

久留米大学医学部 2018年度入学試験 解答速報 化学

2018年2月1日 実施

1

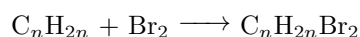
- (1) 45 [mL] (2) 4.44 [g] (3) 同族体 (4) 4つ (5) 4種類

解説

- (1) 溶質としての HCl が $1.00 \times \frac{500}{1000} = 0.50$ mol 必要である。濃塩酸を x mL とすると、その質量は $1.17x$ g であり、うち溶質は $1.17x \times \frac{34.7}{100}$ g であるから

$$1.17x \times \frac{34.7}{100} \times \frac{1}{36.5} = 0.50 \iff x = 44.9 \div 45 \text{ mL.}$$

- (2) $(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 60$ であるから尿素溶液の質量モル濃度は 0.12 mol/kg である。 CaCl_2 は3つのイオンに電離するので、必要な質量を x g とすると、 $\frac{x}{111} \times 3 = 0.12 \iff x = 4.44 \text{ g.}$
- (4) 不飽和結合は過マンガン酸カリウムによって酸化開裂する。アルデヒドも酸化されるので、過マンガン酸カリウムと反応するのはアセチレン、エチレン、プロペン、ホルムアルデヒドの4つである。(ジメチルエーテル、メタンは反応しない。)
- (5) アルケン A を C_nH_{2n} とすると、付加反応は



分子量を考えて $14n + 160 = 14n \times 3.86 \iff n = 3.996 \div 4$. つまり A は C_4H_8 である。考えられる異性体は幾何異性も考慮して、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、2-メチルプロペンの4つである。アルケンに限らなければさらに、シクロブタン、メチルシクロプロパンの2つが存在する。

2

- (1) $2 \text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (2) 多段階反応
- (3) $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ (4) $1.4 \times 10^{-4} \text{ [s]}$ (5) $8.4 \times 10^{-5} \text{ [mol/(L}\cdot\text{s)]}$
- (6) ② (理由) NO を加えると (ア) よりも速度の速い (ウ) によって N_2O_5 が分解されるので分解速度 v は非常に大きくなるが、NO がほぼ消費された後は入れない場合と同様 (ア) を律速段階とする分解速度になるから。
- (7) 0.85 [mol/L] (8) $1.1 \times 10^{-3} \text{ [mol/(L}\cdot\text{s)]}$
- (9) 反応の活性化エネルギーが減少し、反応可能な分子が増加するから

解説

- (1) 単純に反応 (ア)~(ウ) を足し合わせればよい。
- (2) 反応物の分子どうしが単純に衝突するだけで起こる反応を素反応といい、素反応が複数組み合わさって全体の反応が進行する反応を多段階反応という。

(3) 多段階反応の反応速度はすべての段階のうち、最も遅い反応によって支配される。その反応段階のことを「律速段階」という。今回の反応の場合、他の反応速度と比較して(ア)の反応が最も進みにくい、遅い反応ということになる。よってこの化学反応式の反応物の係数から N_2O_5 の分解反応の速度式を決めてよい。

$$(4) \quad 4.2 \times 10^{-5} = k \times 0.30 \iff k = \frac{4.2 \times 10^{-5}}{0.30} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ [s]}$$

(5) $v = 1.4 \times 10^{-4} \times 0.60 = 8.4 \times 10^{-5} \text{ [mol/(L}\cdot\text{s)]}$ (何も示されていないので、反応温度などは変わらなかったものとして解答した。)

(6) N_2O_5 は反応式(ウ)で直接 NO と反応できる。これが(ア)より速いので NO が存在すればまずこの反応が即座に起こることで N_2O_5 は分解されてしまう。つまり N_2O_5 の分解速度は反応開始時は著しく速いことになる。しかし NO がすべて消費された後は通常(ア)を律速段階とする反応に戻るので、NO を入れない時と同じような反応速度になる。

(7) O_2 が反応で $n \text{ mol}$ 生成したとする。反応物中の N 原子が $2.4 \times 2 + 0.70 \times 1 = 5.5 \text{ mol}$, 生成物中の N 原子は $5.5 \times 1 = 5.5 \text{ mol}$ で釣り合っている。O 原子も同じように反応前後の原子数の釣り合いを考えて、 $2.4 \times 5 + 0.70 \times 1 = 5.5 \times 2 + n \times 2 \iff n = 0.85 \text{ [mol]}$

別解

(ア), (ウ) で消費された N_2O_5 をそれぞれ $a \text{ mol}$, $b \text{ mol}$, 反応後の酸素のモル数を $n \text{ mol}$ とすると,

(ア)	N_2O_5	\longrightarrow	N_2O_3				$+$	O_2
(イ)			N_2O_3	\longrightarrow	NO	$+$		NO_2
(ウ)	N_2O_5			$+$	NO	\longrightarrow		$3NO_2$
反応前	2.4 mol		0		0.70 mol		0	0
反応量	$-a \text{ mol}$		$+a \text{ mol}$					$+a \text{ mol}$
			$-a \text{ mol}$		$+a \text{ mol}$		$+a \text{ mol}$	
					$-b \text{ mol}$		$+3b \text{ mol}$	
反応後	0		0		0		5.5 mol	$n \text{ mol}$

$$\begin{cases} a + b = 2.4 \\ 0.70 + a - b = 0 \\ a + 3b = 5.5 \\ a = n \end{cases} \text{ を解いて, } n = 0.85$$

(8) 10 K 上昇で反応速度 v が 3 倍になるので、30 K 上昇させると $3^3 = 27$ 倍となり、

$$4.2 \times 10^{-5} \times 27 = 113.4 \times 10^{-5} \doteq 1.1 \times 10^{-3} \text{ [mol/(L}\cdot\text{s)]}$$

