



2021年度 昭和大学

【 講 評 】

構成は例年通り大問4題であった。第1問は糖に関する基本的な知識を問う問題で平易である。第2問は塩化カルシウムの役割を問う問題や、エステル化の際の立体障害の影響を考えさせる問題などが、やや高度であったといえる。第3問は油脂に関する基本的な問題である。第4問は昨年と同様に小問集合であったが、問題数が10題から6題に減少した。

今年度は例年のようなアミノ酸・タンパク質や、核酸の関連物質からの出題はなく、比較的標準的な問題ばかりであった。小問集合も問題数が減ったため、時間的にも余裕ができたと思われる。全体で70%~75%程度得点したい。

【 解 答 】

1

問1 ① (ク) ② (ケ) ③ (ウ) ④ (タ) ⑤ (サ)



2) 基質特異性

3) (ア) ラクトース 有 (イ) トレハロース 無 (ウ) セロビオース 有

問3 1) 平均分子量 3.24×10^6 平均重合度 2.00×10^4

2) 分岐の数 1.67×10^3 はじめに測り取ったグリコーゲンの質量 12.1 g

2



2) ② (ク) ③ (キ)

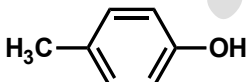
3) 第一級 > 第二級 > 第三級

問2 1) C_5H_6O

2) $C_{10}H_{12}O_2$

3) セ

4) チ

5)  *p*-クレゾール

3

設問 A.

問 1 260 g

設問 B.

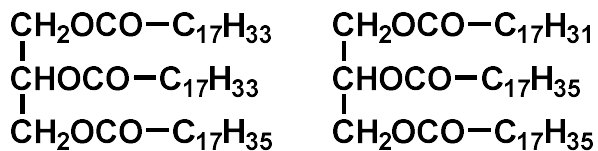
問 1 796

問 2 5

問 3 $C_{15}H_{31}COOH$ パルミチン酸

設問 C.

問 1



問 2 $C_{17}H_{35}COOH$ ステアリン酸 $C_{17}H_{33}COOH$ オレイン酸 $C_{17}H_{31}COOH$ リノール酸

4

問 1 a 4 b 4 c 0.562 d 2.18

問 2 陽極 O_2 0.67 L

陰極 H_2 1.34 L

問 3 Na_2CO_3 15.9 g $NaHCO_3$ 25.2 g

問 4 5.6 g

問 5 276 kJ/mol

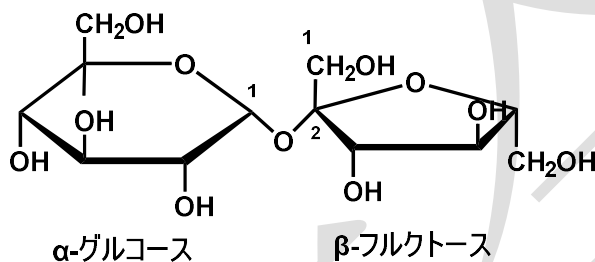
問 6 19.5%

【 解 説 】

1

問 1 アミロースは α -1,4-グリコシド結合、アミロペクチンは α -1,4-グリコシド結合と α -1,6-グリコシド結合でグルコースどうしが結合した構造を有する。一方、セルロースは β -1,4-グリコシド結合でグルコースどうしが結合している。

また、ヘミアセタール構造を持つ糖は水中で鎖状構造をとりアルデヒド基を生じるため、還元性を有する。スクロースは例外で、下のようにヘミアセタール構造中のヒドロキシ基どうしで結合するため、開環構造をとれず、還元性を示さない（フルクトースはケトースであり、ヘミアセタール中心は 2 位の炭素になっていることに注意する）。

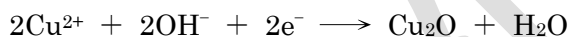


問 2

1) アルデヒドが還元性を示し、自身がカルボン酸イオンへと酸化される半反応式は、



銅イオンが酸化銅(I)へと酸化される半反応式は、



これらの半反応式から電子を消去すると目的のイオン反応式が得られる。

酒石酸ナトリウムカリウムは銅(II)イオンに対する配位子として働き、銅(II)イオンが塩基性下、水酸化銅(II)として沈殿するのを防ぐ役割がある。今回は例にならって、反応に関与しない対イオンは反応式中に加える必要はない。

