

令和5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、13 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ること。
- 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 銅に関するつぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔8〕に答えよ。

銅は11族の遷移元素⁽ⁱ⁾で、その単体は赤色の金属光沢をもつ。展性・延性に富み、熱・電気の伝導性が大きい。銅の単体の工業的製法では、銅鉱石⁽ⁱⁱ⁾(主に黄銅鉱)をコークスや石灰石などとともに熱して粗銅を得る。さらに、粗銅の電解精錬⁽ⁱⁱⁱ⁾により純銅が得られる。銅は熱・電気の伝導性が大きいので、調理器具や電気材料に用いられている。また、ほかの金属などと融かし合わせてつくられる合金は、それぞれの単体とは異なる性質をもつ金属材料として、装飾品や硬貨などに用いられている。表1に、五円硬貨、十円硬貨、百円硬貨に使われている合金の名称とその組成を示す。

表1

硬貨	合金	組成
五円	黄銅	銅：60～70%，元素A：30～40%
十円	青銅	銅：95%，元素A：3～4%，元素B：1～2%
百円	白銅	銅：75%，元素C：25%

銅は塩酸や希硫酸には溶けないが、酸化力のある熱濃硫酸^(iv)に溶けて硫酸銅(Ⅱ)を生成する。硫酸銅(Ⅱ)の水溶液^(v)から結晶を析出させると、硫酸銅(Ⅱ)五水和物の青色結晶が得られる。この結晶をゆっくりと加熱していくと、段階的に水分子が失われ、150℃を超えると白色粉末状の硫酸銅(Ⅱ)無水塩となる。

設 問

〔1〕 下線部(i)に関するつぎの文章を読んで、ア ~ エ に当てはまる適切なアルファベットを記せ。

遷移元素は、同一周期では元素の性質は典型元素ほど大きく異ならず、よく似ている。これは、最外殻電子により説明できる。銅が属する第4周期の原子では、カリウム、カルシウムは ア 殻の3 イ 軌道よりも先に ウ 殻の4 エ 軌道から電子が入っていく。その後のスカンジウムから銅までの遷移元素では、原則として、原子番号の増加に伴って増加する電子は、3 イ 軌道に配置されていく。その間、4 エ 軌道に入っている1個または2個の電子が最外殻電子となるため、似た性質を示す場合が多い。

〔2〕 下線部(ii)の理由を、金属結合の特徴から説明せよ。

〔3〕 下線部(iii)について、以下の(1)と(2)に答えよ。

(1) 粗銅と純銅を電極として用いるが、陰極として用いるのに適切なものはどちらか示せ。また、陰極での反応をイオン反応式で記せ。

(2) 粗銅に不純物として鉄と銀が含まれているとき、それらはそれぞれどうなるか。理由とともに述べよ。

〔4〕 表1の元素A~元素Cに当てはまる適切な元素の名称を記せ。また、表2の第4・第5周期の周期表から、元素A~元素Cに対応する元素①~⑩の数字を示せ。

表2

周期\族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
4				③		④		⑤		⑥	Cu	⑧				⑩		
5	①	②									⑦			⑨				

- [5] 下線部(iv)の化学反応式を記せ。
- [6] 下線部(v)の硫酸銅(Ⅱ)水溶液に、酒石酸ナトリウムカリウムを水酸化ナトリウム水溶液に溶かしたものを混合し、さらに十分な量のアセトアルデヒドを加えて加温したところ、赤色の沈澱が生じた。このときの反応をイオン反応式で記せ。
- [7] 硫酸銅(Ⅱ)30.0 gを60℃の水93.2 gに溶解し、この硫酸銅(Ⅱ)水溶液を冷やしていくと、20℃で gの硫酸銅(Ⅱ)五水和物が析出した。析出した硫酸銅(Ⅱ)五水和物を取り除き、残りの硫酸銅(Ⅱ)水溶液の水を20℃で16.0 g蒸発させると gの硫酸銅(Ⅱ)五水和物が析出した。 gの硫酸銅(Ⅱ)五水和物を150℃を超えて加熱したところ、白色粉末状の硫酸銅(Ⅱ)無水塩 gが得られた。このことについて、以下の(1)と(2)に答えよ。ただし、硫酸銅(Ⅱ)の式量は160、硫酸銅(Ⅱ)五水和物の式量は250、硫酸銅(Ⅱ)の水に対する溶解度は20℃で20、60℃で40とする。
- (1) を求めよ。解答は有効数字2桁で示し、計算の過程を記すこと。
- (2) を求めよ。解答は有効数字2桁で示し、計算の過程を記すこと。

