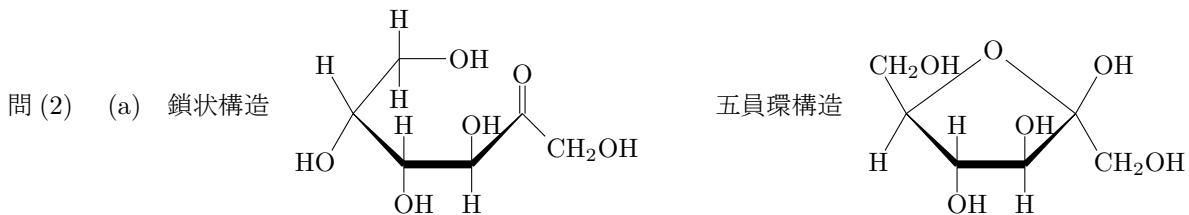
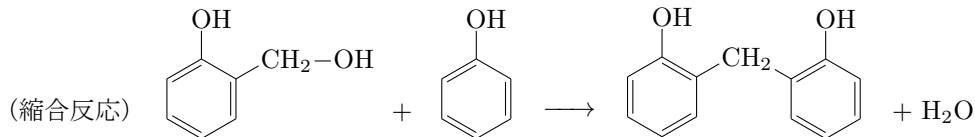
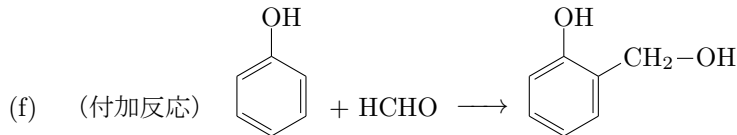
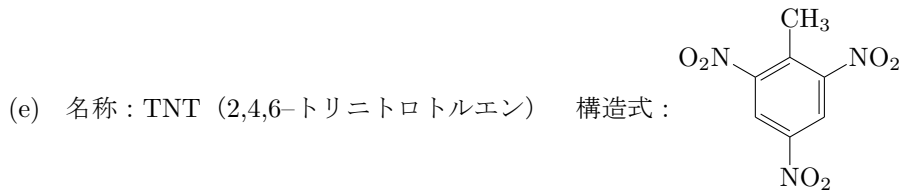
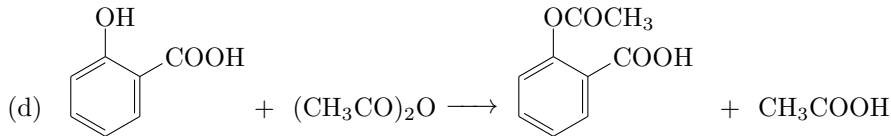


近畿大学医学部(後期) 化学

2019年3月3日実施

I

- 問(1) (a) E サリチル酸ナトリウム, F サリチル酸, I フェノール, J サリチル酸メチル
 (b) B ベンゼンスルホン酸, F サリチル酸, G アセチルサリチル酸
 (Mは安息香酸カリウムなので不可)
 (c) (ア)⑥ (イ)③ (ウ)⑩ (エ)⑬ (オ)① (カ)⑫ (キ)⑦



(b) (デンプン) 計算式: $\frac{w}{162n} : \frac{42.8}{342} = 2 : n \Rightarrow w = \frac{42.8 \times 2}{342} \times 162$ 解答の質量: 40.5 g

