

# 奈良県立医科大学 後期

平成 30 年 度

試 験 問 題

## 理 科

(9 時 ~ 12 時)

### 【注 意】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中をみてはならない。
2. 試験科目、ページ、解答用紙数および選択方法は下表のとおりである。

科 目	ページ	解答用紙数	選 択 方 法
化 学	1 ~ 10	2 枚	左の3科目のうちから 2科目を選択せよ。
生 物	11 ~ 26	2 枚	
物 理	27 ~ 38	3 枚	

3. 監督者の指示に従って、選択しない科目を含む全解答用紙(7枚)に受験番号と選択科目を記入せよ。
  - ① 受験番号欄に受験番号を記入せよ。
  - ② 選択科目記入欄に選択する2科目を○印で示せ。

上記①、②の記入がないものおよび3科目を選択または1科目のみを選択した場合は答案全部を無効とする。
4. 解答はすべて解答用紙の対応する場所に記入せよ。
5. 物理を選択するものは、必要な計算等を解答用紙中の計算用余白で行え。採点の参考にする。
6. 試験開始後、問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁および解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせよ。
7. 解答用紙はいずれのページも切り離してはならない。
8. 解答用紙は持ち帰ってはならない。問題冊子は持ち帰ってよい。

# 化 学

化学の全問を通して、必要ならば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Na = 23.0

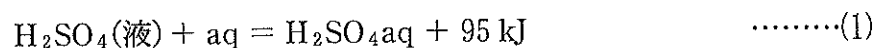
S = 32.0, Cu = 63.5

ファラデー定数： $9.65 \times 10^4$  C/mol

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23}$ /mol

【1】 硫黄を含む化合物に関する以下の文章を読んで、問1～問5の設問に答えよ。

硫黄は火山の噴気口や温泉の湧水口などで自然界に単体として存在している。この硫黄は、多くの元素と反応して硫化物をつくり、そのうち 硫化水素と二酸化硫黄<sup>(A)</sup>は、ともに無色で有毒な気体であり、還元性を示すとともに、水に溶けると弱酸性を示す。二酸化硫黄は触媒存在下で空気酸化され、硫酸を作る原料となる。濃硫酸を水で希釈する<sup>(B)</sup>反応は、以下の熱化学方程式(1)で表される。



希硫酸は鉛蓄電池の電解液として用いられる。充電、放電により硫酸の濃度が<sup>(C)</sup>変化するため、希硫酸の密度を調べることによって鉛蓄電池の充電状態を確認することができる。

- 問 1 下線部 (A) について、硫化水素と二酸化硫黄を混合したときに生じる反応の反応式を書け。また、どちらの化合物の還元性が強いのか、その化合物の名称を答えよ。
- 問 2 下線部 (B) について、濃硫酸の希釈により硫酸の標準溶液(注：濃度が正確な溶液)を調製するためには、希釈したのちに、濃度が正確に決定されている塩基性水溶液で滴定し、濃度を測定する必要がある。その理由を濃硫酸の性質に基づいて 30 字以内で答えよ。
- 問 3 下線部 (B) について、濃硫酸を希釈するときの正しい操作を 20 字以内で答えよ。また、その理由を化学的に 20 字以内で答えよ。
- 問 4 25℃の水 190 g に 25℃の濃度 98% の濃硫酸 10 g を溶解した。発生した溶解熱の 80% が水溶液の温度上昇に使われたとすると、水溶液の温度は何℃まで上昇するか。計算過程を示して整数で答えよ。ただし、水溶液の比熱は  $4.0 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  とし、硫酸濃度によらず一定とする。
- 問 5 下線部 (C) について、25℃において充電状態にある鉛蓄電池から電解液 19.60 g を取出し、水で希釈して 196.0 g とした。この希釈した電解液の硫酸濃度を固体の水酸化ナトリウムによる中和反応を用いて調べた。25℃の溶液に、乾燥した固体の水酸化ナトリウム 4.00 g を加えたところで中和点となり、溶液の温度は 45℃となった。
- ① この中和反応における中和熱はいくらか。計算過程を示して有効数字 2 ケタで答えよ。ただし、固体の水酸化ナトリウムの水への溶解熱は  $45 \text{ kJ}/\text{mol}$  であり、水溶液の比熱は  $4.0 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$  で一定、発生する熱は全て水溶液の温度上昇に使われたものとする。
  - ② 中和反応の結果から、鉛蓄電池内部の電解液の硫酸濃度を計算せよ。質量パーセント濃度として、小数第 1 位まで求めよ。
  - ③ この鉛蓄電池を電流 5.00 A で 2 時間 40 分 50 秒間放電した。放電後の硫酸濃度を計算せよ。質量パーセント濃度として、小数第 1 位まで求めよ。ただし、通電前の鉛蓄電池内に含まれる電解液の質量は 1568 g とする。

