

大阪医科大学(前期) 化学

2019年2月11日実施

I

- 問1 $\frac{K_1[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$
- 問2 C (減少する)
- 問3 $\text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
- 問4 K_{sp} が比較的大きいので, $[\text{H}^+]$ を十分小さくして $[\text{S}^{2-}]$ を大きくしないとイオン積が溶解度積を超えないから.
- 問5 $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cd}$

解説

- 問1 $K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ を変形して $[\text{S}^{2-}] = \frac{K_1[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$ を得る.
- 問2 液性によらず飽和溶液においては $[\text{H}_2\text{S}] \doteq 0.10 \text{ mol/L}$ であることが知られている. その場合 $[\text{S}^{2-}]$ は $[\text{H}^+]^2$ に反比例することになる.
- 問3 一般に硫化物は pH が大きいほど沈殿しやすいのだが, 沈殿しにくい酸性条件ですら沈殿するものに $\text{HgS}, \text{Ag}_2\text{S}, \text{PbS}, \text{CuS}, \text{CdS}$ などがあることは覚えておかないといけない.
- 問4 同様に中性, 塩基性でないと沈殿しない硫化物には $\text{FeS}, \text{CoS}, \text{NiS}, \text{ZnS}, \text{MnS}$ などがある. これらは溶解度積が比較的大きい,
- 問5 Fe は常温では容易に酸化被膜を形成しないので, $\text{Mn} > \text{Fe}$ である. また, FeS は酸性では沈殿しないが CdS は酸性でも沈殿するので, $\text{Fe} > \text{Cd}$ である.

🎯 的中!!

大阪医科大学直前講習テキスト (2月9日 or 10日)

問題 FeS が酸性では沈殿しないのに塩基性では沈殿する理由を説明せよ.

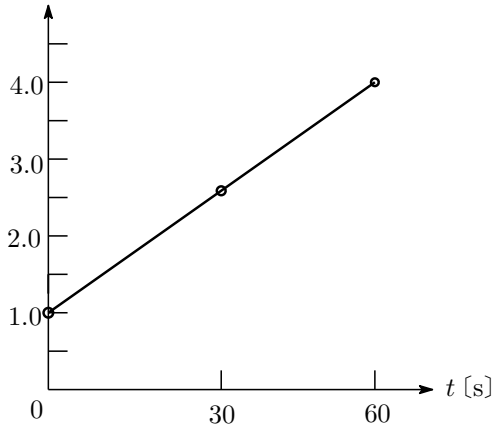
解答 FeS の溶解度積 K_{sp} は比較的大きく, 沈殿させる為には $[\text{S}^{2-}]$ を上げる必要がある.

塩基性にして, $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ の電離平衡を右に移動させることでそれが実現するから.

II

問1 1.25×10^{-1} mol/L 問2 2.31×10^{-2} /s

問3 $\frac{1}{[C]}$ [L/mol]



問4 5.00×10^{-2} L/(mol·s) 問5 1.82×10^{-1} mol/L

解説

問1 1次反応は等間隔の時間ごとの反応物のモル濃度（この場合 [A]）の値が等比数列となる。今回 30.0 秒ごとの [A] は公比 0.50 の等比数列となるので、90.0 秒後の $[A]_{90}$ は、

$$[A]_{90} = [A]_{60} \times 0.50 = 0.250 \times 0.50 = \underline{0.125} \text{ (} 1.25 \times 10^{-1} \text{) mol/L}$$

問2 $\log_e \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_1 t$ に $t = 30.0$, $[A]_0 = 1.000$, $[A]_{30} = 0.500$ を代入して、

$$\log_e \frac{0.500}{1.000} = -k_1 \times 30.0 \implies k_1 = \frac{\log_e 2}{30.0} = \frac{0.693}{30.0} = \underline{2.31 \times 10^{-2} \text{ /s}}$$

問3

t [s]	$[C]$ [mol/L]	$1/[C]$ [L/mol]
0	1.000	1.000
30.0	0.400	2.50
60.0	0.250	4.00

の各点をプロットすると1次関数的に並ぶ。

問4 k_2 は問3の直線の傾きなので、 $\frac{2.50 - 1.000}{30.0 - 0} = \underline{5.00 \times 10^{-2} \text{ L/(mol·s)}}$

問5 $\frac{1}{[C]_t} - \frac{1}{[C]_0} = k_2 t$ に $[C]_0 = 1.000$, $k_2 = 5.00 \times 10^{-2}$, $t = 90.0$ を代入して、

$$\frac{1}{[C]_{90}} - 1 = 5.00 \times 10^{-2} \times 90.0 \implies [C]_{90} = \frac{1}{5.5} = 0.1818... \doteq \underline{1.82 \times 10^{-1} \text{ mol/L}}$$

