

久留米大学医学部(前期) 化学

2019年2月1日実施

1

- (1) 28 (2) 1.2×10^{23} 個 (3) 1.93×10^5 C
 (4) 気体反応の法則 (5) クロマトグラフィー

解説

- (1) 原子番号が 36 番までの元素で常温常圧で単体が気体のものは H, He, N, O, F, Ne, Cl, Ar, Kr の 9 個, 金属元素は Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge の 19 個. よって答えは $19 + 9 = 28$ 個
 (2) $\frac{4.5}{22.4} \times 6.0 \times 10^{23} = 1.20 \times 10^{23}$ 答えは 1.2×10^{23} 個
 (3) 各電極での反応は陰極: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, 陽極: $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ なので電子が 1 mol 流れると気体は 0.75 mol 発生することが分かる. 今回発生した気体は 1.5 mol なので流れた電子は 2 mol となり, 電気量は $2 \times 9.65 \times 10^4 = 1.93 \times 10^5$ [C]
 (4) 同温・同圧で測定した場合, 気体の反応における体積の間に簡単な整数比が成り立っているのでゲーリュサックの気体反応の法則が正解.
 (5) 物質の吸着力の違いを利用した分離精製方法はクロマトグラフィー.

2

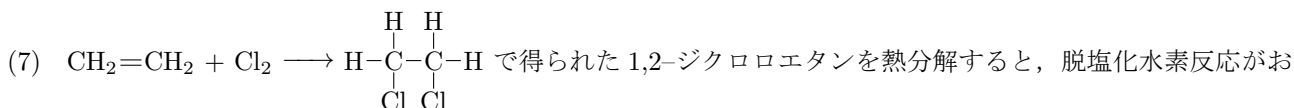
- (1) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
 (2) 酸化剤 (3) A: 水 (塩化水素を取り除く役割) B: 濃硫酸 (乾燥する役割)
 (4) 水に通じた際に再び水蒸気が混ざり, 純粋な塩素を得られなくなる.
 (5) (e) (6) 次亜塩素酸 (7) 塩化ビニル
 (8) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 (9) $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$

解説

- (1) 酸化マンガン(IV)が塩化水素を酸化することで塩素が発生する. 塩素の酸化力も強いので可逆反応となることから, 加熱で塩素を反応系から追い出す.
 (2) 酸化マンガン(IV)は酸性条件下では酸化剤として働く. ちなみに過酸化水素や塩素酸カリウムとの反応による酸素の製法の際は中性条件なので酸化力がなく, 触媒として働く.
 (3) 発生する塩素には空気中の気体を考慮しなければ, 加熱したことで揮発する未反応の塩化水素, および水蒸気が不純物として含まれる. この 2 つを取り除くために水→濃硫酸の順に通じる. 水への溶解度は塩素に比べ塩化水素が桁違いに高いので塩化水素のみが水に吸収される (その結果, 水中で起こる $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ の平衡が左に移動することも Cl_2 の水への溶解度を下げる要因となっている). その後, 水蒸気を吸収するために乾燥剤に通じるのだが, Cl_2 の乾燥剤としては酸性乾燥剤である濃硫酸や十酸化四リン

などが相応しい。ただし、液体状の乾燥剤は濃硫酸くらいしかない。解答は「水蒸気を取り除く役割」などでも可。

- (4) 塩素の乾燥のために先に濃硫酸に通じると、あとで水に通じた時点で Cl_2 が再び水蒸気を含んで湿るので、先に乾燥しても意味がない。必ず水で湿らせた後に乾燥する必要がある。
- (5) Cl_2 は水に溶解し、かつ分子量が空気の平均分子量 (29) より大きく同温同圧における密度が大きいので空気に沈む。よって下方置換で捕集する必要がある。選択肢の中では (a) H_2 , (b) CO , (d) NO は中性で水に溶解しないので水上置換 (水上捕集) で、(c) NH_3 は塩基性で水に溶解するが、空気より密度が小さいので上方置換で集める。下方置換が相応しいのは酸性で水に溶解し、空気より分子量の大きい (e) NO_2 である。
- (6) 反応は、 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ である。



こり $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{H} \longrightarrow \text{CH}_2=\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}$ (塩化ビニル) が生成する。これを付加重合すると熱可塑性樹脂として用いられるポリ塩化ビニルとなる。

- (8) ちなみに陽極でおこる反応が $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ である。
- (9) 陽イオン交換膜は陽イオンは通すが陰イオンは通さない膜。この膜で陽極と陰極の間の溶液を仕切るのは、陰極で生成した OH^- が陽極側に移動して解答の反応が起こり、生成した NaOH や Cl_2 が一部消費されるのを避けるためである。

