

東京慈恵会医科大学医学部 化学 傾向と対策

■ 概要

慈恵化学は私立大医学部の中では群を抜いた難易度です。易しい問題と難問にくっきり分かれ、易しい問題で完答する必要があるのはもちろん、難問をどれだけ早く・正確に解答できるかがカギとなる厳しい戦いが強いられることでしょう。

大問構成は伝統的に **I理論化学 II無機化学 III有機化学 IV高分子・油脂** の4問構成で、京大・阪大と同形式のやや分量を落とした形となっています。

見慣れないテーマをもとに考えさせる旧帝国大や医科歯科とは異なり、見慣れたテーマで深い理解を問う問題や思考力を鍛える問題がそろっており、近年の東京大学と同様のコンセプトであると考えられます。そのため、**応用的な知識の対策よりもとにかく計算問題を中心とする難問に習熟しておく必要があるといえます。**

また、**第III問の有機化学とIVの高分子知識問題の失点は許されず**、とくに有機の反応理論にも習熟し完璧に構造決定をマスターする必要があります。当然今後は傾向が変わり、見慣れない反応を問う問題ばかりになる可能性もありますが、そうした場合はその場で誘導に乗って導ける問題になり、結果として正答率は高くなります。いずれにしても第III問（と第IV問）については決してあきらめず完答を狙いに行きましょう。

上記を総合すると、**もう一科目と有機化学をなるべく早く・正確に解答し可能な限り多くの時間（第I問・第II問併せて最低でも30分以上）で第I問・第II問を考え抜く**というスタンスが効果的です。

■ 予想

例年第1問の理論分野は発展的な問題集の定番問題をさらに深くした出題が目立ちます。今年は溶液・気体分野から、「**混合気体**」や「**ラウールの法則**」、「**結晶格子**」にまつわる問題に注意が必要です。また、無機分野では例年一つの元素にまつわる出題がなされており、**ケイ素や炭素といった14族、そして金属元素では電気化学と工業的製法の分野**に十分注意が必要です。

有機・高分子分野については、通常の体制であれば今年は「タンパク質の構造決定」「**核酸の性質を問う問題**」「**医薬品（特に第III問で）**」の出題が予想されます。本年は新型コロナウイルス感染拡大に伴う範囲減少の可能性がわずかにありますが、本学はそうした対応を公表しておらず、難関大学であることから、上記の分野についても必ず応用問題を触れておく必要があります。（いずれにせよ、細かな知識よりも、有機・高分子についての深い理解があればその場で導ける問題がほとんどです）

難関大医学部である本学入試を突破し、
合格の栄冠を勝ち取ることをできるよう心より応援しております。

化 学

〈東京慈恵会医科大学 化学演習問題〉

1. 出願時に化学を選択した場合，別途ノートなどに解答を記入しなさい。
2. 入試では選択していない科目の解答用紙は問題配布後に回収されます。
3. 試験開始後，まず解答用紙に自分の受験番号と氏名を忘れず記入しなさい。
4. 試験開始後，速やかに予想問題冊子に落丁や乱丁がないか確認しなさい。
落丁や乱丁があった場合は，配布元まで問い合わせなさい。
5. 下書きや計算は問題冊子の余白を利用しなさい。
6. 入試では記入中でない解答用紙は必ず裏返しにしておきなさい。
7. 本演習問題冊子は本日の入学試験終了後，ぜひ持ち帰ること。
ただし，試験を途中で投げ出してはいけない。

化 学

1. 硫黄について、次の問に答えよ。

硫黄の単体は黄色い固体で火山地帯に多く産出し、その化合物である硫化水素や二酸化硫黄は、火山ガスや鉱泉に含まれている。また、硫化水素は^(a)硫黄を含むタンパク質の腐敗によっても発生する。一方、^(b)二酸化硫黄は、硫黄の単体や黄鉄鉱(FeS₂)を燃やすと発生する。この二酸化硫黄を水酸化ナトリウム水溶液に吸収させて中和すると亜硫酸ナトリウムが生成し、さらに、亜硫酸ナトリウムと硫黄を反応させるとチオ硫酸ナトリウムが得られる。

濃度既知のチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて、市販されている漂白剤中の次亜塩素酸ナトリウム濃度を決定した。まず、^(c)市販の漂白剤を10倍に希釈した溶液10mLを、1gのヨウ化カリウムを含む水溶液10mLに加え、そこへさらに、1mol/L塩酸2mLを加えて反応させると赤褐色溶液が生成した。^(d)この赤褐色溶液を0.10mol/Lチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて滴定したところ、終点までに16mLを要した。

