

化 学

次の 1 ～ 38 の解答としてそれぞれの解答群の中から1つ選び、解答欄にマークしなさい。必要ならば、以下の値を用いなさい。

$$H = 1.0, \quad C = 12.0, \quad N = 14.0, \quad O = 16.0, \quad K = 39.0, \quad Br = 80.0$$

$$\text{理想気体の気体定数 } R = 8.31 \times 10^8 \text{ [L} \cdot \text{Pa / (K} \cdot \text{mol)]}$$

気体は、すべて理想気体とする。

1 以下の文ア、イを読み、問1～問5に答えなさい。解答が数値である場合、同じ選択肢を何度選んでもよい。また、その桁が存在しない場合は⓪をマークしなさい。

ア 二重結合はそれを軸として回転できないため、二重結合の両端の炭素原子にそれぞれ異なる置換基が結合している場合、A が存在する。たとえば図1の例では、塩素原子が二重結合の同じ側についたB と、反対側についたC がある。二重結合に限らず、回転できない構造が含まれる場合、A が存在しうる。図2はジクロロシクロプロパンの構造式である。紙面に平行な結合を細線で、紙面から手前に出ている結合をくさび形で表している。紙面に平行なC-C結合は回転できないので、3個の炭素原子が形成する平面に対して塩素原子が同じ側についたB と反対側についたC は相互に入れ替わることができない。さらに、C のジクロロシクロプロパンにはD も存在するが、B のジクロロシクロプロパンにはD は存在しない。したがって、ジクロロシクロプロパンには3種類の立体異性体が存在する。

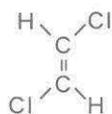
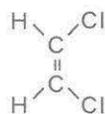


図1

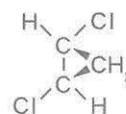
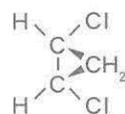


図2

問1 A ~ D をうめる最も適切な組み合わせ 1 を選びなさい。

< 1 の解答群 >

	A	B	C	D
①	構造異性体	シス形	トランス形	幾何異性体
②	構造異性体	トランス形	シス形	幾何異性体
③	幾何異性体	シス形	トランス形	鏡像異性体
④	幾何異性体	トランス形	シス形	鏡像異性体
⑤	構造異性体	シス形	トランス形	鏡像異性体
⑥	構造異性体	トランス形	シス形	鏡像異性体
⑦	鏡像異性体	シス形	トランス形	幾何異性体
⑧	鏡像異性体	トランス形	シス形	幾何異性体

イ 図3に示すように、フラスコに炭化水素を入れてコックを閉じ、ゴム管で空の注射器につないだ。火災や爆発を避けるため、装置全体を100 kPaの窒素中に入れた。装置全体の温度を一定に保ってコックを開き、十分な時間がたった時点の注射器中の気体の体積、および注射器が空の場合と比べた電子天秤の読みの増加量は表1のようになった。ただし、注射器のピストンは自由に動き、ゴム管中の気体とゴム管の重さは無視できるものとする。

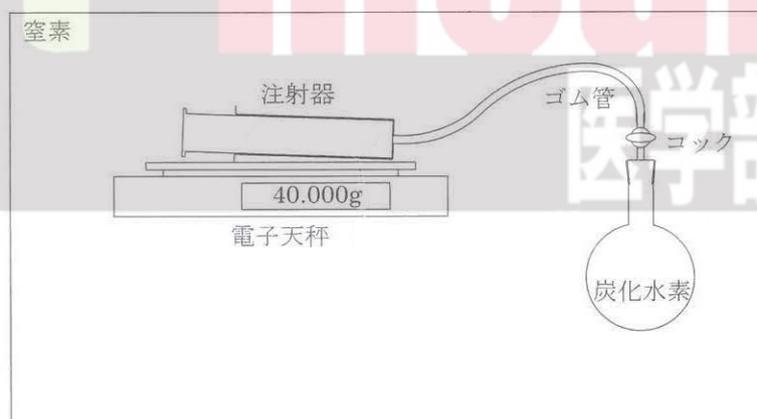


図3

表1

炭化水素	温度 (°C)	体積 (mL)	電子天秤の読みの増加量 (mg)
プロパン	27	300	193
ブタン	37	310	361
炭化水素A	47	320	505

