防衛医科大学校

2024 年度　学生採用試験　化学

（2 科目　120 分）

問題Ⅰ～Ⅳの解答はマークシートにマークし，Ⅴ～Ⅶの解答は記述式用の解答用紙に記入すること。

問題Ⅰ～Ⅶは，以下を参考にして解答すること。

- 気体はすべて理想気体とする。
- 圧力に指定のない場合は，大気圧（$1.01 \times 10^5\,\mathrm{Pa} = 760\,\mathrm{mmHg}$）とする。
- 物質 **X** の濃度〔mol/L〕は，[**X**] と表記する。
- 必要があれば，次の数値を使用すること。

  温度：$0\,℃ = 273\,\mathrm{K}$

  アボガドロ定数 N_A：$6.0 \times 10^{23}/\mathrm{mol}$

  気体定数 R：$8.3 \times 10^3\,\mathrm{Pa{\cdot}L/(K{\cdot}mol)}$

  ファラデー定数 F：$9.6 \times 10^4\,\mathrm{C/mol}$

  標準状態（0 ℃，$1.01 \times 10^5\,\mathrm{Pa}$）における気体 1 mol の体積：22.4 L

  $\log_{10} 2 = 0.30$，$\log_{10} 3 = 0.48$
- 必要があれば，次の原子量の値を使用すること。

  原子量：H = 1.0，C = 12，N = 14，O = 16，S = 32，Cl = 35，

  Cu = 64，Sn = 119

Ⅰ 次の文章を読み，各問に答えよ。ただし，すべての過程で温度は 25 ℃ とし，溶液の混合による体積変化は無視する。（解答番号 [1]～[22]）

酢酸は弱酸であり，水溶液中では次式①のように一部が電離している。25 ℃ における酢酸の電離定数は，$K_\mathrm{a} = 2.7 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$ である。電離度 α が十分に小さいと近似したとき，0.20 mol/L の酢酸水溶液 **A** の pH を求めると pH=[㋐]となる。

$$\mathrm{CH_3COOH} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-} + \mathrm{H^+} \qquad \cdots\cdots ①$$

0.20 mol/L の酢酸水溶液 **A** と 0.20 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液 **B** を等量混合した水溶液 **C** では，水溶液 **A** 由来の酢酸の電離は無視でき，水溶液 **B** 由来の酢酸ナトリウムは完全に電離しているとみなすことができるため，水溶液 **C** の pH は[㋑]と求められる。水溶液 **C** に少量の酸や塩基を加えても pH はほとんど変化しない。例えば，500 mL の水溶液 **C** に，1.0 mol/L の塩酸を 10 mL 加えると pH は[㋒]になり，500 mL の水溶液 **C** に，1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL

加えると pH は［㊓］になる。このような作用を示す水溶液を緩衝液といい，pH を一定範囲内に保つ必要がある実験でよく用いられている。

酢酸緩衝液の緩衝作用は酢酸の電離平衡によるものだが，酢酸を水に溶かしただけでは緩衝液にはならない。例えば，500 mL の水溶液 **A**（0.20 mol/L の酢酸水溶液）に 1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えると，その pH は［㊔］となり，［㊒］から［㊓］の pH 変化に比べて，［㊑］から［㊔］の変化が大きいことがわかる。酢酸緩衝液が緩衝作用を示すためには，CH_3COO^- と CH_3COOH の両者が同程度の濃度で溶液中に存在し，酸や塩基を添加しても，これらの濃度比が大きく変化しないことが重要である。また，CH_3COO^- と CH_3COOH の濃度自体も重要である。例えば，酢酸のみからなる水溶液で電離度 $\alpha = 0.5$ となるように溶液を調製すると，酢酸の濃度は［㊕］〔mol/L〕となり，これでは濃度が低すぎて緩衝作用が弱くなってしまうためである。

問 1　［㊑］の値を小数第一位までの値として求めよ。

pH=［1］.［2］

問 2　［㊒］の値を小数第一位までの値として求めよ。

pH=［3］.［4］

問 3　水溶液 **C** に少量の塩酸または水酸化ナトリウム水溶液を加えた際に起こるイオン反応式について，各欄にあてはまるものを【選択肢】から選べ。ただし，［5］と［6］，［8］と［9］，［10］と［11］はそれぞれ順不同とする。また，同じものを繰り返し選んでもよい。

