

直前東医歯大化学
【3 回目】



問題

【1】

解答・解説

問1 反応(4) 反応前 $-1(\text{H}_2\text{O}_2)$, 反応後 $-2(\text{OH}^-)$

反応(5) 反応前 $-2(\text{MnO}_4^-) -1(\text{H}_2\text{O}_2)$, 反応後 $-2(\text{H}_2\text{O}) 0(\text{O}_2)$

反応(6) 反応前 $-1(\text{H}_2\text{O}_2)$, 反応後 $-2(\text{H}_2\text{O}) 0(\text{O}_2)$

問2 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{液体}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{気体}) - 55.4\text{kJ}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{液体}) = \text{H}_2\text{O}(\text{気体}) - 40.7\text{kJ}$ と(6)式より

$$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{気体}) - 2 \times 55.4\text{kJ} = 2\text{H}_2\text{O}(\text{気体}) - 2 \times 40.7\text{kJ} + \text{O}_2(\text{気体}) + 196.6\text{kJ}$$

$$\therefore 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{気体}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{気体}) + \text{O}_2(\text{気体}) + 226.0\text{kJ}$$

$$\{(\text{O}-\text{H 結合}) \times 4 + (\text{O}=\text{O 結合})\} - \{(\text{O}-\text{H 結合}) \times 4 + (\text{O}-\text{O 結合}) \times 2\} = 226.0[\text{kJ}]$$

$$\therefore 493.6 - (\text{O}-\text{O 結合}) \times 2 = 226.0$$

$$\therefore (\text{O}-\text{O 結合の結合エネルギー}) = 133.8[\text{kJ}]$$

(答) 133.8kJ/mol

問3 与えられた近似を用いると, 電離度 α として, $1 - \alpha \div 1$ であるから

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \times [\text{H}_2\text{O}_2]} = \sqrt{(2.0 \times 10^{-12}) \times (4.0 \times 10^{-2})} = 2\sqrt{2} \times 10^{-7}[\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} = -1.5\log 2 + 7.0 = 6.55$$

(答) 6.55

問4 反応の終点に達するまでは, すべての MnO_4^- が Mn^{2+} に変化するため, 水溶液は無色である。反応の終点に達すると赤紫色の MnO_4^- が残るため, 水溶液がわずかに赤くなる。

したがって, MnO_4^- による赤色が消えなくなったところが, 反応の終点である。

問5 過マンガン酸カリウムは中性及び塩基性溶液中では酸化力が弱く, 酸化マンガン(IV)を生じるため, 溶液Cを加えて酸性にし, 反応(5)を起こすため。

問6 H_2O_2 の濃度を $C[\text{mol/L}]$ とすると, (5)式より

$$C \times \frac{10}{1000} \times 2 = (4.0 \times 10^{-3}) \times \frac{9.9}{1000} \times 5 \quad \therefore C = 9.9 \times 10^{-3}[\text{mol/L}]$$

(答) $9.9 \times 10^{-3}\text{mol/L}$

問7 問6より, H_2O_2 の最初の濃度を $[\text{S}_0] = 9.9 \times 10^{-3}[\text{mol/L}]$, 溶液B(カタラーゼの濃度 $[\text{E}_1] = 5.6 \times 10^{-4}[\text{g/L}]$) と2分間反応した後の $[\text{S}_1] = 4.3 \times 10^{-3}[\text{mol/L}]$, 血液(カタラーゼの濃度 $[\text{E}_2] = x[\text{g/L}]$) と2分間反応した後の $[\text{S}_2] = 6.6 \times 10^{-3}[\text{mol/L}]$ である。

$$kt[\text{E}_1] = \log \frac{[\text{S}_0]}{[\text{S}_1]} \text{ と } kt[\text{E}_2] = \log \frac{[\text{S}_0]}{[\text{S}_2]} \text{ より}$$

$$\log \frac{[\text{S}_0]}{[\text{S}_1]} [\text{E}_2] = \log \frac{[\text{S}_0]}{[\text{S}_2]} [\text{E}_1]$$