問2 炭化水素Aの分子式を求めなさい。ただし、 と は十の位を、
 と は一の位を示すものとする。



< ~ の解答群 >

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問3 炭化水素Aの構造異性体は何種類あるか答えなさい。

種類

問4 炭化水素Aの幾何異性体は何種類あるか答えなさい。

種類

問5 アルケンにオゾンを作用させると、炭素原子間の二重結合が切断され、炭素原子と酸素原子の二重結合に変換される。炭化水素Aはオゾンと反応し、2種類のカルボニル化合物が生じた。生成物を精製したのちヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると、黄色の沈殿が生じた。炭化水素Aの構造として可能性のあるものは、幾何異性体も含めて何種類あるか答えなさい。

種類

< ~ の解答群 >

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 10

[計算用余白]

2 以下の文を読んで、問1～問4の空欄をうめなさい。

ア

問1 図4は水とエタノールの蒸気圧を温度の関数として描いたグラフである。

図4から、標準大気圧下におけるエタノールの沸点は、 °Cと読み取れる。

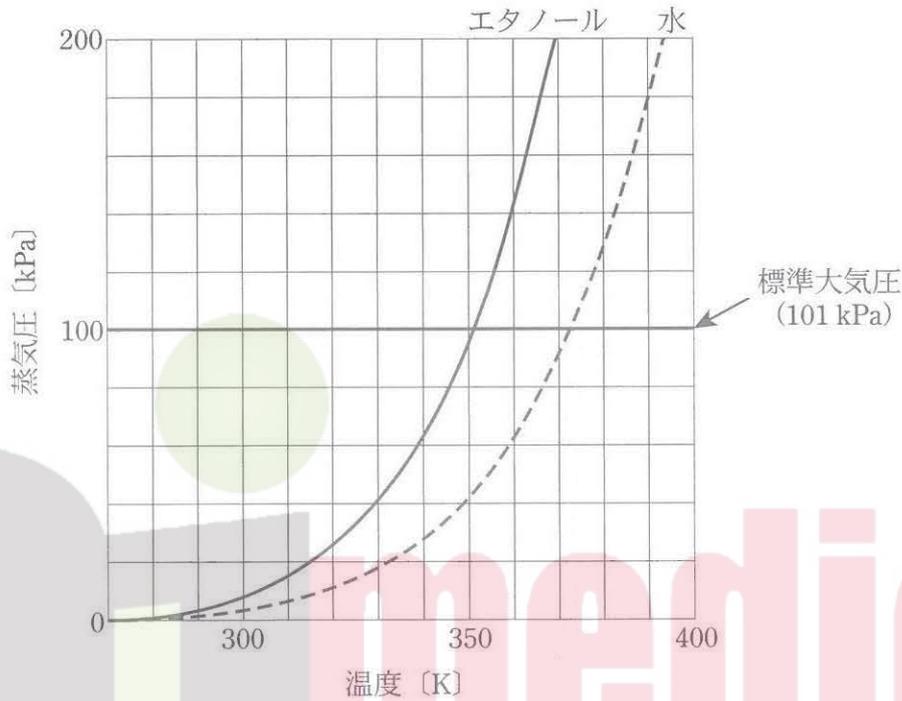


図4 水とエタノールの蒸気圧曲線

< の解答群 >

- ① 78 ② 100 ③ 201 ④ 301 ⑤ 351 ⑥ 373

問2 67 °Cにおける水とエタノールの蒸気圧はそれぞれ27 kPa, 65 kPaと図4から読み取れる。乾燥した空気を酸素20%と窒素80%からなる混合気体とすると、67 °C, 標準大気圧で水蒸気を飽和させた空気の密度は、 g/Lである。同じ条件でエタノール蒸気を飽和させた空気の密度は、 g/Lとなる。

