奈良県立医科大学

2024 年度　後期日程　化学

（2 科目　180 分）

化学の全問を通して，必要ならば次の数値を用いよ．

原子量：H = 1.0，C = 12.0，N = 14.0，O = 16.0，F = 19.0，

Na = 23.0，P = 31.0，S = 32.0，Cl = 35.5，K = 39.0，I = 127

理想気体の標準状態における体積：22.4 L/mol

気体定数：$R = 8.31 \times 10^3$ Pa·L/(K·mol)

アボガドロ定数：$N_A = 6.02 \times 10^{23}$ /mol

1 塩素に関する次の文章を読んで，問 1〜問 8 に答えよ．

- 家庭用の洗剤や漂白剤を誤った使用法で混合すると，有害ガスが発生することがあり危険である．例えば，次亜塩素酸ナトリウム①を主成分とする塩素系漂白剤と塩酸を主成分とする酸性洗剤を混合すると，有害な塩素ガスが発生する．

- 塩素系漂白剤には，次亜塩素酸ナトリウムだけではなくさまざまなものがあることから，酸化する能力を表すために有効塩素濃度が用いられる．有効塩素濃度②とは，単位体積 (1 L) あたりの水溶液に含まれる酸化剤の量を，同量の物質を酸化できる塩素ガスの質量に換算して表したものである．

- 塩素ガス③は，実験室では図 1 のような装置を用いて酸化マンガン (IV) に濃塩酸を加えて加熱することで得られる．フラスコ④からガラス管を通じて出てくる気体を，洗気瓶からフラスコへの逆流を防止する安全瓶 A に通じ，続いて（　ア　）を除くために水を入れた洗気瓶 B，（　イ　）を除くために濃硫酸を入れた洗気瓶 C に順次通じることで，乾燥した塩素ガスが得られる．

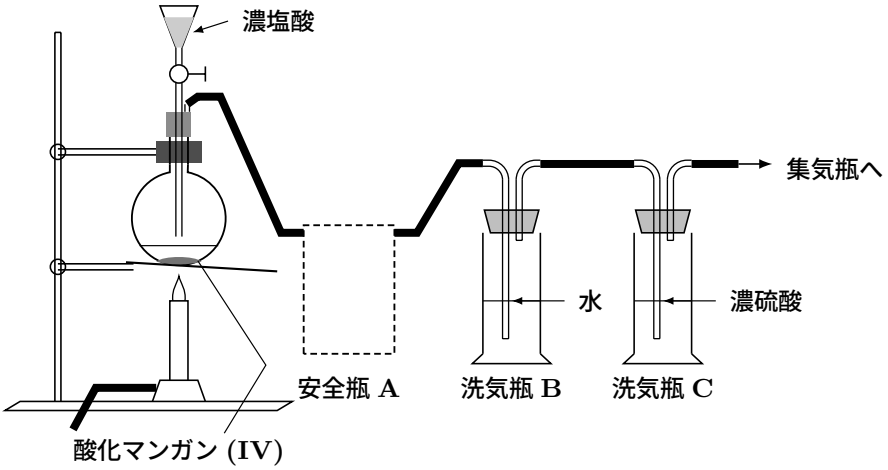


図 1

問 1　下線部①について，次亜塩素酸ナトリウム水溶液に塩酸を混ぜたときに塩素ガスが発生する反応を，化学反応式で表せ.

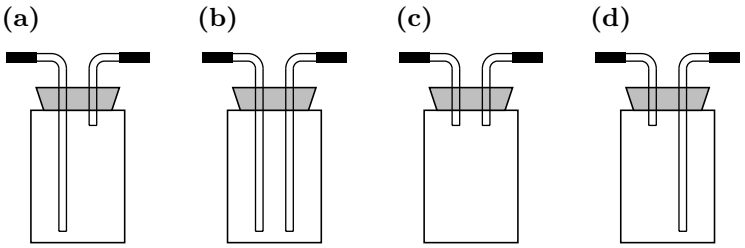
問 2　塩素原子を含む 3 つの物質，(a) 次亜塩素酸ナトリウム，(b) 塩酸，(c) 塩素ガスそれぞれについて，Cl の酸化数を答えよ.

