

- (4) 水の飽和蒸気圧は $2.40 \times 10^3 \text{ Pa}$ である。問題文より $720 \text{ mmHg} = 9.60 \times 10^4 \text{ Pa}$ であるから、

$$2.40 \times 10^3 \text{ Pa} = 720 \text{ mmHg} \times \frac{2.40 \times 10^3 \text{ Pa}}{9.60 \times 10^4 \text{ Pa}} = 18.0 \text{ mmHg}$$

となる。

水柱上部には水蒸気が存在するため、大気圧とのつり合いで 18.0 mmHg 分は水蒸気が担う。したがって、水柱が受け持つ圧力は

$$(720 - 18.0) \text{ mmHg} = 702 \text{ mmHg}$$

となる。水銀と水の密度比を用いると、水柱の高さに換算できる。

$$702 \text{ mm} \times \frac{13.5 \text{ g/cm}^3}{1.00 \text{ g/cm}^3} = 9477 \text{ mm} = 9.477 \text{ m} \rightarrow 9.48 \text{ m} \quad (\text{有効数字 3 桁})$$

(答) 9.48 m

- 問 3 水 1 L に Ag_2CrO_4 が $C \text{ [mol]}$ 溶けるとすると、溶解度積 K_{sp} は

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2C)^2C = 4C^3$$

になる。水 100 mL に Ag_2CrO_4 (式量 332) が 3.32 mg 溶けていたから、

$$C = \frac{3.32 \text{ mg}}{332 \text{ g/mol}} \times \frac{1}{100 \text{ mL}} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

となる。

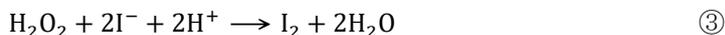
$$K_{\text{sp}} = 4 \times (1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L})^3 = 4.00 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$$

(答) $4.00 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3$

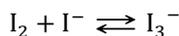
[II]

問 1 過酸化水素の約 3% 水溶液は、消毒薬 (オキシドール) として用いられる。これは、分解して生じる酸素の泡による異物除去 (洗浄) 作用と、過酸化水素自体の酸化作用によるものである。

硫酸酸性水溶液中でヨウ化カリウムに過酸化水素を加えると、過酸化水素は、酸化剤 としてはたらき、 I^- を I_2 に酸化する。

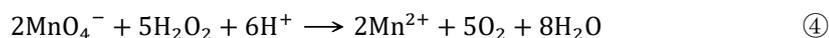


生成した I_2 は I^- と反応して



を生じ、この I_3^- により溶液は、無色 から 褐色 へ変化する。

一方、硫酸酸性水溶液中で過マンガン酸カリウムに過酸化水素を加えると、過酸化水素は、還元剤 としてはたらき、 MnO_4^- を Mn^{2+} に還元する。



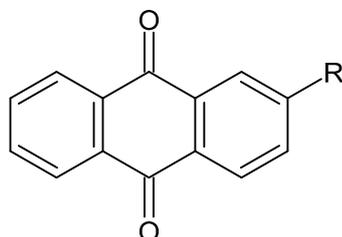
このとき、 MnO_4^- の 赤紫色 は消える。

(答) ア: 消毒薬, イ: 酸化, ウ: 無, エ: 褐, オ: 還元, カ: 赤紫

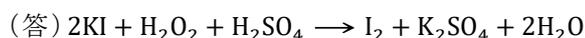
問 2 反応①は酸化反応であり、分子 A から 2 個の水素原子が失われる。分子 A では中央の環に 2 個のヒドロキシ基が結合しているが、これらの位置で水素が失われてカルボニル基 ($C=O$) が生成すると、両端の 2 つの環はそれぞれベンゼン環と同様の芳香族構造を保つことができる。

このように芳香族性を保てる構造が最も安定であるため、生成物は中央環に 2 つのカルボニル基をもつ構造となる。

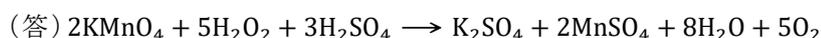
(答)



