

順天堂大学医学部 化学

順天堂の化学は例年大問2つであるが、大問1が大きく分けて3つの問題に分かれており、実質「**小さな大問3つ**」+「**大きな大問1つ**」といった状況である。理科・英語の配転が高い本大学にあつては、理科でできるだけ点数を稼いでおきたい。

前半の大問1は標準問題が多く、こちらの大問では十分な得点を伸ばしたい。特に例年第1問・第2問は理論や無機、**第3問は有機化学の計算・異性体**の個数に関する問題が出題されている。解きなれた構造決定だけでなく、**異性体計算**にも習熟しておきたい。

大問2は多岐にわたるテーマが出題される。テーマは難関国立大の大問1つ分の内容が考えられる。今年度は特に**化学平衡・緩衝液の範囲**についても特によく習熟しておきたい。

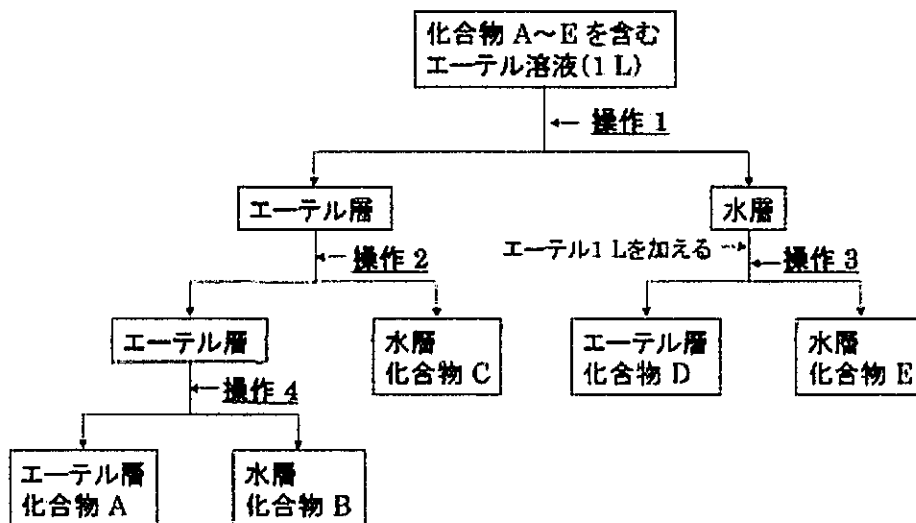
化学平衡では「**平衡定数**」「**物質収支条件**」「**電気的中性則**」で解答可能な問題が**たくさんある**。また、緩衝液については解答の流れが決まっているので合わせて押さえておきたい。

化 学

I

第 1 問

サリチル酸，エチレングリコール，アニリン，トルエン，*o*-クレゾールという 5 種類の化合物が，それぞれ 1g 溶解している 1L のジエチルエーテル(以下エーテルとよぶ)溶液について，5 種類の化合物を分離する以下の操作 1～4 を行った。その結果，5 種類の化合物をほぼ完全に分離することに成功した。各液層の化合物 A～E は，サリチル酸，エチレングリコール，アニリン，トルエン，*o*-クレゾールのいずれかに該当する。ただし各溶液中では，電離したイオンとして存在する場合もある。



問 1 操作 1では，「2mol/L HCl 水溶液 1L を加え，振り混ぜて静置」した。操作 2および3として，最も適切なものをそれぞれ選べ。ただし，同じ操作を行ってもよい。

- ① 2mol/L NaOH 水溶液 1L を加え，振り混ぜて静置
- ② 4mol/L NaOH 水溶液 1L を加え，振り混ぜて静置
- ③ 2mol/L HCl 水溶液 1L を加え，振り混ぜて静置
- ④ 4mol/L HCl 水溶液 1L を加え，振り混ぜて静置
- ⑤ 1mol/L 酒石酸水溶液 1L を加え，振り混ぜて静置
- ⑥ 2mol/L 酒石酸水溶液 1L を加え，振り混ぜて静置

⑦ 飽和 NaHCO_3 水溶液 1L を加え、振り混ぜて静置

問 2 操作 4 では、問 1 の選択肢のいずれかの操作を実施した。それぞれの液層に最も多く含まれる化合物 A~E として、最も適切なものを選び。

- ①. サリチル酸 ②. エチレングリコール
③. アニリン ④. トルエン ⑤. α -クレゾール

問 3 化合物 A を十分にニトロ化した結果として、最も適切なものを選び。

- ①. 3, 5 位に 2 つのニトロ基が導入された化合物が得られた。
②. 2, 4, 6 位に 3 つのニトロ基が導入された化合物が得られた。
③. 2 位にニトロ基が 1 つ導入された化合物が得られた。
④. 3 位にニトロ基が 1 つ導入された化合物が得られた。
⑤. 4 位にニトロ基が 1 つ導入された化合物が得られた。

