

化 学

医学部・工学部・応用生物科学部

問題冊子

注意事項

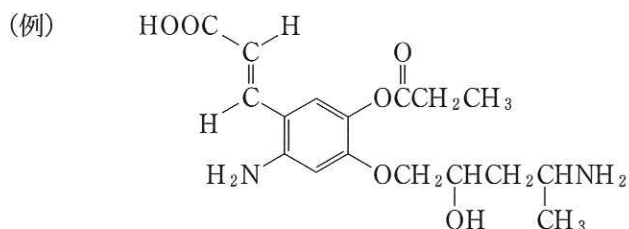
1. 試験開始の合図があるまで、本問題冊子を開かないこと。
2. 本問題冊子は 10 ページで、解答用紙は医学部 4 枚、その他の学部 5 枚、白紙は医学部以外 3 枚である。落丁、乱丁、印刷不鮮明の箇所などがあった場合には、ただちに試験監督者に申し出ること。
3. 受験番号は医学部 4 枚、その他の学部 5 枚の解答用紙それぞれの指定した欄すべてに必ず記入すること。
4. 問題は 5 題である。工学部・応用生物科学部の受験生は、5 題すべてに解答すること。
5. 医学部の受験生は、問題 **1**、**2**、**3**、**4** に解答すること。
6. 解答は解答用紙の指定箇所に記入すること。指定箇所以外に記入された解答は採点の対象としない。
7. 解答用紙は持ち帰らないこと。問題冊子および白紙は持ち帰ること。
8. 大問ごとに満点に対する配点の比率を表示してある。
9. 必要があれば、次の数値を用いよ。計算結果は、有効数字 2 桁で示せ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16

気体定数：R = 8.3×10^3 Pa·L/(mol·K)

気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

構造式は次の例にならい簡略に記せ。



1

次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。

(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

窒素は周期表15族に属する典型元素で、原子は5個の価電子をもち、他の原子と共有結合をつくる。窒素化合物の代表例として、一酸化窒素 NO、二酸化窒素 NO₂、硝酸 HNO₃、アンモニア NH₃が挙げられるが、それらの窒素の酸化状態は異なる。

NOは空気中ではすぐに酸化されてNO₂となる。NOが水に溶けにくいのに対して、NO₂は水に溶けやすい。NO₂は水と反応してHNO₃を生じる。窒素酸化物NO_xは、酸性雨の原因物質の一つである。なお、酸性雨とは、大気中の二酸化炭素CO₂が水に溶解して平衡状態になったときのpHより小さいpH^①となった雨水をさす。

NH₃は、刺激臭をもつ 色の気体で、硝酸塩など窒素化合物の合成原料に使用される。実験室においてNH₃を発生させるには、塩化アンモニウムNH₄Clと水酸化カルシウムCa(OH)₂の固体混合物を加熱する方法が挙げられる。^② NH₃の生成は、 をつけたガラス棒を捕集容器の口に近づけると、NH₃と から発生した気体が反応し の白煙が生じることで確認できる。工業的には、触媒を用いて窒素N₂と水素H₂を反応させるハーバー・ボッシュ法によりNH₃を製造している。^③ NH₃と未反応の反応物(N₂とH₂)は、NH₃を液化させることで分離する。

問1. ~ にあてはまる適切な語句、または物質名を答えよ。

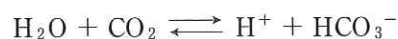
問2. 以下の化合物の窒素の酸化数を答えよ。

- (1) HNO₃ (2) NH₃

問3. 銅CuとHNO₃を反応させたとき、赤褐色の気体が発生した。この反応の化学反応式を示せ。

問4. 下線部①について、大気中のCO₂が水に溶解して平衡状態になったときのpHを求めたい。以下の設問に答えよ。

- (1) 水と反応したCO₂はわずかに電離し、H⁺とHCO₃⁻を生じる。

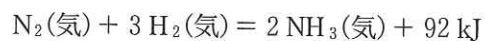


溶解したCO₂の濃度をC_{CO₂} [mol/L]、電離定数をK_a [mol/L]としてCO₂の電離度αを求め式を示せ。なお、電離度αは1に比べてきわめて小さく、1 - α ≒ 1とみなす。水の電離は考えないものとする。

