

前期日程試験

平成 25 年度医学科入学試験問題

# 化 学

〔注意事項〕

- 1 監督者の指示があるまで，この冊子を開いてはいけない。
- 2 解答用紙に受験番号を必ず記入すること。
- 3 この問題冊子の本文は，9 ページからなっている。落丁，乱丁及び印刷不鮮明な箇所等があれば，手を上げて監督者に知らせなさい。
- 4 この問題冊子の白紙と余白は，適宜下書きに使用してもよい。
- 5 解答は，すべて別紙「解答用紙」の指定された場所に記入すること。
- 6 この問題冊子は持ち帰ること。

1 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔7〕に答えよ。空気は20%の $O_2$ と80%の $N_2$ からなる理想気体とする。設問〔3〕,〔5〕,〔7〕の解答は特に指定の無い限り、有効数字3桁で示し、計算の過程も記すこと。気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ , 大気圧 $p = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

オゾン( $O_3$ )と酸素( $O_2$ )は、互いに同素体である。 $O_2$ は分子を構成する原子が2個であるので、分子の形は直線形である。酸素分子を電子式で表すと図1のようになる。



図1

一つの原子の最外殻電子は6個で、各酸素原子の周りに8個の電子を配置するように表記すると、安定なNe型電子配置をとる。こうして2組の電子対を共有する二重結合が生じる。 $O_3$ は3個の原子から構成される鎖状構造である。

$O_3$ は常温常圧で薄青色の気体である。フッ素に次いで強い酸化作用を示す。この性質は、水道水の浄化や脱臭処理などに利用されている。

$O_2$ や $O_3$ に関連する次の熱化学方程式①, ②が知られている。



$O_3$ は実験室では $O_2$ を原料として、無声放電によって合成される。図2に示すような装置を用いた系を考える。装置は大気圧、温度298 Kの下におかれ、装置内部の圧力と温度は外部と同じである。(A)には乾燥した空気が入っており、この時の体積を $V[\text{L}]$ とする。(B)の液体部分には50.0 mLの0.150 mol/Lのヨウ化カリウム水溶液が入っている。

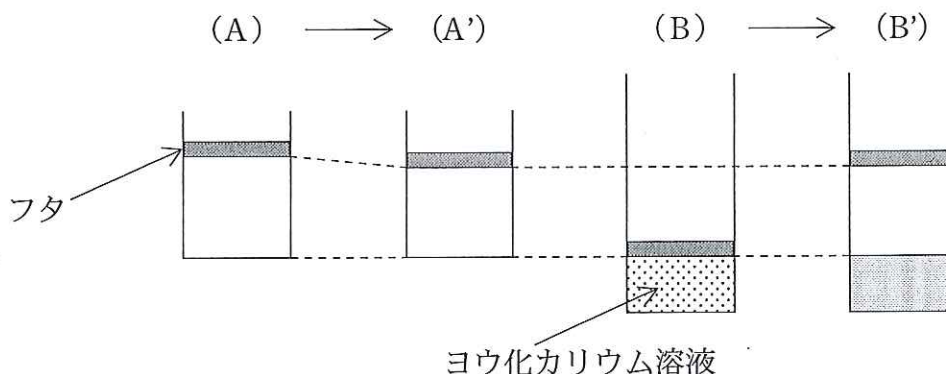
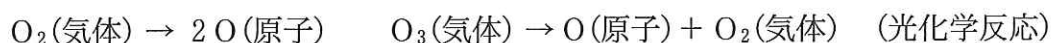


図 2

(A)で一定時間無声放電を行い  $O_3$  を発生させたところ、(A')の状態になった。(A')の気体部分の体積は(A)に比べて1.00%減少した。(A')の気体をすべて慎重に注射針を用いて(B)の液体部分にもれなく注入したところ、(B')の状態になった。(B')の液体部分の一部10.0 mLを取り出し、少量のデンプンを加え、0.100 mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ1.00 mL滴下したときに酸化還元滴定が完了した。

