

YMS 解答速報 2018年度

日本医科大学

後期



解答速報はYMS HP (<http://www.yms.ne.jp/>) にも掲載しています

【化学（解答）】

[I]

問 1 (解答例) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ の溶解平衡において、 $[\text{Na}^+]$ が増加して平衡が左に移動するため。

問 2 (答) 煮沸して溶解している二酸化炭素を追い出す。

問 3 (答) ウ：ホールピペット エ：ビュレット

問 4 (答) オ：赤色から無色 カ：黄色から赤色

問 5 (2) において起こる反応は次の通りである。



(C) で要した塩酸の体積は $(11.5 - 10.3) \text{ mL} = 1.2 \text{ mL}$ であり、(B) についても同量となるので、(A) については $(10.3 - 1.2) \text{ mL} = 9.1 \text{ mL}$ となる。よって、 NaOH と Na_2CO_3 のモル比は中和に要した塩酸の体積比に等しく $9.1 : 1.2$ と分かる。 NaOH のモル濃度を $x \text{ mol/L}$ とすると、次の関係が成り立つ。

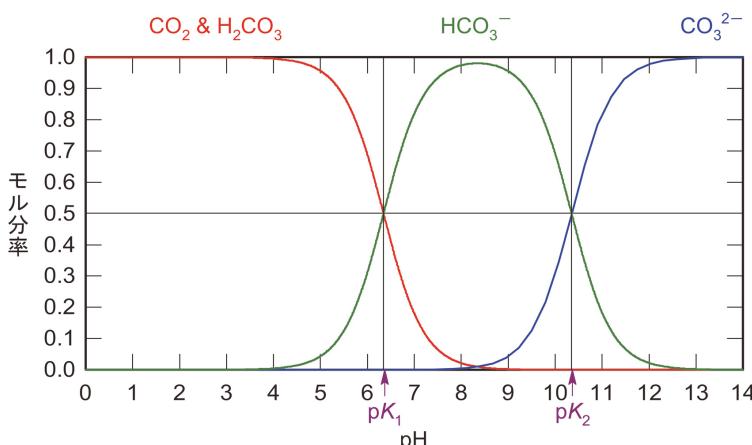
$$0.100 \text{ mol/L} \times 9.1 \text{ mL} \times 1 \text{ 倍} = x \text{ mol/L} \times 10.0 \text{ mL} \times 1 \text{ 倍}$$

$$\therefore x \text{ mol/L} = 0.091 \text{ mol/L}$$

よって、 Na_2CO_3 のモル濃度は 0.091 mol/L となる。

(答) 水酸化ナトリウム : 0.091 mol/L 炭酸ナトリウム : 0.091 mol/L

問 6 H_2CO_3 (CO_2 も含むとする) の電離平衡から、pH による各化学種のモル分率の変化は次図のようになっている。アルカリ溶液 A は NaOH 水溶液であり、それに CO_2 を通じて生成したアルカリ溶液 B は NaOH と Na_2CO_3 の混合水溶液である(図 2 や図 3 の滴定曲線の最終的な pH が図 1 とあまり変わらないことから分かる)。点 b の pH は 4.7 なので、大部分が H_2CO_3 として存在し、 HCO_3^- は少量である。 CO_3^{2-} の存在は無視できる。よって、(A) ~ (C) の反応が点 b までに起こっている。(答) 上記 (A) ~ (C) を参照のこと。



問 7 点 c の pH は 8.4 なので、大部分が HCO_3^- として存在し、 H_2CO_3 と CO_3^{2-} は少量存在している。よって、上記 (A) と (B) の反応が起こる。
(答) NaCl , NaHCO_3

問 8 問 5 の結果より、アルカリ溶液 A に二酸化炭素を通じたときの反応、および反応の量的関係は次のようになる（単位は mol/L）。

	2 NaOH	+ CO ₂	→ Na ₂ CO ₃	+ H ₂ O
反応前	0.115	0.012	0	大量
変化量	-0.024	-0.012	+0.012	+0.012
反応後	0.091	0	0.012	大量

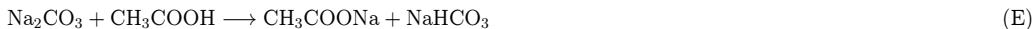
(3) と (4)において滴定に用いた HCl または CH_3COOH の物質量は、ともに $0.100 \text{ mol/L} \times 10.0 \text{ mL} = 1.00 \text{ mmol}$ である。点 a, b, c における滴下量を、それぞれ $a \text{ mL}$, $b \text{ mL}$, $c \text{ mL}$ とすると、問 6 と問 7 の考察を踏まえて、次のように求められる。

