

藤田医科大学(前期) 化学

2019年1月29日実施

第1問

- 問1 2.88
 問2 4.86
 問3 4.66
 問4 2.00
 問5 少量の酸を加えても pH の変化が小さくなる作用. (23 字)
 問6 緩衝液 (緩衝溶液)

解説

問1 α は 1 に比べて小さいため $[H^+] = \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.100 \times 1.75 \times 10^{-5}} = \sqrt{1.75} \times 10^{-3}$ mol/L なので,

$$pH = 3 - \frac{1}{2} \log_{10} 1.75 = 2.88$$

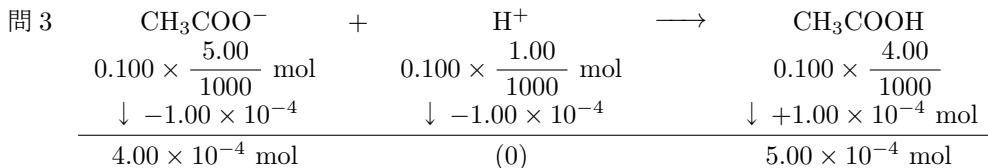
問2 酢酸と酢酸ナトリウム混合溶液中では, 酢酸の電離および酢酸ナトリウムの加水分解は抑えられ,

$$[CH_3COOH] = 0.100 \times \frac{4.00}{9.00} \text{ mol/L}, [CH_3COO^-] = 0.100 \times \frac{5.00}{9.00} \text{ mol/L}$$

の溶液 (モル比 4 : 5 の酢酸-酢酸イオン系緩衝液) となっている. よって

$$[H^+] = \frac{4}{5} \times 1.75 \times 10^{-5} = 1.75 \times 2^3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

となり, $pH = 6 - \log_{10} 1.75 - 3 \log_{10} 2 = 4.86$



と, モル比 5 : 4 の酢酸-酢酸イオン混合溶液となる. よって

$$[H^+] = \frac{5}{4} \times 1.75 \times 10^{-5} = 1.75 \times 2^{-3} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

となり, $pH = 4 - \log_{10} 1.75 + 3 \log_{10} 2 = 4.66$

問4 濃度 $0.100 \times \frac{1.00}{10.00} = 1.00 \times 10^{-2}$ mol/L の塩酸となるので, $pH = 2.00$

問5 少量の酸を加えると $CH_3COO^- + H^+ \longrightarrow CH_3COOH$ の反応が, 少量の塩基を加えると $CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$ の反応が起こることで加えた酸由来の H^+ や塩基由来の OH^- が消費され, pH 変化が小さくなる.

第2問

- 問1 6.35×10^{-1} g
 問2 112 mL
 問3 $2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

解説

- 問1 溶液中の Cu^{2+} は $0.0200 \times \frac{500}{1000} = 1.00 \times 10^{-2}$ mol であり、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ により全ての銅(II)イオンを析出させるのに要する e^- は 2.00×10^{-2} mol. それに対して回路に流れた e^- は $\frac{3.00 \times (16 \times 60 + 5)}{9.65 \times 10^4} = 3.00 \times 10^{-2}$ mol なので、銅(II)イオンは全て金属銅として析出する. よってその質量は $63.5 \times 1.00 \times 10^{-2} = 6.35 \times 10^{-1}$ g となる.
- 問2 銅の析出以後に回路に流れた過剰の e^- は $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ に使われるため、発生した気体は $(3.00 \times 10^{-2} - 2.00 \times 10^{-2}) \times \frac{1}{2} = 5.00 \times 10^{-3}$ mol であり、標準状態におけるその体積は $22400 \times 5.00 \times 10^{-3} = 112$ mL
- 問3 陽極では終始、水が酸化されて酸素が発生する.

