

令和6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 ハロゲンに関するつぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔9〕に答えよ。ただし、すべての気体は理想気体としてふるまうものとし、各元素の原子量は、 $H = 1.0$ 、 $C = 12.0$ 、 $N = 14.0$ 、 $O = 16.0$ 、 $Br = 79.9$ 、 $Ag = 107.9$ 、標準状態における気体のモル体積は 22.4 L/mol とする。

周期表の 17 族に属するフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ア をハロゲンと呼ぶ。ハロゲンの原子は 7 個の価電子をもち、電子 1 個を得て 1 価の陰イオンになりやすい。ハロゲンの単体は、いずれも二原子分子である。

フッ素 F_2 は、ハロゲンの単体の中で酸化力が最も強く、水と反応してフッ化水素と イ を生じる。フッ化水素の水溶液であるフッ化水素酸は弱酸であり、ガラスの主成分である二酸化ケイ素を溶かす性質がある。

⁽ⁱⁱ⁾塩素 Cl_2 は、実験室では、酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて加熱するか、高度さらし粉に希塩酸を加えてつくる。塩素は水に少し溶け、その一部が水と反応して、ウ と次亜塩素酸を生じる。

臭素 Br_2 は、^(iv)常温で エ の液体で、刺激臭のある有毒な蒸気を発生する。臭素は、有機化合物の不飽和結合の検出や不飽和度の決定に用いられる。

^(v)ヨウ素 I_2 は、常温で昇華性のある オ の固体で、水には溶けにくいが、ヘキサンやエタノールなどの有機溶媒にはよく溶ける。アセトンにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、特有の臭気をもつヨードホルムのカの沈殿が生じる。

設 問

〔1〕 ア ～ ウ に当てはまる適切な語句を記せ。

〔2〕 エ ～ カ に当てはまる適切な語句を以下の(a)～(g)の中から選べ。

- | | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| (a) 無色 | (b) 白色 | (c) 黄色 | (d) 黒紫色 |
| (e) 赤褐色 | (f) 淡青色 | (g) 緑白色 | |

〔3〕 下線部(i)について、フッ化水素 HF は標準状態で液体だが、それ以外のハロゲン化水素 HCl, HBr, HI は気体である。この理由を化学結合の観点から説明せよ。

〔4〕 下線部(ii)のフッ化水素と二酸化ケイ素の反応について、化学反応式を記せ。

〔5〕 下線部(iii)の化学反応式を記せ。

〔6〕 下線部(iv)の次亜塩素酸は、塩素原子を含むオキソ酸である。以下の(a)~(d)のオキソ酸の中で、最も酸性が強いものを選び。また、そのオキソ酸の塩素原子の酸化数を答えよ。

(a) 塩素酸 (b) 過塩素酸 (c) 次亜塩素酸 (d) 亜塩素酸

〔7〕 下線部(v)に関するつぎの文章を読んで、以下の(1)と(2)に答えよ。

エタン、エチレン、アセチレンの3成分からなる混合気体 A が標準状態で 3.36 L ある。十分な量のアンモニア性硝酸銀溶液に混合気体 A を通じると白色沈殿 B を生じ、2成分からなる混合気体 C が標準状態で 1.79 L 残った。不飽和結合がすべて消失するまで混合気体 C に臭素 Br₂ を反応させると、質量 9.39 g の液体 D を生じ、単一成分の気体 E が残った。

(1) 白色沈殿 B は何 g 生じたか。解答は有効数字 2 桁で示すこと。

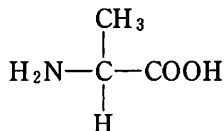
(2) 混合気体 A 中のエタン、エチレン、アセチレンの物質質量比を、整数で答えよ。

