

# 解 答 速 報

## 近畿大学 医学部(推薦) 化学

2021年 11月21日実施

### I

- [1] 水素 [2] テトラヒドロキシドアルミン酸 [3]  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$   
 [4] 両性 [5]  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [6] 複塩 [7] 陽 [8] 陰  
 [9] 融点より低い温度で電気分解を行う  
 [10] 9.7 [11] 8.8 [12] 1.4 [13] 還元 [14] テルミット [15] 大き  
 [16]  $\text{Al}(\text{固}) + \frac{3}{4}\text{O}_2(\text{気}) = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3(\text{固}) + 834 \text{ kJ}$   
 [17]  $\text{Fe}(\text{固}) + \frac{3}{4}\text{O}_2(\text{気}) = \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{固}) + 412 \text{ kJ}$  [18] 3.6

### 解説

- [1]～[4] Alは両性元素(両性金属)であり、単体、酸化物はともに酸とも強塩基とも反応する。  
 AlとHClaqの反応式は  $2\text{Al} + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$   
 AlとNaOHaqの反応式は  $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$   
 であり、いずれも水素が発生する。  
 [5], [6] ミョウバンの結晶の化学式は  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  であり、形式上  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と  $\text{K}_2\text{SO}_4$  の2種の塩が等モル混合された塩である。このように複数の塩が決まった比で混合された形の塩を複塩という。  
 [7]～[9] Alはイオン化傾向が大きく水溶液を電気分解しても陰極では水の電気分解が起こり水素が得られるだけで、単体のAlは得られない。従ってAlの単体を得るには水が存在しない条件で電気分解する必要がある。そのために熔融塩電解を行うのだが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の融点が約2000℃程度と高いので、融点が1000℃程度の氷晶石を溶媒としてそこに $\text{Al}_2\text{O}_3$ を溶解して電気分解する。  
 [10] 電気分解によって電子  $n \text{ mol}$  の電流量が流れたとする。陰極の反応は  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$  だから

$$\text{Al} : \text{e}^- = 1 \text{ mol} : 3 \text{ mol} = \frac{8.1 \times 10^3}{27} : n \implies n = \frac{8.1 \times 10^3}{27} = 9.0 \times 10^2 \text{ mol}$$

必要な時間を  $t$  時間とすると

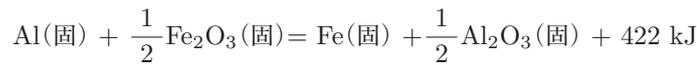
$$9.0 \times 10^2 = \frac{2.5 \times 10^3 \times 3600t}{9.65 \times 10^4} \implies t = \frac{9.0 \times 10^2 \times 9.65 \times 10^4}{2.5 \times 10^3 \times 3600} = 9.65 \div 9.7 \text{ 時間}$$

- [11], [12] 発生した二酸化炭素を  $4x \text{ mol}$ , 一酸化炭素を  $x \text{ mol}$  とする。陽極での反応は  
 $\text{C} + 2\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$  および  $\text{C} + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$  であるから

$$4 \times 4x + 2 \times x = n = 9.0 \times 10^2 \implies x = 50$$

である。従って発生した二酸化炭素の質量は  $4x \times 44 \times 10^{-3} = 8.8 \text{ kg}$ , 一酸化炭素の質量は  
 $x \times 28 \times 10^{-3} = 1.4 \text{ kg}$  と計算される。

- 13～18 アルミニウムの燃焼の熱化学方程式から鉄の燃焼の熱化学方程式を辺々引くと、テルミット反応の熱化学方程式が得られる。



生成する鉄を  $x \text{ g}$  とすると

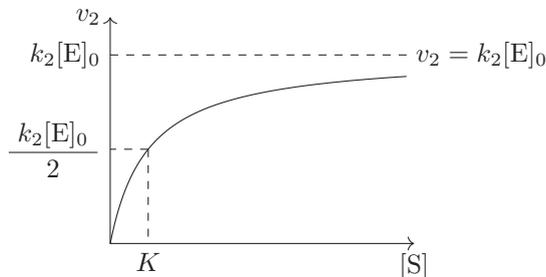
$$\frac{x}{56} \times 422 = 27 \implies x = \frac{27 \times 56}{422} = 3.58 \doteq 3.6 \text{ g}$$

であることがわかる。(発生する熱は生成する鉄の量だけで決まるので  $\text{Al} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 2$  は関係ない.)

