

近畿大学医学部 2018年度(後期)入学試験 解答速報 化学

2018年2月27日 実施

I

- (1) (ア) Ag (イ) 陽 (ウ) 陰 (エ) シュバイツァー (オ) 銅アンモニアレーヨン
[a] $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ [b] $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (2) (B) (3) 緑青
- (4) 青銅(ブロンズ) (5) 2.25 kg (6) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Cu} + \text{SO}_2$
- (7) (a) Ag, PbSO_4 (b) 38.4 g (8) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$
- (9) (a) 5.0 g の結晶を電子天秤で量り取りビーカー内で水に溶かす. 200 mL メスフラスコに溶液を移し, ビーカーを洗浄した洗液を加え, 標線まで水を加えて密栓し振り混ぜる. (80 字)
(b) $9.2 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$

解説

- (1) 金属単体の電気および熱伝導性は (ア) $\text{Ag} > \text{Cu} > \text{Au}$.
銅の電解精錬においては (イ) 陽極に粗銅, (ウ) 陰極に純銅を用いて低電圧で行い, 陰極に純銅を得る.
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の結晶を水に溶かすと, 銅は水和イオン [a] $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ として溶解し青色の溶液となるが, ここに過剰のアンモニア水を加えるとアンミン錯イオン [b] $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となり深青色の溶液となる. この錯イオンの濃度が大きい溶液は (エ) シュバイツァー試薬と呼ばれ, ここにセルロースを溶かした溶液を細孔から希硫酸中に押し出して再生した繊維を (オ) 銅アンモニアレーヨンという.
- (2) 銅を低温にしていくと結晶中の金属陽イオンの熱運動が弱まり, 散乱による電気抵抗が小さくなっていく. (B)
- (3) 銅を湿った空气中に放置して生成するさびを緑青(ろくしょう)といい, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$ に近い組成をしている.
- (5) 4CuFeS_2 (式量 184) $\longrightarrow 6\text{SO}_2 \longrightarrow 6\text{H}_2\text{SO}_4$ (分子量 98) より,
$$\frac{2.76}{184} \times \frac{6}{4} \times 98 \times \frac{100}{98.0} = 2.25 \text{ kg}$$
- (7) (a) 銅よりイオン化傾向が小さい銀は単体として沈殿する. 銅よりイオン化傾向が大きい鉛は一旦イオン化するが, 溶液中の硫酸イオンと結合して硫酸鉛(II)として沈殿する.
(b) 流した電子は $\frac{9.65 \times (3 \times 60 + 20) \times 60}{9.65 \times 10^4} = 1.2 \text{ mol}$ である.
陰極の反応式は $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ なので, $64 \times \frac{1.2}{2} = 38.4 \text{ g}$
- (9) (a) 電子天秤を用いて量り取る硫酸銅(II) (式量 250) の結晶は $0.10 \times \frac{200}{1000} \times 250 = 5.0 \text{ g}$ である. まずはこれを小ぶりのビーカー内で少量の水に溶かし, 溶液をメスフラスコに移す. このときビーカー内の液滴には硫酸銅が含まれているので, ビーカーを蒸留水で洗い, その洗液を全てメスフラスコ内に加えるという操作を数回おこなって, 硫酸銅が全てメスフラスコ内に移るようにする. 最後にメスフラスコの標線まで水を加えて密栓し, よく振り混ぜる.

(b) 溶液	1000 mL = 1100 g	
溶媒	1100 - 16 = 1084 g	1000 g
溶質	0.10 mol = 16 g	m mol

$$1084 : 0.10 = 1000 : m \text{ より,}$$

$$m = 9.22... \times 10^{-2} \doteq 9.2 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$$

II

- (1) 1.8×10^{-9} (2) 6.9 (3) (a) 3.0 (b) 0.50 増 (c) 0.60 (4) 9.5×10^{-8} mol/L

解説

- (1) 純水 1 L 中, 電離度を α とすると,

	H_2O	\rightleftharpoons	H^+	+	OH^-
電離前	C mol		0 mol		0 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

