

化学基礎・化学（後期日程）

（注 意 事 項）

1. 試験開始までに表紙の注意事項をよく読んでください。
2. 試験開始の合図があるまで、この冊子を開いてはいけません。
3. 試験開始の合図があったら、すぐに用紙の種類と枚数を確かめ、受験番号をすべてに記入してください。
 - 表紙（この用紙） 1枚
 - 化学基礎・化学その1 1枚
 - 化学基礎・化学その2 1枚
 - 化学基礎・化学その3 1枚
4. 配付された用紙の種類や枚数が異なる場合や印刷が不鮮明な場合は、手を挙げて監督者に知らせてください。
5. 答えは、特に指定がなければ、解答欄に記入してください。
6. 試験終了後、すべての用紙を回収します。上から（表紙）、（化学基礎・化学その1）、（化学基礎・化学その2）、（化学基礎・化学その3）の順に、おもて面を上にしてひろげた状態で用紙の上下をそろえて4枚重ねてください。異なる科目の答案用紙が混入しないように注意してください。
7. 問題用紙の余白や裏面を草案に使用しても構いませんが、採点の対象にはなりません。

- 特に断りがなければ、次の数値を使用しなさい。

元 素	H	C	N	O	Na	S	K	Fe	Zn	I
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	23.0	32.1	39.1	55.9	65.4	126.9

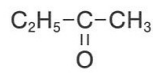
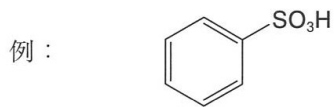
アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

標準状態（ 0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）での気体 1 mol の体積 22.4 L

ファラデー定数 $9.65 \times 10^4 \text{ C} / \text{mol}$

気体定数 $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

- 気体は、特に指定がなければ、理想気体として取り扱いなさい。
- 有機化合物の構造式は、特に指定がなければ、次の例にならって簡略化した構造式で書きなさい。



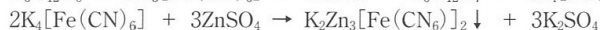
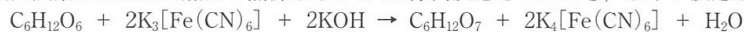
受 験 番 号

問題1 グルコースの定量法に関する次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

血しょう（血漿）中のグルコース濃度（血糖値）が空腹時 126 mg/dL、摂食時 200 mg/dL を超えると糖尿病の疑いがある。血糖値は、かつて、①酸化還元滴定を利用して測定されていたが、現在では常温で②酵素反応を利用した測定法が臨床検査に広く用いられている。

問1 下線部①について、具体的な方法を下に示す。

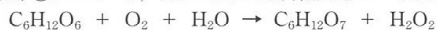
血漿 0.100 mL を水酸化カリウムと硫酸亜鉛を含む溶液で 10.0 mL に希釈し、加熱により妨害物質を除去後、 $K_3[Fe(CN)_6]$ を含む検出試薬を 2.00 mL 加えて煮沸しながら 20 分間反応させたとき、以下の反応が起こる。



次に残存した $K_3[Fe(CN)_6]$ にヨウ化カリウム溶液を加えてヨウ素 I_2 を生成させる。最後に微量検体用のビュレットを用い、チオ硫酸ナトリウムを滴定試薬としてヨウ素滴定を行なう。なおチオ硫酸イオン $S_2O_3^{2-}$ による還元反応の半反応式は $2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$ である。

- (1) $K_3[Fe(CN)_6]$ と $K_4[Fe(CN)_6]$ における鉄 Fe の酸化数を答えなさい。
- (2) $K_3[Fe(CN)_6]$ とヨウ化カリウムからヨウ素が生成する反応式を答えなさい。
- (3) ヨウ素滴定の反応式を答えなさい。また、使われる指示薬と終点での色の変化を説明しなさい。
- (4) 検出試薬として $2.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $K_3[Fe(CN)_6]$ を、滴定試薬として $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の $Na_2S_2O_3$ を用いたところ、滴定の終点までに加えた滴定試薬の量は 0.560 mL であった。当初の検体中のグルコース濃度を計算の過程も示し、有効数字 3 桁、mg/dL の単位で求めなさい。検体中で反応に影響する物質はグルコースだけであったと仮定する。

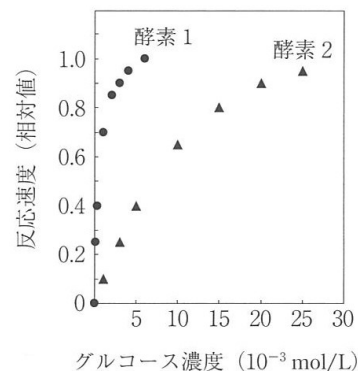
問2 下線部②について、用いられる酵素反応の一例を示す。



- (1) この反応について、下記の文章の空欄（A）と（B）にあてはまる語句を答えなさい。

この手法では、酵素の働きにより反応の（A）が低下するため常温で反応が進行する。また、この酵素はグルコース以外の還元糖とは反応しない。このような酵素の特性を（B）という。