[8] 銅に関する(a)~(e)の記述のうち、誤っているのはどれか。誤っているものをすべて選べ。

- (a) 銅は湿った空气中で徐々に酸化され、緑色のさび(緑青)が生じる。
- (b) 銅(II)イオンを含む水溶液に少量の塩基の水溶液を加えると、青白色の沈澱を生じる。
- (c) テトラアンミン銅(II)イオンは、正四面体形の立体構造をとっている。
- (d) 水酸化銅(II)の沈澱が生成した水溶液に過剰のアンモニア水を加えると、溶解して黄緑色の溶液となる。
- (e) 銅を元素として含む化合物を炎の中に入れると炎が青緑色になる。

2 つぎの〈文章Ⅰ〉～〈文章Ⅲ〉を読んで、設問〔1〕～〔7〕に答えよ。

〈文章Ⅰ〉

アンモニアの工業的製法であるハーバー・ボッシュ法は、化学反応の速度や平衡の原理が、化学工業に活用された好例である。この製法では、窒素(N₂)と水素(H₂)の発熱反応によりアンモニア(NH₃)が合成される。実際には、500℃程度の温度で、2×10⁷～5×10⁷Pa程度の圧力で反応が行われる。

(i) を主成分とした触媒が用いられるが、加熱後 が、 と反応して、⁽ⁱⁱ⁾多孔質の が生じ、触媒作用を示す。反応後、アンモニア、窒素、水素の混合物が得られるが、⁽ⁱⁱⁱ⁾アンモニアは回収し、残った窒素と水素は、反応に再利用される。

〈文章Ⅱ〉

温度や触媒と反応速度の関係は、以下のアレニウスの式①にて定量的に表される。

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots\dots\dots ①$$

ここで、 k は反応速度定数、 A は頻度因子、 E_a (kJ/mol)は活性化エネルギー、 R (kJ/K・mol)は気体定数、 T (K)は温度、 e は自然対数の底である。

式①は、常用対数を用いて、以下の式②に変換される。

$$\log_{10} k = -\frac{E_a}{2.3 RT} + \log_{10} A \dots\dots\dots ②$$

実際には、さまざまな温度における反応速度定数を測定し、 $\log_{10} k$ と $\frac{1}{T}$ の値を図1のようにプロットする。このアレニウスプロットを用いることで、^(iv)活性化エネルギーの値が求められる。

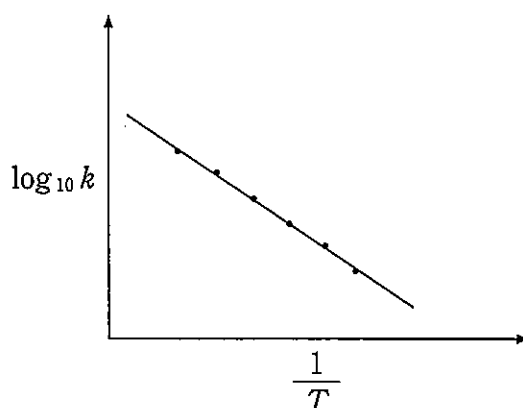


図1

<文章Ⅲ>

反応が進行すると、正反応と逆反応の反応速度が等しくなり、平衡状態に至る。この平衡状態では反応が停止しているのではなく、正反応、逆反応ともに起こっている。水素(H_2)とヨウ素(I_2)からヨウ化水素(HI)が生じる反応を例に、重水素(D_2)を用いて、このことを調べた。

ここで、重水素原子(D)は水素原子(H)と化学的性質がほぼ同じで、両者は同様の化学反応を示す。平衡状態にある 1.0 mol の H_2 、 1.0 mol の I_2 、 8.0 mol の HI を液体窒素で速やかに冷却し、 H_2 以外の気体を凝縮させた。つぎに 1.0 mol の H_2 を、 1.0 mol の D_2 と入れ換え、速やかに元の温度に戻した。なお、体積の変わらない容器を用いて実験を行っている。長時間経過した^(v)のち、気体の組成を調べると、 D_2 、 HI 、 I_2 以外にも、エ のような分子が含まれていた。このことから、平衡状態で正反応、逆反応ともに起こっていることがわかった。なお、温度変化や H_2 と D_2 の入れ換えは速やかに行われ、この間の正反応や逆反応は無視できるものとする。