(9) 触媒はよりエネルギー状態の低い反応中間体(活性錯体)を経る新たな反応経路を形成することで活性化エネルギーを下げる働きをする。それにより活性化エネルギーを満たす分子、すなわち反応可能な分子の数が増加するので反応速度が上がる。

3

(1) (ア) 硫化銅(II) (イ) 亜硫酸 (ウ) 酸化 (エ) 脱水 (オ) 不揮発 (カ) 溶解

(2) $-2, \pm 0, +4, +6$

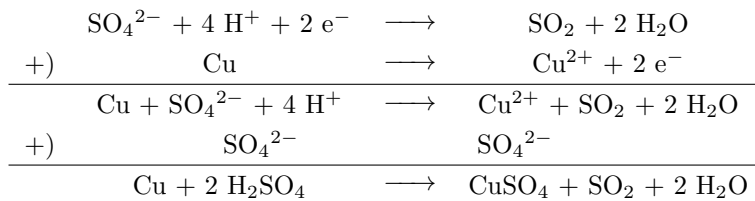
(3) (a) $FeS + 2 HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$ (b) $Cu + 2 H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + 2 H_2O + SO_2$

(4) 解答例 1; 酸性下では硫化物イオン濃度が小さいので、溶解度積が小さい硫化銅(II)は沈殿してしまうが、溶解度積が比較的大きい硫化亜鉛(II)は沈殿しないため。

解答例 2; 硫化亜鉛(II)は酸性下では沈殿しないが、全液性で沈殿する硫化銅(II)は酸性下でも沈殿するため。

解説

- (1) (イ) 亜硫酸は二酸化硫黄から生じるオキシ酸である ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$)
 (ウ) 熱濃硫酸には酸化作用がある ($\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$)
 (エ) 濃硫酸は脱水作用がありショ糖, セルロースなどの糖類を炭化する (ショ糖の炭化 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \longrightarrow 12 \text{C} + 11 \text{H}_2\text{O}$)
 (オ) 濃硫酸が不揮発性であり, 揮発性酸の HCl , HF , HNO_3 を遊離させることができる (HCl の製法 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$)
 (カ) 濃硫酸は溶解熱が大きく, 希釈すると高温になるので, 希釈するときは水に濃硫酸を注ぐ.
 (2) 文章中に含まれる硫黄を含む物質は H_2S , FeS , SO_2 , S , SO_3 , H_2SO_4 である.
 (3) (c) の反応は



- (4) ZnS は中性塩基性下で沈殿するが, 酸性条件下で沈殿しない硫化物で, CuS は全液性で沈殿する硫化物なので, pH 2 の酸性溶液下では, ZnS が沈殿せず, CuS が沈殿する.
 もう少し詳しく説明すると, 次のようになる.
 硫化水素の電離平衡 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ は酸性下では左に偏るため, $[\text{S}^{2-}]$ が小さくなる.
 CuS の溶解度積 $K_{sp}(\text{CuS})$ は小さいので, $[\text{S}^{2-}]$ が小さい酸性下でも $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{sp}(\text{CuS})$ となり CuS の沈殿が起こるが, ZnS の溶解度積 $K_{sp}(\text{ZnS})$ は $K_{sp}(\text{CuS})$ よりもかなり大きく, $[\text{S}^{2-}]$ が小さい酸性下では, $[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}] < K_{sp}(\text{ZnS})$ となってしまう, ZnS の沈殿は起こらない.

4

- (1) A : グリコシド B : フルクトース C : マルトース D : アルデヒド E : セルロース
 (2) Cu_2O (3) (イ)
 (4) アミロースは α -1,4-グリコシド結合のみでグルコース単位が直鎖状に結合した構造であるのに対して, アミロペクチンは α -1,6-グリコシド結合による枝分かれを含む構造をとっている.
 (5) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + 6n \text{O}_2 \longrightarrow 6n \text{CO}_2 + 5n \text{H}_2\text{O}$
 (6) 0.45 [g]

解説

- (2) 溶液 X の硫酸銅(II)と酒石酸のナトリウムカリウム塩, 水酸化ナトリウムの混合溶液はフェーリング液と呼ばれ, 還元性物質と混合して加熱することで酸化銅(I)の赤色沈殿を生じる.
 (3) (イ) スクロースは構成単糖の還元性の原因になる部分構造をグリコシド結合に使っており水溶液中で開環できないため, 還元性を示さない.
 (6) 生成する水を w [g] とすると, (5) の反応式から $\frac{0.81}{162n} : \frac{w}{18} = 1 : 5n \quad \therefore w = 0.45$

講評

1 [小問集合]

(易) 濃度計算が2問. 有機の知識問題が2問. 計算が1問. すべて基本的. 計算も面倒ではない.

2 [反応速度]

(やや難) 反応の量的関係, および反応速度の問題. 多段階反応は最も遅い律速段階で反応速度式が決まるという知識が必要. 3段階で起こる反応なのでモル関係を把握するのが難しいが, 計算問題は標準的な内容. (6) は一般的な受験生には状況を把握するのが難しい内容であった.

3 [無機各論 (硫黄)]

(やや易) (4) でどう簡潔に書くか少し悩むかもしれないが全体として失点はしたくない問題ばかり. 日ごろから硫酸の濃度による作用の違いなどに注意しながら学習していれば高得点が期待できる.

4 [糖類]

(易) 糖類に関する基本的な用語・計算問題. (2) の反応がフェーリング液による還元性の検出反応であることは知っておくべき. 記述問題が1題あったが, 典型的な内容であるため落とせない.

1と4は完答を, 3も少なめの失点を目指したい. その上で2でどれだけ得点できたかが勝負の分かれ目になるだろう. 目標 80 %.

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

フリーダイヤル ☎0120-146-156

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