塩酸を加えたとき　：［5］+［6］⟶［7］

水酸化ナトリウム水溶液を加えたとき：［8］+［9］

⟶［10］+［11］

【選択肢】

(1)　CH_3COOH　　(2)　CH_3COO^-　　(3)　H^+

(4)　OH^-　　(5)　H_2O　　(6)　Cl^-

(7)　Na^+　　(8)　該当なし

問 4　酢酸緩衝液の pH $(= -\log_{10}[H^+])$ と pK_a $(= -\log_{10} K_a)$ の関係式として適切なものはどれか。［12］

(1)　$\mathrm{pH} = pK_a + \log_{10} \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$　　(2)　$\mathrm{pH} = pK_a + \log_{10} \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

(3)　$\mathrm{pH} + pK_a = \log_{10} \dfrac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$　　(4)　$\mathrm{pH} + pK_a = \log_{10} \dfrac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$

(5) $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{a} \times \log_{10} \dfrac{[\mathrm{CH_3COOH}]}{[\mathrm{CH_3COO^-}]}$　　(6) $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_\mathrm{a} \times \log_{10} \dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$

(7) $\mathrm{pH} \times \mathrm{p}K_\mathrm{a} = \log_{10} \dfrac{[\mathrm{CH_3COOH}]}{[\mathrm{CH_3COO^-}]}$　　(8) $\mathrm{pH} \times \mathrm{p}K_\mathrm{a} = \log_{10} \dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$

問 5　ウ と エ の値を小数第一位までの値として求めよ。

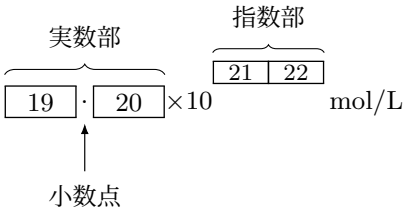
ウ : pH= 13 . 14

エ : pH= 15 . 16

問 6　オ の値を小数第一位までの値として求めよ。

pH= 17 . 18

問 7　カ の値を求めよ。ただし，解答は有効数字 2 桁の次の形式で表すものとし，実数部 19 ，20 と指数部 22 には各桁の数字を，指数部先頭 21 は + か − の符号をマークすること。



II 次の文章を読み，各問に答えよ。(解答番号 23 ～ 37)

金属①は，電気や熱をよく伝える，展性や延性が大きい，特有の光沢②をもつ，などの特徴から古くから我々の生活に幅広く利用されている。

2 種類以上の金属を融解して混ぜ合わせたもの，または，金属に少量の非金属が添加されているが金属特性をもつものを合金という。合金にすることで，もとの金属にはない優れた性質を示す場合があり，さびる，重い③，融点が高い④といった，金属の応用における問題を解決できる。近年では，水素吸蔵合金⑤など，さらに特殊な機能をもつ合金に関する研究が盛んになり，新しい合金として科学技術への応用が期待されている。

【元素群】

Mg・Al・Si・Cr・Ni・Pt・Au・Pb

問 1　下線部①について，典型元素と遷移元素それぞれに分類される金属元素を【元素群】からすべて選んだものはどれか。

典型元素：23　　遷移元素：24

	典型元素
(1)	Mg
(2)	Al
(3)	Si
(4)	Pb
(5)	Mg，Al
(6)	Si，Pb
(7)	Mg，Al，Si
(8)	Mg，Al，Pb
(9)	Al，Si，Pb

	遷移元素
(1)	Al，Cr，Ni
(2)	Al，Ni，Au
(3)	Cr，Ni，Pt
(4)	Cr，Ni，Pb
(5)	Al，Ni，Pt，Au
(6)	Cr，Ni，Pt，Au
(7)	Cr，Ni，Au，Pb
(8)	Al，Cr，Ni，Pt，Au
(9)	Cr，Ni，Pt，Au，Pb

