

解答速報は **YMS WEB** にも掲載しています! <http://www.yms.ne.jp/>

### 【化学 (解答)】

#### I

問 (1) (a) (答)  $K^+ < Cl^- < S^{2-}$ , 理由: 電子配置は同じであるが, 陽子が多いイオンほど周囲の電子を強く引き付けるためイオン半径が小さくなる。

(b) 格子定数を  $a$  とすると, 第 1 ~ 4 近接のイオンまでの距離は, 順に  $\frac{1}{2}a$ ,  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ ,  $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ,  $a$  となる。第 1 近接は正八面体の頂点と中心の関係で配位数 6, 第 2 近接は面心立方格子の配置で配位数 12, 第 3 近接は立方体の頂点と中心の関係で配位数 8, 第 4 近接は単純立方格子の配置で配位数 6 である。

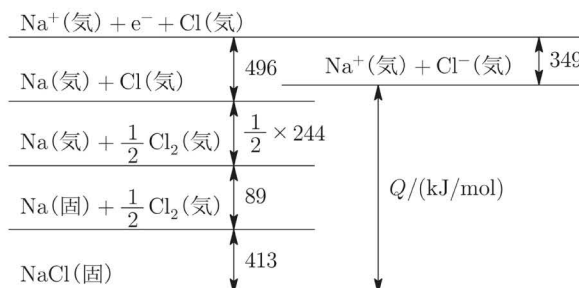
(答) ア: 6    イ: 12    ウ: 8    エ: 6

(c)  $r^+ = 0.12 \text{ nm}$ ,  $r^- = 0.17 \text{ nm}$  と置く。格子定数は  $a = 2(r^+ + r^-) = 0.58 \text{ nm}$  であり, 最も近い  $Na^+$  どうしは第 2 近接の関係にあるので, その距離は  $\frac{\sqrt{2}}{2}a = \frac{1.4}{2} \times 0.58 \text{ nm} = 0.41 \text{ nm}$  となる。また,  $NaCl$  のモル質量を  $M$  とすると, 結晶の密度は次のようになる。

$$\frac{4M}{N_A a^3} = \frac{4 \times 58.5 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol} \times (0.58 \text{ nm})^3} = \frac{4 \times 58.5 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol} \times (2.9 \times 0.2 \times 10^{-7} \text{ cm})^3} = 2.0 \text{ g/cm}^3$$

(答) オ: 0.41    カ: 2.0

(d) 与えられた反応熱から, 次のようなエネルギー図が得られる。



$$Q = \left( 413 + 89 + \frac{1}{2} \times 244 + 496 - 349 \right) \text{ kJ/mol} = 771 \text{ kJ/mol} \quad \dots (\text{答})$$

問 (2) (a)  $\text{NaCl}$  は  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  のように電離することに注意する。 $\text{NaCl}$  水溶液 100 g 当たりで考えて、沸点は次のように求められる。

$$100.00\text{ }^\circ\text{C} + 0.52\text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times \frac{0.90\text{ g}}{58.5\text{ g/mol}} \times 2 \times \frac{1}{(100 - 0.90) \times 10^{-3}\text{ kg}} = 100.16\text{ }^\circ\text{C} \quad \dots (\text{答})$$

(b) (答)  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$

(c) (答) アンモニア・ソーダ法 (またはソルベール法)

(d) (解答例)  $\text{NH}_3$  を水に溶かして塩基性とするこゝで、酸性の  $\text{CO}_2$  を溶けやすくするため。

(e) アンモニア・ソーダ法全体の化学反応式は  $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$  である。求める  $\text{NaCl}$  の質量は次のようになる。

$$\frac{1.0 \times 10^2\text{ kg}}{106\text{ g/mol}} \times \frac{2}{1} \times \frac{100}{80} \times 58.5\text{ g/mol} = 1.4 \times 10^2\text{ kg} \quad \dots (\text{答})$$

## II

(1) 状態方程式より、 $\text{C}_3\text{H}_8$  の物質量は次のように求まる。

$$\frac{3.0 \times 10^4\text{ Pa} \times \frac{2}{3} \times 2.0\text{ L}}{8.3 \times 10^3\text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300\text{ K}} = 1.6 \times 10^{-2}\text{ mol} \quad \dots (\text{答})$$

