

近畿大学医学部(後期) 化学

2020年 3月 1日実施

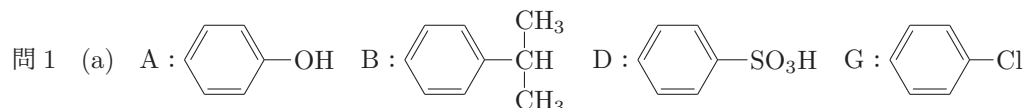
I

- 問 1 (a) $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 (b) 炭酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (c) (ウ), (カ)
 (d) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (e) 銀原子: 陽子数 47, 11 族, 第 5 周期
 (f) 銀と希硝酸: $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
 銅と濃硝酸: $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$
 (g) 1) Ag_2O 2) $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
 3) AgCl 4) ジアンミン銀(I)イオン 5) (イ)
 (h) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
 (i) H_2SO_3 (j) (ウ) (k) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
 (l) 酸化剤 (m) B, Si, H
- 問 2 (a) 0.205 % $^{18}_8\text{O}$ 99.757 % $^{16}_8\text{O}$ 0.038 % $^{17}_8\text{O}$ (b) 33 個
 (c) 1 β 2 陽子 4 核融合 (d) $^{60}_{28}\text{Ni}$ (e) ^4_2He , 中性子

解説

- 問 1 (g) 5) 配位子になれるのは非共有電子対を持つ物質に限る. Cl^- , H_2O , CN^- , OH^- は非共有電子対を持っており実際に配位子になるが, NH_4^+ は非共有電子対を持たず配位できない.
 (l) SO_2 は通常は還元剤として SO_4^{2-} になるのだが, H_2S と反応するときは酸化剤として $\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ の反応を起こす.
 (m) まず Ge は非金属ではなく金属である. 他は非金属であるが, 電気陰性度は O(3.0), B(2.0), Si(1.9), H(2.1), I(2.7) になっている. I 以外は周期表の位置から S との大小が判断できる.
- 問 2 (a) $^{16}_8\text{O}$ が圧倒的に多いのはわかるだろうが, 他の存在率は難しい. せめて $^{16}_8\text{O}$ の相対質量が 15.995 と教えてくれれば見当もつくのだが.
 (e) 重水素と三重水素が核融合すると形の上では ^4_2He になるのだが, これは不安定で ^4_2He と中性子 ^1_0n に分かれてしまう. これも高度な知識.

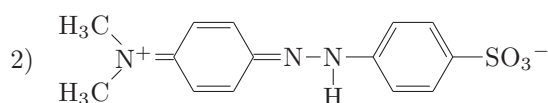
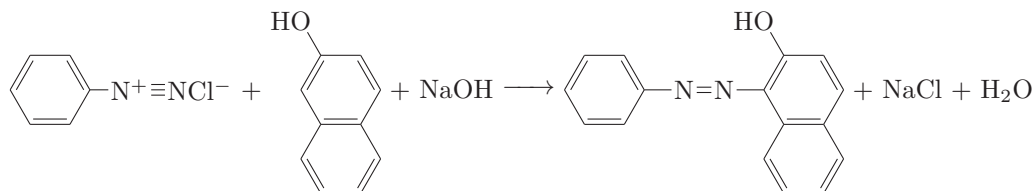
II

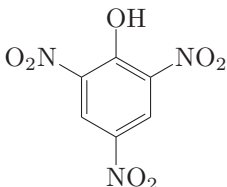


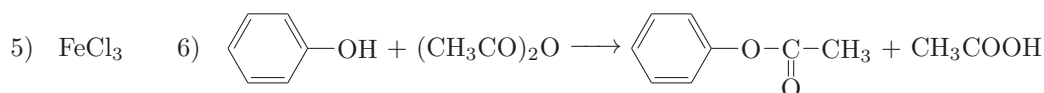
(b) ① (ケ) ② (オ) ③ (イ) ④ (エ)



