

大阪医科大学(後期) 化学

2019年3月10日実施

I

- (A) 1.2 (B) 1.0×10^4 (C) 1.1×10^{-4} (D) 7.2×10^4 (E) 91

解説

(A) 状態方程式 $pV = \frac{w}{M}RT$ より $w = \frac{pVM}{RT} = \frac{1.0 \times 10^5 [\text{Pa}] \times 1 [\text{m}^3] \times 29 [\text{g/mol}]}{8.3 [\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})] \times 300 [\text{K}]} = 1164 [\text{g}] \doteq \underline{1.2 [\text{kg}]}$

(B) $x [\text{kg}]$ の空気に働く重力は $9.8x [\text{N}]$. これが $1.0 \times 10^5 [\text{Pa}] \times 1 [\text{m}^2]$ に等しい.

$$x = \frac{1.0 \times 10^5}{9.8} = 10204 \doteq \underline{1.0 \times 10^4 [\text{kg}]}.$$

(これは底面積 $1 [\text{m}^2]$ あたりの, 地表からはるか上空の大気圏外までの空気の質量である.)

(C) 標高 $x [\text{m}]$ における $1 [\text{m}^3]$ の空気の質量は $w = \frac{p(x)VM}{RT} = 1.16 \times 10^{-5}p(x) [\text{kg}]$ であり, この空気が及ぼす重力による圧力は $1.16 \times 10^{-5}p(x) \times 9.8 = 1.14 \times 10^{-4}p(x) [\text{Pa}]$ である. これが標高 $x [\text{m}]$ と $x+1 [\text{m}]$ の大気圧の差になるので, $p(x+1) = p(x) - 1.14 \times 10^{-4}p(x) [\text{Pa}]$ であり, (C) = $1.14 \times 10^{-4} \doteq \underline{1.1 \times 10^{-4}}$

(D) 上式を変形すると $\frac{p(x+1)}{p(x)} = 1 - (C)$ となる. これは $p(x)$ が等比数列であることを表し,

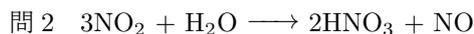
$$\frac{p(3000)}{p(0)} = (1 - (C))^{3000} \text{ であることが分かる. } (C) = 1.14 \times 10^{-4} \ll 1 \text{ なので与えられた近似式により}$$

$$(1 - (C))^{3000} \doteq 1 - 3000(C) + \frac{3000 \cdot 2999}{2}(C)^2 = 1 - 0.342 + 0.058 = 0.716$$

従って $p(3000) = 0.716p(0) = 7.16 \times 10^4 \doteq \underline{7.2 \times 10^4 [\text{Pa}]}$ である..

(E) (D) の圧力が飽和蒸気圧になる温度をグラフから読み取ると, 沸点は 91 [°C](または 90 [°C])とわかる.

II



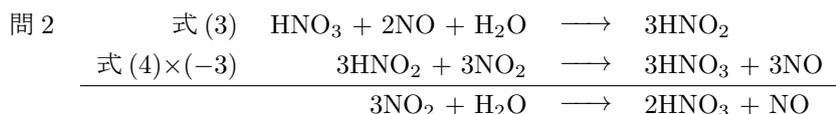
問 3 オストワルト法

問 4 (4) 理由：硝酸の濃度が高く H_2O の濃度が低い場合には反応物どうしの衝突回数が減少し、(3) 式の反応速度が下がる。また硝酸の濃度が上がり、 NO に対する硝酸の量が増えると (4) 式が起こりやすくなるから。



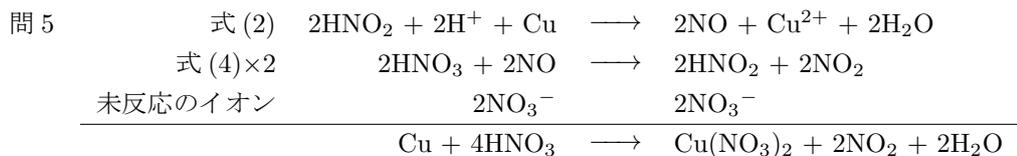
解説

問 1 (2) 式の HNO_2 は酸化剤であり、 Cu から電子を奪う働きをする。



問 3 問 2 の解答の式は硝酸の製法であるオストワルト法の最終段階の反応式であり、 NO_2 の自己酸化還元反応である。

問 4 HNO_3 濃度が高いと反応系中の H_2O 濃度が低いので、 H_2O を反応に必要とする (3) 式は反応物の衝突回数が減少し反応速度が下がるので相対的に (4) 式が進行しやすくなる。もう一つの原因として、反応物の物質質量比が $\text{HNO}_3 : \text{NO} = 1 : 2$ の (3) 式と $1 : 1$ の (4) 式とでは HNO_3 濃度が高いほど (4) 式の方が進行しやすくなる。



III

- 問1 2.48 g 問2 デンプン, (オ) 問3 ① : a ② : $b - a$ ③ : $b - a$ ④ : $2(b - a)$
 問4 57 問5 ステアリン酸 : 1個 オレイン酸 : 2個

解説

問1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248$ より, $248 \times 0.100 \times \frac{100}{1000} = \underline{2.48 \text{ g}}$

問2 反応(2)で生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する. デンプンを指示薬として用いると, はじめのうちはヨウ素が存在するためヨウ素デンプン反応の青紫色を呈するが, ヨウ素が全て還元されるとその色が消えるので, そこを終点とする.

