

東京女子医科大学

化 学

I. 注意事項

1. 問題は I から IV までである (全体で 12 ページ)。問題 I, II はマークシート式解答用紙に、問題 III, IV は記述用解答用紙に解答を書き込むこと。解答の方法は以下の説明に従うこと。
2. マークシート式解答用紙
 - ① 解答用紙には「生物」(だいたい色)と「化学」(ピンク色)の解答欄がある。
 - ② 各問題の解答はマークシート「化学」(ピンク色)の該当するマーク欄をマークすること。
3. 記述用解答用紙
解答用紙に氏名、6 けたの受験番号を記入し、各問題の解答はすべて解答欄の指定の位置に記入すること。

II. 解答に際しての注意事項

- ① 必要があれば次の原子量および数値を用いよ。

H=1.0 C=12 N=14 O=16 Na=23 S=32 Cl=35.5 K=39 Cu=63.5

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

- ② 気体を扱う計算では、すべて理想気体として考えよ。

問題 I-A 次の各問いに答えよ。ただし、問 1～問 11 の答は、すべてマークシート式解答用紙の 1～11 のマーク欄にマークせよ。

問 1 水素原子には、重水素とよばれる同位体が存在する。これを D で表すと重水の分子式は D_2O で示される。D に関する次の記述①～⑤のうち、内容に誤りのあるものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。ただし、酸素原子は ^{16}O とする。

- ① D は質量数が 2 であり、中性子数は 1 である。
- ② D の原子核中の中性子数は 0 で、陽子数は 1 である。
- ③ D_2O 1 分子中の総電子数は 10 個である。
- ④ D_2O 1 分子中の陽子の総数は 10 個である。
- ⑤ D_2O 1 分子中の中性子の総数は 10 個である。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と③
キ ①と⑤ ク ②と③ ケ ②と④ コ ③と④ サ ③と⑤ シ ④と⑤

問2 次の記述①～⑤のうち、正しい内容のものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① 溶媒 1 L に非電解質 1 モルを溶かした溶液の凝固点降下度をモル凝固点降下という。
 ② モル凝固点降下は溶媒の種類に関係なく、溶質の種類によって一定の値を示す。
 ③ グルコース (分子量 180) 水溶液とスクロース (分子量 342) 水溶液、それぞれのモル沸点上昇を比べると、スクロース水溶液の方が大きい。
 ④ 酢酸のベンゼン溶液の凝固点降下度から求めた酢酸の分子量の値は、分子式から求めた値より大きくなる。
 ⑤ 凍結防止剤として塩化カルシウムをまくと、まかない場合に比べて降雪時に路面が凍結しにくくなる。この現象は凝固点降下の原理で説明できる。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と③
 キ ①と④ ク ②と③ ケ ②と④ コ ②と⑤ サ ③と⑤ シ ④と⑤

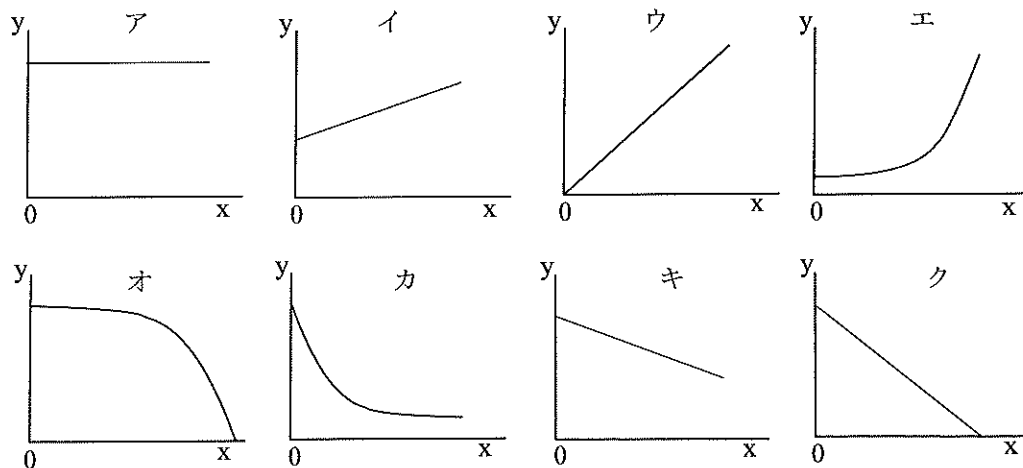
問3 過マンガン酸カリウムは硫酸酸性の水溶液中で酸化剤として作用し、次式で示す反応によって、鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに変える。



