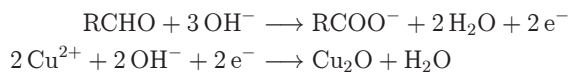


## 昭和大学医学部(1期) 化学

2020年1月24日実施

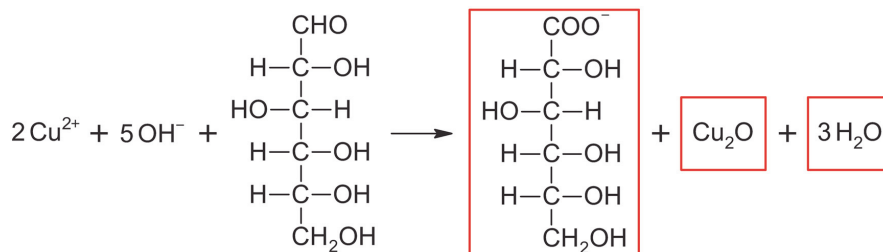
1

問1 D-グルコースを RCHO と表す。RCHO と  $\text{Cu}^{2+}$  の半反応式は、それぞれ



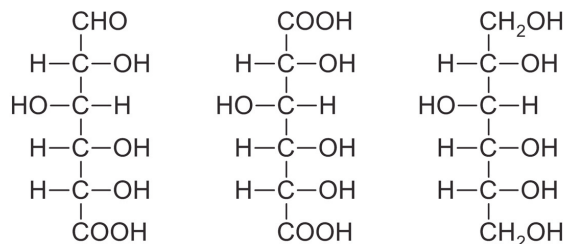
となるので、これらから  $\text{e}^-$  を消去する。

(答) 次式の □内を参照 (順不同)。



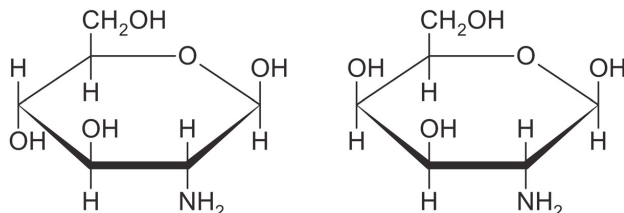
問2 D-グルコン酸は D-グルコースの1位が酸化されて  $-\text{COOH}$  となったものである。D-グルクロン酸はもう一方の末端である6位が酸化されて生成したものである。D-グルカル酸は1位と6位が酸化された構造を持つ。D-グルシトールは D-グルコースの1位が還元されて  $-\text{CH}_2\text{OH}$  となったものである。

(答) D-グルコン酸    D-グルカル酸    D-グルシトール



問3 D-ガラクトースは D-グルコースの4位の  $-\text{OH}$  の配置のみが逆になったものである。

(答) D-グルコサミン    D-ガラクトサミン



問4 側鎖にアミド結合を持つアミノ酸はアスパラギン (Asn) とグルタミン (Gln) である。これらはそれぞれアスパラギン酸 (Asp) とグルタミン酸 (Glu) の側鎖の  $-\text{COOH}$  がアンモニアとのアミドになった  $-\text{CONH}_2$  の構造を持つ (2の図4を参照してもよい)。選択肢にあるのは Asn である。

(答) ②

問5 D-マンノースは D-グルコースの2位の  $-\text{OH}$  の配置のみが逆になったものである。ただし、これを知らなくても、問題文から D-マンノースはアルドースであり、選択肢にあるアルドース②と③のうち、②は D-ガラクトースであるから、消去法で③と決まる。なお、ケトースの①は D-フルクトースであり、④は D-タガトース、⑤は D-ソルボースという。

(答) ③

問 6 NaCl は  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  のように電離する。溶液 A の全溶質化学種のもル濃度は

$$0.15 \text{ mol/L} \times 2 + \frac{0.100 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} \times \frac{1}{0.1 \text{ L}} = \frac{11}{36} \text{ mol/L}$$

