

一連番号	
------	--

防衛医科大学校医学科第41期学生採用第1次試験

補 足 説 明

〔記述式－理科（化学）〕

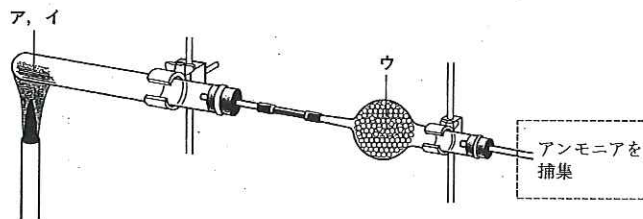
該当箇所	試験問題5頁 ³ 〔Ⅲ〕問14の2行目文末に次の文言を追加	
内 容	原文	…,モノマーが化合物HXのアセチレンへの付加反応によってできるのはどれか。
	補足 内容	…,モノマーが化合物HXのアセチレンへの付加反応によってできるのはどれか。Xは原子又は原子団を示す。

試験問題(記述式) — 理 科(化学)

(注意) 解答はすべて別紙解答用紙の定められた欄に書くこと。

1 文章を読み、各問に答えよ。[A]～[D]は物質を表す。原子量：H 1.0, N 14, O 16, 気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

- (I) 実験室でアンモニアを発生させ捕集するため下図の装置を組み立てる。試験管の底部に固体の [ア] と [イ] を入れ、①試験管の口を少し下向きにセットする。試験管の底部を加熱して発生するアンモニアを乾燥剤 [ウ] に通しガラス容器で捕集する。



- 問1 [ア], [イ] に適する化合物の化学式を記せ。
- 問2 [ウ] にはどのような乾燥剤を用いたらよいか。物質名で答えよ。
- 問3 下線部①の理由を述べよ。
- 問4 アンモニアの適切な捕集法を図示せよ。
- (II) 固体の硝酸アンモニウムは不安定で分解しやすい。②この固体を 180°C に加熱すると分解して2種類の気体となり、全気体体積の67%は水蒸気であった。また、③この固体を 210°C 以上に加熱すると爆発的に分解して3種類の気体となり、そのうち2種類は単体の気体で1種類は水蒸気であった。なお、気体はすべて理想気体とみなす。
- 問5 下線部②の反応の化学反応式を示せ。
- 問6 下線部③について、
- (i) 反応の化学反応式を示せ。
- (ii) 大気圧 ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) のもとで硝酸アンモニウム (密度 1.7 g/cm^3) を爆発させたところ、生じた気体の温度は 727°C であった。このときの気体体積は元の固体体積の何倍になったか。計算過程を示し、有効数字2桁で答えよ。
- (III) クロム鉄鉱の主成分は鉄(II)クロム(III)酸化物 FeCr_2O_4 である。④粉砕した FeCr_2O_4 を炭酸ナトリウム (融点 851°C) と一緒に 1000°C で空気を吹き込みながら酸化すると、黄色のクロム化合物[A], Fe_2O_3 と CO_2 が生成する。同様に、粉砕した FeCr_2O_4 を水酸化ナトリウムと一緒に強熱し酸化しても[A]は生成するが、このときは他に Fe_2O_3 と H_2O が生成する。⑤[A]の水溶液に希硫酸を加えると赤橙色の[B]が生成する。[B]を高温で硫酸によって還元すると暗緑色の[C]と Na_2SO_4 が生成する。⑥[C]の微粉末とアルミニウムの微粉末を混合して点火すると発熱して高温となり[D]と Al_2O_3 が生成する。[D]は希塩酸に溶けるが濃硝酸には溶けない。
- 問7 下線部④の反応の化学反応式を示せ。
- 問8 下線部⑤の反応の化学反応式を示せ。
- 問9 [B]の硫酸酸性水溶液に過酸化水素を作用させたときの反応の化学反応式を示せ。
- 問10 下線部⑥の反応の化学反応式を示せ。

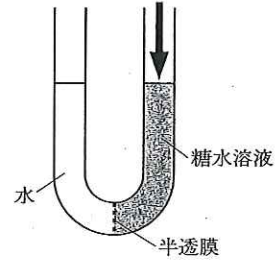
2 次の文章を読み、各問に答えよ。計算過程を示し結果は有効数字2桁で記せ。必要があれば次の値を用いよ。原子量：H 1.0, C 12, O 16, 気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$, ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

(I) マルトースとデキストリンが溶解した糖水溶液を用いて浸透圧に関する実験を行った。なお、この水溶液および水の密度は 1.0 g/cm^3 とし、空気が水に溶ける影響および水の蒸発は無視する。

