



2022 年度 日本医科大学

【 講 評 】

大問は 4 題で 2 題が有機は例年通りである。[I] のほとんどが論述になったのは珍しい。有機化学では、[III] のイブプロフェンや [IV] のインジゴなど、普段目にしない化合物の構造を決定させる問題が難しかったといえる。大問ごとにしやすい問題を確保することで得点を伸ばす必要があったと思われる。

【 解 答 】

[I]

問 1

- (1) 低圧条件下では分子間引力の影響が気体自身の体積の影響を上回り、実在気体であるメタンの体積が理想気体の体積に比べ小さくなるから。
- (2) 高圧とすると気体粒子間の距離が近づき、気体自身の体積の影響が無視できなくなり、実在気体であるメタンの体積が理想気体の体積に比べ大きくなるから。

問 2

- (1) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 熱濃硫酸の酸化作用
- (2) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ 濃硫酸の不揮発性
- (3) $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ 濃硫酸の脱水作用
- (4) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ 希硫酸の強酸性

問 3

- (1) ウレアーゼによって生じたアンモニアが胃酸を中和するから。
- (2) 呼気に ^{13}C を含む $^{13}\text{CO}_2$ が多く含まれるようになる。

[II]

問 1 ア… 1.4×10^5 イ… $x_1 p_0$ ウ…蒸気圧降下 エ…B オ…A カ…ac キ…ad
ク…沸点上昇 ケ…250 (251) コ…高 サ… $0.25h$

問 2 希薄溶液では溶媒物質量 \gg 溶質物質量なので、 $n_0 + n_1 \doteq n_0$ と近似でき、溶質のモル分率は $\frac{n_1}{n_0}$ と近似さ

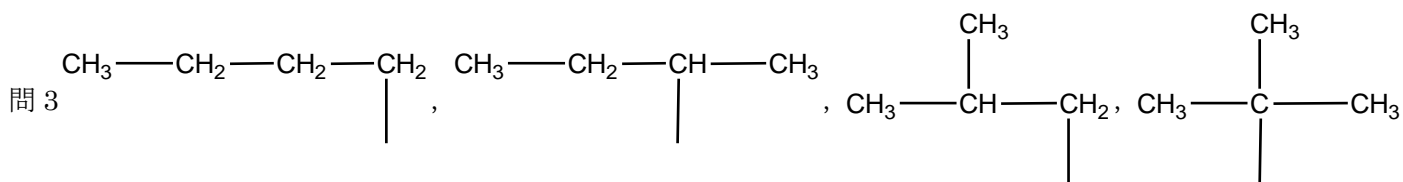
れる。溶媒の分子量を M とすると、溶液の質量モル濃度は $\frac{n_1}{n_0 \times \frac{1}{M} \times 10^3} = \frac{n_1}{n_0} \times \frac{10^3}{M}$ となり、モル分率に比

例するので、モル分率の代わりに質量モル濃度で近似することができる。

[III]

