

藤田医科大学(後期) 化学

2019年3月3日実施

第1問

問1 ⑦ 問2 ⑦ 問3 ⑥ 問4 ④ 問5 ① 問6 ⑥ 問7 (1)⑥ (2)③

解説

- 問1 a 誤：電子の授受があれば酸化還元反応である。
 b 正：過酸化水素 H_2O_2 は通常酸化剤としてはたらく ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) が、 KMnO_4 などの強力な酸化剤相手では還元剤としてはたらく ($\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)。二酸化硫黄 SO_2 は通常還元剤としてはたらく ($\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) が、強力な還元剤である H_2S 相手では酸化剤としてはたらく ($\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$)。
 c 正：過マンガン酸カリウム KMnO_4 の酸化剤としての半反応式は、酸性下では $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 、中性および塩基性下では $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ である。
 d 誤：ハロゲンは原子番号が小さい方が酸化力が強く、陰イオンになりやすい。
- 問2 a 誤：原子番号30のZnは遷移元素ではない。
 b 正：一般に、周期表の左下の元素ほど電気陰性度が小さく陽性が強い。また、イオン化エネルギーが小さく陽イオンになりやすい。
 c 正：イオン化エネルギーのもっとも大きな原子は、周期表でもっとも右上に存在するヘリウムである。
 d 誤：陰イオンになると電子を受け取る事でイオン半径は大きくなる
- 問3 a 誤：シュウ酸二水和物の式量は126。よって必要な結晶は1.26 (g) である。
 b 正： NaOH の固体は潮解性をもつため空気中の水分を不純物として含む。また、通常空気中の CO_2 と反応して一部が Na_2CO_3 に変化しているため、正確な濃度を知るためには使用直前に中和滴定する必要がある。
 c 正：0.100 mol/L 標準液を10 mL ホールピペットを用いて100 mL メスフラスコにはかりとり、標線まで純溶媒を加えて希釈する。
- 問4 a 正： CaSO_4 の白色沈殿を生じる。
 b 正： CuS の黒色沈殿を生じる。
 c 誤： $\text{Fe}(\text{OH})_3$ だけではなく、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ も沈殿する
- 問5 a 正： $[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{1.0 \times 1.0 \times 10^{-8}} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/L。よって $\text{pOH} = 4$ 、 $\text{pH} = 10$ である。
 b 誤： $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-8}}{1.0}} = 1.0 \times 10^{-4}$ である。
 c 誤： $K_b = \frac{[\text{R-NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{R-NH}_2]}$ より、 $[\text{OH}^-] = K_b = 1.0 \times 10^{-8}$ mol/L。 $\text{pOH} = 8$ 、 $\text{pH} = 6$ である。
- 問6
- | | | |
|----|--|-----------------|
| 溶液 | $X + Y \text{ g} = \frac{X + Y}{d} \text{ mL}$ | 1000 mL |
| 溶媒 | $X \text{ g}$ | |
| 溶質 | $Y \text{ g} = \frac{Y}{M} \text{ mol}$ | $C \text{ mol}$ |
- $$\frac{X + Y}{d} : \frac{Y}{M} = 1000 : C$$
- より、 $C = \frac{1000dY}{M(X + Y)}$ mol/L
- 問7 (1) 理想気体に近い水素は分子間の引力の影響が小さく Z (圧縮率因子という) の値は1より大きくなる

ことから水素はA. これらの気体の中でアンモニアは極性が大きく、分子間引力が強く働くことによりZは1より大幅に小さくなるのでC. よって答えは⑥.

(2) 温度を上げると理想気体に近づくので答えは③ (小さくなる).

第2問

問1 ⑥ 問2 6.28×10^{-3} mol 問3 4.34×10^{-1} g

解説

問1 滴定する溶液は硫酸と硫酸アンモニウムの混合物であり、NaOHで滴定すると、まず硫酸が反応し、硫酸がなくなると酸性側でpHジャンプが起こる. その後、硫酸アンモニウムが反応し、硫酸アンモニウムがなくなると塩基性側でpHジャンプが起こる. 今回の滴定では硫酸の量を求めたいのでpH7より酸性側に変色域があるメチルオレンジを指示薬に使う必要がある. よって答えは⑥

問2 アンモニアの物質量を x mol とすると、硫酸由来の $[H^+] =$ 塩基由来の $[OH^-]$ が成り立つので

$$0.10 \times \frac{50}{1000} \times 2 = x + 0.20 \times \frac{18.6}{1000}. \text{ これを解いて } x = 6.28 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

