



2022 年度 順天堂大学

【 講 評 】

①の第1問、第2問の計算問題では複雑な計算が課せられた。また、第3問の有機化学の糖の枝分かれおよび②の油脂の構造決定については例題経験の差が大きく出た組み合わせであった。時間内に解くべき問題を見極め、確実に得点する能力が要求された試験であり、得点しづらい問題の組み合わせであったといえる。

【 解 答 】

①

第1問

問1 ① 問2 ① 問3 ⑥ 問4 ③
問5 (a) ① (b) ⑥ (c) (i) ③ (ii) ② (iii) ②

第2問

問1 ② 問2 (a) ⑤ (b) ③ (c) ⑥ (d) ⑤ (e) ⑥
問3 (a) ③ (b) ③

第3問

問1 ③ 問2 ③ 問3 ① 問4 ② 問5 ③
問6 ① 問7 ③

②

問1 5

問2 硫酸酸性条件下で過マンガン酸イオンを反応させると赤紫色が消失する。(33文字)
臭素水を加えて反応させると臭素水の赤褐色が消失する。(26文字)

問3 93.6mg 問4 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$ 問5 2種類(6種類)

問6 E : $\text{HO}-(\text{CH}_2)_7-\text{OH}$ G : $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$

問7 グリセリン 構造式 :
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$

【 解 説 】

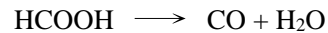
①

第1問

問1 ① (誤)。電子親和力の大きい原子ほど陰イオンになりやすい。

問2 共有結合性結晶に分類される結晶は、ダイヤモンド、黒鉛、ケイ素、二酸化ケイ素、炭化ケイ素の5つである。

問3 ギ酸に濃硫酸を加えて加熱すると、濃硫酸の脱水作用により一酸化炭素が発生する。



問4 ① (誤)。硫化亜鉛 ZnS は白色である。

② (誤)。鉛は希硫酸との反応で、鉛の表面に水に難溶性硫酸鉛(II)の塩が表面に生じるため、反応は進行しない。

④ (誤)。ガラスの主成分はケイ酸ナトリウムなどである。

⑤ (誤)。フッ化水素酸はガラスの主成分である二酸化ケイ素と反応し($\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$)ガラスを侵すため、ガラス製の容器での保存はできず、ポリエチレン瓶などに保存する。

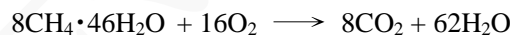
⑥ (誤)。アルミニウムはイオン化傾向が大きい、空気中で酸化されて表面に緻密な酸化被膜を形成した不動態となるため、内部までは酸化されない。

注) ④については石英ガラスのように二酸化ケイ素が主成分のものがあり、誤りを含まない文章といえなくもない。

問5 (a) メタンハイドレート($8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, モル質量 956g/mol) 1mol から得られるメタンガスは 8mol である。メタンハイドレート $1.0\text{m}^3 (=1.0 \times 10^3\text{L} = 1.0 \times 10^6\text{mL})$ から得られるメタンガスの体積は標準状態で、

$$\frac{1.0 \times 10^6 \times 0.91}{956} \times 8 \times 22.4 = 1.68 \times 10^5 \rightarrow 1.7 \times 10^5 [\text{L}]$$

(b) メタンハイドレートの完全燃焼の化学反応式は以下の通り。



メタンハイドレート 1.0m^3 を十分な酸素量で完全燃焼させたとき、容器内に存在するすべての水の物質量は、

$$\frac{1.0 \times 10^6 \times 0.91}{956} \times 62 = 5.90 \times 10^4 \rightarrow 5.9 \times 10^4 [\text{mol}]$$

(c) (i) 容器内に加えられた酸素は、 $\frac{5.1 \times 10^4 \times 1.0}{8.3 \times 10^3 \times 273} = 2.25 \times 10^{-2} [\text{mol}]$

メタンハイドレート 1.0cm^3 の物質量は、 $\frac{1.0 \times 0.91}{956} = 9.51 \times 10^{-4} [\text{mol}]$ より、

