

奈良県立医科大学 後期

平成 25 年 度

試 験 問 題

理 科

(9 時 ~ 12 時)

【注 意】

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中をみてはならない。
2. 試験科目、ページ、解答用紙数および選択方法は下表のとおりである。

科 目	ページ	解答用紙数	選 択 方 法
化 学	1 ~ 13	2 枚	左の3科目のうちから 2科目を選択せよ。
生 物	14 ~ 27	3 枚	
物 理	28 ~ 39	3 枚	

3. 監督者の指示に従って、選択しない科目を含む全解答用紙(8枚)に受験番号と選択科目を記入せよ。
 - ① 受験番号欄に受験番号を記入せよ。
 - ② 選択科目記入欄に選択する2科目を○印で示せ。上記①、②の記入がないものおよび3科目を選択または1科目のみを選択した場合は答案全部を無効とする。
4. 解答はすべて解答用紙の対応する場所に記入せよ。
5. 物理を選択するものは、必要な計算等を解答用紙中の計算用余白で行え。採点の参考にする。
6. 試験開始後、問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁および解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を挙げて監督者に知らせよ。
7. 解答用紙はいずれのページも切り離してはならない。
8. 解答用紙は持ち帰ってはならない。問題冊子は持ち帰ってよい。

化 学

化学の全問を通して、必要ならば次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Pb = 207

- 【1】 人類が生活を豊かにするために利用してきた金属の1つに鉛がある。単体の鉛は密度が大きく、軟らかくて加工が容易な金属である。また、耐酸性の必要な管や、蓄電池の電極などに用いられている。さらに、X線などの放射線を吸収する能力が大きいため、X線装置などの遮蔽物質としても用いられる。

金属と同様にセラミックスも、ガラスや陶磁器として古くから利用されてきた。最近では、ファインセラミックスと呼ばれる新素材も開発されており、人工骨などに用いられている。鉛とセラミックスに関連する次の設問に答えよ。

- 問 1 耐酸性の必要な管に鉛が用いられる理由を、鉛化合物の性質から説明せよ。
- 問 2 自動車に用いられる鉛蓄電池は、電極に鉛と酸化鉛(IV)、電解液に希硫酸を用いる。各電極で起こる化学変化を化学反応式で書け。
- 問 3 鉛の結晶格子は面心立方格子である。単位格子の一辺の長さを 5.0×10^{-8} cm、アボガドロ定数を 6.0×10^{23} /mol として、鉛の結晶の密度を有効数字2ケタで求めよ。また、計算の過程も記せ。
- 問 4 ある金属の単体に、他の金属の単体をとかし合わせてできた合金は、もとの金属にはない新しい性質をもつ。鉛を含む合金であるはんだは、どのような特徴をもつか記せ。
- 問 5 光学用レンズに使用される鉛ガラスは軟らかく、光を屈折させる力が大きい。鉛ガラスを作る際に、原料のケイ砂に加えて混合する化合物のうち、代表的なもの2つの組成式を書け。
- 問 6 医療用ギプスなどに用いる焼きセッコウの固化反応の化学反応式を書け。
- 問 7 水ガラスに酸を加えると、白色ゲル状の沈殿が生成する。生成した化合物の組成式を書け。

【2】 以下の文章を読んで，4 ページの設問に答えよ。

化合物 1 mol がその成分元素の単体から生成するときの反応熱は生成熱とよばれる。二酸化炭素(気体)，水(液体)，メタン CH_4 (気体)の生成熱はそれぞれ 394 kJ/mol，286 kJ/mol，75 kJ/mol と求められている。この3つの化合物の生成反応を熱化学方程式であらわすと，それぞれ



