1.2 \times 10^{-12}$ である。このうち、 ^{14}C が放射性 **エ** である。 ^{14}C の場合、原子核に存在する **イ** が電子を放出して **ア** となるような壊変をする。

壊変によって放射性 **エ** が元の量の半分になる時間を半減期という。経過した時間を半減期で割った値を T とすると、もともと存在した放射性 **エ** の原子数は、ある経過時間後には $\left(\frac{1}{2}\right)^T$ 倍になる。半減期は **エ** ごとに決まっており、 ^{14}C の場合は、 5.73×10^3 年である。したがって地球上の炭素に占める ^{14}C の存在比は、時間の経過とともに徐々に減少するように思われるが、実際は宇宙線により常に微量の ^{14}C が生成しているために、環境中の CO_2 に占める ^{14}C の存在比はほぼ一定であると考えてよい。

植物は環境中の CO_2 を取り込んで有機物を作っているため、生きている植物中に含まれる炭素に占める ^{14}C の存在比は一定である。しかし植物が枯れると環境中の CO_2 を取り込まなくなるので、植物中の炭素に含まれる ^{14}C の存在比は徐々に減少する。たとえば、ある遺跡に植物の痕跡があった場合、植物中の炭素に含まれている ^{14}C の存在比を測定することで、遺跡の年代を推定することができる。

^{14}C の存在比を利用した年代測定は以下のように行う。植物試料を CuO とともに加熱し、試料中の炭素を完全に酸化させる。発生した CO_2 を精製した後、水素で還元して炭素の **オ** である黒鉛を得る。黒鉛はダイヤモンドの **カ** である。ここで得られた黒鉛の質量を精密に測定し、 ^{12}C と ^{14}C の存在比を求める。これを現代の ^{12}C と ^{14}C の存在比と比較すれば、試料の年代が推定できる。

- 問 1. ア ~ カ にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。
- 問 2. ^{14}C は壊変して他の元素の原子になる。その原子を ^{14}C の表記を参考にして答えよ。
- 問 3. 人間は 1 分間あたり 15 L の空気を吸い込んでいる。このとき、人間が 1 分間あたりに吸い込んでいる $^{14}\text{CO}_2$ の分子数を求めよ。ただし、 CO_2 は空気中に体積で 0.041 % 含まれるとする。また、吸い込んでいる空気の気圧は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、気温は 27°C とする。
- 問 4. 下線部(a)について、 CO_2 から黒鉛を得る反応を化学反応式で示せ。
- 問 5. ある遺跡から発掘された栗の殻に含まれる炭素中の ^{14}C の存在比を測定したところ、現代の栗の殻の 71 % に減少していた。 $0.71 \doteq \frac{1}{\sqrt{2}}$ として、その遺跡が何年前のものか答えよ。ただし、環境中の ^{14}C の存在比は変動することなく常に一定であると仮定し、産業による CO_2 の排出や大気圏核実験等の影響はないものとする。
- 問 6. 石炭の燃焼により得られる CO_2 には、 $^{14}\text{CO}_2$ がほとんど含まれていない。その理由を 40 字程度で説明せよ。ただし ^{14}C は 1 字とみなすこと。

2 次の文章を読み、以下の問1から問6に答えよ。

(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

金属イオンは特定の陰イオンと反応して、沈殿を生じるものが多い。これらの沈殿は難溶性塩とよばれるが、水にまったく溶けないわけではなく、わずかに溶解する。一般式 A_nB_b で表される難溶性塩を水に加えて混ぜると、ごく一部が溶解して飽和溶液になり次のような溶解平衡が成り立つ。



このとき、水溶液中の金属イオンのモル濃度 $[A^{n+}]$ と陰イオンのモル濃度 $[B^{m-}]$ の積は、温度が変わらなければ、常に一定に保たれる。この値 $[A^{n+}]^a[B^{m-}]^b$ を A_nB_b の溶解度積といい、 K_{sp} で表される。沈殿 A_nB_b が生じるかは、溶液を混合した瞬間のイオンのモル濃度 ($[A^{n+}]$ と $[B^{m-}]$) の積とその塩の溶解度積 K_{sp} の大小関係から判断することができる。

$[A^{n+}]^a[B^{m-}]^b$ ア $\{> | \geq | = | \leq | <\}$ K_{sp} のとき、 A_nB_b は沈殿する。

$[A^{n+}]^a[B^{m-}]^b$ イ $\{> | \geq | = | \leq | <\}$ K_{sp} のとき、 A_nB_b は沈殿しない。

