

平成 29 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 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔9〕に答えよ。ただし、原子量は、 $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $S = 32$, $Cu = 63.5$ とし、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, 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、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ を用いよ。設問〔8〕, 〔9〕の解答では、計算の過程も簡潔に記すこと。

特定のイオンだけを通過させる働きをもつ高分子膜をイオン交換膜という。イオン交換膜には、陽イオンだけを通過させる陽イオン交換膜と陰イオンだけを通過させる陰イオン交換膜がある。電気分解の際にこれらのイオン交換膜を用いることで、種々の化合物の工業的製造が可能となっている。

たとえば、陽極に炭素、陰極に鉄の電極を用い、塩化ナトリウム水溶液を電気分解する場合、陽極では、 ガスが発生する。また、陰極では、 ⁽ⁱ⁾ ガスが発生するとともに電極付近の ⁽ⁱⁱ⁾ イオンの濃度が大きくなる。この水溶液を濃縮すると が得られるが、このままではこれに塩化ナトリウムが混じってしまう。そこで、陰極と陽極のあいだに イオン交換膜を入れて電解槽を2室にわけ、陰極側には水のみを、陽極側には塩化ナトリウム水溶液を入れて電気分解すると、陰極側から純度の高い が得られる。

<実験>

図1のように、電解槽Ⅰ, Ⅱ, Ⅲを接続して電気分解した。電解槽Ⅰには 0.200 mol/L の希硫酸が 2.00 L , 電解槽Ⅱには 0.200 mol/L の硫酸銅(Ⅱ)水溶液が 2.00 L 入れてある。電解槽Ⅲは中央が イオン交換膜で仕切っており、陰極側には 0.200 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液が 1.00 L , 陽極側には 2.00 mol/L の塩化ナトリウム水溶液が 1.00 L 入れてある。 1.80 A の一定電流で5時間21分40秒電気分解したところ、電解槽Ⅰで発生した気体の総体積は標準状態で 1.344 L であった。ただし、発生した気体は電解液に溶けない理想気体とする。また、電気分解による液量の変化はないものとし、 イオンの移動は完全に行われ平衡に達したものとする。

