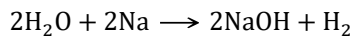
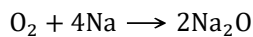
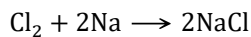
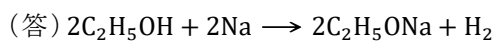


日本医科大学(後期) 化学

2025年 2月 28日実施

[I]

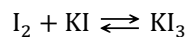
問 1 ナトリウムはイオン化傾向が大きい金属の単体なので、酸化還元反応において還元剤として働く。エタノールや水のようにヒドロキシ基 $-OH$ を持つ物質と反応すると水素が発生する。また、塩素や酸素の単体は酸化剤として働くのでナトリウムと容易に反応する。



問 2 (1) 「ヨードチンキ」には、添加剤としてヨウ化カリウムやエタノールが加えられている。

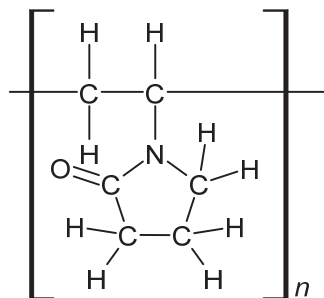
(答) ヨウ化カリウム

(2) (答) ヨウ素 I_2 は無極性分子で極性溶媒の水にほとんど溶けないが、ヨウ化カリウム水溶液には三ヨウ化物イオン I_3^- を生じて溶解する。



(3) 与えられた単量体のビニルピロリドンを付加重合させて生成したものがポリビニルピロリドンである。うがい薬として有名な「イソジン」にはポピドンヨードが含まれるが、これはポリビニルピロリドンにヨウ素が結合した複合体のことである。なお、「ポピドン」は「ポリビニルピロリドン」の略に由来する名称である。

(答)



問 3 (1)および(2)より

$$K_1K_2 = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \times 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$$

となるので次の(3)が得られる。

$$[S^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} \times [H_2S] = \frac{1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2}{[H^+]^2} \times [H_2S]$$

空欄に入れられるものは「適した式、数値または語句」という指定なので、どちらの表現でも可と考えられる。

$[H_2S] = 0.10 \text{ mol/L}$ で保っているとき、(3)より

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2}{[S^{2-}]} \times [H_2S]} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-22} (\text{mol/L})^3}{[S^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L}}{\sqrt{\frac{[S^{2-}]}{\text{mol/L}}}}$$

と表せる。

ZnS(白色)が沈殿し始めるとき、ZnSは飽和になるので

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}(\text{ZnS})}{[Zn^{2+}]} = \frac{2.0 \times 10^{-18} (\text{mol/L})^2}{2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

となっている。このときの pH は次のようになる。

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-11}}{\sqrt{1.0 \times 10^{-14}}} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

∴ pH = 4.0 (対数は小数部分が有効数字を表すので本来は 4.00)

CdS(黄色)についても同様に求められる。

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}(\text{CdS})}{[Cd^{2+}]} = \frac{2.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^2}{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1.0 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

$$[H^+] = \frac{1.0 \times 10^{-11}}{\sqrt{1.0 \times 10^{-17}}} \text{ mol/L} = 1.0 \times 10^{-2.5} \text{ mol/L}$$

∴ pH = 2.5 (対数は小数部分が有効数字を表すので本来は 2.50)

ZnS が沈殿し始めるとき、 $[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$ であるから、

$$[Cd^{2+}] = \frac{K_{sp}(\text{CdS})}{[S^{2-}]} = \frac{2.0 \times 10^{-20} (\text{mol/L})^2}{1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

となっている。よって、溶液中に残っている Cd^{2+} の割合は次のようになる。

$$\frac{2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}}{2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} \times 100\% = 0.10\%$$

(答)ア: K_1K_2 (または 1.0×10^{-21}) イ: $[H^+]^2$ ウ: 4.0 (または 4.00) エ: 白

オ: 2.5 (または 2.50) カ: 黄 キ: 0.10

[II]

問 1 [1]

イオン化エネルギーは、気体原子が電子を放出して陽イオンになるときに必要なエネルギーであり、イオン化エネルギーが小さい原子ほど陽イオンになりやすい。イオン化傾向(単体が水溶液中で水和陽イオンになりやすい性質のこと)と混同しないように注意が必要である。