問1. 硫化水素を含む水溶液に二酸化硫黄を通じた時に観察される現象を説明し、その際に起こる反応を化学反応式で書け。

問2. 下線部(A)において、金属イオンとの反応を利用してタンパク質中の硫黄元素を検出する方法を述べよ。

問3. 下線部(A)において、硫黄を含むタンパク質では、酸化還元反応により、タンパク質の分子同士の結合や解離が起こる場合がある。この仕組みを説明せよ。

問4. 生ゴムに硫黄を加えて加熱すると、弾性が大きくなり機械的に強くなる。生ゴム分子の繰り返し単位の構造を書き、強くなる理由を述べよ。

問5. 下線部(B)で黄鉄鉱を燃やした時の反応を化学反応式で書け。

問6. 二酸化硫黄を硫酸酸性の $1.50 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 過マンガン酸カリウム水溶液50.0mLに少しずつ通じて二酸化硫黄をすべて反応させた。その時残った過マンガン酸カリウムを硫酸鉄(II)とすべて反応させたところ、必要な硫酸鉄(II)の物質量は、 $1.18 \times 10^{-3} \text{ mol}$ だった。反応した二酸化硫黄は標準状態で何mLか答えよ。計算に必要な化学反応式と計算過程も示せ。

問7. 下線部(C)で起きた反応を、化学反応式を書いて説明せよ。

問8. 下線部(D)において、この滴定反応では、2個のチオ硫酸イオンが末端の硫黄原子同士で結合してできた2価の陰イオンへと酸化される。ここで用いた市販の漂白剤中の次亜塩素酸ナトリウムの濃度を求めよ。

2. アルミニウムについて、次の問に答えよ。

下線で示した次の一連の文を読み各問に答えよ。計算問題では計算の過程も必ず記し、H, O, Al, S, K の原子量をそれぞれ 1.0, 16, 27, 32, 39, アボガドロ定数 N_A を $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とし、有効数字 2 桁まで求めよ。

問1 金属アルミニウムは面心立方格子からできている。

金属アルミニウムの単位格子 1 個の体積は何 cm^3 か。また、金属アルミニウムの密度は何 g/cm^3 か。なお、必要ならば、アルミニウム原子の半径を 0.14nm , $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$ として計算せよ。

問2 金属アルミニウムは金属光沢があり、良電導性、良展延性である。

金属アルミニウムが金属光沢を有する理由および次第に光沢を失う理由を電子などの言葉を交えてそれぞれ 1 行で述べよ。また、良展延性である理由と展延性を小さくする方法についても原子などの言葉を交えてそれぞれ 1 行で述べよ。

問3 金属アルミニウムの粉末と酸化鉄(III) Fe_2O_3 を混ぜ、点火すると激しく発熱する。

酸化鉄(III)と酸化アルミニウムの生成熱はそれぞれ $820\text{kJ}/\text{mol}$, $1,680\text{kJ}/\text{mol}$ である。酸化鉄(III)と酸化アルミニウムそれぞれの生成反応を熱化学方程式で表せ。また、アルミニウムと酸化鉄(III)の反応も熱化学方程式で表せ。

問4 いまアルミニウム片 2.7 をその 1.2 倍 mol 量の水酸化カリウム水溶液約 70ml に入れ加熱したところ、アルミニウム片は発泡しながら溶解した。そのとき生じた白煙を少量吸い込んだところ喉がいらいらした。

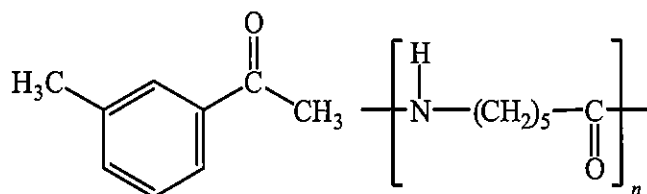
水酸化カリウムの量は何 g か。アルミニウムと水酸化カリウム水溶液の化学反応式(イオン式ではない)を記せ。また、この白煙に混じていた「いらいらする物質」は何であると考えられるか。それを推定する化学的で簡便な方法を示せ。

問5 問4で得られた溶解液を濾紙を用いて濾過した。濾液に $6\text{mol}/\text{l}$ の硫酸 10ml を加えたところ、多量の白色ゲル状の沈殿が生じた。さらに硫酸を加え、溶解した後で冷却し、みょうばん結晶 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ を得た。

