

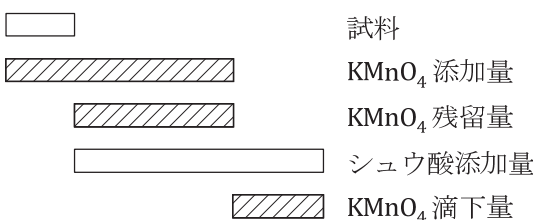
慶應義塾大学医学部 化学

2024年 2月19日実施

【化学（解答）】

I

1. ア デオキシリボース イ リン酸 ウ 水素 エ 配位
 オ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ カ 電離 キ 緩衝

2. (1) 

【理由】

シュウ酸を滴下すると、終点における色の変化が見えづらく、滴下量に誤差が生じるので、図のように、有機物を含む試料水に硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を加え、加熱して有機物等を酸化した後、残った過マンガン酸カリウムに対して過剰量のシュウ酸水溶液を加える。ここに硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下して、淡い赤色が消えなくなった時点を終点とする。

- (2) 塩化物イオンが過マンガン酸カリウムに酸化されるので、過マンガン酸カリウムの総量およびCODの値が大きくなる。
- (3) (i) $2\text{MnO}_4^- + 5(\text{COOH})_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10\text{CO}_2$
 (ii) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$
 (iii) 1) 【解説】用いた KMnO_4 の全量から $(\text{COOH})_2$ と反応した量を差し引いたものが試料水中の有機物等の酸化に使われた KMnO_4 である。

【導出過程】

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 20 \times 10^{-3} \text{ L} - 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 10 \times 10^{-3} \text{ L} \times \frac{2}{5}$$

$$= 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

- 2) 【解説】 MnO_4^- と(ii)の O_2 の半反応式を比較する。試料水の体積で割るのを忘れないこと。

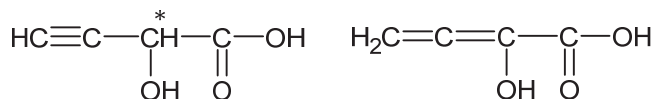
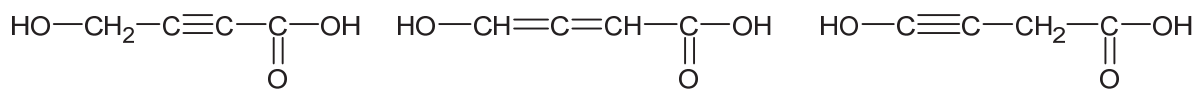
【導出過程】

$$\text{COD} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \frac{5}{4} \times 32 \times 10^3 \text{ mg/mol} \times \frac{1}{40 \times 10^{-3} \text{ L}} = 12 \text{ mg/L}$$

II

1. 【解説】

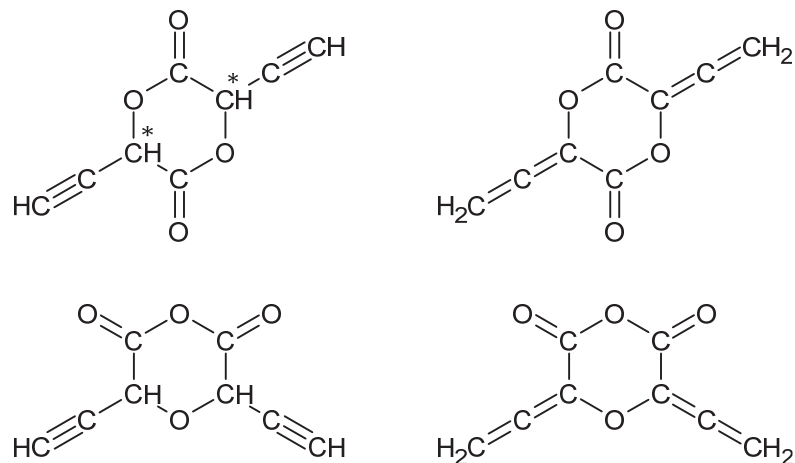
A は分子式 $C_4H_4O_3$ (不飽和度 3) で直鎖状であり, カルボキシ基 (不飽和度 2), ヒドロキシ基を持つが過酸化物の構造は持たないので, 酪酸の骨格 $C-C-C-COOH$ に $C\equiv C$ を 1 つ入れた構造, および $C=C=C$ を 1 つ入れた構造をまず考えるとよい。それに $-OH$ を 1 つ結合させる。ここで, 題意より不飽和結合に直接 $-OH$ を結合させた構造も考える必要があるので, 以下の 5 種類の化合物が考えられる (便宜上, 順に $A_1 \sim A_5$ とする)。