希薄溶液の浸透圧 Π (Pa) は次式で表わされる。

$$\Pi = CRT \quad \dots\dots\dots (1) \quad (C: \text{溶液のモル濃度}, R: \text{気体定数}, T: \text{絶対温度})$$

【実験1】 右図のように断面積が 1.0 cm^2 の左右対称の U 字管の中央を半透膜で区切り、右側に 0.55% 糖水溶液を、左側には水をそれぞれ 20.0 mL 入れた。この半透膜は、水分子や単糖類は通過させるがこれより大きな分子は通過させない。温度 300K で平衡状態に達したとき、液面の高さをそろえるため水溶液側に余分に加えた圧力は $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。



問1 この糖水溶液中に含まれる糖分子の総物質量を求めよ。

【実験2】 この糖水溶液にマルターゼ溶液を少量加え、マルトースのみをすべて分解した。温度 300K で平衡状態に達したとき、U 字管左側のグルコース濃度は 1.8 g/L であった。液面の高さをそろえるため水溶液に余分に圧力を加えた。なお、加えた酵素溶液の体積および酵素の分子数は無視する。

問2 実験2で余分に加えた圧力を求めよ。

問3 デキストリンの平均分子量を求めよ。

(II) 高分子化合物の溶液が示す浸透圧 Π は、希薄溶液でも理想的な状態からのずれが大きく補正項を加えた次式で表される。

$$\Pi = CRT(1+AC) \quad \dots\dots\dots (2) \quad (A: \text{補正係数})$$

溶質の分子量を M , 溶液 1L 中の溶質の質量を g 数で表した濃度を b とすると、式(2)は式(3)のように変形できる。

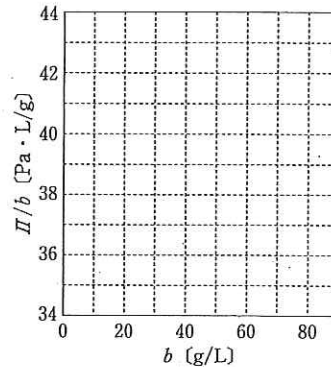
$$\frac{\Pi}{b} = \boxed{ア} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式(3)を用いて高分子化合物の分子量を決定することができる。

ある高分子化合物の温度 300K における種々の濃度 b に対する浸透圧 Π を測定した結果を表1に示す。

表1

b (g/L)	Π (Pa)
10	360
30	1150
50	1990
80	3440



問4 $\boxed{ア}$ に適切な式を下から選び、記号で答えよ。

- (a) $\frac{RT}{M}$ (b) $\frac{RT}{M}(1+Ab)$ (c) $\frac{RT}{M}\left(1+\frac{A}{M}b\right)$ (d) $\frac{M}{RT}\left(1+\frac{A}{M}b\right)$ (e) $\frac{M}{RT}\left(1+\frac{M}{A}b\right)$

問5 表1の値を用いて b と Π/b の関係を解答用紙に図示せよ。グラフはフリーハンドでていねいに描くこと。

問6 問5で描いたグラフをもとに高分子化合物の分子量を計算せよ。

〔III〕 問7～13について、適切なものをすべて選び記号で答えよ。

問7 次の文章のうち、正しいのはどれか。

- (a) イオン結晶は、陽イオンと陰イオンから成るので電気を通す。
- (b) ハロゲン元素は同一周期の元素の中で第1イオン化エネルギーが最も大きい。
- (c) 同じ電子配置をもつ典型元素の陽イオン半径は、価数が小さいほど小さい。
- (d) 二酸化ケイ素の結晶は共有結合のみからなり、酸素原子は正四面体の各頂点に位置する。
- (e) 分子結晶は一般にイオン結晶に比べ硬いがもろく、融点も高い。

問8 25℃、大気圧でプロパン 11 g を完全燃焼させたところ 555 kJ の発熱があった。二酸化炭素(気)と水(液)の生成熱はそれぞれ 394 kJ/mol および 286 kJ/mol である。プロパン(気)の生成熱は何 kJ/mol か。

- (a) 56 (b) 106 (c) 286 (d) 680 (e) 2220

問9 Ne と同じ電子配置をもつ組み合わせはどれか。

- (a) Mg^{2+} , Cl^- (b) Al^{3+} , O^{2-} (c) Ca^{2+} , Cl^- (d) K^+ , F^- (e) Na^+ , F^-