第3問

- 問1 ①
 問2 ⑤
 問3 (1) ⑥ (2) ⑤
 問4 ⑥
 問5 (1) ⑤ (2) ⑥
 問6 ⑦

解説

問1 与えられた物質の電子式、および非共有電子対や共有電子対の数は次の通り.

	a	b	c	d
電子式	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$	$\text{H}:\text{C}\equiv\text{N}:$	$\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}$	$\text{H}:\ddot{\text{S}}:\text{H}$
非共有電子対	4	1	4	2
共有電子対	3	4	4	2

- 問2 a 誤 分子コロイドは分子1個がコロイドのサイズとなっており、半透膜であるセロハンを通過できない.
 b 誤 ブラウン運動の主な原因は、分散媒分子の熱運動によるものである.
 c 正 親水コロイドはその周りに多数の水分子が吸着しており、沈殿させるためにはその水和水を多量の電解質またはアルコールによって引き剥がさねばならない.
 d 正 粘土のコロイドは電気泳動の結果から負コロイドとわかるため、凝析の際には価数の大きな陽イオンがよく働く.
- 問3 各製法の反応式は以下の通り (下線が発生する気体である).
 a $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \underline{\text{HCl}}$
 b $\text{HCOOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \underline{\text{CO}}$
 c $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \underline{2\text{NO}_2}$
 d $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \underline{\text{CH}_4}$
 e $\text{FeS} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \underline{\text{H}_2\text{S}}$
- 問4 a 正 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+$ により、緑白色の水酸化鉄(II)の沈殿を生じる.
 b 誤 チオシアン酸カリウム KSCN 水溶液により血赤色の呈色を示すのは Fe^{3+} である.
 c 正 Fe^{2+} を含む溶液にヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加えると、ターンプル青という濃青色沈殿を生じる.
 d 誤 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ により、赤褐色の水酸化鉄(III)の沈殿を生じる.
 e 正 Fe^{3+} を含む溶液にヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を加えると、褐色を呈する.
- 問5 (1) グラフを見ると、この反応の平衡は高温で左へ移動していることから右向きが発熱反応、高压で右へ移動していることから右向きが総モル数が減少する反応だとわかる.

(2) 触媒では平衡が移動しないため、グラフの曲線は移動しない。

問6 $\text{N}\equiv\text{N}$ の結合エネルギーを E [kJ/mol] とすると、

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 & = & \text{NH}_3 + 46 \text{ kJ} \\
 \text{N} - E \times \frac{1}{2} \text{ kJ} & = & \frac{1}{2} \text{N}_2 \\
 3\text{H} - 436 \times \frac{3}{2} \text{ kJ} & = & \frac{3}{2} \text{H}_2 \qquad \text{より, } E = 946 \text{ [kJ/mol]} \\
 \hline
 +) \text{NH}_3 & = & \text{N} + 3\text{H} - 3 \times 391 \text{ kJ} \\
 \hline
 -\frac{1}{2}E - 654 & = & 46 - 1173
 \end{array}$$

