

## 大阪医科薬科大学(後期) 化学

2024年3月10日実施

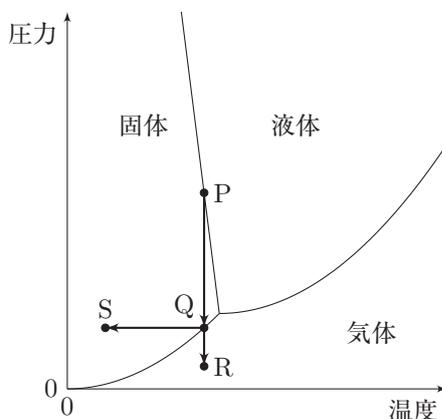
### I

- 問1 a: 氷 b: 氷, 水蒸気 c: 水蒸気 d: 氷  
 問2 時刻  $t_1$ : 氷が生じ始めた. 時刻  $t_2$ : 水がなくなった.  
 問3  $t_1$  は状態図における三重点に達して氷が生じ始める時刻,  $t_2$  は状態図における三重点において水がなくなる時刻だから, 圧力は一定の値を示す.  
 問4 C 問5 H

### 解説

問1 「ある温度と圧力に保ったところ, 水と氷のみが存在する状態に達した」ということは, 空間部が存在しないことを意味する. (もしも空間部が存在すれば, その温度の水蒸気の水蒸気が空間部に存在することになる. 空気などの他の気体が存在する場合, 固体と液体にかかる圧力は混合気体の全圧だから, 蒸気圧と等しくなくてもよいのであるが, 今の場合は「全圧=蒸気圧」でなければならない.)

従ってこの温度, 圧力は状態図における融解曲線上の点 (図の P) に位置することになる. ( $H_2O$  の融解曲線の傾きが負であることに注意!)

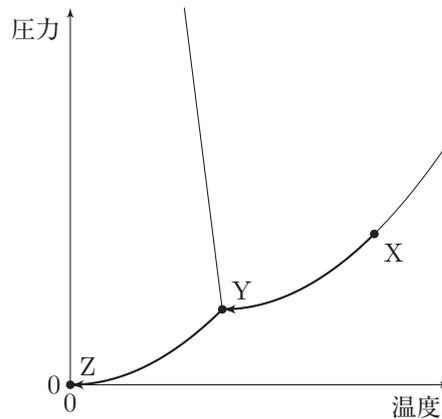


この状態から温度を一定に保ったまま圧力を下げていくと, 状態は P から下方向に移動していく. (実際には圧力を下げるために体積を増加させたとしても, しばらくの間は水が氷になり続けるだけで圧力は実際には下がらない. つまり状態は P にとどまる. すべての水が氷になってから圧力が下がり始める.) その後 PQ の間の状態では氷のみが存在する.

Q に達したときに水蒸気が生じ始める. 氷が減少して水蒸気が増加する間 (つまり昇華が起こっている間), 状態はずっと Q にとどまる. (そのどこかの状態が, 状態 A である.) すべての水蒸気になってから圧力は下がっていき, R に達する.

また, 状態 A(Q) から圧力一定で温度を下げようとして熱を奪っていくと, しばらく温度は下がらずに水蒸気の凝華が起こる. この間状態は Q にとどまったままである. すべての水蒸気が氷になってから温度が下がっていき, S に達する.

問 2～問 3 水と水蒸気が共存した状態は状態図の蒸気圧曲線上（図の X）にある。体積一定で温度を下げると状態は蒸気圧曲線に沿って三重点 Y まで下がっていく。



三重点 Y は水、水蒸気、氷が共存できる唯一の状態である。この状態から熱を奪っていくと、水が減少していくが、状態は Y にとどまったままである。つまり温度変化も圧力変化もない。（途中、水、水蒸気、氷がどのような組成になっているかは、含有する熱量と全体の体積で決まる。）

水がすべてなくなって氷と水蒸気が共存する状態になってからさらに熱を奪っていくと、状態は状態図の昇華圧曲線に沿って Y から Z に向かって移動していく。つまり実際に温度は下がる。

問 4 時刻  $t_1$  までの間の温度の低下に伴う圧力の変化は図の X → Y のことなので、答えは C である。

問 5 時刻  $t_2$  より後の温度の低下に伴う圧力の変化は図の Y → Z のことなので、答えは H である。

## II

問 1 ア：  $e^{\frac{E_{II}-E_I}{RT}}$     イ：  $e^{\frac{E_A+E_B-E_C}{RT}}$     ウ：  $ke^{-\frac{E_a}{RT}}$     エ：活性化エネルギー

問 2 発熱反応なので  $E_A + E_B - E_C > 0$  である。  $T$  を大きくすると式 (3) より  $\frac{[C]}{[A][B]}$  が小さくなる。この結果、  $[A][B]$  が大きくなり  $[C]$  が小さくなる方向である左へ平衡が移動することになる。