問 3 (1) ③式の両辺に $2K^+$ と SO_4^{2-} を加えて整理する。



(2) ④式の両辺に $2K^+$ と $3SO_4^{2-}$ を加えて整理する。

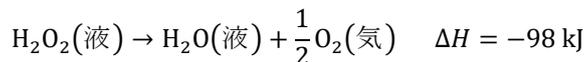


問 4 塩化鉄 (III) は反応溶液中に溶解して存在し、反応物と同一の相 (液相) で作用する触媒である。このような触媒を均一触媒という。

一方、酸化マンガン (IV) は固体のまま存在し、液体中の過酸化水素と異なる相 (固相と液相) で反応が進行する。このような触媒を不均一触媒という。

(答) 塩化鉄 (III) は均一触媒, 酸化マンガン (IV) は不均一触媒である。

問 5 問題文に与えられた反応



について、結合エネルギーを用いて O-O 結合エネルギーを求める。

なお、結合エネルギーは本来気体分子に対して定義される量である。本問では液体の反応が与えられているが、 H_2O_2 と H_2O の蒸発エンタルピーが与えられていない。したがって、本問では両者の蒸発エンタルピーは等しいものとして扱う。

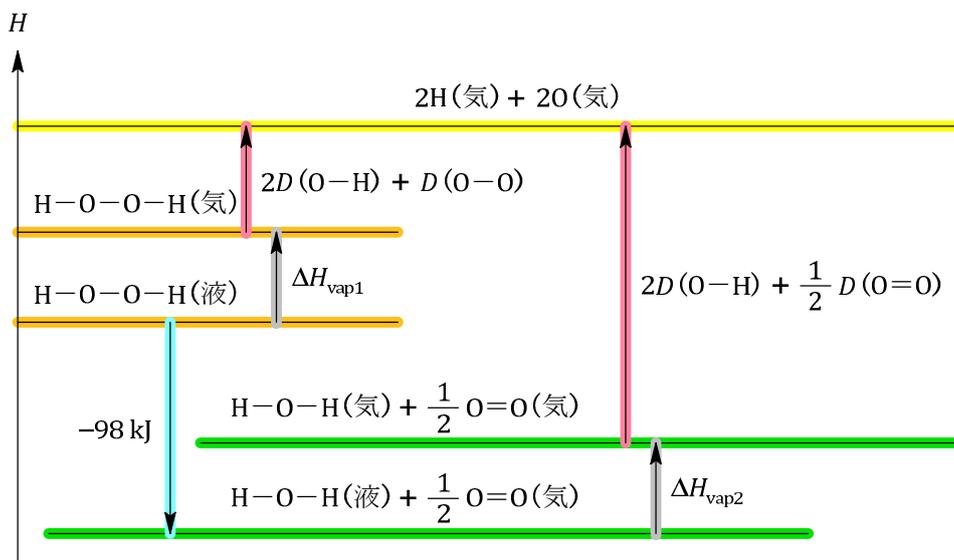
ヘスの法則より、反応エンタルピーは、反応物の結合エネルギーの総和から、生成物の結合エネルギーの総和を差し引いたものになる。以下において、結合 X の結合エネルギーを $D(X)$ と表す。

$$\begin{aligned} \Delta H &= \{2D(\text{O-H}) + D(\text{O-O})\} - \left\{2D(\text{O-H}) + \frac{1}{2}D(\text{O=O})\right\} \\ &= D(\text{O-O}) - \frac{1}{2}D(\text{O=O}) \\ \therefore D(\text{O-O}) &= \Delta H + \frac{1}{2}D(\text{O=O}) \\ &= \left(-98 + \frac{1}{2} \times 498\right) \text{ kJ/mol} = 151 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

(答) 151 kJ/mol

【補足】

本反応のエンタルピー変化は、次のエネルギー図で表すことができる。ただし、 ΔH_{vap1} および ΔH_{vap2} は、それぞれ H_2O_2 と H_2O の蒸発エンタルピーである。先述の通り、本来はこれらの補正を考慮する必要があるが、本問では $\Delta H_{\text{vap1}} = \Delta H_{\text{vap2}}$ と仮定して処理する。



問 6 化学反応式 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ より、反応した H_2O_2 の物質量は、発生した O_2 の物質量の 2 倍である。

例えば、0 s から 47 s を考える。与えられた表より、 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の減少量は

$$\frac{(0.800 - 0.00) \text{ mmol} \times 2}{10.0 \text{ mL}} = 0.160 \text{ mol/L}$$