第4問

- (1) ⑨
- (2) ⑤
- (3) ②
- (4) ①

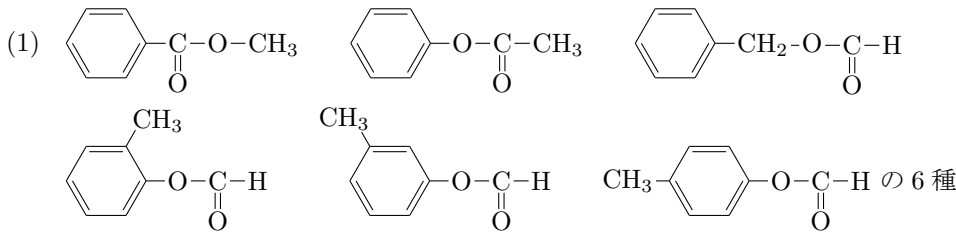
解説

- (1) 硫酸酸性の KMnO_4 は酸化力が強いので、エチレンの $\text{C}=\text{C}$ の部分が酸化開裂し、1分子のエチレンは2分子の CO_2 となる。不純物のエチレンは少量なので生成した CO_2 が水に溶解したと善意的に解釈すれば、発生する気体は化学反応せず、水にも溶解しなかったエタンのみとなり題意を満たすので解答は⑨となる。
 (注) CO_2 の水に対する溶解度は元々それほど大きくなく、かつ硫酸酸性溶液中ではさらに溶解度が下がるので、本当はこの反応を行った上で発生した気体を NaOH 水溶液に通じるなど、 CO_2 の除去作業を加えるか、もっと KMnO_4 の酸化力を弱めるために塩基性条件下で行い、エチレンを酸化エチレンにした後に加水分解させてエチレングリコールとし、水に可溶性物質にして除去する必要がある。ちなみにエチレンは HCl と付加反応する可能性があるが、これは HCl (気) と高温で反応させた場合であり、常温の HCl 水溶液とは反応しないので⑧は解答として不適である。
- (2) エタノールは金属ナトリウムと反応してナトリウムエトキシド (イオン性で常温で固体) となるので、蒸留すると沸点 35°C のジエチルエーテルが得られる。
- (3) 両者の違いは $-\text{COOH}$ と $-\text{COOCH}_3$ であり、 $-\text{COOH}$ は反応するが $-\text{COOCH}_3$ は反応しない炭酸水素ナトリウム水溶液と反応させるとサリチル酸のみがサリチル酸ナトリウムとなって水層に移動するので、ジエチルエーテル層を濃縮するとサリチル酸メチルが単離できる。ちなみに水酸化ナトリウム水溶液だと両者ともがもつ酸性のフェノール性ヒドロキシ基と反応し水溶性が増すので、両者とも水層に移動してしまうので不可である。
- (4) ニトロベンゼンは中性、アニリンは塩基性。よってアニリンを塩酸で中和してアニリン塩酸塩に変化させると水溶性が増してアニリンのみが水層に移動するので、ジエチルエーテル層を濃縮するとニトロベンゼンが単離できる。

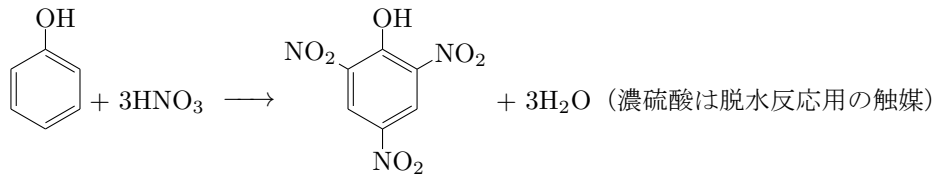
第5問

- (1) (ア) 6
- (2) (イ) 15
- (3) (ウ) 22.9

解説



- (2) 飽和脂肪酸の一般式は $C_nH_{2n+1}COOH$ なので、 $C_{19}H_{39}COOH$ の不飽和度 ($C=C$ の数) は $\frac{(2 \times 19 + 1) - 29}{2} = 5$ である。よって、この脂肪酸のみからなる油脂 (トリグリセリド) の不飽和度は $5 \times 3 = 15$ である。(ちなみにこの高級脂肪酸はエイコサペンタエン酸 (EPA) と呼ばれ、ドコサヘキサエン酸 (DHA) とともにサプリメントなどとして有名)。
- (3) この反応はフェノールのニトロ化であるが、十分量の混酸を作用させているので、



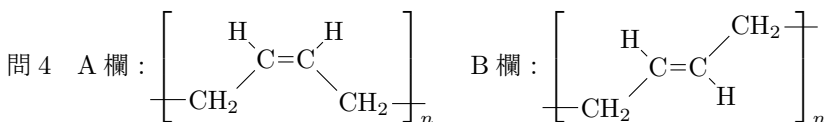
により、ピクリン酸 (分子量 229) が生成する。求めるピクリン酸の質量を w g とすると、 $\frac{9.4}{94} = \frac{w}{229} \iff w = 22.9$ g

第 6 問

問 1 (ア) 硫黄 (イ) 架橋 (ウ) 加硫 (エ) エボナイト (オ) 付加 (カ) 共

問 2 凝析

問 3 構造内の炭素間二重結合が空気中の酸素により酸化されて失われるから。(33 字)

