解答速報 化学

医学部受験専門予備校 慧修会

2023 年度　昭和大学

【　講　評　】

例年通り大問数は 4，2020 年以前のような生化学分野からの難題は見られなかった。大問 1 の油脂の計算が少し煩雑であるが，十分制限時間内に解き切ることができる分量である。化学平衡の分野からの出題が多かったが，いずれも平衡定数を求めたり，平衡移動についての理解を問う典型的な問題である。合格にはかなりの高得点が求められると思われる。

【　解　答　】

1

問 1　①　ア　　②　オ　　③　テ　　④　ソ　　⑤　シ

問 2　1)　平均分子量　886　　けん化価　189.6

2)　57.3

3)　84.8 mg

問 3　1)　分子量　284　　分子式　$C_{18}H_{36}O_2$

2)　2

2

問 1　名称　キサントプロテイン反応　　側鎖 R　(ケ)

反応原理の説明　①　ベンゼン環　　②　ニトロ化

問 2　1)　A　(コ)，システイン　　B　(オ)，アスパラギン酸　　C　(ケ)，チロシン

2)　6 通り

3)　名称　ビウレット反応　　①　ペプチド結合　　②　錯体

3

A

問　イ　①　　ウ　④　　エ　②　　オ　③

B

問　36 $(mol/L)^{-2}$

C

問 1　0.20　　問 2　5.4×10^4 Pa　　問 3　9.0×10^3 Pa

4

問 1　4.0　　問 2　0.3 mol/L　　問 3　2.3×10^4 年前

問 4　1.79 ℃　　問 5　5 $(mol/L)^{-2}$

【　解　説　】

1

問 1　けん化価は油脂の平均分子量を表す指標である。油脂の平均分子量を M，けん化価を a とすると，油脂と水酸化カリウムは物質量比 1：3 で反応することから，次の関係が成り立つ。

$$\frac{1}{M}\times 3=\frac{a\times 10^{-3}}{56}\quad \text{より}\quad a=\frac{168\times 10^{3}}{M}$$

したがって，けん化価が大きいほど油脂の平均分子量は小さく，短鎖脂肪酸が多く含まれると考えられる。一方，ヨウ素価は油脂に含まれる炭素間二重結合の数の指標である。油脂の平均分子量を M，炭素間二重結合の数を n，ヨウ素価を b とすると，次の関係が成り立つ。

$$\frac{100}{M}\times n=\frac{b}{254}\quad \text{より}\quad b=\frac{100\times 254\times n}{M}$$

問 2

1)　油脂 A を加水分解すると脂肪酸 $C_{18}H_{36}O_2$，$C_{18}H_{34}O_2$ が 1：2 のモル比で生成する。

$$\text{油脂A}+3H_2O\rightarrow C_3H_8O_3+C_{18}H_{36}O_2+2C_{18}H_{34}O_2$$

したがって，油脂 A の分子式は，$C_{57}H_{106}O_6$ であり，分子量は 886 である。

※ 飽和脂肪酸(ステアリン酸)$C_{18}H_{36}O_2$ のみからなる油脂 $C_{57}H_{110}O_6$ の分子量が 890 になることを押さえておくと少し早く答えが分かる。

2)　油脂 A の分子量は 886，炭素間二重結合の数は 2 なので，

$$b=\frac{100\times 254\times 2}{886}=57.33$$

3)　酸価より，油脂 A' 1.00 g に含まれる遊離脂肪酸を中和するのに要する KOH は，$\dfrac{1.68\,\text{mg}}{56.0\,\text{g/mol}}=3.00\times 10^{-5}\,\text{mol}$ であり，含まれる遊離脂肪酸の物質量も，3.00×10^{-5} mol である。油脂 A'中の構成脂肪酸の組成が油脂 A と同じであることから，脂肪酸の平均分子量 $\bar{M}$ は，

$$\bar{M}=\frac{1}{3}\times 284+\frac{2}{3}\times 282=\frac{848}{3}$$

したがって，油脂 A' 1.00 g 中の遊離脂肪酸の質量は，

$$3.00\times 10^{-5}\,\text{mol}\times\frac{848}{3}\,\text{g/mol}=8.48\,\text{mg}$$

問われているのは油脂 A' 10.0 g 中の遊離脂肪酸の質量なので，84.8 mg となる。

問 3

1)　油脂 C の加水分解は次のように表せる。

$$\text{油脂C}+3H_2O\rightarrow C_3H_8O_3+3\text{脂肪酸D}$$

油脂 C の分子量を M_C とすると，KOH によるけん化反応の量的関係より，

$$\frac{1.00\,\text{g}}{M_C\,\text{g/mol}}\times 3=0.05\,\text{mol/L}\times 67.4\,\text{mL}\qquad M_C=890$$

