

解 答 速 報

近畿大学医学部(推薦) 化学

2022年 11月 20日実施

I

問(1) (a) (ウ) (b) (ウ) (c) 5.2×10^{-2} mol/L

問(2)

	電子式	酸化数
(a)	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{Cl}:\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	+7
(b)	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{N}::\text{O}:$	+3
(c)	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{N}::\text{O}\text{:} \end{array}$	+5
(d)	$\begin{array}{c} \text{H}:\text{O}:\text{H} \\ \text{H}:\text{C}:\text{C}:\text{O}:\text{C}:\text{H} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	+3
(e)	$[\text{:}\ddot{\text{S}}:\text{C}\equiv\text{N}]^-$	-2

問(3) (a) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$

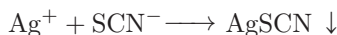
(b) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(c) $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{S} + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

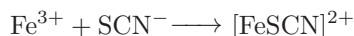
解説

問(1) フォルハルト法の概要は次の通りである。

Cl^- が存在する溶液に Ag^+ を過剰に加えると、 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow$ の反応が起こって Cl^- がほぼ全量沈殿する。この沈殿 AgCl はろ過で取り除いておく。ろ液に指示薬として Fe^{3+} を少量加えたのちに SCN^- を滴下していくと、まず



が起こり、白色沈殿が生じる。ほとんどすべての Ag^+ が反応しつくしてしまったのちに



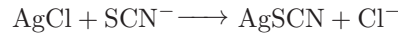
の反応が起こって、溶液は血赤色を示すようになる。血赤色を示すようになった瞬間を反応の終点とする。その場合

$$(\text{滴下した } \text{Ag}^+ \text{ の物質質量}) = (\text{溶液中の } \text{Cl}^- \text{ の物質質量}) + (\text{滴下した } \text{SCN}^- \text{ の物質質量}) \quad \dots\dots ①$$

が成り立つ。

(a) AgCl の溶解度 = 1.33×10^{-5} mol/L, AgSCN の溶解度 = 1.01×10^{-6} mol/L だから AgCl の溶解度 > AgSCN の溶解度 になっている。もしも沈殿した AgCl をろ過せずにチオシアン酸イオンを滴下

していくと



が起こってしまい、 SCN^- の滴下は過剰の Ag^+ を定量するのではなく、ほとんどの Ag^+ を定量することになってしまう。だから AgCl の沈殿はろ過する必要がある。

しかし Br^- の場合、 AgBr の溶解度 $= 7.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 、 AgSCN の溶解度 $= 1.01 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ だから AgBr の溶解度 $<$ AgSCN の溶解度 になっている。従って沈殿した AgBr をろ過しなくても



が起こる心配はない。 SCN^- の滴下は過剰の Ag^+ を定量している。

従って答は (ウ)。

(b) 滴定の概要で述べたように、指示薬としては Fe^{3+} を加えておかないといけない。答は (ウ) の硫酸アンモニウム鉄(III)。

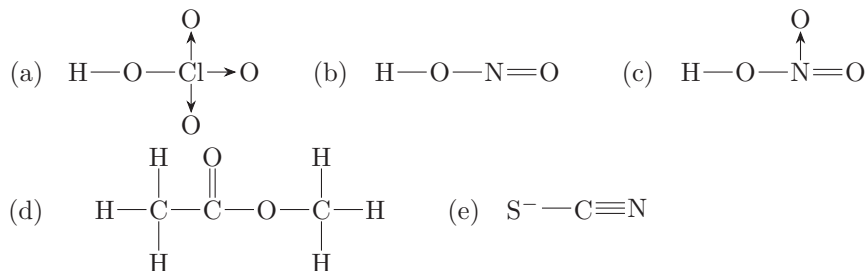
((カ) のチオシアン酸鉄(III) は終点以降でできる物質であり、 SCN^- をどれだけ加えたのかわからなくなる。)