<sup>(i)</sup>  
 $O_2$  や  $O_3$  は紫外線を吸収し、つぎの光化学反応を起こす。これらの光化学反応の反応熱は無視できるものとする。



この際生じた酸素原子は  $O_2$  と反応し  $O_3$  を生成する。あるいは酸素原子は  $O_3$  と反応し  $O_2$  を生成する。

オゾン層は上空20~30 kmあたりの比較的オゾン濃度が高い領域である。オゾン層は太陽光に含まれる様々な波長の光のうち生物に有害な紫外線を吸収しているが、フロンと呼ばれる化合物によるオゾン層破壊が問題となっている。なお、1分子のフロンは、連鎖的に反応し  $10^5$  分子の  $O_3$  を破壊すると見積もられている。

## 設 問

- 〔1〕 オゾンの電子式を図1にならってかけ。  
それに基づき  $O_3$  の形は直線形か折れ線形かを予測し、理由を説明せよ。
- 〔2〕  $O_2$  から  $O_3$  が生成する熱化学方程式をかき、また  $O_3$  の生成量を増加させる方法を説明せよ。
- 〔3〕 (A') に含まれる  $O_2$  と  $O_3$  の物質量をそれぞれ  $n(O_2)$  [mol],  $n(O_3)$  [mol] とする時、 $\frac{n(O_3)}{n(O_2) + n(O_3)}$  を求めよ。ただし、 $N_2$  は反応に関与しなかったものとする。
- 〔4〕 下線部(i)について、滴定の完了は溶液のどのような変化から判断できるか、理由とともに答えよ。なお、チオ硫酸イオンは酸化還元反応において  $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$  のように反応する。
- 〔5〕 滴定の結果を利用して(B')の溶液部分のpHと、気体部分の体積を求めよ。ただし、(A')で生じた  $O_3$  は(B)において速やかに水溶液中の溶質と反応し、生じた  $O_2$  は速やかに上部の気体部分に戻るものとする。また、水溶液の蒸気圧と空気の液体部分への溶解は無視できるものとする。  
pH は整数で求めよ。必要であれば、 $10^{0.1} \doteq 1.3$ ,  $10^{0.2} \doteq 1.6$ ,  $10^{0.3} \doteq 2.0$ ,  $10^{0.4} \doteq 2.5$ ,  $10^{0.5} \doteq 3.2$ ,  $10^{0.6} \doteq 4.0$ ,  $10^{0.7} \doteq 5.0$ ,  $10^{0.8} \doteq 6.3$ ,  $10^{0.9} \doteq 7.9$  を利用せよ。
- 〔6〕 下線部(ii), (iii)について熱化学方程式をかけ。
- 〔7〕 地球の上空に存在するすべてのオゾンを圧縮し、 $25^\circ C$ 、1気圧の地表を覆ったと仮定すると、厚さ 3.00 mm のオゾン薄層 L になる。この薄層 L の  $100 \text{ km}^2$  中に含まれるすべてのオゾンを破壊するフロンの物質量を求めよ。

2 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔8〕に答えよ。ただし、原子量はH = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16とする。設問〔4〕の解答は有効数字2桁で示すこと。また、設問〔4〕および〔7〕は、計算の過程も記すこと。

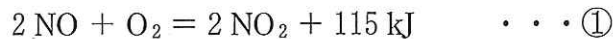
砕石工事や土木工事現場では、火薬としてダイナマイトが使用される。ダイナマイトの主成分である  ア  (分子式:  $C_3H_5N_3O_9$ ) は、熱や衝撃により高い爆発性をもつ。 ア  の爆発は、非常に速い不可逆反応であり、爆発の過程で炭素原子は  $CO_2$  に、窒素原子は  $N_2$  に、水素原子は  $H_2O$  (気体) に変化する。

