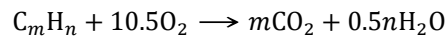


慶應義塾大学医学部 化学

2025年 2月 9日実施

I

1. (1) 炭化水素 **A** の完全燃焼の化学反応式は



なので、両辺の **O** 原子の数について次式が成立する。

$$10.5 \times 2 = 2m + 0.5n$$

$$\therefore n = 42 - 4m$$

(答) $n = 42 - 4m$

- (2) 炭化水素 **A** の不飽和度が 4 なので、次式が成立する。

$$\frac{2m + 2 - n}{2} = 4$$

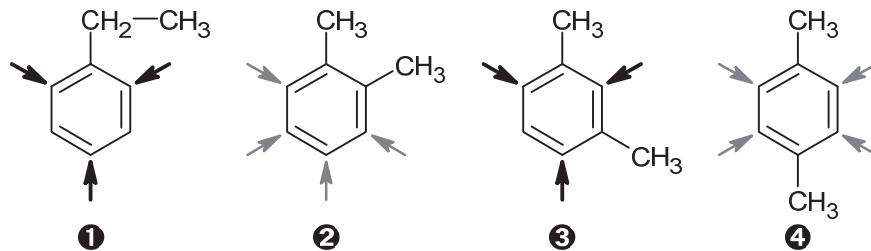
$$\therefore n = 2m - 6$$

(答) $n = 2m - 6$

- (3) (1)・(2)の結果を連立して $m = 8$, $n = 10$ を得る。

(答) C_8H_{10}

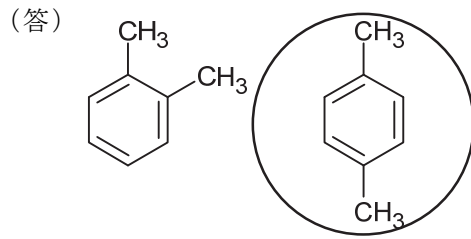
- (4) C_8H_{10} の分子式を持つ芳香族炭化水素は以下の①～④の 4 種類が考えられる。アルキル基は *o*・*p* 配向性であることを考慮すると、図の中の矢印でニトロ化が起りやすいと考えられる。①と③ではトリニトロ体は生成しやすいが、②や④の場合、灰色の矢印で示した位置はいずれもあるアルキル基に対して *m*-位になっているため、黒色の矢印で示した位置よりもニトロ化は起きにくいと思われる。



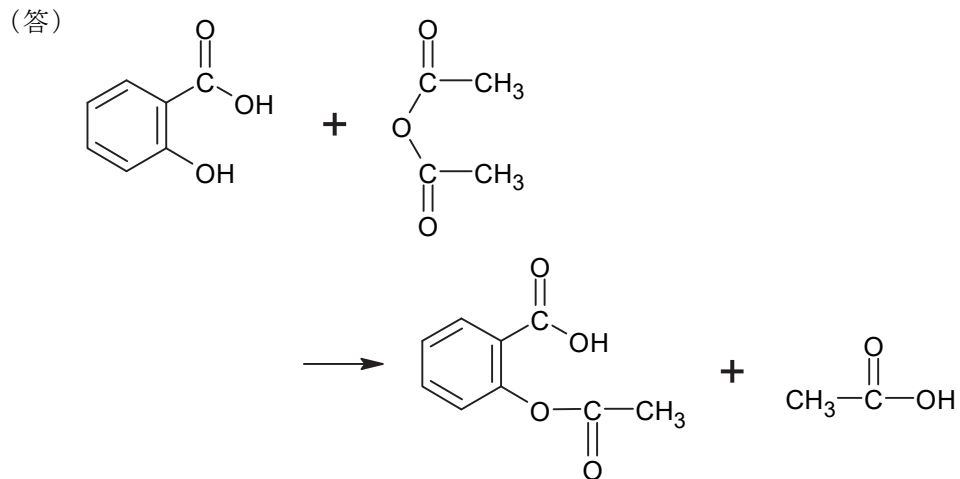
以上より、炭化水素 **A** からはトリニトロ体が生成しなかったことを考慮して②あるいは④であるというのが出題者の意図であると推測される。