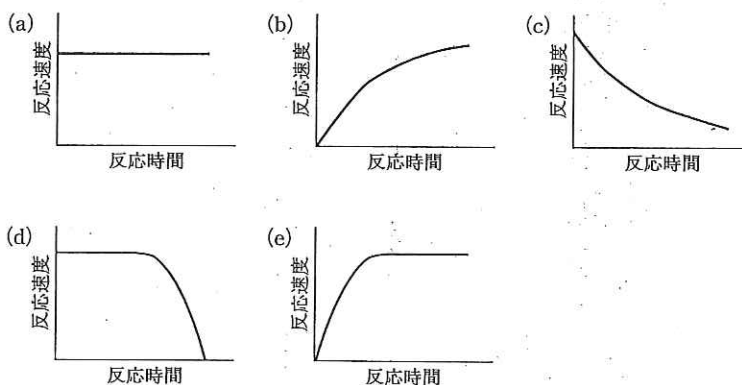
問10 次の文章のうち、正しいのはどれか。

- (a) 活性化エネルギーの大きさは反応によって異なり、大きいほど反応が起こりにくい。
- (b) 反応が平衡状態のとき、触媒を加えると反応速度が変化し平衡が移動する。
- (c) 触媒は活性化エネルギーを変化させるので、反応熱も変化する。
- (d) 反応の温度を変化させると平衡状態も変化する。
- (e) 気体の反応では、反応物の濃度が低いと反応が進行しやすい。

問11 スクロースを加水分解したときのスクロース濃度の時間変化を表2に示す。この反応の反応速度と反応時間の関係を示す最も適切な図はどれか。

表2 スクロース濃度の時間変化

時間 [分]	スクロース濃度 [g/100 mL]
0	5.24
7	4.84
18	4.32
27	3.94
37	3.56
56	2.96
100	1.83



問12 0.10 mol/L 硝酸銀水溶液 100 mL をかくはんしながら炭素電極を用い 0.50 A で 193 秒間電気分解した。電気分解後、この水溶液の pH はいくらになるか。

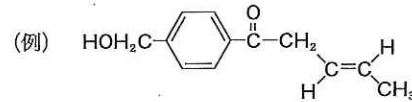
- (a) 1.0 (b) 2.0 (c) 3.0 (d) 4.0 (e) 5.0

問13 疎水コロイドは少量の電解質を加えるだけで沈殿を生じる。この現象を何というか。

- (a) チンダル現象 (b) 塩析 (c) ブラウン運動 (d) 透析 (e) 凝析

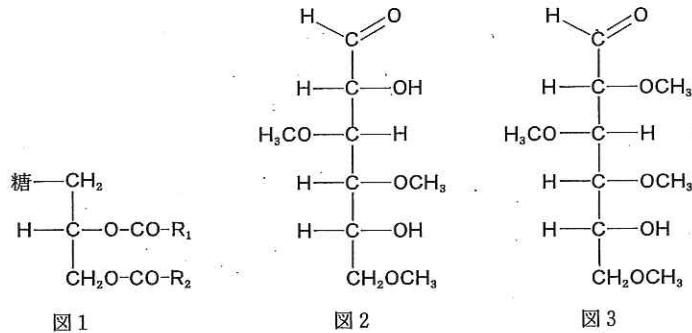
3

必要があれば、原子量として次の値を用い、化学構造式は例にならって答えよ。H 1.00, C 12.0, O 16.0, I 127



(I) 次の文章を読み、各問に答えよ。

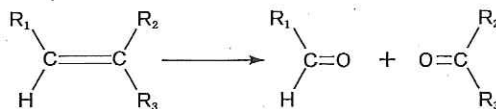
図1で表される化合物があり、その構造はグリセリンの2つのヒドロキシ基に脂肪酸がエステル結合し、残りのヒドロキシ基には一定の化学構造をもつ二糖がグリコシド結合している (R_1 と R_2 は直鎖状炭化水素基を表す)。脂肪酸組成の異なる図1の化合物が複数種類含まれる試料がある。糖部分のヒドロキシ基を全てメチル化してメトキシ基 ($-OCH_3$) に変化した後、この試料の加水分解を行った。加水分解物中には2種類のグルコース誘導体が物質質量比 1 : 1 で存在した(それら誘導体の鎖状構造を図2と図3に示す)。グルコース誘導体の他に、グリセリン、パルミチン酸、ステアリン酸、およびリノール酸が得られた。また、メチル化していない試料について、2.79 g を加水分解すると 1.08 g のグルコースが得られ、9.30 g を完全にヨウ素化するのに 5.08 g のヨウ素が必要であった。上記3種類の脂肪酸の分子式を以下に示す。パルミチン酸 $C_{16}H_{31}COOH$ (分子量 256)、ステアリン酸 $C_{17}H_{33}COOH$ (分子量 284)、リノール酸 $C_{17}H_{31}COOH$ (分子量 280)。