となるので、47 s における $[\text{H}_2\text{O}_2]$ は

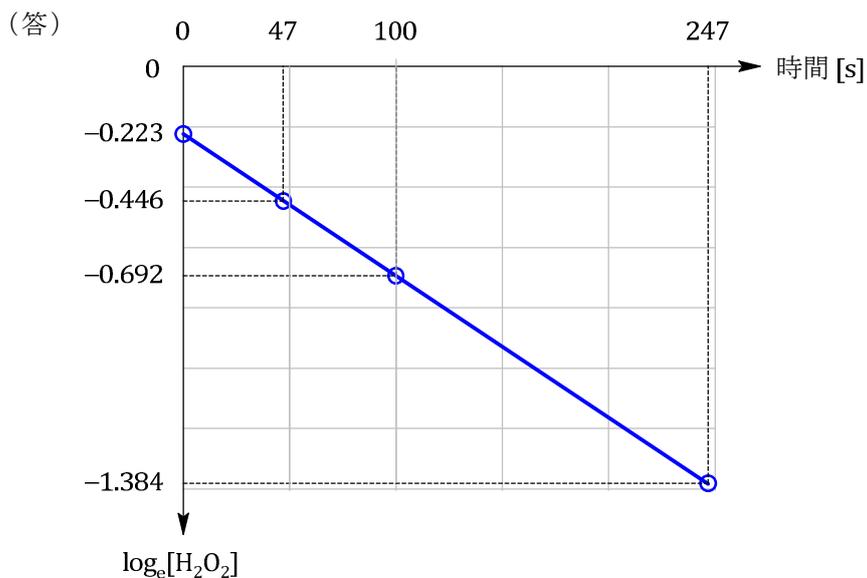
$$[\text{H}_2\text{O}_2] = (0.800 - 0.160) \text{ mol/L} = 0.640 \text{ mol/L}$$

となる。他の時間についても同様に計算できる。それをまとめたものが下表である。

時間 [s]	発生した O_2 [mmol]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ の 0 s からの減少量 [mol/L]	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ [mol/L]
0	0	0	0.800
47	0.800	0.160	0.640
100	1.50	0.300	0.500
247	2.75	0.550	0.250

以上より、各時刻における $\log_e[\text{H}_2\text{O}_2]$ を求めると、下表のようになる。

時間 [s]	$\log_e[\text{H}_2\text{O}_2]$
0	$\log_e 0.800 = -0.223$
47	$\log_e 0.640 = \log_e(0.800)^2 = 2 \log_e 0.800 = -0.446$
100	$\log_e 0.500 = -0.692$
247	$\log_e 0.250 = \log_e(0.500)^2 = 2 \log_e 0.500 = -1.384$



【注】

一次反応では $\log_e[\text{H}_2\text{O}_2]$ と時間 t は直線関係にある。本問のデータもほぼ一直線上に並んでおり、実験値のばらつきは小さいといえる。そのため、傾きは任意の 2 点から求めることができる。ただし、誤差の影響を小さくするためには、時間間隔の大きい 0 s と 247 s の 2 点を用いるのが実践的である。

問 7 $\log_e[\text{H}_2\text{O}_2] = -kt + \log_e 0.800$ の傾き $-k$ について、例えば 0 s から 100 s について、

$$-k = \frac{-0.692 - (-0.223)}{(100 - 0) \text{ s}}$$

$$\therefore k = 4.69 \times 10^{-3} \rightarrow 4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (\text{有効数字 2 桁})$$

と求められる。

なお、本問では実験値のばらつきが小さいため、他の時間の組合せを用いても、有効数字 2 桁の範囲では同じ値が得られる。ここでは数値処理が簡単な 0 s から 100 s を用いた。

(答) $4.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

問 8 触媒は反応経路を変えることにより、活性化エネルギーを小さくする。その結果、ある温度において活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増加し、反応速度が大きくなる。

(答) 活性化エネルギーが小さくなり、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増加するから。

問 9 温度を上げると、粒子の平均運動エネルギーが増加し、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ粒子の割合が増加する。そのため、反応速度は大きくなる。

(答) 温度を上げる。

[Ⅲ]

問 1 アミノ酸どうしは、一方の $-\text{COOH}$ と他方の $-\text{NH}_2$ からそれぞれ $-\text{OH}$ と $-\text{H}$ が取れて水が生じながら結合する。このような反応をア脱水縮合という。このとき形成される $-\text{CONH}-$ の結合はイアミド結合である。

タンパク質の二次構造は、主鎖中の $\text{C}=\text{O}$ と $\text{N}-\text{H}$ の間に生じるウ水素結合によって安定化される。また、システインの $-\text{SH}$ 基が酸化されて生じる $-\text{S}-\text{S}-$ 結合をエジスルフィド結合という。

