



2022 年度 杏林大学

【 講 評 】

大問は一題増加して四題となった。知識問題としては「すべて選べ」という設問が少なくなり、また計算問題としてはきれいな値となる問題が多く取り組みやすかったのではないかと。昨年同様平易な問題が多く、取りこぼしのない答案作成の姿勢が要求されたものと思われる。

【 解 答 】

I

- 問1 ア ① イ ① ウ ② エ ③ オ ④
 問2 カ ②, ③
 問3 キ ③ ク ④ ケ ⑤ コ ①
 問4 サ ① シ ②
 問5 ス ④, ⑤
 問6 セ ②, ⑤

II

- 問1 ア ②
 問2 イ ② ウ ① エ ② オ ⑤ カ ⑥
 問3 キ ① ク ② ケ ⑧ コ ① サ ⑦
 問4 シ ⑦
 問5 ス ①, ⑤, ⑦, ⑧
 問6 セ ④, ⑥

III

- 問1 (1) ア ① イ ① ウ ⑤ (2) エ ③ (3) オ ②, ③, ⑥
 問2 (1) カ ④ (2) キ ① ク ① ケ ② コ ① (3) サ ① シ ⑦

IV

- 問1 ⑥
 問2 イ ② ウ ⑧ エ ⑦
 問3 オ ③, ⑥
 問4 (1) カ ⑤ (2) キ ⑤

【 解 説 】

I

問 1

非金属原子と水素原子からなる物質は共有結合からなり、常温常圧のもと気体で存在するものが多い。金属原子と水素原子からなる物質はイオン結合からなり、電子は電気陰性度の大きい水素原子側に引き付けられ、ヘリウム原子と同じ電子配置になっている。なお、金属水素化物中の水素原子の酸化数は-1となる。

問 2

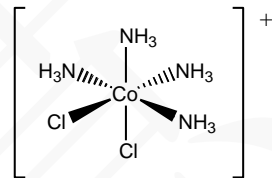
- ② (誤) フッ化水素水溶液 (フッ化水素酸) は弱酸性を示す。
- ③ (誤) 一酸化窒素は水に溶けにくく、溶けても硝酸にはならない。

問 3

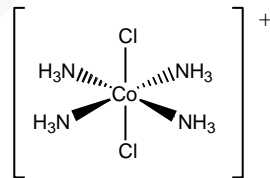
- (1) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ と硫酸中の硫黄原子の酸化数が+6 から+4 へと減少し、酸化剤としてはたらいっている。
- (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ と脱水反応が起こっている。
- (3) $2\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ と水素イオンを放出し、酸としてはたらいっている。
- (4) 水分子を吸収しているので、吸水剤としてはたらいっている。

問 4

以下に示すように 2 種類の幾何異性体が考えられる。



シス体



トランス体

問 5

- ① 銀アセチリドの白色沈殿が生じる。
- ② ヨードホルムの黄色沈殿が生じる。
- ③ 酸化銅 (I) の赤色沈殿が生じる。
- ④ 水酸化銅 (II) 水溶液を加熱するので、酸化銅 (II) の黒色沈殿が生じる。
- ⑤ 硫化鉛 (II) の黒色沈殿が生じる。

問 6

試料に含まれる金属イオンのうち、塩酸を加えると沈殿し、熱水に溶けるものは Pb^{2+} 。またアンモニア塩基性としても塩基性条件下で硫化水素を吹き込んでも沈殿しないものは Ba^{2+} 。この二つのイオンの共通点は硫酸イオンと白色沈殿を形成する点と、クロム酸イオンと黄色沈殿を生じる点である。

II

問 1

- ① (誤) 理想気体はボイルの法則が成立するので、「一定物質量」、一定温度の場合、圧力と体積は反比例する。
- ③ (誤) 実在気体が理想気体に近づくのは高温低圧条件のときである。
- ④ (誤) 気体分子間にはたらく引力が強くと、圧力が小さい場面では、実在気体の体積のほうが小さくなる。
- ⑤ (誤) 理想気体はシャルルの法則が成立するので、「一定物質量」、一定圧力の場合、体積と絶対温度は比例する。本文の内容では体積は $\frac{273+40}{273+20}$ 倍となり、2倍ではない。

問 2

浸透圧は半透膜を隔てて低濃度側から高濃度側へ溶媒が浸透するのを防ぐために高濃度の溶液側にかかる圧力を指す。その値はファンツホッフの法則が成立する。溶質の塩化マグネシウムが電離する ($\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$) ことに注意して。

$$\pi = cRT = \frac{\frac{4.75}{300} \times 3}{1000} \times 8.31 \times 10^3 \times 300 = 1.246 \times 10^6 \text{ Pa}$$

