

日本大学医学部(A方式) 化学

2020年 2月 8日実施

1

問 1 答える単位に注意すること。

$$\left(285 \times \frac{3}{5} + 1420 \times \frac{2}{5}\right) \text{ kJ/mol} = 739 \text{ kJ/mol} = 7.39 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

(答) 1 7 2 3 3 9 4 5

問 2 メタンの燃焼熱より小さい燃焼熱の気体は水素のみなので、水素は必ず用いる必要がある。水素のモル分率が $(1-x)$ 、エチレンのモル分率が x の混合気体の場合、混合気体 1 mol の燃焼で $2x$ mol の CO_2 が生成する。

$$\{285(1-x) + 1420x\} \text{ kJ/mol} = 890 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore 2x \text{ mol} = 1.066 \text{ mol}$$

次に、水素のモル分率が $(1-x)$ 、アセチレンのモル分率が x の混合気体の場合も、混合気体 1 mol の燃焼で $2x$ mol の CO_2 が生成する。

$$\{285(1-x) + 1300x\} \text{ kJ/mol} = 890 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore 2x \text{ mol} = 1.192 \text{ mol} \quad (\text{最大値})$$

(答) 5 1 6 1 7 9

問 3 1000 kJ/mol よりも小さい燃焼熱の気体は水素とメタンのみなので、これらの気体のうち一方は用いる必要がある(水素とメタンの混合気体は不適である)。水素のモル分率が $(1-x)$ 、エチレンのモル分率が x の混合気体の場合、混合気体 1 mol の燃焼で $2x$ mol の CO_2 が生成する。

$$\{285(1-x) + 1420x\} \text{ kJ/mol} = 1000 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore 2x \text{ mol} = 1.259 \text{ mol}$$

次に、水素のモル分率が $(1-x)$ 、アセチレンのモル分率が x の混合気体の場合も、混合気体 1 mol の燃焼で $2x$ mol の CO_2 が生成する。

$$\{285(1-x) + 1300x\} \text{ kJ/mol} = 1000 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore 2x \text{ mol} = 1.408 \text{ mol}$$

また、メタンのモル分率が $(1-x)$ 、エチレンのモル分率が x の混合気体の場合、混合気体 1 mol の燃焼で $\{(1-x) + 2x\} \text{ mol} = (1+x) \text{ mol}$ の CO_2 が生成する。

$$\{890(1-x) + 1420x\} \text{ kJ/mol} = 1000 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore (1+x) \text{ mol} = 1.207 \text{ mol} \quad (\text{最小値})$$

同様に、メタンのモル分率が $(1-x)$ 、アセチレンのモル分率が x の混合気体の場合も、混合気体 1 mol の燃焼で $\{(1-x) + 2x\} \text{ mol} = (1+x) \text{ mol}$ の CO_2 が生成する。

$$\{890(1-x) + 1300x\} \text{ kJ/mol} = 1000 \text{ kJ/mol}$$

$$\therefore (1+x) \text{ mol} = 1.268 \text{ mol}$$

(答) 8 1 9 2 10 1

問 1 2014 年の CO_2 の質量比が $\frac{3.5 \times 10^{13} \text{ kg}}{5.3 \times 10^{18} \text{ kg}} = 6.6 \times 10^{-6}$ である。モル分率に換算すると次のようになる。

$$\frac{3.5 \times 10^{13} \text{ kg}}{44.0 \text{ g/mol}} \div \frac{5.3 \times 10^{18} \text{ kg}}{28.8 \text{ g/mol}} = 6.6 \times 10^{-6} \times \frac{28.8}{44.0} = 4.3 \times 10^{-6}$$

問われている大気中の CO_2 のモル分率の 1 年当たりの増加量の比は、直前で求めた値に対する比である。

$$\frac{1.5 \times 10^{-6}}{4.3 \times 10^{-6}} = \left(\frac{43}{15}\right)^{-1} = 2.8^{-1}$$

(答) 11 4 12 3

問 2 表 2-1 において CO_2 の物質量が 0.0100 mol のときの P_{CO_2} の値を用いる。状態方程式より、実験 1 と実験 2 の場合、求める割合はそれぞれ次のように求まる。

$$\frac{1415 \text{ Pa} \times 10 \text{ L}}{8.31 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}} \times \frac{1}{0.0100 \text{ mol}} = 0.56$$

$$\frac{267 \text{ Pa} \times 10 \text{ L}}{8.31 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}} \times \frac{1}{0.0100 \text{ mol}} = 0.10$$

(答) 13 6 14 1

問 3 加えた CaCO_3 の物質量は $\frac{1.00 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 0.0100 \text{ mol}$ である。

● 加えた CO_2 の物質量が 0 mol のとき、表 2-1 によると、 $[\text{H}^+] = 1.39 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ であり、(3) 式の電離定数 K_2 より

