

日本医科大学

平成31年度 入学試験問題

理科問題用紙(後期)

試験時間	120分
問題用紙	物理 1～8頁
	化学 9～18頁
	生物 19～30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	
----	--

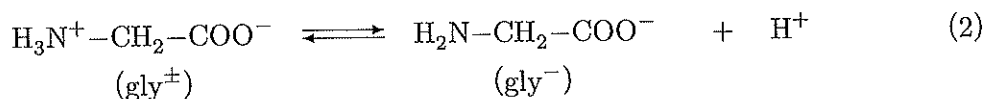
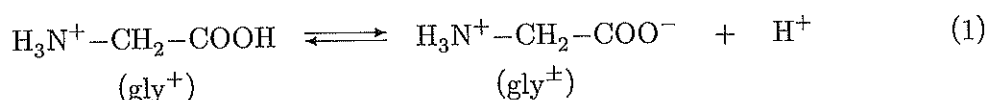
化 学

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
	Cu: 63.5	Ag: 108	Pt: 195	Au: 197			
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	$1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$						
0°C	273 K						
対数値	$\log_{10} 2 = 0.30$						
平方根	$\sqrt{2} = 1.41 \quad \sqrt{3} = 1.73 \quad \sqrt{5} = 2.24$						

[I] アミノ酸であるグリシンは塩基性を示すアミノ基と酸性を示すカルボキシ基をもつため、強酸である硫酸 H_2SO_4 とはグリシン硫酸塩をつくり、強塩基の水酸化ナトリウム NaOH とはナトリウム塩であるグリシンナトリウムを生じる。

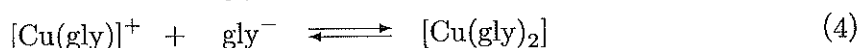
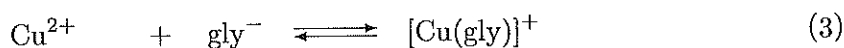
グリシン硫酸塩に含まれるグリシン陽イオン (gly^+) は水溶液中で電離平衡(1), (2)を生じる。なお、(1)の電離定数を $K_{a1} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, (2)の電離定数を $K_{a2} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ とする。



したがって、グリシン硫酸塩水溶液に水酸化ナトリウムを加えていくと、pHの上昇とともに、陽イオン (gly^+) が電離して ア イオン (gly^\pm) が生じ、それがさらに電離して陰イオン (gly^-) を生じる。

一方、グリシンナトリウム水溶液は、例えば、濃度が 0.10 mol/L のとき、溶液中の gly^+ の濃度が無視できる程度に小さく、 $\text{pH} = \text{ イ }$ を示す。よって、溶液中のグリシンのほぼすべてが gly^- として存在していると考えることができる。

gly⁻ が種々の金属イオンに配位結合するとグリシナト錯体ができる。いま、0.10 mol/L 硫酸銅(II)水溶液にグリシナトリウムを加えたら溶液の色が淡青色から濃青色に変化した。これを溶液 X とする。溶液 X の呈色は、溶液内で gly⁻ が ウ 原子と エ 原子によって銅(II)イオンに配位してグリシナト銅(II)錯体が生成する平衡が起こっていることを示している。銅(II)イオンと gly⁻ の反応は(3), (4)のように表され、(3)の平衡定数は $K_1 = 1.0 \times 10^8 \text{ (mol/L)}^{-1}$, (4)の平衡定数は $K_2 = 1.0 \times 10^7 \text{ (mol/L)}^{-1}$ である。



(3), (4)の平衡が生じた結果、溶液内には (a) Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{gly})]^{+}$ および $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$ の3種類の化学種が一定の割合で存在することになる。このとき、溶液中の銅(II)イオンの全濃度を C_{Cu} [mol/L] とおくと、

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{gly})]^{+} + [\text{Cu}(\text{gly})_2] \quad (5)$$

と表される。なお、(5)式では [] はモル濃度を表しており、錯体の化学式中の [] を省略して表記している。

また、溶液 X に硫酸を加えて pH を低下させると、グリシナト銅(II)錯体の生成反応(3), (4)と並行して(2)および(1)の逆反応が起こる。その結果、グリシナト銅(II)錯体の生成が抑制されるとともに、溶液 X 中の銅(II)イオンと錯体をつくっていないグリシン(余剰のグリシン)は溶液の pH に応じて gly⁻, gly[±], gly⁺ が様々な割合となって存在するようになる。ここで、余剰のグリシンの全濃度を C_g [mol/L] とおくと、

$$C_g = [\text{gly}^{-}] + [\text{gly}^{\pm}] + [\text{gly}^{+}]$$

と表される。 C_g の $1/\alpha$ が $[\text{gly}^{-}]$ であるとき、

$$[\text{gly}^{-}] = \frac{C_g}{\alpha}$$

と与えられるので、(5)式は、

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] \left(\boxed{\text{オ}} \right)$$