## II

- 問(1) (a) (C),  $2\text{I}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$   
 (b) 酸性条件の環境を作り出すため.  
 (c) (i) 1 (ii) 2 (iii) 2 **ア**  $\text{I}_2$  **イ**  $\text{I}^-$   
 (d) ヨウ素デンプン反応を利用することで滴定の終点を明確にするための指示薬になるから.  
 (e)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 7\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 14\text{OH}^-$   
 (塩酸を加えた後まで考慮した反応としては  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{I}^- \longrightarrow 3\text{I}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ )  
 (f) 0.080 mol/L  
 (g) 6.0 %

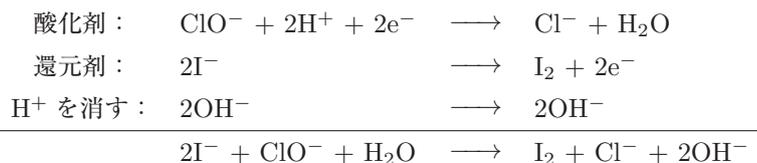
- 問(2) (a) **ア**  $k_2[\text{ES}]$  **イ**  $k_3[\text{ES}]$  **ウ**  $[\text{ES}] + [\text{E}]$  **エ**  $[\text{E}]_0[\text{S}]$  **オ**  $[\text{S}]$   
 (b)  $k_2[\text{E}]_0$   
 (c)



- (d)  $6.4 \times 10^{-1} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$   
 (e)  $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$

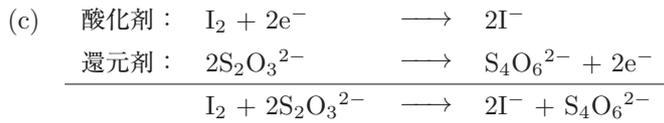
### 解説

- 問(1) (a) 下線部 (C) でヨウ化カリウムが次亜塩素酸ナトリウムによって酸化されてヨウ素単体が生成する。

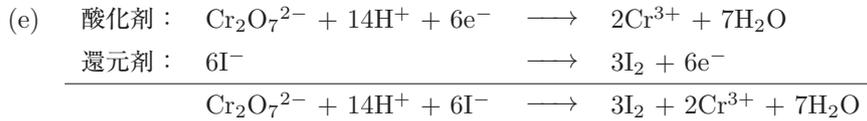


このヨウ素がヨウ化カリウム水溶液に  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$  の反応で溶け込むことにより、赤褐色の溶液となる。

- (b) 下線部 (D) で生成したヨウ素は塩基性条件下では  $\text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{IO}^- + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$  の自己酸化還元反応を起こしてしまい、ヨウ素デンプン反応を起こす  $\text{I}_2$  が消費されるため正確な滴定の終点がわからなくなってしまう。それを防ぐため、塩酸を加えて溶液を酸性にする。



(d) 実験1・実験2どちらにおいても、最終的に  $I_2$  をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定しており、 $I_2$  が全て消費されたところが滴定の終点となる。反応系にデンプンを加えておくと、はじめは  $I_2$  が存在するためヨウ素デンプン反応の青紫色を示すが、 $I_2$  が全て消費されたときにこの色が消えることで、滴定の終点を判別できるようになる。



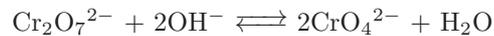
ここから  $H^+$  を消去することで



となる。

**補足**

塩酸を加えるまでは設問 (b) 同様に  $I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H_2O$  の反応が起こってしまう他、上記の反応で二クロム酸イオンが減少するとともに水酸化物イオンが生じるため



の反応が平衡状態に達してしまい、全ての二クロム酸イオンが反応しない。

なお、今回の問題では下線部 (G) の時点での反応を問われているため中性条件下での反応式を記したが、実際は塩酸を加えた酸性条件下で反応が起こると捉えておくべきであろう。

(f) チオ硫酸ナトリウム水溶液の濃度を  $C_1$  mol/L とおく。実験2において設問 (e) で答えた反応で生成するヨウ素は二クロム酸カリウムの物質量の3倍で  $2.0 \times 10^{-2} \times \frac{10}{1000} \times 3 = 6.0 \times 10^{-4}$  mol であり、これが設問 (c) で答えた反応によりチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定されるため、

$$1 : 2 = 6.0 \times 10^{-4} : C_1 \times \frac{15}{1000}$$

より、 $C_1 = 0.080$  mol/L

(g) 塩素系漂白剤中の次亜塩素酸ナトリウムの濃度を  $C_2$  mol/L とおく。実験1において設問 (a) で答えた反応で生成するヨウ素は次亜塩素酸ナトリウムの物質量と等しく  $\frac{C_2}{20} \times \frac{10}{1000} = \frac{C_2}{2000}$  mol であり、これが設問 (c) で答えた反応によりチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定されるため、

$$1 : 2 = \frac{C_2}{2000} : 0.080 \times \frac{11}{1000}$$

より、 $C_2 = 0.88$  mol/L が求まる。

これが  $x\%$  であるとする、

溶液	1000 mL = 1100 g	100 g
溶媒		
溶質	0.88 mol = 0.88 × 74.5 g	$x$ g

から  $1100 : 0.88 \times 74.5 = 100 : x$  を解いて、 $x = 5.96 \doteq 6.0\%$

問(2) (a) **ア**, **イ** 反応速度は反応物質の濃度積に比例する.

