

## 2021 年度 日本医科大学

### 【 講 評 】

大問構成は例年通り 4 題。第 1 問はコロイド，水素化合物の構造， $C_4H_{10}O$  の異性体についての小問。昨今流行りのエアロゾルが登場するなどしたが平易である。第 2 問は過マンガン酸カリウム水溶液によるオキシドールの定量で，こちらも平易な内容である。第 3 問は反応進行度について，例年と同じように問題の誘導に乗って式変形していくタイプの問題であったが，きちんと対策していれば解ける難易度である。第 4 問はフェノール樹脂が題材。後半のカリックスアレーンの構造を決めるところがやや難しい。全体の難易度はやや易化。7 割程度得点できていれば一次通過が可能ラインと思われる。

### 【 解 答 】

#### 【 I 】

- 問 1 ア 分散媒            イ 分散質            ウ エアロゾル(エアロゾル)  
 問 2 (1) HF      (2)  $NH_3$       (3)  $H_2O, HF$       (4)  $CH_4$       (5)  $H_2O$   
 問 3 ア 7            イ  $CH_3-CH-CH_2-CH_3$



#### 【 II 】

- 問 1 ア 酸化            イ 還元            ウ  $H_2O$             エ 酸化            オ 還元  
 問 2 A  $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$   
 B  $O_2 + 2H^+ + 2e^-$   
 問 3 カ ホールピペット            キ メスフラスコ            ク ビュレット  
 問 4  $H:\ddot{O}:\ddot{O}:H$   
 問 5 -1  
 問 6 18.0 mL  
 問 7 20.2 mL  
 問 8 3.03 %  
 問 9 過マンガン酸イオンから酸化マンガン(IV)が生じ，過酸化水素の分解に対して触媒としてはたらくため，オキシドールの濃度を正確に定量できなくなる。

**[Ⅲ]**

問1  $N_2O_4$  無色       $NO_2$  赤褐色

問2  $\frac{\boxed{\text{ア}}}{\boxed{\text{イ}}} = \frac{0.5}{a}$        $\frac{\boxed{\text{ウ}}}{\boxed{\text{エ}}} = \frac{P}{N}$        $\boxed{\text{オ}} = n-x$        $\boxed{\text{カ}} = 2x$        $\boxed{\text{キ}} = n+x$        $\sqrt{\frac{\boxed{\text{ク}}}{\boxed{\text{ケ}}}} = \frac{n^2 K_p}{4P + K_p}$

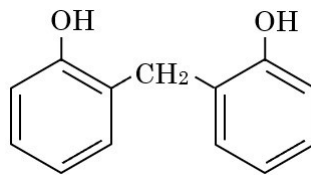
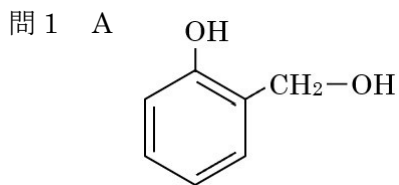
問3  $5.00 \times 10^{-3}$

問4  $-2.50 \times 10^{-3}$

問5 (ア)

問6 ルシャトリエの原理

**[Ⅳ]**



問2 ア 付加      イ 縮合      ウ ノボラック      エ レゾール  
オ 絶縁      カ 耐熱

問3 レゾールはフェノールのオルト位とパラ位にメチロール基(ヒドロキシメチル基)が結合した分枝構造をもつ中間体であり、加熱により縮合させるだけで三次元網目構造を形成するため。

問4 8

問5  $C_{60}$

【 解 説 】

【 I 】

問 2 各元素の水素化物

分子式	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF
電子式	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\text{C}:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\text{N}:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$	$\text{H}:\ddot{\text{F}}:$
形状	正四面体	三角錐	折れ線	直線
沸点[°C]	-162	-33	100	20

