

解 答 速 報

近畿大学医学部(推薦) 化学

2023年11月19日実施

I

- 問(1) (a) pH = 1.7 (b) 5.4×10^{-5} mol/L (c) pH = 4.9 (d) 1.0×10^{-3} g
 問(2) (a) ジアンミン銀(I)イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
 (b) ② 硫化カドミウム ③ 水酸化アルミニウム ④ 硫化亜鉛 ⑤ 炭酸カルシウム
 (c) K^+

解説

- 問(1) (a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 7.40 g から生じる OH^- は $\frac{7.40}{74.0} \times 2 = 0.200$ mol であり, 混合する塩酸から生じる H^+ は $36.5 \times 1.10 \times \frac{20.0}{100} \times \frac{1}{36.5} = 0.220$ mol である. 中和の結果, 余った $0.220 - 0.200 = 0.020$ mol の H^+ が 1.0 L 中に存在しているので $[\text{H}^+] = 0.020$ mol/L, $\text{pH} = -\log_{10} 0.020 = 2 - \log 2 = 1.70 \doteq 1.7$
 (b) 酢酸 $0.10 \times 0.10 = 0.010$ mol, 酢酸ナトリウム $\frac{0.41}{82} = 0.0050$ mol が 0.10 L 中に溶けている緩衝溶液になっている. この場合 $[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} K_a = \frac{0.10}{0.050} \times 2.7 \times 10^{-5} = 5.4 \times 10^{-5}$ mol/L
 (c) アンモニアは $\frac{5.1}{17} = 0.30$ mol 存在し, 硫酸は $\frac{25.0}{1.5} \times 10^{-3} \times 9.0 = 0.15$ mol 存在するので完全中和し, 混合後は 0.15 mol/L の硫酸アンモニウム溶液になっている. このアンモニウムイオンが加水分解を起こす. 加水分解前のアンモニウムイオン濃度を $C_s (= 0.30 \text{ mol/L})$ とする.

	NH_4^+	$\rightleftharpoons \text{NH}_3$	$+\text{H}^+$
初め	$C_s \text{ mol}$	0	(0)
変化量	$-C_s\beta$	$+C_s\beta$	$+C_s\beta$
平衡時	$C_s(1 - \beta) \text{ mol}$	$C_s\beta \text{ mol}$	$C_s\beta \text{ mol}$

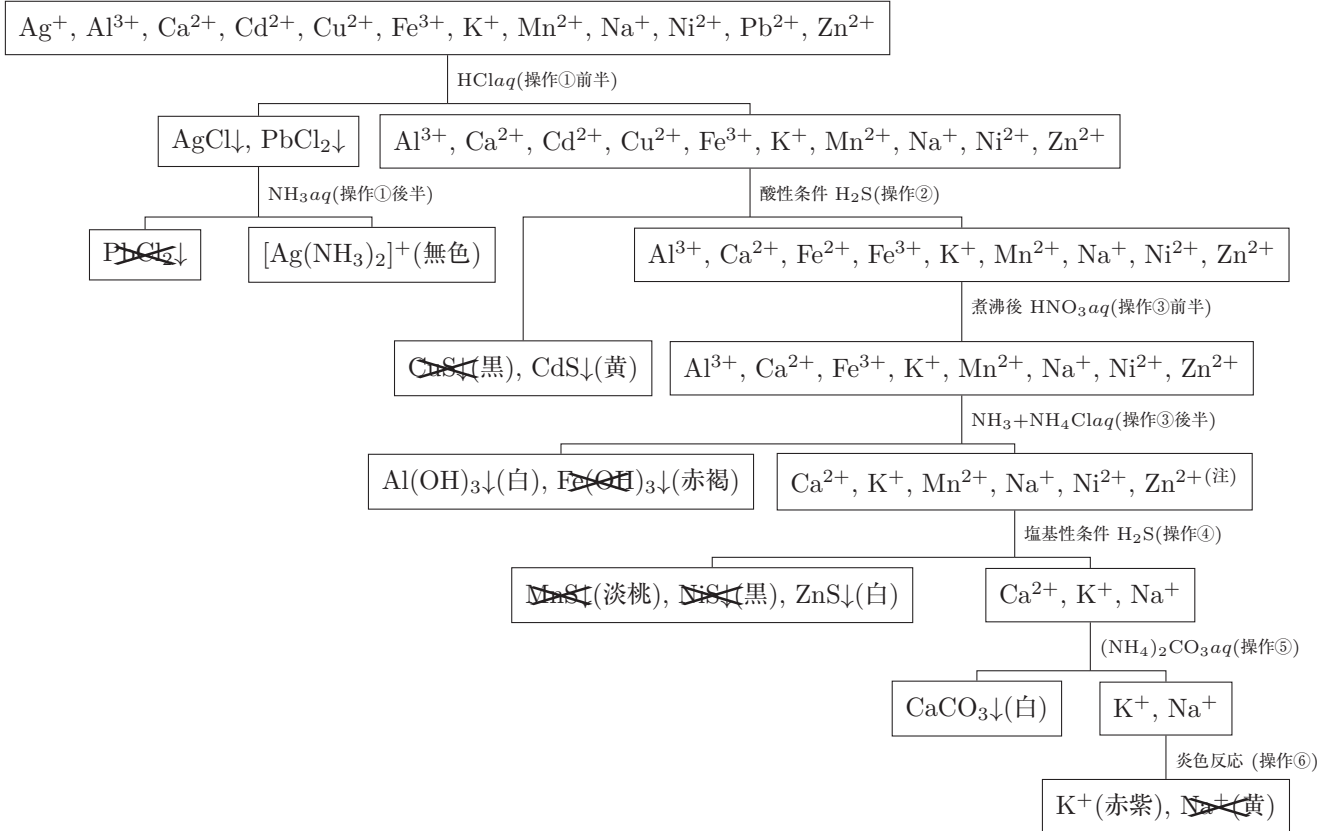
$1 - \beta \doteq 1$ と近似し, $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ を $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ に代入すると

