

前期日程試験

京都府立医科大学
平成 23 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を必ず記入すること。
- 3 この問題冊子の本文は、1～10 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〕～〔5〕に答えなさい。なお、各反応は理想的に進行したとし、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \ell / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、大気圧 $P = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。原子量には、次の値を用いよ。H = 1, Be = 9, B = 11, C = 12, N = 14, O = 16, F = 19, Na = 23, Mg = 24, Al = 27, Si = 28, P = 31, S = 32, Cl = 35, K = 39, Ca = 40, V = 51, Cr = 52, Mn = 55, Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 64, Zn = 65, Br = 80, Cd = 112, Sn = 119, I = 127, Ba = 137, Pb = 207

現在我々は様々な試薬を精製品として入手し利用している。硫酸は化学工業において大量に利用される試薬である。その製造は錬金術の時代から始まっていた。9世紀ごろでは、タンバンという鉱物を強熱し、発生する「気」を水と反応させることによって希硫酸を得ていた。そのため、こうして得られた希硫酸は「バン油」と呼ばれていた。タンバンは、化合物Aを含む鉱物である。「バン」は、ある陰イオンを含む鉱物によく使われる名称であり、ミョウ「バン」もその陰イオンを含む塩である。化合物Aと酒石酸ナトリウム・カリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液に、アルデヒドを加えると赤色の沈殿Bを生じる。様々な鉱物を溶かし込み、あらたな「気」を発生させることができた「バン油」は、錬金術師たちにとって魅力的な性質をもっていた。錬金術師の製造法を模して硫酸を得るため、以下の実験1～4を行った。

(実験 1) 化合物 A, 15.0 g を加熱したところ, 図 1 に示されるような反応(1)から(3)による重量の変化が観測され, 100 °C 付近で a g, 110 °C 付近で b g, 150 °C 付近で c g になった。こうして得られた化合物 C は, 化合物 A の無水物であった。この過程で鮮やかな青からくすんだ白色へ色調の変化が観察された。各段階で減少した重量の比は, 2 : 2 : 1 であった。

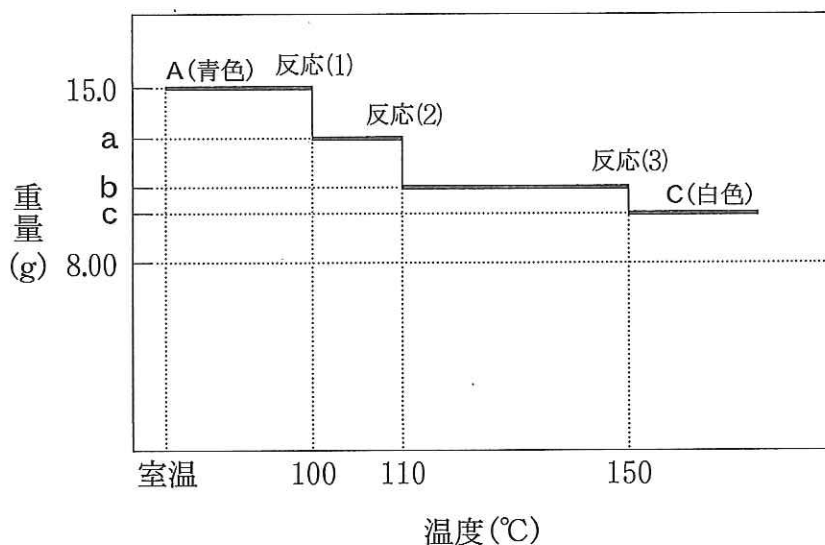


図 1

(実験 2) 化合物 C の一部, 2.00 g を試験管に移し, ガスバーナーで強熱したところ分解して気体 D を放出し, 化合物 E となった。気体 D の一部を蒸留水に吸収させると, 希硫酸 36.0 ml が得られた。化合物 E は, さらに長時間強熱することにより, 化合物 B と同じ組成になった。

