

# YMS 解答速報 2019年度

## 日本医科大学前<sup>期</sup>

YMS HPにも  
掲載中!  
  
<https://yms.ne.jp/>

### 【化学（解答）】

[I]

問 1 銅の電解精錬では、銀や金がイオン化しない程度の低電圧で電気分解するため、イオン化傾向が銅より大きい不純物金属はイオン化するが、イオン化傾向が銅より小さい不純物金属は単体のまま陽極泥として沈殿する。真鍮は銅と亜鉛の合金であり、その試料が希サ水溶液と反応して溶けているので、希硝酸を用いたと分かる。また、硝酸は揮発性酸なので、加熱して追い出されたという記述とも合致する。

(答) ア : CuFeS<sub>2</sub> イ : 陰 ウ : 陽 エ : CuSO<sub>4</sub> オ : Zn, Fe, Ni カ : Au, Ag キ : Ag ク : Ni  
ケ : COD コ : 化学的酸素要求量 サ : HNO<sub>3</sub> シ : メスフラスコ

問 2 (解答例) 高温ほど金属格子を構成する原子の熱運動が激しくなり、自由電子の流れが妨げられやすくなるため。

問 3 (答) 延性

問 4 以下において、化学種 X の物質量を n(X) と表す。(3) 式の反応において、I<sup>-</sup> は過剰量存在すると考えられるので、Cu<sup>2+</sup> は全て反応し、物質量が  $n(I_3^-) = \frac{1}{2}n(Cu^{2+})$  の I<sub>3</sub><sup>-</sup> が生成する。その後、生成した I<sub>3</sub><sup>-</sup> を S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> により定量している。

$$n(I_3^-) = 0.100 \text{ mol/L} \times 20.0 \text{ mL} \left|_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ (mmol)}} \right. \times \frac{2}{2} \left|_{\text{e}^- \text{ (mmol)}} \right. \times \frac{1}{2} \left|_{\text{I}_3^- \text{ (mmol)}} \right. = 1.00 \text{ mmol} \quad (\text{A})$$

$$\therefore n(Cu^{2+}) = 2n(I_3^-) = 2 \times 1.00 \text{ mmol} = 2.00 \text{ mmol} \quad (\text{B})$$

なお、加えた KI の物質量は

$$n(KI) = \frac{2.49 \text{ g}}{166 \text{ g/mol}} = 0.0150 \text{ mol} = 15.0 \text{ mmol} \quad (\text{C})$$

なので過剰量であることが確かめられる。よって、真鍮試料 1.20 g 中の銅の物質量は

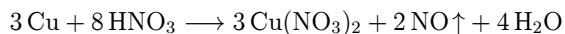
$$2.00 \text{ mmol} \left|_{\text{Cu}^{2+} \text{ (mmol)}} \right. \times 1 \left|_{\text{Cu} \text{ (mmol)}} \right. \times \frac{100 \text{ mL}}{15.0 \text{ mL}} \left|_{\text{初めの試料中の Cu (mmol)}} \right. = \frac{40}{3} \text{ mmol}$$

となるので、求める銅含有率は次のようになる。

$$\frac{\frac{40}{3} \times 10^{-3} \text{ mol} \times 63.5 \text{ g/mol}}{1.20 \text{ g}} \times 100 \% = 70.6 \% \quad \dots \text{(答)}$$

問 5 (解答例) ヨウ素の試薬をビーカーに入れ、その上に冷水を入れた丸底フラスコを置く。ビーカーを加熱していくと、ヨウ素は昇華して気体のヨウ素が生成するが、丸底フラスコに触れると冷却され、丸底フラスコの底部に付着する。一方、塩素と臭素も揮発するが、冷却されても固体にはならないのでヨウ素と分離できる。

問 6 下線部 (e) で生じる気体には亜鉛と水素イオンの反応による水素も含まれるが、銅と希硝酸の反応では水素は発生せず一酸化窒素が生成する。



(答) NO

問 7 (3') 式の平衡定数を  $K$  とすると、質量作用の法則より、

$$K = \frac{[\text{Cu}^+]^2[\text{I}_3^-]}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{I}^-]^3} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}^{-2} \quad (\text{D})$$

と表せる。CuI の溶解度積に関しては、問題文にあるように

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-] = 1.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^2 \quad (\text{E})$$

である。また、I の物質収支条件より、(C) 式も用いて

$$3n(\text{I}_3^-) + n(\text{I}^-) + n(\text{CuI}) = 15.0 \text{ mmol} \quad (\text{F})$$