$9.51 \times 10^{-4} \times 16 = 1.52 \times 10^{-2} < 2.25 \times 10^{-2}$ から、酸素は一部残存する。容器内に残存する酸素の物質量は、 $2.25 \times 10^{-2} - 1.52 \times 10^{-2} = 7.3 \times 10^{-3} [\text{mol}]$

(ii) 完全燃焼後に生じた水が 27°C , 1.0L 下ですべて気体と仮定して圧力を求めると、

$$p = \frac{9.51 \times 10^{-4} \times 62 \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{1.0} = 1.46 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

これは 27°C の水の飽和蒸気圧 $3.5 \times 10^3 \text{Pa}$ を超えているため、水は一部液化している。以上より、燃焼後の容器内の水の蒸気圧は飽和蒸気圧の値に等しく、 $3.5 \times 10^3 \text{Pa}$ となる。

(iii) 燃焼後の未反応の酸素は(i)より $7.3 \times 10^{-3} [\text{mol}]$ 、生じた二酸化炭素は、 $9.51 \times 10^{-4} \times 8 = 7.60 \times 10^{-3} [\text{mol}]$ より、この二成分の分圧の和は、

$$\frac{(7.3 + 7.6) \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{1.0} = 3.71 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

これに水の蒸気圧をたして、反応後の容器内の全圧は、

$$3.71 \times 10^4 + 3.5 \times 10^3 = 4.06 \times 10^4 \rightarrow 4.1 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

第2問

問1 炭酸水素ナトリウムの 371 K における溶解度が 25 g であり、水溶液の密度が 1.0 g/cm^3 であることから、飽和溶液のモル濃度は

$$\frac{\frac{25}{84}}{\frac{100 + 25}{1000} \times \frac{1}{1.0}} = 2.38 \text{ mol/L}$$

問2

この瞬間における水溶液中の NaHCO_3 の質量を $Z \text{ g}$ とすると、水溶液は NaHCO_3 と Na_2CO_3 のいずれも飽和溶液となっており、溶解度比は 25 : 50 であるから、水溶液中の Na_2CO_3 の質量は $2Z \text{ g}$ である。いま、水の質量が $\frac{2}{3} X \text{ g}$ であるから、 NaHCO_3 の飽和溶液濃度について

$$\frac{Z}{\frac{2}{3} X} = \frac{25}{100} \quad \text{①}$$

が成立する。

このときに起こった反応の化学反応式は $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ であり、反応で消費された NaHCO_3 の質量が $(Y - Z) \text{ g}$ であり、生成した各物質の反応量の関係は係数比から、

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} = \frac{Y - Z}{84} \times \frac{1}{2} \text{ mol}$$

である。 NaHCO_3 のモル質量が 84、 Na_2CO_3 のモル質量が 106 であることから、生成した Na_2CO_3 の物質質量につき、

$$\frac{Y - Z}{84} \times \frac{1}{2} = \frac{Z}{106} \quad \text{②}$$

が成立する。

さらに、発生した二酸化炭素は水に溶けず、また水(液体)の一部が減少したことから、これらはすべて気体として存在することになるので、気体の物質質量につき状態方程式を立てると

$$\left\{ \frac{2Z}{106} + \left(\frac{2Z}{106} + \frac{1}{3}X \right) \right\} = \frac{82502 \times 13.25}{8.3 \times 10^3 \times 371} \quad \text{③}$$

が成立する。①～③を解くと $X = \text{(a)} 14.3 \text{ g}$, $Y = \text{(e)} 9.95 \text{ g}$, $Z = 2.385$ となる。

(a) 水蒸気の水蒸気は $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2Z}{106} + \frac{1}{3}X = \frac{2 \times 2.385}{106} + \frac{1}{3} \times 14.3 = 0.31 \text{ mol}$

(b) 二酸化炭素の分圧は $P_{\text{CO}_2} = \frac{\frac{2Z}{106} \times 8.3 \times 10^3 \times 371}{13.25} = \frac{\frac{2 \times 2.385}{106} \times 8.3 \times 10^3 \times 371}{13.25} = 10458 \text{ Pa}$

