

解答速報は **YMS** WEBにも掲載しています! <http://www.yms.ne.jp/>

【化学（解答）】

【I】

問 1 電気的中性の条件より、次の関係が成立する。モル濃度に価数を乗じる必要があることに注意すること。

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \quad (8)$$

$$(\text{答}) [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

問 2 P 点と Q 点の間付近では $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ および $[\text{PO}_4^{3-}]$ ($[\text{H}_3\text{PO}_4]$ も) は無視できるので, (8) 式は

$$[\text{Na}^+] \doteq [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] \quad (11)$$

と近似できる。次に, Na と P の物質収支の条件は, それぞれ次のように表せる。

$$[\text{Na}^+] = \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} \quad (12)$$

$$C = \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \quad (13)$$

さらに, (5) 式および (6) 式より $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \alpha_1 C$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = \alpha_2 C$ であるから, (11) ~ (13) 式より

$$\begin{aligned} \frac{C_B V_B}{V_A + V_B} &= \alpha_1 C + 2\alpha_2 C \\ &= (\alpha_1 + 2\alpha_2) \times \frac{C_A V_A}{V_A + V_B} \\ \therefore F &= \frac{C_B V_B}{C_A V_A} \\ &= \alpha_1 + 2\alpha_2 \quad \dots (\text{答}) \end{aligned} \quad (9)$$

と表せる。なお, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ と $[\text{PO}_4^{3-}]$ が無視でき $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$ の関係があるので, (9) 式は次のようにも表せる。

$$F = 2 - \alpha_1 = \alpha_2 + 1 \quad \dots (\text{答}) \quad (9')$$

問 3 (2), (5), (6) および (9') 式より, K_2 は次のように書ける。

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{[\text{H}^+] \alpha_2 C}{\alpha_1 C} \\ &= \frac{\alpha_2}{\alpha_1} [\text{H}^+] \\ &= \frac{F - 1}{2 - F} [\text{H}^+] \quad \dots (\text{答}) \end{aligned} \quad (10)$$

問 4 (あ) B 点は $F = 1.20$ に相当するので, (10) 式より K_2 が求められる。

$$\begin{aligned} K_2 &= \frac{1.20 - 1}{2 - 1.20} \times 10^{-6.70} \text{ mol/L} \\ &= \frac{1}{4} \times 10^{-6.70} \text{ mol/L} \\ &= (10^{0.30})^{-2} \times 10^{-6.70} \text{ mol/L} \\ &= 10^{-7.30} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

よって、 $\text{pH} = 7.30$ のときは (2) 式より次のようになっている。

$$\begin{aligned}\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{10^{-7.30} \text{ mol/L}}{10^{-7.30} \text{ mol/L}} \\ &= 1.00 \quad \dots (\text{答})\end{aligned}$$

(い) A 点は $F = 0.33$ に相当するので、 $\alpha_0 = 1 - 0.33 = 0.67$ 、 $\alpha_1 = 0.33$ としてよい。よって、求める比は次のようになる。

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} = \frac{0.33}{0.67} = 0.49 \quad \dots (\text{答})$$

(う) P 点は第 1 中和点なので、リン酸は大部分が H_2PO_4^- として存在している。よって、 $C = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ と見なせる。(12), (13) 式より次のように求められる。

$$\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{Na}^+]}{C} = \frac{C_A V_A}{C_B V_B} = F = 1.0 \quad \dots (\text{答})$$

(え) Q 点は第 2 中和点なので、リン酸は大部分が HPO_4^{2-} として存在している。(う) と同様に求められる。

$$\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{Na}^+]}{C} = \frac{C_A V_A}{C_B V_B} = F = 2.0 \quad \dots (\text{答})$$

(お) 水酸化ナトリウム水溶液を 30.0 mL 滴下したとき、リン酸は大部分が PO_4^{3-} として存在していると考えれば、これも同様にして求まる。

$$\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{Na}^+]}{C} = \frac{C_A V_A}{C_B V_B} = F = 3.0 \quad \dots (\text{答})$$

【注】D 点のデータから K_3 を求め、30.0 mL 滴下したときに $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ を無視して解くと、煩雑な計算を経て $\frac{[\text{Na}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = 6.1$ と求まるが、出題者の意図ではないと思われる。

[II]

問 1 反応速度式の両辺の常用対数を取ると

$$\log_{10} v = \log_{10} k + n \log_{10} [\text{A}]$$

となるので、 n は図の直線の傾きである。

(答) $n = 1$

問 2 $\log_{10} k$ は図の直線の切片である。原点の位置に注意すること。

(答) $\log_{10} k = -3.0$

問 3 A の減少速度、B の増加速度、C の増加速度の比は、反応式の係数より 2 : 1 : 1 である。初めに A のみを入れているので、平衡状態において $[\text{B}] = [\text{C}]$ である。また、触媒を加えても反応熱は変化しない。

(答) (あ)・(え)・(お)・(く)

