

# 日本医科大学

## 令和2年度 入学試験問題

### 理科問題用紙(前期)

試験時間	120分
問題用紙	物理 1～8頁
	化学 9～18頁
	生物 19～29頁

### 注意事項

1. 指示があるまで問題用紙は開かないこと。
2. 受験科目はあらかじめ受験票に記載された2科目とし、変更は認めない。
3. 問題用紙および解答用紙に落丁、乱丁、印刷の不鮮明な箇所があったら、手を挙げて監督者に知らせること。
4. 解答が終わっても、または試験を放棄する場合でも、試験終了までは退場できない。
5. 携帯電話等の電子機器類は電源を必ず切り、鞆の中にしまうこと。
6. 机上には、受験票と筆記用具（鉛筆、シャープペンシル、消しゴム）および時計（計時機能のみ）以外は置かないこと。（耳栓、コンパス、定規等は使用できない。）
7. 問題用紙および解答用紙に受験番号と氏名を記入すること。
8. 解答はすべて解答用紙の所定の解答欄に記入すること。欄外には何も書かないこと。
9. この問題用紙の余白は自由に用いてよい。
10. 質問、トイレ、体調不良等で用件のある場合は、無言のまま手を挙げて監督者の指示に従うこと。
11. 中途退室時は、問題用紙および解答用紙を裏返しにすること。
12. 受験中不正行為があった場合は、試験の一切を無効とし、試験終了時間まで別室で待機を命じる。
13. 試験終了後、解答用紙は裏返し、問題用紙は持ち帰ること。

受験番号	
------	--

氏名	
----	--

# 化 学

必要があれば、以下の数値を用いよ。

原子量	H: 1.00	C: 12.0	N: 14.0	O: 16.0	Na: 23.0	S: 32.0
	Cl: 35.5	K: 39.0				
気体定数 $R$	$8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$					
アボガドロ定数	$6.00 \times 10^{23}/\text{mol}$					
水のイオン積	$1.0 \times 10^{-14} (\text{mol}/\text{L})^2$					
$0^\circ\text{C}$	273 K					
対数値	$\log_{10} 2 = 0.30$					

[ I ] [ A ] ~ [ C ] の文章を読んで [ ア ] ~ [ シ ] に適した数値または式を答えよ。

[ A ] 酢酸は水溶液中で弱酸としてはたつき、次のように解離してオキソニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$  と酢酸イオン  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  を生じる。



酢酸の酸解離定数  $K_a$  は、希薄溶液では溶媒である水の濃度を一定とみなすことができるので、分子やイオンのモル濃度を [ ] で表して次式で与えられる。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

いま、酢酸の  $K_a$  を  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{L}$  とする。0.20 mol/L 酢酸水溶液中の酢酸の解離度は 0.01 程度であるから、溶液中の酢酸分子のモル濃度  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  は 0.20 mol/L と近似できる。よって、溶液の pH の値は [ ア ] と求められる。一方、0.20 mol/L 酢酸水溶液に純水を加えて [ イ ] 倍に希釈すると溶液の pH は 4.70 になる。このときの酢酸の解離度の値は [ ウ ] である。

[ B ] 酢酸水溶液に水酸化ナトリウムを加えて中和するとき、水酸化ナトリウムは水溶液中で完全に  $\text{Na}^+$  と  $\text{OH}^-$  に解離するので、中和反応式は次式で与えられる。



この反応の平衡定数  $K$  を水の濃度が一定であるとみなして次式で表すと、その値は  $K =$  エ  $(\text{mol/L})^{-1}$  である。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}$$

