

日本医科大学(後期) 化学

2020年 3月 3日実施

[I]

問 1 (答) ア：イオン化傾向 イ：電気 ウ：放電 エ：酸化 オ：還元 カ：起電力 キ：小さ

問 2 電池では活物質どうしが直接反応しないように分離しておく必要がある。しかし、イオンを移動できるようにしておかないと、負極側では正電荷が、正極側では負電荷がたまって電荷の偏りを生じてしまう。これを解消するために、陰イオンの SO_4^{2-} が正極側から負極側に、陽イオンの Zn^{2+} が逆に移動する。

(答) ク： CuSO_4 ケ： Zn コ： Cu^{2+} サ： Cu シ： SO_4^{2-}

問 3 Zn^{2+} を通過できないようにすればよい。

(答) 陰イオン交換膜

問 4 どちらの溶液も AgCl で飽和しているので、溶解度積 (K_{sp} とする) について次式が成立する。



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2 \quad (2)$$

$$\text{溶液 X: } [\text{Ag}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2}{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$\text{溶液 Y: } [\text{Ag}^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

(答) セ： 1.0×10^{-8} ソ： 1.0×10^{-7}

問 5 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ の平衡反応は、 $[\text{Ag}^+]$ が大きいと右に、小さいと左に平衡移動する。よって、 $[\text{Ag}^+]$ の小さい溶液 X の方で Ag がイオン化 (逆反応) し、負極となる。

(答) 負

問 6 (答) A： $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ B： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

問 7 溶液 Y 側では $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ のように Ag の析出が起こる。その結果、式 (1) の平衡が右に移動し、 $[\text{Cl}^-]$ は増加する。なお、塩橋は K^+ のみを通過させるので、 Cl^- が溶液 Y の外部に出ることはない。

(答) 増加

問 8 最終的に電流が流れなくなって平衡状態になったときの起電力が 0 なので、両溶液の $[\text{Ag}^+]$ は等しい。すると、式 (2) の関係から $[\text{Cl}^-]$ も両溶液で等しくなる。よって、各溶液の電気的中性条件

$$[\text{Ag}^+] + [\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] \quad (3)$$

を考えると、 $[\text{K}^+]$ も両溶液で等しいことが分かる。これは K^+ が塩橋を右向きに移動した結果である。平衡状態では

$$[\text{K}^+] = \frac{1.0 \times 10^{-2} + 1.1 \times 10^{-3}}{2} \text{ mol/L} = 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (4)$$

となっている (両溶液を混合した場合と同じになる)。以上、式 (2), (3), (4) より

$$[\text{Ag}^+] \times ([\text{Ag}^+] + 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}) = 1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

となる。ここで $[\text{Ag}^+]$ は非常に小さく $[\text{Ag}^+] \ll 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ と考えられるので、

$$[\text{Ag}^+] + 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \approx 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

と近似して $[\text{Ag}^+]$ を求める。

$$[\text{Ag}^+] \approx \frac{1.8 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2}{5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}} = 3.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (\ll 5.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$$

(答) 3.3×10^{-8}

[II]

問 1 水蒸気は飽和しており、混合蒸気では分圧比とモル比は等しい。

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{9.42 \times 10^4 \text{ Pa}}{9.81 \times 10^4 \text{ Pa}} = 0.960 \quad \dots (\text{答})$$

$$x_{\text{X}} = 1 - x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0398 \quad \dots (\text{答})$$

問 2 全物質に各成分のモル分率を乗じればよい。

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} n = 0.960 n \quad \dots (\text{答})$$

$$n_{\text{X}} = x_{\text{X}} n = 0.0398 n \quad \dots (\text{答})$$

問 3 $W_{\text{H}_2\text{O}} = 0.960 n \text{ [mol]} \times 18.0 \text{ g/mol} = 17.3 n \text{ [g]} \quad \dots (\text{答})$

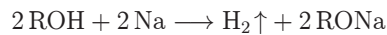
問 4 X の分子量を M とする。混合蒸気と凝縮液の組成は等しい。凝縮液 100 g 当たりで考えると、X のモル分率について次の関係が成り立つ。

$$\frac{\frac{25.0 \text{ g}}{M \text{ g/mol}}}{\frac{75.0 \text{ g}}{18.0 \text{ g/mol}} + \frac{25.0 \text{ g}}{M \text{ g/mol}}} = 0.03975$$

$$\therefore M = 145 \quad \dots (\text{答})$$

[III]

問 1 化合物 A 中に $-\text{OH}$ が n 個あるとする (n は 5 以下の自然数である)。一般に、ヒドロキシ基を 1 個持つ化合物 ROH とナトリウムとの反応は

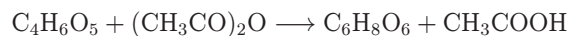


と表せる。化合物 A の分子量を M とすると、実験 (i) について次の関係が成り立つ。

$$\frac{1.34 \text{ g}}{M \text{ g/mol}} \times n \times \frac{1}{2} = \frac{0.336 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}}$$

$$\therefore M = \frac{134}{3} n$$

よって、 $n = 3$ であると考えられ、 $M = 134$ と決まる。次に、実験 (ii) について、化学反応式は

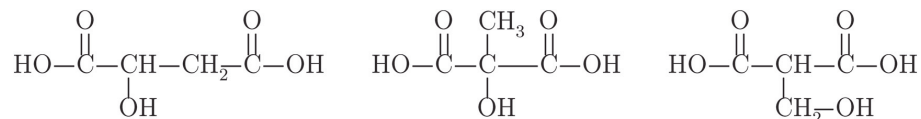


となり、化合物 A のアセチル化は 1 か所で起きる。よって、化合物 A はアルコール性ヒドロキシ基を 1 個持つ。
(答) ア : 3 エ : 1

問 2 (答) イ : (う) ウ : (い)

