

YMS 2017年度 解答速報

昭和大学 医学部 (1期) 【化学】

硫黄化合物の反応・硫酸の製造など、ほぼ同様の出題!

2017年1月3日実施の問題

3 次の文を読み、問いに答えよ。ただし、ナフタレンのモル凝固点降下を $K_f = 6.9 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ とする。

ある硫化物鉱山から、鉄(II)イオン、鉄(III)イオンおよび銅(II)イオンを含む硫酸酸性水 (pH 2 ~ 3) が流出する。この硫酸酸性水に鉄くずを入れると、(a) その表面に赤色光沢状の金属が析出する。(b) 硫化鉄(II) FeS に、希硫酸を加えると硫化水素が発生する。硫化水素は水に少し溶け、その水溶液(硫化水素水)は弱い酸性を示す。硫化水素水に空気を通じると、硫化水素は酸化され、その水溶液は白濁する。ここで起こる反応においては、硫黄の酸化数は(ア)から(イ)に変化する。硫黄には、単斜硫黄、斜方硫黄および無定形(ゴム状)硫黄などの(ウ)がある。そのうち単斜硫黄と斜方硫黄は、硫黄原子(エ)個の環状分子から成る。結晶硫黄 0.210 g をナフタレン 17.5 g に溶解すると、ナフタレンの凝固点は(オ)K 降下する。

硫黄を燃焼させると二酸化硫黄が生成する。二酸化硫黄は、半反応式 $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (カ)

のように相手の物質に電子を与えるので、通常(キ)として働くが、半反応式 $\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow$ (ク)

のように電子を奪う働きもし、単体硫黄を生じる。酸化バナジウム(V) V_2O_5 を触媒として、二酸化硫黄を空気中の酸素と反応させて三酸化硫黄とする。得られた三酸化硫黄を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸を作り、それを希硫酸で薄めて適当な濃度の硫酸とする。このような接触式硫酸製造で、硫黄 16.0 kg を全て硫酸にすると、98.0%の濃硫酸(ケ)kg が得られる。(c) 濃硫酸には酸化作用があるので銅を溶かすことができる。また、(d) 濃硫酸は触媒としても広く用いられる。

問1 (ア) ~ (ケ)に当てはまる語句、数字あるいは反応式を記せ。ただし、(オ)と(ケ)の値は有効数字2桁まで求めよ。

問2 下線部(a)で起こる反応をイオン反応式で示せ。

問3 下線部(b)で起こる反応を化学反応式で示せ。

問4 下線部(c)で起こる反応を化学反応式で示せ。

本試験 問題1で出題!!

A-1 天然のアミノ酸には、タンパク質を構成するアミノ酸のほかに、生体内で重要な役割をもつものがある。このようなアミノ酸のうち、生体内において尿素の生成にかかわっているアミノ酸(X)について、つぎの実験1~3を行った。各問いに答えよ。

実験1: アミノ酸(X)は、中性pHの緩衝液に浸してろ紙電気泳動を行うと負極側に移動した。
実験2: 0.001molのアミノ酸(X)を分解したところ、標準状態で44.8mlのアンモニアが発生した。
実験3: アミノ酸(X)の元素分析の結果は、炭素 45.5%、水素 9.1%、窒素 21.2%であった。また、ほかの実験結果よりアミノ酸(X)の分子内にメチル基は存在しないことが分かった。

問1 尿素の分子式(示性式)を解答欄に記せ。

問2 アミノ酸の一般的な構造を $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ とするとき、アミノ酸(X)のRに相当する構造(示性式)を解答欄に記せ。

昭和I模試より大的中!! (本試験 問題2)

模試の解説

3 【出題意図】

硫黄を中心とした出題である。硫黄の単体や化合物は、酸塩基反応と酸化還元反応の両方に深く関わり、各物質の反応性や性質についてしっかりと理解しておくことが重要である。今回は特に硫酸に焦点を当て、気体の実験室的製法や硫酸の工業的製法などをバランスよく配置した。昭和大学では無機化学はある元素を中心とした出題がよく見られ、硫黄も数回出題されている。この機会によく復習しておくこと。

「入試予想」も的中!

