

解 答 速 報

近畿大学医学部(後期) 化学

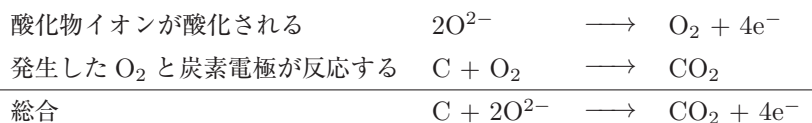
2021年2月28日実施

I

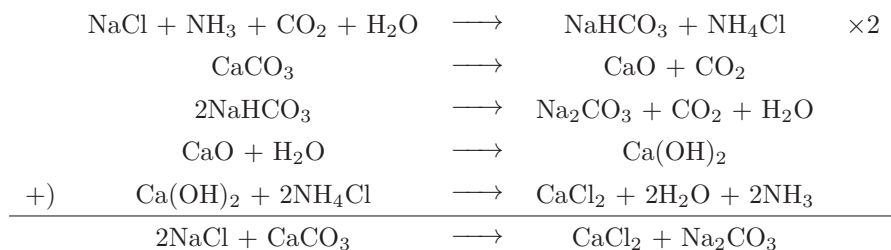
- (a) A : HClO_4 B : Cl_2O_7 (b) $\text{C} + 2\text{O}^{2-} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$ (c) 238.5 kg (d) 193 秒間
 (e) 化学式 : $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 名称 : テトラヒドロキシド亜鉛(II)酸ナトリウム (f) (イ), (ウ), (オ)
 (g) (ウ) (h) (イ), (オ) (i) $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$

解説

- (a) 塩素のオキソ酸の酸性の強さは $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ の順である。また、酸化数が +7 の酸化物は七酸化二塩素であり、 $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HClO}_4$ のように反応する。
 (b) アンモニアソーダ法では食塩水にアンモニアを吹き込んだ後二酸化炭素を吹き込むことにより炭酸水素ナトリウムを得る。従って気体 C は二酸化炭素。酸化アルミニウムの熔融塩電解(ホール・エルー法)では陽極で炭素電極と酸素が反応して一酸化炭素または二酸化炭素が発生する。二酸化炭素が発生する場合の反応式は、

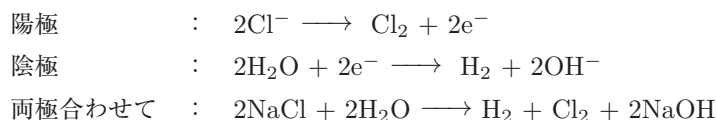


- (c) アンモニアソーダ法の各段階の反応式および総合反応式は以下の通り。



従って、右辺の $\text{NH}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2 : 1 = \frac{76.50}{17} \text{ kmol} : \frac{x}{106} \text{ kmol}$ より $x = 238.5 \text{ kg}$

- (d) NaCl 水溶液の電気分解の反応式は以下の通りで、化合物 E は NaOH である。



2 mol の電子で水素と塩素が 1 mol ずつ、合わせて 2 mol 発生するので、

$$\text{電子} : \text{気体} = 1 : 1 = \frac{2.00 \times x}{9.65 \times 10^4} \text{ mol} : \frac{89.6 \times 10^{-3}}{22.4} \text{ mol} \text{ より } x = 193 \text{ 秒}$$

- (e) 原子番号 30 の元素は Zn であり両性金属元素なので強塩基である NaOH に H_2 を発生して溶ける。反応式は
 $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$

- (f) 気体 F は H_2 .
- (ア) 銅と濃硝酸の反応は $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$
- (イ) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ の反応で H_2 が発生する
- (ウ) メタノールの製法は $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
- (エ) 最も沸点が低いのは He
- (オ) 燃料電池の反応は、リン酸型の場合
 負極： $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
 正極： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
- (g) NaOH の融点は $318\text{ }^\circ\text{C}$ ，NaCl の融点は $800\text{ }^\circ\text{C}$.
- (h) 気体 C は CO_2
- (ア) 石灰石 (CaCO_3) を加熱すると $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ の反応で生石灰 (CaO) と CO_2 が発生するが、逆では発生しない。
- (イ) $\text{R-COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{R-COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ の反応で CO_2 が発生する。
- (ウ) CO_2 の毒性はそれほど高くない。
- (エ) 高度さらし粉に希塩酸を加えると $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ の反応により Cl_2 が発生する。
- (オ) CO_2 は赤外線を吸収する温室効果ガスである。
- (i) 酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの反応はメタンの製法である。

II

- (a) 全圧： 6.5×10^5 Pa, 窒素の分圧： 1.5×10^5 Pa, 水素の分圧： 5.0×10^5 Pa (b) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
 (c) 2.3×10^{-12} /Pa² (d) 2.0×10^{-3} mol/L (e) 11.3 (f) 8.82 (g) 13.3 mL

