

大阪医科薬科大学(前期) 化学

2023年2月10日実施

I

- 問1 $\text{Zn}^{2+} : 4$ $\text{S}^{2-} : 4$ 問2 面心立方格子 問3 C, Si
 問4 $2(b+c) = \sqrt{3}a$ 問5 $(c <) \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 問6 $\left(\frac{b}{c} >\right) \frac{\sqrt{6}-2}{2}$

解説

問1 Zn^{2+} (●) : $1 \times 4 = 4$, S^{2-} (○) : $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$

問2 ○だけみると面心立方格子であることは自明. 図の左下の○の位置を原点として右方向を x 軸, 奥方向を y 軸, 上方向を z 軸とする. ○の位置を $\left(\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right)$ だけ平行移動すると●の位置と完全に一致するので, ○と●は全く同じ結晶構造と考えてよい.

問3 1つの●からみて接している○4個は正四面体の構造であるので, すべて同じ原子とみなした場合の結晶格子はダイヤモンド型である. ケイ素の単体もダイヤモンドと同じ結晶構造である.

問4 $(0, 0, 0)$ と $(2a, 2a, 2a)$ を結んだ直線 (単位格子の立方体の対角線) の長さは三平方の定理より $2\sqrt{3}a$ であり, また○と●の中心間距離 (つまり $b+c$) がその $\frac{1}{4}$ なので,

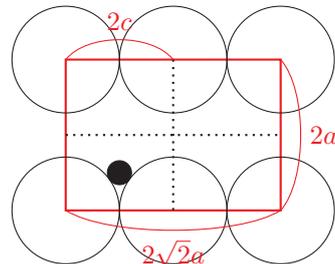
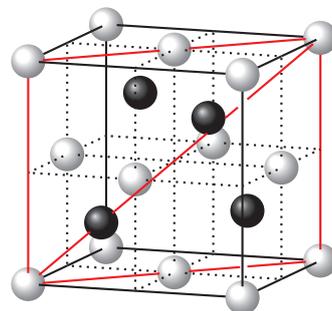
$$b+c = \frac{1}{4} \times 2\sqrt{3}a \iff 2(b+c) = \sqrt{3}a$$

問5 右図は, 問4の図の赤線で囲まれた長方形の部分を取り出し, かつ○が大きくなって隣り合う○どうして接触してしまっている図である. こうならない条件は

$$2c < \sqrt{2}a \iff c < \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

問6 問4より, $a = \frac{2}{\sqrt{3}}(b+c)$ を問5の式に代入して,

$$c < \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{3}}(b+c) \iff \frac{b}{c} > \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{6}-2}{2}$$



《 模試・講座のご案内 》

受験相談会・後期模試・攻略講座を実施します

※詳細は最終面をご確認ください

II

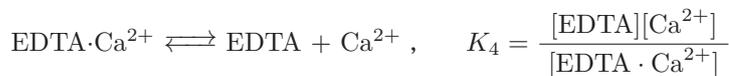
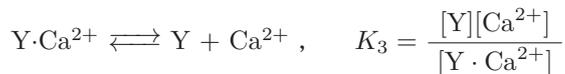
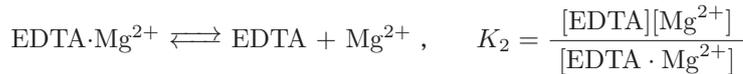
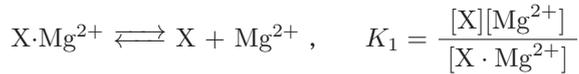
問1 $K_1 > K_2$, $K_3 > K_4$ 問2 $K_{III} = \frac{K_3}{K_4}$

問3 Ca^{2+} の質量: 6.4 g (ア) 青 → 赤 (イ) 赤紫 → 青

問4 $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 問5 ① 少量 ② 赤 ③ 青

解説

問1 平衡定数 $K_1 \sim K_4$ の定義は次の通り.