問 3  $\log_e k_f$  を縦軸、  $\frac{1}{T}$  を横軸に取って実験結果をプロットし、得られた直線の傾きが  $-\frac{E_a}{R}$  に相当することから計算する。

問 4  $k_r = ke^{\frac{E_C-E_{(AB)}}{RT}}$     問 5  $K = \frac{k_f}{k_r}$

### 解説

問 1 ア 式 (2) を変形すると  $RT \log_e \frac{[I]}{[II]} = E_{II} - E_I$  となるので、  $\frac{[I]}{[II]} = e^{\frac{E_{II}-E_I}{RT}}$

イ  $\mu_A + \mu_B = \mu_C$  より、  $E_A + RT \log_e [A] + E_B + RT \log_e [B] = E_C + RT \log_e [C]$

これを变形すると  $\log_e \frac{[C]}{[A][B]} = \frac{E_A + E_B - E_C}{RT}$  となり、  $\frac{[C]}{[A][B]} = e^{\frac{E_A+E_B-E_C}{RT}}$  が導かれる。

ウ  $A + B \rightleftharpoons (AB)$  の平衡について

$\mu_A + \mu_B = \mu_{(AB)}$  より、  $E_A + RT \log_e [A] + E_B + RT \log_e [B] = E_{(AB)} + RT \log_e [(AB)]$  となる。

これを变形すると  $\frac{[(AB)]}{[A][B]} = e^{\frac{E_A+E_B-E_{(AB)}}{RT}} = e^{-\frac{E_a}{RT}}$  となり、反応速度  $v_f$  は  $v_f = k[(AB)] = ke^{-\frac{E_a}{RT}} [A][B]$

となる。よって速度定数  $k_f$  は  $k_f = ke^{-\frac{E_a}{RT}}$  と表せる。

問3 式(4)より  $\log_e k_f = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log_e k$  が導かれる。実験データを  $\frac{1}{T}$  と  $\log_e k_f$  の座標平面上にプロットし複数のデータのなるべく近くを通るように直線を引き、その傾きを求める。上の式から、この直線の傾きは  $-\frac{E_a}{R}$  と等しいのでこれにより  $E_a$  を求めることができる。

問4 逆反応  $A + B \xrightleftharpoons{k} (AB) \rightleftharpoons C$  における平衡  $(AB) \rightleftharpoons C$  において

$\mu_{(AB)} = \mu_C$  より、 $E_{(AB)} + RT \log_e [(AB)] = E_C + RT \log_e [C]$  が得られ、これを变形して  $\frac{[(AB)]}{[C]} = e^{\frac{E_C - E_{(AB)}}{RT}}$  となる。一方、逆反応の反応速度  $v_r$  は  $v_r = k[(AB)]$  と表せるので、 $[(AB)]$  を消去して  $v_r = ke^{\frac{E_C - E_{(AB)}}{RT}} [C]$  となる。

よって、逆反応の速度定数  $k_r$  は  $k_r = ke^{\frac{E_C - E_{(AB)}}{RT}}$  と表せる。

問5 式(4)と問4の結果から  $E_{(AB)}$  を消去すると  $\frac{k_f}{k_r} = e^{\frac{E_A + E_B - E_C}{RT}}$  が得られる。この式の右辺は式(3)より平衡定数  $K$  なので  $\frac{k_f}{k_r} = K$  が導かれる。

平衡定数  $K$  なので  $\frac{k_f}{k_r} = K$  が導かれる。

**別解**  $A + B \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} C$  という平衡状態になっているため、 $v_f = k_f[A][B]$  と  $v_r = k_r[C]$  から  $v_f = v_r$  を解いてもよい。

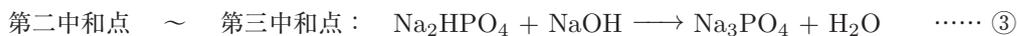
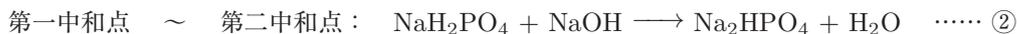
### III

問1 ア：a    イ：c    ウ：e    エ：(A)    オ：(D)    カ：(B)    キ：(C)

問2 b, d    問3 酸：(B)    塩基：(C)    問4 0.10 mol/L    問5 6.3 mL

#### 解説

問1 3価の酸であるリン酸の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えていった際には、以下の中和反応が段階ずつ進行すると考えることができる。