(実験 3) 実験 2 で得られた希硫酸の一部, 5.00 ml をとり, BaCl₂ 水溶液を徐々に添加したところ, 白色沈殿 F を生じた。これ以上白色沈殿を生じない十分量の BaCl₂ 水溶液を添加した後, この白色沈殿を回収し乾燥させた。白色沈殿の乾燥重量は, 0.125 g であった。

(実験 4) 下線部(ケ)にならい、塩化ナトリウム、フッ化カルシウム、硫化鉄(II)のそれぞれを濃硫酸と反応させた。この時発生する 3 種類の気体のうち 1 種類のみが、大気圧下で氷冷することによって液化した。大気圧下でこの液体 120 g を沸点以上の温度にした時に得られる気体の性質を調べたところ表 1 の結果が得られた。

表 1

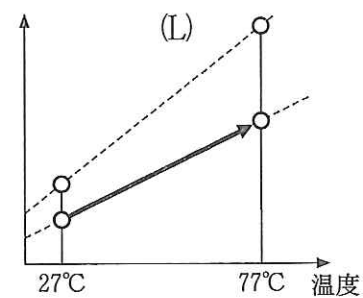
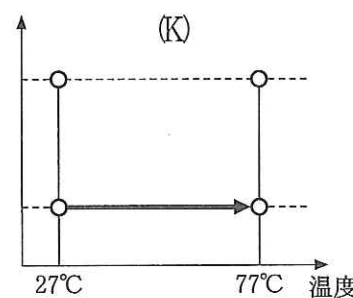
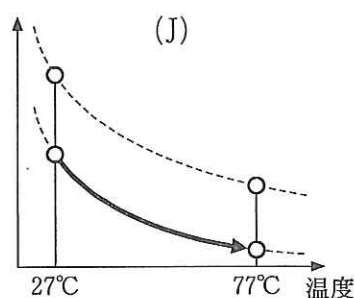
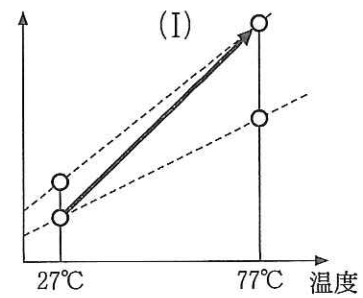
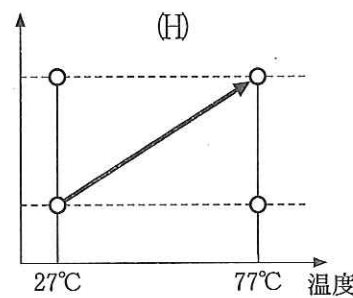
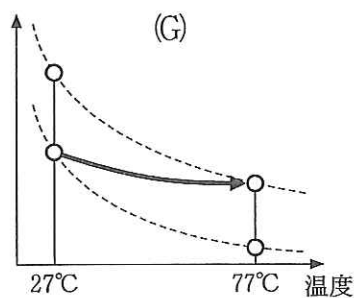
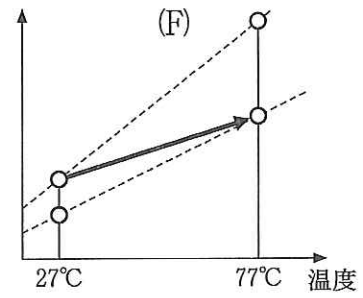
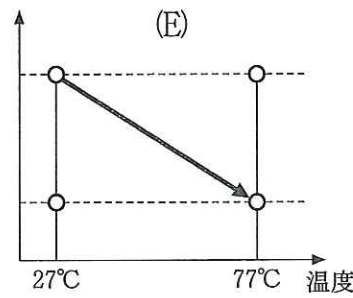
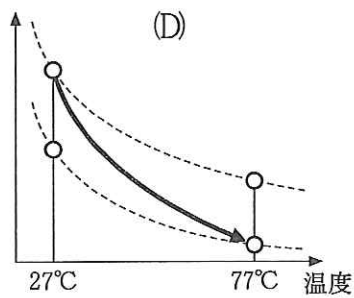
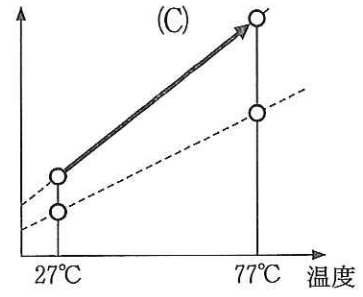
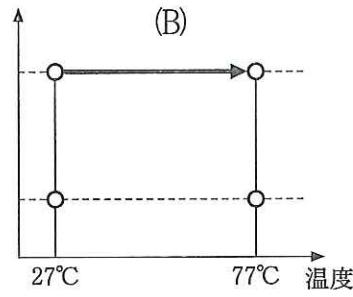
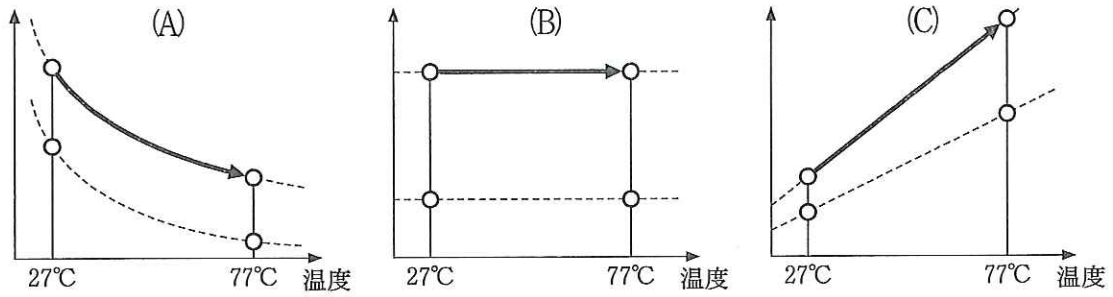
気体の測定値