- (2) 生成した H_2O_2 を電極で酸化して得られる電流値から、血糖値を測定することができる。電極で H_2O_2 が酸化される半反応式を示しなさい。
- (3) 酵素反応を用いて血糖値を測定する場合、ア：反応を完全に進行させた上で生成物を測定する方法と、イ：反応速度を測定する方法がある。グルコースを酸化する酵素1と酵素2について基質濃度と反応速度の関係を図に示す。縦軸は最大反応速度に対する相対値を表示している。糖尿病の診断でイの測定法を用いるとすると、酵素1か酵素2のどちらが適しているか答え、その理由を説明しなさい。ただし、測定には血漿を希釈しないで用いるものとする。



解答欄	問1	(1)	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$	(2)	
		(3)	反応式			
		(4)				
	問2	(1)	A	B		
		(2)				(3)
(3)		理由				

受験番号

小計

問題2 水素の製造、輸送・貯蔵に関して、以下の問いに答えなさい。

問1 食塩電解とは、塩化ナトリウム水溶液の電気分解により水酸化ナトリウムと塩素を製造する工業的手法であり、水素も同時に得ることができる。両極に炭素を用いた食塩電解の陰極と陽極で起こる変化をそれぞれ半反応式で書きなさい。

問2 食塩電解では主に両極間が陽イオン交換膜で仕切られている。その目的と食塩電解での陽イオン交換膜の役割を述べなさい。

問3 食塩電解において電流5.0Aを40分間流したとき、標準状態で何Lの水素が生成するか有効数字2桁で答えなさい。

問4 アルカリ水溶液の水電解（アルカリ水電解）でも水素を製造することができる。両極に白金を用いてアルカリ水電解を行ったとき、陰極と陽極で起こる変化をそれぞれ半反応式で書きなさい。

問5 食塩電解とアルカリ水電解それぞれの全体の反応式を、反応熱を含む熱化学方程式で書きなさい。また、これらの方程式の吸熱量がすべてそれぞれの電解で与えられる電気エネルギーに相当すると仮定すると、アルカリ水電解の場合は、食塩電解の場合に比べて同量の水素を得るために必要な電気エネルギーが何%になるか、整数で答えなさい。ただし、どちらも希薄溶液中での反応を仮定し、 H_2O (液)、 $NaCl$ (固)、 $NaOH$ (固)の生成熱はそれぞれ286 kJ/mol、411 kJ/mol、426 kJ/mol、 $NaCl$ (固)、 $NaOH$ (固)の水への溶解熱はそれぞれ-4 kJ/mol、45 kJ/molとする。

問6 製造した2.0gの水素を輸送・貯蔵するとき、圧縮水素ガスおよび液体水素の場合でそれぞれ体積は何Lになるか有効数字2桁で答えなさい。ただし、圧縮水素ガスは、温度27℃、圧力 7.0×10^7 Pa、圧縮率因子Z値1.5の实在気体とし、液体水素は、温度-253℃で、その温度での密度を $7.0 \times 10^{-2} g/cm^3$ とする。

	問1	陰極		陽極	
	問2	目的			
		役割			
問3					
解答欄	問4	陰極		陽極	
	問5	食塩電解の熱化学方程式			
		アルカリ水電解の熱化学方程式			
		電気エネルギー (%)			
問6	圧縮水素ガス				
	液体水素				

受験番号

小計

問題3 次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

ベンゼンに塩化アルミニウムを触媒としてクロロエタンを作用させると（ a ）が生じた。（ a ）を中性～塩基性の過マンガン酸カリウム水溶液とともに長時間加熱したのち硫酸を加えると（ b ）が得られた。一方、ベンゼンに濃硫酸と濃硝酸の混合物を加えて加熱すると（ c ）が生じた。（ c ）に、スズと塩酸を作用させたのち水酸化ナトリウム水溶液を加えると（ d ）が得られた。（ d ）の希塩酸溶液を冷やしながらか重硝酸ナトリウムを作用させると（ e ）が生じた。（ e ）を水溶液中で加熱すると（ f ）が得られた。

25℃において、①（ b ）、（ f ）を含むジエチルエーテル溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて分液操作をした。その結果、（ b ）のみが水層に移動した。次に、②残ったジエチルエーテル層に水酸化ナトリウム水溶液を加えて分液操作をすると、（ f ）が水層に移動した。ただし、（ b ）、（ f ）、炭酸（第1段階目の電離）の pK_a を、それぞれ4.0、10.0、6.4とする。

問1 （ a ）～（ f ）の化合物はいずれもベンゼンの一置換体である。それらの構造式を書きなさい。

問2 （ b ）と炭酸水素ナトリウムの平衡反応式、および（ f ）と炭酸水素ナトリウムの平衡反応式の平衡定数をそれぞれ求め、下線部①の理由を説明しなさい。

問3 下線部②において、（ f ）の99%を水溶性塩に転換するための水酸化ナトリウム水溶液濃度（%）を有効数字3桁で求めなさい。ただし、水酸化ナトリウム水溶液の密度を 1.0 g/cm^3 とする。

解答欄	問1	a	b	c
		d	e	f
	問2			
問3				

受 験 番 号

小 計