

# 解 答 速 報

## 近畿大学医学部(前期) 化学

2024年1月28日実施

### I

- 問(1) (a) **A** 17    **B** 7    (b) **C** 電子親和力    **D** 水素結合    **E** イオン結合  
 (c) **ア** 高    **イ** 弱    **ウ** 高    **エ** 強    **オ** 弱    **カ** やす  
 (d)  $2\text{NaI} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{NaBr} + \text{I}_2$     (e)  $\text{pH} = 2.5$      $K_a = 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 問(2) (a) ① メスフラスコ    ② ホールピペット  
 (b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$   
 (c) 0.18 L    (d) エ    (e)  $\text{BaSO}_4$     (f) 19 %

### 解説

- 問(1) (b) **C** 電子親和力は原子が電子を1個取り込み陰イオンとなる際に放出するエネルギー、電気陰性度は結合をひきつける尺度、よって今回は電子親和力が正しい。
- D** F, O, Nと結合している水素原子はF, O, N原子が持つ非共有電子対と水素結合を形成する。
- E** ヨウ化水素の水素原子とヨウ素原子の結合は共有結合だが、今回の本文では水に溶解し電離した後のヨウ化物イオンと水素イオンの間の力について議論している。そこで**E**に入る用語はイオン結合となる。
- (c) **ア** 単体は分子量が増えると分子間力が強く働き沸点が高くなる。  
**エ～カ** ハロゲン化水素はフッ化水素を除き強酸だがその中でも強さは異なる。原子半径が大きなものほど水素原子との結合距離が長くなり、電離しやすくなると考えるとよい。
- (d) ハロゲンは原子番号が小さいほど酸化力が大きく陰イオンになりやすい。
- (e)  $[\text{H}^+] = c\alpha = 0.020 \times 0.15 = 3.0 \times 10^{-3}$      $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] = 3 - \log_{10} 3 = 2.5$   

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0.020 \times 0.15 \times 0.15}{1-0.15} = 5.29... \times 10^{-4} \doteq 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
 (電離度が0.15と大きく、 $K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \doteq c\alpha^2$ の近似は使えないことに注意)

問(2) (a) 中和滴定等の実験に使用する溶液は、まずメスフラスコで正確な体積の溶液を調製した後、そこから少量をホールピペットを用いてビーカー等に移して使用する。

(b) 強塩基である水酸化ナトリウムにより弱塩基の塩である硫酸アンモニウムから弱塩基であるアンモニアが遊離する反応である。硝酸ナトリウムと水酸化ナトリウムは反応しない。

(c) 下線部⑤で生じた硫酸バリウムの質量から逆算していく。硫酸バリウムは

$$\frac{1.40}{233} = 0.00600\dots \text{ mol (以下、3桁目まで計算したこの値を用いる)}$$

この硫酸バリウム中の硫酸イオンはすべて希硫酸由来のものであるため、加えた希硫酸中の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  も同じく  $6.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  と考えられる。

下線部③で発生したアンモニアの物質量を  $x \text{ mol}$  とすると、下線部④の逆滴定に関して、以下が成立する。

$$(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ の物質質量} \times 2) = (\text{NH}_3 \text{ の物質質量} \times 1) + (\text{NaOH の物質質量} \times 1)$$

$$6.00 \times 10^{-3} \times 2 = x \times 1 + 0.20 \times \frac{20.0}{1000} \times 1$$

$$\text{これを解いて } x = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

求める値は、これを標準状態における体積に換算して、

$$8.0 \times 10^{-3} \times 22.4 = 0.179\dots \doteq 0.18 \text{ L}$$

(d) 下線部④は弱塩基遊離により生じたアンモニアを過剰量の希硫酸に吸収させたのち、余った酸を水酸化ナトリウムで中和する逆滴定。酸に塩基を滴下しているので溶液の pH は指示薬メチルオレンジの変色域を酸性側（赤色）から塩基性側（黄色）へとまたぐ。

**参考**

今回の逆滴定の終点では硫酸アンモニウムと硫酸ナトリウムの混合溶液が生成しており、その液性は弱酸性であることもあわせて押さえておこう。

(e) 溶液中の硫酸イオンが加えたバリウムイオンと結合し水酸化バリウムの白色沈殿が生じた。

(f) (b)(c) より、水酸化ナトリウムと反応した硫酸アンモニウムの物質量は

$$8.0 \times 10^{-3} \times \frac{1}{2} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

