

平成 25 年度 日本医科大学入学試験問題

[理 科]

受験番号	
------	--

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配布後、監督者の指示に従い、配布枚数の確認を行うこと。
(表紙を除き、問題冊子 25 ページ、うち 2 ページは計算用紙、解答用紙 物理 1 枚、化学 1 枚、
生物 1 枚)
落丁、乱丁、印刷の不鮮明の箇所があったら、手を挙げて監督者に知らせること。
4. 解答時間は 14 時 10 分から 16 時 10 分までの 120 分。
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. 机の上には、受験票と筆記用具および時計（計時機能のみ）以外は置かないこと。
6. 筆記用具は鉛筆、シャープペンシル、消しゴムのみとする。
(コンパス、定規等は使用できない。)
7. 止むを得ず下敷を使用する場合は、監督者の許可を得ること。
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および計算用紙は草稿や計算に自由に用いてよい。
10. 耳栓の使用はできない。
11. 携帯電話等の電源は必ず切り、鞆の中にしまうこと。
12. 質問、用便、中途退室など用件のある場合は、無言のまま手を挙げて監督者の指示に従うこと。
13. 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。
14. 退室時は、試験問題および解答用紙を裏返しにすること。

化 学

必要であれば，原子量として $H=1.00$ ， $C=12.0$ ， $N=14.0$ ， $O=16.0$ ， $Na=23.0$ ， $P=31.0$ ， $S=32.0$ を用いなさい。また， 0°C を 273 K とし，気体定数 R を $8.314\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。

[I] 下の文章を読んで，問いに答えなさい。気体は理想気体とみなしなさい。

オストワルト法では，次の①～③の過程を進めることによって(1)アンモニアを酸化して硝酸を製造する。

- ① アンモニアを空気と混合して約 800°C に加熱した白金網に通じると，白金が ア として作用して，水に溶けにくい無色の気体 A が生成する。
- ② 気体 A は，冷却した後，空気と接触させると，赤褐色の気体 B に変化する。
- ③ 気体 B を温水に吸収させると，硝酸が生じる。

こうして得られる濃度 60% 以上の硝酸を濃硝酸という。濃硝酸は無色の溶液であるが，光によって徐々に(2)溶液が黄色に変化するので，イ びんに保存される。

また，濃硝酸は，イオン化傾向が小さく塩酸や希硫酸には溶けない(3)銀を溶解する。しかし，鉄やニッケルはイオン化傾向が大きいにも関わらず，ウ となるため，濃硝酸に溶けない。

問 1 ア ～ ウ に入る適切な語句を書きなさい。

問 2 アンモニア分子が硝酸分子に酸化されるとき窒素原子の酸化数の変化量を数字で書きなさい。なお，酸化数が増加するときには＋の符号，減少するときには－の符号をつけなさい。

問 3 気体 A および B の化学式を書きなさい。

問 4 2.0 mol のアンモニアを原料として①→②→③と進めたとき，各過程の反応がそれぞれ完全に進行すると仮定すると，何 mol の硝酸が生成しますか。有効数字 2 桁で書きなさい。

問5 下線(1)においてアンモニアから硝酸が生成するときの反応熱は、 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の下で硝酸 1 mol あたり何 kJ ですか。ただし、各物質は下表に示した状態をとるものとし、必要ならば、表の生成熱の値を用いなさい。また、硝酸の水への溶解は考えないこととする。

表 各物質の生成熱

物質	生成熱 [kJ/mol]
アンモニア(気体)	46
気体 A	-90
気体 B	-33
硝酸(液体)	174
水(液体)	286

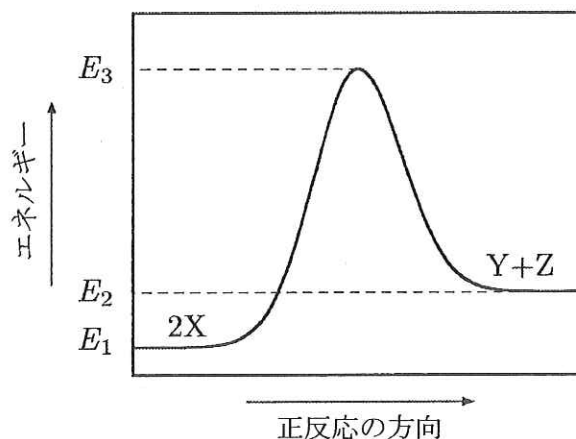
(25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)

問6 25°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の下で220 Lの体積を示すアンモニアをすべて硝酸に変化させたとき、質量パーセント濃度70%の硝酸は何 L 得られますか。 25°C における体積を有効数字2桁で書きなさい。ただし、70%硝酸の密度を 1.4 g/cm^3 (25°C)とする。

