

前期日程試験

平成 30 年度医学科入学試験問題

化 学

〔注意事項〕

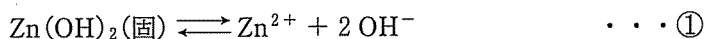
- 1 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけない。
- 2 解答用紙に受験番号と氏名を必ず記入すること。
- 3 この問題冊子の本文は、11 ページからなっている。落丁、乱丁及び印刷不鮮明な箇所等があれば、手を上げて監督者に知らせなさい。
- 4 この問題冊子の白紙と余白は、適宜下書きに使用してもよい。
- 5 解答は、すべて別紙〔解答用紙〕の指定された場所に記入すること。
- 6 この問題冊子は持ち帰ること。

1 亜鉛に関するつぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔7〕に答えよ。ただし、標準状態における気体のモル体積を 22.4 L/mol 、水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。また、必要ならば、 $\log_{10} 2.0 = 0.30$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いよ。ただし、設問〔6〕、〔7〕においては、温度は 25°C で一定であり、水酸化ナトリウム水溶液の滴下による体積変化は無視できるものとする。設問〔5〕～〔7〕の解答では、計算の過程も簡潔に記すこと。

亜鉛は12族元素であり、原子は2個の価電子をもち、2価の陽イオンになりやすい。

純度の高い亜鉛金属は、以下に示す方法で製造されている。最初に、天然に産出するセン亜鉛鉱 ZnS を高温で空気を通じて燃やす。つぎに、生成する酸化亜鉛 ZnO を希硫酸の中に入れて溶解させる。このとき、不純物として含まれている主な物質のうち、二酸化ケイ素は水に難溶性で固体のまま残るのに対し、酸化鉄(Ⅲ)は希硫酸と反応しながら溶解していくが、反応の進行と共に溶液が中性に近づいていくと、今度は水酸化物(赤褐色)となって沈殿する。これらの難溶性固体をろ過によって分離して、さらにろ液に亜鉛粉末を加えて、亜鉛よりイオン化傾向が小さい金属を析出させる。ろ過によって析出金属を除去すると、純度の高い亜鉛(Ⅱ)イオン Zn^{2+} を含む水溶液が得られる。つぎに、この水溶液を電解槽に入れ、陰極には亜鉛板、陽極には鉛合金板を使い、適切な電圧をかけて一定時間電気分解する。このとき、陰極では主に亜鉛が析出し、陽極では1種類の気体だけが発生する。このようにして、純度の高い亜鉛金属が得られる。

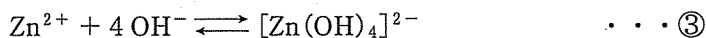
亜鉛(Ⅱ)イオン Zn^{2+} を含む弱酸性の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿が生じ、式①で表される溶解平衡の状態になる。式①の溶解平衡が成り立っているとき、式②が成り立つ(K_{sp} は溶解度積を表し、数値は 25°C における値である)。



$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.0 \times 10^{-17} (\text{mol/L})^3 \quad \dots \textcircled{2}$$

これにさらに水酸化ナトリウム水溶液を加えると、式③の反応によりテトラ

ヒドロキシド亜鉛(II)酸イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ が形成され、水酸化亜鉛の沈殿が溶解する。式③の錯イオン生成反応の平衡定数 K は式④によって表される(数値は25℃における値である)。ただし式④では、 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ の濃度を $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$ と表記している。



$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4} = 5.0 \times 10^{17} (\text{L/mol})^4 \quad \dots \textcircled{4}$$

設 問

〔1〕 亜鉛に関するつぎの(a)~(e)の記述のうち、正しいものはどれか。正しいものをすべて選べ。

(a) 融点が低く、常温で唯一の液体の金属で、温度計、気圧計などに用いられる。

(b) 両性元素で、酸、強塩基の水溶液と反応して水素を発生する。

(c) 亜鉛の酸化物である酸化亜鉛は、亜鉛華とも言われ、白色顔料や化粧品、医薬品などに用いられる。

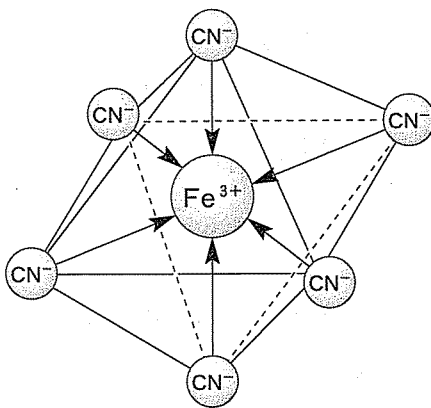
(d) 亜鉛(II)イオン Zn^{2+} を含む水溶液は、硫化物イオン S^{2-} と反応して黒色沈殿を生成する。