問 3　下線部②について，有効塩素濃度 x[g/L]，次亜塩素酸ナトリウム水溶液の密度 d[g/cm^3]，塩素ガスの分子量 M，次亜塩素酸ナトリウムの式量 F を用いて，次亜塩素酸ナトリウム水溶液の質量パーセント濃度 c[%] を表せ.

問 4　有効塩素濃度が 142 g/L の次亜塩素酸ナトリウム水溶液の，20 ℃における密度は 1.192 g/cm^3 である．この次亜塩素酸ナトリウム水溶液の質量パーセント濃度を求め，有効数字 3 ケタで答えよ.

問 5　下線部③について，酸化マンガン (IV) に濃塩酸を加え加熱して塩素ガスが発生する反応を，化学反応式で表せ.

問 6　下線部④について，図 1 における安全瓶 A として最も適切なものはどれか．次の図 (a)〜(d) の中から一つ選び，記号で答えよ．



問 7　空欄 (ア) と (イ) にあてはまる物質を化学式で答えよ．

問 8　図 1 の実験装置で得られる塩素ガスの適切な捕集法を答えよ．また，他の捕集法と比べてその捕集法の方がより適切である理由を，70 字以内で説明せよ．

2 リンに関する以下の文章を読んで，問 1〜問 5 に答えよ．

リンは生体を構成する元素の 1 つであり，骨や核酸などに含まれる．天然には単体として存在せず，工業的にはリン酸カルシウムを含むリン鉱石にけい砂やコークスを混ぜて強熱し，(ア) として得られている．空気を断って (ア) を 250 ℃程度で加熱すると (イ) になる．(ア) と (イ) は互いにリンの (ウ) であり，化学的性質が異なる．例えば，(ア) は (イ) に比べて発火点が (エ) く，二硫化炭素に (オ)．リンは肥料の三要素としても知られ，リン酸肥料である過リン酸石灰は，(カ) と (キ) の混合物である．リンを空気中で燃焼させると，(ク) が生じる．(ク) を水に溶かして加熱すると，リン酸が得られる．リン酸は清涼飲料水やハム，ソーセージなどの食品添加物として使用されている．リンは骨形成に必須であるが，過剰に摂取するとカルシウムの吸収を妨げ，骨密度の低下を招くおそれがあるので摂取量に上限が定められている．そこで，ある清涼飲料水中にリン酸イオンとして含まれるリンを定量するために，次の実験を行った．

(リン酸イオンを定量するための検量線の作成)

操作 1　リン酸二水素ナトリウム二水和物 7.80 g をはかりとり，ビーカーに移して蒸留水を加えて溶かした．この溶液を 1 L のメスフラスコに入れたのち，蒸留水を標線まで加えてよく混合した．

操作 2　操作 1 の水溶液を正確に 2 mL はかりとり，1 L のメスフラスコに入れ，蒸留水を標線まで加えてよく混合した．これを標準溶液とした．

操作 3　A，B，C 3 個の三角フラスコに対し，A には蒸留水 25 mL，B には標準溶液 5 mL と蒸留水 20 mL，C には標準溶液 10 mL と蒸留水 15 mL を加え，よく混合した．

操作 4　A，B，C にそれぞれ検出試薬 (注 1) を 5 mL 加えてよく混合し，100 ℃で加熱したのち，急冷した．

操作 5　A，B，C の内容物を，50 mL のメスフラスコ A′，B′，C′ にそれぞれ全量移したのち，標線まで蒸留水を加えてよく混合した．

操作 6　A′，B′，C′ の水溶液の 830 nm における吸光度 (注 2) を測定した．

(清涼飲料水中のリン酸イオンの定量)

操作 7　清涼飲料水を正確に 5 mL はかりとり，50 mL のメスフラスコにいれた．標線まで蒸留水を加えてよく混合した．

操作 8　操作 7 の溶液を正確に 1 mL はかりとり，D の三角フラスコに入れ，蒸留水 24 mL を加え，よく混合した．

操作 9　D の三角フラスコに検出試薬 (注 1) を 5 mL 加えてよく混合し，100 ℃で加熱したのち，急冷した．

操作 10　D の三角フラスコの内容物を，50 mL のメスフラスコ D′ に全量移したのち，標線まで蒸留水を加えてよく混合した．

操作 11　D′ の水溶液の 830 nm における吸光度 (注 2) を測定した．

(注 1)　検出試薬

検出試薬にはモリブデンが含まれており，リン酸イオンはこれと化合物を形成し，青色の水溶液になる．またリン酸二水素イオンは平衡移動でリン酸イオンに変化し，同様に反応する．

