

前期日程試験

平成 26 年度医学科入学試験問題

# 化 学

〔注意事項〕

- 1 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけない。
- 2 解答用紙に受験番号と氏名を必ず記入すること。
- 3 この問題冊子の本文は、12 ページからなっている。落丁、乱丁及び印刷不鮮明な箇所等があれば、手を上げて監督者に知らせなさい。
- 4 この問題冊子の白紙と余白は、適宜下書きに使用してもよい。
- 5 解答は、すべて別紙「解答用紙」の指定された場所に記入すること。
- 6 この問題冊子は持ち帰ること。

1 つぎのカルシウム塩の性質に関する文章を読んで設問〔1〕～〔7〕に答えよ。計算には必要に応じて以下の値を用いよ。 $10^{0.1} \doteq 1.3$ ,  $10^{0.2} \doteq 1.6$ ,  $10^{0.3} \doteq 2.0$ ,  $10^{0.4} \doteq 2.5$ ,  $10^{0.5} \doteq 3.2$ ,  $10^{0.6} \doteq 4.0$ ,  $10^{0.7} \doteq 5.0$ ,  $10^{0.8} \doteq 6.3$ ,  $10^{0.9} \doteq 7.9$ 。原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$ ,  $P = 31$ ,  $S = 32$ ,  $Cl = 35$ ,  $Ca = 40$  とする。

カルシウム塩は我々の生活の身近にあり、硫酸カルシウム二水和物を主成分とするセッコウや水酸化カルシウムを主成分とする漆喰といった建築材料に広く利用されている。また、カルシウムは動物の栄養源として不可欠で、生体内カルシウムの 99 % は骨や歯といった部位にある。一方、結石の多くは難溶性のシュウ酸カルシウムを含んでおり、結石が生じた部位や大きさよっては強烈な痛みを生じる。

様々なカルシウム塩の性質を、実験 1 ～ 5 を通じて観察した。下に示す表 1 のように、フラスコ a, a', a'', b, c, d, e にはカルシウム塩 A ～ E がそれぞれ 0.10 mol 入っている。それぞれのカルシウム塩 A ～ E は、5 種類のカルシウム塩  $CaC_2$ ,  $CaO$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Ca(ClO)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CaCO_3$  のいずれか一つである。

表 1

フラスコ	a	a'	a''	b	c	d	e
カルシウム塩	A	A	A	B	C	D	E

<実験 1 >

フラスコ a, b, c, d, e に水を加え、各々 100 mL とした。フラスコ a, d では大きな変化は観察されず、それらのカルシウム塩 A, D は難溶性であることがわかった。フラスコ b からは気体 X が発生し、発生した気体 X を捕集した。<sup>(ア)</sup>捕集した気体 X をアンモニア性の硝酸銀を含む溶液に吹き込むと白色沈殿が生じた。カルシウム塩 C は溶液となった。フラスコ c の溶液の一部を別のフラスコ c' にとり、アニリンと反応させたところ紫色を呈した。フラスコ e からは気体は発生せず、白色沈殿を生じ、水温が 14 °C 上昇した。<sup>(イ)</sup>

<実験 2 >

続いて、実験 1 で使用した水を含むフラスコ a, c それぞれに、2.0 mol/L の塩酸 100 mL を加えたところフラスコ a からは気体 Y が発生した。<sup>(ウ)</sup>フラスコ a から発生した気体 Y を実験 1 の反応後のフラスコ e の上澄みに吹き込むと白濁した。フラスコ c からは気体 Z が発生し、フラスコ c から捕集した気体 Z に赤いバラを入れたところ、白っぽい黄色に変色した。

<実験 3 >

フラスコ a', a'' に水 100 mL を加え、フラスコ a' には 2.0 mol/L の酢酸を、フラスコ a'' には 1.0 mol/L の硫酸をそれぞれ 100 mL ずつ加えたところ、両者とも気体 Y を発生した。フラスコ a' からは実験 2 のフラスコ a と同量の<sup>(エ)</sup>気体 Y が発生したが、<sup>(オ)</sup>フラスコ a'' では発生した気体 Y の量が明らかに少なかった。