⑤ではメチル基が酸化されてカルボキシ基になり、②からはフタル酸、④からはテレフタル酸が生成するが、加熱により水 1 分子が取れるのは *o*-体のフタル酸である。すなわち、**C** はテレフタル酸、**D** はフタル酸、**E** は無水フタル酸である。なお、炭化水素 **A** は④の *p*-キシレンと確定する。

【注】やろうと思えば②や④でもトリニトロ体は生成するので、問題文が不明瞭である。この後の設問も考慮して対処するしかない。



2. (1) ⑩より **G** はサリチル酸であり、下線部 (b) は無水酢酸によりサリチル酸がアセチル化されてアセチルサリチル酸 (酢酸エステル **H**) が生成する反応である。なお、濃硫酸はアセチル化を促進する触媒として働いている。



- (2) この濃硫酸はエステル化を促進する触媒である。

(答) 触媒

- (3) 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると呈色するのはフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物である。また、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解するのは、炭酸よりも強い酸性の官能基(カルボキシ基やスルホ基など)を有する化合物であり、炭酸水素ナトリウムと反応して塩となり水溶液に溶解する。

(答)

	G	H	I
(i)	○	×	○
(ii)	○	○	×

3. ⑦より, **B** 17.3 mg の完全燃焼で生成した CO_2 と H_2O の物質量はそれぞれ

$$\frac{48.4 \text{ mg}}{44.0 \text{ g/mol}} = 1.10 \text{ mmol}, \quad \frac{8.10 \text{ mg}}{18.0 \text{ g/mol}} = 0.450 \text{ mmol}$$

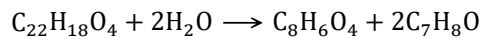
である。**B** 17.3 mg に含まれる O の物質量は

$$\frac{17.3 \text{ mg} - 1.10 \text{ mmol} \times 12.0 \text{ g/mol} - 0.450 \text{ mmol} \times 2.00 \text{ g/mol}}{16.0 \text{ g/mol}} = 0.200 \text{ mmol}$$

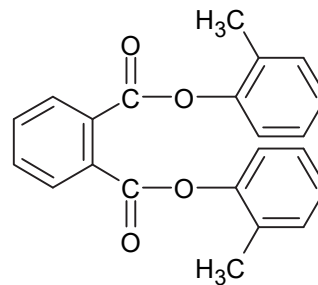
なので, **B** の組成式は $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2$ と分かる。分子式は $\text{C}_{11k}\text{H}_{9k}\text{O}_{2k}$ (k は自然数) と表せるが, H 原子の数が奇数にはならないので k は偶数であり, $k = 2$ と決まる。 k が 4 以上の偶数であると題意に合わなくなる。

次に, ⑧より **B** はエステルであり, 構成成分として **F** と **D** (フタル酸 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) を持つ。初めに水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱するところではエステル **B** のけん化が起こる。ここでは **D** (フタル酸) は二ナトリウム塩として水層 1 に溶解している。**F** も水層 1 に存在していることから, **F** は酸性物質で塩として水層 1 に溶解していると考えられるので, **F** はフェノール類である。⑨より **F** は *o*-二置換体であり, **B** の炭素数も考慮すると *o*-クレゾールと確定する。

以上より, **B** はフタル酸 **D** と *o*-クレゾール **F** のジエステルである。**B** を酸触媒を用いて加水分解した場合は次のような化学反応式となる。

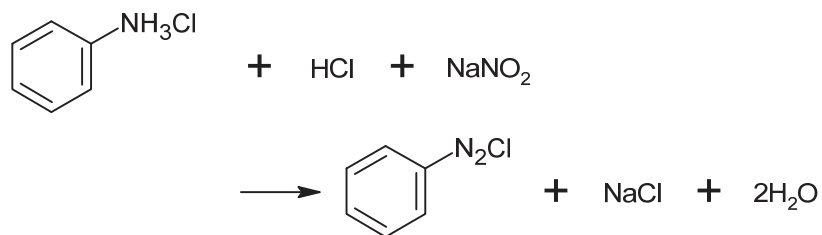


(答) 組成式: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2$, 分子式: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$, 構造式:



