

前期日程

| | |
|----|----|
| 科目 | 化学 |
|----|----|

医学部・薬学部

注 意

1. 開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. この問題冊子は、全部で8ページです。解答用紙は5枚、計算用紙は1枚で、問題冊子とは別になっています。試験開始の合図があってから確認してください。
3. 問題冊子あるいは解答用紙に、文字などの印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁、汚れなどがあつた場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
4. 試験開始後に、すべての解答用紙（5枚）上部の指定欄に志望学部を記入し、受験番号欄（2カ所）に算用数字で受験番号を記入してください。氏名を書いてはいけません。
5. 解答は、解答用紙の所定欄に記入してください。解答用紙の所定欄以外に記入した解答は、採点の対象としません。
6. すべての解答用紙（5枚）を提出してください。
7. 問題は①～④の4問です。すべての問題を解答してください。
8. 問題冊子、計算用紙は持ち帰ってください。

1 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

17族の元素はハロゲンと呼ばれ、その単体は二原子分子であり、強い酸化力を持つ。フッ素 (F_2) は室温で水と反応し(あ)と酸素 (O_2) を生じる。塩素 (Cl_2) は水に溶解し、一部の塩素は水と反応して(い)と(う)を生じる。ヨウ素 (I_2) は、水には溶解しにくいですが、ヨウ化カリウム水溶液には溶け、褐色のヨウ素溶液となる。

ハロゲンの単体の沸点は、 F_2 ($-188^\circ C$)、 Cl_2 ($-34^\circ C$)、 Br_2 ($59^\circ C$)、 I_2 ($184^\circ C$) である。このように、一般に、類似の化合物の沸点は(ア)が大きいほど高いことが知られている。一方、ハロゲン化水素の沸点は HF ($20^\circ C$)、 HCl ($-85^\circ C$)、 HBr ($-67^\circ C$)、 HI ($-35^\circ C$) である。 HF の沸点が異常に高いのは、液体状態で分子間に強い(イ)が生じているためである。

酸素もハロゲンと同じく、(a)二原子分子の単体 O_2 を形成し、強い酸化力を持つ。酸素は、多くの元素と反応し、その元素の最高酸化数(価電子数と同じ酸化数)の酸化物を与えることができる。(b)第三周期の元素では希ガスを除くすべての元素で最高酸化数の酸化物が知られている。例えば、リンについては十酸化四リン (P_4O_{10})、塩素については七酸化二塩素 (Cl_2O_7) がある。これらの酸化物のうち、(c)リン、硫黄、塩素の酸化物は水と反応して、それぞれ対応する最高酸化数のオキシ酸を生成する。一方、ナトリウム、マグネシウムの酸化物は水と反応して塩基性の化合物を生成する。このように多くの典型金属元素では、最高酸化数の酸化物は水と反応して塩基を与えるが、遷移金属元素では酸になる場合もある。例えば、クロムの最高酸化数の酸化物は(え)であるが、(d)(え)は水酸化カリウムとの中和反応でクロム酸カリウムになることからわかるように酸性酸化物である。

問1 文中の(あ)～(え)に最も適する化学式を記せ。

問2 文中の(ア)、(イ)に最も適する語句を以下の(A)～(F)から選び、その記号を記せ。

- (A) 分子量 (B) 原子量 (C) 電荷
(D) 水素結合 (E) イオン結合 (F) 共有結合

問3 フッ素と水、塩素と水との反応において、反応前後の酸素原子の酸化数を記せ。

問4 問3をもとに、フッ素 (F_2) と塩素 (Cl_2) の酸化力を比較し、酸化力のより強い分子の名称を記せ。また、水との反応からそのように判断した理由を記せ(75字以内)。

(次のページへ続く)