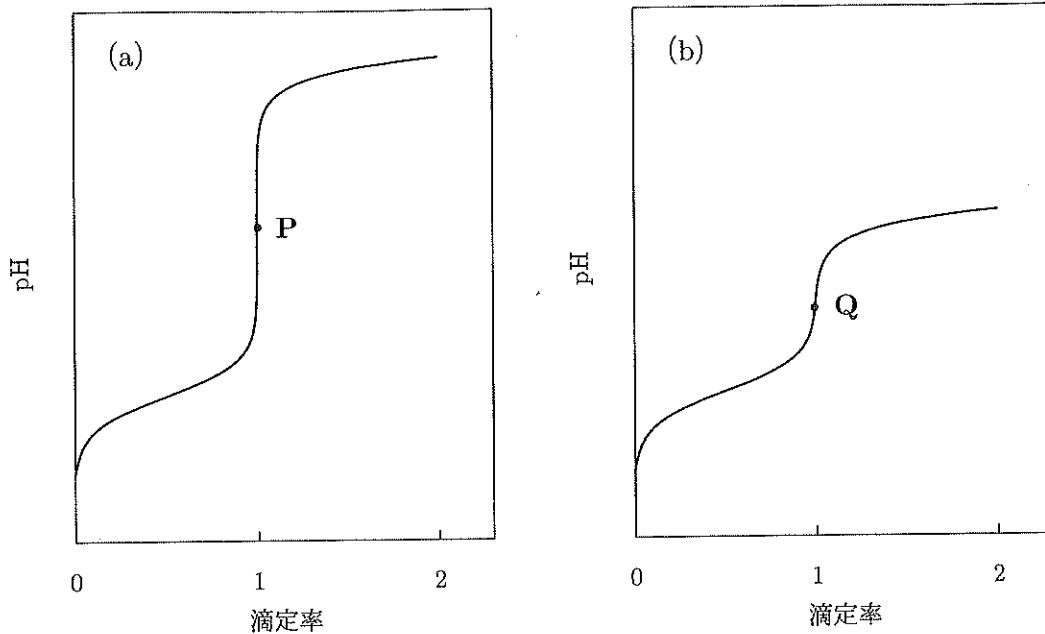


図 1 滴定曲線

図 1(a) は、 $0.20 \text{ mol/L}$  酢酸水溶液に水酸化ナトリウムを加えていったときの溶液の pH 変化の様子である。横軸の滴定率は、溶液中の酸に対して添加された水酸化ナトリウムの物質量  $[\text{mol}]$  の比である。ここで水酸化ナトリウムの添加にともなう溶液の体積変化はないものとする。中和の当量点 P における未反応率を次式の百分率で表すと オ % である。

$$\text{未反応率} [\%] = \frac{\text{当量点 P において中和されずに残っている酢酸分子の物質量} [\text{mol}]}{\text{溶液に元々含まれていた酢酸の全物質量} [\text{mol}]} \times 100$$

一方、図 1(b) は、 $0.20 \text{ mol/L}$  酢酸水溶液にアンモニアを加えて中和したときの pH 変化の様子である。なお、ここでもアンモニアの添加にともなう溶液の体積変化はないものとしている。アンモニアは水溶液中で弱塩基として次のような平衡を生じる。



いま、次式で表されるアンモニアの塩基解離定数  $K_b$  を  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  とする。

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

また、水溶液中における酢酸とアンモニアの中和反応は次式で表される。



この反応の平衡定数  $K$  は次式で与えられ、酢酸の  $K_a$ 、アンモニアの  $K_b$ 、水のイオン積  $K_w$  を用いた式で  と表される。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \text{  }$$

当量点 Q では、未反応の酢酸分子の濃度  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  と未反応のアンモニア分子の濃度  $[\text{NH}_3]$  が等しいとみなすことができるので、次の濃度比が

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{  }$$
$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \text{  }$$

となることがわかる。よって、中和の当量点 Q の pH の値は  と計算される。

- C 中和滴定の終点の決定には酸塩基指示薬が用いられる。酸塩基指示薬は、それ自身が酸または塩基としてはたらき、酸型と塩基型で色調が異なる有機色素である。いま、指示薬 X が 1 種の弱塩基であり、次式の平衡によって色調の変化を生じるとする。



指示薬 X の塩基解離定数  $K_b$  は次式で与えられる。

$$K_b = \frac{[\text{XH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{X}]}$$

