

横浜市立大学

5 3 5 4 5 5 【医学科】

理科問題

(平成 31 年度)

【注意事項】

1. この問題冊子は「理科」である。
2. 理科は2科目を解答すること。試験時間は2科目合計で180分である。
3. 試験開始の合図まで、この問題冊子を開いてはいけない。ただし、表紙はあらかじめよく読んでおくこと。
4. 試験開始後すぐに、以下の 5. に記載されていることを確認すること。
5. この問題冊子の印刷は1ページから19ページまであり、解答用紙は問題冊子中央に9枚はさみこんである。

科目	問題	解答用紙
物理	1ページから6ページ	3枚 (53-1, 53-2, 53-3)
化学	7ページから12ページ	3枚 (54-1, 54-2, 54-3)
生物	13ページから19ページ	3枚 (55-1, 55-2, 55-3)

6. 問題冊子に落丁、乱丁、印刷不鮮明な箇所等があった場合および解答用紙が不足している場合は、手をあげて監督者に申し出ること。
7. 試験開始後、解答する科目の解答用紙の所定欄に、受験番号と氏名を記入すること（1枚につき受験番号は2箇所、氏名は1箇所）。
8. 解答は必ず解答用紙の指定された箇所に記入すること。解答用紙の裏面に記入してはいけない。
9. 解答する科目の問題番号に対応した解答用紙に解答していない場合は、採点されない場合もあるので注意すること。
10. 解答する字数に指定がある場合は、句読点も1字として数えること。英数字を記入する場合は、1字分のマス目に2文字まで記入してよい。
11. 問題冊子の中の白紙部分は下書き等に使用してよい。
12. 解答用紙を切り離したり、持ち帰ってはいけない。解答しない科目の解答用紙も提出すること。
13. 試験終了時刻まで退室を認めない。試験中の気分不快やトイレ等、やむを得ない場合には、手をあげて監督者を呼び、指示に従うこと。
14. 試験終了後は問題冊子を持ち帰ること。

54 化学

7 ページから 12 ページ

【補足説明】

科 目	化学
問題番号	〔 I 〕 (4) (カ)
内 容	<p>「二酸化窒素と四酸化二窒素の物質量の比」とは、</p> $\frac{\text{二酸化窒素の物質量}}{\text{四酸化二窒素の物質量}}$ <p>である。</p>

〔 I 〕 下記の問いに答えなさい。ただし、計算を含む問題は途中の計算式も示し、有効数字2桁で答えなさい。

化学反応が起こるためには、反応物の分子どうしが衝突する必要がある。そのため、分子が移動しやすい気体は一般に反応速度が大きくなる。また、(A)一般に反応速度は温度を上げると飛躍的に大きくなるが、これは衝突回数の増加だけでは説明できない。(B)触媒は化学反応を促進する物質であるが、どんな反応にも同じ物質が対応できるとは限らない。化学反応は一方向に進む場合もあれば、(C)二酸化窒素と四酸化二窒素のように(D)平衡状態をとるものもある。

(1) 下線部(A)について温度上昇に伴い反応速度が飛躍的に大きくなる理由を述べなさい。
図を含めても良いが、その場合は図に説明を必ず入れなさい。

(2) 下線部(B)の触媒のはたらきについて以下の3つの用語をすべて用いて説明しなさい。
図を含めても良いが、その場合は図に説明を必ず入れなさい。触媒を記号で表す場合はMを用いなさい。

【用語】 反応熱 反応中間体 化学平衡

(3) 下線部(C)について以下の実験を行った。設問に答えなさい。

【実験】 ふたまた試験管(右下図)を用い、濃硝酸と銅片を反応させ、二酸化窒素を発生させた。発生した二酸化窒素は塩化カルシウムが入っている試験管で捕集した。

(ア) 濃硝酸と銅片をふたまた試験管に入れる手順として最も適した記述を【選択肢 I】から選び記号で答えなさい。また、ふたまた試験管内で濃硝酸と銅片を反応させる際の手順として適した記述を【選択肢 II】から選び記号で答えなさい。さらに、選択肢 I と II の手順を選んだ理由を述べなさい。

【選択肢 I】

- ① 濃硝酸をふたまた試験管のくぼみのある方に入れてから銅片をくぼみのない方に入れる。
- ② 濃硝酸をふたまた試験管のくぼみのない方に入れてから銅片をくぼみのある方に入れる。
- ③ 銅片をふたまた試験管のくぼみのある方に入れてから濃硝酸をくぼみのない方に入れる。
- ④ 銅片をふたまた試験管のくぼみのない方に入れてから濃硝酸をくぼみのある方に入れる。

