

選抜 I 期  
化 学

……薬学部のみ解答(12, 13)……

【注意】 以下の問題において必要があれば下記の数値を使用しなさい。

また計算問題の有効数字については、各問題の指示に従いなさい。

原子量： H : 1.00, C : 12.0, N : 14.0, O : 16.0, F : 19.0, Na : 23.0,

S : 32.0, Cl : 35.5, K : 39.0, Ca : 40.0, Mn : 55.0, Ag : 108

気体の圧力：  $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

標準状態における気体 1 mol の占める体積： 22.4 L

気体定数：  $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

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

水のイオン積：  $1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$

構造式の表記については、10の(a)~(e)の構造式にならなさい。

1 次の(ア)~(オ)の分子について、以下の(1)~(5)に記号で答えよ。

(ア) HCl      (イ) H<sub>2</sub>S      (ウ) N<sub>2</sub>      (エ) CH<sub>4</sub>      (オ) NH<sub>3</sub>

- (1) 共有電子対を最も多くもつ分子を選べ。
- (2) 非共有電子対を最も多くもつ分子を選べ。
- (3) 極性分子をすべて選べ。
- (4) 立体構造が三角すい形である分子をすべて選べ。
- (5) 立体構造が折れ線形である分子をすべて選べ。

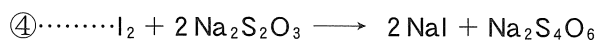
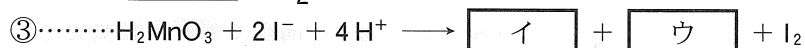
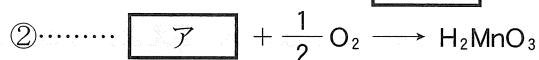
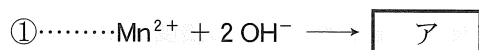
2 次の(a)~(f)の物質について、大きい方から順に記号を記せ。

- (a) ナトリウム(Na) 69 g
- (b) 二酸化炭素(CO<sub>2</sub>) 110 g
- (c) アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)  $2.4 \times 10^{24}$  個
- (d) 硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>) 85 g
- (e) 標準状態のエタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) 28 L
- (f) 電子(e<sup>-</sup>)  $1.2 \times 10^{23}$  個

- 3 水中に溶解している酸素の濃度を mg/L で表した溶存酸素 (dissolved oxygen, DO) 量は、河川などの水質汚染の程度を示す重要な指標の 1 つである。DO の測定法に関する次の文を読み、以下の(1)~(3)に答えよ。

試料水 100 mL を特殊な試料びんにとり、硫酸マンガン(II)水溶液を加え、続いて、ヨウ化カリウムと水酸化カリウムの混合溶液を加えると、白色沈殿を生じる(反応①)。この沈殿は水中の溶存酸素によって酸化され、直ちに褐色の沈殿  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  に変化する(反応②)。次に、硫酸を加えると褐色の沈殿は溶解し、このとき溶液中に共存する  $\text{I}^-$  が酸化され  $\text{I}_2$  を生じ、溶液は黄褐色になる(反応③)。生成したヨウ素を、濃度のわかったチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定し(反応④)、DO 値を求める。この滴定では、溶液の黄色が薄くなったときに、少量のデンプン水溶液を加え、生じた青色が消失する点を終点とする。

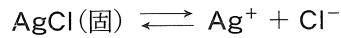
- (1) 反応①~④は以下の化学反応式で表される。ア ~ ウ にあてはまる化学式を係数も含めて記せ。



- (2) 反応②, ③において、マンガンの酸化数はどのように変化するか、記せ。  
 (3) 0.025 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用い滴定したところ、4.0 mL が必要だった。試料水の DO 値 [mg/L] はいくらか、有効数字 2 桁で答えよ。

- 4 典型元素に属するある金属の硝酸塩 5.05 g、同じ金属の硫酸塩 5.80 g、およびグルコース(ブドウ糖) 18.0 g それぞれを 1000 g の水に溶かしたところ、これら 3 つの水溶液の凝固点はいずれも等しかった。塩は水溶液中で完全に電離していると考え、この金属の原子量はいくつと推定されるか、整数で答えよ。

- 5 固体の塩化銀  $\text{AgCl}$  を水に加えてよくかきまぜると、ごく一部が溶解して飽和溶液となる。この飽和溶液中では、固体の  $\text{AgCl}$  と、水溶液中の  $\text{Ag}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の間で、次のような溶解平衡が成り立っている。



このとき、水溶液中の銀イオンのモル濃度  $[\text{Ag}^+]$  と塩化物イオンのモル濃度  $[\text{Cl}^-]$  の積は、温度が変わらなければ、常に一定に保たれる。この値を塩化銀の溶解度積といい、 $K_{\text{sp}}$  で表される。