(注 2)　吸光度

分光光度計とよばれる測定機器で測定される．ある波長の光を溶液にあてたとき，その光がどれだけ溶液に吸収されるかを示す値であり，濃度に比例する．リン酸イオンとモリブデンの化合物の水溶液は，830 nm の光を吸収する．

問 1　空欄 (ア)〜(ク) にあてはまる適切な語句を記せ．ただし，化合物の場合はその名称を書け．

問 2　操作 2 において，正確に 2 mL はかりとるときに使用する実験器具として適切なものの名称を答えよ．

問 3　操作 3〜5 では，水溶液を三角フラスコに入れて加熱したのち，メスフラスコに移して 50 mL にしているが，水溶液をメスフラスコに入れて加熱したのち，50 mL にする操作は不適切である．

その理由を 50 字以内で書け.

問 4　吸光度の測定値を表 1 に示す．A′〜C′ の溶液中のリン酸イオンのモル濃度を横軸に，A′〜C′ の吸光度それぞれから A′ の吸光度を引いた値を縦軸にとって検量線を引くと直線になった．その傾きを，単位をつけて有効数 3 ケタで求めよ．ただし，吸光度には単位はない.

表 1

水溶液	吸光度
A′	0.008
B′	0.227
C′	0.446
D′	0.432

問 5　表 1 の結果を用いて，この実験で用いた清涼飲料水 100 mL 中に含まれる，リンの質量 (g) を求め，有効数字 3 ケタで答えよ．計算過程も書け.

3 ヨウ素ならびにその生産方法に関する次の文章を読んで，問 1〜問 5 に答えよ.

周期表の 17 族に属する元素は①ハロゲンとよばれる．そのうち，ヨウ素はイオンや化合物の状態で自然界に存在しているが，その濃度は非常に低く，経済的に採取できる地域は限られている．千葉県に広がる②水溶性天然ガス鉱床から産出される「鹹水 (かんすい) (かん水)」は，海水と同じ塩分濃度であるが，通常の海水より約 2000 倍高い濃度のヨウ素を含んでいる．このかん水から，③ヨウ素を分離，濃縮，回収し，世界の生産量の 20〜30 % に相当する量のヨウ素が④単体のヨウ素やヨウ化カリウムとして千葉県で生産されている．生産されたヨウ素は，一般用消毒薬やうがい薬，食品加工工場や医療現場における殺菌剤に用いられてきた．そのほかにも，X 線造影剤や偏光フィルム，触媒や⑤化学物質の検出剤にも利用されている.

問 1　下線部①について，ヨウ素よりも原子番号の小さいハロゲンを電気陰性度の大きい元素から順に元素記号ですべて書け.

問 2　下線部②について，以下の問いに答えよ．ただし，40 ℃において，1.00×10^5 Pa のメタンと

接した水 1.00 L にはメタンが 1.00×10^{-3} mol 溶解し，ヘンリーの法則が成り立つとする．また，かん水は水として考えよ．

(1) 地下深く 40 ℃で，2.00×10^6 Pa のメタンがかん水に接触し，飽和している．このかん水 1.00 L あたりに溶解しているメタンの物質量を答えよ．

(2) (1) のかん水 200 L を地表のタンクにくみ上げた．かん水に溶解していたメタンの一部が放出され，くみ上げたかん水と接触しているタンク内のメタンの分圧は 40 ℃で 1.00×10^5 Pa となった．放出されたメタンのみを回収し，8.31 L のボンベに封入した．27 ℃のとき，ボンベ内の圧力は何 Pa か．ただし，気体はすべて理想気体とみなしてよい．

問 3　下線部③について，ヨウ素は，かん水中にヨウ化物イオンとして含まれている．かん水に塩素を吹き込み，ヨウ素を遊離する方法が一般的であるが，ここでは，硫酸で酸性にした過酸化水素の水溶液を用いて，このかん水からヨウ素を遊離することを考える．以下の問いに答えよ．

