

## 近畿大学医学部(推薦) 化学

2024年11月17日実施

### I

- (1)  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 (2) 濃硫酸: +6, 気体 A ( $\text{SO}_2$ ): +4      (3)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
 (4) 化学反応式:  $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$

理由: ヨウ素ヨウ化カリウム溶液中で褐色を呈するヨウ素が二酸化硫黄により還元され, 無色のヨウ化物イオンに変化したから.

- (5) 化学反応式:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

理由: 水溶液中で無色を示す硫化水素が二酸化硫黄により酸化され, 白色を示す硫黄のコロイド溶液が生成したから.

- (6) 二酸化窒素が水によく溶け, さらにそれが水と反応して気体の物質量が減少し, 注射器内の気体の圧力が低下したから.

- (7) 二酸化窒素が水と  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$  のように反応し, 強酸性を示す硝酸が生成したから.

- (8)  $9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$

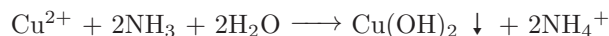
- (9)  $\frac{76d_{\text{Hg}}|P_A - p - p_w|}{d_w P_A} [\text{cm}]$  または,  $\frac{76d_{\text{Hg}}|P_A - p - p_w|}{d_w} \times 10^{-5} [\text{cm}]$

- (10) 5.7      (11) ヘンリーの法則      (12)  $\sqrt{[\text{H}_2\text{CO}_3]K_a + K_w}$

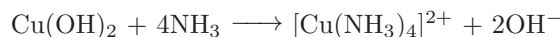
### 解説

- (1) 銅は酸化力のある加熱した濃硫酸により酸化され, 二酸化硫黄が発生する.  
 (2) H の酸化数を +1, O の酸化数を -2, 分子全体の酸化数合計を 0 として計算すればよい.  
 (3) この反応で始めに残った沈殿は  $\text{CuSO}_4$  (無水物) であり白色を呈する. ここに水を加えると溶解して電離し, 青色の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンとなる (正確には  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  の青色).

この溶液にアンモニア水を加えると,

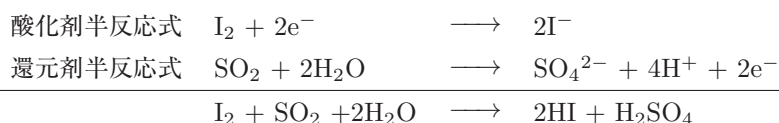


により青白色の  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が沈殿する. ここにさらにアンモニア水を加えると,



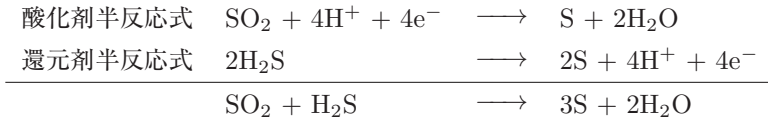
により深青色の  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  イオンが生成する.

- (4) 二酸化硫黄は通常還元剤であり, ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液中のヨウ素と酸化還元反応する. 反応式は次のように組み立てる.



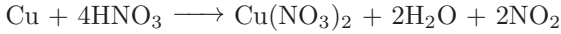
ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液は褐色だが, 二酸化硫黄を吹き込むと, 上記の反応により  $\text{I}_2$  が消費されることでその色が薄くなる (または無色となる).

- (5) 硫化水素の還元力は強く、二酸化硫黄が酸化剤として働く。反応式は次のように組み立てる。



この際に生成したSがコロイド状に分散することで、溶液が白く濁る。

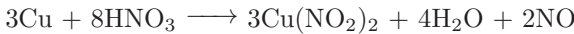
- (6) 気体Bは二酸化窒素NO<sub>2</sub>である。



この気体は水に溶けやすく、溶けた二酸化窒素は  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$  のように、気体の物質量が減少する化学反応を起こす。したがって、注射器内部の二酸化窒素の水への溶解および上記の化学反応によって注射器内部の圧力は低下し、自然に水が吸い上げられる様子が観測される。

- (7) 前述(6)の反応により硝酸が生成し、注射器内の水は酸性になる。

- (8) 0.192 gの銅に希硝酸を加えた際に起こる反応は、



で、気体Cは一酸化窒素である。この反応で銅 0.192 g から生じる一酸化窒素は  $\frac{0.192}{64.0} \times \frac{2}{3} = 2.00 \times 10^{-3}$  mol なので、メスシリンダー内の一酸化窒素の分圧を  $p$  [Pa] とすると、

$$p = \frac{2.00 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{52.0 \times 10^{-3}} = 9.58... \times 10^4 \doteq 9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$$