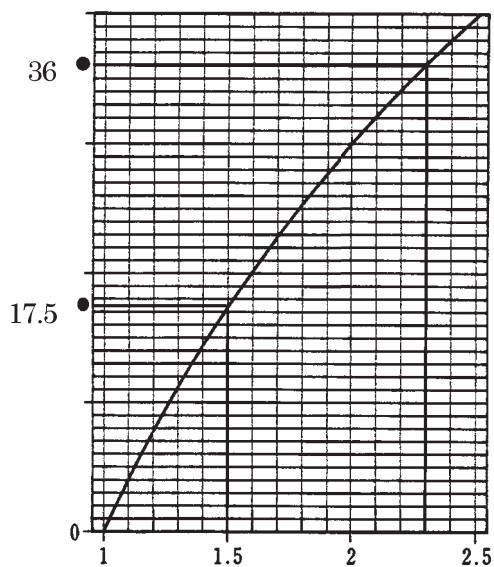
$$\therefore [\text{E}_2] = \log \frac{[\text{S}_0]}{[\text{S}_2]} [\text{E}_1] \div \log \frac{[\text{S}_0]}{[\text{S}_1]} = \log \frac{9.9 \times 10^{-3}}{6.6 \times 10^{-3}} (5.6 \times 10^{-4}) \div \log \frac{9.9 \times 10^{-3}}{4.3 \times 10^{-3}}$$

$$= \frac{\log 1.5}{\log 2.3} \times (5.6 \times 10^{-4}) = 0.486 \times (5.6 \times 10^{-4}) = 2.74 \times 10^{-4}[\text{g/L}]$$

(答) $2.74 \times 10^{-4}\text{g/L}$

なお, $\log 1.5$ と $\log 2.3$ は図より読み取る。縦軸に数値がなくても目盛りから比を求められる。

$$\frac{17.5}{36} = 0.486$$



【配点のめやす】 31 点

問 1 9 点

反応前と後の酸化数が正しく書けてそれぞれの反応で各 3 点

問 2 3 点

問 3 4 点

問 4 3 点

MnO_4^- による赤色が消えなくなったところを終点とすることが書かれていれば可

問 5 3 点

溶液を酸性にすることが書かれていれば可

問 6 4 点

問 7 5 点 (カタラーゼの濃度 4 点, 図の利用経過 1 点)

【2】

解答・解説

問1 操作(1) 標識 P と尿中 P を混合する。標識 P($\triangle$)と尿中 P($\blacktriangle$)の比は 2 : 1 である。

$$\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle + \blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$$

操作(2) 標識 P および尿中 P が抗体と結合する。抗体($\circ$)は、標識 P($\triangle$)と尿中 P($\blacktriangle$)の合計の半数しか存在しない。よって、複合体の数は抗体の数に等しく、標識 P と抗体の複合体($\triangle-\circ$)と尿中 P と抗体の複合体($\blacktriangle-\circ$)比は 2 : 1 である。

$$\text{複合体 } \triangle-\circ, \triangle-\circ, \triangle-\circ, \triangle-\circ, \blacktriangle-\circ, \blacktriangle-\circ$$

$$\text{抗体と結合せずに残った P } \triangle, \triangle, \triangle, \triangle, \blacktriangle, \blacktriangle$$

操作(3) 活性炭により、抗体と結合しなかった標識 P と尿中 P が活性炭に吸着される。活性炭に吸着される標識 P($\triangle$)と尿中 P($\blacktriangle$)の比も 2 : 1 である。P を吸着した活性炭も、P を吸着しなかった活性炭も、ろ紙に残る。

$$\triangle-\square, \triangle-\square, \triangle-\square, \triangle-\square, \blacktriangle-\square, \blacktriangle-\square \text{ および } \square, \square, \square, \square, \square$$

操作(4) ろ液に含まれる標識 P は抗体と結合した複合体になっているので、 $\triangle-\circ$ 、 $\triangle-\circ$ 、 $\triangle-\circ$ 、 $\triangle-\circ$ が γ 線放出に寄与する。

$$(\text{答}) \quad (\text{イ}) \quad \triangle-\circ, \triangle-\circ, \triangle-\circ, \triangle-\circ, \blacktriangle-\circ, \blacktriangle-\circ$$

$$(\text{ロ}) \quad \triangle-\square, \triangle-\square, \triangle-\square, \triangle-\square, \blacktriangle-\square, \blacktriangle-\square, \square, \square, \square, \square, \square$$

$$(\text{ハ}) \quad 4$$

問2 P 全体の濃度は [標識 P] + [尿中 P] で表される。また、P 全体に対する、抗体と結合

する標識 P の割合は $\frac{[\text{標識 P}]}{[\text{尿中 P}] + [\text{標識 P}]}$ なので

$$[\text{標識 P と抗体の複合体}] = [\text{抗体}] \times \frac{[\text{標識 P}]}{[\text{尿中 P}] + [\text{標識 P}]}$$

$$\therefore \gamma = \alpha \frac{[\text{標識 P}]}{[\text{尿中 P}] + [\text{標識 P}]}$$

$$(\text{答}) \quad \gamma = \alpha \frac{[\text{標識 P}]}{[\text{尿中 P}] + [\text{標識 P}]}$$