(1) この反応をイオンを含む反応式で書け．また，酸化剤として働いているものを○で囲め．

(2) 遊離したヨウ素を含むかん水に空気を吹き込んで，ヨウ素をかん水から分離する．これはヨウ素のもつ，ある特徴を利用している．そのヨウ素の特徴を簡潔に書け．

問 4　下線部④について，ヨウ素は水に溶けにくいが，ヨウ化カリウム水溶液によく溶け，ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液 (ヨウ素溶液) となる．溶解しているヨウ素量を調べるために，ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液 10.0 mL にデンプン溶液を指示薬として加え，0.050 mol/L のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ終点までに 18.4 mL を要した．

(1) ヨウ素ヨウ化カリウム溶液の色について，デンプン溶液を加える前と後の色の変化を答えよ．

(2) この滴定の化学反応式を書け．

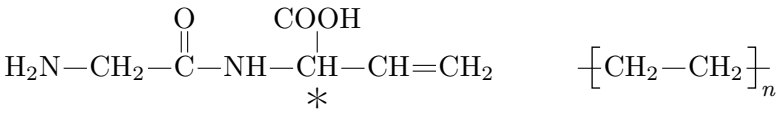
(3) ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液に溶解していたヨウ素 (I_2) のモル濃度を求めよ．

問 5　下線部⑤について，(A) アセトン，(B) エタノールならびに (C) 酢酸の水溶液を別々に試験管にとり，ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれに加えて温めた．この操作で沈殿が生じたものを (A)〜(C) からすべて選び，記号で答えよ．また，沈殿した物質の化学式ならびに色をそれぞれ答えよ．

4 エステルを出発物質とする化学反応について書かれた以下の文章を読んで，問 1〜問 9 に答えよ．ただし，気体はすべて理想気体とみなして良い．

- 化合物 A，B，C は，いずれも炭素と酸素と水素のみで構成される，分子量 120 以下のエステルであり，化合物 A と C は互いに構造異性体の関係にある．また，化合物 B のみが不斉炭素原子を有し，C のみが環状構造を有する．
- 化合物 C 342 mg を完全燃焼させると，二酸化炭素 792 mg と水 270 mg が生成する．
- 化合物 C のエステル結合の部分をアミド結合に置き換えた構造を持つ環状の化合物 D は，ナイロン 6 の原料である．
- 化合物 A は臭素水を脱色するが，シス-トランス異性体は存在しない．触媒の存在下，化合物 A に水素を反応させる①と，不斉炭素原子を有する化合物 E が生成する．
- 化合物 E と化合物 B は互いに構造異性体の関係にある．
- 化合物 B，C，E のエステル結合を加水分解すると，化合物 B からは化合物 F，G が，化合物 C からは化合物 H が，化合物 E からは化合物 I，J が生成する．
- 化合物 F は銀鏡反応を示す．
- 化合物 G の酸化により化合物 I が，化合物 J の酸化により化合物 F が生成する．
- 化合物 H は直鎖状の炭素骨格を持つヒドロキシ酸であり，酸化するとナイロン 66 の原料のうち②の一つである，化合物 K が生成する．
- 化合物 J に濃硫酸を加えて加熱すると脱水反応が起こり，沸点が $-25\,^{\circ}\mathrm{C}$の化合物 L が生成する．$1.013 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$，$0\,^{\circ}\mathrm{C}$において，16.1 g の化合物 L の体積は 7.84 L となる．

構造式は以下の例にならって書け．不斉炭素原子には＊印をつけよ．



問 1　下線部①の反応において，触媒として用いられる 10 族の金属をふたつあげ，元素名で答えよ．

問 2　化合物 C の組成式を書け．

問 3　化合物 C を開環重合して得られるポリエステルの構造式を書け.

問 4　化合物 D，F，J，K，L の名称を答えよ.

問 5　下線部②について，ナイロン 66 のもう一方の原料となる化合物の名称を書け.

問 6　化合物 K 0.219 g を水 50.0 mL に溶かし，フェノールフタレインを指示薬として加え，0.200 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定するとき，滴定の終点までに何 mL を要するか．有効数字 3 ケタで答えよ.

問 7　化合物 J は水と任意の割合で混じり合う．化合物 J の質量パーセント濃度が 40.0 % のとき，水溶液の密度は 0.936 g/cm^3 である．化合物 J のモル濃度を求め，有効数字 3 ケタで答えよ.

問 8　化合物 G の構造式を書け.

問 9　化合物 A の構造式を書け.

5 ゴムに関する次の文章を読んで，問 1〜問 7 に答えよ.

