

YMS 2018年度 解答速報

日本大学医学部 A方式



解答速報はYMS HP <http://www.ym.s.ne.jp/> にも掲載しています

【化学（解答）】

1

ア 問 1 図 2 のジクロロシクロプロパンは 1,2-ジクロロシクロプロパンのことである。シス形には分子内対称面があるため異性体はなく 1 種類しかない（メソ体という）。これに対して、トランス形は互いに鏡像関係にある異性体が 1 組存在する。
(答) 1 ③

イ 問 2 気体の秤量をしているので、排除された窒素の質量の減少を考慮する浮力の補正を行う必要がある。注射器の体積が x mL のとき、排除された窒素の質量は状態方程式より

$$\frac{100 \text{ kPa} \times x \text{ mL}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}} \times 28.0 \text{ g/mol} = 1.12x \text{ mg}$$

となるので、表 1 において注射器に入っている気体の質量を補正すると、それぞれ

$$\begin{aligned} \text{プロパン} & (193 + 1.12 \times 300) \text{ mg} = 529 \text{ mg} \\ \text{ブタン} & (361 + 1.12 \times 310) \text{ mg} = 708 \text{ mg} \\ \text{炭化水素 A} & (505 + 1.12 \times 320) \text{ mg} = 863 \text{ mg} \end{aligned}$$

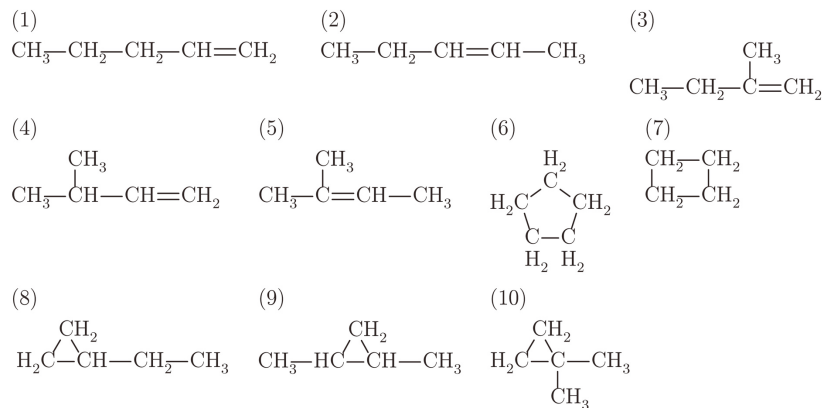
となる。炭化水素 A の分子量を y とすると、状態方程式より次のように求まる。

$$100 \text{ kPa} \times 320 \text{ mg} = \frac{863 \text{ mg}}{y \text{ g/mol}} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 320 \text{ K}$$

$$\therefore y = 71.7$$

以降の文章から、炭化水素 A はアルケンと考えられるので、この分子量に最も近いのは C_5H_{10} （分子量 70）である。
(答) 2 ⑩ 3 ⑥ 4 ① 5 ⑩

問 3 C_5H_{10} には次の 10 種類の構造異性体がある。



(答) 6 ⑩

問 4 上記の 10 種類のうち、幾何異性体があるのは (2) と (9) の 2 種類である。

(答) 7 ②

【注】問 3 で答えた構造異性体の中で何種類あるかが問われていると考えた。

問 5 オゾン分解生成物がヨードホルム反応を示すのは (2), (3), (5) の 3 種類であり、生成物に関して (2) ではアセトアルデヒド, (3) ではエチルメチルケトン, (5) ではアセトンとアセトアルデヒドが陽性となる。

(答) 8 ④

2

ア 問 1 エタノールについて、蒸気圧が標準大気圧になる温度を読むと $351 \text{ K} = 78^\circ\text{C}$ である。

(答) 9 ①

問 2 水蒸気を飽和させた空気各成分の分圧は、

$$\text{H}_2\text{O} : 27 \text{ kPa}, \quad \text{O}_2 : (101 - 27) \text{ kPa} \times 0.20 = 14.8 \text{ kPa}, \quad \text{N}_2 : (101 - 27) \text{ kPa} \times 0.80 = 59.2 \text{ kPa}$$

エタノール蒸気を飽和させた空気各成分の分圧は、

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : 65 \text{ kPa}, \quad \text{O}_2 : (101 - 65) \text{ kPa} \times 0.20 = 7.6 \text{ kPa}, \quad \text{N}_2 : (101 - 65) \text{ kPa} \times 0.80 = 30.4 \text{ kPa}$$