解説

(a) $P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{V} = \frac{0.6 \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{10} = 1.494 \times 10^5 \doteq 1.5 \times 10^5$ Pa

$P_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = \frac{2 \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{10} = 4.98 \times 10^5 \doteq 5.0 \times 10^5$ Pa

$P_{\text{全}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} = 1.49 \times 10^5 + 4.98 \times 10^5 = 6.47 \times 10^5 \doteq 6.5 \times 10^5$ Pa

- (c) 問題文に圧力は設問 (a) で求めた値を使うように指示されていることに注意すると、反応による各気体の分圧の変化は以下ようになる。

N_2	$+ 3\text{H}_2$	\rightleftharpoons	2NH_3	合計	($\times 10^5$ Pa)
1.5	5.0		0	6.5	
$-x$	$-3x$		$+2x$		
$1.5-x$	$5.0-3x$		$2x$	$6.5-2x$	

$(6.5 - 2x) \times 10^5 = 5.5 \times 10^5$ より $x = 0.5$

$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3} = \frac{(1.0 \times 10^5)^2}{1.0 \times 10^5 \times (3.5 \times 10^5)^3} = 2.33 \times 10^{-12} \doteq 2.3 \times 10^{-12}$ /Pa²

(d) $[\text{OH}^-] = \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.20 \times 2.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L

(e) $\text{pOH} = -\log_{10}(2.0 \times 10^{-3}) = 3 - 0.30$ なので, $\text{pH} = 14 - 3 + 0.30 = 11.3$

- (f) 溶液はアンモニアと塩化アンモニウムの混合物になり緩衝液になる。緩衝液の pH はアンモニアとアンモニウムイオンの比で決まり、アンモニアの電離定数を用いて計算する事が出来る。

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 2.0 \times 10^{-5} (\dots \text{①式とする}) \text{ なので } \frac{0.6 \times \frac{500}{1000} \times \frac{1000}{500+500} [\text{OH}^-]}{0.2 \times \frac{500}{1000} \times \frac{1000}{500+500}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

これを解いて $[\text{OH}^-] = \frac{2}{3} \times 10^{-5}$. $\text{pOH} = -\log_{10}\left(\frac{2}{3} \times 10^{-5}\right) = 5 - 0.30 + 0.48$ なので

$\text{pH} = 14 - 5 + 0.30 - 0.48 = 8.82$

- (g) 溶液が塩基性なので、 NH_4^+ と NH_3 が入った緩衝液とわかる。加えた塩酸の体積を x mL とすると、各物質の物質量的変化は以下ようになる。

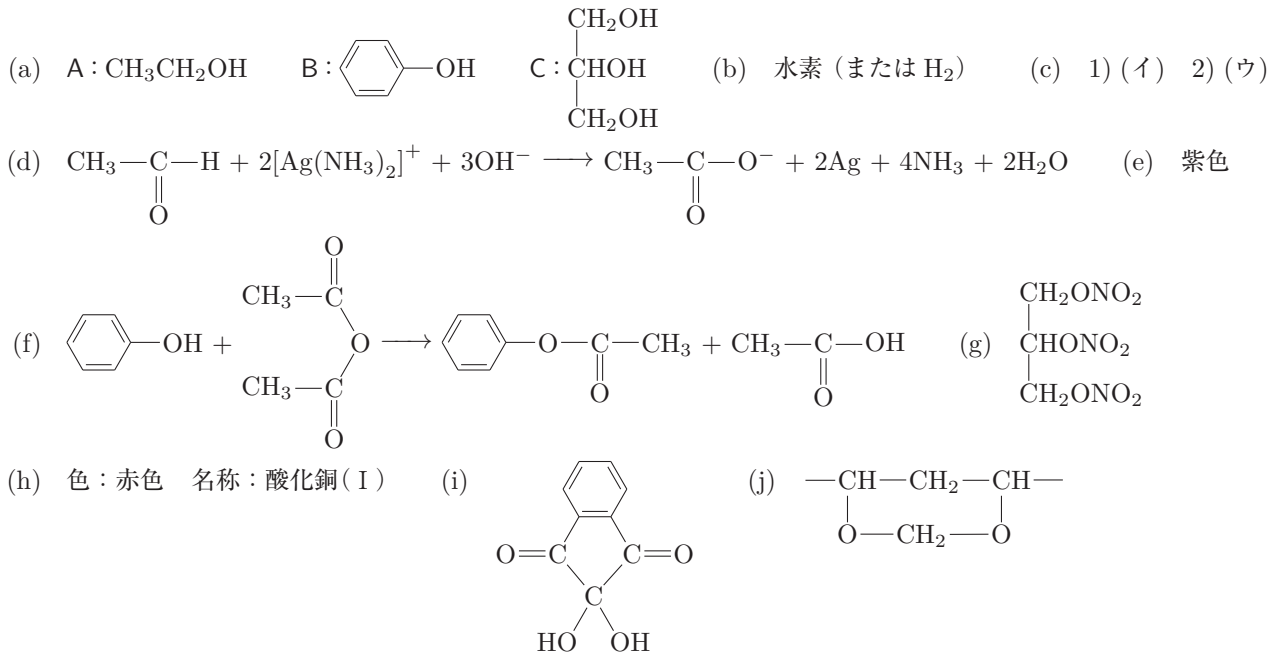
$x + 100$ mL 中	NH_3	$+$	H^+	\longrightarrow	NH_4^+
	$0.2 \times \frac{100}{1000}$		$0.5 \times \frac{x}{1000}$		0
	$-0.5 \times \frac{x}{1000}$		$-0.5 \times \frac{x}{1000}$		$+0.5 \times \frac{x}{1000}$
	$0.2 \times \frac{100}{1000} - 0.5 \times \frac{x}{1000}$		(0)		$0.5 \times \frac{x}{1000}$

