

YMS 解答速報

2018年度 近畿大学医学部

解答速報はYMS HP (<http://www.yms.ne.jp/>) にも掲載しています



【化学（解答）】

I

問 (1) (a) 求める体積を x mL とすると、次のように求められる。

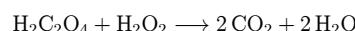
$$x \text{ mL} \times 0.91 \text{ g/mL} \times \frac{25}{100} = 0.10 \text{ mol/L} \times \frac{100}{1000} \text{ L} \times 17.0 \text{ g/mol}$$

$$\therefore x \text{ mL} = 0.75 \text{ mL} \quad \dots \text{(答)}$$

(b) 実験 iv) で深青色の溶液となったのは、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ が生成したためと考えられる。実験に用いた体積から、F が硫酸銅（II）水溶液、G がアンモニア水溶液と決まる。また、実験 iii) において溶液が褐色になったので、D と E の反応は、過酸化水素（硫酸酸性）とヨウ化カリウムの酸化還元反応と考えられる（【注】(d) 参照）。よって、A、B、C は、塩酸、シウ酸、炭酸水素ナトリウムのいずれかの水溶液ということになる。実験 ii) でも D が使われていることから、C と D の反応は、シウ酸と過酸化水素（硫酸酸性）の酸化還元反応と分かる。よって、A と B の反応は、塩酸と炭酸水素ナトリウム水溶液の酸塩基反応である。



(c) 実験 ii) の化学反応式は

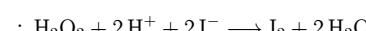
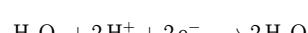


となるので、求める CO_2 の体積は、次のようになる。

$$0.10 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \times \frac{2}{1} \times 22.4 \text{ L/mol} = 45 \text{ mL} \quad \dots \text{(答)}$$

【注】気体定数や $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ が与えられているので、本来はこれらを用いて状態方程式から計算すべきであるが、有効数字 2 術で求める計算なので、標準状態におけるモル体積 22.4 L/mol を用いても結果は同じになる。

(d) H_2O_2 が酸化剤、 I^- が還元剤である。 I_2 が生成したとする場合、半反応式を組み合わせて、

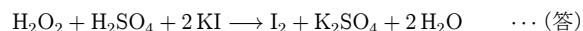


というイオン反応式を得る。 I_2 は I^- が共存する場合、

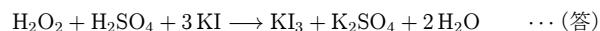


の反応により褐色の I_3^- を生成する（問題文の「褐色」はこれを指していると考えられる）。ところが、実験 ii) で用いた H_2O_2 および I^- の物質量は、ともに $0.10 \text{ mol/L} \times 10 \text{ mL} = 1.0 \text{ mmol}$ で H_2O_2 が過剰、

I^- が不足となるため、 I_3^- はほとんど生成できず、実際は I_2 の黒紫色沈殿が生じていると思われる。①式に対イオンを加えると、次の化学反応式を得る。



なお、 I_3^- が生成したとする場合には次の式となる。



(e) (答) テトラアンミン銅（II）イオン、 $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

問 (2) $\text{pH} = 4.7$ の塩酸を 2 倍に希釈すると、 pH は次のようになる。

$$[\text{H}^+] = 10^{-4.7} \text{ mol/L} \times \frac{1}{2}$$

$$\therefore \text{pH} = 4.7 - \log \frac{1}{2} = 5.0 \quad \dots \text{(答)} \text{ア}$$

$\text{pH} = 4.7$ の弱酸 HA の水溶液 1 L について、 H_2O の電離を無視すれば

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 10^{-4.7} \text{ mol/L} = 10^{0.3-5} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となるが、これは K_a の値に等しい。よって、質量作用の法則より

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

となる。これに加える塩酸は 1 mL なので混合による体積増加を無視できる。新たに加えられた H^+ は $1.0 \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ mL} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ で、加える前の $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$ に比べて 50 倍もあるので、弱酸 HA の電離は抑えられるため無視してよい。すなわち、

$$[\text{H}^+] \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = 3.0 \quad \dots \text{(答)} \text{イ}$$

となる。なお、HA の電離を考慮して近似しない場合は $[\text{H}^+] = 1.01 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ となる。次に、質量作用の法則より、 pH は次のように表せる。

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$\therefore \text{pH} = \log \frac{[\text{A}^-]}{K_a[\text{HA}]} \quad \dots \text{(答)} \text{ア}$$