設 問

(1) ア ~ ウ に当てはまる適切な化学式をかけ。

- [2] 下線部(i)に関して、触媒を用いずに、500℃で反応させた場合の反応時間とアンモニアの生成率の関係を、解答欄の図に示している。(a)触媒を用いずに、300℃で反応させた場合、(i)触媒を用いずに、700℃で反応させた場合、(s)500℃のまま触媒を加えた場合に、それぞれ予測される反応時間とアンモニアの生成率の関係を、解答欄の図にかき加えよ。
- [3] 下線部(ii)に関して、多孔質とは多数の小さな穴が空いた構造である。気体同士の反応を促進する固体触媒として、多孔質触媒がしばしば用いられるが、その理由を述べよ。
- [4] 下線部(iii)に関して、ハーバー・ボッシュ法において、窒素、水素、アンモニアの混合物からアンモニアをどのように回収しているか述べよ。
- [5] 式②を用いて、 H_2 と I_2 からHIが生じる反応に関して、以下の問いに答えよ。ここで、この正反応の活性化エネルギーは、触媒を用いない場合174 kJ/mol、触媒として白金を用いた際49 kJ/molで、気体定数は 8.31×10^{-3} kJ/K·molである。
- (a) 触媒を用いない場合、反応速度定数が温度500 Kの場合と比べて、10倍になる温度(K)を、有効数字2桁で求めよ。
- (i) 温度500 Kにおいて、白金触媒を用いることで反応速度定数が 10^x 倍になった。この時のxの値を、有効数字2桁で求めよ。

〔6〕 下線部(iv)に関して、以下の問いに答えよ。

- (あ) 温度(T)が 273 K と 338 K におけるある反応の反応速度定数(k)、温度の逆数($\frac{1}{T}$ (/K))と反応速度定数の常用対数($\log_{10} k$)を以下の表 1 に示す。この反応の活性化エネルギー(kJ/mol)を、有効数字 2 桁で求めよ。

表 1

T	k	$\frac{1}{T}$	$\log_{10} k$
273	7.87×10^{-7}	3.66×10^{-3}	- 6.10
338	4.87×10^{-3}	2.96×10^{-3}	- 2.31

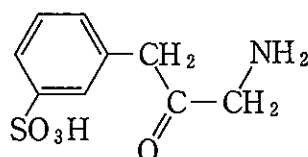
- (い) 触媒を用いない場合の、 $\log_{10} k$ と $\frac{1}{T}$ (/K) の関係を、解答欄に示している。触媒を用い、反応速度が増大した場合の、 $\log_{10} k$ と $\frac{1}{T}$ (/K) の関係をかき加えよ。

〔7〕 下線部(v)に関して、以下の問いに答えよ。

- (あ) として考える分子式をすべて記せ。
- (い) の分子はどのような化学反応で生成するか。化学反応式をすべて記せ。
- (う) 長時間経過し平衡に達したのち D_2 、 I_2 、 HI はそれぞれ何 mol 存在するか、有効数字 2 桁で求めよ。

- 3 つぎの〈文章Ⅰ〉～〈文章Ⅲ〉を読んで、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。ただし、構造式をかくときは、例にならってかけ。また、各元素の原子量は、 $H = 1.0$ 、 $C = 12.0$ 、 $N = 14.0$ 、 $O = 16.0$ とする。各化合物の密度は、ジエチルエーテル 0.7 g/cm^3 、エタノール 0.8 g/cm^3 、クロロホルム 1.5 g/cm^3 とする。

(構造式の例)



〈文章Ⅰ〉

図1にメチルオレンジとプロントジルの合成経路を示す。酸や塩基から塩が生成する反応や、塩から酸や塩基が遊離する反応は、1つの独立した反応としては扱わず、関連した前後いずれかの反応に含める。アミノ基の水素原子は、アルカン分子中の水素原子がハロゲン原子で置き換わったハロゲン化アルキル存在下で加熱することにより、アルキル基と置換される。

ベンゼンに濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させ、分子量170以下の化合物Aおよび化合物Bを得た。化合物Aに濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると、化合物Bが得られる。化合物Aにニッケルを触媒として水素を作用させ、化合物Cを得た。化合物Cに濃硫酸を加えて加熱し、同じ分子量をもつ化合物Dと化合物Eを得た。化合物Eは、化合物Cにおける置換基の*o*-位の水素を1つ、酸性の官能基で置換された構造をもつ。化合物Dを希塩酸に溶解したのち、氷冷しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、化合物Fを得た。化合物Cの水溶液にヨウ化メチル(CH_3I)を作用させ、官能基の2つの水素が置換された化合物Gを得た。化合物Fの水溶液と化合物Gの水溶液を混合し、メチルオレンジを得た。⁽ⁱ⁾