白色ゲル状の沈殿は何(化合物名)がいかなる状態にあるものであるか。また、問4, 5において使用したアルミニウムを純粋と見なし、そのすべてがみょうばん結晶になると仮定すると、みょうばん結晶は何 g か。

3. 有機化合物の合成について、次の問に答えよ。

[I] 本問題中で化学構造式、および高分子の構造式は次の記入例にならって記せ。



炭素数が8である一置換、二置換、および三置換ベンゼン誘導体3種類を含むエーテル溶液がある。この溶液を分液漏斗に移しかえ、2 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてよく振り、水層(1)とエーテル層(1)に分離した。水層(1)に6 mol/Lの塩酸を加えて酸性にすると、結晶Aが析出した。さらにエーテル層(1)に2 mol/Lの塩酸を加えてよく振り、水層(2)とエーテル層(2)に分離した。水層(2)に6 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にすると油状物Bが得られ、エーテル層(2)を濃縮すると結晶Cが得られた。なお、実験には十分な量の試薬や溶媒を用いた。また、ベンゼン誘導体にはオルト(o)置換体が含まれないことが分かった。

問1 化合物Aを取り出し、酸性条件下でエチレングリコールとの脱水縮合反応を行ったところ、飲料容器などに用いられる合成高分子Dが得られた。AおよびDの構造式を記せ。

問2 化合物Cの元素分析を行ったところ、質量百分率で、炭素 63.6%、水素 6.0%、窒素 9.3%、酸素 21.2%であった。Cの分子式を記せ。

問3 化合物Cを濃塩酸中スズで還元し、6 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にすると結晶Eが得られ、その分子式とBの分子式は同じであることがわかった。また、BとEそれぞれに無水酢酸を加えたところ、Bは反応しなかったが、EからはFが生成し、その分子量はEよりも42だけ大きかった。化合物B、C、E、およびFの構造式を記せ。

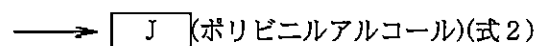
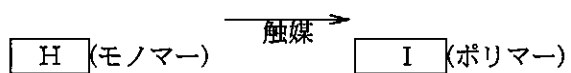
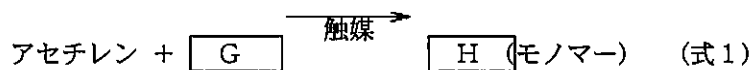
[II]

塩化水銀(II)を触媒にして、アセチレンに塩化水素を付加させると塩化ビニルが得られる。また、触媒を用いて塩化ビニルを重合させると、ポリ塩化ビニルが得られる。これらの反応を参考にして、ポリビニルアルコールの合成を試みた。まず、硫酸水銀(II)を溶かした希硫酸中でアセチレンに水を付加させた。続いて、得られた化合物に対して触媒を用いた重合反応を試みた。しかし、ポリビニルアルコールは得られなかった。

問4 下線部の化学反応式を記せ。

問5 ポリビニルアルコールが得られなかった理由を40字以内で説明せよ。

問6 式1および式2で示した反応により、アセチレンからポリビニルアルコールを合成できる。
空欄GからJに適する構造式を記せ。

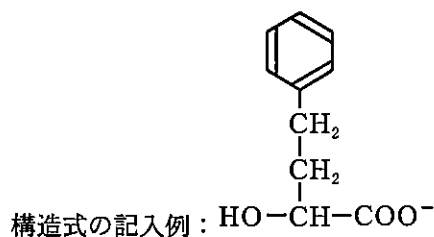


4. タンパク質について、次の問に答えよ。

次の文(a)~(c)を読んで、問1~問7に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、原子量はH=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, S=32.0とする。

(a) α -アミノ酸は一般に示性式 $RCH(NH_2)COOH$ で表され、塩基性水溶液中では **ア**、酸性水溶液中では **イ** の構造をとっている。 α -アミノ酸の水溶液のpHを調節し、分子内の正と負の電荷が等しくなり、分子全体として電荷が0になると、**ウ** の構造をとる。このような構造の化合物を **エ** イオンという。