となる。また，メタン CH_4 (気体)の燃焼熱を A kJ/mol とすると，メタン CH_4 (気体)の燃焼反応の熱化学方程式は A を用いて



となる。「物質が変化するときの反応熱の総和は，変化するときと変化した後の物質の状態だけで決まり，変化の経路や方法には関係しない」ことを用いると，A の値は

$$① + ② \times a_2 + ③ \times (-1)$$

の計算をすることにより求められる。

エテン C_2H_4 (気体)の生成熱は -52 kJ/mol であるので，生成反応の熱化学方程式は



となる。エテン C_2H_4 (気体)の燃焼熱を B kJ/mol とすると，エテン C_2H_4 (気体)の燃焼反応の熱化学方程式は B を用いて



となる。メタンの場合と同様の考え方をを用いて，B の値は

$$① \times b_1 + ② \times 2 + ⑤ \times b_3$$

の計算をすることにより求められる。

炭化水素 C_nH_m の生成熱を C kJ/mol とすると，生成反応の熱化学方程式は，C を用いて



となる。また、炭化水素 C_nH_m の燃焼熱を D kJ/mol とすると、燃焼反応の熱化学方程式は D を用いて

$$[\quad \quad \quad \textcircled{4} \quad \quad \quad] \dots \textcircled{8}$$

となる。なお、⑦式と⑧式においては、炭化水素 C_nH_m が同じ状態であることを前提にしているので、(気体)、(液体)等の状態の記入はしないものとする。

D の値は

$$\textcircled{1} \times d_1 + \textcircled{2} \times d_2 + \textcircled{7} \times d_3$$

の計算をすることにより求められ、 n 、 m と C を用いて

$$D = [\quad \quad \quad \textcircled{4} \quad \quad \quad] - C \dots \textcircled{9}$$

と求められる。通常の炭化水素において、 C の値の絶対値は数百程度あるいは、それ以下である。したがって、 n 、 m がある程度大きいと、⑨式により求められる D の値に対する C の値の寄与は小さいとみなせる。よって、⑨式のかわりに

$$E = [\quad \quad \quad \textcircled{4} \quad \quad \quad] \dots \textcircled{10}$$

を用いて、炭化水素 C_nH_m の燃焼熱の概算値 E を求めることができる。

ヘキサンとベンゼンの E の値を計算すると、ヘキサンの E の値はベンゼンの E の値の約 [$\textcircled{5}$] 倍となる。また、メタンで求めた A の値はベンゼンの E の値の約 [\quad] 倍となる。これをもとに、燃焼により生成する二酸化炭素 1 モルあたりの燃焼熱を求めると、メタンの燃焼熱はベンゼンの燃焼熱の約 [$\textcircled{7}$] 倍となる。
⑥

問 1 ㉠, ㉡, ㉢, ㉣にあてはまる式を書け.

問 2 Aの値を書け.

問 3 b_1 と b_3 の値を書け.

問 4 ㉤にあてはまる式を書け.

問 5 ㉥にあてはまる式を書け.

問 6 ㉦と㉧の数値を有効数字2ケタで求めよ.

問 7 火力発電所の燃料として, 天然ガス, 石油, 石炭が用いられている. 天然ガスの主成分はメタンである. 石炭は複雑な構造式からなる有機化合物で, 乾留(注)によりベンゼン等の芳香族化合物が得られる. 天然ガスと石炭の燃焼反応を, それぞれメタンとベンゼンの燃焼反応とみなすことができるとすると, 下線部㉨の結果は火力発電により発生する二酸化炭素の抑制について, どのように役立っていることができるか.

(注) 有機化合物を空気を断って加熱し, 分解生成物を得る操作

(余 白)

【3】 COD(化学的酸素要求量)は、水中の汚濁物質(主として有機物)を酸化剤で化学的に分解するときに必要な酸素量のこと、海域や湖沼の水質汚濁に関わる環境基準の項目として重要である。日本では酸化剤として過マンガン酸カリウムを使用し、その消費量を対応する酸素量に換算して表す。CODの単位は試料水1L当たりの酸素消費量(mg)で表される。次にCODの測定手順を示す。以下の文章を読んで設問に答えよ。

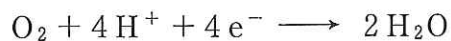
測定手順

- 手順1 試料水100 mLをコニカルビーカーに入れ、そこに6.0 mol/L硫酸10 mLを加える(溶液1)。
- 手順2 溶液1に 5.0×10^{-3} mol/L過マンガン酸カリウム水溶液を10 mL加え、100℃で30分加熱する。加熱する操作の前後で、溶液の色がほとんど変化していないことを確認する(溶液2)。
- 手順3 溶液2に 12.5×10^{-3} mol/Lシュウ酸($(\text{COOH})_2$)水溶液を10 mL加えよく振り混ぜ、溶液2に含まれる酸化剤をすべて還元する(溶液3)。
- 手順4 溶液3に残存するシュウ酸の量を、 5.0×10^{-3} mol/L過マンガン酸カリウム水溶液で滴定して求める。
- 手順5 試料水中の汚濁物質を酸化するために使用した過マンガン酸カリウムの量を求め、対応する酸素量に換算してCOD値とする。