(2) 以下では  $27\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5.0\text{ L}$  における分圧で考える。 $\text{C}_3\text{H}_8$  と  $\text{Ar}$  の分圧は、それぞれ

$$3.0 \times 10^4\text{ Pa} \times \frac{2}{3} \times \frac{2.0\text{ L}}{5.0\text{ L}} = 0.80 \times 10^4\text{ Pa}$$

$$3.0 \times 10^4\text{ Pa} \times \frac{1}{3} \times \frac{2.0\text{ L}}{5.0\text{ L}} = 0.40 \times 10^4\text{ Pa}$$

であり、これらと  $\text{O}_2$  の分圧を加えた全圧が  $7.2 \times 10^4\text{ Pa}$  であるから、 $\text{O}_2$  の分圧は

$$(7.2 - 0.80 - 0.40) \times 10^4\text{ Pa} = 6.0 \times 10^4\text{ Pa}$$

である。よって、操作 2 における  $\text{O}_2$  の圧力は次のようになる。

$$6.0 \times 10^4\text{ Pa} \times \frac{5.0\text{ L}}{3.0\text{ L}} = 1.0 \times 10^5\text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

(3) 化学反応の量的関係は分圧を用いて次表のようにまとめられる (単位は  $10^4\text{ Pa}$ )。

	$\text{C}_3\text{H}_8$	$+ 5\text{O}_2$	$\rightarrow 3\text{CO}_2$	$+ 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ar}$	合計
反応前	0.80	6.0	0	0	0.40	7.2
変化量	-0.80	-4.0	+2.4	+3.2	0	+0.80
反応後	0	2.0	2.4	3.2	0.40	8.0

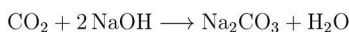
よって、容器内に残った  $\text{O}_2$  の物質量は次のようになる。

$$\frac{2.0 \times 10^4\text{ Pa} \times 5.0\text{ L}}{8.3 \times 10^3\text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300\text{ K}} = 4.0 \times 10^{-2}\text{ mol} \quad \dots (\text{答})$$

(4) 反応後の  $\text{H}_2\text{O}$  は全て液体と考えてよいので、求める容器内の全圧は次のようになる。

$$(8.0 - 3.2) \times 10^4\text{ Pa} = 4.8 \times 10^4\text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

(5)  $\text{CO}_2$  は  $\text{NaOH}$  水溶液によって 2 段階中和したと考えると次式の反応となる。



よって、求める  $\text{CO}_2$  の物質量は次のようになる。

$$0.010\text{ mol/L} \times 0.400\text{ L} \times \frac{1}{2} = 2.0 \times 10^{-3}\text{ mol} \quad \dots (\text{答})$$

(6) 水 1.0 L に溶解している CO<sub>2</sub> の物質量は  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1.0 \text{ L}}{0.250 \text{ L}} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  で、分圧に換算すると

$$\frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}{5.0 \text{ L}} = 0.398 \times 10^4 \text{ Pa}$$

となる。よって、気相中の CO<sub>2</sub> の分圧 (27 °C, 5.0 L の条件下) は

$$(2.4 - 0.398) \times 10^4 \text{ Pa} = 2.00 \times 10^4 \text{ Pa}$$

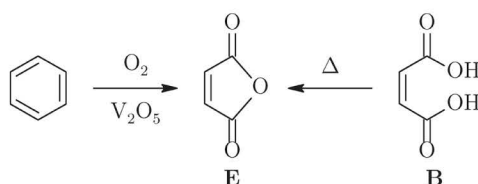
となるが、容器 B 内に水が 1.0 L 入っており気相の体積は 4.0 L になっていることを考慮して、求める CO<sub>2</sub> の分圧 (27 °C, 4.0 L の条件下) は次のようになる。

$$2.00 \times 10^4 \text{ Pa} \times \frac{5.0 \text{ L}}{4.0 \text{ L}} = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

### III

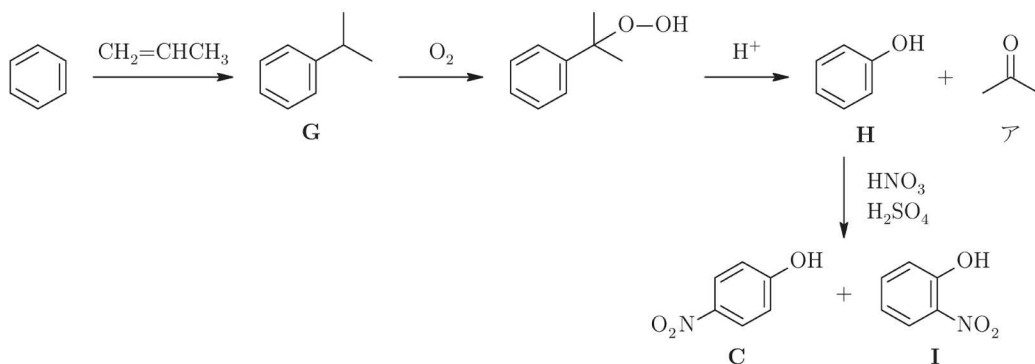
問 (1) 「化合物 B について」

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を触媒としてベンゼンを空気酸化して得られる化合物 E は無水マレイン酸なので、化合物 B はマレイン酸である。



