

奈良県立医科大学 後期

平成 31 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 ~ 12	3 枚	左の3科目のうちから 2科目を選択せよ。
生 物	13 ~ 34	2 枚	
物 理	35 ~ 44	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。

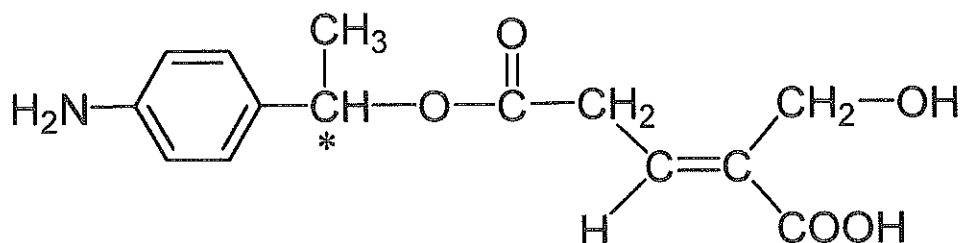
原子量：H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Cl = 35.5

Ca = 40.0

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4$ C/mol

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3$ Pa·L/(K·mol)

構造式は例にならって書け。ただし、*印は不斉炭素原子を表している。



【1】 塩化カリウムに関する以下の問1～問6に答えよ。

- 問 1 塩化カリウムは、カリウムイオンと塩化物イオンで構成されているイオン結晶である。イオン結晶は硬いが脆い。その理由を100字以内で答えよ。
- 問 2 塩化カリウムの結晶構造は、塩化ナトリウムと同様の構造をしている。この結晶において、カリウムイオンは何個の塩化物イオンと接しているか答えよ。
- 問 3 塩化カリウムの密度 d (g/cm³) を、カリウムイオンの半径 R_K (cm)、塩化物イオンの半径 R_{Cl} (cm)、カリウムの原子量 M_K 、塩素の原子量 M_{Cl} 、アボガドロ定数 N_A (/mol) を用いて表せ。
- 問 4 H—H の結合エネルギー、H—Cl の結合エネルギーは、それぞれ 436 kJ、432 kJ である。HCl の生成熱が 92.5 kJ のとき、Cl₂ の結合エネルギーを求め、熱化学方程式で表せ。

問 5 1 mol のイオン結晶のイオン結合を切断して、気体状態のばらばらのイオンにするのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。図 1 に、塩化カリウム結晶の格子エネルギーに関与するエネルギー図を示した。(ア)と(イ)に当てはまるエネルギーの名前を答えよ。また、図 1 に示されるエネルギーのうち、K(気)の(ア)は 419 kJ、Cl(気)の(イ)は 349 kJ、K(固)の昇華熱は 89 kJ、KCl の生成熱は 437 kJ である。これらと問 4 で求めた Cl₂ の結合エネルギーを用いて、格子エネルギーを計算せよ。