となる。これらの分圧比はモル比に等しいので、平均分子量はそれぞれ

$$\begin{aligned} 18.0 \times \frac{27 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} + 32.0 \times \frac{14.8 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} + 28.0 \times \frac{59.2 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} &= \frac{2617}{101} \\ 46.0 \times \frac{65 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} + 32.0 \times \frac{7.6 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} + 28.0 \times \frac{30.4 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} &= \frac{4084}{101} \end{aligned}$$

と計算できる。状態方程式より、密度はそれぞれ次のようになる（途中の計算は 2 桁も取れば十分である）。

$$\frac{101 \text{ kPa} \times \frac{2617}{101} \text{ g/mol}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 340 \text{ K}} = 0.9 \text{ g/L}$$

$$\frac{101 \text{ kPa} \times \frac{4084}{101} \text{ g/mol}}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 340 \text{ K}} = 1.4 \text{ g/L}$$

(答) 10 ③ 11 ⑧

イ 問 3 冷却水は必ず下の方から流し、冷却管の中に冷水が貯まった状態にする。

(答) 12 ⑤

問 4 まず、装置内を密閉しないことが大切である。よって、②, ④, ⑤ は不適である。圧力が適度に逃げるように脱脂綿を用いるとよい。① では乾燥ができない。エタノールに含まれる水蒸気を除去するためには乾燥剤を用いればよいが、③ ではエタノールと濃硫酸が混ざってしまう。⑥ のようにするのがよい。

(答) 13 ⑥

【注】 CaCl_2 は中性の乾燥剤であるが、アンモニアとエタノールを吸収する性質があることに注意する。⑥ では揮発したエタノール蒸気が CaCl_2 に吸収されるが、液体はフラスコに残るので問題ない。

3

問 1 質量作用の法則より、(3) 式～(5) 式は次のように表せる。

$$K_f = \frac{[\text{MX}_n]}{[\text{M}^{n+}][\text{X}^-]^n} \quad \dots (3), \quad K_{d1} = \frac{[(\text{HX})_o]}{[\text{HX}]} \quad \dots (4), \quad K_{d2} = \frac{[(\text{MX}_n)_o]}{[\text{MX}_n]} \quad \dots (5)$$

(2) 式と (4) 式から $[\text{HX}]$ を消去し、(3) 式と (5) 式から $[\text{MX}_n]$ を消去すると、

$$\frac{K_{d1}}{K_a} = \frac{[(\text{HX})_o]}{[\text{H}^+][\text{X}^-]}, \quad K_f K_{d2} = \frac{[(\text{MX}_n)_o]}{[\text{M}^{n+}][\text{X}^-]^n}$$

となるので、 K_{ex} は次のように表せる。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[(\text{MX}_n)_o][\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}][(\text{HX})_o]^n} = K_f K_{d2} [\text{X}^-]^n \cdot \left(\frac{K_a}{K_{d1} [\text{X}^-]^n} \right)^n = K_f K_{d2} \cdot \left(\frac{K_a}{K_{d1}} \right)^n \quad \dots (6)$$

14 ③ 15 ③ 16 ① 17 ⑤

問 2 題意より、 D は次のように表せる。これは水層中の $[\text{MX}_n]$ を無視したものと考えられる（通常、これを分配比という）。なお、 K_{d1} や K_{d2} は分配定数というのが一般的である。

$$D = \frac{[(\text{MX}_n)_\text{o}]}{[\text{M}^{n+}]}$$

(6) 式より、 D は次のようになる。

$$D = K_{\text{ex}} \left\{ \frac{[(\text{HX})_\text{o}]}{[\text{H}^+]} \right\}^n = K_{\text{f}} K_{\text{d2}} \cdot \left(\frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{d1}}} \right)^n \cdot \left\{ \frac{[(\text{HX})_\text{o}]}{[\text{H}^+]} \right\}^n$$

ア 誤りである。pH が小さいほど、 $[\text{H}^+]$ は大きくなるので D は小さくなる。

イ 正しい。 $[(\text{HX})_\text{o}]$ が高くなるほど、 D は大きくなる。

ウ 正しい。 K_{f} が大きいほど K_{ex} が大きくなり、 D も大きくなる。

エ 誤りである。 K_{a} が大きいほど K_{ex} が大きくなり、 D も大きくなる。

オ 誤りである。生成する錯体の有機層への分配比は $K_{\text{f}} K_{\text{d2}}$ で考えればよい。これが低いほど、 K_{ex} は小さくなり、 D も小さくなる。