ただし、同じ記号を何度選んでもよい。

< ~ の解答群 >

- ① 0.7 ② 0.8 ③ 0.9 ④ 1.0 ⑤ 1.1
 ⑥ 1.2 ⑦ 1.3 ⑧ 1.4 ⑨ 1.5 ⑩ 1.6

イ

問3 図5は溶液を蒸留して溶媒を取り出すときに用いる装置の概略図である。冷却水を流すときの方向(i), (ii)のうち適切でない方向, およびその理由として, 最もふさわしい組み合わせは, 12 である。

問4 図5の装置を用いて, エタノール溶液を蒸留して純度の高いエタノールを得たい。エタノールは吸湿しやすく, 空気中に放置すると水分含有量が増加する。蒸留されたエタノールの吸湿を防いで純度の高いエタノールを採取するために, 図5のガラス管Aに取り付ける最も適切なものは, 13 である。ただし, ガラス器具とゴム栓は密着しており, 気体および液体は透過しないものとする。

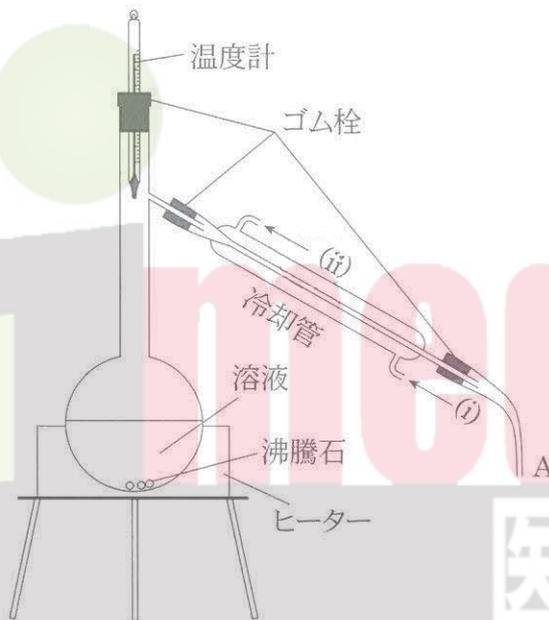
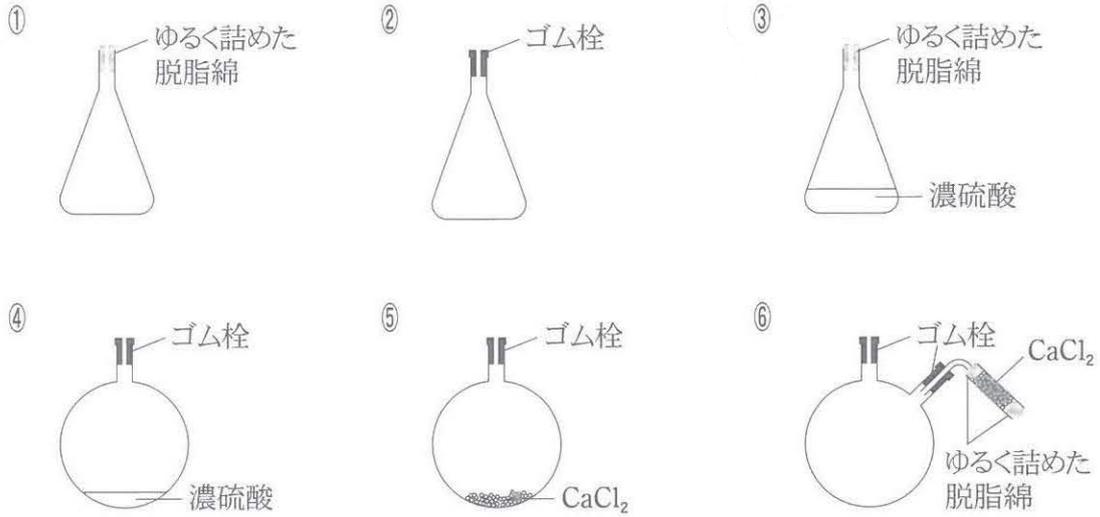


