

前期日程試験

平成 31 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 鉄とケイ素に関する設問〔1〕～〔5〕に答えよ。ただし、すべての気体は理想気体としてふるまうものとし、各元素の原子量は、C = 12, O = 16, Si = 28, Fe = 56, アボガドロ数は 6.0×10^{23} , 標準状態における気体のモル体積は 22.4 L/mol とする。設問〔2〕(ii), 〔4〕, 〔5〕の解答では、計算の過程も記すこと。

設 問

〔1〕 鉄に関するつぎの(a)～(g)の記述のうち、誤っているものはどれか。誤っているものをすべて選べ。

- (a) 鉄 Fe は 8 族に属する元素で、酸化数が + 2, + 3 の状態をとる。
- (b) 鉄 Fe はイオン化傾向が水素より大きいため、濃硝酸に溶解する。
- (c) 鉄の 2 種類のイオン Fe^{2+} と Fe^{3+} を識別するには、その水溶液にチオシアン酸カリウム水溶液を加えて、溶液の色の変化を見ればよい。
- (d) 硫酸鉄(II) FeSO_4 は水によく溶け、その水溶液は淡緑色をしている。この水溶液を酸性にし、過酸化水素水を加えると溶液の色は黄褐色に変化する。
- (e) 酸化鉄(III) Fe_2O_3 を還元させる方法として、アルミニウム Al と反応させる方法があり、テルミット法とよばれている。
- (f) 鉄 Fe とコバルト Co, 亜鉛 Zn の合金はステンレス鋼とよばれ、さびにくく、家庭用品に広く用いられている。
- (g) 鉄 Fe は、アンモニアを酸化して硝酸を製造するための触媒の主成分である。

〔2〕 次の文章を読み、下の(i), (ii)に答えよ。

呼吸によって体内に取り込まれた酸素 O_2 は、赤血球中に含まれる色素タンパク質である によって、全身へ運搬される。 の分子量は 64500 で、 には、1 分子中に 4 個のヘム(図 1)が含まれる。ヘムは、環状の有機化合物(ポルフィリン誘導体)と鉄(II)イオン Fe^{2+} から成る。ポルフィリン誘導体の 4 つの窒素原子は、鉄(II)イオン

Fe²⁺ に対し 結合し，錯体を形成している。ヘム 1 個に対して酸素 O₂ 1 分子が結合する。これにより は，血液中の酸素分圧が高くなると酸素 O₂ と結合し，酸素分圧が低くなると酸素 O₂ を放出する。

のヘムが酸素 O₂ と結合している割合を酸素飽和度といい，酸素分圧と酸素飽和度の関係を示したものを酸素解離曲線という。酸素飽和度が 1 のとき， のヘムすべてに酸素 O₂ が結合する。肺胞では，酸素分圧が 1.3×10^4 Pa で， の酸素飽和度は 0.98 と，ほぼ 1 に近いが，酸素分圧が 4.0×10^3 Pa の末端組織では， の酸素飽和度は 0.55 となる(図 2)。 は，肺胞内でほぼ飽和に近い量の酸素 O₂ を取り込み，末端組織で取り込んだ酸素 O₂ の約半分を放出する。

- (i) 上の文中の ， に当てはまる適切な語句を書け。
- (ii) 37℃ の肺胞および末端組織において， に結合している酸素 O₂ のモル濃度(mol/L)をそれぞれ求めよ。解答は有効数字 3 桁で示すこと。ただし，肺胞および末端組織の の濃度は，129 g/L とする。

