

昭和大学医学部(Ⅱ期) 化学

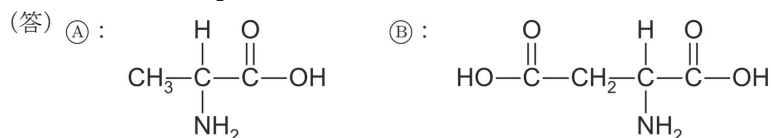
2020年 3月10日実施

1

- 問 1
- 図 1 のホスホエノールピルビン酸を加水分解すると、リン酸が脱離してエノールピルビン酸が生成するが、エノール型で不安定なため、ピルビン酸 (1) に異性化する。
 - ピルビン酸はケト酸なので、還元されるとヒドロキシ酸である乳酸 (2) となる。
 - ピルビン酸 (1) を脱炭酸するとアセトアルデヒド (3) が生じ、還元されるとエタノール (4) となる。これはアルコール発酵である。また、酢酸菌による発酵では、エタノール (4) が酸化されてアセトアルデヒド (3) に、次いで酢酸 (5) まで酸化される。
 - ピルビン酸 (3) をカルボキシ化 (脱炭酸反応の逆) するとオキサロ酢酸 (6) となる。アミノ基が (7) に転移するとグルタミン酸を生じることから、(7) は逆にグルタミン酸を脱アミノ反応して生成する α -ケトグルタル酸である。この反応 (図 3) は酸化的脱アミノ反応ともいい、 $\text{H}-\text{C}-\text{NH}_2$ が $\text{C}=\text{O}$ に変換されると考えると分かりやすい。クエン酸回路において、フマル酸に水を付加するとヒドロキシ酸のリンゴ酸 (8) となる。これが酸化されるとケト酸のオキサロ酢酸 (6) が生じる。

(答) 1 : ⑧ 2 : ⑨ 3 : ① 4 : ② 5 : ④ 6 : ⑮ 7 : ⑰ 8 : ⑯

- 問 2 アミノ酸 ① の酸化的脱アミノ反応によりピルビン酸 (1) が生じるので、アミノ酸 ① はピルビン酸 (1) のカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ を $\text{H}-\text{C}-\text{NH}_2$ に変化したアラニンである。アミノ酸 ② はオキサロ酢酸 (6) のカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ を $\text{H}-\text{C}-\text{NH}_2$ に変化したアスパラギン酸である。



- 問 3 グリセルアルデヒドの 3 位のヒドロキシ基がリン酸エステル結合したものがグリセルアルデヒド 3-リン酸である。この化合物の 1 位が酸化されて $-\text{CHO}$ が $-\text{COOH}$ となり、さらにリン酸と脱水縮合すると生成するのが 1,3-ビスホスホグリセリン酸である。なお、「ビス」は 2 個、「ホスホ」はリン酸を意味する。

(答) a : ⑮ b : ⑳

- 問 4 図 5 ⑤ は 1,2-エタンジオール (エチレングリコール) で、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ が酸化されると $-\text{CHO}$ または $-\text{COOH}$ になる可能性があるが、グリオキサル ③ とグリコール酸 ⑦ が該当する。

(答) ③・⑦

- 問 5 図 5 ⑥ (メチルグリオキサル) の $-\text{CHO}$ が $-\text{COOH}$ になったピルビン酸 ⑧ が該当する。

(答) ⑧

- 問 6 アセト酢酸 ⑫ を脱炭酸するとアセトンとなる。

(答) ⑫

- 問 7 マレイン酸の幾何異性体であるフマル酸は ⑭ である。

(答) ⑭

問 8 弱酸のモル濃度を C 、電離度を α とする。乳酸には 1、酢酸には 2 の添え字を付けて表す。

1) $1 - \alpha_1 \approx 1$ と近似してみる。

$$\alpha_1 \approx \sqrt{\frac{K_{a1}}{C_1}} = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{1.6 \times 10^{-1} \text{ mol/L}}} = \frac{\sqrt{5} \times \sqrt{7}}{2} \times 10^{-2} = 2.9 \times 10^{-2} \quad \dots (\text{答}) \quad (3.0 \times 10^{-2} \text{ も可})$$

$$[H^+]_1 = C_1 \alpha_1 = 1.6 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \times 2.9 \times 10^{-2} = 4.7 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \dots (\text{答})$$