また、一般に、溶解度積 K_{sp} の値が ウ $\{\text{大きい} | \text{小さい}\}$ 物質ほど、溶解度が小さく、沈殿 エ $\{\text{しやすい} | \text{しにくい}\}$ 。

金属イオンと特定の陰イオンとの沈殿反応を利用すると、複数の金属イオンを含む水溶液から、特定の金属イオンを分離することができる。また、高温炎中に金属化合物をいれて、炎の色がその金属元素に特有な色を示す オ を利用して、金属イオンが特定できる。そして、沈殿反応と オ を用いて、多種類の金属イオンを含む水溶液から金属イオンの分離と確認をすることができる。

5種類の金属イオン (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+) の硝酸塩をそれぞれ 0.10 mol/L 含む水溶液 1 を調製した。この水溶液 1 に対して、以下の実験操作を次ページに示した図のように行い、5つのイオンの分離と確認を行った。

[操作 I] 水溶液 1 に塩酸を加えると、沈殿 C が生じた。この沈殿 C をろ過によって分離した。

[操作 II] [操作 I] で得られた水溶液 2 に硫化水素を通じ、水溶液 3 を得た。沈殿として CuS が生じた。

[操作 III] CuS を分離して得られた水溶液 4 を煮沸後、硝酸を加えて加熱し、水溶液 5 を得た。そのとき、沈殿は生じなかった。

[操作 IV] 水溶液 5 にアンモニア水溶液を加えると、沈殿 D が生じた。

[操作V] 沈殿Dを分離して得られた水溶液6に硫化水素を通じ、水溶液7を得た。そのとき、沈殿は生じなかった。

[操作VI] 水溶液7に炭酸アンモニウム水溶液を加えると、沈殿Eが生じた。

[操作VII] 沈殿Eを分離して得られた水溶液8を白金線の先につけ、バーナーの外炎にいった。

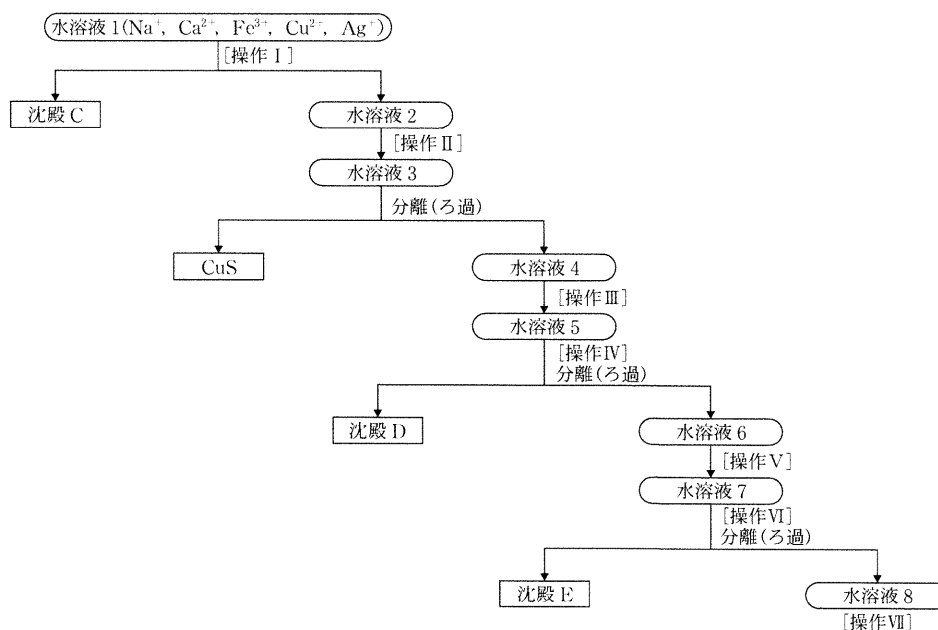


図 実験操作の概略

問 1. ア ~ エ にはあてはまる適切な語句を{ }内から選び、それぞれ答えよ。また、オ にはあてはまる適切な語句を答えよ。

問 2. 沈殿CおよびEの化学式と色を答えよ。

問 3. [操作IV]で起こる反応の化学反応式を示せ。沈殿に↓を記せ。

問 4. [操作III]で煮沸を行わずに[操作IV]を続けたときに起こる反応の化学反応式を示せ。沈殿が生じる場合には、沈殿に↓を記せ。

問 5. [操作VII]を行ったときに呈する炎の色および、水溶液8中に含まれるイオンを答えよ。

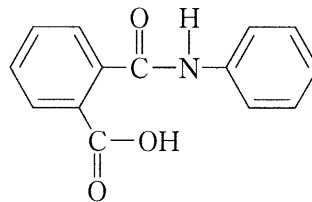
問 6. 水溶液3に溶解している Cu^{2+} の濃度[mol/L]を求めよ。ただし、水溶液3のpHは1.0であり、この溶液に溶解している硫化水素の濃度は、0.10 mol/Lとする。硫化水素は、 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ のように電離し、その電離定数 K_a は $1.2 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$ とする。また、CuSの溶解度積 K_{sp} は $6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$ とする。