$\text{pH} = \text{p}K_a = 4.7$ となるとき $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ であるから、 0.10 mol/L の HA 水溶液 100 mL を 0.10 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で半分中和すればよい。

$$100 \text{ mL} \times \frac{1}{2} = 50 \text{ mL} \quad \dots \text{(答)} \text{ウ}$$

緩衝溶液なので、水を加えて希釈しても pH は変化しない。

$$4.7 \quad \dots \text{(答)} \text{エ}$$

塩酸を加える前の緩衝溶液には、HA と A^- がともに

$$0.10 \text{ mol/L} \times 100 \text{ mL} \times \frac{1}{2} = 5.0 \text{ mmol}$$

含まれる。新たに加えられた塩酸中に H^+ は $1.0 \text{ mol/L} \times 1.0 \text{ mL} = 1.0 \text{ mmol}$ 含まれ、 $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HA}$ の反応が起るので、 pH は次のように計算できる（ v は水溶液の体積である）。

$$\text{pH} = \log \frac{\frac{5.0 \text{ mmol} - 1.0 \text{ mmol}}{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{5.0 \text{ mmol} + 1.0 \text{ mmol}}{v}}}{v} = 5 - \log 3 = 4.5 \quad \dots \text{(答)} \text{オ}$$

緩衝作用 $\dots \text{(答)} \text{B}$

II

問 (1) (a) 溶媒である水の質量は $200 \text{ mL} \times 1.00 \text{ g/mL} = 200 \text{ g}$ である。下線部の液体に溶けている CO_2 の物質量を n とすると、凝固点降下の結果より、

$$\{0.000 - (-0.143)\} \text{ K} = 1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{n}{0.200 \text{ kg}} \\ \therefore n = 1.545 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

となる。よって、求める質量は次のようにになる。

$$1.545 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 44.0 \text{ g/mol} = 0.680 \text{ g} \quad \cdots (\text{答})$$

(b) 冷却過程においてさらに CO_2 の溶解が起きないと仮定すると、 $-0.143^\circ\text{C} = 272.8 \text{ K}$ における気相の体積を V とすれば、シャルルの法則より、

$$V = 600 \text{ mL} \times \frac{272.8 \text{ K}}{293.0 \text{ K}}$$

と表せる。しかし、実際には 389 mL であるから、 V との差が冷却過程で溶解した CO_2 の量に相当する。ただし、これは -0.143°C での体積なので、シャルルの法則を用いて 0.000°C に換算する必要がある。

$$(V - 389 \text{ mL}) \times \frac{273.0 \text{ K}}{272.8 \text{ K}} = 600 \text{ mL} \times \frac{273.0 \text{ K}}{293.0 \text{ K}} - 389 \text{ mL} \times \frac{273.0 \text{ K}}{272.8 \text{ K}} = 170 \text{ mL} \quad \cdots (\text{答})$$

(c) (b) の結果に相当する物質量を Δn とすると、状態方程式より ($1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$ に注意)、

$$\Delta n = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 170.1 \text{ mL}}{8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 273 \text{ K}} = 7.597 \text{ mmol}$$

となる。よって、求める CO_2 の溶解度は次のように計算できる。

$$\frac{n - \Delta n}{200 \text{ g}} = \frac{15.45 \text{ mmol} - 7.597 \text{ mmol}}{200 \text{ g}} = 3.93 \times 10^{-2} \text{ mol/kg} \quad \cdots (\text{答})$$

【注】計算の仕方によっては $3.94 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ にもなる。

問 (2) (a) α 1 個の C 原子には 3 個の C 原子が結合しているので、 C_{60} 分子中の結合数は次のようにになる。

$$60 \times 3 \times \frac{1}{2} = 90 \quad \cdots (\text{答})$$

$$\text{イ } 12 \times 5 = 60 \quad \cdots (\text{答})$$

$$\text{ウ } 90 - 60 = 30 \quad \cdots (\text{答})$$

【注】これらの数値の有効数字を考慮する必要はないと考えた。次問も同様である。

(b) (3) 式は次のように完成できる。



$$\text{(答) エ } \frac{120 - n}{2} \text{ オ } 60$$

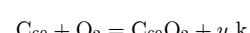
(c) 求める解離エネルギーを $x \text{ kJ/mol}$ とすると、これは C_{60} 分子に存在する結合の解離エネルギーの総和である。

$$x \text{ kJ/mol} = (350 \times 60 + 610 \times 30) \text{ kJ/mol} = 3.93 \times 10^4 \text{ kJ/mol} \quad \cdots (\text{答})$$

