

YMS 2019年度 解答速報

日本医科大学 後期



【化学（解答）】

[1]

問 1 (答) 双性 (または両性)

問 2 グリシンナトリウム水溶液では、グリシン陰イオン gly^- が一部加水分解して弱塩基性を示す。



ここで、 K_{a2} および K_w は

$$K_{a2} = \frac{[\text{gly}^-][\text{H}^+]}{[\text{gly}^\pm]}, \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (7)$$

であるから、 gly^- の塩基電離定数 (または加水分解定数) を K_b とすると、(6) 式と (7) 式より

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{[\text{gly}^\pm][\text{OH}^-]}{[\text{gly}^-]} \quad (8)$$

と表せる。グリシン陽イオン gly^+ および水の電離による OH^- は無視できるので、 $[\text{gly}^\pm] = [\text{OH}^-]$ と見なせる。また、 $C = 0.10 \text{ mol/L}$ とするとき、 $[\text{OH}^-] \ll C$ ならば $C \approx [\text{gly}^-] + [\text{gly}^\pm] + [\text{gly}^+] \approx [\text{gly}^-]$ と近似できる。よって、(7) 式と (8) 式より、pH は次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \frac{K_w}{K_{a2}} &= \frac{[\text{OH}^-]^2}{C} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{\frac{CK_w}{K_{a2}}} \\ [\text{H}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_{a2}}{C}} = \sqrt{\frac{1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \times 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}}{0.10 \text{ mol/L}}} = 5.0 \times 10^{-12} \text{ mol/L} \\ \therefore \text{pH} &= 12 - \log_{10} \frac{10}{2} = 11 + \log_{10} 2 = 11.3 \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

問 3 グリシン陰イオン gly^- 中の N と O に非共有電子対があるので、ここで Cu^{2+} に配位結合することができる。

(答) ウ・エ : N・O (順不同)

問 4 グリシナト錯体が生成する反応に関する質量作用の法則は、(3) 式と (4) 式より

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{gly})^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{gly}^-]} = 1.0 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{gly})_2]}{[\text{Cu}(\text{gly})^+][\text{gly}^-]} = 1.0 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-1}$$

$$\therefore K_1 K_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{gly})_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{gly}^-]^2} = 1.0 \times 10^{15} (\text{mol/L})^{-2} \quad (10)$$

となる。(5) 式に (9) 式と (10) 式、および $[\text{gly}^-] = \frac{C_g}{\alpha}$ を適用して次のように変形できる。

$$\begin{aligned} C_{\text{Cu}} &= [\text{Cu}^{2+}] + K_1 [\text{Cu}^{2+}][\text{gly}^-] + K_1 K_2 [\text{Cu}^{2+}][\text{gly}^-]^2 \\ &= [\text{Cu}^{2+}] (1 + K_1 [\text{gly}^-] + K_1 K_2 [\text{gly}^-]^2) \\ &= [\text{Cu}^{2+}] \left\{ 1 + K_1 \frac{C_g}{\alpha} + K_1 K_2 \left(\frac{C_g}{\alpha} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

$$(\text{答}) 1 + K_1 \frac{C_g}{\alpha} + K_1 K_2 \left(\frac{C_g}{\alpha} \right)^2$$

問 5 $pK_{a1} = -\log_{10} K_{a1} = -\log_{10} (4.0 \times 10^{-3}) = 3 - 2\log_{10} 2 = 2.40$, すなわち $K_{a1} = 10^{-2.40}$ mol/L であるが, いま $[H^+] = 10^{-2.40}$ mol/L $= 4.0 \times 10^{-3}$ mol/L なので,

$$K_{a1} = \frac{[\text{gly}^{\pm}][H^+]}{[\text{gly}^+]}$$

$$\therefore [\text{gly}^+] = [\text{gly}^{\pm}]$$

となっている。余剰のグリシンの全濃度 C_g の式より,

$$C_g \doteq [\text{gly}^+] + [\text{gly}^{\pm}] \quad (\because [\text{gly}^+] = [\text{gly}^{\pm}] \gg [\text{gly}^-])$$

$$\therefore [\text{gly}^+] = [\text{gly}^{\pm}] = \frac{C_g}{2} = \frac{0.32 \text{ mol/L}}{2} = 0.16 \text{ mol/L}$$