- 問 5 下線部 (a) で示した以外に、酸素の単体には分解しやすい同素体がある。その同素体の名称と分子式を記せ。
- 問 6 下線部 (b) の最高酸化数の酸化物を、15 族のリン (P_4O_{10}) と 17 族の塩素 (Cl_2O_7) を除き、族番号ごとに化学式を用いて記せ。
- 問 7 下線部 (c) について、硫黄と塩素の酸化物が水と反応してオキシ酸を生成するときの反応式と、生成するオキシ酸の名称を記せ。
- 問 8 一般に、オキシ酸の酸の強さは、中心となる元素に結合している酸素原子の数に依存する。塩素のオキシ酸としては、下線部 (c) で述べたオキシ酸以外に、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸が知られている。これらの化合物の化学式を記し、4 種類のオキシ酸を強い酸から順に記せ。
- 問 9 下線部 (d) の反応の反応式を記せ。

(以 下 余 白)

- 2 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。有効数字は3桁で答えること。必要があれば次の値を用いよ
(原子量：C = 12.0, H = 1.0, N = 14.0, O = 16.0, 気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$)。

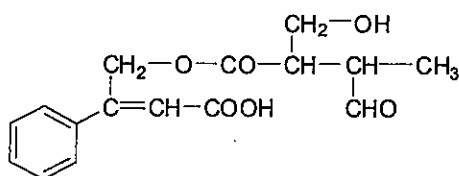
有機化合物 A は常温・常圧において液体として存在する。気圧 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 300 K において、容積 1.50 L のフラスコに 20.0 g の A を入れ、小さい穴を開けたアルミ箔で蓋をした。300 K のまましばらく放置した後、フラスコ内の気体 0.0500 L を採取した。フラスコを 352 K に加熱すると液体は全て気化し、フラスコ内部は A のみで満たされ、余分の蒸気は小さい穴から外へ出ていった。この後、フラスコ内の A が全て液化するまで冷却すると、A の液体が 2.39 g 得られた。なお、A は気体状態では理想気体としてふるまうものとする。

- 問 1 A の分子量を求めよ。なお、冷却した際の A の蒸気圧は無視できるとする。計算過程も解答用紙に記せ。
- 問 2 温度 300 K における A の蒸気圧は $8.92 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。下線部で採取した混合気体に含まれる A の質量を求めよ。計算過程も解答用紙に記せ。
- 問 3 A の組成を決定するため、1.00 g の A を完全燃焼させたところ、二酸化炭素と水のみが生成し、それらの重量は、それぞれ 1.91 g, 1.17 g であった。A の物質名を記せ。なお、A は水と任意の割合で混じり合う有機化合物である。
- 問 4 問 3 の反応において、燃焼反応による発熱量は 29.7 kJ であった。A の生成熱を求めよ。二酸化炭素、水の生成熱は、それぞれ 394 kJ/mol, 286 kJ/mol である。計算過程も解答用紙に記せ。

(以下 余 白)

(以 下 余 白)

- 3 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。必要があれば次の原子量を用いよ (H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0)。構造式は、下記の例にならって記せ。



(例)

4 種類の異なる有機化合物 A, B, C, D がある。それらに対して元素分析を行ったところ、いずれの化合物でも元素の質量パーセントは、炭素 62.1%、水素 10.3%、酸素 27.6%と求められた。それぞれの分子量を測定したところ、A と B はともに 116.0 であることがわかった。そして、C と D の分子量は A と B の分子量とは異なっていた。A の分子構造を調べたところ、直鎖状のアルキル基の末端に (あ) 基をもつ脂肪族カルボン酸であることがわかった。^(a)A は炭酸水素ナトリウムとすみやかに反応して二酸化炭素を発生させた。A, B, C, D にそれぞれアンモニア性硝酸銀水溶液を作用させたところ、D のみに銀の析出がみられた。A, B, C, D にそれぞれ希硫酸を作用させたところ、B のみ加水分解を起こし、化合物 E と化合物 F が生じた。このうち、^(b)E は C を還元したときに得られる化合物と同じものであり、E は C よりも分子量が 2.0 大きかった。また、F は D を酸化剤で酸化して得られる化合物と同じものであった。また、D を還元すると分子量が 2.0 増加したアルコール G が生じた。E と G とをそれぞれ^(c)濃硫酸と適切な温度で加熱すると、どちらからも同じ炭化水素 H が得られた。