<実験4>

フラスコbの実験1の反応後の液をシュウ酸で中和すると、難溶性のカルシウム塩Fが得られた。カルシウム塩Fはシュウ酸カルシウムn水和物(nは整数)であり、カルシウム塩Fを乾燥した窒素気流下で、820℃まで一定の昇温速度で加熱すると、図1に示す重量変化が観察された。重量変化はカルシウム塩Fの分解反応によるものであり、加熱の過程でカルシウムを含まない気体を放出した。グラフの縦軸は相対的な重量変化を示している。F、G、A、Eは各温度領域で安定なカルシウム塩を示している。カルシウム塩Fはカルシウム塩G、Aを経て、最終的にカルシウム塩Eに変化した。ここで、カルシウム塩G、Eの相対重量はそれぞれカルシウム塩Fの87.7%、38.3%であった。

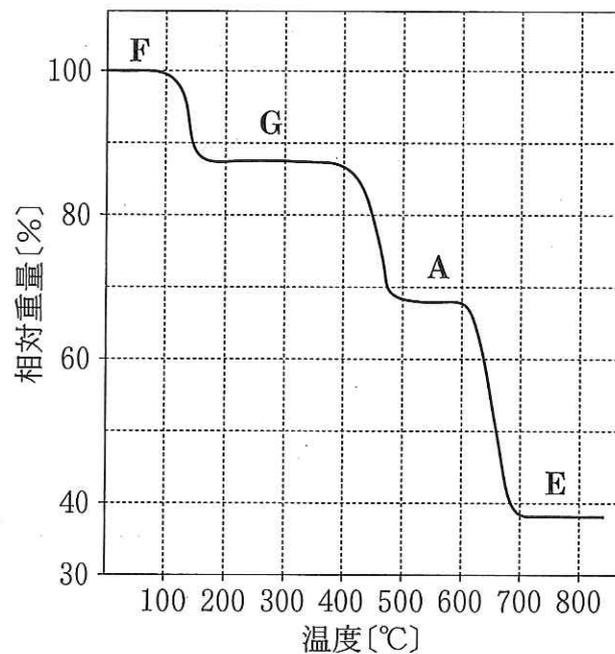


図1

<実験 5 >

実験 1 で、カルシウム塩 **D** は水に難溶であることが観察された。カルシウム塩 **D** は歯や骨の主成分の一種であり、容易に水に溶けださない性質を反映している。そこで pH を変化させたときの水に対するカルシウム塩 **D** の溶解のようすを調べた。その結果、図 2 に示すような実験結果を得た。図 2 は pH を横軸とし、1.0 L の水に溶解するカルシウム塩 **D** の限度の物質質量  $m$  [mol] の対数を縦軸に表している。

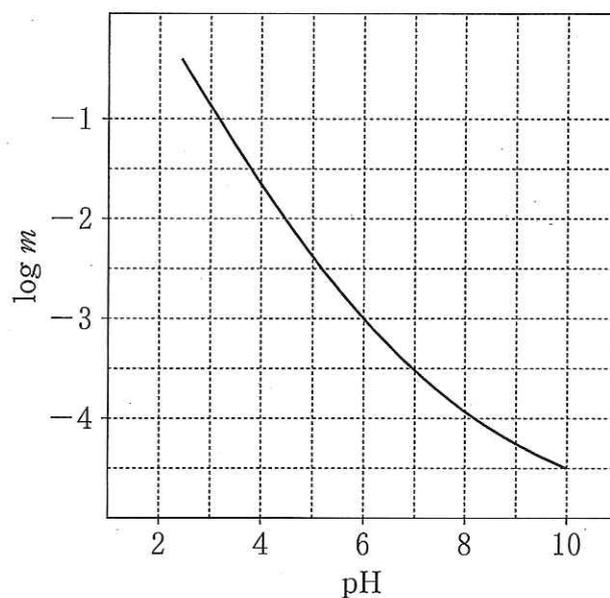


図 2

## 設 問

〔1〕 カルシウム塩 A, C, D は次のうちどれか。(あ)~(お)の記号で答えよ。

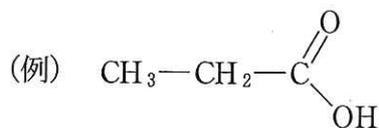
- (あ)  $\text{CaC}_2$                       (い)  $\text{CaO}$                       (う)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$   
(え)  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$       (お)  $\text{CaCO}_3$