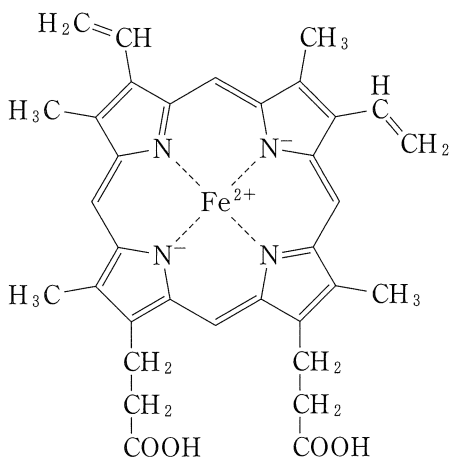


図 1 ヘムの構造

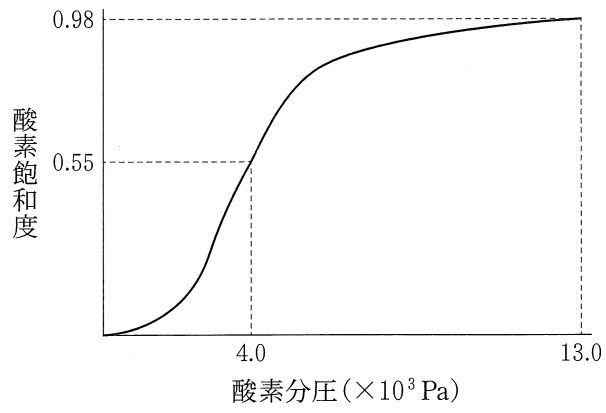


図2 ア の 37℃ における酸素解離曲線

〔3〕 ケイ素に関するつぎの(a)~(g)の記述のうち、誤っているものはどれか。

誤っているものをすべて選べ。

- (a) ケイ素 Si は、酸素について地殻に多く存在する元素である。
- (b) 常温常圧で、炭素の酸化物が気体になるのに対し、ケイ素の酸化物は高い融点をもつ固体である。
- (c) 高純度の二酸化ケイ素 SiO_2 を融解して繊維状にしたものは光ファイバーと呼ばれ、通信事業に利用されている。
- (d) 二酸化ケイ素 SiO_2 は、共有結合性の安定な物質であるが、王水には溶ける。
- (e) ケイ酸ナトリウム Na_2SiO_3 に水を加えて加熱すると、無色透明で粘性の大きな水ガラスが得られ、これに塩化ナトリウムを加えると、ケイ酸 H_2SiO_3 が白色ゲル状で生成する。
- (f) 単体のケイ素 Si は、天然には存在せず、酸化物を還元して作られる。
- (g) 単体のケイ素 Si は、非金属であるが電気をわずかに通す半導体で、これにリンやホウ素などを加えると、より電気を通しやすくなり、コンピュータ部品や太陽電池などに用いられている。

〔4〕 ケイ素 Si の結晶の結晶格子は、ダイヤモンドと同様に、図 3 に示すような面心立方格子の構造と、結晶格子を 8 等分した小立方体の一つおきの中心に原子が存在する構造があわさったものである。結晶格子の 1 辺の長さが 0.543 nm であるとき、ケイ素の結晶の密度 (g/cm^3) を求めよ。解答は有効数字 2 桁で示すこと。ただし、 $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ 、 $5.43^3 = 160$ とする。

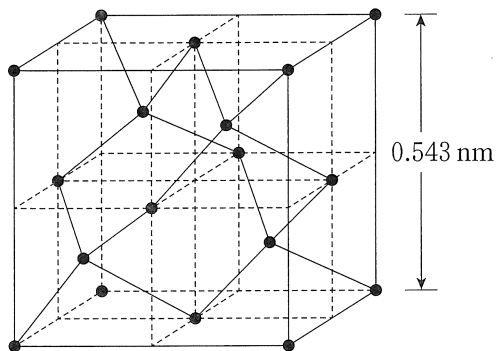


図 3 ケイ素の結晶格子

〔5〕 酸化鉄(Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の混合物)と二酸化ケイ素 SiO_2 のみを含む鉱石 2000 g から、鉄 Fe とケイ素 Si の単体を得るために、コークス(炭素 100 % とする)900 g を用意し、つぎの操作 A ~ C を行った。

操作 A : コークスの一部を取り出し、標準状態で 504 L の酸素 O_2 と反応させた。このとき、コークスと酸素 O_2 はすべて反応し、一酸化炭素 CO と二酸化炭素 CO_2 の混合気体が生成した。

操作 B : 操作 A で生成した混合気体を鉱石と反応させると、鉱石中の酸化鉄はすべて鉄 Fe の単体に変化した。二酸化ケイ素 SiO_2 は反応しなかった。このとき、容器内の気体はすべて二酸化炭素 CO_2 になっていた。鉄 Fe の磁性を利用して、鉄 Fe と二酸化ケイ素 SiO_2 の混合物から鉄 Fe だけを取り出した。

操作 C : 操作 A で使用しなかったコークスと操作 B で残った二酸化ケイ素 SiO_2 を反応させた。二酸化ケイ素 SiO_2 はすべて反応し、168 g のケイ素 Si の単体を得た。このとき、反応したコークスはすべて一酸化炭素 CO に変化し、未反応のコークスが 312 g 残った。