溶液中で指示薬の酸型または塩基型のどちらか一方の濃度他方の濃度の 10 倍以上になったときに変色が完全に起こったと目視で判別できるものとするとき、指示薬の変色域の pH 範囲は指示薬の  $K_b$  と  $\pm$  (プラスマイナス) とを用いた式で  と表される。

図 1(a) の水酸化ナトリウムによる酢酸の滴定では、滴定率 0.99 ~ 1.01 において pH の値が  ~  の範囲で変化する。したがって、この pH 範囲内で変色する種々の指示薬を用いて、滴定終点の水酸化ナトリウム添加量を当量点 P に対して  $\pm 1\%$  以内の誤差で決定することができる。これに対して、図 1(b) のアンモニアによる酢酸の滴定では、当量点 Q の前後の pH 変化量が小さいため、使用できる指示薬が限られることがわかる。



[ II ] 文章を読んで問いに答えよ。ただし、気体は理想気体を仮定し、その標準状態は  $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  とせよ。また、必要ならば表の値を用いよ。

以下では純粋な溶媒に対する気体の溶解度について考えるが、気体は溶媒と化学反応しないものとする。気体の溶解度は、分圧 (または気体が 1 種類ならば全圧)  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  の気体が 1 L の溶媒に溶ける物質量 [mol] を、標準状態における体積 [L] に換算した値で表されることがある。この値をここでは  $a$  と書く。 $a$  は温度と溶媒を決めれば気体の種類によって決まる定数であり、その単位は本来は L であるが、普通は単位のない数値で表される。ある温度  $T$  において、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  の気体 A が 1 L の溶媒に  $n_A^{\circ}$  [mol] だけ溶解する場合、 $a$  は次の値となる。

$$a = \boxed{\text{ア}} n_A^{\circ}$$

一方、気体の溶解度に関する法則に「一定量の溶媒に溶ける気体の物質量は、その気体の分圧に比例する」という  $\boxed{\text{イ}}$  の法則がある。この法則にしたがうと、上と同じ温度  $T$  において分圧  $p_A$  [Pa] の気体 A が 1 L の溶媒に  $n_A$  [mol] だけ溶解すれば、

$$\frac{n_A}{n_A^{\circ}} = \frac{p_A}{\boxed{\text{ウ}}}$$

が成立する。したがって、 $n_A$  を  $a$  と  $p_A$  を使って表すと次のようになる。

$$n_A = \boxed{\text{エ}}$$

溶質として溶けている A と、分圧  $p_A$  の気体とが平衡状態にあるとき、A の溶液中でのモル分率を  $x_A$  とすると、 $\boxed{\text{イ}}$  の法則は次のように書くことができる。

$$p_A = K x_A$$

ここで  $K$  は温度と溶媒を決めれば、気体の種類によって決まる定数である。溶媒の物質量を  $n$  [mol] とすると、一般に気体の溶解度は非常に小さいため、 $x_A$  は次のような近似式で示すことができる。

$$x_A = \frac{n_A}{\boxed{\text{オ}}}$$

いま、溶媒を 1 L の純水として、水の密度を  $1.00 \text{ g/cm}^3$  とすると  $n = \boxed{\text{カ}}$  mol であるから、

$$n_A^{\circ} = \frac{\boxed{\text{キ}}}{K}$$

となる。したがって、 $a$  の値を知れば、次の式によって  $K$  の値を求めることができる。

$$K = \frac{\boxed{\text{ク}}}{a}$$

表 1 水に対する気体の溶解度を表す  $a$  値

気体	0°C	27°C
N <sub>2</sub>	0.0231	0.0143
O <sub>2</sub>	0.0489	0.0283

問 1 , , , ,  に入る数値を有効数字 3 桁で書け。

問 2  および  に入る式を書け。ただし、式中に計算できる部分がある場合は計算した上で、有効数字 3 桁の数値を含む式を書け。

問 3  に入る用語を書け。

問 4 27°C において、容積 60.0 mL の真空の容器に酸素ガスを圧力  $p$  [Pa] だけ注入した。この容器内の酸素の物質量を  $n'_{\text{O}_2}$  [mol] として、 $n'_{\text{O}_2}$  を変数  $p$  のみを使った最も簡単な式で示せ。ただし、式中の数値は有効数字 2 桁で書け。なお、容器の容積は圧力によって変化せず、壁は気体を透過させないものとする。