となる。よって、求める溶液 A の浸透圧を  $\Pi_A$  とすると、ファントホッフの法則より、次のようになる。

$$\Pi_A = \frac{11}{36} \text{ mol/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 310 \text{ K} = 7.9 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

また、溶液 B の全溶質化学種のもル濃度は

$$\left( \frac{11}{36} \text{ mol/L} \times 1 \text{ L} + \frac{10 \text{ g}}{182 \text{ g/mol}} \right) \times \frac{1}{1 \text{ L}} = 0.360 \text{ mol/L}$$

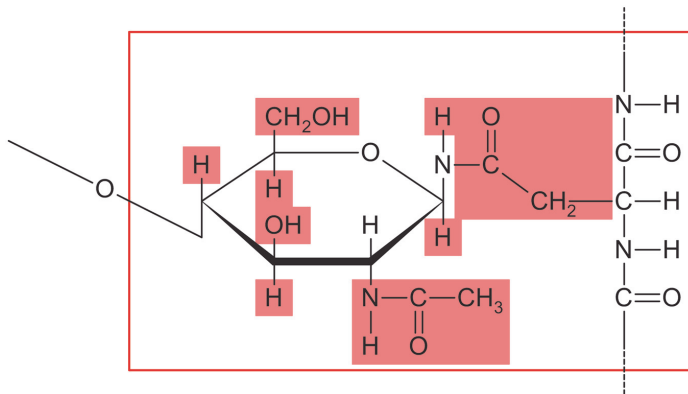
となるので、求める溶液 B の浸透圧を  $\Pi_B$  とすると、ファントホッフの法則より、次のようになる。

$$\Pi_B = 0.360 \text{ mol/L} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 310 \text{ K} = 9.3 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

【注】計算の順序によっては  $\Pi_A = 7.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $\Pi_B = 9.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  になるので、これらも可と考えられる。

問 7 D-グルコサミンの 2 位の  $-\text{NH}_2$  をアセチル化し、1 位のグリコシド性  $-\text{OH}$  と、Asn の側鎖にある  $-\text{NH}_2$  とで脱水縮合した構造を考える。

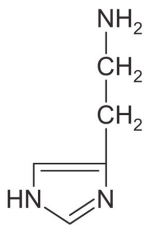
(答) 次式の  $\square$  内を参照 (順不同)。



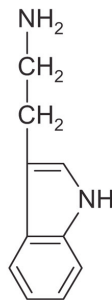
2

問 1 (答)

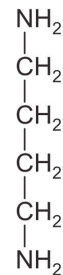
ヒスタミン



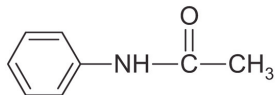
トリプトタミン



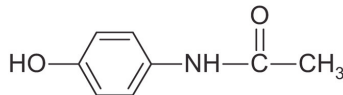
プトレッシン



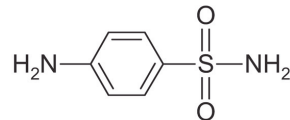
アセトアニリド



アセトアミノフェン



スルファニルアミド

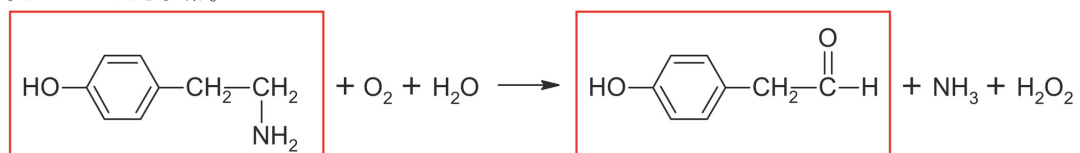


問 2  $-\text{OH}$  が導入される過程は酸化反応といえる。脱炭酸反応は脱離反応の一種である。なお、E と F はともに酸化である。

(答) A:③ B:② C:③ D:④ G:③ H:④

問 3 反応 E ではアミノ基  $-\text{NH}_2$  が脱離してカルボニル基  $-\text{CO}-$  が導入されている。モノアミノオキシダーゼが関わるこの反応は酸化的脱アミノ反応という。チロシンが脱炭酸して生じたチラミンに酸化的脱アミノ反応を行えばよい。