金属結晶の原子配列のうち、[イ]は体心立方格子、[ウ]は面心立方格子である。他には六方最密構造などがある。問題文にある通り、Cuの金属結晶は面心立方格子であり、その空間充填率は最密充填構造なので

$$\frac{\sqrt{2}}{6} \pi = \frac{1.41}{6} \times 3.14 = 0.737 = 73.7 \%$$

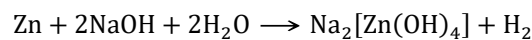
である。また、密度は次のように計算できる。

$$\frac{4 \text{ 個} \times 64.0 \text{ g/mol}}{6.00 \times 10^{23} \text{ 個/mol} \times (3.6 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 9.14 \text{ g/cm}^3$$

[2]

結晶は構成原子が規則正しく配列しているが、構成粒子が不規則に並んでいる固体をアモルファスあるいは非晶質という。アモルファス合金は通常の合金(結晶性合金)とは異なる性質を持ち、強くて非常に硬く、腐食しにくいなどの特徴を持つ。

亜鉛は両性金属のため、強塩基性の水酸化ナトリウム水溶液と反応する。この反応は、加熱しないと進みにくい。反応式は



となる。この実験では、亜鉛が完全に溶解せず、懸濁液として残ることがある。亜鉛粉末が銅片と接触すると、次のような局部電池が形成される。



これらは互いに逆反応の関係にある。そのため、全体としては変化がないが、亜鉛の位置は移動している。これは銅の電解精練における陽極と陰極の関係に似ている。結果として、銅板の表面に亜鉛の薄膜が形成され、銅板を亜鉛めっきしたことに相当する。

亜鉛めっきした銅板をゆっくり加熱すると、融解して合金である黄銅(真ちゅう)が生成し、金色に変化する。この一連の実験では、銅の表面が銀色から金色へと変化するため、視覚的にも興味深い現象である。

さらに、表 1 の [B] はステンレス鋼であり、一般的なものでは Fe が約 70%、Cr が約 20%、Ni が約 10% 含まれる。文脈から [セ] はイオン化傾向を指していると推測できる。イオン化傾向は Fe よりも Ni の方が小さいため、Ni は [シ] に当てはまらない。「ステンレス鋼はその表面が [シ] の酸化物の被膜に覆われて内部が保護される」と記述されていることから、[シ] は Cr と考えられる。なお、イオン化傾向は Cr、Fe、Ni の順に大きいですが、この順を知らなくても、上記のように解答できる。このように、酸化被膜によって内部が保護されている状態を不動態という。

(答)ア:イオン化エネルギー イ:体心立方 ウ:面心立方 エ:74 オ:9.1

カ:アモルファス キ:NaOH ク:Na₂[Zn(OH)₄] ケ:H₂ コ:電子 サ:めっき

シ:Cr ス:Fe セ:イオン化傾向 ソ:不動態

問 2 チタン合金は、高い生体適合性と優れた耐食性を持ち、軽量かつ高強度なため、医療分野で広く利用されている。主な用途として、人工関節、歯科インプラント、骨接合材料、心血管系医療機器、医療器具・手術器具などがある。これらは総称して「医療用インプラント」と呼ばれる。

表 1 の C は超伝導合金であり、これまでに多くの超伝導材料が発見されている。医療用途としては、MRI(磁気共鳴画像装置)に用いられる超伝導磁石がある。MRIの強力な磁場は、電気抵抗がゼロの状態では電流が流れ続ける超伝導磁石によって発生する。このため、電力損失なく安定した磁場を作り出せる。

(答)A:真ちゆう(または黄銅) B:ステンレス鋼 C:超伝導合金 D:医療用インプラント

E: MRI 用超伝導磁石

問 3 金属内には自由電子が存在し、これが金属の様々な特性を生み出している。電気伝導性は、自由電子が電場によって移動し電流を流すために生じる。熱伝導性は、自由電子が熱エネルギーを運ぶことで、効率よく熱が伝わる現象である。金属光沢は、自由電子が光を吸収し再放出することで光を反射するために現れる。展性や延性は、自由電子がイオン間の結び付きを柔軟に保ち、外力が加わっても破壊されにくいことによる。