「化合物 C について」

ベンゼンとプロペンを反応させて得られる化合物 G はクメンで、これを酸化してクメンヒドロペルオキシドとした後、酸で分解するとフェノール (化合物 H) とアセトン (空欄ア) が得られる。フェノール (化合物 H) を混酸でニトロ化するとニトロフェノールが生成するが、臭素による置換の条件より、化合物 C が *p*-ニトロフェノール、化合物 I が *o*-ニトロフェノール (-OH はオルト・パラ配向性で *m*-体は生成しにくい) と決まる。



「化合物 D について」

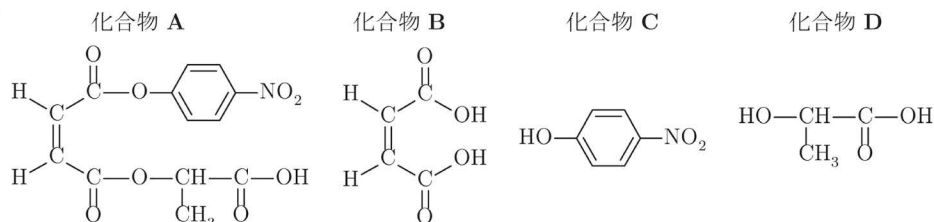
元素分析の結果より、C, H, O のモル比は

$$\frac{40.0}{12} : \frac{6.7}{1.0} : \frac{53.3}{16} = 1 : 2 : 1$$

で組成式は CH<sub>2</sub>O (式量 30) である。分子量が 100 以下であるから、考えられる分子式は CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> であるが、不斉炭素原子を持つのは C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> で乳酸 CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH である。

- (a) 化合物 A は、化合物 B (マレイン酸) に化合物 C (*p*-ニトロフェノール) と化合物 D (乳酸) がエステル結合したものである。なお、化合物 D (乳酸) はヒドロキシ酸であり、これに化合物 B (マレイン酸) と化合物 C (*p*-ニトロフェノール) がエステル結合した化合物は、選択的に 1 か所だけ加水分解したときの条件に合致しないので不適である。選択的に加水分解したエステル結合は、化合物 B (マレイン酸) と化合物 D (乳酸) の間のもと考えられる。

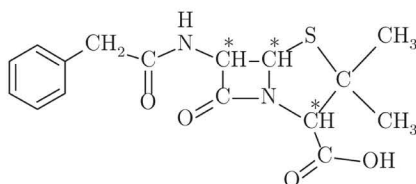
(答)



- (b) (解答例) シス形の化合物 B は分子内水素結合を形成するのに対し、トランス形の化合物 F は分子間で水素結合するため、沸点は後者の方が高くなる。

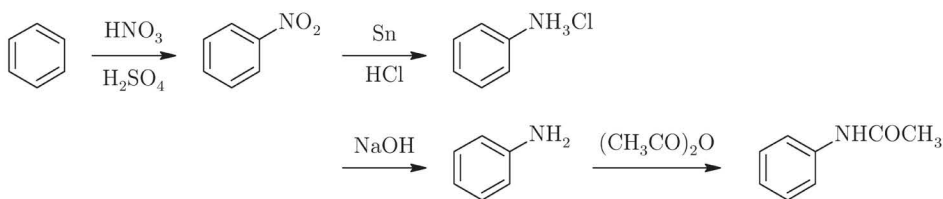
(c) (答) アセトン

- (d) ペニシリンにある不斉炭素原子は下図の通り 3 個である。



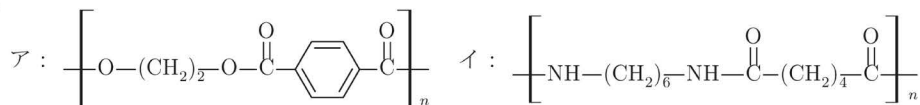
(答) 不斉炭素原子, 3 個

- (e) (答)



問 (2) (a) (答) ア : ポリエチレンテレフタレート    イ : ナイロン 66    ウ : ビニロン

- (b) (答)