	温度 $^{\circ}\text{C}$	体積 ℓ	重量 g
状態 1	27	74	120
状態 2	77	170	120

設 問

- [1] 物質 A~F の化学式を書きなさい。
- [2] 図 1 中に示された反応(1)~(3)の化学反応式を書き、各生成物の重量 a, b, c を有効数字 3 桁で求めなさい。
- [3] 実験 3 の結果から、実験 2 で発生させた気体の何%が回収されたか求めなさい。ただし、化合物 F の溶解度積は 0 とみなしてよい。答は有効数字 3 桁で求め、計算の過程も示すこと。
- [4] 表 1 の結果から、気体の状態 1 における分子量 M_1 と状態 2 における分子量 M_2 を有効数字 2 桁で求め、 M_1 と M_2 の関係が生じる理由を説明しなさい。ただし、液体は全て気化しそれぞれの状態において理想気体として扱えるものとする。

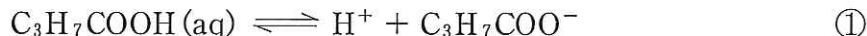
[5] 状態1から状態2へ徐々に温度を上げたとき、体積(l)および密度(g/l)の変化を縦軸として表す図をそれぞれ以下の概略図から選び記号で答えなさい。ただし、各図において破線は分子量M1, M2のいずれかの理想気体の変化の様子を示している。



2 つぎの文章を読んで、設問〔1〕～〔6〕に答えなさい。なお $10^{-3.2} = 6.3 \times 10^{-4}$ とし、 $[X]$ は溶質 X のモル濃度 (mol/l) を表す。いずれの実験も、一定温度下、十分な時間をかけて平衡状態に達したものとし、文中に示した反応以外は起こらないものとする。また、溶質はいずれの条件でも完全に溶解しており、有機溶媒は水あるいは緩衝液と混じり合わない。計算の結果は有効数字 2 桁で表すこと。

二つの混じり合わない液体の一方の液体にある溶質を他方の液体に移動させることを抽出という。用いる液体の種類や性質を変えることによってさまざまな物質の分離が可能となり、液体中の溶質の状態を知るてがかりも得られる。