この反応の係数(a), (b), (c)の数値の組み合わせとして正しいものはどれか。解答はア～カから選べ。ただし、数値は(a), (b), (c)の順に並べてある。

ア 4, 1, 1 イ 4, 3, 2 ウ 6, 5, 3 エ 8, 5, 2 オ 8, 5, 4 カ 9, 6, 7

問4 0.1 mol/L の塩化ナトリウム水溶液と 0.1 mol/L の塩化マグネシウム水溶液を種々の割合で混合し、総量 100 mL の混合溶液を作った。それぞれの混合溶液に、十分量の硝酸銀水溶液を加えたところ塩化銀が沈殿した。x 軸に混合溶液を作るのに用いた塩化ナトリウム水溶液の体積 [mL] を、y 軸に生成した塩化銀の物質質量 [mol] をプロットしたとき、描かれるグラフのパターンとして最も適切なものをア～クから選べ。



問5 次の記述①～⑤のうち、内容に誤りのあるものをすべて選べ。解答はア～シから選べ

- ① 銀が濃硝酸に溶けるとき、水素が発生する。
- ② 銅に加熱した濃硫酸（熱濃硫酸）を作用させると、二酸化硫黄が発生する。
- ③ 亜鉛イオンを含む水溶液を酸性にして、硫化水素を吹き込むと、白色の沈殿を生じる。
- ④ 酸化亜鉛は、濃い水酸化ナトリウム水溶液に溶ける。
- ⑤ 銀イオンを含む水溶液に銅線を浸すと、銀が析出する。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と②
キ ①と③ ク ①と⑤ ケ ②と③ コ ②と④ サ ③と⑤ シ ④と⑤

問6 ヒトの血漿^{*1}の浸透圧は、質量パーセント濃度0.9%の塩化ナトリウム水溶液とほぼ同じである。27℃におけるヒトの血漿の浸透圧 [Pa] に最も近い値はどれか。解答はア～カから選べ。ただし、塩化ナトリウムは完全に電離するものとし、気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、この塩化ナトリウム水溶液の密度は 1.0 g/cm^3 として計算せよ。

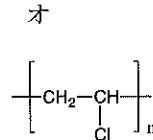
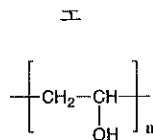
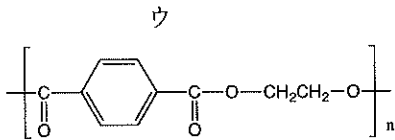
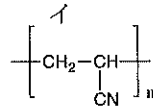
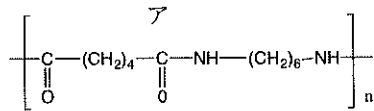
血漿^{*1}: 血液から血球成分を除いた液体成分

ア 3.8×10^3 イ 3.8×10^4 ウ 3.8×10^5 エ 7.7×10^3 オ 7.7×10^4 カ 7.7×10^5

問7 水素と塩素から塩化水素が生成するときの生成熱 [kJ/mol] に最も近い数値をア～コから選べ。ただし、 $\text{H}-\text{H}$ 、 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 、 $\text{H}-\text{Cl}$ それぞれの結合エネルギー [kJ/mol] は、432、239、428 であるとして計算せよ。

ア -663 イ -243 ウ -235 エ -185 オ -92.5
カ +92.5 キ +185 ク +235 ケ +243 コ +663

問 8 肌触りが羊毛に近く、保温力に優れている合成高分子化合物の構造式として、最も適するものをア～オから1つ選べ。



問 9 アセチレンに関する次の記述①～⑤のうち、正しいものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① 分子は正四面体構造をしている。
- ② 常温・常圧では、褐色・刺激臭の気体である。
- ③ 炭酸カルシウムに水を作用させると発生する。
- ④ 硫酸水銀（Ⅱ）を触媒として水を付加させると、ホルムアルデヒドが生成する。
- ⑤ 触媒を用いて酢酸を付加させると、酢酸ビニルが生成する。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と③
 キ ①と⑤ ク ②と③ ケ ②と④ コ ③と④ サ ③と⑤ シ ④と⑤