となる。Cu については、(B) 式の 2.00 mmol の  $\text{Cu}^{2+}$  の大部分が CuI に変化していることを考慮すると、

$$n(\text{CuI}) \approx 2.00 \text{ mmol} \quad (\text{G})$$

と近似できる。よって、(A), (F), (G) 式より、

$$n(\text{I}^-) = 10.0 \text{ mmol}$$

となっていることが分かる。次に、(D) および (E) 式より  $[\text{Cu}^+]$  を消去する。

$$\frac{K_{\text{sp}}^2}{K} = ([\text{Cu}^+][\text{I}^-])^2 \times \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{I}^-]^3}{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{I}_3^-]} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{I}^-]^5}{[\text{I}_3^-]}$$

$$\therefore [\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{I}^-]^2} \sqrt{\frac{[\text{I}_3^-]}{K[\text{I}^-]}} \quad (\text{H})$$

ここで  $[\text{I}_3^-] = \frac{1.00 \text{ mmol}}{15.0 \text{ mL}} = \frac{1}{15} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{I}^-] = \frac{10.0 \text{ mmol}}{15.0 \text{ mL}} = \frac{2}{3} \text{ mol/L}$  であるから、これらの値と (D) および (E) 式の値を (H) 式に代入して  $[\text{Cu}^{2+}]$  が求められる。

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^2}{\left(\frac{2}{3} \text{ mol/L}\right)^2} \sqrt{\frac{\frac{1}{15} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}^{-2} \times \frac{2}{3} \text{ mol/L}}} \\ = \frac{9}{4} \times 10^{-6} \text{ mol/L} = 2.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad \dots \text{(答)}$$

なお、この結果より、

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{9}{4} \times 10^{-6} \text{ mol/L} \times 15.0 \text{ mL} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mmol} \ll 2.00 \text{ mmol}$$

であるから、近似が妥当であったことが確認できる。

問 8 (解答例) らせん構造の割合がアミロースより少ないアミロペクチンを多く含むデンプンを用いると、ヨウ素デンプン反応の呈色が赤味を帯びる。

問 9 10.0 % が分解したチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いたときの滴下量を  $x \text{ mL}$  とすると、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  の物質量について、次の関係が成り立つ。

$$0.100 \text{ mol/L} \times \frac{100 - 10.0}{100} \times x \text{ mL} = 0.100 \text{ mol/L} \times 20.0 \text{ mL}$$

$$\therefore x \text{ mL} = 22.2 \text{ mL}$$

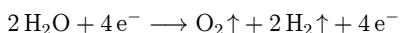
よって、滴下量の違いは次のようになる。

$$(22.2 - 20.0) \text{ mL} = +2.2 \text{ mL} \quad \dots \text{(答)}$$

## [II]

問 1 (答) 陽極 :  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  陰極 :  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

問 2 問 1 の式をまとめると、次のように水の電気分解と同じになる ( $\text{e}^-$  をあえて残している)。



よって、流れた  $\text{e}^-$  の物質量は、

$$0.0450 \text{ mol} \times \frac{4}{3} = 0.0600 \text{ mol} = 60.0 \text{ mmol}$$

となるので、求める時間を  $x$  分とすると、次のようになる。

$$0.500 \text{ A} \times 60x \text{ s} = 0.0600 \text{ mol} \times 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

$$\therefore x \text{ 分} = 193 \text{ 分} \quad \dots \text{(答)}$$

問 3 電解装置の図において、電圧をかけた結果として陽イオンは左向きに、陰イオンは右向きに移動しようとする。有色のイオンは区画 4 にあった青色の  $\text{Cu}^{2+}$  のみであるが、陽イオン交換膜を透過して区画 3 に流入する。  
(答) 区画 1 : 無色 区画 2 : 無色 区画 3 : 青色 区画 4 : 青色 区画 5 : 無色

問 4 どんな場合でも水溶液全体では電荷は 0 になる。区画 5 からは  $e^-$  が 60.0 mmol 流出したので、区画 4 から区画 5 に  $\text{SO}_4^{2-}$  が 30.0 mmol 移動する ( $\text{SO}_4^{2-}$  は 2 倍であることに注意する)。その結果、区画 4 から区画 3 には  $\text{Cu}^{2+}$  が 30.0 mmol 移動することが分かる。よって、求めるモル濃度は次のようになる。

$$\frac{0.100 \text{ mol/L} \times 500 \text{ mL} - 30.0 \text{ mmol}}{500 \text{ mL}} = 4.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad \dots \text{(答)}$$