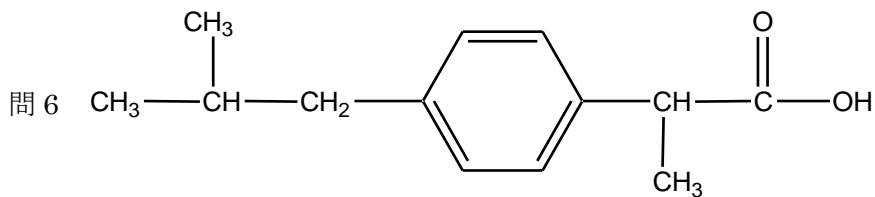
問1 ④

問2 この操作と試薬を含む操作による滴定値の差をとって、10分間の加熱の間に吸収した大気中の二酸化炭素の影響を排除するため。



問4 206

問5 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$



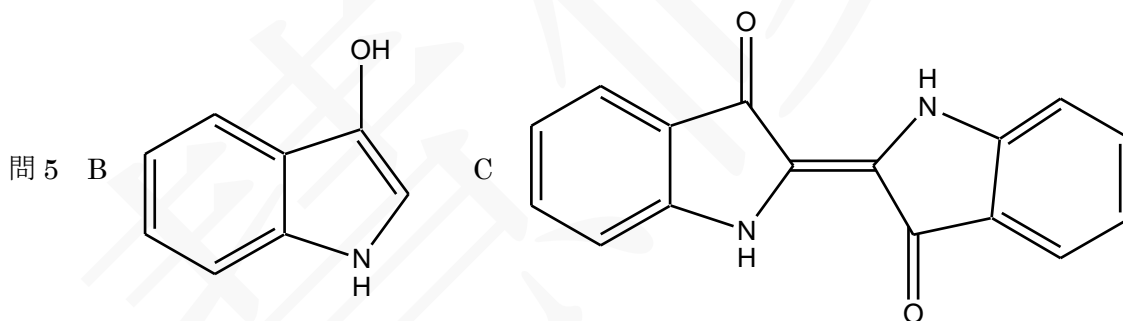
[IV]

問1 ア…スクロース イ…グルコース ウ…フルクトース エ…ホルミル オ…ヒドロキシ
カ…2 キ…紫(青) ク…水素

問2 空気にさらして酸化

問3 Cは水溶性がなく、Dは水溶性がある。

問4 イ…7.2 g B…5.3 g



問6 インジゴ

【 解 説 】

[I]

問 1 $Z = \frac{PV}{nRT}$ において、一定温度、一定物質量の気体がある圧力をとるということは、 P, n, R, T の値が

一定であるということなので、 $Z = \frac{P}{nRT} \times V = k \times V$ (k は定数) とあらわされる。この式は気体の体積と Z の値が比例することを意味するので、理想気体の体積に比べて実在気体の体積が大きくなれば Z は 1 より大きくなり、小さくなれば Z は 1 より小さくなる。

問 2 濃硫酸の性質は酸化作用、脱水作用、不揮発性があり、希硫酸の性質は 2 価の強酸がある。

問 3

- (1) ピロリ菌の生育環境は pH6~7 が最適であるから、胃酸を中和して pH を上げる必要がある。
- (2) ウレアーゼにより $\text{NH}_2^{13}\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ^{13}\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ がおこると、発生した $^{13}\text{CO}_2$ は呼気中に排出される。問題の注にあるように、 ^{13}C は天然では 1% 程度しか存在しないので、呼気中に本来ほとんど存在しないであろう $^{13}\text{CO}_2$ 濃度が上昇したということは、ピロリ菌の放出するウレアーゼにより尿素の分解がおこっていることがわかる。

[II]

問 1

ア 状態 (a) で、水蒸気分圧は容器内に液体があるので 60°C における飽和蒸気圧である。よって、窒素分圧は分圧の法則より

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{vap}} = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa} \quad P_{\text{N}_2} = P_{\text{all}} - P_{\text{vap}} = 8.0 \times 10^4 - 2.0 \times 10^4 = 6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$$

状態 (b) は同温で体積が半分となっている。窒素についてはボイルの法則が成立する。また水についてはここでも液体があるので 60°C における飽和蒸気圧だから、容器内圧は

$$P = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} = 2.0 \times 10^4 + 6.0 \times 10^4 \times \frac{V}{\frac{1}{2}V} = 1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$$

イ 題意より $p_0 - p = p_0 - \frac{n_0}{n_0 + n_1} p_0 = \left(1 - \frac{n_0}{n_0 + n_1}\right) p_0 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} p_0 = x_1 p_0$

ウ~カ この現象を蒸気圧降下といい、純溶媒の蒸気圧曲線 A と溶液の蒸気圧曲線 B の圧力差 (線分 ac に該当) が Δp である。

キ~ク この現象を沸点上昇といい、純溶媒の蒸気圧曲線 A と溶液の蒸気圧曲線 B の温度差 (線分 ad に該当) が ΔT である。

ケ $\Delta p = \frac{n_1}{n_0 + n_1} p_0$ に代入する。X の分子量を M とすると、溶媒である水の分子量が 18 であり、 60°C における水の飽和蒸気圧は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。よって

$$48 = \frac{\frac{33.4}{M}}{\frac{10^3}{18} + \frac{33.4}{M}} \times 2.0 \times 10^4 \quad M = 249.8 \rightarrow 250$$

なお、溶媒の物質質量 = $\frac{10^3}{18}$ ≫ 溶質の物質質量 = $\frac{33.4}{M}$ と仮定すると

$$48 = \frac{\frac{33.4}{M}}{\frac{10^3}{18} + \frac{33.4}{M}} \times 2.0 \times 10^4 \div \frac{\frac{33.4}{M}}{\frac{10^3}{18} + \frac{33.4}{M}} \times 2.0 \times 10^4 \quad M = 250.5 \rightarrow 251 \text{ となる}$$