酪酸 (C_3H_7COOH , 分子量を 88 とする) は水に溶解すると①式で表される電離平衡を示す。ここで (aq) は分子が水溶液中あるいは緩衝液中に存在することを意味する。また、 C_3H_7COOH のように解離していない分子を「分子型」、 $C_3H_7COO^-$ のように解離している分子を「イオン型」と呼ぶ。



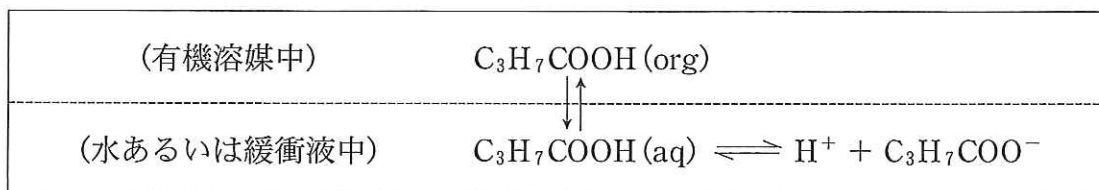
①式の電離定数は $K_1 = \frac{[H^+][C_3H_7COO^-]}{[C_3H_7COOH(aq)]}$ (mol/l) で表され、溶解させた酪酸の濃度 C_{aq} は $C_{aq} = [C_3H_7COOH(aq)] + [C_3H_7COO^-]$ (mol/l) と表される。

水と有機溶媒の混合液中に酪酸を溶解したとき、分子型のみが一定の割合で有機溶媒に移行し水と有機溶媒との間で平衡状態となる(②式)。



ここで (org) は分子が有機溶媒中に存在することを意味する。このときの平衡定数は $K_2 = \frac{[C_3H_7COOH(org)]}{[C_3H_7COOH(aq)]}$ と表すことができる。

これらの平衡状態は下図のように整理できる。



このとき、有機溶媒中の酪酸濃度 C_{org} と、水あるいは緩衝液中の酪酸濃度 C_{aq} の比を $D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}}$ とする。

この抽出条件の下で次の実験 1～3 を行った。

- (実験 1) 酪酸 1.0 g を 500 ml の蒸留水で完全に溶解し、その水溶液の pH を測定したところ pH = 3.2 であった。
- (実験 2) pH を 4.0 にあわせた緩衝液と有機溶媒とをそれぞれ 500 ml ずつ同じ容器に入れ、そこに酪酸を加え、十分に攪拌した後に放置した。溶液は二層に分離し、 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}(\text{aq})] = 1.0 \times 10^{-1} (\text{mol}/\ell)$ と測定された。
- (実験 3) 水溶液中での電離定数が異なる 2 つの弱酸 A, B について、pH が自由に調節できる緩衝液と等量の有機溶媒を用いて以下の実験を行った。弱酸 A, B は酪酸と同様に分子型のみが有機溶媒に移行できる。
- (実験 3—1) 十分酸性にした緩衝液と有機溶媒の混合物に弱酸 A あるいは B を加えてよく振り混ぜたのち二層に分離させた。弱酸 A, B について、有機溶媒中/緩衝液中の濃度比 D を測定したところ、A, B とともに 4.0 であった。
- (実験 3—2) pH = 7.0 の緩衝液を用いて(実験 3—1)と同じ実験を行ったところ、弱酸 A の濃度比 D は 0.50 であった。
- (実験 3—3) さらに緩衝液の pH を変えて(実験 3—1)と同じ実験を行ったところ、弱酸 A の濃度比 D は 0.16 となった。