化合物Bにニッケルを触媒として水素を作用させ、化合物Hを得た。スルファニルアミドを希塩酸に溶解したのち、氷冷しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加え、化合物Iを得た。化合物Hの水溶液と化合物Iの水溶液を混合し、プロントジルを得た。プロントジルは生体内で還元され、スルファニルアミドを生じる。

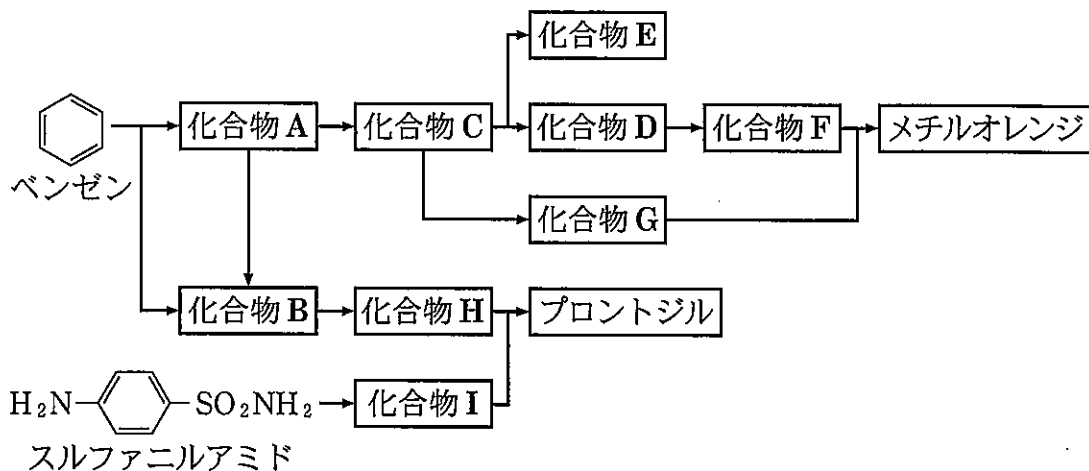


図 1

<文章Ⅱ>

ベンゼンの一置換体にさらに置換反応を行う場合、置換基 $-X$ の種類によつてつぎの置換反応がどの位置で起こりやすいかが決まる。これを置換基の配向性という。置換基 $-X$ が、 $-\text{CH}_3$ や $-\text{NH}_2$ のとき o -, p -配向性、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ のとき m -配向性を示す。ベンゼンの二置換体に、さらに置換反応を行う場合、両隣に置換基をもつ位置への反応は一般的に起こりにくい。

<文章Ⅲ>

ある波長の光が溶液層を通過したとき、入射光の強さを I_0 、透過光の強さを I 、溶液層の厚さを l (cm)、溶液中の光を吸収する物質の濃度を c (mol/L) とするとき、希薄な溶液の吸光度 A は次のように表される。

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

ϵ は光の波長に依存して物質固有の値をもつ。 c 、 l が一定の条件で、光の波長を連続的に変えて吸光度 A を記録したものを吸収スペクトルという。

設 問

〔1〕 化合物 C, D, F, G の構造式をかけ。

〔2〕 プロントジルの構造式をかけ。また、プロントジルの薬理作用を答えよ。

〔3〕 図2に示す操作によりベンゼン、化合物A、Cの混合物の分離を行った。ただし、本操作で使用するすべての水溶液の密度は 1.0 g/cm^3 とする。以下の〔I〕と〔II〕に答えよ。

〔I〕 操作1, 2は分液ろうとを用いて行った。操作1, 2について適切な操作をすべて選べ。

ア. 希塩酸を加え酸性としたのち、ジエチルエーテルを加え、ふり混ぜる。

イ. 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて塩基性としたのち、ジエチルエーテルを加え、ふり混ぜる。

ウ. 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性としたのち、ジエチルエーテルを加え、ふり混ぜる。

エ. 希塩酸を加え酸性としたのち、クロロホルムを加え、ふり混ぜる。

オ. 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて塩基性としたのち、クロロホルムを加え、ふり混ぜる。