問3 (窒素の質量) : (タンパク質の質量) = 16 : 100 なので、タンパク質の質量を y g とすると $4.96 \times 10^{-3} \times 14 : y = 16 : 100$. これを解いて $y = 4.34 \times 10^{-1}$ g

第3問

問1 A: 塩化水素を除くため. (10字) B: 水蒸気を除くため. (9字)

問2 (1) $Ca(ClO)_2 \cdot 2H_2O + 4HCl \longrightarrow CaCl_2 + 2Cl_2 + 4H_2O$ (2) $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$

問3 +1 問4 名称: 過塩素酸 化学式: $HClO_4$

解説

問1 この実験で生じた塩素には、不純物としてHClや水蒸気が含まれる. これらを除くためにまず水に通じHClを、次に濃硫酸に通じ水蒸気を取り除く. 通じる順番を逆にすると水蒸気を取り除けない.

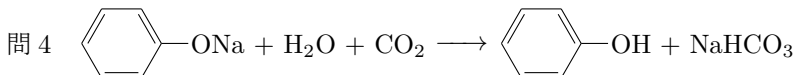
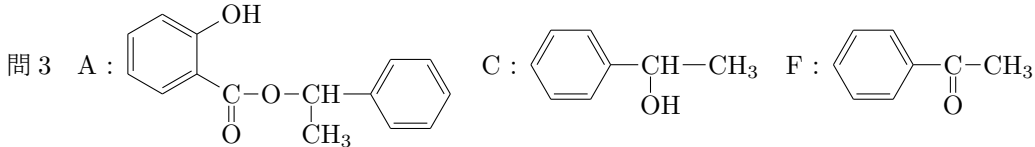
問4 次亜塩素酸は塩素のオキソ酸の中で最も酸化力が強く漂白剤として用いられている.

問5 塩素のオキソ酸の酸性度の強さは $HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$ の順である.

第4問

問1 $C_{15}H_{14}O_3$

問2 B: サリチル酸 D: ナトリウムフェノキシド (ナトリウムフェノラート) G: 安息香酸



問5 CH_3 問6 ④

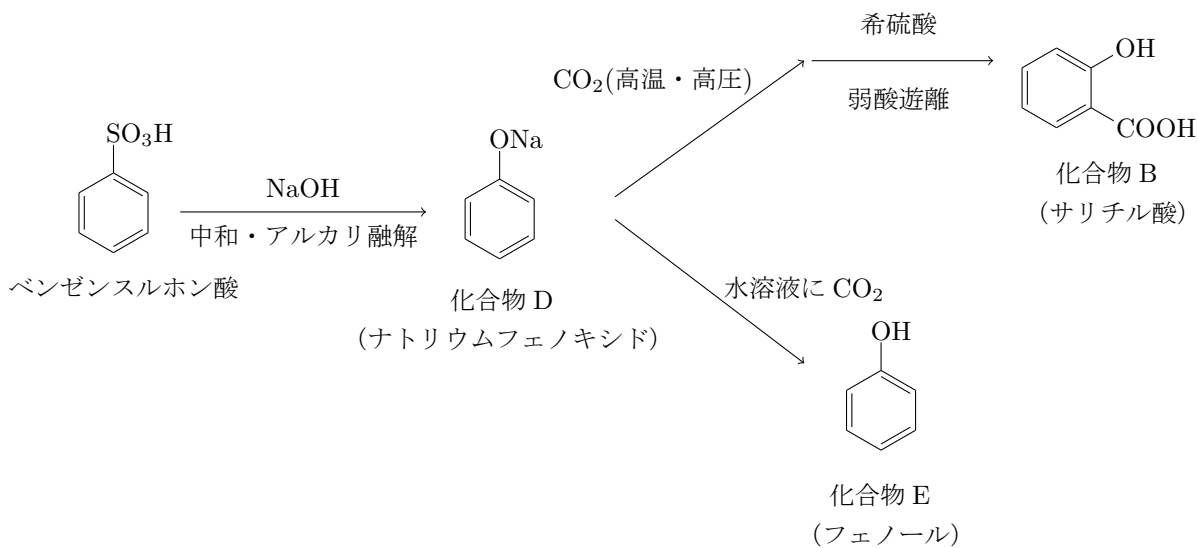
解説

$$C : 66 \times \frac{12}{44} = 18 \text{ mg}, \quad H : 12.6 \times \frac{2}{18} = 1.4 \text{ mg}, \quad O : 24.2 - 18 - 1.4 = 4.8 \text{ mg より}$$