K_1 を K_2 で割ることで(I)式の平衡定数が得られる.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{EDTA} \cdot \text{Mg}^{2+}]}{[\text{EDTA}][\text{Mg}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{X}][\text{Mg}^{2+}]}{[\text{X} \cdot \text{Mg}^{2+}]} = \frac{[\text{EDTA} \cdot \text{Mg}^{2+}][\text{X}]}{[\text{X} \cdot \text{Mg}^{2+}][\text{EDTA}]}$$

(I)式の平衡は右に偏っているためこの値は大きい. すなわち $K_1 > K_2$ となる.

同様に K_3 を K_4 で割ることで(III)式の平衡定数が得られる.

$$\frac{K_3}{K_4} = \frac{[\text{EDTA} \cdot \text{Ca}^{2+}]}{[\text{EDTA}][\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Y}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Y} \cdot \text{Ca}^{2+}]} = \frac{[\text{EDTA} \cdot \text{Ca}^{2+}][\text{Y}]}{[\text{Y} \cdot \text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]}$$

となり, (III)式の平衡は右に偏っているためこの値は大きい. すなわち $K_3 > K_4$ とわかる.

参考

K_1 の値が大きい $\iff \text{X} \cdot \text{Mg}^{2+}$ が解離しやすい, K_2 の値が大きい $\iff \text{EDTA} \cdot \text{Mg}^{2+}$ が解離しやすい, となるので, K_1 と K_2 の大小関係を比較することはすなわち, 「 $\text{X} \cdot \text{Mg}^{2+}$ と $\text{EDTA} \cdot \text{Mg}^{2+}$ という2種の錯体のうち, 解離を起こしやすいのはどちらか」ということに相当する. これに気づけば, (I)式の平衡が右に偏っていることから Mg^{2+} は X よりも EDTA と錯体を作りやすいことがわかるので, $K_1 > K_2$ と結論付けられる. $K_3 > K_4$ についても同様である. また同時に, 「 Mg^{2+} (Ca^{2+}) が錯体を作る順番は $\text{EDTA} \rightarrow \text{X}$ (Y) の順である」ということもわかる.

問2 問1より $K_{III} = \frac{K_3}{K_4}$ となる.

問3 問題文に「X は青色」, 「EDTA の水溶液およびその錯体は無色」, 「X は Mg^{2+} 以外のイオンや化合物には作用せず」とあるので, EDTA 水溶液 20.00 mL に化合物 X を加えた時点で溶液は青色になる. ここに Mg^{2+} を含む溶液を加えると, (II)式によりはじめ Mg^{2+} は EDTA と錯体を形成する (この錯体は無色だが未反応の X によりこの時点の溶液は青色). EDTA が全て錯体になった後は Mg^{2+} が X と錯体を形成することになり溶液は赤く色付く. この実験の目的は濃度既知の MgCl_2 水溶液を使って EDTA 水溶液の濃度を定めることである.

次に水道水 200 mL に Y を数滴加えた段階で水道水中の Ca^{2+} は Y と錯体を形成することで赤紫色になる. ここに EDTA 水溶液を滴下すると, Ca^{2+} は EDTA と優先的に錯体を形成するため, 溶液中の Ca^{2+} と同量の EDTA を加えた時点で Y と Ca^{2+} の錯体が無くなり, Y の色つまり青になる. この実験の目的は前の実験で濃度を求めた EDTA 水溶液を使って水道水中の Ca^{2+} の濃度を定めることである.

以上のことより, EDTA 溶液の濃度を x mol/L とすると,

$$x \times \frac{20.0}{1000} = 0.0100 \times \frac{16.0}{1000} \implies x = 8.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

次に水道水中の Ca^{2+} の濃度を y mol/L とすると,

$$y \times \frac{200}{1000} = 8.00 \times 10^{-3} \times \frac{4.0}{1000} \implies y = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

