

'17

前期日程

理 科

(医学部医学科)

注 意 事 項

問題(Ⅰ～Ⅶ)の全てに解答してください。

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
2. 問題冊子は1冊(27頁)、解答用紙は7枚、下書用紙は3枚です。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所等があった場合には申し出てください。
3. 氏名と受験番号は解答用紙の所定の欄に記入してください。
4. 解答は指定の解答用紙に記入してください。
5. 解答用紙は持ち帰ってはいけません。
6. 問題冊子と下書用紙は持ち帰ってください。

4

(1) 次の実験に関して、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。

0.90 mol/L の過酸化水素 H_2O_2 の水溶液 9.0 mL に塩化鉄(Ⅲ)水溶液 1.0 mL を加えて酸素を発生させ、これを水上置換で捕集した。塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えたときの時刻を 0 秒とし、時刻 0 秒から 60 秒の間に捕集された気体の圧力と体積をそれぞれ測定したところ、圧力は $1.04 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、体積は mL であった。これらの値から、発生した酸素の物質量を計算すると $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ となった。なお、混合した水溶液と捕集された気体の温度はいずれも 27°C であった。

問 1 この実験において、鉄(Ⅲ)イオンは触媒として作用している。鉄(Ⅲ)イオンを加えない場合に比べて、鉄(Ⅲ)イオンを加えた場合では、 H_2O_2 の分解反応の活性化エネルギー、反応速度、反応熱はそれぞれどのようなか。下の①～③から 1 つずつ選び、その番号を記せ。ただし、同じ番号を複数回選んでもよい。

- ① 大きくなる ② 小さくなる ③ 変わらない

問 2 この実験における H_2O_2 の分解反応を化学反応式で記せ。

問 3 空欄 に当てはまる数値を有効数字 2 桁で答えよ。また、計算過程も示せ。ただし、捕集された気体には発生した酸素と飽和した水蒸気のみが含まれており、これらの気体はいずれも理想気体とみなし、酸素の水への溶解は無視できるものとする。なお、 27°C における水の飽和蒸気圧は $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。

問 4 時刻 0 秒と時刻 60 秒での水溶液中の H_2O_2 のモル濃度 $[\text{mol/L}]$ をそれぞれ有効数字 2 桁で答えよ。また、計算過程も示せ。ただし、反応の進行による水溶液の体積変化は無視できるものとする。

問 5 時刻 0 秒から 60 秒の間の H_2O_2 の平均の分解速度 \bar{v} $[\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})]$ を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、反応の進行による水溶液の体積変化は無視できるものとする。

(2) 次の文章を読んで、問1～問3の答を解答欄に記入せよ。

気体の状態方程式は、理想気体に対しては成り立つが、実際に存在する気体(実在気体)では厳密には成り立たない。いま、実在気体の理想気体からのずれについて考察するために、物質質量 n [mol]、体積 V [L]、圧力 P [Pa]、絶対温度 T [K] の気体について、次式の Z で表される値について考える。なお、この式の中の R [Pa·L/(K·mol)] は気体定数である。