従って元の溶液 200.0 mL 中に含まれていた硫酸アンモニウム（式量 132）は

$$4.0 \times 10^{-3} \times \frac{200.0}{20.0} \times 132 = 5.28 \text{ g}$$

となるので、最初の混合物中の硝酸ナトリウムの重量 % は

$$\frac{6.55 - 5.28}{6.55} \times 100 = 19.3\dots \doteq 19 \%$$

## II

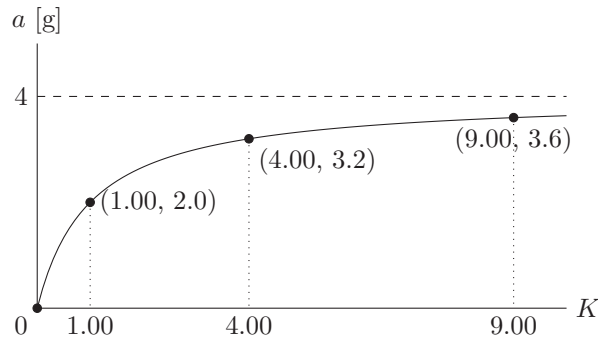
(a) ナフタレン, ヨウ素

(b) 水層とヘキサン層の接触面積が増加し, 溶質が溶媒に接触する回数が増加するから.

(c)  $\frac{4K}{K+1}$  g

(d)

$K$	0	1.00	4.00	9.00
$a$	0	2.0	3.2	3.6



(e)  $\frac{900}{K}$  mL

(f)  $\frac{K+1}{K+2}$

(g) 十分に大きいとき : 1      十分に小さいとき : 0.5

(h)  $\frac{8K}{(K+2)^2}$  g

(i)  $4.44 \times 10^{-1}$  g

(j) 1.1 倍

### 解説

(a) ヘキサンは無極性溶媒なので, 無極性分子や親水基の少ない有機化合物を溶解しやすい. 選択肢で該当するのはナフタレンとヨウ素である.

(b) 元々水とヘキサンは混合せず 2 層に分かれるため, 静置しておけばその界面部分でしか X がヘキサンと接触できないが, 分液ろうとを振り混ぜることで水層とヘキサン層の接触面積が増えたり, 片方の溶媒中にもう片方の溶媒が分散しやすくなることで, 溶質 X がヘキサン分子と接触しやすくなり, 短時間でヘキサン中に X を分配できる.

(c) 平衡定数はモル濃度で定義されるので, 化合物 A の分子量を  $M$ , 水層中の A の質量を  $w_w$  [g], 水の体積を  $V_w$  [L], ヘキサン中の A の質量を  $w_h$  [g], ヘキサンの体積を  $V_h$  [L] とすると,

$$K = \frac{\text{ヘキサン層中の A のモル濃度}}{\text{水層中の A のモル濃度}} = \frac{\frac{w_h}{M} \div V_h}{\frac{w_w}{M} \div V_w} = \frac{\frac{w_h}{V_h}}{\frac{w_w}{V_w}}$$

である. つまり本問については, それぞれの層に含まれる化合物 A の質量を体積で割ったものを濃度として使用してよい.

用意した水層 300 mL 中の A は 12.0 g なので, 100 mL 中の A は  $12.0 \times \frac{100}{300} = 4.0$  g である.

	$A_{\text{水層}} \rightleftharpoons A_{\text{ヘキサン層}}$	
初め	4.0 g                      0 g	$K = \frac{\frac{a}{0.100}}{\frac{4.0-a}{0.100}} \Rightarrow a = \frac{4K}{K+1}$ [g]
	↓ -a                      ↓ +a	
平衡時	4.0 - a g                      a g	

(d) (c) の式にそれぞれの  $K$  の値を代入すればよい.

(e) 求めるヘキサンの体積を  $V$  L とすると, ヘキサン中に A が 3.6 g, 水中に 0.40 g 分配されればよいので,

$$K = \frac{\frac{3.6}{V}}{\frac{0.40}{0.1}} \Rightarrow V = \frac{0.90}{K}$$
 [L] と求まる.

単位を問題文に合わせて mL に換算すると, 答えは  $\frac{900}{K}$  [mL] となる.