図5 エタノールの蒸留装置

< 12 の解答群 >

- ① 方向：(i) 理由：温められた冷却水が排出されにくいいため, 冷却効率が低い。
- ② 方向：(i) 理由：熱い蒸気を急冷できないため, 溶媒の回収効率が低い。
- ③ 方向：(i) 理由：冷却水が自重で流出せず滞留するため, 冷却水流量が安定しない。
- ④ 方向：(ii) 理由：冷却水が自重で流出せず滞留するため, 冷却水流量が安定しない。
- ⑤ 方向：(ii) 理由：空気が排出されず冷却水の接触面積が小さいため, 冷却効率が低い。
- ⑥ 方向：(ii) 理由：温められた冷却水が排出されにくいいため, 冷却効率が低い。

< 13 の解答群 >



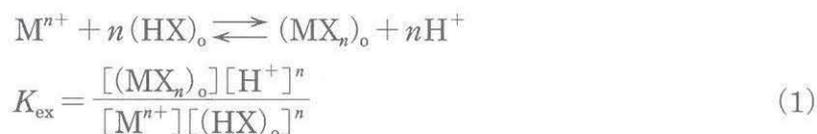
[計算用余白]



3 以下の文を読んで、問1～問2に答えなさい。

多くの金属イオンは、様々な有機試薬と反応させて有機溶媒に溶ける錯体とすることで分離できる。

いま、水に溶解するある金属イオン M^{n+} が、弱酸の抽出試薬 HX によって抽出される様子を示した(1)式の平衡定数(K_{ex})を求めてみよう。ただし、添字の「o」は有機層中、添字がないものは水層中のイオンまたは錯体を表すものとする。



水層中の金属イオンは抽出試薬と反応し、中性の錯体 MX_n となって抽出される単純な系とし、有機層中の金属イオンはすべて MX_n として存在するものと仮定する。また、水層に存在する可能性の高い $MX^{(n-1)+}$ や MX_{n-1}^+ などの不完全な錯体は、無視するものとする。

まず、水層中では HX の電離平衡が存在し、その平衡定数を K_a とする。



さらに水層中では、以下の平衡が存在し、その平衡定数 K_f は



となる。一方、水層中、有機層中の HX と MX_n の間に以下の平衡があり、それぞれ、ある一定の割合で存在する(これを分配と呼ぶ)。有機層への分配比(K_{d1} , K_{d2})は、それぞれ、



と書くことができる。(2)式と(4)式から $[HX]$ を消去し、さらに(3)式と(5)式から $[MX_n]$ を消去して、 K_{ex} を書き直すと、

$$K_{ex} = \boxed{17} \quad (6)$$

となる。さらに、水層中の $[M^{n+}]$ に対する有機層中の $[(MX_n)_o]$ の割合を D として、(6)に代入すると、この抽出過程をより理解することができる。

問1 文章中の空欄をうめなさい。

< 14 の解答群 >

- | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| ① $\frac{[X^-]^n}{[M^{n+}][MX_n]}$ | ② $\frac{[M^{n+}][MX_n]}{[X^-]^n}$ | ③ $\frac{[MX_n]}{[M^{n+}][X^-]^n}$ |
| ④ $\frac{[M^{n+}][X^-]^n}{[MX_n]}$ | ⑤ $\frac{[M^{n+}]}{[MX_n][X^-]^n}$ | ⑥ $\frac{[MX_n][X^-]^n}{[M^{n+}]}$ |

< 15 の解答群 >

- | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| ① $\frac{[H^+][X^-]}{[(HX)_o]}$ | ② $\frac{[(HX)_o]}{[H^+][(X^-)_o]}$ | ③ $\frac{[(HX)_o]}{[HX]}$ |
| ④ $\frac{[HX]}{[(HX)_o]}$ | ⑤ $\frac{[H^+][(X^-)_o]}{[HX]}$ | ⑥ $\frac{[HX]}{[H^+][(X^-)_o]}$ |