〔2〕 下線部(ア)で発生した気体 X の実験室で最も効率的な捕集方法を記せ。

また、気体 X の燃焼熱 [kJ/mol] を符号とともに整数で答えよ。ただし燃焼によって生成する  $\text{H}_2\text{O}$  は液体とする。気体 X,  $\text{H}_2\text{O}$  (気体),  $\text{CO}_2$  (気体) の生成熱をそれぞれ  $-228 \text{ kJ/mol}$ ,  $+242 \text{ kJ/mol}$ ,  $+394 \text{ kJ/mol}$ , 水の蒸発熱を  $+44 \text{ kJ/mol}$  とする。

〔3〕 下線部(イ)で起こった反応について熱化学方程式をかけ。ただし、発生した熱が全て温度上昇に使われたとし、水添加後のフラスコ e の内容物の比熱を  $4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$ , 溶液の重量は  $100 \text{ g}$  とする。解答は有効数字 2 桁で示せ。

〔4〕 下線部(エ)において反応後の溶媒を取り除くとカルシウム塩が得られる。そのカルシウム塩を  $450^\circ\text{C}$  で乾留し、気体成分を  $20^\circ\text{C}$  程度に冷却することによって液体として得られる化合物の構造式を例にならってかけ。



〔5〕 下線部(オ)において、気体 Y の量が下線部(ウ)や下線部(エ)に比べて少なくなる理由を説明せよ。

〔6〕 図 1 における、カルシウム塩 F, G の化学式を例にならってかけ。

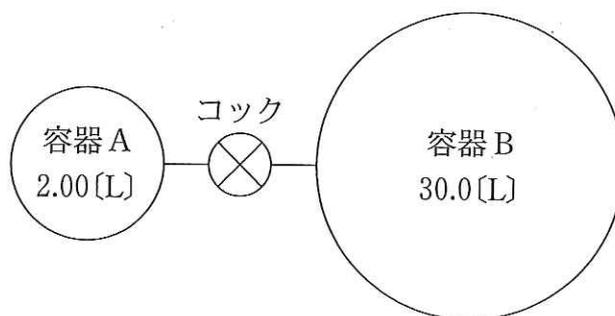


〔7〕 カルシウム塩 D が pH 7 の水に最大  $4.0 \text{ mg}$  だけ溶解するとき、pH 6 の同温度、同量の水に溶解するカルシウム塩 D の最大の重量 [mg] を求めよ。計算過程も示し、解答は有効数字 2 桁で示せ。

- 2 つぎの設問〔1〕～〔3〕に答えよ。原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$  とする。設問〔1〕および〔2〕の解答は有効数字2桁で示し、計算の過程も記すこと。設問〔1〕において、空気は、酸素20%、窒素80%(体積比)からなる気体とする。すべて理想気体として計算し、気体定数  $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ,  $17^\circ\text{C}$  における飽和水蒸気圧を  $1.94 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,  $67^\circ\text{C}$  における飽和水蒸気圧を  $2.70 \times 10^4 \text{ Pa}$  とする。また、コック、連結部分および液体の水の体積は無視できるものとする。