コ 溶液の入った B 側では蒸気圧降下が起こるため、流動パラフィンを押す圧力は B 側のほうが小さくなる。よって、A 側が流動パラフィンを押す分、B 側の流動パラフィンの液面が上昇する。

サ ケで検討したように、希薄溶液である場合、モル分率と質量モル濃度は比例する。純水と水溶液の蒸気圧の差は流動パラフィンの液面差に比例すると考えてよいので、「この濃度 (0.10 mol/kg) における」有機酸 Y の電離度を α とすると

$$\frac{15.0}{250.5} : 0.10(1 + \alpha) = h : 2h \quad \alpha = 0.20$$

一方、「新たな濃度 (0.010 mol/kg) における」有機酸 Y の電離度を β とすると、同温であるから電離定数が一致する

$$\frac{(0.10 \times 0.20)^2}{0.10(1 - 0.20)} = \frac{(0.010\beta)^2}{0.010(1 - \beta)} \quad \beta = 0.50 \quad (0 < \beta < 1)$$

よって、粒子濃度比 = 流動パラフィン液面差比なので

$$0.10(1 + 0.20) : 0.010(1 + 0.50) = 2h : x \quad x = 0.25h$$

問 2 希薄溶液が「溶質物質質量 ≪ 溶媒物質質量」を意味することに気づけば近似処理をするだけである。

[Ⅲ]

元素分析の結果より

$$\text{C:H:O} = \frac{75.7}{12} : \frac{8.8}{1} : \frac{15.5}{16} = \frac{75.7}{12} \times \frac{16}{15.5} : \frac{8.8}{1} \times \frac{16}{15.5} : 1 = 6.51 : 9.08 : 1 = 13 : 18 : 2$$

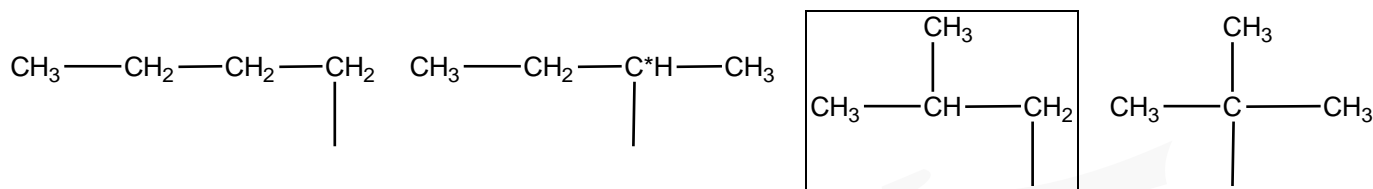
分子式は $(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2)_n$ と表せ、この分子量が 300 以下なので $M = 206n \leq 300$ より $n = 1$ 。よって A の分子式は ${}^5\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 、分子量は ${}^6\text{206}$ である。

化合物 A を過マンガン酸カリウムで酸化した B はポリエチレンテレフタラートの原料であり、芳香族化合物であることからテレフタル酸。このことから化合物 A はパラ位に炭化水素またはカルボキシ基が直接結合した化合物であり、フェノール性ヒドロキシ基をもたないことがわかる。

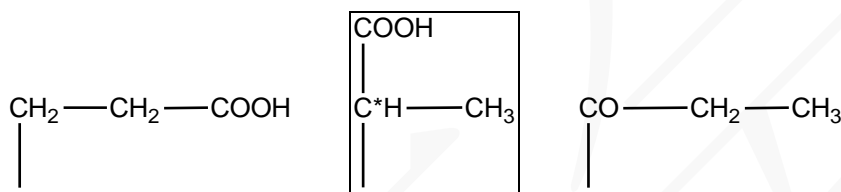
化合物 A は水酸化ナトリウム水溶液と加熱すると溶解し、酸素原子を 2 つもち、フェノール化合物ではないのでエステルまたはカルボン酸である。化合物 A の不飽和度を考えると

$$U = 13 - \frac{18}{2} + 1 = 5$$

であり、ベンゼン環 (U=4) とカルボニル基 (U=1) をもつことから、これ以上の不飽和結合はもたない。よって、化合物 A の 2 置換基のうち、片方の C₄アルキル基は C=C や環状構造をもたない。このアルキル基には水素が 3 つ結合した炭素が 2 つしかない (要するに -CH₃ が 2 個あるということ)、かつ、このアルキル基に不斉炭素原子はないので、化合物 A のもつアルキル基は以下の□で囲んだものと決まる (C*が不斉炭素原子)。