(答) 次式の  $\square$  内を参照。



3

A. 問 1 浸透平衡状態における水溶液の浸透圧を  $\Pi_A$  とすると

$$\Pi_A = \left( 20.0 \times \frac{1.00 \text{ g/cm}^3}{13.6 \text{ g/cm}^3} \right) \text{cmHg} \times \frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{76.0 \text{ cmHg}} = 1.936 \times 10^3 \text{ Pa}$$

と求まる。よって、多糖類 A の分子量を  $M_A$  とすると、ファントホッフの法則より求められる。

$$1.936 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.110 \text{ L} = \frac{2.00 \text{ g}}{M_A \text{ g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

$$\therefore M_A = 2.34 \times 10^4 \quad \dots (\text{答})$$

B. 問 1 右側の水溶液の上に 27.2 g の水銀柱が置かれていると考えればよい。物質 B の水溶液の浸透圧を  $\Pi_B$  とすると

$$\Pi_B = \left( \frac{27.2 \text{ g}}{13.6 \text{ g/cm}^3} \times \frac{1}{5.0 \text{ cm}^2} \right) \text{cmHg} \times \frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{76.0 \text{ cmHg}} = \frac{10^4}{19} \text{ Pa}$$

と求まる。よって、物質 B の分子量を  $M_B$  とすると、ファントホッフの法則より求められる。

$$\frac{10^4}{19} \text{ Pa} \times 0.050 \text{ L} = \frac{0.50 \text{ g}}{M_B \text{ g/mol}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

$$\therefore M_B = 4.73 \times 10^4 \quad \dots (\text{答})$$

C. 問 1 左右の気相の圧力をそれぞれ  $P_1$ ,  $P_2$ , CX 水溶液の浸透圧を  $\Pi_{CX}$  とする。液面差が A. のときと同じなので、力のつり合いより圧力について次の関係が成立する。

$$P_1 + \Pi_A = P_2 + \Pi_{CX}$$

また、左右の気相の体積は、それぞれ

$$60 \text{ cm}^3 - 2.00 \text{ cm}^2 \times \frac{20.0 \text{ cm}}{2} = 40 \text{ cm}^3, \quad 60 \text{ cm}^3 + 2.00 \text{ cm}^2 \times \frac{20.0 \text{ cm}}{2} = 80 \text{ cm}^3$$

となっている。左右の気相にある気体の物質量は等しく、両口を閉じた瞬間から浸透平衡状態になる過程で物質量は変化しないので、ボイルの法則が成立する。

$$P_1 \times 40 \text{ cm}^3 = P_2 \times 80 \text{ cm}^3 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 60 \text{ cm}^3$$

$$\therefore P_1 = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}, \quad P_2 = 7.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

以上より、 $\Pi_{CX}$  は次のようになる。

$$\Pi_{CX} = P_1 - P_2 + \Pi_A = (1.5 \times 10^5 - 7.5 \times 10^4 + 1.936 \times 10^3) \text{ Pa} = 7.69 \times 10^4 \text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

問 2 CX の電離により全溶質化学種の物質量は  $(1 + \alpha)$  倍になり、CX 水溶液の体積は

$$100 \text{ cm}^3 + 2.00 \text{ cm}^2 \times \frac{20.0 \text{ cm}}{2} = 120 \text{ cm}^3$$

になっている。ファントホッフの法則より  $\alpha$  は次のように求められる。

$$7.693 \times 10^4 \text{ Pa} = \frac{0.40 \text{ g}}{200 \text{ g/mol}} \times (1 + \alpha) \times \frac{1}{0.120 \text{ L}} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

$$\therefore \alpha = 0.854 \quad \dots (\text{答})$$

4

問 1 求める密度は次のようになる。

$$\frac{1 \text{ 対} \times 168 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ 対/mol} \times (4.10 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 4.06 \text{ g/cm}^3 \quad \dots (\text{答})$$