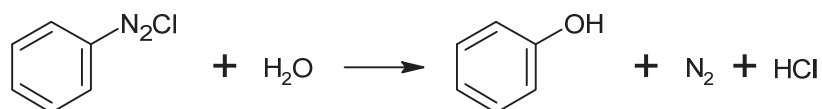
4. (1) アニリン塩酸塩のジアゾ化で塩化ベンゼンジアゾニウムが生成する。

(i) (答)

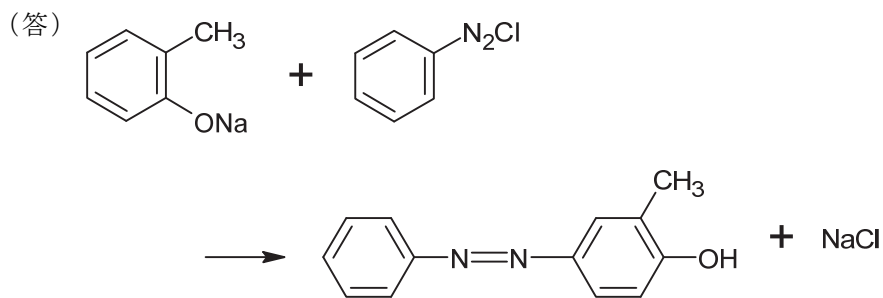


一般に, ジアゾニウム塩は熱に不安定で, 窒素を放出してフェノール類になる。

(ii) (答) 5°C 以上では次式のように熱分解してしまうため。



- (2) *o*-クレゾールのナトリウム塩と塩化ベンゼンジアゾニウムによるジアゾカップリング反応を記せばよい。



5. (1) (i) 有機層 1 には、水酸化ナトリウムと反応しなかった **A** (*p*-キシレン) が溶解している。

(答) *p*-キシレン

- (ii) (答) 操作法: 蒸留

原理: 液体混合物を加熱し、各成分の沸点の違いを利用して蒸発・凝縮させ、分離する操作である。低沸点の成分が先に蒸発し、冷却することで個別に回収できる。

- (2)

(答) **F** は *o*-クレゾール であり、フェノール性ヒドロキシ基は二酸化炭

素と反応しないので、遊離して有機層にあるが、**D** はフタル酸 でありカルボキシ基が電離したままなので、互いに分離できる。

II

1. (1) 陽極では塩化物イオンが酸化されて塩素が発生する。一方、陰極では水が還元されて水素が発生するとともに水酸化物イオンが生成する。

(答) A 極: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$, 発生する気体: 塩素

B 極: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, 発生する気体: 水素

- (2) 塩素は臭素よりも酸化力が強いので、塩素は臭化物イオンを酸化することができ、臭素が生成する。

(答) $\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$

- (3) 水素の安定同位体には軽水素 ${}^1_1\text{H}$ と重水素 ${}^2_1\text{H}$ がある。

(答) ${}^1_1\text{H} \cdot {}^1_1\text{H}$

- (4) 陽極に鉄や銅を用いるとイオン化して溶けてしまう。

(答) ①・②

- (5) 陽イオン交換膜を用いることで、陰極側で生成した水酸化物イオンの陽極側への移動を防ぐことができる。陽イオン交換膜は陽イオン交換樹脂と同様に、主にスルホ基やカルボキシ基などの酸性官能基を持ち、これらは電離して負電荷を帯びている。そのため、陽イオン交換膜は負電荷を持ち、陰イオンは静電的な斥力を受けて膜を通過できず、陽イオンのみを選択的に透過させる。

また、スルホ基は強酸性であり、カルボキシ基は弱酸性である。そのため、陽イオンの交換能力や耐久性を考慮すると、より強い酸性を持つスルホ基を含む陽イオン交換膜の方が適している。

(答) ①

理由: 水酸化ナトリウムは強塩基性であり、隔膜が負電荷を帯びていると水酸化物イオンの透過を防ぎ、水酸化ナトリウムの収率を向上できるため。

2. 流れた電子の物質量は

$$\frac{50.0 \text{ A} \times (8 \times 60 \times 60 + 2 \times 60 + 30) \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 15.0 \text{ mol}$$