2) 酵素には、特定の反応物（基質）にしか作用しない基質特異性と、決まった反応を起こし特定の生成物を与える反応特異性の 2 つの特異性がある。

3) 還元性はヘミアセタール構造の有無で判定する。

(ア) β -ガラクトースと α -グルコースからなるラクトースである。

(イ) α -グルコース 2 分子が α -1,1-グリコシド結合で結びついたトレハロースである。

(ウ) β -グルコース 2 分子が β -1,4-グリコシド結合で結びついたセロビオースである。

問 3

1) ファントホッフの式より,

$$249 \times 0.100 = \frac{32.4}{M} \times 8.30 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

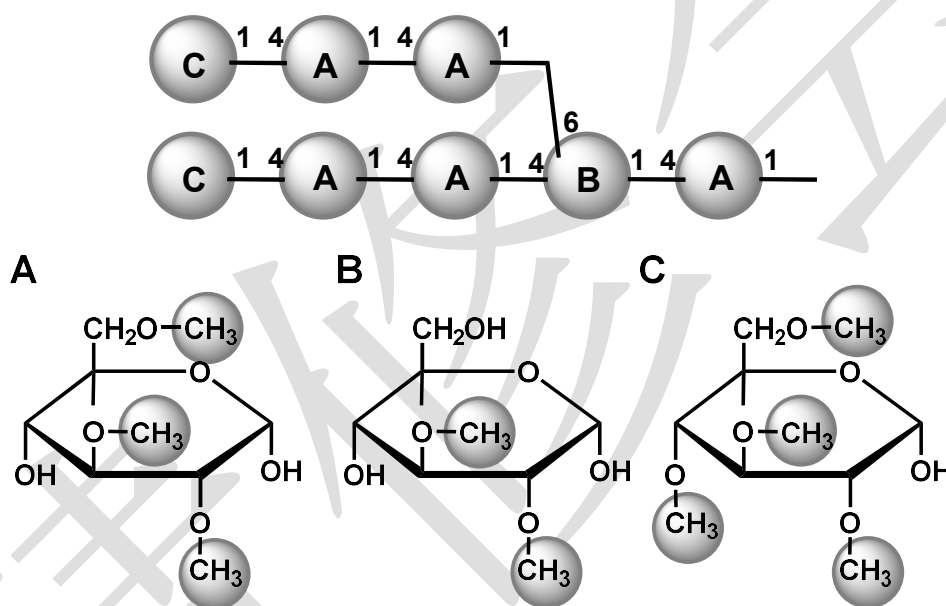
$$M = 3.24 \times 10^6$$

グリコーゲンの単位構造はグルコース単位($M = 180 - 18 = 162$)なので, 平均重合度を n とすると,

$$162n = 3.24 \times 10^6$$

$$n = 2.00 \times 10^4$$

2) メチル化してから加水分解すると, グリコシド結合に使われていないヒドロキシ基はメチル化され, グリコシド結合に使われているヒドロキシ基はメチル化されない。よって, 主に以下の 3 種のメチル化グルコースが得られる。



分岐点 B が生じるごとに末端 C が生じるので, この 2 種類の物質量は等しくなる。分子量は $B < C$ なので, 各物質量は以下ようになる。

$$A: \frac{13.8}{222} \text{ mol}, \quad B: \frac{1.29}{208} \text{ mol}, \quad C: \frac{1.47}{236} \text{ mol}$$

これらの比を取ると,

$$A : B : C = \frac{13.8}{222} : \frac{1.29}{208} : \frac{1.47}{236} = 10 : 1 : 1$$

よって, グルコース単位 12 分子に 1 回の割合で分岐が生じる。1 分子中のグルコース単位は 2.00×10^4 個なので, 分岐の数は,

$$2.0 \times 10^4 \times \frac{1}{12} = 1.666 \times 10^3$$

また, グリコーゲンの物質量と分岐点 B グルコースの物質量の比は $1 : 1.666 \times 10^3$ なので,

$$\frac{w}{3.24 \times 10^6} : \frac{1.29}{208} = 1 : 1.666 \times 10^3 \quad w = 12.06$$

2

問 1

- 炭酸水素ナトリウムとカルボン酸による弱酸遊離反応で、二酸化炭素が生成する。
- ② カルシウムイオンとエタノールは配位結合による錯体を形成する。
③ 無水塩化カルシウムは乾燥剤として用いられ、有機溶媒中の微量の水を吸収する。
- エステル化反応において、アルコールが立体的に大きくなると(立体障害)、カルボン酸と近づきにくくなり反応速度が低下する。よって、第一級 > 第二級 > 第三級の順に反応速度は低下する。