参考

文中に示された濃度と時間の関係式は、次の微分方程式を解く式変形で求まる。

(1) 1次反応

v_1 を1次反応の反応速度とする。反応速度は反応物 A のモル濃度の時間変化（縦軸：モル濃度，横軸：時間のグラフの傾き）であるが，反応物 A は減少していくため，反応速度の値を正で定義するために絶対値をとって、

$$v_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]} = -\int k_1 dt$$

$$\log_e [A] = -k_1 t + C \text{ (} C \text{ は積分定数)}$$

$t = 0$ のとき， $[A] = [A]_0$ なので積分定数 $C = \log_e [A]_0$ となり，時刻 t における A の濃度を $[A]_t$ とす

ると、

$$\log_e \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_1 t \text{ が得られる.}$$

(2) 2次反応

v_2 を2次反応の反応速度とする。反応速度は反応物 C のモル濃度の時間変化も1次反応と同様に定義して、

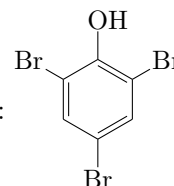
$$v_2 = -\frac{d[C]}{dt} = k_2[C]^2$$
$$\int \frac{d[C]}{[C]^2} = -\int k_2 dt$$
$$-\frac{1}{[C]} = -k_2 t + C \text{ (C は積分定数)}$$

$t = 0$ のとき、 $[C] = [C]_0$ なので積分定数 $C = -\frac{1}{[C]_0}$ となり、時刻 t における C の濃度を $[C]_t$ とすると、

$$\frac{1}{[C]_t} - \frac{1}{[C]_0} = k_2 t \text{ が得られる.}$$

III

問1 E: アセチルサリチル酸 F: サリチル酸メチル G: ノボラック H: レゾール B:



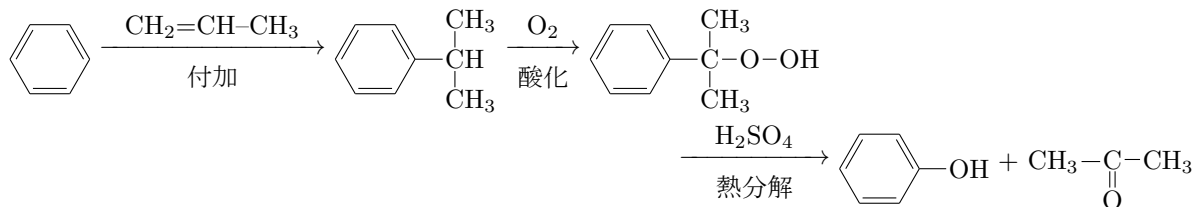
問2 ア) 問3 $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} \longrightarrow \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{COONa} + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$

問4 11% 問5 62 L

解説

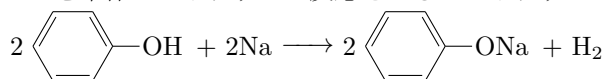
フェノールは白色固体で、水には少し溶けて①酸性を示す。

工業的には以下のようなクメン法と呼ばれる方法で製造される。

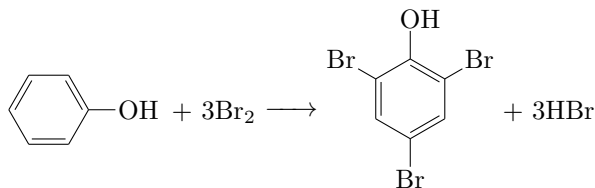


化合物 A: アセトン

フェノールを単体のナトリウムと反応させるとナトリウムフェノキシドと水素が生じる。

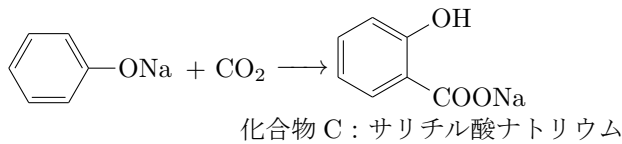


また、フェノールの水溶液に臭素を加えると置換反応が起こって2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈殿が生じ、これはフェノールの検出に用いられる。