< 16 の解答群 >

- | | | |
|--|--|--|
| ① $\frac{[(MX_n)_o]}{[MX_n]}$ | ② $\frac{[MX_n]}{[(MX_n)_o]}$ | ③ $\frac{[M^{n+}][X^-]^n}{[(MX_n)_o]}$ |
| ④ $\frac{[(MX_n)_o]}{[(M^{n+})_o][X^-]^n}$ | ⑤ $\frac{[(M^{n+})_o][X^-]^n}{[MX_n]}$ | ⑥ $\frac{[MX_n]}{[(M^{n+})_o][X^-]^n}$ |

< 17 の解答群 >

- | | | |
|---|---|---|
| ① $\left(\frac{K_f}{K_{d2}}\right) \cdot \left(\frac{K_a}{K_{d1}}\right)^n$ | ② $\left(\frac{K_f}{K_{d2}}\right) \cdot \left(\frac{K_{d1}}{K_a}\right)^n$ | ③ $\left(\frac{K_{d2}}{K_f}\right) \cdot \left(\frac{K_a}{K_{d1}}\right)^n$ |
| ④ $\left(\frac{K_{d2}}{K_f}\right) \cdot \left(\frac{K_{d1}}{K_a}\right)^n$ | ⑤ $K_f \cdot K_{d2} \cdot \left(\frac{K_a}{K_{d1}}\right)^n$ | ⑥ $K_f \cdot K_{d2} \cdot \left(\frac{K_{d1}}{K_a}\right)^n$ |
| ⑦ $\left(\frac{1}{K_f \cdot K_{d2}}\right) \cdot \left(\frac{K_a}{K_{d1}}\right)^n$ | ⑧ $\left(\frac{1}{K_f \cdot K_{d2}}\right) \cdot \left(\frac{K_{d1}}{K_a}\right)^n$ | |

[計算用余白]

問2 D に関する以下の文章について、正誤の正しい組み合わせ 18 を選びなさい。

- ア D は、 pH が小さいほど、大きくなる。
- イ D は、抽出試薬の $[(\text{HX})_n]$ が高くなるほど、大きくなる。
- ウ D は、 K_f が大きいほど、大きくなる。
- エ D は、 HX の K_a が大きいほど、小さくなる。
- オ D は、生成する錯体の有機層への分配比が低いほど、大きくなる。
- カ D は、配位子の水への分配比が高いほど、大きくなる。
- キ D は、生成する錯体と配位子の有機層への分配比がともに1より大きい場合、配位子の分配比の方が支配的になる。

< 18 の解答群 >

	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ
①	正	正	正	正	誤	誤	誤
②	正	正	誤	誤	正	正	誤
③	正	誤	正	誤	正	誤	正
④	正	誤	誤	正	正	正	正
⑤	誤	正	正	誤	誤	誤	誤
⑥	誤	正	正	誤	正	誤	誤
⑦	誤	誤	正	正	誤	正	誤
⑧	誤	誤	誤	正	正	誤	正
⑨	誤	正	正	誤	誤	正	正

[計算用余白]

4 以下の文を読んで、問1～問7の空欄をうめなさい。

水素原子は、すべての原子の中で最も簡単で、1個の陽子と1個の電子がある。種々の形式の周期表において、水素はアルカリ金属の上の [A] に置かれている。一方で、安定な希ガス電子配置よりも1個だけ電子が少ないと考えれば、[B] に置くことも可能である。つまり、水素原子は、1個の電子を失って [C] を作ることもできるし、1個の電子を受け入れて、水素化物イオン [D] を作ることも可能である。そして、これらの水素原子の性質を踏まえると、水素を含む様々な化合物は、下のア、イ、ウにあるような共有結合性水素化物、イオン性水素化物、そして金属状水素化物の三種類に大別することができる。

ア 共有結合性水素化物では、水素原子が13から17族元素のいわゆる [E] の原子と共有結合している。最もよく知られた例は、メタン、アンモニア、水、ハロゲン化水素などの非金属元素の水素化物である。一般に、これらの化合物は [F] の独立した分子となっているため、分子状水素化物とも呼ばれている。この分子状水素化物は、同族のものにおける沸点や融点には、ある規則性が見られるが、アンモニア、水、フッ化水素はその傾向から外れて異常な値を示す^(a)。