操作 B で得られた鉄 Fe の単体の質量(g)を求めよ。解答は有効数字 2 桁で示すこと。

2

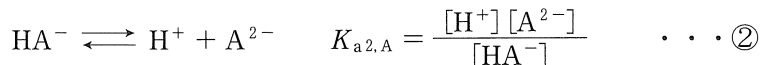
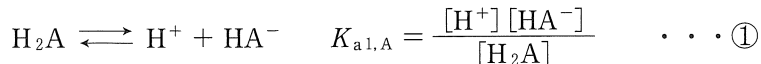
<文章Ⅰ>～<文章Ⅲ>を読んで、設問〔1〕～〔4〕に答えよ。

<文章Ⅰ>

二価の弱酸 H_2A は、式①および式②に従って、二段階の電離反応を起こす。それぞれの電離定数は

$$10^{-7.0} < K_{a1,A} < 10^{-5.0}, \quad 10^{-12.0} < K_{a2,A} < 10^{-10.0}$$

である。



濃度 C_A (mol/L) の H_2A 水溶液を V_A (mL) 調製し、これに対して濃度 C_B (mol/L) の水酸化ナトリウム水溶液を V_B (mL) 加えた時の pH について考察する。

まず、 V_B の値が より小さく、 に近似できない時を考える。この時、 $K_{a1,A} \gg K_{a2,A}$ であるため、式②の平衡は著しく左に偏っており、式②の反応を無視することができる。すなわち、溶液中に存在する水素イオンの濃度は、式①にのみ依存するとみなせる。特に、 $V_B \doteq 0$ の時は、水素イオン濃度と HA^- の濃度は等しいと近似できるため、この時の pH は、式③から求められる。一方、 V_B の値が 0 もしくは に近似できない時は、式④で求められる。

$$\text{pH} = \text{ア} \times (\log_{10} K_{a1,A} + \log_{10} \text{イ}) \quad \dots \textcircled{3}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} K_{a1,A} + \log_{10} \text{ウ} \quad \dots \textcircled{4}$$

次に、 $V_B \doteq \text{エ}$ の時を考える。この時、式①の反応だけでなく、式②も考慮しなければいけない。すなわち、式①と式②から、式⑤の平衡が成り立っているとみなすことができ、 H_2A と A^{2-} の濃度が等しいと近似できる。したがって、この場合の水素イオン濃度は、式①と式②の両方を使って算出できるので、pH は式⑥で求められる。



$$\text{pH} = \text{エ} \times (\log_{10} K_{a1,A} + \log_{10} K_{a2,A}) \quad \dots \textcircled{6}$$

続いて、 V_B の値が より大きく、 に近似できない時を考える。この時、式①の平衡は著しく右に偏っており、式①の反応を無視することができる。特に、 V_B の値が より小さく、 に近似できない時は、式②のみに依存するとみなせる。したがって、pHは式⑦で求められる。

$$\text{pH} = -\log_{10} K_{a2,A} + \log_{10} \text{ } \dots \text{⑦}$$

最後に、 $V_B \doteq$ の時を考える。この時、水素イオン濃度が著しく低下しているため、式②の反応だけでなく、式⑧に示す A^{2-} の加水分解平衡反応も成り立っているとみなさなければならない(水のイオン積は K_w とする)。

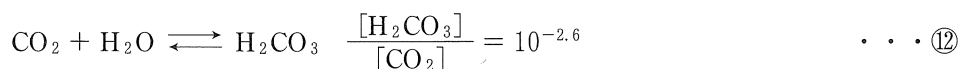
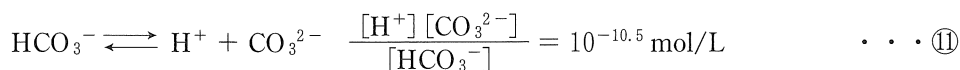
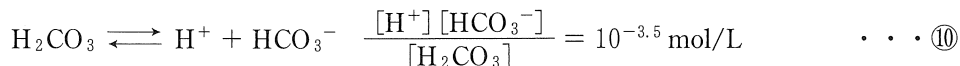


この場合、式②の反応ではなく、式⑧の平衡関係から、水酸化物イオン濃度と HA^- の濃度が等しいと近似することができ、水酸化物イオンの濃度が求められる。したがって、pHは式⑨で求められる。

$$\text{pH} = \text{ } \times (\log_{10} K_{a2,A} + \log_{10} K_w - \log_{10} \text{ }) \dots \text{⑨}$$

<文章Ⅱ>

炭酸は、式⑩および式⑪に従って二段階で電離する。しかし、水溶液中では、式⑫に示す二酸化炭素と炭酸の平衡も存在し、これが炭酸の電離平衡に影響を与える。そのため、実際の水溶液中では、炭酸はほとんど存在せず、見かけ上の一段階目の電離平衡は、式⑬のように二酸化炭素の加水分解によって水素イオンと炭酸水素イオンが生じる反応と考えることができる。