〔8〕 下線部(vi)の化学反応式を記せ。

[9] ハロゲンに関する(a)~(f)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。

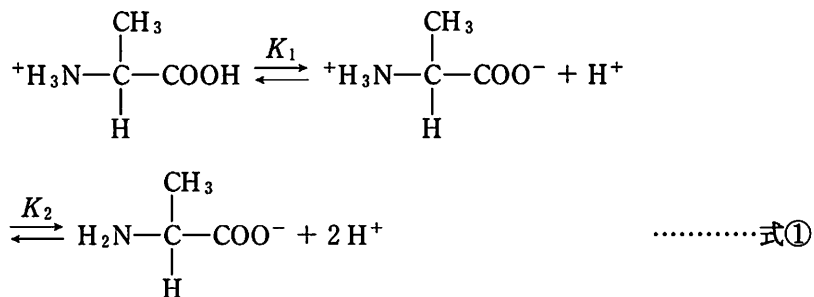
- (a) ヨウ化カリウム水溶液に臭素水を加えると、ヨウ素 I_2 が遊離する。
- (b) フッ素樹脂は、耐熱性・耐薬品性にすぐれている。
- (c) 塩素を含む合成樹脂が、水道管などのパイプに使われている。
- (d) 臭化銅(II)は、感光性を利用して写真用フィルムに使われている。
- (e) ヨウ素 I_2 には酸化作用(殺菌作用)があり、うがい薬に使われている。
- (f) 常温の大気圧下で、塩素 Cl_2 は乾燥した空気よりも密度が大きい。

2 同じ炭素原子にアミノ基とカルボキシ基が結合したものを α -アミノ酸という。その例として、アラニンの構造式を図1に示す。

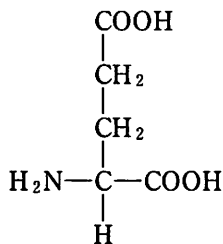


(図1)

中性アミノ酸であるアラニンは式①のように二段階の電離をする。

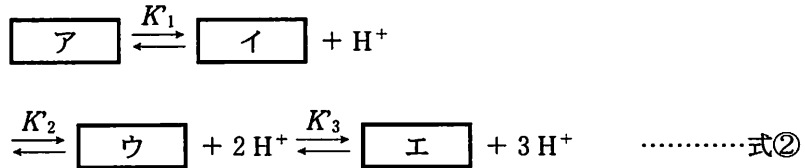


ここで、 K_1 および K_2 は第一電離および第二電離の電離定数である。また、酸性アミノ酸であるグルタミン酸の構造式は図2で表される。

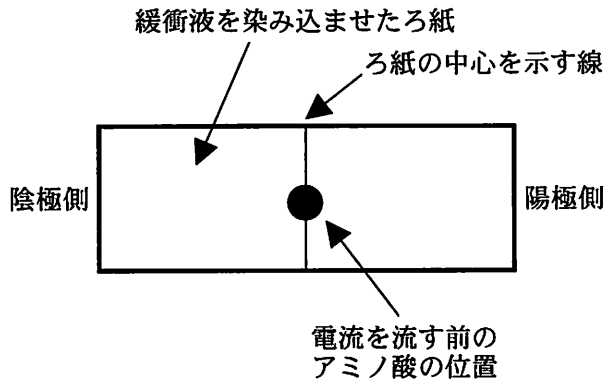


(図2)

グルタミン酸の電離を式①と同様に表す時、グルタミン酸では不斉炭素に結合しているカルボキシ基の電離が最も大きな電離定数を有することに注意する。そのため、グルタミン酸の電離は式②のように表される。



式①や式②で表されるように、アミノ酸を水溶液に溶かすとその pH に応じて電離状態が変化する。ここで、アミノ酸内の電荷の総和が全体として 0 になる pH を等電点という。図 3 のようにろ紙上にアミノ酸を滴下して電流を流すと、緩衝溶液の pH に応じてアミノ酸がろ紙上を移動する。



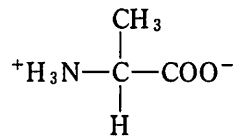
(図 3)

設 問

- [1] 式①において、アラニンの第一電離と第二電離の電離定数 K_1 と K_2 をそれぞれ $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ とする。アラニンの等電点を求めよ。解答は四捨五入により小数第 1 位まで示し、解き方の過程を記すこと。

〔2〕 アラニンの緩衝作用は等電点に近づくにつれて大きくなるか、それとも小さくなるか。理由とともに述べよ。

〔3〕 式②における ~ を埋めよ。構造式は図4にならって記せ。なお、不斉炭素原子の立体化学は考慮しなくてよい。



(図4)