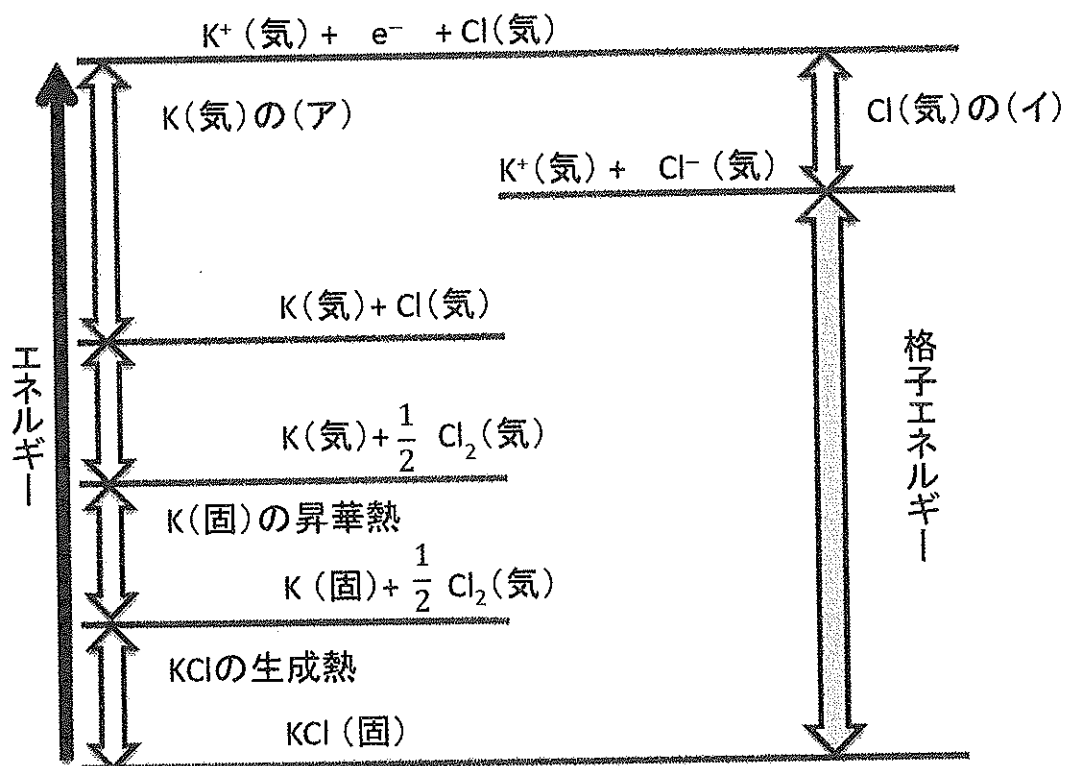


図 1

問 6 カリウムの原子量を 39.10、³⁹K と ⁴¹K の相対質量をそれぞれ 38.96、40.96 とすると、⁴¹K の天然存在比は何パーセントになるか答えよ。ただし、天然のカリウムは、³⁹K と ⁴¹K から構成されるものとする。

【2】 塩素の実験的製法と、性質に関する以下の問1～問7に答えよ。

- 問1 実験室では、塩素は酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加え、加熱して得られる。この反応の反応式を書け。
- 問2 図1は、問1の反応に従って、塩素を発生させるときの実験装置の概略を示している。丸底フラスコ内で発生した塩素のみを捕集するには、発生した気体を洗気びんに通じて不純物を除く必要がある。洗気びんA、および洗気びんBに入れる純物質の液体の名称をそれぞれ書け。
- 問3 ゴム管の出口Cから出た塩素を捕集したい。Cから適当な形の管をつなぎ、気体を捕集するための装置の概略図をかけ。
- 問4 捕集した塩素の入った容器に、赤いバラの花を入れると、花びらが脱色された。これは花びらに含まれる水分と塩素とが反応し、強い酸化力を持った物質が発生したためである。この物質の名称を書け。また、この物質が酸化剤として働くときの反応を、 e^- を含むイオン反応式で書け。
- 問5 塩素は、工業的には塩化ナトリウム水溶液を電気分解して得られる。このとき、陽極、陰極で生じる反応を、それぞれ e^- を含むイオン反応式で書け。
- 問6 問5の工業的製法において、71 kgの塩素を発生させるためには、1000 Aの電流を何秒間流す必要があるか。計算過程を示し、有効数字2ケタで答えよ。
- 問7 塩素と水素とを直接反応させると、塩化水素が得られる。塩化水素の水溶液が塩酸である。塩化水素が揮発するため、市販の濃塩酸のびんを開封すると白煙が生じる。このびんから濃塩酸をホールピペットで1.00 mLはかりとり、すばやく重さをはかると1.18 gであった。次に、この濃塩酸を蒸留水で100倍に希釈した。希釈した塩酸10.0 mLを正確にコニカルピーカーにはかり取り、0.100 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、11.4 mLが必要であった。このことから、元の市販の濃塩酸に含まれる塩化水素の濃度は、少なくとも何%以上と考えられるか。計算過程を示し、有効数字2ケタで答えよ。

