

日本医科大学

平成31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 9～20頁
	生物 21～34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	Cu: 63.5	I: 127		
気体定数 R	$8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$					
ファラデー定数 F	96500 C/mol					
アボガドロ定数	$6.00 \times 10^{23}/\text{mol}$					
水のイオン積	$1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$					
0 °C	273 K					

[I] [A], [B] および [C] の文章を読んで問いに答えよ。

[A] 銅 Cu の単体はおもに黄銅鉱 (主成分 [ア]) を製錬して取り出される。これによって得られた銅は粗銅とよばれ、純度 99% 程度で、不純物元素として (a) 亜鉛, 金, 鉄, 銀, ニッケル などを含む。粗銅を精錬するには、高純度銅の板を [イ] 極、粗銅でつくった銅板 (粗銅板) を [ウ] 極として、[エ] の希硫酸溶液の電気分解を行う。すると、粗銅板が溶解し、高純度銅板上に純度 99.99% の純銅が析出する。粗銅板に含まれる不純物元素のうち、[オ] は溶液中に溶け、[カ] が粗銅板の下に沈殿して除去される。

銅は赤味を帯びた軟らかい金属で、(b) 電気伝導性が [キ] に次いで大きいため、(c) 電線 などの電気材料として用いられる。また、熱伝導性も大きいので、調理器具や熱交換器などの材料としても利用される。

銅は合金としても広く用いられている。白銅は銅と [ク] との合金である。また、黄銅は銅と亜鉛との合金であり、真鍮 しんちゆう ともよばれる。真鍮の物性は銅と亜鉛の割合によって変化するため、その銅含有率を知ることが重要である。

[B] 酸化還元反応を利用した滴定には、過マンガン酸カリウム KMnO_4 や二クロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ などの強い酸化剤が有効である。これらの強い酸化剤は、河川水などにおける有機物による水質汚濁の指標となる [ケ] ([コ]) の測定に用いられる。これに対してヨウ素 I_2 は温和な酸化剤である。無極性分子である I_2 は水にほとんど溶けないが、ヨウ化カリウム

KI 水溶液には、



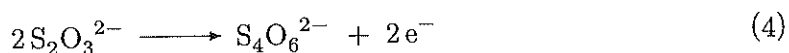
となつてよく溶ける。この反応の平衡定数は十分に大きく、ヨウ化カリウム水溶液に溶けた I_2 は常にすべてが I_3^- として存在すると考えることができる。 I_3^- は(2)式のように働くので、強い還元剤であれば、 I_3^- の酸化力を利用して直接滴定することができる。



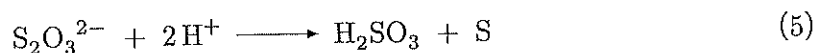
一方、 Cu^{2+} を含む水溶液に過剰のヨウ化カリウムを加えると、 I^- によって Cu^{2+} が Cu^+ に還元され、生じた Cu^+ が溶液内の I^- と結びついて CuI の難溶性白色沈殿を生じる。



したがって、反応(3)で遊離した I_3^- をチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ で滴定すれば、 Cu^{2+} を間接的に定量できる。このとき、チオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ は(4)式のように働く。



なお、滴定に使うチオ硫酸ナトリウム標準水溶液の正確な濃度は、(d) 適当な標準溶液を用いて滴定によって求めておく必要がある。これは、 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ の試薬が分解したり結晶水量が変化したりしやすいためである。また、チオ硫酸ナトリウム溶液は、炭酸ナトリウムと一緒に溶かして pH 9~10 の弱アルカリ性としておくと安定であるが、酸性では(5)式のように徐々に分解が進む。



C 真鍮試料中の銅を滴定によって分析するため、次の実験を行った。

【実験】

試料 1.20 g をビーカーにとり、希 水溶液を加えておだやかに加熱したところ、^(e)気泡の発生をともなって試料が溶解した。試料が溶け終わったところで濃硫酸を加えた。続いて、硫酸の白煙が生じるまで強く加熱して を完全に追い出した。冷却後、溶液を に移し、純水を加えて全容 100 mL の試料溶液とした。

