

化 学

東京慈恵会医科大学医学部 2024 年度型 そっくり類題セット

※ これは東京慈恵会医科大学の入試問題ではありません。
2024 年度の出題形式（大問の数・設問の構成・解答形式）をもとに、
TMPS 医学館が題材や数値・設定を変えて作成したオリジナル問題です。

試験時間の目安：60 分（本番は理科 2 科目で 120 分）

大問	ページ	時間配分の目安
大問 1 電池と電気分解	2	17 分
大問 2 リン・硫黄・窒素の化合物	4	20 分
大問 3 元素分析とテルペン	6	18 分

注意事項

- 問題は大問 1（問 1～問 5）、大問 2（問 1～問 6）、大問 3（問 1～問 11）の全 3 題。空欄補充，計算，構造式，反応式，字数制限付きの記述が混在する。
- 原子量・定数は大問 1 の冒頭に示す。数値を答える問いは，有効数字の桁数に注意すること。
- 解答・解説は，解説ページ（TMPS 医学館の過去問解説図書館）に掲載している。

大問 1 次の文を読み、下の問い（問1～問5）に答えよ。

- 原子量：H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0, P = 31.0, S = 32.0, K = 39.0, Cu = 63.5, Zn = 65.4, Ag = 108, Pb = 207。気体定数： $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 。
- 答えはすべて解答用紙（想定）に記入する。複数の解答が必要な場合には、解答の順序は問わない。数値を答える場合の有効数字の桁数は、問題文の条件から適切に判断すること。特に指示がなければ、気体はすべて理想気体とする。構造式は、特に指示がなければ、水素原子と炭素原子の間の結合を除く全ての結合を省略せずに書く。

金属の単体は、酸化物や塩の水溶液・融解塩を電気分解して得られる。電気分解は、外部電源で直流電圧をかけて電極表面で「ア」反応を起こさせる方法である。例えば、銅の電解精錬では、純度99%程度の粗銅板を「イ」極に用いて、硫酸で酸性にした硫酸銅(II)水溶液の中で、低い電圧で電気分解を行い、反対側の電極の純銅板に純度の高い銅を得る。

粗銅板に含まれる不純物を、鉄、鉛、ニッケル、金、亜鉛とすると、不純物のうち「A」は粗銅板の下に単体として沈殿し、除かれる。これは、「A」のイオン化傾向が銅より「ウ」ためである。一方、単体の鉛のイオン化傾向が銅より「ウ」わけではないにもかかわらず、粗銅板の下に沈殿する鉛の化合物は「B」である。

表1 金属の標準電極電位（25 °C, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 溶液濃度 1 mol/L, 水素電極を基準とした電位 [V]）

金属	Na	Al	Zn	Fe	Ni	Pb	H ₂	Cu	Ag	Au
$E^\circ \text{ [V]}$	-2.71	-1.68	-0.76	-0.44	-0.26	-0.13	0 (基準)	0.34	0.80	1.50

問1 空欄「ア」～「ウ」に適する語句、および、空欄「A」, 「B」に適する化学式を答えよ。

問2 ダニエル電池（構成：(−)Zn|ZnSO₄ aq|CuSO₄ aq|Cu(+), 素焼き板で仕切る）において、2.00 A の電流を32分10秒間放電したとき、質量の増減の絶対値が大きい方の電極名と、その質量の増減量 (g) を答えよ。

問3 ナトリウムイオン電池は、Na（炭素中）を負極、Na_{0.5}MnO₂ を正極とする二次電池である。以下に、この電池の構成と、負極および正極での放電時の反応を記す。このとき、正極の反応の標準電極電位は +0.20 V であり、Na（炭素中）は Na の単体と同じ性質を有するものとする。

電池の構成：(−) Na（炭素中）| ナトリウム塩など（有機化合物中）| Na_{0.5}MnO₂ (+)

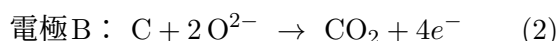
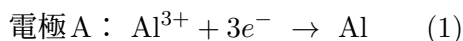
負極：Na（炭素中）→ Na⁺ + e[−]

正極：2Na_{0.5}MnO₂ + Na⁺ + e[−] → 2NaMnO₂

マンガン乾電池、鉛蓄電池と比較した場合、このナトリウムイオン電池には、多数回の放充電が可能であるという実用的な特徴がある。この特徴以外で、表1と金属 Na の性質から導かれるナトリウムイオン電池の化学的特徴を二つ、具体的な根拠と共に答えよ。