ア  の爆発では、 $O_2$  の発生も伴う。

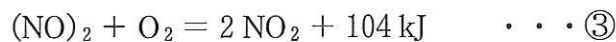
一方、 ア  は、狭心症発作の治療薬としても利用されている。

ア  は、血液中で分解して、一酸化窒素(NO)を発生する。発生したNOは、反応性が高く、ある酵素を活性化することにより、血管拡張作用を示す。

NOは空気中室温で、 $O_2$ と次の熱化学方程式に従って反応する。



この反応は次の2段階で進行する。式②の反応、式③の反応は、それぞれ一段階で進行する素反応であり、反応物の粒子の衝突により反応が起こり、生成物が生じる。



反応進行中、式②の反応では平衡が成立しており、式③の反応は反応速度が遅いため全体の反応速度はこの段階の速度で決まる。

また、熱力学の理論によると、反応速度定数  $k$  および平衡定数  $K$  は、反応熱  $Q$ 、活性化エネルギー  $E$ 、絶対温度  $T$ 、気体定数  $R$  とすると、

$$k = Ce^{-\frac{E}{RT}}$$

$$K = Ce^{\frac{Q}{RT}}$$

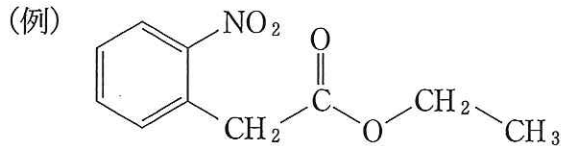
( $C$ は反応に固有な定数。 $e$ は自然対数の底。)

と与えられる。

## 設 問

〔1〕 文中の ア にあてはまる語句を入れよ。

〔2〕 ア は、グリセリンの硝酸エステルである。 ア の構造式を例にならってかけ。



〔3〕 下線部(i)に示した爆発による ア の分解反応の反応式をかけ。

〔4〕 0.14 L の容積の密閉容器を ア の液体 227 g (27°C) で満たし、容器内で爆発させた。瞬時に爆発が完了し、爆発によって発生したすべての熱エネルギーが、発生した気体の温度上昇に使用されるとき、この密閉容器内で発生した気体の温度 [K] および圧力 [Pa] を求めよ。ただし、27°C、 $1.0 \times 10^5$  Pa (1 atm) のもとで、ア、二酸化炭素、水(気体)の生成熱をそれぞれ 371 kJ/mol、394 kJ/mol、242 kJ/mol とし、窒素および酸素の生成熱は 0 とする。また、発生した混合気体の定積モル比熱(体積一定のもとで 1 mol の物質を 1 K 上昇させるのに要する熱量)が 43 J/(mol·K) で一定と仮定し、気体はすべて理想気体とみなす。必要であれば、気体定数として  $8.31 \times 10^3$  Pa·L/(mol·K) を用いよ。

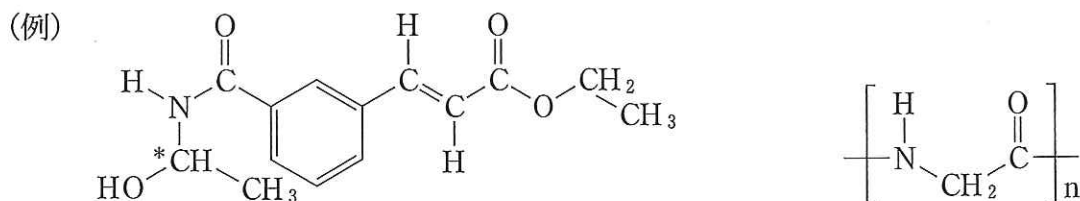
〔5〕 下線部(ii)に示した NO の性質は、NO の特異な電子配置によるものである。NO の窒素原子は安定な希ガス型電子配置をとらない。NO の電子式をかけ。

〔6〕 (NO)<sub>2</sub> の濃度 [(NO)<sub>2</sub>]、O<sub>2</sub> の濃度 [O<sub>2</sub>]、反応③の正反応の反応速度定数  $k_3$  を用いて、反応①の正反応の反応速度  $v$  を式で表せ。