(f) (c)と同様に,

	$A_{\text{水層}} \rightleftharpoons A_{\text{ヘキサン層}}$	$K = \frac{\frac{c}{0.0500}}{4.0 - c} \Rightarrow c = \frac{4K}{K+2} \text{ [g]}$
初め	4.0 g                      0 g	$\frac{0.100}{0.100}$
	$\downarrow -c$ $\downarrow +c$	$\frac{4K}{K+2}$
平衡時	4.0 - c g                      c g	$\therefore \frac{c}{a} = \frac{\frac{4K}{K+2}}{\frac{4K}{K+1}} = \frac{K+1}{K+2}$

(g)  $\lim_{K \rightarrow \infty} \frac{K+1}{K+2} = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{1 + \frac{1}{K}}{1 + \frac{2}{K}} = 1, \quad \lim_{K \rightarrow 0} \frac{K+1}{K+2} = \frac{1}{2} = 0.5$

(h) 2回目の抽出において、ヘキサン層に移動したAを  $x$  g とすると、

	$A_{\text{水層}} \rightleftharpoons A_{\text{ヘキサン層}}$	$K = \frac{\frac{x}{0.0500}}{4.0 - c - x} \text{ に } c = \frac{4K}{K+2} \text{ を代入し,}$
初め	4.0 - c g                      0 g	$\frac{0.100}{0.100}$
	$\downarrow -x$ $\downarrow +x$	$x$ について解くと, $x = \frac{8K}{(K+2)^2} \text{ [g]}$
平衡時	4.0 - c - x g                      x g	

**別解1** 2回目も1回目と同じように、水層に存在した化合物Aが水層とヘキサン層に  $(4.0 - c) : c$  に分配され、2回目に水層に存在したAは  $(4.0 - c) \times \frac{(4.0 - c)}{4.0}$  [g]、ヘキサン層に存在したAは  $(4.0 - c) \times \frac{c}{4.0}$  [g] なので、ヘキサン層中のAの質量は、

$$(4.0 - c) \times \frac{c}{4.0} = \left(4.0 - \frac{4K}{K+2}\right) \times \frac{K}{K+2} = \frac{8K}{(K+2)^2} \text{ [g]}$$

**別解2** 溶媒の量がヘキサン:水 = 1:2 であることから、毎回の操作でヘキサン層:水層 =  $K:2$  に分配されることになるので、

$$4.0 \times \frac{2}{K+2} \times \frac{K}{K+2} = \frac{8K}{(K+2)^2} \text{ [g]}$$

(i) 2回目の抽出で水層に残ったAは、(h)のバランスシートより、 $4.0 - c - x = 4.0 - \frac{4K}{K+2} - \frac{8K}{(K+2)^2}$

ここに  $K = 4.00$  を代入して、求める値は  $4.0 - \frac{8}{3} - \frac{8}{9} = \frac{4}{9} = 0.4444... \doteq 4.44 \times 10^{-1} \text{ g}$

(j) 実験1でヘキサン層に抽出されたAは 3.2 g

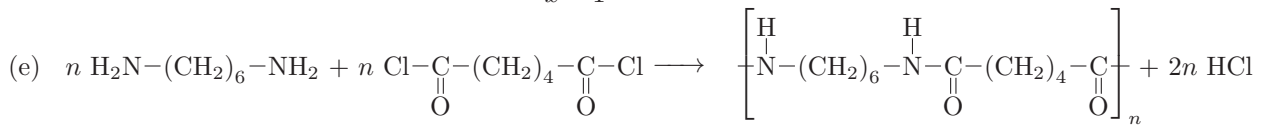
実験3でヘキサン層に抽出されたAの合計値は  $4.0 - \frac{4}{9} = \frac{32}{9} \text{ g}$  なので、求める比は、

$$\frac{\frac{32}{9}}{3.2} = \frac{10}{9} = 1.11... \doteq 1.1 \text{ 倍}$$

### III

- (a) **A** (オ)    **D** (キ)    (b) **B** アミド    **C** 水素    **E** 酢酸ビニル    **F** ポリ酢酸ビニル

**G** ポリビニルアルコール    (c)  $m = \frac{1}{x-1}$     (d)  $x$  の値を 1 に近づける



(f) 生成した塩化水素を中和して取り除き平衡を重合反応の向きに移動させ重合度を上げるため.

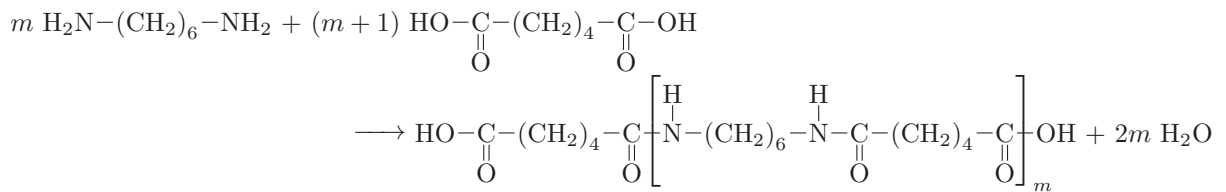
- (g) 分子内に親水基であるヒドロキシ基を多く持つため.    (h) 68.2 g