最後に水道水 1000 L あたりに換算して

$$1.6 \times 10^{-4} \times 1000 \times 40.1 = 6.416 \approx 6.4 \text{ g}$$

問 4 石灰岩は二酸化炭素を含んだ水に炭酸水素塩として溶ける。

問 5 Mg^{2+} (や Ca^{2+}) はセッケンと不溶性の沈殿を生成するため、水道水中にこれらのイオンが多く含まれるほどセッケン水の洗浄力は低くなる。逆に、これらのイオンがあまり含まれない水道水を用いることで、高い洗浄力をもつセッケン水を作成することができるといえる。これは、滴定に要した EDTA の量が少量であるほど水道水中の Mg^{2+} の濃度が低いことと対応する。この滴定の際は、X を加えた時点で水道水中の Mg^{2+} と X が錯体を形成するのではじめ赤色だが、EDTA の滴下で錯体が無くなると青くなる。

III

問 1 A : メスフラスコ, (ア) B : ホールピペット, (オ) C : ビュレット, (カ)

D : ホールピペット, (オ) E : ビュレット, (カ)

問 2 A 問 3 H_2SO_4 問 4 $2.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

問 5 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

問 6 シュウ酸 : $8.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 酢酸 : $1.60 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

解説

問 1 図の実験器具は (ア) メスフラスコ (イ) メスシリンダー (ウ) 駒込ピペット (エ) メスピペット (オ) ホールピペット (カ) ビュレット

問 2 メスフラスコやコニカルビーカーは純水でぬれたまま用いる。ビュレットやホールピペットは共洗いする。

問 3 過マンガン酸カリウムや二クロム酸カリウムは硫酸酸性で使用する。塩酸や硝酸だと酸化還元反応の邪魔をしてしまう。

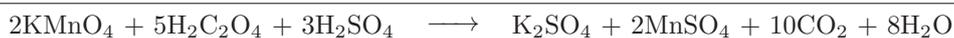
問 4 問題文に与えられた数値から判断して有効数字は 3 桁。

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126.0 \text{ なので, 使用したシュウ酸の濃度は } \frac{6.30}{126.0} = 0.0500 \text{ mol/L である.}$$

求める水酸化ナトリウム水溶液の濃度を $x \text{ mol/L}$ として

$$0.0500 \times \frac{10.0}{1000} \times 2 = x \times \frac{5.00}{1000} \iff x = 0.200 = 2.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

問 5 硫酸酸性下の過マンガン酸カリウムとシュウ酸の反応は



問 6 シュウ酸の濃度を $y \text{ mol/L}$ とすると実験 (3) より,

$$\text{KMnO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 \text{ mol} : 5 \text{ mol} = 0.0400 \times \frac{8.00}{1000} : y \times \frac{10.0}{1000}$$

よって, $y = 0.0800 = 8.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

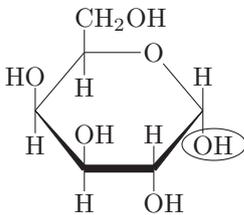
酢酸の濃度を $z \text{ mol/L}$ とすると実験 (4) より,

$$0.0800 \times \frac{10.0}{1000} \times 2 + z \times \frac{10.0}{1000} = 0.200 \times \frac{16.0}{1000}$$

よって, $z = 0.160 = 1.60 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

IV

- 問1 (A) インベルターゼ (スクラーゼ) (B) フルクトース (C) グルコース (D) 転化糖
 (E) ホルミル (アルデヒド) (F) グリコシド
- 問2 二酸化炭素：10.6 mg 水：3.96 mg 問3 下線部ア：4 下線部イ：3
- 問4 25% (水溶液の比重が1.00であるものとして解答した)
- 問5