(c) 試料溶液中の塩化物イオン濃度を $C \text{ mol/L}$ とする。滴定の概要の ① 式に代入して

$$0.100 \times \frac{12.00}{1000} = C \times \frac{20.00}{1000} + 0.100 \times \frac{1.67}{1000}$$

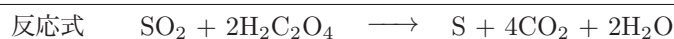
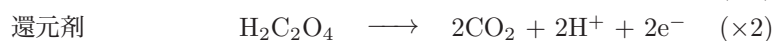
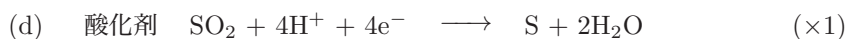
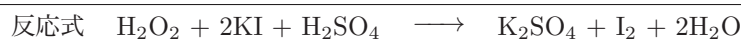
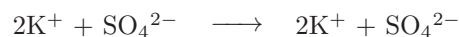
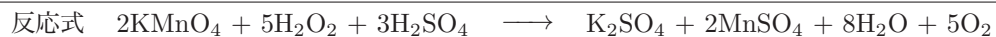
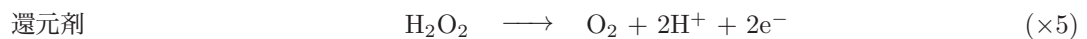
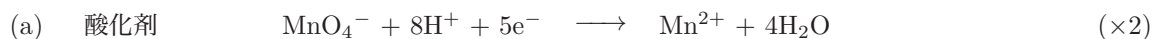
$$\Rightarrow C = \frac{1.033}{20} = 0.05165 \dots \approx 5.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

問(2) 電子式は、構造式をまず考えて、それに合わせて価電子を配置すればよい。構造式は下のようになる。(矢印は配位結合を表す。)



$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ のエステル結合の炭素の酸化数は、問題文の指示に従って考える。左の炭素とは電子のやり取りはない。上の酸素原子に電子を2つ、右の酸素原子に電子を1つ取られたとみなして、結局酸化数は+3である。

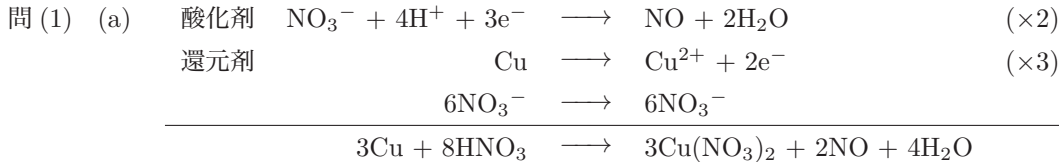
問(3) すべて酸化還元反応である。半反応式を書いて足し合わせると次のようになる。



II

- 問 (1) (a) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
 (b) 増加する メスシリンダー内の圧力が外の気圧より小さくなるから。
 (c) 5.2 mL (d) 5.0×10^{-3} mol (e) 0.48 g (f) $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$
 (g) 減少する NO_2 は水に溶けてしまうので、その分気体として捕集できる物質量が減るから。
- 問 (2) (a) 25.3 cm^3 (b) 6.0 cm^3 (c) dM
 (d) 2.16 g/cm^3 (e) 3.0 cm (f) $1.80 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