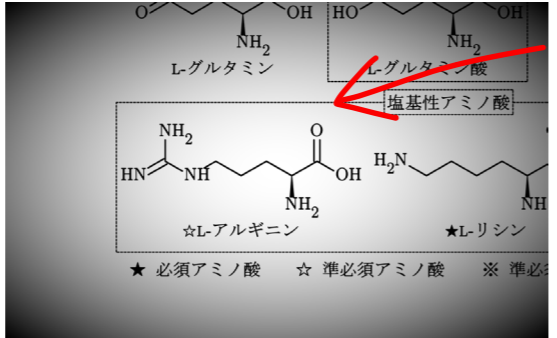
(3) 分野ごとの出題の特徴と対策 【無機化学】 非金属元素、金属元素ともにまんべんなく出題されている。また、周期表に関連して、植物を構成する元素が出題されたり、酸化物やオキソ酸について出題されたりすることも時々ある(2007年度1期の問題1、2013年度1期の問題4)。これは理論化学との融合問題ともいえる。また、同じ元素が数年経って出題されるということもあるので、過去問の研究が欠かせない。例えば、硫黄は2008年度II期の問題2、2012年度I期の問題4、2015年度II期の問題4に出題がある。2016年度は1期では無機化学の出題はなかった。

【有機化学】 典型的な脂肪族化合物や芳香族化合物の構造決定問題はコンスタントに出題されているので、多数演習して有機反応や構造、検出反応等を整理して定着させておきたい。定着させるだけでなく、問題ですぐに知識を引き出せるような状態しておかなければ勝負にならない。ヒドロキシ酸の名称と構造など、後回しになってしまってはならない。昭和大学医学部の問題では詳細で正確な知識がものをいう。それが生命線ともいえるのが、天然有機化合物で、脂質、糖類、アミノ酸・タンパク質、ATPやDNAなど生命活動に関する物質については、相当な知識量が必要である。また、ゴムやプラスチック、熱硬化性樹脂など、合成高分子化合物も侮れない。2016年度は糖尿病に関する問題が扱われ、糖類、アミノ酸、染料など、幅広い分野にまたがる問題が現れた。

冬期講習会テキスト7日目p.68

何と化合物(オルニチン)まで同一!

直前講習会テキストp.9



アルギニンの構造を学習!!

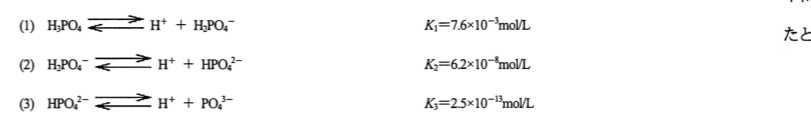
冬期講習会テキストから他にも大的中!! (本試験 問題3・4・5)

問題3 リン酸の電離平衡でほぼ同様!

冬期講習会テキスト1日目p.47~48

C-2 次の文章を読んで設問に答えよ。数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

生体にはリンを含む分子が多種類存在する。リン酸カルシウムは骨や歯の主成分であり、リン酸は核酸の構成成分でもある。また、リン酸とエステル結合したタンパク質は細胞内の情報伝達に関わることが知られている。リン酸は水に溶かすと次に示すように段階的に電離をする。



ここで、 K_1 、 K_2 、 K_3 はそれぞれの反応の25℃における平衡定数(電離定数)である。水素イオン濃度に対して水素イオン指数を $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$ と定義したように、平衡定数に関しても $\text{p}K = -\log_{10}K$ と定義すると、 $\text{p}K_1 = 2.1$ 、 $\text{p}K_2 = 7.2$ 、 $\text{p}K_3 = 12.6$ になる。

中性付近においては、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ や $[\text{HPO}_4^{2-}]$ に比べて、 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ や $[\text{PO}_4^{3-}]$ は低いので、3つの電離平衡の中で(2)の寄与だけを考えることができる。

問14 0.10mol/L NaH_2PO_4 水溶液 1.0L にNaOHを加えてpH=7.2の溶液を作りたい。何gのNaOHが必要か。有効数字2桁で求めよ。

問15 0.10mol/L NaH_2PO_4 水溶液 1.0L にNaOHを加えてpH=8.0の溶液を作った。この水溶液中に最も多く含まれるイオンは何か。以下の中から1つ選べ。水のイオン積は $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ である。Na⁺を除いて考えよ。