3

- (1) 六方最密構造
- (2) 体心立方格子の配位数は 8, 面心立方格子の配位数は 12
- (3) 体心立方格子の単位格子内の原子数は 2, 面心立方格子の単位格子内の原子数は 4
- (4) 体心立方格子では $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$, 面心立方格子では $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$
- (5) 一辺の長さは 4.0×10^{-8} cm, 原子量は 192
- (6) 1.8 倍
- (7) 面心立方格子の単位格子中の原子数は体心立方格子の 2 倍となっている一方で、単位格子の体積は 1.8 倍となっている。その結果、面心立方格子の密度が体心立方格子の密度の $\frac{2}{1.8} \doteq 1.1$ 倍大きい。

解説

- (1) 他に Be, Cd, Co, Ti, Zr などの金属が六方最密構造をとる。
- (5) $a = \frac{4}{\sqrt{2}}r = \frac{4}{1.4} \times 1.4 \times 10^{-8} = 4.0 \times 10^{-8}$ cm. (有理化して計算すると $a = \frac{4}{\sqrt{2}}a = 2\sqrt{2}a = 2 \times 1.4 \times 1.4 \times 10^{-8} = 3.92 \times 10^{-8} \doteq 3.9 \times 10^{-8}$ cm になる.)
- また、アボガドロ定数を N /mol, 密度を d g/cm³ とすると $da^3 = \frac{4M}{N}$ より $M = \frac{da^3N}{4}$
- $$= \frac{20 \times (4.0 \times 10^{-8})^3 \times 6.0 \times 10^{23}}{4} = 192$$
- なお、この金属は $_{77}\text{Ir}$ イリジウムと推定できる (原子量 192, 密度 22.6 g/cm³).
- (6) 体心立方格子の単位格子の一辺の長さは $a_b = \frac{4}{\sqrt{3}}r$, 面心立方格子の単位格子の一辺の長さは $a_f = \frac{4}{\sqrt{2}}r$
- だから、体積比は $\frac{a_f^3}{a_b^3} = \frac{3}{4}\sqrt{6} = \frac{3}{4} \times 1.4 \times 1.7 = 1.785 \doteq 1.8$ 倍。
- (7) 別解として、①体心立方格子の密度は $d_b = \frac{2M}{a_b^3N}$, 面心立方格子の密度は $d_f = \frac{4M}{a_f^3N}$ だから $\frac{d_f}{d_b} =$

$$\frac{4\sqrt{6}}{9} > 1 \text{ や, } \textcircled{2} \text{ それぞれの充填率の比が密度比なので, } \frac{(\text{面心立方格子の充填率})}{(\text{体心立方格子の充填率})} = \frac{\frac{\sqrt{2}\pi}{6}}{\frac{\sqrt{3}\pi}{8}} = \frac{4\sqrt{6}}{9} > 1$$

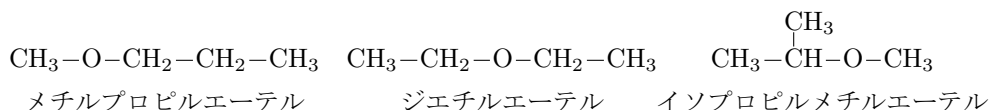
などから面心立方格子の方が大きいことを示してもよい.

4

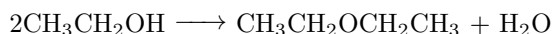
- (1) ギ酸 (2) 22 % (3) ヨードホルム反応
 (4) エーテルの種類: 3 種, 分子間脱水で生じる化合物: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
 (5) E: 1-ブタノール F: 2-メチル-2-プロパノール
 (6) $2\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-ONa} + \text{H}_2$
 (7) $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

解説

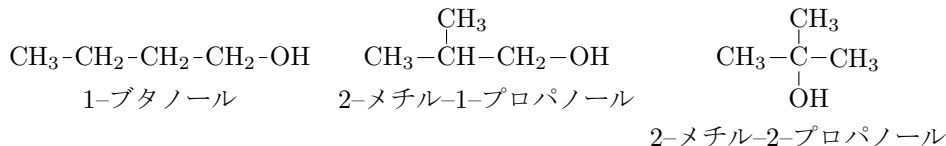
- (1) カルボン酸 B は銀鏡反応を示す, すなわち還元性がありアルデヒド基も有するので, ギ酸である.
 (2) B がギ酸 (CH_2O_2) なので, エステル A の加水分解反応
 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{化合物 C}$
 から C の分子式が $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ が決まり, 炭素数 4 の 1 価アルコール ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) とわかる. そのうち, 酸化によってケトン D となることから第二級アルコールである 2-ブタノール $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ と決まり, ケトン D はエチルメチルケトン $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ である. この分子式は $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} = 72$ なので, 元素分析したときの酸素の質量百分率は $\frac{16}{72} \times 100 = 22.2\ldots \approx 22\%$
 (3) アルコール C やケトン D には $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-}$ やアセチル基 $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-}$ が存在し, 塩基性水溶液中でヨウ素と反応し, 特異臭を持つ黄色沈殿 CHI_3 (ヨードホルム) を生じる. この検出反応をヨードホルム反応という.
 (4) アルコール C の異性体のうち, エーテルには次の構造が考えられる.