【選択肢Ⅱ】

- ① ふたまた試験管中の銅片を濃硝酸に入れる。
- ② ふたまた試験管中の濃硝酸を銅片に入れる。

(イ) 塩化カルシウムは乾燥剤として入れている。冷水と二酸化窒素の反応式を示しなさい。

(4) 下線部(D)に関する以下の記述を読み、設問に答えなさい。

二酸化窒素と四酸化二窒素は、 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ の平衡状態をとる。容積が10.0 Lの容器に二酸化窒素を0.500 mol封入し、273 Kに保った。平衡に達した後、二酸化窒素の量を測定したところ0.040 molであった。気体はそのままにし、容器の温度を292 Kにしたところ、濃度平衡定数 K_c は330 L/molであった。なお、容器の体積は変化しないものとする。

(ア) 273 Kにおける四酸化二窒素の物質量を答えなさい。

(イ) 273 Kにおける濃度平衡定数 K_c を答えなさい。

(ウ) 熱化学方程式 $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 + Q$ について正しい内容を示している記号を選択肢から選びなさい。また、選んだ理由も述べなさい。

【選択肢】 ① $Q > 0$ ② $Q = 0$ ③ $Q < 0$

(エ) 平衡に達した後の二酸化窒素の量(上記の0.040 mol)を求めるには、いくつかの実験または測定方法がある。その中の1つについて、簡潔に説明しなさい。

(オ) 292 Kにおける圧平衡定数 K_p を答えなさい。なお、気体は全て理想気体としてあつかえるものとする。気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ として計算しなさい。

(カ) 292 Kで平衡状態に達した気体にアルゴンを加えた。二酸化窒素と四酸化二窒素の物質量の比はアルゴン注入前の平衡状態に比べどのようになるか。選択肢から正しいものを選び記号を答えなさい。また、選んだ理由も述べなさい。

【選択肢】 ① 大きくなる ② 変わらない ③ 小さくなる

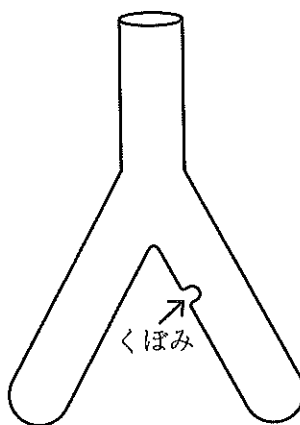


図 ふたまた試験管

〔Ⅱ〕 下記の問いに答えなさい。

(1) 次の文章を読み、下記の問いに答えなさい。ただし、原子量は、 $H = 1.0$ 、 $C = 12$ 、 $O = 16$ とする。

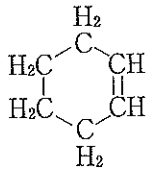
- ・化合物 **A** はエステル結合を2つ有し、アルカリ加水分解すると、3つの化合物 **B**、**C**、**D** を等しい物質で生じた。
- ・化合物 **B** は不飽和結合を含む第二級アルコールで、不斉炭素原子を有し、炭素、水素、酸素のみからなる。(A)化合物 **B** 10.0 mg を完全燃焼させると、二酸化炭素 26.2 mg、水 8.6 mg が生成した。
- ・化合物 **B** は酢酸の付加を受けないが、ニッケル触媒の存在下で水素と反応し、分子量 100 以下の第二級アルコール **E** を生じた。化合物 **E** は不飽和結合を有さず、また、化合物 **E** に立体異性体は存在しない。
- ・化合物 **C** は二価カルボン酸(分子量 166)で、ニッケル触媒と水素を作用させる反応は、常圧では進行しないが、高圧にすると分子量 172 の化合物 **F** が立体異性体の混合物として得られた。化合物 **F** は不斉炭素原子を有さない。
- ・化合物 **D** は不飽和結合を有する分子量 98 の第三級アルコールで、不斉炭素原子を含んでいる。化合物 **D** にニッケル触媒と水素を作用させると、分子量 100 の第三級アルコール **G** を経て、不斉炭素原子を有さない第三級アルコール **H** (分子量 102)が生じた。
- ・(B)化合物 **D** は硫酸水銀(Ⅱ)の存在下で水を付加させると少量のアルデヒドと共にケトンも生成した。

(ア) 下線部(A)の実験などから、化合物 **B** 10.0 mg に含まれる成分元素の質量をそれぞれ答えなさい。さらに化合物 **B** の分子式と分子量を答えなさい。数値は小数第2位まで示すものとし、計算の過程も示すこと。

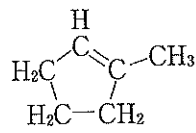
(イ) 化合物 **A**～**H** の構造式を書きなさい。立体異性体がある場合は、考えられるものを1つ答えなさい。また、全ての不斉炭素原子を*で示しなさい。

(ウ) 下線部(B)におけるケトンとアルデヒド化合物の構造を示しなさい。さらにその反応機構を説明しなさい。

(2) 以下の化合物 **X**, **Y** を, 2~3 段階の反応によって区別する方法を 100 文字以内で答えなさい。



X



Y

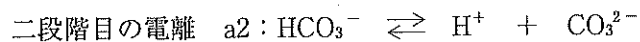
〔Ⅲ〕 次の文章を読み、下記の問いに答えなさい。ただし、化学種 R のモル濃度は $[R]$ と表しなさい。必要な場合、次の数値を用いなさい。 $\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 7 = 0.845$