試料溶液を 15.0 mL とり、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和した後、酢酸を加えて溶液を弱酸性とした。さらに ^(f)ヨウ化カリウム 2.49 g を加えて溶解すると、白色沈殿が生じ、溶液が褐色となった。この溶液に 0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム標準水溶液を滴下し、褐色の溶液が黄色になったところで ^(g)デンプン水溶液を加えたら溶液が濃青色になった。さらに続けて 0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム標準溶液を滴下していくと、全部で 20.0 mL 滴下したところで溶液の青色が消えた。ここを滴定の終点とした。

問 1 ~ について、指示にしたがって答えよ。

- に入る化学式を書け。
- および に入る語を漢字で書け。
- に入る物質を化学式で書け。
- および に入る元素のすべてを、下線(a)の元素から選んで元素記号で書け。
- に入る金属元素を元素記号で書け。
- に入る元素を元素記号で書け。
- に入る略号を英字で書け。
- には の略号の意味を示す語句が入る。その語句を漢字で書け。
- に入る物質を化学式で書け。
- に最も適した器具の名称を書け。

問 2 下線(b)に関して、一般に金属の電気伝導性は温度の上昇とともに低下する。その理由を述べよ。

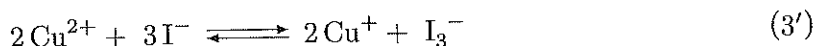
問 3 下線(c)のように加工できる銅の性質は何とよばれるか、その名称を漢字で書け。

問4 C の【実験】の結果にもとづいて、真鍮試料中の銅含有率〔%〕を有効数字3桁で求めよ。

問5 下線(d)では、固体のヨウ素を精密にはかりとってヨウ化カリウム水溶液に溶かしたヨウ素標準水溶液を用いることができる。ヨウ素標準溶液の調製には十分に精製されたヨウ素が必要であるが、ヨウ素の試薬には不純物として塩素 Cl_2 や臭素 Br_2 が含まれていることがある。 Cl_2 と Br_2 を除去して高純度ヨウ素の固体を得る方法を述べよ。その方法で塩素や臭素が分離される理由も合わせて述べること。

問6 下線(e)で生じる気体のうち、銅が反応したことによって発生する気体の分子式を1つ書け。

問7 下に示した反応(3')の平衡定数は $1.0 \times 10^{-13} (\text{mol/L})^{-2}$ である。したがって、本来 I^- による Cu^{2+} の Cu^+ への還元は起こりにくい。しかし、実際には反応(3)は十分に右に進む。これは生成した Cu^+ が I^- と CuI の難溶性沈殿をつくって溶液内の Cu^+ の濃度が低く保たれるためである。C の下線(f)において(3)の反応が平衡に達した後の溶液中の Cu^{2+} のモル濃度を求めよ。ただし、 CuI の溶解度積を $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^2$ とする。



問8 下線(g)のヨウ素デンプン反応の呈色が青色ではなく赤味を帯びて紫色ないし赤紫色になることがある。色調の違いが生じる理由を述べよ。

問9 C において、 0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム標準溶液中の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の濃度の10.0%が反応(5)によって分解していた場合、分解が起こっていない場合と比べて、滴定終点までの滴下量に何 mL の違いを生じるか。多い場合は「+」、少ない場合は「-」をつけて小数第1位まで記せ。違いを生じないならば「0」と書け。

[II] 電気分解(電解)の実験を行うために、図のように陽イオン交換膜と陰イオン交換膜によって5つの区画に仕切られた電解槽の、区画1, 2, 3に電解液として0.200 mol/L NaCl水溶液を、区画4に0.100 mol/L CuSO_4 水溶液を、区画5に0.0200 mol/L H_2SO_4 水溶液を入れた。区画1, 3, 5には250 mL、区画2と4には500 mLの電解液が入っている。区画1と5の溶液にPt電極を挿入し、図のように回路を組んで0.500 Aの定電流で電解を行った。この電解について、以下の問いに答えよ。なお、陽イオン交換膜とは陽イオンのみを透過させる膜で、陰イオン交換膜とは陰イオンのみを透過させる膜であり、水はどちらの膜も透過しないものとする。また、区画内の溶液は均一であるとし、溶液の体積変化および溶液中の水の濃度変化は無視せよ。