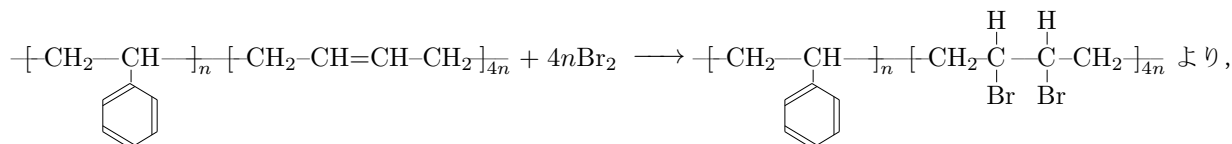


問 5 16 g

解説

- (1) ゴムノキの樹液から天然ゴム (構造はポリイソプレン) の懸濁液であるラテックスが得られ、ここに酸を加えて生成した沈殿から天然ゴムが得られる。天然ゴムは二重結合を有するので硫黄と反応させると分子間に架橋構造が生成し強度が増すが、この操作を加硫という。加硫の度合いが低いと弾性ゴムに、高いとエボナイトと呼ばれる堅い樹脂状物質となる。エボナイトは万年筆の軸などとして用いられる。炭素-炭素不飽和結合を有する単量体とその不飽和結合を開裂しながら別の分子と共有結合で多数繋がっていく反応を付加重合というが、2 種類以上の単量体を付加重合することを特に共重合という。
- (2) ラテックスは乳白色の液体であることからコロイド溶液であることがわかる。そこにほとんどイオン化していない有機酸 (酢酸などのカルボン酸) で沈殿が生じることから、ラテックスが天然ゴムの微粒子の疎水コロイドで、少量の電解質で沈殿すると判断でき、この現象は凝析である。
- (3) イソプレンは単量体が $C=C$ を 2 つ有するジエンの構造であり、それが 1,4 位で付加重合すると $C=C$ が 1 つ残った高分子となる。長期間空気中に晒しておくと、空気中の酸素やオゾンが $C=C$ と反応して酸化され、分子が切断されたり重合反応を起こしたりしてゴムは劣化する。
- (4) 1,4-ポリブタジエンにはシス型とトランス型が存在し、シス型にゴム弾性があるのでゴムとして用いられ、トランス型は弾性がなく樹脂状になる。(ちなみにポリイソプレンも同じくシス型の弾性が高いが、ポリクロロプレンはトランス型の方がゴム弾性が高く、構造も安定している)
- (5) この重合体は $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_{4n}$ と表せるので、付加反応の化学反応式





$$\text{求める質量を } w \text{ g とおくと, } \frac{8}{104n + 54 \times 4n} : \frac{w}{160} = 1 : 4n \implies w = 16 \text{ g}$$

講評

第1問 [緩衝液]

(標準) 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液の典型題であるが、pH 計算は $\log 1.75$ と $\log 2$ の値しか与えられておらず、それが使えるように変形する必要があった。ほとんどの受験生は対策できている問題であろう。

第2問 [電気分解]

(標準) 問2の問題を見て溶液中の Cu^{2+} がすべて反応し尽くしてしまうことに気づいたかどうか勝負の分かれ目である。問2の問題文を読み間違えて陽極で発生した酸素の体積を求めてしまうとアウトである。受験生の注意力を判定しているかのような出題で差がついたであろう。

第3問 [無機小問集合] (易) 問1は電子式が書ければ解ける。問2はコロイドの正誤で難しくない。問3は気体の製法で対策できている受験生にとっては簡単。問4はFeイオンの性質の正誤問題だがこれも難しくないのので、どの問題も落としてはいけない平易な内容である。

第4問 [不純物の除去方法] (標準) 以前から藤田医大の問題としてよく出題される不純物を除く方法を考える問題で、除きたい物質のみが化学反応するものを選べばよいのだが、(1)についてはそのような選択肢は⑨しかない。しかし、 KMnO_4 の酸化力が強いのでエチレンは気体の CO_2 になってしまい、それがまたエタンに混じることから解答として本来は相応しくない出題である。それ以外については標準的な内容なので落とさず得点したい問題である。

第5問 [有機小問集合] (標準) (1)はエステル 이성体の数え上げで、ベンジルアルコールとギ酸のエステルを忘れやすい。(2)は油脂の不飽和度計算で、構成脂肪酸の不飽和度を3倍して油脂の不飽和度に直すのを忘れやすい。(3)はフェノールからニトロフェノールではなくピクリン酸(2,4,6-トリニトロフェノール)が生成することに気づかない受験生もいただろう。いずれも間違いやすい箇所を含むので差がつきやすい問題といえる。

第6問 [合成ゴム・コロイド] (標準) ゴムに関する知識問題およびSBRに対する臭素付加量を求める問題であった。どの問題も標準的難易度であるが、合成高分子は苦手としている受験生も多いので、得手不得手の差が出やすい問題だろう。

昨年度と比べて易化したが、少しのミスで差のつきやすい問題である。目標は70%。

医学部進学予備校

メビオ

〒540-0033 大阪市中央区石町2-3-12 ヘルヴォア天満橋

 0120-146-156

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

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