

兵庫医科大学 化学

2023年 1月 25日実施

〔問1〕

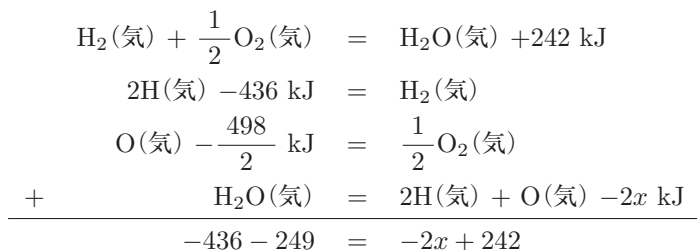
- (1) ア Ca(OH)₂ イ NH₄Cl ウ H エ b オ G カ c (アとイは順不同)
 (2) 解答不能

解答には O=O の結合エネルギーが必要である。

与えられた O-O の値が O=O の結合エネルギーだとして解くと解答は 4.6×10^2 kJ/mol となる。

求める過程：

O-H の結合エネルギーを x kJ/mol とおく。与えられた反応熱を熱化学方程式にして、以下のように足し合わせる。



より、 $x = 463.5 \doteq 4.6 \times 10^2$

注釈 (2023年 2/3 追記)

大学側より 2023年 2/2 付で以下の発表がありました。

〔問1〕設問(2)について、問題文中の表記に誤りがありました。

(誤) O-O の結合エネルギー

(正) O=O の結合エネルギー

〔問1〕設問(2)については全員を正解としました。

- (3) (i) 3.0×10^{-2}

求める過程：

電離度を α とおくと、 α は 1 に比べて非常に小さいため、近似を用いて、 $\alpha \doteq \sqrt{\frac{2.7 \times 10^{-5}}{3.0 \times 10^{-2}}} = 3.0 \times 10^{-2}$

- (ii) 3.0

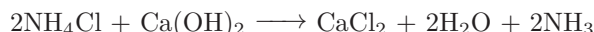
求める過程：

水素イオン濃度は $[\text{H}^+] = 3.0 \times 10^{-2} \times 3.0 \times 10^{-2} = 9.0 \times 10^{-4}$ mol/L なので、

$\text{pH} = -\log_{10}(9.0 \times 10^{-4}) = 4 - 2\log_{10} 3 = 3.04 \doteq 3.0$

解説

- (1) アンモニアは塩化アンモニウムと水酸化カルシウムを固体のまま混合して加熱することで発生する。



この際に用いる実験器具は試験管だが、生じた水が加熱部分に逆流して試験管が割れるのを防ぐため、試験管の

口を少し下に向ける。

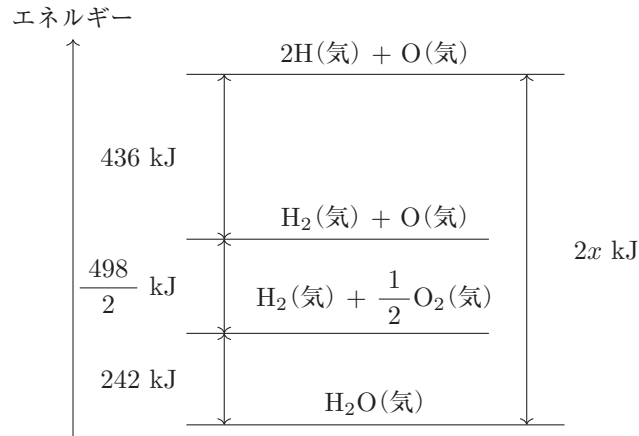
発生したアンモニアの乾燥にはソーダ石灰を用いるが、実験器具としては G の塩化カルシウム管を用いる。塩化カルシウムとは $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3 \longrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ という反応、濃硫酸や十酸化四リンといった酸性乾燥剤は中和反応を起こしてしまうため用いることができない。

アンモニアは水によく溶け、かつ空気よりも比重が小さいため C のように上方置換する。

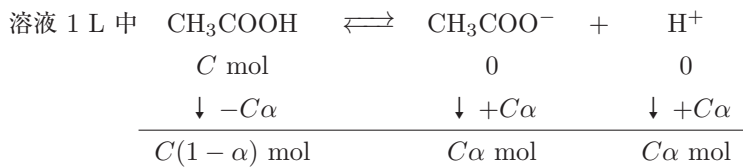
(2) (O=O の結合エネルギーが 498 kJ/mol であるとして,)

$$\begin{cases} \text{H}_2(\text{気}) = 2\text{H}(\text{気}) - 436 \text{ kJ} \\ \text{O}_2(\text{気}) = 2\text{O}(\text{気}) - 498 \text{ kJ} \\ \text{H}_2\text{O}(\text{気}) = 2\text{H}(\text{気}) + \text{O}(\text{気}) - 2x \text{ kJ} \end{cases}$$