問4 実験室において、銅の電解精錬の装置で電気分解を行ったところ、粗銅電極の質量は 3.224 g 減少し、純銅電極の質量は 3.175 g 増加した。また、0.250 L の電解液中の銅(II)イオン濃度は 0.0120 mol/L 減少した。粗銅電極に含まれる不純物を亜鉛と銀の単体としたとき、粗銅電極の下の沈殿の質量 (g) を小数点以下3桁まで答えよ。ただし、計算は有効数字に関係なく最大桁数まで行うこと。また、電解液の体積は一定とし、銅と亜鉛は、電解液中では2価のイオンとして存在するものとする。

問5 アルミニウムの溶融塩電解は、氷晶石を加熱して液体とした中に原料の Al_2O_3 を溶かし、炭素を電極として行う。各電極の反応を以下に示す。



式(1)と式(2)の反応だけが起これば、加えた電気量のすべてが Al^{3+} の還元に使われるが、実際には式(3)の副反応が一定の割合で起こっている。



- (i) 電気分解が各電極で式(1)と式(2)の反応により進行し、式(3)の副反応は考慮しなくてよいとき、 Al_2O_3 から Al が生成する全体の化学反応式を答えよ。
- (ii) この電気分解において、排出される気体の物質質量比が 75.0 % (CO_2)、25.0 % (CO) であった場合に、式(4)に定義する電流効率の値を答えよ。

$$\text{電流効率} = \frac{\text{電気分解で得られた Al の物質質量}}{\text{副反応が起こらないと仮定した場合に電気分解で得られる Al の物質質量}} \times 100 (\%) \quad (4)$$

- (iii) アルミニウムは銅と異なり、水溶液を電解液に用いた電気分解では単体の金属が得られない。この理由として正しいものを、以下から全て選び記号で答えよ。

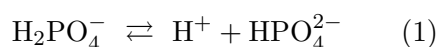
- (a) Al が両性金属であるから
- (b) Al の標準電極電位が、水素の標準電極電位よりも高いから
- (c) Al の標準電極電位が、水素の標準電極電位よりも低いから
- (d) Al のイオン化傾向が、水素よりも小さいから
- (e) Al は水と反応して、水に不溶な酸化物をつくるから
- (f) 電極 A の表面で水素が発生するから
- (g) 電極 B に炭素を用いると、二酸化炭素が発生するから

大問2 次の文を読み、下の問い（問1～問6）に答えよ。

リンは窒素の、硫黄は酸素の同族元素である。生体膜の主成分である[ア]は、グリセリンの3個のヒドロキシ基のうち2個に[イ]が、残る1個にリン酸がエステル結合した構造をもつ。分子内に親水性の部分と疎水性の部分をもつので、水中では[ウ]性の部分を外側に向けて二重の膜をつくる。

生体内で酵素などとしてはたらく[エ]は、[オ]が[カ]結合でつながった高分子化合物で、[オ]の側鎖に硫黄を含むものがある。その立体構造は、水素結合などに加え、硫黄原子の間に形成された[キ]結合によっても安定化される。[キ]結合は、還元により切断される。

リン酸は、細胞内の pH を一定に保つ緩衝作用にも関わる。式(1)に示すように、リン酸二水素イオン H_2PO_4^- とリン酸水素イオン HPO_4^{2-} の電離平衡が、その役割を担っている。



タンパク質の窒素の定量法の一つに、ケルダール法がある。この方法では、まず、試料を濃硫酸中で加熱し、試料中の全ての窒素を硫酸アンモニウムに変換する。次に、得られた溶液を水酸化ナトリウム水溶液で塩基性にする。さらに、この溶液を加熱して発生する塩基性の気体を、濃度既知の硫酸水溶液に吸収させた後、残った硫酸を塩基で滴定する。

濃硫酸や十酸化四リンは強い吸湿性をもつ。十酸化四リンは、2個のカルボキシ基を脱水縮合させる際にも用いられ、このようにして生じた化合物を一般に[ク]という。十酸化四リンに類似した化合物として、十硫化四リン (P_4S_{10}) が知られており、十硫化四リンを水と反応させると、リン酸と気体1が生成する。また、ベルテル型の試薬（以下、試薬Dとよぶ）は、エステルやアミドのカルボニル基の酸素原子を硫黄原子に置換することができる。

問1 空欄[ア]～[ク]に適する語句を答えよ。

問2 ある質量の NaH_2PO_4 と 3.55 g の Na_2HPO_4 を水に溶かして 2.00 L とした緩衝液の pH は 6.800 であった。この緩衝液の調製に用いた NaH_2PO_4 の質量 (g) を答えよ。ただし、式(1)の電離定数を $6.13 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ とする。また、この緩衝液 2.00 L 中の H_2PO_4^- および HPO_4^{2-} の物質量は、所定の質量の NaH_2PO_4 あるいは Na_2HPO_4 を水に溶かしたときの物質量と等しいものとする。必要ならば、 $10^{0.200} = 1.58$ 、 $10^{-6.800} = 1.58 \times 10^{-7}$ を用いよ。