これと $[\text{OH}^-] = 4.0 \times 10^{-5}$ より、①式を用いて、

$$\frac{0.5 \times \frac{x}{1000} \times \frac{1000}{x+100} \times 4.0 \times 10^{-5}}{\left(0.2 \times \frac{100}{1000} - 0.5 \times \frac{x}{1000}\right) \times \frac{1000}{x+100}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

となり、 $x = 13.33 \doteq 13.3$ mL

III

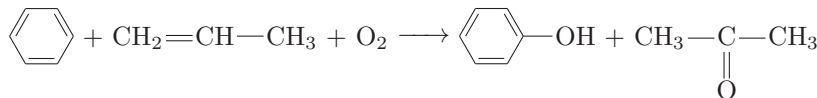


解説

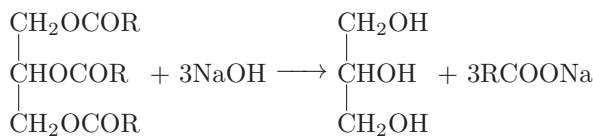
(a) グルコースをアルコール発酵すると、エタノール (化合物 A) が得られる。



クメン法の総合反応式は以下の通りであり、フェノール (化合物 B) の工業的製法である。



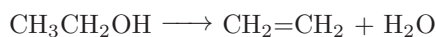
油脂に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱するとケン化によりグリセリン (化合物 C) とセッケンが得られる。



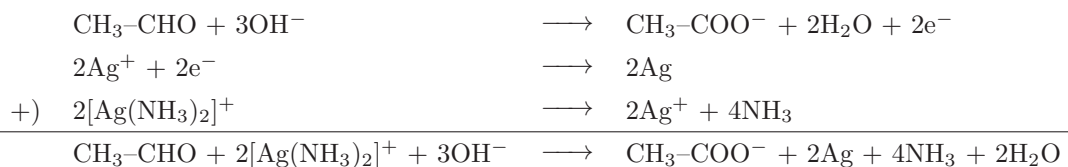
(b) エタノールなどのヒドロキシ基を持つ物質の液体に金属ナトリウムを加えると、水素の泡が発生する。



(c) エタノールに濃硫酸を加えて $160\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱すると、以下のように 1 分子内の脱離反応により脱水が生じて、二重結合を持つエチレンが得られる。



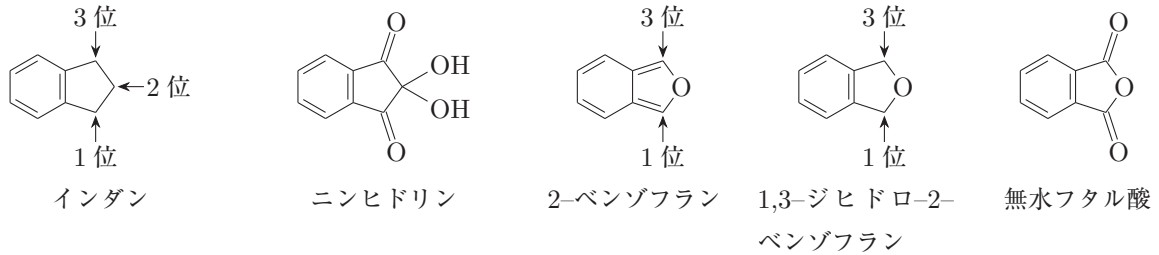
(d) [操作 3] でエタノールが二クロム酸カリウムによって酸化されて生成する化合物はアセトアルデヒドであり、還元性を持つため銀鏡反応を示し、その際に自身は酸化されて酢酸イオンとなる。この検出反応は塩基性条件であることを注意したい。



