

大阪医科大学 2016年度(後期)入学試験 解答速報 化学

2016年3月10日 実施

I

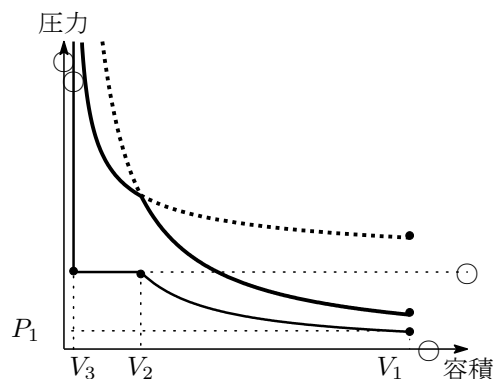
問1 B点: 気体のみだったシリンダー内に水滴が
でき始める.

C点: シリンダー内の気体がなくなり液体の
みで満たされる.

問2 $\frac{P_1 V_1}{V_2}$ [Pa] 問3 $\frac{\rho V_3 RT}{P_1 V_1} \times 10^6$

問4 圧力 $\frac{P_1 V_1}{V_2}$ [Pa] 体積 $2V_2$ [m³]

問5 傾きが不連続になる点は $\left(V_2, \frac{2P_1 V_1}{V_2} \right)$



解説

問1 B点で飽和蒸気圧に達し, BC間で気液平衡, C点ですべて液化した状態となる.

問2 A点とB点でのボイル則 $P_1 V_1 = P_B V_2$ より, $P_B = \frac{P_1 V_1}{V_2}$

問3 水の分子量を M , シリンダー内の水の質量を w [g] とすると, A点での状態方程式 $P_1 V_1 = \frac{w}{M} RT$, シリンダー内の水がすべて液体となったときの体積が $V_3 \times 10^6$ [cm³] なので, 密度 ρ [g/cm³] は $\rho = \frac{w}{V_3 \times 10^6} = \frac{P_1 V_1 M}{V_3 RT \times 10^6}$ である. $M = \frac{\rho V_3 RT}{P_1 V_1} \times 10^6$

問4 飽和蒸気圧は水の量に関係がないので, 圧力は問2と同じ. 水の量を2倍にしたので, 飽和蒸気圧に達したときの体積はB点での体積の2倍の $2V_2$ となる.

問5 V_1 から圧縮してゆくと, V_2 までは容器内が全て気体でボイル則に従い圧力は大きくなる. V_2 からは理想気体の圧力はボイル則で増大するが, 水は気液平衡となり, 水蒸気圧は飽和蒸気圧で一定値. 液体の水は高圧になっても体積に変化がないので最終的には $V = V_3$ に漸近する.