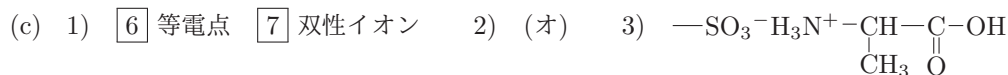
(d) 1) カップリング



(e) 1) 水素 (H₂) 2)  3) *o, p*-配向性 4) 2,4,6-トリブロモフェノール



問 2 (a) ① 共重合 ② 酸性 ③ 水素イオン ④ ナトリウムイオン ⑤ 塩基性 (b) 92 g

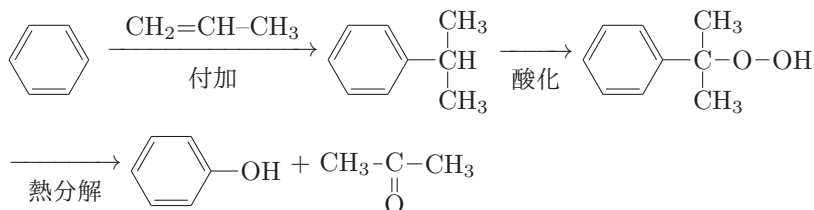


解説

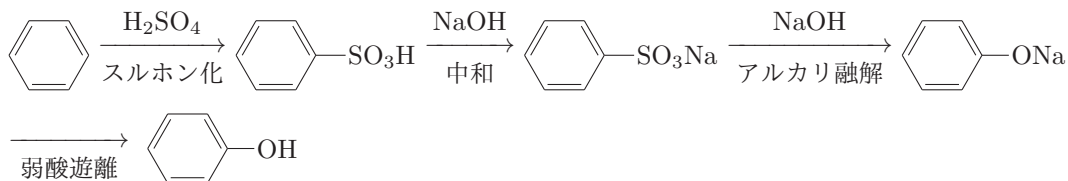
問 1

(a)(b) フェノールの製法は以下の通り

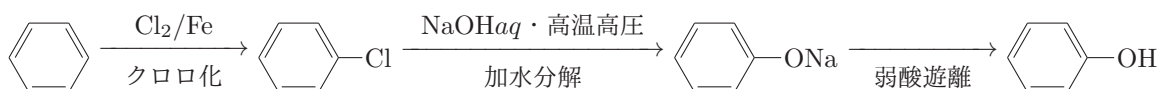
クメン法



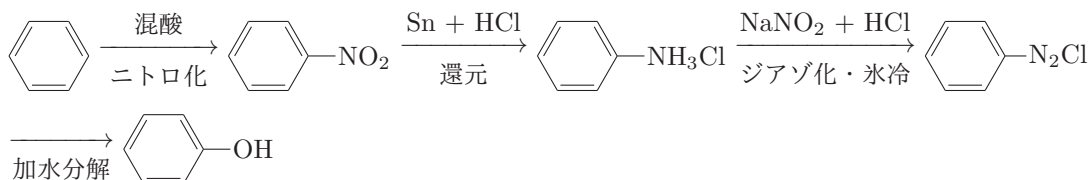
ベンゼンスルホン酸ナトリウムのアルカリ融解



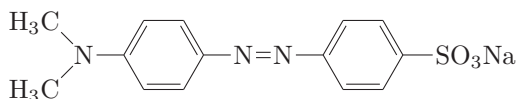
クロロベンゼンの加水分解



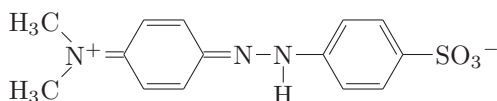
塩化ベンゼンジアゾニウムの加水分解



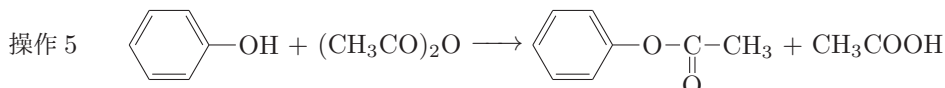
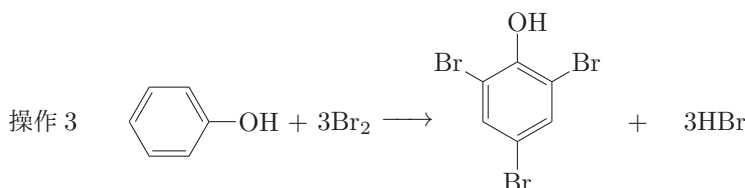
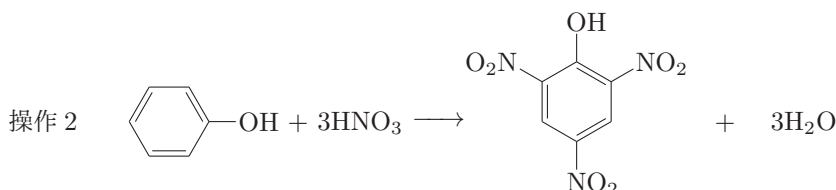
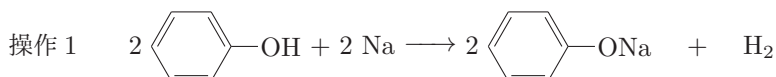
- (d) 1) 2-ナフトールがカップリングする際は1位の部分が反応に寄与し1-フェニルアゾ-2-ナフトールを生じる。
 2) 分子式と2個のベンゼン環のパラ位にそれぞれ置換基を持ち、そのうち一つの置換基はスルホン酸ナトリウムであることからメチルオレンジの構造は以下の通りと想像できる。



これが酸性溶液中では以下の構造になるが、一般的な受験生が正解するのは厳しいと思われる。



- (e) 各操作で起こっている反応は以下の通り。



3) 操作2ではフェノール性ヒドロキシ基のo位とp位の水素原子が置換反応を起こしている。

