

前期日程試験

平成 27 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と氏名を必ず記入すること。
- 3 この問題冊子の本文は、12 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。設問〔2〕，〔4〕および〔6〕は、有効数字3桁で解答し、計算の過程も記すこと。ただし、大気圧を $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$) とする。原子量は $\text{H} = 1.01$ ， $\text{C} = 12.0$ ， $\text{O} = 16.0$ ， $\text{Na} = 23.0$ ， $\text{Cl} = 35.5$ ， $\text{Fe} = 55.9$ ， $\text{Ag} = 108$ ， $\text{Au} = 197$ ， $\text{Hg} = 201$ とする。

水銀 Hg は 12 属に属する元素である。水銀の単体は、銀白色で、融点が低く、常温で唯一の液体の金属で、密度が大きい。水銀の単体は、塩酸、希硫酸には溶けないが、酸化力のある硝酸や熱濃硫酸に溶ける。水銀の単体は、多くの金属をよく溶かし、アマルガムと呼ばれる合金をつくるが、鉄は溶かさな^(ア)い性質がある。古来より水銀の単体は、温度計、気圧計、水銀灯に、水銀の化合物は、顔料や触媒などに用いられてきた。^(イ)^(ウ)

大気圧のもと、一方の端を閉じた内径一定のガラス管に水銀を満たし、これを水銀の入った容器中に倒立させると、水銀の一部は容器の中へ流れだし、高さ 760 mm の水銀柱が形成される (図 1)。^(エ)

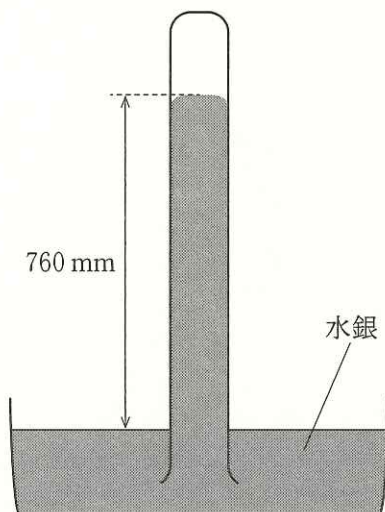


図 1

図2(A)に示すような装置を用意し、液体の蒸気圧の測定を行う。片側の容器に液体試料を注入し、装置全体を冷却して容器内の液体を凍らせた後、真空ポンプに連結した活栓を開き、充分排気し、その後活栓を閉じる。温度を上昇させていくとU字型ガラス管の左右で水銀の液面に高低差が生じる(図2(B))。この差を h mm とする。液体試料としてジエチルエーテル、水、酢酸、エタノールを注入し、温度を変えながら各液体について水銀柱の液面差 h を測定すると、図3に示すようなグラフが得られる。ただし、U字型ガラス管の内径は均一で鉛直方向に十分長い。連結管は十分細く、水銀柱の上下による体積変化は無視できるものとする。

