

近畿大学医学部(推薦) 化学

2018年11月18日実施

I

問(1) (A) Cu^{2+} (B) Pb^{2+} (C) Al^{3+} (D) ⑥ (E) ⑥ (F) ⑦ (G) ② (H) ① (I) ⑩ (J) ⑨

問(2) (a) $\frac{1.26}{126.0} \times \frac{1000}{100} = 0.1000 \doteq 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

(b) $2\text{KMnO}_4 + 5(\text{COOH})_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

(c) $x \times \frac{28.5}{1000} \times \frac{5}{2} = 0.1000 \times \frac{15.0}{1000}$ これを解いて $x = 0.02105 \doteq 2.11 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

(d) $2\text{MnO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$

(e) $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

(f) $0.02015 \times \frac{4.5}{1000} \times \frac{3}{2} = 1.420 \times 10^{-4} \doteq 1.42 \times 10^{-4} \text{ mol}$

(g) 試料 15.0 mL に含まれる H_2O_2 は $0.02015 \times \frac{12.4}{1000} \times \frac{5}{2} = 6.525 \times 10^{-4} \text{ mol}$. このうち KMnO_4

と反応しなかった分は $6.525 \times 10^{-4} - 1.420 \times 10^{-4} = 5.105 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

よって発生した酸素は $1.420 \times 10^{-4} + 5.105 \times 10^{-4} \times \frac{1}{2} = 3.972 \times 10^{-4} \doteq 3.97 \times 10^{-4} \text{ mol}$

(h) $\frac{6.525 \times 10^{-4} \times 34.0 \times 20}{15.0 \times 1.01} \times 100 = 2.928 \doteq 2.93 \%$

解説

問(1) Zn^{2+} は少量のアンモニア水で $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の白色沈殿を生じ、過剰で無色の錯イオン $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ になる。また酸性で硫化水素を加えても (H) 沈殿は生じず、塩基性で硫化水素を加えると (J) ZnS の白色の沈殿が生じる。

(A) に関しては少量の水酸化ナトリウムを加えた時に青白色の沈殿が出来たことから Cu^{2+} と決まる。 Cu^{2+} に少量のアンモニア水を加えると (F) 青白色の沈殿が生じ、過剰に加えると深青色の錯イオン $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液になって溶ける。

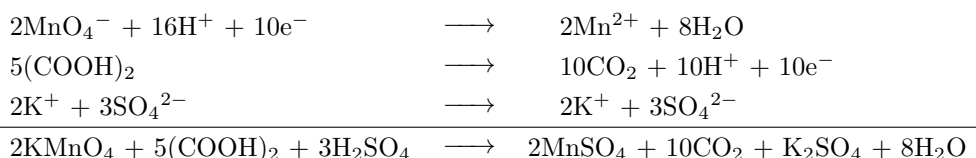
(B) に関しては水溶液を熱すると塩化物の沈殿が溶けたことから Pb^{2+} と決まる。 Pb^{2+} は両性金属のイオンなので少量の水酸化ナトリウム水溶液で $\text{Pb}(\text{OH})_2$ の白色沈殿が生じ、過剰で無色の錯イオン $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ になって溶ける。また Pb^{2+} は酸性で硫化水素を加えると (I) PbS の黒色沈殿を生じる。

(C) に関しては少量の水酸化ナトリウム水溶液で沈殿し、過剰で溶けることから選択肢の中で残っている両性金属イオンの Al^{3+} と決まる。 Al^{3+} はアンモニア水を加えると $\text{Al}(\text{OH})_3$ の白色沈殿を生じ、過剰に加えても溶解しない。塩基性条件下で硫化水素を加えて出来る白色沈殿は $\text{Al}(\text{OH})_3$ であることを知っておくと良いだろう。

問(2) (a) 1.26 g のシュウ酸二水和物を用いて 100 mL の溶液を調製したので

$$\frac{1.26}{126.0} \times \frac{1000}{100} = 0.1000 \doteq 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

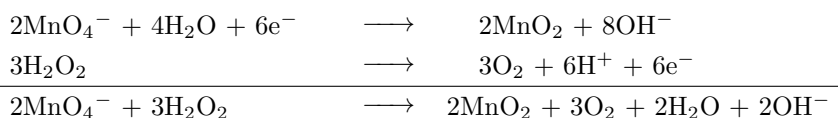
(b) シュウ酸と過マンガン酸カリウムの反応式は以下のように組み立てる。



(c) 過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を x mol/L とすると

$$x \times \frac{28.5}{1000} \times \frac{5}{2} = 0.1000 \times \frac{15.0}{1000}. \text{ これを解いて } x = 0.02105 \doteq 2.11 \times 10^{-2} \text{ mol/L}.$$

(d) 中性条件下の過マンガン酸イオンと過酸化水素の反応式は以下のように組み立てる.