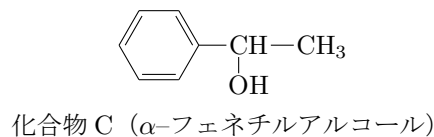
$$C : H : O = \frac{18}{12} : \frac{1.4}{1} : \frac{4.8}{16} = 15 : 14 : 3 \text{ で組成式は } C_{15}H_{14}O_3 \text{ (式量 242). 分子量が 242 なので A の分子}$$

式は $C_{15}H_{14}O_3$ と決まる.

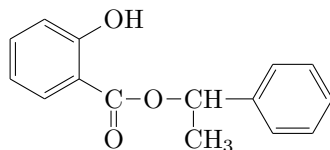
cの記述から化合物Bがサリチル酸であることがわかる. なお、cの記述にある反応は以下の通り.



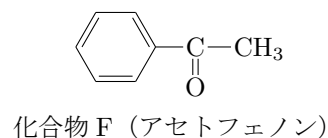
b の記述から化合物 A を加水分解した生成物が化合物 B と化合物 C であることがわかるので、化合物 C はベンゼン環を持ち、分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ で不斉炭素原子を持つことから次の構造に決定できる。



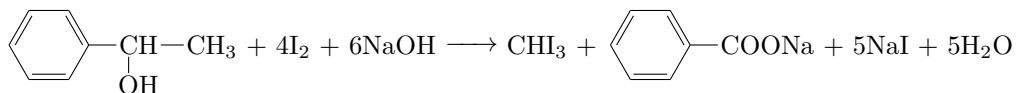
化合物 A は化合物 B と化合物 C をエステル化させた構造であるので、

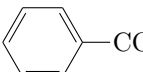


なお、記述 d 中の化合物 F は第二級アルコールである化合物 C をおだやかに酸化して得られることから、次のようなケトンだと決まる。



この化合物 F を水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素と反応させると、ヨードホルム反応が起こる。



よって、ヨードホルム CHI_3 の黄色沈殿を取り除いたのち、残りの水溶液を塩酸で酸性にすると得られた化合物 G は安息香酸  と決まる。

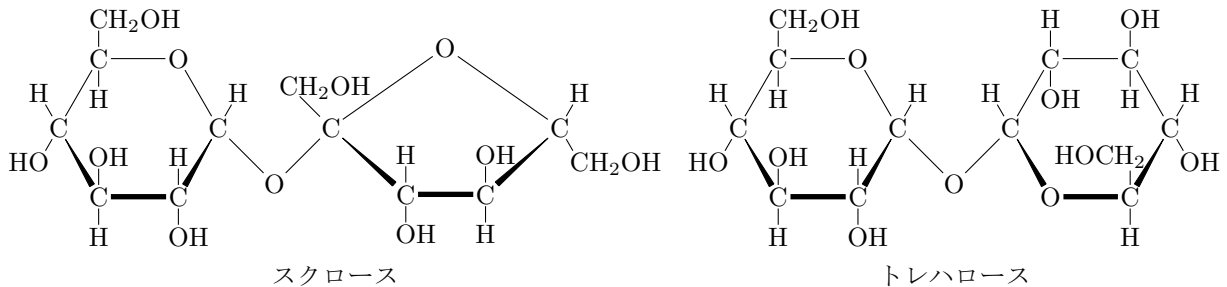
第5問

- 問1 (ア) グリコーゲン (イ) グルコース (ウ) フェーリング液 (エ) アルデヒド (オ) 還元
 (カ) スクロース (トレハロースも可) (キ) アミロース (ク) アミロペクチン (ケ) α -1,6-グリコシド
 (コ) アミド (サ) ナイロン (ナイロン 66, ナイロン 6, アラミド繊維も可) (シ) 錯イオン
 (ス) ビウレット (セ) カルボキシ (ソ) アミノ
 (A) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (B) Cu_2O (C) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$

