

I

- 問1 (ア) 液 (イ) 12 (ウ) ビニルアルコール (エ) エチレン (エテン) (オ), (カ) $\text{PdCl}_2, \text{CuCl}_2$
問2 アマルガム 問3 (i) 硫化水銀(II) (辰砂) (ii) HgS
問4 $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$
問5 構造異性体 問6 $1.19 \times 10^3 \text{ mm}$

解説

- 問1 (エ), (オ), (カ) 塩化パラジウム(II)と塩化銅(II)を触媒としてアルケンを酸素で酸化するとカルボニル化合物が生じる(ワッカー酸化やヘキスト・ワッカー法という)。
問2 水銀に他の金属を溶解させたものをアマルガムという。かつてのNaOHの製法である水銀法において、陰極で析出した金属ナトリウムは水銀に溶解してナトリウムアマルガムとなる。
問3 赤色顔料の朱の原料となるのは、辰砂しんしゃという鉱物である(丹ともいう)。成分は赤色の硫化水銀(II) HgS である。なお、 HgS は黒色のものと赤色のものがあり、これらは結晶構造が異なっている。 Hg^{2+} イオンを含む溶液に H_2S を吹き込んで沈殿するのは黒色の HgS だが、この沈殿を 450°C に熱すると赤色の HgS に変化する。
問5 分子式は等しいが、原子の結合関係が異なる分子を構造異性体という。
問6 圧力 110 mmHg は、 1 cm^2 の面上に $13.5 \times 11.0 \text{ g}$ の水銀が存在し、この水銀の重力が面に及ぼす力を意味する。面積 1 cm^2 あたり水銀と同じ質量の1,2,3-プロパントリオールが存在すれば等しい圧力となる。1,2,3-プロパントリオールの液柱の高さを $x \text{ mm}$ とすると $1.25 \times x \times 10^{-1} = 13.5 \times 11.0$ より
$$x = 110 \times \frac{13.5}{1.25} = 1188 \div 1.19 \times 10^3 \text{ mm}$$

II

- 問1 (ア) 小さい (イ) 酸化力 (ウ) 無 (エ) 青 (オ) 赤褐 問2 粗銅板
問3 $3.72 \times 10^{-1} \text{ A}$ 問4 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$
問5 $\text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ 問6 (i) 陽極泥 (ii) Au, Ag
問7 $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

解説

- 問1 銅は水素よりもイオン化傾向が小さいので通常の酸である塩酸や希硫酸には溶解しないが、酸化力の強い希硝酸、濃硝酸、熱濃硫酸とは反応し、それぞれ無色の一酸化窒素 NO 、赤褐色の二酸化窒素 NO_2 、無色の二酸化硫黄 SO_2 が発生して銅が青色の Cu^{2+} イオンとなって溶解する。
問2 電池の正極と導線でつながれているのが陽極、負極とつながれているのが陰極である。電池は負極か

ら導線中に電子を流し、正極は導線から電子を引きつけるので、正極とつなぐ陽極では反応物が電子を放出する反応、すなわち酸化反応がおこる。銅の電解精錬では粗銅を酸化して溶解させ、純銅側では銅(II)イオンが還元されて銅の単体が析出する必要があるため、電池の正極につながるのは粗銅板である。

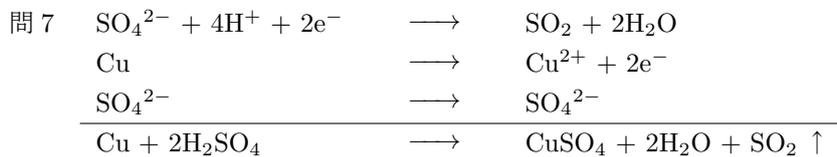
問3 粗銅の質量減少はイオン化する銅、ニッケル、亜鉛やイオン化せずに単体金属のまま沈殿する金や銀の質量の合計になっているので、そこからは何も求められない。問4の解答のイオン反応式のように銅の析出のみが起こっている、陰極(純銅板)の質量増加のデータを用いる。電流 [A] × 時間 [s] = 電気量 [C] であるから、求める電流を x [A] とすると、

$$e^- : \text{Cu} = \frac{x \times (48 \times 60 \times 60)}{9.65 \times 10^4} : \frac{121.2 - 100}{63.6} = 2 : 1 \implies x = 0.3722 \doteq 3.72 \times 10^{-1} \text{ A}$$

問4 陰極では電解液中で最もイオン化傾向の小さい銅の析出のみが起こる。

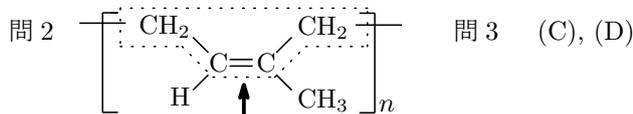
問5 銅はイオン化する。銅よりもイオン化傾向の大きいニッケル、亜鉛はイオン化するが陰極で析出しないので最後まで溶液中に存在する。元から存在する陰イオンの硫酸イオンも変化せず最後まで残る。

問6 銅よりもイオン化傾向の小さい金と銀はイオン化できず、周りの銅が溶けていくと単体のまま陽極の下に沈殿する。これを陽極泥という。(もし粗銅中に鉛が存在する場合はイオン化した後に不溶性の PbSO_4 となるので陽極泥に含まれる)



III

問1 (ア) 硫黄 (イ) 加硫 (ウ) ホルムアルデヒド (エ) 付加 (オ) ノボラック
(カ) フェノール樹脂 (ベークライト)