(e) 濃硝酸には不動態となるため、溶解しない。

〔2〕 下線部(i)の反応で生成する気体は酸性雨の原因となる。そこで、この気体を除くために、この気体を、水分を含む炭酸カルシウム(粉末)と反応させると、別の気体を発生しながらある中性塩(正塩)が得られる。このとき起こる変化の化学反応式を書け。

- 〔3〕 下線部(ii)で亜鉛イオンはどのような状態で溶けているか。(例)にならってその構造をかけ。ただし、亜鉛イオンの配位数は4である。

(例) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の構造



- 〔4〕 下線部(iii)について、沈殿生成のイオン反応式を(例)にならって記せ。

(例) $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$

- 〔5〕 下線部(iv)において、陽極で発生する気体の量は、標準状態の体積で表すと、 $1.12 \times 10^2 \text{ L}$ であった。このとき陰極では気体発生を伴い、その気体の量は標準状態の体積で4.48 Lであった。陰極で得られた亜鉛金属の物質質量(mol)を求めよ。解答は有効数字2桁で示すこと。

- 〔6〕 亜鉛(II)イオン Zn^{2+} 0.010 mol を含む弱酸性の水溶液 1.0 L に高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を滴下していく場合、pH が小さいときは、水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿は生じないが、pH がある値を超えると沈殿が生じる。これについて、つぎの(ア)、(イ)に答えよ。

(ア) 水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じ始めるときの水酸化物イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ 、および、そのときの pH を求めよ。解答は有効数字2桁で示すこと。

(イ) 水溶液の pH と水溶液中の亜鉛イオンのモル濃度 $[\text{Zn}^{2+}]$ との関係を表すグラフを、横軸に pH、縦軸に $\log_{10}[\text{Zn}^{2+}]$ の値をとって、 $4.0 \leq \text{pH} \leq 9.0$ の範囲でかけ。図中には、グラフの端点(pH = 4.0 の点と pH = 9.0 の点)の $\log_{10}[\text{Zn}^{2+}]$ の値、および、折れ曲がり点があれば折れ曲がり点の pH と $\log_{10}[\text{Zn}^{2+}]$ の値も記すこと。ただし、pH = 9.0 のとき、水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じていることが分かっている。

〔7〕 亜鉛(Ⅱ)イオン Zn^{2+} 0.010 mol を含む弱酸性の水溶液 1.0 L に高濃度の水酸化ナトリウム水溶液を滴下していく場合、いったん生じた水酸化亜鉛 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿がちょうどすべて溶解するときの pH を求めよ。解答は有効数字 3 桁で示すこと。ただし、このとき、水溶液中の亜鉛原子を含む化学種のほとんどすべては、テトラヒドロキシド亜鉛(Ⅱ)酸イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ として存在している。

2 文章ⅠおよびⅡを読んで、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。

<文章Ⅰ>

核酸は遺伝情報の伝達に重要な役割を担っている。核酸の構成単位は、，五炭糖，塩基が1：1：1の割合で縮合したであり，どうしが重合してできた高分子化合物が核酸である。核酸のうち，五炭糖部分がデオキシリボースであるものをDNAという。DNAを構成する塩基は4種類ある。このうち，はと，はと塩基対を形成する。このような塩基対の関係を相補性という。なお，これらの塩基対形成は水素結合を介している。とからなる塩基対を塩基対A，とからなる塩基対を塩基対Bとすると，塩基対Aよりも塩基対Bの方が1塩基対当たりの水素結合数が多い。このことは，塩基対Aよりも塩基対Bの方が塩基対を解離させるのに高いエネルギーを必要とする要因の一つとなっている。

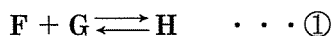
細胞内のDNAは相補的な2本のDNA分子からなる二重らせん構造をとっている。これは相補的な塩基対間における水素結合が寄与しているためである。このようならせん構造は，水溶液中でも安定に存在しうが，加熱することですせん構造をほどくことができる。加熱によってほどけたDNAの溶液を冷却すると，元の二重らせん構造に戻すことができる。