$$K_b = \frac{C_s \frac{K_w}{C_s\beta}}{C_s\beta} = \frac{K_w}{C_s\beta^2} \quad \therefore \beta = \sqrt{\frac{K_w}{C_s K_b}}, \quad [\text{H}^+] = C_s\beta = \sqrt{\frac{C_s K_w}{K_b}}$$

これより $\text{pH} = -\log \sqrt{\frac{C_s K_w}{K_b}} = -\frac{1}{2} \log \frac{0.30 \times 10^{-14}}{2.3 \times 10^{-5}} = \frac{1}{2} (10 - \log 3 + \log 2.3) = 4.93 \doteq 4.9$

- (d) 飽和塩化銀水溶液 0.50 L 中では Ag^+, Cl^- とともに $\sqrt{K_{sp}} \times 0.50 = \sqrt{1.96 \times 10^{-10}} \times 0.50 = 7.0 \times 10^{-6}$ mol 存在する. 加えた 10.0 mol/L 塩酸 0.10 mL 中に含まれる塩化物イオンは $10.0 \times \frac{0.10}{10^3} = 1.0 \times 10^{-3}$ mol であり, $7.0 \times 10^{-6} \ll 1.0 \times 10^{-3}$ であるから, Ag^+ はほぼ全量が AgCl として沈殿すると考えてよい. その質量は $7.0 \times 10^{-6} \times (108 + 35.5) = 1.00 \times 10^{-3} \doteq 1.0 \times 10^{-3}$ g である.

問(2) 分離系統図を以下に示す. 沈殿したものは左, ろ液中に溶けているものは右に記した.



(注) : 加えた NH_3 が多ければ Zn^{2+} は $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Ni^{2+} は $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ として存在している. いずれにせよ, 弱塩基性だと Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} の水酸化物は溶解度が低く沈殿しない.

- (a) 操作①で最終的に NH_3aq にすべての沈殿が溶解しているので, PbCl_2 は存在しない. 生成した溶液中に Ag^+ は錯イオンとして溶けており, その名称はジアンミン銀(I)イオンである.
- (b) ② 生成したのが黄色沈殿なので, CdS である. Cu^{2+} が存在すれば CuS の黒色沈殿となるはずで, もし黄色と黒色が共存すれば黒に見えるはずである.
- ③ 生成したのが白色沈殿なので, $\text{Al}(\text{OH})_3$ である. Fe^{3+} が存在すれば $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色沈殿となるはずで, もし白色と赤褐色が共存すれば赤褐色に見えるはずである.
- ④ 生成したのが白色沈殿なので, ZnS である. Ni^{2+} や Mn^{2+} が存在すれば NiS の黒色沈殿や MnS の淡桃色沈殿の色が見えるはずであり, 白色に見える場合はそのどちらも存在しないと考えられる.
- ⑤ ここで沈殿するのはアルカリ土類金属のイオンであり, 生成した白色沈殿は CaCO_3 である.
- (c) 操作⑥で行ったのは炎色反応で, 赤紫色は K^+ の存在を示す. Na^+ だと黄色を示すはずである (初めに存在したイオンが6種であることから, この2種が混在している可能性はない).