よって、与えられた滴定曲線のグラフは以下のように読むことができる。

点 a： $H_3PO_4$  のうち半分のみ①の反応が進行した点……  $H_3PO_4$  と  $H_2PO_4^-$  が主として存在。

点 b：第一中和点 ……  $H_2PO_4^-$  が主として存在。

点 c： $NaH_2PO_4$  のうち半分のみ②の反応が進行した点……  $H_2PO_4^-$  と  $HPO_4^{2-}$  が主として存在。

点 d：第二中和点 ……  $HPO_4^{2-}$  が主として存在。

点 e： $Na_2HPO_4$  のうち半分のみ③の反応が進行した点……  $HPO_4^{2-}$  と  $PO_4^{3-}$  が主として存在。

点 f：第三中和点 ……  $PO_4^{3-}$  が主として存在。

問2 前問のとおり、第一中和点：点 b、第二中和点：点 d、第三中和点：点 f であるが、与えられた滴定曲線のグラフより明確な pH ジャンプを示す (= 滴定の終点を指示薬を使って求めることができる) のは点 b と点 d のみであることがわかる。

問3 c 点付近の水溶液について考えればよい。この点では溶液中には  $H_2PO_4^-$  と  $HPO_4^{2-}$  が主として存在しており、水溶液中で  $H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$  (問題文(2)式) の化学平衡が成立している。ブレンステッド・ローリーの定義では  $H^+$  を相手に与える物質が酸、相手から  $H^+$  を受け取る物質が塩基と定義されているため、酸： $H_2PO_4^-$ 、塩基： $HPO_4^{2-}$  が解答となる。

問4 水酸化ナトリウム水溶液の濃度を  $C$  mol/L とすると、第一中和点について

$$\begin{aligned} (\text{H}^+ \text{の物質質量}) &= (\text{OH}^- \text{の物質質量}) \\ 0.010 \times \frac{100}{1000} \times 1 &= C \times \frac{10}{1000} \times 1 \end{aligned}$$

が成立し、これより  $C = 0.10$  mol/L.

問5  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  の混合溶液では、やはり  $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$  の化学平衡状態にあり、

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_2 \text{ が成立している.}$$

pH 7.0 の緩衝液を作るのに必要な  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液の体積を  $v$  mL とすると、

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_2 \iff \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \iff \frac{\frac{0.10 \times \frac{v}{1000}}{\frac{10+v}{1000}}}{\frac{0.10 \times \frac{10}{1000}}{\frac{10+v}{1000}}} = \frac{6.3 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-7}}$$

これを解いて、 $v = 6.3$  mL.

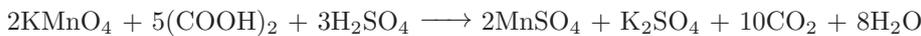
## IV

問1 希硫酸 問2  $4.0 \times 10$  g 問3  $1.2 \times 10$  mg/L

問4 (B) > (C) > (A) > (D) 問5 (C) > (A) > (B) > (D)

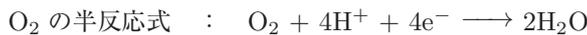
### 解説

問1 この反応の化学反応式は、



であり、反応系に存在している酸化剤の過マンガン酸カリウムと還元剤のシュウ酸のすべてが反応すれば過マンガン酸カリウムの濃度は求まる。そのために硫酸は過剰に存在していればよく、定量しておく必要はない。

問2  $\text{KMnO}_4$  の半反応式 :  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$



このことから、ある一定量の還元剤を酸化するのに、 $\text{O}_2$  は物質質量比で  $\text{KMnO}_4$  の  $\frac{5}{4}$  倍量が必要になる。し

たがって、1 mol の  $\text{KMnO}_4$  と同じ分の還元剤を酸化するための  $\text{O}_2$  は  $\frac{5}{4} \times 32 = 40$  g と求まる。

問3 まず操作2のデータから正確な  $\text{KMnO}_4$  の濃度 ( $C$  mol/L とおく) を求める。

$$\text{操作1のデータから, } [(\text{COOH})_2] = \frac{1.89}{5.00} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

操作2のデータから、

$$\text{KMnO}_4 : (\text{COOH})_2 = C \times \frac{4.00}{1000} : 3.00 \times 10^{-3} \times \frac{3.00}{1000} = 2 : 5 \iff C = 9.00 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

操作3のデータから、

$$(\text{使用した } \text{KMnO}_4 \text{ の全物質質量}) = 9.00 \times 10^{-4} \times \frac{12.00 + 6.00}{1000} = 16.2 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$((\text{COOH})_2 \text{ と反応した } \text{KMnO}_4 \text{ の物質質量}) = 3.00 \times 10^{-3} \times \frac{6.00}{1000} \times \frac{2}{5} = 7.20 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

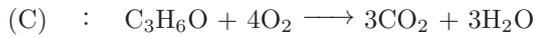
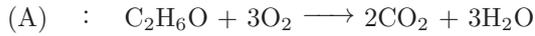
$$(\text{試料水 } 30.0 \text{ mL と反応した } \text{KMnO}_4 \text{ の物質質量}) = 16.2 \times 10^{-6} - 7.20 \times 10^{-6} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