ゴムは私たちの生活に欠かせない高分子材料の一つである．植物由来のゴムとしては，アラビアゴムのように多糖類が主成分のものと，天然ゴムのように炭化水素の高分子が主成分のものがある．ゴムノキの樹皮に傷をつけると，(ア) とよばれる白い乳液が得られる．これに酸を加えて凝固させ，乾燥させたものを天然ゴムまたは生ゴムとよぶ．その主な成分は炭化水素 (イソプレン) が付加重合したポリイソプレンである．これを乾留すると，液状のイソプレンが得られる．ポリイソプレンの C=C 結合はほとんどがシス形であり，いわゆるゴム弾性が現れる(a)．重りをゴムで吊るした状態で，ゴムに熱湯をかけると，分子の動きが激しくなり，ゴムは縮む．このことから，ゴムを急激に伸長すると温度が (イ) し，逆に伸長したものを元に戻すと温度が (ウ) する．アカテツ科の樹液から取れる (エ) とよばれる物質では，ポリイソプレンの C=C 結合はトランス形が主となり，弾性に乏しい硬いプラスチックとなる．天然ゴムに適度な量の硫黄を加えて加熱すると，ゴムの弾性，強度，耐久性などが向上した弾性ゴムになる．このような操作を (オ) という．19 世紀末にこの方法が発明され需要が増大し，ゴム工業は大規模生産に移行した．チーグラー系の触媒(b)を用いてイソプレンを重合すれば，シス形のポリイソプレンが得られるが，天然ゴムの方が物性的に優れている．これは，天然ゴムにごく微量に存在する脂肪酸などの効果と考えられている(c)．そのため天然ゴムの需要は今なお高く，量産を目的として熱帯雨林が伐採され，天然ゴム園が拡大された．他方，天然ゴムの不足と自動車のタイヤ用ゴムの需要の増大に伴い，様々な合成ゴムの製造量が増加した．そのうち，スチレン-ブタジエンゴム(d)は分子内に (カ) を含むため機械的強度が高く，タイヤや靴底などに用いられる．しかし，

分子鎖の熱運動は抑制され，弾性，耐寒性は低下する．また，アクリロニトリル-ブタジエンゴムは，分子内に極性の大きい（　キ　）を含み，耐油性が大きく，燃料タンク，石油ホースなどに用いられる．フッ素ゴム(e)は，上述のゴムと違って，主鎖に（　ク　）を持たない．フッ素ゴムは化学的に極めて安定な特徴を示す．

問 1　空欄（　ア　）〜（　ク　）にあてはまる適切な語句を入れよ．

問 2　下線部 (a) について，なぜシス形であるとゴム弾性が現れるのか，100 字以内で説明せよ．

問 3　下線部 (a) に関連して．天然ゴムはポリイソプレンが生体内で作られるプロセスにより，トランス形が二つ連続して結合している領域が 1 か所あることが知られている．精製した天然ゴムの分子量が 5.10×10^4 のとき，シス形の存在比率 (%) を小数第一位まで求めよ．

問 4　下線部 (b) について．この触媒の調製には，アルミニウムを含む化合物と，もう一つ別の金属を含む化合物が使用される．その金属の元素記号を記せ．

問 5　下線部 (c) に関連して．天然ゴムには，ごく微量の脂肪酸が存在する．その脂肪酸の炭素数や C=C 結合の数は様々であるが，その中でも炭素数が 18 の飽和脂肪酸 (i) や，炭素数が 18 で C=C 結合を 1 つもつ不飽和脂肪酸 (ii) などが多い．これらは油脂を構成する脂肪酸としても知られている．(i) と (ii) の物質名を記せ．

問 6　下線部 (d) に関連して，スチレンとブタジエンの共重合に用いる単量体の物質量の比率が，スチレン 20 %，ブタジエン 80 % であったとき，得られる高分子 64 g に含まれる（　カ　）の数を求めよ．

問 7　下線部 (e) に関連して，あるフッ素ゴムの原料はフッ化ビニリデン (A) とヘキサフルオロプロペン (B) であり，A はエチレン分子の 4 つの水素のうち 2 つがフッ素に置換された構造をしており，B はプロペン分子の水素が全てフッ素に置換された構造をしている．A と B の物質量比を A：B=2：1 として共重合させた，分子量が 4.0×10^4 のフッ素ゴムは，1 分子中にフッ化ビニリテン構成単位をいくつ含むか．