

和歌山県立医科大学

平成 29 年 度

理 科

問 題 冊 子

化 学

注意. 原子量が必要なときは、次の値を用いよ。H = 1.01, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0,
P = 31.0

計算を要する解答については、それを求めるのに最小限必要な計算式を解答欄に記入せよ。

第1問 次の文章を読み、問い(問1～4)に答えよ。

自然界に存在する多くの元素には、質量数の異なるいくつかの同位体が混じっている。原子番号12のマグネシウム原子には、質量数が24の ^{24}Mg 、質量数が25の ^{25}Mg 、質量数が26の ^{26}Mg の3種が天然に存在する。 ^{24}Mg の相対質量は23.99であり天然存在比[%]は78.99である。 ^{25}Mg の相対質量は24.99であり天然存在比[%]は10.00である。 ^{26}Mg の相対質量は25.98であり天然存在比[%]は11.01である。一方、原子番号17の塩素原子には、質量数が35の ^{35}Cl と質量数が37の ^{37}Cl の2種が天然に存在する。 ^{35}Cl の相対質量は34.97であり天然存在比[%]は75.76である。 ^{37}Cl の相対質量は36.97であり天然存在比[%]は24.24である。

水素原子についても質量数1の ^1H と質量数2の ^2H が天然に存在する。 ^1H の相対質量は1.01であり、 ^2H の相対質量は2.01である。以下、 ^1H と ^2H をそれぞれHとDと表記する。 D_2O は重水と呼ばれ、軽水 H_2O の2個のHがDに置き換えられたものである。重水 D_2O の密度は軽水 H_2O より大きく25℃で 1.11 g/cm^3 である。

純粋なエタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ に40.0 gの純粋な重水 D_2O を添加後、この溶液を適当な方法を用いて、水とエタノールに完全に分離した。この分離した水は3種類の水、 D_2O 、 HDO 、 H_2O の混合物であり、分離した水の密度はエタノールに添加する前の純粋な重水 D_2O よりも減少し、25℃で 1.05 g/cm^3 であった。このことからエタノール分子中のH原子が重水中のD原子と交換していることが推定される。実際、分離したエタノールは2種類のエタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ の混合物となっていた。

ただし、重水 D_2O と軽水 H_2O を混合して作成した水について、Dの混合率[=Dの個数/(Dの個数+Hの個数)]が x の時、25℃におけるその水の密度 d_x は次の式で与えられる。

$$d_x = 1.00(1.00 - x) + 1.11x$$

問1 ^{26}Mg の陽子と中性子の数は何個か。それぞれの個数を答えよ。

問 2 マグネシウムイオン Mg^{2+} の電子配置を記載例にならって書け。

記載例

水素原子の電子配置：K 殻：1 個

問 3 同じ分子式を有する分子でも種々の同位体元素の組み合わせの違いにより、相対質量の異なる分子が天然に混在している。次の問い(a)~(c)に答えよ。

- (a) 相対質量の異なる塩化マグネシウム MgCl_2 は合計何種類存在するか。
- (b) 天然に最も多く存在する塩化マグネシウム MgCl_2 の相対質量を有効数字 4 桁で求めよ。
- (c) 水素、炭素、酸素、塩素からなる分子がある。この分子には相対質量の異なる 5 種類の分子が存在する。この分子は何個の塩素原子を有しているか。ただし、天然に存在する水素、炭素、酸素はほとんど、 ^1H 、 ^{12}C 、 ^{16}O であり、その他の同位体の天然存在比(%)は無視できるほど小さいものとする。

問 4 下線部について、生じた $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ の物質量 [mol] を有効数字 3 桁で求めよ。