問 5 区画 5 の  $[\text{H}^+]$ 、および区画 1 の  $[\text{OH}^-]$  は、それぞれ

$$[\text{H}^+] = \frac{0.0200 \text{ mol/L} \times 250 \text{ mL} \times 2 \text{ 倍} + 60.0 \text{ mL} \times \frac{4}{4}}{250 \text{ mL}} = 0.280 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{60.0 \text{ mmol} \times \frac{2}{2}}{250 \text{ mL}} = 0.240 \text{ mol/L}$$

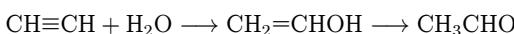
となっている。求める滴定量を  $y \text{ mL}$  とすると、次の関係が成り立つ。

$$0.280 \text{ mol/L} \times 10.0 \text{ mL} = 0.240 \text{ mol/L} \times y \text{ mL}$$

$$\therefore y \text{ mL} = 11.7 \text{ mL} \quad \dots \text{(答)}$$

### [III]

問 1  $\text{C}=\text{C}$  に  $-\text{OH}$  が直接結合した構造（エノール体）は不安定で、カルボニル化合物に異性化する。

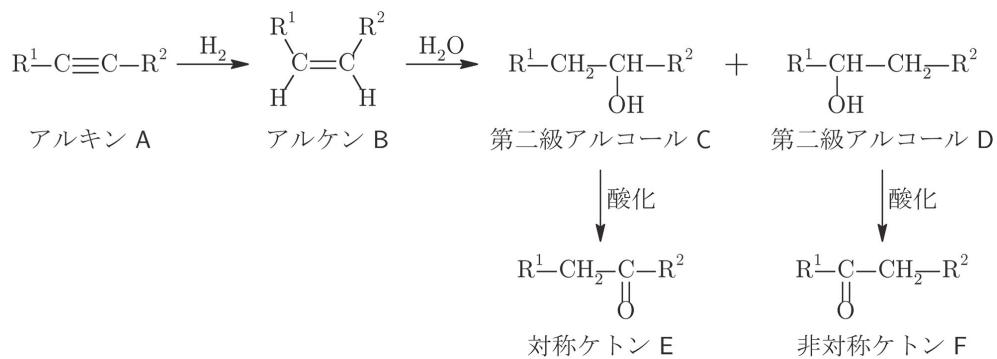


(答) ア : ビニルアルコール イ : アセトアルデヒド

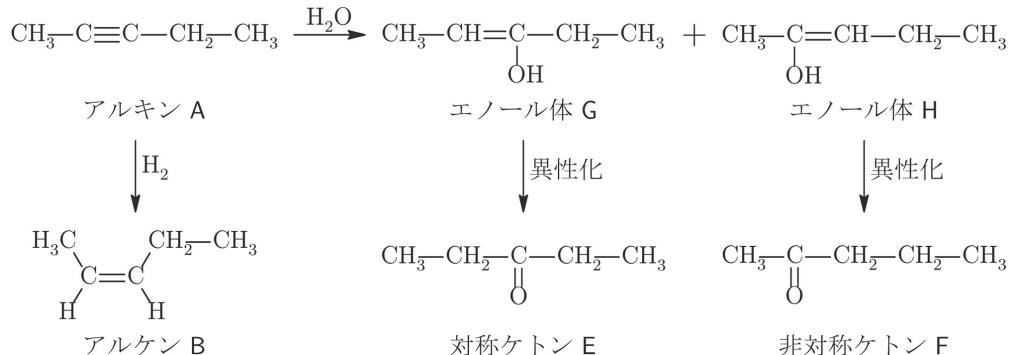
問 2 ヨードホルム反応を示すアルコールの構造は  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$  である。

(答) (か)

問 3 次図のように、アルケン B に水を付加すると、 $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$  であれば 2 種類のアルコールが生成物として考えられる。



まず、第二級アルコールあるいはケトンという記述から、 $\text{R}^1$  や  $\text{R}^2$  は水素ではない。また、アルコール D がヨードホルム反応を示すので、 $\text{R}^1$  は  $\text{CH}_3$  と決まり、ケトン E が対称なので、 $\text{R}^2$  が  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  と分かる。以上より、アルキン A は 2-ペンチンであり、それに対する水の付加反応およびアルケン B は次のようになる。

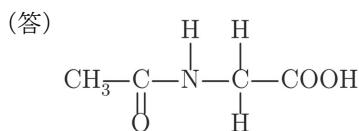


(答) 上図参照。

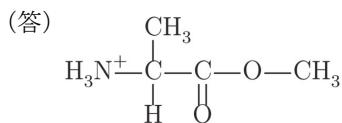
問 4 (答) ケトン F 問 5・問 6 (答) 上図参照。

[IV]