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

塩化銀の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  の値を  $1.0 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$  とし、以下の(1)~(3)に答えよ。

- (1) 塩化銀の飽和水溶液の濃度  $[\text{mol/L}]$  はいくらか、有効数字 2 桁で答えよ。
- (2)  $0.1 \text{ mol/L}$  塩酸中で  $\text{AgCl}$  の沈殿が生じているとき、水溶液中に存在する銀イオンの濃度  $[\text{mol/L}]$  はいくらか、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、塩化水素は水溶液中で完全に電離しているものとする。
- (3) 銀イオンの濃度が  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  の水溶液と、塩化物イオンの濃度が  $6.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  の水溶液を同体積ずつ混合した場合、沈殿を生じるか、生じないか、答えよ。なお、混合後の水溶液の体積は、混合前の両水溶液の体積の和とし、混合の前後で溶液の温度変化はないものとする。

- 6 次の(1)~(6)の記述にあてはまる金属イオンを、以下の(a)~(f)より 2 つずつ選び、記号で記せ。

- (1) 酸性条件で硫化水素を通じると、沈殿を生じる。
- (2) 酸性条件で硫化水素を通じても沈殿を生じないが、塩基性条件下では沈殿を生じる。
- (3) 塩基性条件で硫化水素を通じても、沈殿を生じない。
- (4) アンモニア水を過剰に加えると、沈殿を生じる。
- (5) 水酸化ナトリウム水溶液を過剰に加えると、沈殿を生じる。
- (6) 希硫酸を加えると、沈殿を生じる。

- |                      |                      |                      |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| (a) $\text{Fe}^{2+}$ | (b) $\text{Cu}^{2+}$ | (c) $\text{Na}^+$    |
| (d) $\text{Zn}^{2+}$ | (e) $\text{Pb}^{2+}$ | (f) $\text{Ba}^{2+}$ |

7 マグネシウムに関する次の文を読み、以下の(1)、(2)に答えよ。

マグネシウムは第2族元素であるが、同じ第2族元素であり **ア** 金属と総称されるカルシウム、**イ**、バリウムなどとはいくつかの性質が異なっている。たとえば、カルシウムは(i)色、バリウムは(ii)色の炎色反応を示すが、マグネシウムは炎色反応を示さない。**ア** 金属は常温の水と反応し **ウ** を発生するが、マグネシウムは常温の水とはほとんど反応せず、熱水や高温の水蒸気と反応する。また、酸化物や **エ** 塩の水への溶解性も、マグネシウムと **ア** 金属では異なる。マグネシウムの **エ** 塩は水によく溶けるが、**ア** 金属の **エ** 塩は水に溶けにくい。

- (1) **ア** ~ **エ** にあてはまる語句(いずれも化学式は不可)を記せ。  
(2) (i)および(ii)にあてはまる色を、以下の選択肢の中から選び、答えよ。

黄 黄緑 紅 橙赤 赤紫 青紫 青 青緑

8 次の文を読み、以下の(1)~(5)に答えよ。

炭素、水素、酸素からなる分子量74の有機化合物14.8mgを完全燃焼させると、水18.0mgと二酸化炭素35.2mgが得られた。

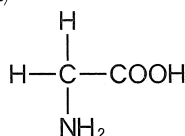
- (1) この化合物の分子式を記せ。  
(2) (1)の分子式で示される化合物の構造異性体はいくつ存在するか、答えよ。  
(3) 構造異性体のうち化合物Aは、ナトリウムと反応してナトリウムアルコキシドを生成するが、硫酸酸性下での二クロム酸カリウムによる酸化を受けにくい。化合物Aの構造式を記せ。  
(4) 構造異性体のうち化合物Bは、ヨウ素と水酸化ナトリウムを加えて加温すると特有のにおいのする黄色沈殿とカルボン酸のナトリウム塩を生じる。化合物Bの構造式を記せ。  
(5) 構造異性体のうち化合物Cは、硫酸を触媒としてエタノールの脱水縮合により合成できる。化合物Cの構造式を記せ。

9 分子量 968 の油脂 A 96.8 g (0.1 mol) に水素を付加して、完全に飽和した油脂 (油脂 B とする) にするには、水素分子が 0.3 mol 必要であった。油脂 A および B をそれぞれ酸加水分解したところ、油脂 A からはグリセリンと 2 種類の脂肪酸 C および D を生じたが、油脂 B からはグリセリンと 1 種類の脂肪酸のみを生じた。油脂 A の構造中には三重結合を含まないものとし、以下の(1)、(2)に答えよ。