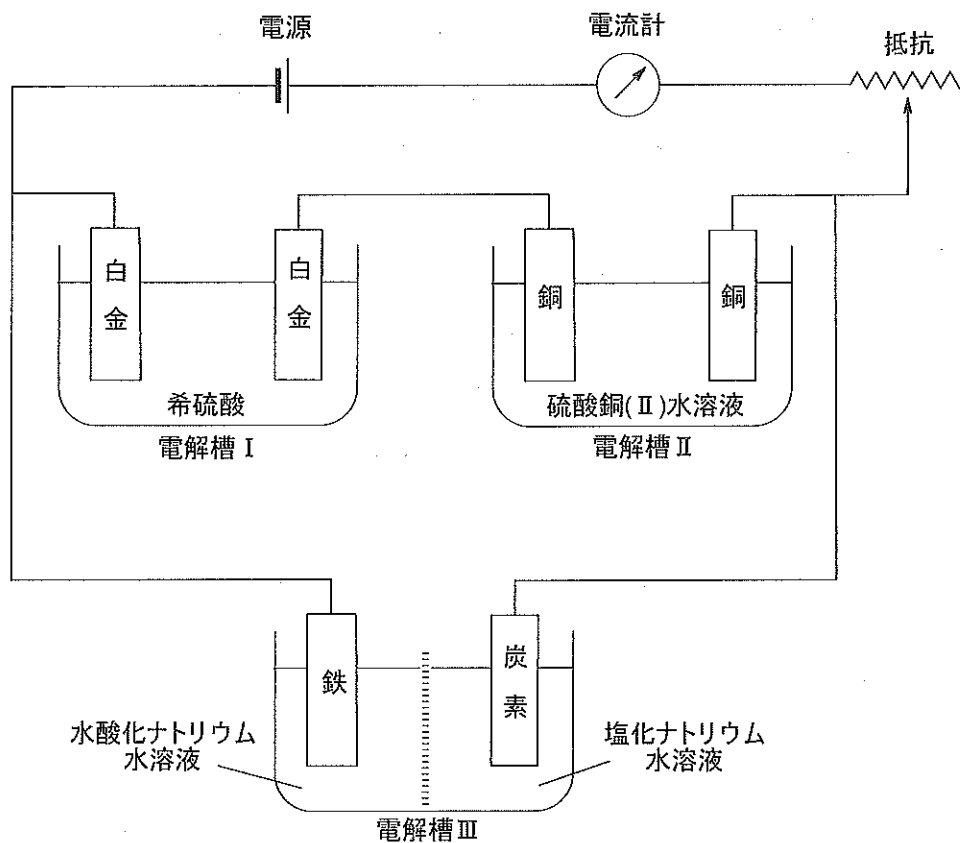


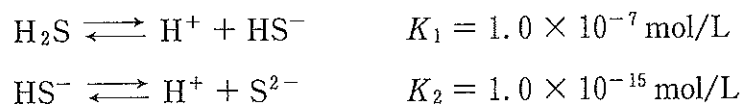
図 1

設 問

- (1) 上の文中の ア ~ オ に当てはまる適切な語句を書け。
- (2) 下線部(i)において、陽極で起こる反応の反応式を書け。
- (3) 下線部(ii)において、陰極で起こる反応の反応式を書け。
- (4) 図 1 に示す電解槽 I の陽極と陰極で発生した気体の質量比を求めよ。
- (5) 図 1 に示す電解槽 II の陽極を白金に変えて同様に電気分解すると、電解槽 II の水溶液の pH はどのように変化するか、理由とともに述べよ。
- (6) 図 1 に示す電解槽 III の陽極と陰極で発生した気体を反応させて生じた物質を、水に溶かして得られる水溶液は、酸性、中性、アルカリ性のいずれを示すか、理由とともに述べよ。
- (7) 図 1 に示す電解槽 III の陽極室のナトリウムイオンの濃度は、電気分解により、どのように変化するか、理由とともに述べよ。

[8] 図1における電気分解後の電解槽Ⅰの水溶液と電解槽Ⅲの陰極室の水溶液を体積で等量ずつ混合した。この混合水溶液のpHを求めよ。解答は有効数字3桁で示すこと。

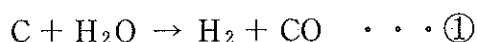
[9] 電気分解後の電解槽Ⅱの水溶液10.0 mLに希塩酸を加え100 mLとした。そのときのpHは0.50であった。これに硫化水素を通じ続け飽和させたときの水溶液中の銅(Ⅱ)イオン Cu^{2+} のモル濃度(mol/L)を求めよ。解答は有効数字2桁で示すこと。ただし、硫化水素は下に示す通り2段階で電離し、その電離定数はつぎの通りとする。



なお、硫化銅(Ⅱ)の溶解度積は $K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.5 \times 10^{-30} (\text{mol/L})^2$ とし、硫化水素を飽和させたときの水溶液中の H_2S の濃度はpHに無関係に0.10 mol/Lとする。硫化水素を通じたことによる液量の変化は無視できるものとする。

2 一酸化炭素に関するつぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔9〕に答えよ。ただし、原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $N = 14$, $O = 16$, $Fe = 56$ とする。設問〔2〕～〔6〕では、すべて理想気体として計算し、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, 57°C における水の飽和蒸気圧を $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ とする。設問〔2〕～〔9〕の解答は有効数字 2 桁で示し、計算の過程も簡潔に記すこと。