$\alpha_1 \leq 5 \times 10^{-2}$ より近似は妥当である。

2) $1 - \alpha_2 \approx 1$ と近似してみる。

$$\alpha_2 \approx \sqrt{\frac{K_{a2}}{C_2}} = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}}} = 4\sqrt{2} \times \sqrt{5} \times 10^{-3} = 1.3 \times 10^{-2} \quad \dots (\text{答})$$

$$[H^+]_2 = C_2 \alpha_2 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L} \times 1.26 \times 10^{-2} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \dots (\text{答})$$

$\alpha_2 \leq 5 \times 10^{-2}$ より近似は妥当である。

3) 混合により、乳酸と酢酸の濃度はともに半分になるので、 $C_1 = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $C_2 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。

$$K_{a1} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{1.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = \frac{35}{4} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}][\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{\alpha_1(1 - \alpha_2)}{(1 - \alpha_1)\alpha_2} \approx \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

$$K_{a1} = \frac{C_1 \alpha_1 (C_1 \alpha_1 + C_2 \alpha_2)}{C_1 (1 - \alpha_1)} \approx \alpha_1 (C_1 \alpha_1 + C_2 \alpha_2) = \alpha_1 \left(C_1 \alpha_1 + C_2 \times \frac{4}{35} \alpha_1 \right) = \frac{3}{35} \alpha_1^2 \text{ mol/L}$$

$$\therefore \alpha_1 = \sqrt{\frac{35}{3} \text{ L/mol} \times K_{a1}} = \sqrt{\frac{35}{3} \times 1.4 \times 10^{-4}} = \frac{7\sqrt{3}}{3} \times 10^{-2} = 4.0 \times 10^{-2} \quad \dots (\text{答})$$

$$\alpha_2 = \frac{4}{35} \alpha_1 = 4.6 \times 10^{-3} \quad \dots (\text{答})$$

$$[H^+] = C_1 \alpha_1 + C_2 \alpha_2 = \frac{K_{a1}}{\alpha_1} = \frac{3}{35} \alpha_1 \text{ mol/L} = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad \dots (\text{答})$$

$$\alpha_1 \leq 5 \times 10^{-2}, \quad \alpha_2 \leq 5 \times 10^{-2} \text{ より近似は妥当である。}$$

2

問 1 主鎖にアミド結合を持つ重合体が該当する。

(答) ②・⑧・⑪

問 2 主鎖にエステル結合を持つ重合体が該当する。

(答) ①・③・④・⑨

問 3 主鎖に官能基を持たない重合体が該当する。

(答) ⑤・⑥・⑦・⑩・⑫

問 4 重合体はポリエチレンテレフタレートである。

(答) ④

問 5 ② は酒石酸とヘキサメチレンジアミンの縮合重合により生成するポリアミドなので、生分解して酒石酸を生じると考えられる。

(答) ②

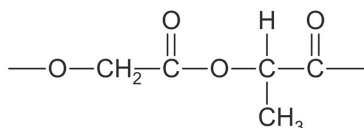
問 6 平均的にアジピン酸 (分子量 146) m 個とヘキサメチレンジアミン (分子量 116) $(m+1)$ 個が縮合重合したとすると、 H_2O が $2m$ 個脱離して同数のアミド結合が生成する。末端のアミノ基数は 2 であるから、求める比は $2:2m = 1:m$ である。ここで、平均分子量について次の関係が成り立つ。

$$146m + 116(m+1) - 18.0 \times 2m = 4207$$

$$\therefore m = 18 \quad \dots (\text{答})$$

問 7 グリコール酸はヒドロキシ酢酸のことで、**1** の図 5 ⑦ であり、乳酸は **1** の図 5 ⑨ である。これらによる交互共重合体はポリエステルである。