(アルコール) 計算式: $x = \frac{42.8}{342} \times 2 \times 2 \times 46$ 解答の質量: 23.0 g

(c) 名称: グリシン 構造式: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

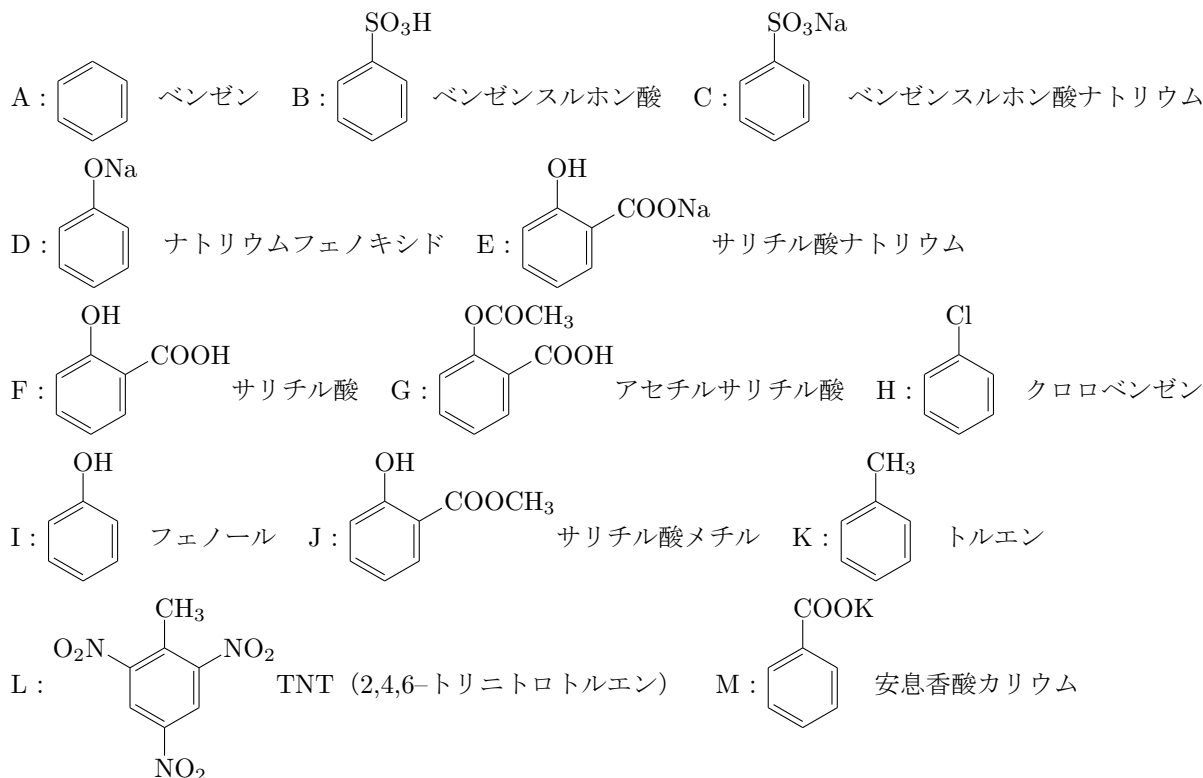
(d) 名称: ジスルフィド結合 構造式: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{NH}_2$

(e) 引き合う力: 水素結合 塩基の組み合わせ: アデニンとチミン, シトシンとグアニン

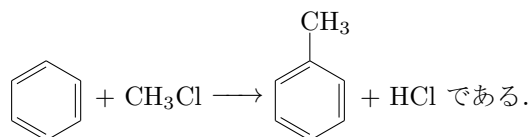
(f) (オ)

解説

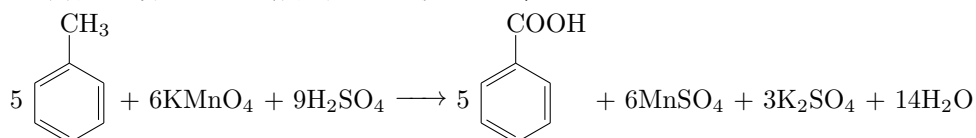
問(1) 図1中のA~Mそれぞれの化合物は以下の通り.



