

近畿大学医学部(推薦) 化学

2019年11月17日実施

I

問(1) (a) 2.7 (b) 12.5 (c) 1.4×10^{-2} (d) 1.6×10^{-7} mol/L (e) 2.5×10^{-4} mol/L

問(2) (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 12\text{H}^+ \longrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 9\text{H}_2\text{O}$

(b) 下線部 2 鉄が酸化されて生じた鉄(II)イオンとヘキサシアニド鉄(III)酸イオンが反応してターンプル青の濃青色沈殿が生じた。

下線部 4 鉄が酸化されて生じた鉄(II)イオンが溶液中の酸素によってさらに酸化されて鉄(III)イオンとなり、ヘキサシアニド鉄(II)酸イオンと反応してベルリン青の濃青色沈殿が生じた。

(c) $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$ (d) ② (e) ⑤

解説

問(1) (a) 1 価の強酸の水溶液を 100 倍希釈しているため、 $[\text{H}^+] = \frac{0.20}{100} \times 1 = 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L \Rightarrow pH = $3 - \log 2 = 2.7$

(b) 1 価の強酸 HX 0.020 mol に対して 1 価の強塩基である NaOH $\frac{2.0}{40.0} = 0.050$ mol を加えているため、未反応の NaOH 由来の OH^- により液性が決まる。固体を加えたことによる体積変化を無視すると、 $[\text{OH}^-] = \frac{0.050 - 0.020}{1.0} = 3.0 \times 10^{-2}$ mol/L \Rightarrow pH = $14 - (2 - \log 3) = 12.48 \div 12.5$

(c) 弱酸の電離度 $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5}}{0.10}} = \sqrt{2} \times 10^{-2} \div 1.4 \times 10^{-2}$

(d) 100 倍希釈によって $\frac{1.0 \times 10^{-5}}{100} = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L の 1 価の強酸の水溶液となっているが、水の電離による H^+ を無視することができない。水の電離によって生じた H^+ を x mol とすると、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} + x$ mol/L, $[\text{OH}^-] = x$ mol/L から、水のイオン積を用いて、

$$(1.0 \times 10^{-7} + x) \times x = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$x^2 + 1.0 \times 10^{-7}x - 1.0 \times 10^{-14} = 0$$

$$x > 0 \text{ より } x = \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} \times 10^{-7} = 0.62 \times 10^{-7}$$

$$\therefore [\text{H}^+] = 1.62 \times 10^{-7} \div 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

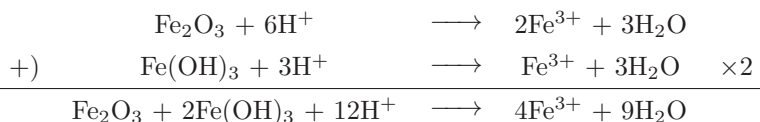
(e) 強酸-弱塩基の塩である BX が $\text{BX} \longrightarrow \text{B}^+ + \text{X}^-$ と電離した後に、生じた弱塩基由来のイオン B^+ が $\text{B}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{H}^+$ と一部加水分解を起こすことで水溶液が弱酸性となり、このときの $[\text{H}^+]$ は一般的に、BX の濃度 C_s を用いると $[\text{H}^+] = \sqrt{C_s \times \frac{K_w}{K_b}}$ と表される。よって、

pH = 5.7 \iff $[H^+] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L であることに注意して,

$$\sqrt{0.10 \times \frac{1.0 \times 10^{-14}}{K_b}} = 2 \times 10^{-6}$$

$$K_b = \underline{2.5 \times 10^{-4}} \text{ mol/L}$$

問(2) (a) 鉄の原子数比が 1:1 より $Fe_2O_3 : Fe(OH)_3 = 1 : 2$ であるから,



- (c) 鉄が酸素により酸化されることで OH^- が生じて溶液が塩基性となり, フェノールフタレインが赤変する.
- (d) 鉄さびの生成が遅くなる, すなわち Fe^{2+} の生成が遅れているのはアに比較したときのウであり, 溶液中の酸素を除いたときだけである. (イで青色の出かたが遅くなったのは $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$ の変化に要する時間のせいであり, Fe^{2+} の生成自体が遅くなったわけではない.)
- (e) トタン板がさびる際は, たとえ内部の Fe がむき出しになっていたとしても, よりイオン化傾向の大きい Zn が $2Zn + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Zn^{2+} + 4OH^-$ の反応により先にさびる (=同時に塩基性になる). よって, Fe^{2+} は生成せず, 濃青色沈殿は生じないが, フェノールフタレインは赤変する.