問 2　貴金属は化合物をつくりにくく希少性のある金属であり，空気中でさびにくく，下線部②を特徴とする。貴金属に分類される金属元素を【元素群】からすべて選んだものはどれか。 25

(1)	Cr，Ni
(2)	Cr，Pt
(3)	Cr，Au
(4)	Ni，Pt
(5)	Ni，Au
(6)	Pt，Au
(7)	Cr，Ni，Pt
(8)	Cr，Pt，Au
(9)	Ni，Pt，Au

問 3　下線部③に対して，ジュラルミンは強度が大きく，軽いことを特徴とする合金である。ジュラルミンを構成する主元素（主成分）と添加元素を【元素群】からそれぞれ適切に選んだ組合せはどれか。ただし，ジュラルミンの添加元素には 2 つの金属元素が用いられ，そのうち 1 つは銅 Cu である。 26

	主元素	添加元素	
(1)	Mg	Cu	Al
(2)	Mg		Si
(3)	Al		Mg
(4)	Al		Cr
(5)	Cr		Mg
(6)	Cr		Al
(7)	Ni		Cr
(8)	Ni		Pb

問 4　下線部④に対して，低融点の合金であるはんだは，加工がしやすく，金属の接合などに利用されている。スズ Sn と銅 Cu のみからなる無鉛はんだ **X** について，次の文章を読み，(a)〜(d) の各問に答えよ。

無鉛はんだ **X** を試料として，温度 27 ℃ のもと，大気圧下で実験Ⅰと実験Ⅱを行った。ただし，気体の溶液への溶解および溶液中の溶存酸素は無視するものとする。また，実験は反応がすべて完了する条件で行ったものとする。

実験Ⅰ　試料に希塩酸を加えたところ，試料の一部が溶解し，水素が発生した。発生した水素を水上置換で捕集した。

実験Ⅱ　実験Ⅰで反応せずに残った固体を回収し，濃硝酸を加えたところ，固体はすべて溶解し，気体が発生した。発生した気体を下方置換で捕集した。

(a) 実験Ⅰと実験Ⅱにおいて，気体が発生する反応の化学反応式として，㋐〜㋖からそれぞれ正しく選んだ組合せはどれか。 27

㋐　$Cu + 2\,HCl \longrightarrow CuCl_2 + H_2$

㋑　$2\,Cu + 2\,HCl \longrightarrow 2\,CuCl + H_2$

㋒　$3\,Cu + 8\,HNO_3 \longrightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO$

㋓　$3\,Cu + 4\,HNO_3 \longrightarrow 3\,CuNO_3 + 2\,H_2O + NO$

㋔　$Cu + 4\,HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 2\,NO_2$

㋕　$Cu + 2\,HNO_3 \longrightarrow CuNO_3 + H_2O + NO_2$

㋖　$Sn + 4\,HCl \longrightarrow SnCl_4 + 2\,H_2$

㋗　$Sn + 2\,HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$

㋘　$Sn + 2\,HNO_3 \longrightarrow SnO_2 + H_2O + NO + NO_2$

	実験Ⅰ	実験Ⅱ
(1)	㋐	㋘
(2)	㋑	㋘
(3)	㋖	㋒
(4)	㋖	㋓
(5)	㋖	㋕
(6)	㋗	㋓
(7)	㋗	㋔
(8)	㋗	㋕

(b) 実験Ⅰにおいて，捕集された水素を含む気体の体積は 1245 mL であった。反応した金属の物質量〔mol〕として最も適切なものはどれか。ただし，温度 27 ℃ における水の蒸気圧は 4.00×10^3 Pa であり，水素の水への溶解は無視できるものとする。 28