<文章Ⅱ>

相補的な2本のDNA分子からなる二重らせん構造を持つ核酸C～Eについて分析した。まず，核酸C～Eの重合度を調べたところ，すべて等しかった。さらに，核酸C～Eの塩基の組成(モル分率)を調べたところ，核酸C～Eには，がそれぞれ22.9%，14.6%，31.3%の割合で含まれていることがわかった。すなわち，核酸Cにはモル分率として理論上%のが含まれていることになる。

次に，核酸Cを含む溶液を温度 T_1 で加熱したところ，1本のDNA分子であるFとGが得られた。そこで，この溶液を温度 T_2 まで冷却し，二重らせ

ん構造を持つ核酸 C が再び生成する様子を調べた。その結果、核酸 C を形成する際、中間体として核酸 C よりも不安定な二重らせん構造を持った DNA が存在することがわかった。この二重らせん構造を持った DNA を H とすると、F と G から H が生じる過程は可逆的であり(式①)、H から C が生じる過程は、温度 T_3 ($T_2 - 15 \text{ K} < T_3 < T_2 + 15 \text{ K}$) では不可逆的(式②)であった。



以下、式①と式②における変化について考察した。考察に用いた各定数は表 1 に記す。

	速度定数	固有な定数	活性化エネルギー
式①における右向きの変化 ($F + G \longrightarrow H$)	k_1	A_1	E_1
式①における左向きの変化 ($F + G \longleftarrow H$)	k_{-1}	A_{-1}	E_{-1}
式②における変化 ($H \longrightarrow C$)	k_2	A_2	E_2

表 1

C, F, G, H の濃度をそれぞれ $[C]$, $[F]$, $[G]$, $[H]$ とすると、式①における右向きの速度 v_1 , 左向きの速度 v_{-1} , 式②における速度 v_2 は以下のように記される。

$$v_1 = k_1 [F] [G] \quad \dots \textcircled{3}$$

$$v_{-1} = k_{-1} [H] \quad \dots \textcircled{4}$$

$$v_2 = k_2 [H] \quad \dots \textcircled{5}$$

このとき、 $v_1 \gg v_2$ かつ $v_{-1} \gg v_2$ であれば、核酸 C が生じる過程において式①は常に平衡状態にあるとみなせる。以下、 $v_1 \gg v_2$ かつ $v_{-1} \gg v_2$ の条件下、考察する。

式①の平衡定数 K の関係から、式③~⑤を利用すると式⑥および式⑦が導ける。

$$K = \frac{[H]}{[F][G]} = \boxed{\text{ク}} \quad \dots \textcircled{6}$$

$$v_2 = k_2 [H] = \boxed{\text{ケ}} \times [F][G] \quad \dots \textcircled{7}$$

すなわち、二重らせん構造を持った核酸 C が形成する過程は式⑧のように ケ を見かけの速度定数とする不可逆的变化とみなせる。



また、一般に速度定数 k は、変化に固有な定数 A 、活性化エネルギー E 、絶対温度 T 、気体定数 R を使って、式⑨で与えられる (e は自然対数の底)。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad \dots \textcircled{9}$$

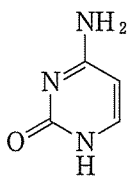
式⑨を利用し、表 1 に記された記号を使うと、ケ は以下の式⑩で表せる。

$$\text{ケ} = \text{コ} \times e^{-\frac{\text{サ}}{RT}} \quad \dots \textcircled{10}$$

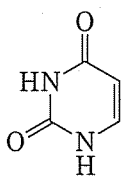
以上より、核酸 C を形成する過程における見かけの活性化エネルギーは サ となる。

設 問

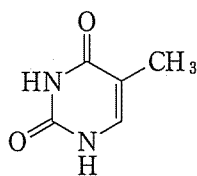
- [1] ア , イ に当てはまる適切な語句を書け。
- [2] 塩基対 A および塩基対 B を構成する塩基の構造式として適切なものを、下の(a)~(e)の中から、二つずつ選べ。



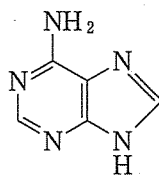
(a)



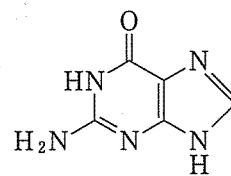
(b)



(c)



(d)