となる。 $[\text{gly}^-]$ は (7) 式より求められる。

$$[\text{gly}^-] = \frac{K_{a2}[\text{gly}^{\pm}]}{[H^+]} = \frac{2.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \times 0.16 \text{ mol/L}}{4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (12)$$

ゆえに, (11) 式に (9), (10), (12) 式を適用して

$$C_{Cu} = [Cu^{2+}] \left\{ 1 + 1.0 \times 10^8 (\text{mol/L})^{-1} \times 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L} + 1.0 \times 10^{15} (\text{mol/L})^{-2} \times (1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L})^2 \right\}$$

$$= [Cu^{2+}] (1 + 1.0 + 0.10) \quad (13)$$

$$= [Cu^{2+}] \times 2.1$$

$$\therefore \frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu}} = \frac{1}{2.1} \quad (14)$$

となる。以上より, グリシナト錯体を形成している Cu^{2+} は, (14) 式がグリシナト錯体を形成していない Cu^{2+} の割合であることに留意して次のように求まる。

$$\frac{[Cu(\text{gly})^+] + [Cu(\text{gly})_2]}{C_{Cu}} = 1 - \frac{[Cu^{2+}]}{C_{Cu}} = 1 - \frac{1}{2.1} = \frac{1.1}{2.1} = 52 \% \quad \dots (\text{答})$$

問 6・問 7 $C_{Cu} = 0.10$ mol/L なので (14) 式より

$$[Cu^{2+}] = \frac{C_{Cu}}{2.1} = \frac{0.10 \text{ mol/L}}{2.1} = \frac{1}{21} \text{ mol/L} \quad (15)$$

である。pH = 2.40 のとき, (13) 式と (15) 式より

$$[Cu^{2+}] : [Cu(\text{gly})^+] : [Cu(\text{gly})_2] = 1 : 1.0 : 0.10$$

$$\therefore [Cu(\text{gly})^+] = 1.0[Cu^{2+}] = \frac{1}{21} \text{ mol/L}$$

$$\therefore [Cu(\text{gly})_2] = 0.10[Cu^{2+}] = \frac{1}{210} \text{ mol/L}$$

と分かる。よって, グリシナト錯体を形成しているグリシンも含めた全濃度を C_g^{all} とすると,

$$C_g^{\text{all}} = C_g + [Cu(\text{gly})^+] + 2[Cu(\text{gly})_2] = 0.32 \text{ mol/L} + \frac{1}{21} \text{ mol/L} + 2 \times \frac{1}{210} \text{ mol/L} = 0.377 \text{ mol/L} \quad (16)$$

となり, これは pH が変化しても一定である。また, $pK_{a2} = -\log_{10} K_{a2} = -\log_{10} (2.5 \times 10^{-10}) = 10 - \log_{10} \frac{10}{4} = 9.60$, すなわち $K_{a2} = 10^{-9.60}$ mol/L であるが, pH = 9.60 のとき, $[H^+] = 10^{-9.60}$ mol/L $= 2.5 \times 10^{-10}$ mol/L なので,

$$K_{a2} = \frac{[\text{gly}^-][H^+]}{[\text{gly}^{\pm}]}$$

$$\therefore [\text{gly}^{\pm}] = [\text{gly}^-] \quad (17)$$

となっている。ここで, グリシナト錯体がすべて $[Cu(\text{gly})_2]$ であると仮定すると, (16) 式, (17) 式および $[Cu(\text{gly})_2] = 0.20$ mol/L より,

$$[\text{gly}^{\pm}] + [\text{gly}^-] = C_g^{\text{all}} - [Cu(\text{gly})_2] = (0.377 - 0.20) \text{ mol/L} = 0.177 \text{ mol/L}$$

$$\therefore [\text{gly}^-] = 8.85 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \quad (18)$$

