

化学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

構造式を描くときには水素原子の価標は省略するが、他の価標は省略せずに描け。ただし、指示がある場合を除いて、光学異性体を区別して描く必要はない。

また、必要であれば、次の値を用いよ：気体定数 $R = 8.314 \text{ Pa } \ell / (\text{mol K})$, $\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$

原子量の値としては次の値を用いよ。

H, 1.008 ; C, 12.01 ; N, 14.01 ; O, 16.00 ; P, 30.97

I 次の設問に答えよ。

1. A と B はある元素の同位体である。A の原子番号は Z で、A と B の質量数の和は $2m$ 、A の中性子の数は B より $2n$ 大きい。このとき、B の電子の数と A の中性子の数を Z , m , n を用いて示せ。また、 m が 36, n が 1, 中性子の数の和が 38 のときの元素は何か。元素記号で示せ。

2. アセチレンに酢酸を付加すると化合物 A ができる。化合物 A が重合すると化合物 B ができる。^(a) この化合物 B に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、化合物 C ができる。さらに、化合物 C をホルムアルデヒドで処理すると、化合物 D が得られる。

(i) 化合物 A, B, C, D の名称を書け。また、化合物 A, B, C については構造式も描け。

(ii) 下線部 (a) の反応様式を書け。

(iii) 化合物 C と化合物 D ではどちらが水に溶けやすいか。解答欄に溶けやすい化合物の記号を記せ。同程度である場合には×を記せ。また、そう考えた理由を簡潔に述べよ。

(iv) アセチレン $a \text{ kg}$ を原料として上記の通り反応させ、ホルマリン (37 % ホルムアルデヒド水溶液) $b \text{ kg}$ で処理すると化合物 D は理論上何 kg 生成するか。導出過程も簡潔に記せ。ただし、アセチレンはホルマリンに対して十分量存在するとせよ。

II 次の文を読み、設問に答えよ。ただし、濃度を表記する記号としては [] を用いよ（例えば、化合物 M の濃度は [M] と記す）。また、記号 pK は $pK = -\log_{10}K$ である。

リンは人尿から抽出されて発見された元素であり、生物にとって不可欠な元素である。例えば、DNA などの遺伝物質を作るためにも欠かせないし、リン酸カルシウムは骨や歯の主成分である。また、生体内のエネルギー源として働く ATP もリン酸の化合物である。その他、マッチの発火剤としても使用されているし、農作物の肥料としても利用されている。

リンの単体は天然には存在しないが、人工的に得られる単体にはいくつかの同素体が存在する。このうち、よく知られている同素体は (A) と (B) の 2 種類である。(A) は毒性のある固体で反応性に富み、空気中では自然発火するので、水中に保存する。(B) は (A) に比べて反応性に乏しく、毒性が弱くて取り扱いやすい。(B) はガラス粉やニカワと混ぜてマッチの摩擦面に使われる。

1. リン原子の電子配置を例にならって示せ。

例) 水素原子 H : K (1)

2. (A), (B) に入る適切な名称を記せ。

3. 純粋なリンを空气中で燃焼させたところ、白色の粉末 (C) が得られた。 (C) に水を加え (a) 加熱後、冷却した。これを (D) とする。(D) に指示薬を加え、0.20 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したが、うっかり入れすぎてしまった。このときの滴下量は 22.0 ml、pH は 7.2 であった。次に、この溶液を 0.10 mol/l の塩酸で滴定したところ、15.6 ml 滴下したときに、溶液の色が変化した。

(i) 下線部 (a) および (b) の現象に対応する化学反応式を記せ。

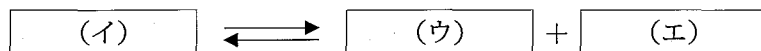
(ii) (C) の組成式を記せ。

(iii) 2価の弱酸 H_2A を強塩基 BOH で中和滴定する際の第一当量点の pH を以下のように求めた。(ア)～(セ)に入る適切な記号, 式, 化学式, 化学反応式を答えよ。