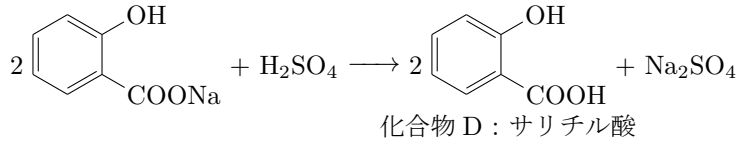


化合物 B: 2,4,6-トリブロモフェノール

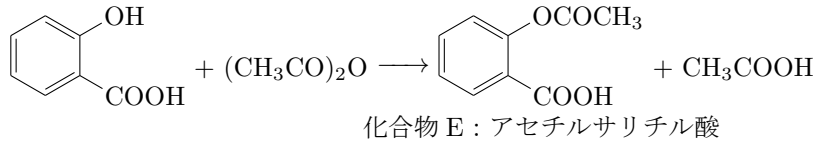
ナトリウムフェノキシドに高温・高圧下で二酸化炭素を反応させるとサリチル酸メチルが生成する。



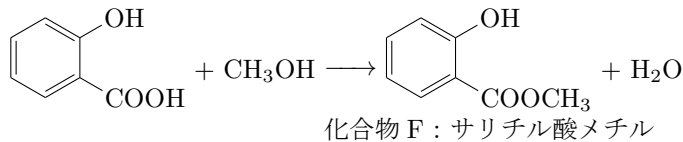
この水溶液に希硫酸を作用させると弱酸遊離反応によってサリチル酸が遊離する。



サリチル酸に濃硫酸とともに無水酢酸を反応させるとアセチル化により解熱鎮痛作用を持つアセチルサリチル酸が生成する。

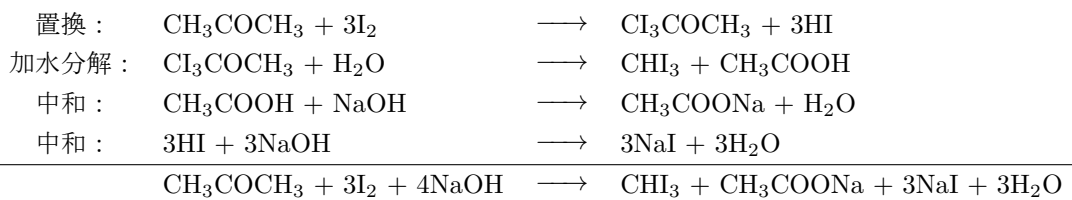


また、サリチル酸に濃硫酸とともにメタノールを反応させるとエステル化により消炎鎮痛作用をもつサリチル酸メチルが生成する。



フェノールとホルムアルデヒドから付加縮合によってフェノール樹脂が作られるが、② 酸触媒下ではおもに縮合反応が進みノボラック（化合物 G）という中間生成物が生成し、これに硬化剤を加え加熱して樹脂を得るのに対して、③ 塩基触媒下ではおもに付加反応が進みレゾール（化合物 H）という中間生成物が生成し、これを加熱して樹脂を得る。

問 3 アセチル基 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ またはその還元体 $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ の構造を持つ物質にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて温めると、特異臭を持つ黄色の沈殿 CHI_3 が生じる。この検出反応をヨードホルム反応といい、アセトンの場合以下のように進行する。



問 4 ベンゼンとフェノールはモル比 1 : 1 で生成するため、この問題における収率は

$$\frac{27}{\frac{200}{78} \times 94} = 11.2... \approx \underline{11\%}$$

問 5 上記よりフェノールと発生する水素はモル比 2 : 1 なので、

$$\frac{470}{94} \times \frac{1}{2} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 = 62.25 \approx \underline{62\text{ L}}$$

IV

問1 ア グリセリン イ ヒドロキシ ウ 飽和脂肪酸 エ 不飽和脂肪酸

問2 エステル結合

問3 $C_{17}H_{35}-COONa$

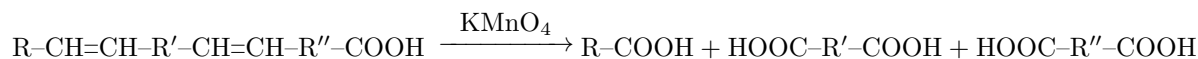
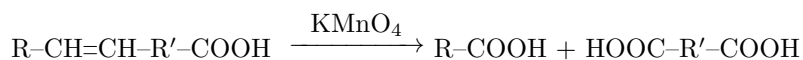
問4 $C_5H_{11}-CH=CH-CH_2-CH=CH-C_7H_{14}-COOH$ $C_5H_{11}-CH=CH-C_7H_{14}-CH=CH-CH_2-COOH$