3

以下の問1と問2に答えよ。

(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

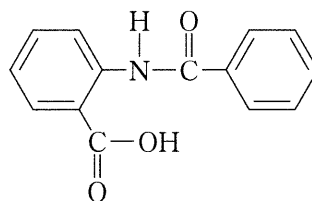
問1. 図に示した化合物Aがある。次の操作I～VIを読み、以下の(1)～(3)に答えよ。



化合物A

- [操作I] 化合物Aを水酸化ナトリウム水溶液に溶かし、煮沸したのち室温まで冷却した。
- [操作II] [操作I]の反応液を分液ロートに移し、エーテルを加えてよく振り混ぜ、静置した。しばらくすると水層とエーテル層に分離したのでそれぞれを分取した。
- [操作III] [操作II]の水層に塩酸を加えて酸性にすると、白色の結晶Bが得られた。
- [操作IV] [操作II]のエーテル層からエーテルを蒸発させると、油状物質Cが残った。
- [操作V] Bを加熱すると水を失ってDが得られた。
- [操作VI] Cに無水酢酸を作用させるとEとFが得られた。

- (1) 化合物Aを炭酸水素ナトリウム水溶液に溶かしたときの化学反応式を示せ。
- (2) 化合物B～Fをそれぞれ構造式で示せ。
- (3) 化合物Aと同じ分子式をもち構造が異なる化合物Gがある。化合物Gに対して、[操作I]および[操作II]を行うと水層とエーテル層にどのような化合物が得られるか。その化合物の構造式を答えよ。ない場合には「なし」と記せ。ただし、反応は100%進行し、未反応物はないものとする。



化合物G

問 2. 安息香酸とメタノールから安息香酸メチルを合成する実験について次の操作Ⅶ～Ⅺを読み、以下の(1)～(4)に答えよ。

[操作Ⅶ] 丸底フラスコに 24.4 g の安息香酸と 40 mL のメタノールを入れ、さらに ア として 3 mL の濃硫酸を徐々に加え、よく混ぜ合わせたのち、沸騰石を加えて還流冷却器をつけて約 1 時間沸騰させた。

[操作Ⅷ] [操作Ⅶ] の反応液を冷却して、60 mL の水が入った分液ロートに移し、50 mL のエーテルを加えてよく振り混ぜて静置した。しばらくするとエーテル層と水層^(a)に分離したので、水層を流し出した。

[操作Ⅸ] [操作Ⅷ] のエーテル層に、50 mL の 5 % 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えよく振り混ぜ、静置した。分離したエーテル層と水層をそれぞれビーカーに回収した。

[操作Ⅹ] [操作Ⅸ] で回収したエーテル層から水分を十分に除去したのち、エーテルを蒸発させると油状物質^(b)が得られた。

[操作Ⅺ] [操作Ⅸ] で回収した水層に 10 % 塩酸を入れ酸性にすると沈殿が生じた。これをろ過して沈殿^(c)とろ液に分けた。

- (1) 安息香酸とメタノールから安息香酸メチルができる反応の化学反応式を示せ。
- (2) 文中の ア にあてはまる適切な語句を答えよ。また、[操作Ⅶ] では濃硫酸を徐々に加えている。その理由として最も適切なものを以下の①～③から一つ選び、記号で答えよ。
- ① 生成物が加水分解するのを避けるため
 - ② 安息香酸と硫酸が反応するのを避けるため
 - ③ 激しく発熱するのを避けるため
- (3) 生成した安息香酸メチルと未反応の安息香酸は反応後の分離操作により、文中の下線部の(a)水層、(b)油状物質、(c)沈殿のいずれに存在するかそれぞれ記号で答えよ。
- (4) [操作Ⅶ] で、反応に用いるメタノールを 40 mL から 20 mL に減らした場合、文中の下線部の(b)油状物質と(c)沈殿の量はとなると予想されるか。(b)油状物質と(c)沈殿の量について以下の①～⑤から選び、それぞれ記号で答えよ。ただし、メタノールの密度は 0.8 g/mL とし、反応はメタノールを 40 mL 用いたときと同じ効率で進むとする。

