

日本医科大学(前期) 化学

2020年 2月 2日実施

[I]

[A]

ア： $C = 0.20 \text{ mol/L}$ とする。 $[\text{CH}_3\text{COOH}] \rightleftharpoons C$ と近似してよいので、 pH は次のようになる。

$$[\text{H}^+] \rightleftharpoons \sqrt{CK_a} = \sqrt{0.20 \text{ mol/L} \times 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad (\ll C)$$

$$\therefore \text{pH} = 3 - \log_{10} 2 = 2.70 \quad \dots (\text{答})$$

【注】 pH は対数値なので小数部分が有効数字に対応する。以下も同様である。

イ： $\text{pH} = 4.70$ のとき、 $[\text{H}^+] = 10^{-4.70} \text{ mol/L} = 10^{0.30-5} \text{ mol/L} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。希釈後のモル濃度を C' とする。希釈により解離度が増加するので前問のように近似できないと考えられる。 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$ より C' が求められる。

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C' - [\text{H}^+]}$$

$$C' = \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) [\text{H}^+] = \left(1 + \frac{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}\right) \times 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

よって、求める希釈の割合は次のようになる。

$$\frac{C}{C'} = \frac{0.20 \text{ mol/L}}{4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 5.0 \times 10^3 \quad \dots (\text{答})$$

ウ： 解離度を α' とすると $[\text{H}^+] = C'\alpha'$ より、次のように求まる。

$$\alpha' = \frac{[\text{H}^+]}{C'} = \frac{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}} = 0.50 \quad \dots (\text{答})$$

[B]

エ： K が CH_3COO^- の加水分解定数（塩基電離定数）の逆数であることに気付くとやりやすい。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]} = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{K_a}}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2} = 2.0 \times 10^9 (\text{mol/L})^{-1}$$

(答) 2.0×10^9

オ： $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$ であり、加水分解（中和の逆反応）はわずかしき起きないので $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \rightleftharpoons C$ と近似できるとしてよい。

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{C}{K}} = \sqrt{\frac{0.20 \text{ mol/L}}{2.0 \times 10^9 (\text{mol/L})^{-1}}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (\ll 0.20 \text{ mol/L})$$

よって、求める未反応率は次のようになる。

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{C} = \frac{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.20 \text{ mol/L}} \times 100 \% = 5.0 \times 10^{-3} \%$$

(答) 5.0×10^{-3}

カ： 与式は次のように変形できる。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{1}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_a K_b}{K_w} \quad \dots (\text{答})$$

キ・ク：当量点 Q では $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液になったと見なせるので $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3]$ である。このとき、C 原子および N 原子の物質収支を考えると $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+]$ の関係も成り立つことが分かる。

$$K = \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right)^2 = \left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \right)^2$$

カの結果と連立すると次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} &= \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \sqrt{K} = \sqrt{\frac{K_a K_b}{K_w}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}} \\ &= 2.0 \times 10^2 \quad \dots (\text{答}) \quad (\text{キ・クともに}) \end{aligned}$$

ケ：当量点 Q の pH は次のように求められる。

$$\begin{aligned} \frac{K_a}{K_b} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_w} \\ [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2 \times 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \\ \therefore \text{pH} &= 7.00 \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

C

コ：与式より、条件式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{10} &\leq \frac{[\text{XH}^+]}{[\text{X}]} = \frac{K_b}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_b[\text{H}^+]}{K_w} \leq 10 \\ \frac{K_w}{10K_b} &\leq [\text{H}^+] \leq \frac{10K_w}{K_b} \\ -\log_{10} \frac{10K_w}{K_b} &\leq -\log_{10} [\text{H}^+] \leq -\log_{10} \frac{K_w}{10K_b} \\ \therefore 14 + \log_{10} K_b - 1 &\leq \text{pH} \leq 14 + \log_{10} K_b + 1 \\ (\text{答}) \quad 14 + \log_{10} K_b \pm 1 \end{aligned}$$

サ：滴定率 0.99 では弱酸が過剰なので、酢酸の K_a の式から求める。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times \frac{1 - 0.99}{0.99} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= 7 - \log_{10} 2 = 6.70 \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

シ：滴定率 1.01 では強塩基が過剰であり、酢酸ナトリウムの加水分解は無視できるので次のように求められる。

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 0.20 \text{ mol/L} \times (1.01 - 1) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\ \text{pOH} &= 3 - \log_{10} 2 \\ \therefore \text{pH} &= 14 - \text{pOH} = 11 + \log_{10} 2 = 11.30 \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

II

ア：状態方程式より a は次のように表せる。

$$a = \frac{8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 273 \text{ K}}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} \times n_A^\circ = 22.4 \text{ L/mol} \times n_A^\circ$$