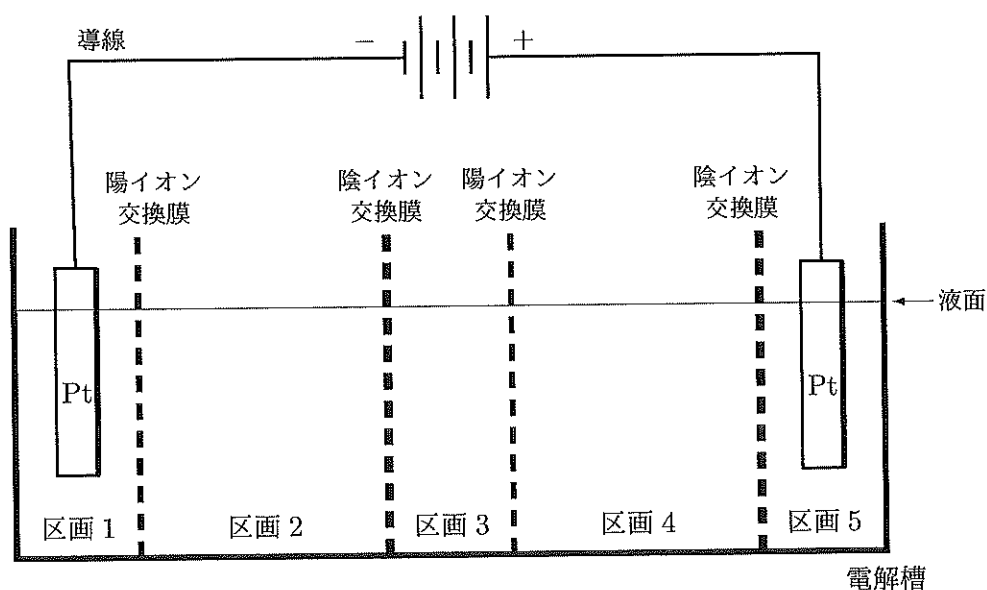


図 電気分解(電解)実験装置

問1 電解中、陽極と陰極で起こる反応を、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で書け。

問2 電解中に発生した気体の総物質量は0.0450 molであった。この電解の電解時間は何分であったか。

問3 電解終了後の各区画の溶液は何色か。色がなない場合は「無色」と書け。

問4 電解終了後の区画4の溶液中の CuSO_4 のモル濃度を書け。

問5 電解終了後、区画5の溶液10.0 mLを、フェノールフタレインを指示薬として区画1の溶液で滴定すると、滴定量は何 mLとなるか、有効数字3桁で答えよ。

[III] 文章を読んで問いに答えよ。

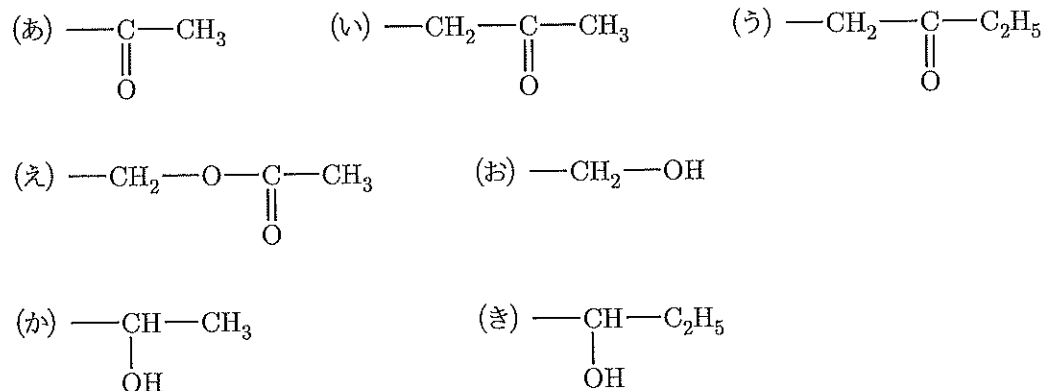
三重結合には水や水素の付加反応が起こる。例えば、硫酸水銀(II)触媒の存在下でアセチレンに水を付加すると、ア を経て イ が生成する。また、三重結合炭素に水素原子が結合していない直鎖状のアルキンに水を付加すると、二重結合炭素に OH 基をもつアルコール、いわゆるエノール体とよばれる構造を経てケトン体を生じる。アセチレンを除く、三重結合炭素に水素原子が結合している直鎖状のアルキンに水を付加しても、アルデヒドは生じず、ケトン体が生じる。