と表される。

以上の関係にもとづいて、任意の pH における溶液中の各化学種の濃度を知ることができる。溶液 X に硫酸を加えて pH を 2.40 にしたとき、 C_g が 0.32 mol/L であった。このとき、グリシナ錯体をつくっている銅(II)イオンは C_{Cu} の % である。また、溶液 X の pH を 9.60 にしたときに濃度が最も高い銅(II)イオンの化学種は であり、その濃度は mol/L になる。

溶液 X をかき混ぜながらおだやかに加熱して濃縮した後、室温で放置したところ、淡青色針状結晶が析出した。針状結晶を取り出して少量の水を加えておだやかに加熱したら、(b) ^{りんべん}鱗片状結晶に変化した。これら針状と鱗片状の結晶についてそれぞれ元素分析を行ったところ、組成は同じであった。また、鱗片状結晶は針状結晶よりも水に対する溶解度が小さかった。

銅(II)イオンはグリシン以外の配位子とは反応せず、銅(II)イオンとグリシンとの間では $[Cu(gly)]^+$ および $[Cu(gly)_2]$ だけが生じ、他の錯体は生じないものとする。また、溶液への物質の添加にともなう体積変化はないものとして問いに答えよ。

問 1 に適した語句を書け。

問 2 の pH の値を小数第 1 位まで求めよ。

問 3 および に入る元素記号を書け (順不同)。

問 4 を、 K_1 、 K_2 、 C_g および α を用いた式で表せ。

問 5 の値を有効数字 2 桁で求めよ。

問 6 に入る化学種を下線(a)の表記にしたがって答えよ。

問7 ク の濃度の値を有効数字2桁で答えよ。

問8 溶液 X から得られた2種類の結晶を構成するグリシナト銅(II)錯体は互いに幾何異性体であり、2種類の結晶の溶解度の違いは錯体の構造の差異にもとづく。下線(b)の鱗片状結晶を構成する錯体の構造式を書け。

[II] 床下計量天秤は、図のように天秤の下にフックをつけ、はかりたいものをワイヤーで吊り下げてその重さをはかることができる天秤である。天秤は、質量既知の分銅をフックに吊るしたときに正しい質量が表示されるように調整されている。まず、純粋な金属からなる金属片にワイヤーをつけてフックに吊り下げ、大気中で質量を測定したところ 241.1 g であった。次に、金属片をフックに吊ったまま、金属片の全体を図のように純水中に沈めた。金属片とワイヤーがビーカーに触れていないことと、金属片とワイヤーに泡が付着していないことを確かめ、天秤の表示を見ると 228.6 g であった。ワイヤーの質量と体積、および空気の質量は無視できるとする。実験はすべて 25.0°C で行われ、この温度における純水の密度を 1.00 g/cm^3 とし、問いに答えよ。なお、数値の答えは有効数字 3 桁で書け。