コークスに水蒸気を作用させると、つぎの式①のように反応して水性ガスと呼ばれる水素と一酸化炭素の混合気体が生じる。



通常、この混合気体中の一酸化炭素は二酸化炭素に変換されて大気に放出される。二酸化炭素のような温暖化ガスの排出を抑制するには、この一酸化炭素を有用な有機化合物に変換し、有機合成に利用するのが効果的である。そこで、水性ガス中の一酸化炭素を穏やかな条件で反応させ、ギ酸に変換するつぎの実験 1 と実験 2 を行った。

<実験 1 >

温度 57°C の下で、体積可変の密閉容器に気体の一酸化炭素と液体の水を入れ、気相(気体が占める部分)の圧力が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ になるように密閉容器の体積を調節した。このとき、気体の一酸化炭素の一部は水に溶解、液体の水の一部は蒸発し水蒸気となった。一酸化炭素の溶解と水の蒸発が平衡状態に達したとき、液相(液体が占める部分)の体積は 0.50 L となり、水に溶けた一酸化炭素の物質量は $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ であった。ここでは、一酸化炭素と水は反応しないものとする。

<実験 2 >

実験 1 とは別の体積可変の密閉容器に、一酸化炭素と窒素からなり、それらを体積比 1 : 1 で含む混合気体を入れ、27 °C、 1.0×10^5 Pa に保つと混合気体の体積は 8.3 L になった。

さらに、この容器内に、少量のギ酸合成の触媒、および pH を一定に保つための緩衝剤を溶かした水溶液 A を加え、温度を 57 °C、密閉容器内の気相の圧力を 1.0×10^5 Pa に調節した。このとき、気体の一酸化炭素の一部は水に溶解、溶けた一酸化炭素はつぎの式②のように反応してギ酸を生成した。生成したギ酸はつぎの式③のように電離した。電離によって生じた水素イオンは緩衝剤によってほとんど中和された。これらの変化が平衡状態に達したとき、液相、すなわち、水溶液の体積は 2.0 L であった。この平衡状態において、気相は水蒸気、一酸化炭素、窒素の混合気体で、この混合気体中の一酸化炭素の体積百分率は 8.0 % であった。



なお、57 °C における式②、式③の平衡定数は、それぞれ、つぎの式④、式⑤で表される。ここで、 $[\text{CO}]$ 、 $[\text{HCOOH}]$ 、 $[\text{HCOO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ は、それぞれ液相中の CO、HCOOH、 HCOO^- 、 H^+ のモル濃度 (mol/L) である。

$$K_1 = \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{CO}]} = 10 \quad \dots \textcircled{4}$$

$$K_2 = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \dots \textcircled{5}$$

また、高温の一酸化炭素は強い還元作用をもち、金属の酸化物を還元する。そこで、以下の実験 3 を行った。

<実験3>

3種の鉄の酸化物 FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の混合物を 3.9 g 量り取り、一酸化炭素で完全に還元した。その結果、鉄が ア g 得られた。また、同じ鉄の酸化物 FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 の混合物を 7.8 g 量り取り、十分量の酸素中で質量増加がなくなるまで加熱したところ 8.4 g になった。ここでは、この固体混合物は均一であり反応は完全に起こったものとする。

設問

- [1] 一酸化炭素に関するつぎの(a)~(d)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び、(a)~(d)の記号で答えよ。
- (a) 無色無臭の気体で、実験室では炭酸塩に希塩酸を加えて発生させ、下方置換で捕集する。
 - (b) 一酸化炭素の固体はドライアイスと呼ばれ、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の下では、 -79°C で昇華して周囲から熱を奪うので、冷却剤として用いられる。
 - (c) 燃料が不完全燃焼したときに生じる気体である。
 - (d) 毒性が強いが、生体内の化学反応で生じる一酸化炭素は、情報伝達物質としてはたらく。
- [2] 一酸化炭素の水への溶解に関して、平衡状態における気相中の一酸化炭素の分圧(Pa)を P_{co} 、液相中の一酸化炭素のモル濃度(mol/L)を $[\text{CO}]$ とおくと、つぎの式⑥が成り立つ。

$$K_3 = \frac{[\text{CO}]}{P_{\text{co}}} \quad \dots \text{⑥}$$

ここで、 K_3 は温度が一定であれば定数となる。実験1より、 57°C における K_3 (mol/(L·Pa)) を求めよ。

- [3] 設問[2]で求めた K_3 の値を用いて、実験2の平衡状態における液相の一酸化炭素のモル濃度(mol/L)を求めよ。
- [4] 実験2において、水溶液に溶ける窒素の量は無視できる。このことより、実験2の平衡状態における気相の体積(L)を求めよ。