の 3 式を $\text{H}_2(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) = \text{H}_2\text{O}(\text{気}) + 242 \text{ kJ}$ に代入したり, 以下のようなエネルギー図を描いたりして $436 + \frac{498}{2} + 242 = 2x$ を解いて求めてもよい.



(3) 酢酸の濃度を $C \text{ mol/L}$, 電離度を α , 電離定数を $K_a \text{ mol/L}$ とすると, 酢酸の電離は以下の表のように表される.



したがって平衡時には $K_a = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$ が成り立つが, 問題文より $\alpha \ll 1$ から $1 - \alpha \doteq 1$ と近似

できるため, $K_a \doteq C\alpha^2$ となり, $\alpha \doteq \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ が得られる.

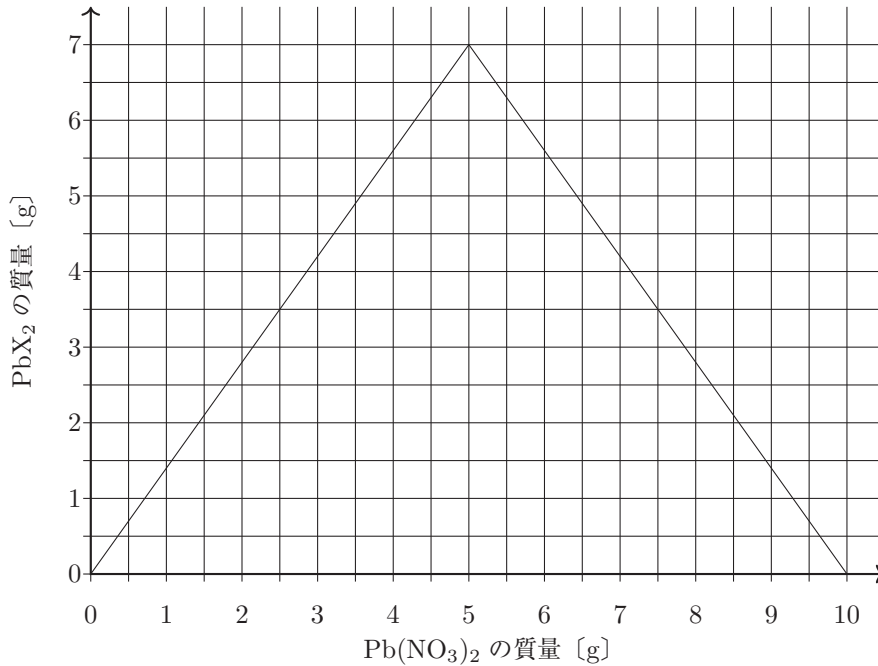
〔問2〕

〔I〕

- (1) イ
- (2) 表面が難溶性の PbSO_4 で覆われ、内部まで反応が進行しなくなるため.
- (3) A : $\text{Pb}(\text{OH})_2$ C : PbCrO_4 D : AgCl
- (4) $\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

〔II〕

(1)



(2) 元素記号 : I

求める過程 :