問1 **ア** ~ **ウ** の構造式を例にならって示せ。ただし、Rを用いよ。



問2 **エ** に適切な語句を入れよ。

(b) 2分子の α -アミノ酸が縮合したジペプチドが3種類あり、これらをA, B, Cとする。このA, B, Cについて、次の(1)~(4)の実験結果を得た。ただし、 α -アミノ酸は示性式 $RCH(NH_2)COOH$ で表される。

(1) A, B, Cに塩酸を加え加熱し、加水分解すると、図1に示されている(あ)~(か)の構造のRを有する6種類の α -アミノ酸がすべて得られた。Aからは塩基性アミノ酸、Bからは酸性アミノ酸、Cからは光学異性体を持たないアミノ酸が生じた。

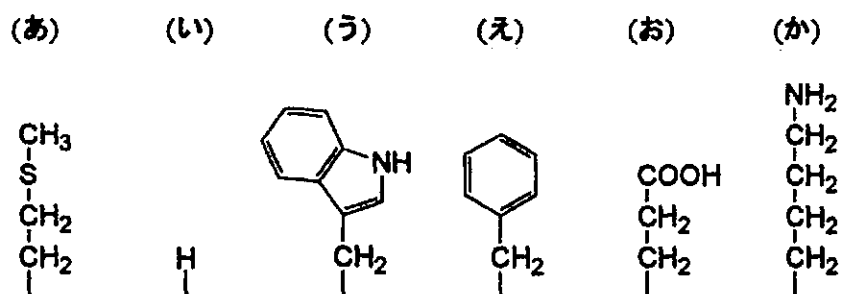


図1 Rの構造

(2) Aの水溶液に濃水酸化ナトリウム水溶液と酢酸鉛(II)水溶液を加えて加熱すると黒色の沈殿が生じた。

(3) B, Cの水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると黄色になった。さらにアンモニア水を加えると橙黄色を呈した。

(4) フェノールフタレインを指示薬として用い、1.11gのCの水溶液を0.500mol/lの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、10.0mlを要した。

問3 (1)~(4)の実験結果から、ジペプチドA, B, Cを構成する2種類の α -アミノ酸は図1のどの組み合わせのRを持っているか。(あ)~(か)から2つずつ選べ。

問4 中性水溶液中でのジペプチドCの構造式で考えられるもの2種類を、(a)の記入例にならって示せ。ただし、立体異性体を区別しないものとする。

問5 ジペプチドA, B, Cをその水溶液のpHが大きい順に並べよ。

(c) 16分子の α -アミノ酸が直線状に縮合した図2のペプチドがある。図2において、このペプチドのアミノ基をもつ末端アミノ酸は左側に、カルボキシル基をもつ末端アミノ酸は右側に示されている。このペプチドは分子内に4個のシステインと2個の塩基性アミノ酸リシンを含有しているが、他の塩基性アミノ酸を含んでいない。2個のシステイン間で1個の-S-S-(ジスルフィド)結合が形成されるので、このペプチドは合計2個の-S-S-結合を有する。ただし、4個の-SH基はすべて分子内で-S-S-結合を形成するものとする。また、トリプシンという酵素は塩基性アミノ酸のカルボニル(C=O)基側(図2において右側)のペプチド結合を加水分解する。

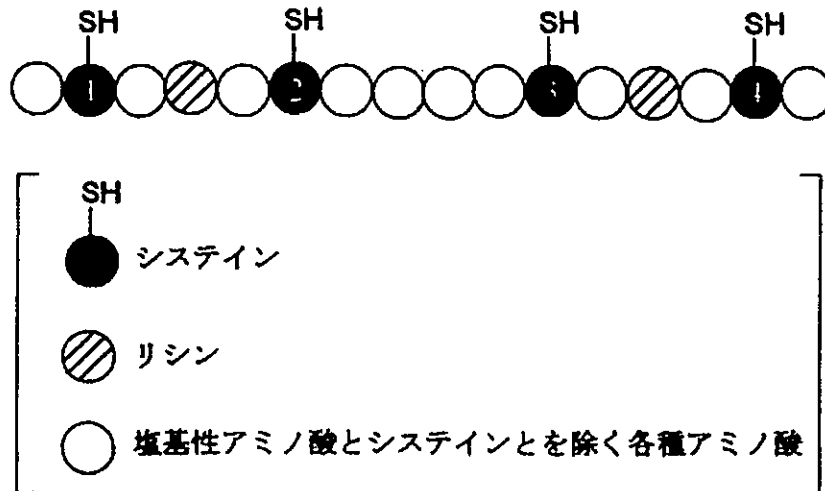
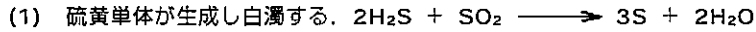
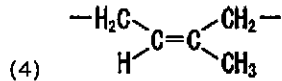