ここで, 純水 1 L 中の H_2O は 1000 g なの
で, $C = \frac{1000}{18}$ mol/L. これと 25°C に
おける $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = C\alpha = 1.0 \times 10^{-7}$
mol/L から, $\alpha = \frac{1.0 \times 10^{-7}}{C}$
 $= \frac{1.0 \times 10^{-7} \times 18}{1000} = \underline{1.8 \times 10^{-9}}$

- (2) 純水では $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.5 \times 10^{-14}} = \sqrt{1.5} \times 10^{-7}$ mol/L \iff

$$\text{pH} = 7 - \log \sqrt{1.5} = 7 - \frac{1}{2} \log \frac{3}{2} = 7 - \frac{1}{2} (\log 3 - \log 2) = 6.91 \doteq \underline{6.9}$$

- (3) (a) $[\text{H}^+] \doteq \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.10 \times 1.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L \iff $\text{pH} = \underline{3.0}$

- (b) $[\text{H}^+] \doteq \sqrt{0.010 \times 1.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-3.5}$ mol/L \iff $\text{pH} = 3.5$ より, pH 変化は
 $3.5 - 3.0 = \underline{0.50}$ 増加

- (c) この操作で弱酸の濃度 $C = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L となっているが, 弱酸は希釈が進むと電離
度が大きくなるので, $1 - \alpha \doteq 1$ の近似が使えない. よって, $K_a = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$ にそれぞれの

$$\text{値を代入して, } 1.0 \times 10^{-5} = \frac{1.0 \times 10^{-5} \alpha^2}{1 - \alpha} \iff \alpha^2 + \alpha - 1 = 0 \implies \alpha = \frac{\sqrt{5} - 1}{2}$$

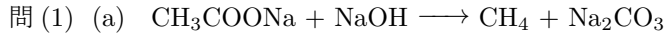
$$(\because \alpha > 0) \iff \alpha = \frac{2.2 - 1}{2} = \underline{0.60}$$

- (4) これだけ薄い塩基の溶液だと, 水の電離による H^+ や OH^- を無視できない. よって, 元の
NaOH 由来の OH^- と水由来の OH^- (これを x mol/L とおく) を合計して, $[\text{OH}^-] = x + 1.0 \times 10^{-8}$
mol/L, H^+ は水由来のみで $[\text{H}^+] = x$ mol/L とおき, 25°C における水のイオン積の値を用い
て, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = x(x + 10^{-8}) = 10^{-14} \iff x^2 + 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$

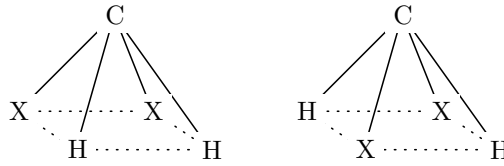
$$x > 0 \text{ より, } x = \frac{-10^{-8} + \sqrt{4 \times 10^{-16} + 10^{-14}}}{2} = \frac{\sqrt{4.01} \times 10^{-7} - 10^{-8}}{2} \doteq \frac{19}{2} \times 10^{-8}$$

$$= \underline{9.5 \times 10^{-8}} \text{ mol/L}$$

III



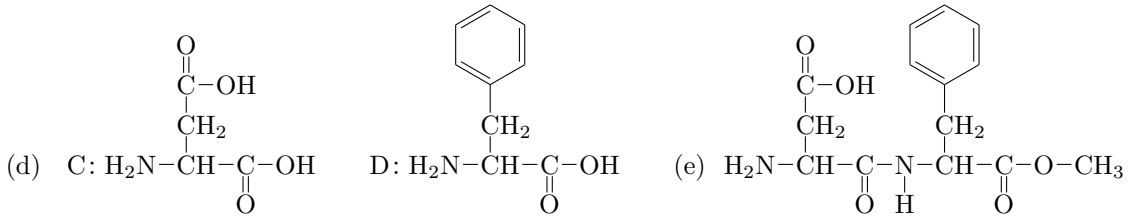
(b)