(答)



問 8 1) (答) ⑤

- 2) ポリスチレンの平均重合度を n とすると $104n = 93600$ より $n = 900$ と分かる。ポリスチレン 1 分子当たりスルホ基が平均 x 個導入されたとする (1 個につき分子量が SO_3 の分だけ増加する)。スルホ基の導入前後で重合体の物質量は変わらない。ポリスチレン 1 mol 当たりで考えると、次の関係が成り立つ。

$$\frac{x \text{ mol} \times 32.0 \text{ g/mol}}{1 \text{ mol} \times (93600 + 80.0x) \text{ g/mol}} = \frac{10.0}{100}$$

$$\therefore x = 390$$

よって、求める平均分子量は次のようになる。

$$93600 + 80.0 \times 390 = 1.2 \times 10^5 \quad \dots (\text{答})$$

- 3) 中和されるスルホ基の物質量と NaOH の物質量は等しいので、求める体積を $x \text{ mL}$ とすると、次の関係が成り立つ。

$$\frac{1.00 \text{ g}}{1.24 \times 10^5 \text{ g/mol}} \times 390 = 0.100 \text{ mol/L} \times 10^{-3} x \text{ L}$$

$$\therefore x \text{ mL} = 31 \text{ mL} \quad \dots (\text{答})$$

3

問 1 (答) $\text{Pb} \mid \text{H}_2\text{SO}_4\text{aq} \mid \text{PbO}_2$

問 2 (答) 負極: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$
 正極: $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

問 3 (答) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

問 4 流れた e^- の物質量は

$$\frac{1.93 \text{ A} \times 5 \times 60 \times 60 \text{ s}}{9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}} = 0.360 \text{ mol}$$

である。負極では SO_4 、正極では SO_2 の分だけ質量が増加するので、それぞれ次のように求められる。

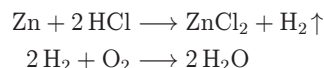
$$\begin{aligned} \text{負極: } & 0.360 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 96.0 \text{ g/mol} = 17.3 \text{ グラム増加} \quad \dots (\text{答}) \\ \text{正極: } & 0.360 \text{ mol} \times \frac{1}{2} \times 64.0 \text{ g/mol} = 11.5 \text{ グラム増加} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

問 5 1 mol の e^- が流れると、溶質 (H_2SO_4) は 98.0 g 減少、溶媒 (H_2O) は 18.0 g 増加するので、求める質量パーセント濃度は次のようになる。

$$\frac{4.00 \times 10^3 \text{ g} \times \frac{25}{100} - 0.36 \text{ mol} \times 98.0 \text{ g/mol}}{4.00 \times 10^3 \text{ g} - 0.36 \text{ mol} \times 80.0 \text{ g/mol}} \times 100 \% = 24.3 \% \quad \dots (\text{答})$$

4

問 1 亜鉛と塩酸の反応、および発生した水素の燃焼反応は次のように表される。



発生した H_2 の物質量は

$$\frac{18 \text{ mg}}{18.0 \text{ g/mol}} \times \frac{2}{2} = 1.0 \text{ mmol}$$

であり、メスシリンダー内での H_2 の分圧は $(1.0 \times 10^5 - 3.6 \times 10^3) \text{ Pa} = 9.64 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。よって、状態方程式より捕集された気体の体積は次のようになる。

$$\frac{1.0 \text{ mmol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}{9.64 \times 10^4 \text{ Pa}} = 25.82 \text{ mL}$$