タンパク質はオ塩基性条件下で Cu^{2+} と反応し、紫色を呈するカビウレット反応を示す。さらに BCA 法では、タンパク質の作用により Cu^{2+} が Cu^+ にキ還元され、生成した Cu^+ が BCA と錯体を形成して発色する。

(答)ア:脱水縮合, イ:アミド, ウ:水素, エ:ジスルフィド,

オ:塩基, カ:ビウレット, キ:還元

問 2 ビウレット反応では、塩基性条件下でタンパク質中のペプチド結合の $-\text{CONH}-$ 部分が Cu^{2+} に配位し、錯イオンを形成する。

ペプチド結合が多いほど、 Cu^{2+} に配位できる部位が増えるため、形成される錯イオンの量が増加する。その結果、紫色の発色が強くなり、錯イオンの色が濃くなる。

(答)錯イオンの色が濃くなる

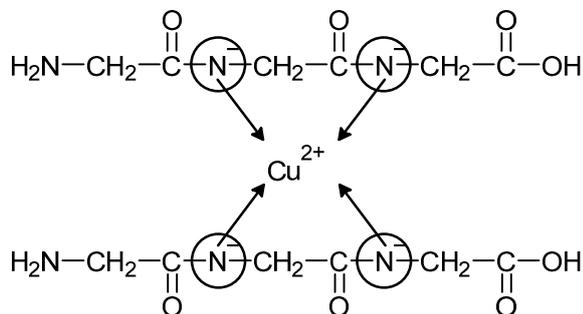
問 3 ビウレット反応で Cu^{2+} が安定な錯イオンを形成するためには、2 個以上のペプチド結合が存在する必要がある。そのため、アミノ酸 1 個だけではビウレット反応は起こらない。 Cu^{2+} は複数のペプチド結合に配位することで安定化される。

(答)2 個以上

問 4 グリシンのみからなるトリペプチド 2 分子が、ビウレット反応において Cu^{2+} と錯イオンを形成する。塩基性条件下ではペプチド結合部位の窒素原子が配位しやすい状態となり、 Cu^{2+} に電子対を供与して錯イオンを形成する。この過程で窒素原子に結合している水素が H^+ として離れやすくなる。

したがって、各トリペプチドから 2 個ずつ、計 4 個の窒素原子が配位し、 Cu^{2+} を中心とする 4 配位の構造を記せばよい。なお、2 本の鎖の向きは本質ではなく、配位している原子とその数が正しければよい。

(答)



【注】片側のトリペプチドの N 末端と C 末端が反転している図でもよい。また、 N^- は $\text{N}-\text{H}$ として記しても可とする(配位している N 原子を丸で囲むこと)。

問 5 炭酸は式①および②のように水溶液中で 2 段階に電離するが、BCA 法における B 液では、炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムが含まれているため、特に式②の平衡が支配的となる。その電離定数 K_2 は

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

であるから、

$$[\text{H}^+] = K_2 \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

となる。B 液 1000 mL 中に含まれる $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と NaHCO_3 の物質量は、それぞれ

$$\frac{29.76 \text{ g}}{124 \text{ g/mol}} = 0.240 \text{ mol}, \quad \frac{3.36 \text{ g}}{84.0 \text{ g/mol}} = 0.0400 \text{ mol}$$

であるから、

$$[\text{H}^+] = 4.8 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \times \frac{0.0400 \text{ mol/L}}{0.240 \text{ mol/L}} = 8.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = 12 - \log_{10} 8.0 = 12 - 3 \log_{10} 2 = 11.1$$

となる。

(答) 11.1

問 6 硫酸イオンの検出には、通常 Ba^{2+} などを用い、難溶性の硫酸塩を沈殿として生じさせる方法が用いられる。しかし B 液には酒石酸イオンが含まれており、これが金属イオンと強く錯イオンを形成すると、金属イオンが遊離の状態では存在できず、硫酸イオンと反応して沈殿を生じることができない。したがって、検出に用いる金属イオンは、酒石酸イオンと錯イオンを形成しない性質をもつ必要がある。

(答) 酒石酸イオンと錯イオンを形成しない。

問 7 乾燥させた沈殿 X を窒素気流中で加熱すると黒色の化合物が生じ、これが希塩酸に溶解したとある。このことから、黒色の化合物は酸と反応して溶ける塩基性酸化物であると考えられる。炭酸銅(II)を加熱すると二酸化炭素を放出して酸化銅(II)を生じ、酸化銅(II)は黒色で塩基性酸化物である。したがって、黒色の化合物は CuO である。塩基性酸化物である酸化銅(II)は塩酸と反応して塩化銅(II)と水を生じる。