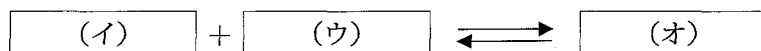
第一当量点では塩 BHA が生成するが, この塩 BHA は

(ア) のように電離する。

さらに, 一部の (イ) は解離して



となる。また, 一部の (イ) は (ウ) と反応して



となる。(ウ), (エ), (オ) の濃度の間には

(カ) が成り立つ。

H_2A の第一段, 第二段の電離定数をそれぞれ K_1, K_2 とする (ただし, $K_1 \gg K_2$) と, $K_1 =$

(キ), $K_2 =$ (ク) となる。これらの2つの式を変形し, (カ)

に代入すれば, $[H^+]^2 =$ (ケ) が得られる。ここで, 塩 BHA の濃度を C ($\gg K_1$)

とすると (コ) $\doteq C$ と近似できるので, $[H^+]^2 =$ (サ) となり,

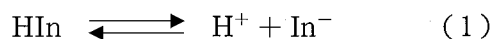
(シ) から $[H^+] =$ (ス) が得られ, 第一当量点における pH は $pH =$

(セ) と計算できる。

(iv) (D) は3価の弱酸であり, 室温における第一段, 第二段, 第三段の電離定数をそれぞれ K_1, K_2, K_3 とすると, $K_1/K_2, K_2/K_3$ がともに大きく, 第一当量点, 第二当量点で pH 飛躍を示す。なお, 室温における pK_1, pK_2, pK_3 はそれぞれ 2.12, 7.21, 12.32 である。第一当量点, 第二当量点の pH を求めよ。

(v) この実験で使用する指示薬について考えてみよう。

中和滴定の終点の決定には古くからいろいろな指示薬が利用されてきた。中和滴定の当量点付近では溶液の pH が急激に変化するが、指示薬として機能するためには、これに対応して指示薬に鮮やかな色の変化が生じる必要がある。一般に、指示薬の変色はその色素分子が H^+ の濃度によって異なる構造をとるために起こる。すなわち、指示薬自身が極めて弱い酸または塩基である。ただし、少量の指示薬を使用すれば、中和滴定への影響は無視できる。今、弱酸の色素分子を HIn で表すと、下記に示すような解離平衡（電離平衡）が考えられる。



(1) 式に質量作用の法則を適用すると、指示薬の解離定数 K_{HIn} は (2) 式のように表すことができる。

$$\frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} = K_{HIn} \quad (2)$$

- 1) 指示薬溶液の色は、 In^- と HIn の濃度比で決まる。(2) 式から $[H^+]$ が K_{HIn} より十分大きいときには溶液の色は In^- による色と HIn による色のどちらの色を示すか。
- 2) 一般に肉眼で色の変化が認められるのは、両者の濃度比がおよそ 0.1~10 の範囲にあるときであり、これを変色域と呼ぶ。(2) 式から変色域の pH を pK_{HIn} を用いて表現せよ。
- 3) 目視滴定時の変色領域の中央に pK_{HIn} 値があるとは限らないが、指示薬の解離定数がわかっているならば、どの指示薬が適切か見当をつけることができる。今、指示薬 a, b の解離定数が室温で 1.8×10^{-4} , 2.0×10^{-9} mol/l であるとすると、この実験で使用するのに適切な指示薬はどちらか。そのように考える理由と計算式も簡潔に記せ。

