

# 奈良県立医科大学 後期

平成 29 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 ~ 10	2 枚	左の3科目のうちから 2科目を選択せよ。
生 物	11 ~ 34	2 枚	
物 理	35 ~ 46	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(7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,  $^{12}\text{C}$  = 12.0,  $^{14}\text{C}$  = 14.0, N = 14.0, O = 16.0,  
Na = 23.0, P = 31.0, S = 32.0, Ca = 40.0, Fe = 55.8

【1】 次の文章を読み、問1～問6の設問に答えよ。

原子から最外殻電子1個を取り去って、1価の陽イオンにするのに必要なエネルギーを  という。原子が電子1個を取り込んで、1価の陰イオンになるときに放出されるエネルギーを  という。陽性の強い原子は電子を失って陽イオンになりやすく、陰性が強い原子は電子を獲得して陰イオンになりやすい。固体の塩化ナトリウム中では、多数のナトリウムイオンと塩化物イオンが  力で結びついている。このような結晶は特定の面に沿って割れやすく、この性質を  という。一方で、電子を共有した原子間には強い結合が生じる。このように原子どうしが価電子を出し合い、互いに電子を共有して作られる結合を共有結合という。異なる原子が共有結合をつくると、共有電子対は一方の原子にかたよる傾向を示す。これを結合の極性とよび、極性が生じることを  するという。結合に極性が生じる原因となる『共有電子対を引きつける強さ』を数値で表したものを  という。ときには、分子または陰イオンを構成している原子が、他の陽イオンに非共有電子対を提供して共有結合をつくることもある。このように、電子対が一方の原子だけから提供されてできる共有結合を  結合という。特に、金属イオンを中心として、陰イオン等が  結合したものを錯イオンといい、 結合する分子や陰イオンを  と呼ぶ。

問 1 文中の空欄 ア ~ ク に適した語句を記せ.

問 2 下線部(あ)に関連して, 安定な電子配置をとる  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $O^{2-}$  のイオン半径を大きいものから順に並べ, その理由を説明せよ.

問 3  $F$ ,  $S$ ,  $Cl$ ,  $K$  を カ の大きな順に並べよ.

問 4 下線部(い)に関連して, 鉄, 銅やコバルトのイオンを中心とした錯イオンは生体内で重要な役割をはたす. 以下の錯イオンの名前を記せ.

(1)  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$       (2)  $[Fe(CN)_6]^{3-}$       (3)  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

問 5 次の各分子の構造式と電子式をそれぞれ記せ.

(1) 硫化水素

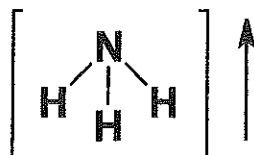
(2) 二酸化炭素

(3) シアン化水素

(4) オキソニウムイオン

問 6 水とクロロホルムについて, 例のように構造式を書き, 分子全体の極性を矢印で書け.

(例)

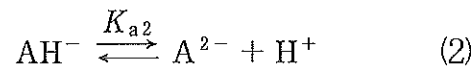
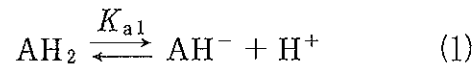


【2】 以下の文章を読んで問1～問6の設問に答えよ。ただし，[X]は，分子あるいはイオンXのモル濃度(単位 mol/L)を表す。カルボン酸の電離定数  $K_a$  を表1に示す。水のイオン積を  $1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  とする。  $\log_{10} 2.7 = 0.4$  としてよい。

表1 カルボン酸の電離定数(25℃)

酸	電離定数(mol/L)
ギ酸	$2.9 \times 10^{-4}$
酢酸	$2.7 \times 10^{-5}$
シュウ酸	$K_{a1} \quad 5.4 \times 10^{-2}$
	$K_{a2} \quad 5.4 \times 10^{-5}$

シュウ酸を  $\text{AH}_2$  と表記すると，その電離は式(1)，(2)のように表せる。それぞれの電離定数を  $K_{a1}$ ， $K_{a2}$  とする。



弱電解質である弱酸や弱塩基は，水溶液中ではその一部が電離し，平衡状態(電離平衡)になる。弱酸とその塩，または弱塩基とその塩からなる混合水溶液は，少量の酸や塩基を加えても水素イオン指数 pH を一定に保つ。このような作用を緩衝作用といい，体内においてもこの作用により，血液や細胞内の pH が一定に保たれる。カルボン酸は一般的に弱酸性を示し，カルボン酸の代表例である酢酸の水溶液の酸性は，二酸化炭素の水溶液の酸性より強い。