解説

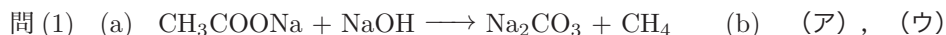


銅と硝酸の反応は頻出なので係数と生じる気体を覚えておくとよい。

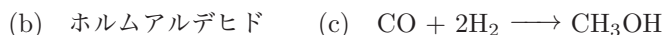
- (b) (外部の水面よりも上に存在する水の圧力) + (内部の気体の圧力) = (大気圧) が成立することから、内部の気体の圧力は大気圧よりも低くなるので、NO の占める体積は増加する。
- (c) メスシリンダー内の気体は NO と水蒸気なので NO の分圧は
 $1.00 \times 10^5 - 4.0 \times 10^3 = 9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$
 水蒸気の占める体積は分圧に比例するので $130 \times \frac{4.0 \times 10^3}{1.00 \times 10^5} = 5.2 \text{ (mL)}$ 。
- (d) $n = \frac{PV}{RT} = \frac{9.6 \times 10^4 \times 0.130}{8.31 \times 10^3 \times (273 + 27)} \doteq 5.00\dots \times 10^{-3} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$ 。
- (e) (a) の反応式より銅の物質量は NO の $\frac{3}{2}$ 倍必要。よって
 $5.00 \times 10^{-3} \times \frac{3}{2} \times 63.5 = 0.476\dots \doteq 0.48 \text{ (g)}$ 。
- (f) NO は常温で酸素と混ぜると酸化され NO_2 になる。
- (g) 反応で生じた NO は試験管内の O_2 と反応し NO_2 になる。 NO_2 は水に溶け、以下の反応を起こし硝酸と NO になるため、捕集できる気体の体積は減少する。
 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

- 問 (2) (a) 比重ビン内は $44.20 - 22.70 = 21.50 \text{ g}$ の石油で満たされており、その体積は $\frac{21.50}{0.8500} = 25.29\dots \doteq 25.3 \text{ (cm}^3\text{)}$ 。
- (b) 比重ビン内の石油は $69.50 - 64.40 = 5.10 \text{ g}$ で、その体積は $\frac{5.10}{0.8500} = 6.0 \text{ (cm}^3\text{)}$ 。
- (c) 比重ビンの体積に着目して、 $\frac{m_1}{d} = \frac{m_2}{d} + \frac{M}{D}$ 。これを整理して $D = \frac{dM}{m_1 - m_2}$ 。
- (d) 比重ビン内の塩化ナトリウムは $64.40 - 22.70 = 41.70 \text{ g}$ であるから、前問より密度 D は
 $D = \frac{dM}{m_1 - m_2} = \frac{0.8500 \times 41.70}{21.50 - 5.10} = 2.161\dots \doteq 2.16 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 。
- (e) 塩化ナトリウム 1 モル (= 58.5 g) の立方体の体積は $\frac{58.5}{2.161} = 27.07\dots \doteq 27.1 \text{ g/cm}^3$ であるから、立方体の一辺の長さは
 $\sqrt[3]{27.1} \doteq 3.0 \text{ (cm)}$ 。
- (f) 塩化ナトリウムの単位格子は面心立方格子であり、1 単位格子内に 4 組の NaCl を含む。したがって、単位格子の体積は
 $\frac{27.07 \times 4}{6.02 \times 10^{23}} = 1.797\dots \times 10^{-22} \doteq 1.80 \times 10^{-22} \text{ (cm}^3\text{)}$ 。

III



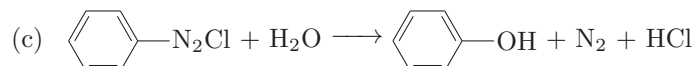
問 (2) (a) 乾留 空気を遮断して加熱分解する.



(d) ヒドロキシ基に大きな極性があり, 水分子と水素結合するから.



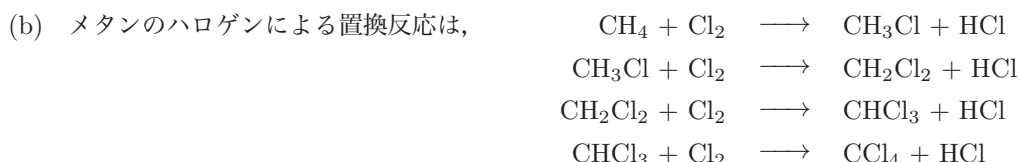
問 (3) (a) プロペン (b) アルカリ融解



(d) 化合物 D がオルト位に結合したニトロ基とヒドロキシ基の間で分子内水素結合を形成するのに対し, 化合物 E は分子間水素結合を形成するため.