問 1 化合物 A の組成式と分子式をそれぞれ記せ。

問 2 (あ) に入る官能基の名称を記せ。

問 3 化合物 A ~ H の構造式をそれぞれ記せ。

問 4 下線部 (a) の化学反応について、反応式を記せ。また、290 mg の A を用いてこの反応を行ったとき、発生する二酸化炭素は何 mg か。ただし、炭酸水素ナトリウムは十分な量を用いており、A は完全に反応しきったものとする。

(次のページへ続く)

問 5 下線部 (b) の反応とは逆に、化合物 E を酸化して化合物 C に変えるために用いられる試薬は以下のうちどれか。1 つ選び記号を記せ。

- (ア) ニクロム酸カリウム
- (イ) 亜硝酸ナトリウム
- (ウ) 無水酢酸
- (エ) 酸化カルシウム

問 6 下線部 (c) に示した濃硫酸は、有機化合物を合成する場合に広く用いられる試薬である。濃硫酸を用いる以下の (i), (ii), (iii), (iv) の反応で得られる化合物の構造式を記せ。

- (i) ベンゼンを濃硫酸とともに加熱したときに得られ、大気圧下 25 °C において無色固体となる化合物。
- (ii) エタノールを濃硫酸と 130 ~ 140 °C に加熱したときに得られ、有機溶媒としてしばしば利用される化合物。
- (iii) ベンゼンに、濃硫酸と濃硝酸の混合物を加熱しながら作用させたときに得られ、大気圧下 25 °C において無色～淡黄色液体の化合物。
- (iv) 濃硫酸の存在下、サリチル酸とメタノールを縮合させると得られ、消炎鎮痛剤として利用される無色の化合物。

問 7 化合物 A と C に関する以下の文章のうち、誤っているものを 1 つ選び記号を記せ。

- (ア) 同じ質量の A と C をそれぞれ元素分析のために燃焼させたとき、燃焼気体を通したソーダ石灰に吸着される二酸化炭素の物質量は等しい。
- (イ) 同じ質量の A と C をそれぞれ元素分析のために燃焼させたとき、燃焼気体を通した塩化カルシウムに吸着される水の質量は等しい。
- (ウ) 同じ質量の A と C をそれぞれエタノールに溶かして同じ体積の溶液としたとき、2 つの溶液のモル濃度は等しい。
- (エ) 同じ質量の A と C がそれぞれ同じ質量のエタノールに溶けているとき、2 つの溶液の質量パーセント濃度は等しい。

問 8 化合物 A の異性体には、不斉炭素原子を持つカルボン酸エステルがいくつか存在する。そのうちの 1 つの構造式を記せ。

(以下 余 白)

4 次の文章を読んで、以下の問いに答えよ。

細菌を殺したり、その成長を止めたりする作用をもつ物質を抗菌物質という。抗菌物質の中には、スルファニルアミドの骨格をもつ（ A ）や、ペニシリンに代表される（ B ）がある。（ A ）は、細菌の生命活動に必須の葉酸を合成する（ C ）の働きを阻害して効果を示す。一方、ペニシリンは、細菌の（ D ）の合成に必要な（ C ）の働きを阻害して効果を示す。ヒトはこれらの（ C ）をもたないため、（ A ）やペニシリンはヒトに対する毒性が低い。そのほか、過酸化水素やエタノールなどの消毒薬も抗菌物質である。よく利用されている消毒薬は、その効果をあらわすもとなる化学変化によって、大きく2つのグループに分けることができる。その1つは、過酸化水素や（ E ）などのグループで、（ F ）作用によって効果を示す。もう1つは、エタノールや（ G ）などのグループで、細菌の構成成分のタンパク質を（ H ）させることで効果を示す。