- ① 4 倍に増える
- ② 2 倍に増える
- ③ ほとんど変わらない
- ④ $\frac{1}{2}$ に減る
- ⑤ $\frac{1}{4}$ に減る

4 次の文章を読み、以下の問1から問7に答えよ。

(配点比率 医：25%，教育・工・応生：20%)

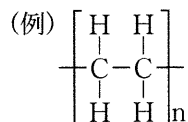
合成高分子化合物は、低分子量の **ア** を多数結合させた重合体であり、合成繊維や合成樹脂などに利用されている。合成繊維は **ア** の結合様式によって分類することができる。たとえば、**イ** とエチレングリコールの **ウ** {付加重合 | 縮合重合 | 付加縮合 | 開環重合} により得られるポリエチレンテレフタレートは **エ** 系合成繊維とよばれる。一方、**ビニロン** はポリビニル系合成繊維であり、綿によく似た性質をもち、次の過程で得られる。まず、酢酸ビニルを **オ** {付加重合 | 縮合重合 | 付加縮合 | 開環重合} したのち、水酸化ナトリウムで加水分解すると、ポリビニルアルコールが得られる。これをさらにホルムアルデヒド水溶液で **カ** {アルデヒド | エステル | アセタール | アミド} 化することによってビニロンは得られる。

合成高分子化合物のうち、熱や圧力によって成形・加工ができるものを合成樹脂という。熱に対する性質の違いから、**キ** 樹脂と **ク** 樹脂の二つに分けられる。**キ** 樹脂の一つであるフェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドを酸存在下で **ケ** {付加重合 | 縮合重合 | 付加縮合 | 開環重合} させることでつくられる低い重合度の生成物に、硬化剤を加えて加熱することで得られる。

特殊な機能をもった合成高分子化合物の一つとしてイオン交換樹脂がある。イオン交換樹脂は、まずスチレンと少量の *p*-ジビニルベンゼンの共重合により立体網目構造をもつ **コ** {ベークライト | ポリアミド | エポナイト | ポリスチレン} をつくり、その中のベンゼン環の水素原子を適切な官能基で置換してつくられる。

問 1. **ア** ~ **コ** にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。ただし、**ウ** , **オ** , **カ** , **ケ** , **コ** には{ }内から適切な語句を選び、答えよ。

問 2. 下線部(a)の構造式を例にならって示せ。

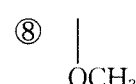
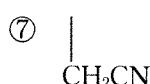
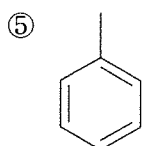
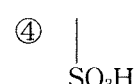


問 3. 下線部(b)について、ポリビニルアルコール 132 g の分子中のヒドロキシ基の 32 % が反応してビニロンが生成するとき、必要となる 30 % のホルムアルデヒド水溶液の質量 [g] を求めよ。

問 4. 下線部(c)について、ビニロンと綿はいずれも吸湿性を示す。その理由を構造の点から 30 字以内で説明せよ。

問 5. 下線部(d)について、低い重合度の生成物の名称を答えよ。

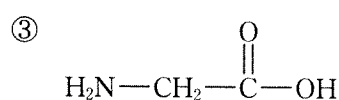
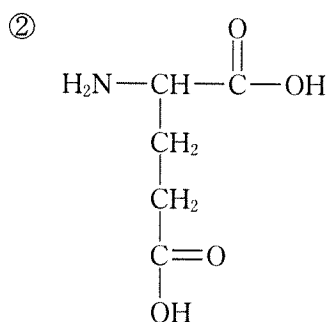
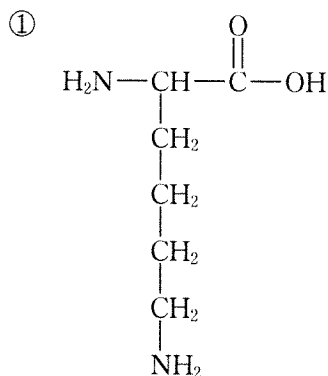
問 6. 下線部(e)について、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂がもつ官能基の構造を以下の①～⑧の中からそれぞれ一つ選び、記号で答えよ。



