



2021年度 東京慈恵会医科大学

【 講 評 】

大問1はオゾンの性質とヨウ素滴定についての平易な問題である。大問2も、金属イオンの分離について、溶解度積を考慮させる問題であるが、典型的であり易しい。大問3は見慣れない物質が出てきて戸惑った受験生が多くいたと思われるが、落ち着いて構造をじっくり眺めたり、半反応式を組み立てられれば、とりわけ難しいわけではない。ダイヤモンドの密度の計算は煩雑なので、時間がかかったかもしれない。大問4の光化学はノーマークだった受験生が多いかもしれない。

全体として、例年よりは平易な問題が多く、ハイレベルな受験生であれば70%台後半～90%程度正答できたのではないだろうか。

【 解 答 】

1.

問1 ア 同素体 イ 酸化 ウ デンプン水溶液

問2 A 淡黄(薄い褐など) B 青紫 C 無

*問3 a 2

I I₂ II O₂ III KOH IV NaI

問4 KIO 次亜ヨウ素酸カリウム KIO₃ ヨウ素酸カリウム

問5 (i) $3\text{O}(\text{g}) = \text{O}_3(\text{g}) + 604 \text{ kJ}$

(ii) 106 kJ/mol

問6 NaH₂PO₄ と Na₂HPO₄

*問7 14.0%

※ 出題ミス 東京慈恵会医科大学より、「問3、問7を全員正解とする。」と発表がありました。

2.

問1 A AgCl B CuS C [Al(OH)₄]⁻

D ZnS E CaCO₃

問2 ろ過

問3 水溶液 I の硫化物イオン濃度は,

$$\begin{aligned}[\text{S}^{2-}] &= \frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-21} \times 0.10}{(1.0 \times 10^{-1})^2} \\ &= 1.0 \times 10^{-20} \text{ mol/L}\end{aligned}$$

であり, ZnS が全て溶解していた場合の Zn^{2+} と S^{2-} の濃度の積は, $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-21} (\text{mol/L})^2$ となる。これは ZnS の溶解度積よりも小さいため, 沈殿は生じない。

問4 (a)

問5

(1) (i) (a)

(ii) (d)

(2) 80 %

3.

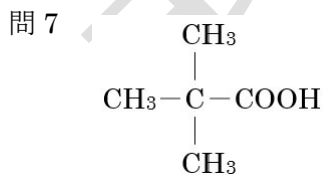
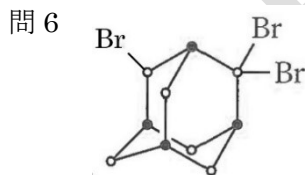
問1 ア ヘキサン イ 分子 ウ 二
 エ 三 オ ファンデルワールス力

問2 $2n + 2 - 2r$

問3 3.56 g/cm^3

問4 紫外線を照射する

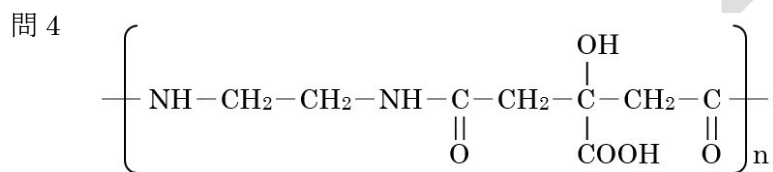
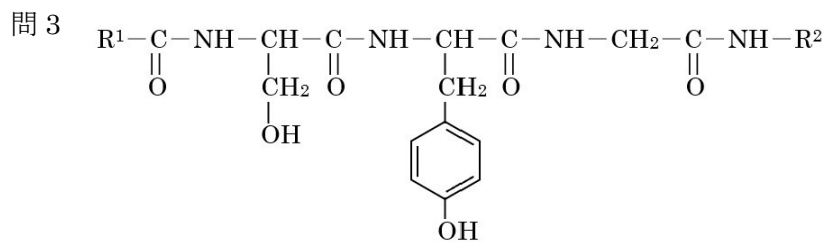
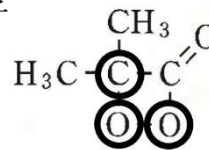
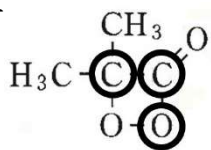
問5 $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$



4.