問 2 NaOH と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の物質質量比は、滴定値から

$$\{50 - (80 - 50)\} \text{ mL} : (80 - 50) \text{ mL} = 20 \text{ mL} : 30 \text{ mL} = 2 : 3$$

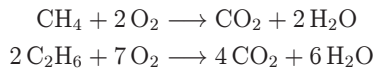
となる。NaOH の濃度を  $x \text{ mol/L}$  とすると、次の関係が成り立つ。

$$0.30 \text{ mol/L} \times 20 \text{ mL} \times 1 \text{ 価} = x \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \times 1 \text{ 価}$$

$$\therefore x \text{ mol/L} = 0.06 \text{ mol/L}$$

(答) 水酸化ナトリウム : 0.06 mol/L, 炭酸ナトリウム : 0.09 mol/L

問 3 メタンとエタンの完全燃焼は、それぞれ次の化学反応式で表される。



メタンとエタンの物質量をそれぞれ  $a$  mol,  $b$  mol とすると、

$$16.0 \text{ g/mol} \times a \text{ mol} + 30.0 \text{ g/mol} \times b \text{ mol} = 54 \text{ g}$$

である。また、 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の物質量について、それぞれ次の関係が成り立つ。

$$(a + 2b) \text{ mol} : (2a + 3b) \text{ mol} = 7 : 12$$

以上より

$$a \text{ mol} = 1.5 \text{ mol}, \quad b \text{ mol} = 1.0 \text{ mol}$$

となるので、生成した  $\text{H}_2\text{O}$  の質量は次のようになる。

$$(2 \times 1.5 + 3 \times 1.0) \text{ mol} \times 18.0 \text{ g/mol} = 108 \text{ g} \quad \dots (\text{答})$$

問 4  $\text{NH}_4^+$  の共通イオン効果により  $\text{NH}_3$  の電離が抑えられている。モル濃度比はモル比に等しいので、pH は次のようになる。

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{0.30 \text{ mol/L} \times 150 \text{ mL}}{0.60 \text{ mol/L} \times 150 \text{ mL}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \\ \text{pOH} &= 5 \\ \therefore \text{pH} &= 9 \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

問 5 吸収させた  $\text{CO}_2$  の物質量を  $x$  mmol とすると、次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} x \text{ mmol} \times 2 \text{ 価} + 0.10 \text{ mol/L} \times 16.4 \text{ mL} \times 1 \text{ 価} &= 0.010 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \times 2 \text{ 価} \\ \therefore x \text{ mmol} &= 0.18 \text{ mmol} \end{aligned}$$

よって、求める体積百分率は次のようになる。

$$\frac{0.18 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol}}{10 \text{ L}} \times 100 \% = 4.03 \times 10^{-2} \% \quad \dots (\text{答})$$

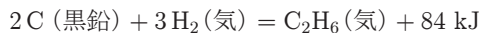
問 6 気体 A と気体 B についてボイル・シャルルの法則を適用して加えればよい。

$$3.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{10 \text{ L}}{40 \text{ L}} \times \frac{350 \text{ K}}{300 \text{ K}} + 2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{20 \text{ L}}{40 \text{ L}} \times \frac{350 \text{ K}}{400 \text{ K}} = 1.75 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

問 7  $60^\circ\text{C}$  の飽和水溶液 210 g 中に、 $\text{CuSO}_4$  は  $40 \text{ g} \times \frac{210 \text{ g}}{140 \text{ g}} = 60 \text{ g}$ 、水は  $100 \text{ g} \times \frac{210 \text{ g}}{140 \text{ g}} = 150 \text{ g}$  含まれる。求める質量を  $x$  g とすると、 $20^\circ\text{C}$  での飽和水溶液の溶質と溶媒の質量比について、次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{\left(60 - \frac{160}{250}x\right) \text{ g}}{\left(150 - \frac{90}{250}x\right) \text{ g}} &= \frac{20 \text{ g}}{100 \text{ g}} \\ \therefore x \text{ g} &= 53 \text{ g} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