問3 ケルダール法について、次の問いに答えよ。

- 下線部の操作で起こる、試料に含まれていた窒素に起因する反応を、化学反応式で記せ。
- 発生した塩基性の気体を、20.0 mL の 0.50 mol/L 硫酸水溶液に吸収させた後、得られた溶液を中和するために、12.0 mL の 0.50 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液が必要であった。もとの試料に含まれていた窒素原子の物質量 (mol) を答えよ。

問4 酢酸とプロピオン酸の混合物を十酸化四リンと反応させたときに生じる□の構造式を全て記せ。ただし、水素原子と炭素原子の間の結合を除く全ての結合を省略せずに書くこと。

問5 下線部について、次の問いに答えよ。

(i) 気体1の分子式を記せ。

(ii) ある質量の十硫化四リンを水と完全に反応させた後、生じた気体1だけを取り出して、3.493 L の別の容器に水 1.000 L と共に密閉して 27 °C で長時間放置したところ、内部の圧力は 4.00×10^4 Pa で一定となった。気体1の 27 °C, 1.01×10^5 Pa における水 1.000 L に対する溶解度を 2.60 L としたとき、水と反応させた十硫化四リンの質量 (g) を答えよ。ただし、水の蒸気圧、および、気体1が水に溶解した際の水の体積変化は考慮しなくてよい。



P 2個と S 2個を使って環を完成させる

問6 試薬Dについて、次の問いに答えよ。

(i) 試薬Dの分子式は $C_{14}H_{14}P_2S_6$ で、図1に示す部分構造をもつ。また、試薬D中のリンおよび硫黄原子の原子価はそれぞれ5および2である。解答欄に示してある構造に原子と結合を書き入れ、試薬Dの構造を完成させよ。ただし、全ての結合を省略せずに書くこと。また、リンおよび硫黄原子について、同一の原子は2個以上連続して結合していないものとする。

(ii) 2分子のプロピオン酸の脱水縮合で合成した□をアニリンに作用させて生成した化合物2を、さらに試薬Dと反応させて化合物3を得た。化合物3の構造式を記せ。ただし、水素原子と炭素原子の間の結合を除く全ての結合を省略せずに書くこと。

(iii) 化合物2と化合物3は共に極性分子である。より極性の大きな分子はどちらと考えられるか、解答欄の当てはまる方を○で囲め。 化合物2・化合物3

(iv) (iii)の理由について、60字以内で述べよ。

大問3 次の文， を読み， 下の問い（問1～問11）に答えよ。

．有機化合物の成分元素とその質量を調べる方法の一つに元素分析がある。炭素・水素を分析する重量法の基本的な原理は，質量を精密に測定した試料を，酸素中で加熱して完全燃焼させた後，発生した水を「ア」に，二酸化炭素を「イ」に，適切な順序で吸収させるというものである。各吸収剤の質量の増加分が水と二酸化炭素の質量であり，これらの値から試料中の水素と炭素の質量が求まる。

問1

- (i) 空欄「ア」，「イ」に適する語句を答えよ。
- (ii) 下線部で発生した水と二酸化炭素の混合物を先に通すのは，「ア」と「イ」のどちらを充填した吸収管であるか，解答欄の当てはまる方を○で囲め。 ア・イ
- (iii) (ii) で選ばなかった吸収管を先に用いることのできない理由を25字以内で述べよ。

問2

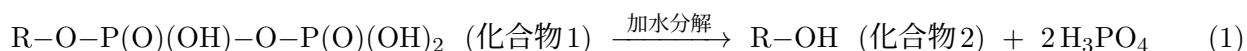
- (i) 下線部について，酸素の代わりに空気を用いることができるかどうかについて，解答欄の当てはまる方を○で囲め。 できる・できない
- (ii) (i) の理由を35字以内で述べよ。

問3 有機化合物に含まれる成分元素に硫黄が含まれているかどうかを確認する際，試料に水酸化ナトリウムを加えて加熱して得られた溶液に，酢酸鉛(II)水溶液を加えることがある。化合物に硫黄が含まれる場合には，どのような現象が見られるかを答えよ。

問4 炭素，水素，窒素，および酸素のみからなる -アミノ酸の元素分析を行ったところ，炭素 40.4 %，水素 7.9 %，窒素 15.7 % であった。この -アミノ酸の双性イオンの構造式を記せ。ただし，不斉炭素原子を有する場合には，不斉炭素原子に「*」印を付けること。