となる。よって, (11) 式に (18) 式の結果を代入すると

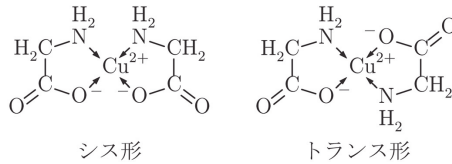
$$[Cu^{2+}] : [Cu(\text{gly})^+] : [Cu(\text{gly})_2] = 1 : K_1[\text{gly}^-] : K_1K_2[\text{gly}^-]^2 = 1 : (8.85 \times 10^6) : (7.83 \times 10^{12})$$

が得られるので, 仮定は妥当であると考えられる。

(答) $[Cu(\text{gly})_2]$

問 7 (答) 0.10 mol/L

問 8 針状結晶と鱗片状結晶は互いに幾何異性体の関係にあるグリシナト錯体で、次図のように、シス形には極性があるのに対し、トランス形は極性がないので、極性溶媒の水にシス形は溶けやすく、トランス形は溶けにくい。



(答) 上図のトランス形を参照のこと。

[II]

問 1 金属片を純水に入れると、排除された純水の質量だけ天秤の表示が小さくなる（金属片に浮力が働いていると考えてもよい）。よって、純水の密度は次のようになる。

$$\frac{(241.1 - 228.6) \text{ g}}{1.00 \text{ g/cm}^3} = 12.5 \text{ cm}^3 \quad \dots (\text{答})$$

問 2 大気中で金属片を測定した値から求める（排除した空気による浮力は無視してよい）。

$$\frac{241.1 \text{ g}}{12.5 \text{ g/cm}^3} = 19.3 \text{ g/cm}^3 \quad \dots (\text{答})$$

問 3 排除された塩化ナトリウム溶液の質量は 問 1 と同様にして求められる。

$$\frac{(241.1 - 226.2) \text{ g}}{12.5 \text{ cm}^3} = 1.19 \text{ g/cm}^3 \quad \dots (\text{答})$$

問 4 問 3 の結果を用いて、モル濃度は次のように求まる。

$$\frac{70.3 \text{ g}}{58.5 \text{ g/mol}} \div \frac{270.3 \text{ g}}{1.192 \times 10^3 \text{ g/L}} = 5.30 \text{ mol/L} \quad \dots (\text{答})$$

問 5 密度を ρ 、モル質量を M 、格子定数を a 、アボガドロ定数を N_A とすると、面心立方格子の場合、

$$\rho = \frac{4M}{N_A a^3}$$

となる。格子定数 a は原子半径 r と $\sqrt{2}a = 4r$ の関係があるので、

$$\rho = \frac{4M}{N_A (2\sqrt{2}r)^3} = \frac{\sqrt{2}M}{8N_A r^3} \propto \frac{M}{r^3}$$

と表せる。 $\frac{M}{r^3}$ を Cu, Ag, Pt, Au について計算すると、順に 3.02×10^{25} , 3.61×10^{25} , 7.24×10^{25} , 6.58×10^{25} となるので、最も密度が大きい金属は Pt、最も密度が小さい金属は Cu と分かる。また、実験に用いた金属片の密度は 問 2 より 19.3 g/cm^3 でかなり大きいので、Pt か Au と推測できる。例えば、Au で計算すると、

$$\rho = \frac{\sqrt{2}}{8N_A} \times \frac{M}{r^3} = \frac{1.41}{8 \times 6.00 \times 10^{23} / \text{mol}} \times 6.58 \times 10^{25} \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^3) = 19.3 \text{ g/cm}^3$$