(d) 1 mol の C_{60} から 1 mol の C_{60}O_2 を作るには、2 mol の $\text{C}=\text{C}$ を切断し、2 mol の $\text{C}-\text{C}$ および 4 mol の $\text{C}-\text{O}$ を生成させねばよいので、 C_{60}O_2 の解離エネルギーは、 C_{60} のそれと比べて

$$(-610 \times 2 + 350 \times 2 + 360 \times 4) \text{ kJ/mol} = 920 \text{ kJ/mol}$$

だけ大きくなる。求める反応熱を $y \text{ kJ/mol}$ とすると、熱化学方程式は次のようにになる。

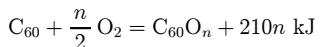


ここで気体原子のエネルギーを 0 kJ とすると、次の関係が成り立つ。

$$-x + (-500) = -(x + 920) + y$$

$$\therefore y \text{ kJ/mol} = 420 \text{ kJ/mol} \quad \cdots (\text{答})$$

(e) (d) より、1 mol の C_{60} から 1 mol の C_{60}O が生成する化学反応の反応熱は $\frac{y}{2} \text{ kJ} = 210 \text{ kJ}$ となるので、



と表せる。ここで CO_2 と O_2 のエネルギーを 0 kJ とすると、次の関係が成り立つ。

$$2.67 \times 10^4 + \frac{n}{2} \times 0 = 2.46 \times 10^4 + 210n$$

$$\therefore n = 10 \quad \cdots (\text{答})$$

ただし、 n の有効数字を考慮する必要はないと考えた。また、 $\text{C}_{60}\text{O}_{10}$ の分子量は次のようになる。

$$12.0 \times 60 + 16.0 \times 10 = 880 \quad \cdots (\text{答})$$

III

問 (1) (a) (答) A: デンプン B: グリコーゲン C: セルロース D: α -グルコース E: β -グルコース F: アミロース G: アミロペクチン H: (青) 紫 I: (赤) 褐

(b) $-\text{OH}$ 1 か所をアセチル化して $-\text{OCOCH}_3$ にすると分子量が 42.0 増加するので、ジアセチルセルロース $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2]_n$ の分子量は $(162 + 42.0 \times 2)n = 246n$ となる。よって、求める質量は次のようになる。

$$\frac{123 \text{ g}}{246n \text{ g/mol}} \times \frac{1}{1} \times 162n \text{ g/mol} = 81 \text{ g} \quad \cdots (\text{答})$$

(c) オリゴ糖の分子量について次の関係が成り立つ。

$$162n + 18.0 = 828$$

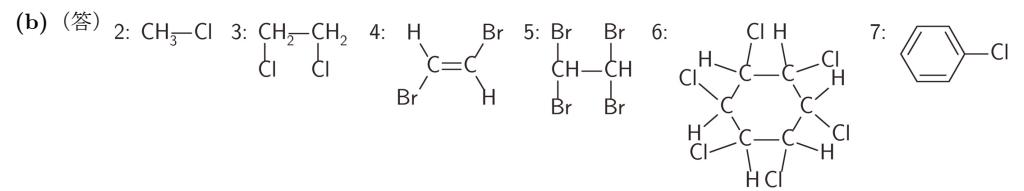
$$\therefore n = 5$$

よってオリゴ糖は五糖であり、J 2 個、K 1 個、L 2 個がグリコシド結合していることが分かる。オリゴ糖においてグリコシド結合していない 1 位の炭素原子の部分が開環して還元性末端といふ。オリゴ糖の $-\text{OH}$ を $-\text{OCH}_3$ にした化合物は、グリコシド結合が加水分解されても $-\text{OCH}_3$ の部分は還元性末端の部分を除いて残っている。還元性末端の部分は加水分解して $-\text{OH}$ に戻っていると考えられる。K が枝分かれの部分であり、L が還元性末端とは反対側の末端になることに着目すると、次の 6 種類の結合様式が可能性として考えられる。

(答) 次ページ上の図を参照。

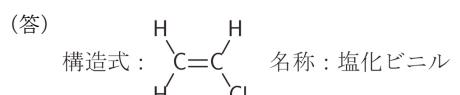
後日、近畿大学より「出題に当たり、提示された注釈が十分でなかったため、問題として不適切であることが判明しました」とのコメントが発表され、全員加点の扱いになった。