設 問

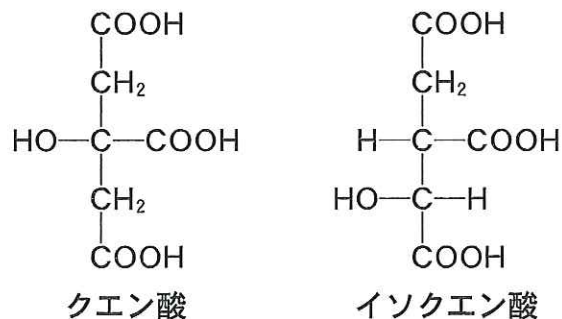
- [1] 電離定数 K_1 を求めなさい。計算の過程も示すこと。
- [2] (実験 2)における濃度比 D を、定数 K_1 , K_2 および水素イオン濃度 $[H^+]$ を用いた式で表しなさい。
- [3] (実験 2)において最初に添加した酪酸の質量を求めなさい。計算の過程も示すこと。なお, $K_2 = 3.8 \times 10^{-2}$ とする。
- [4] 蒸留水中に溶けている酪酸を効率よく同量の有機溶媒で抽出するためにはどのような工夫をすればよいか, 理由をつけて説明しなさい。
- [5] (実験 3—3)で用いた緩衝液中の水素イオン濃度を求めなさい。計算の過程も示すこと。
- [6] 弱酸 B の電離定数が 1.0×10^{-4} (mol/l) のとき, (実験 3—2)の条件で弱酸 B は, 緩衝液と有機溶媒のどちらにより多く含まれるか, 理由とともに答えなさい。

- 3 カルボン酸に関するつぎの文章(3-1)および(3-2)を読み, 設問[1]~[6]に答えなさい。ただし, 原子量は $H = 1.0$, $C = 12$, $O = 16$, $N = 14$ とする。

(3-1)

細胞呼吸(酸素吸収)では, ジカルボン酸やトリカルボン酸が酸化される時に放出される電子がさまざまな生体反応に利用される。この酸化過程では, 単糖などの代謝で得られた酢酸単位(CH_3CO-X)が以下の(a)~(d)の反応サイクルをおこす間にカルボキシ基の脱離によって2分子の CO_2 が生成する。

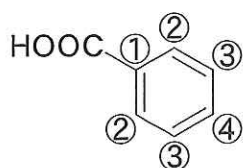
- (a) 酢酸単位のメチル基と, 3個のカルボニル基を持つオキサロ酢酸 $C_4H_4O_5$ のカルボニル基との間に炭素-炭素結合が形成され, 6炭素からなるクエン酸が生じる。このとき酢酸単位中の X は加水分解により反応サイクルから放出される。
- (b) クエン酸がイソクエン酸を経てコハク酸 $C_4H_6O_4$ に酸化される過程で, 2分子の CO_2 が放出される。このとき, (a)でオキサロ酢酸と反応した酢酸単位のカルボニル基の炭素原子が放射性同位体 ^{14}C であっても放出された CO_2 には放射性同位体が含まれていなかった。
- (c) コハク酸が酸化され, 水に不溶の不飽和ジカルボン酸 A に変換される。
- (d) A がリンゴ酸を経てオキサロ酢酸に酸化され, (a)の反応過程に戻ってあらたな酢酸単位との反応サイクルが繰り返される。



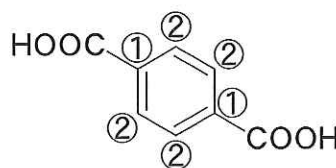
(3-2)

ベンゼンの水素が1つあるいは2つ置換されたBやCのような芳香族カルボン酸では、ベンゼン環の各炭素と置換基との距離が異なる。このためベンゼンの6個の炭素原子をお互いに異なる性質を持つ炭素原子として、いくつかの種類に区別することが出来る。たとえば、化合物Bでは①~④の4種類の、化合物Cでは①、②の2種類の炭素に区別できる。

化合物Dは炭素、水素、窒素、酸素を構成元素とする分子量255のエステルで、一置換ベンゼン環と二置換ベンゼン環を1つずつと不斉炭素を有する。Dと無水酢酸との反応で得られた化合物Eの質量[%]組成を測定したところ、炭素72.7%、酸素16.2%、窒素4.71%であった。Eのエステル結合を加水分解するとFおよびGが得られた。FおよびGはともに4種類に区別できる炭素原子からなる置換ベンゼン環を含み、塩化鉄(III)水溶液を加えても変化しなかった。また、Fは分子式 $C_{11}H_{13}NO_3$ を持つ芳香族カルボン酸であった。