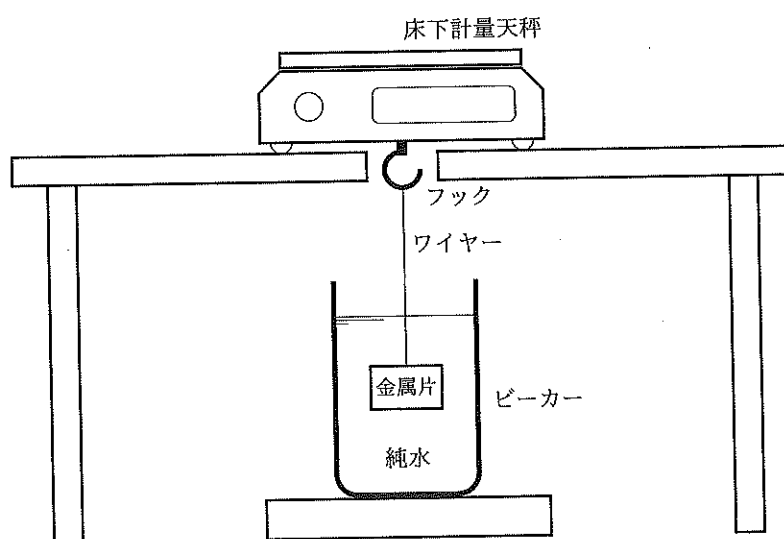


図 実験装置

表 金属の原子半径と原子量

金属	原子半径 r [cm]	r^3 [cm ³]	原子量
Cu	1.28×10^{-8}	2.10×10^{-24}	63.5
Ag	1.44×10^{-8}	2.99×10^{-24}	108
Pt	1.39×10^{-8}	2.69×10^{-24}	195
Au	1.44×10^{-8}	2.99×10^{-24}	197

問1 金属片の体積 [cm³] を求めよ。

問2 金属片の密度 [g/cm³] を求めよ。

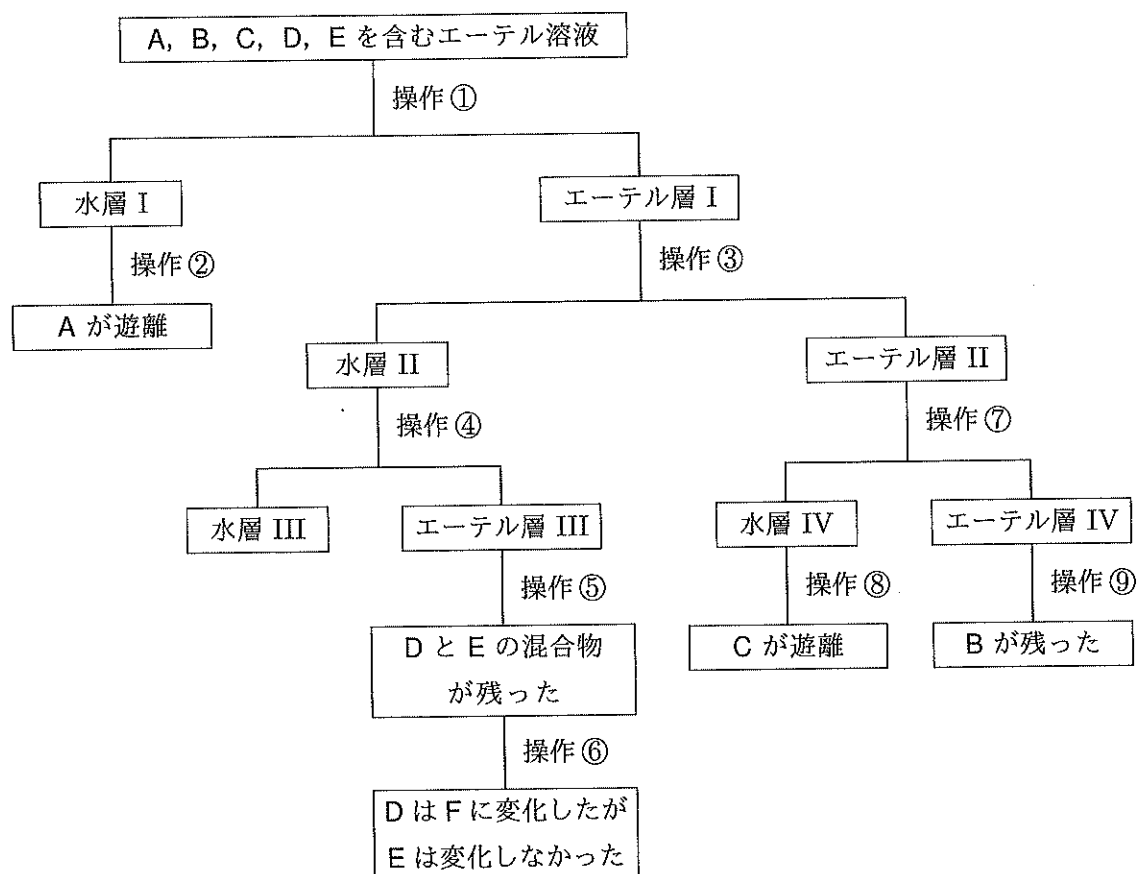
問3 金属片を純水から取り出して乾燥させ、200 g の純水に 70.3 g の塩化ナトリウムを溶かした溶液に、先と同様に沈めて重さを測定したところ 226.2 g であった。この塩化ナトリウム溶液の密度 [g/cm³] を答えよ。