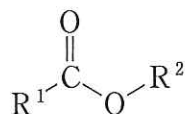
〔7〕 NO の濃度 [NO]、O<sub>2</sub> の濃度 [O<sub>2</sub>]、反応②の正反応に固有な定数  $C_2$ 、反応③の正反応に固有な定数  $C_3$ 、反応③の正反応の活性化エネルギー  $E_3$ 、気体定数  $R$ 、温度  $T$  を用いて、反応①の正反応の反応速度  $v$  を式で表せ。

〔8〕 反応③の正反応の活性化エネルギー  $E_3 = 4.2$  kJ/mol である。反応①の正反応の速さは温度が上昇すると、どのように変化するか、理由とともに答えよ。

3 つぎの文章を読んで、以下の設問〔1〕～〔6〕に答えよ。なお、構造式をかくときは例にならってかけ。幾何異性体が存在するときはその違いが分かるようにかき、不斉炭素原子については\*を記せ。アミノ酸の構造式をかくときは、荷電していない状態の構造式をかくこと。また、原子量はH = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16 とする。

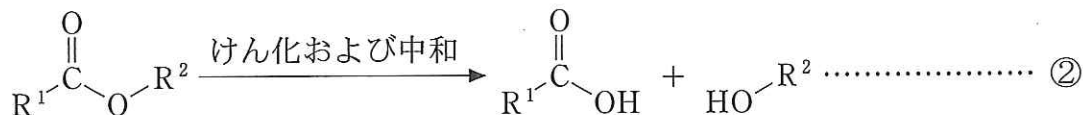
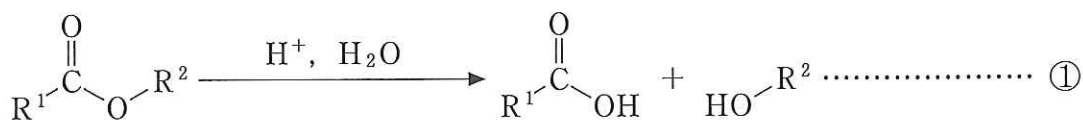


エステルは下に示すような式で表されるが、一般に(I)および(II)のような反応性を示す。ただし、 $R^1$  および  $R^2$  は水素原子もしくは炭化水素を基本骨格とする構造 ( $R^2$  の場合水素原子は除く) である。



(I) 式①のように酸触媒による加水分解反応によってカルボン酸とアルコールを与える。

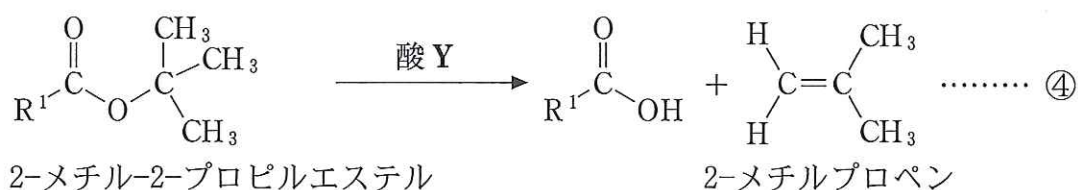
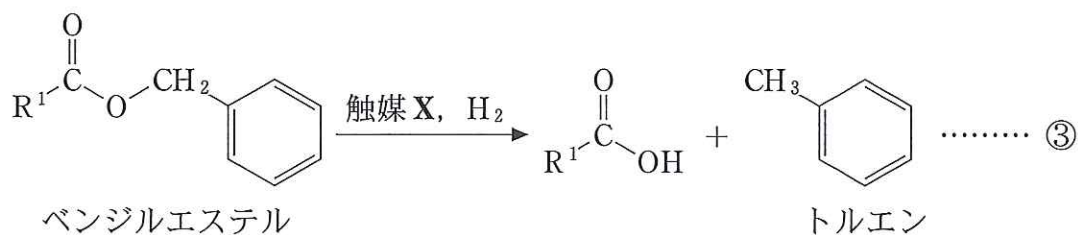
(II) 式②のように水酸化ナトリウムを用いたけん化とそれに続く中和反応により、カルボン酸とアルコールを与える。