- [5] 実験2の平衡状態において、炭素原子は、気相ではCOの形で存在し、液相ではCO, HCOOH, HCOO⁻の形で存在する。これらの物質量を合計すると、最初に密閉容器に入れたCOの物質量に等しくなる。このことを利用して、平衡状態におけるHCOO⁻のモル濃度(mol/L)を求めよ。
- [6] 実験2の平衡状態において、液相の水素イオンのモル濃度(mol/L)を求めよ。
- [7] 実験3の文中の ア に当てはまる適切な数字を書け。
- [8] 実験3における還元に要した一酸化炭素の物質量(mol)を求めよ。
- [9] 実験3における混合物7.8g中の酸化数+3の鉄の物質量(mol)を求めよ。

3

図1にアミノ酸とペプチドの一般的な化学構造を示した。アミノ酸やペプチドのRは側鎖と呼ばれる。ペプチドにおいて側鎖以外のペプチド結合を形成していないアミノ基およびカルボキシ基をそれぞれN末端およびC末端といい、ペプチドを構成するひとつひとつのアミノ酸部分をアミノ酸残基という。また、図2には天然タンパク質を構成する一部のアミノ酸とその側鎖の構造を示した。これらをふまえて文章I～Vを読み、設問〔1〕～〔6〕に答えよ。ただし、構造式をかくときは次頁の例にならってかけ。その際、荷電していない状態の構造式をかくこと。

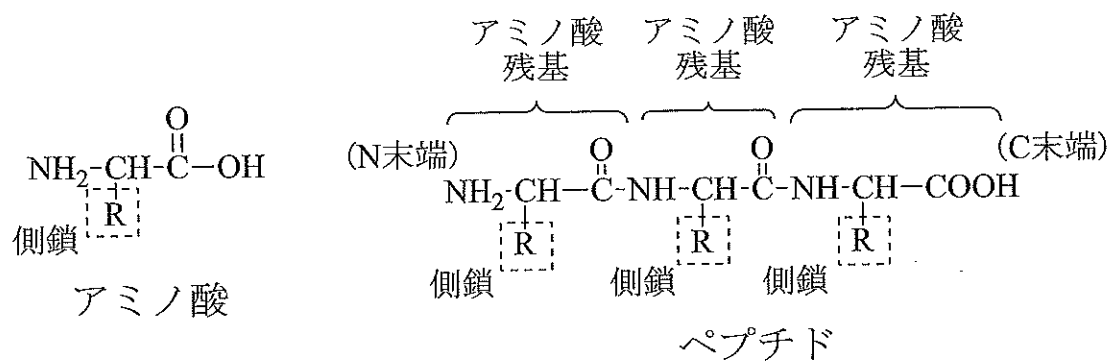
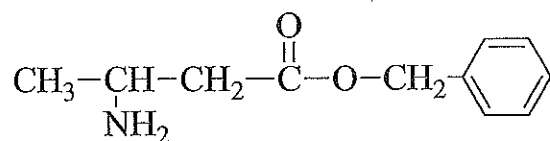


図1

アミノ酸	側鎖の構造	アミノ酸	側鎖の構造
a	H-	e	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH}$
b	CH_3-	f	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
c	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	g	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
d	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	h	$\text{HS}-\text{CH}_2-$