II

(a) 溶解する粒子の数と析出する粒子の数が単位時間あたりで等しくなっている状態。(37字)

(b) $y = 1.24x$ [g] (c) 1.00×10^2 [g] (d) 1.06×10^2 [g] (e) $\alpha = \frac{P}{12.0R} - 1$



(g) 1.2×10 [°C] (h)  (i) 84.0 [kJ]

(j) 温度が下がると、ルシャトリエの原理により発熱反応の向き、すなわち硫酸銅(II)五水和物の析出の向きへ平衡が移動するため。(59字)

解説

(a) 反応系が平衡状態に達しているとは、可逆反応における正反応と逆反応の反応速度が等しくなり、反応の進行が見かけ上停止している状況を指す。今回においては、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{固}) + aq \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 aq$ の反応系において、溶液が飽和溶液となり、硫酸銅(II)五水和物が溶解する反応(正反応)の速度と析出する反応(逆反応)の速度が等しい状態を、「溶解平衡に達している」と表現する。

(b)

溶液	x	+	y g	140 g
溶媒	$\frac{90.0}{250}x$	+	y g	100 g
溶質	$\frac{160}{250}x$	+	0 g	40.0 g

より、 $40.0(x + y) = 140 \times \frac{160}{250}x \Rightarrow y = 1.24x$ [g]

(c) 求める値を a [g] とすると、

溶液	350 g	140 g
溶媒		100 g
溶質	a g	40.0 g

より、 $350 \times 40.0 = 140a \Rightarrow a = 1.00 \times 10^2$ [g]

(d) 求める値を b [g] とすると、

溶液	350	-50.0	$-b$ g	120 g
溶媒	250	-50.0	$-\frac{90.0}{250}b$ g	100 g
溶質	100		$-\frac{160}{250}b$ g	20.0 g

より、 $(350 - 50.0 - b) \times 20.0 = \left(100 - \frac{160}{250}b\right) \times 120 \Rightarrow b = 105.6 \doteq 1.06 \times 10^2$ [g]

- (e) 硫酸銅(Ⅱ) C mol を水に溶解して 1.00 L の水溶液を調製した場合、硫酸銅(Ⅱ)が電離度 α で電離した際には $C(1 + \alpha)$ mol/L の濃度で粒子が溶解していると考えられる。

	CuSO_4	\rightleftharpoons	Cu^{2+}	+	SO_4^{2-}	計
初め	C mol		0 mol		0 mol	C mol
変化量	$\downarrow -C\alpha$		$\downarrow +C\alpha$		$\downarrow +C\alpha$	
平衡時	$C(1 - \alpha)$ mol		$C\alpha$ mol		$C\alpha$ mol	$C(1 + \alpha)$ mol

この場合、ファンツホッフの法則より浸透圧 P [Pa] は

$$P = C(1 + \alpha)RT$$

と表されるので、

$$P = \frac{10.0}{250}(1 + \alpha) \times R \times 300 \Rightarrow \alpha = \frac{P}{12.0R} - 1$$

- (f) 熱化学方程式を記述する際には物質の状態を明記すること。CuSO₄ は溶液中では Cu²⁺ と SO₄²⁻ に電離していると考えた熱化学方程式としてもよいだろう。

- (g) 発生した熱量は $\frac{16.0}{160} \times 73.0 = 7.30$ kJ であるから、この熱によって溶液の温度が Δt °C 上昇したとすると、
 $\Delta t \times 4.2 \times (130 + 16.0) = 7.30 \times 10^3 \Rightarrow \Delta t = 11.9 \div 1.2 \times 10$ [°C]

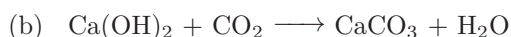
- (h) 硫酸銅(Ⅱ)五水和物の溶解は 1 mol あたり $0.440 \div \frac{10.0}{250} = 11.0$ kJ の吸熱反応となる。

- (i) $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + Q$ kJ とすると、(h) より $Q = 73.0 + 11.0 = 84.0$ kJ