(1)　1.00×10^{-3}　　(2)　2.00×10^{-3}　　(3)　2.43×10^{-2}

(4)　2.53×10^{-2}　　(5)　2.78×10^{-2}　　(6)　4.85×10^{-2}

(7)　5.05×10^{-2}　　(8)　5.56×10^{-2}

(c) 実験Ⅱにおいて，捕集された気体の体積は 31.5 mL であった。反応した金属の物質量〔mol〕として最も適切なものはどれか。 29

(1)　6.39×10^{-4}　　(2)　7.03×10^{-4}　　(3)　1.28×10^{-3}

(4) 1.41×10^{-3}　(5) 2.54×10^{-3}　(6) 2.81×10^{-3}

(7) 6.39×10^{-3}　(8) 7.03×10^{-3}

(d) 合金中のスズ Sn のモル分率として最も適切なものはどれか。 30

(1) 0.27　(2) 0.30　(3) 0.45　(4) 0.56

(5) 0.75　(6) 0.89　(7) 0.95　(8) 0.99

問 5　下線部⑤の水素吸蔵合金は，加圧や冷却によって水素を吸収し，加熱によって水素を放出することができるため，ニッケル・水素電池の電極材料や燃料電池における水素の供給媒体などに使われている。関連する (a)〜(d) の各問に答えよ。

(a) 標準状態（0 ℃，1.01×10^5 Pa）において，ある水素吸蔵合金は自己の体積の 1000 倍の水素ガスを吸蔵できる。この水素吸蔵合金 1 L あたりに吸蔵できる水素の物質量〔mol〕として最も適切なものはどれか。 31

(1) 2.24×10^{-2}　(2) 4.46×10^{-2}　(3) 6.72×10^{-2}

(4) 2.24　(5) 4.46　(6) 6.72

(7) 2.24×10　(8) 4.46×10　(9) 6.72×10

(b) 燃料電池は，燃料の完全燃焼により発生するエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置である。代表的な燃料電池では，触媒をつけた多孔質材料を電極に用い，水素 H_2 を負極活物質，酸素 O_2 を正極活物質，リン酸水溶液を電解液に用い，電池の構成は以下のように表される。

$$(-)\,H_2\,|\,H_3PO_4aq\,|\,O_2\,(+)$$

この燃料電池の負極と正極におけるそれぞれの反応を表す反応式として，㋐〜㋓から正しく選んだ組合せはどれか。 32

㋐ $H_3PO_4 \longrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$

㋑ $H^+ + H_2PO_4^- \longrightarrow H_3PO_4$

㋒ $H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-$

㋓ $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$

㋔ $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$

㋕ $2\,H_2O \longrightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$

	負極	正極
(1)	㋐	㋓
(2)	㋐	㋔
(3)	㋑	㋒
(4)	㋒	㋓
(5)	㋒	㋔
(6)	㋓	㋕
(7)	㋔	㋒
(8)	㋕	㋓

(c) (b) の構成をもつ燃料電池を 1 時間動作させたところ，水が 0.80 g 生成した。このときの電流値〔A〕として最も適切なものはどれか。ただし，動作中の電流値は一定とする。 33

(1) 4.4×10^{-2}　(2) 8.9×10^{-2}　(3) 1.2

(4) 2.4　(5) 1.6×10^{2}　(6) 3.2×10^{2}

(7) 4.2×10^{3}　(8) 8.5×10^{3}

(d) (b) の構成をもつ電池の水素 H_2 をメタノール水溶液に変換した燃料電池も開発されている。この電池の全体の反応を表す次の化学反応式を完成させよ。 選択肢 と書かれた解答番号には【選択肢】から適切なものを選び， 数字 と書かれた解答番号には係数として適切な数字をマークすること。ただし， 34 選択肢 の係数は 3 とする。

$$2\,CH_3OH + 3\boxed{34\ 選択肢} \longrightarrow \boxed{35\ 数字}\boxed{36\ 選択肢} + \boxed{37\ 数字}H_2O$$