イ イオン性水素化物は、アルカリ金属、アルカリ土類金属によって作られる塩に類似した白色結晶性の化合物である。塩化ナトリウム中のナトリウムイオンと塩化物イオンが、それぞれ [G] の結晶構造をとっているのと同様に、アルカリ金属の水素化物中でも、アルカリ金属イオンと水素化物イオンが、[G] の結晶構造をとっている。またイオン性の水素化物は、水から [C] を受け取って水素を発生させるため、[H] の定義によると、[J] に相当する。また、この反応は酸化還元反応でもある^(b)。

ウ 金属状水素化物はランタノイド、アクチノイド、およびいくつかの遷移金属と不定な量の水素との反応によって形成され、一般式 MH_x を持つ。 x の値は、最も単純化した化学式中の水素原子の数を表している。これらの化合物中の結合の性質はあまり詳しくわかっておらず、水素が中性の水素原子、水素イオン、水素化物イオンのどの状態で存在しているのかは不明である。ただ、金属原子単体の結晶格子の間に水素原子が入りこんでいることは確認されている。よく知られている例にパラジウムがある。パラジウムは体積比で約800倍の水素を貯蔵することができ、その状態でも格子定数は数%増加するだけであることから、水素貯蔵体として関心を集めている^(c)。

問1 文章中の空欄 **A** , **B** をうめる正しい組み合わせは, **19** である。

< **19** の解答群 >

	A	B
①	1 族	17 族
②	1 族	18 族
③	2 族	17 族
④	2 族	18 族

問2 文章中の空欄 **C** , **D** をうめる正しい組み合わせは, **20** である。

< **20** の解答群 >

	C	D
①	H^+	H^-
②	H^+	H_2^-
③	H^+	H_2
④	H_2^+	H^-
⑤	H_2^+	H_2^-
⑥	H_2^+	H_2
⑦	H	H^-
⑧	H	H_2^-
⑨	H	H_2

問3 文章中の空欄 **E** , **F** をうめる正しい組み合わせは, **21** である。

< **21** の解答群 >

	E	F
①	典型元素	揮発性
②	遷移元素	不揮発性
③	金属元素	揮発性
④	典型元素	不揮発性
⑤	遷移元素	揮発性
⑥	金属元素	不揮発性

問4 文章中の空欄 **G** ~ **J** をうめる正しい組み合わせは、**22** である。

< **22** の解答群 >

	G	H	J
①	面心立方格子	ブレンステッド	酸
②	体心立方格子	ブレンステッド	酸
③	六方最密構造	ブレンステッド	酸
④	面心立方格子	アレニウス	酸
⑤	体心立方格子	アレニウス	酸
⑥	六方最密構造	アレニウス	酸
⑦	面心立方格子	ブレンステッド	塩基
⑧	体心立方格子	ブレンステッド	塩基
⑨	六方最密構造	ブレンステッド	塩基

問5 下線部 (a) に関連して、以下の空欄をうめる正しい組み合わせは、**23** である。

「一般的に、分子量が **K** になると沸点が **L** なる。この3つの化合物の分子間にはそれぞれ **M** が働くので、いくつかの分子が会合して、沸点が **N** なる。」

< **23** の解答群 >

	K	L	M	N
①	大きく	高く	水素結合	高く
②	大きく	低く	水素結合	高く
③	大きく	高く	水素結合	低く
④	大きく	低く	水素結合	低く
⑤	小さく	高く	共有結合	高く
⑥	小さく	低く	共有結合	高く
⑦	小さく	高く	共有結合	低く
⑧	小さく	低く	共有結合	低く

医学部予備校

問6 下線部(b)に関連して、以下の記述の空欄をうめる正しい組み合わせは、
 24 である。

「水素化物イオンは P し、水素化物イオンは、 Q されている。」

< 24 の解答群 >

	P	Q
①	水素イオンをH ₂ に酸化	H ₂ に還元
②	水素イオンをH ₂ に還元	H ₂ に酸化
③	水素イオンをH ₂ に酸化	OH ⁻ に還元
④	水素イオンをH ₂ に還元	OH ⁻ に酸化
⑤	水をOH ⁻ に酸化	H ₂ に還元
⑥	水をOH ⁻ に還元	H ₂ に酸化
⑦	水をOH ⁻ に酸化	OH ⁻ に還元
⑧	水をOH ⁻ に還元	OH ⁻ に酸化