- A. H_2PO_4^-
- B. HPO_4^{2-}
- C. PO_4^{3-}
- D. H^+
- E. OH^-

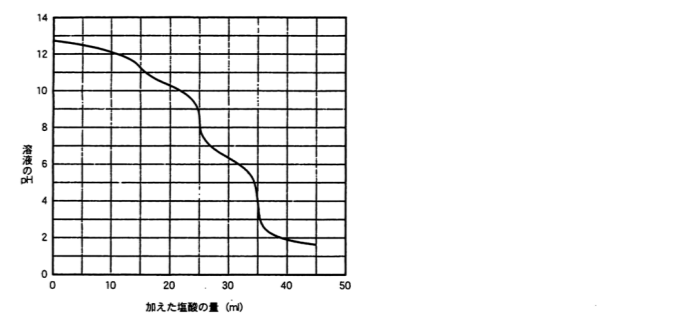
問題5 混合気体の計算は 解答のロジックが全く同じ!!

冬期講習会テキスト3日目p.63

問題4 二段滴定もバッチリ!

冬期講習会テキスト1日目p.44

B-1 二段滴定 滴定に関する以下の文章を読み、下の設問に答えなさい。炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを含む水溶液がある。この水溶液を、ビーカーに正確に25.0 ml はかりとり、0.100 mol/L の塩酸を、少量ずつ適下しながらpHの変化を調べ、滴定曲線を得た。滴定の際には、中和点が分かりやすいように、まずpH指示薬としてフェノールフタレインを少量入れ、色の変化が終わったところで、メチルオレンジを加えて、さらに滴定を続けた。結果は、グラフのようになった。



上記の水溶液 25.0 ml には、(1) 炭酸ナトリウムと、(2) 水酸化ナトリウムは、それぞれ何mg含まれていたか、有効数字3桁で答えなさい。

B-1 次の文を読み、下の問1~問7に答えよ。必要ならば、原子量はH=1.0、C=12.0、O=16.0を用いよ。また、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

天然ガスや都市ガスはメタン(CH_4)を主成分とする気体燃料であり、メタンが燃焼するときの化学反応式は次のように表される。

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ いま、体積 8.00L の耐熱・耐圧容器にメタンとジメチルエーテル(CH_3OCH_3)の混合気体が3.10g 入っている。これに標準状態の酸素 11.2L を加えた後、混合気体を完全燃焼させたところ、加えた酸素の1/2が消費された。

問1 ジメチルエーテルが燃焼するときの化学反応式を記せ。

問2 燃焼前の混合気体にはメタン a mol、ジメチルエーテル b mol が含まれていた。混合気体の質量 (g) を、a および b を用いて表せ。

問3 混合気体を完全燃焼させるために必要な酸素の物質質量 (mol) は、a および b を用いるとどのように表されるか。

問4 混合気体が完全燃焼した後、容器内に残っている気体の物質質量 (mol) は、a および b を用いるとどのように表されるか。ただし、燃焼によって生成した H_2O は液体であるものとする。

