

# YMS 2019年度 解答速報

## 日本大学医学部 A 方式



### 【化学（解答）】

1

クロム酸  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  の 1 段階目は完全に電離し、2 段階目の電離定数が  $K_a$  なので、硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と同様の計算を行えばよい。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]} = 10^{-6.5} \text{ mol/L} \quad (1)$$

(答) 1 ③

(1) 式より  $\frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$  であるから、(2) 式を変形していき代入する。

$$\alpha = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-]} \quad (2)$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{[\text{HCrO}_4^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (3)$$

(答) 2 ⑤

与えられた溶解度積の値は、小さい方から  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{SrCrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$  の順となっている。よって、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$  の値を 0 から大きくしていくと、まず  $\text{BaCrO}_4$  が沈殿し、次いで  $\text{SrCrO}_4$  が沈殿することが分かる。ゆえに、 $\text{Ba}^{2+}$  のみを 99.9% 以上沈殿させるには、 $\text{Ba}^{2+}$  が沈殿し、 $\text{Sr}^{2+}$  が沈殿しない条件を探せばよい。

(答) 3 ②

$\text{BaCrO}_4$  の沈殿が生成するとき  $[\text{Ba}^{2+}] \leq 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  であるから、溶解度積の定義より

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-9.9} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{[\text{Ba}^{2+}]} \geq \frac{10^{-9.9} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 5.0 \times 10^{-5.9} \text{ mol/L}$$

が得られる。一方、 $[\text{CrO}_4^{2-}]$  を大きくして  $\text{SrCrO}_4$  が沈殿し始める瞬間の  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  は、溶解度積の定義より

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{10^{-4.7} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{10^{-4.7} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 5.0 \times 10^{-2.7} \text{ mol/L}$$

となる。以上より、題意を満たす  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  の濃度範囲は

$$5.0 \times 10^{-5.9} \text{ mol/L} \leq [\text{CrO}_4^{2-}] < 5.0 \times 10^{-2.7} \text{ mol/L} \quad (4)$$

と決まる。ここで、 $\text{H}_2\text{CrO}_4$  の初濃度と (3) 式から

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \alpha \times 5.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} = \frac{5.0 \times 10^{-1} K_a \text{ mol/L}}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (6)$$

と表せる。(4) 式の逆数を取って (6) 式を代入する。

$$\frac{1}{5.0 \times 10^{-3.7} \text{ mol/L}} < \frac{K_a + [\text{H}^+]}{5.0 \times 10^{-1} K_a \text{ mol/L}} \leq \frac{1}{5.0 \times 10^{-5.9} \text{ mol/L}}$$

$$K_a \times 10^{2.7} < K_a + [\text{H}^+] \leq K_a \times 10^{4.9}$$

$$\therefore K_a (10^{2.7} - 1) < [\text{H}^+] \leq K_a (10^{4.9} - 1) \quad (5)$$

(答) 4 ② 5 ⑦ 6 ④ 7 ⑩

(5) 式で -1 の部分を無視し、(1) 式の値を代入すると、求める pH の範囲が得られる。

$$10^{-6.5} \text{ mol/L} \times 10^{2.7} < [\text{H}^+] \leq 10^{-6.5} \text{ mol/L} \times 10^{4.9}$$

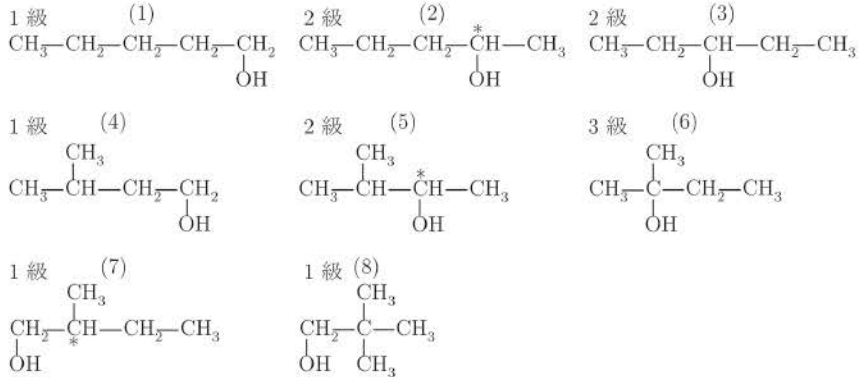
$$10^{-3.8} \text{ mol/L} < [\text{H}^+] \leq 10^{-1.6} \text{ mol/L}$$