問 4 化合物 C に対して起こる反応として、最も適切なものを選び。

- ①. NaOH 水溶液と硫酸銅水溶液の混液に加えると、赤紫色を呈した。
②. フェーリング液に加え加熱すると、溶液の色が青色から茶褐色へ変化した。
③. アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱すると、銀鏡を生成した。
④. ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えると、黄色い沈殿を生成した。
⑤. 塩化鉄(III)水溶液に加えると、紫あるいは赤紫色を呈した。
⑥. さらし粉水溶液を加えると、赤紫色を呈した。

問 5 化合物 D の検出方法として、最も適切なものを選び。

- ①. NaOH 水溶液と硫酸銅水溶液の混液に加え、赤紫色の呈色を確認する。
②. フェーリング液に加え加熱し、溶液の色の青色から茶褐色への変化を確認する。
③. アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて加熱し、銀鏡の生成を確認する。
④. ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加え、黄色い沈殿の生成を確認する。
⑤. 塩化鉄(III)水溶液に加え、紫あるいは赤紫色の呈色を確認する。

⑥. さらし粉水溶液を加え，赤紫色の呈色を確認する。

問 6 電離していない分子の化合物 B 56mg を完全燃焼させるとき，必要な酸素の質量[mg]として，最も近い値を選べ。

- | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1. 90 | 2. 91 | 3. 101 | 4. 105 | 5. 106 | 6. 114 |
| 7. 116 | 8. 141 | 9. 149 | 0. 177 | | |

第2問 容積が可変の容器に窒素とある量の液体 A を封入し、20℃に保ったまま体積を変えると、それぞれの体積(V)に対し、圧力×体積(PV)の値が次のようになった。必要があれば次の数値を用いなさい。

気体定数 $R=8.31 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, $1\text{atm}=1.01 \times 10^5 \text{Pa}$

V[L]	5.00	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0	50.0
PV[Pa·L]	3.67×10^5	4.90×10^5	6.13×10^5	7.29×10^5	7.29×10^5	7.29×10^5	7.29×10^5

窒素は常に気体であるが、Vが小さいときは、Aの一部が液体になっている。気体は理想気体として扱ってよく、液体の体積は無視できる。また、窒素の液体 A への溶解を無視できるものとして、次の各問に答えなさい。

問1 体積が30.0Lのときの全圧[Pa]はいくらか。最も適当な数値を解答群から一つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

解答群

1 1.9×10^4 2 2.4×10^4 3 2.9×10^4 4 3.4×10^4 5 3.9×10^4

問2 窒素と A の合計の物質質量[mol]はいくらか。最も適当な数値を解答群から一つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

解答群

1 0.10 2 0.30 3 0.50 4 0.70 5 0.90

問3 A の 20℃における飽和蒸気圧[Pa]はいくらか。最も適当な数値を解答群から一つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

解答群

1 1.0×10^4 2 1.5×10^4 3 2.0×10^4 4 2.5×10^4 5 3.0×10^4

問4 体積を3.00Lにしたときの全圧[Pa]はいくらか。最も適当な数値を解答群から

一つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

解答群

1 6.0×10^4 2 1.1×10^5 3 1.6×10^5 4 2.1×10^5 5 2.6×10^5

5

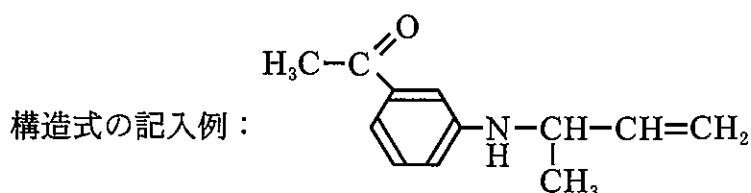
問 5 A と窒素の物質質量[mol]の比を簡単な整数比で表せ。最も適当な数値を解答群から一つ選び、その番号を解答用マークシートの指定された欄にマークしなさい。

解答群

1 3 : 1 2 2 : 1 3 1 : 1 4 1 : 2 5 1 : 3

II

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。ただし、原子量は、H 1.0, C 12.0, O 16.0とする。また、構造式を書く場合には以下の記入例にならって解答し、光学異性体は区別しなくてよい。