- 問1 グルコースのように鎖状構造中にアルデヒド基が存在する単糖の総称を答えよ。
- 問2 ステアリン酸とリノール酸の融点はどちらが高いか。理由とともに記せ。
- 問3 解答欄の図にヒドロキシ基とグリコシド結合を書き加え、図1の化合物の構造を完成させよ。ただし、この化合物のグルコースは α 型である。
- 問4 試料中の脂肪酸成分の物質質量比を答えよ。
- 問5 フェーリング液の還元反応によって生じる赤色沈殿の化学式を記せ。また、図1の化合物がフェーリング液を還元しない理由を、その構造に基づき述べよ。

(II) 次の文章を読み、各問に答えよ。[A]~[J]は化合物を表す。

トルエンに濃硝酸と濃硫酸を加えて反応させた。生成物として水素原子1個が置換された2種類の異性体[A]と[B]が得られ、クロマトグラフィーで分別精製を行った。[A]にスズと濃塩酸を加えて 60°C で加熱し、次いで塩基性により[C]を得た。[C]の希塩酸溶液に 5°C 以下で亜硝酸ナトリウム水溶液を加えて[D]とし、加熱することにより[E]を得た。[E]にニッケル触媒のもと水素付加反応を行い[F]を得た。[F]に対して脱水反応を行うと[G]と[H]が主要生成物として得られた。[G]を精製してオゾン分解を行い、生成物を酸性水溶液中で二クロム酸カリウムを用いて酸化することにより[I]を得た。[I]にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると黄色の沈殿が生じた。この上澄液に酸を加えた後、[J]をエーテルで抽出精製した。なお、アルケンの二重結合はオゾン分解により切断され、次式の例で示されるようにアルデヒドあるいはケトンが生成する。



- 問6 下線部の反応を 120°C で十分に行うと水素原子3個が置換された、爆薬に用いられる化合物が生成する。この化合物の構造式と名称を記せ。

- 問7 [E]の構造式と名称を記せ。
- 問8 [G]の構造式を記せ。
- 問9 [C]～[J]の中で立体異性体が存在するのはどれか。記号で答えよ。
- 問10 [J]の名称を答えよ。

(III) 各問に答えよ。答は(a)～(e)の中から該当するものをすべて選び、記号で解答欄に記入せよ。該当するものがない場合は「なし」と記せ。

問11 融点が最も高いのはどれか。

- (a) トルエン (b) エチルベンゼン (c) *o*-キシレン (d) *m*-キシレン (e) *p*-キシレン

問12 水溶液中で分子全体として電荷がゼロになる pH が最も高いのはどれか。

- (a) アラニン (b) グリシン (c) リシン (d) グルタミン酸 (e) チロシン

問13 記述が誤っているのはどれか。

- (a) フェノールの臭素による置換反応は触媒を必要としない。
- (b) トルエンを硫酸酸性二クロム酸カリウムで穏やかに酸化すると安息香酸が得られる。
- (c) V_2O_5 触媒のもとでベンゼンと酸素を高温で反応させると無水マレイン酸が得られる。
- (d) サリチル酸を無水酢酸と反応させてできる化合物は水に難溶であるが、アルカリ溶液には容易に溶ける。
- (e) ベンゼンスルホン酸を水酸化ナトリウムと 300°C で熱してできる化合物は、塩化鉄(III)水溶液で呈色する。

問14 (a)～(e)のポリマーのうち、構造式が $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{X}}{\text{CH}} \right]_n$ で表され、モノマーが化合物 HX のアセチレンへの付加反応によってできるのはどれか。

- (a) ポリスチレン (b) ポリエチレンテレフタレート (c) ポリアクリロニトリル (d) ポリ塩化ビニル
(e) ポリビニルアルコール

問15 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ の分子式をもつ化合物の異性体について正しいのはどれか。

- (a) すべての異性体に極性がある。
- (b) 酸化反応で生じる化合物が銀鏡反応を示す異性体は4種類である。
- (c) 金属ナトリウムと反応して水素を発生する異性体は3種類である。
- (d) アルコールの中で最も沸点の低いのは2-メチル-2-プロパノールである。
- (e) エタノールに濃硫酸を加え $160\sim 170^\circ\text{C}$ で加熱して得られる化合物が含まれる。