第2問 次の文章を読み、問い(問1～5)に答えよ。

リン酸イオン PO_4^{3-} はアンモニア水中で、 Mg^{2+} によってリン酸マグネシウムアンモニウム六水和物 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ としてほぼ完全に沈殿する。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合試料 15 g を水に溶かして 1.0 L とし、試料溶液とした。^① 試料溶液 10 mL をとり、これにやや過剰のマグネシア混液を加え、かき混ぜながら熱すると、 $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶が析出しはじめた。^注 さらにアンモニア水を加え、4時間以上静置し、沈殿の生成を完了させた。生じた沈殿をろ過し、その沈殿をすべてビーカーに移した後、1.0 mol/L の塩酸 10 mL に溶かし、水を加えて、1.0 L とした。^② この溶液 100 mL をとり、それに 10 mmol/L の EDTA 水溶液 10 mL を加えた。EDTA は溶液中の Mg^{2+} や Zn^{2+} と 1 対 1 で強く結合する有機試薬であり、溶液中の Mg^{2+} に対して EDTA は過剰になっていた。この溶液を水酸化ナトリウム水溶液で中和した後、pH 10 の緩衝液と適当な指示薬数滴を加え、10 mmol/L の Zn^{2+} 標準溶液で滴定した。^③ Zn^{2+} 標準溶液を滴下していくと、最初、 Zn^{2+} は過剰の EDTA と結合する。^④ 過剰の EDTA がすべて Zn^{2+} と結合し、さらに Zn^{2+} を滴下した瞬間に溶液はブドウ酒色を示した。ブドウ酒色に変色するまでに 10 mmol/L の Zn^{2+} 標準溶液 5.0 mL が必要であった。

注

マグネシア混液：結晶塩化マグネシウム $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 g と塩化アンモニウム 100 g に濃アンモニア水 50 mL を加えて、水で希釈して 1.0 L にした溶液

問 1 下線部①の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液には緩衝作用がある。この混合水溶液の緩衝作用を、次の(a)と(b)の場合についてそれぞれイオン式を使って簡潔に説明せよ。

- (a) この混合水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えた場合
- (b) この混合水溶液に少量の塩酸を加えた場合

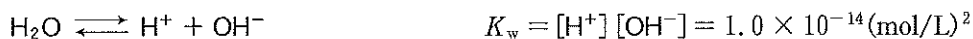
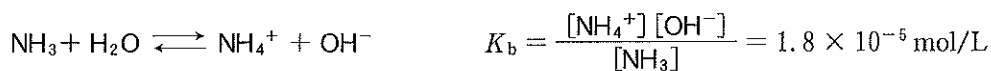
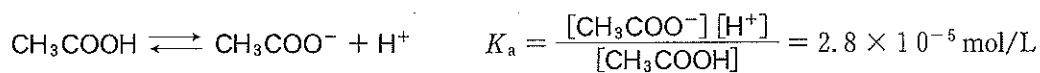
問 2 下線部②について、この沈殿は塩酸のような酸性水溶液に溶ける。その理由を化学平衡を示して、簡潔に説明せよ。

問 3 下線部③について、この pH 10 の緩衝液は 2 つの試薬を混合し作成された。次の問い(a)と(b)に答えよ。

(a) 混合した試薬を次にあげた試薬名から 2 つ選び、その番号で答えよ。

- (1) 5.0 mol/L アンモニア水
- (2) 5.0 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液
- (3) 5.0 mol/L 塩酸
- (4) 5.0 mol/L 塩化ナトリウム水溶液
- (5) 5.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液

(b) (a)で選んだ 2 つの試薬の混合体積比を整数比で求めよ。必要ならば、次の電離定数を使え。



問 4 下線部④について、 Mg^{2+} と結合していない過剰の EDTA の物質量 (mol) を有効数字 2 桁で求めよ。

問 5 下線部①の混合試料中の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の質量 (g) を有効数字 2 桁で求めよ。

第3問 次の文章を読み、問い(問1～8)に答えよ。

グルコースは、水溶液中で環状構造(α -グルコース、 β -グルコース)と鎖状構造の3種類の異性①体が平衡状態にあって混合物として存在している(図1)。 α -グルコースを構成単糖とする多糖類はデンプンと呼ばれ、米や小麦に多く含まれる炭水化物のひとつである。デンプンの水溶液に、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えると青色を呈する。この反応をヨウ素デンプン反応という。 β -グルコースを構成単糖とする多糖類は植物の細胞壁の主成分であるセルロースである。セルロースはヨウ素デンプン反応を示さない。③

④下線部②の溶液を加熱すると青色は消失し無色の溶液となり、それを冷却すると再び青色の溶液となる。一方、下線部②の溶液に希硫酸を加えて加熱すると、溶液の色は青→紫→無色と変化する。この酸による変化は、 α -グルコースが直鎖状につながった(ア)や、 α -グルコースが枝分かれ状につながった(イ)が加水分解され、より分子量の小さいデキストリンや、二糖類であるマルトースなどが生じたためである。⑤図2に示すとおりマルトースは2分子のグルコースがつながった二糖類である。天然に最も多く存在する二糖類としてはスクロースが知られている。スクロースは、ショ糖とも呼ばれグルコースとフルクトースがつながったものである。