問5 混合気体に含まれていたメタンの物質質量 (a) およびジメチルエーテルの物質質量 (b) を求めよ。

昭和大学 医学部 I期

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

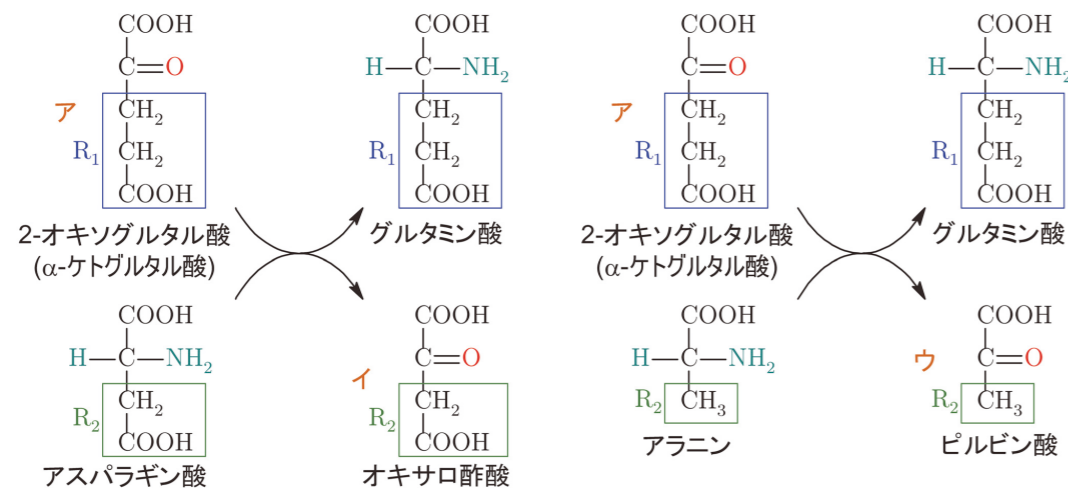
【化学 (解答)】

1

問 1 (答) 1: 尿素 2: 尿酸

問 2 以下については、右の「窒素代謝と尿素回路」を参照のこと。

先に図 B を考える。NAD⁺ は補酵素であるニコチンアミドアデニンジヌクレオチドの酸化型で、それが還元されて生じるのが NADH である。(3) は NAD⁺ により酸化されると同時にアミノ基が脱離する(酸化脱アミノ反応という)。右辺第 1 項の物質は図 A と同一で 2-オキソグルタル酸 (α-ケトグルタル酸) というが、逆に考えれば (3) はグルタミン酸 (Glu) と分かる。よって、図 A で生成するアミノ酸はグルタミン酸 (Glu) で、R₁ は CH₂CH₂COOH である。図 イ (オキサロ酢酸) と図 ウ (ピルビン酸) の構造を参照すれば、アミノ基転移反応は下図のようになっていることが理解できる。



(答) 3: Glu 4: Asp 5: Ala

【注】図 B の左辺の (4) は誤植で (3) と考えた。会場での訂正はなかった模様である。

問題文の「(4) のアミノ基がシトルリンの側鎖末端の酸素原子の位置に入り図 キ が合成され」という記述と、図 カ (シトルリン)・キ (アルギニノコハク酸) の構造式を考慮すると、(6) がアルギニン (Arg) と分かる。なお、図 ク はフマル酸で、その後に水が付加してリンゴ酸になり、それが NAD⁺ により酸化されるとオキサロ酢酸 (図 イ) を生じる。

(答) 6: Arg

問 3 図 オ はオルニチンという。IUPAC 置換命名法ではアミノ基よりもカルボキシ基を優先して命名する。カルボキシ基の C 原子が 1 位になることに注意すること (隣の 2 位が α 位になる)。

(答) 一般名: オルニチン IUPAC 名: 2,5-ジアミノペンタン酸

2

問 1 (答) 1: H₂S 3: CuS 8: SO₃

問 2 (答) 2: 酸 4: -2 5: 無 6: +4 7: 0 9: +6 10: 0 11: +2
【注】問題文に「語句を記せ」とあるが、値も含むと考えた。

問 3 (答) CuSO₄・SO₂ (順不同)

問 4 (答) 4 FeS₂, 2 Fe₂O₃ (この順で)

問 5 (答) FeSO₄

問 6 FeS₂ に含まれる S は最終的に全て H₂SO₄ になるので、必要な H₂SO₄ の物質量に対して $\frac{1}{2}$ 倍の物質量の FeS₂ が必要である。以下では、途中 2 桁で計算すれば十分である。

$$1 \text{ kg} \times \frac{98.0}{100} \times \frac{1}{98.1 \text{ g/mol}} \times \frac{1}{2} \times 120.1 \text{ g/mol} = 0.6 \text{ kg} \quad \dots (\text{答})$$

3

問 1 (答) ヒドロキシアパタイト

問 2 (答) 2 Ca₃(PO₄)₂, 10 CO (この順で)

問 3 (答) P₄O₁₀

問 4 (答) +5

問 5 (答) P₄O₁₀ + 6 H₂O → 4 H₃PO₄

問 6 C = 0.10 mol/L とする。水およびリン酸の第 1 段階の電離がわずかであると仮定して近似式を用いると、

$$[\text{H}^+] \cong \sqrt{K_1 C} = \sqrt{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0.10 \text{ mol/L}} = 2\sqrt{2} \times 10^{-2} \text{ mol/L} \ll C$$

となるので近似は妥当でないことが分かる。ただし、リン酸の第 2 段階および第 3 段階の電離は無視してよい。この場合、[H₂PO₄⁻] ≅ [H⁺] と近似できるので、C ≅ [H₃PO₄] + [H₂PO₄⁻] ≅ [H₃PO₄] + [H⁺] の関係も用いると、[H⁺] に関する二次方程式が得られる。