である。求める水素の体積は次のようになる。

$$15.0 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol} = 0.168 \text{ m}^3$$

(答) 0.168 m^3

3. (答)・水素は分子間力が非常に弱いファンデルワールス力のみだが、アンモニアは強い水素結合を形成するため。

・水素は分子量が 2.00 であるのに対し、アンモニアは分子量 17.0 で大きく、ファンデルワールス力が水素よりも強いいため。

4. ルシャトリエの原理を基に考えればよい。逆反応は気体分子数が増加する反応なので、圧力は低い方がよい。また、逆反応は吸熱反応なので、温度は高い方がよい。さらに、何らかの方法で水素や窒素を系外に追い出すことにより、正反応を抑制することができる。

(答)操作:適切な触媒を用いて、低圧・高温で反応を行い、さらに水素や窒素を系外に追い出す。

理由:逆反応は気体分子数が増加する吸熱反応なので、ルシャトリエの原理より低圧・高温で平衡が左向きに移動する。また、水素や窒素を除去することで正反応を起こりにくくすることができる。

Ⅲ

1. 硝酸の工業的製法の 2 段階目と 3 段階目に相当する反応である。

(答)ア:NO イ:O₂ ウ:NO₂ エ:HNO₃ オ:②

2. (1) 銅と希硝酸の反応と同様に考えればよい。なお、硝酸には強い酸化力があるので Fe²⁺ はさらに酸化されて Fe³⁺ になっている可能性があるが、ここではそれを考慮していないものと考えられる。

(答) $3\text{Fe} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

(2) 二酸化窒素は刺激臭のある赤褐色の気体である。

(答)⑤

3. メーオーの実験では、鉄と希硝酸の反応によって一酸化窒素 NO が発生し、その後、NO が空気中の酸素 O₂ と反応して二酸化窒素 NO₂ を生じ、水に溶解して硝酸 HNO₃ を生成する。この一連の反応によってガラス容器 B 内の酸素が消費され、NO₂ が水に溶解することでガラス容器 B 内の圧力が低下し、水面が上昇する。

次に、ガラス容器 B 内に残る気体について考える。1 回目の実験の後、O₂ は全て消費されたと考えられる。それは問題文中に「この一連の操作をもう 1 回行っても結果は同じであった」とあるからである。2 回目の実験では NO₂ の生成がほとんど進まず、水面上昇が小さかったが、3 回目の実験でも同様の結果だった事実がこの考えを支持する。もし、1 回目の実験後に O₂ が残っていたと仮定すると、2 回目の実験では NO の酸化が進むが、3 回目以降では O₂ が枯渇しているので水面がさらに上昇するはずである。しかし、実際にそのことは起きていないからである。

なお、空気中の主要成分である窒素 N₂ は化学反応に関与せず、そのまま残る。また、反応後に生成した NO も一部残る可能性があるが、主要な気体成分は窒素である。内容を整理すると次表のようになる。

実験前(初期状態)	実験後
O ₂ (約 20%)	NO を酸化するのに消費される。
N ₂ (約 80%)	変化せず残る。
NO(発生)	酸素があれば NO ₂ に変化して水に溶解する。

つまり、ガラス容器 B 内の酸素が消費された結果、ガラス容器 B 内の気体の体積は、初期の 4/5 に減少し、その減少分 (1/5) の容積が水で占められたことになる。

メーオーは燃焼・呼吸・酸化反応に共通する原理があることを示す実験を行い、特に酸素の消費による気体の減少を観察した。本実験もその一環であり、燃焼や化学反応が空気の一部に依存していることを示唆するものである。この考え方は後にラボアジエの研究につながるが、当時の主流であったフロギストン説の影響もあり、すぐには広く受け入れられなかった。

(答) 鉄と希硝酸の反応で発生した一酸化窒素が、ガラス容器 **B** 内の酸素と反応して消費されたが、反応に関与しない窒素などの気体はそのまま残るため。

4. 1 回目の実験でガラス容器 **B** 内の酸素はほぼ消費されているため、2 回目以降の実験では NO が発生しても酸化が進まず、 NO_2 の生成が抑制される。したがって、ガラス容器 **B** 内に NO が蓄積し、圧力が高くなるため、1 回目の実験ほど水面の上昇が起こらない。

