

近畿大学医学部（後期）2013年度入学試験 解答速報 化学

平成25年 3月 8日 実施

I 試料溶液 A) について：塩酸で白色沈殿が生じ、それが熱湯に溶けるので $1= \text{PbCl}_2$. Pb^{2+} に CrO_4^{2-} で生じる黄色沈殿は $2= \text{PbCrO}_4$. 硫化物が淡桃色なのは $3= \text{MnS}$. 炎色反応が黄緑色なのは Ba^{2+} で、 CO_3^{2-} を入れて生じる白色沈殿は $4= \text{BaCO}_3$.

試料溶液 B) について：アンモニア水を加えて生成する赤褐色沈殿は $5= \text{Fe}(\text{OH})_3$. その後、硫化水素で生じる白色沈殿は $6= \text{ZnS}$. 炎色反応が橙赤色なのは Ca^{2+} で、 CO_3^{2-} を入れて生じる白色沈殿は $7= \text{CaCO}_3$.

試料溶液 C) について：残りのイオンのうち、塩酸でできる白色沈殿は $8= \text{AgCl}$. 酸性のろ液に硫化水素で生じる黒色沈殿は $9= \text{CuS}$ で、これを硝酸に溶かして塩基性にした時の淡青色沈殿は $10= \text{Cu}(\text{OH})_2$. さらに、試料溶液 C) には、炎色反応が赤紫色を示す K^+ が含まれる .

以上より、(A) に含まれるのは、 11 , 12 , $13 = \text{Ba}^{2+}$, Mn^{2+} , Pb^{2+} の3種であり、(B) に含まれるのは、 14 , 15 , $16 = \text{Ca}^{2+}$, Fe^{3+} , Zn^{2+} の3種であり、(C) に含まれるのは、 17 , 18 , $19 = \text{Ag}^+$, Cu^{2+} , K^+ の3種であることがわかる .

(11 , 12 , 13 の3つ , 14 , 15 , 16 の3つ , 17 , 18 , 19 の3つはそれぞれ順不同)

II

{ 1 } イオン結晶においてイオン間に働くのは $20=$ 静電的な引力(クーロン力) で、 $21=$ イオン結合 により結びつく . クーロン力は両イオンの中心間距離が小さいほど $22=$ 強くなる . グラフより、イオン間距離が大きいほど融点は $23=$ 低くなる . イオン半径が $\text{Na}^+ < \text{K}^+$ なので、 NaCl より KCl の方がイオン間距離が大きく、融点は下がるので、グラフ上の KCl の位置は $24=$ 力 . またクーロン力は $25=$ 価数 の積の絶対値が大きいほど強い .

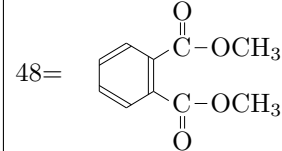
{ 2 } $26=$ イオン化エネルギー が小さい Na が $27=$ Ne 型電子配置の Na^+ になるので、 K 殻に $28=$ 2 個、 L 殻に $29=$ 8 個、 M 殻に $30=$ 0 個の電子を有する (注： Na 原子ではなく Na^+ である!) . 選択肢の中で Na^+ よりイオン半径が小さいのは $31=$ Mg^{2+} のみ . また、 Cl は $32=$ 電子親和力 が大きく、 $33=$ Ar 型電子配置の Cl^- になる .

{ 3 } NaCl 型の結晶格子において、 Na^+ のみに着目すると $34=$ 面心立方格子 であり、単体格子中に Na^+ が $35=$ 4 個、 Cl^- も $36=$ 4 個含まれ、 Na^+ の配位数は $37=$ 6 個である .