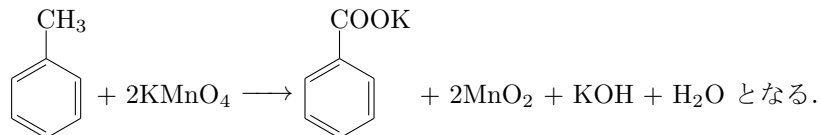
ちなみに A → K の化学反応式は,



(注) KMnO_4 は酸化剤として反応する際に、硫酸酸性条件下では Mn^{2+} にまで還元され、かつ生成する安息香酸は酸性条件下では分子の形で存在するので反応式は,



となるが、中性・塩基性条件下では MnO_2 で停止し、かつ生成する安息香酸は塩(イオン)の形で存在するので反応式は,



- (a) 塩化鉄(III)水溶液で紫の呈色を示すのはフェノール性ヒドロキシ基を有する化合物である。
- (b) 炭酸水素ナトリウムと反応して CO_2 を発生する反応は弱酸遊離反応とよばれ、炭酸よりも強い酸性物質を混合した場合に起こる。カルボン酸は炭酸より強い酸だが、ベンゼンスルホン酸はより強い酸なので当然反応する。上記のように M は安息香酸のカリウム塩なので反応しない。
- (e) 問題文中に「化合物 L は爆薬としても用いられる」とあるので、モノニトロやジニトロトルエンではなく、トリニトロトルエンを答えるべきである。
- (f) 酸触媒でベークライト(フェノール樹脂)が生成する反応は「付加縮合」とも呼ばれ、付加反応と縮合反応が交互に起こって重合が進む(「付加」というのは上記解答に示したように、ホルムアルデヒドの $\text{C}=\text{O}$ にフェノールのオルト位の H が O 側に、残りの部分が C 側に付加するという形式である。この時にフェノールのオルト位がヒドロキシメチル基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)に置換された構造のも

のが生成する。「縮合」というのは、この生成物のヒドロキシメチル基のヒドロキシ基と別のフェノールのオルト位の H とで脱水縮合する反応である。これが繰り返されてフェノールとホルムアルデヒドが交互に直鎖状に繋がったものがノボラックである。ノボラックを硬化剤によって立体網目状に結合させたものがベークライトである)。

問 (2) (a) フルクトースの構造式は今やどの医学部でも出題されるので、覚えていて然るべきである。

(b) デンプンを加水分解してマルトースを得る反応の化学反応式は、重合度を n とすると、

$$2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow n\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \quad \text{なので、求めるデンプンの質量を } w \text{ g とおくと、}$$

$$\frac{w}{162n} : \frac{42.8}{342} = 2 : n \implies w = \frac{42.8 \times 2}{342} \times 162 \doteq 40.54\dots = \underline{40.5 \text{ g}}$$

また、アルコール発酵の化学反応式は、

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2$ であり、この原料の単糖 (グルコース) はマルトース 1 mol から 2 mol 得られることから、生成するエタノールの質量 x g は、

$$\frac{42.8}{342} \times 2 : \frac{x}{46} = 1 : 2 \implies x = \frac{42.8}{342} \times 2 \times 2 \times 46 = 23.02\dots \doteq \underline{23.0 \text{ g}}$$

(d) システイン (構造式: $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{H}$ の側鎖のチオール基 (-S-H) の部分どうしで酸化反

応がおこり、-S-S-の結合ができ、タンパク質の立体構造を形成するのに利用される。この結合はジスルフィド結合と呼ばれる。

(e) DNA の二重螺旋構造はアデニンとチミンとで 2 ヶ所、グアニンとシトシンとで 3 ヶ所の水素結合を形成し保持されている。

(f) 脂肪酸は分子量が大きいほど、不飽和度が小さいほど分子間力が大きくなるので、融点が高くなる傾向にある。

II

- 問(1) (ア) 塩化銀(I) (イ) 塩化鉛(II) (ウ) 熱水 (エ) アンモニア水 (オ) ジアンミン銀(I)イオン
(カ) 黄 (キ) 無
- 問(2) 沈殿 a の色 : 青白色 溶液 b の色 : 濃青(深青)色 錯イオンの化学式 : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
錯イオンの構造 : 正方形
- 問(3) Y : 硝酸 Z : アンモニア水 (ク) 鉄(III) (ケ) 鉄(II) (コ) 酸化
- 問(4) (サ) 水酸化鉄(III) (シ) 水酸化アルミニウム (ス) 両 (セ) 赤褐
(ソ) テトラヒドロキシドアルミン酸イオン
- 問(5) (沈殿⑥は) 溶解度積の値が大きい(から)
- 問(6) 沈殿の番号 : ③ 沈殿の色 : 黒色
- 問(7) 現象 : 炎色反応 X^+ の名称 : カリウムイオン