カ 正しい。配位子の水への分配比は $\frac{K_{\text{a}}}{K_{\text{d1}}}$ で考えればよい。これが高いほど、 K_{ex} は大きくなり、 D も大きくなる。

キ 正しい。生成する錯体の有機層への分配比 $K_{\text{f}} K_{\text{d2}}$ と配位子の有機層への分配比 $\frac{K_{\text{d1}}}{K_{\text{a}}}$ がともに 1 より大きい場合、 $D = \frac{K_{\text{f}} K_{\text{d2}}}{\left(\frac{K_{\text{d1}}}{K_{\text{a}}} \right)^n} \cdot \left\{ \frac{[(\text{HX})_\text{o}]}{[\text{H}^+]} \right\}^n$ を考慮すると、後者の方が D に与える影響の大きいことが分かる。

(答) 18 ⑨

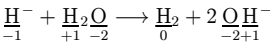
4

問 1 水素は 1 族元素でアルカリ金属の上に位置するが、後 1 個電子が入れば希ガスのヘリウムと同じ電子配置になるという点で 17 族のハロゲンと似ている。
(答) 19 ①

問 2 H 原子が 1 個電子を失うと H^+ が、H が 1 個電子を取り入れると H^- が生じる。
(答) 20 ①

問 3 13 族元素から 17 族元素全体に該当するのは典型元素しかない。これらの水素化合物は分子性であり、分子間力は弱いため揮発性である。
(答) 21 ①

問 4 イオン結晶の NaCl では、 Na^+ だけで見ると面心立方格子の配置をしており、 Cl^- も同様である。金属の水素化合物中に存在する H^- は、水中で次のように反応する。なお、下線の下の数値は酸化数を表す。



H^- は H_2O から H^+ を受け取っているのでブレンステッドの定義によれば塩基といえる。

(答) 22 ⑦

問 5 一般に、分子量が大きいほど分子のサイズが大きくなり、分子間力は強くなる。その結果、沸点は高くなる。 NH_3 、 H_2O 、 HF の場合、分子間に水素結合を形成できるため、沸点が分子量から予測される値よりはるかに高い。
(答) 23 ①

問 6 H^- は水中で H^+ に電子を渡して H_2 を生成しているので還元剤といえる。このとき、 H^- は酸化されている。
(答) 24 ②

問 7 パラジウムは面心立方格子なので、 $\text{PdH}_{0.60}$ の単位格子当たりでは、Pd が $1 \times 4 = 4$ 個、H が $0.60 \times 4 = 2.4$ 個存在する。よって、単位格子（という容器）の中に水素分子 H_2 としては $\frac{2.4}{2} = 1.2$ 個含まれることになるので、求める圧力は次のように計算できる。なお、 $1 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ dm}$ 、 $1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L}$ に注意する。

$$\frac{\frac{1.2 \text{ 個}}{6.02 \times 10^{23} \text{ 個/mol}} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 450 \text{ K}}{(0.40 \times 10^{-8} \text{ dm})^3} = 1.2 \times 10^8 \text{ Pa}$$

(答) 25 ⑤

【注】問題冊子のどこにもアボガドロ定数が与えられていないので $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ とした。これは不備である。

5

問 1 脂肪酸 A の分子量を x とすると、凝固点降下度の測定結果より次の関係が成り立つ。A が二量体となっていることに注意する。

$$0.500 \text{ K} = 5.12 \text{ K/kg/mol} \times \frac{5.55 \text{ g}}{2x \text{ g/mol}} \times \frac{1}{0.100 \text{ kg}}$$

$$\therefore x = 284$$

表 2 より、A は飽和脂肪酸と分かる。直鎖という条件と分子量から、A はステアリン酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ と決まる。B ～ E は不飽和脂肪酸で、不飽和結合 $\text{C}=\text{C}$ を、それぞれ 1, 2, 3, 3 個持つと分かる。これらに水素を付加させると A を生じたことから、それぞれ $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ である。F は中性なのでアルデヒドであり、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ （分子量 142）となる。よって、G はアルデヒド酸で $\text{OHC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ （分子量 172）と決まり、その分子式は $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ となる。
(答) 26 ② 27 ⑧ 28 ④ 29 ⑨ 30 ① 31 ⑥ 32 ③