問 3

求める熱化学方程式にかかるすべての物質の生成熱がわかっている (単体である O_2 の生成熱は 0 kJ/mol) ので、(反応熱) = (生成物の全生成熱) - (反応物の全生成熱) の関係より

$$Q = 286 \times 6 + 394 \times 6 - 1273 = 2807 \text{ kJ/mol}$$

問 4

オゾン分解によりシクロペンタンをもつカルボニル化合物と C_2 カルボニル化合物が生じるのは⑦の構造しかない。

問 5

オルト・パラ配向性を示す置換基は、オルト位、パラ位の電子密度が相対的に上昇する $-\text{OH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ などが該当する。

問 6

- ④ (誤) ビウレット反応はトリペプチド以上のペプチドで陽性を示す。ジペプチドでは陰性。
- ⑥ (誤) アラニンは中性のアミノ酸であり、等電点は 6.0 周辺である。等電点より塩基性側である $\text{pH}9.0$ のもとではアラニンは陰イオンとして存在するものが多い。

III

問 1

(1) アニリンの希塩酸溶液に亜硝酸ナトリウムを加え反応させると塩化ベンゼンジアゾニウムが生じる。塩化ベンゼンジアゾニウムとナトリウムフェノキシドを 5°C 以下で反応させると p-ヒドロキシアゾベンゼンが得られる。

(2) アゾ化合物は $\text{N}=\text{N}$ の部分構造をもつ。

(3) 塩化ベンゼンジアゾニウムを加熱すると以下の反応に従ってフェノールが生じる。

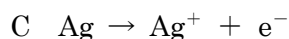
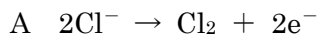


フェノールの性質に関しては、以下のとおりである。

- ① (誤) フェノールの水に対する溶解度はそこまで大きくない。
- ④ (誤) この反応はアニリンの検出反応である。
- ⑤, ⑦ (誤) フェノールはホルミル基をもたず、フェーリング液の還元反応や銀鏡反応は陰性である。

問 2

各電極で起こる反応の反応式は以下の通り



(1) 上記の通り。

(2) 装置全体で発生する気体は電極 A からの Cl_2 のみである。発生した体積は

$$\frac{0.50 \times 1930}{9.65 \times 10^4} \times \frac{1}{2} \times 22.4 = 0.112\text{L}$$

(3) 反応式の係数比より、電子 2 mol あたりで電極 B は Cu が 1 mol 析出するので 64 g 増加し、電極 C は Ag が 2 mol 溶解するので 216 g 減少する。これに該当するグラフはグラフ I の⑦の直線である。

IV

問 1

電離定数 K_b は電離度 α とアンモニア濃度 C を用いると、 $K_b = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$ と表せる。いま、 $\alpha \ll 1$ であると考えるとき、 $1-\alpha \doteq 1$ と近似できるので、電離定数は $K_b = C\alpha^2$ となる。

問 2

問 1 の結果から、 $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$ であり、 $[\text{OH}^-] = C\alpha = \sqrt{CK_b}$ となる。よって、この水溶液の pH は、水のイオン積を用いて

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log_{10} \frac{K_w}{\sqrt{CK_b}} = \frac{1}{2} \log_{10} CK_b - \log_{10} K_w$$

問 3

問 2 より、 $\alpha \ll 1$ の成立する範囲では

$$\Delta\text{pH} = \left(\frac{1}{2} \log_{10} C_1 K_b - \log_{10} K_w \right) - \left(\frac{1}{2} \log_{10} C_2 K_b - \log_{10} K_w \right) = \frac{1}{2} \log_{10} \frac{C_1}{C_2}$$

この値が 0.50 となるのは、 $\frac{1}{2} \log_{10} \frac{C_1}{C_2} = 0.50$ $\frac{C_1}{C_2} = 10$ のときであるから、濃度比が 1 : 10 のものを選ばばよい。

問 4

(1) アンモニアと塩化アンモニウムの混合溶液なので緩衝溶液となっているから

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \times \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_4^+}} = 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.200 \times \frac{500}{1000}}{0.400 \times \frac{500}{1000}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって } \text{pH} = -\log_{10} \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-5}} = 9.00$$

(2) 混合により $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ の反応が起こり、水溶液中のアンモニアは 0.050 mol、塩化アンモニウムは 0.250 mol よりこちらも緩衝溶液となっているから

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = K_b \times \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_4^+}} = 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{0.050}{0.250} = 4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{よって } \text{pH} = -\log_{10} \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\log_{10} \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-6}} = 8.602$$

以上