問1 ア 化学 イ アセトン ウ 非共有
 エ 生物 オ アミロペクチン カ 双性

問2 120° になるべき3原子 109.5° になるべき3原子



問5 ヒドロキシ基, カルボキシ基

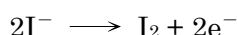
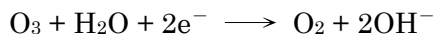
問6 8

【 解 説 】

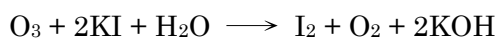
1.

問 2 I^- の存在下で I_2 は $I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ の平衡となっており、褐色の三ヨウ化物イオンを形成する。また、この酸化還元滴定の指示薬としてはでんぷん溶液を用い、ヨウ素デンプン反応を利用するが、ヨウ素分子がでんぷんのらせん構造に入り込み、滴定に消費されないことを防ぐために当量点近くででんぷん溶液を加える。

問 3 オゾンが酸化剤としてはたらくときと、ヨウ化物イオンが還元剤としてはたらくときの半反応式は次の通りである。



上式から e^- を消去し、両辺に $2K^+$ を補うと以下の式が求められる。



※ 問題文中の KI , H_2O , KOH の係数がともに **a** とされている点が出題ミスに該当すると思われる。

問 4 ハロゲン X のオキソ酸の名称は、最高酸化数をとるものから順に次のようになる。



問 5 O_3 の解離エネルギーを $Q \text{ kJ/mol}$ とし、 $O_3(\text{気})$ の生成熱、 $O_2(\text{気})$ の解離エネルギーとともに式を立てる。

$$O_3(\text{気}) = 3O(\text{気}) - Q \text{ kJ} \dots\dots\dots \text{①}$$

$$\frac{3}{2} O_2(\text{気}) = O_3(\text{気}) - 143 \text{ kJ} \dots\dots\dots \text{②}$$

$$O_2(\text{気}) = 2O(\text{気}) - 498 \text{ kJ} \dots\dots\dots \text{③}$$

② - $\frac{3}{2}$ ③ より、 $Q = 604 \text{ kJ}$ である。

問 6 題意より、およそ $\text{pH } 2.30$ で $H_3PO_4 : H_2PO_4^- = 1 : 1$ 、 $\text{pH } 7.51$ で $H_2PO_4^- : HPO_4^{2-} = 1 : 1$ となる。したがって、中性付近で存在する主なリン酸陰イオンは、 $H_2PO_4^-$ と HPO_4^{2-} である。

問 7 滴定で用いたチオ硫酸ナトリウムの物質量は、 $0.100 \text{ mol/L} \times 12.5 \text{ mL} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。



より、オゾンの物質量は $6.25 \times 10^{-4} \text{ mol}$ であり、標準状態での体積は 14.0 mL である。したがって、オゾンの

$$\text{濃度は、} \frac{14.0 \text{ mL}}{1.00 \times 10^2 \text{ mL}} \times 100 = 14.0\%$$

2.

問 1, 2 各操作における沈殿と溶液中の金属イオンは次のとおりである。

操作 1	沈殿 A AgCl	水溶液 I Zn^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+}
操作 2	沈殿 B CuS	水溶液 II Zn^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+}
操作 3	沈殿 $\text{Al}(\text{OH})_3$ イオン C $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	水溶液 III $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, K^+ , Ca^{2+}
操作 4	沈殿 D ZnS	水溶液 IV K^+ , Ca^{2+} ,
操作 5	沈殿 E CaCO_3	水溶液 V K^+

問 5

(1)

(i) 最初の混合水溶液を 10 倍希釈すると, $[\text{Ag}^+] = 0.010 \text{ mol/L}$ となる。これに塩酸を 0.010 mol/L になるように加えると, $[\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol/L}$ となるので, このとき, $[\text{Ag}^+] = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ である。したがって, 溶液中に残っている Ag^+ は, $\frac{2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}{0.010 \text{ mol/L}} \times 100 = 2.0 \times 10^{-4} \%$ であり, 沈殿中の Ag^+ は 99 % 以上である。

(ii) 操作 2 を行う前の溶液中の Cu^{2+} の物質量は $0.10 \text{ mol/L} \times 200 \text{ mL} = 0.020 \text{ mol}$ である。