問5 Bのトランス脂肪酸 1つ Cのトランス脂肪酸 3つ

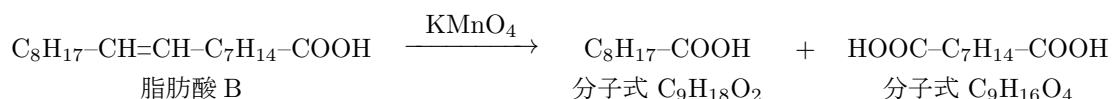
解説

問3 不飽和脂肪酸 B と C に水素を付加させると脂肪酸 E が生じているので、脂肪酸 B と C と E は同じ炭素数である。脂肪酸 B と C を $KMnO_4$ で酸化して得られる化合物の炭素数から B, C の炭素数が 18 と決定できる。よって、E に相当する脂肪酸は炭素数 18 の飽和脂肪酸で $C_{17}H_{35}-COOH$ (ステアリン酸) である。化合物 E は油脂 D を $NaOH$ によりケン化して得られた生成物なので、このナトリウム塩となる。

問4 不飽和脂肪酸に $KMnO_4$ を作用させると、下のように炭素炭素間二重結合が酸化開裂を起こし、1 価カルボン酸と 2 価カルボン酸が生じる。



脂肪酸 B からは $C_9H_{16}O_4$ の 2 価カルボン酸と $C_9H_{18}O_2$ の 1 価カルボン酸が生じていることから、脂肪酸 B は炭素炭素間二重結合が 1 つある炭素数 18 の不飽和脂肪酸である。



脂肪酸 B はオレイン酸と同じ構造である。

脂肪酸 C からは $C_3H_4O_4$ と $C_9H_{16}O_4$ の 2 種類の 2 価カルボン酸と $C_6H_{12}O_2$ の 1 価カルボン酸が生じていることから、脂肪酸 C は炭素炭素間二重結合が 2 つある脂肪酸であることがわかるが、2 種類の 2 価カルボン酸 $HOOC-CH_2-COOH$ と $HOOC-C_7H_{14}-COOH$ が脂肪酸 C のどの部分から生じるかによって次の 2 種類の構造異性体が考えられる。



なお、左側はリノール酸の構造と同じである。

問5 脂肪酸 B は $-CH=CH-$ が 1 つあり 1 対のシス-トランス異性体が考えられるのでトランス脂肪酸は 1 種類存在する。

脂肪酸 C は $-CH=CH-$ が 2 つあり全部で $2^2 = 4$ 種類の立体異性体が考えられる (シス-シス, シス-トランス, トランス-シス, トランス-トランス)。トランス形の二重結合が 1 つ以上あるものをトランス脂肪酸と呼ぶので、脂肪酸 C にはトランス脂肪酸は 3 種類存在する。

なお、一部がトランス脂肪酸になった、とあるので脂肪酸 B はシス形で $C_8H_{17}-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}-C_7H_{14}-COOH$ のオレイン酸であり、脂肪酸 C は 2 つともシス形の $C_5H_{11}-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}-CH_2-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}-C_7H_{14}-COOH$ (こちらがリノール酸の構造) または $C_5H_{11}-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}-C_7H_{14}-\overset{H}{\underset{|}{C}}=\overset{H}{\underset{|}{C}}-CH_2-COOH$ である。

講評

I [硫化物の沈殿]

(易) 入試問題として頻出の硫化物の沈殿についてであるが、計算はなく定性的な理解ができていけばよいという問題であった。論述問題にしっかり答え、現象からイオン化傾向を類推する能力が求められている。

II [反応速度]

(標準) 入試ではよく出題される 1 次反応だけでなく 2 次反応が出題されたが、すべて問題文中に与えられた式で計算すれば答えは出るので難しくはない。

III [フェノールとその誘導体]

(標準) 知識問題・計算問題とも、フェノール樹脂生成の中間生成物について以外は易～標準レベルなので完答を目指したい。問 3 のヨードホルム反応の化学反応式をしっかりと書けたかどうかで差が付きそうだ。

IV [油脂]

(標準) 後半にある、炭素炭素間二重結合を過マンガン酸カリウムで酸化する問題は、類題を解いたことのある受験生とそうでない受験生で差がつくかもしれない。解いたことのある受験生はそれほど難しく感じなかったはずだ。解いたことのない受験生も、油脂 A の分子量がオレイン酸トリグリセリドの分子量 884 に近いことから、脂肪酸 E がステアリン酸であろうという推定は可能なので、問 1 から問 3 までは確実に取っておきたい。

昨年度と比べて易化した。目標は 75 %。

医学部進学予備校

メビオ

〒540-0033 大阪市中央区石町2-3-12 ベルヴォア天満橋



0120-146-156

<https://www.mebio.co.jp/>

M e B i o
S c h o l a s t i c s