したがって，飽和脂肪酸 D の分子量は，

$$890+18\times 3=92+3M_D\qquad M_D=284$$

飽和脂肪酸 D 中の炭素数原子の数を n とすると，分子式 $C_nH_{2n}O_2$ で表され，

$$M_D = 12n + 2n + 32 = 284 \qquad n = 18$$

よって，飽和脂肪酸 D の分子式は，$C_{18}H_{36}O_2$ となる。

2)　油脂 B に含まれる炭素間二重結合の数を m とすると，油脂 B への水素付加は次のように表される。

$$\text{油脂B} + mH_2 \rightarrow \text{油脂C}$$

したがって，油脂 B の分子量は，$M_B = 890 - 2m$ である。油脂 B 5.00 g に対して，水素が 0.251 L 付加したとあるので，

$$\frac{5.00\,\text{g}}{890 - 2m\,\text{g/mol}} \times m = \frac{0.251\,\text{L}}{22.4\,\text{L/mol}} \qquad m = 1.98$$

2

問 2

1)　アミノ酸 A のみが酢酸鉛(Ⅱ)水溶液により黒色沈殿を生じたとあるので，硫黄 S を含むことが分かる。したがって，A は，(コ)のシステインである。

　次に，ジペプチド D はアミノ酸 A と B からなり，分子量が 236 とある。アミノ酸 A の分子量は 121 なので，アミノ酸 B の分子量は，

$$236 + 18 = 121 + M_B \qquad M_B = 133$$

したがって，分子量からアミノ酸 B は，(オ)のアスパラギン酸である。

　また，トリペプチド X の分子量が 399 であることから，アミノ酸 C の分子量は，

$$399 + 18 \times 2 = 121 + 133 + M_C \qquad M_C = 181$$

したがって，分子量からアミノ酸 C は，(ケ)のチロシンである。

2)　ジペプチド D，E がともにアミノ酸 B(アスパラギン酸)を含むことから，アミノ酸 B はトリペプチド X の真ん中に位置するアミノ酸である。アミノ酸 B にはアミノ基，α 位のカルボキシ基，側鎖のカルボキシ基の 3 カ所にアミノ酸 A，C を結合させることができるので，その選び方は，$3 \times 2 = 6$ 通りである。

3

A

　反応速度の変化と平衡移動の向きの 2 点に注目すればよい。

(イ)　反応開始時のグラフの傾きが大きくなっていることから，反応速度は大きくなっていることが分かる。また，平衡状態でのアンモニアの割合は(ア)から変化していないことから，平衡移動はしていない。よって，触媒を使用したと考えられる。

(ウ)　反応開始時のグラフの傾きが大きくなっていることから，反応速度は大きくなっていることが分かる。また，平衡状態でのアンモニアの割合は(ア)より大きくなっていることから，平衡は右に移動はしている。よって，温度一定で圧力を高くしたと考えられる。

(エ)　反応開始時のグラフの傾きが大きくなっていることから，反応速度は大きくなっていることが分かる。また，平衡状態でのアンモニアの割合は(ア)より小さくなっていることから，平衡は左に移動はしている。よって，圧力一定で温度を上げたと考えられる。

(オ)　反応開始時のグラフの傾きが小さくなっていることから，反応速度は小さくなっていることが分かる。また，平衡状態でのアンモニアの割合は(ア)より大きくなっていることから，平衡は右に移動はしている。よって，圧力一定で温度を下げたと考えられる。

B

この反応のバランスシートは次のようになる。

	aA	+ bB	⇌ cC
反応前	6	7	0
反応量	−2	−6	+4
平衡状態	4	1	4

反応量の量的関係から，$a:b:c=1:3:2$ である。したがって，平衡定数は，

$$K=\frac{[C]^2}{[A][B]^3}=\frac{\left(\frac{4}{3}\right)^2}{\frac{4}{3}\times\left(\frac{1}{3}\right)^3}=36\,(\mathrm{mol/L})^{-2}$$

C

問 1　この反応のバランスシートは次のようになる。

	N_2O_4	⇌ $2NO_2$
反応前	0.150	0
反応量	−0.030	+0.060
平衡状態	0.120	0.060

したがって，この反応における N_2O_4 の解離度は，

$$\frac{0.030}{0.150}=0.20$$

問 2　平衡状態での気体分子の全物質量は，$0.120+0.060=0.180\,\mathrm{mol}$ なので，全圧は P，

$$P=\frac{0.180\,\mathrm{mol}\times300\,\mathrm{K}\times8.3\times10^3\,\mathrm{Pa\cdot L/(K\cdot mol)}}{8.3\,\mathrm{L}}=5.4\times10^4\,\mathrm{Pa}$$