(c) 水中に残っている Na_2CO_3 は $2Z = 2.385 \times 2 = 4.77 \text{ g}$

注) この「瞬間」は気液平衡になっていないから、水蒸気の圧力は飽和蒸気圧になっていない点に注意。

問 3

(a) 気体として存在する物質は炭酸水素ナトリウムの分解で生じた二酸化炭素と水蒸気、および最初に入れた水が蒸発した水蒸気である。このときの体積 $V(\text{L})$ は

$$V = \frac{\left(\frac{9.95}{84} \times \frac{1}{2} \times 2 + \frac{14.3}{18} \right) \times 8.3 \times 10^3 \times 371}{101177} = 27.78 \rightarrow 27.8 \text{ L}$$

(b) 炭酸水素ナトリウムが完全に炭酸ナトリウムになったので、その質量は

$$w = \frac{9.95}{84} \times \frac{1}{2} \times 106 = 6.277 \rightarrow 6.28 \text{ g}$$

第 3 問

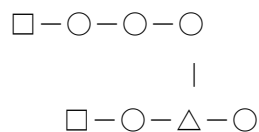
問 1 アミロペクチンには還元性末端部分が 1 か所あるので、問題文の式からアミロペクチン $\text{mol} = \text{Cu}_2\text{O mol}$ が成立する。アミロペクチンの平均分子量を M とすると、 Cu_2O のモル質量は 144 より

$$\frac{9.72}{M} = \frac{2.88 \times 10^{-3}}{144} \quad M = 4.86 \times 10^5$$

問 2 分子量が十分大きいので、末端のヒドロキシ基を無視してよい。繰り返し単位 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ の式量が 162 であるから、平均重合度 n は

$$n = \frac{4.86 \times 10^5}{162} = 3.00 \times 10^3$$

問 3 以下のようなアミロペクチンの部分構造を考える。棒線はグリコシド結合である。

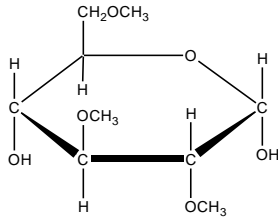


問題文の操作を行うと、以下の 3 種類の構造が得られる。枝分かれ部が一つ増えると非還元性末端が一つ増え、アミロペクチンは枝分かれが多数あるため、枝分かれ部の数と非還元末端部の数は一致する。実際

$$\frac{0.556}{236} = \frac{0.499}{208} = 2.39 \times 10^{-3}$$

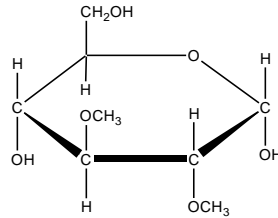
となり、題意を満たす。よってらせん構造を構成している部分 B, 枝分かれの根元部分 C, 非還元末端 D は以下のように変化する。

○が B に変化



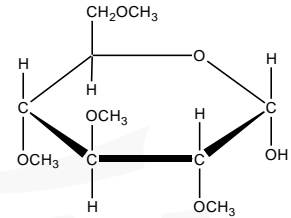
分子量 222

△が C に変化



分子量 208

□が D に変化



分子量 236

以上より、C に含まれるメキシ基は 2 個、D に含まれるメキシ基は 4 個となる。

問 4 各糖の物質質量比は $B : C : D = \frac{12.25}{222} : \frac{0.556}{236} : \frac{0.499}{208} = 23 : 1 : 1$

問 5 問 4 の結果から、枝分かれ部分から末端までが一つの枝と考えられるので、 $23 + 1 + 1 = 25$ 個

問 6 問 2, 問 5 の結果から、繰り返し単位が 3.00×10^3 個あり、一枝当たり 25 個の糖で構成されているので、枝分かれ

の数は $\frac{3.00 \times 10^3}{25} = 120$

問 7 B, C, D の総物質質量数は、9.72 g のアミロペクチンに含まれる繰り返し単位数に一致するから、300 K における水溶液 1.00 L の浸透圧はファンツホッフの法則より

$$\pi = \frac{9.72}{1.00} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 = 1.494 \times 10^5 \rightarrow 1.49 \times 10^5 \text{ Pa}$$