となるので合っている。

(答) 最も密度が大きい金属 : Pt 最も密度が小さい金属 : Cu 実験に用いた金属片 : Au

[III]

C はフェノール, E はテレフタル酸と分かる。よって D はフタル酸, それを加熱して生成した F は無水フタル酸である。また, 操作①で A は水層に移ったので塩基性で, 一置換体であることからアニリンと分かる。操作③で D と E は水層に移り, 操作④でエーテル層に移ったのでカルボン酸と分かる。最後までエーテル層に残った B は中性で, それを還元するとアニリンになるのでニトロベンゼンと確定する。

問 1 酸性物質 : C・D・E 中性物質 : B・F 塩基性物質 : A

問 2 下線部 (1) はジアゾニウム塩の熱分解, 下線部 (2) はジアゾカップリングである。

(答)



問 3 ベンゼンを混酸でニトロ化するとニトロベンゼンが生成する。

(答) $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

問 4 (答) A : アニリン B : ニトロベンゼン C : フェノール D : フタル酸 E : テレフタル酸 F : 無水フタル酸

問 5 得られるポリエチレン系合成繊維はポリエチレンテレフタレートである。平均重合度を n とすると, 分子量は $192n$ になるので,

$$n = \frac{2.40 \times 10^4}{192} = 125 \quad \dots (\text{答})$$

となる。エステル結合の数は次のようになる。

$$2n - 1 = 2 \times 125 - 1 = 2.5 \times 10^2 \quad \dots (\text{答})$$

[IV]

問 1 (答) ア : 酢酸ビニル イ : ホルムアルデヒド ウ : アセタール エ : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}^- \end{array}$ オ : イオン カ : 浸透

問 2 (答) ビニルアルコールは不安定ですぐにアセトアルデヒドに異性化するため。

問 3 アセタール化により 2 個の $-\text{OH}$ が反応して $-\text{OCH}_2\text{O}-$ になるので, $-\text{OH}$ 1 個当たり分子量は $\frac{12.0}{2} = 6.00$ 増加する。よって, 求める割合を x とすると, 次の関係が成り立つ。

$$\frac{11.0 \text{ g}}{44.0n \text{ g/mol}} = \frac{(115 - 110) \text{ g}}{6.00xn \text{ g/mol}}$$

$$\therefore x = \frac{1}{3} = 33.3 \% \quad \dots (\text{答})$$

問 4 (解答例) 尿には電解質が含まれるので, ポリアクリル酸ナトリウム架橋体との浸透圧の差が小さくなるため。

問 5 (解答例) 嘔吐物には胃酸が含まれて酸性が強く, ポリアクリル酸ナトリウム架橋体中のカルボキシ基が遊離して電氣的反発が弱まり, 吸水能力が低下するため。

【化学 (講評)】

昨年度後期や今年度前期と同様に, 設問によって難易度に大きな差があった。時間的に完答は厳しいので, 問題の取捨選択が重要である。

[I] はグリシンの電離平衡と錯体形成の平衡を組み合わせた問題で差が付きやすい。問 2 は加水分解の計算練習をしっかりとやった人はすぐ立式できただろう。問 4 は確実に取り, 問 5 で勝負したい。問 6・問 7 はグリシンの物質収支を考えることがポイントとなるが, 時間内の解答は困難であると思われる。問 8 は解答したい。

[II] は浮力の扱いに慣れていないとやりやすいとは思いますが, 容易な問題なので物理を学習していなくても大丈夫ないだろう。ただ, 問 5 の計算は少し大変である。

[III] は平易であり, 完答は必須である。

[IV] ビニロンの合成法は押さえていると思うが, 問 3 のような計算問題をしっかりと取ること。ポリアクリル酸ナトリウムの吸水機構について学習して知っていた人は読みやすかったのではないかと。問 4・問 5 で差が付く。

[I] で 7 割, [II] で 8 割, [III] は完答, [IV] で 8 割の得点率を目指したい。全体で 75 % 程度得点できれば十分であろう。