問 7. 次の文章を読み、以下の(1)および(2)に答えよ。

アミノ酸 A～C は以下の①～③のいずれかの構造をもつ。それら 3 種類のアミノ酸を pH 2.0 の緩衝液に溶解し、陽イオン交換樹脂を詰めたカラムに上から流し入れ、すべての (f) アミノ酸を樹脂に吸着させた。このカラムに pH 4.0, pH 7.0, pH 11.0 の緩衝液をこの順に一つずつ流したところ、A → B → C の順に溶出された。

- (1) 下線部(f)について、アミノ酸③を pH 2.0 の緩衝液に溶解したときの構造式を示せ。
 (2) アミノ酸 A～C を以下の①～③からそれぞれ選び、記号で答えよ。また、そのように答えた理由を pH の変化による各アミノ酸のイオンの状態の変化を述べた上で説明せよ。



5 次の文章を読み、以下の問1から問7に答えよ。

(配点比率 教育・工・応生：20%)

第4周期元素のうち3～11族に属する元素は、 元素と総称される。これらの元素は原子番号の増大に伴い、 {最も外側 | 内側} の電子殻に収容される電子の数が増加する。 元素のイオンや化合物は有色のものが多く、異なる酸化数をとるなどの特徴をもつとともに、それらに関わる化学反応についても多彩である。

テトラアンミン銅(II)イオンは中心金属イオンが銅 Cu の錯イオンであり、水溶液は深青色を示す。^(a) この錯イオンの配位結合にはアンモニア分子の 電子対が寄与している。銅化合物の一つである硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を溶かした水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、青白色沈殿が生じる。^(b) さらに、この沈殿をガスバーナーなどで穏やかに加熱すると、^(c) 黒色に変化する様子を観察することができる。

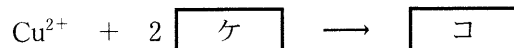
鉄 Fe は湿った空气中で酸化されやすく赤褐色の { Fe_2O_3 | Fe_3O_4 } (赤さび)を生じるが、Fe を高温で融解し、クロム Cr やニッケル Ni と混合してできる は酸化や腐食が起こりにくく、台所用品や鉄道の車両など、生活に関わる幅広い用途で利用されている。一方、Fe は希硫酸を加えて反応させると気体の が発生する性質をもつ。また、マンガン ^(d) Mn の化合物である酸化マンガ MnO_2 は {赤色 | 黒色} の物質であり、濃塩酸を加えて ^(e) 加熱すると塩素 Cl_2 が発生する。この Cl_2 の発生の反応において、 MnO_2 は 剤としてはたらく。

問 1. ～ にあてはまる適切な語句をそれぞれ答えよ。ただし、 , , には{ }内から適切な語句を選び、答えよ。

問 2. 下線部(a)の錯イオンをイオン式で答えよ。

問 3. 下線部(b)について、青白色の沈殿が生じる反応は下記の化学反応式で表すことができる。

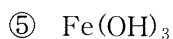
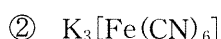
および にあてはまる化学式をそれぞれ示せ。



問 4. 下線部(c)の反応を化学反応式で示せ。

問 5. 問 4 で生成する黒色沈殿を 1.5 g 得るために必要な最小量の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の質量 [g] を求めよ。ただし、銅イオンはすべて黒色の沈殿に変化するものとする。

問 6. 以下の①～⑤の化合物中の鉄イオンのうち、下線部(d)の反応後に生じる鉄イオンと同じ価数をもつものをすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合には、解答欄に「なし」と記せ。



問 7. 下線部(e)について、以下の(1)および(2)に答えよ。

(1) 9.89 g の MnO_2 に 12 mol/L の濃塩酸を滴下した結果、 Cl_2 が発生し、未反応の MnO_2 が 1.20 g 残った。発生した Cl_2 の標準状態での体積 [L] を求めよ。ただし、発生した気体は水に溶解しないものとする。また、この反応に要した濃塩酸の体積 [mL] を求めよ。

(2) Cl_2 に関する説明として正しいものを以下の①～③の中からすべて選び、記号で答えよ。該当するものがない場合には、解答欄に「なし」と記せ。

① Cl_2 は空気より軽いため捕集手段には上方置換が適している。

② Cl_2 の発生手段として、塩化ナトリウム水溶液の電気分解が利用できる。陽極、陰極の両電極に白金を用いる反応では、 Cl_2 は陽極側から発生する。

③ Cl_2 は加熱した Cu と激しく反応し、塩化銅 CuCl_2 を生じる。ここで Cu は、電子が奪われ酸化される。