【選択肢】

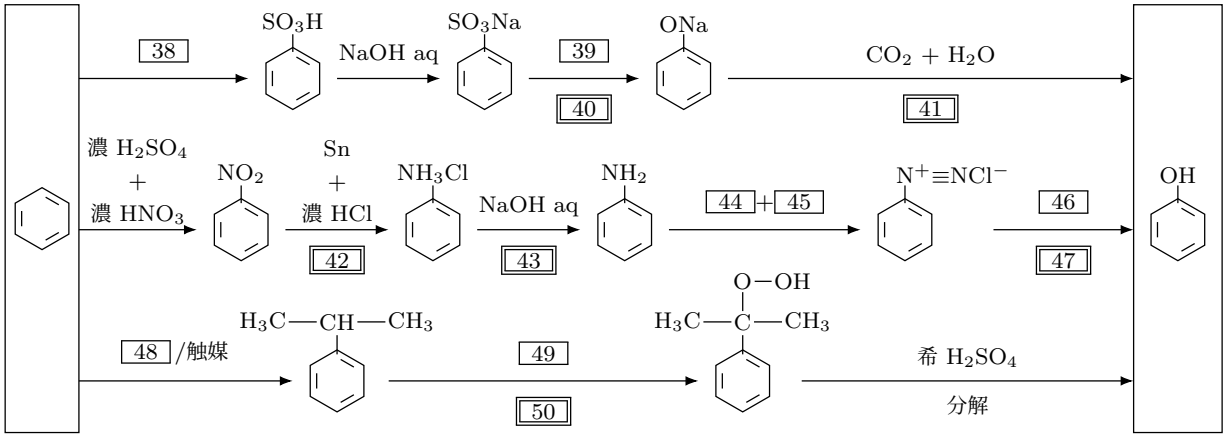
(1) CO　(2) CO_2　(3) CH_3O^-

(4) HCHO　(5) HCOOH　(6) H_2

(7) H^+　(8) O_2　(9) O^{2-}

III 有機化合物の反応に関する各問に答えよ。(解答番号 38 ～ 52)

問 1　次に示すフェノールの合成経路のうち，矢印の上の 空欄 には【物質群】から，矢印の下の 空欄 には【反応群】から，それぞれあてはまる最も適切なものを選べ。ただし，44 と 45 は順不同とする。また，同じものを繰り返し選んでもよい。



【物質群】 (0)　O_2　　(1)　H_2O

(2)　CO_2　　(3)　$CH_3CH_2CH_3$

(4)　$CH_2{=}CHCH_3$　　(5)　希 HCl

(6)　希 H_2SO_4　　(7)　濃 H_2SO_4

(8)　NaOH(固)　　(9)　$NaNO_2$

【反応群】 (0)　酸化　　(1)　還元

(2)　中和　　(3)　加水分解

(4)　脱水　　(5)　乾留

(6)　アルカリ融解　　(7)　弱酸の遊離

(8)　弱塩基の遊離　　(9)　カップリング

問 2　次の反応Ⅰ～Ⅲの多段階の合成により，ベンゼン 50.0 g からアセトアニリドを得た。反応Ⅰ～Ⅲの収率は，それぞれ 80%，70%，78% であった。得られたアセトアニリドの質量として，最も適切なものはどれか。ただし，収率とは，反応Ⅰ～Ⅲそれぞれの下線部の物質を反応物として，反応式から計算で求まる生成物の物質量に対する，実験で得られる生成物の物質量の割合をいう。 51

反応Ⅰ　ベンゼンに濃硫酸と濃硝酸の混合物を反応させると，ニトロベンゼンが得られた。

反応Ⅱ　ニトロベンゼンにスズと濃塩酸を反応させると，アニリン塩酸塩が得られた。さらに，水

酸化ナトリウム水溶液を加えると，アニリンが得られた。

反応Ⅲ　アニリンに無水酢酸を作用させると，アセトアニリドが生成した。

(1)　25.2 g　　(2)　26.0 g　　(3)　37.8 g

(4)　39.0 g　　(5)　56.7 g

問 3　フェノールに水素をすべて付加したアルコール **A** がある。アルコール **A** と濃硫酸の混合物を加熱すると，化合物 **B** と水が生成した。赤褐色の臭素水に化合物 **B** を攪拌しながら滴下したところ，溶液が無色になった。化合物 **B** として最も適切なものはどれか。 52

(1)　シクロヘキサン　　(2)　シクロヘキサノール

(3)　ヘキセン　　(4)　シクロヘキセン

(5)　シクロヘキサノン

Ⅳ 3 分子の α-アミノ酸がアミド結合で鎖状につながった分子 **X** について，次の【実験結果】が得られた。関連する各問に答えよ。ただし，分子 **X** は，表 1 に示す選択肢 (1)〜(8) の α-アミノ酸のうちのいずれか 3 つからなるものとする。（解答番号 53 〜 60 ）