【2】 分子内にアゾ基を持つ化合物をアゾ化合物という。芳香族アゾ化合物は、染料や色素などとして広く用いられている。中和滴定の指示薬に用いるメチルオレンジも、アゾ化合物の一種である。メチルオレンジは、スルファニル酸(図1)を原料として合成されたジアゾニウム塩と、ジメチルアニリン(図1)をカップリングすることで合成される。

メチルオレンジ合成の実験操作を以下に示す。この文章を読んで、問1～問6の設問に答えよ。構造式は、図1にならって書け。

(操作)

操作1 炭酸ナトリウム水溶液にスルファニル酸を加えて加熱し、溶解させる。

操作2 操作1の溶液を氷でよく冷却しながら、亜硝酸ナトリウムを加える。続いて濃塩酸を加え、スルファニル酸をジアゾ化する。

操作3 ジメチルアニリンに酢酸を加えてよく混合し、操作2のジアゾニウム塩の溶液に加えて混合する。

操作4 操作3の溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にし、さらに塩化ナトリウムを加えてメチルオレンジを沈殿させたのち、ろ過して沈殿を回収する。

操作5 操作4で回収したメチルオレンジの沈殿を少量の熱湯に溶かしてすぐにろ過する。得られたろ液を冷却すると、メチルオレンジの結晶が析出する。

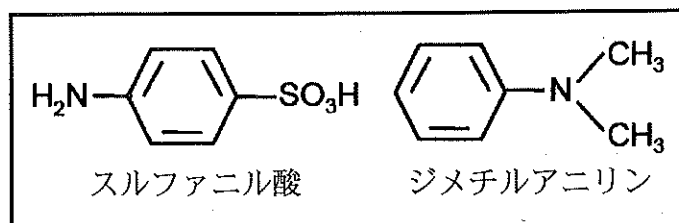
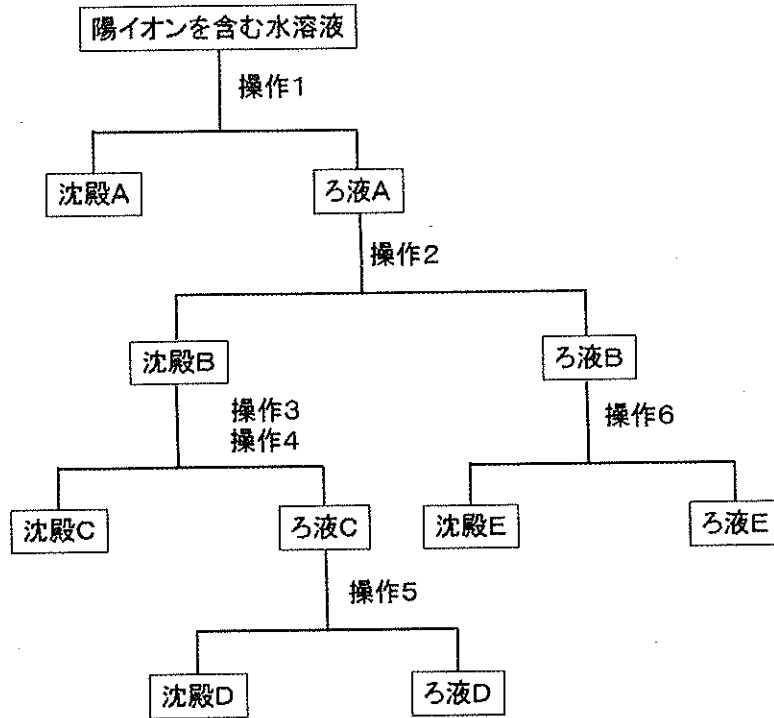