- (9) メスシリンダー内と外の圧力差が水面の高さに相当する。水面の高さの差を  $h$  [cm] とすると、問題文に与えられた式  $d_w h_w = d_{\text{Hg}} h_{\text{Hg}}$  より、液面差の水柱が示す圧力は  $\frac{d_w h}{d_{\text{Hg}}}$  [cmHg] と表され、これは  $\frac{d_w h}{d_{\text{Hg}}} \times \frac{P_A}{76}$

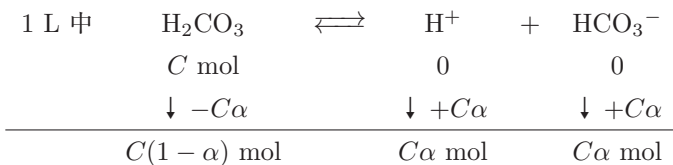
[Pa] に相当する。したがって、

$$|P_A - (p + p_w)| = \frac{d_w h}{d_{\text{Hg}}} \times \frac{P_A}{76}$$

$$\text{これを解いて、} h = \frac{76 d_{\text{Hg}} |P_A - p - p_w|}{d_w P_A}$$

**【注釈】** 300 Kにおける飽和水蒸気圧が与えられていないので、メスシリンダーの内外でどちらの気圧が高くなるか、さらにそれによりどちらの液面が高くなるかは問題文からは判断できない。その理由から今回の解答では圧力差を絶対値で表した。

- (10) 大気中のCO<sub>2</sub>の分圧は  $1.00 \times 10^5 \times 4.00 \times 10^{-4} = 4.00 \times 10^1$  Pa であるため、水 1.00 L に溶解込むCO<sub>2</sub>は  $30.0 \times 10^{-3} \times \frac{4.00 \times 10^1}{1.00 \times 10^5} = 1.20 \times 10^{-5}$  mol となる。濃度  $C = 1.20 \times 10^{-5}$  mol/L の炭酸水となり、この一部が電離して平衡状態に達する。



したがって  $K_a = \frac{C\alpha \times C\alpha}{C(1 - \alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$  より、

$$4.80 \times 10^{-7} = \frac{1.20 \times 10^{-5} \alpha^2}{1 - \alpha}$$

これを  $\alpha > 0$  の条件で解くと、

$$\alpha = \frac{-1 + \sqrt{101}}{50} \doteq \frac{9}{50} = 0.18 \implies [\text{H}^+] = 1.20 \times 10^{-5} \times 0.18 = 2.16 \times 10^{-6} (= 2^3 \times 3^3 \times 10^{-8}) \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 8 - 3(\log_{10} 2 + \log_{10} 3) = 5.66 \doteq 5.7$$

- (11) 「難溶性の気体の溶解度はその気体の圧力に比例する」はヘンリーの法則である。

(12) 炭酸の電離平衡が成立しているので、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

水の電離平衡が成立しているので、

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

溶液全体の電荷がつり合っているので、

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

以上 3 式から  $[\text{HCO}_3^-]$  と  $[\text{OH}^-]$  を消去すると、

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{H}_2\text{CO}_3]K_a + K_w \implies [\text{H}^+] = \sqrt{[\text{H}_2\text{CO}_3]K_a + K_w}$$

**注釈**  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  を電離後の炭酸濃度と考えて解答した。

## II

(1) ① 2    ② 4    ③ 8    ④ 12

(2)  $\frac{\sqrt{3}}{4}a$     (3)  $\frac{2M}{a^3N}$     (4)  $\frac{25\sqrt{3}\pi}{2}\%$     (5)  $\frac{\sqrt{6}}{2}$  倍    (6)  $\frac{4\sqrt{6}}{9}d_1$

(7) 結晶格子を構成する金属陽イオンの振動が大きくなり、自由電子の移動を妨げるようになるため。

(8)  $AB : AD : BD = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$

(9)  $\sqrt{3} - 1$  (導出過程については **解説** 参照)

(10)  $\frac{50\sqrt{3}\pi(n^2 - n + 1)}{(n + 1)^2}\%$

(注：(8) のときは  $n = \sqrt{3} - 1$  なので答は  $n$  を使わない式で表せる。そこで (8) とは限らないときに成り立つ式を答えとした。この式の一部に  $n$  を代入し、他の部分の  $n$  を文字で残すことも可能だが、その場合の答え方は一つには決まらない。