α-アミノ酸の一般式は $H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$（−R は側鎖）である。表 1 には，各アミノ酸の名称，側鎖 −R，分子量，等電点を示した。

表 1　α-アミノ酸の種類

選択肢	(1) グリシン	(2) アラニン	(3) フェニルアラニン	(4) チロシン
側鎖 −R	−H	$-CH_3$	$-CH_2-C_6H_5$	$-CH_2-C_6H_4-OH$
分子量	75	89	165	181
等電点	6.0	6.0	5.5	5.7

選択肢	(5) システイン	(6) アスパラギン酸	(7) グルタミン酸	(8) リシン
側鎖 −R	$-CH_2-SH$	$-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$	$-(CH_2)_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$	$-(CH_2)_4-NH_2$
分子量	121	133	147	146
等電点	5.1	2.8	3.2	9.7

【実験結果】

構成成分の分析実験

㋐ **X** の分子量は 307 であった。

㋑ **X** を濃塩酸を用いて完全に加水分解したところ，3 種類の α-アミノ酸 **A**，**B**，**C** が得られ，物質量比は 1 : 1 : 1 であった。

㋒ **A**，**B**，**C** の水溶液に固体の NaOH を加え加熱した後，酢酸鉛 (Ⅱ) 水溶液を加えると，**B** の水溶液のみ黒色沈殿を生じた。

㋓ pH 6.0 の緩衝液を用いて電気泳動を行うと，**A** は大きく陽極側へ移動し，**B** はわずかに陽極側へ移動した。**C** は移動しなかった。

㋔ **A**，**B** はそれぞれ不斉炭素原子を 1 つもち，**C** は不斉炭素原子をもっていなかった。

α-アミノ酸の配列（結合順序）の分析実験

㋕ **X** を穏やかに加水分解したところ，鎖状アミド **Y** とジペプチド **Z** を得た。**Y**，**Z** それぞれの水溶液に固体の NaOH を加え加熱した後，酢酸鉛 (Ⅱ) 水溶液を加えると，どちらの水溶液でも黒色沈殿を生じた。

㋖ α-アミノ酸の α 位に結合したアミノ基と，別の α-アミノ酸の α 位に結合したカルボキシ基の間でできるアミド結合（ペプチド結合）を選択的に分解する酵素 **E** を用いて，**X** を加水分解したところ，㋕と同じ鎖状アミド **Y** と α-アミノ酸 **C** を得た。

問 1　**A**，**B**，**C** にあてはまる α-アミノ酸を表 1 の選択肢からそれぞれ選べ。ただし，【実験結果】㋐～㋔では決定できない場合は (0) をマークすること。

A：[53]，**B**：[54]，**C**：[55]

問 2　【実験結果】㋐～㋔から考えられる **X** の構造異性体は何種類か。各桁の数字をマークせよ。ただし，鏡像異性体は考慮しない。また，一桁の数字を答えるときは [56] に (0) をマークすること。

[56] [57] 種類

10 の位　1 の位

問 3　**X** を構成する α-アミノ酸の配列を次に示す。【実験結果】㋕，㋖から決定できる配列として，[58] ～ [60] にあてはまる適切な α-アミノ酸を表 1 の選択肢からそれぞれ選べ。

H_2N–[58]–[59]–[60]–COOH

V 次の各問に答えよ。

問 1　私たちが通常扱う気体は実在気体と呼ばれ，気体の状態方程式 $PV = nRT$ に厳密には従わない。一方，常に気体の状態方程式が成り立つと仮定した気体を理想気体という。この仮定が成り立つための理想気体の特徴を記せ。

問 2　ある実在気体 **X** のふるまいが理想気体に近づく条件とその理由について記せ。

問 3　次の表は，標準状態（0 ℃，1.01×10^5 Pa）における 1 mol の水素，メタン，アンモニアのいずれかの分子の体積の実測値を示している。気体 **A**，**B**，**C** それぞれにあてはまる分子を選び，その理由を記せ。