(2) 大気中の CO_2 が水に溶解して平衡状態になったときの pH を C_{CO_2} , K_a から求める式を答えよ。

問 5. 下線部②の NH_4Cl と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の反応を化学反応式で示せ。

問 6. 下線部③の反応は次式で表される。



この反応が平衡状態にあるとき、下記の(a)~(c)の操作をすると NH_3 の生成量はどのように変化するかを(i)~(iii)より選び、記号で答えよ。また、そのようになる理由をそれぞれ 21 字以内で答えよ。

操作

- (a) 反応温度を上げる
- (b) 全圧を大きくする
- (c) 触媒量を増やす

変化

- (i) 増加する
- (ii) 減少する
- (iii) 変化しない

2

次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。

(配点比率 医：25%，工・応生：20%)

5種類の金属A～Eは $\text{Mg, Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Pb}$ のどれかである。一般に金属と水との反応、空気との反応、酸との反応、金属イオンとの反応は、金属のイオン化傾向と密接に関連している。

水との反応では、A～Cは、熱水と反応しないが高温の水蒸気とは反応する。しかし、DとEはどのような条件の水とも反応しない。

空気との反応では、AとDは湿った空气中で表面から徐々に酸化されて酸化物になるが、BとCは表面に酸化物の被膜が生じて、それ以上は酸化されない。このような金属の状態を **ア** という。また、Eは空気中では酸化されない。

酸との反応では、A～Cは塩酸や希硫酸と反応して溶けるが、DとEはこれらの酸とは反応しない。DとEは硝酸や熱濃硫酸のような強い酸化力をもつ酸とは反応し、水素以外の気体を発生しながら溶ける。AとCは濃硝酸と反応すると、表面に酸化物の被膜を生じて、酸化が内部にまで進行せず **ア** となる。また、BとCは酸の水溶液とも強塩基の水溶液とも反応する **イ** 元素である。

金属イオンとの反応では、Dの陽イオンを含む水溶液にBの金属板を入れると、Bは **ウ** されて陽イオンとなって溶け出し、Dの陽イオンは **エ** されてDが析出する。素焼き板やセロハンで隔てた容器の一方にBの金属板をBの陽イオンを含む電解質水溶液に浸し、もう一方にEの金属板をEの陽イオンを含む電解質水溶液に浸す。そして、これらの金属板を導線でつなぐと電流が流れる。このとき、**ウ** 反応が起こる電極を **オ** 極、**エ** 反応が起こる電極を **カ** 極、それぞれの電極で電子のやりとりをする物質を **キ** という。実用的な電池の一種では、**オ** 極にB、**カ** 極にEの酸化物、電解質水溶液に水酸化カリウム溶液が用いられている。

問 1. A～Eを、それぞれ元素記号で答えよ。

問 2. 文中の **ア** ～ **キ** にあてはまる適切な語句を答えよ。

問 3. 金属Aの結晶は体心立方格子で、単位格子の一辺の長さが 3.0×10^{-8} cm であり、その密度は 6.9 g/cm^3 である。金属Aの原子量を求めよ。

問 4. 下線部①に関して、金属Cと高温の水蒸気との反応を化学反応式で示せ。

問 5. 下線部②に関して、金属Dと熱濃硫酸との反応を化学反応式で示せ。

問 6. 下線部③に関して、この電池が放電するときには、金属 B が B の酸化物に、E の酸化物が金属 E に変化する反応が電池全体で起こる。このとき、

(1) 極での反応

(2) 極での反応

について、それぞれ電子 e^- を含むイオン反応式で示せ。

3

次の文を読み、以下の問1から問3に答えよ。

(配点比率 医：25% 工・応生：20%)