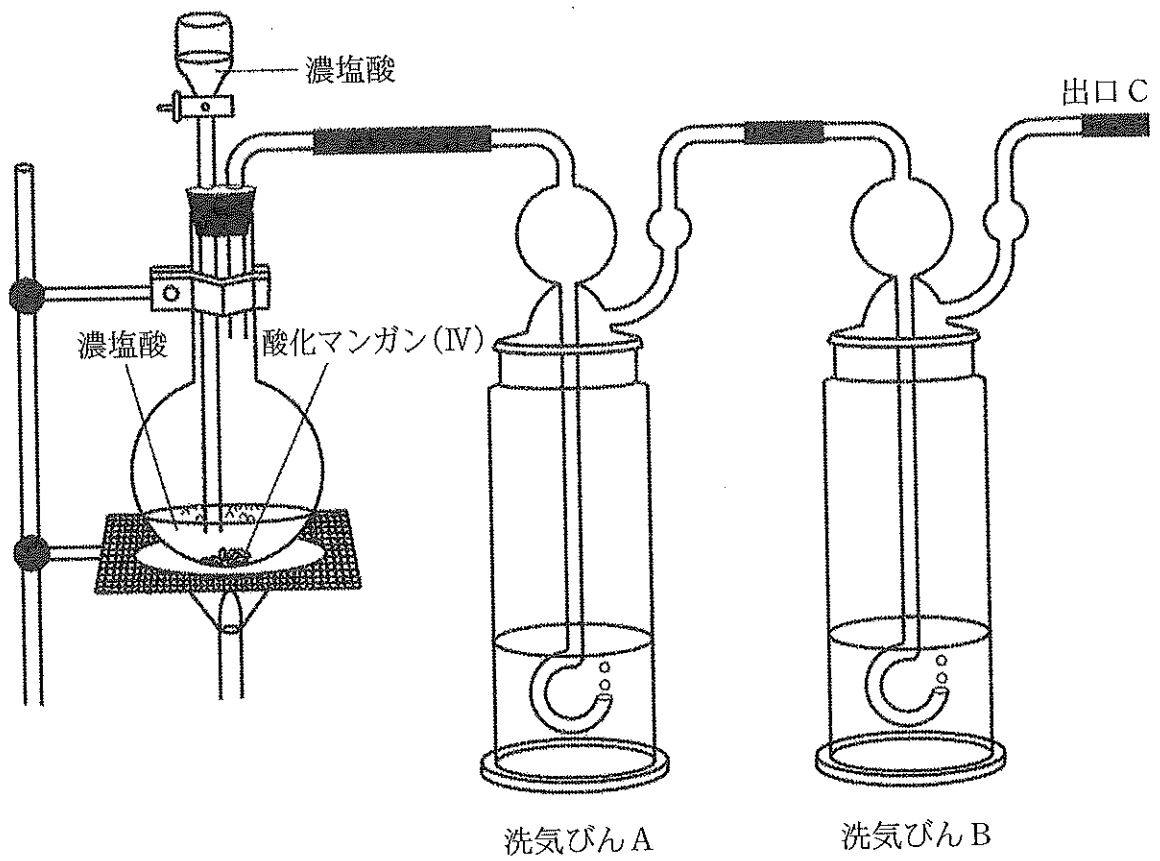
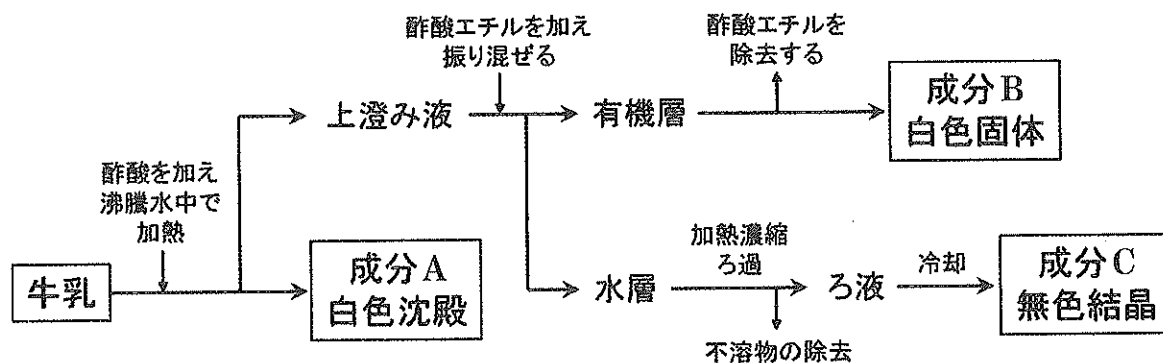


図 1

【3】 牛乳に含まれる成分の分離とその分析に関する以下の文章を読み、問1～問7に答えよ。

牛乳は、水、タンパク質、糖、脂肪の他、微量の無機物やビタミンを成分として含んでおり、本来水には溶けない成分もコロイド粒子として分散した乳濁液(エマルジョン)を形成している。牛乳に対して以下のような分離操作を行い、各成分について分析を行った。

(分離操作)



(成分Aの分析)

実験1 成分Aの沈殿を少量取り、水酸化ナトリウム水溶液に溶解させ、硫酸銅(II)水溶液を加えると赤紫色を呈した。

実験2 成分Aの沈殿を少量取り、水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶解させ、酢酸鉛(II)水溶液を加えて加熱すると黒色沈殿が生じた。