- (1)～(3) 水素化物の電子式，形状，沸点は上表のデータの通りである。HF の大気圧下での沸点は 20°C であるため，15°C では液体であることに注意。
- (4) CH<sub>4</sub> は正四面体型無極性分子であるため，この中では最も沸点が低い。
- (5) H<sub>2</sub>O が最も分子間力が強く，沸点が高い。電気陰性度の差は HF が最も大きい，H<sub>2</sub>O は 1 分子あたり 2 本の水素結合を形成できるという点は，共通テストでもテーマとなった。

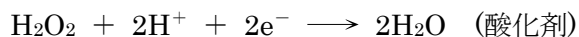
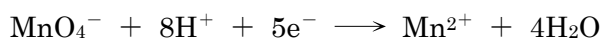
問 3 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O の構造異性体は以下のアルコール 4 種類，エーテル 3 種類である。

- ① CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH      ② 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
- ③ 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
      ④ 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
- ⑤ CH<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>      ⑥ CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>
- ⑦ 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$$

このうち，ヨードホルム反応に陽性なのは，②の 2-ブタノールのみである。

## [II]

問 1, 2 過マンガン酸カリウムおよび過酸化水素の半反応式は以下の通り。



問 6 オキシドール希釈溶液と硫酸を加えた状態で過マンガン酸カリウム水溶液 18.1 mL を加えたものと、オキシドール希釈溶液を加えずに過マンガン酸カリウム水溶液 0.1 mL を加えたものが、同じ濃さの微赤色を呈したことから、オキシドール希釈溶液中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  と反応した  $\text{MnO}_4^-$  を含む過マンガン酸カリウム水溶液の体積は、 $18.1 \text{ mL} - 0.1 \text{ mL} = 18.0 \text{ mL}$  である。

問 7 反応した  $\text{MnO}_4^-$  の物質量は、

$$0.0200 \text{ mol/L} \times \frac{18.0}{1000} \text{ L} = 3.60 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$\text{MnO}_4^-$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  は 2 : 5 の物質質量比で反応するため、オキシドール希釈溶液中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  は、

$$3.60 \times 10^{-4} \text{ mol} \times \frac{5}{2} = 9.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$\text{H}_2\text{O}_2$  と発生する  $\text{O}_2$  の物質質量比は 1 : 1 なので、 $\text{O}_2$  の  $0^\circ\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  での体積は、

$$\frac{9.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 273 \text{ K}}{1.01 \times 10^5 \text{ Pa}} \doteq 2.019 \times 10^{-2} \text{ L}$$

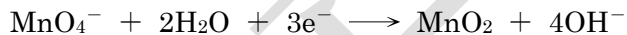
問 8 オキシドール希釈溶液 10.0 mL 中に  $\text{H}_2\text{O}_2$   $9.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$  が含まれているので、原液のモル濃度は、

$$\frac{9.00 \times 10^{-4} \text{ mol}}{10.0 \times 10^{-3} \text{ L}} \times 10 = 9.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

したがってオキシドール原液の質量パーセント濃度は、

$$\frac{9.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \times 34.0 \text{ g/mol}}{1.01 \text{ g/cm}^3 \times 10^3 \text{ cm}^3} \times 100 \doteq 3.029\%$$

問 9  $\text{MnO}_4^-$  は塩基性溶液中では酸化剤として次式のように作用し、 $\text{MnO}_2$  を生じる。



$\text{MnO}_2$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  の分解反応  $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  の触媒として作用するため、正確な定量ができなくなる。

【Ⅲ】

問 2

ア, イ A と B の反応前後の物質量の関係は反応進行度  $x$  を用いて次のようにまとめられる。

	$aA$	$\rightleftharpoons$	$bB$
反応前	$(n_A)_0$		$(n_B)_0$
反応量	$-ax$		$+bx$
平衡状態	$n_A$		$n_B$