問 10 次の記述①～⑤のうち、正しいものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① プロペンとアセトン、同じアルコールを原料としてつくることができる。
- ② アニリンに十分な量の希塩酸およびジエチルエーテルを加えて振り混ぜると、アニリンの大部分はジエチルエーテル中に溶解する。
- ③ ナトリウムエトキシドに水を加えると、水酸化ナトリウムが生じる。
- ④ 塩化ベンゼンジアゾニウムは、水を加えて加熱するとベンゼンを生じる。
- ⑤ メタンのすべての水素原子は、同一平面上に存在する。

ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と②
 キ ①と③ ク ②と③ ケ ②と④ コ ②と⑤ サ ③と④ シ ③と⑤

問 11 次の記述①～⑤のうち、内容が正しいものをすべて選べ。解答はア～シから選べ。

- ① ある pH の緩衝液中でグルタミン酸を電気泳動したところ、グルタミン酸は陰極側に移動した。同じ pH の緩衝液中でリシンを電気泳動すると、陽極側に移動する。

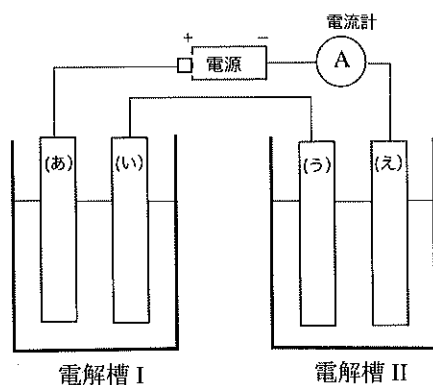


- ② 天然に存在するタンパク質を構成するアミノ酸は、すべて体内で合成される。
③ タンパク質の高次構造を保持している力の一つに、水素結合がある。
④ デンプンに酵素マルターゼを作用させると、デキストリンを経て最終的にはすべてグルコースまで加水分解される。
⑤ セルロースに酵素セルラーゼおよびセロビアーゼを作用させるとβ-グルコースだけが生成する。

- ア ①のみ イ ②のみ ウ ③のみ エ ④のみ オ ⑤のみ カ ①と③
キ ①と⑤ ク ②と③ ケ ②と⑤ コ ③と④ サ ③と⑤ シ ④と⑤

問題 I-B 次の各問いに答えよ。ただし、問 12～問 13 の答は、すべてマークシート式解答用紙の 12～13 のマーク欄にマークせよ。

下図のような装置で 1.25 A の直流電流を流して電気分解を行ったところ、電解槽 II で発生した気体の体積の総量は、標準状態で 560 mL だった。流した電流のすべてが電気分解に使われたものとして、以下の問いに答えよ。



電解槽 I: 電解液は CuSO_4 水溶液

電極(あ)、(い)は Cu

電解槽 II: 電解液は NaCl 水溶液

電極(う)は C、電極(え)は Fe

問 12 電流を流した時間 [秒] に最も近い値はどれか。解答はア～キから選べ。

ア 483 イ 965 ウ 1206 エ 1930 オ 2413 カ 3860 キ 7720

問 13 電極(い)で析出する金属の質量 [mg] に最も近い値はどれか。解答はア～オから選べ。

ア 199 イ 397 ウ 794 エ 1588 オ 3176

問題 II 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。ただし、問 14～問 20 の答は、すべてマークシート式解答用紙の 14～20 のマーク欄にマークせよ。

図 1 のように、少量の酸化マンガン(IV)とある濃度の過酸化水素水 10 mL を一定温度で反応させた。反応が完結するまで発生する気体 A を捕集し、時間の経過と共に 30 秒ごとにその体積を測定した。また同時に過酸化水素水の濃度 $[H_2O_2]$ を測定した。反応の前後で過酸化水素水の体積変化は無視できるものとして考えよ。