#### 解説

(a),(b) 世界初の合成繊維であるナイロン 66 は、**カロザース**が開発した合成繊維である。これは、絹の構造をヒントに作られ、分子内で単量体同士が**アミド**結合を形成することで重合した鎖状の高分子であり、分子間でアミド結合同士の**水素**結合が形成されることで、強度や耐久性に優れている。

ビニロンは、**桜田一郎**が開発した合成繊維である。アセチレンに酢酸を付加して**酢酸ビニル**を作り、これを付加重合させて得られた**ポリ酢酸ビニル**をけん化して、**ポリビニルアルコール**とする。これをアセタール化してヒドロキシ基を減らすことで水に不溶なビニロンが得られる。

(c) ナイロン 66 一分子を構成する単量体においてアジピン酸がヘキサメチレンジアミンより一分子多いということである。したがって、反応式は以下のように書くことができる。



いまヘキサメチレンジアミン 1 mol とアジピン酸  $x$  mol が過不足なく反応したので、 $m : (m+1) = 1 : x$  を解

いて  $m = \frac{1}{x-1}$  を得る。

(d) (c) の式から、 $x-1$  の値を小さくするほど  $m$  がより大きな値となることがわかる。

(e) ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸ジクロリドの分子間で塩化水素が脱離しながら縮合する。この実験のように界面（この場合は水層とシクロヘキサン層の界面）で起こす重合を**界面重合**という。

(f) 縮合反応は可逆反応であり、生成した塩化水素を中和することで平衡が右へ移動する。

(g) ポリビニルアルコールにはヒドロキシ基が多く存在し、熱水に溶けてしまう。ホルムアルデヒドによるアセタール化では  $2\text{R}-\text{OH} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$  によりヒドロキシ基を減らせるため、高分子の親水性が低下する。

(h) 重合度  $n$  のポリビニルアルコール（分子量  $44n$ ）1 mol のヒドロキシ基全てをアセタール化するのに要するホルムアルデヒドは  $\frac{n}{2}$  mol なので、20.0% をアセタール化する場合、必要なホルムアルデヒドは  $\frac{n}{2} \times \frac{20.0}{100}$  mol である。求めるホルムアルデヒドの質量を  $w$  g とすると、

$$1 : \frac{n}{2} \times \frac{20.0}{100} = \frac{1.00 \times 10^3}{44n} : \frac{w}{30.0}$$

より、 $w = 68.18... \doteq 68.2$  g

## 講評

## I 問(1) [無機各論 (ハロゲン)] (易)

(a)~(d) は 17 族元素に関する基礎的な問題が並んだ。空所補充も語句の選択肢が与えられており解きやすい。(e) は弱酸の電離定数と pH 計算。電離度が大きく近似が使えないが、それに気づける受験生は少ないだろう。短時間で完答したい問題だった。

## 問(2) [中和滴定] (標準)

状況の整理は難しくないものの、計算問題は水酸化バリウムの質量から逆算して求めていく必要があり、やや面倒。完答が目指せない問題ではないが、(c)(f) 以外で手堅く得点した上で、あとは時間との勝負だろう。

## II [分配平衡] (難)

溶媒抽出時の分配平衡の問題だったが、出題頻度のあまり高くない内容なので、予め演習の経験をしていたかどうかで問題を解くスピードに差がつきやすいだろう。さらに用意した全量を実験に使っていなかったり、問われている量が水層中なのかヘキサン層中なのかなど、つまずきやすいポイントが多く、全問正答にたどり着くのは難しかっただろう。

## III [高分子] (標準)

合成繊維からの出題。空所補充は人物名などもあったが解きやすかった。両末端がカルボキシ基のナイロンの問題、論述問題、ビニロンの計算問題などは受験生が苦手そうな問題であったが、難易度は標準的だった。落ち着いて解いて高得点を目指したい。

2023 年度前期と比較して形式面の変化はなかった。問題の難易度は難化。I と III の知識問題は易しく、失点できない。II は問題文を丁寧に読めたかどうか、III の計算問題では経験値があったかどうかで差が付きそう。一次合格には 55 % 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 <https://www.mebio.co.jp/>

医学部専門予備校  
heart of medicine **YMS**

☎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

合格への最後の一步!

受講  
無料

金沢医大 1/30 (火)  
前日特別講座

18:00~18:30 ホテルフクラシア大阪ベイ

諦めない受験生をメビオは応援します

参加  
無料

医学部後期入試  
ガイダンス 2/4 (日)

14:00~14:30 大阪梅田  
ツインタワーズ・ノース

詳しくは Web またはお電話で

医学部進学予備校 **メビオ** フリーダイヤル ☎0120-146-156

校舎にて個別説明会も随時開催しています。  
【受付時間】9:00~21:00 (土日祝可)

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