II

問(1) (a) 一置換体: クロロメタン (塩化メチル), 二置換体: ジクロロメタン (塩化メチレン)
三置換体: トリクロロメタン (クロロホルム), 四置換体: テトラクロロメタン (四塩化炭素)

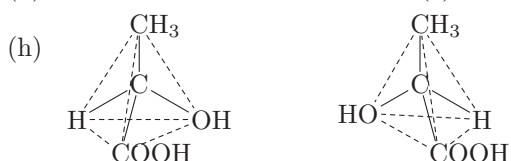
(b)

	一置換体	二置換体	三置換体	四置換体
ア	1	1	1	1
イ	1	2	1	1
ウ	1	2	1	1

 (c) ア

	一置換体	二置換体	三置換体	四置換体
ア	1	1	1	1
イ	1	2	1	1
ウ	1	2	1	1

(d) ア 2 イ 3 ウ 6 (e) ア (f) 不斉炭素原子 (g) 乳酸



問(2) (a) 11 g/cm³ (b) 2.8 mol (c) 1.1 × 10⁻⁶ mol (d) 8 桁目

解説

問(1) (b) ア 正四面体の頂点から塩素に置換する 1 点を選ぶ方法は 1 通り. 2 点を選ぶ方法も 1 通り (どこを選んでも回転させれば同じ物になる), 3 点を選ぶ方法と 1 点を選ばない方法は同じなので 1 点の時と同じで 1 通り, 4 点全部置換するのは当然 1 通り.

イ 正方形の頂点から塩素に置換する 1 点を選ぶ方法は 1 通り. 2 点を選ぶ方法は, 正方形の 1 辺の両端を選ぶか, 対角線の両端を選ぶかの 2 通り, 3 点は 1 点と同じで 1 通り, 4 点は当然 1 通り.

ウ イの時と全く同じ条件となる.

(d) ア H から C を見たとき, 残りの F, Br, I の順番が右回りか, 左回りかの 2 通り (これが光学異性体)

イ H から見て正方形の対角線上に F, Br, I のどれが結合しているかの 3 通り.

ウ C 側から残りの原子を見た時に H を基準にして F, Br, I を右回りに並べるとした時, その順列の数の分だけ異性体があるので, 3! = 6 通り.

問(2) (a) 面心立方格子中の粒子数は4なので、

$$d = \frac{4M}{a^3 \cdot N_A} = \frac{4 \times 108}{(4.00 \times 10^{-8})^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 11.2... \doteq \underline{11 \text{ g/cm}^3}$$

(b) 単位格子の数は $\frac{3.00^3}{(4.00 \times 10^{-8})^3}$ 個なので、M 原子の数はその4倍となり、求める物質量は、

$$\frac{3.00^3 \times 4}{(4.00 \times 10^{-8})^3 \times 6.022 \times 10^{23}} = 2.80... \doteq \underline{2.8 \text{ mol}}$$

(別解) 立方体の体積 $3.00^3 = 27.0 \text{ cm}^3$ に (a) で求めた密度をかけて、 $11.2 \times 27.0 \text{ g}$ と質量を求め、それを分子量 108 で割って、 $\frac{11.2 \times 27.0}{108} = 2.8 \text{ mol}$ としてもよい。

(c) 立方体の表面積は、 $3.00^2 \times 6 \text{ cm}^2$ であり、そこに単位格子 10 個分の幅である $4.00 \times 10^{-8} \times 10 \text{ cm}$ をかけたのが酸化される単位格子の体積である (立方体の辺の部分とか頂点の部分とか重複しているが、無視できる体積である)。それを単位格子 1 個の体積で割ったのが酸化される単位格子の数である。それは、

$$\frac{3.00^2 \times 6 \times 4.00 \times 10^{-8} \times 10}{(4.00 \times 10^{-8})^3} = \frac{3.00^2 \times 6 \times 10}{(4.00 \times 10^{-8})^2} \text{ 個}$$

これに面心立方格子 1 個中の原子数が 4 であること、M 原子 2 個あたり O 原子が 1 個結合することを考慮して、求める物質量は、

$$\frac{3.00^2 \times 6 \times 10 \times 4}{(4.00 \times 10^{-8})^2 \times 2 \times 6.022 \times 10^{23}} = 1.12... \times 10^{-6} \doteq \underline{1.1 \times 10^{-6} \text{ mol}}$$

(d) (下線部 3 がないので下線部 2 のことだと判断して解くと) (c) の酸素原子の質量は、

$$\frac{3.00^2 \times 6 \times 10 \times 4}{(4.00 \times 10^{-8})^2 \times 2 \times 6.022 \times 10^{23}} \times 16.0 = 1.79... \times 10^{-5} \doteq 1.8 \times 10^{-5} \text{ g}$$

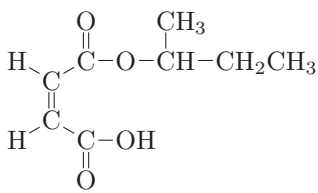
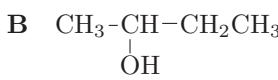
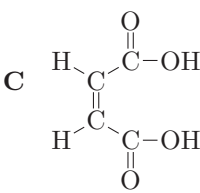
であり、M の質量 $27.0 \times 11.2 = 302.4 \text{ g}$ にこれが加わることになると、生成する酸化物の質量は、 302.400018 g であるので、3 から数えて酸素が足された分の 1 が出てくる桁は 8 桁目 である。

(参考) 実は問(2) (a) の計算は最終的に約分していくと、 $\frac{27}{4 \times 6.022} \times 10$ であり、(c) の計算は最終的に約分し