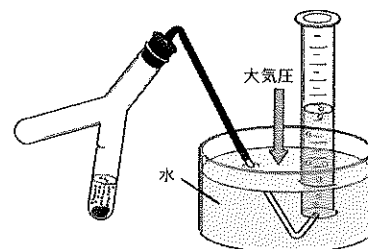


図 1

問 14 x 軸に経過時間 [s]、y 軸に捕集された気体 A の体積 [mL] をプロットしたグラフの概形として適切なのは、図 2 のどれか。ア～キの記号で答えよ。

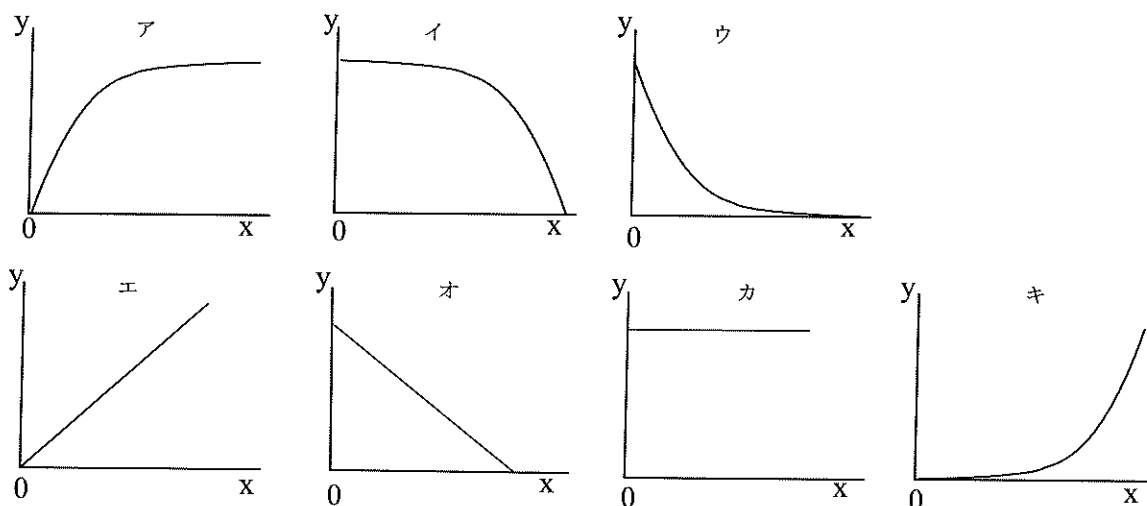


図 2

問 15 x 軸に経過時間 [s]、y 軸にふたまた試験管内の過酸化水素水の濃度 $[mol/L]$ をプロットしたグラフの概形として適切なのは、図 2 のどれか。ア～キの記号で答えよ。

問 16 この反応の、ある時間から次の時間までの区間の、 $[H_2O_2]$ の単位時間あたりの変化量の平均値①と、その区間における $[H_2O_2]$ の平均値②との関係を表した表の一部を示した (表 1)。x 軸に②の値を、y 軸に①の値をプロットしたグラフの概形として適切なのは図 2 のどれか。ア～キの記号で答えよ。

表 1

区間 (sec)	① $\times 10^{-2} mol/(L \cdot s)$	② mol/L
0 秒～30 秒	1.5	0.60
30 秒～60 秒	0.75	0.30
60 秒～90 秒	0.38	0.15
90 秒～120 秒	0.19	0.075
120 秒～150 秒	0.09	0.037
.	.	.
.	.	.

問 17 表 1 から、この反応の速度式の反応速度定数 $[s^{-1}]$ を求めよ。最も近い値をア～カから選べ。

ア 1.5×10^{-3} イ 1.9×10^{-3} ウ 2.5×10^{-3} エ 1.5×10^{-2} オ 1.9×10^{-2} カ 2.5×10^{-2}

図 1 の実験を行った時の温度は 27°C 、大気圧力は 757 mmHg で、最終的にすべての過酸化水素が反応し終わるまでに発生した気体 A の体積は 152 mL であった。この時、気体を捕集したメスシリンダー中の水面は、外部の水面より 13.6 cm 高かった。