問 8 エタンの生成熱に関する熱化学方程式は次のようになる。



各元素の気体原子のエネルギーを 0 kJ とし、求める黒鉛の昇華熱を  $x$  kJ/mol とすると、次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} -2x - 3 \times 430 &= -370 - 6 \times 410 + 84 \\ \therefore x \text{ kJ/mol} &= 728 \text{ kJ/mol} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

問 9 HCl は  $0.20 \text{ mol/L} \times 180 \text{ mL} = 36 \text{ mmol}$ 、KOH は  $0.25 \text{ mol/L} \times 150 \text{ mL} = 37.5 \text{ mmol}$  で、KOH が過剰であり、HCl が全て反応するので、生成する  $\text{H}_2\text{O}$  は 36 mmol である。よって、求める熱量は次のようになる。

$$56.5 \text{ kJ/mol} \times 0.036 \text{ mol} = 2.03 \text{ kJ} \quad \dots (\text{答})$$

問 10 HI が 1.2 mol 増加したので、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  はともに 0.60 mol 減少する。 $V = 5.0 \text{ L}$ 、求める  $\text{H}_2$  の物質量を  $x$  mol とすると、化学平衡の法則（質量作用の法則）より次の関係が成り立つ。

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{1.2 \text{ mol}}{V}\right)^2}{\frac{(x - 0.60) \text{ mol}}{V} \times \frac{0.40 \text{ mol}}{V}} &= 36 \\ \therefore x \text{ mol} &= 0.70 \text{ mol} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

## 【化学（講評）】

一昨年のⅠ期・Ⅱ期や、昨年のⅡ期試験と同じく、有機化学の大問が2つ出題された。後は近年定着している計算小問集合と、浸透圧の大問から構成されていた。

①は糖を主体にした問題で、糖の誘導体が扱われている。問題文をよく読めば解答を導き出せる設問の数は年々増加している。このような生化学の文章に慣れているかどうかで差が付いたであろう。D-ガラクトースの構造を覚えておく必要があった。また、アスパラギン (Asn) の構造を理解している必要があったが、このところ Asn やグルタミン (Gln) に関するものがよく見られ、YMSの直前講習や模試でさんざん扱った内容が出題された。

②も生化学からの出題で、アミノ酸の脱炭酸反応などが扱われたが、化学的な構造を読み解くだけで生理作用を知っている必要は当然ないのでむしろ平易である。この大問は完答したい。

③は浸透圧の測定に関する問題で、A. と B. は定番の問題といえる。C. は時折見られる設定で、気相についてボイルの法則が適用できたかと、力のつり合いを考えられたかがポイントである。

④は最近定着している計算小問であり、過去問と問題内容がほとんど同じような設問も見受けられる。昨年よりは計算は楽になった。桁数の指定が問題ごとに細かく指定されるので、直前講習や模試でも指摘したように注意して解答できたかが問われる。

全体的に見ると、有機化学は以前よりはやりやすくなったといえるので、しっかりと手を付けてほしい。③は解答の方針が立っても計算が煩雑な部分があるので時間が不足する可能性がある。全体で7割取れば安心だろう。

**メルマガ無料登録で全教科配信！** 本解答速報の内容に関するお問合せは YMS ☎03-3370-0410 まで

☎ 03-3370-0410

受付時間 8~20時 土日祝可

<https://yms.ne.jp/>

東京都渋谷区代々木 1-37-14



☎ 0120-146-156

☎からOK 受付時間 9~21時 土日祝可

<https://www.mebio.co.jp/>

大阪市中央区石町2-3-12ベルヴォア天満橋