【解答】 5 種類, 上記の構造式のうち 1 つを記す。

【解説】

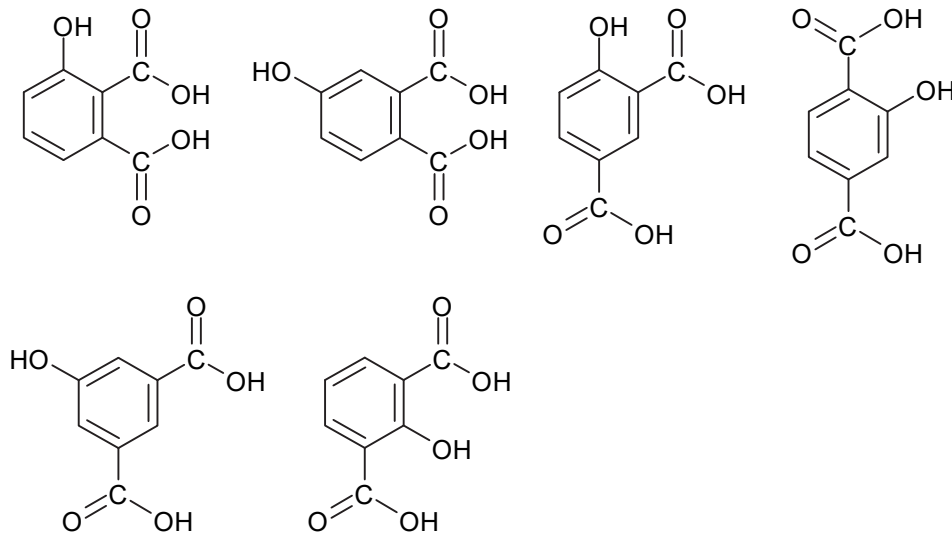
B は分子式 $C_8H_4O_4$ (不飽和度 7) で六員環を持ち, 過酸化物の構造は持たない。上記 A に示したものの 1 つが B' で, それが二量体となったものが B であることから, A にあるカルボキシ基とヒドロキシ基が脱水縮合に関わっていると考えられる。六員環ができる可能性があるのは, カルボキシ基が結合している炭素原子にヒドロキシ基が結合している A_4 と A_5 である。次図において, エステル結合が 2 つ生成しているのは上の 2 個である。なお, カルボキシ基どうしとヒドロキシ基どうしでそれぞれ酸無水物の構造, エーテル結合が生成する可能性も排除できない (下の 2 個)。



【解答】 4 種類, 上記の構造式のうち 1 つを記す。

【解説】

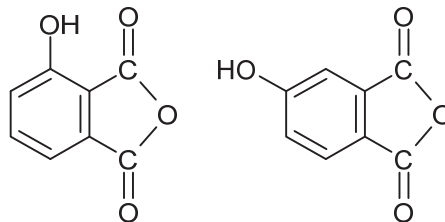
Cは分子式 $C_8H_6O_5$ (不飽和度 6) でベンゼン環およびカルボキシ基 2 個を持つことから, ベンゼン環に $-COOH$ 2 個と $-OH$ 1 個を結合させたものを考えればよい。(便宜上, 順に $C_1 \sim C_6$ とする)。