- (j) 硫酸銅(Ⅱ)の溶解は発熱反応なので温度が下がると溶解度が減少するという現象をここから説明することはできない。(h)より硫酸銅(Ⅱ)五水和物の溶解が吸熱反応 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + aq \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 aq - 11.0$ kJ) であることに注目し、温度が下がると平衡が左へ移動して硫酸銅(Ⅱ)五水和物の析出がおこってしまうという流れで説明するとよい。

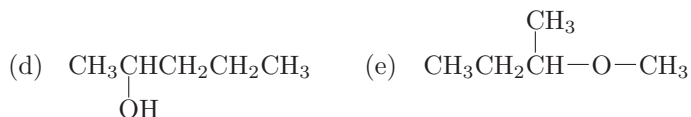
III

問(1) (a) A 二酸化炭素 B 白 C 青 D アンモニア E 赤 F 青 G 青緑



(c) 炎色反応

問(2) (a) $(m, n) = (5, 12)$ (b) 5種類 (c) 2種類



解説

問(1) 化合物中の炭素は、完全燃焼により A 二酸化炭素に変化し、これを石灰水（水酸化カルシウム水溶液）に通じると以下の反応により水に難溶の塩である炭酸カルシウムが生じるため、溶液が B 白色に濁る。



化合物中の水素は、完全燃焼により水に変化する。これを硫酸銅(II)無水物 CuSO_4 に触れさせると、C 青色の硫酸銅(II)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を生じる。

化合物中の窒素は、水酸化ナトリウムの固体を加えて加熱することで D アンモニアに変化する。アンモニアは塩基性の気体なので、湿らせた E 赤色リトマス紙を F 青色に変色させる。

化合物中のハロゲン（塩素、臭素、ヨウ素）は、試料を加熱した銅線につけると、たとえば塩素であれば塩化銅(II) CuCl_2 が生じる。この銅線をバーナーの外炎にかざすことで炎色反応によって G 青緑色の炎が観察される。この検出反応はバイルシュタイン反応と呼ばれる。

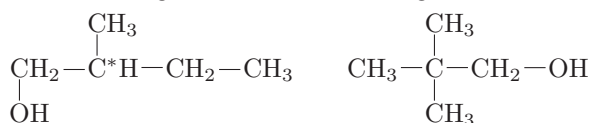
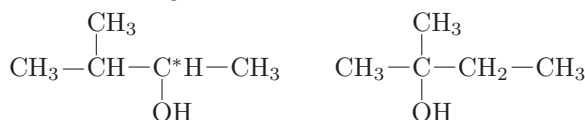
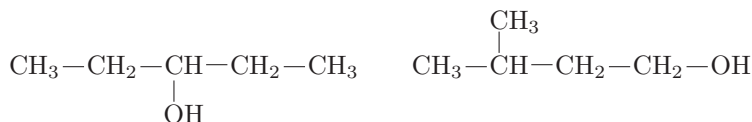
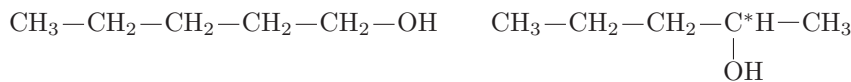
問(2) (a) 燃焼ガスのうち、塩化カルシウム管では H_2O が、ソーダ石灰管では CO_2 が吸収される。したがって有機化合物 A 22.1 mg 中の各元素の質量は、

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} : 55.1 \times \frac{12.0}{44.0} = 15.0... \text{ mg} \\ \text{H} : 27.2 \times \frac{2.00}{18.0} = 3.02... \text{ mg} \\ \text{O} : 22.1 - (15.0 + 3.02) = 4.08 \text{ mg} \end{array} \right.$$

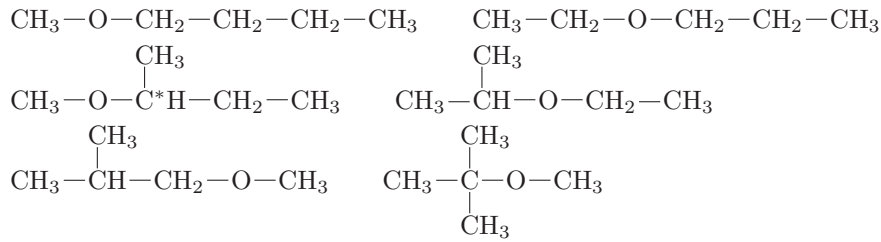
であるから、 $\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{15.0}{12.0} : \frac{3.02}{1.00} : \frac{4.08}{16.0} = 1.25 : 3.02 : 0.255 = 4.9... : 11.8... : 1 \doteq 5 : 12 : 1$ より、組成式は $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ と求まり、分子量が 92 未満であることから分子式は $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ と決まる。