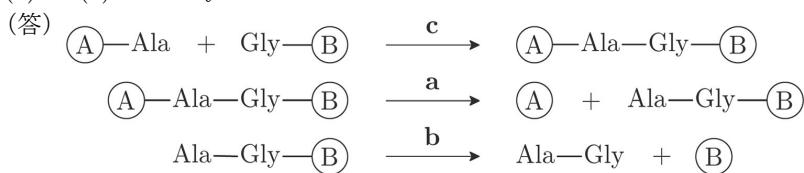
問 1 グリシンのアミノ基がアセチル化される。



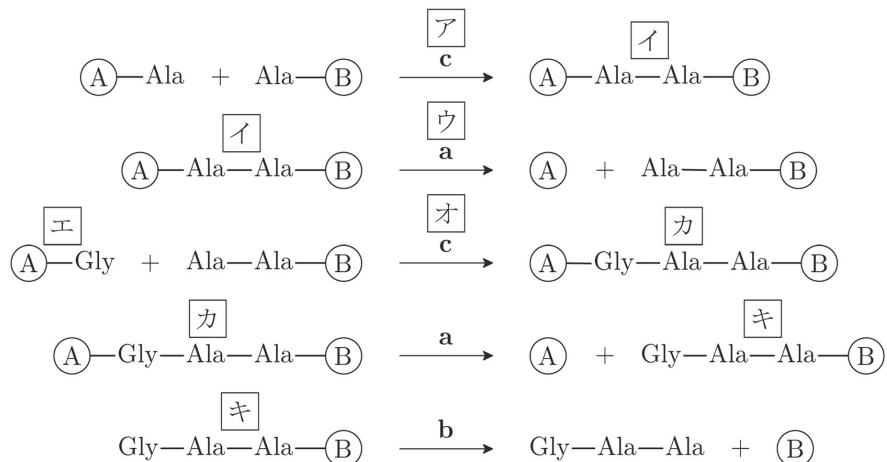
問 2 アラニンのカルボキシ基がメチルエステル化され、酸性条件なのでアミノ基は電離する。



問 3 (3) ~ (5) 式で Gly と Ala を入れ替えばよい。



問 4 以下のように合成すればよい。



(答) 上図参照。

問 5 硫黄原子を含むペプチドで陽性となる硫黄反応であり、黒色の PbS が沈殿する。

(答) PbS

問 6 ペプチド P は 5 個のアミノ酸が脱水縮合したペントペプチドであるから、ペプチド ① ~ ④ はジペプチドかトリペプチドに限られる。よって、酵素 X および Y が切断するペプチド結合は、2 番目か 3 番目である。次に、電気泳動の実験より、ペプチド ① と ③ の側鎖には正電荷を帯びた部分があるので塩基性アミノ酸の Lys を含む。一方、ペプチド ② と ④ の側鎖には負電荷を帯びた部分があるので酸性アミノ酸の Glu を含む。ペプチド ② と ④ には Cys が含まれるので、ペプチド P の C 末端側の 2 個は Glu と Cys となる（配列は定まらない）。酵素 X の作用の仕方からペプチド ① の C 末端は Phe であり、Ala-Lys-Phe と決定する。ペプチド ③ は Ala-Lys である。以上より、ペプチド ① と ④ がトリペプチドでビウレット反応に陽性、ペプチド ② と ③ がジペプチドでビウレット反応に陰性となる。

(答) ①・④

問 7 Phe を含むペプチドがキサントプロテイン反応に陽性である。

(答) ①・④

問 8 (答) Ala-Lys-Phe

## 【化学（講評）】

昨年度に続き、取り組みやすい問題が増えた。ただし、例年通り、設問によって難易度に大きな差があった。時間的に完答は厳しいので、問題の取捨選択が重要である。

[I] は銅を主体とした問題で、無機化学としては電解精錬や単体の性質、および合金に関する知識が問われた。真鍮試料中の銅の定量が主題の計算問題は、酸化還元滴定に習熟していないと解答は容易でない。

[II] はイオン交換膜を 4 枚使った設定が目新しいが、問われていることは基本的である。できれば完答を目指したい。

[III] は平易であり、完答は必須である。

[IV] はペプチドの合成に保護基を利用するという凝った設定であるが、実は問題文に沿ってやっていけば何も難しいことはなかった。アミノ酸配列の決定では、電気泳動の実験結果の解釈が大きなポイントである。アミノ酸やペプチドの帯電の仕方と pH との関係について理解を深めておくこと。

[I] は問 7 は難度が高く解答時間もかかるので手を付けない方が無難である。問 4 はしっかり取りたい。[II] ~ [IV] は得点率にして 8 割を切ってはいけないだろう。[I] で 6 割取るとして、全体で 75 % 得点できれば十分であろう。