図1. 構造式

- 問 1 操作 2 のジアゾ化の反応式を書け。スルホ基はナトリウム塩になっているものとし、 $-\text{SO}_3\text{Na}$  の形で書け。反応式には構造式、示性式のどちらを用いてもよい。
- 問 2 操作 2 に関連して、一般にジアゾニウム塩は低温では安定に存在するが、温度が上がると分解する。スルファニル酸のジアゾニウム塩を含む水溶液を温めた時に生じる分解反応の化学反応式を書け。スルホ基はナトリウム塩になっているものとし、 $-\text{SO}_3\text{Na}$  の形で書け。反応式には構造式、示性式のどちらを用いてもよい。
- 問 3 操作 5 は再結晶と呼ばれる操作であり、混合物から純物質を得るために行う操作である。再結晶とはどのような原理に基づいた操作か、70 字以内で説明せよ。
- 問 4 メチルオレンジの構造式を書け。スルホ基はナトリウム塩になっているものとし、 $-\text{SO}_3\text{Na}$  の形で書け。
- 問 5 スルファニル酸 5.20 g、ジメチルアニリン 2.42 g を用いてメチルオレンジを合成した。操作 5 の終了後、乾燥させたメチルオレンジの重量を測定すると 3.27 g であった。化学反応はすべて完全に進行したと仮定すると、理論的に得られるメチルオレンジの何%が回収されたか、計算過程を示し、有効数字 2 ケタで答えよ。ただし、スルファニル酸とジメチルアニリン以外の反応物は十分量使用したものとする。また、メチルオレンジのスルホ基はナトリウム塩になっているものとする。
- 問 6 酢酸を水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定するときには、メチルオレンジは指示薬として使用できない。その理由を 70 字以内で説明せよ。

【3】  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  の5つの陽イオンを含む水溶液がある。以下の図で示される操作1～6により、これら陽イオンの分離・検出を試みた。問1～問8の設問に答えよ。

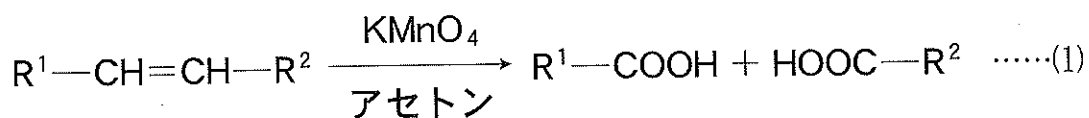


- 操作1 塩酸を加えて酸性にし、 を通じる。
- 操作2 アンモニア水を加えて塩基性にし、 を通じる。
- 操作3 希硝酸を加えたのち、加熱して沈殿を溶解する。
- 操作4 水酸化ナトリウム水溶液を過剰量加えたのち、冷却する。
- 操作5 塩化アンモニウム水溶液を加えたのち、加熱濃縮する。
- 操作6 酢酸を加えて中性にしたのち、クロム酸カリウム水溶液を加える。

- 問 1 沈殿 A, C, E の化学式と色を記せ.
- 問 2 ア に該当する物質の化学式を記せ.
- 問 3 操作 4 で水酸化ナトリウム水溶液を過剰量加えるのはなぜか, その理由を簡潔に説明せよ.
- 問 4 沈殿 C を硝酸で溶かした溶液にチオシアン酸カリウム水溶液を加えると, 溶液の色が変化する. 何色に変化するか記せ.
- 問 5 操作 5 によって沈殿が生じる反応の反応式を記せ.
- 問 6 沈殿 D に塩酸を加えたときに生じる反応の反応式を記せ.
- 問 7 沈殿 E を水洗いしたのち, 塩酸に溶かした溶液を白金線の先につけてガスバーナーの外炎に入れると, 何色の炎色反応を示すか記せ.
- 問 8 最初に含まれていた 5 つの陽イオンのうち, 溶液 E に多く含まれる陽イオンを記せ.