〔4〕 式②において、第一電離、第二電離、第三電離の電離定数 K_1 , K_2 , K_3 はそれぞれ $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $6.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ である。グルタミン酸の等電点を求めよ。ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$ としてよい。解答は四捨五入により小数第1位まで示し、解き方の過程を記すこと。

〔5〕 pH 4.0 におけるグルタミン酸の電離に関して、下記の I, II に答えよ。

I ~ を存在比率の高い順に並べよ。構造式ではなく、ア、イ、ウ、エの記号を用いること。

II ~ のうち最も高い存在比率を有するイオンの存在比率を%で求めよ。電離定数は〔4〕で示された数値を用いること。解答は四捨五入により小数第1位まで示せ。

〔6〕 図3において、グルタミン酸水溶液をろ紙の中心部に滴下する。その際、ろ紙に染み込ませている緩衝液のpHを3.0、7.0、11.0とする。一定時間電流を流した後、グルタミン酸の位置を検出すると、グルタミン酸はどこに出現するか。pH 3.0、pH 7.0、pH 11.0で同じ時間電流を流した際のグルタミン酸の位置をそれぞれ×、○、△として解答欄の図に書き加えよ。各pHで同じ方向に移動して移動距離に違いがある場合、違いがわかるようにすること。

〔7〕 〔6〕に関して、グルタミン酸を検出するのに適した呈色反応を(a)~(c)より一つ選べ。また、その反応の色を(d)~(f)より一つ選べ。

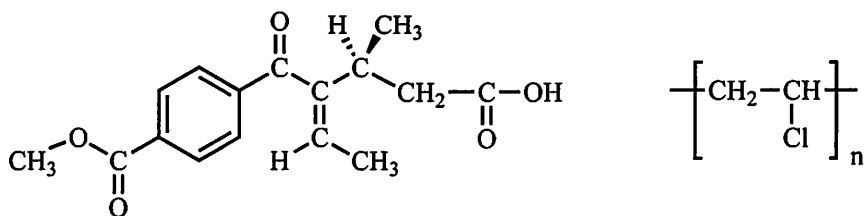
- (a) キサントプロテイン反応
- (b) ニンヒドリン反応
- (c) ビウレット反応
- (d) 紫 色
- (e) 黄 色
- (f) 緑 色

〔8〕 アミノ酸に関する(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2つ選べ。

- (a) 等電点でアミノ酸の水への溶解度は最大になる。
- (b) リシンはヒトの必須アミノ酸である。
- (c) β -アミノ酸は天然に存在する。
- (d) ドライクリーニングはアミノ酸を多く含む汗汚れの洗浄に適している。
- (e) グルタミン酸ナトリウムは昆布のうま味成分である。

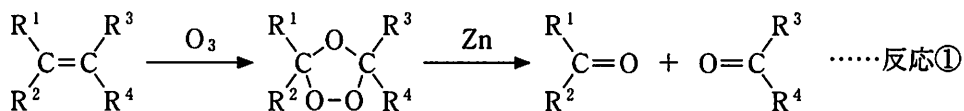
- 3 つぎの〈文章Ⅰ〉～〈文章Ⅲ〉を読んで、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。ただし、構造式をかくときは例にならってかけ。また、各元素の原子量は $H = 1.0$ 、 $C = 12.0$ とする。

(構造式の例)



〈文章Ⅰ〉

一般に、二重結合をもつ化合物を低温でオゾン O_3 と反応させた後、亜鉛 Zn などで還元すると、二重結合が開裂して、カルボニル化合物⁽ⁱ⁾が得られる(反応①)。ただし、 $R^1 \sim R^4$ は水素または炭化水素基であり、ベンゼン環をもつ芳香族炭化水素基を有していても、ベンゼン環は変化せずに反応は進行する。



<文章Ⅱ>

化合物 A は、ベンゼン環を 1 つもつ芳香族炭化水素である。化合物 A の元素分析を行ったところ、その質量パーセントは炭素：91.53 %，水素：8.47 % であることがわかった。さらに、分子量を分析したところ、化合物 A の分子量は 200 以下であることがわかった。反応①により、化合物 A から化合物 B と化合物 C が生成する。化合物 B はヨードホルム反応陽性であった。化合物 B を、ニッケル触媒を用いて水素で還元すると鏡像異性体の等量混合物が得られた。