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$

理想気体では Z の値は常に1であるが、実在気体では Z の値は1からずれるため、 Z の値は実在気体の理想気体からのずれを表す指標としてよく用いられる。

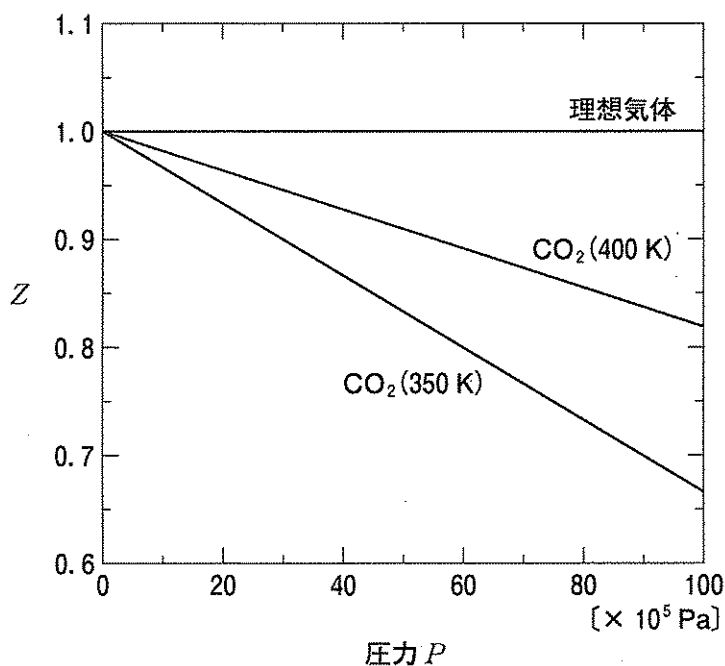


図1 圧力 P と Z の値の関係

図1に、温度350 Kと400 Kのときの二酸化炭素の圧力 P と Z の値の関係を示す。図1で示される圧力の範囲では、圧力が高くなると二酸化炭素の Z の値は減少し、理想気体からのずれが大きくなる。 Z の値が1より小さいことは、温度、圧力、物質質量、それぞれが等しい条件のもとでは、二酸化炭素の体積は理想気体の体積と比べて ア ことを示している。また、図に示されているように、温度が350 Kと400 Kの場合を比べると、_b Z の値は350 Kの場合よりも400 Kのほうが大きい。

問1 下の記述①～④について、理想気体の説明として正しいものを1つ選び、その番号を記せ。

- ① 分子間力がはたらき、分子自身の体積があると考えた仮想的な気体である。
- ② 分子間力がはたらかず、分子自身の体積があると考えた仮想的な気体である。
- ③ 分子間力がはたらかず、分子自身の体積がないと考えた仮想的な気体である。
- ④ 分子間力がはたらき、分子自身の体積がないと考えた仮想的な気体である。

問2 空欄 ア に当てはまる適切な語句を下の①～③から1つ選び、その番号を記せ。また、下線部aの理由を、理想気体と実在気体の違いにもとづいて20字以内で記せ。

- ① 大きい
- ② 小さい
- ③ 変わらない

問3 下線部bの理由を35字以内で記せ。

5

(1) 次の文章を読んで、問1～問4の答を解答欄に記入せよ。

単体の金属の原子が、水または水溶液中で電子を放出して陽イオンになる性質を金属の という。カルシウムは が大きな元素であり、
 a その単体は常温の水と反応し、水素を発生する。 一般に水素よりも の大きな金属は酸と反応して溶解するが、鉄やアルミニウムは濃硝酸には溶けない。これは、金属表面に安定な酸化物の被膜ができ、内部が保護されるためである。このような状態を という。水素よりも の小さな金属は塩酸や希硫酸とは反応しないが、
 b 硝酸などの の強い酸とは反応し、溶解することがある。

問1 空欄 ～ に当てはまる最も適切な語句を記せ。

問2 下線部 a の反応を化学反応式で記せ。

問3 0.401 g のカルシウムの単体に 1.260 g の水を加え、カルシウムを水と完全に反応させた。このときに発生する水素の標準状態(0℃, 1.01×10^5 Pa)での体積[L]と未反応で残る水の質量[g]を、それぞれ有効数字3桁で答えよ。また、計算過程も示せ。ただし、発生する水素は理想気体とみなす。

問4 下線部 b について、銀と濃硝酸との反応で生成する気体を化学式で記せ。

(2) 次の文章を読んで、問1～問4の答を解答欄に記入せよ。

過マンガン酸カリウム KMnO_4 の水溶液は強い酸化剤として、酸化還元滴定によく用いられる。酸性水溶液中で KMnO_4 が還元剤と反応すると、マンガン原子の酸化数は から に変化する。一方、中性や塩基性の水溶液中で KMnO_4 が還元剤と反応する場合には、マンガン原子の酸化数は までしか変化しない。通常、 KMnO_4 水溶液を用いた酸化還元滴定は、酸性の条件で行われる。

$5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のシュウ酸 $(\text{COOH})_2$ の水溶液 10.0 mL をビーカーにとり、希硫酸を加えて約 70°C に温めた。この水溶液に、濃度不明の KMnO_4 水溶液を滴下した。はじめのうちは KMnO_4 水溶液の赤紫色が消えたが、18.0 mL 加えたところで、 KMnO_4 水溶液の赤紫色が消えなくなり、 a $(\text{COOH})_2$ と KMnO_4 は過不足なく反応した。