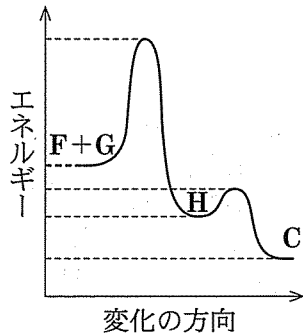


(e)

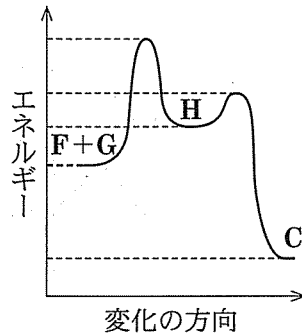
- [3] キ に当てはまる数値を有効数字 3 桁で答えよ。ただし、計算の過程も記すこと。
- [4] 1 mol の核酸 C~E をゆっくり加熱し、二重らせん構造を完全に解離させた。完全に解離したときの温度を T_C 、 T_D 、 T_E とすると、 T_C 、 T_D 、 T_E の大きさの順はどうなるか予想せよ。また、そう答えた理由を説明せよ。
- [5] ク ~ コ に当てはまる式を表 1 に記された記号を用いて書け。

[6] **サ** に関して、以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。

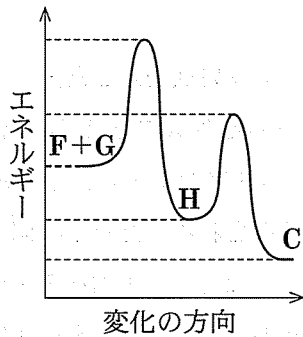
- (i) **サ** に当てはまる式を表1に記された記号を用いて書け。
- (ii) **サ** の値が負の値となるようなエネルギー変化の図はどのような図か。以下の(a)~(d)のうち、模式図として最も適切なものを選び。



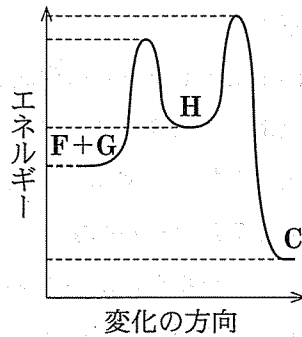
(a)



(b)



(c)

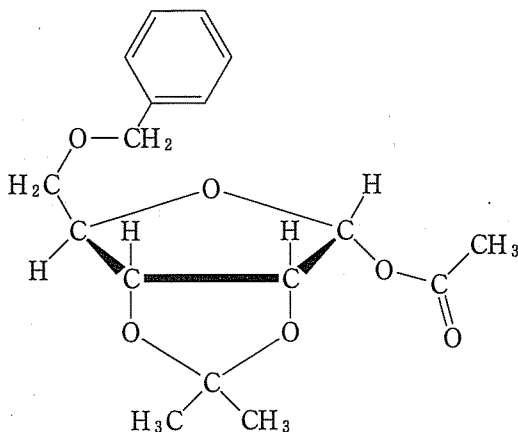


(d)

- (iii) 通常の不可逆的な化学変化であれば活性化エネルギーは正の値をとる。この場合、化学変化させるときの温度を 10 K 上昇させると、温度を上昇させる前に比べて生成物の生成速度はどう変わるか説明せよ。一方、安定な二重らせん構造を持った核酸 C を形成する過程における見かけの活性化エネルギー **サ** が負の値をとる場合、核酸 C を形成させるときの温度を T_2 から 10 K 上昇させると、 T_2 のときと比べて見かけの核酸 C の生成速度はどう変わると予想できるか説明せよ。

- 3 つぎの〈文章I〉～〈文章IV〉を読んで、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。ただし、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 $H = 1.0$, $C = 12$, $O = 16$ とする。

(構造式の例)



〈文章I〉

図1にアセタールの生成と分解の反応式を示した。アルデヒドはアルコールと反応し、可逆的にヘミアセタールを生成する(Rは任意の炭化水素を基本骨格とした構造とする)。一般に、ヘミアセタールは不安定であるため、アルデヒドとアルコールへすみやかに分解される。ただし、同一分子内にアルデヒド基とヒドロキシ基がある鎖状分子の場合、分子内ヘミアセタールを形成し、5員環や6員環の構造をとることがある。ヘミアセタールは酸触媒と過剰量のアルコール存在下、脱水縮合し、アセタールを生成する。アセタールは中性または塩基性条件下で安定に存在するが、酸性水溶液中で容易にアルデヒドとアルコールに分解される。