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

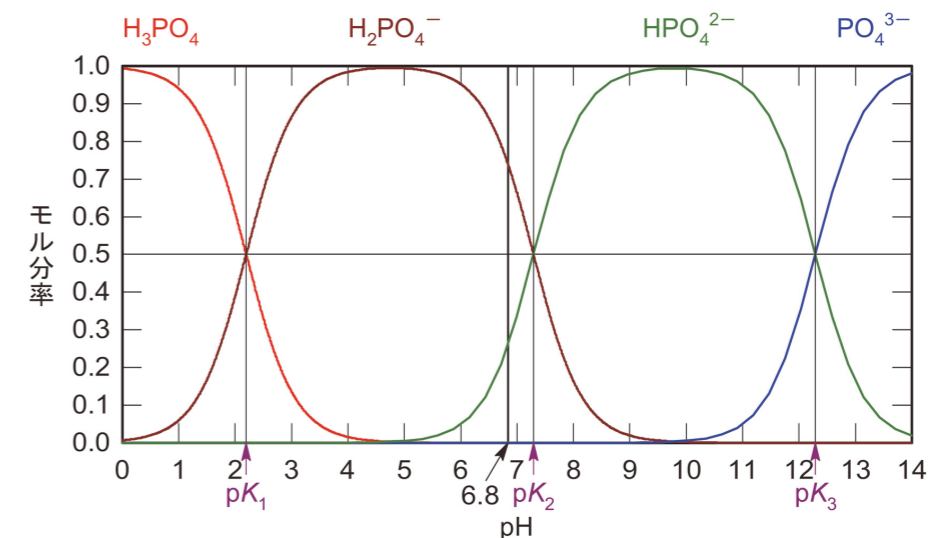
$$0 = [\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] - K_1 C$$

$$0 = [\text{H}^+]^2 + 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times [\text{H}^+] - 8.0 \times 10^{-4} (\text{mol/L})^2$$

[H⁺] > 0 を考慮して二次方程式を解くと、[H⁺] は次のように求まる。

$$[\text{H}^+] = \left(-4.0 \times 10^{-3} + \sqrt{816} \times 10^{-3} \right) \text{ mol/L} \\ = \left(-4.0 + 4\sqrt{3} \times \sqrt{17} \right) \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \dots (\text{答})$$

問 7 K₁ = 8.0 × 10⁻³ mol/L より pK₁ = 3 - log 8.0 = 2.1, K₂ = 6.3 × 10⁻⁸ mol/L ≅ 64 × 10⁻⁹ mol/L より pK₂ ≅ 9 - log 64 = 7.2, K₃ = 4.0 × 10⁻¹³ mol/L より pK₃ = 13 - log 4.0 = 12.4 となる。下図を参照すれば分かるように、pH = 6.8 では H₂PO₄⁻ が最も多く存在し、次いで HPO₄²⁻ が存在する。H₃PO₄ と PO₄³⁻ は極微量なので無視できる。



K_2 についての質量作用の法則から、求める割合は次のようになる。

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$
$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = \frac{6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}} = \frac{63}{160}$$
$$\therefore \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]}$$
$$= \frac{63}{160 + 63} \times 100 \% = 28 \% \quad \dots (\text{答})$$

4

問 1 (答) 第 1 中和点まで: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$

第 2 中和点まで: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

【注】問題文の「第 1 中和点, 第 2 中和点で生じた反応」は「第 1 中和点まで, およびそこから第 2 中和点までで生じた反応」と解釈した。

問 2 (答) 第 1 中和点: フェノールフタレイン 第 2 中和点: メチルオレンジ

問 3 Na_2CO_3 を 2 段階中和するのに必要な塩酸は 10 mL ずつと分かる。求めるモル濃度を $x \text{ mol/L}$ とすると, 次の当量関係が成り立つ。

$$0.10 \text{ mol/L} \times 10 \text{ mL} \times 1 \text{ 価} = x \text{ mol/L} \times 20 \text{ mL} \times 1 \text{ 価}$$

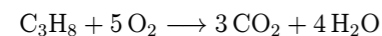
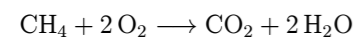
$$\therefore x \text{ mol/L} = 0.050 \text{ mol/L} \quad \dots (\text{答})$$