以下の問 18～問 20 に答えよ。ただし 27°C における水の飽和蒸気圧は 27 mmHg 、水の密度は 1.0 g/cm^3 、水銀の密度は 13.6 g/cm^3 、気体定数は $0.082 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ として考えよ。また、気体 A は水に溶けないものとする。

問 18 このときのメスシリンダー中の気体 A の分圧 $[\text{mmHg}]$ を求めよ。解答はア～オから選べ。

ア 710 イ 720 ウ 730 エ 747 オ 757

問 19 最初に用いた過酸化水素水の質量パーセント濃度に最も近い値をア～キから選べ。ただし、この過酸化水素水の密度は 1.0 g/cm^3 として考えよ。

ア 2% イ 3% ウ 4% エ 5% オ 6% カ 7% キ 8%

問 20 同じ反応を、温度を変えて行ったところ、温度が 10 K 上昇すると反応速度定数が 3 倍になることがわかった。温度を 30 K 上げた時、この反応の速さはおよそ何倍になるか。最も近い値を選びア～カの記号で答えよ。

ア 1倍 イ 3倍 ウ 6倍 エ 9倍 オ 18倍 カ 27倍

問題 III 油脂に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

III-A

天然に存在する油脂は、3分子の脂肪酸と1分子のグリセロール（グリセリン）とがエステル結合してできた化合物である。油脂の性質は、一般には油脂を構成する個々の脂肪酸の化学的性質に影響される。油脂を構成する脂肪酸の主な化学的性質として、次の①～③をあげることができる。

- ① 融点：飽和脂肪酸の場合は、炭素原子数が多くなるほど融点は（ a ） くなる。不飽和脂肪酸の場合は、同じ炭素原子数ならば炭素-炭素二重結合が多くなるほど融点は（ b ） くなる。
- ② 酸化：同じ炭素原子数の脂肪酸で比較すると、不飽和度が大きくなるほど、空気中の酸素で酸化されやすい。
- ③ 付加反応：触媒の存在下で不飽和脂肪酸に水素を付加させると、反応前の脂肪酸に比べてその融点は（ c ） くなる。

脂肪酸のこれらの性質が以下に示すような油脂の性質となつてあらわれる。

- (あ) 油脂は常温で固体の（ d ） と液体の（ e ） に大別される。油脂を構成する脂肪酸の炭素数が少ない場合、または炭素原子数が多くても不飽和度が大きい場合は、（ e ） となる。
- (い) （ e ） のうち、空気中の酸素によって酸化され固化しやすい油脂を（ f ） といい、油性ペイントや印刷用インクに利用されている。一方、空気中に放置しても固化しにくい油脂を（ g ） と呼ぶ。
- (う) （ e ） に触媒を用いて水素を付加させて固化した油脂を（ h ） といい、ローソクやマーガリンなどの原料に用いられる。

問1 上記の（ a ）～（ c ）に入る語句として正しい組み合わせをア～クから選べ。

- | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ア | イ | ウ | エ | オ | カ | キ | ク |
| a | 高 | 高 | 高 | 高 | 低 | 低 | 低 | 低 |
| b | 高 | 低 | 高 | 低 | 高 | 高 | 低 | 低 |
| c | 高 | 高 | 低 | 低 | 高 | 低 | 高 | 低 |

問2 上記の（ d ）～（ h ）にあてはまる語句を書け。

問3 上記の項目(う)の下線部において、油脂が固化した理由として最も適切な記述をア～オから選べ。

- ア 油脂分子間の水素結合数が増えるから
- イ 油脂分子の分子量が大きくなるから
- ウ 油脂分子間にはたらくファンデルワールス力が大きくなるから
- エ 油脂分子間の共有結合数が増えるから
- オ 油脂分子間のイオン結合数が増えるから

III-B

それぞれの油脂の特徴を示す指標として、けん化価とヨウ素価がある。

けん化価とは油脂 1 g を完全にけん化するのに必要な水酸化カリウムの質量 [mg] の数値で、その数値が大きい油脂ほど炭素原子数の (i) 脂肪酸が多く含まれる。一方、ヨウ素価は油脂 100 g に付加するヨウ素の質量 [g] の数値で、その数値が大きい油脂ほど不飽和度の (j) 脂肪酸が多く含まれる。