問 3 (答) ヒドロキシ酸

問 4 次の 3 種の構造異性体が考えられる。これらのうち、左の構造異性体は不斉炭素原子を 1 個持つので、1 対の光学異性体が存在する。



(答) 4 個

問 5 (答) 問 4 の図の真ん中と右の構造式を参照のこと。

問 6 実験 (iii) では、化合物 A が脱水して、互いにシス・トランス異性体の化合物 B と C が得られたと考えられる。実験 (iv) で分子内脱水するのは化合物 B でシス形のマレイン酸である。化合物 C はトランス形のフマル酸である。

(答) B : マレイン酸 C : フマル酸

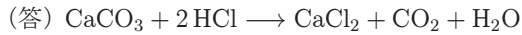
問 7 (答) 無水マレイン酸

問 8 化合物 A に該当するのはリンゴ酸である。

(答) 問 4 の図の左の構造式を参照のこと。

【IV】

問 1 強酸の希塩酸と反応するのは炭酸カルシウムである。



問 2 キチンは *N*-アセチルグルコサミンが縮合重合した多糖であり、多くのヒドロキシ基を持つことから、患部の保湿に役立っているものと推測できる。また、生体由来の成分であり、生体との適合性が高いことにより患部を保護し、創傷部の治りを促進する働きがある。キチンはセルロースに類似した構造を持つため丈夫であり、不織布としたものが製品化されている。

(答) キチンは多数のヒドロキシ基を持ち親水性である。

問 3 グルコサミンはグルコースの 2 位の $-\text{OH}$ が $-\text{NH}_2$ に置換した構造を持つ。

(答) ア : H イ : HO ウ : OH エ : H オ : H カ : NH_2

問 4 セルロースと同じ β -1,4-グリコシド結合となっているものを選ぶ。

(答) (い)

問 5 平均重合度が小さくなるということは、*N*-アセチルグルコサミンまたはグルコサミン間のグリコシド結合の一部が切断されたと考えられる。

(答) キチンを処理するとき、高温の濃水酸化ナトリウム水溶液を用いており、アミド結合の加水分解だけでなく、主鎖の切断も少し起こるため。

問 6 グルコサミンの分子量は 179 である。完全に脱アセチル化されて生成したキトサンの平均重合度を m とすると、平均分子量は $(179 - 18.0)m = 161m$ と表せる。一方、ポリビニル硫酸カリウムの平均分子量は $162n$ と表せる。キトサンを酢酸水溶液に溶解しているため、2 位は陽イオンの $-\text{NH}_3^+$ という形を取っている（単位構造当たり 1 価の陽イオンである）。ポリビニル硫酸カリウムは電離して K^+ が脱離し、陰イオンの状態となる（単位構造当たり 1 価の陰イオンである）。求める滴下量を $x \text{ mL}$ とすると、電荷のつり合いより次式が成立する。

$$\frac{0.966 \text{ g}}{161m \text{ g/mol}} \times \frac{1.00 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} \times m = \frac{0.0810 \text{ g}}{162n \text{ g/mol}} \times \frac{x \text{ mL}}{200 \text{ mL}} \times n$$

$$\therefore x \text{ mL} = 12.0 \text{ mL} \quad \dots (\text{答})$$

問 7 アミド結合が全く加水分解されないと、キチンは電離しないので電荷を持たない。この場合は滴下量が 0 mL になる。よって、求める割合は次のようになる。

$$\frac{(12.0 - 10.4) \text{ mL}}{12.0 \text{ mL}} \times 100 \% = 13.3 \% \quad \dots (\text{答})$$

【化学（講評）】

前期に比べるとかなり取り組みやすい問題が増えた。リード文の分量が全体として多いため、読解に時間を取られそうであるが、しっかりと取り組めたかどうかで差が付きそうである。例年、設問によって難易度に大きな差があるが、今回は比較的平易なものが多かった。

[I] はダニエル電池と濃淡電池について扱われた。化学電池の原理についてしっかり学習していれば難しくはない。

問 8 はやや応用レベルである。

[II] は水蒸気蒸留で、見かけほど難しいものではない。授業でも扱っているが、流れに沿って解答していけば済むだけである。

[III] は分子式からして化合物 A がリンゴ酸であると推測できるだろう。全体的に基本的な問題である。

[IV] はキチンとキトサンが出題された。授業でも扱ったことがあるので、覚えていた人もいだろう。問題文の読解が的確にできるためには、糖やアミドなどの有機化学の基本事項が完全に定着している必要がある。論述と計算があり、ここで差が付く。

試験時間も考慮すると、[III] は完答し、[I] は 8 割解答、[II] と [IV] は合わせて 6 割取るのが最低ラインであろう。全体で 75 % は得点したい。

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