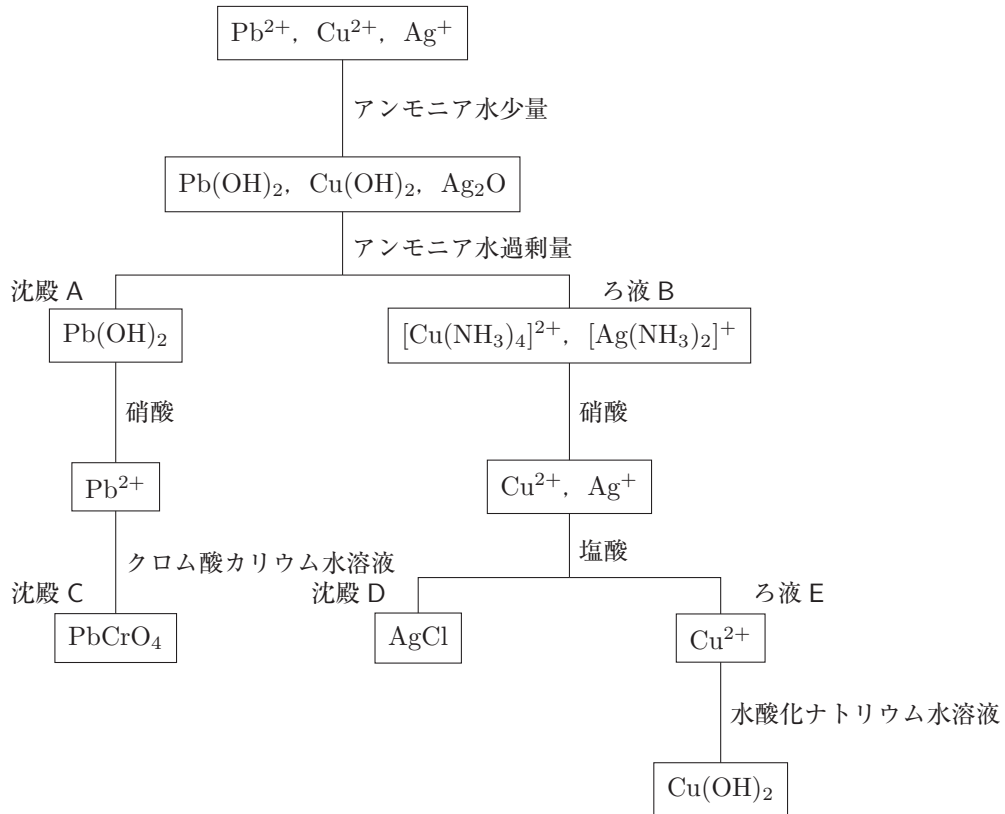
起こる反応は $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KX} \longrightarrow \text{PbX}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$ であり、この反応が過不足なく起こるのは、グラフより $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ が 5.0 g と KX が $10.0 - 5.0 = 5.0$ g のときである。したがって、X の原子量を x とすると、

$$1 : 2 = \frac{5.0}{331} : \frac{5.0}{39 + x} \text{ より、 } x = 126.5 \text{ となるので、X はヨウ素とわかる.}$$

解説

〔I〕

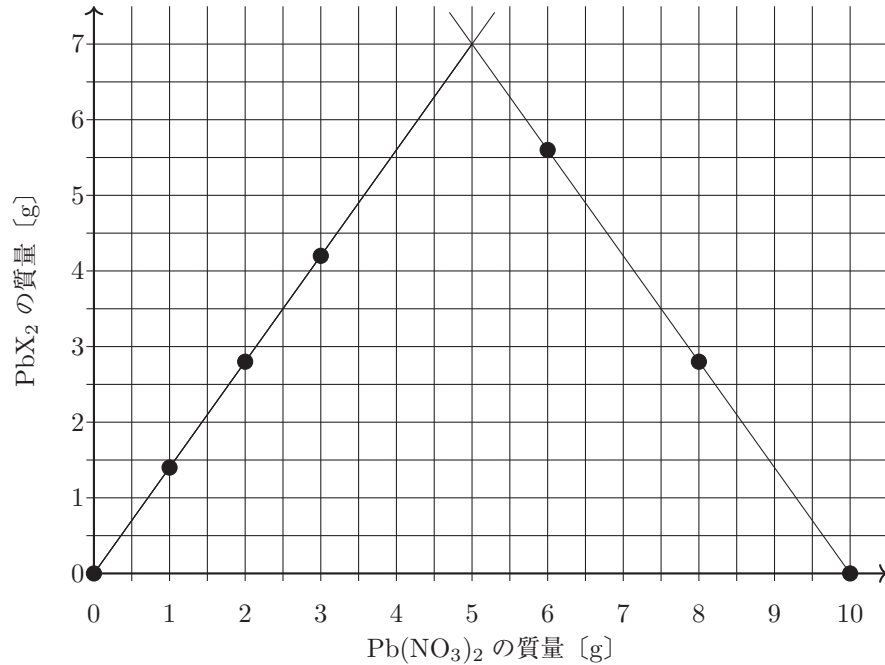
- (1) 体心立方格子の単位格子中には2個の原子，面心立方格子の単位格子中には4個の原子，六方最密構造の単位格子中には2個の原子が含まれる。
- (2) 鉛は水素よりイオン化傾向が大きいため希硫酸中でイオン化するが，ただちに水溶液中のイオン SO_4^{2-} と難溶性の塩 PbSO_4 を形成し，鉛表面が保護される。
- (3) Pb^{2+} ， Cu^{2+} ， Ag^+ を含む水溶液からの操作を図示すると，以下のようになる。