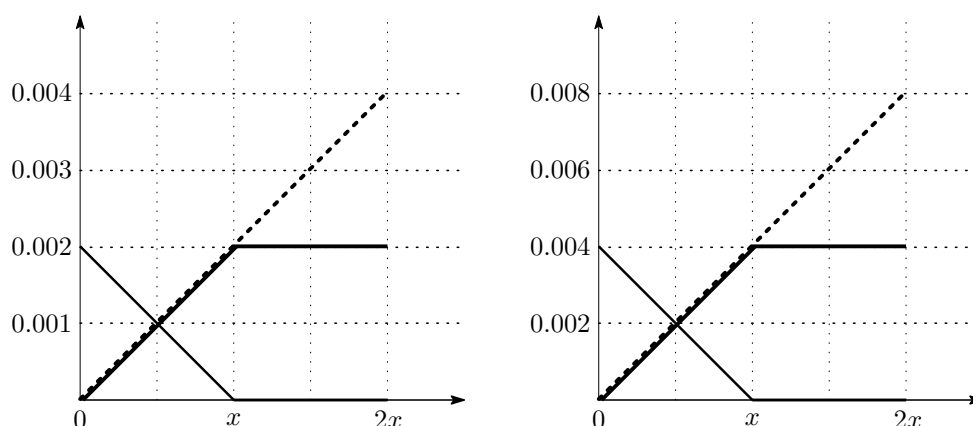
II

問題記号	器具の図	名称の記号と名称
問1	ア	A 2. メスフラスコ
	イ	E 4. ホールピペット
	ウ	F 6. ビュレット

問2 ア 2 イ 4 ウ 4 問3 c

問4 ・潮解性があり空気中の水分を不純物として含むから
・強塩基性で空気中の二酸化炭素と中和し, 炭酸ナトリウムを不純物として含むから

問5 【実験3】のとおり実験すると, 横軸 0 mL の時, 酢酸の物質量は約 0.004 mol となるので, 出題ミスと思われる. 図が正しいとして NaOH 滴下前の酢酸の物質量 0.002 mol から始めたとして, $x = 10$ mL. 実験3のとおりだとすると, $x = 20$ mL.



CH_3COO^- の解答は図の太線, Na^+ の解答は図の破線. 問題に与えられた図のように酢酸の物質量を 0.002 mol から滴定を始めた図が左, 実際の【実験3】の図が右と考えられる.

解説

問2 溶液の濃度を変えてはいけないホールピペットとビュレットは共洗い, シュウ酸の物質量が確定しており, 今から水で薄めるために使うメスフラスコは純水で濡れていても構わない.

問3 水は中和反応に関係なく, また水を加えても残存するシュウ酸の物質量が変わる訳ではないので, 中和滴定には影響しない. むしろ内壁に NaOHaq がついたままであると滴定値は狂うので, もしこのようになった場合, 通常は反応液と内壁についた溶液とがよく混ざるように反応液をよく振り混ぜるのだが, このやり方でも問題はない.

問5 【実験1】～【実験3】を文章通りに行った場合, $(\text{COOH})_2\text{aq}$ の濃度が $\frac{3.15}{126.0} \times \frac{1000}{500} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, NaOHaq の濃度が $2 \times 5.00 \times 10^{-2} \times \frac{20.00}{1000} \times \frac{1000}{10.00} = 2.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, CH_3COOHaq の濃度が $2.00 \times 10^{-1} \times \frac{20.08}{1000} \times \frac{1000}{20.00} = 2.008 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ となる.

滴定前, CH_3COOH は水中でほとんど電離していないので, このデータの通りであれば NaOHaq 0 mL (つまり横軸 0) のときの CH_3COOH の物質量は, $2.008 \times 10^{-1} \times \frac{20.00}{1000} = 0.004016 \text{ mol}$ となり, グラフが 0.004 mol からスタートしていなければいけない. よって出題ミスと思われる.

酢酸が水酸化ナトリウムと完全に反応して無くなったときが中和点なので, 【実験3】の通りに実験したのであれば当然 $x = 20.08 \div 20 \text{ mL}$ となる (グラフの通り 0.002 mol からスタートしたのであれば, $2.00 \times 10^{-1} \times \frac{x}{1000} = 0.002 \implies x = 10.00 \div 10 \text{ mL}$ となる).

NaOH を加えたとき, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ の式に従って, NaOH を加えた分だけ CH_3COONa が生成し, それがほぼ完全に電離するので, 中和点までは CH_3COO^- と Na^+ は同じように直線的に増加する. 中和が終了したあとは CH_3COO^- は一定値となるが, 過剰に加えた NaOH が電離するので Na^+ はそのまま直線的に増加する.

III

問1 A 三酸化硫黄 B 発煙硫酸 C 接触 D 一酸化窒素
 E オストワルト F ニトログリセリン

- 問2 (1) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$
 (2) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
 (3) $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$
 (4) $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
 (5) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

問3

二酸化硫黄	<input type="checkbox"/> A 三酸化硫黄	硫酸	アンモニア	<input type="checkbox"/> D 一酸化窒素	二酸化窒素	硝酸
+4	+6	+6	-3	+2	+4	+5

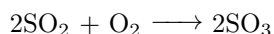
問4 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, ハーバー・ボッシュ法

問5 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)\text{COOH}$: 解熱鎮痛作用, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_3$: 消炎作用, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$: 解熱鎮痛作用, など

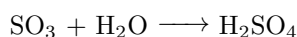
解説

問1, 問2 硫酸の工業的製法は

- ① まず酸化バナジウム(V)触媒を用いて二酸化硫黄を酸化して三酸化硫黄を作る.