【解答】 6 種類, 上記の構造式のうち 1 つを記す。

【解説】

D は C のいずれかが分子内脱水して生成する酸無水物と考えられるので, D' は C_1 か C_2 である。



【解答】 2 種類, 上記の構造式のうち 1 つを記す。

2. (1)

$$x \text{ mg} = w \text{ mg} \times \frac{4.00}{164} = \frac{w}{41} \text{ mg} \quad \left(x \text{ mg} = y \text{ mg} \times \frac{2.00}{18.0} = \frac{y}{9} \text{ mg} \text{ も考えられる} \right)$$

(2) 【解説】 $C_8H_4O_4 + 7O_2 \rightarrow 8CO_2 + 2H_2O$

$$x \text{ mg} = \frac{w \text{ mg}}{164 \text{ g/mol}} \times 8 \times 44.0 \text{ g/mol} = \frac{88}{41} w \text{ mg}$$

$$y \text{ mg} = \frac{w \text{ mg}}{164 \text{ g/mol}} \times 2 \times 18.0 \text{ g/mol} = \frac{9}{41} w \text{ mg}$$

$w = 20.5$ を代入して $x = 44$, $y = 4.5$ を得る。 $CO_2 : 44.0 \text{ mg}$, $H_2O : 4.5 \text{ mg}$

(3) 【解説】 $2C_4H_4O_3 + 7O_2 \rightarrow 8CO_2 + 4H_2O$

$$x \text{ mg} = \frac{w \text{ mg}}{100 \text{ g/mol}} \times \frac{8}{2} \times 44.0 \text{ g/mol} = \frac{176}{100} w \text{ mg}$$

$$y \text{ mg} = \frac{w \text{ mg}}{100 \text{ g/mol}} \times \frac{4}{2} \times 18.0 \text{ g/mol} = \frac{36}{100} w \text{ mg}$$

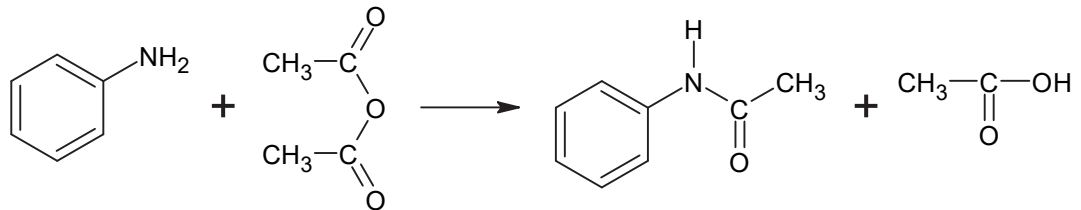
$$\therefore x : y = 176 : 36 = \underline{44 : 9}$$

- (4) 【解説】 A と B のモル比を $k : (1 - k)$ とする。化学反応式の係数比を考慮して、完全燃焼により生成する CO_2 と H_2O のモル比は次のように求められる。

$$\{4k + 8(1 - k)\} : \{2k + 2(1 - k)\} = \frac{308}{44.0} : \frac{45}{18.0}$$

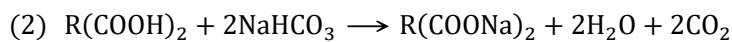
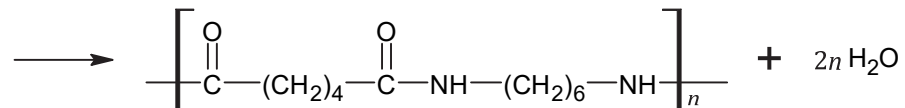
$$\therefore k = 0.60 = \underline{60\%}$$

3. 反応式：



化合物名：アセトアニリド

4. (1) $n \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + n \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$



III

1. 【解説】 問題文のように膨張率が $1/266$ だと気体を冷却して体積が 0 になる温度は -266°C となるが、現在ではこれが -273°C (正確には -273.15°C) であると知られている。気体を 100°C から 0°C に冷却すると、気体の体積は $V(1 + y)$ から V_0 に減少するので、膨張率 k は

$$k = \frac{V(1 + y) - V_0}{(100 - 0)^\circ\text{C}} \times \frac{1}{V_0} = \frac{V(1 + y) - V_0}{100V_0} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