	気体 **A**	気体 **B**	気体 **C**
体積〔L〕	22.09	22.37	22.42

VI 次の文章を読み，各問に答えよ。

鉄 Fe は自然界において，赤鉄鉱（主成分 Fe_2O_3）などの化合物として存在する。赤鉄鉱から鉄（銑鉄）を得る製錬では，溶鉱炉内において，コークス C の燃焼で生じた一酸化炭素により Fe_2O_3 が還元される①。銑鉄の不純物を除いた鋼は，硬くて粘り強いため，建築材料や機械部品など多方面に利用されている。

鉄は，希硫酸と反応し水素を発生する②。鉄には酸化数 +2 と +3 の化合物が存在するが，空気中では酸化数 +3 の方が安定である。鉄イオンは，Fe^{2+} と Fe^{3+} が存在し，これらを含む水溶液それぞれに種々の試薬を加えると，沈殿③を生じたり，呈色したりするなど特有の反応が起こる。また，鉄イオンは，配位数 6 の中心金属イオンとして，正八面体の立体構造をもつ錯イオン④を形成する。

鉄の化学的性質は生体内でもみられる。鉄は生体内で多く存在する遷移金属の一つであり，酸素輸送⑤，電子伝達，酵素反応といった重要な生理的役割を果たしている。

問 1　下線部①の反応を化学反応式で記せ。ただし，鉄原子は完全に還元されるものとする。また，反応前後の炭素原子の酸化数をそれぞれ記せ。

問 2　下線部②の反応中の化学反応式を記せ。また，反応が終わった後，反応溶液を放置すると溶液の色が変化する。この色変化は何が起きることに由来するかを記せ。また，この色変化が下線部②の反応中にみられず，反応後にのみみられる理由を記せ。

問 3　下線部③の沈殿生成反応の一つとして，塩基性条件下における鉄イオンと硫化水素 H_2S の反

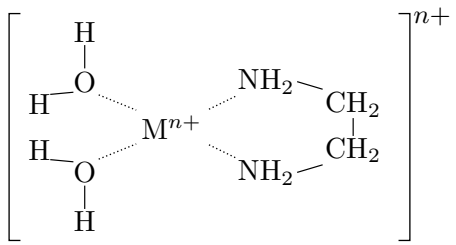
応が挙げられる。Fe^{2+} と Fe^{3+} を含む水溶液それぞれに硫化水素を通じると同一の硫化物の黒色沈殿が生成する。この硫化物の化学式，および同一の硫化物が得られる理由を記せ。

問 4　下線部④を形成する配位子の中には，金属イオンと結合する部位を複数もつものがあり，これらは中心金属イオンを挟み込むようにして安定な錯イオン（キレート錯体）を形成することが知られている。

塩化鉄 (Ⅲ) $FeCl_3$ 水溶液はフェノール類の検出に用いられるが，これは，フェノール類が配位子として Fe^{3+} に配位した錯イオンが呈色するためである。フェノキシドイオンは単座配位子（分子中 1 か所のみ配位する配位子）であるのに対し，サリチル酸は分子中 2 か所で配位する二座配位子であるため，Fe^{3+} とより安定なキレート錯体を形成し，強い呈色反応を示す。

サリチル酸 2 分子が Fe^{3+} に配位したキレート錯体の化学構造式を**【構造式の記入例】**にならって記せ。ただし，サリチル酸は 2 段階電離した 2 価の陰イオンとして配位するものとする。また，立体異性体は考慮しなくてよい。

【構造式の記入例】配位数 4 の n 価の金属イオン M^{n+} を中心金属イオン，エチレンジアミンと水を配位子とするキレート錯体。配位結合は┈┈で表し，［　］でキレート錯体全体を囲み，右上には価数を記す。



問 5　下線部⑤は血液中において，鉄 (Ⅱ) イオン Fe^{2+} を含むヘムがその役割を担う。ヘムは，赤血球に含まれる赤色素タンパク質であるヘモグロビンの構成成分である。ヘムの鉄 (Ⅱ) イオンが酸素 O_2 と配位結合することにより，ヘモグロビンは酸素を体組織に運ぶことができる。ヘムの鉄 (Ⅱ) イオン（$L{-}Fe^{2+}$）と酸素が 1 対 1 で配位結合するとき，生成する錯体（$L{-}Fe^{2+}{\cdots}O_2$）の安定度を表す安定度定数 K_{O_2} は，次式により求められるものとする。

$$L{-}Fe^{2+} + O_2 \rightleftarrows L{-}Fe^{2+}{\cdots}O_2 \qquad K_{O_2} = \frac{[L{-}Fe^{2+}{\cdots}O_2]}{[L{-}Fe^{2+}][O_2]}$$