ここに H_2S $\frac{0.34 \text{ g}}{34 \text{ g/mol}} = 0.010 \text{ mol}$ を加えると, 加えた H_2S はほぼすべて反応し, CuS を生じる。このとき沈殿する物質量はおよそ 50 % である。

(2) H_2S のモル濃度は, $\frac{0.020 \text{ mol}}{200 \text{ mL}} = 0.10 \text{ mol/L}$ である。pH 3.0 の水溶液中では, 電離による H_2S 分子の変化は

十分小さいので $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol/L}$ である。また, このときの $[\text{S}^{2-}]$ の値は以下の通りである。

$$\begin{aligned}
 [\text{S}^{2-}] &= \frac{K[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \\
 &= \frac{1.0 \times 10^{-21} \times 0.10}{(1.0 \times 10^{-3})^2} \\
 &= 1.0 \times 10^{-16} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

溶解平衡における, $[\text{Zn}^{2+}]$ の値は次のように求まる。

$$\begin{aligned}
 [\text{Zn}^{2+}] &= \frac{K_{sp}}{[\text{S}^{2-}]} \\
 &= \frac{2.0 \times 10^{-18}}{1.0 \times 10^{-16}} \\
 &= 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}
 \end{aligned}$$

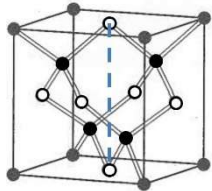
したがって, 溶液中の Zn^{2+} は, $\frac{2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}}{0.010 \text{ mol/L}} \times 100 = 20\%$ であり, 回収率は 80 % である。

3.

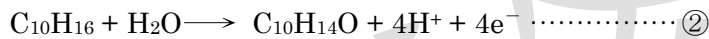
問2 環が1つ形成されるたびにH原子が2個減少することを考えればよい。

問3 下図の点線のように、アダマンタンの最も離れた炭素原子間が、ダイヤモンド型の単位格子の一边の長さに

対応する。したがって、ダイヤモンドの密度は、 $\frac{8 \times 12}{(3.55 \times 10^{-8})^3 \text{ cm}^3} = 3.56 \text{ g/cm}^3$ となる。



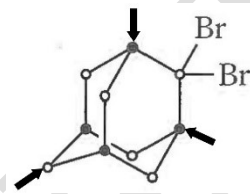
問5 濃硫酸が酸化剤としてはたらくときと、アダマンタンが還元剤としてはたらき、ケトンへ変化するときの半反応式は次の通りである。



①×2−②より、e[−]を消去すると、



問6 問題文中の図の構造式5において、矢印で示した位置の炭素原子が対称面上にあるので、これ以外の炭素原子にBrを結合させればよい。



問7 同じ炭素数のメチルエステルを考えたとき、tert-ブチル基をもつカルボン酸のメチルエステルが最も表面積が小さく、沸点が低い。

4.

問2 カルボニル基のC原子は隣接する3原子の方向に共有電子対をもつため、これを中心とする結合角は 120° になる。一方、ペルオキシド基のO原子は2組の共有電子対および2組の非共有電子対をもつため、これらが四面体型に配置され、結合角が 109.5° になる。

問3 末端部分は構造式2を参考に、 R^1 、 R^2 の結合の仕方に注意すること。

問4 クエン酸とエタン-1,2-ジアミンが1:1の物質質量比で縮合した構造とあるので、カルボキシ基とアミノ基を縮合重合した鎖状構造を考えればよい。

問5 問4の構造式から、この化合物中にはカルボキシ基とヒドロキシ基が多数存在することが分かる。

問6 平均重合度をnとすると、この化合物A 1分子あたりには、n個のカルボキシ基と、1個の電離したアミノ基が含まれる。化合物Aの分子量をMとすると、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムそれぞれとの反応の量的関係より、

$$\frac{10.0\text{g/L} \times 100\text{mL}}{\text{Mg/mol}} \times n = 0.100\text{mol/L} \times 45.8\text{mL} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$$\frac{10.0\text{g/L} \times 100\text{mL}}{\text{Mg/mol}} \times (n+1) = 0.100\text{mol/L} \times 51.6\text{mL} \dots\dots\dots \textcircled{2}$$

①、②より、Mを消去して、 $n=8$ が求まる。

お問い合わせは ☎0120-302-872

<https://keishu-kai.jp/>