問 4 空欄 i、j に入る語句として正しい組み合わせをア～エから選べ

	ア	イ	ウ	エ
i	少ない	少ない	多い	多い
j	小さい	大きい	小さい	大きい

III-C

分子量 M の油脂 A がある。油脂 A は 1 分子の不飽和脂肪酸 B と 2 分子の飽和脂肪酸 C で構成されている。脂肪酸 B と C は下記の①～⑤のいずれかである。油脂 A の 1.00 g をけん化するのに、0.10 mol/L の KOH 水溶液を 36.14 mL 要した。また、油脂 A の 9.13 g に触媒の存在下で水素を反応させたところ、標準状態で 0.493 L の水素が反応して炭素-炭素二重結合の数はゼロになった。

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| ① パルミチン酸 $C_{15}H_{31}COOH$ | ② ステアリン酸 $C_{17}H_{35}COOH$ |
| ③ オレイン酸 $C_{17}H_{33}COOH$ | ④ リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$ |
| ⑤ リノレン酸 $C_{17}H_{29}COOH$ | |

問 5 分子量 M に最も近い数値をア～クから選べ。

ア 820 イ 830 ウ 840 エ 850 オ 860 カ 870 キ 880 ク 890

問 6 1 分子の油脂 A に含まれる炭素-炭素二重結合の数を求めよ。

問 7 油脂 A を構成している 2 種類の脂肪酸 B と C を①～⑤からそれぞれ選び番号で答えよ。

問題 IV-A 化合物 A、B、C は、いずれも分子量が 130 以下の芳香族炭化水素である。次の記述を読み、以下の問いに答えよ。

[1] 化合物 A～C のそれぞれ 12.72 mg を完全に燃焼させたところ、いずれからも水が 10.80 mg、二酸化炭素が 42.24 mg 得られた。

[2] 化合物 A～C のそれぞれに過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱した後、反応液を酸性とすると、A からは化合物 D が、B からは化合物 E が、C からは化合物 F が得られた。D～F には次のような性質がある。

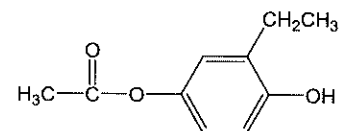
化合物 D：加熱すると分子式 $C_8H_4O_3$ の化合物 G に変化する。

化合物 E：化合物 E とエチレングリコールを縮合重合させて得られる合成樹脂は、広く利用されている。

化合物 F：食品の防腐剤として用いられ、冷水には溶けにくい熱水には溶ける。また、F にメタノールと少量の濃硫酸を作用させると、分子式 $C_8H_8O_2$ の化合物 H が得られる。

問 1 化合物 A の分子式を示せ。

(例)



問 2 化合物 C、G の構造式を例にならって書け。

問 3 化合物 B、E、H の名称を書け。

問 4 化合物 A を混酸（濃硝酸と濃硫酸の混合物）でニトロ化すると何種類の生成物が得られると考えられるか。ただし導入されるニトロ基は 1 つとする。

問題 IV-B 次の記述を読み、問 1～問 3 に答えよ。

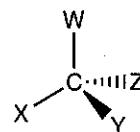
分子式 $C_4H_{10}O$ の化合物 A、B、C、D がある。A～D はいずれも金属ナトリウムと反応して水素を発生した。また、A～D のそれぞれに硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液を加え、加熱して十分に反応させたところ、A、B からは化合物 E が、D からは化合物 F を経て化合物 G が得られたが、C は反応しなかった。A と B は不斉炭素原子をもち、互いに鏡像異性体である。また、C と D の炭素骨格には枝分かれが存在する。



問 1 鏡像異性体 A、B の構造式を、(例) を参考に立体構造が明示されるように書きなさい。

A

鏡

B



(例) W, X, Y, Z は置換基
原子間の結合は、
 は紙面から手前に出ている結合
 は紙面から奥に出ている結合
 実線は紙面上にある結合

問 2 化合物 A～G のうちヨードホルム反応に陽性のものをすべて選び、A～G の記号で答えよ。

問 3 化合物 A～G のうち銀鏡反応に陽性のものをすべて選び、A～G の記号で答えよ。