解説

- 問(1) PbCl_2 は熱水を加えると Pb^{2+} となって溶解する. Pb^{2+} が生じたことはろ液に K_2CrO_4 水溶液を加えると黄色沈殿 PbCrO_4 が生じることで確認できる. 一方, AgCl はアンモニア水を加えると無色の錯イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となって溶解する.
- 問(2) 酸性条件下の H_2S によって生じる沈殿③は CuS である. ZnS や FeS は酸性条件下では沈殿しない.
$$\text{CuS}\downarrow (\text{黒色}) \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Cu}^{2+}aq (\text{青色}) \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{水}} \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow (\text{青白色}) \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{水}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}aq (\text{濃青色})$$

なお, CuS は酸性条件でも溶解しない. CuS が硝酸で溶解するのは酸化剤である硝酸によって S^{2-} が酸化される反応 $\text{CuS} \rightarrow \text{S} + \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ が引き起こされるためである.
- 問(3) 操作IIで加えた H_2S には還元作用があるため, Fe^{3+} (の一部) が Fe^{2+} に変化してしまう. そのため, 硝酸などの酸化剤を加えて Fe^{2+} を酸化して Fe^{3+} に戻しておく必要がある.
また, アンモニア水を多量に加えたときの Zn^{2+} は $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となって溶解している.
なお, 硝酸の工業的製法はオストワルト法といい, アンモニアを原料にして硝酸を合成する.
- 問(4) $\text{Al}(\text{OH})_3$ は両性水酸化物なので強塩基水溶液に無色の錯イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ となって溶解するが, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は溶解しない.
- 問(5) 操作IIでは酸性条件下で H_2S を通しているため, $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ の平衡は左に偏っており硫化物イオン濃度 $[\text{S}^{2-}]$ は低くなっているためイオン積 $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ は小さくなっている. 一方で ZnS の溶解度積 K_{sp} は比較的大きいので, 操作IIでは $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_{\text{sp}}$ となってしまう ZnS は沈殿しない.
- 問(6) 沈殿② AgCl (白) 沈殿③ CuS (黒) 沈殿⑥ ZnS (白) 沈殿⑦ CaCO_3 (白) で CuS だけ黒色である.
- 問(7) 最後まで沈殿せずに残った X^+ はアルカリ金属イオンである. 炎色反応の色が赤紫色であることから, X^+ は K^+ である.

III

- 問 (1) (a) 4 個 (b) 5.1 mol (c) 22 g/cm³ (d) 5.1 cm
 (e) 3.5 × 10⁻⁷ mol (f) 6.7 × 10⁻⁵ g
 問 (2) (a) 浸透圧 (b) 1.5 × 10² Pa (c) 5.9 × 10⁻⁵ mol/L (d) 1.7 × 10⁴

解説

問 (1)(a) 立方体の頂点に 8 個, 面の中心に 6 個存在するので $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ 個.

(b) (質量比が 90 % : 10 % と考えた場合)

$$n_{\text{Pt}} + n_{\text{Ir}} = \frac{900}{195} + \frac{100}{192} = 5.136 \doteq 5.1 \text{ mol.}$$

この場合平均原子量は $\bar{M} = \frac{1000}{5.136} = 194.70 \doteq 194.7$ となる.

(モル比が 90 % : 10 % と考えた場合)

$$\text{平均原子量が } \bar{M} = 0.90 \times 195 + 0.10 \times 192 = 194.70.$$

従って物質量は $n = \frac{1000}{194.7} = 5.13 \doteq 5.1 \text{ mol.}$

(どちらで考えても数値は同じなので, 以下区別はしない.)