(答) $\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

問 8 B 液には CO_3^{2-} および HCO_3^- が含まれており、酒石酸塩がない場合、 Cu^{2+} は CO_3^{2-} や OH^- と反応して沈殿を生じやすい。また、下線部 (1) より沈殿 X から硫酸イオンが検出されないので、 CuSO_4 などの硫酸塩沈殿を考える必要はない。

さらに、下線部 (2) より、沈殿 X を乾燥させて窒素気流中で加熱すると黒色の化合物となり、その質量が 28 % 減少する。黒色の化合物は問 7 より CuO と考えられるから、沈殿 X は加熱により CO_2 や H_2O を放出して CuO になる炭酸塩 (あるいは塩基性炭酸塩) である。

塩基性炭酸銅 (II) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ の式量は 221 であり、加熱すると



となる。生成する CuO の式量は 79.5 であり、この反応による固体物質の質量減少率は、

$$\frac{221 - 2 \times 79.5}{221} \times 100 \% = 28 \%$$

となり、問題文の記述と一致する。

以上より、沈殿 X は塩基性炭酸銅 (II) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (孔雀石の成分) と考えるのが妥当である。

(答) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

[IV]

問 1 双性イオンとは、分子内に正電荷を帯びた部分と負電荷を帯びた部分の両方を持ちながら、全体としては電氣的に中性であるイオンをいう。たとえば、アミノ基が H^+ を受け取って正電荷を帯び、カルボキシ基が H^+ を失って負電荷を帯びるような場合がこれにあたる。本問では、テトロドトキシシン分子内にそのような正負の電荷が共存していることを指している。

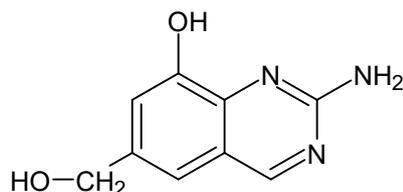
(答) 分子内に正電荷と負電荷を併せ持ち、全体として電氣的に中性となるイオン。

問 2 化合物 A は分子式 $C_9H_9N_3O_2$ をもち、基本骨格がキナゾリン(分子式 $C_8H_6N_2$) であるとされている。赤外分光法よりヒドロキシ基を 2 個とアミノ基を 1 個もつことがわかっているから、キナゾリン骨格の炭素原子に直接結合する置換基は $-OH$ 、 $-NH_2$ 、および $-CHO$ である。

(答) $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CHO$

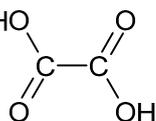
問 3 核磁気共鳴スペクトルより、ベンゼン環部分には置換基が 2 個のみ存在し、それらは互いに *m* 位の関係にあることがわかる。問 2 で確定した 2 種のヒドロキシ基のうち、一方はフェノール性を示し、他方は酸化によりアルデヒドに変化することから、それぞれ $-OH$ と $-CH_2OH$ に対応する。問題文に与えられたテトロドトキシシンの構造式を参照すると、この $-OH$ と $-CH_2OH$ の位置関係が一意に定まり、残る $-NH_2$ の結合位置もテトロドトキシシンの構造を参照して確定する。以上より、化合物 A の構造が決定される。

(答)



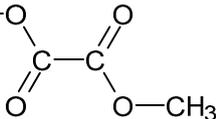
問 4 化合物 B の分子式は $C_2H_2O_4$ であり、炭素数 2 のジカルボン酸に該当する。これに当てはまる最も基本的な化合物はシュウ酸 $HOOC-COOH$ であり、分子式とも一致する。テトロドトキシシンにはアセタール様構造が含まれており、加水分解によりその部分が開裂して小さなカルボン酸が生じると考えられることから、生成物 B はシュウ酸と判断できる。

(答) 構造式: $HO-C(=O)-C(=O)-OH$ 名称: シュウ酸



問 5 シュウ酸 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (化合物 B) はカルボキシ基を 2 個もつ。カルボン酸はアルコールと酸触媒下で加熱するとエステルを生じるが、本問ではメタノールが多量に用いられているため、2 個のカルボキシ基はいずれもエステル化され、ジエステルであるシュウ酸ジメチル $\text{CH}_3\text{OCO}-\text{COOCH}_3$ (化合物 C) が生成する。