【注】(か) $[\text{C}]$ の増加速度が $[\text{A}]$ の減少速度の $\frac{1}{2}$ 倍であることは実験せずとも分かっている。ただ、反応速度式の反応次数 n は実験によって確かめないと決められないということまで含めれば、この選択肢は正しいともいえる。

問 4 (a) 反応温度を変えないので平衡定数は一定であり、最終的な $[\text{A}]$ の値は同じになるが、触媒によって反応速度は大きくなるので、平衡に達するまでの時間が短くなる。

(答) (く)

(b) 反応温度を高くしたので、反応速度が大きくなり、平衡に達するまでの時間が短くなる。また、平衡が吸熱方向である左向きに移動するので、最終的な $[\text{A}]$ の値は大きくなる。

(答) (お)

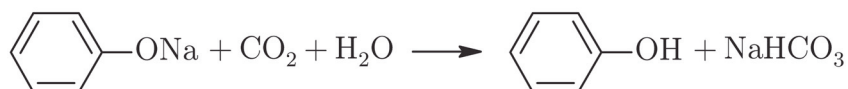
[III]

問 1 (答) A: 弱 B: 赤紫

問 2 アは 2 か所あるので、両方に当てはまるものを選ぶべきなので、「水素」がよいだろう。「フェノキシド」では後者の方に合わない。フタル酸は古くはナフタレンの酸化により製造されたが、今日では *o*-キシレンの酸化により得ている。なお、これらの反応では無水フタル酸として得られる。

(答) ア: 水素 イ: 酢酸フェニル ウ: フタル酸 エ: 無水フタル酸 オ: 酸化マンガン (IV)
カ: *o*-キシレン キ: グリプタル (またはアルキド)

問 3 (答)

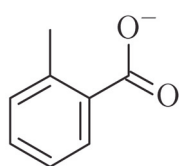


問 4 (い) と (か) は中和点が弱酸性領域にあり、フェノールフタレインは指示薬として不適當である。また、(え) は弱酸と弱塩基の中和で、中和点は中性付近となるが、pH が大きく変動する場所が少ないため不適當である (電気伝導度を測定して極小点を測定するなどの方法がある)。

(答) (い)・(え)・(か)

問 5 構造式を比較して、五員環の部分がクでは開いていることが分かる。C-C 結合は保持されるので、次のような構造と分かる。

(答)



[IV]

問 1 デンプンにあるらせん構造の割合が大きいものほどヨウ素デンプン反応を強く示す。

(答) ア: α イ・ウ: 1・4 エ: らせん オ: 青紫 カ・キ: 1・6 ク: 赤紫
ケ: β コ: 水素結合 サ: 二硫化炭素 シ: セロハン

問 2 (答) アルデヒド基

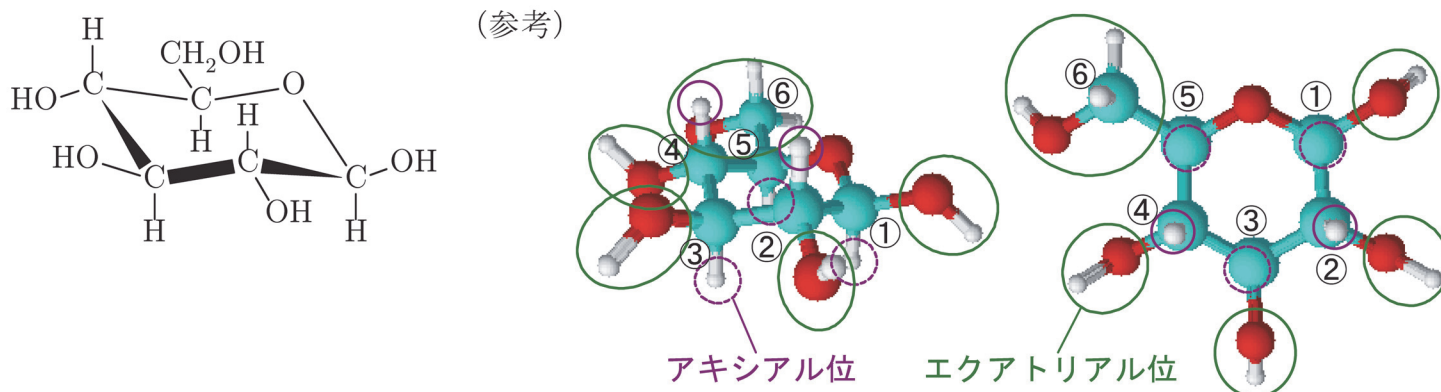
問 3 化学的に α -グルコースよりも β -グルコースの方が安定なので (後述)、水溶液中で最も比率が高いのは β -グルコースである。鎖状構造はごくわずかしかな存在しない。

(答) β -グルコース

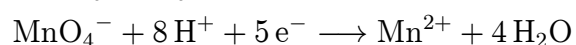
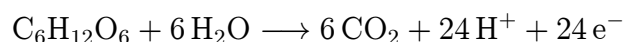
問 4 β -グルコースでは、いす形構造の六員環の炭素に対して、4 個の -OH がエクアトリアル位で結合するため、3 個の α -グルコースよりも安定となる。 α -グルコースでは 1 位の炭素にアキシアル位で結合する。