- 問2 (a) 単独でも付加重合可能なエチレン誘導体を複数種混ぜて重合することを共重合という。スチレンとp-ジビニルベンゼンの共重合体はイオン交換樹脂の骨格となる。スチレンのベンゼン環の水素原子を酸性の-SO₃Hに置換したものが陽イオン交換樹脂で、ここにイオン性物質の水溶液を流すと、スルホ基のHが水素イオンとして電離し、溶液中の陽イオン(食塩水であればナトリウムイオン)が吸着される。それに対し、スチレンのベンゼン環の水素原子を塩基性のトリメチルアンモニウム基に置換したものは陰イオン交換樹脂として利用される。

- (b) 付加重合は重合反応時に副産物がないので、生成した重合体の質量は、スルホン化されたスチレン(C₈H₈SO₃ = 184)、スルホン化されなかったスチレン(C₈H₈ = 104)、p-ジビニルベンゼン(C₁₀H₁₀ = 130)の3つの質量の合計となる。

使用したスチレンは $\frac{52}{104} = 0.50 \text{ mol}$ で、そのうちスルホン化されたのが $0.50 \times \frac{60}{100} = 0.30 \text{ mol}$ 、されなかったのが $0.50 - 0.30 = 0.20 \text{ mol}$ 、p-ジビニルベンゼンが $0.50 \times \frac{2}{8} = 0.125 \text{ mol}$ なので、求める値は、 $184 \times 0.30 + 104 \times 0.20 + 130 \times 0.125 = 92.25 \approx 92 \text{ g}$

- (c) 1), 2) アミノ酸の電荷が0になるpHを等電点といい、それよりも酸性だとアミノ基がイオン化し、カルボキシ基が遊離した陽イオンに、塩基性だとアミノ基が遊離し、カルボキシ基がイオン化した陰イオ

ンが過剰になる。また酸性アミノ酸のグルタミン酸の等電点は酸性側に (3.2), 塩基性アミノ酸のリシンの等電点は塩基性側に (9.7), 中性アミノ酸のアラニンの等電点は中性付近に (6.0) 存在する。pH = 2.0 ではすべてのアミノ酸が陽イオンとなっており陽イオン交換樹脂に吸着されるが、流す溶液の pH を上げていき等電点になると双性イオンが最も多くなり、さらに pH が超えると陰イオンが過剰となるので、陽イオン交換樹脂との吸着力がなくなり流出してくる。よって等電点の小さいものから順に流出してくることになる。