### 設 問

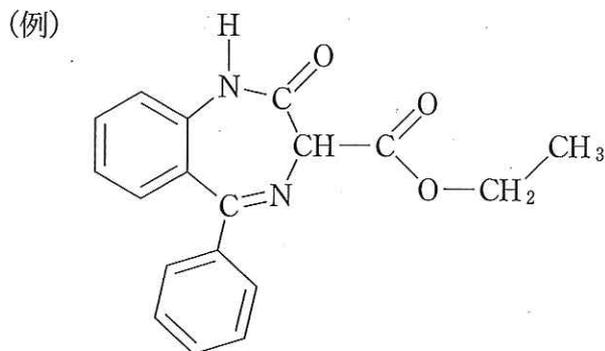
- 〔1〕 図に示した耐圧容器において、コックを閉じた状態で容器Aにメタン  $0.320 \text{ g}$ , 容器Bには空気  $11.52 \text{ g}$  を入れた。



- (i) 容器A, 容器Bともに温度を  $27^\circ\text{C}$  としたとき, 容器A内の圧力 [Pa] および容器B内の圧力 [Pa] を求めよ。
- (ii) 容器A, 容器Bともに温度を  $27^\circ\text{C}$  に保ったままコックを開き, 十分な時間が経過した後, 容器A内と容器B内の気体は同一組成となった。このときのメタンの分圧 [Pa] および酸素の分圧 [Pa] を求めよ。
- (iii) つぎに容器内のメタンを完全燃焼させ, 容器A, 容器Bともに温度を  $327^\circ\text{C}$  にした。メタンが完全燃焼するときの化学反応式をかけ。また, このときの容器内の全圧 [Pa] を求めよ。ただし, 燃焼により生成した水は, このとき全て水蒸気として存在していたものとする。

- (iv) さらに(iii)の後，コックを閉じ，容器 A 内を  $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，容器 B 内を  $17\text{ }^{\circ}\text{C}$  に保った。このとき，容器 A 内に存在する水蒸気の物質量[mol]および容器 B 内に存在する液体の水の物質量[mol]を求めよ。
- 〔2〕 1 世帯が 1 年間で使用するエネルギーを  $1.50 \times 10^8\text{ kJ}$  とする。都市ガスの主成分であるメタンを燃料として用いたとき，1 世帯が 1 年間で排出する  $\text{CO}_2$  の質量[kg]を求めよ。ただし，メタン 1 g が完全燃焼するときに発生する熱量を  $55.5\text{ kJ}$  とする。
- 〔3〕 理想気体は分子間にはたらく力が存在せず，分子の占める体積は 0 であると仮定した気体である。一方，私たちが通常扱う実在気体においては，分子間力がはたらき，分子には大きさがある。しかし，実在気体においても，高温・低圧の条件では理想気体の状態に近づく。高温・低圧で実在気体が理想気体に近いふるまいをする理由を説明せよ。

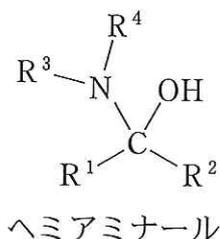
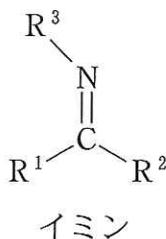
- 3 以下の設問〔1〕～〔3〕に答えよ。ただし、生理条件下とは 37℃ に保たれた pH 7.4 の緩衝液中とする。なお、構造式をかくときは例にならってかけ。その際、荷電していない状態の構造式をかくこと。また、原子量は H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16 とする。



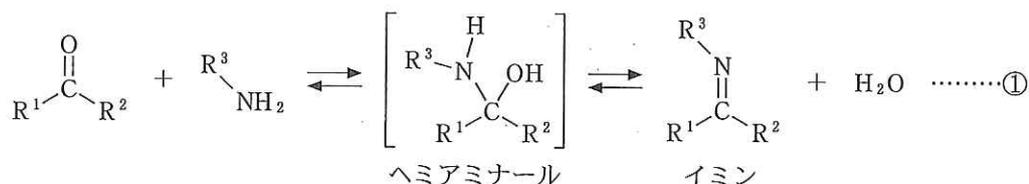
### 設 問

- 〔1〕 以下の文章を読んで次項の問いに答えよ。

下の図にはイミンとヘミアミナルの構造を記している。イミンとは、炭素—窒素二重結合をもち、構造式が  $R^1-C(=NR^3)-R^2$  と表される化合物群の総称である。また、1つの炭素原子にアミノ基 ( $-NR^3R^4$ ) とヒドロキシ基が結合した構造をもち、構造式が  $R^1-C(OH)(NR^3R^4)-R^2$  と表される化合物群の総称をヘミアミナルという(ただし、R は水素原子、もしくは炭化水素を基本骨格とする構造とする)。