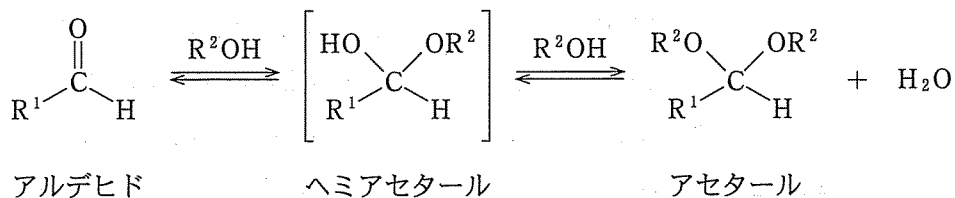


図1 アセタールの生成と分解

<文章Ⅱ>

化合物 A と化合物 B は、いずれも分子式 $C_7H_{14}O_3$ で表され、5員環構造をもつアセタールである。化合物 A にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて、熱すると黄色沈殿を生成する。一方で、化合物 B にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えても、黄色沈殿は生成しない。化合物 A、B をそれぞれ希酸で加水分解すると、いずれの場合も化合物 C と化合物 D が得られる。なお、化合物 C は、水溶液中では安定な環状構造 C-1 と還元性を示す鎖状構造 C-2 の平衡混合物として存在している。

<文章Ⅲ>

配糖体(グリコシド)は、糖と糖以外のヒドロキシ基をもつ化合物の間でアセタールを形成した化合物である。植物の中には、数多くの配糖体が存在し、その中には、生理活性を示すものがある。例えば、ヤナギの樹皮に含まれる化合物 E は、古くから、ある薬理作用を示すことが知られており、分子式 $C_{13}H_{18}O_7$ で表される。化合物 E は、図 2 に示すグルコースと化合物 F が β -グリコシド結合した化合物であり、塩化鉄(Ⅲ)水溶液やアンモニア性硝酸銀水溶液には反応性を示さない。化合物 E を摂取すると、化合物 E は、体内で加水分解され、グルコースと化合物 F に変換される。ついで、化合物 F は、体内で酸化を受け、化合物 G を生成することにより、その薬効を示す。工業的には、化合物 G は、ナトリウムフェノキシドと二酸化炭素を高温高压下で反応させ、酸処理することで合成される。化合物 G は、無水酢酸と反応させることで化合物 H に変換される。一方で、化合物 G を濃硫酸とメタノールの混合溶液中で加熱すると化合物 I が生成する。

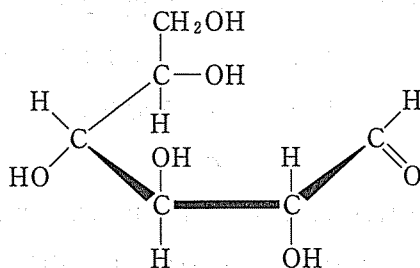


図 2 グルコースの鎖状構造

<文章Ⅳ>

ポリビニルアルコールは、 を付加重合した後、得られた重合体を を用いて加水分解することにより合成される。ポリビニルアルコールは、ヒドロキシ基を多く含むため水に可溶である。また、ポリビニルアルコールを で処理することで、アセタール構造を持つビニロンが得られる。ビニロンは水に不溶であるが、適当な吸湿性と強度をもち、衣料や産業材料などに用いられている。

設 問

- [1] A と C-2 の構造式をかけ。
- [2] 化合物 E の構造式をかけ。
- [3] グルコースを酸触媒存在下メタノールと反応させると、2種類の環状構造をもつ異性体混合物が生じた。これら異性体のそれぞれの構造式をかけ。また、それぞれの異性体の水溶液について還元性の有無を答えよ。
- [4] 化合物 H と I の構造式をかけ。またそれぞれの薬理作用を答えよ。
- [5] 文章中の空欄 ~ に当てはまる適切な語句をそれぞれ下の解答群(a)~(i)から選べ。

<解答群>

- (a) 酢酸エチル (b) 塩化ビニル (c) 酢酸ビニル
(d) 水酸化ナトリウム (e) 塩化ナトリウム (f) 硫酸ナトリウム
(g) アセトアルデヒド (h) アセトン (i) ホルムアルデヒド

- [6] ビニロンの合成において、ポリビニルアルコール 10 g のヒドロキシ基のうち 35 % が反応した場合のビニロンの生成量(g)を求めよ。計算過程も示し、解答は有効数字 2 桁で示せ。