化合物 C から化合物 B を得るには、エステルを加水分解すればよい。すなわち、酸性条件で加熱するか、水酸化ナトリウム水溶液で加熱してけん化した後に酸を加えれば、シュウ酸が得られる。

(答) 構造式: $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$  操作: 酸または塩基を加えて加熱する。

問 6 与えられた構造式から原子数を数えると、 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$ となる。

(答) $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$

【別解】

構造式より酸素原子は 8 個である。酸素の質量パーセントが 40.0 % であることから、テトロドキシンの分子量は

$$\frac{16.0 \times 8}{0.400} = 320$$

と求まる(実際の分子量は 319 でほぼ一致している)。テトロドキシシン 1 mol (320 g) 当たりで考えて他元素の物質量を計算すると、

$$\text{C} \frac{320 \text{ g} \times 0.415}{12.0 \text{ g/mol}} = 11 \text{ mol} \quad \text{H} \frac{320 \text{ g} \times 0.053}{1.00 \text{ g/mol}} = 17 \text{ mol} \quad \text{N} \frac{320 \text{ g} \times 0.132}{14.0 \text{ g/mol}} = 3 \text{ mol}$$

となり、分子式は $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$ と確定する。なお、これらの元素のうち 1 つは分子量から逆算してもよい。

(答) $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_8$

問 7 問題文より、1000 kg の卵巣から 10 g のテトロドキシシンを単離できる。回収率が 50 % であるから、卵巣中に実際に含まれるテトロドキシシンはその 2 倍の 20 g である。したがって、卵巣 1 kg 中には

$$\frac{20 \text{ g(テトロドキシシン)}}{1000 \text{ kg(卵巣)}} = 20 \text{ mg(テトロドキシシン)/kg(卵巣)}$$

含まれる。致死量が 1 mg であるから、卵巣の質量は

$$\frac{1 \text{ mg(テトロドキシシン)}}{20 \text{ mg(テトロドキシシン)/kg(卵巣)}} = 0.050 \text{ kg(卵巣)} = 50 \text{ g(卵巣)}$$

と推定される。

(答) 50 g

【講評】

例年どおりの大問構成であり、前期日程よりは平易であった。[Ⅰ]は基礎事項の確認問題が中心であり、確実に得点したい。特に問2は典型的な圧力平衡の理解を問う問題であり、落としたいくない。

[Ⅱ]は知識問題と計算問題が混在しており、問5の結合エネルギーの設問が最も時間を要したと考えられる。本来は蒸発エンタルピーの補正が必要であるが、本問では両者を等しいとみなす判断が求められた。ここに時間をかけすぎると後半が苦しくなる。一方、問6・問7は一次反応の式変形とグラフ処理に慣れていれば確実に処理できる内容であり、基礎演習の量が得点差として現れた可能性が高い。

[Ⅲ]はタンパク質化学の基本事項の整理であり、落ち着いて読めば対応できる。問4はピウレット反応の本質を理解しているかが問われた設問である。[Ⅳ]は有機構造の読解が中心であり、問6では構造式から原子数を数える発想ができれば迅速に処理できた。元素分析値は確認として用いるのが効率的である。

全体として、奇問はなく、基礎の精度と時間配分が得点を左右するセットであった。70%程度の得点が確保できれば、他科目との総合力で十分に逆転可能な難易度であった。

医大別直前二次試験対策講座(後期)

- 埼玉医科大学 (般後・共)
- 昭和医科大学 (般Ⅱ期)
- 日本医科大学 (般後)
- 獨協医科大学 (般後)
- 金沢医科大学 (般後)
- 日本大学 (N方式2期)
- 聖マリアンナ医科大学 (般後・共)

合格を勝ち取る！
各大学の二次試験の要点解説と面接対策

◆スケジュールについてはHPでご確認ください。



26年度解答速報はメルマガ登録またはLINE友だち追加で全科目を閲覧

本解答速報の内容に関するお問合せは



医学部専門予備校
YMS

☎ 03-3370-0410 <https://yms.ne.jp/>
東京都渋谷区代々木 1-37-14

医学部進学予備校 **メビオ** ☎ 0120-146-156
<https://www.mebio.co.jp/>

医学部専門予備校 **英進館メビオ** 福岡校 ☎ 0120-192-215
<https://www.mebio-eishinkan.com/>

メルマガ登録 ▶



LINE登録 ▶