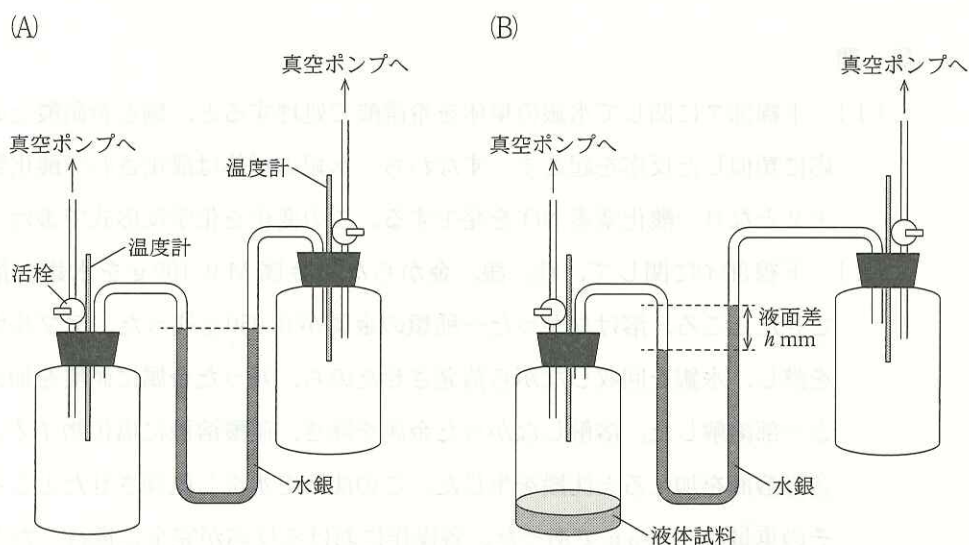


図 2

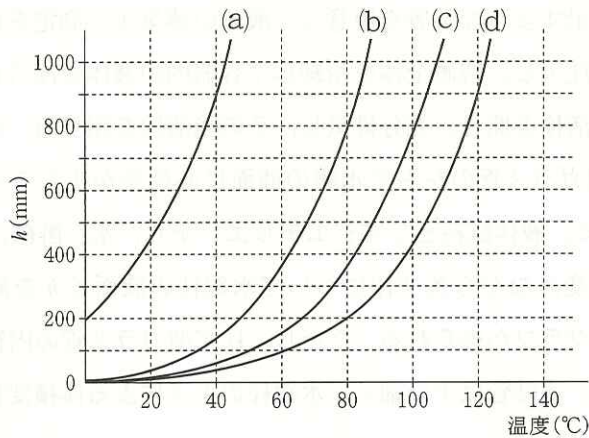


図 3

設 問

- [1] 下線部(ア)に関して水銀の単体を希硝酸で処理すると、銅と希硝酸との反応に類似した反応を起こす。すなわち、水銀の単体は酸化されて酸化数が +2 となり一酸化窒素 NO を発生する。この変化を化学反応式で書け。
- [2] 下線部(イ)に関して、鉄、銀、金からなる金属 M 0.100 g を水銀に溶解させたところ、溶けなかった種類の金属が 0.050 g 残った。アマルガムを熱し、水銀を回収しながら蒸発させたのち、残った金属に硝酸を加えると一部溶解した。溶解しなかった金属を除き、硝酸溶液に塩化物イオンを含む溶液を加えると沈殿を生じた。この沈殿を水洗し乾燥させたところ、その重量は 0.025 g であった。各操作における反応が完全に進行したとして、金属 M における金の含有量(質量パーセント)を求めよ。
- [3] 下線部(ウ)に関して、朱肉、神社の塗装、壁画の赤色顔料に使用されてきた水銀の化合物の化学式を書け。
- [4] 下線部(エ)に関して、重力加速度を 9.80 m/s^2 として水銀の密度 (g/cm^3) を求めよ。ガラス管内の上部は、水銀の蒸気圧を無視して真空であるとする。
- [5] 図 3 のうち、水の測定値を示すグラフは(a)~(d)のいずれであることを記号で答え、その理由を答えよ。

[6] ラウールは溶媒の蒸気圧 p_0 、不揮発性物質の溶液の蒸気圧 p 、溶媒の物質量 N 、溶質の物質量 n の間に関係式①が成り立つことを見出した。

$$\frac{p}{p_0} = \frac{N}{N+n} \dots \textcircled{1}$$

図4のように容器1、容器2に100 g ずつの水を入れ、容器1、容器2のどちらかに14.6 g の塩化ナトリウムを溶かした。塩化ナトリウムはすべて電離するものとする。排気操作を行った後、温度を 30°C に保ったところ、水銀の液面差が生じ、容器1側の水銀の液面が高くなった。塩化ナトリウムを加えた方の容器を、容器1、容器2のいずれかで答え、また、表1を参考にして水銀の液面差 h (mm) を求めよ。