解説

問 (1) (a) 形式上, 酢酸ナトリウムが熱分解され, カルボキシ基部分が一旦二酸化炭素として発生し, それが NaOH によって中和される反応 (脱炭酸反応) である. 従ってメタン以外の生成物が炭酸ナトリウムとなる.



と順に起こるので, 反応時間が長いほど, 反応させる Cl_2 が多いほど Cl 原子での置換が進みやすくなる. よって, CH_3Cl で反応を止めたければ逆に反応時間を短くし, Cl_2 の量を減らして反応させればよい.

問 (2) (a) メタノールは以前, 木材を乾留 (空気を遮断して加熱分解) して得られる木酢液を蒸留して得ていた. メタノールの慣用名が木精 (エタノールの慣用名は酒精) なのはその名残りである.

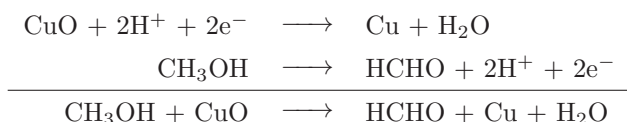
(b) 下線部 (4) で生成した CuO が酸化剤となり, メタノールが酸化されてホルムアルデヒドが生成する. ホルムアルデヒドは常温で気体である.

(c) メタノールの現在の工業的製法で, ZnOなどを触媒として反応させる. この原料の CO と H_2 の混合気体は, $\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{気}) \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ で合成するため, 水性ガスと呼ばれる.

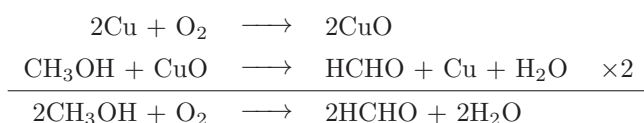
(d) 酸素と水素の電気陰性度の差が大きいため, ヒドロキシ基は極性が大きくその水素原子は $\delta+$ に帯電している. それにより, H_2O 分子中の O 原子との間で水素結合を形成することができ, 親水性を示す. それに対し, 炭素と水素は電気陰性度の差が小さく, また正四面体構造なのでメタンは完全な無極性分子となり, 極性の大きい水にはほとんど溶解できない.

(e) 銅が空気中の酸素で酸化される.

(f) 酸化銅(II)が酸化剤となりメタノールが酸化される.

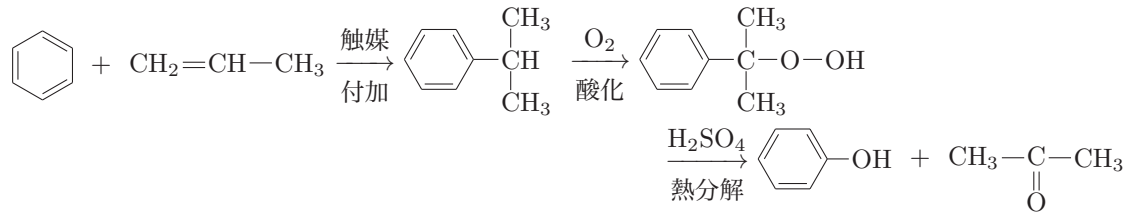


なお, (e), (f)を一連の反応とみなした場合,

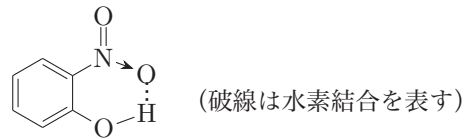


となり, Cu は反応式中から消える. 従ってこの一連の反応において Cu は触媒として働いていることになる.