問 2

- 二酸化炭素と水の質量から、化合物 X 中の炭素、水素、酸素の質量を求めると、

$$C: 77.0 \times \frac{12.0}{44.0} = 21.0 \text{mg} \quad H: 18.9 \times \frac{2.00}{18.0} = 2.10 \text{mg} \quad O: 28.7 - (21.0 + 2.10) = 5.60 \text{mg}$$

それぞれ原子量で割り、比を取って、組成式を求める。

$$C:H:O = \frac{21.0}{12.0} : \frac{2.10}{1.00} : \frac{5.60}{16.0} = 5:6:1$$

- 凝固点降下より、分子量を求める。

$$180 - 174 = 40 \times \frac{0.246}{10.0 \times 10^{-3}} \quad \text{よって,} \quad M = 164$$

$(C_5H_6O)_n = 164$ より、 $n = 2$ となり、分子式は $C_{10}H_{12}O_2$ となる。

- 分子式より、 $C_{10}H_{12}O_2$ は不飽和度 5 の芳香族エステルであるので、ベンゼン環とエステル結合以外には不飽和結合および環を有さない。X' は炭酸水素ナトリウムと反応して CO_2 を発生したのでカルボン酸である。一方、X'' は酸化物がフェーリング液と反応しないので、2 級アルコールである。これらを満たすのは、安息香酸(X') と 2-プロパノール(X'') の組み合わせである。
- 芳香族化合物 Y' は金属ナトリウムと反応するが、塩化鉄(III) と反応しないので、アルコールである。一方、Y'' は酢酸よりやや弱いカルボン酸なので、プロピオン酸である。これらを満たすのは、ベンジルアルコール(Y') とプロピオン酸(Y'') の組み合わせである。
- Z はベンジルアルコールの構造異性体であり、フェノール性ヒドロキシ基を有するので、クレゾールである。ベンゼン環の水素原子 1 個を塩素原子で置換したとき 2 種の異性体を生じたので、クレゾールのメチル基とヒドロキシ基はパラの関係にあるとわかる。

3

設問 A.

問 1 構造式より、炭素数 18, C=C 2 個のリノール酸であると読み取れる。このリノール酸 3 分子とグリセリンからなるグリセリントリエステルの分子量は、 92 (グリセリン) + 280 (リノール酸) $\times 3 - 18$ (脱水) $\times 3 = 878$ である。グリセリンエステルは 1 分子につき、 $2 \times 3 = 6$ 個の C=C を有するので、1 分子あたり 6 分子のヨウ素が付加する。よって、求めるヨウ素の質量は、

$$\frac{150}{878} \times 6 \times 254 = 260.3\text{g}$$

設問 B.

問 1 油脂 1 分子につき 3 つのエステル結合を有するので、油脂 1 分子と水酸化ナトリウム 3 分子が反応する。

$$\frac{3.98}{M} \times 3 = 1.50 \times 10.0 \times 10^{-3} \quad \therefore M = 796$$

問 2 油脂 B 1 分子に n 個の C=C があるとすると、油脂 1 mol に対して n mol の水素が反応するので、

$$\frac{11.94}{796} \times n = \frac{1.68}{22.4} \quad \therefore n = 5$$

問 3 油脂 B に 5 分子の水素が付加すると油脂 C になるので、油脂 C の分子量は $796 + 5 \times 2 = 806$ である。油脂 C は脂肪酸 Z 3 分子とグリセリンからなるトリエステルなので、脂肪酸 Z の分子量を M とすると、

$$92 + 3M - 3 \times 18 = 806 \quad \therefore M = 256$$

脂肪酸 Z の分子式を $C_nH_{2n+1}COOH$ と置くと、分子量の式より、

$$12n + 2n + 1 + 45 = 256 \quad \therefore n = 15$$

となり、分子式は $C_{15}H_{31}COOH$ であり、これはパルミチン酸である。

設問 C.