3) アラニンの陽イオンがイオン交換樹脂中の $-\text{SO}_3^-$ と結合している様子を図示すればよい。

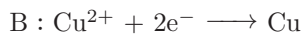
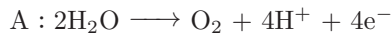
III

- 問 1 (a) 電極 C : $4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ 電極 D : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
 (b) $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (c) 1.91 g (d) 2895 秒
 (e) 電極 F : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}$ 電極 G : $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
 (f) 0.28 L (g) 1.53 (h) 30 mL
- 問 2 (a) 1 酸化還元 2 酸化 3 還元
 (b) 4 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 5 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
 (c) 6 Cu^{2+} 7 SO_4^{2-} 8 Zn^{2+}
 (d) 10 (オ) 11 (コ) 12 (ウ) (e) 1.162

解説

問 1 [操作 1] 回路 I の各電極で起こる反応は以下のとおり。

電解槽 1



よって流れた電子を $n_1 \text{ mol}$ とおくと、電解槽 2 で発生した気体の合計から、

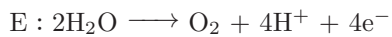
$$\frac{1}{4}n_1 + \frac{1}{2}n_1 = \frac{1.0 \times 10^5 \times 1.1205}{8.3 \times 10^3 \times 300}$$

を解いて、 $n_1 = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

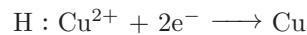
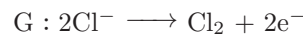
したがって通電時間は、 $2.0 \times t_1 = 9.65 \times 10^4 \times 6.0 \times 10^{-2}$ を解いて、 $t_1 = 2895 \text{ 秒}$

[操作 2] 回路 II の各電極で起こる反応は以下のとおり。

電解槽 3



電解槽 4



回路全体に流れた電子は $\frac{2.0 \times 3.86 \times 10^3}{9.65 \times 10^4} = 8.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

電極 B の質量増加より、このうちの $\frac{1.27}{63.5} \times 2 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ が回路 I に、残りの $8.0 \times 10^{-2} - 4.0 \times 10^{-2} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ が回路 II に流れたことがわかる。

回路 II に流れた電子のうち、電解槽 3 に流れた電子は電極 F の質量増加より $\frac{1.62}{108} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 、電解槽 4 に流れた電子は $4.0 \times 10^{-2} - 1.5 \times 10^{-2} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ である。

したがって、電極 G で発生した気体 Cl_2 の標準状態における体積は $2.5 \times 10^{-2} \times \frac{1}{2} \times 22.4 = 0.28 \text{ L}$ となる。

また、電解槽 3 で生じた水素イオン H^+ は $1.5 \times 10^{-2} \times \frac{4}{4} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$ であることから、

$$[\text{H}^+] = \frac{1.5 \times 10^{-2}}{\frac{500}{1000}} = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

となっており、 $\text{pH} = 2 - \log_{10} 3 = \underline{1.53}$ となる。

[操作 1] および [操作 2] の終了後、電解槽 1 にはトータルで $6.0 \times 10^{-2} + 4.0 \times 10^{-2} = 1.0 \times 10^{-1}$ mol の電子が流れたことになる。したがって電解槽 1 の電解液 500 mL 中で生じた水素イオン H^+ は 1.0×10^{-1} mol であり、そのうち 45 mL を取り出して中和するのに要する 0.3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を v mL とすると、

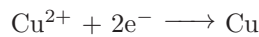
$$1.0 \times 10^{-1} \times \frac{45}{500} = 0.3 \times \frac{v}{1000} \implies v = \underline{30} \text{ mL}$$

問 2 電池とは酸化還元反応で生じる化学エネルギーを電気エネルギーに変換する装置であり、負極で酸化反応がおこり電子が放出され、回路をとって正極に流れ込み、正極で還元反応が起こる。