問 1 手順 1 では硫酸を用いて試料水を希硫酸水溶液としている。硝酸を用いてはいけない理由を述べよ。

問 2 手順 2 における過マンガン酸イオンの変化を、電子を含むイオン反応式で書け。

問 3 COD の測定には酸化剤として過マンガン酸カリウムを使用する。過マンガン酸カリウム 1 mol は何 g の酸素に相当するか、説明を加えたうえで答えよ。ただし、酸素による酸化は次のような電子を含むイオン反応式で表される。



問 4 手順 3 でみられるコニカルビーカー中の色の変化を書け。ただし、その色を示すイオンも記すこと。

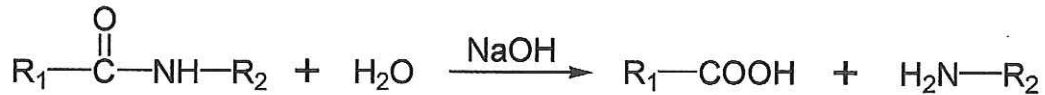
問 5 奈良県にある室生ダム湖から採取した試料水の COD をこの測定手順にしたがって測定したところ、4.0 mg/L であった。手順 4 で使用した過マンガン酸カリウム水溶液の滴定量は何 mL か。測定手順をふまえて計算方法を説明し、計算過程を示して有効数字 2 ケタで答えよ。

【4】 ケクレがベンゼンの環状構造を提唱したのは1865年のことである。現在ではベンゼン環をもつ化合物が数多く合成されており、様々な分野の化学製品に利用されている。医薬品もそのひとつである。以下の文章はベンゼン環を持つ化合物Aを原料として、抗結核薬である化合物Iを合成する反応について説明している。以下の文章を読んで、設問に答えよ。

1. 化合物Aは分子量107で、ベンゼン環に2つの置換基を持つ化合物である。2つの置換基は互いにオルトの位置に存在する。
2. 化合物Aを硝酸と硫酸を使ってニトロ化すると、ベンゼン環に3つの置換基を持つ化合物Bが生成する。
3. 化合物Bを無水酢酸と反応させると、アミド結合を持つ化合物Cが生成する。
4. 化合物Cを過マンガン酸カリウムを用いて酸化すると、化合物Dが得られる。化合物Dは酸性の官能基を持ち、化合物D 112 mg を中和するには0.100 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 5.00 mL を要する。
5. 化合物Dに含まれるアミド結合を、水酸化ナトリウムを用いて加水分解(注)すると、化合物Eと化合物Fが得られる。化合物Fは組成式 CH_2O で表わされる分子量60の化合物で、酸性の官能基を持ち、常温常圧で液体である。
6. 化合物Eの分子式は $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ である。化合物Eはさらし粉溶液と反応して呈色する。
7. 化合物Eを希塩酸に溶かし、冷却しながら亜硝酸ナトリウムと反応させると化合物Gが生成する。化合物Gを加熱すると、気体を発生しながら化合物Hが生成する。化合物Hは塩化鉄(III)水溶液と反応して呈色するが、さらし粉溶液とは反応しない。
8. 化合物Hを塩酸中でスズと反応させると化合物Iが得られる。化合物Iはさらし粉溶液と反応して呈色する。
9. 化合物Eでは酸性を示す官能基と塩基性を示す官能基が互いにオルトの位置に存在する。化合物Iでは同じ組み合わせの官能基が互いにパラの位置に存在する。

(注) アミド基の加水分解

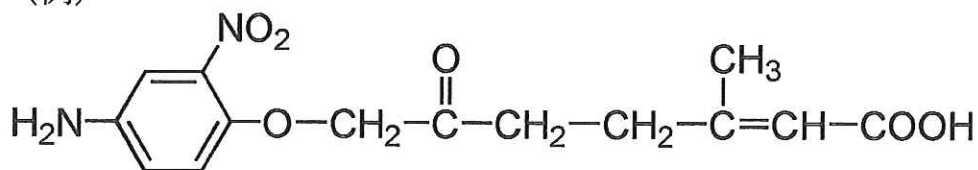
アミドは強塩基性条件下で水と反応し、カルボン酸とアミンを生成する。



R₁, R₂ は炭化水素基を表わしている。

構造式は下の例にならって書け。

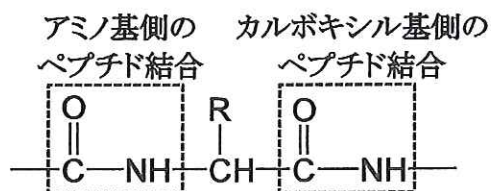
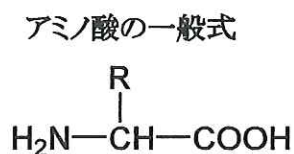
(例)


