

近畿大学医学部（後期）2012年度入学試験 解答速報 化学

平成24年 3月 8日 実施

I 体心立方，面心立方，六方最密のそれぞれの配位数は $\boxed{1= 8}$ ， $\boxed{2= 12}$ ， $\boxed{3= 12}$ ．格子内原子数はそれぞれ $\boxed{4= 2}$ ， $\boxed{5= 4}$ ， $\boxed{6= 2}$ ．

（六方最密構造の単位格子は六角柱ではなく，その $1/3$ の体積の平行六面体であることに注意）

単位体積あたりの原子数の比は面心：体心：六方 $= \frac{2}{12.3R^3} : \frac{4}{22.6R^3} : \frac{2}{11.3R^3} = 1 : \boxed{7= 1.09} : \boxed{8= 1.09}$ ．単位体積あたりの原子数の比は充填率の比と同じなので， $\boxed{9= 面心と六方}$ の充填率が最も大きい（面心と六方の充填率が 74% ，体心が 68% という知識があれば， $\frac{74}{68} = 1.09$ より $\boxed{7}$ ~ $\boxed{9}$ の解答が可能）．

原子 N 個の質量は $\frac{MN}{N_A}$ [g] なので，その密度 D [g/cm³] は， $\boxed{10= D = \frac{MN}{N_A V}}$

原子半径 R が大きいものを選ぶ場合， R^3 が大きいものを選べばよい．それぞれの R^3 の値は， M_1 が $\frac{2.36}{12.3} \times 10^{-23} = 0.192 \times 10^{-23}$ ， M_2 が $\frac{3.53}{11.3} \times 10^{-23} = 0.312 \times 10^{-23}$ ， M_3 が $\frac{2.22}{11.3} \times 10^{-23} = 0.196 \times 10^{-23}$ ， M_4 が $\frac{3.04}{11.3} \times 10^{-23} = 0.269 \times 10^{-23}$ ， M_5 が $\frac{4.38}{22.6} \times 10^{-23} = 0.194 \times 10^{-23}$ となるので， $\boxed{11= M_2}$ ．

原子量 M は， $M = \frac{VDN_A}{N}$ なので， $\frac{VD}{N}$ が最も大きいものを選ぶ．その値は M_1 が 9.29×10^{-23} ， M_2 が 7.94×10^{-23} ， M_3 が 9.88×10^{-23} ， M_4 が 10.8×10^{-23} ， M_5 が 9.75×10^{-23} となり， $\boxed{12= M_4}$ ．

体心が最密構造の面心や六方に変化した時のみ体積が減少し，密度が増加する．これに該当するのは M_1 の場合のみで，その場合， R は変化しないので，体積は $\frac{11.3}{12.3}$ 倍になる． $0.500 \times \frac{11.3}{12.3} = 0.459$ より， $\boxed{13= 0.459}$ ．密度が減少するのは体心へ変化する場合のみなので， $\boxed{14= M_2}$ である．

II

〔1〕硫化水素は $\boxed{15= 腐卵臭をもつ}$ 気体． $\boxed{16= 硫化鉄}$ に強酸で発生し， $\boxed{17= 下方置換}$ で集める． $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ の電離定数 K_3 は， $K_3 = \boxed{18= \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}}$ であり，その値は $\boxed{19}$ ． $\boxed{20} \times 10^{-\boxed{21} \boxed{22}} = 9.6 \times 10^{-22}$ (mol/L)²．PbS の沈殿は $\boxed{23= 黒}$ 色，ZnS の沈殿は $\boxed{24= 白}$ 色．

〔2〕 $[S^{2-}] = \frac{K_3[H_2S]}{[H^+]^2} = \frac{9.6 \times 10^{-22} \times 0.10}{(1.0 \times 10^{-2})^2}$ より， $\boxed{25}$ ． $\boxed{26} \times 10^{-\boxed{27} \boxed{28}} = 9.6 \times 10^{-19}$ mol/L．