ダニエル電池ではイオン化傾向の大きい亜鉛が負極となり、



イオン化傾向の小さい銅が正極となり、



という反応が起こる。すなわち、負極活物質（負極において電子を放出する物質）は Zn，正極活物質（正極で電子を受け取る物質）は Cu^{2+} である。

反応にともなって負極側の溶液では Zn^{2+} イオンが増加し、正極側の溶液では Cu^{2+} が消費されて SO_4^{2-} イオンが過剰となるため、電気的釣り合いを保つべくイオンの移動が起こる。すなわち、素焼き板を通して SO_4^{2-} が負極側へ、 Zn^{2+} が正極側へ移動する。

電池の起電力は電極間の電極電位の差で計算することができるが、水溶液の濃度が変化したときの電極電位は以下のネルンストの式で求めることができる。

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log_{10} [\text{M}^{n+}]$$

これに $R = 8.3 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ， $F = 9.65 \times 10^4 \text{ J}/(\text{V}\cdot\text{mol})$ ， $T = 298 \text{ K}$ を代入すると、

$$E = E^0 + \frac{0.0593\dots}{n} \log_{10} [\text{M}^{n+}]$$

となるため、正極、負極についてこの式を用いてその差をとると、

$$E = [E^0(\text{正極}) - E^0(\text{負極})] + \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{[\text{M}^{n+}](\text{正極})}{[\text{M}^{n+}](\text{負極})}$$

が求まる。

したがって $[\text{M}^{n+}](\text{正極}) = [\text{Cu}^{2+}] = 2 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ ， $[\text{M}^{n+}](\text{負極}) = [\text{Zn}^{2+}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のダニエル電池について起電力を計算すると、 $[E^0(\text{正極}) - E^0(\text{負極})] = 1.103 \text{ V}$ であることから、

$$E = 1.103 + \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{2 \times 10^{-1}}{2 \times 10^{-3}} = \underline{1.162} \text{ V}$$

となる。

講評

- I 問1 [無機] (標準) ほとんどはよく知っているはずの無機知識問題であるが、SとIの電気陰性度の大小など、ところどころマニアックな出題があってそれを正解するのは難しい。しかしそこを捨てたとしても8割以上は取れる出題である。
- 問2 [原子の構造・核反応] (やや難) 酸素の安定同位体の存在率の大小、重水素と三重水素の核融合反応などを知っている受験生はほとんどいないのではないか。
- II 問1 [芳香族化合物の反応] (易) メチルオレンジの構造式以外は基本的で落とせない平易な問題ばかり。構造式で答えるのか名称で答えるのかなどの初歩的ミスを防いでいかに失点しないかが重要。
- 問2 [イオン交換樹脂] (標準) イオン交換樹脂の原理や関連する計算問題、およびアミノ酸の電離状態の問題であったが、どれも基本的で得点可能なものばかりであった。高分子の範囲は苦手な受験生も多いことからしっかりと得点して差をつけたい問題である。
- III 問1 [電気分解] (標準) 直列電解と並列電解の混合された回路で、かつスイッチによる操作があったため戸惑った受験生もいたかもしれないが、しっかりと追いかけて取り組みたい問題である。計算は綺麗に割り切れるように設定してくれていた。(h)では操作1と操作2で生じた水素イオンの合計が中和されることに注意したい。
- 問2 [電池と標準電極電位] (やや難) (d)と(e)の設問で差がついたとは思えない。(a)~(c)が出来ていれば十分だろう。

Iの問2やIIIの問2など知らないとうしようもない(差がつきそうにない)設問と、Iの問1など知っていなければならない(落とせない)設問がはっきりとわかる出題であった。後者についてはもちろん失点をおさえた上で、IIの問2やIIIの問1で差が付きそう。一次合格の目標としては70%。

メルマガ無料登録で全教科配信! 本解答速報の内容に関するお問合せはメビオ☎0120-146-156まで

☎ 03-3370-0410

受付時間 8~20時 土日祝可

<https://yms.ne.jp/>

東京都渋谷区代々木 1-37-14



☎ 0120-146-156

携帯からOK 受付時間 9~21時 土日祝可

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

大阪市中央区石町2-3-12ベルヴォア天満橋