問 1 下線(ア)に関連して、同じモル濃度のギ酸、酢酸、シュウ酸水溶液を調製した場合、ギ酸、酢酸、シュウ酸について、水溶液の pH の値が大きい順に並べよ。

問 2 下線(イ)に関連して、血液や細胞内で緩衝作用を引き起こしている主要な酸を1つ挙げよ。

問 3 下線(ウ)について、酢酸水溶液に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた場合の化学反応式を書け。

問 4 0.20 mol/L の酢酸水溶液 100 mL と 0.10 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液 200 mL を混合した水溶液 300 mL について、25 °C における pH を求めよ。計算過程も記すこと。

問 5 シュウ酸について、平衡状態における各成分の濃度比を次の式(3)で表した場合、空欄の  ,  を  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$ ,  $[H^+]$  を用いて表せ。

$$\frac{[AH_2]}{[AH_2]} : \frac{[AH^-]}{[AH_2]} : \frac{[A^{2-}]}{[AH_2]} = 1 : \text{  } : \text{  } \quad (3)$$

問 6 温度を 25 °C 一定に保ちながら、0.1 mol/L のシュウ酸水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下した。第一中和点を通過し、さらに滴下を続けたところ、pH = 4.0 付近で緩衝作用がみられた。pH = 4.0 のとき、式(3)の  ,  に入る値をそれぞれ有効数字 2 ケタで求めよ。また、緩衝作用がみられた理由を解答枠内に答えよ。

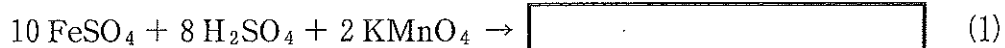
【3】 鉄は最も頻繁に使用されている身近な元素の1つであり、紀元前3000年頃にはすでに使用されていたことが分かっている。また、生体内でも酸化還元反応に関与し、重要な役割を果たしている。鉄に関する問1～問6の設問に答えよ。

問1 鉄の単体は、一般的には赤鉄鉱や磁鉄鉱をコークスで還元して製造する。赤鉄鉱をコークスで還元して鉄を製造する反応の反応式を1つ書け。

問2 鉄は希硫酸や塩酸とは反応して溶解するが、濃硝酸を反応させると不動態になり、それ以上溶解しない。不動態とはどのような状態か、表面構造に着目して30字程度で説明せよ。

問3 鉄の結晶は常温では体心立方格子をとっており、その一辺の長さは $2.9 \times 10^{-10}$  mである。鉄原子の原子半径を有効数字2ケタで求めよ。計算過程も示せ。ただし、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ とする。

問4 硫酸鉄(II)は顔料の原料や産業廃液の処理などに使用される化合物である。硫酸鉄(II)水溶液の濃度は、硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムを用いた酸化還元滴定により正確に求めることができる。反応式(1)について、右辺を書け。



問5 問4の滴定を行う際に使用するガラス器具は、ビュレット、ホールピペット、コニカルビーカーである。このうち、コニカルビーカーだけは蒸留水で濡れたまま使用しても結果に影響を与えない。その理由を70字以内で説明せよ。

問 6 硫酸鉄(Ⅱ)水溶液中の鉄(Ⅱ)イオンは徐々に空気酸化するため、問 4 の滴定は水溶液を調製後に直ちに行う必要がある。空気酸化の影響を調べるため、次の(a)~(c)の実験を行った。

- (a) 純度 100 % の硫酸鉄(Ⅱ) 7 水和物 30.00 g をはかりとって蒸留水に溶かし、正確に 1 L の水溶液を作成した。
- (b) 一週間後にこの硫酸鉄(Ⅱ)水溶液を 10.00 mL はかりとり、硫酸酸性下で 0.02000 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を用いて滴定した。
- (c) 過マンガン酸カリウム水溶液を 10.30 mL 加えたところで終点となった。

この実験結果から、一週間保存している間に生じた鉄(Ⅲ)イオンのモル濃度を、有効数字 2 ケタで求めよ。計算過程も記せ。ただし、保存中の液量の変化は無いものとする。