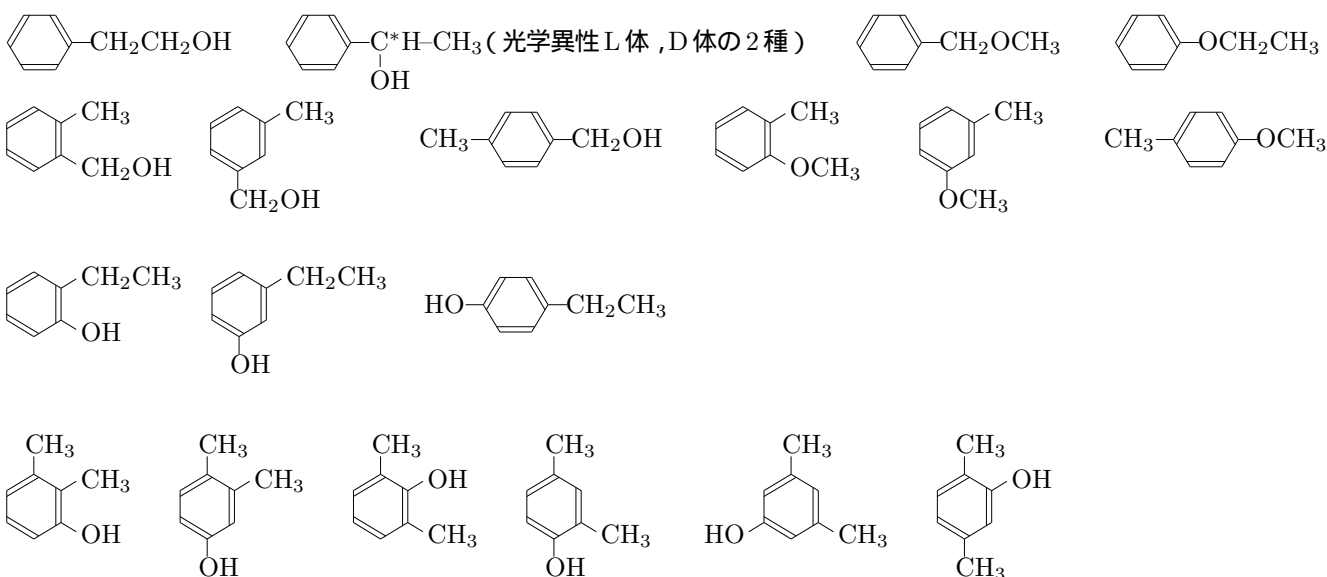
{ 4 } 単体格子中に陽イオンと陰イオンが4個ずつ含まれており、その質量は $\frac{4M}{N_A}$ [g] であることから、求める密度は $38=$ $\frac{4M}{N_A a^3}$ [g/cm³] となる . $M = 150$, 密度 $d = 3.70$, $N_A = 6.00 \times 10^{23}$ を代入すると、 $a^3 \doteq 2.7 \times 10^{-22} = 270 \times 10^{-24}$ より、 $a = 3 \times 2.15 \times 10^{-8} = 6.45 \times 10^{-8}$ なので、 $39=$ 6.5×10^{-8} [cm] . 陽イオンと陰イオンの(中心間)距離は $a/2 = 3.25 \times 10^{-8}$ より、 $40=$ 3.3×10^{-8} [cm] であり、これは 0.33 [nm] であることから、グラフの中の対応するものを選んで $41=$ NaI である .

III

〔1〕 C_8H_{10} の芳香族化合物はエチルベンゼン、キシレン(*o*, *m*, *p*の3種)で合計 42= 4種。これらを酸化するとエチルベンゼンのみ安息香酸が生じ、残りはフタル酸の異性体になるので、化合物AとBはどちらもキシレンのいずれかであり、生成するのは $C_8H_6O_4$ (43= 8, 44= 6, 45= 4)。生成物はカルボン酸なので、46= 弱酸性。化合物Cが容易に分子内脱水することから、化合物Aが*o*-キシレン、化合物Cがフタル酸と決まり、この脱水でフタル酸1モルから水が1モル生成することから、生成する水は $\frac{8.3}{166} \times 18 =$ 47= 0.90g。フ

タル酸と過剰のメタノールで生成する化合物Fは 48=  (化合物Bが*m*か*p*かは決まらない)。

〔2〕 $C_8H_{10}O$ の芳香族化合物は次の 49= 20種類。



上記の化合物中、2置換体9種のうち、オルト体は 50= 3種、メタ体は 51= 3種、パラ体は 52= 3種。ナトリウムと反応しないのは 53= 5種あり、これらは 54= エーテル。FeCl₃aqで呈色するのは 55= 9種あり、これらは 56= フェノール類である。

【講評】昨年より易しいが、最後の異性体の問題がかなり面倒。は典型的な陽イオンの定性分析の問題で、間違っ
てはいけない。はイオン結晶の問題だが、ここ数年結晶格子の問題が毎年出ていることから対策できるものであ
ろう。結局の〔2〕の異性体の問題だけで差がつくのではないだろうか。エーテルや枝分かれのものを忘れずに
数えきれぬかにかかっている。正規格格には絶対に9割は必要。