(答)電気伝導性、熱伝導性、金属光沢、展性、延性

問 4 希硫酸中では水素イオン H⁺ の濃度が高いため、電子を受け取る反応として H⁺ の還元が優先される。これにより、亜鉛イオン Zn²⁺ の還元による亜鉛めっきが起こりにくくなる。一方、水酸化ナトリウム水溶液では H⁺ がほとんど存在せず、Zn²⁺ の還元が優勢となる。そのため、Zn²⁺ が銅表面で還元され、亜鉛めっきが進行しやすい。よって、水酸化ナトリウム水溶液の代わりに希硫酸を用いると、めっき反応は起こりにくくなる。

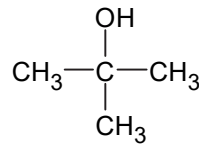
(答)起こりにくくなる

理由:水素イオン濃度が大きいと、亜鉛イオンの還元よりも水素イオンの還元の方が優勢となり、めっきされにくくなる。

[Ⅲ]

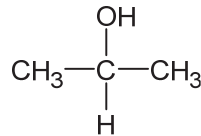
問 1 アセトン CH_3COCH_3 はケトンであるから, (2)で R, R', R'' を全て CH_3 にすればよい。

(答)



問 2 アセトン CH_3COCH_3 はケトンであるから, (4)で R および R' をともに CH_3 にすればよい。

(答)

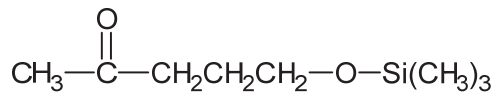


問 3 化合物 **C** にはヒドロキシ基 $-\text{OH}$ が含まれており, グリニャール試薬 CH_3MgCl を加えると, (3)にあるように, まずこの $-\text{OH}$ と反応する。このとき, グリニャール試薬は $-\text{OH}$ から H^+ を奪ってメタン CH_3-H を発生させるため, 意図したカルボニル基 $\text{C}=\text{O}$ への反応は起こらない。(3)のすぐ上に, (2)よりも(3)の方が圧倒的に速いという記述があることが根拠である。結果として, 化合物 **C** の $\text{C}=\text{O}$ には CH_3MgCl が付加せず, 化合物 **C** の構造自体は変化しない。したがって, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ は生成しない。

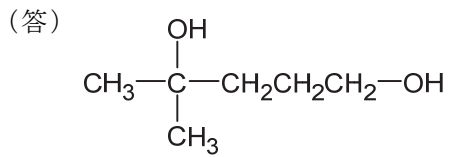
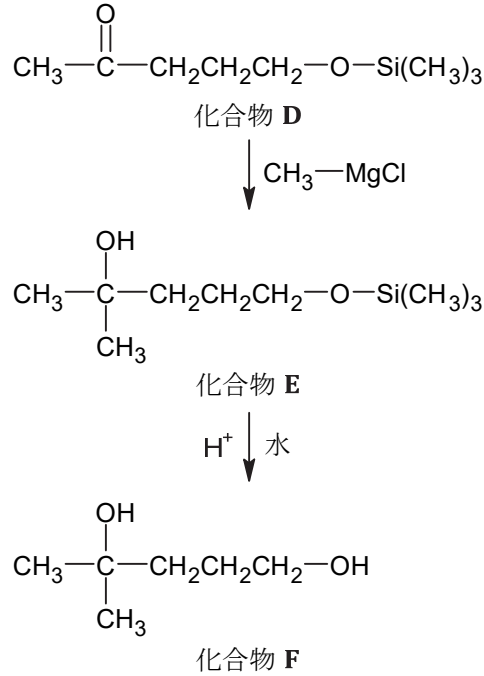
(答) 化合物 **C** のヒドロキシ基と CH_3-MgCl が優先的に反応し CH_4 が発生するが, 化合物 **C** は変化しないため。

問 4 化合物 **C** ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) は $-\text{OH}$ を有するので, (8)で R を $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ にすればよい。

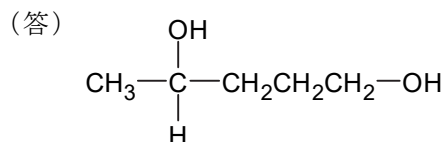
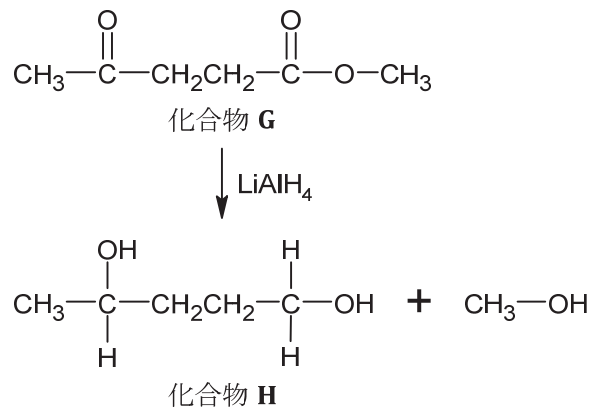
(答)