問3 油脂 X に炭素間二重結合が a 個あるとき(1)の反応式は,



となる. よって 1 mol の油脂 X について①式(1)で X に付加する ICl の物質量は a [mol] であり, ②式(1)で未反応の ICl の物質量は $b - a$ [mol] となる.

この $b - a$ [mol] の ICl が式(2)を起こすため, ③式(2)で生成する I_2 の物質量は $b - a$ [mol] となり, これを式(3)で滴定したので,

$$\text{I}_2 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1 : 2 = b - a : x$$

から, ④式(3)で I_2 と反応するチオ硫酸ナトリウムの物質量は $x = \underline{2(b - a)}$ [mol] である.

問4 問3と同様に考えると, はじめの油脂が k [mol] だった場合, 式(3)で I_2 と反応するチオ硫酸ナトリウムの物質量は $2(b - ka)$ [mol] と表されるので,

$$k = \frac{0.443}{886} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]} \text{ のとき} \cdots 2(b - 5.00a \times 10^{-4}) = 0.100 \times \frac{15.3}{1000}$$

$$k = 0 \text{ のとき} \cdots 2(b - 0) = 0.100 \times \frac{35.3}{1000}$$

これらから b を消去して, $a = 2$ と求まる. 油脂 0.443 g に付加した ICl (=162) が $ka = 2 \times 5.00 \times 10^{-4} = 1.00 \times 10^{-3}$ mol なので, ヨウ素価は

$$162 \times 1.00 \times 10^{-3} \times \frac{100}{0.443} \times \frac{254}{162} = 57.33 \dots \doteq \underline{57}$$

$$\left(\begin{array}{l} a = 2 \text{ より油脂 X に含まれる炭素間二重結合は 2 個であることがわかるので} \\ \text{油脂} : \text{I}_2 = 1 : 2 = \frac{100}{886} : \frac{i}{254} \\ \text{より, ヨウ素価は } i = 57.33 \dots \doteq \underline{57} \text{ として求めてもよい.} \end{array} \right)$$

問5 ステアリン酸には炭素間二重結合は含まれず, オレイン酸には炭素間二重結合が 1 つ含まれる. 炭素間二重結合が計 2 個含まれることから, 油脂 X にはオレイン酸が 2 個, ステアリン酸が残りの 1 個含まれることがわかる.

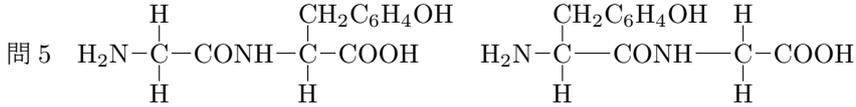
IV

問1 (ア) グリシン (イ) 光学(鏡像) (ウ) カルボキシ (エ) アミノ (オ) 双性(両性) (カ) 等電点
(キ) アミド (ク) 水素 (ケ) 二次

問2 $K_1 = \frac{[H^+][A^\pm]}{[A^+]}$ $K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[A^\pm]}$

問3 6.17×10^{-1}

問4 チロシン

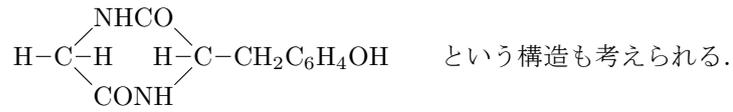


解説

問3 $K_1 = \frac{[H^+][A^\pm]}{[A^+]}$ に $K_1 = 6.17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ と $[H^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ を代入すると $\frac{[A^\pm]}{[A^+]} = \frac{6.17 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-2}} = \underline{6.17 \times 10^{-1}}$

問4 チロシンやフェニルアラニンといった芳香族アミノ酸が含まれるペプチドに濃硝酸を加えて加熱すると黄色を呈し、さらに冷却後塩基性になると橙黄色を呈する。この反応をキサントプロテイン反応という。

問5 Zが直鎖状のジペプチドの場合、アミノ基末端からグリシン-チロシンとチロシン-グリシンの2種類の構造異性体が考えられる。なお、環状のジペプチドを考慮すると、



講評

I [上空での大気圧]

(やや難) 化学というよりは物理・数学の問題である。Pa=N/m² などが常識的にわかっていないとつらいだろう。(1-a)ⁿ の近似式も二項展開の応用であり、数学力が求められている。単位の換算 (g なのか kg なのか) にも注意を払いたい。

II [銅と硝酸の反応機構]

(標準) 問 4 の理由の記述問題以外はほとんど単純な式変形と標準的な知識問題であり、解答として出てくる反応式もしっかりと無機化学の学習をしてきた受験生には見慣れたものなので正答したい。

III [ヨウ素価と酸化還元滴定]

(標準) 問題文にすべての反応式が与えられており、誘導に乗ることが出来たら解けたものと思われ、差がつかなかったかもしれない。なお、分子量などが正確に与えられていたため、実験の中身は分からなくても問 4 や問 5 のみ解答することが出来る問題であった。

IV [アミノ酸とペプチド]

(易) すべて基礎的な内容の問題で、解答に悩む設問はなかった。受験生はこの問題を解いたあとホッとしたことだろう。

昨年と比べて易化した。大問 1 の前半、大問 2、大問 3 で失点を抑え、大問 4 は完答を目指したい。目標は 75 %。

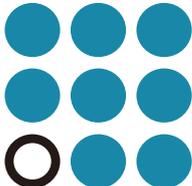
医学部進学予備校

メビオ

〒540-0033 大阪市中央区石町2-3-12 ヘルヴォア天満橋

 0120-146-156

<https://www.mebio.co.jp/>


M e B i o
S c h o l a s t i c s