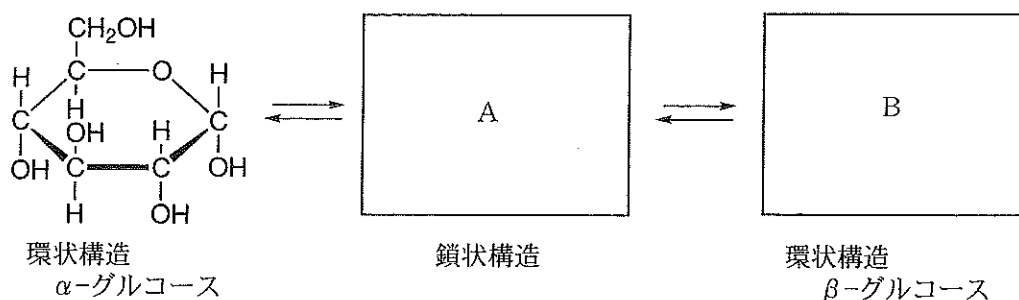


図1 グルコースの構造

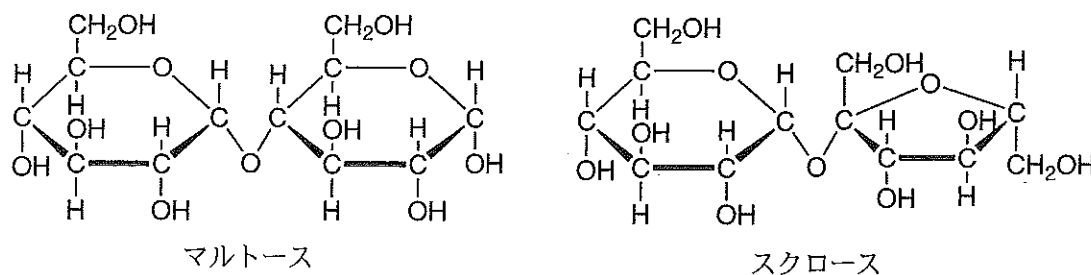


図2 二糖類の構造

問1 空欄(ア)、(イ)にあてはまる物質名を書け。

問2 下線部①について、図1の鎖状構造Aと β -グルコースの構造Bを、 α -グルコースの構造の書き方にならって書け。

問 3 下線部②のヨウ素ヨウ化カリウム水溶液とは、ヨウ素とヨウ化カリウムを水に溶かしたものである。ヨウ素のみの水溶液ではなく、ヨウ化カリウムを加えるのはなぜか。その理由を簡潔に説明せよ。

問 4 下線部②と③に記載のとおり、デンプンとセルロースではヨウ素ヨウ化カリウム水溶液に対する反応が異なる。そのことについて書かれた次の文章の空欄(ウ)～(オ)にあてはまる適切な語句を書け。

「デンプンは、 α -グリコシド結合によりつながった多糖類であり、(ウ)構造をとる。(ウ)構造の内部は(エ)性の環境であり、ヨウ素が取り込まれて青色を呈する。それに対しセルロースは、 β -グリコシド結合によりつながり(オ)構造をとるためヨウ素を取り込むことができず青色を示さない。」

問 5 下線部④の現象について冷却により青色が戻る理由を説明せよ。

問 6 下線部⑤について、7分子のグルコースが直鎖状につながったデキストリンのヒドロキシ基-OHを部分的に $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基に変換し、残りすべてのヒドロキシ基-OHを $-\text{OCH}_3$ 基に変換した化合物Cを得た。化合物Cの各原子の物質量の比は、 $\text{C}:\text{H}:\text{O}=6:11:3$ であった。

(a) 化合物Cの分子式を書け。

(b) 1分子の化合物C中の $-\text{OCH}_3$ 基の数と $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基の数を計算し、答えよ。ただし、ここでは $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 基と $-\text{OCH}_3$ 基への変換以外の反応は起こらないものとする。