ていくと、 $\frac{27}{4 \times 6.022} \times 10^{-6}$ なので、(a) の計算を正確にやっておけば (c) の割り算の筆算は不要である。

さらに今回、求める解答の有効数字が 2 桁なので、アボガドロ定数の有効桁数を 4 桁の 6.022 ではなく、3 桁の 6.02 で計算しても答は合う (実はお勧めはできないが、6 で計算しても今回の問題については答えは一致する)。

III

- (a) [1] 酸化カルシウム (生石灰) [2] 白 [3] C_2H_3O [4] $C_8H_{12}O_4$ [5] 1
 (b) 試料を完全燃焼させるための補助的な酸化剤
 (c) ソーダ石灰は塩基性の乾燥剤であるので、先に通すと二酸化炭素と水の両方を吸収してしまい、それぞれの質量が求められないから。
 (d) ウ → イ → オ → エ → ア [6] 黄 (橙) [7] 青
 (e) 4.00×10^{-1} mL
- (f) **A**  **B**  **C** 
- (g) 化合物 **D** の 2 つのカルボキシ基はトランス位にあり対称的な構造なので、カルボキシ基の極性が分子全体で打ち消されているから。

解説

- (a) C, H, O の質量は $C: 52.8 \times \frac{12}{44} = 14.4$ mg, $H: 16.2 \times \frac{2}{18} = 1.8$ mg, $O: 25.8 - 14.4 - 1.8 = 9.6$ mg.
 モル比を取って, $C:H:O = \frac{14.4}{12} : \frac{1.8}{1} : \frac{9.6}{16} = 2:3:1$. よって組成式は [3] C_2H_3O . 分子量が 160 以上 200 未満であることから分子式は [4] $C_8H_{12}O_4$ と決まる.
C は分子量が $98 + 18 = 116$ であること, 分子内脱水できること, エステルを加水分解して出来ていることなどからマレイン酸と決まる.
 次に **B** はヨードホルム反応陽性であること, 分子内脱水することで幾何異性体を含む 3 種の異性体を生じることなどから, 炭素数が 4 以上である必要があり, 2-ブタノールと決まる.
 これより **A** は **B** と **C** がエステル結合 [5] 1 個で結合していることがわかる.
- (d) ガスバーナーを使用する際には, ウ: すべての調節ねじが閉まっているのを確認後 → イ: 元栓を開け → オ: ガス調節ねじを開け点火し → エ: 炎の大きさを調整し → ア: 空気調節ねじで [6] 黄色 (橙色) の炎が [7] 青くなるよう調整して使用する.
- (e) 反応を完全に進行させるのに必要な水酸化ナトリウム水溶液の体積を x mL とすると, **A** はエステル結合 1 個と、カルボキシ基 1 個を持つので, 水酸化ナトリウムと 1:2 で反応する. そこで $\frac{34.4 \times 10^{-3}}{172} \times 2 = 1 \times \frac{x}{1000}$ が成り立つ. これを解いて $x = 4.00 \times 10^{-1}$ mL

講評

- I 問(1) [酸・塩基] (標準) 強酸や弱酸の pH および電離平衡, 弱塩基の塩の加水分解平衡についての設問. 標準レベルとしたが, 決して簡単ではない. しっかりと練習したかどうかで差がついただろう. また, 強酸 HX と弱酸 HA を読み間違えてはいけない.
- 問(2) [鉄の酸化] (標準) 鉄が酸化されて生じる 2 種のイオン Fe^{2+} および Fe^{3+} の作る沈殿, またその際の液性変化を問う典型問題であった. 初見であるか解いたことがあるかで解きやすさが大きく変わっただろう.
- II 問(1) [分子の立体構造] (標準) メタンが正四面体構造であることを置換体の異性体数から説明する問題. 立体的な位置関係により, 同一物質なのか異性体なのかきちんと区別できないといけない. よく出題されるテーマなので解いたことのある受験生が多く, 得点できた人も多かったと予想される.
- 問(2) [固体の構造] (やや難) 近畿大学医学部の入試では固体の結晶格子に関連する出題が非常に多い. また今回のように立方体の表面だけ酸化するという問題は関連問題が 2019 年の後期に出題されている (立方体の表面を剥ぎ取った原子の物質量を求める問題) ので, 十分対策できる問題であった. ただ, 計算が煩雑なので正解にたどりつくのは難しい. 解けた受験生はかなりアドバンテージが取れたと予想される.
- III [有機化合物の元素分析, 脂肪族有機化合物の構造決定] (標準) 元素分析の実験操作に関する問題が出題された. 説明問題やバーナーの操作手順, 炎の色で困った人が多かったかもしれない. 構造決定問題は分子式を決定するまでは易しい. 化合物 B は分子量が 116 となることからマレイン酸と気づけば他の化合物の構造もすぐに決定できる. 構造決定に関しては確実にしておきたい.

II 問(2) のような計算量の多い問題にはまっぴらはいけない. II 問(1) と III をしっかりとった上で, I で差がつく勝負になったのではないかと. 目標は 70 % .

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