【4】 生物の体内で作られて体外に分泌され、他の個体の行動や発育に影響を与える化学物質をフェロモンと呼ぶ。特に昆虫のフェロモンは、数多くの昆虫種について化学構造の解明が進められており、その一部は化学合成され、人体や生態系に悪影響を及ぼさない農薬として利用されている。以下の文章には、1961年にドイツ人化学者ブテナントにより構造が決定された、カイコガの性フェロモンであるボンピコールと、ボンピコールを出発物質とする反応について書かれている。文章を読み、問1～問7の設問に答えよ。

- ・ボンピコールおよび化合物A～Eは炭素、酸素、水素のみで構成される有機化合物であり、いずれも不斉炭素を持たず、炭素鎖に分岐構造を持たない。
- ・ボンピコールは分子量238の有機化合物であり、二重結合を2つ持つ。
- ・ニッケルを触媒としてボンピコールと水素を反応させたのち、過マンガン酸カリウムを反応させると、パルミチン酸が生成する。
- ・ボンピコールに酢酸と濃硫酸を加えて加熱すると、エステル結合を持つ化合物Aが生成する。
- ・アセトン中で化合物Aに過マンガン酸カリウムを反応させると(1)に書かれた反応が進行し、化合物B、C、Dが1：1：1の物質質量比で生成する。化合物BとDは1価の酸、化合物Cは2価の酸である。



( $-R^1$ ,  $-R^2$ は炭化水素基を表している)

- ・化合物Bは飽和脂肪酸であり、化合物B 176 mg を水 25.0 mL に溶解した溶液を中和するには、0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 20.0 mL を要する。
- ・化合物Cは還元性を持ち、1分子あたり2個の電子を酸化剤に与えることができる。化合物C 180 mg を希硫酸 25.0 mL に溶解し、0.0500 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液で滴定すると、16.0 mL を加えたときに終点に達する。



- ・化合物 **D** を水酸化ナトリウム水溶液と反応させたのち、希塩酸で酸性にすると、化合物 **E** と酢酸が生成する。
- ・化合物 **E** 47.0 mg を完全燃焼させると、二酸化炭素 110.0 mg と水 45.0 mg が生成する。

問 1 化合物 **B** の示性式を書け。

問 2 化合物 **C** の化合物名を書け。

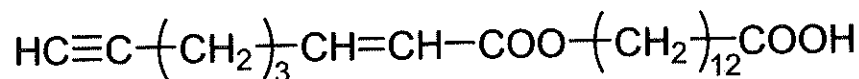
問 3 下線部 ① で進行する反応の反応式を書け。

問 4 下線部 ① において、滴定の終点はどのようにして決めればよいか、40 字以内で説明せよ。

問 5 化合物 **E** の組成式を書け。導出過程も示せ。

問 6 ボンピコールの示性式を、不飽和結合の位置や炭素骨格の構造がわかるように、例にならって書け。また、示性式から考えられる立体異性体は何種類存在するか書け。

(例)



問 7 フェロモンは極めて微量で生理活性を示す。ブテナントは問 6 のすべての立体異性体を化学合成し、それぞれについて、オスのカイコガへの生理活性(誘引作用)を調べた。その結果、1 種類だけが高い生理活性を示し、ボンピコールの立体構造が決定された。ボンピコール 1.0 mg を有機溶媒 1.0 L に溶かしたのち、さらに  $10^{12}$  倍希釈した溶液を先端に付着させたガラス棒をオスに近づけると、生理活性を示した。ガラス棒には溶液が 0.020 mL 付着していたものと仮定し、このガラス棒の表面に存在するボンピコール分子の数を、有効数字 2 ケタで算出せよ。