ウ：ヘンリーの法則より次のようになる。

$$\frac{n_A}{n_A^\circ} = \frac{p_A}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

エ：アとウの式より n_A° を消去する。

$$n_A = n_A^\circ \times \frac{p_A}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} = \frac{a}{22.4 \text{ L/mol}} \times \frac{p_A}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} = 4.42 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}) \times a p_A$$

オ：希薄溶液なので $n + n_A \doteq n$ と近似できる。

$$x_A = \frac{n_A}{n + n_A} \doteq \frac{n_A}{n}$$

カ：純水 1 L の物質質量 n は次のようになる。

$$n = \frac{1 \text{ L} \times 1.00 \times 10^3 \text{ g/L}}{18.0 \text{ g/mol}} = \frac{500}{9} \text{ mol} = 55.6 \text{ mol}$$

キ：ウとオの式，およびヘンリーの法則を連立する。

$$n_A^\circ = n_A \times \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}{p_A} = nx_A \times \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}{Kx_A} = \frac{500}{9} \text{ mol} \times \frac{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}}{K} = \frac{5.61 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{Pa}}{K}$$

ク：アの式より n_A° を消去する。

$$K = \frac{5.61 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{Pa}}{n_A^\circ} = \frac{5.61 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{Pa}}{\frac{a}{22.4 \text{ L/mol}}} = \frac{1.26 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{L}}{a}$$

問 1 (答) ア：22.4 ウ： 1.01×10^5 カ：55.6 キ： 5.61×10^6 ク： 1.26×10^8

問 2 (答) エ： $4.42 \times 10^{-7} ap_A$ オ： n

問 3 (答) ヘンリー

問 4 状態方程式より n'_{O_2} は次のように表せる。

$$n'_{\text{O}_2} = \frac{p [\text{Pa}] \times 60.0 \times 10^{-3} \text{ L}}{8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}} = 2.4 \times 10^{-8} p [\text{mol}] \quad \dots (\text{答})$$

問 5 27°C の O_2 については $a = 0.0283 \text{ L}$ である。A を O_2 にしてエの式に代入する。溶媒の体積の違いに注意すること。

$$\begin{aligned} n_A &= 4.42 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}) \times 0.0283 \text{ L} \times \frac{0.5400 \text{ L}}{1 \text{ L}} \times p_{\text{O}_2} = 6.75 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{Pa} \times p_{\text{O}_2} \quad (*) \\ &= 6.75 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{Pa} \times 1.50 \times 10^5 \text{ Pa} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \dots (\text{答}) \end{aligned}$$

問 6 平衡状態において，溶解している O_2 の物質質量 n_{O_2} は (*) 式で与えられる。気相に存在している O_2 の物質質量を $n_{\text{O}_2(\text{g})}$ とすると，問 5 の結果より次のように表せる。

$$n_{\text{O}_2(\text{g})} = 1.01 \times 10^{-3} \text{ mol} - 6.75 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{Pa} \times p_{\text{O}_2}$$

一方，状態方程式より次式が成り立つ。

$$p_{\text{O}_2} \times 60.0 \times 10^{-3} \text{ L} = n_{\text{O}_2(\text{g})} \times 8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300 \text{ K}$$

これらの式より $n_{\text{O}_2(\text{g})}$ を消去して p_{O_2} が求められる。

$$p_{\text{O}_2} = 3.3 \times 10^4 \text{ Pa} \quad \dots (\text{答})$$

[III]

問 1 オルト，メタ，パラは，それぞれ 2，2，1 か所ある。

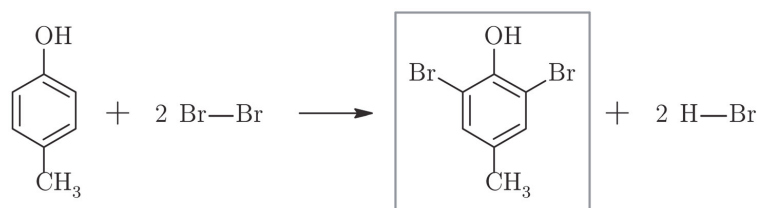
(答) $x = 2, y = 2, z = 1$

問 2 (答) ア：(あ) イ：(く)

問 3 ニトロ基は電子吸引基で置換反応の速度を減少させるので，高温にしないと複数回の置換反応が起きない。

(答) 2,4,6-トリニトロトルエン

問 4 $-\text{OH}$ も $-\text{CH}_3$ も電子供与基であるが，電子供与性は前者の方が強いので， $-\text{OH}$ の位置に対してオルトの位置に置換が起これと考えられる。