**ウ** 問題文中に「酵素は, E または ES, いずれかの状態で存在する」とあるので  $[E]_0 = [ES] + [E]$  が成立する.

**エ**, **オ**  $v_1 = v_2 + v_3$  について, 「酵素濃度  $[E]$  を消去し, 複合体濃度  $[ES]$  について式を整理する」と, 以下のようになる.

$$\begin{aligned} v_1 &= v_2 + v_3 \\ \Leftrightarrow k_1[E][S] &= k_2[ES] + k_3[ES] \\ \Leftrightarrow k_1([E]_0 - [ES])[S] &= (k_2 + k_3)[ES] \\ \Leftrightarrow [ES] &= \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_2 + k_3} \\ \Leftrightarrow [ES] &= \frac{[E]_0[S]}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}} \quad \dots (*) \end{aligned}$$

$$v_2 = k_2[ES] \quad (\text{ア}) \text{ より } \text{エ} [E]_0[S] \quad \text{オ} [S].$$

(b) 上式 (\*) より,  $\lim_{[S] \rightarrow \infty} v_2 = \lim_{[S] \rightarrow \infty} k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S] + K} = k_2[E]_0$

(c) 基質濃度  $[S]$  が定数  $K$  に比べて低い領域では,  $v_2 = k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S] + K} \doteq k_2 \frac{[E]_0[S]}{K}$  と, 反応速度  $v_2$  はほぼ  $[S]$  に比例する. 基質濃度  $[S]$  が定数  $K$  に比べて高くなると, 反応速度  $v_2$  は一定値  $v_{2,MAX} = k_2[E]_0$  に漸近していく. 以上を踏まえた曲線をかけばよい.

(d)  $[S] > K$  であるから, (b) より  $v_2 = k_2[E]_0 = 4.0 \times 10^7 \times 1.6 \times 10^{-8} = 6.4 \times 10^{-1} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$

(e)  $[S] < K$  であるから,  $v_2 = 4.0 \times 10^7 \times \frac{1.6 \times 10^{-8} \times 4.3 \times 10^{-6}}{2.5 \times 10^{-2}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$

**補足**

設問 (a) で得られた反応速度の式  $v_2 = k_2 \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_2 + k_3} = k_2 \frac{[E]_0[S]}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}}$  をミカエリス・メンテ

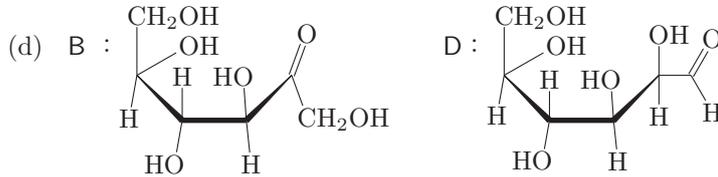
ンの式といい, 式中の  $\frac{k_2 + k_3}{k_1}$  ( $= K$ ) をミカエリス定数という. ミカエリス定数は酵素と基質の結合し

やすさの指標となっており,  $[S] = K$  のときに反応速度は  $v_2 = \frac{v_{2,MAX}}{2}$  と, 最大速度の半分になる.

### III

- 問 (1) (a)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\text{O}^+}-\text{H}$  (b) ア 付加 化合物 B の名称 1,2-ジクロロエタン  
 (c) ③, ⑤ (d) 5.60 g

- 問 (2) (a) ②, ④ (b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  (c)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$



#### 解説

- 問 (1) (a) アルコールからアルケンが生成する際は,  $-\text{OH}$  基に硫酸から生じた  $\text{H}^+$  が配位結合し中間体 A が生じる.  $\longrightarrow$  ここから水が脱離しカルボニウムイオンを生じる.  $\longrightarrow$  カルボニウムイオンが水素イオンを放出してアルケンを生じる.

という段階をたどって生成する.



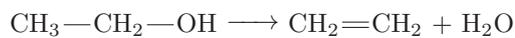
- (b) 不飽和結合は反応性が高く塩素を作用させると付加反応が起こる.



- (c) それぞれの選択肢の解説は以下の通り.