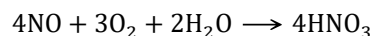
しかし、鉄片の束 **E** を引き上げると、鉄と希硝酸の発熱反応 (反応エンタルピーは約 -100 kJ/mol) が停止し、冷却が進むため、ガラス容器 **B** 内の気体が収縮し、圧力が低下すると考えられる (問題文中にガラス容器 **B** 内の温度変化に関する記述があることもこれを示唆するのかもしれない)。また、わずかに残った NO_2 の水への溶解も影響する。これらの要因によって水面が上昇するが、1 回目ほどの顕著な上昇は見られず、水面の上昇が小さい状態が維持される。

(答) 鉄と希硝酸の反応が止まり、一酸化窒素の発生がなくなり、初めの実験よりもガラス容器内の圧力の低下が小さいため、水面の上昇が小さくなる。さらに、発熱反応が停止して冷却が進み、気体が収縮することも圧力低下の要因となる。

5. 反応した O_2 の物質量は状態方程式より

$$\frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.750 \text{ L} \times \frac{1}{5}}{8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} = 6.09 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

である。次に、 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ 、 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ より NO_2 を消去すると



となり、反応した Fe と生成した NO のモル比は 2。(1) より 3 : 2 であるから、反応した鉄の質量は次のようになる。

$$6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{4}{3} \times \frac{3}{2} \times 55.9 \text{ g/mol} = 0.680 \text{ g}$$

または、酸化数変化に着目してもよい。実験を通して、 Fe の酸化数は 0 から +2 に、 O の酸化数は 0 から -2 に変化する。N に関しては、 HNO_3 が途中で NO や NO_2 になっても、最終的には HNO_3 に戻るので考えなくてよい。酸化数の増加量と減少量は等しいので、反応した Fe と O_2 のモル比は 2 : 1 である。よって、反応した鉄の質量は次のようになる。

$$6.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{2}{1} \times 55.9 \text{ g/mol} = 0.680 \text{ g}$$

(答) 0.68 g

【講評】

昨年度よりも取り組みやすい問題構成であったが、例年通り歴史的な化学実験に関する問題(大問Ⅲ)が出題された。この問題では、実験で観察された現象について複数の解釈が可能であり、論述が難しかったと考えられる。

- 大問Ⅰ(有機化学)…基本的な知識を問う問題が中心であり、比較的解きやすい。
- 大問Ⅱ(電気分解)…原理の理解が問われるが、標準的な難易度であり得点しやすい。
- 大問Ⅲ(歴史的な化学実験)…実験の背景知識や論述力が求められ、やや難易度が高いと感じられる。

全体として、受験生のレベルの高さを考慮すると、75%程度の得点率を目指したい。

昭和大学医学部[Ⅱ期]模試2.20(木)

科目 英/数/化/生/物 申込締切 2月17日(月) 20:00
会場 東京/大阪/福岡

聖マリアンナ医科大学[後期]模試2.23(日)

科目 英/数/化/生/物 申込締切 2月20日(木) 20:00
会場 東京/大阪/福岡

対象 高3生・高卒生対象 料金 6,600円(税別)



※内容は変更になる場合がございます。最新の情報はホームページよりご確認ください。↗

医大別直前講習会 受付中

後期・Ⅱ期

- 獨協医科大学
- 聖マリアンナ医科大学
- 日本大学
- 埼玉医科大学
- 昭和大学
- 日本医科大学



◆各講座の時間割・受講料・会場についてはHPでご確認ください。↗

本解答速報の内容に関するお問合せは



医学部専門予備校
YMS

heart of medicine
☎ 03-3370-0410 <https://yms.ne.jp/>
東京都渋谷区代々木 1-37-14

医学部進学予備校



☎ 0120-146-156
<https://www.mebio.co.jp/>

医学部専門予備校



☎ 0120-192-215
<https://www.mebio-eishinkan.com/>

メルマガ登録または LINE 友だち追加で全科目を閲覧

メルマガ登録



LINE 登録