②

問 1 分子中の $C=C$ の数を n 個とすると、 $C=C$ と H_2 が 1:1 で反応するので

$$\frac{144.6 \times 10^{-3}}{964} \times n = \frac{16.8 \times 10^{-3}}{22.4} \quad n = 5$$

問 2 $C=C$ に対し酸化剤を作用させれば反応が起こるので、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液と反応させて赤褐色が消失することで判断することができる。

あるいは $C=C$ の検出反応として用いられる臭素水の赤褐色の消失から判断することもできる。

問 3 B を加水分解すると、グリセリンと C が物質質量比 1:3 で得られる。B の分子量は A に水素が 5 mol 付加したので $964 + 2.0 \times 5 = 974$, グリセリンの分子量が 92 であり、加水分解により水が 3 mol 分増加したことに注意すると

$$\frac{97.4 \times 10^{-3}}{974} (974 + 18 \times 3 - 92) \times 10^3 = 93.6 \text{mg}$$

問4 Cは飽和1価のカルボン酸であるから、分子式は $C_nH_{2n}O_2$ とおける。化合物Bの分子量につき

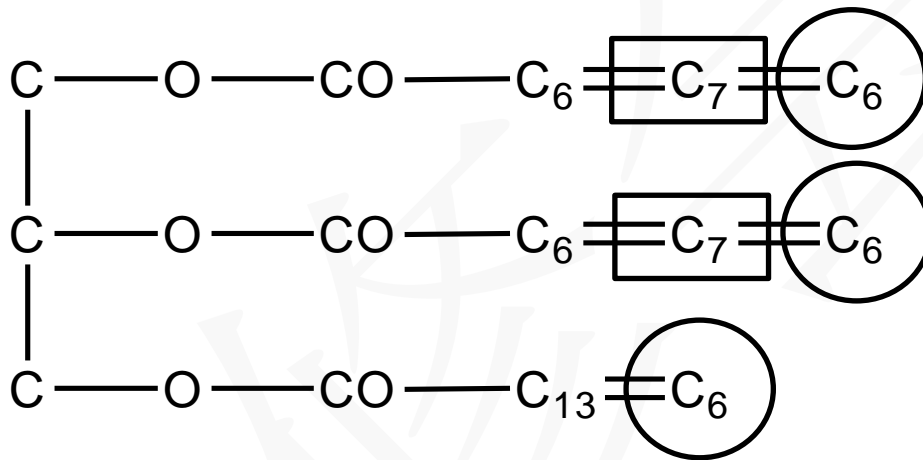
$$974 = 92 + 3 \times (12n + 2n + 16 \times 2) - 18 \times 3 \quad n = 20$$

よってCの構造式は $CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$

問5～ 実験2より、Eの分子式は元素分析の結果から

$$C:H:O = \frac{63.7}{12} : \frac{12.1}{1} : \frac{24.2}{16} = 3.5:8:1 = 7:16:2$$

Eは飽和2価アルコールで直鎖化合物なので 問6(E) $HO-(CH_2)_7-OH$ ときまる。よって、Aの構造の一例は以下のよう
に考えられる。



上記の○部分がDに、□部分がEに、残った部分がFに変化したと考えられる。よって、Aを構成する高級脂肪酸の種類はC=Cを2つもつものとC=Cを1つもつ 問5 2種類と考えられる。

注) 本問は立体異性体についての言及がないためC=Cが2つあるものには(シス, シス), (シス, トランス), (トランス, シス), (トランス, トランス)の4種類の、C=Cが1つあるものにはシスまたはトランスの立体異性体を考慮することもできる。このように考えると6種類も解答となりうるが、構造式の解答例から、シストランス異性体は気にしていないと考えられるので、2種類を解答とした。

さらにFを加水分解すると、2種類のヒドロキシカルボン酸GとHが得られたことから、Iが 問7 グリセリンと決まる。また、G:H=2:1(物質質量比)より、上図を参照するとGはC₇の、HはC₁₄のヒドロキシ酸 問6(G) $HO-(CH_2)_6-COOH$ と決まる。

以上

お問い合わせは ☎0120-302-872

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