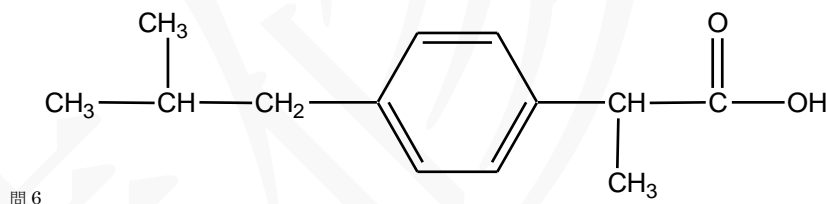


もう一方の置換基は、残った炭素の数が 3 個であり、カルボキシ基またはエステル結合をもつので以下のいずれかである (C*が不斉炭素原子)。



題意より、カルボキシ基またはエステル結合をもつ置換基側に不斉炭素原子をもつことになるから、化合物 A のもつもう一つの置換基は□で囲んだものと決まる。

以上より、A の構造式は以下のイブプロフェンである。



化合物 A はカルボン酸であるので、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解し、塩酸でエーテル層に抽出できるので、エーテル層_{問 1}④に抽出されることになる。

注) 中和滴定の操作は A がカルボン酸であれ、エステルであれ結果は同じになるので、この条件からは何もわからない。すなわち

① A がカルボン酸の場合 硫酸で中和する水酸化ナトリウムは A の中和後に残ったもの

② A がエステルの場合 硫酸で中和する水酸化ナトリウムは A のけん化後に残ったもの

であり、いずれも A の分子量を M 、エステル結合またはカルボキシ基の数を n とすると、錠剤 7 錠に含まれる化合物 A の質量は $1.00 \times \frac{7}{10} = 0.70 \text{ g}$ であるから

0.500 × $\frac{10.0}{1000}$ × 1 - $\frac{0.70}{M}$ × n = 0.250 × $\frac{9.90 - 3.10}{1000}$ × 2

$$0.500 \times \frac{10.0}{1000} \times 1 - \frac{0.70}{M} \times n = 0.250 \times \frac{9.90 - 3.10}{1000} \times 2$$

の関係式が成立するが、分子量 M は元素分析の結果から $M=206$ 、カルボキシ基またはエステル結合の数 n は酸素原子の数から $n=1$ とわかっているため、新たな知見が得られるものではない。

なお、下線部の操作をブランクテストといい、その意義は問 2 の解答で述べたとおりである。

[IV]

問 1

ア～オ ァスクロースは六員環構造をもつィグルコースと五員環構造をもつッフルクトースがグリコシド結合したものであり、鎖状構造のグルコースはェホルミル基をもつため還元性を示し、5個のォヒドロキシ基をもつため水溶性が高い。

カ 化合物 A は化合物 B の配糖体であるから、その分子式は



一方、化合物 C は化合物 B が n 個縮合して得られ、炭素数が 16 個であることから、 $n=2$ である。

キ アイの葉から得られた色素 (インジゴ) なので青色。380~480 nm の可視光を吸収しないことから紫色と考えてもよい。

ク 化合物 C はカルボニル基を 2 つもつこと、および化合物 D は化合物 C を還元して得られることから、2 個の水素原子が付加したと考えることができる。

問 2, 3 水に溶けにくい染料を還元して水溶性とし、その状態で繊維に吸着させた後、これを問 2 空気にさらして再度酸化することで元の不溶性染料を染色する方法を建染染色という。よって、問 3 還元された化合物 D は水溶性があり、化合物 C には水溶性がないという違いがある。

問 4 各物質の分子量は A が 295, B が 133, が 180 であるから

$$B \text{ の質量 } \frac{11.8}{295} \times 133 = 5.32 \rightarrow 5.3g \quad \text{ の質量 } \frac{11.8}{295} \times 180 = 7.2g$$

問 5 B, C いずれも構造式を知らないと書けないのではないかと思われる。

問 6 この化合物をインジゴ (インディゴ) という。

以上

お問い合わせは ☎0120-302-872

<https://keishu-kai.jp/>

無名氏