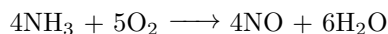


- ② 次に三酸化硫黄を濃硫酸に吸収させて発煙硫酸とし, これを希硫酸と混合して濃硫酸とする.

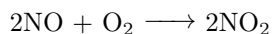


硝酸の工業的製法は

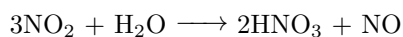
- ① まず白金を触媒としてアンモニアを酸化して一酸化窒素を得る.



- ② 次に一酸化窒素を冷却後空気と混合して二酸化窒素に変化させる.



- ③ 最後に二酸化窒素を水に吸収させて硝酸にする (副生した一酸化窒素は②で再利用する).



問5 症状や疾患の原因そのものではなく, 症状の緩和をもたらす医薬品を対症療法薬といい, アセチルサリチル酸やサリチル酸メチル, アセトアニリドなどが知られている.

IV

問1 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ 問2 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ 問3 26 [mg]

問4 $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 問5 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$

問6 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + 4\text{I}_2 + 6\text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CHI}_3 + 5\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$

解説

問1 1価カルボン酸 A の分子量を M とすると $\frac{29.2}{M} \times 1 = 0.0100 \times 20.0 \times 1$ より $M = 146$ で組成式 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 = 73.0$ から, カルボン酸 A の分子式は $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$

問2 カルボン酸 A は 2 価カルボン酸 B の一つのカルボキシ基にアルコール C のヒドロキシ基が縮合

したエステルであると推定できるため、カルボン酸 B の分子式は $C_6H_{10}O_4 + H_2O - C_3H_8O = C_3H_4O_4$

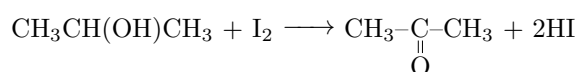
問3 カルボン酸 B の分子量は問 2 の分子式から 104.0 なので $\frac{w}{104.0} \times 2 = 0.0200 \times 25.0 \times 1$ を解いて $w = 26$ [mg]

問4 アルコール C は C_3H_8O でヨードホルム反応陽性なアルコールであるため、 $CH_3-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_3$ (2-プロパノール)

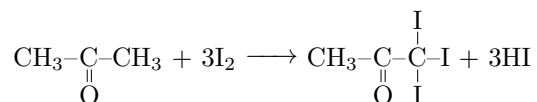
問5 カルボン酸 B は分子式より $HOOC-CH_2-COOH$ (マロン酸) であるので、これとアルコール C をエステル化させたものが A で、 $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-O-\underset{\substack{|| \\ O}}{C}-CH_2-\underset{\substack{|| \\ O}}{C}-OH$

問6 アルコール C (2-プロパノール) に対するヨードホルム反応は以下のステップで進む。

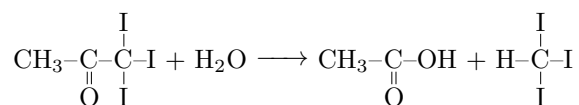
① I_2 による 2-プロパノールの酸化



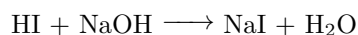
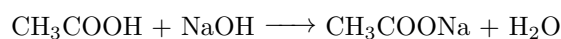
② ①で生成したアセトンのメチル基に対する I_2 の置換



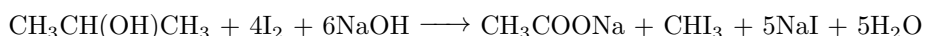
③ ②で生成した化合物の加水分解



④ ①～③で生成した酸性物質の中和



これらを総合して、



講評

大問 I は標準的な状態変化の問題でありしっかりと学習していた受験生は解けたはず。大問 II は問 5 以外は平易な中和滴定の典型問題であった。III も問 5 以外は基本的な知識問題で難なく解けたであろう。大問 IV は標準的な構造推定問題で受験生のレベルを考えれば合格するのに落としてはいけない。全体でみると正規合格には 8 割 5 分くらいは必要であろう。

医歯学部進学予備校 メビオ

〒540-0033 大阪市中央区石町2-3-12 ベルヴォア天満橋

TEL 06-6946-0109 FAX 06-6941-9416

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