問7 下線部(c)に関連して、パラジウムの水素化物は典型的な金属状水素化物であり、パラジウムは面心立方格子をとる。水素はパラジウム原子間の空隙に入っている。温度177℃、水素圧200 kPaでの組成はPdH_{0.60}で、格子定数は0.40 nmである。このとき水素は、 25 Paに圧縮されたことに相当する。以下の解答群から、最も近いものを選びなさい。

< 25 の解答群 >

- ① 8.0×10^6 ② 1.5×10^7 ③ 3.0×10^7 ④ 6.0×10^7
 ⑤ 1.2×10^8 ⑥ 1.8×10^8 ⑦ 2.4×10^8 ⑧ 3.0×10^8

医学部予備校

5 以下の文を読んで問1～問4の空欄をうめなさい。数値を答える場合は、同じ記号を何度選んでもよい。また、その桁が存在しない場合は、0をマークしなさい。

5種類の直鎖状の脂肪酸A, B, C, D, Eがある。これらの脂肪酸と水素を反応させたところ、Aは変化を受けず、他の4種はすべて水素が付加されてAに変化した。100 gのベンゼンに5.55 gのAを溶解したときの凝固点の降下度は0.500 °Cであった。また、A, B, C, D, Eをオゾンと反応させたところAは変化を受けず、B, C, D, Eからは化合物F, G, H, I, J, Kが表2に示すような割合で得られた。Fは分子量142の中性の化合物であり、Jの分子量は130であった。脂肪酸のカルボキシ基はオゾンと反応しないものとする。また、脂肪酸分子はベンゼン溶液中では水素結合して、二量体となっているものとする。

表 2

脂肪酸	オゾン酸化後に存在する化合物と物質質量比
A	A
B	F : G = 1 : 1
C	H : I : G = 1 : 1 : 1
D	H : I : J = 2 : 1 : 1
E	H : K : G = 2 : 1 : 1

問1 ベンゼンのモル凝固点降下を $K_f = 5.12 \text{ [K} \cdot \text{kg/mol]}$ とすると、Aの分子量は、 であり、Gの分子式は $\text{C}_{\text{29}}\text{H}_{\text{30/31}}\text{O}_{\text{32}}$ である。

ただし、 は百の位を、 と は十の位を、 , , , は一の位を示すものとする。

問2 Dのみを脂肪酸として含む油脂1.00 gをけん化するために必要な水酸化カリウムは、 mgである。ただし、 は百の位を、 は十の位を、 は一の位を示すものとする。

< ~ の解答群 >

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問3 BとCの脂肪酸の名称はそれぞれ, 36, 37 である。

< 36 ~ 37 の解答群 >

- ① オレイン酸 ② ステアリン酸 ③ パルミチン酸 ④ リノール酸
⑤ リノレン酸

問4 次の文章 ア～オについて, 正誤の正しい組み合わせは, 38 である。

ア Hは炭素原子4個からなり, アルデヒド基を2つもつ。

イ Iは5個の炭素原子をもつアルデヒドである。

ウ Eの1.00 molに対して, 臭素480 gが付加する。

エ Kは炭素原子3個をもち末端に $-\text{CH}_3$ が存在する。

オ Jは炭素原子9個をもつ中性の化合物である。

< 38 の解答群 >

	ア	イ	ウ	エ	オ
①	正	正	正	正	誤
②	正	正	誤	誤	正
③	正	誤	正	誤	正
④	正	誤	誤	正	正
⑤	誤	正	正	誤	誤
⑥	誤	正	正	誤	正
⑦	誤	誤	正	正	誤
⑧	誤	誤	誤	正	正
⑨	誤	誤	正	正	正