問 5 27°C において、純水 540.0 mL に  $1.50 \times 10^5$  Pa の酸素を飽和させて酸素飽和溶液を作った。この溶液に溶解している酸素の物質量 [mol] を有効数字 2 桁で求めよ。

問 6 27°C において、問 5 と同じ方法で作った酸素飽和溶液 540.0 mL を容積 600.0 mL の容器に入れ、空間部分を  $1.01 \times 10^5$  Pa の純粋な窒素ガスで満たして密栓し、平衡状態になるまで放置した。平衡状態になるまでに、溶液中の酸素の一部は揮発し、空間部分にあった窒素ガスの一部は溶液に溶解する。平衡状態にある容器内の空間部分に存在する酸素ガスの分圧 [Pa] を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、水の蒸発は無視し、また容器を密栓するまでの間は酸素は飽和溶液から揮発しないと仮定せよ。なお、容器の容積は圧力によって変化せず、壁は気体および液体を透過させないものとする。

〔III〕 文章を読んで問いに答えよ。

ベンゼンは不飽和炭化水素であるが、アルケンとは異なり容易には〔ア〕反応は進行せず、ベンゼン環に結合した水素原子が他の原子や原子団に置き換わる置換反応が起こりやすい。一置換ベンゼン ( $C_6H_5-X$  : 置換基を X で示す) の置換反応では、置換基 X の種類によって次に入る置換基が導入されやすい位置が決まる。これを置換基の配向性という。 $-R$  (アルキル基) や、〔イ〕をもつ  $-NH_2$ ,  $-OH$  基などは電子を与える性質をもち、置換基 X に対してオルト・パラ位の配向性がある。この効果は  $-R < -NH_2 < -OH$  の順に強くなる。常温でトルエンをニトロ化すると主生成物として、オルト位とパラ位の置換体がそれぞれ生成するが、高温では〔ウ〕が生じる。一方、 $-NO_2$  や  $-COOH$  基などの電子を引きつける性質のある置換基では、メタ位に対する配向性がある。

問1 一置換ベンゼン  $C_6H_5-X$  のニトロ化反応がどの位置でも等しく進行すると仮定すると、生成する二置換ベンゼンのオルト置換体 : メタ置換体 : パラ置換体の生成比は  $x : y : z$  になる。 $x$ ,  $y$ ,  $z$  にあてはまる数字を入れよ。

問2 〔ア〕および〔イ〕に適切な語句を(あ)~(く)の中から選び記号で答えよ。

- (あ) 付加      (い) 置換      (う) 縮合      (え) 酸化      (お) 還元  
(か) 不対電子      (き) 共有電子対      (く) 非共有電子対