問4 問3の溶液の塩化ナトリウムのモル濃度を答えよ。

問5 金属片を構成する金属は表に挙げた Cu, Ag, Pt, Au の4つの金属のうちの1つであり、これらの金属の結晶構造は全て面心立方格子である。表に書かれた数値を手がかりにして、これらの金属のうち最も密度の大きい金属、最も密度の小さい金属、そして実験に用いた金属片を構成する金属をそれぞれ元素記号で書け。

[III] 文章を読んで問いに答えよ。

化合物 A, B, C, D, E を溶解したエーテル溶液を分液漏斗に入れ、操作①～⑨によりこれらの分離を行った。A, B, C は一置換ベンゼンであり、D, E は官能基の結合位置のみが異なる二置換ベンゼンである。



操作①： 希 HCl 水溶液を加えて振とうした後、静置した。

操作②： 希 NaOH 水溶液で塩基性にした。

操作③： NaHCO_3 水溶液を加えて振とうした後、静置した。

操作④： 希 HCl 水溶液で酸性にし、エーテルを加えて振とうした後、静置した。

操作⑤： エーテルを除いた。

操作⑥： 約 230°C に加熱した。

操作⑦： 希 NaOH 水溶液を加えて振とうした後、静置した。

操作⑧： 希 HCl 水溶液で酸性にした。

操作⑨： エーテルを除いた。

水層 I の一部をとり、冷却しながら亜硝酸ナトリウム水溶液を加えた。この溶液を 2 つに分けた。(1)一方の溶液を加熱したところ、加水分解して C と窒素および塩酸が生成した。(2)もう一方の溶液に水層 IV の一部を加えたところ、赤橙色の化合物が生成した。

また、B, C, E に関して、次のような実験結果が得られた。

- B を Sn と HCl で還元すると水層 I に含まれる化合物になった。
- C はモノクロロベンゼンを高温・高圧下で NaOH 水溶液と反応させた後、酸性にすると得られた。
- E は *p*-キシレンを KMnO_4 で酸化すると得られた。

問 1 A~F を酸性物質・中性物質・塩基性物質に分類し、記号で答えよ。

問 2 下線部(1), (2)をそれぞれ反応式で示せ。

問 3 ベンゼンから B を合成するには 2 種類の酸を加える必要がある。それらの酸を化学式で答えよ。

問 4 A~F の名称を答えよ。

問 5 E と 1,2-エタンジオール(エチレングリコール)を重合して得られるポリエステル系合成繊維の平均分子量が 2.40×10^4 であるとき、この合成繊維 1 分子中の平均重合度を有効数字 3 桁で求め、このときのエステル結合の数を有効数字 2 桁で求めよ。

[IV] 文章を読んで問いに答えよ。

ポリビニルアルコールは一般的に、 を付加重合させた後、水酸化ナトリウム水溶液でけん化して合成する。ポリビニルアルコールは非常に高い親水性を有している。そのため液状のりやトイレタンクに入れる芳香洗剤の外装フィルムなどにも使われている。ポリビニルアルコールを水に溶けにくい合成繊維とするために、 で 化するとビニロンとなる。

ポリビニルアルコールを架橋したものは吸水性高分子としても期待されたが、その性能は不十分であった。その後、ポリアクリル酸ナトリウムを架橋したものが、紙おむつや土壌保水剤として実用化された。この高分子の吸水力は非常に高く、自重の数百倍の水を吸収して膨らむ。この高分子は乾燥した粉末状態では長い分子鎖がからみあっているが、吸水により高分子中の -COONa が電離すると どうしが電氣的に反発して網目が拡大し、すき間の多い構造となる。また、網目構造の内側は外側より 濃度が高くなり、 圧が大きくなるため、水が内側に する。

問1 ~ に適切な語句を入れよ。ただし、 には部分構造式を入れよ。

問2 ポリビニルアルコールを合成する際に、なぜビニルアルコールを原料とせずに を用いるのか説明せよ。

問3 110 g のポリビニルアルコールから 115 g のビニロンが得られた。ポリビニルアルコールのヒドロキシ基の何 % が反応したか、小数第 1 位まで求めよ。

問4 ポリアクリル酸ナトリウム架橋体による尿の吸収量は、純水の場合の吸収量よりも少ない。その理由を説明せよ。

問5 ポリアクリル酸ナトリウム架橋体を用いた紙おむつは、嘔吐物を吸収させるには不向きである。これは嘔吐物には固形物が含まれるからとは別の理由による。その理由を説明せよ。