(c) 密度を $d \text{ g/cm}^3$ とすると,

$$d = \frac{4\bar{M}}{Na^3} = \frac{4 \times 194.7}{6.02 \times 10^{23} \times (3.9 \times 10^{-8})^3} = 21.8 \doteq 22 \text{ g/cm}^3$$

(d) 立方体の高さを $h \text{ cm}$ とすると, その重さについて $3.0^2 \times h \times 21.8 = 1000 \text{ g}$ だから

$$h = \frac{1000}{9 \times 21.8} = 5.09 \doteq 5.1 \text{ cm}$$

(e) 直方体の表面積は $3.0 \times 3.0 \times 2 + 3.0 \times 5.09 \times 4 = 79.08 \text{ cm}^2$ なので, 単位格子を $\frac{79.08}{(3.9 \times 10^{-8})^2}$ 個剥ぎ取ったことになる. そこに含まれる原子の物質量は

$$\frac{79.08}{(3.9 \times 10^{-8})^2} \times 4 \times \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} = 3.45 \times 10^{-7} \doteq 3.5 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

(f) 平均原子量が 194.7 だったので

$$3.45 \times 10^{-7} \times 194.7 = 6.71 \times 10^{-5} \doteq 6.7 \times 10^{-5} \text{ g}$$

問 (2)(b) U字管の断面積を $S \text{ cm}^2 = S \times 10^{-4} \text{ m}^2$ とすると, 純水の液面より突出した部分の体積は $1.5S \text{ cm}^3 = 1.5S \text{ g} = 1.5S \times 10^{-3} \text{ kg}$ であり, その部分に働く重力は $1.5S \times 10^{-3} \times 9.8 \text{ kg m s}^{-2}$ である. これを $S \times 10^{-4} \text{ m}^2$ で割って, 浸透圧 $\Pi \text{ Pa}$ は

$$\Pi = \frac{1.5S \times 10^{-3} \times 9.8}{S \times 10^{-4}} = 1.47 \times 10^2 \doteq 1.5 \times 10^2 \text{ Pa}$$

(c) ファントホッフの法則より $\Pi = CRT$ であるから

$$C = \frac{\Pi}{RT} = \frac{1.47 \times 10^2}{8.31 \times 10^3 \times 300} = 5.89 \times 10^{-5} \doteq 5.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

(d) 分子量を M とすると $C \times \frac{v}{1000} = \frac{w}{M} \text{ mol}$ より

$$M = \frac{1000w}{Cv} = \frac{1000 \times 10 \times 10^{-3}}{5.89 \times 10^{-5} \times 10} = 1.69 \times 10^4 \doteq 1.7 \times 10^4$$

講評

I [芳香族化合物の性質, 天然有機化合物に関する各論]

問(1) (易～標準) 芳香族化合物の基本的な合成経路とそれぞれの物質の性質を問う問題であったが, 教科書レベルの問題で易しい。ただ, 酸性条件下ではない過マンガン酸カリウムでのトルエンの酸化では安息香酸カリウムが生成することや, フェノール樹脂の合成経路などあまり詳しく学習していない受験生にとっては知らない知識もあったかもしれない。

問(2) (易) 天然高分子化合物についての様々な知識や簡単な理論計算についての出題であったが, どの問題も基本的で難問はない。ここでの失点は極力減らしたい。

II [陽イオンの系統分離]

(易) 性質のよく知られた陽イオンの系統分離の問題で, イオンの分離操作もよく行われている手順で行っており解答に悩む問題はなかったはず。ここでは失点しないだけでなく, できるだけ短時間で終わらせてほしいところ。

III [結晶格子, 浸透圧法]

問(1) (やや難) 合金の結晶格子についての出題で, 計算量が多い。また, 『%』が質量比なのかモル比なのか戸惑った受験生も多かったのではないかと(どちらで計算しても同じ答えとなる)。

問(2) (標準) 浸透圧法によるタンパク質の分子量測定についての出題。題材としては見知ったものだが, 浸透圧を求める計算に重力加速度を用いなければならない点は(特に生物選択者には)不利に働いたと思われる。

昨年と比べて問題の内容は難しくないが特に大問Ⅲでは計算が面倒で高得点を取るのには難しい。平易もしくは標準的な問題をいかに正確に解いて点を稼ぐかにかかっている。後期定員が少ないことも考慮して目標は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 ベルヴォア天満橋

 **0120-146-156**

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

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