$$\therefore 1.6 \leq \text{pH} < 3.8$$

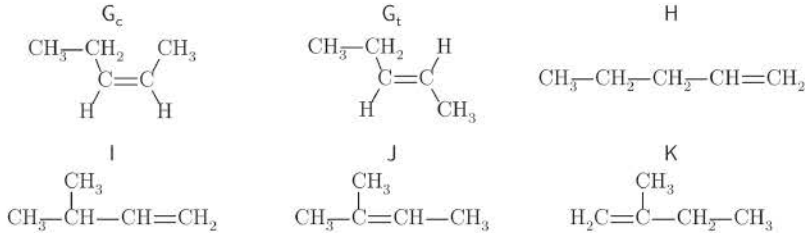
(答) 8 ① 9 ⑥ 10 ③ 11 ⑧

2

分子式が  $C_5H_{12}O$  のアルコールには、次の (1) ~ (8) の 8 種類の構造異性体が存在する。



A と B はともに直鎖状の 2 級アルコールであるが、B は不斉炭素原子を持つので (2) であり、A は (3) と分かる。C は分枝状の不斉炭素原子を持つ 2 級アルコールで (5)、D は分枝状の不斉炭素原子を持つ 1 級アルコールなので (7) である。E は分子内脱水できないので (8) と決まる。F は 3 級アルコールの (6) となる。よって、脱水反応の生成物であるアルケンが次のように決定する。



問 1 ヨードホルム反応が陽性なのは (2) B と (5) C である。

(答)  ·   ·  (順不同)

問 2 炭素原子が常に同一平面上にあるのは J のみである。

(答)

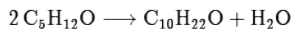
問 3 オゾン分解で  $CH_3CHO$  が生成するのは  $G_c$ ,  $G_t$ , J である。HCHO が生成するのは H, I, K である。 $CH_3COCH_3$  が生成するのは J である。

(答)  ·  ·   ·  ·   ·  ·   ·  ·

問 4 H と J に  $Br_2$  を付加すると、それぞれ  $CH_3CH_2CH_2C^*HBrCH_2Br$  と  $(CH_3)_2CBrC^*HBrCH_3$  を生じるので、構造異性体は 2 個、不斉炭素原子を持つ構造異性体も 2 個である。次に、H と J に  $HBr$  を付加すると、H からは  $CH_3CH_2CH_2C^*HBrCH_3$  と  $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Br$ 、J からは  $(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$  と  $(CH_3)_2CHC^*HBrCH_3$  を生じるので、構造異性体は 4 個、不斉炭素原子を持つ構造異性体は 2 個である。

(答)

問 5 (8) E は分子内脱水できないが、2 分子間で脱水してエーテルは生成できる。



(答)

3

問 1 ロイコトリエン A<sub>4</sub> にはアミド結合がないので酵素 E1 と E2 は作用しない。ロイコトリエン E<sub>4</sub> に C-S 結合があるので、ロイコトリエン B<sub>4</sub> に作用する酵素は E3 である。よって、ロイコトリエン B<sub>4</sub> は (a) ~ (c) のいずれかであるが、5 位の炭素に結合している -OH はエーテル結合に由来し、酵素 E3 は「二重結合した炭素原子のひとつにヒドロキシ基を付加する」とあるので、12 位の炭素に -OH が結合している (c) が該当する (13 位や 3 位はロイコトリエン A<sub>4</sub> において二重結合した炭素原子ではない)。一方、ロイコトリエン C<sub>4</sub> の生成に関与する酵素は E4 であり、その後で酵素 E1 と E2 によりアミド結合が加水分解されることを考慮すると、アミド結合を 2 個持つ (d) がロイコトリエン C<sub>4</sub> と決定する。ロイコトリエン C<sub>4</sub> の後は、順次アミド結合が加水分解されてロイコトリエン D<sub>4</sub>、次いでロイコトリエン E<sub>4</sub> が生成する。

(答) 26 ⑦

問 2 実験 2 より、阻害剤 X はロイコトリエン D<sub>4</sub> → ロイコトリエン E<sub>4</sub> の変換を阻害していることが分かる。この過程ではアミド結合が加水分解されるので、酵素 E1 または E2 を阻害している。

(答) 27 ⑤

問 3 実験 3 より、阻害剤 Y はロイコトリエン A<sub>4</sub> → ロイコトリエン C<sub>4</sub> の変換を阻害していることが分かる。この過程では C-S 結合が生成するので、酵素 E4 を阻害している。

(答) 28 ④

問 4 実験 4 より、阻害剤 Z はロイコトリエン C<sub>4</sub> → ロイコトリエン D<sub>4</sub> の変換を阻害していることが分かる。この過程ではアミド結合が加水分解されるので、酵素 E1 または E2 を阻害している。

(答) 29 ⑤

問 5 硫黄原子を含むロイコトリエン類にぜん息症状を引き起こす効果があるとしているので、ロイコトリエン A<sub>4</sub> → ロイコトリエン C<sub>4</sub> の変換を阻害する Y にぜん息症状の緩和効果があると考えられる。阻害剤 X および Z では、硫黄原子を含むロイコトリエン類が生成するので緩和効果はないと考えられる。

(答) 30 ③

4

問 1 (答) 31 ②

問 2 図 4-3 のアラニンは L 体と呼ばれる。COOH を手前にすると、CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, H は反時計回りに配置している。解答群のアラニン ① ~ ⑤ について見ると、⑤のみ L 体と分かる。他の 4 つは D 体という。