．植物や花に香りを添える揮発性物質の一種に，テルペンと呼ばれる化合物がある。テルペン類は，共通した構造単位をもつことが知られており，各化合物は，イソプレンの構造と関連付けることができる。

式(1)に示す化合物1は，テルペン類の生体内での合成に関連する物質で，ヒドロキシ基をもつ化合物2とピロリン酸（二リン酸）のエステルである。化合物1を加水分解すると，化合物2とリン酸が生成した（式(1)）。化合物2の元素分析を行ったところ，炭素 69.7 %，水素 11.7 % という結果が得られた。また，他の分析から，化合物2は炭素，水素，および酸素のみからなり，5個の炭素原子を含み，分子内に二重結合を1個もつことがわかった。

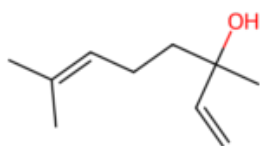


化合物2を酸化すると，フェーリング反応が陽性の化合物3となり，化合物3をさらに酸化すると化合物4が生成した。化合物4をオゾン酸化（注1）すると，化合物5と，分子量58.0の化合物6が生成した。化合物5は，脱炭酸（注2）と呼ばれる二酸化炭素の脱離反応により化合物7に変換された。化合物6にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を反応させると，CHI₃の黄色沈殿が生じた。

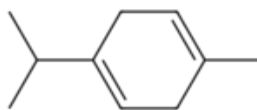
テルペン類の一つである化合物8が環化すると，化合物9と化合物10が生成する（式(2)）。化合物の官能基を省略して炭素骨格だけを模式図で示すと，化合物8，9，10は，それぞれ，構造式

11, 12, 13で表される(図2)。構造式11の一部の炭素に、図2のように1番～8番までの番号を付けると、構造式12は構造式11の1番の炭素と6番の炭素の間で結合形成が起こったものであることがわかる。

(注1) オゾン酸化は、アルケンの二重結合を開裂して、カルボニル化合物を生成する反応である。(注2) 脱炭酸は、カルボキシ基をもつ化合物から二酸化炭素が脱離する反応である。



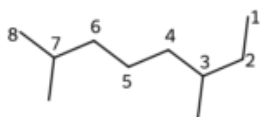
構造式8



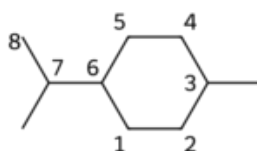
構造式9



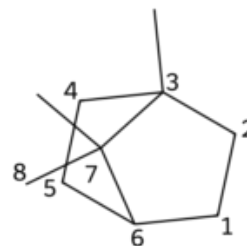
構造式10



構造式11 (炭素骨格)



構造式12



構造式13

問5 次の問いに答えよ。

- (i) アンモニア性硝酸銀水溶液は、硝酸銀水溶液に少量のアンモニア水を加え、生じた沈殿を、さらに過剰のアンモニア水に溶かして調製する。この錯イオンの配位数と電荷を、正負の符号と共に答えよ。
- (ii) 硫酸銅(II)水溶液に少量のアンモニア水を加えたときに生じる青白色沈殿の化学式と、さらに過剰に加えたときに生じる深青色の錯イオンの化学式を答えよ。
- (iii) よく磨いた亜鉛板を硫酸銅(II)水溶液に浸して静置したときにどのような現象が起こるかを述べよ。ただし、何も起こらないときは、「何も起こらない」と記すこと。

問6 化合物1の分子式を記せ。

問7 化合物2の構造式を記せ。

問8 下線部の反応を行った後、分離した反応液を酸性にすることで得られる有機化合物の構造式を記せ。

問9 触媒の存在下、25.0 g の化合物4に水素を付加させる場合に必要な水素の体積 (L) を、0 °C、 1.013×10^5 Pa の状態に換算して答えよ。

問10 構造式11から、ボルナン骨格をもつ構造式13が生成するためには、構造式11のどの炭素の間に結合形成が起こるかを、炭素の番号で答えよ。例えば、1番の炭素と3番の炭素の間に結合形成が起こる場合は、「1-3」と記せ。ただし、炭素の間の結合形成は2箇所で行われる。

問11 テルペン類には不斉炭素原子を有する化合物も知られており、鏡像異性体のように置換基の配置が立体的に異なる分子は、匂いなどの生体に対する作用が異なる場合がある。化合物8～10について、不斉炭素原子を解答用紙のそれぞれの構造式の中に見つけ、その原子を○で囲め。ただし、不斉炭素原子が無い場合には、構造式の下に × を記せ。

—— 終 ——