(11) 23 %

### **解説**

(1) 体心立方格子の単位格子に含まれる原子の数は  $\frac{1}{8} \times 8 + 1 \times 1 = 2$  個である。配位数は 8 である。

面心立方格子の単位格子に含まれる原子の数は  $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$  個である。配位数は 12 である。

(2) 単位格子の立方体の最も長い対角線の長さを考えると  $\sqrt{3}a = 4r$  であることが分かる。

したがって  $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$ 。

(3) 鉄原子は 1 mol つまり  $N$  個で  $M$  g だから 1 個の質量は  $\frac{M}{N}$  g である。

$$d_1 = \frac{\text{原子 2 個の質量}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\frac{M}{N} \times 2}{a^3} = \frac{2M}{Na^3}$$

(4) 図 1 における充填率を  $f_1$  とする。(2) より  $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$  であるから

$$f_1 = \frac{\text{原子 2 個の占める体積}}{\text{立方体の体積}} = \frac{\frac{4\pi r^3}{3} \times 2}{a^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8}$$

ただし % で求めるので、答は  $\frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 100 = \frac{25\sqrt{3}\pi}{2}\%$ 。

(5) 体心立方格子では  $\sqrt{3}a = 4r$  であったが、面心立方格子では  $\sqrt{2}b = 4r$  が成り立っている、従って

$$\frac{b}{a} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{6}}{2} \text{ である.}$$

(6) 面心立方格子の密度を  $d_2$  とすると

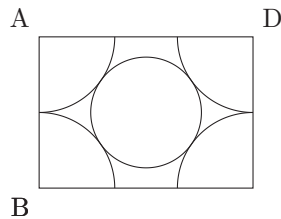
$$d_2 = \frac{\frac{M}{N} \times 4}{b^3} = \frac{4M}{Nb^3}$$

従って

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{\frac{4M}{Nb^3}}{\frac{2M}{Na^3}} = \frac{2a^3}{b^3} = 2 \left( \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \right)^3 = \frac{4\sqrt{6}}{9}$$

(8) 隣り合う陰イオンどうしが接するとき、この単位格子は立方体となるため、 $AB : AD : BD = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$  となる。

(9) 図において  $AB = a = 2R$ ,  $BD = \sqrt{3}a = 2R + 2r$  である。



これより  $R = \frac{a}{2}$ ,  $r = \frac{(\sqrt{3}-1)a}{2}$  なので、 $n = \frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1$  である。

(10) この場合  $\sqrt{3}a = 2R + 2r$ ,  $n = \frac{r}{R}$  より  $R = \frac{\sqrt{3}a}{2(n+1)}$ ,  $r = \frac{\sqrt{3}na}{2(n+1)}$  である。また単位格子内に陽イオン、陰イオンは1個ずつ入っている。従って充填率  $f_3$  は

$$\begin{aligned} f_3 &= \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 + \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{4}{3}\pi \left\{ \left( \frac{\sqrt{3}}{2(n+1)} \right)^3 + \left( \frac{\sqrt{3}n}{2(n+1)} \right)^3 \right\} = \frac{\sqrt{3}\pi(n^3+1)}{2(n+1)^3} \\ &= \frac{\sqrt{3}\pi(n^2-n+1)}{2(n+1)^2} \end{aligned}$$

となる。パーセントに直すと  $\frac{50\sqrt{3}\pi(n^2-n+1)}{(n+1)^2}$  % である。

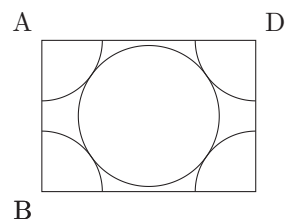
なお、ここに (8) の場合である  $n = \sqrt{3} - 1$  を代入すると  $f_3 = \frac{2\sqrt{3}-3}{2}\pi$  となるのであるが、これを  $n$  を用いた式で表す方法は多数存在し、一つには決まらない。

(11) 陰イオンどうしが接していないとき、A, B, D および各イオンの断面は図のようになる。

図よりすきまの長さは  $a - 2R$  であるとわかる。求める値は

$$\frac{a-2R}{R} = \frac{a}{R} - 2 = \frac{2}{\sqrt{3}}(n+1) - 2 = \frac{2\sqrt{3} \times 1.93}{3} - 2 = 0.2259$$