このうち, 以下の反応のように 1 種類のアルコールのみから分子間脱水で生じる化合物はジエチルエーテルである.



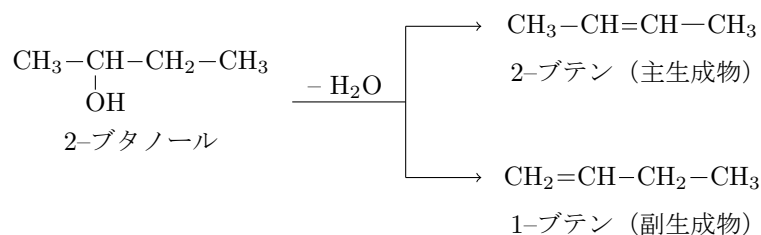
- (5) アルコール C の異性体のうち, アルコールには次の 3 つの構造が考えられる.



このうちアルコール E は, 枝分かれなく, 穏やかに酸化するとアルデヒドを生じるので第一級アルコールである 1-ブタノール, アルコール F は第三級アルコールである 2-メチル-2-プロパノール, アルコール G は残った 2-メチル-1-プロパノールと決まる.

- (6) 一般に, アルコールに金属ナトリウムを加えると以下のような反応により, 水素の泡が発生する.
 $2\text{R-OH} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{R-ONa} + \text{H}_2$
 (7) アルコール C の 2-ブタノールに濃硫酸を加えて $160\text{ }^\circ\text{C} \sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 程に加熱すると分子内脱水反応が起こり, アルケンが生じる. この際, 水素原子の脱離はもともと水素原子が少なく結合していたところ (3 位炭素) から起こりやすく, 主生成物はシスまたはトランスの 2-ブテンとなる. もともと水素原子が多く結合してい

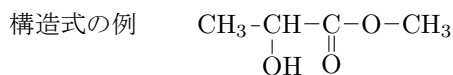
たところ（1位炭素）から脱離が起こって生じる1-ブテンは副生成物という．このようにして脱離反応の主生成物を決定できる法則をザイツェフ則という．



🎯 的中!!

久留米大学医学部直前講習テキスト（1月29日 or 31日）

次の文章を読み，下の問い（問1～5）に答えよ．構造式は例にならって書け．



元素組成が炭素 58.8%，水素 9.8%，酸素 31.4% で，分子量が 102.0 であるエステルがある．

- 問1 エステルの分子式を示せ．
- 問2 考えられるすべてのエステルを加水分解して得られるカルボン酸とアルコールは，それぞれ何種類あるか．ただし，光学異性体は考えない．
- 問3 考えられるすべてのエステルを加水分解して得られるアルコールのうち，ヨードホルム反応が陽性であるアルコールの名称をすべて書け．
- 問4 考えられるすべてのエステルを加水分解して得られるアルコールのうち，二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液とおだやかに反応させたときに生じる化合物が，銀鏡反応陰性で，ヨードホルム反応陽性であるアルコールの構造式をすべて書け．
- 問5 考えられるすべてのエステルのうち，加水分解するとフェーリング反応が陽性であるカルボン酸を生じるエステルの構造式をすべて書け．

講評

1 [小問集合]

(易) (1) は周期表, (2) は気体の分子数計算, (3) はファラデーの法則, (4) は化学法則, (5) は混合物の分離法についてであったが, いずれも平易で落とせない問題である。

2 [塩素の製法と性質]

(易～標準) 塩素の製法について, および塩素の性質や塩素化合物の製法などについての知識問題であったが, どの問もオーソドックスな内容で解きやすい。塩素の実験室的製法についての出題は様々な私立医大で過去にあり, 対策できている受験生も多かったであろう。確実に点を取りたい問題である。

3 [金属結晶]

(易～標準) 金属結晶の種類と代表的な金属を覚えておかねば解けない問題は 2015 年にも出題されている。しっかりと過去問で対策してきた生徒は出来たものと思われる。(5) の問題は出題者の意図を汲んで有理化せずに約分すると以降の計算がきれいになる。記述はやや書きにくいだが全体としては標準的な内容だった。

4 [有機構造推定]

(標準) エステルの構造推定の問題。(7) のザイツェフ則の問題は覚えていない生徒もいたかもしれないが, それ以外は標準的な内容で高得点勝負になりそう。

非常に解きやすい問題が多く, 昨年度と比べて易化した。目標は 85 %。

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