(c) 4種類

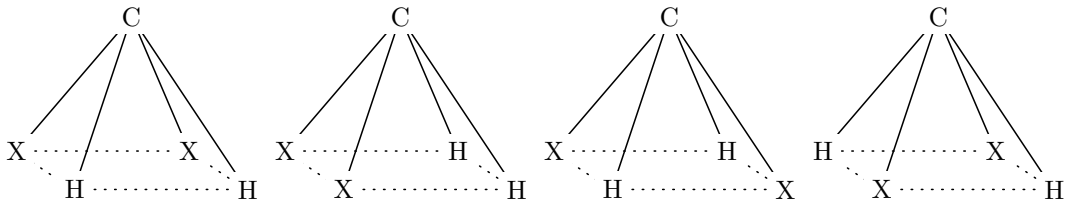


(c) アルデヒド基



解説

(1) (c) 次の4種類が存在する.



(2) (a) $\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = \frac{57.2}{12} : \frac{6.10}{1.0} : \frac{9.50}{14} : \frac{27.2}{16} = 7.02 : 8.98 : 1 : 2.50$

$\doteq 14 : 18 : 2 : 5$

組成式は $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (式量 294) 分子量が 300 以下であることから, 分子式は $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$

(d) 化合物 D の分子量を M_D とすると, D のベンゼン溶液の質量モル濃度は $m = \frac{3.30}{M_D} \times \frac{1000}{200}$

mol/kg. $\Delta t = 0.512$, $K = 5.12$, $\Delta t = Km$ より, $M_D = 165$

化合物 D は側鎖にベンゼンの一置換体の構造をもつ α -アミノ酸であることから

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$ (フェニルアラニン) である.

化合物 E がカルボキシ基とアルデヒド基をもつ化合物なのでギ酸であるとする, 化合物 B はメタノール. 化合物 A の加水分解の化学反応式 $\text{A} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{B} + \text{C} + \text{D}$ から 化合物 C の分子式は $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4\text{O} - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$

化合物 C の等電点が 2.77 であることから酸性アミノ酸であるので, 化合物 C は $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)COOH}$ (アスパラギン酸) である.

(e) 化合物 A のアミド結合の加水分解によって, 化合物 C と化合物 F が得られたことから, 化合物 F はメタノール (化合物 B) とフェニルアラニン (化合物 D) が結合した化合物であるのでフェニルアラニンのメチルエステル $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COO-CH}_3$ であり, 化合物 A はアスパラギン酸 (化合物 C) のカルボキシ基と化合物 F のアミノ基の間でアミド結合により連結した化合物である. なお, 化合物 C には 2 つのカルボキシ基があるが, 問題文中にある通り化合物 A 内でアミド結合しているのは α 位の炭素に結合した方である.

講評

I [銅各論, 電解精錬, 溶液など]

(標準) ほとんどの出題が標準レベルの知識問題, また計算量も少ないため, ここでの失点はなるべく抑えたい. 記述問題は少ない字数で書くべきポイントを絞りづらく時間を取られてしまった受験生が多かっただろうが, 昨年度前期でも似た内容の出題があったこともあり, しっかり対策してきたかで差がついたであろう.

II [水の電離平衡の温度依存, 弱酸・弱塩基の電離平衡]

(標準) 水の電離度や高温での純水の pH, 弱酸を薄めたときの pH 変化, 強塩基を大過剰に希釈した時の水素イオン濃度などを問う問題群であったが, どの問題も過去色々な医学部で出題されている内容であり (例えば 2003 年兵庫医大など), 対策をしっかりとしている受験生は正解できたであろう.

III [立体異性体, アスパルテーム]

問 (1)(標準) メタンの立体構造は思考力を問う問題. あわてずに対処することが大切.

問 (2)(標準) 人工甘味料であるアスパルテームは医学部入試頻出問題である. 構造や構成アミノ酸を知っているとすぐに解ける. 仮に知らなかったとしても地道に解けば正解できる.

よく練られた良問が多く差がつく問題だった. 前期の出題と比べて計算自体は軽く, 解きやすかった. 定員が少ないことから高い総合得点が要求される事を考えると, 化学では 80 % 以上の得点率を目指したい.

医学部進学予備校 **メビオ**

〒540-0033 大阪市中央区石町2-3-12 ベルヴォア天満橋

フリーダイヤル ☎0120-146-156

<http://www.mebio.co.jp/>