しかし、 $R^2$  にある特定の構造がある化合物は(III)および(IV)のような反応性を示す。

(III) 式③のようにベンジルエステルの場合、触媒 X 存在下において水素と反応し、カルボン酸とトルエンを生じる。

(Ⅳ) 式④のように2-メチル-2-プロピルエステルの場合、酸Yによって分解され、カルボン酸と2-メチルプロペンを与える。



なお、式③および④の反応は水を必要とせず、加水分解反応とは異なる。また、式③および④の反応はそれぞれの構造にとって特有の反応であり、それらと異なる構造をもつエステルの場合、触媒Xおよび酸Yで処理しても反応しない。以上をふまえて、分子内に二つのエステル結合を持つ化合物A~Dに関して以下の実験を行った。

#### <実験1>

化合物Aの質量組成比はC:49.32%, H:6.85%, O:43.83%で、分子量は200以下である。化合物Aを水酸化ナトリウムでけん化し、その後中和するとカルボン酸Eと化合物Fが、物質比E:F=1:2で得られた。さらに硫酸存在下で1molのカルボン酸Eと十分な量の過マンガン酸カリウムを反応させると、酸化還元反応が起こり、2molの二酸化炭素が発生した。

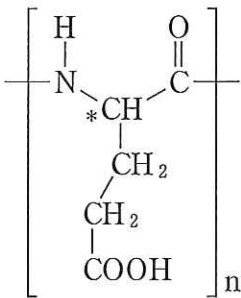
#### <実験2>

化合物Bを酸Yで処理すると、化合物Gと2-メチルプロペンが生成した。続いて、化合物Gを水酸化ナトリウムでけん化し、その後中和すると化合物Hと化合物Fが得られた。化合物Hは炭素数が4で、炭素-炭素二重結合を持つ。また、化合物Hには幾何異性体Iが存在するが、Iを加熱すると分子内反応が起こり、水分子が取れて酸無水物Jとなる。



<実験 3 >

化合物 C に触媒 X 存在下  $H_2$  を反応させると化合物 K とトルエンが物質質量比 K : トルエン = 1 : 1 で生じた。さらに化合物 K を酸 Y で処理すると天然アミノ酸であるグルタミン酸と 2-メチルプロペンが生成した。また、化合物 K を用いて、ポリペプチド合成を試みるとポリペプチド L が得られた。ポリペプチド L を酸 Y で処理すると下に示すポリグルタミン酸が生じた。

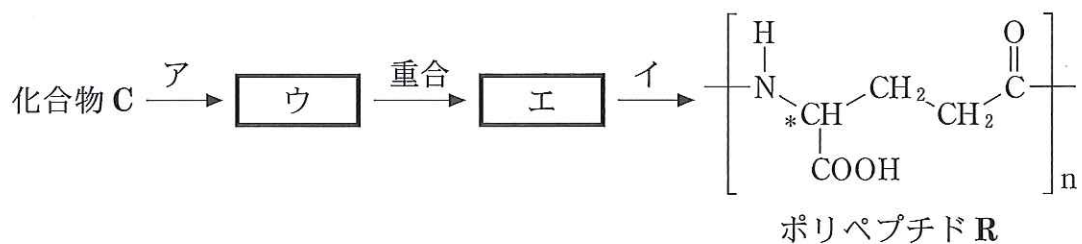


<実験 4 >

化合物 D を 93 mg 完全に酸化すると二酸化炭素が 235 mg, 水が 66 mg 得られ、化合物 D の分子量を求めたところ 278 であることが分かった。化合物 D を酸 Y で分解すると芳香族化合物 M と 2-メチルプロペンが生じた。さらに化合物 M を水酸化ナトリウムでけん化し、その後中和すると化合物 N と化合物 O を生じた。化合物 O は炭素数 4 の脂肪族飽和アルコールで不斉炭素原子を持たない。化合物 O に濃硫酸を加えて加熱し、脱水すると 2-メチルプロペンの異性体であるアルケン P が得られた。一方、化合物 N は加熱すると分子内反応が起こり、水分子が取れ酸無水物 Q となった。