$$1.00 \text{ mmol} \times 1 \text{ 倍} = 0.115 \text{ mol/L} \times a \text{ mL} \times 1 \text{ 倍}, \quad \therefore a \text{ mL} = 8.7 \text{ mL}$$

$$1.00 \text{ mmol} \times 1 \text{ 倍} = 0.091 \text{ mol/L} \times b \text{ mL} \times 1 \text{ 倍} + 0.012 \text{ mol/L} \times b \text{ mL} \times 2 \text{ 倍}, \quad \therefore b \text{ mL} = 8.7 \text{ mL}$$

$$1.00 \text{ mmol} \times 1 \text{ 倍} = 0.091 \text{ mol/L} \times c \text{ mL} \times 1 \text{ 倍} + 0.012 \text{ mol/L} \times c \text{ mL} \times 1 \text{ 倍}, \quad \therefore c \text{ mL} = 9.7 \text{ mL}$$

よって、選択肢 (あ) は正しく、選択肢 (い) ~ (か) は誤りである。次に、選択肢 (き) ~ (け) において滴定に用いた CH_3COOH の物質量は $0.100 \text{ mol/L} \times 10.0 \text{ mL} = 1.00 \text{ mmol}$ である。点 d の pH は 8.3 なので、大部分が HCO_3^- として存在し、 H_2CO_3 と CO_3^{2-} は少量存在している。よって、点 d までに起こる反応は



となる。点 d における滴下量を $d \text{ mL}$ とする。また、選択肢 (き) ~ (け) の場合は反応 (D) のみ起こる。そのときの終点の滴下量を $e \text{ mL}$ とすると、次のようにになる。

$$1.00 \text{ mmol} \times 1 \text{ 倍} = 0.091 \text{ mol/L} \times d \text{ mL} \times 1 \text{ 倍} + 0.012 \text{ mol/L} \times d \text{ mL} \times 1 \text{ 倍}, \quad \therefore d \text{ mL} = 9.7 \text{ mL}$$

$$1.00 \text{ mmol} \times 1 \text{ 倍} = 0.115 \text{ mol/L} \times e \text{ mL} \times 1 \text{ 倍}, \quad \therefore e \text{ mL} = 8.7 \text{ mL}$$

よって、選択肢 (く) は正しく、選択肢 (き)・(け) は誤りである。

(答) (あ)・(く)

[II]

問 1 (答) アボガドロの法則

問 2 仮想世界においてアボガドロ定数が異なるというのは、物質量の基準を現行のものから変更したことである。 $P = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$, $T = 300 \text{ K}$, 仮想世界のモル体積を V_{m}' とすると、気体定数 R' は状態方程式より次のようになる。

$$R' = \frac{PV_{\text{m}}'}{T} = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \times 33.0 \text{ L/mol}}{300 \text{ K}} = 1.1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \quad \cdots (\text{答})$$

問 3 状態方程式を連立して求められる。

$$PV = nRT = n'R'T$$

$$\therefore n' = \frac{R}{R'}n \text{ [mol]} \quad \cdots (\text{答})$$

問 4 現実の世界のモル体積を V_{m} とすると、状態方程式より

$$V_{\text{m}} = \frac{RT}{P} = \frac{8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}}{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}} = 24.9 \text{ L/mol}$$

となる。一方、仮想世界のモル体積は $V_{\text{m}}' = 33.0 \text{ L/mol}$ であるから、仮想世界のアボガドロ定数を N_{A}' とするところのようになる。

$$N_{\text{A}}' = \frac{V_{\text{m}}'}{V_{\text{m}}} N_{\text{A}} = \frac{33.0 \text{ L/mol}}{24.9 \text{ L/mol}} \times 6.00 \times 10^{23}/\text{mol} = 8.0 \times 10^{23}/\text{mol} \quad \cdots (\text{答})$$

問 5 物質量の基準の変更に合わせて原子量の基準も同様に変更されるので、求める原子量は次のようにになる。

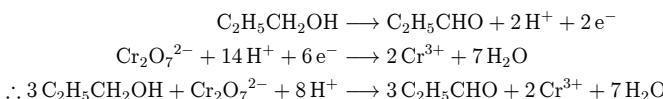
$$12.0 \times \frac{33.0 \text{ L/mol}}{24.9 \text{ L/mol}} = 16 \quad \cdots (\text{答})$$

[III]

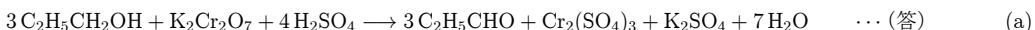
問 1 第 1 級アルコールの 1-プロパノール（プロパン-1-オール） $C_2H_5CH_2OH$ を酸化すると、プロピオンアルデヒド C_2H_5CHO を経て、プロピオン酸 C_2H_5COOH が生成する。
 (答) ア：プロピオンアルデヒド イ：プロピオン酸