【5】 セルロースに関する次の文章を読んで、問1～問7の設問に答えよ。

セルロースは植物の細胞壁の主成分で、自然界に最も多く存在する生体高分子である。デンプンとは対照的に、ヒトはセルロースを食しても栄養にすることができないが、反面、セルロースは様々な繊維の原料として使用することができる。トリニトロセルロースは、セルロースに濃硝酸と濃硫酸の混合物を反応させて得られる。そのフィルムは強度が高いが、着火すると激しく燃焼する性質がある。水酸化銅(Ⅱ)を濃アンモニア水に溶かして得られる深青色の溶液にセルロースを溶かすと粘性の大きなコロイド溶液となる。これを細孔から希硫酸中に押し出すと、再生繊維、銅アンモニアレーヨンが得られる。セルロースを無水酢酸と反応させると、セルロースのヒドロキシ基がすべてエステル化されて、トリアセチルセルロースが生成する。一部を加水分解して得られるジアセチルセルロースはアセトンに溶解でき、この溶液を細孔から空気中に押し出して乾燥させると、アセテート繊維ができる。他方、セルロースに対して別の脂肪酸がエステル結合したセルロースエステルが合成され、繊維としてのみならず、樹脂としても使用される。さらに近年、セルロースナノファイバーやその複合体が、金属や炭素繊維に置き換わる材料として、また環境に負荷を与えない材料として注目されている。

- 問 1 下線部 ① について，その理由を 40 字以内で具体的に説明せよ。
- 問 2 下線部 ② に関連して，セルロースは水に溶解しない。その化学的な理由について，官能基や結合様式の特徴にも触れて 90 字以内で詳しく答えよ。
- 問 3 下線部 ③ について，水酸化銅(II)を濃アンモニア水に溶かしたときの反応式をかけ。また，深青色を示すイオンの名称を記せ。
- 問 4 下線部 ③ に関連して，セルロースが溶解した状態では，2 位と 3 位の炭素に結合したヒドロキシ基がともに塩基性溶液中で  $H^+$  を解離してアルコキシド ( $R-OH \rightarrow R-O^- + H^+$ ) となり，そしてこの二つのアルコキシドと二つのアンモニア分子が銅(II)イオン 1 つに配位した状態になることが知られている。このとき，一つのグルコース単位について，アルコキシドとアンモニア分子が銅(II)イオンに配位する状態を図示せよ。グルコース単位は，図 1 に記す構造式例にならってかけ。

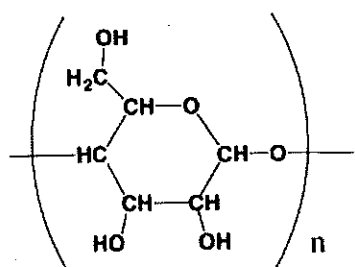


図 1. セルロースのグルコース単位の構造式例

- 問 5 下線部 ③ に関連して，溶解させる前の分子量  $1.24 \times 10^7$  のセルロース 1 分子には，理論上いくつの銅(II)イオンが配位しうるか，有効数字 3 ケタで答えよ。
- 問 6 セルロース 162 g を用いて，(a) ジニトロセルロース，(b) ジアセチルセルロースを合成した場合，理論上どれだけ生成するか，質量を有効数字 3 ケタで答えよ。
- 問 7 下線部 ④ に関連して，セルロース 162 g に対して，無水酢酸と無水プロピオン酸の混合物を反応させた。セルロースの水酸基のうち 10.0 % に酢酸がエステル結合し，70.0 % にプロピオン酸がエステル結合した場合，得られる樹脂の質量を計算して，有効数字 3 ケタで答えよ。