(答) 32 ⑤

5

問 1 中和点は滴定曲線の傾きが最も大きい V = 23.02 mL である。求める HB のモル濃度を x mmol/L とすると、次の関係が成り立つ。

$$x \text{ mmol/L} \times 20.00 \text{ mL} \times 1 \text{ 価} = 1.564 \text{ mmol/L} \times 23.02 \text{ mL} \times 1 \text{ 価}$$

$$\therefore x \text{ mmol/L} = 1.800 \text{ mmol/L} = 0.001800 \text{ mol/L}$$

(答) 33 ⑧

問 2 V = 20.00 mL のとき、水溶液の体積が (20.00 + 20.00) mL = 40.00 mL になっていることに注意する。

$$[\text{Na}^+] = 1.564 \text{ mmol/L} \times \frac{20.00 \text{ mL}}{40.00 \text{ mL}} = 0.7820 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4.000} \text{ mol/L} = 0.1000 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{HB}] + [\text{B}^-] = 1.800 \text{ mmol/L} \times \frac{20.00 \text{ mL}}{40.00 \text{ mL}} = 0.9000 \text{ mmol/L}$$

pH = 4.000 では H<sub>2</sub>O の電離による [OH<sup>-</sup>] は無視できるので、電気的中性条件より

$$[\text{B}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \cong [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = (0.7820 + 0.1000) \text{ mmol/L} = 0.8820 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{HB}] = (0.9000 - 0.8820) \text{ mmol/L} = 0.0180 \text{ mmol/L}$$

と求められる。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{0.1000 \text{ mmol/L} \times 0.8820 \text{ mmol/L}}{0.0180 \text{ mmol/L}} = 4.9 \text{ mmol/L} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

(答) 34 ④ 35 ⑨ 36 ③

$$\alpha = \frac{[B^-]}{[HB] + [B^-]} = \frac{0.8820 \text{ mmol/L}}{0.9000 \text{ mmol/L}} = 0.98$$

(答) 37 ① 38 ⑨ 39 ⑧

滴定開始前については、

$$\begin{aligned} [Na^+] &= 0 \text{ mmol/L} \\ [H^+] &= 10^{-2.854} \text{ mol/L} = 10^{0.146} \text{ mmol/L} = 1.400 \text{ mmol/L} \\ [HB] + [B^-] &= 1.800 \text{ mmol/L} \\ [B^-] &= [Na^+] + [H^+] = (0 + 1.400) \text{ mmol/L} = 1.400 \text{ mmol/L} \\ [HB] &= (1.8000 - 1.4000) \text{ mmol/L} = 0.4000 \text{ mmol/L} \end{aligned}$$

となっている。よって、 $\alpha_0$  は次のようになる。

$$\alpha_0 = \frac{[B^-]}{[HB] + [B^-]} = \frac{1.4000 \text{ mmol/L}}{1.8000 \text{ mmol/L}} = 0.78$$

(答) 40 ⑥

【注】 $10^{0.146}$  の値を計算することができない。問 3 のグラフを参考にするしかないだろう。

問 3 滴下量が  $V = 0 \text{ mL}$  のときの値と  $V = 20.00 \text{ mL}$  の値を参考にしてグラフを選択する。なお、 $[OH^-]$  は中和点まではほぼ 0 であり、その後増加していく。

(答) 41 ⑥ 42 ⑤ 43 ⑧ 44 ⑨

## 【化学（講評）】

昨年度と同じく大問は 5 題であった。また、マーク数は 2017 年度が 59、2018 年度が 38 とかなり減少したが、今回は 44 になり若干戻した。設問数は 2018 年度と同程度である。確実な計算力を必要とする問題が含まれ、学習内容に習熟していないと高得点は望めない。

- 2 価の酸の電離平衡、および溶解度積に関わる問題であり、類題をよく演習しておいたかどうかで差が付く問題である。指数を含む計算の処理が確実にできただろうか。
- $C_6H_{12}O$  の分子式で表されるアルコールに関する典型問題であり、完答は必須である。
- ロイコトリエン類の生合成に関する問題であるが、予備知識は特に必要なく、酵素の基質特異性を理解していれば意外と難しくはないことが分かる。YMS の 12 月模試では、ロイコトリエンの近縁物質であるプロスタグランジンの生合成過程を考察する問題を出題した！しっかり復習した人は、このような生合成に関する問題が出ても慌てなかったはずである。
- アラニンの立体配置に関する問題で 2 問しかないが、立体配置を読む練習をやった人には容易な問題である。
- 弱酸の強塩基による中和滴定を扱っているが、滴定曲線ではなく、滴定値の数表を与えていることが目新しい。問 2 は質量作用の法則、電気的中性条件、物質収支条件を連立する問題の練習量で差が付く。なお、対数値が与えられていないため解答が困難な設問が存在する。

最低でも問題 1 の 3 まで、問題 2 と 4 の全部、5 の 39 までは正解する必要がある。それに加えて、3 の題意が読み取れさえすれば完答も可能である。しかし、時間がタイトなので手際よく処理しないといけない。以上を勘案すると、70% の得点率を目標にしたい。