問 3　平衡状態での N_2O_4，NO_2 の分圧はそれぞれ，

$$P_{N_2O_4}=\frac{0.120}{0.180}P=\frac{2.0}{3.0}P$$

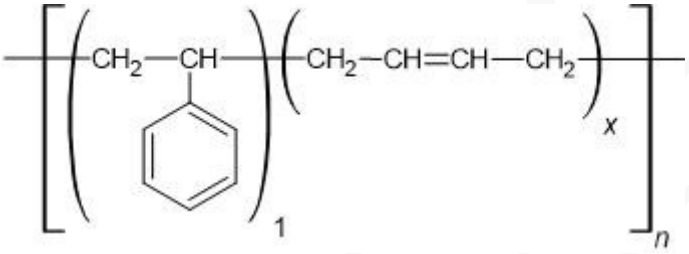
$$P_{NO_2}=\frac{0.060}{0.180}P=\frac{1.0}{3.0}P$$

したがって，圧平衡定数は，

$$K_P = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{1.0}{3.0}P\right)^2}{\frac{2.0}{3.0}P} = \frac{1.0}{6.0}P = \frac{1.0}{6.0}\times 5.4\times 10^4\ \mathrm{Pa} = 9.0\times 10^3\ \mathrm{Pa}$$

4

問 1　スチレンと 1,3－ブタジエンを 1：x のモル比で重合させたスチレンブタジエンゴム(以下 SBR)は次のような構造になる。



反応に用いた SBR の物質量は，$\dfrac{3.2\,\mathrm{g}}{(104+54x)n\,\mathrm{g/mol}}$

付加した水素は，$\dfrac{0.896\,\mathrm{L}}{22.4\,\mathrm{L/mol}} = 4.0\times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

付加反応は，ブタジエン単位の炭素間二重結合に対しておこるので，この付加反応における SBR と水素のモル比は 1：nx である。したがって，

$$\frac{3.2}{(104+54x)n}\mathrm{mol}\times nx = 4.0\times 10^{-2}\ \mathrm{mol} \qquad x = 4.0$$

問 2　電気分解における陽極，陰極の反応は次のとおりである。

陽極　$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

陰極　$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

電気分解によって消費された Cl^- の物質量は，$(1.0-0.6)\,\mathrm{mol/L}\times 1.0\,\mathrm{L} = 0.4\,\mathrm{mol}$ なので，流れた電子も 0.4mol である。したがって，陰極で生成した OH^- の物質量も 0.4 mol となる。

電解前の陰極側の OH^- の物質量は $0.1\,\mathrm{mol/L}\times 2.0\,\mathrm{L} = 0.2\,\mathrm{mol}$ なので，電解後の OH^- 濃度は，

$$\frac{0.2\,\mathrm{mol}+0.4\,\mathrm{mol}}{2.0\,\mathrm{L}} = 0.3\,\mathrm{mol/L}$$

問 3　天然に存在する ^{14}C の割合を N_0，生物の死後からの経過時間を t 年とすると，化石中の ^{14}C の割合 N は，

$$N = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}} N_0$$

と表せる。いま，$N = 6.25\times 10^{-14}$，$N_0 = 1.0\times 10^{-12}$ なので，

$$6.25\times10^{-14}=\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{5730}}\times1.0\times10^{-12}\qquad t=2.29\times10^{4}$$

問 4　反応に用いた NaOH の物質量は，$0.20\,\mathrm{mol/L}\times100\,\mathrm{mL}=2.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$，HCl の物質量は，$0.50\,\mathrm{mol/L}\times50\,\mathrm{mL}=2.5\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ なので，中和反応により生じる H_2O は，$2.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ である。したがって，中和熱がすべて液温の上昇に使われたとすると，温度変化を Δt ℃として，

$$56.5\,\mathrm{kJ/mol}\times2.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol}=150\,\mathrm{g}\times4.2\,\mathrm{J/(mol\cdot℃)}\times\Delta t\,℃\qquad \Delta t=1.793\,℃$$

問 5　この反応のバランスシートは次のようになる。

	N_2	$+\ 3H_2$	$\rightleftharpoons\ 2NH_3$
反応前	2.0	3.0	0
反応量	$-x$	$-3x$	$+2x$
平衡状態	$2.0-x$	$3.0-3x$	$2x$

平衡状態でのアンモニアの割合が 25%とあるので，

$$\frac{2x}{5.0-2x}=\frac{25}{100}\qquad x=0.50$$

したがって，平衡状態での N_2，H_2，NH_3 の物質量はそれぞれ，1.5 mol，1.5 mol，1.0 mol である。この反応の平衡定数は，

$$K=\frac{\left(\frac{1.0}{5.0}\mathrm{mol/L}\right)^2}{\left(\frac{1.5}{5.0}\mathrm{mol/L}\right)\times\left(\frac{1.5}{5.0}\mathrm{mol/L}\right)^3}=4.9(\mathrm{mol/L})^{-2}$$

お問い合わせは☎0120-302-872
https://keishu-kai.jp/