(答) 上式の □ 内を参照のこと。

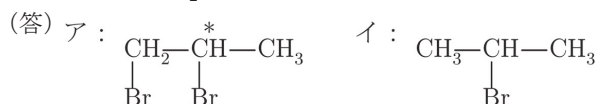
問 5 クメンでは置換基のイソプロピル基が，トルエンの置換基であるメチル基よりもかさ高いので，立体障害によりオルト位に置換が起きにくくなる。

(答) (う)

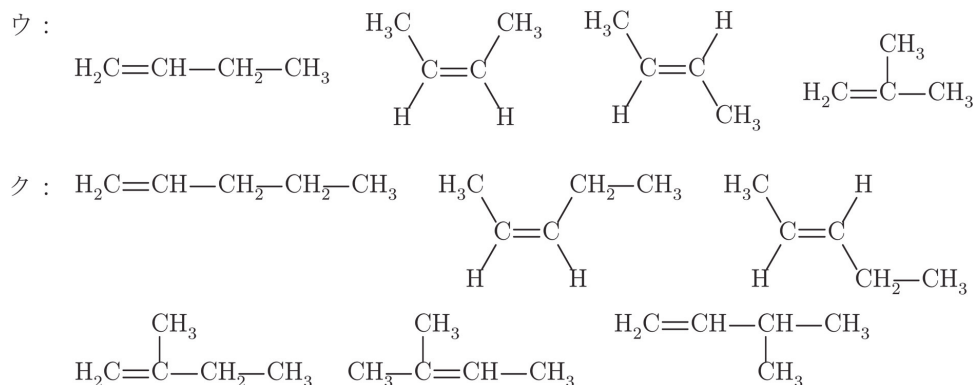
問 6 (答) ② (解答例) 芳香族アミンは酸化されやすいので， KMnO_4 を用いるとアミノ基が反応する可能性がある。

[IV]

問 1 プロペンへの Br_2 および HBr の付加である。

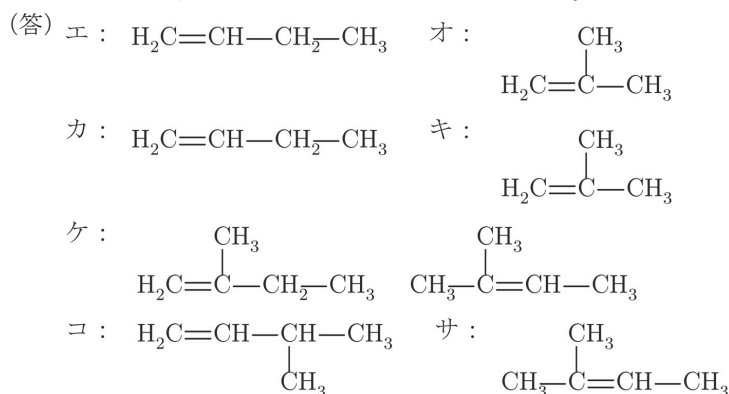


問 2 C_4H_8 および C_5H_{10} の異性体は以下の通りである。



(答) ウ：4 ク：6

問 3 マルコフニコフ則を考慮してアルケンを特定できる。



【化学（講評）】

有機化学は取り組みやすい問題であった。例年通り、設問によって難易度に大きな差があった。時間的に完答は厳しいので、問題の取捨選択が重要である。

[I] は電離平衡に関する総合問題である。典型的ではあるが、近似式を使えない場合の計算もあるので、習熟度で差が付く問題である。

[II] は気体の溶解度に関する問題で、前半は誘導に従って式変形をしていく形式である。過去問にも似た形式があった。ただ、誘導の中でも数値計算を含み、式の相互関係を捉えるのに多少苦勞する。後半は密閉系でヘンリーの法則を適用する問題で、類題を解いたことはあると思う。窒素に関するデータは与えられているが、解答に実は必要ない。

[III] の内容は発展的であるが、学習したことがある人がほとんどだと思うので、解答は容易であると考えられる。

[IV] もマルコフニコフ則は発展的であるが、全体として平易であり、完答は必須である。

有機化学の [III] と [IV] は完答し、[I] で少なくとも半分、[II] は部分的にでもできるとよい。全体で 7 割は得点したい。

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 YMS ☎03-3370-0410 まで

☎ 03-3370-0410

受付時間 8~20時 土日祝可
<https://yms.ne.jp/>
 東京都渋谷区代々木 1-37-14



☎ 0120-146-156

携帯からOK 受付時間 9~21時 土日祝可
<https://www.mebio.co.jp/>
 大阪市中央区石町2-3-12ベルヴォア天満橋