カ. 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性としたのち、クロロホルムを加え、ふり混ぜる。

キ. 希塩酸を加え酸性としたのち、エタノールを加え、ふり混ぜる。

ク. 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて塩基性としたのち、エタノールを加え、ふり混ぜる。

ケ. 水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性としたのち、エタノールを加え、ふり混ぜる。

〔II〕 操作3では化合物の沸点の違いにより化合物を分離した。この操作名を答えよ。また、分離操作中、枝付きフラスコ内に移した化合物を適切な操作により加熱した。枝付きフラスコの枝の位置の温度について以下の選択肢から正しいものを選べ。

ア. ベンゼンのみが蒸発している間、一定の温度を示す。

イ. ベンゼンのみが蒸発している間、徐々に温度が低下する。

ウ. ベンゼンのみが蒸発している間、徐々に温度が上昇する。

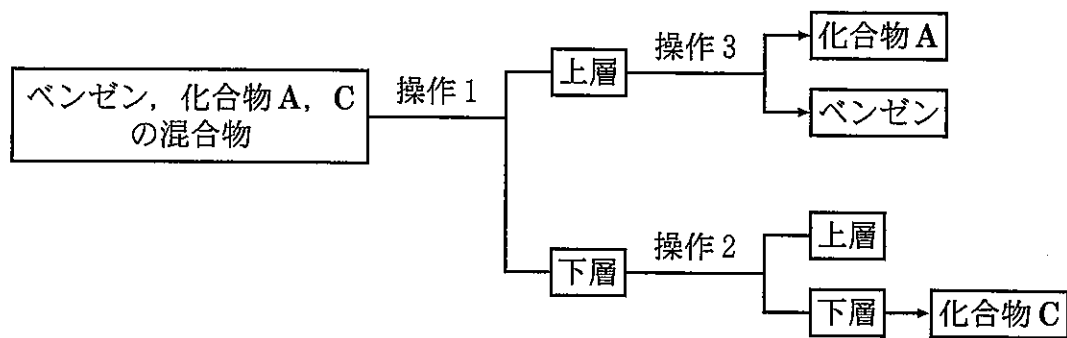
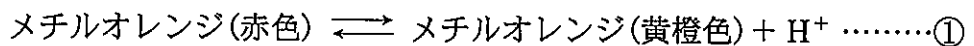


図 2

- [4] 下線部(i)にしたがってメチルオレンジを合成しようとしたが、目的としないフェノール類の化合物も生成した。この理由を説明せよ。
- [5] メチルオレンジ(赤色)とメチルオレンジ(黄橙色)は水溶液の pH によって構造が互いに変化する(反応①)。



ある温度における反応①の平衡定数 K を $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ とする。この温度における水溶液の pH (横軸) とメチルオレンジ全量に対するメチルオレンジ(黄橙色)の割合 (%) (縦軸) の関係を図示せよ。ただし、根拠となる点を 4 ケ所以上明確にし、それぞれの点をなめらかな線で結ぶこと。必要ならば $\log_{10} 2.0 = 0.30$ を用いよ。

[6] 図3は $\text{pH} = 1.0$ と $\text{pH} = 6.0$ のときのメチルオレンジ水溶液の吸収スペクトルである。水溶液中のメチルオレンジ(赤色)とメチルオレンジ(黄橙色)の濃度が等しいときの水溶液の吸収スペクトルがどのようなになるか、解答欄の図にかき加えよ。ただし、すべての吸収スペクトルは[5]に示す温度、同じ溶液層の厚さで測定したものとする。また、 pH を変化させてもメチルオレンジ(赤色)とメチルオレンジ(黄橙色)の物質量の合計は変化しないものとする。

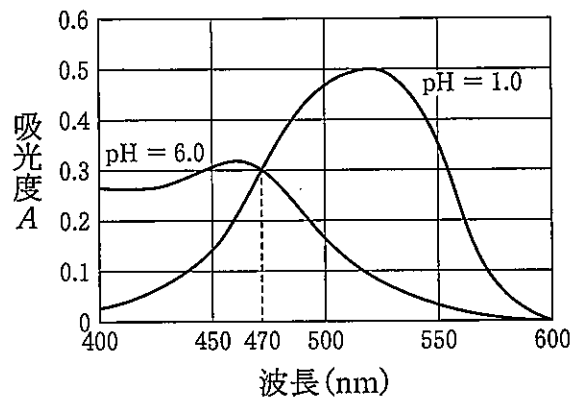


図3