したがって求める COD は、この値を対応する酸素の質量 (mg) に、かつ溶液の体積を 1 L に換算して、

$$(\text{求める COD}) = 9.0 \times 10^{-6} \times 40 \times 10^3 \times \frac{1000}{30.0} = 12 \text{ mg/L}$$

問4 問題文に「これらの物質は完全に酸化されるものとする」とあるので、完全燃焼させる際に必要な酸素の量を比較すればよい。まず、(D)の炭酸ナトリウムは燃焼せず、酸素とは反応しないので、CODは0である。

(A)~(C)の完全燃焼の式は、



である。モル濃度が等しい溶液1L中にはどれも同じ物質量の物質が存在するので、同じ1molずつで比較して、必要な酸素が多い順に(B) > (C) > (A)となる。

問5 前問と同じように(D)のCODは0である。

今回は同じ質量で比較すればいいので、それぞれ1gを燃焼するのに必要な酸素を計算すると、

$$(A) : \frac{1}{46} \times 3 \div \frac{1}{15.3}$$

$$(B) : \frac{1}{180} \times 6 = \frac{1}{30}$$

$$(C) : \frac{1}{58} \times 4 = \frac{1}{14.5}$$

となる。以上より、必要な酸素は多い順に(C) > (A) > (B)となる。

講評

I [水の状態変化] (やや難)

H<sub>2</sub>O の圧力や温度を変化させて状態がどのように推移していくかを答えさせる問題。状態図に習熟していないと難しいだろう。

II [化学平衡・反応速度の理論] (やや難)

難しい内容ではあるが解くために必要な情報は問題文にあり、正確に読み取れれば処理の速い受験生ならある程度の得点はできるだろう。とはいえ時間も使いすぎると他の問題に影響が出るので、どのあたりで見切りをつけるかがポイントとなりそう。

III [リン酸の電離平衡] (やや難)

リン酸の3段階電離に関する問題。類題を解いた経験があるかどうかで、解答に要する時間、正答率とも大きく変わってきそう。リン酸-NaOH 滴定において、第3中和点では明確な pH ジャンプが観測されないことにも注意したい。

IV [酸化還元滴定 (COD)] (標準)

典型的な COD を求める問題。および様々な物質の水溶液の COD の大小を比較する問題だった。COD に関しては過去に様々な医学部入試で出題されているので対策した受験生も多かったと思われる。問4と問5に関してはこれらの物質が「完全に酸化される」すなわち有機化合物は二酸化炭素と水にまで酸化されると考えないと解けない。過マンガン酸カリウムとアセトンが反応しないことを知っている受験生ほど戸惑ったのではないだろうか。大問 I と II が難しい分、この問題での失点をなるべく少なくしたい。

2024 年度前期から冊子形式に変更されたのが 2024 年度後期も踏襲されていた。大問が 4 つという構成は 2023 年度後期から変化がなかったものの、有機化学・無機化学からの出題がなく、4 題とも理論化学からの出題だったことに戸惑った受験生は多かっただろう。また、難易度は 2023 年度後期と比べて難化していた。どの設問も完答を目指すものではなく、III や IV を中心に細かく点数をかき集める戦いとなるのではないだろうか。一次合格の目標は 60 % 程度だろう。

メルマガ無料登録で全教科配信！ 本解答速報の内容に関するお問合せは… メビオ ☎0120-146-156 まで

医学部進学予備校

# メビオ

☎0120-146-156 <https://www.mebio.co.jp/>



医学部専門予備校  
英進館メビオ 福岡校

☎03-3370-0410  
<https://yms.ne.jp/>

☎0120-192-215  
<https://www.mebio-eishinkan.com/>



登録はこちらから

# 2泊3日無料体験

寮・授業・食堂の体験

	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00	19:00	20:00	21:00
タイムスケジュール														
1日目 (月曜日)							面接・入寮				学力診断テスト (英語)	夕食	学力診断テスト (数学)	学力診断テスト (個性)
2日目 (火曜日)		朝食	授業 (数学)		授業 (英語)	昼食	授業 (理科 1)	授業 (理科 2)	自習室で課題演習 (質問可)		夕食	自習室で課題演習 (質問可)		
3日目 (水曜日)		朝食	課題提出テスト	授業 (数学)	課題提出テスト	授業 (英語)	昼食	面接・学習アドバイス						

好評につき追加募集！

お申込はお電話  
HP・QRコード  
より承ります

無料体験期間

- ⑥ 3/17 (日) ~ 3/19 (火)
- ⑦ 3/24 (日) ~ 3/26 (火)
- ⑧ 3/31 (日) ~ 4/ 2 (火)
- ⑨ 4/ 7 (日) ~ 4/ 9 (火)



詳しくは Web またはお電話で