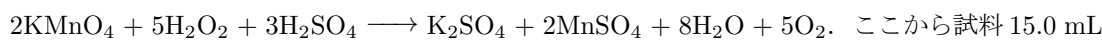


(e) 酸化マンガン(IV)は過酸化水素分解の触媒として働く. よって $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

(f) (d) の反応式より, 反応した過酸化水素は加えた過マンガン酸カリウムの $\frac{3}{2}$ 倍なので,

$$\text{求める量} = 0.02105 \times \frac{4.5}{1000} \times \frac{3}{2} = 1.420 \times 10^{-4} \doteq 1.42 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

(g) 過マンガン酸カリウムと過酸化水素は硫酸酸性下では以下のように反応する.



に含まれる H_2O_2 は $0.02105 \times \frac{12.4}{1000} \times \frac{5}{2} = 6.525 \times 10^{-4} \text{ mol}$ と求まる. このうち KMnO_4 と

反応しなかった分は (f) の解答を用いて $6.525 \times 10^{-4} - 1.420 \times 10^{-4} = 5.105 \times 10^{-4} \text{ mol}$ と求まる. 過酸化水素水が過マンガン酸カリウムと反応した場合は等モルの酸素が発生し, (e) の反

応で分解すると $\frac{1}{2}$ 倍のモル数の酸素が発生するので求める酸素の合計量は,

$$1.420 \times 10^{-4} + 5.105 \times 10^{-4} \times \frac{1}{2} = 3.972 \times 10^{-4} \doteq 3.97 \times 10^{-4} \text{ mol} \text{ となる.}$$

(h) 20 倍希釈する前の溶液 15.0 mL のデータを表にまとめると以下ようになる.

溶液	15.0 mL = 15.0 × 1.01 g	100 g
溶媒		
溶質	$6.525 \times 10^{-4} \times 20 \text{ mol} = 6.525 \times 10^{-4} \times 20 \times 34.0 \text{ g}$	$x \text{ g}$

$$\text{表の中で比を取って } x = \frac{6.525 \times 10^{-4} \times 34.0 \times 20}{15.0 \times 1.01} \times 100 = 2.928 \doteq 2.93 \%$$

II

問(1) (a) C, D, J, L, O, Q, R

(b) (ア) C, D, L, Q, R (イ) J, O

(c) 10個 (A, C, D, E, G, L, M, R, S, T)

問(2) (a) (ア) CaF_2

(b) (イ) カルシウムイオン, Ca^{2+} (ウ) 4 (エ) フッ化物イオン, F^- (オ) 8

(c) (カ) $\frac{\sqrt{3}}{4}a$

(d) (キ) $a = 0.233 \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 0.233 \times \frac{4\sqrt{3}}{3} = 0.5380 \doteq 0.538 \text{ nm}$

(ク) $d = \frac{4M}{Na^3} = \frac{4 \times 78.1}{6.022 \times 10^{23} \times 1.56 \times 10^{-22}} = 3.325 \doteq 3.33 \text{ g/cm}^3$

解説

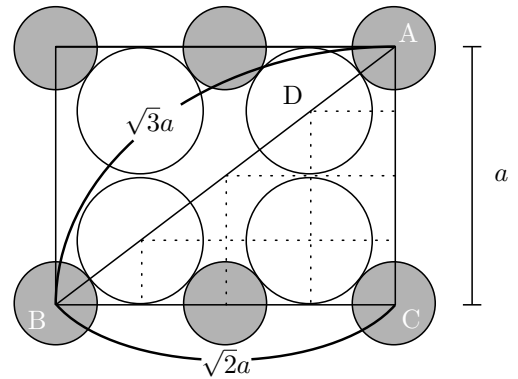
問(1)(a)(b) 電気伝導性を持つのは金属単体と黒鉛, および電解質の水溶液や融解液である. 金属単体 (C, D, L, Q) や黒鉛 (R) においては価電子が隣接する原子の最外殻を伝わって自由に動くことで電気伝導性を示し, 電解質の水溶液 (J, O) や融解液においては陽イオンと陰イオンが移動することで電気伝導性を示す.