(vi) 初めのリンの質量を求めよ。なお、導出過程についても簡潔に記せ。

Ⅲ 日常生活で使用されている砂糖の主成分として知られるスクロースについて、以下の設問に答えよ。
ただし、スクロースの分子量は 342.3 として計算せよ。

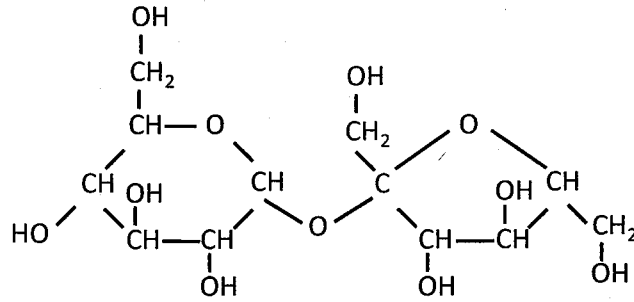


図1 スクロースの構造式

- スクロースのヒドロキシ基とギ酸でエステルを生成させる。すべてのヒドロキシ基の 70.0 % をエステルとしたときの平均分子量を求めよ。計算式も記せ。
- スクロース分子を希酸またはインベルターゼによって分解した場合、分解生成物は、それぞれ水中で 3 種類の構造が平衡状態で存在する。分解生成物の名称を示し、その鎖状構造の構造式を描け。なお、その構造式の不斉炭素原子には右肩に * をつけよ。
- フェーリング液に加えて加熱すると、スクロースは反応を示さないが、分解生成物は反応を示す。この理由を分子構造的に述べよ。
- 糖尿病の治療では、食後に急激に上昇する血中糖濃度を抑制するために、二糖類から単糖類への分解を促進する酵素の阻害物質を薬として用いることがある。スクロース 0.171 g と十分量のインベルターゼを 100 ml の水に溶解し、37℃ で反応させた場合に、この酵素阻害物質をある量添加すると、完全に分解された場合の 40.0 % に抑制された。このとき、全体の浸透圧は何 Pa となるか。計算式も書け。ただし、インベルターゼと酵素阻害物質は浸透圧に影響を与えないものとする。

5. 糖尿病が進行したことを示す血液検査項目として用いられるヘモグロビン A_{1c} (HbA_{1c}) は糖尿病の特徴である血液中の高濃度糖のアルデヒド基とヘモグロビン中のアミノ酸・バリンなどが非酵素的に反応したものである。HbA_{1c} を血液から分離する過程は次の通りである。

HbA_{1c} のようなタンパク質は、構成するアミノ酸中の (ア) 基の陽イオン性と (イ) 基の陰イオン性の両方を持つ (ウ) イオンである。このタンパク質の正と負の電荷が釣り合うときの pH を (エ) と呼ぶ。今、HbA_{1c} の (エ) が pH 6.8~7.0 であるとき、pH 6.5 の緩衝液中では (オ) イオン性を示すが、血液中の他の多くのタンパク質の (エ) は pH 6.5 より小さく、反対のイオン性を示す。従って、pH 6.5 の緩衝液に溶解した血液を (カ) 性を有するイオン交換樹脂に通すと HbA_{1c} は樹脂に吸着する。この樹脂から HbA_{1c} を溶出させるためには、高濃度の (カ) 性を有する緩衝液や電解質溶液などが用いられる。

(i) 上の (ア) ~ (カ) に入る適切な語句を答えよ。

(ii) HbA_{1c} を上記のようなイオン交換樹脂を用いて分離する際に使用可能なイオン交換 (官能) 基の名称を 2 つ記せ。

2010年2月23日

関係各位

慶應義塾大学

2010年度慶應義塾大学医学部
一般入学試験における出題について

2010年2月21日(日)に実施いたしました慶應義塾大学医学部の一般入学試験「理科」の入試問題において、誤りがありました。

この対応につきまして慎重に検討した結果、下記のとおり対応することといたしましたので、お知らせいたします。受験生の皆様には、多大なご迷惑をおかけいたしましたことを深くお詫び申し上げます。

記

1. 出題の内容

「理科」の冊子12ページの「化学」の気体定数についての記載に誤植がございました。

2. 採点および合否判定についての対応

当該箇所について、受験生に不利のないよう配慮した上で採点しております。

なお、本学といたしましては、今後、このようなことを起こさぬよう、一般入試のみならず、大学学事全般に一層精励してまいります所存です。何卒ご理解いただきますようお願い申し上げます。

以上

【問い合わせ先】

慶應義塾大学入学センター 電話：03-5427-1566