一方、リンドラー触媒とよばれる特殊なパラジウム触媒を用いると、アルキン 1 mol に対し 1 mol の水素ガスの吸収後に反応を停止させて、シス体のアルケンを得ることができる。ここで、 $R^1-C\equiv C-R^2$ で示されるアルキン A の 1 mol に対して、リンドラー触媒下で水素を 1 mol 付加したところ、アルケン B が生成した (R^1, R^2 は水素またはアルキル基を表す)。このアルケン B に酸触媒下で水を付加すると、第二級アルコール C と D の 2 種類が生成した。アルコール D はヨードホルム反応を示した。さらに、アルコール C を酸化すると対称ケトン E が生じ、アルコール D を酸化すると非対称ケトン F が生じた。

また、アルキン A に対し硫酸水銀(II)を触媒として水を付加させると、エノール体 G を経てケトン E と、エノール体 H を経てケトン F が生成した。

問 1 ア と イ にあてはまる化合物名を書け。

問 2 アルコール D に含まれる部分構造式を下記の(あ)~(き)の中から選び、記号で答えよ。



問 3 エノール体 G, H の構造式を書け。

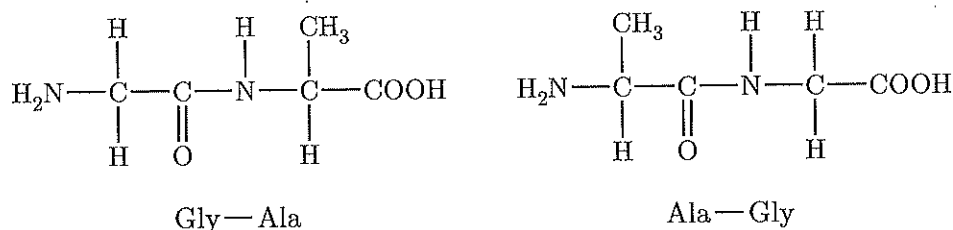
問4 ケトンE, Fのうちヨードホルム反応を示すものはどちらか。記号で答えよ。

問5 アルキンAの構造式を書け。

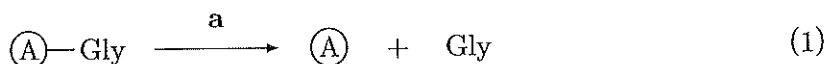
問6 アルケンBの構造式を、シス-トランス異性体を区別して書け。

[IV] 文章を読んで問いに答えよ。

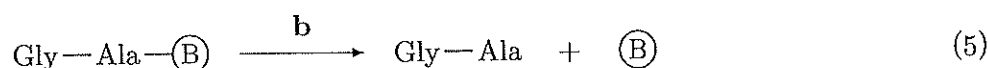
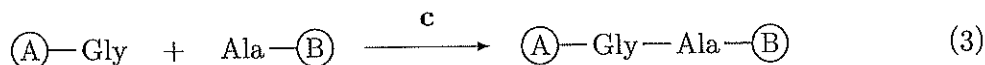
同一の炭素原子にアミノ基 ($-\text{NH}_2$) とカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) が結合したものを α -アミノ酸という。2分子の α -アミノ酸が縮合するとジペプチドが生じる。グリシン (Gly) とアラニン (Ala) からなるジペプチドには下の2種類があるが、左端をアミノ基側 (N末端)、右端をカルボキシ基側 (C末端) として、Gly—Ala, Ala—Gly のように表す。