なお、溶液中ではこれらの物質は電離しており、たとえば $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が硝酸塩であるか水酸化物であるか、ということは断定できない (考えても仕方がない) ため、ここでは解答をイオン反応式で記している。

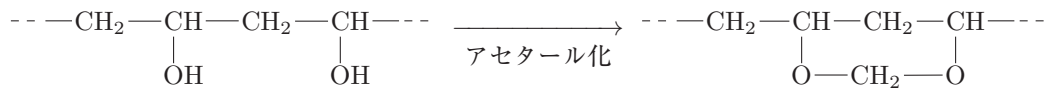
(e) フェノール性ヒドロキシ基を持つ物質に塩化鉄 (III) 水溶液を加えると、紫色を呈する。

- (f) ヒドロキシ基を持つ物質に無水酢酸を作用させると、アセチル化が起こる。
- (g) グリセリンに濃硝酸と濃硫酸の混合物を作用させると、グリセリンのヒドロキシ基とオキソ酸である硝酸がエステル化を起こし、ニトログリセリンが生じる。
- (h) グルコースは鎖状構造をとった際にホルミル基（アルデヒド基）を持ち、還元性を示す。そのためフェーリング液を加えて加熱すると Cu_2O の赤色沈殿が生じる。
- (i) ニンヒドリンの構造名「2,2-ジヒドロキシインダン-1,3-ジオン」は、「インダン (C_9H_{10})」という化合物の2位炭素に二つのヒドロキシ基が置換し、1位炭素および3位炭素がカルボニル基になっているという意味である。また、無水フタル酸の構造名「1,3-ジヒドロベンゾフラン-1,3-ジオン」（正確には「1,3-ジヒドロ-2-ベンゾフラン-1,3-ジオン」が望ましい。）とは、「2-ベンゾフラン ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$)」の1位および3位に水素原子が結合して六員環がベンゼン環となった後に、五員環の1位および3位がカルボニル基になっているという意味である。



だが、それを知らなくとも、無水フタル酸の構造式から以下の情報を元に類推すればニンヒドリンの構造が推定できる。

- 芳香族化合物であること（ベンゼン環はそのまま）
 - 無水フタル酸に似た構造であるが、炭素が一つ多いこと
 - ヒドロキシ基を二つ持つこと
- (j) ポリビニルアルコールのヒドロキシ基がアセタール化されてメチレン基による架橋構造ができる。



講評

I [ナトリウム, 塩素, アンモニアソーダ法, ホール・エルー法] (標準)

ナトリウムとその周辺物質などの各論, および計算問題であった。まずは図1内の物質を適切に決める必要があったが, それをもとに問われた(f)~(h)の知識問題も細かなところまで問われている上に, 「すべて選び」となっている設問も混じったため, 正答しづらい。この大問ではむしろ計算問題をきちんと取れたかどうかで差が付くのではないか。

II [ハーバー・ボッシュ法, 化学平衡, pH, 緩衝液] (標準)

一部の操作は状況が読み取りづらく, 設問の前半ではまり込んでしまうと大きく時間を取られてしまったのではないか。操作5以降に関する設問が前半とは完全に分離された内容であることに気づいて解き進められたかどうかは一つの分かれ目だろう。

III [ヒドロキシ基を持つ化合物] (標準)

ヒドロキシ基を持つ有機化合物とその周辺物質についての知識問題が並んだ。(d)の銀鏡反応の反応式では差が付きそうだが, (i)のニンヒドリンの構造式はほとんどの受験生が答えられていないのではないだろうか。取るべき小問を確実に正答したい。

大問3つの構成は例年通りであったものの, それぞれの大問が二つの問いに分かれていた昨年度や今年度の前期試験とは形式が少し異なっていた。内容としては昨年度同様にマニアックな知識を問われる設問がいくつかあったが, それらでは差がつかない。きちんと取るべき設問を集めて, 70%が一次合格の目標。

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
受付 9~21時(土日祝可・携帯からOK)
大阪市中央区石町 2-3-12
ベルヴォア天満橋
<https://www.mebio.co.jp/>

医学部専門予備校
YMS
☎03-3370-0410
受付 8~20時(土日祝可)
東京都渋谷区代々木
1-37-14
<https://yms.ne.jp/>

医学部専門予備校
英進館メビオ
福岡校
☎0120-192-215
福岡市中央区渡辺通 4-8-20
英進館 天神本館新2号館2階
<https://www.mebio-eishinkan.com/>