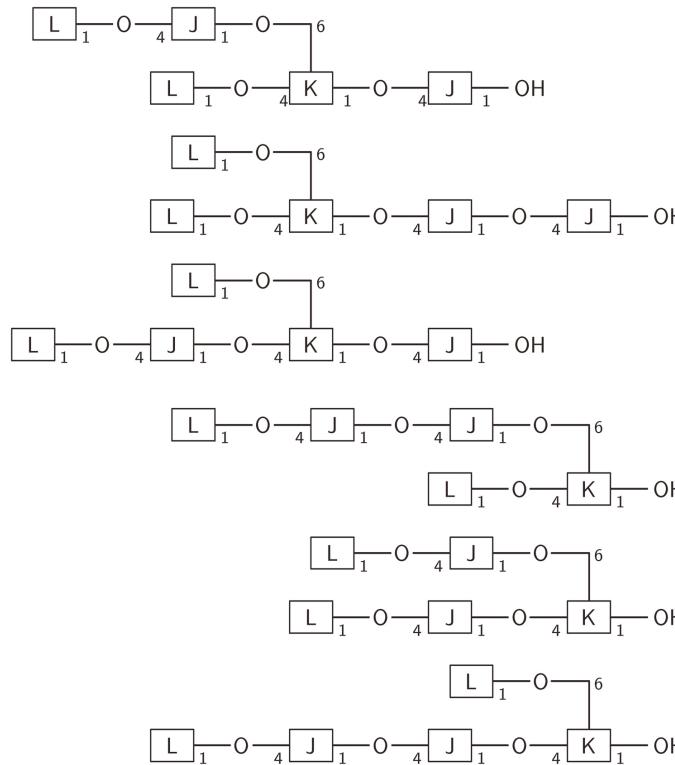
問 (2) (a) (答) ハロゲン化



【注】4 はシス体でもよい。

(c) 1,2-ジクロロエタンを熱分解すると、 HCl が脱離して塩化ビニルが生成する。





(d) クロロベンゼンにさらに置換反応が起きる。 $-Cl$ はオルト・パラ配向性であるが、防虫剤として用いられるのはパラ位で置換して生成した化合物である。

(答)



【化学（講評）】

分量は例年通りであり、I が理論・無機、II が理論、III が有機という構成は昨年と同じである。しかし、思考力を要する問題や、非常に煩雑な計算を要する問題が見受けられるので、昨年度よりも難化した。なお、定数の与え方、桁数の指定、および問題の記述に不備があるといえる部分が見受けられた。

I 問 (1) は試薬の特定に少し手間取ったかもしれない。また、問題の設定に不備があると思われる。扱われている内容は教科書的であり、計算も基本的なものである。問 (2) イは近似しないと計算が大変である。緩衝溶液の部分は練習を積んだ人ならすぐにできただろう。

II 問 (1) は有効数字 3 桁の解答が求められているため、計算途中は 4 桁取る必要があり、非常に煩雑な計算を要するので、試験時間内に完答するのは難しい。飛ばしてしまった方が賢明であろう。有効数字の関係で、標準状態における気体のモル体積を 22.4 L/mol とすることもできない。問 (2) はフラーーレンに関する問題で、類題をやったことがあれば前半は容易であろう。しかし、エポキシドの生成に関する計算はうまくやらないと時間がかかるてしまう。

III 問 (1) (a) は基本的で平易なので取りこぼしは絶対に許されない。(b) は標準的な計算問題である。(c) は最近よく見かける糖の枝分かれに関する問題で、類題を演習したことがあれば有利である。ただし、よくある多糖の問題とは異なり、オリゴ糖であるため、還元性末端の扱いが問題となる。しかし、問題文に明示されていないため、戸惑った人も多かった可能性がある。【注】出題が不適切として全員加点となつた。 問 (2) は平易なので完答は必須である。

計算過程を問われている場合には、部分点が付く可能性がある。その場合、採点者に分かりやすく式を示しているかが重要である。70 % の得点率があれば十分にボーダーラインを上回っているだろう。

各大学医学部の入試傾向に完全対応！

直前講習会

1/20 (土)	日医(前)最終	2/2 (金)	慈恵最終
1/24 (水)	昭和I最終	2/6(火)～7(水)	日大
1/29 (月)	聖マリ最終		

各大学の二次試験の要点解説と面接対策

二次試験対策

過去の受験生からの貴重な情報をもとに、各大学の二次試験の要点解説、本番に即した面接演習を行います。
高い合格実績を誇るYMSがあなたを合格へと導きます。

申し込み受付中です。詳細はYMSホームページをご覧いただけますか、お電話にてお問い合わせください。

YMS 〒151-0053 東京都渋谷区代々木1-37-14 <http://yms.ne.jp/> TEL 03-3370-0410