問 4 NaOH の中和に要した塩酸の体積は $(30 - 10) \text{ mL} = 20 \text{ mL}$ なので, 求める NaOH のモル濃度は Na_2CO_3 のモル濃度の 2 倍である。

(答) 0.10 mol/L

5

問 1 メタンとプロパンの完全燃焼は, それぞれ次のように表せる。



CH_4 の物質量を $x \text{ mol}$, C_3H_8 の物質量を $y \text{ mol}$ とすると, 得られた CO_2 と H_2O の物質量比について, 次の関係が成り立つ。

$$(x + 3y) : (2x + 4y) = 3 : 5$$

$$\therefore x : y = 3 : 1 \quad \dots (\text{答})$$

問 2 問 1 の結果および混合気体の質量より, x と y が求まる。

$$16.0 \text{ g/mol} \times x \text{ mol} + 44.0 \text{ g/mol} \times y \text{ mol} = 46 \text{ g}$$

$$\therefore x \text{ mol} = 1.5 \text{ mol}, \quad y \text{ mol} = 0.50 \text{ mol}$$

よって, 求める CH_4 の質量は次のようになる。

$$16.0 \text{ g/mol} \times 1.5 \text{ mol} = 24 \text{ g} \quad \dots (\text{答})$$

問 3 生成した CO_2 の物質量は $(x + 3y) \text{ mol} = 3.0 \text{ mol}$ であるから, 求める質量は次のようになる。

$$44.0 \text{ g/mol} \times 3.0 \text{ mol} = 132 \text{ g} \quad \dots (\text{答})$$

問 4 求める C_3H_8 の燃焼熱を $z \text{ kJ/mol}$ とすると, 燃焼で生じた熱量について, 次の関係が成り立つ。

$$891 \text{ kJ/mol} \times 1.5 \text{ mol} + z \text{ kJ/mol} \times 0.50 \text{ mol} = 2446 \text{ kJ}$$

$$\therefore z \text{ kJ/mol} = 2219 \text{ kJ/mol} \quad \dots (\text{答})$$

【化学（講評）】

基本的・標準的な問題を中心として, 一部に細かい知識を要求するという例年通りの形式を踏襲している。予想通りの出題といえるだろう。YMS の授業で扱った内容ばかりであった。

① はいかにも昭和大学らしい問題で, 窒素代謝と尿素回路について問われている。昨年もアミノ酸の代謝について出題された。明らかに生物選択者が有利ではあるが, 物理選択者でも与えられた構造式を比較することによって乗り切れる。YMS の直前講習では全 20 種類のアミノ酸について詳しく扱っているので, 略号やアルギニンの構造に関する知識を問われても問題なかっただろう。IUPAC 置換命名法も授業で練習した成果が出たのではないか。オルニチンは何と YMS の冬期講習で扱った!

② は平易でありミスは許されない。YMS の昭和 I 期直前模試で硫黄に関する問題を出題し大的中! また, 無機化学では特に硫黄が過去によく出題されていることは YMS の「入試予想」および直前講習でも指摘した。

③ はリンに関する問題で, YMS の冬期講習でやった内容である。 リン酸の電離については先日の日本医科大でも出題された。YMS の「日本医科大解答速報」では詳細な解説を付けていたので, それを用いてしっかりと復習していた人はできただろう。

④ は典型的で平易な二段滴定ですぐ解ける。本年度はすでに順天堂大や杏林大でも出題されている。

⑤ もよくある混合気体の燃焼であるが, YMS の冬期講習でほとんど同じ形式の問題を演習したので, 受講生は非常に安心できたのではないだろうか。

全体的に見ると, ② ~ ⑤ についてはミスが許されないレベルであるが, ③ の 問 1 およびリン酸水溶液の計算は差が付く可能性がある。その上で ① がどれだけ取れるかの勝負となる。90 % の得点率があれば安心だろう。

YMS 勝利への大逆転講座

医大別直前講習会

申し込み受付中!

二次試験対策講座

申し込み受付中!

慈恵最終
2/3(金)

日大最終
2/6(月)

順天堂^般_地
1/26(木)17:45~

日医^前
1/31(火)17:45~

昭和^I_般
2/2(木)17:45~

医学部専門予備校

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。

YMS TEL 03-3370-0410

www.yms.ne.jp

東京都渋谷区代々木1-37-14

窒素代謝と尿素回路

【注】カルボキシ基は電離形で描いている。