設 問

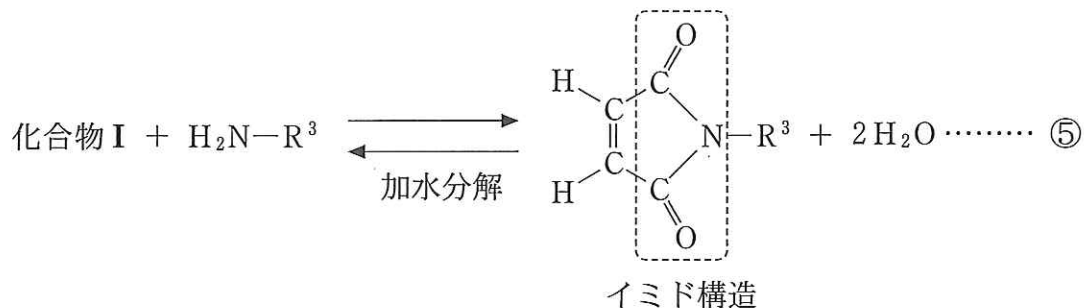
- [1] 化合物 A の分子式を求めよ。また、化合物 A の構造式をかけ。
- [2] 化合物 I の名前を記せ。また、化合物 B の構造式をかけ。
- [3] 化合物 C の構造式をかけ。
- [4] 次項に示すポリペプチド R は保水力に優れており、医療、医薬品、健康食品、化粧品などの各分野で広く利用されている。化合物 C よりこのポリペプチドを効率的に合成するための計画を以下に立てた。ア、イに当てはまる適当な組み合わせを(a)~(d)の記号から選べ。またウ、エに当てはまる適切な構造式をかけ。



- |                |            |
|----------------|------------|
| (a) ア 酸 Y      | イ 触媒 X     |
| (b) ア けん化および中和 | イ 酸 Y      |
| (c) ア 触媒 X     | イ 塩 酸      |
| (d) ア 触媒 X     | イ けん化および中和 |

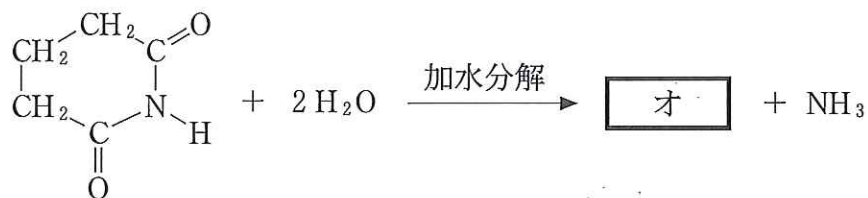
〔5〕 化合物 D の分子式を求めよ。また、化合物 D の構造式をかけ。

〔6〕 式⑤に示すように化合物 I は NH<sub>2</sub> 基と反応し、点線で囲んだイミドと呼ばれる構造を持つ化合物を与える。また、イミド構造は加水分解すると、化合物 I と対応するアミンに分解される。ただし、R<sup>3</sup> は水素原子もしくは炭化水素を基本骨格とする構造である。



(i) 以下の式のようにイミド構造を持つ化合物を加水分解した。

オ に当てはまる構造式をかけ。



(ii) イミド構造を有する代表的な薬物としてサリドマイドが挙げられる。サリドマイドは環状イミド構造を二つ持ち、二つのイミド構造を完全に加水分解すると化合物 N、グルタミン酸およびアンモニアが物質質量比 N : グルタミン酸 : アンモニア = 1 : 1 : 1 で生成する。サリドマイドの構造式をかけ。