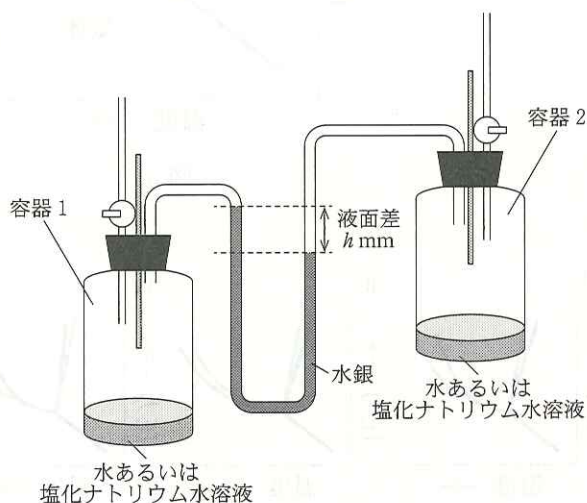


図4

表1 図3中の 30°C での各グラフの値

グラフ	(a)	(b)	(c)	(d)
h (mm)	645	78.8	31.8	20.6

〔7〕 温度と圧力に応じて、物質が固体、液体、気体のどの状態をとるかを示す図を、その物質の状態図とよぶ。図5は純粋な水の状態図を示している。不揮発性物質が溶解した水の状態図の概略図として最もふさわしいものを、下の(i)~(iv)の中から選び記号で答え、また、その理由を答えよ。ただし、図中の灰色の線は純粋な水に対する境界線を示し、実線が不揮発性物質を溶解したときの境界線とする。

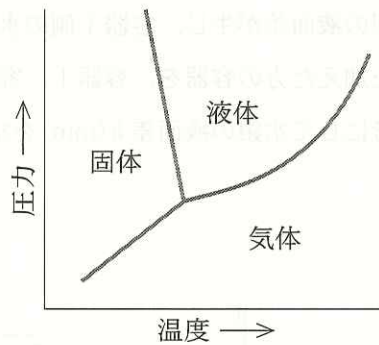
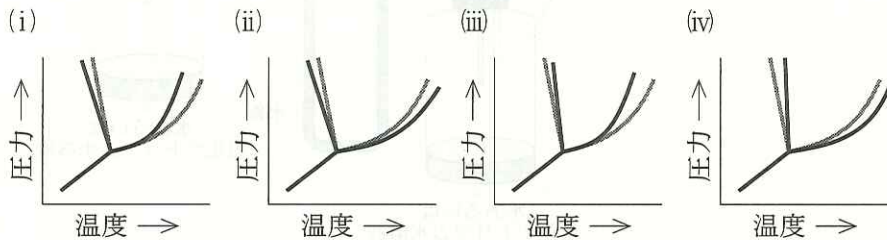
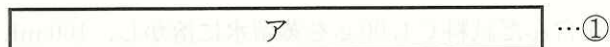


図5



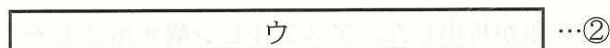
2 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $F = 19$, $K = 39$, $Ag = 108$, $I = 127$ とする。設問〔5〕, 〔6〕の解答は有効数字2桁で示し、計算の過程も記すこと。

過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液に過酸化水素水を加えると、次のような反応が起こる。



この反応では、過酸化水素は、イ 剤として働いている。

また、ヨウ化ナトリウムの硫酸酸性水溶液に過酸化水素水を加えると、次の反応が起こり、ヨウ素が遊離する。



この反応では、過酸化水素は、エ 剤として働いている。また、この反応で遊離したヨウ素は、オ によって精製することができる。

ヨウ素は酸化剤として働くため、ヨウ素を用いて、還元性のある物質を定量することができる。

アスコルビン酸は、食物に含まれる重要な栄養素で、細胞内では主に還元反応を司る物質として重要な役割を果たしている。アスコルビン酸(分子式 $C_6H_8O_6$)は、酸化されるとデヒドロアスコルビン酸(分子式 $C_6H_6O_6$)に変換される(図1)。