有機試薬の棚を整理していたら、ラベルが汚損して一部しか読みとれない試薬ビンに入った2種類の無色透明の液体AおよびBと無色の固体Cが見つかった。ラベルにはもともと試薬名、分子式、分子量および示性式が記されていた(例：安息香酸, $C_7H_6O_2$, 122.0, $C_6H_5CO_2H$)。しかし、液体Aでは試薬名の最初の「シクロ」、分子式ではC, H以外の元素は含まれないこと、分子量が82.0であること、液体Bでは分子式が $C_4H_{10}O$ であること、そして固体Cでは示性式の一部「 $p\text{-CH}_3C_6H_4$ 」だけが読み取れた。そこで、次の(i)～(vi)の実験や測定から、これらの化合物A～Cの構造を推定することにした。

- (i) 臭素水を液体Aに加えると臭素の色が消えたが、液体Bでは消えなかった。
- (ii) 液体Bに金属ナトリウムの細片を加えても反応は見られなかった。
- (iii) 固体Cをアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱したが、器壁に金属光沢をもつ膜は生成しなかった。一方、塩化鉄(III)の水溶液に加えたところ、液は青く呈色した。
- (iv) 液体Aを5.0mgはかり取って完全燃焼した結果、 CO_2 が16.1mg, H_2O が5.5mg得られた。
- (v) 固体Cの成分元素の質量百分率は、炭素が77.8%, 水素が7.4%, 酸素が14.8%であった。
- (vi) アニリンの希塩酸溶液に亜硝酸ナトリウム水溶液を冷やしながら加え、化合物Dの水溶液を得た。次に、固体Cを水酸化ナトリウム水溶液に加えて溶解し、さらに先に得た化合物Dの水溶液を加えると、黄色の固体Eが得られた。

問 1 化合物Aの全ての炭素原子が環状に結合していると仮定して、Aの構造式を書け。

問 2 液体Bとして考えられる化合物の構造式を全て書け。

問 3 問 2 で解答した化合物の中で分子内に同じアルキル基を二つ含むものを化合物Fとする。あるアルコールを硫酸とともに 130~140℃に加熱すると化合物Fのみが合成できる。

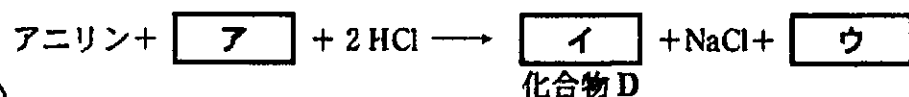
(1) 液体Bとして解答した化合物の中で、F以外の化合物のうちの一つ(どれでもよい)を選び、Fの場合と同じ方法で合成したい。出発物質をどのようなアルコールの組み合わせにすればよいか、構造式を書け。

(2) この場合、目的とする生成物と同じ官能基をもつ他の化合物が同時に生成することが予想される。どのような化合物が生成すると考えられるか、構造式を書け。

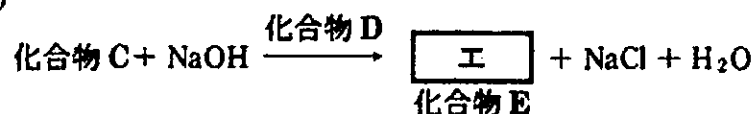
問 4 固体Cの構造式を書け。

問 5 化合物DおよびEは次の式 1 および 2 の反応で生成すると考えられる。空欄ア~エに適する構造式、化学式、数字などを書け。

(式 1)



(式 2)



第1問

問1 7, 2

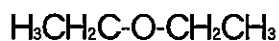
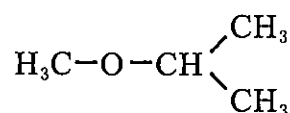
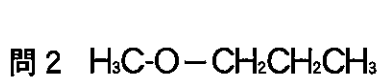
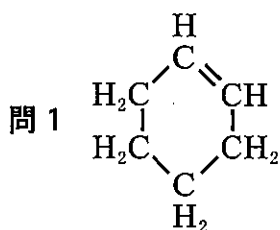
問2(A) 4 (B) 5 (C) 1 (D) 3 (E) 2

問3 2 問4 5 問5 6 問6 8

第2問

問1 2 問2 2 問3 4 問4 2 問5 2

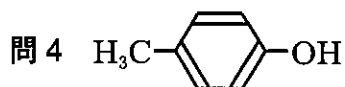
II



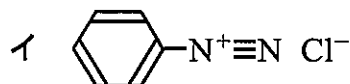
問3

(1) $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$

(2) $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



問5 ア NaNO_2



ウ 2H₂O