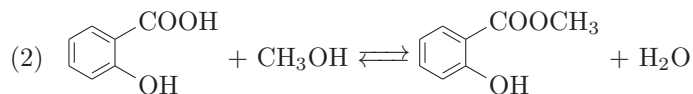
これより答は 23 %。



### III

問1 (1) ア, エ, オ (2) イ, ウ, エ (3) ア, イ, ウ, エ (4) イ, ウ, エ

問2 (1)  $6.60 \times 10^2$  mg



(3) 水浴加熱を行う。

(4) 硫酸および未反応のサリチル酸を Na 塩とし水に溶解させることで、油状物から取り除くため。

(5) 水を取り除く役割。

#### 解説

問1 (1) それぞれの文章の正誤は以下のとおり。

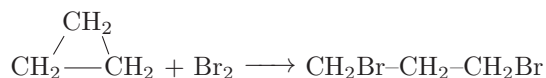
ア 誤文。炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを混合し加熱しても反応は起こらない。

イ 正文。反応式は  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$

ウ 正文。原子の立体配座の違いにより生じる異性体を配座異性体といい、シクロヘキサンのいす形・舟形はその代表例である。

エ 誤文。130~140℃の濃硫酸にエタノールを加えると、分子間脱水によりジエチルエーテルが生じる。エチレンが生じるのは、160~170℃の濃硫酸にエタノールを加え、分子内脱水が起きた場合である。

オ 誤文。シクロプロパンは C-C 単結合の結合角が 60° と狭く構造に歪みが生じ不安定であるため開環して臭素と反応するが、その際の生成物は 1,3-ジブロモプロパンとなる。




(2) それぞれの文章の正誤は以下のとおり。

ア 正文。炭化カルシウム中の炭素原子、アセチレン分子中の炭素原子の酸化数はともに -1。

イ 誤文。塩化ビニルからポリ塩化ビニルを合成する反応は付加重合である。

ウ 誤文。アセチレンに水を付加させると一旦ビニルアルコールが生成するが、これは不安定であるため即座にアセトアルデヒドへと転位する。

エ 誤文。ポリアセチレンのみでは電気を通さないが、ここにヨウ素をドーピングすることで大きな電気伝導性を示すようになる。この導電性高分子の発見と発展には白川英樹氏が大きく寄与しており、氏はこの功績により 2000 年にノーベル化学賞を受賞している。

オ 正文。反応式は  $3\text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow$  

(3) それぞれの文章の正誤は以下のとおり。

ア 誤文。酢酸カルシウムを空気を遮断した状態で加熱することでアセトンが生成する。この操作を乾留という。

イ 誤文。ヨードホルム反応はアセチル基  $\text{CH}_3\text{CO}-(\text{R})$  またはその還元体  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-(\text{R})$  (R は C または H) の構造を有する化合物を検出する反応であり、アセトン、エタノールはヨードホルム反応陽性であるがメタノールは陰性。

ウ 誤文。ヨウ素は還元剤ではなく酸化剤として働く。

エ 誤文。乳酸はヨードホルム反応陽性である。

オ 正文。反応式は  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})$  (ホモ型) または  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$  (ヘテロ型)

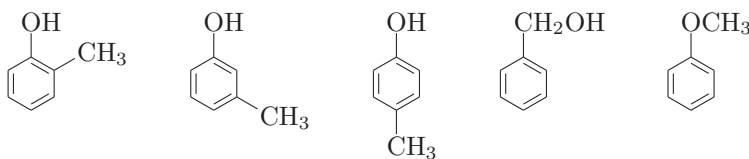
(4) それぞれの文章の正誤は以下のとおり.

ア 正文.

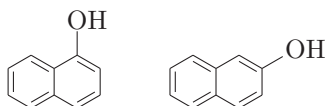
イ 誤文. 2,4,6-トリプロモフェノールは白色の化合物.

ウ 誤文. フェノールに無水酢酸を反応させると酢酸フェニルと酢酸が生成する.

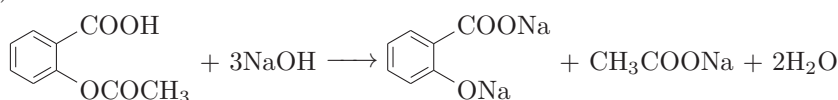
エ 誤文. 分子式  $C_7H_8O$  の芳香族化合物は以下の5種類.



オ 正文. 分子式  $C_{10}H_8O$  の化合物のうち, ナフタレン環を含む有機化合物は以下の2種類.