- (4) 下線部③の水溶液を加熱すると，溶媒である水が蒸発し水酸化銅(Ⅱ) (青白色) の沈殿が残る．これをさらに加熱すると，酸化銅(Ⅱ) (黒色) に変化する．

〔Ⅱ〕

- (1) 表に与えられたデータに加えて、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ が 0 g および KX が 0 g ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ が 10 g) のときには沈殿が生じないというデータをプロットする。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ が少ない領域では $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の量にあわせて沈殿量が増加する直線が引ける。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ が過剰な領域では沈殿量は KX の量によって決まるため、 PbX_2 が増える (KX が減少する) ほど沈殿量が減少する直線が引ける。したがって、過不足なく反応する点を境にグラフが折り返すことになる。



- (2) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KX} \longrightarrow \text{PbX}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$ の反応式の係数比にしたがって比例計算する。なお、グラフ上の点であればどのデータを用いて計算してもよく、たとえば $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の量で沈殿量が決まる実験 1 のデータを用いて $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ と PbX_2 の間で比をとって得られる方程式

$$1 : 1 = \frac{1.0}{331} : \frac{1.4}{2x + 207}$$

を解くと、 $x = 128.2$ となる。

〔問3〕

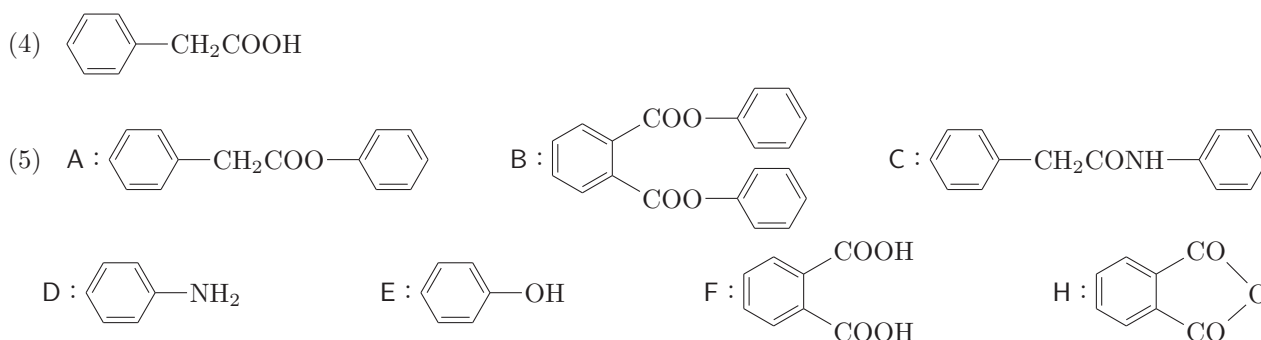
- (1) 分液漏斗 (2) カップリング
 (3) 組成式：C₄H₄O, 分子式：C₈H₈O₂

求める過程：

G 8.5 mg 中の炭素が $22.0 \times \frac{12}{44} = 6.0$ mg, 水素が $4.50 \times \frac{2.0}{18} = 0.50$ mg, 酸素が $8.5 - (6.0 + 0.50) = 2.0$ mg より, 求める示性式を C_lH_mO_n とおくと, $l:m:n = \frac{6.0}{12} : \frac{0.50}{1.0} : \frac{2.0}{16} = 4:4:1$ と求まる. C₄H₄O = 68 である.

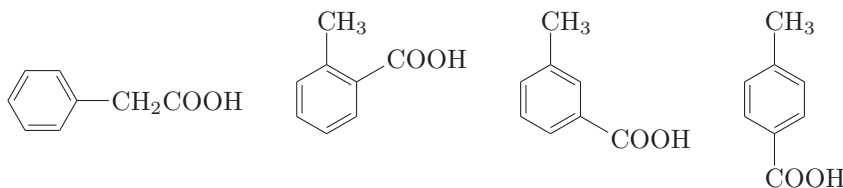
1 価のカルボン酸と NaHCO₃ との反応式は, R-COOH + NaHCO₃ → R-COONa + CO₂ + H₂O となり, カルボキシ基の数だけ CO₂ が発生することになるので, G が 1 価のカルボン酸だとすると,

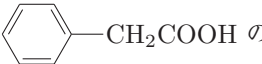
G の分子量 M_G は, $\frac{1.7}{M_G} = \frac{0.280}{22.4} \iff M_G = 136$ と求まり, G の分子式は C₈H₈O₂ である (問題文と矛盾がないのでこの分子式で確定してよい).