問3 〔ウ〕に適切な化合物名を書け。

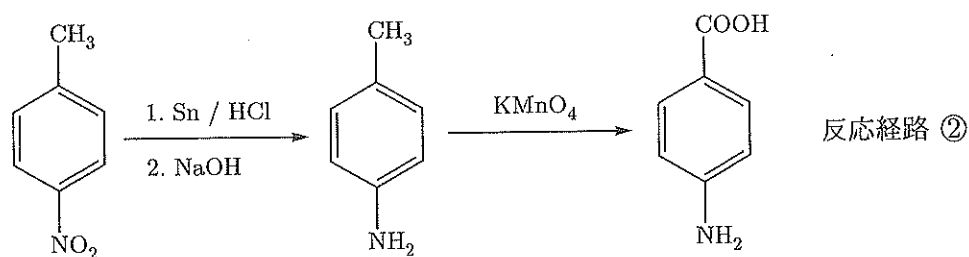
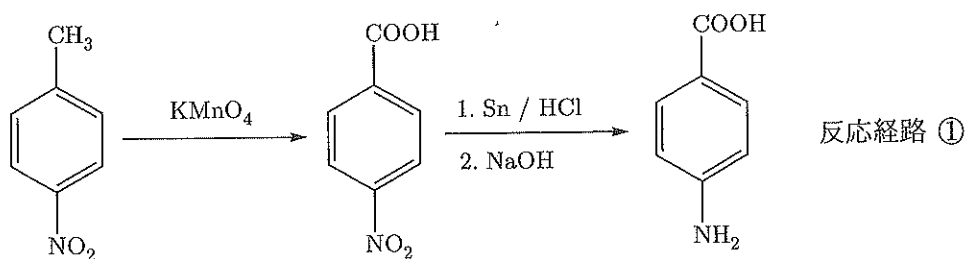
問4 *p*-クレゾールに臭素  $Br_2$  を十分に反応させたところ、ベンゼン環の2個のHがBrに置換された。この化合物を構造式で示せ。



問5 トルエンのニトロ化とクメンのニトロ化ではいずれもオルト位とパラ位の置換体が生成する。トルエンのニトロ化に対しクメンのニトロ化では、予想される主生成物の比率は(あ)~(う)のいずれになるか記号で答えよ。

- (あ) オルト位とパラ位の置換体の比率は変わらない。
- (い) オルト位の置換体の比率が大きくなる。
- (う) オルト位の置換体の比率が小さくなる。

問6 *p*-ニトロトルエンから *p*-アミノ安息香酸を合成するとき、適切でない反応経路は①と②のどちらであるか記号で答えよ。また、適切でない理由を簡潔に説明せよ。



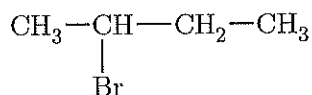
[IV] 文章を読んで問いに答えよ。

分子式が  $C_3H_6$  のアルケンに臭素  $Br_2$  を付加させると  が生じる。一方、臭化水素  $HBr$  を付加させると、2種類の生成物が予想されるが、「アルケンへの  $HBr$  の付加において、 $H$  はアルキル置換基がより少ない炭素に結合し、 $Br$  はアルキル置換基がより多い炭素に結合しやすい」というマルコフニコフの法則により、 が主生成物として生じる。

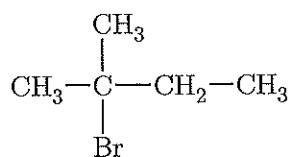
分子式が  $C_4H_8$  のアルケンには、シス-トランス異性体をそれぞれ別々のものとして数えると、 種類の異性体が存在する。 $C_4H_8$  のアルケンのうち、 $Br_2$  を付加させると不斉炭素原子を1つだけもつ生成物が生じるものは  であり、不斉炭素原子を1つももたない生成物が生じるのは  である。 $C_4H_8$  のアルケンのうち、 $HBr$  を付加させると A が主生成物となるものは  である。また、 $C_4H_8$  のアルケンのうち、 $HBr$  を付加させると不斉炭素原子を1つももたない主生成物が生じるものは  である。

分子式が  $C_5H_{10}$  のアルケンには、シス-トランス異性体をそれぞれ別々のものとして数えると、 種類の異性体が存在する。 $C_5H_{10}$  のアルケンのうち、 $HBr$  を付加させると B が主生成物となるものは  である。また、 $C_5H_{10}$  のアルケンのうち、 $HBr$  を付加させると C が主生成物となるものは  であり、副生成物となるものは  である。

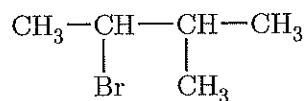
A



B



C



問1  および  の構造式を書け。また不斉炭素原子が存在する場合は、その炭素原子 C に「\*」を付けて C\*と表せ。

問2  および  にあてはまる数字を書け。

問3  ~ ,  ~  の構造式を書け。複数の答えがある場合はすべて書け。シス-トランス異性体もそれぞれ区別して書くこと。同じ構造式を何度答えてもよい。