問4 (i) $K_a = \frac{b^2}{2a - b} \text{ mol/L}$ (ii) $\alpha = \frac{b}{2a}$

問5 (i) 陽イオン交換樹脂 (ii) 2.1

解説

問1 熱硬化性のフェノール樹脂が生成する前段階の直鎖高分子は、酸触媒の場合がノボラック、塩基触媒の場合がレゾールである。

問3 アルキド樹脂は、グリセリンと無水フタル酸からできる高分子化合物で、立体網目構造を持つため熱硬化性である。

問4 500 mL = 0.500 L 中の物質量は次のようになっている。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	$+ \text{H}^+$
a	0	(0)
$-a\alpha$	$+a\alpha$	$+a\alpha$
$a(1 - \alpha)$	$a\alpha$	$a\alpha$

これより $[\text{H}^+] = \frac{a\alpha}{0.500} = b \text{ mol/L}$ であり、 $\alpha = \frac{b}{2a}$ がわかる。また

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{2a\alpha \cdot 2a\alpha}{2a(1-\alpha)} = \frac{2a\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{2a\left(\frac{b}{2a}\right)^2}{1-\frac{b}{2a}} = \frac{b^2}{2a-b} \text{ mol/L}$$

問5 (i) $-\text{SO}_3\text{H} = 81.1$ であるから, X の粉末 8.11 g 中に存在するスルホ基の物質量は

$$8.11 \times \frac{8.0}{100} \times \frac{1}{81.1} = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

この全量が食塩水中の Na^+ とイオン交換され, $[\text{H}^+] = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ になる. 従って

$$\text{pH} = -\log_{10}(8.0 \times 10^{-3}) = 3 - 3\log 2 = 3 - 0.903 = 2.097 \approx 2.1$$

IV

問1 (ア) アセチル (イ) アセテート (ウ) 銅アンモニアレーヨン (キュブラ)

(エ) ポリエチレンテレフタレート 問2 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$

問3 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$

問4 (i) エチレングリコール (1,2-エタンジオール) (ii) $\text{HO} \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{O} \right]_n \text{H}$

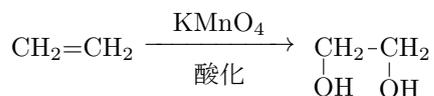
問5 (i) 1.99×10^4 (ii) 2.07×10^2

解説

問1 実験1 半合成繊維に分類される**アセテート**は, 原料のセルロースを無水酢酸で**アセチル**化してトリアセチルセルロースとした後, 含まれるエステル結合を部分的に加水分解して得られる.

実験2 水酸化銅(II)を濃アンモニア水に溶かした溶液はシュバイツァー試薬と呼ばれる. これにセルロースを溶解させた後に希硫酸中に押し出して作る繊維を**銅アンモニアレーヨン (キュブラ)**といい, 再生繊維に分類される.

実験3 エタノールに濃硫酸を加えて $160^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ で熱することで得られる気体 B はエチレンであり, これを KMnO_4 触媒として塩基性条件下で酸化して得られる化合物 C はエチレングリコールである.

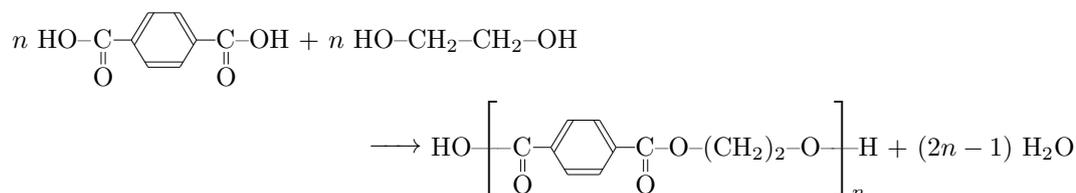


エチレングリコールとテレフタル酸を縮合重合させると, **ポリエチレンテレフタレート**が得られる.

問2 トリアセチルセルロースの示性式は $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OCOCH}_3)_3]_n$ であり, 繰り返し単位は $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ となる.

問3 青白色沈殿 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は濃アンモニア水に対して, テトラアンミン銅(II)イオンとなって溶解する.

問4 テレフタル酸のカルボキシ基とエチレングリコールのヒドロキシ基が脱水縮合を繰り返し, エステル結合により連結した**ポリエチレンテレフタレート**が得られる.



問5 ポリエチレンテレフタラートの分子量を M とすると、ファントホッフの法則から

$$7.50 \times 10^2 \times 1.00 = \frac{6.00}{M} \times 8.31 \times 10^3 \times (27 + 273)$$

より、 $M = 19944 \doteq 1.99 \times 10^4$ が求まる。ポリエチレンテレフタラートの分子量は重合度 n を用いると $192n + 18$ と表せるため、これと上の値から $192n + 18 = 19944 \iff n = \frac{19926}{192}$ であり、

エステル結合の平均の数は $2n - 1 = 2 \times \frac{19926}{192} - 1 = 206.5\dots \doteq 2.07 \times 10^2$ 個と求まる。

（ポリエチレンテレフタラートの末端の $-H$ と $-OH$ を無視して考えた場合、重合度 $n = \frac{19944}{192}$ となり、この場合もエステル結合の平均の数は $2n - 1 = 2 \times \frac{19944}{192} - 1 = 206.75 \doteq 2.07 \times 10^2$ 個と、上と同じ値になる。）

講評

中にはややマニアックな知識問題が混ざっていたものの、どの問題も易問～標準問が多く並び、全体的に易化したと言えるだろう。Ⅱの銅の電解精錬のテーマについては MeBio 主催の関西医科大学医学部模試に参加した受験生にとってよく見知ったテーマだったに違いない。Ⅲの問1の穴埋め問題および問4の電離定数・電離度の計算問題、Ⅳの問1の穴埋め問題および問5のPETの計算問題といったところで差がついたのではないか。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 ベルヴォア天満橋



0120-146-156

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

MeBio
Scholastics