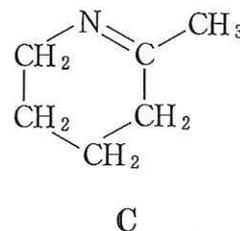
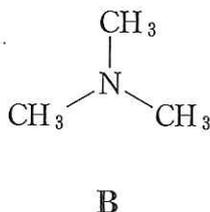
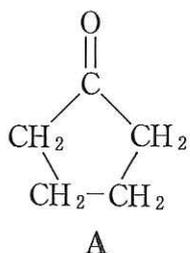


アルデヒドやケトンをアミンと反応させると、ヘミアミナールを経て、イミンとなる。一般のアルデヒドやケトンと一般のアミンの場合、①の反応は可逆的である。なお、ヘミアミナールは一般に非常に不安定であり、生成してもすぐに分解する。すなわち、ヘミアミナールはカルボニル化合物とアミンに、あるいは、イミンと水に分解する。



問 イミンやヘミアミナールに関するつぎの記述 a～eのうち、正しいものをすべて選べ。

- アルデヒドとアミンを反応させ平衡状態に達した後、反応に関与しない乾燥剤を加え反応系中から水を除くと①の反応の平衡はイミン生成側に移動する。
- アルデヒドとアミンを反応させ平衡状態に達した後、さらにアミンを追加すると①の反応の平衡はイミン生成側に移動する。
- 下図のケトン A とアミン B を反応させるとヘミアミナール中間体を経て、環状構造をもつイミンとなる。
- 水分子が過剰に存在する環境で生成したヘミアミナールは、主にイミンと水に分解する。
- 下図のイミン C は、分子内にアミノ基とアルデヒド基をもつ化合物の反応により得られる。