問2 45.4 kg 問3 ②, ④ 問4 ①, ②, ③

解説

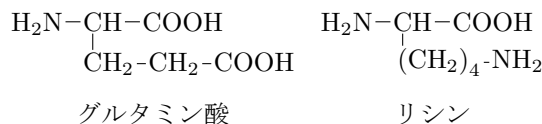
問1 デンプンやセルロース、**グリコーゲン**といった多糖類は $(C_6H_{10}O_5)_n$ の分子式で表され、酸による加水分解により**グルコース**を生じる。生成したグルコースは水溶液中で α 型、鎖状、 β 型の3種の分子型が平衡状態となり、この際に生じた鎖状グルコースは**アルデヒド基**を持つため**還元作用**を示し、**フェーリング液**を加えて加熱することで Cu_2O の赤色沈殿を生じる。同様にフルクトースの水溶液も還元性を示すが、それらの単糖の還元性の原因となる $-OH$ 基が縮合することで生成した**スクロース**や**トレハロース**といった二糖は還元性を示さない。



デンプンは α -1,4-グリコシド結合により直鎖構造となった**アミロース**と、 α -1,4-グリコシド結合に加えて α -1,6-グリコシド結合によって枝分かれ構造を持った**アミロペクチン**の混合物であるが、このうちアミロースは温水に対して親水コロイドとして溶解する。

タンパク質やペプチドは α -アミノ酸がそのカルボキシ基とアミノ基の間で脱水縮合し**アミド結合**を形成することで生成する (α -アミノ酸同士のアミド結合を特にペプチド結合とよぶ)。この結合は、天然繊維の絹(成分はフィブロインというタンパク質)を手本にして作られた**ナイロン66**などの合成高分子化合物の中にも見られる。タンパク質中のペプチド結合を検出する方法に、**ビウレット反応**があるが、これはペプチド結合と、試薬として加えた Cu^{2+} とが**錯イオン**を形成するため紫色に色づく検出反応である。

また、 α -アミノ酸にはそれぞれ固有の等電点があり、アミノ酸水溶液の pH が等電点に比べて低いと陽イオン、低いと陰イオンが過剰となる。側鎖に**カルボキシ基**を持つ**グルタミン酸**の等電点は酸性側、側鎖に**アミノ基**を持つ**リシン**の等電点は塩基性側、グリシンなどの中性アミノ酸の等電点は pH = 6 前後となっているため、グリシンは pH = 8.0 の水溶液中では陰イオンとなる。



問2 セルロースの加水分解： $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$

アルコール発酵： $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ なので、

$$\frac{100 \times 10^3}{162n} \times n \times 2 \times \frac{80}{100} \times 46 = 45.43... \approx 45.4 \text{ kg}$$

問3 アミノ基を紙面より手前に配置した状態で見ると、残りの原子団の三角形の面上における配置を表記すると、



問4 アミノ酸は等電点より pH の高い水溶液中では陰イオンとなるため、電気泳動で陽極に移動する(ただし、①グリシンおよび②アラニンの等電点は 6 前後であるためその移動距離は短いであろう)。

講評

第1問 [小問集合]

(標準)酸化還元, 周期表, 実験操作, 金属イオンの沈殿, 弱塩基の電離平衡, 溶液の濃度, 実在気体についての正誤問題を中心とした小問集合。一部にあった計算問題も計算しやすい数値設定になっていた。精度高く問題文を読みとって、完答を目指したい。

第2問 [タンパク質含有量測定]

(標準) 一般的には差がつくテーマなのだが、今回の出題は軽い内容であった。落ち着いて計算ミスなく完答を目指したい。

第3問 [塩素各論]

(標準) 塩素のオキソ酸の酸性度および酸化力についてはやや踏み込んだ知識問題だが、医学部受験生ならば知っておきたい。知識問題だが差がついたのではないかな。

第4問 [有機構造推定]

(標準) オーソドックスな構造推定問題であり、良問。基礎からのきちんとした勉強が出来ているかどうか得点に現れただろう。

第5問 [糖類・アミノ酸]

(標準) 問1の穴埋め問題においては複数の解答が考えられる箇所があった。悩んでしまった受験生もいただろう。また、問2の計算問題において変換効率を考慮する出題は2015年後期にもあった。後期も含めた過去問演習をしっかりと行っていれば解けただろう。問3では分子の構造を立体的に捉えられたかどうか、『すべて』という指示を見落とさなかったかどうかで差がついただろう。

昨年度と比べてやや易化した。解きづらい設問があったものの、少しのミスで差のつきやすい問題である。目標は80%。

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