図2

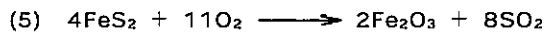
問6 このペプチドは2個の-S-S-結合を理論的には何通り形成できるか。

問7 2個の-S-S-結合が特定の位置に形成された上記のペプチドにトリプシンを作用させる実験を行った。その結果、ペプチド結合の切断により2種類のペプチド断片が生じた。これに基づいて、もとの2個の-S-S-結合は何番と何番のシステイン間に形成されていたかを答えよ。図2のシステインを示している黒丸内の番号を使用し、「△番と□番、▽番と×番」のように書け。ただし、この実験中において、もとの-S-S-結合の位置が変化しないものとする。

1.

(2) タンパク質を濃水酸化ナトリウム水溶液と加熱したのち、酢酸鉛水溶液を加えると PbS の黒色沈殿が生じる。(3) システイン側鎖の $-\text{SH}$ 同士が酸化され $-\text{S}-\text{S}-$ [ジスルフィド結合] を形成し、タンパク質分子間に結合が生じる。この結合は還元されると $-\text{SH}$ に戻り、分子間結合が切断される。

理由…繰り返し単位の炭素間二重結合部分が硫黄と反応し、分子間に架橋構造をとり立体網目構造が複雑化する。



(6)

反応した二酸化硫黄の標準状態における体積を $x[\text{mL}]$ とすると、

$$1.50 \times 10^{-2} \times \frac{50.0}{1000} \times 5 = \frac{V \times 10^{-3}}{22.4} \times 2 + 1.18 \times 10^{-3} \times 1$$

$$\therefore V = 28.784[\text{mL}]$$

答) 28.8[mL]

(7) $\text{NaClO} + 2\text{KI} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{NaCl} + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ の反応により生成したヨウ素が、 $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ と水に溶け、溶液が褐色になる。

(8) 0.80[mol/L]

2.

問1

$$\text{単位格子の体積} : L^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 = \left(\frac{4 \times 0.14\text{nm}}{1.4}\right)^3 = 0.064 \times 10^{-21} \text{cm}^3 = 6.4 \times 10^{-23} \text{cm}^3$$

答 $6.4 \times 10^{-23} \text{cm}^3$

$$\text{金属アルミニウムの密度} : d = \left(\frac{4 \times 27\text{g} / (6.0 \times 10^{23})}{6.4 \times 10^{-23} \text{cm}^3}\right) = \frac{4 \times 27}{6 \times 6.4} = \frac{9}{3.2} = 2.81 \text{g/cm}^3$$

問2

金属光沢の理由：価電化からなる多数の自由電子(雲)が表面にもあって、ほとんどの光を反射するから。

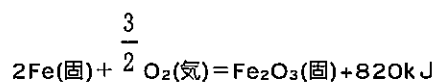
光沢を失う理由：表面が酸化アルミニウム Al_2O_3 の膜で被われ自由電子が表面から無くなるから。

良展延性の理由：展延による原子の並び替えも結合に方向性がないので同じ自由電子による結合が生じるから。

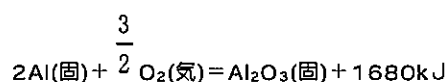
展延性を小さくする方法：滑らかな並び替えを防げる原子、たとえば鉄や酸素などを少し加えたり、冷却する。

問3

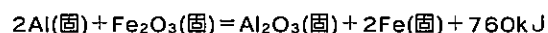
酸化鉄(Ⅲ)生成反応の熱化学方程式：



酸化アルミニウム生成反応の熱化学方式：



アルミニウムと酸化鉄(Ⅲ)の反応の熱化学方式：



問4

水酸化アルミニウムの量： $0.1\text{mol} \times 1.2 \times (39+17) = 6.72\text{g}$ 答え 6.7g

アルミニウムの溶解反応： $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$

「いろいろ物質」とその推定法：水酸化カリウム。白煙を pH試験紙やリトマス試験紙に当て強アルカリ性で推定。(炎光分析なども可)