<文章Ⅲ>

ヒトの血液の pH は、 7.40 ± 0.05 という非常に狭い範囲で調節されている。このような血液の 3 作用には、主に炭酸水素イオンの電離平衡が関与しており、二酸化炭素量を制御する肺や炭酸水素イオン量を制御する腎臓が重要な役割を担っている。したがって、肺や腎臓に異常が生じると、pH が正常範囲から外れることがある。もし、正常範囲を大きく外れると、生命活動を維持できなくなる。例えば、pH が 7.0 以下になると昏睡状態になり、逆に pH が 7.7 以上になるとけいれんを起こす。

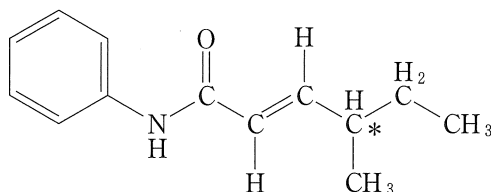
設 問

- [1] 1 , 2 に当てはまる適切な文字の式を C_A , C_B , V_A を用いてかけ。また、3 に当てはまる適切な語句をかけ。
- [2] ア ~ ケ に当てはまる適切な文字の式や数をかけ。なお、文字の式をかく場合は $[H_2A]$, $[HA^-]$, $[A^{2-}]$, $K_{a1,A}$, $K_{a2,A}$, K_w を用いよ。
- [3] 0.01 mol/L の炭酸水素ナトリウム水溶液の pH を求めよ。ただし、解答は有効数字 2 桁で示せ。
- [4] <文章Ⅰ> ~ <文章Ⅲ> を踏まえて、ヒトの血液における pH に関する以下(i)~(iv)の問いに答えよ。ただし、解答は有効数字 2 桁で示し、(ii)~(iv)については計算の過程も記すこと。なお、ここでは、血液は、単純な水溶液とみなし、その pH は炭酸水素イオンが関与する電離平衡のみによって調節されると考えて問いに答えよ。また、ヒトの血液量は 5.0 L に維持されるとし、正常時の血液中の二酸化炭素分圧は 5.31×10^3 Pa とする。さらに、血液への二酸化炭素の溶解はヘンリーの法則に従い、圧力が 1 Pa のとき、血液 1 L に溶ける二酸化炭素の物質量は 2.26×10^{-7} mol とする。必要ならば、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 7 = 0.85$, $10^{0.3} = 2$, $10^{0.48} = 3$, $10^{0.85} = 7$ を用いよ。

- (i) 正常時の血液における二酸化炭素の濃度 (mol/L) を求めよ。
- (ii) $\text{pH} = 7.4$ として、正常時における血液中の炭酸水素イオン濃度 (mol/L) を求めよ。
- (iii) 肺機能および腎臓機能が6時間完全に喪失した(電離平衡以外で、二酸化炭素濃度や炭酸水素イオン濃度を制御できない)場合を考える。ヒトが生命維持のため6時間で 1.5×10^{-2} mol の水素イオンを血液中に排出すると、両機能が停止してから6時間後の血液の pH はいくらになるか。その pH を求めよ。
- (iv) あるヒトの血液中の二酸化炭素分圧を測定したところ、正常時よりも高く、 7.97×10^3 Pa であった。それにもかかわらず、血液の pH は 7.4 で維持されていた。 pH が 7.4 で維持されていた理由を説明せよ。

- 3 つぎの〈文章Ⅰ〉と〈文章Ⅱ〉を読んで、設問〔1〕～〔7〕に答えなさい。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 $H = 1.0$, $C = 12$, $O = 16$, $N = 14$, $Br = 80$ とする。

(構造式の例) *は不斉炭素原子を示す印。



〈文章Ⅰ〉

アルケン(R は任意の炭化水素を基本骨格とした構造とする)の炭素-炭素間の二重結合への臭素の付加反応は、アルケンの二重結合を含む同一平面上の上側あるいは下側からそれぞれ臭素原子が結合し、生成物を与える(図1)。このことをふまえ、以下の実験を行った。

1つのヒドロキシ基と2つのカルボキシ基をもつ化合物A(分子式： $C_4H_6O_5$)を加熱し、脱水したところ、互いに幾何異性体の関係にある化合物BとCが得られた。化合物BとCはいずれも同じ分子式で表され、水素を付加させると同一の化合物Dになった。一方で、化合物BとCにそれぞれ臭素を付加させると、不斉炭素原子を2つもつ化合物が得られた。化合物Bからは旋光性のない単一の化合物Eが得られ、化合物Cからは互いに光学異性体の関係にある化合物FおよびGを得た。また、化合物Cを加熱すると脱水が起こり、化合物Hが得られた。さらに、化合物Hとアミノ酸のグリシン(分子式： $C_2H_5NO_2$)を反応させるとアミド結合を1つ有する化合物Iが得られた。