(c) 共有結合結晶 (A, R), イオン性物質 (E, G, M, S, T), 水銀以外の金属単体 (C, D, L) は常温常圧で固体である.

問(2) (b) 単位格子内に黒い球と白い球が $4:8 = 1:2$ で含まれることから, 組成式 CaF_2 と照らし合わせることで黒い球が Ca^{2+} , 白い球が F^- と決まる.

(c) BC は単位格子を構成する正方形の対角線であり $\sqrt{2}a$ であるので, AB は三平方の定理から $\sqrt{3}a$ と表せる.

よって $AD = \frac{1}{4}AB = \frac{\sqrt{3}}{4}a$



(d) (ケ) (c) から $\frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.233 \text{ nm}$ を解く. $a = \frac{4 \times 0.233}{1.732} = 0.5381\dots$ としても $a = \frac{4 \times 0.233 \times 1.732}{3} = 0.5380\dots$ としても有効数字 3 桁であれば結果は同じ値となる.

(ク) 単位格子内に CaF_2 が 4 セット入っていると考えられるので $da^3 = \frac{M}{N} \times 4$ が成り立ち,

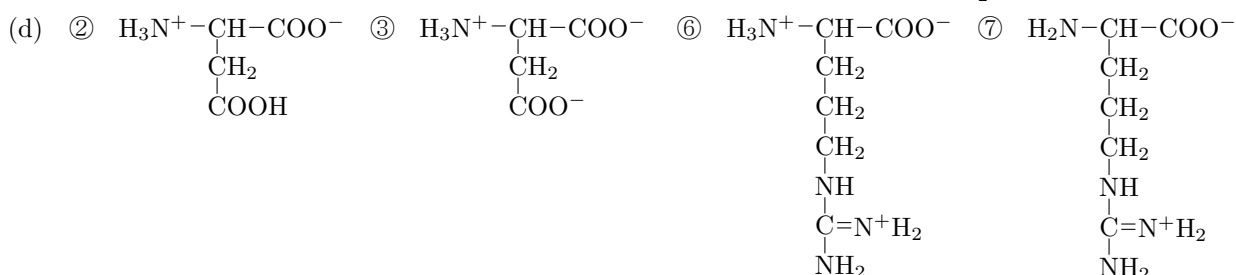
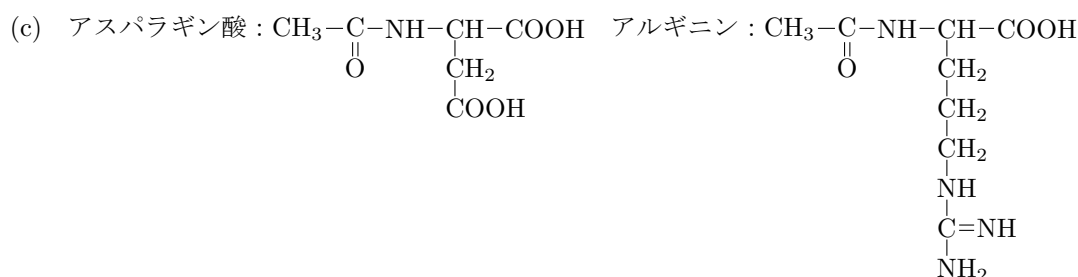
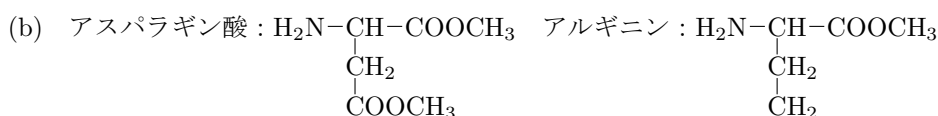
$$d = \frac{4M}{Na^3} = \frac{4 \times 78.1}{6.022 \times 10^{23} \times 1.56 \times 10^{-22}} = 3.325 \doteq 3.33 \text{ g/cm}^3$$

III

- 問(1) (a) 水上置換(捕集) (b) 低温・高圧 (c) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$
 (d) $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 31\text{H}_2\text{O}$

(e) $4\text{CH}_4 \cdot 23\text{H}_2\text{O} = 478$, $\text{C}_{135}\text{H}_{96}\text{O}_9\text{NS} = 1906.1$ なので, $\frac{\frac{135}{4} \cdot 1906.1}{478} = 8.46$ より, 8.5 倍