金属を M で表すと， $[M^{2+}][S^{2-}]$ の値はそれぞれ 9.6×10^{-21} となり，(CuS の K_{sp}) < $[M^{2+}][S^{2-}]$ < (MnS の K_{sp}) であることから， $\boxed{29= CuS}$ のみ が沈殿する．この時，CuS は溶解平衡が成立しているので， $[Cu^{2+}] = \frac{(CuS \text{ の } K_{sp})}{[S^{2-}]} = \frac{4.8 \times 10^{-36}}{9.6 \times 10^{-19}}$ より， $\boxed{30}$ ． $\boxed{31} \times 10^{-\boxed{32} \boxed{33}} = 5.0 \times 10^{-18}$ mol/L．MnS は全く沈殿していないので， $[Mn^{2+}] = \boxed{34}$ ． $\boxed{35} \times 10^{-\boxed{36}} = 1.0 \times 10^{-2}$ mol/L．

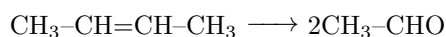
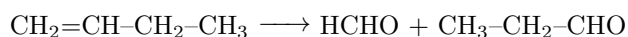
MnS が沈殿しない条件は $[Mn^{2+}][S^{2-}] < (MnS \text{ の } K_{sp})$ であることから， $[S^{2-}] < \frac{(MnS \text{ の } K_{sp})}{[Mn^{2+}]} = \frac{2.4 \times 10^{-16}}{0.010} = 2.4 \times 10^{-14}$ mol/L．よってこの境界値の時の $[H^+] = \sqrt{\frac{K_3[H_2S]}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{9.6 \times 10^{-22} \times 0.100}{2.4 \times 10^{-14}}} = 2 \times 10^{-4.5}$ であり，その時の pH は $-\log_{10}(2 \times 10^{-4.5}) = 4.5 - \log_{10} 2 = 4.5 - 0.3 = 4.2$ より， $\boxed{37}$ ． $\boxed{38} = 4.2$

III

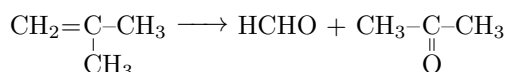
〔1〕エチレンを PdCl_2 触媒で酸化すると [39= CH_3CHO] (ヘキストワッカー法) . [40= アセチル基] を持つのでヨードホルム反応陽性で [41= CHI_3] が沈殿する . 水素還元で [42= $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$] を生じる (解答群を間違えないように) . エタノールは [43= ナトリウム] と反応し [44= H_2] を発生する . 濃硫酸とともに 170°C に加熱すると [45= 分子内脱水反応] が起こる . 130°C なら [46= 分子間脱水反応] が起こり [47= $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$] を生じる .

〔2〕 $-\text{COOH}$ は [48= カルボキシル基] . $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ は [49= 不飽和ジカルボン酸] で [50= 幾何異性体] が存在する . 加熱すると [51= (マレイン酸の構造式)] は分子内脱水反応を起こし , [52= 無水マレイン酸] (構造式の を選ばないこと!) を生じるが , [53= (フマル酸の構造式)] は脱水反応を起こさない .

〔3〕分子量 56 で組成式 C_4H_8 なのは [54= C_4H_8] で , 異性体が [55= 6] 種存在する (1-ブテン , シス-2-ブテン , トランス-2-ブテン , 2-メチルプロペン , シクロブタン , メチルシクロプロパン) . そのうち $\text{C}=\text{C}$ が存在するのは [56= 4] 種あり , そのそれぞれをオゾン分解した時の反応は ,



(シス-トランス 2 種)



となり , 生成物でヨードホルム反応陽性なのはアセトアルデヒドとアセトン . よって [57= 3] 種 .

ブテンの完全燃焼の化学反応式は , $\text{C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ となるので , 発生する H_2O は $\frac{7}{56} \times 4 \times 18 = 9$ より , [58] . [59]=9.0 mg , CO_2 は , $\frac{7}{56} \times 4 \times 44 = 22$ より , [60] [61]=22 mg

【講評】昨年より分量が少し増えた . は単位格子についてしっかりと理解していないと完答は難しい . は典型的な硫化物の溶解平衡の問題で完答を目指したい . の有機は内容は基本的だが , 選択群を勘違いしやすいので , 注意深く答えを選べたかどうか勝負であろう . 全体的には の出来不出来で差がついたのではないかと . 昨年よりやや難化したが , 正規合格には 9 割は必要 .