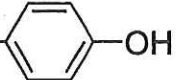


- 問 1 過マンガン酸カリウムのように、酸化剤として使用することのできる化合物の名前を 3 つあげよ。
- 問 2 ベンゼンに同じ官能基が 3 つ結合した場合、何種類の異性体が存在するか書け。
- 問 3 化合物 F の化合物名を書け。
- 問 4 化合物 G をナトリウムフェノキシドと反応させると色のついた化合物が生成する。このような反応を何と呼ぶか書け。
- 問 5 化合物 D の分子量を、計算過程を示して求めよ。
- 問 6 化合物 I の分子式を書け。
- 問 7 化合物 E の構造式を書け。
- 問 8 化合物 A の構造式を書け。

【5】 以下の文章を読んで，12 ページの設問に答えよ．

あるタンパク質を加水分解したところ，ペプチドXを単離した．ペプチドXは7個の α -アミノ酸(以下，アミノ酸と呼ぶ)からなるポリペプチドであった．それらのアミノ酸は下表に示すいずれかであった．



名称	略号	分子量	-Rの構造
グリシン	Gly	75	-H
アラニン	Ala	89	-CH ₃
ロイシン	Leu	131	-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃
イソロイシン	Ile	131	-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃
アスパラギン酸	Asp	133	-CH ₂ -COOH
リジン	Lys	146	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
グルタミン酸	Glu	147	-CH ₂ -CH ₂ -COOH
メチオニン	Met	149	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
フェニルアラニン	Phe	165	-CH ₂ - 
チロシン	Tyr	181	-CH ₂ - 

また，ペプチドXはRの構造部分で結合に関与せず，右ページに示す性質をもっていた．

- ① ペプチドXの α -アミノ基をもつ側(N末端)のアミノ酸は、アミノ基をヒドロキシル基に置き換えると乳酸になる。
- ② ペプチドXをトリプシンと呼ばれる酵素を用いて加水分解すると、メチオニンが生成した。なお、トリプシンはペプチド内の塩基性アミノ酸のカルボキシル基側のペプチド結合を選択的に加水分解する。
- ③ ペプチドXをキモトリプシンと呼ばれる酵素を用いて加水分解すると、いずれもペプチド結合をもつ3つの断片(それぞれペプチドA、ペプチドB、ペプチドCと呼ぶ)に分解した。なお、キモトリプシンはペプチド内の芳香族アミノ酸(芳香環をもつアミノ酸)のカルボキシル基側のペプチド結合を選択的に加水分解する。
- ④ ペプチドAを加水分解して得られるアミノ酸には、不斉炭素原子が2個存在するものがあった。
- ⑤ ペプチドAの水溶液に、水酸化ナトリウムを加えて加熱し、酢酸で中和した後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると黒色の沈殿が生じた。
- ⑥ ペプチドA、B、Cの水溶液にそれぞれ塩化鉄(III)水溶液を加えると、ペプチドBのみ紫色になった。
- ⑦ ペプチドBを加水分解後、pH 5.5の緩衝溶液中で電気泳動すると、陽極に移動するアミノ酸が存在した。
- ⑧ 15.5 mgのペプチドBをメタノールで完全にエステル化すると、16.9 mgになった。

- 問 1 ペプチド X の N 末端のアミノ酸は何か。略号で答えよ。
- 問 2 ⑤の操作で沈殿する化合物は何か。組成式で答えよ。
- 問 3 ペプチド X のアミノ酸配列を答えよ。N 末端側を左に記載し、略号を用いて例にならって示せ。

(例)

Gly-Ala-Leu-Glu-Phe

- 問 4 ペプチド A, B, C の水溶液の中で、水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、硫酸銅(II)水溶液を加えたときに赤紫色に呈色するものはどれか。すべてを選び、A, B, C で答えよ。
- 問 5 ペプチド A, B, C の水溶液の中で、濃硝酸を加えて加熱後、さらにアンモニア水を加えて塩基性にすると橙黄色に変化するものはどれか。すべてを選び、A, B, C で答えよ。
- 問 6 無水酢酸を使って、ペプチド A のアミノ基を完全にアセチル化した化合物の分子量はいくらか。
- 問 7 ペプチド C の電離状態について、酸性溶液中で最も多く存在する構造を構造式で示せ。

(余 白)