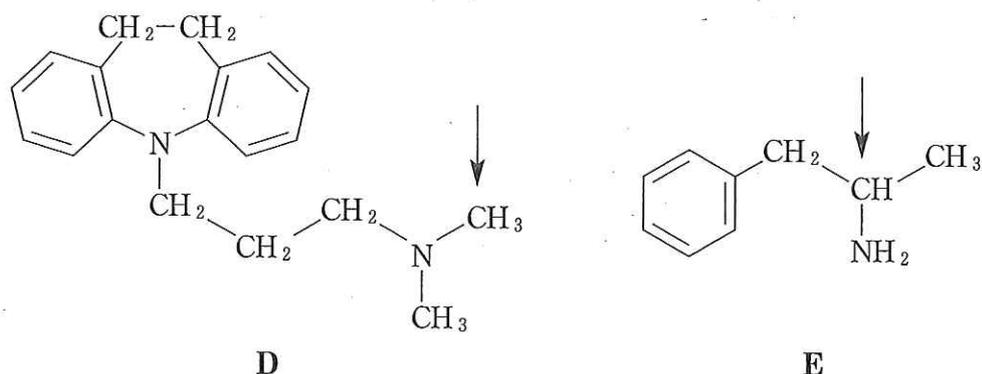
(2) 以下の文章を読んで問い(i), (ii)に答えよ。

生体内では生命維持のために様々な化学反応が行われている。生体内の反応では多くの場合、酵素が関与する。そのため、実験室や工業プロセスで行う場合には高エネルギーを必要とする反応も比較的容易に起こり得る。例えば、ベンゼン環の炭素原子にヒドロキシ基を導入する反応(フェノールへの変換反応)について考える。実験室では、ベンゼンに対し、 を作用させスルホン化し、 によるアルカリ融解にて得られるナトリウムフェノキシドを中和することでフェノールを合成できる。また、工業的にはクメン法が用いられる。この方法では、まずベンゼンと を反応させ、クメンを得る。続いて、クメンを酸素で酸化させ、 とし、 を酸性条件で加熱することでフェノールが得られる。このように、ベンゼンよりフェノールを得るには、多段階を経る必要があり、高温下、あるいは、強酸や強アルカリを用いるなど、複雑である。一方、体内に取り込まれたベンゼンは、肝臓に存在する代謝酵素によって、生理条件下でも容易にヒドロキシ基が導入され、フェノールを生じる。これは酵素が化学反応において として機能し、反応の を低下させるためである。なお、ベンゼンの主要な代謝物はフェノールであるが、さらに代謝酵素が働き、ヒドロキシ基が二つ導入されることもある。

ベンゼンのヒドロキシ基導入反応に見られるように、生体内には様々なヒドロキシ基導入酵素が存在している。他の反応例として、ベンゼン環に結合する炭化水素基やアミノ基に結合する炭化水素基の水素原子がヒドロキシ基に置換される反応などが挙げられる。

(i)  ~  ,  ,  に当てはまる適切な語句を書け。また、 に当てはまる化合物の構造式をかけ。

(ii) 下線部に関して、生理条件下において、ある酵素は下記の化合物 **D**、**E** にヒドロキシ基を導入する。この反応では、矢印で示した炭素原子に結合する水素原子の一つがヒドロキシ基に置換され、それぞれ化合物 **D'** および **E'** となる。しかし、化合物 **D'** および **E'** は、不安定でほとんど存在できず、豊富に水分子が存在する生理条件下では非酵素的に分解する。化合物 **D'** および **E'** の主な分解物の構造式をそれぞれ二つかけ。



[3] 以下の文章を読んで次項の問い(i)~(iii)に答えよ。なお、以下の反応はすべて生理条件下で行われるものとする。

$\alpha$ -アミノ酸の中には神経伝達物質に変換されるものがある。例えば、チロシン(化学式： $C_9H_{11}NO_3$ )は、神経伝達物質である **X**、**Y**、**Z** に変換される。

生体内でチロシンは酵素(I)によって、ベンゼン環にヒドロキシ基が導入される。すなわち、チロシンのヒドロキシ基のオルト位に位置する水素原子がヒドロキシ基に置換され、化合物 **F** となる。続いて、化合物 **F** は酵素(II)によって **X** に変換される。 **X** は酵素(III)によって、飽和炭素原子(他の4つの原子と単結合を介して結合している炭素原子)に結合する水素原子の一つがヒドロキシ基に置換され、**Y** となる。さらに **Y** は窒素原子に結合する水素原子の一つをメチル基に置換する酵素(IV)によって、**Z** に変換される。

**Z** の分解は次のように起こる。酵素(V)によって、**Z** の二つの水素原子が奪われ、一つの単結合が二重結合に変化した化合物 **G** に変換されるが、**G** は生理条件下では不安定であるため、非酵素的に分解し、化合物 **H** を生じる。化合物 **H** は酸化酵素(VI)によって、化合物 **I** に変換される。

- (i) 下線部に関して、化合物 **F** は酵素(II)によって炭素—炭素結合が一つ切断され、新たに炭素—水素結合が一つでき、**X** となる。その際、標準状態で気体である物質も発生するが、この気体は水にわずかに溶け、弱酸性を示す。なお、この反応で生じるのは **X** とこの気体のみである。また、**X** の元素分析を行った結果、C ; 62.73 % , H ; 7.24 % , N ; 9.14 % であった。**X** の構造式をかけ。
- (ii) **Y** および **Z** の構造式をかけ。
- (iii) 化合物 **H** は化合物 **Z** にくらべて分子量が 15 小さかった。また、化合物 **I** は化合物 **H** にくらべて分子量が 16 大きく、炭酸水素ナトリウムと反応させると、カルボン酸の塩となった。化合物 **H** および **I** の構造式をかけ。