気体の液体への溶解度は温度と圧力によって決まり、一般に、温度が上がると気体の溶解度は小さくなる。圧力による気体の溶解度の変化については、「一定体積の液体に溶ける気体の質量(物質量)は、気体の圧力(分圧)に比例する」というヘンリーの法則がある。以下はヘンリーの法則が成り立つものとして答えよ。

問1. 下線部について、35字以内で理由を説明せよ。

問2. 温度、圧力、容積を調節できるピストン付きの密閉容器に気体と水を入れ、 27°C 、 $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ で平衡状態にした。このとき、水に溶けている気体の物質量を n 、容器内の水蒸気分圧を $P_{\text{H}_2\text{O}}$ とする。水の体積変化は無視できるものとし、以下の(1)と(2)の操作で起こる変化を(a)~(f)からそれぞれ二つ選び、記号で答えよ。

(1) 温度を 27°C に保ち、ピストンを引いて容積を大きくする。

(2) ピストンで容器内の全圧を $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ち、温度を下げる。

(a) n は増加する

(b) n は変わらない

(c) n は減少する

(d) $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は大きくなる

(e) $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は変わらない

(f) $P_{\text{H}_2\text{O}}$ は小さくなる

問3. 気体X~Zがある。 0°C 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水1.00 Lに溶ける気体の体積は、Xが0.0320 L、Yが0.0250 Lである。水の体積変化と蒸気圧は無視できるものとし、以下の設問に答えよ。

(1) 0°C 、 $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水2.00 Lに溶けるXの、 0°C 、 $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ での体積[L]を答えよ。

(2) X(分子量32.0)とY(分子量42.0)からなる混合気体があり、その平均分子量は34.8である。この混合気体におけるYのモル分率を答えよ。また、この混合気体が 0°C 、 $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水4.00 Lと接しているとき、水に溶けているYの物質量[mol]を答えよ。

(3) XとZを体積比9:16で混合した。0℃, 1.01×10^5 Paで2.00 Lの混合気体と、2.00 Lの水を、温度、圧力、容積を調節できる密閉容器に入れた。以下の文中の ~ にあてはまる数値を答えよ。

容器内を0℃, 2.02×10^5 Paで平衡状態にすると、水に溶けていない気体の体積は0.896 Lとなった。この気体0.896 Lに含まれているXとZの物質量の和は molである。

平衡状態で水に溶けていない気体0.896 Lに含まれているXの物質量を x [mol]とすると、水に溶けているXは $\frac{\text{イ}}{22.4} \times x$ [mol]で、密閉容器内のすべてのXの物質量は $\frac{\text{ウ}}{22.4}$ molである。よって、 x は molと求められる。

また、0℃, 1.01×10^5 Paで水1.00 Lに溶ける気体Zの体積は Lと求められる。

4 次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。 (配点比率 医：25%，工・応生：20%)

プラスチックは石油から人工的につくられる合成高分子材料の一つで、熱を加えると変形し、冷やしても変形が残る **ア** 性もち、容器や機械部品などに広く用いられている。実際に使用されているプラスチックには、柔軟性や耐候性を加えるために高分子化合物に低分子化合物の添加剤を加えているものが多い。

代表的な添加剤としてフタル酸エステル類が知られており、その一種にフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)がある(図1)。フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)は、無水フタル酸に2分子の2-エチルヘキサノールが反応し、^① **イ** 分子の水が取れることにより生成する。原料の一つである無水フタル酸は、*o*-キシレンを酸化したのち、得られる化合物を加熱することで合成される。もう一方の原料である2-エチルヘキサノール(G)は、以下の経路により合成される(図2)。まず、エタノール(A)が酸化により化合物Bに変換され、2分子のBが縮合することによりアルデヒドCが生成する。Cは **ウ** 付加によりブタナール(D)に変換される。2分子のDが縮合することによりアルデヒドEが生成し、**ウ** 付加によりEがFに変換された後、続いてFが **エ** {酸化；還元} されることによりGが生じる。