問5

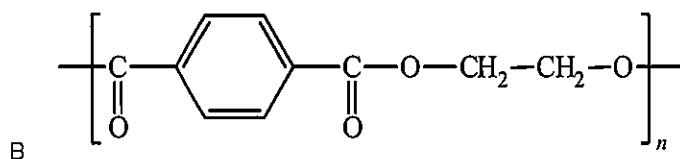
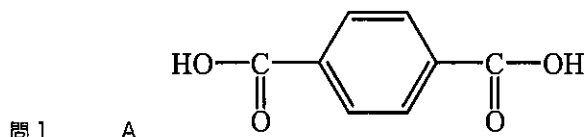
白色ゲル状の沈殿：水酸化アルミニウムが多量の水を引き付け流動性を失った(コロイド)状態。

みょうばん結晶の量： $0.1\text{mol} \times 1/2 \times (2 \times 39 + 4 \times 96 + 2 \times 27 + 24 \times 18) = 47.4\text{g}$

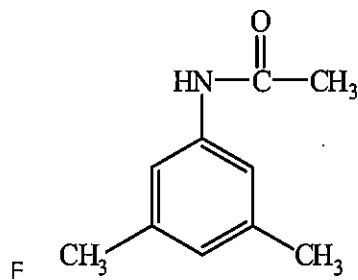
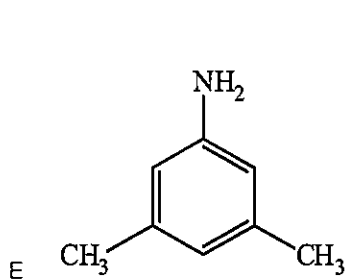
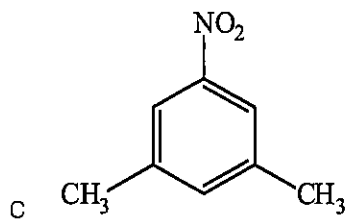
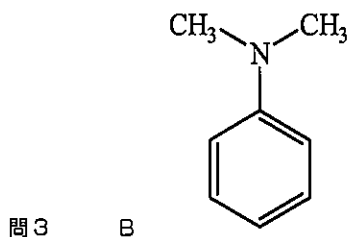
答 47g

3.

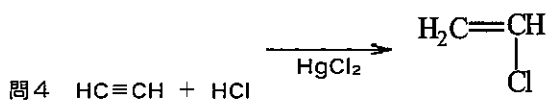
[I]



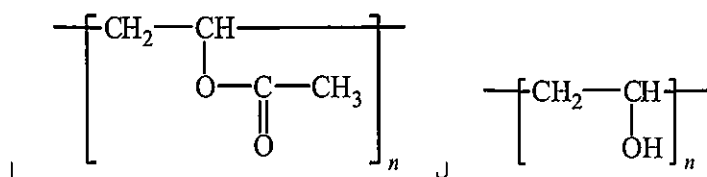
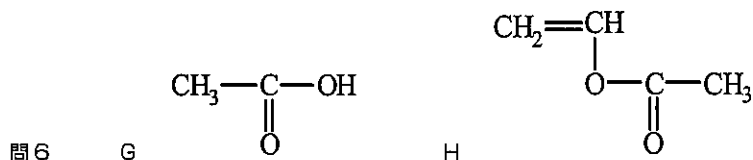
問2 $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$



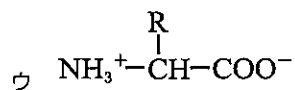
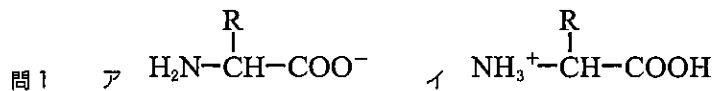
[II]



問5 ビニルアルコールは不安定で、すぐにアセトアルデヒドに異性化するから。

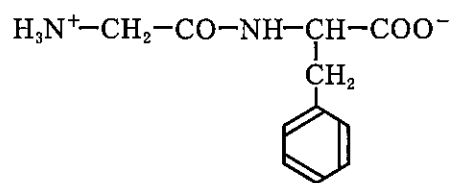


4.

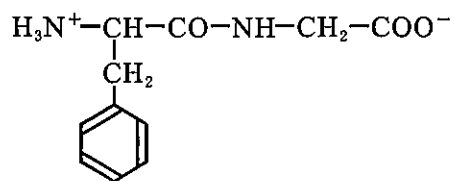


問2 エ 双性

問3 A (あ), (か) B (う), (お) C (い), (え)



問4



問5 A>C>B 問6 3通り 問7 1番と4番, 2番と3番