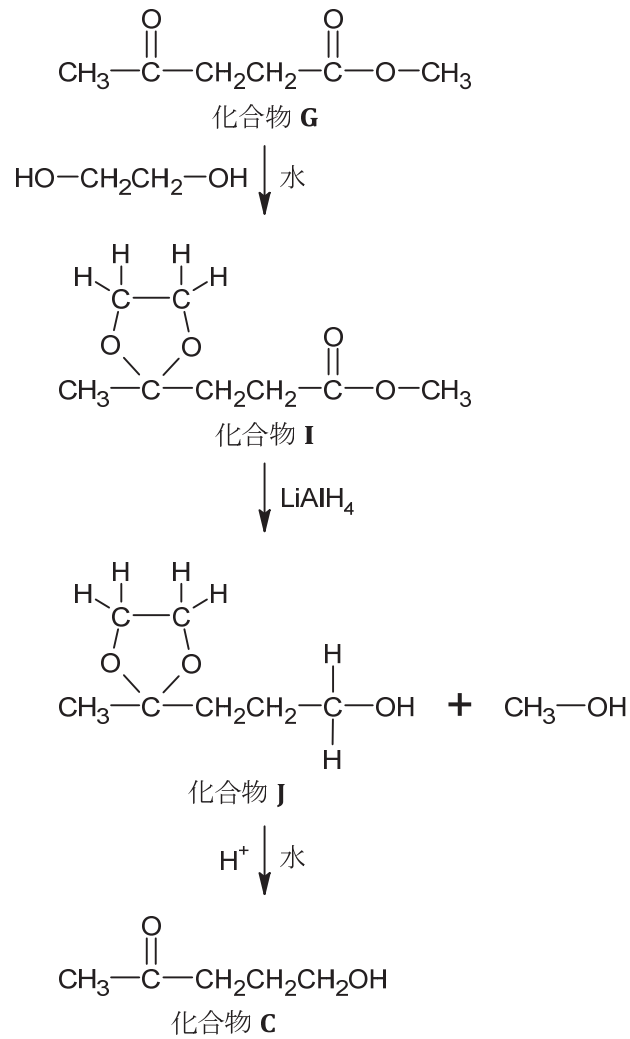
問 5 化合物 **D** は化合物 **C** とは異なり、ヒドロキシ基が保護されているので、グリニャール試薬 CH_3MgCl はカルボニル基と反応する。すなわち、(2)で R および R' をともに CH_3 、R'' を $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ にすればよい。生成した化合物 **E** を、(9)の脱保護によりヒドロキシ基を再生させると化合物 **F** が得られる。



問 6 化合物 **G** はカルボニル基とエステル結合を両方持つので、それぞれ(4)と(5)を参照して次のように反応することが分かる。



問 7 化合物 **G** にいきなり LiAlH_4 を作用させると、(4)式のようにカルボニル基、(5)式のようにエステル結合がともに反応してしまう。そこで、(6)式のようにカルボニル基を保護してから LiAlH_4 を作用させ、(7)式で脱保護をして化合物 **C** が得られる。



(答) 第 1 段階:(6) 第 2 段階:(5) 第 3 段階:(7)

[IV]

問 1 ナフタレン、*p*-ジクロロベンゼン、カンフルは防虫剤として使用され、いずれも昇華しやすい性質を持つ。これらの防虫成分は気体となった後、空気中に拡散しながら下方へ移動するため、収納した衣類の上部に設置するのが効果的である。もし下部に置くと、防虫成分が十分に広がらず、上部の衣類に効果が及びにくくなる。特に、*p*-ジクロロベンゼンは昇華速度が速いため、適切な配置が重要である。したがって、防虫剤は収納の上部に置くことで、防虫効果を最大限に発揮できる。