- 問(2) (a) 1 エステル結合 2 アミド結合 3 等電点



解説

- 問(1) (a) 水に溶けにくい気体は水上置換(捕集)で集める。
 (b) 問題文中に「深海の海底面下や極地方の永久凍土などに多量に存在する」という記述があるので, ここから低温・高圧で生成しやすいと判断できる。
 (c) 酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとを熱分解するとメタンが生成する。反応形式は脱炭酸なので炭酸ナトリウムが副生成物となる。
 (e) 式量を正確に計算する必要がある。メタンハイドレート 1 mol (= 478 g) あたり生成する CO_2 が 4 mol, 石炭 1 mol (= 1906.1 g) あたり生成する CO_2 が 135 mol なので, 求める倍率は

$$\frac{\frac{135}{4} \cdot 1906.1}{478} = 8.46 \doteq 8.5 \text{ 倍}$$

- 問(2) (a) カルボキシ基はアルコールのヒドロキシ基と反応し, カルボキシ基から $-\text{OH}$, ヒドロキシ基から $-\text{H}$ が抜けることで脱水縮合し, エステル結合となる。また, アミノ基は無水酢酸のような酸無水物と反応し, アミド結合を形成する(無水酢酸の場合はアセチル化という)。アミノ酸は pH 条件により陽イオン, 双性イオン, 陰イオンの平衡状態が変化するが, 陽イオンと陰イオンの電

荷がつり合い、0になる pHのことを等電点という。

- (b) アスパラギン酸は2ヶ所のカルボキシ基が、アルギニンは1ヶ所のカルボキシ基がメチルエステルの構造になる。

(注) ここではアミノ基がイオン化していない形で答を記した。

- (c) アスパラギン酸もアルギニンもアミノ基のHがアセチル化される(「グアニジル基は反応しない」と問題文中にある)。
- (d) 必ず強い酸ほど先に中和され、塩になりやすい。問題文中の「アスパラギン酸は側鎖Rに含まれるカルボキシ基の方が弱い酸性を示す」という文章は、「塩基を加えた時に先にイオン化されるのは α 位のカルボキシ基である」という意味である。よって②の双性イオン中でイオン化する、つまり先にイオン化するのが α 位のカルボキシ基であり、③の1価の陰イオン中で新たにイオン化したのが側鎖中の β 位のカルボキシ基である。塩基も同様に、アルギニンは酸を加えていった時に先にイオン化されるのがグアニジル基の方なので、⑦の双性イオンでイオン化しているのがグアニジル基。その後、酸をさらに加えて生成する⑥の1価の陽イオン中で α 位のアミノ基がイオン化する。

講評

I [金属イオンの性質, 酸化還元滴定]

問1(標準) 内容は平易だが問題の選択肢が紛らわしいので、指示通りに答えられなかった受験生もいるだろう。

問2(難) 液性によって反応の違う酸化還元滴定で、まず設定を読み解くのが難しい。中性条件で過マンガン酸カリウムから生成した酸化マンガン(IV)が過酸化水素分解の触媒として働くということに気づかないといけない。計算結果も綺麗ではなく正確に解くのはかなり難しい。

II [電気伝導性, イオン結晶格子]

問1(易) 物質の電気伝導性についての知識問題。平易。

問2(標準) フッ化カルシウムの結晶格子についての問題で、近大の入試では頻出。過去問などでどの受験生もおそらく対策できているだろう。

III [メタンハイドレート, アミノ酸の電離平衡]

問1(標準) あまり出題頻度の高くないメタンハイドレートについての問題。計算は面倒だが考え方は難しくない。

問2(標準) アスパラギン酸とアルギニンの電離平衡についての出題。2つのカルボキシ基をもつ酸性アミノ酸や2つのアミノ基(もしくはそれに準ずる基)をもつ塩基性アミノ酸の電離平衡は複雑だが、どちらの官能基が反応しやすいかが問題中に示してあったので基本的な知識があれば解答できたであろう。

全体的に計算量が多く、数値が綺麗に出ないものが多かった。近大の化学では正しい計算式が書かれているだけでも点数がもらえるはずなので、計算式のみ書いて計算は後回しにし、あとは知識問題を正解して7割を確保したい。

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

 **0120-146-156**

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


MeBio
Scholastics