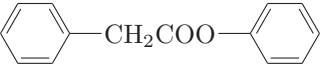
解説

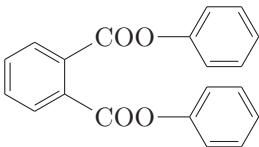
- (1) 有機層と水層を分離するのに用いる実験器具は分液漏斗である。
 (2) 芳香族アミン (もしくはその塩) の塩酸溶液が氷冷された亜硝酸ナトリウムと反応するのがジアゾ化, その生成物のジアゾニウム塩とフェノール類の塩基性溶液が反応するのが (アゾ) カップリングである. この両者をまとめた全体の反応名は存在しないがカップリングやアゾカップリング (またはジアゾカップリング) を解答としてよいだろう。
 (3) 求め方は上記 解答 参照のこと。
 (4) C₈H₈O₂ でカルボキシ基を有する芳香族化合物は次の 4 種が考えられる。




このうち, ベンゼン環に結合した H 原子を Br 原子で置換した際に生成する化合物が 3 種あるものは  のみである. (o-2 置換体と m-2 置換体は 4 種, p-2 置換体は 2 種存在する)

- (5) カップリング反応で p-フェニルアゾフェノールが生成することから D はアニリン, E はフェノールと確定する. また H はナフタレンを V₂O₅ で酸化して得られるので無水フタル酸であり, 分子内脱水反応で無水フタル酸が得られる F はフタル酸と決定できる.
 (つまりエーテルによる抽出分離の情報は一切使わなくても構造が決定できるが, すべてこれらの構造の物質で問題文と矛盾はない.)

ここで, エステルとはカルボキシ基とヒドロキシ基から脱水縮合した物質, アミドとはカルボキシ基とアミノ基から脱水縮合した物質である. A は G のエステルとあるので反応相手はヒドロキシ基をもったフェノールであり, A の構造は  である.

Bもエステルなのでフタル酸とフェノールで脱水縮合して生成する  と決定できる。

CはアミドなのでGのカルボキシ基とアニリンDのアミノ基から脱水縮合した  と決まる。

これらを完全に加水分解すると $D : E : F : G = 1 : 3 : 1 : 2$ となり問題文と矛盾はない。

講評

〔問1〕 〔小問集合〕（やや易）

(1) のアンモニアの製法に関する出題。どのような実験器具を使うか、加熱は必要のかなど日頃から図録を見ながら勉強しておけばできる。(2) 熱化学方程式を解くには $O=O$ の二重結合の結合エネルギーが必要。出題ミスと思われる。(3) の弱酸の電離の問題は初歩的な内容だった。失点を防ぎたい。

〔問2〕 〔鉛に関する各論〕（標準）

〔I〕は結晶格子、沈殿などの問題。標準的な内容なので落とさず取りたい。〔II〕は沈殿のグラフを作成する問題。落ち着いてグラフの作図に取り組み得点したい。

〔問3〕 〔芳香族化合物の構造推定〕（標準）

構造推定に関する出題。基本的な有機化学の知識のみで解ける問題を確実に狙いたい。

(全体講評) 昨年度までと傾向が変わり、やや易～標準的なレベルの出題が大多数を占めた。〔問1〕の熱化学方程式では $O=O$ の結合エネルギーが与えられるべきところが、 $O-O$ の結合エネルギーが与えられており混乱した受験生がいたかもしれない。1次通過には70%欲しい。

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
受付 9~21時(土日祝可・携帯からOK)
大阪市中央区石町 2-3-12
ベルヴォア天満橋
<https://www.mebio.co.jp/>

医学部専門予備校
YMS
heart of medicine
☎03-3370-0410
受付 8~20時(土日祝可)
東京都渋谷区代々木
1-37-14
<https://yms.ne.jp/>

医学部専門予備校
英進館メビオ
福岡校
☎0120-192-215
福岡市中央区渡辺通 4-8-20
英進館 天神本館新2号館2階
<https://www.mebio-eishinkan.com/>