問7 下線(2)の変化において生じる無色の気体の化学式を書きなさい。

問8 下線(3)において主に起こる反応の反応式を書きなさい。

[II] 下の図は、ある気体の反応(1)について、反応経路とエネルギーの関係を示したものである。



図の中の E_1 は反応(1)の反応物(2X)がもつエネルギー、 E_2 は生成物(Y+Z)がもつエネルギー、 E_3 は活性化状態のエネルギーである。この反応の正反応と逆反応の速度定数を、それぞれ k_f および k_r とし、活性化エネルギーを E_{af} および E_{ar} とすると、

$$\log_{10} k_f = -\frac{E_{af}}{2.303RT} + \log_{10} A_f$$

$$\log_{10} k_r = -\frac{E_{ar}}{2.303RT} + \log_{10} A_r$$

の関係が成立する。ただし、 T は絶対温度、 R は気体定数、 A_f と A_r は定数であり、 E_{af} 、 E_{ar} 、 A_f 、 A_r は温度によって変化しないものとする。この反応について、図をもとにして問いに答えなさい。

問1 E_{af} を、 E_1 、 E_2 、 E_3 のうち必要な記号を用いて式で書きなさい。

問2 E_{ar} を、 E_1 、 E_2 、 E_3 のうち必要な記号を用いて式で書きなさい。

問3 反応熱を Q とし、熱化学方程式を $X = \frac{1}{2}Y + \frac{1}{2}Z + Q$ と定義すると、 Q はどのような式で表されますか。 E_1 、 E_2 、 E_3 のうち必要な記号を用いて書きなさい。

問4 280 K と 320 K において、正反応の速度のみを測定したところ、この温度上昇によって反応速度は 10.0 倍に増加した。 E_{af} は何 kJ/mol ですか。有効数字 3 桁で書きなさい。

問5 反応(1)の濃度平衡定数 K_c は次の式で表すことができる。

$$K_c = \frac{k_f}{k_r}$$

この関係を用いて $\log_{10} K_c$ を T , R , および問3で定義された Q を含む式で書きなさい。

問6 次のうち、反応温度を上げたときの変化として正しいものの番号をすべて書きなさい。

1. 平衡は右に移動するが、 K_c は変化しない。
2. 平衡は左に移動するが、 K_c は変化しない。
3. K_c は増加する。
4. K_c は減少する。
5. k_f と k_r は変化しない。
6. k_f は増加するが、 k_r は減少する。
7. k_f は減少するが、 k_r は増加する。
8. k_f と k_r はともに増加するが、その増加の割合は k_f の方が大きい。
9. k_f と k_r はともに増加するが、その増加の割合は k_r の方が大きい。
10. k_f と k_r はともに減少するが、その減少の割合は k_f の方が大きい。
11. k_f と k_r はともに減少するが、その減少の割合は k_r の方が大きい。

〔III〕 下の文章を読んで、問いに答えなさい。

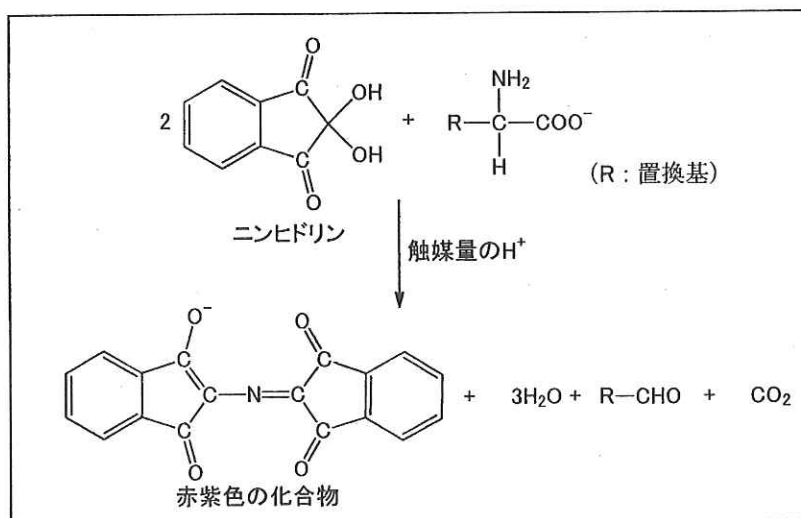
カルボン酸、アミン、アルコールはそれぞれ特徴的な官能基をもつ化合物であり、生体内においてもさまざまな役割を担っている。これらの化合物どうしが縮合して水を失うと、縮合の組合せの表に示すようなア～エの総称でよばれる化合物が生成する。

表 縮合の組合せ

	カルボン酸	アルコール	アミン
カルボン酸	ア	イ	ウ
アルコール	イ	エ	
アミン	ウ		

炭素、水素、酸素、窒素のみからなる化合物 A がある。1 mol の化合物 A に十分な水を加えて加水分解したところ、2 mol の水を消費して化合物 B、化合物 C、化合物 D がそれぞれ 1 mol ずつ生成した。これらの化合物 A、B、C、D は(1)～(5)の条件を満たすことがわかった。