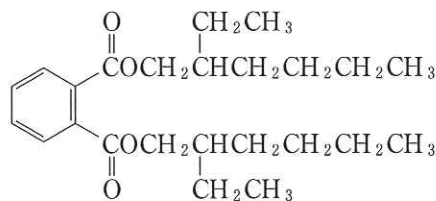


図1. フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)の構造式

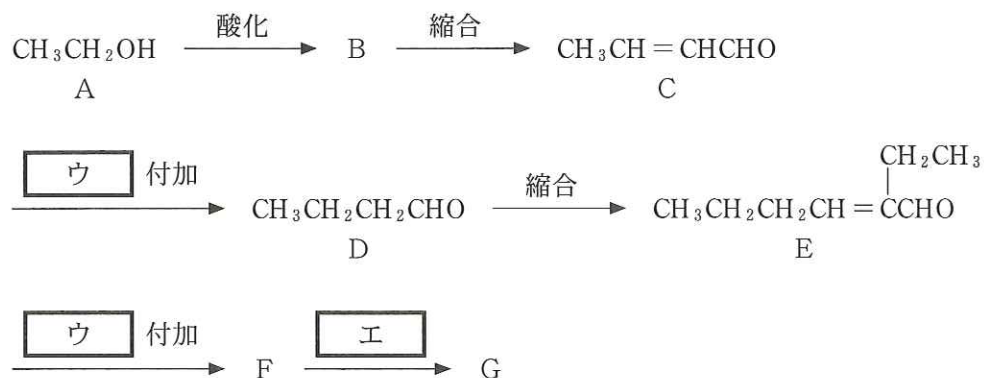


図2. 2-エチルヘキサノール(G)の合成

問 1. および にはあてはまる適切な語句を, には数値を答えよ。 は{ }内から適切な語句を選んで答えよ。

問 2. 下線部①について, 反応が完全に進行する場合, 100 g のフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)の合成に必要な無水フタル酸の質量(g)を求めよ。

問 3. *o*-キシレンには, いくつかの構造異性体が存在する。*o*-キシレン以外の, ベンゼン環をもつ構造異性体の構造式をすべて示せ。

問 4. 下線部②に関連して, 以下の設問に答えよ。

- (1) エタノールに濃硫酸を加え, 160~170 °C に加熱したときの化学反応式を示せ。
- (2) 化合物 B は, ヨードホルム反応に対して陽性である。B の化合物名を答えよ。
- (3) 化合物 B のヨードホルム反応の化学反応式を示せ。
- (4) 化合物 B をアンモニア性硝酸銀溶液に加えて穏やかに加熱すると, 銀が析出する。この反応の進行は化合物 B のどのような性質によるものか答えよ。
- (5) 硫酸水銀(II)を触媒にしてアセチレンに水を付加して生成する不安定化合物は, すぐに安定な異性体である化合物 B となる。この不安定化合物の構造式を示せ。

問 5. 化合物 C について, すべての立体異性体の構造式を示せ。

問 6. 化合物 F および G の構造式を示せ。なお, 不斉炭素原子が存在する場合には, その炭素原子の右上に*印を付して示せ。

5 次の文を読み、以下の問1から問6に答えよ。

(配点比率 工・応生：20%)

タンパク質は、生命を維持するために必須の天然高分子化合物である。タンパク質は、多数のアミノ酸が縮合したポリペプチドであり、その分子量は非常に大きい。そのため、タンパク質が水に溶けると1分子でコロイド粒子となり、その溶液はコロイド溶液^①の性質をもつ。