問 2 第 2 級アルコールの 2-ブタノール（ブタン-2-オール） $C_2H_5CH(OH)CH_3$ を酸化すると、エチルメチルケトン $C_2H_5COCH_3$ が生成する。
 (答) エチルメチルケトン（または 2-ブタノン）

問 3 還元剤 $C_2H_5CH_2OH$ と酸化剤 $Cr_2O_7^{2-}$ の半反応式よりイオン反応式が作れる。

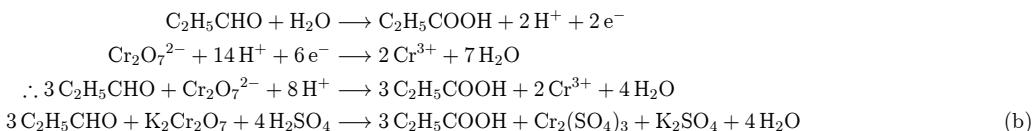


対イオン $2K^+$ と $4SO_4^{2-}$ を両辺に加えて化学反応式を得る。



【注】問題文に左辺の物質の物質量が与えられているので、本問ではいきなり答えの右辺を作れる。

問 4 C_2H_5CHO が酸化されて C_2H_5COOH が生成するときの化学反応式は、問 3 と同様にして



となる。反応式 (a) と (b) をまとめると



という反応式が得られる。3 mol のアルコール A を完全に酸化する場合、反応式 (c) と比較して、反応に必要な $K_2Cr_2O_7$ と H_2SO_4 の物質量が 2 倍となっているので、 $-CH_2OH$ を 2 個持つことが分かる。

(答) 2 倍の第 1 級アルコールで $-CH_2OH$ を 2 個持つ。

問 5 化合物 B はアジピン酸 $HOOC(CH_2)_4COOH$ なので、化合物 A はそれに対応する 2 価アルコールの 1,6-ヘキサンジオール（ヘキサン-1,6-ジオール）である。

(答) $HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

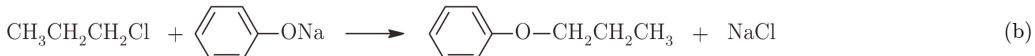
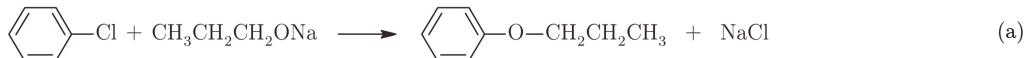
問 6 (答) アジピン酸

[IV]

問 1 $130 \sim 140^\circ C$ では主として分子間脱水反応、 $160 \sim 170^\circ C$ では主として分子内脱水反応が起こる。

(答) ア：ジエチルエーテル イ：エチレン

問 2 ① 式のようなエーテル合成をウィリアムソン合成という。これを参考にすると、② 式については次の 2 通りの組み合わせが考えられる。



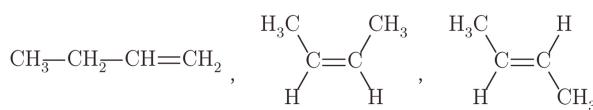
どちらが起こるにしても、C-Cl の共有結合を切断する過程が存在するが、化合物 3 の合成を参考にすると (b) の方が適するのではないかと予想できる。

(答) $\boxed{\text{A}} \cdot \boxed{\text{B}}$: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{Na}$ (順不同)

【補足】クロロベンゼン C_6H_5Cl に水酸化ナトリウム水溶液を加えてナトリウムフェノキシド C_6H_5ONa を生成するとき、高温・高圧という厳しい反応条件が必要であることを参考にしても、(a) は起こりにくいのではないかと予想できるだろう。なお、ウィリアムソン合成では、ハログン化炭化水素の炭化水素基が第 1 級、第 2 級、第 3 級の順に反応性が高くなることが知られている（後のものほど立体障害が大きくなることが原因である）。フェニル基 C_6H_5- は第 1 級よりかさ高いので反応性が低くなると考えられる。

問 3 2-ブタノールの分子内脱水反応では 1-ブテンと 2-ブテン（シス・トランス異性体あり）のどちらも生成する可能性がある。なお、ザイツェフ則より、2-ブテンの方が主生成物となるが、化学的安定性からトランス体の方が多く生成する。

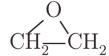
(答)



問 4 エタノール 2 分子間、メタノール 2 分子間で脱水縮合する可能性がある。

(答) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3, \quad \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$