問 7 図2のマルトースとスクロースを判別するために、次の(a)～(c)の方法を用いた。判別に適する方法には○を記入し、判別の結果を示した上でその原理を分子構造に基づき説明せよ。判別に適さない方法には×を記入し、その理由を簡潔に説明せよ。

(a) 分子量を測定し比較する。

(b) アンモニア性硝酸銀水溶液を加え加熱する。

(c) 加水分解した後、フェーリング液を加え加熱する。

問 8 六炭糖であるグルコースの水溶液を硫酸などの強酸とともに加熱すると、グルコースから 3 分子の水が脱水し、ヒドロキシメチルフルフラールが生成する(図 3)。五炭糖であるキシロースを含む多糖でも同様の反応が進行し、化合物 G が得られる(図 4)。キシロースから化合物 G の生成は次のように考えられる。キシロースは環状構造と鎖状構造 D が平衡状態にある。鎖状構造 D の分子内から 1 分子の水が脱水し、二重結合 $C=C$ を 1 つ含む化合物 E が生成する。化合物 E の分子内の 2 つのヒドロキシ基から 1 分子の水が脱水し、五員環の環状エーテル F が生成する。さらに五員環環状エーテル F の分子内から 1 分子の水が脱水し、二重結合 $C=C$ が生成することにより化合物 G が得られる。D, F, G の構造を書け。ただし、立体異性体は考慮しなくてよい。

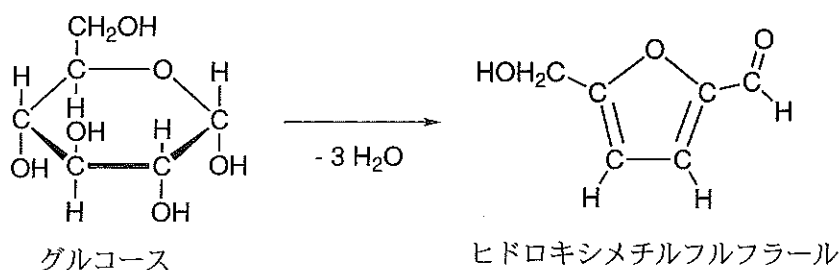


図 3 グルコースからヒドロキシメチルフルフラールの生成

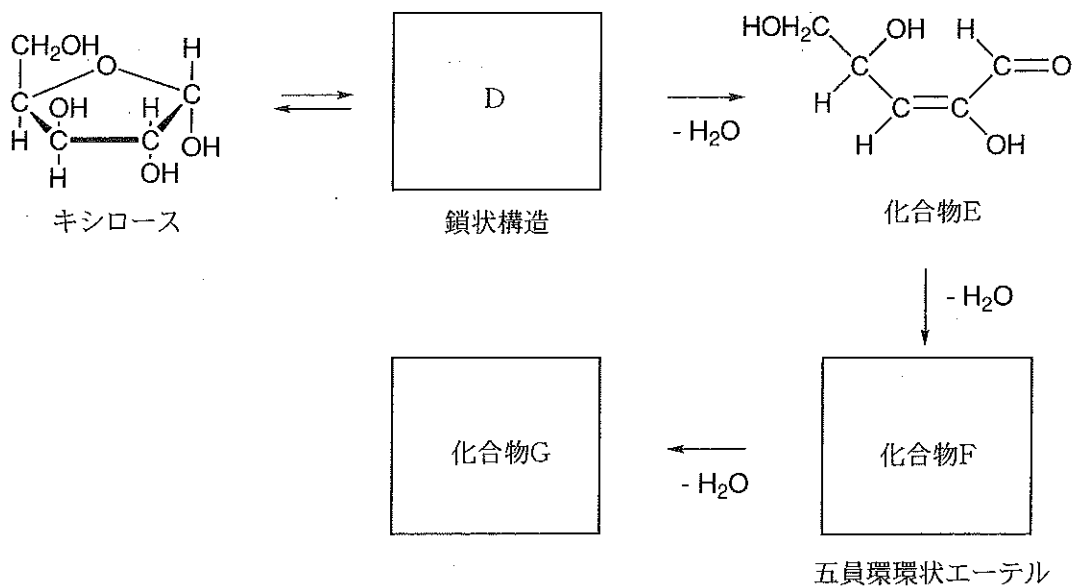


図 4 キシロースから化合物 G の生成