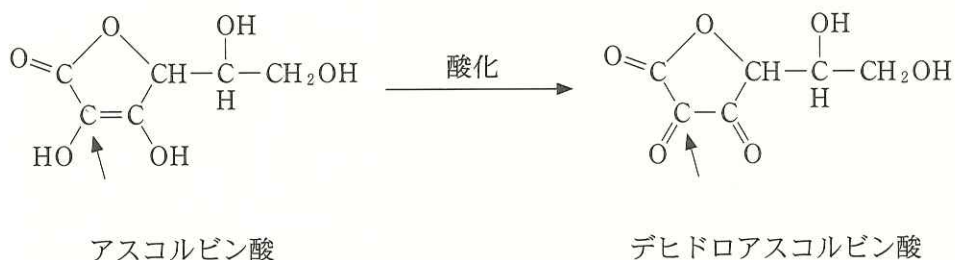


図1 アスコルビン酸の酸化反応

[実験]

5

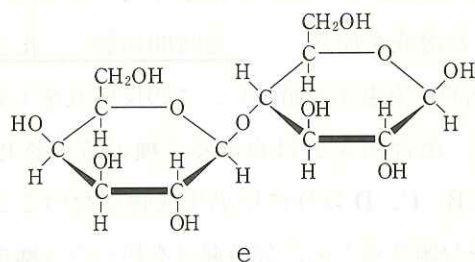
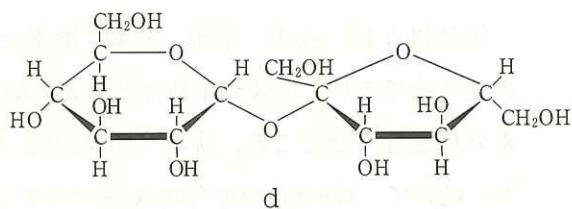
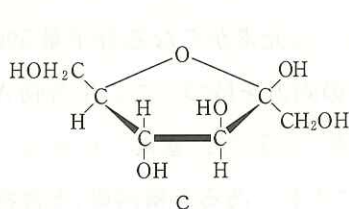
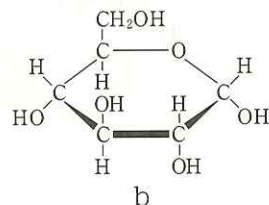
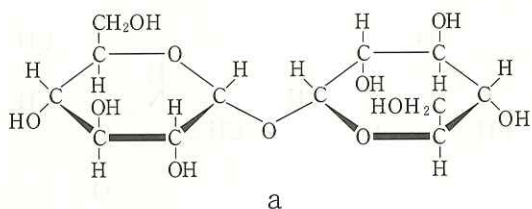
ヨウ化カリウム 0.762 g とヨウ素 0.381 g をはかりとり、蒸留水に完全に溶かして 1.00 L の水溶液 A を作った。⁽ⁱ⁾濃度未知のアスコルビン酸水溶液 B 20.0 mL をはかりとり、ビーカーに入れ、さらに、1 % デンプン水溶液 2 mL を加えた。ビュレットに水溶液 A を満たして滴定を開始した。水溶液 A 30.0 mL を加えたときに溶液の色が変化した。

つぎに、フッ化銀を含んだ試料 C 1.00 g を蒸留水に溶かし、100 mL の水溶液とした。その水溶液から 10.0 mL をはかりとり、酸化還元指示薬であるメチレンブルー(メチレンブルーは、滴定の終点で還元され、緑青色から無色に変化する)を加え、ふりまぜながらアスコルビン酸水溶液 B を滴下したところ、フッ化銀が還元され銀が析出した。アスコルビン酸水溶液 B を 10.3 mL 加えたところでメチレンブルーの色が無色に変化した。

設 問

- [1] 上の文中の ア ~ オ に当てはまる適切な語句または化学反応式を書け。
- [2] 図 1 において、アスコルビン酸の矢印で示した炭素原子の酸化数はいくらか。また、デヒドロアスコルビン酸の矢印で示した炭素原子の酸化数はいくらか。