実験3 ケルダール法とよばれる方法により、成分Aの沈殿に含まれる窒素原子をすべて気体のアンモニアに変換すると、乾燥した沈殿4.00gあたり、標準状態で1.00Lのアンモニアが発生した。

(成分 B の分析)

実験 4 成分 B の固体に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱した後、塩酸で処理すると、ヒドロキシ基を持つ分子量 92 の化合物 D と、カルボキシ基を持つ複数の化合物との混合物に分解した。この混合物中には、牛乳に特有の、分子量 88 の化合物 E が含まれていた。

(成分 C の分析)

実験 5 成分 C の結晶を水に溶かし、フェーリング液を加えて加熱すると赤色沈殿が生じた。

実験 6 成分 C の結晶に希硫酸を加えて加熱すると、化合物 F と化合物 G が 1 : 1 の物質質量比で得られた。化合物 F と化合物 G はいずれも分子式 $C_6H_{12}O_6$ で表され、水溶液中で相互に変換しない異性体の関係にあった。

問 1 牛乳を水で 1000 倍希釈し、溶液にレーザー光をあてると、その光の通路が明るく見える。このような現象を何と呼ぶか。また、なぜそのような現象が起こるのか、40 字程度で説明せよ。

問 2 実験 1 の反応の名称を答えよ。

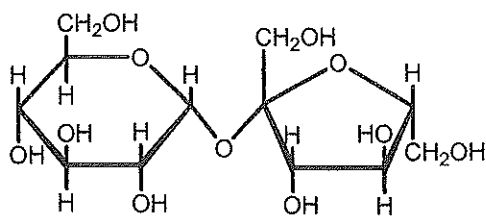
問 3 実験 2 で生じた黒色沈殿の化学式を答えよ。また、実験 2 の結果から、成分 A について分かることを 50 字以内で書け。

問 4 実験 4 で生じた化合物 D の構造式を書け。不斉炭素原子がある場合には *印をつけよ。

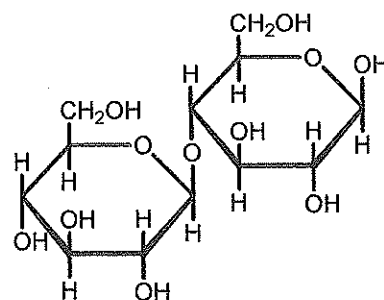
問 5 実験 4 で生じた化合物 E の構造式を書け。また、化合物 E の構造異性体のうち、ヨードホルム反応を示し、環状構造を持たないものの構造式を書け。不斉炭素原子がある場合には *印をつけよ。

問 6 ヒトの体内では、成分 C は酵素により化合物 F と化合物 G に加水分解される。この酵素を持たないか、あるいは活性が低い場合、牛乳を飲むと消化不良や下痢などの症状を呈する。この酵素の名称を答えよ。また、実験 5 と実験 6 の結果から、成分 C の構造式として適当なものを以下の(ア)~(カ)から選び、記号で答えよ。

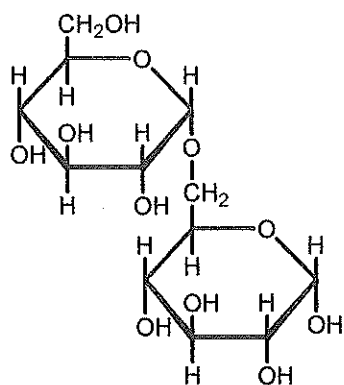
(ア)



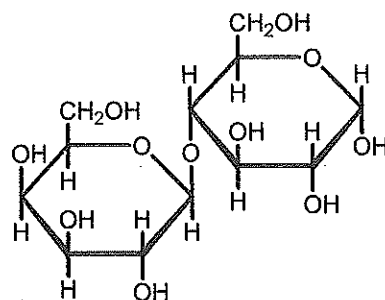
(イ)



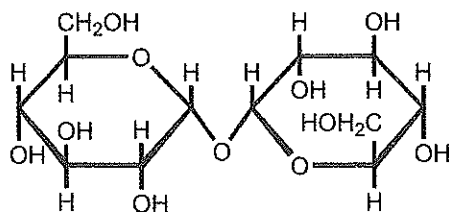
(ウ)



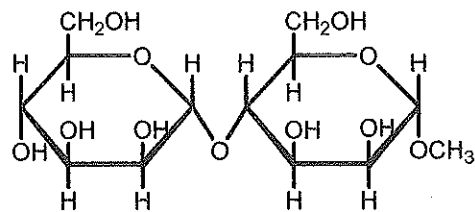
(エ)