問2 (1) 反応式は



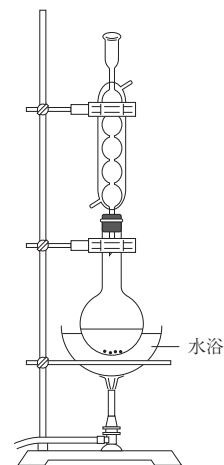
よって, 反応に要する NaOH の質量は  $\frac{0.990}{180.0} \times 3 \times 40.0 \times 10^3 = 6.60 \times 10^2 \text{ mg}$ .

**注釈**

水素, 炭素, 酸素の原子量が与えられていなかったため,  $H = 1.00$ ,  $C = 12.0$ ,  $O = 16.0$  を用いた.

(2) サリチル酸のカルボキシ基がメタノールによりメチルエステル化される反応である. この反応は可逆反応であり, 操作工終了後の溶液には未反応のサリチル酸などが含まれる.

(3) 可燃性液体を加熱する際には金属製容器である水浴に水を入れ, 水浴をガスバーナーで加熱することで, そのなかに浸けたフラスコ (または試験管) を間接的に加熱していく. この操作を「水浴加熱」という. 右図のような装置を組んで実験を行うとよい.



(4) 試験管内には未反応のサリチル酸と触媒として加えている硫酸が存在しているが, これらを炭酸水素ナトリウムと反応 (弱酸遊離) させて Na 塩とすることで, ほぼ全量の水層へ溶解し, 取り除くことができる.

(5) 溶液に含まれる水分を取り除く乾燥剤として作用させている.

講評

I [気体の性質, 蒸気圧, 気体の溶解, 弱酸の電離平衡] (やや難)

酸性を示す3種の気体の発生反応とその化学的性質, ならびに気体の溶解に関する法則と二酸化炭素水溶液の酸性度に関する出題で, すべてを解答するには多岐にわたる幅広い範囲の知識を必要とした。さらに(10)と(12)は非常に濃度が低い弱酸の電離平衡や水素イオン濃度の求め方について正確な知識を必要とするので難しかった。ただ全体的な問題の分量から判断し解答時間も足りないことから, この2問を解かなくてもおそらく差はつかなかっただろう。それ以外をなるべく正確に解いて点を稼ぎたい。

II [結晶格子] (標準)

(7)あたりまでは平易な問題が続いたが, その場で導出するのではなく, 計算結果をある程度記憶していないと時間的に厳しかったのではないだろうか。(8)~(10)ではCsCl型の限界半径比についての出題であったが, これもまた慣れが必要な題材であった。この分野をやり込んでいたかどうかで差が付きそう。充填率[%]で解答する点にも注意したい。

III [有機化学] (標準)

問1では精度の高い有機化学分野の知識が求められた。一つ一つをとるといずれも決して難問ではないのだが, 問題の形式が「すべて選べ」という形であったため差がついたものと思われる。問2ではエステル化が可逆反応であることを認識していたか, それにより含有される不純物の除去の実験に触れたことがあるかどうかで難易度が大きく違って見えただろう。

2024年度と比較して難化しており, 内容面にはIの記述問題やIIIで, 時間配分の面ではIIで差が付きそう。化学で得点を稼ぐ, というのが困難な出題となっていた。一次合格には60%以上欲しい。

**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

<p>医学部進学予備校 <b>メビオ</b> ☎0120-146-156 <a href="https://www.mebio.co.jp/">https://www.mebio.co.jp/</a></p>	<p>医学部専門予備校 heart of medicine <b>YMS</b> 医学部専門予備校 <b>英進館メビオ</b> 福岡校</p>	<p>☎03-3370-0410 <a href="https://yms.ne.jp/">https://yms.ne.jp/</a> ☎0120-192-215 <a href="https://www.mebio-eishinkan.com/">https://www.mebio-eishinkan.com/</a></p>	 登録はこちらから
--	---	--	---

**大学別の攻略法を伝授** オンラインでも受講できます  
(授業録画の視聴となります)

# 医学部**攻略**講座

**1/7 近畿大学医学部**

12/14 大阪医科薬科大学	12/28 福岡大学医学部
12/22 藤田医科大学	12/29 久留米大学医学部
12/26 川崎医科大学	1/5 兵庫医科大学
12/27 金沢医科大学	1/6 関西医科大学

詳しくはこちら 

医学部進学予備校 **メビオ** フリーダイヤル ☎0120-146-156 校舎にて個別説明会も随時開催しています。【受付時間】9:00~21:00 (土日祝可) 大阪府大阪市中央区石町2-3-12 ベルヴォア天満橋 天満橋駅(京阪/大阪メトロ谷町線)より徒歩3分