- (c) 工業的な製法では原料の 1 つとしてアジピン酸を用いるが、実験室では反応性の高い酸塩化物であるアジピン酸ジクロリドを用いてナイロン 66 を作る (末端を無視した場合は次式の通りである)。

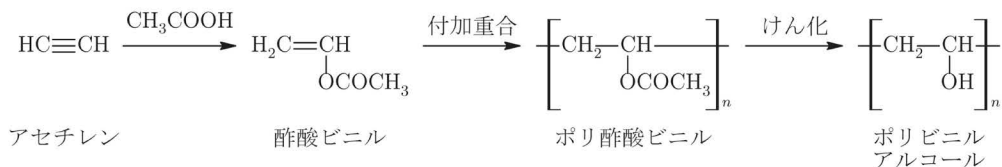


実験ではヘキサメチレンジアミンを水酸化ナトリウム水溶液に溶かしたものを用意し、ここにアジピン酸ジクロリドのヘキサン溶液を少しずつ注ぐ。そうすると二層に分離するが、境界面にナイロン 66 が生成する。水酸化ナトリウムを用いるのは、縮合で生じる HCl を中和して除き、ナイロン 66 の収率を高めるためである。

(答) ②

- (d) (解答例) ビニルアルコールはエノール形で不安定であり、ケト形のアセトアルデヒドに異性化してしまうため。

- (e) アセチレン (分子量 26) に触媒の存在下、酢酸を付加させると酢酸ビニル (分子量  $86n$ ) を得る。これを付加重合して得たポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウム水溶液でけん化すると、ポリビニルアルコール (分子量  $44n$ ) が得られる。ここまで 3 段階の合成経路である。



ホルムアルデヒドによるアセタール化では、2 個の  $-\text{OH}$  を用いて  $-\text{OCH}_2\text{O}-$  の架橋ができるので、 $-\text{OH}$  1 個当たり分子量が  $\frac{12}{2} = 6$  増加することが分かる。よって、得られたビニロンの分子量は

$$\left( 44 + 6 \times \frac{40}{100} \right) n = 46.4n$$

と求められる。以上より、求めるビニロンの質量は次のようになる。

$$\frac{10 \text{ t}}{26 \text{ g/mol}} \times \left( \frac{80}{100} \right)^3 \times \frac{1}{n} \times 46.4 \text{ g/mol} = 9.1 \text{ t} \quad \dots (\text{答})$$

## 【化学 (講評)】

初めて後期試験が医学部独自の問題となるということで注目されたが、予想通り、骨太の問題が並んでいる。ただし、問題の形式は例年通りであった。

**I 問 (1)** は  $\text{NaCl}$  の結晶格子に関する問題である。近畿大学では結晶格子がよく見られるが、今回は第 1 ~ 4 近接イオン数、格子エネルギーなど、発展的なことが出題されている。類題を解いた経験があれば落ち着いて取り組めるだろう。**問 (2)** はアンモニア・ソーダ法の典型的な問題であるが、(d) の理由説明は、普段から丁寧な学習をしていないと答えにくい。

**II** はコックで連結された容器に気体を入れて燃焼させる問題で類題が多い。ただし、反応しないアルゴンが入っていたり、体積が実験操作で変わっていたりと、間違えやすいポイントがいくつも存在する。計算にも時間がかかるだろう。なお、上記の解答は分圧を用いて導いたが、物質量を用いてももちろん構わない。

**III 問 (1)** はジカルボン酸、フェノール類、ヒドロキシ酸から成るジエステルで、応用力が試されている。化合物 **D** が特定できたか、選択的に加水分解している実験の解釈ができたかで差が付く。**問 (2)** の前半は基本的であるが、(c) の実験に関する部分や (e) の得られるビニロンの質量の計算は理解度が問われる。

全体として、難度が高めで分量も多く、設定が複雑な問題がいくつか見られたので、ハイレベルな戦いとなるだろう。理由説明などの記述部分について必要にして十分な解答ができたかでも差が出る。全体の得点率はあまり高くはないと思われるが、定員の少なさを考慮すると 80 % の得点率は確保したい。

## YMS 入学説明会 開催中!

YMS 入塾説明会では高い合格実績を誇る YMS の授業や指導方法について、専任講師が詳しくお話しさせていただきます。

YMS 認定合格制度

医学部一次合格+面接

詳細はホームページをご覧くださいか、お電話にてお問い合わせください。

TEL 医学部専門予備校 03-3370-0410

YMS

www.yms.ne.jp

東京都渋谷区代々木1-37-14