$n_A=0.5$  のとき,  $x$  が満たすべき条件は,

(i)  $ax > 0$  より,  $x > 0$

(ii)  $0.5 - ax > 0$  より,  $x < \frac{0.5}{a}$

したがって,  $0 < x < \frac{0.5}{a}$

ウ, エ  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$  において,  $N_2O_4$  と  $NO_2$  の分圧をそれぞれ  $P_{N_2O_4}$ ,  $P_{NO_2}$  とすると,

$$P_{N_2O_4} = \frac{n_{N_2O_4}}{N} P, \quad P_{NO_2} = \frac{n_{NO_2}}{N} P$$

と表される。したがって, 圧平衡定数  $K_p$  は,

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{(n_{NO_2})^2}{n_{N_2O_4}} \times \frac{P}{N}$$

オ～キ  $a=1$ ,  $b=2$  として考えればよい。

$$n_{N_2O_4} = n - x, \quad n_{NO_2} = 2x$$

$$N = n_{N_2O_4} + n_{NO_2} = n + x$$

ク, ケ 平衡状態での反応率を  $x_e$  とすると,

$$K_p = \frac{(n_{NO_2})^2}{n_{N_2O_4}} \times \frac{P}{N} = \frac{(2x_e)^2}{n - x_e} \times \frac{P}{n + x_e} = \frac{4x_e^2}{n^2 - x_e^2} P$$

したがって,  $x_e = \sqrt{\frac{n^2 K_p}{4P + K_p}}$

問 3  $n=0.0100 \text{ mol}$  として,  $x_e$  の値を求めればよい。

$$x_e = \sqrt{\frac{0.0100^2 \times 1.50 \times 10^4}{4 \times 1.125 \times 10^4 + 1.50 \times 10^4}} = 5.00 \times 10^{-3}$$

問4 NO<sub>2</sub> 0.0100 mol から反応を開始した場合、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0.00500 mol から反応を進行させた場合と同じ状態で平衡に達する。このときの反応進行度は、

$$x_e = \sqrt{\frac{0.00500^2 \times 1.50 \times 10^4}{4 \times 1.125 \times 10^4 + 1.50 \times 10^4}} = 2.50 \times 10^{-3}$$

となる。設問では反応が左向きに進行しているため、反応率は  $-2.50 \times 10^{-3}$  となる。

※ 参考

問4での平衡状態での物質量は、

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 5.00 \times 10^{-3} - x_e = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}, \quad n_{\text{NO}_2} = 2 \times 2.50 \times 10^{-3} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

NO<sub>2</sub> 0.0100 mol から反応を開始した場合の物質量は次のような関係になっていることが分かる。

	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	⇌	2NO <sub>2</sub>
反応前	0		0.0100
反応量	+0.0025		-0.0050
平衡状態	0.0025		0.0050

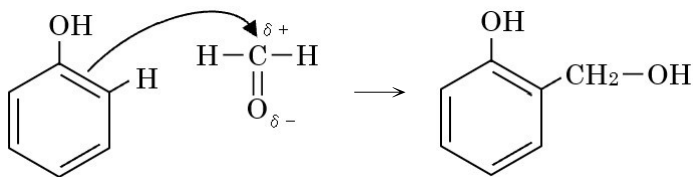
反応率は N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 1 mol が反応で消費されたときを 1 と定義しているため、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が  $2.50 \times 10^{-3}$  mol 生成したときの反応率は、 $-2.50 \times 10^{-3}$  とするのが適当である。

問5  $x_e = \sqrt{\frac{n^2 K_p}{4P + K_p}}$  より、 $P$  と  $x_e$  の関係を表しているのは(ア)である。

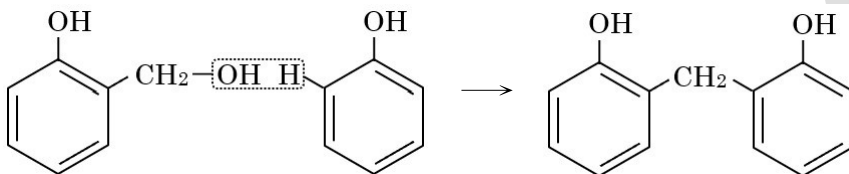
問6  $P$  の増加にともない  $x_e$  が減少することから、反応が左向きに進行していることが読み取れる。これと同様の結論が得られるのはルシャトリエの原理である。