[3] 生体内には、アスコルビン酸以外にも、糖類など、還元性を示す物質が多数存在する。つぎに示す糖 a~e のうち、その水溶液が還元性を示すものをすべて選べ。

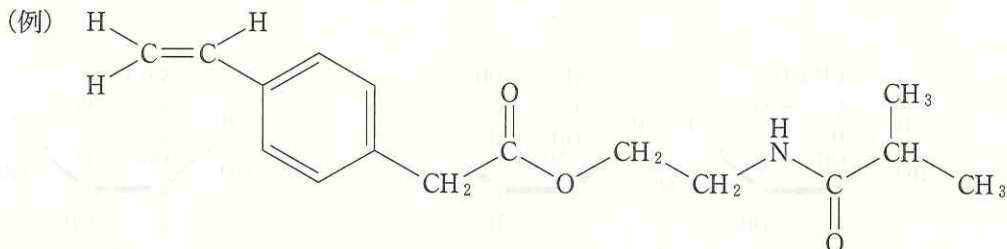


[4] 下線部(i)に示したように、ヨウ素は蒸留水には溶けにくい、ヨウ化カリウム水溶液には溶けやすい。この理由を述べよ。

[5] アスコルビン酸水溶液 B のモル濃度 (mol/L) を求めよ。

[6] 試料 C 中のフッ化銀の含有量(質量パーセント)を求めよ。ただし、試料 C 中のフッ化銀以外の物質は、アスコルビン酸と反応しないものとする。また、メチレンブルーは、アスコルビン酸以外の物質とは反応しないものとする。

- 3 つぎの文章を読んで、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。その際、荷電していない状態の構造式をかくこと。また、原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Na = 23$, $Cl = 35.5$ とする。



化合物 A は、炭素、水素、窒素、酸素の 4 つの元素からなる分子量 500 以下の化合物であり、エステル結合とアミド結合の両方を持つ。この化合物 A の元素分析を行ったところ、炭素：76.52%，水素：5.51%，窒素：4.06%であった。続いて、138 mg の化合物 A をフラスコに入れ、ある有機溶媒(化合物 A や反応生成物、水酸化ナトリウムとは反応しない溶媒)に溶かした。さらに、このフラスコに 10% 水酸化ナトリウム水溶液を加えて、一定時間加熱し、化合物 A の加水分解を行った。その後、反応液を室温まで冷却し、この反応液を 1 滴取り中和した後、分析した。その結果、化合物 A とは異なる 3 種の芳香族化合物 B, C, D が生成しており、化合物 B, C, D 以外に反応生成物がないことがわかった。この 3 種の芳香族化合物を分離するため、分液漏斗を使った分離操作を行った。その結果、化合物 B は塩として水層に分離できた。一方、化合物 C, D はエーテルで抽出し、エーテルを蒸発することで純度良く単離できた。この時、化合物 C, D はそれぞれ 68.0 mg, 68.1 mg 得られた。ただし、分析に用いた量や分液操作で失った量は無視できるものとする。

化合物 B の塩を含んだ水層に無水酢酸と飽和酢酸ナトリウム水溶液を順に加えると、解熱鎮痛作用を有するアセトアミノフェンの結晶が析出した。

化合物 C を酸化すると、炭素数が 8 のジカルボン酸 E が得られた。このジカルボン酸 E はアラミド繊維やポリエステル樹脂の原料としても使われる化合物であった。さらに、化合物 E の芳香環に結合した水素原子 1 個を臭素原子で置換する場合に得られる化合物は 1 種類の可能性しかなかった。