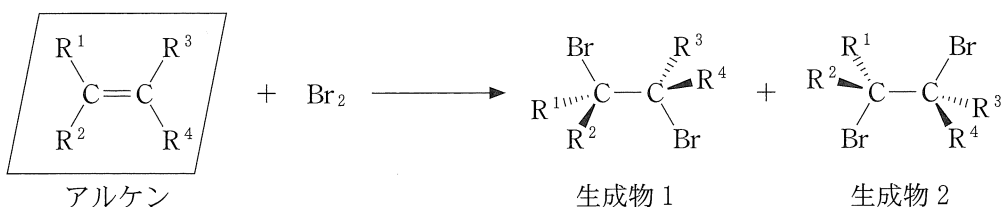


図1 アルケンの臭素化反応*

(注)※ —は紙面と同一平面にある結合, \blacktriangleleft は紙面の手前側に向かう結合,
 \cdots は紙面の裏(奥)側へ向かう結合をそれぞれ表す。

<文章Ⅱ>

シクロプロパン(分子式 C_3H_6)は3員環のシクロアルカンである。また、シクロプロパンは反応性が高く、アルケンに似た性質を示す。例えば、シクロプロパンは室温で徐々に臭素と反応し、鎖状化合物 **X** になる。一方で、シクロペンタンやシクロヘキサンは反応性が低く、その化学的な性質はアルカンに似ている。また、シクロプロパンを基本骨格とした化合物は3員環の炭素—炭素結合が固定されているため、図2のような幾何異性体(Rは任意の炭化水素を基本骨格とした構造とする)が存在する。

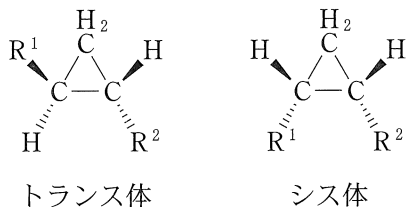


図2 シクロプロパン化合物の幾何異性体*

(注)※ —は紙面と同一平面にある結合, \blacktriangleleft は紙面の手前側に向かう結合,
 \cdots は紙面の裏(奥)側へ向かう結合をそれぞれ表す。

設 問

[1] 化合物 **A** と **I** の構造式をかけ。また、不斉炭素原子があれば、印(*)で示せ。ここでは不斉炭素原子を持つ化合物の立体構造は問わない。

- 〔2〕 化合物 **B** と **C** は互いに幾何異性体の関係であるが、それらの性質は大きく異なる。例えば、化合物 **B** は化合物 **C** よりも融点が高い。その理由を化合物の構造に基づいて説明せよ。
- 〔3〕 化合物 **E** の構造式をかけ。ただし、図 1 の生成物の構造式にならって立体構造が分かるようにかくこと。
- 〔4〕 有機化合物の合成実験を実際に行う時、意図しない副反応や実験操作上での物理的な損失等により、理論量の目的生成物が得られないことがある。この時、収率を利用して、実際に行った実験の過程を評価する。収率は、反応式から得られる理論的な物質質量(mol)に対する実際に得られた目的物の物質質量(mol)の比率である。下線部(i)の反応で、化合物 **H** 2.0 g に十分量のグリシンを反応させた時、化合物 **I** を 2.2 g 得た。この際の化合物 **I** の収率を百分率で答えよ。解答は有効数字 2 桁で示すこと。計算の過程も記すこと。
- 〔5〕 下線部(ii)に関してシクロプロパンの反応性が、シクロペンタンやシクロヘキサンに比べて高い理由を説明せよ。
- 〔6〕 化合物 **X** の構造をかけ。
- 〔7〕 下に示す不斉炭素原子を 2 つ有するシクロプロパン化合物 **Y** は全部で立体異性体が何個存在するか答えよ。

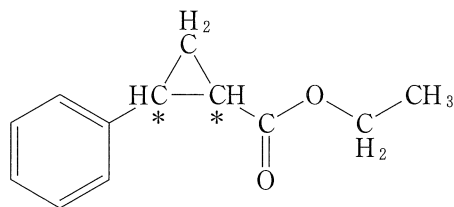


図 3 シクロプロパン化合物 **Y** の構造式