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\therefore \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_2} = \frac{1.39 \times 10^{-10} \text{ mol/L}}{5.50 \times 10^{-11} \text{ mol/L}} = 2.5$$

と求まる。(4) 式の CaCO_3 の溶解度積 K_{sp} は非常に小さいので、 CaCO_3 の大部分は溶解していないと考えられる。物質収支の条件 (6) 式において $n_0 = n_{\text{CO}_2} = 0$ であり、 $n_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ は極微量で無視できるので、モル濃度に変えて次のように近似できる。

$$[\text{Ca}^{2+}] \doteq [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

(4) 式と連立して、各モル濃度が求められる。

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (2.5[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_3^{2-}])[\text{CO}_3^{2-}] = 3.5[\text{CO}_3^{2-}]^2 = 3.60 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$\therefore [\text{CO}_3^{2-}] = 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}, \quad [\text{Ca}^{2+}] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

よって、(b) が n_{Ca} であると考えられる (近い値の (a) はこの後 0.020 mol まで増加するが、 $n_{\text{Ca}} \leq 0.010 \text{ mol}$ である)。上記の値からも分かるように (a) は n_{HCO_3} 、(e) が n_{CO_3} である。

● 次に、加えた CO_2 の物質量が大きいほど水溶液の pH は小さくなるはずである。それに伴い、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ は単調減少していくので (e) は確かに n_{CO_3} である。また、(a) が n_{HCO_3} であり、pH の低下とともに増加する。 CO_2 を過剰にすると $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の反応により CaCO_3 が溶解する。よって、0.010 mol で飽和する (b) はこのことから n_{Ca} と考えられる。これがほぼ飽和に近い 0.013 mol の CO_2 を加えた場合で検証する。表 2-1 によると、このとき $P_{\text{CO}_2} = 462 \text{ Pa}$ 、 $[\text{H}^+] = 2.94 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ である。(1) 式より

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.96 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}) \times 462 \text{ Pa} = 1.36 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

と求まる。(2) 式の電離定数 K_1 より

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\therefore [\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} = \frac{4.20 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 1.36 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{2.94 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} = 1.94 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

となる。同様にして

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{5.50 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \times 1.94 \times 10^{-3} \text{ mol/L}}{2.94 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} = 3.62 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

が得られ、(4) 式より $[\text{Ca}^{2+}]$ も求まる。

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{3.60 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2}{3.62 \times 10^{-6} \text{ mol/L}} = 9.94 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(1) 式より

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2.96 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}) \times P_{\text{CO}_2}$$

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{10 \text{ L}} = 2.96 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}) \times \frac{n_{\text{CO}_2} \times 8.31 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times 300 \text{ K}}{10 \text{ L}}$$

$$\therefore n_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0.737n_{\text{CO}_2}$$

の関係があり、加えた CO_2 の物質量が大きいほど $n_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ も n_{CO_2} も大きくなると考えられるので、値の大きい (c) の方が n_{CO_2} 、値の小さい (d) の方が $n_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ と分かる。

(答) 15 6 16 3 17 0 18 9 19 4

問 4 前問の考察から分かるように n_{CO_2} は増加傾向である。しかし、加えた CO_2 の物質量が小さいうちは pH が大きく、図 2-1 を見ても分かるように P_{CO_2} の増加が CaCO_3 の存在により抑制される。しかし、十分に大きくなると、加えた CO_2 の物質量に応じて n_{CO_2} が増加するようになる。

(答) 20 3

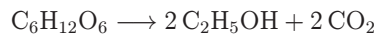
3

問 1 アミロースを構成する単糖は α -D-グルコースである。1 位の $-\text{OH}$ がアキシアル位（環に対して垂直な方向）になっているものが α -アノマーである (1) ~ (3) が該当する)。ハース式との対応を考えると、(3) と分かる。なお、(1) と (2) は α -L-グルコース、(4) と (5) は β -L-グルコース、(6) は β -D-グルコースである。また、求めるエタノールの質量は次のように計算できる。

$$\frac{32.4 \text{ g}}{162n \text{ g/mol}} \times n \times 2 \times 46.0 \text{ g/mol} = 18.4 \text{ g}$$

(答) 21 3 22 1 23 8 24 4

問 2 アルコール発酵の化学反応式は次の通りである。



水溶液の質量の減少量 13.2 g は生成した CO_2 の質量であり、pH を 1 にしたのは水溶液から完全に CO_2 を揮発させるためである。よって、求める割合は次のようになる。

$$\frac{\frac{13.2 \text{ g}}{44.0 \text{ g/mol}} \times \frac{1}{2}}{\frac{32.4 \text{ g}}{162n \text{ g/mol}} \times n} \times 100 \% = 75.0 \%$$