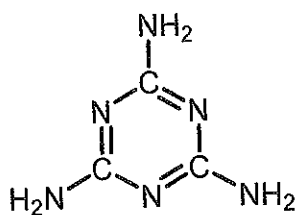
(オ)



(カ)



問 7 過去に海外において、メラミン(下図)が混入された粉ミルクが出回り、多数の乳児が健康被害を受けた。メラミンの混入は、成分 A の量を偽装するために行われていた。ケルダール法によりメラミン 6.30 g に含まれる窒素が全て気体のアンモニアに変換されたときに発生するアンモニアの量は、何 g の成分 A に相当する量か、実験 3 の結果をもとに算出し、有効数字 2 ケタで答えよ。



メラミンの構造式

【4】 電解質水溶液の性質に関する以下の文章を読み、問1～問4に答えよ。

イオン結晶には水によく溶けるものが多い。固体の電解質を水に入れると、固体の表面から陽イオンと陰イオンに(ア)し、水中に拡散していく。これは、陽イオンと陰イオンが極性分子である水分子に囲まれ、静電的な引力で引きあつて安定化されるためである。このような現象を(イ)という。イオン結晶中では、陽イオンと陰イオンが静電的な引力である(ウ)によって強く結合している。そのイオン結合よりも、(イ)による安定化の効果が大きい場合にイオン結晶は(ア)し、溶ける。一方、(イ)による安定化の効果よりイオン結合の強さが大きいイオン結晶は水に溶けにくい。難溶性塩は、水溶液中でわずかに(ア)し、溶解平衡が成立する。また、そのときの飽和イオン濃度の積を溶解度積という。溶解度積は難溶性塩の溶解度の目安となり、溶解度積の差を利用した塩化物イオンの定量^①などに利用されている。一方、水に良く溶ける塩化カルシウム^②を溶解させた飽和水溶液を冷却すると、温度に応じて結晶水の分子数が異なる塩化カルシウムが析出し、100℃では2個、25℃では6個結晶水をもつ塩化カルシウムが析出する。また、水に塩化カルシウムを加えていくと、-55℃まで凝固点が低下する^③。これらの性質により、塩化カルシウムは、(エ)や融雪剤(凍結防止剤)として利用される。

問1 空欄(ア)から(エ)に該当する適切な語句を答えよ。

問2 下線部①に関して、塩化物イオンとクロム酸イオンがそれぞれ0.018 mol/Lずつ含まれるpH = 8の水溶液Aに硝酸銀水溶液を少量加えた。塩化銀($K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$)とクロム酸銀($K_{sp} = 3.6 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$)のどちらが先に析出するか、 K_{sp} 値を用い、考え方を示して答えよ。なお K_{sp} は溶解度積を表し、硝酸銀水溶液を加えたことによる水溶液Aの体積変化はないものとする。

問 3 下線部②に関して，以下の問いに答えよ．また，塩化カルシウムの水 100 g に対する溶解度は 100 °C で 160 g，25 °C で 80 g である．

(1) 100 °C に保ったまま，塩化カルシウム飽和水溶液 260 g に水を 80 g 加えた．25 °C までゆるやかに冷却すると，結晶水を 6 個もつ塩化カルシウムのみが水溶液中に析出した．析出した固体の質量は何 g か，整数で答えよ．

(2) 25 °C で結晶水を 6 個もつ固体の塩化カルシウムが 219 g 存在する．ゆるやかな加熱により結晶水を取り除くと，結晶水を 2 個もつ塩化カルシウムのみが生成した．その質量は何 g か，整数で答えよ．

問 4 下線部③に関して，以下の問いに答えよ．ただし，水溶液中で電解質は完全に(ア)するものとする．

(1) 塩化カルシウムが水に溶けて完全に(ア)する様子をイオン反応式で示せ．

(2) 同じ物質を溶質として加えた場合，希薄溶液では，塩化カルシウム水溶液が塩化ナトリウム水溶液より大きな凝固点降下度を示す理由を，70 字程度で化学的に説明せよ．

(3) 水 100 g に塩化カルシウムを 5.55 g 加えた場合の凝固点を，小数第 1 位まで求めよ．なお，水の凝固点は 0.0 °C，水のモル凝固点降下 K_f は 1.85 K·kg/mol であり，過冷却はおきないものとする．