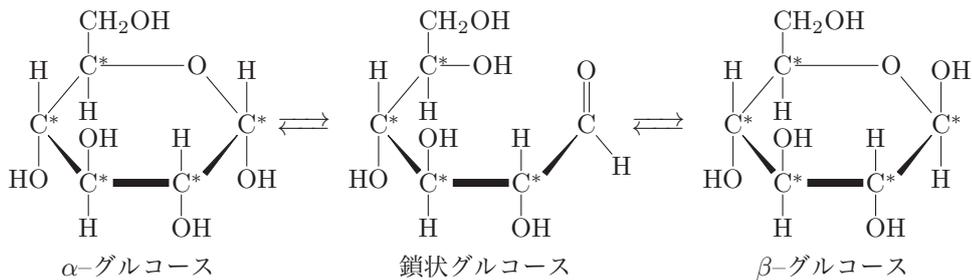


問6 構成単糖中の還元性の原因となる構造のヒドロキシ基が縮合の際に失われているため還元性を示さない。

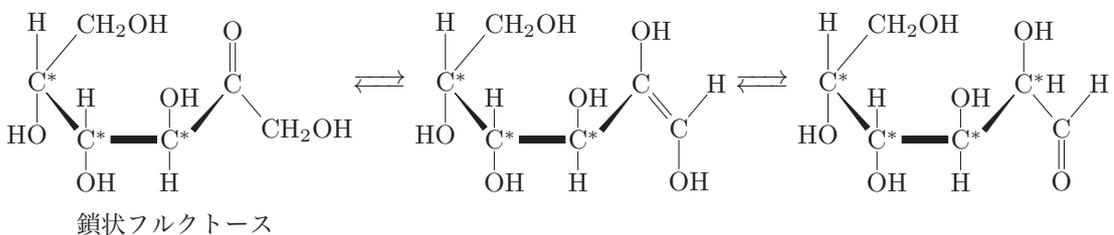
解説

問1 Xは α -グルコースと五員環 β -フルクトースが脱水縮合したスクロースの構造式である。これをインベルターゼ (スクラーゼ) で加水分解すると、構成単糖であるフルクトースとグルコースがモル比1:1で生じるが、この加水分解生成物は転化糖と呼ばれる。

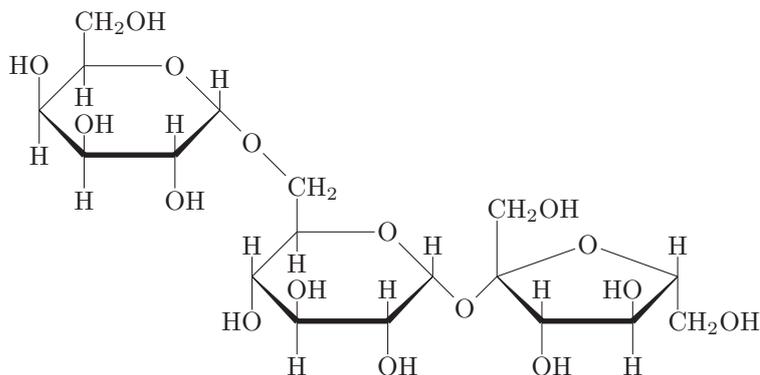
水溶液中でグルコースは以下の3つの構造が平衡状態を保っている。



この3つの構造のうち鎖状構造のグルコースにはホルミル (アルデヒド) 基が存在するためグルコースの水溶液は還元性を示す。一方のフルクトースはやはり水溶液中で開環して鎖状構造 (下図左) をとるが、この構造にはホルミル基が存在しないもの以下のように構造変化することでホルミル基を生じ、フルクトースの水溶液も還元性を示す。



三糖類 Y はラフィノースと呼ばれる物質であり、以下のような構造である。これは構成単糖の α -グルコースの 1 位、 β -フルクトースの 2 位、 α -ガラクトースの 1 位といった還元性の原因となる構造（ヘミアセタール構造）の $-OH$ 基がグリコシド結合に使われており、水溶液中で開環できないため還元性を示さない。



問 2 X の分子式は $C_{12}H_{22}O_{11}$ であることから、その完全燃焼の反応式は



となる。したがって X を 6.84 mg 完全燃焼させた際に生じる二酸化炭素は $\frac{6.84}{342.0} \times 12 \times 44.0 = 10.56$

$\div 10.6$ mg, 水は $\frac{6.84}{342.0} \times 11 \times 18.0 = 3.96$ mg

問 3 問 1 に記したとおり、鎖状構造のグルコースは 1 位, 2 位, 3 位, 4 位の 4 ヲ所に不斉炭素原子を持つ。鎖状構造のフルクトースは 3 位, 4 位, 5 位に不斉炭素原子を持つ。