(b) 分子式 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ で表される構造式は以下の 14 種である（アルコール 8 種とエーテル 6 種、不斉炭素原子は C^* で示す）。

- アルコール



• エーテル



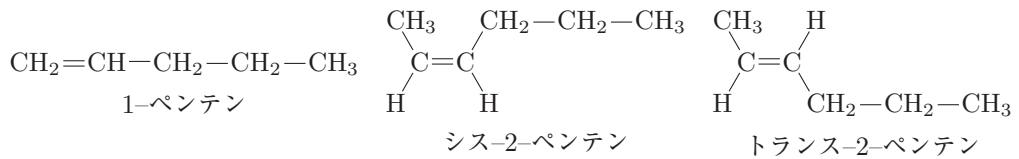
このうち、不斉炭素原子がなく、金属ナトリウムと反応しない化合物（エーテル）は5種である。

(c) (b) に記した構造のうち、ヨードホルム反応を示すのは $\text{CH}_3\text{---CH---}$ の構造を持つアルコール2種

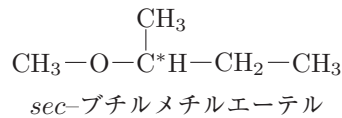


(2-ペンタノールと3-メチル-2-ブタノール) である。

(d) (b) に記した構造のうち、2-ペンタノールからは分子内脱水により計3種の化合物が生じる。



(e) (b) に記した構造のうち、分子内脱水が進行しないのはエーテル6種と2,2-ジメチル-1-プロパノールである。このうち不斉炭素原子を持つのは以下のエーテルである。



講評

I 問(1) [酸・塩基, 溶解度積] (やや難)

溶液に関する出題. 正解を出すために濃度変換, pH 計算など複数の作業をこなさねばならない. 緩衝液, 加水分解平衡等を理解したうえでさらに計算力が必要だった. 得点差がついたものと思われる.

問(2) [金属陽イオン定性分析] (やや易)

金属イオンの分離に関する出題. 暗記事項がしっかりと頭に入っていれば満点を目指せるだろう. 落ち着いて解こう.

II [化学平衡, 溶液, 熱化学] (標準)

硫酸銅(II)の無水塩ならびに五水和物の水への溶解を題材に, 化学平衡・溶液・熱化学の各分野から出題されている複合題. 記述問題が2題あったことは特徴的. いずれも字数制限はあるもののその指定は幅広く, 規定の字数に収めることにはそう苦労しなかったのではないかと. 計算問題は各々で見るといずれも典型題だが, 適切な解法を手際よく選択できたかどうかで要する時間と正答率には差がつくだろう.

III 問(1) [有機化合物の元素分析] (易)

有機化合物に含まれる元素の定性分析についての知識問題で, どれも教科書レベルの基本的なところが問われた. 確実に得点したい.

問(2) [酸素を含む脂肪族, 異性体] (易)

有機化合物の分子式決定と, その異性体についての設問. 分子式決定の際の計算が割り切れないので戸惑った受験生もいたかもしれないが, 端数を切り捨てて概算して正答にたどり着けるため, 差はつかないだろう. 得られた分子式 $C_5H_{12}O$ の異性体についても失点したくない内容.

Iの冒頭から複数の分野に渡る計算問題が並び, ここから手を付けた受験生は焦りを覚えたかもしれない. 昨年度と比べて, 理論化学分野からの出題の分量は多くなったが, 計算しやすい数値になっていたこと, IIIの有機化学の設問が分量も難易度も下がっていたことを考えると, やや易化したと言えるだろう. 一次合格には65%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

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**

医学部専門予備校
英進館メビオ 福岡校

☎03-3370-0410
<https://yms.ne.jp/>

☎0120-192-215
<https://www.mebio-eishinkan.com/>



登録はこちらから

私立**医学部**

私立医学部入試対策の直前攻略講座を実施!

近畿大学医学部 01/07(日)

2024年度 一般選抜直前対策

その他の実施大学

大阪医科薬科大学 福岡大学医学部 関西医科大学
川崎医科大学 久留米大学医学部 藤田医科大学
金沢医科大学 兵庫医科大学

オンラインで録画視聴できます

詳しくは
こちらから



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