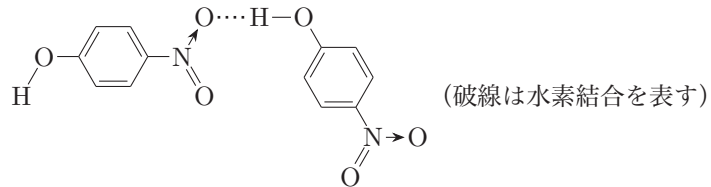
問(3) (a) 式1はフェノールの工業的製法であるクメン法を表している。



- (b) 反応させたい物質の固体と NaOH の固体どうしを混ぜて強熱して反応させる方法をアルカリ融解という。
- (c) 塩化ベンゼンジアゾニウムが熱に対して不安定で、常温で生成するとこの加水分解がおりフェノールに変化する。その際に窒素が発生する。
- (d) *o*-ニトロフェノールは次図のように分子内で水素結合を形成することで、分子間水素結合はほとんどできないが、



p-ニトロフェノールは次図のように分子間で水素結合を形成することで分子間力が大きくなり、沸点がオルト体よりも高くなる。



講評

I [フォルハルト法, 電子式と酸化数, 酸化還元反応式] (やや難)

問(1)(a)でAgBrのろ過が不要であることの理由は難しい。空気を読んで正解できればよいだろう。

問(2)の電子式も構造式が正確に書ければ難しくはないのだが、 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ の各原子の酸化数を決定するところの難易度が高かった。

問(3)も二酸化硫黄がシュウ酸に対して酸化剤として働くことはほとんどの受験生が知らないと思われるが、シュウ酸が酸化剤として働くことはないだろうと考えて判断すればよい。

II [気体, 密度, 結晶格子] (やや難)

問(1)NOの製法, 捕集法, 蒸気圧に関する出題。反応式, 考察問題共に標準的な内容だった。落ち着いて処理することが求められる。

問(2)密度の測定, NaCl型結晶格子に関する出題。見慣れない問題文と煩雑な計算に戸惑った受験生も多かったかもしれない。長い問題文をしっかりと読んで丁寧に計算したい。

III [有機化合物の各種反応] (標準)

問(1)メタンに関する反応についての出題。基本的な内容で完答したい。

問(2)メタノールに関する反応についての出題。メタノールが木材を乾留してできる木酢液から取れることを知っていれば完答できただろう。

問(3)フェノールに関する反応についての出題。(d)の論述がうまく書けたかどうかで差がつきそうである。

昨年度よりやや難化した。分量も多かったため、大きく差がついたと思われる。IやIIIのうちの比較的解きやすい設問をてきぱきと処理した上でIIの一部に手を付ける形が最も効率よく得点できる手筋になっただろうか。一次合格には60%以上欲しい。

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

<p>医学部進学予備校 メビオ ☎0120-146-156 https://www.mebio.co.jp/</p>	<p>医学部専門予備校 YMS heart of medicine ☎03-3370-0410 https://yms.ne.jp/</p>	<p>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/</p>	 登録はこちらから
--	--	---	---

<p>大学別 医学部攻略講座</p>  <p>医学部合格 のために</p>	<p>兵庫医科大学 2022/12/10 or 2023/1/8</p>	<p>川崎医科大学 2022/12/27</p>	
	<p>近畿大学医学部 2022/12/17 or 2023/1/9</p>	<p>福岡大学医学部 2022/12/28</p>	
	<p>関西医科大学 2022/12/24 or 2023/1/7</p>	<p>久留米大学医学部 2022/12/29</p>	
	<p>大阪医科薬科大学 2023/2/6-7 (2日間)</p>	<p>詳しくはこちら オンラインでも受講できます 1講座30,000円(税込・90分×4科目) ただし大阪医科薬科大学攻略講座は 1講座60,000円(税込・180分×4科目)</p> 	
	<p>医学部進学予備校 メビオ ☎0120-146-156</p>		
	<p>校舎にて個別相談会も随時開催しています。【受付時間】9:00~21:00(土日祝可)</p>		

大阪府大阪市中央区石町2-3-12 ベルヴォア天満橋
天満橋駅(京阪/大阪メトロ谷町線)より徒歩3分