問 5 (答)

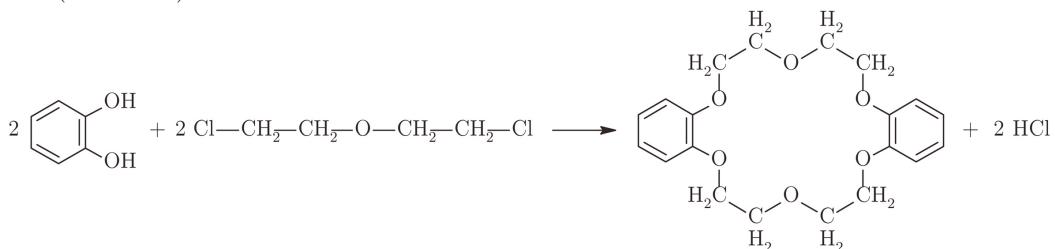


問 6 用いた化合物 3 は $\frac{18.0 \text{ mg}}{360 \text{ g/mol}} = 0.0500 \text{ mmol}$ で、完全燃焼により CO_2 が $\frac{44.0 \text{ mg}}{44.0 \text{ g/mol}} = 1.00 \text{ mmol}$, H_2O が $\frac{10.8 \text{ mg}}{18.0 \text{ g/mol}} = 0.600 \text{ mmol}$ 生成したので、化合物 3 の分子式は $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_n$ と置くことができる。分子量の条件より n が求まる。

$$12.0 \times 20 + 1.00 \times 24 + 16.0n = 360$$

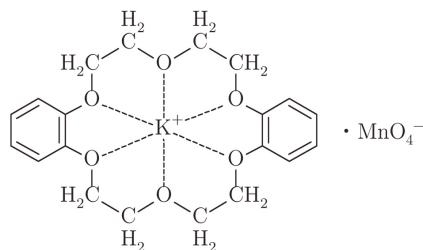
$$\therefore n = 6$$

よって、化合物 3 の分子式は $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ と決定する。化合物 1 (分子式 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) と化合物 2 (分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_2$) の反応で生成したのが化合物 3 で $-\text{OH}$ および Cl 原子を持たないことから、次のような反応が起きたと考えられる。なお、化合物 3 のように大きな環状エーテルは王冠 (crown) のような形をしているので、クラウンエーテル (crown ether) と総称される。



(答) 分子式 : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ 構造式 : 上式の右辺の有機化合物を参照のこと。

問 7 一般に、鎖状エーテルはほとんど溶けないが、環状エーテルではその立体構造が原因で O 原子の非共有電子対が外部に露出しやすいため、比較的極性が大きくなり、極性分子やイオンとの親和性が増加する。化合物 3 のようなクラウンエーテルの場合、O 原子の非共有電子対は環の内側に位置するので、その空隙に金属イオンを取り込みやすい（包摶するという）。化合物 3 の空隙の大きさは K^+ の大きさにちょうど合っているため、下図のように溶媒和された状態となる。また、対イオンの MnO_4^- が K^+ と離れて有機溶媒中で働きやすくなる。このように、クラウンエーテルを用いて水溶性の試薬を有機溶媒に溶かすことができるようになり、クラウンエーテルの合成は有機合成の幅が大きく広がった画期的な業績であったといえる。



(解答例) 環状エーテル内部は比較的極性が大きいので、 K^+ が MnO_4^- から離されて環状エーテル内部に取り込まれて溶媒和されるため。

【化学（講評）】

いつも通り、設問によって難易度に差があった。[I] は NaOH 水溶液と一部が CO₂ と反応した水溶液の比較する問題である。pH により各化学種の比率がどう変化するかを理解していないと難しく感じられるだろう。問 8 以外はしっかりと取っておきたい。[II] は仮想世界の意味さえ把握できれば容易な問題である。[III] は比較的平易なので完答したい。[IV] はウイリアムソン合成およびクラウンエーテルが扱われた。問 2 および問 7 がやりにくいが、他は基本的な問題である。基本的・標準的な問題を確実に取った上で、応用問題で勝負したい。80 % の得点率はほしい。



医学部受験36年の実績と圧倒的合格力！

入学説明会

当日は個別相談会も実施いたします。

認定合格＆特待制度

認定合格制度
医学部一次合格 + 面接試験

特待制度につきましては、YMS入学説明会でご説明します。
ぜひご参加ください。

詳しくはYMS入学説明会で！



申し込み受付中です。詳細はYMSホームページをご覧いただき、お電話にてお問い合わせください。

YMS

〒151-0053 東京都渋谷区代々木1-37-14

<http://yms.ne.jp/>

TEL

03-3370-0410