化合物 D は窒素原子を含んでいた。また、塩化鉄(III)を用いた呈色反応では陽性であった。

設問

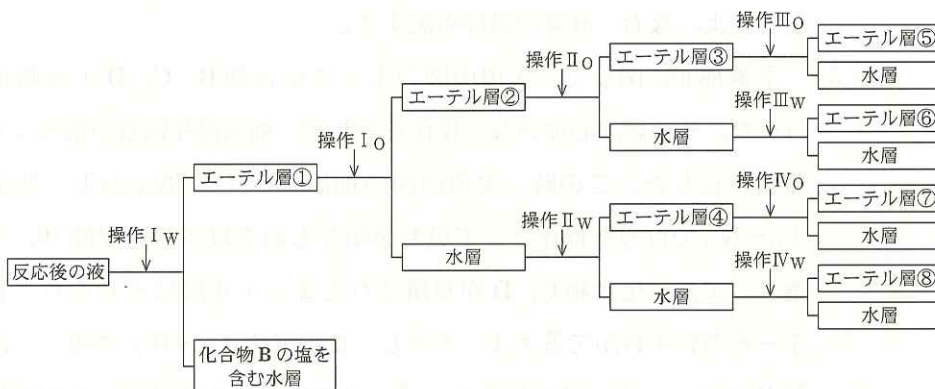
- [1] 化合物 A の分子式を求めよ。
- [2] 化合物 E の構造式をかけ。
- [3] 化合物 A, B, C, D の構造式をかけ。
- [4] 下線部(i)に関して、化合物 A はすべて加水分解されたか。すべて加水分解されていないとすれば、理論上何 mg 残存しているか。有効数字 2 桁で答えよ。なお、計算の過程も記すこと。
- [5] 下線部(ii)に関して、次項の図のように化合物 B, C, D の分離操作を行った。その際、必要のない操作を行わず、抽出操作回数が最も少なくなるようにした。この時、次項の図の抽出操作 I_w~IV_w および抽出操作 I_o~IV_oで行った操作として最も適切なものを以下の選択肢 W, O から選べ。また、化合物 C, D が単離されたエーテル層はそれぞれどれか。①~⑧のいずれかで答えよ。ただし、抽出操作 I_w~IV_w に関しては選択肢 W から、一方、抽出操作 I_o~IV_o は選択肢 O から選び、抽出操作を行う必要がなかった箇所は×とかけ。その際、×と記した操作以後の水層およびエーテル層は得られていないものとする。なお、反応に用いた有機溶媒は分液操作では無視できる量であったとし、仮にエーテル層に残存してもエーテルを蒸発させるときに同時に蒸発するものとする。

< 選択肢 W >

- ア. 10 % 塩酸を加え酸性としたのち、エーテルを加え、エーテル層と水層に分ける。
- イ. 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えアルカリ性としたのち、エーテルを加え、エーテル層と水層に分ける。
- ウ. 10 % 水酸化ナトリウム水溶液を加えアルカリ性としたのち、エーテルを加え、エーテル層と水層に分ける。
- エ. エーテルを加え、エーテル層と水層に分ける。

< 選択肢 O >

- ア. 5% 塩酸を加え，エーテル層と水層に分ける。
- イ. 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え，エーテル層と水層に分ける。
- ウ. 5% 水酸化ナトリウム水溶液を加え，エーテル層と水層に分ける。
- エ. 二酸化炭素を十分吹き込んだのち，水を加え，エーテル層と水層に分ける。



〔6〕 分液漏斗を用いて有機化合物の分離を行う実験に関する記述として適切でないものを以下の選択肢からすべて選べ。なお、分液漏斗に関しては下図を参考にせよ。

ア. エーテル層は上層となり、水層は下層となる。

イ. 振り混ぜる時は、空気孔をガラス栓の溝からずらして孔を閉じておく。

ウ. 液を流しだすときは、空気孔とガラス栓の溝を合わせておく。

エ. 振り混ぜると分液漏斗内の内圧が上昇することがあるので、ときどき脚部の活栓を開き、圧抜きをする。

オ. 分液漏斗内の溶液は下層、上層の順に脚部から流しだす。

カ. 混合物の分離に関する実験について報告書を作成する場合、分離した化合物の収量や分析結果さえ記述すれば、その操作手順について書く必要はない。