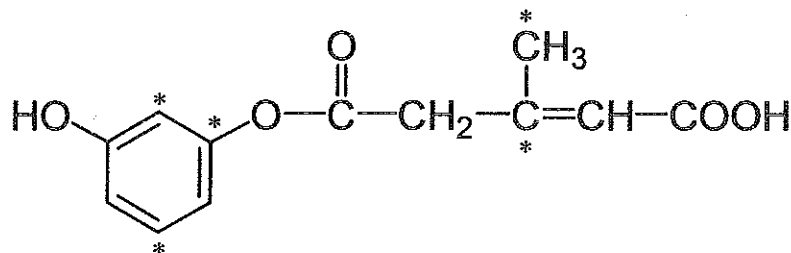
【4】 分子内の特定の原子を同位体で置換した化合物を、標識化合物とよぶ。放射性同位体で標識された化合物は、標識されていない化合物と化学的性質はほとんど変わらないが、放射線を検出することでその存在を容易に追跡できるため、生体内での薬物の分布や代謝経路を調べる上で有用である。以下の文章は、分子の一部に放射性同位体である質量数 14 の炭素 ( $^{14}\text{C}$ ) を含有する有機化合物を合成する方法を示している。文章を読み、問 1～問 7 の設問に答えよ。

- ・化合物 A は  $^{14}\text{C}$  とカルシウムのみで構成される分子量 68 の固体であり、化合物 A と水を反応させると、化合物 B と化合物 C が生成する。①
- ・化合物 D は化合物 B の  $^{14}\text{C}$  が、すべて  $^{12}\text{C}$  に置換された化合物である。
- ・化合物 B と化合物 D を 1 : 2 のモル比で混合し、赤熱した鉄に接触させると 3 分子が重合し、主成分として分子内に  $^{14}\text{C}$  を 2 つ持つ化合物 E が生成する。
- ・化合物 F は  $^{12}\text{C}$ 、水素、酸素のみで構成され、分子内に酸素原子を 1 つ持つ。
- ・化合物 F を過マンガン酸カリウムと反応させると、酸性の官能基を持つ化合物 G が生成する。
- ・化合物 F に濃硫酸を加えて加熱すると、分子内で脱水反応が進行し、化合物 H が生成する。
- ・触媒を用いて化合物 E と化合物 H を 1 : 1 のモル比で反応させると、化合物 I が生成する。
- ・化合物 I について、 $0.500\text{ mmol}$  ( $5.00 \times 10^{-4}\text{ mol}$ ) を完全燃焼させ、発生した気体を塩化カルシウム管に通した後、ソーダ石灰管に通すと、塩化カルシウム管は  $54.0\text{ mg}$ 、ソーダ石灰管は  $200\text{ mg}$ 、重量が増大する。
- ・化合物 I を酸素によって酸化した後、希硫酸で分解すると、化合物 J と化合物 K が生成する。
- ・化合物 K は  $^{14}\text{C}$  を含まず、水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と混合して加熱すると、特異臭を持つ黄色の沈殿が生じる。また、化合物 K は、化合物 F の構造異性体である化合物 L を二クロム酸カリウムと反応させる方法によっても合成することができる。



- ・化合物 L は不斉炭素原子を持たない。
- ・化合物 J と同じ化学構造を持ち、炭素が標識されていない化合物 M は、種々の医薬品、合成樹脂、色素、香料などの原料として使用されている。

構造式は下の例にならって書け。ただし、\*を付けた炭素は、 $^{14}\text{C}$ に標識されていることを表している。



- 問 1 下線部①の反応式を書け。
- 問 2 化合物 E の構造式を書け。
- 問 3 化合物 I について、分子内の  $^{14}\text{C}$  と  $^{12}\text{C}$  の数を求めよ。計算過程も示せ。
- 問 4 化合物 J は、 $^{14}\text{C}$  の位置によって複数の構造式がありうる。構造式をすべて書け。
- 問 5 炭素の同位体の位置を考慮に入れない場合、化合物 I の異性体のうち、化合物 I 以外でベンゼン環を持つものはいくつ存在するか書け。
- 問 6 化合物 L の構造式を書け。
- 問 7  $^{14}\text{C}$  は半減期が 5730 年と長いため、出土品などの年代測定にも用いられている。この測定法では、大気中の  $^{14}\text{C}$  の存在比が常に一定であったことを前提としている。しかし実際には、様々な要因により変動する。化石燃料を大量に燃焼させた場合、大気中の  $^{14}\text{C}$  の存在比はどのように変動するか、理由とともに説明せよ。