また、亜鉛の純度は次のように求められる。

$$\frac{1.0 \text{ mmol} \times \frac{1}{1} \times 65.4 \text{ g/mol}}{80 \text{ mg}} \times 100 \% = 81.75 \%$$

(答) a : 25.8 b : 81.8

問 2 油脂 A の分子量を x とすると、次の関係が成り立つ。

$$\frac{40.3 \text{ g}}{x \text{ g/mol}} \times 3 \times 56.0 \text{ g/mol} = 8.40 \text{ g}$$

$$\therefore x = 806$$

飽和脂肪酸の示性式を $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (分子量 $14.0n + 46.0$) とすると、油脂が生成する反応



について、分子量の関係から次のように n が求まる。

$$3(14.0n + 46.0) + 92.0 = 806 + 3 \times 18.0$$

$$\therefore n = 15$$

よって、飽和脂肪酸は $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ でパルミチン酸である。

【別解】 $(890 - 806) \times \frac{1}{3} = 28.0$ より、ステアリン酸と比べて $-(\text{CH}_2)_2-$ (式量 28.0) だけ炭化水素鎖が短いパルミチン酸と分かる。

(答) 示性式: $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 分子名: パルミチン酸 油脂 A の分子量: 806

問 3 銀の単位格子は面心立方格子であり、単位格子中に 4 個の原子が存在する。よって、 1.0 cm^3 中では

$$4 \text{ 個} \times \frac{1.0 \text{ cm}^3}{(4.07 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 5.935 \times 10^{22} \text{ 個}$$

の原子が存在する。また、銀の密度は次のようになる。

$$\frac{5.935 \times 10^{22} \text{ 個}}{6.0 \times 10^{23} \text{ 個/mol}} \times 108 \text{ g/mol} \times \frac{1}{1.0 \text{ cm}^3} = 10.67 \text{ g/cm}^3$$

(答) a: 5.94×10^{22} (5.93×10^{22} も可) b: 10.7

問 4 第 1 中和点までは次の (1) 式と (2) 式が、第 2 中和点までは次の (3) 式が起こる。



よって、第 1 中和点までに必要な塩酸の体積は

$$\frac{0.015 \text{ mol/L} \times 60 \text{ mL} \times \frac{1}{1} + 0.020 \text{ mol/L} \times 60 \text{ mL} \times \frac{1}{1}}{0.10 \text{ mol/L}} = 21 \text{ mL}$$

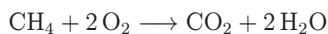
であり、第 2 中和点までさらに必要な塩酸の体積は

$$\frac{0.020 \text{ mol/L} \times 60 \text{ mL} \times \frac{1}{1}}{0.10 \text{ mol/L}} = 12 \text{ mL}$$

となるので、第 2 中和点に達するまでの合計は $(21 + 12) \text{ mL} = 33 \text{ mL}$ となる。

(答) a: 21 b: 33

問 5 メタンとエタンの完全燃焼は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 $x \text{ mol}$, $y \text{ mol}$ とすると、次の関係が成り立つ。

$$x \text{ mol} \times \frac{1}{1} + y \text{ mol} \times \frac{4}{2} = \frac{30.8 \text{ g}}{44.0 \text{ g/mol}}$$

$$x \text{ mol} \times \frac{2}{1} + y \text{ mol} \times \frac{6}{2} = \frac{21.6 \text{ g}}{18.0 \text{ g/mol}}$$

$$\therefore x \text{ mol} = 0.300 \text{ mol}, \quad y \text{ mol} = 0.200 \text{ mol}$$

よって、求める酸素の標準状態における体積は次のようになる。

$$\left(0.300 \text{ mol} \times \frac{2}{1} + 0.200 \text{ mol} \times \frac{7}{2} \right) \times 22.4 \text{ L/mol} = 29.1 \text{ L} \quad \dots (\text{答})$$