[IV]

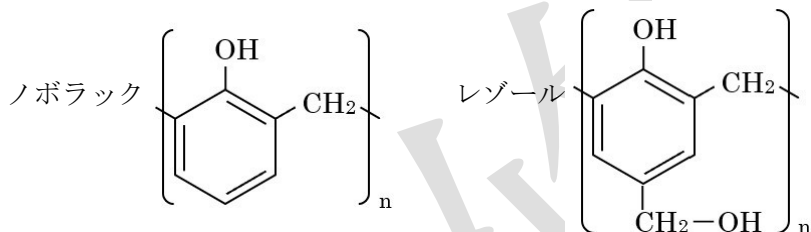
問 1~3 フェノールとホルムアルデヒドの付加反応は、ホルムアルデヒドのカルボニル基(C=O)に対する付加反応だと解釈するとよい。



また、縮合反応では生成物 A(メチロールフェノール)のメチロール基(-CH<sub>2</sub>-OH)が、もう 1 分子のフェノールと縮合する。



酸触媒を用いた場合は直鎖状のノボラックが、塩基触媒を用いた場合は枝分かれをもつレゾールが生じる。これは、酸触媒存在下では縮合反応の速度が大きく、塩基触媒存在下では付加反応の速度が大きいためである。



フェノール樹脂の合成において、ノボラックを中間体としたときは硬化剤を加えて架橋構造を形成させる必要があるが、レゾールは分枝構造をもつため加熱のみで三次元網目構造を形成する。

問 4 *p-t*-ブチルフェノール(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O)、ホルムアルデヒド(CH<sub>2</sub>O)の分子量はそれぞれ 150、30 なので、生じるカリックス[x]アレーンの分子量は、

$$150x + 30x - 18x = 162x \quad (\leftarrow \text{脱水される H}_2\text{O の分を忘れないように！})$$

となる。また、テレフタル酸(分子量 166)がヒドロキシ基 2 ヶ所と脱水縮合した化合物の分子量は、

$$162x + 166 - 18 \times 2 = 162x + 130 \quad (\leftarrow \text{脱水される H}_2\text{O が 2 分子であることを忘れないように！})$$

となる。反応するカリックス[x]アレーンと生成物の物質量は等しいので、

$$\frac{648 \text{ mg}}{162x \text{ g/mol}} = \frac{713 \text{ mg}}{162x + 130 \text{ g/mol}} \quad x=8$$

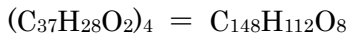
問 5 カリックス[8]アレーンの分子式は、8 分子の *p-t*-ブチルフェノール(C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O)と 8 分子のホルムアルデヒド(CH<sub>2</sub>O)から 8 分子の H<sub>2</sub>O が抜けて生じることから、C<sub>88</sub>H<sub>112</sub>O<sub>8</sub> であることがわかる。

また、複合体の元素分析は、

$$\text{C} \quad 407 \text{ mg} \times \frac{12}{44} = 111 \text{ mg} \quad \text{H} \quad 63 \text{ mg} \times \frac{2}{18} = 7 \text{ mg} \quad \text{O} \quad 126 \text{ mg} - (111 + 7) \text{ mg} = 8 \text{ mg}$$

$$\frac{111}{12} : \frac{7}{1} : \frac{8}{16} = 37 : 28 : 2$$

であり、組成式は C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> となる。化合物 Y に酸素原子が含まれていないことから、複合体の酸素原子の数は元のカリックス[8]アレーンと同様に 8 である。したがって複合体の分子式は、



となる。複合体の分子式が C<sub>148</sub>H<sub>112</sub>O<sub>8</sub>、元のカリックス[8]アレーンの分子式が C<sub>88</sub>H<sub>112</sub>O<sub>8</sub> であることから、取り込まれた化合物 Y は C<sub>60</sub> であることがわかる。

お問い合わせは ☎0120-302-872

<https://keishu-kai.jp/>