油脂 D 1 分子が有する C=C の数を n と置くと、水素付加の量的関係より、

$$\frac{221.5}{886} \times n = \frac{11.2}{22.4} \quad \therefore n = 2$$

よって、水素付加後の油脂の分子量は、 $886 + 2 \times 2 = 890$ である。この油脂は同じ脂肪酸 3 分子とグリセリンからなるトリエステルなので、この脂肪酸の分子量を M とすると、

$$92 + 3M - 3 \times 18 = 890 \quad \therefore M = 284$$

この脂肪酸の分子式を $C_nH_{2n+1}COOH$ と置くと、分子量の式より、

$$12n + 2n + 1 + 45 = 284 \quad \therefore n = 17$$

となり、分子式は $C_{17}H_{35}COOH$ であり、これはステアリン酸である。油脂 D はステアリン酸 3 分子とグリセリンからなるグリセリントリエステルから 2 回脱水素したものになる。よって、可能な組み合わせは (ステアリン酸・オレイン酸・オレイン酸), (ステアリン酸・ステアリン酸・リノール酸) のどちらかとなる。不斉炭素原子を持つため、これらの脂肪酸が対称にならないように配置する。

4

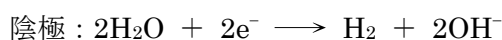
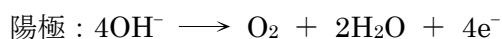
問1 面心立方格子には $1/2$ (面上) $\times 6 + 1/8$ (頂点) $\times 8 = 4$ 個の粒子を含む。また、単位格子の1辺では Na^+ と Cl^- が接しているの、求める1辺の長さは陽イオンと陰イオンの直径の和となり、

$$a = 2(r_+ + r_-) = 2(0.095 + 0.186) = 0.562 \text{ nm}$$

結晶の密度は、

$$d = \frac{\frac{4}{N_A} \times M}{a^3} = \frac{4}{6.0 \times 10^{23}} \times 58.0}{(0.562 \times 10^{-7})^3} = 2.178 \text{ g/cm}^3$$

問2 各電極で起こった反応は以下のとおりである。



流れた電子の物質量は、

$$\frac{1.50 \times (2 \times 3600 + 8 \times 60 + 40)}{9.65 \times 10^4} = 0.120 \text{ mol}$$

反応式中の係数比より、求める気体の体積は、

$$\text{O}_2: 0.120 \times \frac{1}{4} \times 22.4 = 0.672 \text{ L}$$

$$\text{H}_2: 0.120 \times \frac{1}{2} \times 22.4 = 1.344 \text{ L}$$

問3 炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウムと塩酸の反応式はそれぞれ以下の通りとなる。



炭酸ナトリウムの物質量を x mol、炭酸水素ナトリウムの物質量を y mol と置くと、質量の関係から、

$$106x + 84y = 41.1$$

発生した二酸化炭素はいずれもナトリウム塩と物質量が等しいので、

$$x + y = \frac{10.08}{22.4} = 0.45$$

これらを連立して解くと、 $x = 0.15$ 、 $y = 0.30$ となり、求める質量はそれぞれ以下のようにになる。

$$\text{Na}_2\text{CO}_3: 106x = 15.9 \text{ g}$$

$$\text{NaHCO}_3: 84y = 25.2 \text{ g}$$

問4 生理食塩水とグルコース水溶液がおなじ浸透圧を示すので、これらの粒子数濃度は等しい。まず、0.90%塩化ナトリウム水溶液をモル濃度に変換すると、

$$C = \frac{10ad}{M} = \frac{10 \times 0.90 \times 1.0}{58.0} = 0.155 \text{ mol/L}$$

塩化ナトリウムは水中で電離し、その粒子数が2倍になることに注意して、濃度の等式を立てると、

$$0.155 \times 2 = \frac{\frac{w}{180}}{100 \times 10^{-3}} \quad \therefore w = 5.58 = 5.6 \text{ g}$$

問5 求めるエタノールの生成熱を x kJ/mol と置き、エタノールの燃焼の式について、生成熱を用いて立式する。

(反応熱) = (生成物の生成熱の和) - (反応物の生成熱の和)より、

$$1370 = (2 \times 394 + 3 \times 286) - x \quad \therefore x = 276 \text{ kJ/mol}$$

問6 流れた電子の物質量は、

$$\frac{1.5 \times 2 \times 3600}{9.65 \times 10^4} = 0.111 \text{ mol}$$

鉛蓄電池の全体の反応式は、



なので、電子が 1 mol 流れるごとに H_2SO_4 が 1 mol 消費され、 H_2O が 1 mol 生成する。よって、放電後の硫酸水溶液の質量パーセント濃度は、

$$\frac{2000 \times 0.2 - 0.111 \times 98}{2000 - 0.111 \times 98 + 0.111 \times 18} \times 100 = 19.54\%$$

お問い合わせは ☎0120-302-872

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