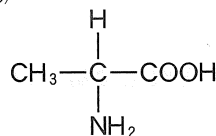
- (1) 油脂 A から生じた 2 種類の脂肪酸 C および D は、それぞれ 1 分子中にいくつの炭素原子と炭素原子間二重結合を含むか、答えよ。
- (2) 立体異性体を考えないでよいとすると、油脂 A の構造として可能性があるものはいくつあるか、答えよ。また、そのうちの 1 つの構造式を記せ (ただし、脂肪酸の構造は、たとえばリノレン酸であれば、 $C_{17}H_{29}COOH$  のように書くこと)。

10 次の(a)~(e)の  $\alpha$ -アミノ酸のいずれかで構成されている鎖状トリペプチド X がある。以下の実験①~④の結果をもとに、以下の(1)、(2)に答えよ。

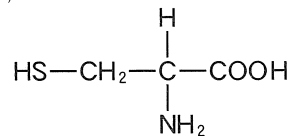
(a)



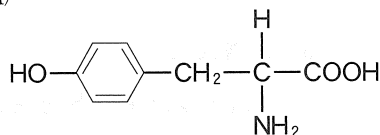
(b)



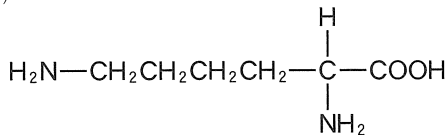
(c)



(d)



(e)

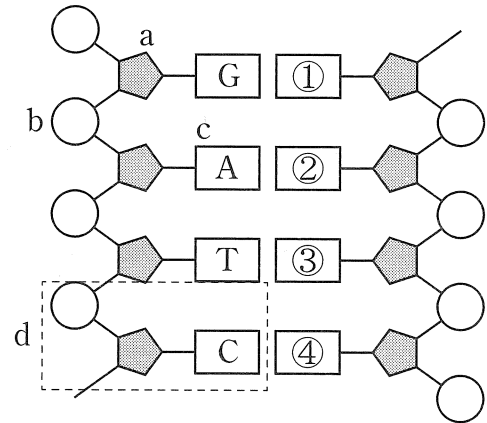


- ① トリペプチド X を部分的に加水分解すると、ジペプチド Y と Z、および  $\alpha$ -アミノ酸 A と B が生じた。
- ② ジペプチド Y を加水分解すると、2 種類の  $\alpha$ -アミノ酸が得られた。このうち一方は A であり、A には光学異性体が存在しなかった。
- ③ ジペプチド Y と Z それぞれに濃硝酸を加えて熱したところ、いずれも黄色を呈した。
- ④ ジペプチド Y と Z それぞれに濃水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、酢酸鉛(II)水溶液を加えたら、Z のみから黒色沈殿が得られた。

- (1) A, B に該当する  $\alpha$ -アミノ酸を上(a)~(e)から選び、記号で答えよ。
- (2) X として考えられるトリペプチド 2 種の構造式を記せ。ただし、光学異性体は区別して示す必要はない。

11 DNA に関する以下の文を読み、(1)~(3)に答えよ。

右図は DNA の構造の模式図である。DNA は a, b および c が結合した d とよばれる構造が繰り返し結合した高分子化合物であり、この図では DNA を構成する 4 種類の c を、G, A, T, C の略号で表している。この図を参考にし、以下の(1)~(3)に答えよ。



- (1) 図の a~d の各部分の名称を答えよ。
- (2) 図の①~④には G, A, T, C のうち、いずれがあてはまるか、略号ではなく名称で答えよ。
- (3) DNA は何という立体構造をとっているか、答えよ。

……薬学部のみ解答 (12, 13) ……

12 0.200 g の水酸化ナトリウムを水に溶かして 50.0 mL の水溶液をつくった。次の(1)~(3)に答えよ。ただし、水酸化ナトリウムは水溶液中で完全に電離しているものとする。

- (1) この水酸化ナトリウム水溶液の濃度 [mol/L] はいくらか、有効数字 3 桁で答えよ。
- (2) この水酸化ナトリウム水溶液の pH はいくらか、整数で答えよ。
- (3) この水酸化ナトリウム水溶液をちょうど中和するのに、0.200 mol/L の塩酸は何 mL 必要か、有効数字 3 桁で答えよ。ただし、塩化水素は水溶液中で完全に電離しているものとする。

13 化合物 A~C はいずれも  $C_9H_{10}O_2$  なる分子式をもつベンゼンの二置換体である。置換基は互いに *para*-位の関係にあり、ベンゼン環以外に環構造をもたない。A~C がそれぞれ以下の①~③の性質を示すとき、A~C がとりうる構造式をすべて記せ。ただし、光学異性体については考慮しなくてよい。

- ① A とアルコールを混合し、濃硫酸を少量加えて加熱するとエステル化される。
- ② B は、希塩酸またはアルカリで加水分解される。また、その加水分解生成物は銀鏡反応を示さない。
- ③ C は銀鏡反応を示し、塩化鉄(III)溶液を加えると紫色を呈する。