(答)

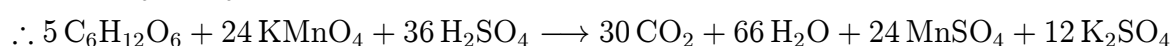
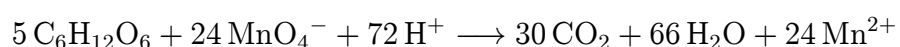
(参考)



問 5 グルコースが還元剤、過マンガン酸イオンが酸化剤であり、これらの半反応式は、それぞれ



となる。 e^- を消去し、対イオン 24K^+ と 36SO_4^{2-} を両辺に加えて化学反応式を得る。



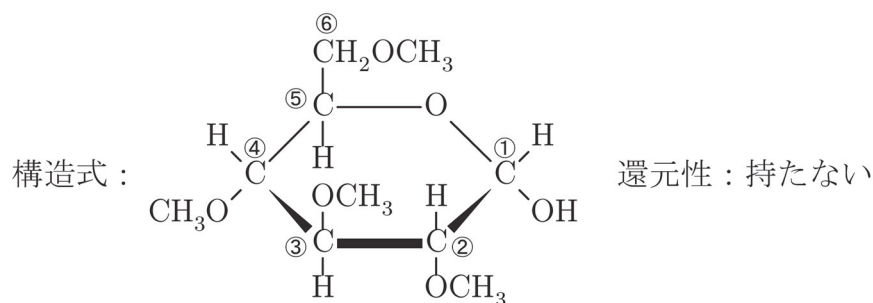
(答) あ: 5 イ: 24 う: 36 え: 30 お: 66 か: 24 き: 12

問 6 問 5 の化学反応式より、求める体積は次のように計算できる。

$$\frac{500\text{ mg}}{180\text{ g/mol}} \times \frac{10.0\text{ mL}}{100\text{ mL}} \times \frac{24}{5} \times \frac{1}{0.100\text{ mol/L}} = 13.3\text{ mL} \quad \dots (\text{答})$$

問 7 トレハロースは還元性を示さないで、 α -グルコースの還元性を示す部分(1位)どうしてグリコシド結合して生成した二糖と分かる。よって、化合物 **1** はグルコースの 2, 3, 4, 6 位の炭素に由来する部分に $-\text{OCH}_3$ が結合しているトレハロース誘導体である。これを加水分解して得た化合物 **2** はグルコース誘導体で、1 位に $-\text{OH}$ が現れるが、2, 3, 4, 6 位には依然として $-\text{OCH}_3$ が結合している。これは開環してアルデヒド基を生じうるので還元性を持つ。

(答)



【化学（講評）】

初めての後期試験ということで注目されたが、予想通り前期試験の傾向を踏襲していた。前期試験でも指摘したように、設問によって難易度に差があるのが日本医科大の特徴の 1 つで、本試験にもそれは当てはまる。

[I] はリン酸の中和滴定に関する計算であり、今年度の前期試験にも出題があった。今年度の昭和大 I 期にも出題されたので記憶している人も多いであろう。電離平衡と各リン酸化学種の比率について理解していることが前提となっているので差が付く問題である。これらの試験について、YMS の解答速報では詳細な解説を付けているので、しっかり復習した人は善戦したのではないかな。

[II] の反応速度・化学平衡は標準的な問題で、過去にもよく見られた分野である。正しいものを確実に選択できるようにしたい。

[III] は比較的容易であり、失点しないようにしたい。フェノールフタレインの構造変化は開環することに気付けばできるだろう。

[IV] はグルコースに関する問題である。YMS の授業では、糖類の立体構造について 3D 画像で示したり、投影式などとの関係について詳しく扱っているので、イメージがわきやすかったのではないかな。また、ヨウ素デンプン反応の色調については、直前に行った日本医科大後期模試でも扱った。問 7 のトレハロースは近年よく見られるようになってきた。メチル化については、今年度の東北医科薬科大や日本大でも見られた。

[II]・[III]・[IV] を確実にとって、[I] で勝負ということになる。前期試験よりは若干取り組みやすい問題が多かったといえる。80 % の得点率が目安となる。

YMS は二次試験対策に強い！

二次で勝つなら YMS

日本医科大学(前) 集団討論テーマ大的中!!

二次試験対策講座

日本医大^後

3/7(火) 16:00 ~ 19:15

3/1(水)

昭和Ⅱ模試

模試翌日3/2(木)に
解説授業を行います

YMS 入学試験

**認定合格
特待生制度**

詳細はホームページをご覧ください。お電話にてお問い合わせください。

医学部専門予備校

YMS

TEL

03-3370-0410

www.yms.ne.jp

東京都渋谷区代々木1-37-14