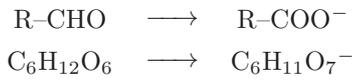
- ① 温度計は反応が起こっている部分の温度を知るために入れている. そこで図の位置で正しい.
- ② エチレンを生じさせるためには温度を  $160^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$  に保って反応させる必要がある. 初めからエタノールを枝付きフラスコに入れるとこの温度まで昇温する前に揮発してしまう. よって図のままで正しい.
- ③ 水浴では  $100^\circ\text{C}$  までしか昇温できないため油浴を用いる.
- ④⑤ 枝付きフラスコ内の温度が下がると気体の体積が収縮し逆流がおこるため, 安全瓶を使用する必要がある. その際気体流入側が長いと逆流して安全瓶にたまった水を吸い上げてしまうため図の装置は誤りである.
- ⑥ エチレンは水に溶けないので水上置換で捕集する.

- (d) エチレンは次の反応で生じる.

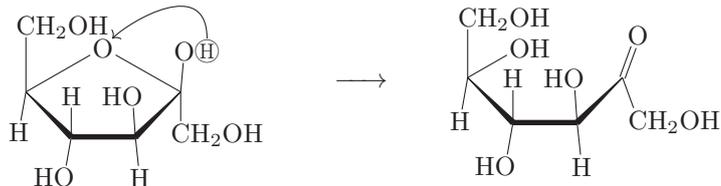


よって生じるエチレンは最大で  $\frac{11.5 \times 0.800}{46} \times 28 = 5.60 \text{ g}$

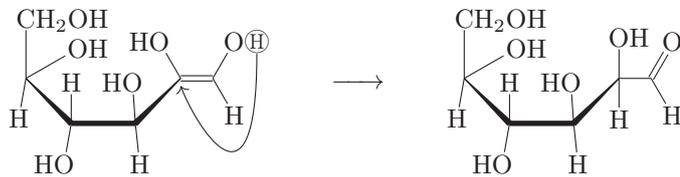
- 問(2) (a) 多糖類は還元末端が非常に少ないため還元性を示さない。またスクロースはグルコースとフルクトースの還元性を示す部分同士で結合しているため開環することが出来ず還元性を示さない。
- (b) フェーリング液に含まれる銅(II)イオンは還元され、赤色の酸化銅(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  を生じる。
- (c) アルデヒドは反応後カルボン酸イオンになる。(溶液は塩基性なので電離する) 次のように考えるとよい。



- (d) A からケトン型になる際は 2 位の炭素原子に結合しているヒドロキシ基の水素原子が環を構成する酸素原子に転移する。



- C からアルデヒド型が出来る際は 1 位の炭素原子に結合しているヒドロキシ基の水素原子が 2 位の炭素原子に転移する。



## 講評

## I [アルミニウムに関する各論] (標準)

アルミニウムに関連する事柄について、両性元素の反応、溶融塩電解、熱化学と多分野にわたる設問が並んだ。最後の熱化学の問題はなぜモル比が  $\text{Al} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 2$  なのかはよく分からず紛らわしいが、それ以外は学習をしっかりとってきた受験生にとっては得点しやすい問題だったと思われる。

## II

## 問(1) [ヨウ素滴定] (標準)

ヨウ素滴定(ヨードメトリー)による漂白剤中の次亜塩素酸ナトリウムの濃度を求める実験についての問題で、計算しやすい数値設定になっていた。ただし、計算に用いない数値が多く登場するため、実験の目的を考えた上で必要か不要かを判断しなくてはならない。差が付きそう。

## 問(2) [反応速度] (標準)

酵素基質反応の反応速度について扱った設問で、グラフ描画問題が含まれていた。誘導に従って式を変形していけば答えにたどり着くようにはなっているが、実際にこのテーマの設問を解いたことがあったかどうかで取り組みやすさが大きく異なったのではないかと推測される。

## III

## 問(1) [エチレンの生成] (やや難)

昨年に引き続き有機化学の実験からの出題。エタノールからエチレンを作る際の間体に関しては初めて目にする受験生も多く困惑したと思われる。実験装置に関する問題で正答するためには日頃から図録などを活用し、装置の構造や実験の意図を考察する必要がある。最後の計算問題では計算に不要な値が与えられていたが適切に処理したい。

## 問(2) [糖類] (やや易)

糖類の分野からの出題。どの問題も標準的な内容。最後の糖類の構造式を書かせる問題は日頃から反応機構を意識して学習しておくこと、手を動かして構造を書く練習をしておけば対応できる。

大問は3題で、そのうち2題がテーマの異なる小問に分かれている形式は昨年度と同様であった。内容としては昨年度にあった元素の推定問題のような取り組みにくい設問が出題されず、計算量も少なくなったが、全体的には難易度変化はなかった。目標は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