(答) 化学的性質: 昇華性

理由: 昇華して生じた気体の密度が空気の密度より大きいため。

問 2 飽和食塩水の密度を求めると

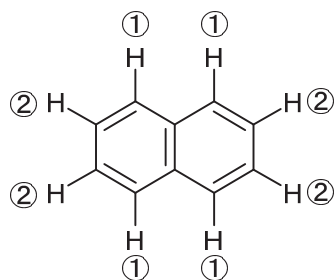
$$\frac{100 \text{ g}}{100 \text{ cm}^3 \times \frac{26.4 \text{ g}}{31.7 \text{ g}}} = 1.20 \text{ g/cm}^3$$

となる。固体であるナフタレン、*p*-ジクロロベンゼン、カンフルと、水および飽和食塩水の密度を比較すると、密度の大きい順に *p*-ジクロロベンゼン > 飽和食塩水 > ナフタレン > 水 > カンフルとなる。この密度差を利用し、まず水に入れて浮いたものがカンフルであり、沈んだもののうち、飽和食塩水に入れて浮いたものがナフタレン、沈んだものが *p*-ジクロロベンゼンと判別できる。このように、液体の密度を利用して固体を識別する方法を浮上密度試験という。

(答) 飽和食塩水の密度は 1.20 g/cm^3 と求められる。密度の大きい順に、*p*-ジクロロベンゼン、飽和食塩水、ナフタレン、水、カンフルとなる。まず、水に入れて浮いたものがカンフルであり、他は沈む。次に、沈んだ二つを飽和食塩水に入れると、ナフタレンが浮き、*p*-ジクロロベンゼンが沈む。

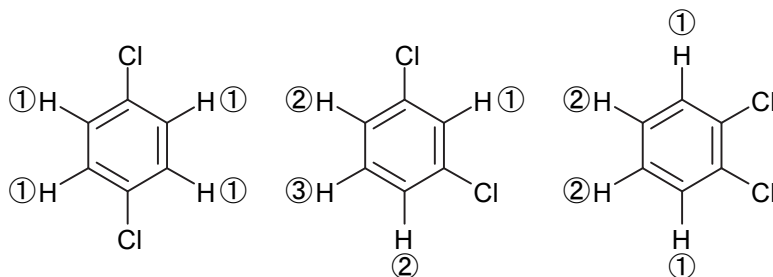
問 3 ナフタレンには、次図に示すように 2 種類の水素原子がある。

(答)



問 4 問 3 と同様に考えると, *p*-ジクロロベンゼン, *m*-ジクロロベンゼン, *o*-ジクロロベンゼンには, それぞれ 1, 3, 2 種類の水素原子がある。

(答)

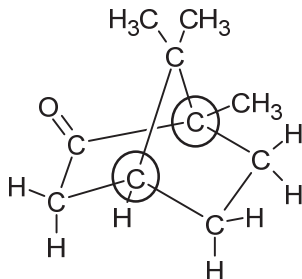


問 5 化合物 **A** にはエステル結合が含まれており(左上の部分), これを加水分解すると, エステルが分解されて化合物 **B** でヒドロキシ基が生成し, 同時に酢酸 CH_3COOH も生じる。与えられた構造式から, 化合物 **B** の分子式は $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ であり, カンフルの分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ と比べて水素原子が 2 個少ないことから, 第 2 段階の反応では酸化が起こったと考えられる。この反応で酸化されるのは第二級ヒドロキシ基のみであり, 酸化によってカルボニル基へと変化する。これにより, カンフルが得られることが分かる。

(答)ア:加水分解 イ:酢酸 ウ:酸化

問 6 カンフルには次図のように 2 個の不斉炭素原子が存在する。

(答)



問 7 求める化合物 **A** の質量を x g とする。

$$\frac{x \text{ g}}{196 \text{ g/mol}} \times \frac{70}{100} \times \frac{70}{100} = \frac{7.6 \text{ g}}{152 \text{ g/mol}}$$

$$\therefore x \text{ g} = 20 \text{ g}$$

【講評】

昨年度と同様, 大問 4 題構成であった。難易度は例年並みで, 今年度の前期試験よりは難しかった。特に, 合金や医療用途に関する知識が深く問われたため, 得点に差が付いた可能性がある。[II]の「銅板の亜鉛めっき→黄銅の生成」は, **YMS** 選択講座『化学論理 PIL』で扱った実験と完全に一致しており, さらに水溶液の液性の違いによる反応性の違いについても議論していたため, まさに大的中! [III]は読解力と思考力を要する良問であり, しっかり復習してほしい。目標得点率は 70% 程度としたい。

本解答速報の内容に関するお問合せは

メルマガ登録または LINE 友だち追加で全科目を閲覧