問1 空欄 ～ に当てはまる酸化数を記せ。

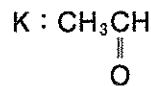
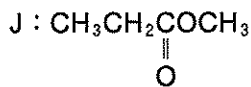
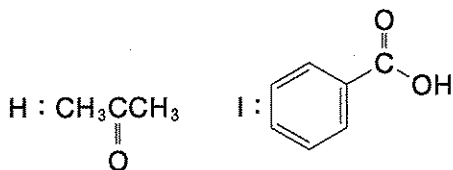
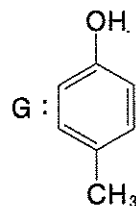
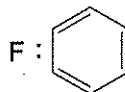
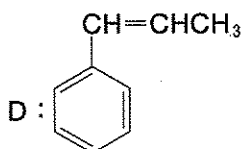
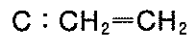
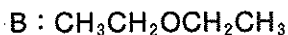
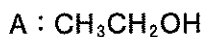
問2 下線部 a について、 $(\text{COOH})_2$ が還元剤としてはたらくときの反応と、過マンガン酸イオン MnO_4^- が酸化剤としてはたらくときの反応を、電子 e^- を含むイオン反応式でそれぞれ記せ。

問3 下線部 a について、硫酸酸性の水溶液中で起こる $(\text{COOH})_2$ と KMnO_4 との酸化還元反応を化学反応式で記せ。

問4 上記の実験で用いた濃度不明の KMnO_4 水溶液のモル濃度 [mol/L] を求め、有効数字3桁で答えよ。また、計算過程も示せ。

6

(1) 次の化合物 A~K について、問 1~問 5 の答を解答欄に記入せよ。

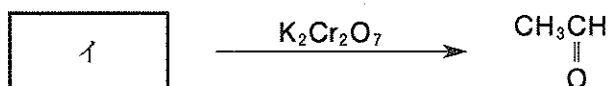
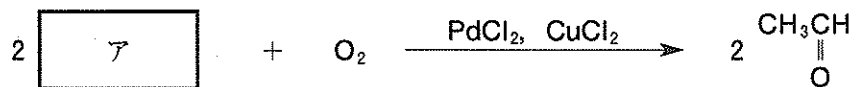


問 1 下の記述①~④に当てはまる最も適切な化合物を、上の化合物 A~K の中から 1 つずつ選び、その記号を記せ。

- ① 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素を発生する。
- ② 酸化するとカルボン酸になる。また、アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて穏やかに加熱すると、銀が析出する。
- ③ ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応させると、a 黄色沈殿を生じる。また、還元すると第二級アルコールになる。
- ④ b 2 種類の立体異性体が存在する。

問 2 問 1 の中の下線部 a, b の化合物の構造式を記せ。下線部 b については 2 種類の立体異性体の構造の違いがわかるように記すこと。

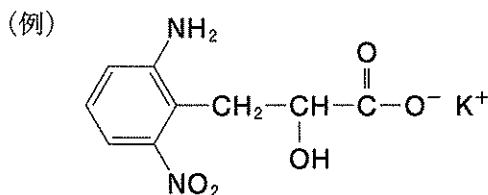
問 3 化合物 K を次の 3 通りの方法で合成したい。空欄 ア ~ ウ に当てはまる化合物を化合物 A~J の中から 1 つずつ選び、その記号を記せ。



問 4 化合物 J の異性体で、エステルであるものの構造式をすべて記せ。

問 5 化合物 A~K をそれぞれ 0.100 mol ずつとり、完全に燃焼させた。このとき、二酸化炭素が 30.8 g、水が 7.20 g 生成する化合物はどれか、化合物 A~K の中から 1 つ選び、その記号を記せ。

(2) 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。なお、構造式は下の例にならって記せ。



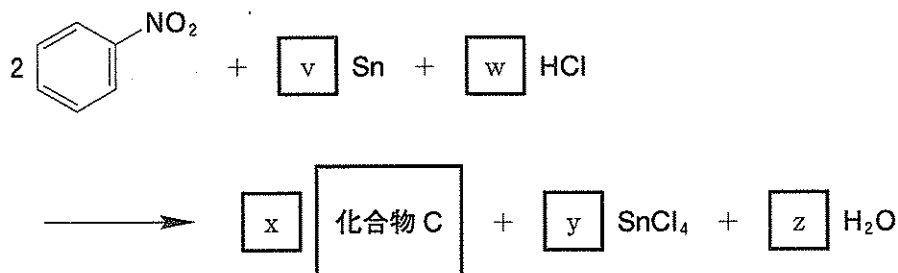
芳香族アゾ化合物は、一般に黄～赤色の化合物であり、染料や色素などとして用いられる。芳香族アゾ化合物は、以下の反応によりベンゼンから合成することができる。

ベンゼンに と の混合物を作用させると、ニトロベンゼンが得られる。a. ニトロベンゼンをスズと塩酸で還元し、 b. さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、アニリンが生成する。アニリンを冷やししながら、塩酸と亜硝酸ナトリウムを加えると、 が進行して化合物Aが生成する。さらに、化合物Aの水溶液にナトリウムフェノキシドの水溶液を加えると、橙赤色の芳香族アゾ化合物Bが得られる。

