

大阪医科大学 2014 年度後期入学試験 解答速報 化学

平成 26 年 3 月 10 日 実施

I

- 問 1 (1), (2) の「左辺 → 右辺」の 2 式を足して, $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 問 2 (1) の酸化剤: MnO_2 還元剤: H_2O_2 (2) の酸化剤: H_2O_2 還元剤: MnO
- 問 3 (1) の反応速度 $v_1 = k \times ([\text{MnO}(\text{OH})(\text{OOH})]^* \text{の物質質量}) = kna = knK_1[\text{H}_2\text{O}_2]$
 (2) の反応速度 $v_2 = k \times ([\text{MnOH}(\text{OOH})]^* \text{の物質質量}) = knc = knK_2b[\text{H}_2\text{O}_2]$
- 問 4 $v_1 = v_2$ より $knK_1[\text{H}_2\text{O}_2] = knK_2b[\text{H}_2\text{O}_2]$ つまり $b = \frac{K_1}{K_2}$. 従って一定となり, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の値によって変化しない.
- 問 5 問題の条件より v_1 や v_2 を大きくするために変えられる値は n のみである. つまり, 触媒の表面積を大きくすればよい.

II

- 問 1 水の蒸気圧を 0 とすると溶解する CO_2 は $0.83 \times 50 = 41.5 \text{ mL}$ なので, $100 - 41.5 = 58.5 \text{ mL}$
- 問 2 CO_2 の分圧は大気圧 - 水蒸気圧なので CO_2 の分圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ よりも低くなる. またヘンリーの法則により溶解する気体量はその分圧に比例するため減少し, 気体の CO_2 の物質質量が増加する. $V = \frac{nRT}{p}$ の p が減少し n が増加するので, V は増加する.
- 問 3 (ウ) (1) 温度上昇により気体の CO_2 の体積がシャルルの法則により増加する
 (2) 気体の溶解度は温度上昇で減少する
 (3) 温度上昇で飽和水蒸気圧が上昇することで CO_2 の分圧が減少する
- 問 4 水の濃度を一定とするのでこの電離平衡の電離定数は $K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]}$ と表せ, pH 6.4 つまり $[\text{H}^+] = 10^{-6.4} \text{ mol/L}$ で $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2]$ なので, $K_a = 10^{-6.4} \text{ mol/L}$. 求める CO_2 の濃度を $C \text{ mol/L}$ とおくと, 電離平衡時は $[\text{CO}_2] = C - 10^{-a} \text{ mol/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+] = 10^{-a} \text{ mol/L}$ となり電離定数の式に代入して解くと $C = 10^{6.4-2a} + 10^{-a} \text{ mol/L}$
- 問 5 (ア) CO_2 と NaOH が中和反応することで CO_2 の溶解量が増加するから

III

- 問 1 ア. (C) イ. (A) ウ. (C) エ. (C) オ. (E)
- 問 2 塩酸が還元剤として過マンガン酸カリウムと反応してしまい正確に滴定できないため, 使用できない.
- 問 3 過マンガン酸イオン: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
 酸素: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 酸素の物質質量: $\frac{5}{4} \text{ mol}$
- 問 4 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol}$
- 問 5 25.0 mg/L

解説

問1 [ア], [ウ], [エ]は反応に関わる溶液の体積に正確さが求められるのでホールピペット, 対して[イ]での水は体積に正確さが求められていないのでメスシリンダー. [オ]は滴下に用いる実験器具なのでビュレット.

問2 Cl^- は過マンガン酸イオンにより酸化されて Cl_2 となるため, 実験4での滴下量が多くなってしまう.

問4 KMnO_4 と $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は 2 mol : 5 mol で反応するため, 加えた総 MnO_4^- のうち $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ との反応に使われたのは, $1.25 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{2}{5} = 5.00 \times 10^{-5}$ mol.

残りが試料水と反応した MnO_4^- なので, $5.00 \times 10^{-3} \times \frac{(10.0 + 2.50)}{1000} - 5.00 \times 10^{-5} = 1.25 \times 10^{-5}$ mol

問5 実験は試料水 20.0 mL で行なっていることに注意して,

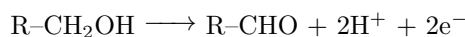
$$32 \times 1.25 \times 10^{-5} \times \frac{5}{4} \times \frac{1000}{20.0} \times 1000 = 25.0 \text{ mg/L}$$

IV

問1 A $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$ F $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$

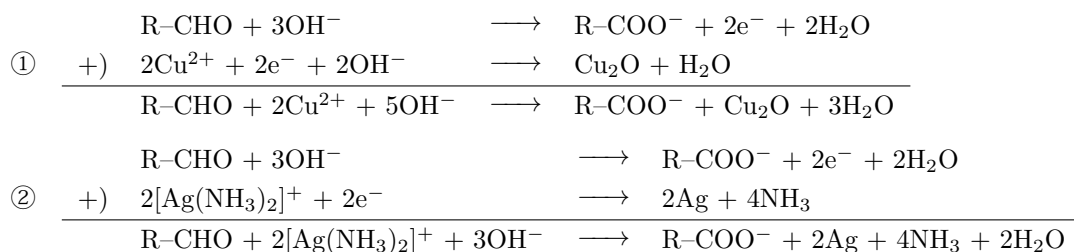
問2 X 水素 Y 二酸化炭素

問3 それぞれの半反応式は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$



$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{R}-\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ であり, $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}) = 84$ なので, 生成した B は $\frac{6.3}{84} = 0.075$ mol. 生成した C を x mol とすると, $\frac{14.7}{294} \times 6 = 0.075 \times 2 + x \times 4$ を解いて $x = 0.0375$ mol. つまり元の A は $(0.075 + 0.0375) \times 86 = 9.675 \approx 9.68$ g

問4 ①, ②とも反応が塩基性条件で行われているので,



問5 5種類 (化合物 C (光学異性 $\times 2$), $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{COOH}$ (幾何異性 $\times 2$), $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}-\text{COOH}$)

(講評) 問題 I は計算は難しくないが, 問題の意図を読み取るのが難しい. 問題 II は難易度は高くないが, 論述問題が多くその対応が必要. 問題 III は典型的な COD の問題で合格のためにはここでは点を落とせない. 問題 IV は難しい. 第 1 級アルコールの酸化生成物がアルデヒドとカルボン酸の混合物であったり, 銀鏡反応やフェーリング液の還元反応の反応式など普段あまり受験生が書く機会のない化学反応式が出題されたりしており苦戦したと思われる. それでも合格点は 8 割弱は欲しいところ.