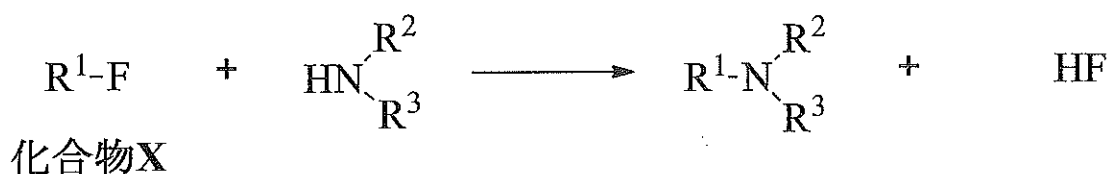
図2

(構造式の例)



<文章 I >

化合物 X は、フッ素原子を有する化合物である。化合物 X のフッ素原子を水素原子に置き換えた化合物は、ニトロベンゼンに対し、混酸を処理して得られる化合物と同一であった。また、フッ素原子の一方のオルトの位置には水素原子が、もう一方のオルトの位置には水素以外の官能基が結合していた。化合物 X の反応性として、アミド(ペプチド)結合を形成していないアミノ基と、化合物 X のフッ素原子の部分で以下のような置換反応を起こす(ただし、 $\text{R}^1\text{-F}$ は化合物 X を表し、 R^2 および R^3 は水素原子、もしくは炭化水素を基本骨格とする任意の構造とする)。このとき、フッ素原子以外の部分では、反応を起こさない。



<文章 II >

アミノ酸は、アミノ基とカルボキシ基を持つことに由来する特徴的な性質を持つ。例えば、アミノ酸を純水に溶かすと、陽イオン、1 イオン、陰イオンの 3 種の電離平衡状態となり、その組成は、pH に応じて変化する。特にこれらの平衡混合物の電荷が全体として 0 になるときの pH を 2 という。

<文章Ⅲ>

ペプチドは、アミノ酸残基の結合順に応じた性質や生理作用を示す。そのため、結合順が分からないペプチドについて、その結合順を決定することは重要な作業となる。結合順を決定するためには様々な化合物や酵素が用いられる。例えば、ペプチドのN末端のアミノ酸を決定するために化合物Xが使われることがある。ペプチドに化合物Xを作用させるとN末端のアミノ酸のアミノ基に化合物Xに由来する原子団を導入できる。導入後、ペプチドのペプチド結合を完全に加水分解し、この原子団が導入されたアミノ酸の構造を分析することでN末端のアミノ酸を同定できる。また、酵素Yや酵素Zは、特定のアミノ酸残基のカルボキシ基側のペプチド結合のみを加水分解することができる。その特定のアミノ酸残基とは、酵素Yの場合、図2に示すアミノ酸の中では⁽ⁱ⁾ [2] が最も大きいアミノ酸残基であり、一方、酵素Zの場合、図2に示すアミノ酸の中では⁽ⁱⁱ⁾ [2] が最も小さいアミノ酸残基である。このように特定の構造を識別する酵素の特性を [3] という。この性質を利用することで、特定の部位でペプチドを切断することができ、生成した短いペプチドを個々に分析することで、ペプチド全体の構造を同定することができる。

<文章Ⅳ>

ペプチドAは、図2に示すアミノ酸からなるペプチドで、ベンゼン環以外に環状構造を持たない。ペプチドAのC末端のアミノ酸は不斉炭素原子を持たないことが分かっているが、その他の結合順は不明である。ペプチドAおよびその加水分解生成物について以下の実験①～⑦を行った。なお、ペプチドAを加水分解してもアミノ酸やペプチドの側鎖構造の変化はないものとする。

- ① ペプチドAのペプチド結合を完全に加水分解すると、図2に示すアミノ酸a～hのすべてが生成した。
- ② ペプチドAに十分量の化合物Xを作用させた後、ペプチド結合を完全に加水分解すると、化合物X由来の原子団が導入された化合物Bが得られた。化合物Bを分析したところ、1分子あたり12個の炭素原子が含まれていることと、不斉炭素の個数が2個であることが分かった。