問3 γ の逆数をとると

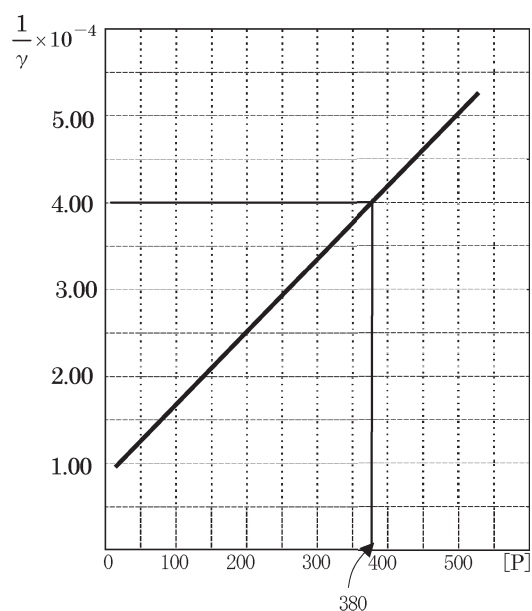
$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} \frac{[\text{尿中 P}] + [\text{標識 P}]}{[\text{標識 P}]} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{[\text{尿中 P}]}{[\text{標識 P}]} + 1 \right)$$

$$\therefore \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha [\text{標識 P}]} \cdot [\text{尿中 P}] + \frac{1}{\alpha}$$

(答) 横軸を [尿中 P]、縦軸を $\frac{1}{\gamma}$ 、または、横軸を $\frac{1}{\gamma}$ 、縦軸を [尿中 P] とする。

問 4

$\frac{1}{\gamma}$ [dpm ⁻¹]	P の濃度 [pg/mL]
$\frac{1}{8000} = 1.25 \times 10^{-4}$	50
$\frac{1}{6000} = 1.67 \times 10^{-4}$	100
$\frac{1}{3500} = 2.86 \times 10^{-4}$	250
$\frac{1}{2000} = 5.00 \times 10^{-4}$	500



測定結果から、 $\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{1.2 \times 10^6} \times [\text{尿中 P}] + \frac{1}{1.2 \times 10^4}$ となる。10 倍希釈の試料では、

$$\frac{1}{2500} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ より}$$

$$4.0 \times 10^{-4} = \frac{1}{1.2 \times 10^6} \times \frac{[\text{尿中 P}]}{10} + \frac{1}{1.2 \times 10^4}$$

$$\therefore [\text{尿中 P}] = 3.80 \times 10^3 [\text{pg/ mL}]$$

(答) 尿中の P の濃度 $3.80 \times 10^3 \text{ pg/ mL}$

問 5 (解答例)

分離精製法

・遠心分離：遠心機を使って、試料に対して強大な遠心力をかけることにより、その試料を構成する成分を分離または分画する方法

- ・免疫沈降；試料に、目標物(抗原)と結合する抗体を加え、大きな構造体として不溶化させ沈殿させる方法

濃縮法

- ・真空濃縮；試料を真空状態のもとに置くことにより、低温で試料中の水分を蒸発させて濃縮する方法
- ・凍結濃縮；試料中の水分を氷の結晶に変え、この氷結晶を分離し除去することにより濃縮する方法
- ・膜濃縮；試料を特殊な膜(半透膜や透析膜)を通すことにより水分を取り除き濃縮する方法

【配点のめやす】 31 点

問 1 イ 記号の種類と数がすべて正しくて 4 点(ミスは 1 ヶ所につき - 1 点。ただし 0 点を限度とする)

ロ 記号の種類と数がすべて正しくて 4 点(ミスは 1 ヶ所につき - 1 点。ただし 0 点を限度とする)