(4) 水に塩化カルシウムを加えていくと，凝固点のみならず浸透圧も変化する．ある温度で，0.100 mol/L の塩化カルシウム水溶液と同じ浸透圧を示すブドウ糖水溶液 250 mL には，何 g のブドウ糖が溶けているか，質量を有効数字 3 ケタで答えよ．

【5】 次の乳酸に関連する文章を読み、問1～問7に答えよ。

急激な運動などにより体内で嫌気性の代謝がおこなわれると、乳酸が生じる。グルコース1分子から乳酸が2分子生じる。また乳酸菌などによる発酵の過程でも乳酸が生じる。乳酸分子の中央の炭素原子には、4種の異なる原子または原子団が結合している。このような炭素原子を不斉炭素原子という。不斉炭素原子を一つ持つと、互いに重ね合わせることでできない1組の異性体が存在することになる。このような分子は、互いに左手と右手の関係にあり、互いに(ア)である^①という。(ア)は、ほとんどの物理的・化学的性質が同じであるが、ある種の光学的性質が異なる^②ので、光学異性体ともよばれる。また、味や匂い、生理的作用などが異なる。乳酸はカルボキシ基を有する1価のカルボン酸であり、またヒドロキシ基を有するので、(イ)に分類される。乳酸を加熱すると二分子で脱水縮合して二量化し、エステル結合をもつ環状のラクチドとよばれる物質を形成^③する。ラクチドを(ウ)重合させると、ポリ乳酸が得られる。乳酸を直接縮合重合するよりも、ラクチドを(ウ)重合した方が高分子量のポリ乳酸を得ることができる。ポリ乳酸のほかポリグリコール酸も、環境中の水分により加水分解を受け低分子化され微生物などにより最終的には二酸化炭素と水にまで分解される^④ので(エ)とよばれ、環境に負荷をかけない合成高分子として注目されている。また、医療分野において、これらの高分子は縫合糸^{ほうごうし}や生体組織を再生させるための足場材料、薬を徐放するマイクロカプセルにも応用される^⑤。縫合糸の場合、体内で分解消失するので抜糸の必要がなく、施術後の負担軽減につながる。

問1 空欄(ア)～(エ)に該当する語句を入れよ。

問2 下線部①に関連して、乳酸の構造式をメタンのように正四面体に見立てて書き、1組の異性体の左手と右手の関係を図示せよ。乳酸分子の中央の不斉炭素原子に結合した4種の異なる原子または原子団を明記すること。

- 問 3 下線部②に関連して、光は一種の電磁波で、自然光を偏光板に通すと、ある一平面(偏光面)だけで振動する平面偏光が得られる。光学異性体の溶液内を平面偏光が通過するときに偏光面が回転する性質を旋光性、その角度を旋光度といい、その向きは光学異性体どうして異なる。乳酸の光学異性体にはD-体とL-体がある。さて、同じ濃度のD-体の水溶液とL-体の水溶液がある。D-体の水溶液では旋光度は -3.8 度、L-体の水溶液では旋光度が $+3.8$ 度とすると、二つの水溶液を $1:1$ の比で混合した場合は 0 度となり、光学不活性となる。では、旋光度が -1.9 度となったとき、D-体とL-体の水溶液の混合比率はどのようになるか。簡単な整数比で記せ。
- 問 4 乳酸(D-体またはL-体)の融点は 53°C であるが、乳酸と同じ炭素数の低級脂肪酸であるプロピオン酸の融点は -21°C と低い。また、炭素数が多いブタン酸の融点も -7.9°C と低い。なぜ乳酸の融点はこのように高いと考えられるか、70字以内で説明せよ。
- 問 5 下線部③のラクチドについて、文章から推定される構造式を書け。また、不斉炭素原子があれば、*印をつけよ。
- 問 6 下線部③、④に関連して、(A)乳酸 180g から何gのポリ乳酸が得られるか。さらに、(B)そのポリ乳酸が完全に二酸化炭素と水にまで分解した場合、何gの二酸化炭素が生じるか。計算して答えよ。
- 問 7 下線部⑤に関連して、グリコール酸は、酢酸のメチル基の水素原子の一つがヒドロキシ基に置き換わった分子構造をしている。グリコール酸が縮合重合したポリグリコール酸は、ポリ乳酸に比較して融点が高く結晶化度が高いものの脆い^{もろ}ので、ポリ乳酸との共重合体として様々な医用材料に使用されている。乳酸とグリコール酸を物質量比 $6:4$ でランダムに共重合させて得られる共重合体の平均分子量が 33200 のとき、共重合体の平均重合度を計算せよ。