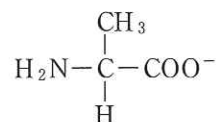
動物や植物の細胞内には多種類のタンパク質が存在している。細胞から目的とするタンパク質だけを分離して精製する場合には、それぞれのタンパク質の化学的な性質の違いを利用しながら段階的に分離する必要がある。そこで、動物の骨格筋細胞からあるタンパク質を精製するため、以下のような手順で実験を行った。

<実験>

- [I] 骨格筋細胞を細かくすりつぶしたのち、水とよく混ぜた。この懸濁液を遠心分離により沈殿物と上澄み液に分け、上澄み液をビーカーに集めた。
- [II] [I]で集めた上澄み液に酢酸^②を少しずつ加えてpHを変化させると、一部のタンパク質が沈殿した。遠心分離したのち、上澄み液を集めた。
- [III] [II]で集めた上澄み液に硫酸アンモニウム^③を加えてよく混ぜると、一部のタンパク質が沈殿した。これを遠心分離し、上澄み液を捨てて沈殿物を集めた。沈殿物に水を加えてよく混ぜたところ、沈殿物は溶解した。
- [IV] [III]の沈殿物の溶解液をセロハン(半透膜)^④でできた袋に入れ、水の入った大きなビーカー内にその袋を入れて一晩放置した。後日、セロハン袋内の溶液を試験管に移した。この溶液の成分を調べたところ、タンパク質が含まれていた。^⑤

問 1. 下線部①について、コロイド溶液を限外顕微鏡で観察すると、粒子が不規則に運動している様子が観察される。この運動を何というか答えよ。また、粒子が不規則に運動している理由を30字以内で答えよ。

問 2. 下線部②のようにpHを変化させることにより、タンパク質や、タンパク質を構成するアミノ酸の化学構造は変化する。アラニンは、あるpHの溶液中では以下のような構造をしている。この溶液にpH1まで酸(H⁺)を加えたときのアラニンの構造式を示せ。



問 3. 下線部③の現象を何というか答えよ。また、溶解していたタンパク質が沈殿した理由を40字以内で答えよ。

問 4. 下線部④について、以下の設問に答えよ。なお、使用したセロハンは分子量1万以下の分子が通過できるものとする。

(1) 下線部④の操作を何というか答えよ。

(2) 下線部④の操作において、セロハン袋内の分子量3万以上のタンパク質、硫酸イオン、水の物質量はどのように変化するか、それぞれについて下記の選択肢(a)~(c)から一つずつ選び、記号で答えよ。

(a) 減少する

(b) 増加する

(c) 変化しない

問 5. 下線部⑤の溶液の体積は10 mLであり、その中には精製されたタンパク質0.050 gが溶解していた。この溶液の浸透圧は、温度27°Cで 2.5×10^2 Paであった。精製されたタンパク質の平均分子量を求めよ。ただし、浸透圧 Π は、溶液のモル濃度 c と絶対温度 T に比例し、下の式のように表せる(ファンツホッフの法則)。ただし、 R は比例定数で、気体定数に等しい。

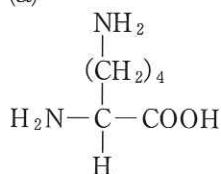
$$\Pi = cRT$$

問 6. 下線部⑤のタンパク質溶液の一部を別の試験管に取り、濃硝酸を加えて熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加えて塩基性になると橙黄色になった。以下の設問に答えよ。

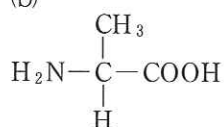
(1) この呈色反応を何というか答えよ。

(2) この反応に関わるアミノ酸を次の(a)~(d)から選び、記号で答えよ。

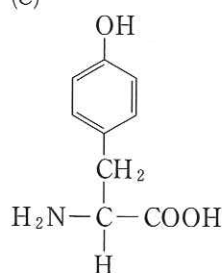
(a)



(b)



(c)



(d)