問 6 pH 4.0 の緩衝液について、化学平衡の法則（質量作用の法則）より

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\therefore \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{10^{-4.0} \text{ mol/L}}{1.80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = \frac{50}{9}$$

と求められる。よって、 CH_3COOH と CH_3COONa のモル比が 50 : 9 になるように水溶液を混合すればよい。 CH_3COOH 水溶液を $x \text{ mL}$ 、 CH_3COONa 水溶液を 1 mL 混合する場合で考えると、次の関係が成り立つ。

$$\frac{0.25 \text{ mol/L} \times x \text{ mL}}{0.18 \text{ mol/L} \times 1 \text{ mL}} = \frac{50}{9}$$

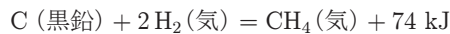
$$\therefore x = 4 \quad \dots (\text{答})$$

問 7 溶解平衡時の気相の体積は $(6.0 - 2.0) \text{ L} = 4.0 \text{ L}$ である。求める気相の圧力を $x \text{ Pa}$ とすると、溶解前後で二酸化炭素の全物質量は変わらないので、状態方程式とヘンリーの法則より、次の関係が成り立つ。

$$\frac{x \text{ Pa} \times 4.0 \text{ L}}{8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} + 0.076 \text{ mol} \times \frac{x \text{ Pa}}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} \times \frac{2.0 \text{ L}}{1.0 \text{ L}} = 1.0 \text{ mol}$$

$$\therefore x \text{ Pa} = 3.2 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

問 8 CH_4 (気) の生成熱を表す熱化学方程式は次のようになる。



求める C-H の結合エネルギーを $x \text{ kJ/mol}$ とし、気体原子のエネルギーを 0 kJ とすると、次の関係が成り立つ。

$$-718 + 2 \times (-436) = -4x + 74$$

$$\therefore x \text{ kJ/mol} = 416 \text{ kJ/mol} \quad \dots (\text{答})$$

【注】 H_2O (液) と CO_2 (気) の生成熱は使う必要がない。

【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 つ出題されたが、1 問は久々に合成高分子化合物からの出題であった。後は、定番の鉛蓄電池と、近年定着している計算小問集合から構成されていた。

① は解糖系や糖新生、クエン酸回路など、高校生物でも学習する内容を扱っているが、内容は 2018 年度 I 期にかなり近い。問題自体は丁寧に読解できれば比較的容易に解答できるようになっており、このところ見られた生化学・薬学系の問題ほど取っつきにくさは感じないだろう。とはいえ、YMS の直前講習や模試の講評で何回も指摘した通り、このような文章に慣れている人の方が明らかに有利である。今回は構造式が選択式になっており、名称を知らなくてもできるようにになっていた。問 8 ③ は類題をやったことがないと難しい。

② は合成高分子化合物であり、意表を突かれた人もいるかもしれないが、YMS の直前講習でのテストゼミで合成高分子化合物を扱った。全て選ぶ問いが 3 つあり、受験生の苦手な高分子化合物の計算問題が見られた。ここで大きな差が付いたことだろう。なお、酒石酸と乳酸の構造式は知らないとまずいが、グリコール酸を知っている必要があった。

③ はお馴染みの電気化学の大問で、鉛蓄電池に関する典型的な問題である。完答しなければならない。

④ は最近定着している計算小問であり、問 8 までであるが、細分化されている設問もあるので分量は多い。いつもの通り、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。ただ、計算は煩雑なものが多く見られ、方針を立てるのに迷うようだと確実に時間が不足する。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。なお、銀が面心立方格子であることを知っている必要があった。

全体的に見ると、理論化学分野の計算、および有機化学の計算の出来が勝負を分けると考えられる。試験時間が不足気味であることも考慮すると、最低でも 7 割は取っておきたいところである。

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

携帯からOK 受付時間 9~21時 土日祝可
https://www.mebio.co.jp/
大阪府中央区石町2-3-12ベルヴォア天満橋