- ③ 1 mol のペプチド A を十分量の酵素 Y で処理すると、ジペプチド C、トリペプチド D およびペンタペプチド(アミノ酸 5 個からなるペプチド) E がそれぞれ 1 mol ずつ得られた。また、1 mol のペプチド A を十分量の酵素 Z で処理すると、ジペプチド F、トリペプチド G およびペンタペプチド H がそれぞれ 1 mol ずつ得られた。なお、いずれの場合もアミノ酸 a~h は生成しなかった。
- ④ ジペプチド C に対してキサントプロテイン反応を行ったところ、陽性だった。
- ⑤ トリペプチド D のカルボキシ基をメチルエステル構造に変換する反応を行ったところ、メチルエステル構造を二つ持つ化合物が得られた。
- ⑥ トリペプチド D を含む溶液とジペプチド F を含む溶液それぞれに、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、その後、酢酸鉛(II)溶液を加えたところ、両者とも黒色沈殿が生じた。
- ⑦ トリペプチド G に対してヨードホルム反応を行ったところ、陽性だった。

<文章V>

文章IVで得られたトリペプチド D をある酸化条件下にさらすと、2 mol のトリペプチド D が 1 mol の化合物 I に変換された。また、1 mol の化合物 I にある還元剤を処理すると、再び 2 mol のトリペプチド D が得られた。この反応は、文章IVの実験⑥において黒色沈殿を生じる要因となるアミノ酸の側鎖で起こる反応で、新しくできた結合は

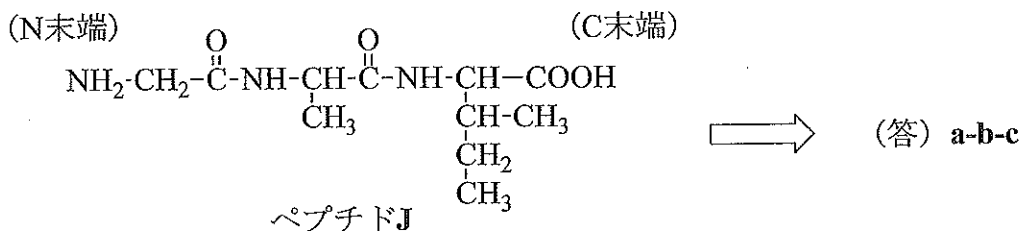
4

 結合であった。

設問

- (1) 1 ~ 4 に当てはまる適切な語句を書け。ただし、文章Ⅱ中の 2 と文章Ⅲ中の 2 には同じ語句が入る。
- (2) 下線部(i)および(ii)のアミノ酸残基に対応するアミノ酸を、図2中の a~h の記号でそれぞれ答えよ。
- (3) 化合物 X および化合物 B の構造式をかけ。
- (4) 以下の記述として正しいものをすべて選び、(ア)~(キ)の記号で答えよ。ただし、c~g は、それぞれ、図2中の c~g をあらわす。
- (ア) 1 mol のペプチド A のペプチド結合を完全に加水分解すると e が 2 mol 生成する。
- (イ) ペプチド C の N 末端のアミノ酸は f である。
- (ロ) ペプチド D の C 末端のアミノ酸は d である。
- (ハ) ペプチド E のペプチド結合を完全に加水分解すると c が得られる。
- (ニ) ペプチド F の C 末端のアミノ酸は g である。
- (ホ) ペプチド G には 4 個の窒素原子が含まれている。
- (ヘ) ペプチド H に化合物 X を作用させ、ペプチド結合を完全に加水分解すると、化合物 B が生じる。
- (5) ペプチド A の結合順を下の例にならって、図2中の a~h の記号を用いて書け。すなわち、下のペプチド J が答えとなる場合は「a-b-c」と答えること(N末端側からそれぞれのアミノ酸に対応する記号を順に書くこと)。

(例)



- (6) 化合物 I の構造式をかけ。