化学的にペプチドを合成する際には、保護基とよばれるものをつけたアミノ酸が用いられる。たとえば、アミノ基に (A) という保護基をつけたグリシンを (A)—Gly と表すとする。(A)—Gly は、反応条件 a で保護基がはずれる (これを模式的に表したものが(1)式) が、反応条件 b でははずれない。一方、カルボキシ基に (B) という保護基をつけたグリシンを Gly—(B) と表すとする。Gly—(B) は、反応条件 b で保護基がはずれる (これを模式的に表したものが(2)式) が、反応条件 a でははずれない。



したがって、Gly—Ala を合成したい場合には、ペプチド結合を作る反応条件を c とすると、例えば(3)～(5)式のような3段階の反応を行えばよい。



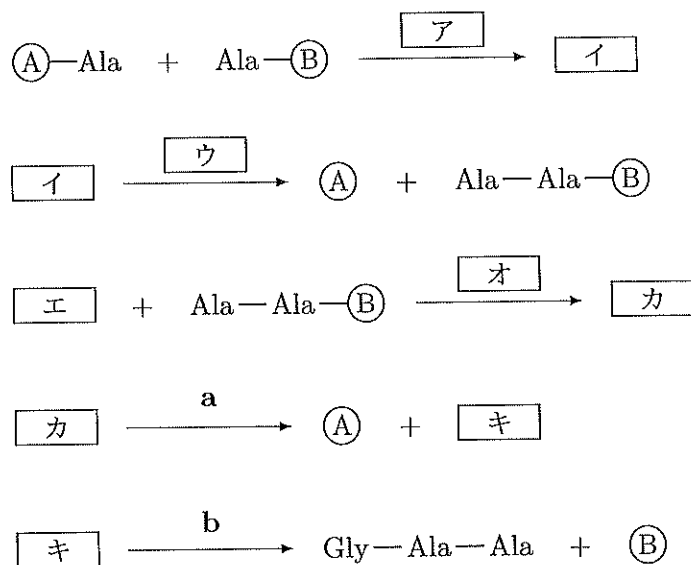
アラニン (Ala), システイン (Cys), グルタミン酸 (Glu), リシン (Lys), フェニルアラニン (Phe) 各 1 分子が結合してできた, あるペプチド P について考える。P を酵素 X で加水分解するとペプチド①とペプチド②が生じた。また, 酵素 Y で加水分解するとペプチド③とペプチド④が生じた。X はペプチド内の Phe の $-CO-$ 側のペプチド結合を選択的に加水分解する酵素であり, Y はペプチド内の Lys の $-CO-$ 側のペプチド結合を選択的に加水分解する酵素である。①~④を pH 8 の緩衝液中で電気泳動させると, ①と③は陰極側に移動し, ②と④は陽極側に移動した。また, ①~④の水溶液に濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後, 酢酸で中和し, 酢酸鉛(II)水溶液を加えると②と④からは黒色沈殿が生じた。

問 1 グリシンが無水酢酸と反応すると何になるか。構造式を書け。

問 2 アラニンが酸性条件下でメタノールと反応すると何になるか。構造式を書け。

問 3 Ala—Gly を合成する方法を(3)~(5)式にならって書け。

問 4 下の ~ にあてはまる反応条件 a ~ c, 化合物の略号 (—Gly など) を入れ, Gly—Ala—Ala を合成する方法を完成させよ。



問5 下線部の黒色沈殿は何か。化学式で答えよ。

問6 ①～④の水溶液を塩基性にした後、少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると赤紫色となるものはどれか、すべて答えよ。

問7 ①～④の水溶液に濃硝酸を加えて熱した後、アンモニア水を加えて塩基性になると橙黄色になるものはどれか、すべて答えよ。

問8 ①の構造を、Gly—Alaのようにアミノ酸の略号を用いて書け。