と表せる (問題文では膨張率の単位が明示されていないが、 1°C の温度上昇による体積増加の 0°C において占める体積に対する比と読み取れるので $^\circ\text{C}^{-1}$ と考えられる)。上式で $y = 0$ とすると k の値は減少するので、膨張率 k を過小に評価することになる。

【解答】 ア 273 イ 過小 ウ 分子間力 A $\frac{V(1 + y) - V_0}{100V_0}$

2. フラスコ内外の水銀面をそろえる。
 3. 【解説】 温度が下がると水の蒸気圧は減少するが、全圧は一定なので気体試料の分圧は増加する。同温で比較するとボイルの法則から体積がより減少したことになり、膨張率 k が過大に評価されたことになる。

【解答】 温度変化による水蒸気圧の変化を無視できないから、温度が下がると空気の分圧が大きくなり、体積がより小さく見積もられ、膨張率が大きくなる。

4. (1) 【解説】 O_3 , SO_2 , ClO_2 の分子量は順に 48.0, 64.1, 67.5 であり、真ん中の原子と O 原子との電気陰性度の差もこの順に大きくなっていくので、沸点もこの大小関係と同じになると考えられる。しかし、 NO_2 は分子量 46.0 で、N と Cl の電気陰性度は同程度であることを考えると沸点の大小関係をうまく説明できない。 NO_2 は沸点付近でも半数程度が二量体である N_2O_4 を形成しており、見かけの分子量が増加したことが原因と思われる。

【解答】二酸化窒素は一部が二量体になっており、平均分子量が大きいから沸点も高い。それ以外は分子量の差が小さいので、極性が大きいほど分子間力が大きくなるから。

- (2) ① $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2$
 ② $NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$
 ③ $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 12C + 11H_2O$
 ④ $Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$
 ⑤ $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$ ○

- (3) ④ $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$

- (4) 【解説】S 原子に着目すると、 FeS_2 1 mol からは SO_2 2 mol が生成することが分かる。そのうちの 80% が H_2SO_4 に変換される。

【導出過程】求める質量を x kg とすると、 H_2SO_4 の物質量について次式が成立する。

$$\frac{x \text{ kg}}{120.1 \text{ g/mol}} \times 2 \times 0.80 = 1.0 \text{ L} \times 1.83 \text{ g/mL} \times \frac{96}{100} \times \frac{1}{98.1 \text{ g/mol}}$$

$$\therefore x \text{ kg} = \underline{1.3 \text{ kg}}$$

【化学（講評）】

昨年よりは易化した。Ⅲは例年通りに歴史的な実験だが、問題文が読み取りにくい。有機化合物の異性体も数え落としがあったであろう。他は例年なみかそれ以上に平易なので、受験生のレベルを考えると、80% 強は必要であろう。

聖マリアンナ医科大学[後期]模試

科目 英/数/化/生/物 申込締切 2月20日(火) 20:00

会場 東京/大阪/福岡

締切間近

2.23(金)

対象 高3生・高卒生対象

料金 6,600円(税別)



※内容は変更になる場合がございます。最新の情報はホームページよりご確認ください。

医大別直前講習会

後期・Ⅱ期

- 聖マリアンナ医科大学
- 日本大学
- 埼玉医科大学
- 昭和大学
- 日本医科大学

受付中



◆各講座の時間割・受講料・会場についてはHPでご確認ください。↗

本解答速報の内容に関するお問合せは



03-3370-0410 <https://yms.ne.jp/>
 東京都渋谷区代々木1-37-14

医学部進学予備校

メビオ

0120-146-156
<https://www.mebio.co.jp/>

医学部専門予備校

英進館メビオ 福岡校

0120-192-215
<https://www.mebio-eishinkan.com/>

メルマガ登録または LINE 友だち追加で全科目を閲覧

メルマガ登録



LINE 登録