ヘムの鉄 (Ⅱ) イオンは，一酸化炭素とも 1 対 1 で配位結合し，錯体（$L{-}Fe^{2+}{\cdots}CO$）を形成す

る。ある実験において，血液中の酸素と一酸化炭素の濃度比が，

$$\frac{[\mathrm{CO}]}{[\mathrm{O_2}]} = 5.0 \times 10^{-3}$$

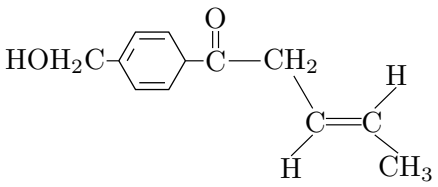
のとき，血液中に存在するヘムの鉄 (Ⅱ) イオンのおよそ 50% が一酸化炭素と結合していることがわかった。ヘムの鉄 (Ⅱ) イオンと一酸化炭素の結合の安定度定数 K_{CO} と $K_{\mathrm{O_2}}$ の比を求め，一酸化炭素中毒が起こる理由をその比を用いて説明せよ。ただし，結合していないヘムの鉄 (Ⅱ) イオンの濃度 $[\mathrm{L{-}Fe^{2+}}]$ は $[\mathrm{L{-}Fe^{2+}{\cdots}O_2}]$ と $[\mathrm{L{-}Fe^{2+}{\cdots}CO}]$ に比べて無視できるほど小さいものとする。また，血液中の酸素と一酸化炭素はともにヘムの鉄 (Ⅱ) イオンにのみ配位結合するものとする。

Ⅶ 次の文章を読み，各問に答えよ。

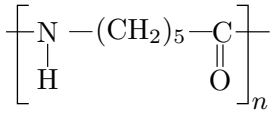
化合物 **A** は，炭素，水素，酸素のみからなる分子量が 350 以下の化合物で，その元素分析値は，重量百分率で炭素 72.48%，酸素 21.48% であった。1 mol の **A** を塩基を用いて加水分解した後に酸性にすると，2 mol の化合物 **B** と 1 mol の 2 価アルコールである化合物 **C** が生成した。**B** はベンゼンの 2 つの水素原子それぞれをカルボキシ基とメチル基で置換した化合物であり，**B** を過マンガン酸カリウムで酸化すると 2 価のカルボン酸 **D** が生成した。**D** を加熱すると分子内で脱水反応が起こり，酸無水物 **E** が得られた。**E** とアニリンを反応させると，分子量が 241 である 1 価のカルボン酸 **F** が得られた。化合物 **D** の *p*-異性体 **G** を化合物 **C** と物質量比 1 : 1 で縮合重合させると，枝分かれのない鎖状構造をもつ高分子化合物 **H** が得られた。

問 1　化合物 **A**，**F**，および高分子化合物 **H** の化学構造式を**【構造式の記入例】**にならって記せ。

【構造式の記入例】



低分子



高分子

問 2　高分子化合物 **H** 76.8 g は，8.0×10^{20} 個のカルボキシ基，1.6×10^{21} 個のヒドロキシ基を含んでいた。また，末端はカルボキシ基またはヒドロキシ基のみであった。この高分子化合物 **H** に関する各問に答えよ。

(a) 高分子化合物 **H** の平均分子量 $\overline{M}$ を求めよ。ただし，平均分子量 $\overline{M}$ はアボガドロ定数 N_{A} を用いて，次式により求められるものとする。

$$\overline{M} = \frac{\text{高分子化合物の総質量〔g〕} \times N_{\mathrm{A}}\text{〔/mol〕}}{\text{分子の総数}}$$

(b) 1 分子の高分子化合物 **H** に含まれるエステル結合の数を求めよ。