化合物 D は化合物 A と同じ分子式をもつ構造異性体で、ベンゼン環を 1 つもっている。化合物 D を中性の過マンガン酸カリウム水溶液中で長時間加熱すると、テレフタル酸が得られた。化合物 D を付加重合させると、高分子量の化合物 E が得られた。

化合物 F は化合物 A と同じ分子式をもつ構造異性体で、ベンゼン環を 1 つもち、メチル基をもたない。臭素水に化合物 F を加えても脱色されなかった。化合物 F を過マンガン酸カリウム水溶液で酸化すると化合物 G が得られた。化合物 G を加熱すると水 1 分子がとれて化合物 H となった。化合物 H は、工業的には触媒に酸化バナジウム(V)を用いて、ナフタレンを酸化して製造している。

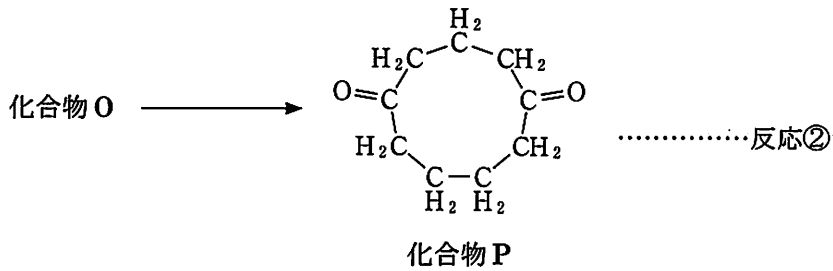
<文章Ⅲ>

化合物 I は、立体配置がシス形のアルケンである。反応①により、化合物 I から化合物 J と化合物 K が生成する。化合物 J は、エチレンを塩化パラジウム(Ⅱ)および塩化銅(Ⅱ)を触媒として空気酸化して得られる。化合物 K を、鉄触媒を用いて酸素で酸化すると、炭素数が 16 の脂肪酸であるパルミチン酸が得られた。化合物 J をニッケル触媒を用いて水素で還元すると化合物 L が得られ、化合物 J を鉄触媒を用いて酸素で酸化すると化合物 M が得られた。化合物 L と化合物 M の混合物に少量の硫酸を加えて加熱するとエステル N が得られた。

設 問

- [1] 下線部(i)について、低分子量のアルデヒドやケトンは、同程度の分子量のアルケンと比べて水に溶けやすい。この理由を説明せよ。
- [2] 下線部(i)のカルボニル化合物に関する(a)~(f)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) カルボニル基の炭素とそれに結合する3個の原子は同一平面上にある。
- (b) アルデヒドやケトンは、分子量が同程度のアルコールに比べると沸点は低い、同程度の分子量をもつアルカンに比べると沸点は高い。
- (c) ギ酸は1価のカルボン酸であるが、ホルミル基をもつので還元性を示す。
- (d) アンモニア性硝酸銀水溶液にアルデヒドを加えて温めると、ジアンミン銀(I)イオンが酸化されて、銀が析出する。
- (e) アセトンは酢酸カルシウムの乾留により得られる。
- (f) エノール形の構造をもつビニルアルコールとケト形の構造をもつアセトアルデヒドは平衡混合物として存在するが、ケト形の方が安定なため、室温ではアセトアルデヒドに平衡が偏っている。
- [3] 化合物Aの分子式を答えよ。
- [4] 下線部(ii)について、(1) 鏡像異性体の等量混合物を何とよぶか答えよ。
(2) また、得られた鏡像異性体の構造式をすべてかけ。ただし、不斉炭素原子の立体化学は、構造式の例にならってくさび型の線を用いて示すこと。

- 〔5〕 化合物 O の分子式は C_9H_{14} である。化合物 O を低温でオゾンと反応させた後、亜鉛などで還元すると化合物 P が得られた(反応②)。化合物 O の構造式をかけ。



- 〔6〕 化合物 A, E, F, H, I, N の構造式をかけ。ただし、不斉炭素原子の立体化学は考慮しなくてよい。