問 4 $x\%$ が加水分解されたとすると, X 1 mol の加水分解で還元糖 2 mol が生じること, フェーリング液と還元糖の反応ではモル比 1 : 1 で赤色沈殿 Cu_2O が生じることから,

$$1 : 1 = \frac{100 \times \frac{17.1}{100} \times \frac{x}{100}}{342.0} \times 2 : \frac{3.6}{144}$$

を解いて, $x = 25\%$ となる。

問 5 ガラクトースはグルコースの 4 位のエピマー ($-H$ と $-OH$ の上下関係を入れ替えた異性体) である。

問 6 糖類が水溶液中で開環して還元性を示すためには一般に $R_1 - \overset{R_2}{\underset{OH}{C}} - O - R_3$ のような構造 (ヘミアセタール構造) が必要である。

講評

I [イオン結晶] (標準)

ZnS (閃亜鉛鉱) 型の結晶格子について、構造や限界半径比などが問われた。Zn²⁺ と S²⁻ の半径の和が単位格子の立方体の対角線の $\frac{1}{4}$ になることや、すべてを同一原子とみなすとダイヤモンド型結晶格子であることなど、すべて典型的な出題であるが、その対策をしていたかどうかで大きく差がつく内容だった。

II [錯イオンの平衡] (やや難)

錯イオンの平衡に関する出題。見慣れない問題に面食らった受験生も多かったと思われる。錯イオンの形成のしやすさなどから、何が起きているか正確に読み取る必要があり難易度が高かった。ただ、例えば問3の色の変化を答える問題などは、XやYの色と、その錯体の色、さらにははじめ溶液に入っていたのがXやYであると問題文から読み取るだけでも正解できる。めげずに取れそうな問題で正解していくことができたかどうかで点差がついたものと思われる。

III [中和滴定・酸化還元滴定] (やや易)

シュウ酸を使った中和滴定と酸化還元滴定の問題。実験装置も基本的であり、計算の数値もきれいになるので落としたいくない問題。

IV [糖類] (標準)

この分野の基本知識がカバーできていれば解きやすかっただろう。問4は類題を解いたことがあるかどうかで差がつきそう。問5のα-ガラクトースの構造は覚えていないと書けない。問6は三糖Yがラフィノースであると知らなくとも、構造を考えれば答えを導くことはできる。

易化していた2022年度より難化し、例年並になった。I, III, IVを手堅く取れたかどうか勝負どころになりそう。IIは合否を分ける問題ではなさそうだが、問4など一部だけでも押さえられていれば安心感が持てるだろう。ボーダーは70%程度だろうか。

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

 医学部進学予備校 メビオ ☎0120-146-156 https://www.mebio.co.jp/	 医学部専門予備校 YMS heart of medicine ☎03-3370-0410 https://yms.ne.jp/	 医学部専門予備校 英進館メビオ 福岡校 ☎0120-192-215 https://www.mebio-eishinkan.com/	 登録はこちらから
--	--	---	---

医学部入試攻略ガイド

大阪	2.12(日)	14:00~15:00(ガイド) 15:00~16:00(個別相談) 阪急梅田グランドビル会議室
神戸	2.11(土)	14:00~15:00(ガイド) 15:00~16:00(個別相談) 三宮研修センター
京都	2.12(日)	14:00~15:00(ガイド) 15:00~16:00(個別相談) 京都経済センター (四条烏丸)

医学部受験相談会

名古屋	2.19(日)	11:00~16:00 オフィスパーク名駅プレミア会議室
岡山	2.19(日)	11:00~16:00 第一セントラルビル2号館 Central Forest

大阪医科薬科大学後期テストゼミ
英語・数学・解説授業 2.28

後期攻略講座
大阪医科薬科大学 3.7
近畿大学医学部 2.18・23
関西医科大学 2.20・3.2
金沢医科大学 2.21・27/2.24 (名古屋)
藤田医科大学 2.25 (名古屋)
久留米大学医学部 3.6

詳しくは Web またはお電話で