ハ 3 点

問 2 4 点

問 3 4 点

問 4 検量線 4 点

- ・縦軸の値をそれぞれ正しく計算できているものは部分点 2 点

- ・グラフの線を引くことができたらに 2 点

尿中の P の濃度 4 点

問 5 分離生成法 2 点

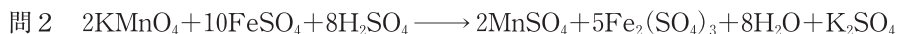
濃縮法 2 点

それぞれで「解答」に挙げた例が一つでも書けていれば可。

【3】

解答・解説

問1 ③, ⑤



問3 濃縮により得られる結晶を, $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (式量 $152 + 18n$) とする。酸化還元滴定の結果より, MnO_4^- が受け取った e^- と Fe^{2+} が放出した e^- の物質量は等しい。 Fe^{2+} の物質量を $x[\text{mol}]$ とすると

$$0.0200 \times \frac{25.0}{1000} \times 5 = x \times \frac{10.0}{100} \times 1$$

$$\therefore x = 0.0250 [\text{mol}]$$

得られた結晶の質量より

$$152 + 18n = \frac{6.95}{0.0250} \quad \therefore n = 7$$

(答) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

問4 潜水による水压増加で, 肺胞内の酸素分圧も増加するため。(27 字)

問5 ア; リン イ; 複合タンパク質

問6 血液 1 L 中のヘモグロビンは

$$\frac{1.00 \times 1000 \times \frac{14.0}{100}}{6.45 \times 10^4} [\text{mol}]$$

であり, 血液 1L に溶ける酸素の最大量はこの 4 倍である。水 1L に溶ける酸素は, 100mmHg において, $1.20 \times 10^{-3} \times \frac{100}{760} [\text{mol}]$ である。また, 血液 1L には水 860g が含まれ, ヘモグロビン以外の部分で, 1L の水に対する 86.0% の O_2 を溶解しているため

$$\left(\frac{140}{6.45 \times 10^4} \times 4 + 1.20 \times 10^{-3} \times \frac{100}{760} \times 0.86 \right) \div \left(1.20 \times 10^{-3} \times \frac{100}{760} \right) = 55.84$$

(答) 55.8 倍

問7 グラフより, 海底についてからの P_{O_2} の減少量は, 10 秒間で 20mmHg である。水深 10m での圧力は 2atm であることも考慮すると酸素分圧は

$$\text{潜水直後 10 秒} : 100 \times 2 - 20 = 180$$

$$\text{浮上開始前 (60 秒)} : 180 - 20 \times 5 = 80$$

$$\text{浮上時 70 秒} : (80 - 20) \div 2 = 30$$

また, 海底についてからの P_{CO_2} の増加量は, 10 秒間で 10mmHg。同様にして, 二酸化炭素分圧は

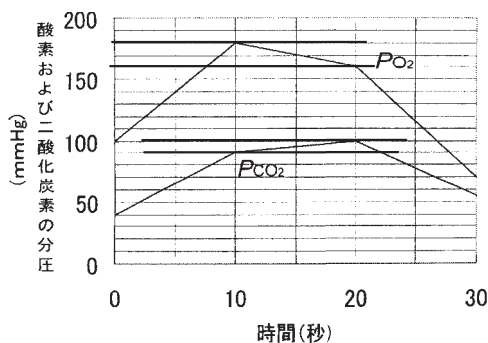


図2

潜水直後 10 秒： $20 \times 2 + 10 = 50$

浮上開始前 (60 秒)： $50 + 10 \times 5 = 100$

浮上時 70 秒： $(100 + 10) \div 2 = 55$

t	10	20	30	40	50	60	70
(a) P_{O_2}	180	160	140	120	100	80	30
(b) P_{CO_2}	50	60	70	80	90	100	55

問 8 ① CO_2 の分圧が，浮上とともに減少して 100mmHg 未満になるため

問題文に，「息苦しさの感覚は血液中の O_2 分圧の低下ではなく，血液中の CO_2 分圧が 100mmHg に達すると感知される」とある。

⑤ 浮上中に O_2 分圧が 40mmHg 未満になるため

問題文に，「血液中の O_2 分圧が 40mmHg を下回ると，二酸化炭素分圧によらず意識を失う」とある。

(答) ①, ⑤

【配点のめやす】 38 点

問 1 4 点 (各 2 点)

問 2 4 点

問 3 4 点

問 4 3 点

問 5 4 点 (各 2 点)

問 6 5 点

問 7 8 点 ((a) 4 点, (b) 4 点)

それぞれすべて正しくて 4 点。ミスを含むものは 1 カ所につき各 1 点。ただし，0 点を限度とする。

問 8 6 点 (各 3 点)



会員番号	
------	--

氏 名	
-----	--