大気中の水には二酸化炭素 CO_2 が溶解し炭酸 H_2CO_3 を生じるため、雨水は、酸性雨の原因物質が含まれなくても、酸性に偏ることが知られている。 CO_2 が飽和した雨水の pH (25℃) は、以下の考察によって求められる。

水中の炭酸は以下の二段階で電離する。



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L (25}^\circ\text{C)} \quad \dots \text{①}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L (25}^\circ\text{C)} \quad \dots \text{②}$$

ここで、25℃の閉空間(炭酸が補給されない状態)における化学種の存在割合と pH の関係を考える。化学種の存在割合は次の式で与えられるとすると、 HCO_3^- の存在割合と pH の関係は図のようになる。

$$\text{化学種の存在割合} = \frac{[\text{化学種}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

(化学種は H_2CO_3 , HCO_3^- , または CO_3^{2-})

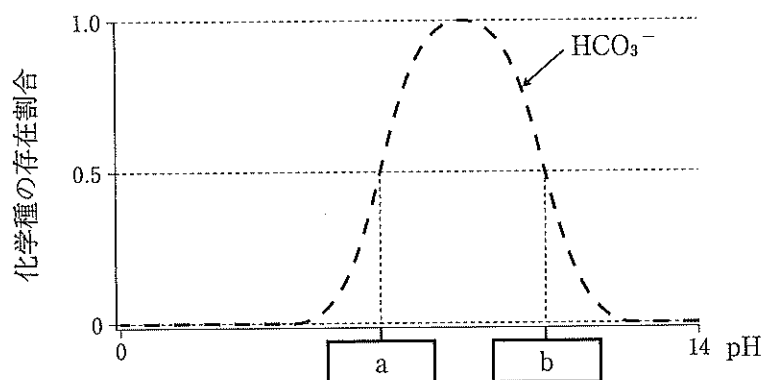


図 炭酸の電離における HCO_3^- の存在割合と pH の関係

溶液中では式③の電気的中性条件が成り立つ。

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \dots \text{③}$$

実際の雨水は常に二酸化炭素と接しているため、炭酸が補給される状態にある。一定の温度で気液平衡に達しているとする、雨水に含まれる炭酸の濃度はヘンリーの法則に従う。すなわち、大気中の二酸化炭素の分圧 P_{CO_2} に依存し、式④に示す通り一定 ($C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ mol/L) と考えられる。

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = P_{\text{CO}_2} \times K'_{\text{CO}_2} = C_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \dots\text{④}$$

ここで K'_{CO_2} は CO_2 のヘンリー定数を示し、 25°C で $K'_{\text{CO}_2} = 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{atm})$ ($1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) である。式①、式②、および式④から表される $[\text{HCO}_3^-]$ と $[\text{CO}_3^{2-}]$ を式③に代入すると、式⑤が得られる。

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{a}1} \times C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{[\text{H}^+]} + \frac{2 \times K_{\text{a}1} \times K_{\text{a}2} \times C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{[\text{H}^+]^2} + [\text{OH}^-] \quad \dots\text{⑤}$$

(A)酸性条件下において、式⑤の第2項と第3項は第1項に比べて無視できる。したがって、式⑥の近似式が得られ、(B) CO_2 が飽和した雨水の pH の値を計算できる。

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{a}1} \times C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{[\text{H}^+]} \quad \dots\text{⑥}$$

(1) 図について以下の問いに答えなさい。

(ア) HCO_3^- の存在割合が 0.5 になる pH は、 と の 2 点ある。
 と の pH における H_2CO_3 と CO_3^{2-} の存在割合を小数第 1 位まで求めなさい。ただし、導出過程も示すこと。

(イ) H_2CO_3 と CO_3^{2-} の存在割合と pH (0 ~ 14) の関係を書き入れなさい。ただし、 H_2CO_3 は実線(—)で、 CO_3^{2-} は点線(……)で示しなさい。

(ウ) 空欄 と に入る適切な pH 値を小数第 1 位まで求めなさい。ただし、導出過程も示すこと。

(2) 下線部(A)の理由を説明しなさい。

(3) 2018 年の大気中の二酸化炭素のモル分率(410 ppm)を用いて、下線部(B)の値を有効数字 2 桁で答えなさい。ただし、導出過程も示すこと。なお、1 ppm は 10^{-6} を表す。

(4) 二酸化炭素を含んだ酸性の雨水は天然に存在する石灰岩と反応し、鍾乳洞や鐘乳石を形成する。石灰岩の主成分と雨水との反応式を記し、鍾乳洞および鐘乳石のそれぞれの生成過程を述べなさい。