化合物B



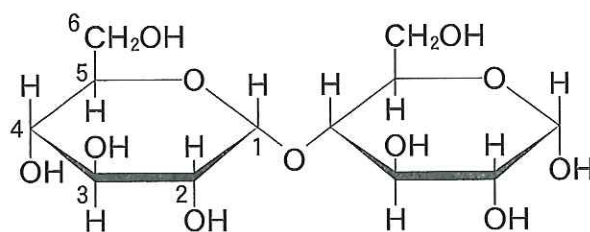
化合物C

設問

[1] コハク酸から化合物Aへの反応におけるコハク酸と同じ役割を果たしているのは以下の(i)~(ii)のどの化合物か、記号で答えなさい。答えは1つとは限らない。

- (i) 過酸化水素と二クロム酸カリウムとの反応における過酸化水素
- (ロ) 過酸化水素とヨウ化カリウムとの反応における過酸化水素
- (ハ) 二酸化硫黄と硫化水素との反応における二酸化硫黄
- (ニ) 二酸化硫黄とヨウ素との反応における二酸化硫黄

- [2] 化合物 A の異性体を加熱すると H_2O が生成したが、化合物 A ではこの反応はおこらなかった。化合物 A の名称を答えなさい。
- [3] 化合物 A からリンゴ酸への変換反応は、エタノールに濃硫酸を加え約 170°C に加熱したときにおこる反応の逆反応にあたる。リンゴ酸およびオキサロ酢酸の構造をクエン酸の構造にならって書きなさい。
- [4] 最初の(a)の過程でカルボニル基に放射性同位体 ^{14}C を持った酢酸単位が取り込まれ、次のサイクル以降では非放射性的の ^{12}C を持った酢酸単位が取り込まれたとする。最初の放射性同位体のすべてが $^{14}\text{CO}_2$ としてクエン酸から放出されるためには(a)~(d)のサイクルが少なくとも何回繰り返される必要があると考えられるか、説明しなさい。
- [5] (a)~(d)の反応サイクルに入る酢酸単位を作るもととなる単糖はグルコースである。グルコースの持つ1位の水酸基がもう一分子のグルコースの水酸基と脱水縮合(グリコシド結合)すると下図に示すマルトースなどの二糖類ができる。環状構造を持つ2分子のグルコースがグリコシド結合によって二糖を作るとき、何種類の異なる構造をとりうるか答えなさい。このとき、立体異性体はそれぞれ異なる構造と考えること。



- [6] G および D の構造式を書きなさい。

京都府立医科大学

平成23年度
医学科前期日程試験

○	受 番	号	※		氏 名	※	
---	--------	---	---	--	-----	---	--

化学選択の有無

化 学 (解答用紙)

- 1 解答を書き始める前に、必ず受験番号及び氏名を所定の箇所(※)に記入すること。
なお、選択しない科目についても同様に受験番号と氏名を明記すること。
- 2 化学を選択した者は「化学選択の有無」の欄に○を付け、選択しない者は×を付けること。
- 3 解答はすべて所定の解答欄に記入すること。
- 4 解答欄に解答以外のことを書いた答案は無効とすることがある。

1

〔1〕	A		B		C	
	D		E		F	
〔2〕	(1)					
	(2)					
	(3)					
	a		b		c	
〔3〕						
〔4〕	M 1				M 2	
	理由					
〔5〕	体積変化				密度変化	

1

(この欄はとじしろのため、解答を書いてはいけない。)

化学 (解答用紙)

2

{1}

{2} D =

{3}

[4]	
[5]	
[6]	

3

[1]		
[2]		
[3]	リンゴ酸	オキサロ酢酸
[4]		
[5]		
[6]	G	D