問 2 D は $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ （分子量 278）なので、D のみから構成される油脂の分子量は $890 - 2 \times 3 \times 3 = 872$ （または $278 \times 3 + 92 - 18 \times 3 = 872$ ）である。よって、求める質量（けん化価という）は次のようになる。

$$\frac{1000 \text{ mg}}{872 \text{ g/mol}} \times 3 \times 56.0 \text{ g/mol} = 193 \text{ mg}$$

(答) 33 ① 34 ⑨ 35 ③

問 3 B は $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ でオレイン酸、C は $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ でリノール酸である。
(答) 36 ① 37 ④

問 4 D のオゾン分解の結果で $\text{H}:\text{I}:\text{J} = 2:1:1$ となっているので、H はジアルデヒド OHCRCCHO である。C のオゾン分解の結果より、G がアルデヒド酸 $\text{OHC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ であることを考慮すると I はアルデヒドと決まる。よって、J はアルデヒド酸で、分子量から $\text{OHC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ （分子量 130）となる。よって、H と I の炭素数をそれぞれ h 、 i とすると、次の関係が成り立つ。

$$h + i = 9, \quad 2h + i = 12$$

$$\therefore h = 3, \quad i = 6$$

したがって、H は OHCCH_2CHO （分子量 72）、I は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ （分子量 100）と決定する。最後に E のオゾン分解の結果より、K は炭素数 3 のアルデヒドで $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ （分子量 58）となる。以上より、A ～ E の構造が次のように確定した。

A： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$

B： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

C： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

D： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

E： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

なお、D は γ -リノレン酸、E は α -リノレン酸という。選択肢はア誤、イ誤、エ正、オ誤である。ウについては、E 1.00 mol に $\text{C}=\text{C}$ が 3.00 mol あるので、付加する臭素の質量は $3.00 \text{ mol} \times 160 \text{ g/mol} = 480 \text{ g}$ で正しい。
(答) 38 ⑦

【化学（講評）】

昨年度よりも大問が 1 つ減って 5 題となった。また、マーク数が 59 から 38 へ大幅に減った。設問数も実質 3 分の 2 となったが、一方で計算問題の比率が増加した。煩雑な計算を要する問題や題意を把握しにくい問題が含まれ、昨年度よりも難化したといえる。

- 1** **A** は環状化合物の幾何異性体に関する問題であるが、類題を見たことはあるだろう。**I** は気体の秤量なので浮力の補正をしないといけないことに気付く必要がある。アルケンの分子式が決まる提訴の桁を取って計算すれば十分である。
- 2** **A** は蒸気圧曲線に関する典型問題であるが、問 **2** の密度の計算は演習量で差が出る。**I** は実験の目的を把握することが大切である。
- 3** 金属イオンを弱酸によって有機層に抽出する平衡反応について扱っている。難しく見えるが、問 **1** は誘導に従っていけば実は簡単である。問 **2** は文意を取りづらいものが含まれるので、悩みすぎない方がよい。
- 4** 水素に関する問題であるが、**ウ** の金属状水素化物という聞き慣れない用語が出て慌てないこと。問 **7** は単位格子という容器に H_2 を詰め込んだと考えればよいだけである。
- 5** 脂肪酸の構造決定に関する問題で、本年では日本医科大学前期試験で類題が見られた。YMS の解答速報でしっかりと復習した人は問題なく取れたであろう。不飽和結合の位置を覚えていた人は見通しがよかったと思う。

問題 **1** の 問 **2** 以降、問題 **3** の 問 **2** は、および計算の大変な **4** の 問 **7** はやりにくいだろう。これら以外の問題は確実に正解しておきたい。問題 **5** は類題の演習量で差が付く。70 % の得点率を目指したい。

各大学医学部の入試傾向に完全対応！

直前講習会

後期入試対策ならお任せください！大学別対策講座を開講しています！

2/12 (月)	金沢 (後)	2/15 (木)～21 (水)	昭和Ⅱ①②
----------	--------	-----------------	-------

各大学の二次試験の要点解説と面接対策

二次試験対策

過去の受験生からの貴重な情報をもとに、各大学の二次試験の要点解説、本番に即した面接演習を行います。
高い合格実績を誇るYMSがあなたを合格へと導きます。

申し込み受付中です。詳細はYMS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。