問1 空欄 , に当てはまる最も適切な語句を記せ。また、空欄 に当てはまる最も適切な反応名を記せ。

問2 化合物A, Bの構造式を記せ。

問 3 下線部 a の反応の化学反応式は下式で表される。この式の中の化合物 C の構造式を記せ。また、空欄 \boxed{v} ~ \boxed{z} に当てはまる数字を記せ。



問 4 下の記述①~⑤について、アニリンに関する記述として正しいものをすべて選び、その番号を記せ。

- ① 酸化されやすく、空気中では次第に褐色~赤褐色に変色する。
- ② 水によく溶ける。
- ③ 塩酸によく溶ける。
- ④ さらし粉水溶液を加えると赤紫色を呈する。
- ⑤ 塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると青~赤紫色を呈する。

問 5 下線部 a, b の反応において、2.46 g のニトロベンゼンがすべてアニリンになるとすると、アニリンは何 g 得られるか、有効数字 3 桁で答えよ。また、計算過程も示せ。

7

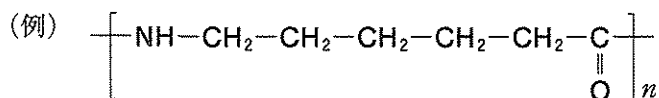
(1) 次の文章を読んで、問1～問5の答を解答欄に記入せよ。

合成高分子化合物は、石油などの原料から人工的に合成された高分子化合物であり、小さな構成単位がくり返し共有結合してできた分子である。この構成単位となる小さな分子を **ア** といい、小さな構成単位が次々に結合する反応を重合という。例えば、エチレン同士が重合するとポリエチレンが生成する。エチレンの重合は、エチレンの炭素原子間の **イ** 結合が開かれて次々と **ウ** 反応がくり返し起こることで進むため、 **ウ** 重合とよばれる。

身の回りには多くの合成高分子化合物が利用されており、繊維はその利用形態のひとつである。鎖状の合成高分子化合物を紡糸することで繊維構造を形成させたものを合成繊維という。合成繊維は、再生繊維、半合成繊維とともに化学繊維とよばれる。ビニロンは日本で開発された合成繊維であり、次のようにしてつくられる。まず、酢酸ビニルを **ウ** 重合してポリ酢酸ビニルとし、これを a 水酸化ナトリウム水溶液で処理して、ポリビニルアルコールを得る。次に、ポリビニルアルコールの水溶液を細孔から硫酸ナトリウム水溶液中に押し出し、繊維状のポリビニルアルコールを得る。これをさらに b ホルムアルデヒド水溶液で処理することでビニロンが得られる。ビニロンは、ロープ、漁網、産業用資材などに用いられる。

問1 空欄 **ア** ～ **ウ** に当てはまる最も適切な語句を記せ。

問2 ポリ酢酸ビニルとポリビニルアルコールの構造式を、下の例にならって、それぞれ記せ。



問 3 下線部 a の処理で起こる反応の反応名を記せ。

問 4 ポリビニルアルコールの分子量(平均分子量)を求めるために、以下の実験を行った。

実験：ポリビニルアルコールを 1.0 g 量り取り、水に完全に溶かし 100 mL の水溶液を調製した。このポリビニルアルコール水溶液の浸透圧を 27 °C で測定したところ、300 Pa であった。

この実験に用いたポリビニルアルコール水溶液は希薄溶液であるとみなし、ポリビニルアルコールの平均分子量を計算し、有効数字 2 桁で答えよ。また、計算過程も示せ。

問 5 下線部 b の処理を行う目的を 25 字以内で記せ。

(2) 次の文章を読んで、問1～問3の答を解答欄に記入せよ。

タンパク質を構成する α -アミノ酸は一般式 $R-CH(NH_2)-COOH$ で表される。タンパク質中の α -アミノ酸の配列順序をタンパク質の一次構造という。図1に示した α -アミノ酸10個からなるペプチドAの一次構造を決めるためにいくつかの実験を行ったところ、下に示す結果1～7が得られた。図1の中の番号は、ペプチドAのアミノ末端側から数えた α -アミノ酸の位置を表しており、また、 n 番目の位置のアミノ酸を“アミノ酸 n ”と表記する。