【5】 次の文章を読み、問1～問7の設問に答えよ。

遺伝情報を持つDNAは、分子内にアデニン(A)、グアニン(G)、シトシン(C)およびチミン(T)の4種類の核酸塩基(有機塩基または単に塩基と呼ぶこともある)と、1種類の糖デオキシリボースをもつポリヌクレオチドである。一方、RNAは、核酸塩基(T)の代わりにウラシル(U)となっており、また、糖もデオキシリボースではなく、リボースに置換されている。DNAはらせん状になった二本の分子間で水素結合をつくり、二重らせん構造を形成している。細胞が分裂して増殖するとき、DNAの二重らせん構造がほどけて、それぞれの核酸塩基部分に相補した核酸塩基をもつヌクレオチドが結合し、DNAが複製される。また、DNAからタンパク質が合成されるときは、二重らせん構造の一部がほどけて、その遺伝情報が伝令RNAに核酸塩基配列のかたちで伝えられる。これを遺伝情報の転写という。

さて、DNAの二重らせん構造を明らかにした研究者がノーベル生理学・医学賞を受賞したのは1962年である。そして2015年には、外的要因により損傷を受けたDNAが修復される過程を明らかにした研究者にノーベル化学賞が授与され、今やDNAは化学物質(生体高分子)として扱われることになったとも言える。たとえば、DNAを機能性材料として利用する研究も進められている。

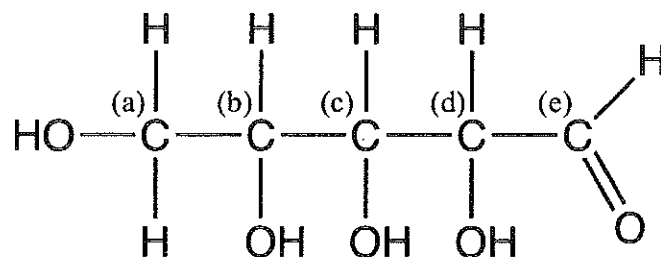


図1 リボースの鎖状構造

問 1 下線(ア)の水素結合により対を形成する核酸塩基の組み合わせをすべて記号で記せ。

問 2 図 1 は、リボースが水中で形成することのできる鎖状構造である。これが環状構造を形成したときにリン酸や核酸塩基が脱水縮合により結合して RNA を構成するが、このとき、リン酸および核酸塩基はどの炭素に結合しているか。それぞれ炭素に記した記号ですべて答えよ。

問 3 下線(ア)に関連して、DNA の二重らせん構造の一周期の長さは 3.4 nm である。長さ 1.2  $\mu\text{m}$  の DNA の断片には、およそ何対のヌクレオチドが存在すると考えられるか。次の(A)~(L)より妥当なものを一つ選び、記号で答えよ。

- |             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| (A) 180 対   | (B) 280 対   | (C) 350 対   | (D) 700 対   |
| (E) 1800 対  | (F) 2800 対  | (G) 3500 対  | (H) 7000 対  |
| (I) 18000 対 | (J) 28000 対 | (K) 35000 対 | (L) 70000 対 |

問 4 下線(イ)に関連して、DNA の二重らせん構造の一部がほどけた塩基配列—TACAGACAT—があった場合、この配列から転写される RNA の塩基配列を、記号を並べて記せ。

問 5 ある核酸塩基について、元素分析を行ったところ、重量百分率は炭素 47.6 %、水素 4.8 %、窒素 22.2 %、酸素 25.4 % であった。この核酸塩基の組成式を記せ。ただし、核酸塩基は脱水縮合する前の状態とする。

問 6 下線(ウ)に関連して、DNA 損傷の一つとして、核酸塩基からアミノ基が脱離する反応が知られている。アミノ基を有する核酸塩基はどれか。A, G, C, T から選んですべて記号で答えよ。

問 7 下線(エ)に関連して、バイオマス(生物由来の資源、廃棄物など)から得られる DNA を、廃水などから重金属イオンを捕捉するための材料に応用する研究が行われている。この捕捉する作用は、アルカリ土類金属イオンよりも  $\text{Cd}^{2+}$  などの重金属イオンで強い。重金属イオンに特徴的な DNA との化学結合の名称を答えよ。