「オキシドール」は、過酸化水素を含む医薬品であり、無色透明の液体である。「オキシドール」は、^(a)強く振り動かすと徐々に分解し、アルカリ性になると分解して激しく泡立つ。また、酸化剤または還元剤と接触すると、反応して発泡する。この性質が、「オキシドール」中の過酸化水素の存在の確認に利用されている。例えば、^(b)「オキシドール」1 mL に過マンガン酸カリウム水溶液を滴下すると、過マンガン酸イオンの色が消え、気体を発生して泡立つことで確認する。

「消毒用エタノール」は、エタノールを主成分とする医薬品であり、その中のエタノールの存在は、次の2つの試験によって確認することができる。1つは、^(c)「消毒用エタノール」1 mL にヨウ素溶液2 mL および水酸化ナトリウム溶液1 mL を加えて振り混ぜる試験で、淡黄色の沈殿を生じることで確認する。もう1つは、^(d)「消毒用エタノール」1 mL に酢酸1 mL および硫酸3滴を加えて加熱する試験で、あるエステルのおいを発することで確認する。

問1 空欄（ A ）～（ H ）にあてはまる最も適する語を、下記の（ア）～（ニ）の中から選び記号で記せ。

- | | | | | |
|--------|---------|----------|----------|---------|
| （ア）生薬 | （イ）抗生物質 | （ウ）解熱鎮痛薬 | （エ）サルファ剤 | （オ）核 |
| （カ）細胞質 | （キ）細胞壁 | （ク）細胞膜 | （ケ）葉緑体 | （コ）フッ素 |
| （サ）酸素 | （シ）臭素 | （ス）ヨウ素 | （セ）酸化 | （ソ）還元 |
| （タ）中和 | （チ）酵素 | （ツ）ナフトール | （テ）クレゾール | （ト）アニリン |
| （ナ）変性 | （ニ）消化 | | | |

（次のページへ続く）

問 2 下線部 (a) の現象は、含まれている過酸化水素の起こす化学反応に由来する。これと同じ化学反応に基づく現象を、下記の (ア) ~ (エ) の中から 1 つ選び記号で記せ。

(ア) 「オキシドール」は弱い酸性を示す。

(イ) 高濃度の過酸化水素水は、強いショックを与えると爆発することがある。

(ウ) 赤紫色の過マンガン酸カリウムの硫酸酸性溶液に、過酸化水素水を加えると、無色に変わる。

(エ) ヨウ化カリウムの硫酸酸性溶液に、過酸化水素水を加えると、褐色を呈する。

問 3 下線部 (b) の反応について、解答欄の反応式に適切な係数を書き加えよ。また、この反応で過酸化水素はどのような働きをしているか。下記の (ア) ~ (オ) の中から 1 つ選び記号で記せ。

(ア) 酸 (イ) 塩基 (ウ) 酸化剤 (エ) 還元剤 (オ) 触媒

問 4 下線部 (b) の反応を利用して、市販の「オキシドール」中の過酸化水素の量を求めることを試みた。すなわち、市販の「オキシドール」1.00 mL を量り取り、水 10.0 mL および 10%硫酸 10.0 mL を入れたフラスコに加え、0.0200 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ、過マンガン酸カリウム水溶液 18.8 mL を加えた段階で溶液がわずかに赤くなり、振り混ぜても色が消えなくなった。この実験について、以下の (1) ~ (3) の問いに答えよ。過酸化水素の分子量は 34.0 とする。なお、いずれの場合も計算過程を記すこと。

(1) 滴下した過マンガン酸カリウム水溶液 1.00 mL と反応する過酸化水素の質量 (mg) を、有効数字 3 桁で求めよ。

(2) 市販の「オキシドール」100 mL 中の過酸化水素の質量 (g) を、有効数字 2 桁で求めよ。

(3) 滴定終了時まで発生した気体の標準状態 (273 K, 1.013×10^5 Pa) での体積 (mL) を、有効数字 3 桁で求めよ。必要があれば、気体定数 $R = 8.31 \times 10^3$ Pa·L/(K·mol) を用いよ。

問 5 下線部 (c) の反応名と生じた淡黄色の沈殿の化学式、および、下線部 (d) の反応で生じたエステルの名称を、それぞれ記せ。

(以下 余 白)