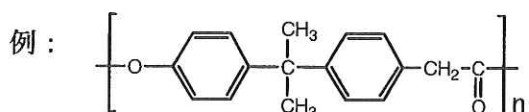
- (1) 化合物 A には表のイに含まれる結合が存在する。
- (2) 化合物 B をアジピン酸と縮合重合すると、ナイロン 66 (6,6-ナイロン) が得られた。
- (3) 化合物 C は窒素を含まず、その分子量は 116 であった。この 5.8 mg を完全に燃焼させたところ、二酸化炭素が 8.8 mg と水が 1.8 mg 生成した。
- (4) 化合物 C を 160°C に急熱したところ分子内で脱水し、表のアに分類される化合物に変化した。また、化合物 C にはシス・トランス異性体が存在した。
- (5) 化合物 D は α-アミノ酸であり、ニンヒドリンと反応して、赤紫色の化合物、水、アルデヒド、二酸化炭素を生じた。さらに、この反応により生じたアルデヒドを還元するとエチレングリコールが生じた。なお、ニンヒドリンは α-アミノ酸と以下のように反応する。



問1 表のア～エに入る適切な語句を書きなさい。

問2 化合物Bの名称を書きなさい。

問3 ナイロン66のメチレン基が連続した部分を1つのベンゼン環で置換すると、アラミド繊維とよばれる芳香族ポリアミドが得られる。アラミド繊維の繰り返し部分の構造式を例にならって書きなさい。



問4 化合物Cの分子式を書きなさい。

問5 化合物Cの名称を書きなさい。

問6 化合物Dの名称を書きなさい。

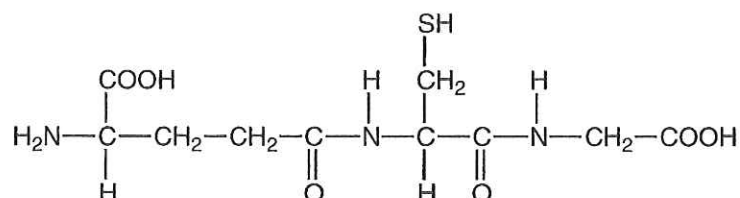
問7 化合物Dの構造式を書きなさい。

問8 化合物B, C, D間の縮合によって生じた結合を「—」で表すとき、化合物Aの構造に適合しない並び方の番号をすべて書きなさい。

1. B—C—D
2. B—D—C
3. C—B—D
4. C—D—B
5. D—B—C
6. D—C—B

[IV] 下の文章を読んで、問いに答えなさい。

生体内に広く存在するグルタチオンは、グルタミン酸、システイン、グリシンの3つのアミノ酸からなるペプチドであり、図のような構造をしている。



問1 グルタチオンが通常のペプチドと構造的に異なる点を50字以内で書きなさい。

問2 グルタチオンは抗酸化物質としてはたらき、細胞内では主に上図に示すような還元型として存在している。細胞内が酸化状態になるとグルタチオンは還元剤としてはたらき、自らは酸化型となる。還元型のグルタチオンが酸化型になったとき、新たに生成した結合の名称を書きなさい。

問3 グルタチオンの水溶液に以下の反応を行ったときの結果について、正しいものの番号をすべて書きなさい。

1. 水酸化ナトリウムの固体を加えて煮沸し、出てきた気体に湿らせた赤色リトマス紙を近づけると青色に変わった。
2. 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。
3. 水酸化ナトリウムの固体を加えて熱し、酢酸で中和した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると黒色沈殿が生じた。
4. フェーリング液を加えて熱すると、赤色沈殿が生成した。
5. 塩化鉄(III)水溶液を加えると青紫色に呈色した。
6. ヨウ素と水酸化ナトリウムを加えて温めると、黄色結晶が生じた。

問4 グルタミン酸、システイン、グリシンの等電点はそれぞれ3.22, 5.07, 5.97である。これら3つのアミノ酸について、pH 2, 4, 7の水溶液でそれぞれ電気泳動を行ったとき、陰極に移動するものをすべて書きなさい。移動するものがひとつもない場合は「なし」と書きなさい。

問5 pH 12の水溶液中でのグルタミン酸の電離状態はどうなっていますか。電荷がわかるように構造式を書きなさい。ただし、グルタミン酸の電離定数 K_a [mol/L] は、 6.5×10^{-3} 、 5.6×10^{-5} 、 2.1×10^{-10} である。

問6 1.0 gのグルタミン酸を100 mLのエタノールに加え、少量の濃硫酸を加えて加熱した。反応が完全に進行したのを確認し、エタノールを蒸発させた後、塩基性水溶液で硫酸を除いて生成物を得た。この生成物の構造式を書きなさい。また、理論的に最大何gの生成物が得られますか。有効数字2桁で書きなさい。