(答) 27 7 26 5 27 0

4

問 1 化合物 A の分子量を M とすると、中和滴定の結果より次のように求まる。

$$\frac{288 \text{ mg}}{M \text{ g/mol}} \times 2 \text{ 価} = 0.200 \text{ mol/L} \times 18.0 \text{ mL} \times 1 \text{ 価}$$

$$\therefore M = 160$$

(答) 28 4

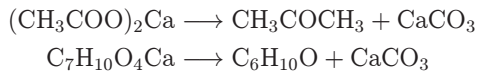
問 2 化合物 B の燃焼により生じた CO_2 と H_2O の物質量は、それぞれ

$$\frac{132 \text{ mg}}{44.0 \text{ g/mol}} = 3.00 \text{ mmol}, \quad \frac{45.0 \text{ mg}}{18.0 \text{ g/mol}} = 2.50 \text{ mmol}$$

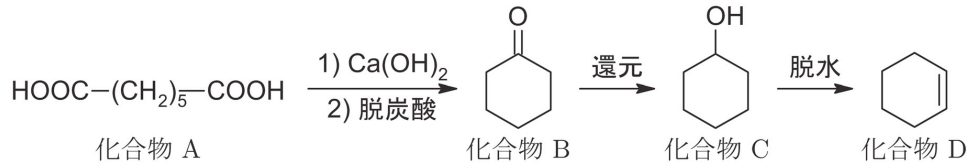
なので、化合物 B の分子式は $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_x$ か $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_x$ かに絞られる (x は自然数)。ただ、化合物 B は化合物 A (分子量 160) のカルシウム塩を脱炭酸して得た化合物であることを考えると前者の方と決まる (問 4 の選択肢も参考になる)。燃焼に用いた化合物 B は $3.00 \text{ mmol} \times \frac{1}{6} = 0.500 \text{ mmol}$ で、これが 49.0 mg であることから分子量が 98.0 と分かり、分子式が $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ と確定する。

(答) 29 3

問 3 化合物 A のカルシウム塩の脱炭酸反応は、酢酸カルシウムの乾留によりアセトンを得る反応を参考にすると分かりやすい。



よって、化合物 A は分子式が $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ のジカルボン酸である。これが分子内で脱炭酸したので、化合物 B は環状構造を有するケトンである。化合物 C は環状構造を有する第 2 級アルコール、化合物 D はシクロアルケンである。問題文の条件より、化合物 A ~ D は全て炭素鎖の枝分かれを持たないことが分かる。



(答) 30 ① 31 ④ 32 ③ 33 ⑤ 34 ⑦

問 4 化合物 B (分子式 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) を硝酸で酸化して得た直鎖状のジカルボン酸 E の分子式は $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ であり、アジピン酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ である。これとヘキサメチレンジアミン $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ を縮合重合させるとナイロン 66 が得られる。

(答) 35 ③ 36 ⑤

【化学 (講評)】

昨年度までより大問が 1 つ減って 4 題となった。また、マーク数は 2017 年度が 59, 2018 年度が 38, 2019 年度が 44, 本年度が 36 と変動がある。設問数はこれまでよりも減少し、配点の高い設問の数が多くなった可能性がある。本質的な理解と確実な計算力を必要とする問題が含まれ、学習内容に習熟していないと高得点は望めない。

- 1 熱化学と燃焼反応の量的関係に関する問題で難しくはないが、計算に時間がかかる。的確に混合する気体を選択できたかがポイントである。
- 2 非常に気合いの入った問題であり、長いリード文から必要な情報を探し出して利用する力が欠かせない。問 2 までは比較的やりやすいが、問 3 以降は定量的に解くのは非常に難しく、時間的にも無理であるから、解答する場合には本解説のように半定量的にやって解答を絞っていくとよい (それでも時間が足りない)。
- 3 グルコースの構造とアミロースの加水分解とグルコースのアルコール発酵の計算で、最も平易である。ただ、糖類のハース式、フィッシャーの投影式、いす形表示の対応関係をやったことがないと戸惑うだろう。YMS では通常授業などで詳しく扱っている！
- 4 有機化合物の構造決定で典型的とはいえるが、脱炭酸反応を読み解けるかがカギであった。後の設間を見て構造を推測することも可能なので、要領よく解いてほしい。

最低でも問題 1 の 問 2 まで、問題 2 も 問 2 まで、3 の全部は取っておきたい。その上で、4 の構造決定がうまく行けば全問正解可能だろう。ここで大きな得点差が付く可能性が高い。以上を勘案すると、70% の得点率を目標にしたい。

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 YMS ☎03-3370-0410 まで

☎ 03-3370-0410

受付時間 8~20時 土日祝可
<https://yms.ne.jp/>
 東京都渋谷区代々木 1-37-14



☎ 0120-146-156

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