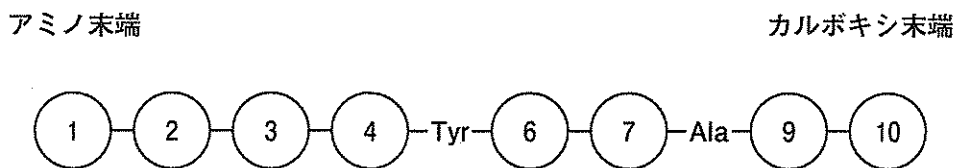


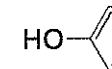
図1 ペプチドAの一次構造

- 結果1 ペプチドAを加水分解したところ、表1に示す7種類のアミノ酸が得られた。
- 結果2 ペプチドAを、アミノ酸4のカルボキシ基側のアミド結合のところ加水分解したところ、分子量が352と787の2つのペプチドが得られた。
- 結果3 アミノ酸4は分子中に 不斉炭素原子 _a をもたないアミノ酸であった。
- 結果4 アミノ酸10に対して、濃硝酸を加えて加熱したのちにアンモニア水を加えて塩基性にしたところ、橙黄色を呈した。
- 結果5 アミノ酸1, 2, 3, 6, 7, 9, 10の混合溶液を、pH5.1に調整し、電気泳動を行ったところ、アミノ酸6, 7は陽極側へ移動し、アミノ酸2, 9, 10は陰極側へ移動した。また、アミノ酸1, 3はどちらの側へも移動しなかった。

結果6 190 mg のアミノ酸6をメタノールと反応させたところ、アミノ酸6に含まれるカルボキシ基がすべてメタノールと反応し、メチルエステルが230 mg 生成した。

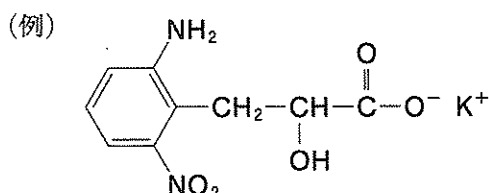
結果7 アミノ酸2, 9, 10の混合溶液を、pH 8.0に調整し、電気泳動を行ったところ、アミノ酸2, 10は陽極側へ移動し、アミノ酸9は陰極側へ移動した。

表1 ペプチドAに含まれるα-アミノ酸

名称	略号	分子量	等電点	置換基(R-)
グリシン	Gly	75	6.0	H-
アラニン	Ala	89	6.0	CH ₃ -
システイン	Cys	121	5.1	HS-CH ₂ -
アスパラギン酸	Asp	133	2.8	HOOC-CH ₂ -
グルタミン酸	Glu	147	3.2	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -
リシン	Lys	146	9.7	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
チロシン	Tyr	181	5.7	HO-  -CH ₂ -

問1 下線部aの不斉炭素原子とはどのような炭素原子か、30字以内で記せ。

問2 グリシンの水溶液をpH 6.0に調整したとき、グリシンは主としてどのような構造で存在しているか、その構造を下の例にならって構造式で記せ。




問3 アミノ酸1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10はそれぞれ何か。表1の中の略号を用いて記せ。ただし、同じ略号を複数回選んでもよい。

結果6 190 mg のアミノ酸6をメタノールと反応させたところ、アミノ酸6に含まれるカルボキシ基がすべてメタノールと反応し、メチルエステルが230 mg 生成した。

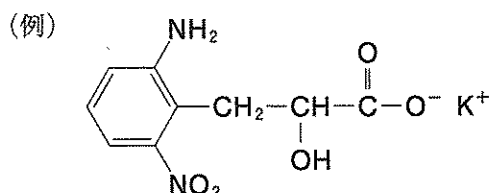
結果7 アミノ酸2, 9, 10の混合溶液を、pH 8.0に調整し、電気泳動を行ったところ、アミノ酸2, 10は陽極側へ移動し、アミノ酸9は陰極側へ移動した。

表1 ペプチドAに含まれる α -アミノ酸

名称	略号	分子量	等電点	置換基(R-)
グリシン	Gly	75	6.0	H-
アラニン	Ala	89	6.0	CH ₃ -
システイン	Cys	121	5.1	HS-CH ₂ -
アスパラギン酸	Asp	133	2.8	HOOC-CH ₂ -
グルタミン酸	Glu	147	3.2	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -
リシン	Lys	146	9.7	H ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -
チロシン	Tyr	181	5.7	HO-  -CH ₂ -

問1 下線部aの不斉炭素原子とはどのような炭素原子か、30字以内で記せ。

問2 グリシンの水溶液をpH 6.0に調整したとき、グリシンは主としてどのような構造で存在しているか、その構造を下の例にならって構造式で記せ。



問3 アミノ酸1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10はそれぞれ何か。表1の中の略号を用いて記せ。ただし、同じ略号を複数回選んでもよい。