CF

直前講習

解答

Z会東大進学教室

直前東工大化学

【2 回目】

問題

【1】

解答・解説

1　単位格子には $1+\frac{1}{4}\times 12=4$〔個〕の原子が取りこまれている。4 個の水素原子が気体となると 2 個の H_2 となるので，標準状態のもとで占める体積は

$$\frac{2}{N}\times 22.4〔\mathrm{L}〕=\frac{2}{N}\times 22.4\times 10^3〔\mathrm{cm^3}〕$$

図において，パラジウムの最短原子間距離が a〔cm〕であることから，面の対角線の長さが $2a$〔cm〕，一辺の長さは $\frac{2a}{\sqrt{2}}=\sqrt{2}\,a$〔cm〕である。これより，単位格子の体積は $(\sqrt{2}\,a)^3=2\sqrt{2}\,a^3$〔$\mathrm{cm^3}$〕であるから

$$\frac{\frac{2}{N}\times 22400}{2\sqrt{2}\,a^3}=\frac{1.59\times 10^4}{a^3N}〔倍〕$$

（答）　$1.6\times\frac{10^4}{a^3N}$ 倍

2

問 i　電極（イ）は放電によって次のように反応する。

$$PbO_2+4H^++SO_4^{2-}+2e^-\longrightarrow PbSO_4+2H_2O$$

電極（イ）の質量が 256mg 増加していたことから，流れた電子の物質量は

$$\frac{0.256}{64.0}\times 2=8.0\times 10^{-3}〔\mathrm{mol}〕$$

電極（ウ）は陽極だから，気体が発生する反応は

$$2Cl^-\longrightarrow Cl_2+2e^-\quad\cdots\cdots①$$

$$2H_2O\longrightarrow O_2+4H^++4e^-\quad\cdots\cdots②$$

のいずれかである。陽極で発生した気体の物質量は

$$\frac{44.8}{22400}=2.0\times 10^{-3}〔\mathrm{mol}〕$$

であり，流れた電子の $\frac{1}{4}$ 倍なので，反応②が起こっている。$AgNO_3$，KNO_3，$Al_2(SO_4)_3$ の水溶液を電気分解したとき，陰極（エ）で気体が発生しないのは硝酸銀水溶液である。したがって，試薬Ｂは硝酸銀である。

電極（エ）では，次の反応が起こる。

$$Ag^++e^-\longrightarrow Ag$$

したがって，析出する銀の質量は

$$8.0\times 10^{-3}\times 108.0=0.864〔\mathrm{g}〕$$

（答）　8.6×10^2mg

問 ii　両極での反応は次のとおり。

陽極；$2Cl^- \longrightarrow Cl_2+2e^-$

陰極；$2H_2O+2e^- \longrightarrow H_2+2OH^-$

1. 流れた電子の物質量は

$$\frac{1.34\times3600}{96500}=0.0499〔\text{mol}〕$$

発生する塩素の物質量は電子の物質量の$\frac{1}{2}$である（誤）。

2. 陰極室Bでは1molの電子に対し1molのOH^-が生成する。溶液の体積は1Lであるので，電気分解後のOH^-の量は

$0.050+0.050=0.10〔\text{mol}〕$

$\therefore\quad [OH^-]=0.10〔\text{mol/L}〕$

水のイオン積よりpH13となる（正）。

3. 陰イオンは陽イオン交換膜を通過できない（誤）。

4. 次のように次亜塩素酸ナトリウムが生成する。

$2NaOH+Cl_2 \longrightarrow NaCl+NaClO+H_2O$

次亜塩素酸ナトリウムNaClOは，酸化力があり，漂白作用をもつ（正）。

（答）　2，4

3

問ⅰ　1. ヨウ化カリウムは酸化剤としての働きはない。

2，5. 硫酸鉄(Ⅱ)およびシュウ酸ナトリウムは還元剤として働く物質である。残りの試薬について半反応式を以下に示す。

3. $MnO_4^-+8H^++5e^- \longrightarrow Mn^{2+}+4H_2O$

4. $Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$

6. $H_2O_2+2H^++2e^- \longrightarrow 2H_2O$

これらの水溶液のモル濃度はすべて同じであるから，一定量の亜硫酸ナトリウムを酸化するのに必要な水溶液の体積が最も大きいのは，酸化剤1molが受け取る電子の物質量が最も少ないH_2O_2，また水溶液の体積が最も小さいのは，酸化剤1molが受け取る電子の物質量が最も多い$Cr_2O_7^{2-}$である。

（答）　最大：6，最小：4

問ⅱ　問A　シュウ酸イオンの還元剤としての半反応式は次のように表される。

$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2+2e^-$

一方，平均酸化数zのマンガン原子は，希硫酸酸性下なのでシュウ酸イオンに還元されてマンガン(Ⅱ)イオンとなる（マンガンの酸化数変化は$z-2$）。マンガン酸化物中の酸素の酸化数は-2であるから，酸化剤としての半反応式は次のように表される。

$$MnO_{z/2}+(z-2)e^-+zH^+ \longrightarrow Mn^{2+}+\frac{z}{2}H_2O$$

マンガン酸化物はすべて反応し，このとき，$[Mn^{2+}]=d〔\text{mol/L}〕$の溶液が$e〔\text{mL}〕$得られたので

$$n_{\text{受け取った電子}} = d \times \frac{e}{1000} \times (z-2)$$

となる。このとき標準状態で c〔mL〕の二酸化炭素が発生しているので

$$n_{\text{与えた電子}} = \frac{c}{22400}\text{〔mol〕}$$

となる。以上より

$$c = 22.4de(z-2)$$

（答）　6

問Ｂ　過マンガン酸イオンの酸化剤としての半反応式は次の通り。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

残っているシュウ酸を酸化するのに f〔mol/L〕の過マンガン酸カリウム水溶液 g〔mL〕を要したので

$$n_{\text{受け取った電子}} = f \times \frac{g}{1000} \times 5$$

となる。以上より

$$\frac{de(z-2)}{1000} + \frac{5fg}{1000} = \frac{ab}{1000} \times 2$$

$$\therefore \quad z = 2 + \frac{2ab-5fg}{de}$$

（答）　9

【配点のめやす】（27 点）

1　5 点

2　問 i　4 点

　　問 ii　4 点（各 2 点）

3　問 i　4 点（各 2 点）

　　問 ii　問Ａ　5 点

　　問Ｂ　5 点

【2】

解答・解説

4

問 i　初めに水溶液を混合した後のろ液に含まれるイオンは

Ca^{2+}；0.050mol

Cl^-；0.020mol

NO_3^-；0.080mol

なお，0.040mol の $PbCl_2$ が沈殿している。このろ液に 0.80mol/L 硝酸銀水溶液を 50mL を加えた後に存在するイオンは

Ca^{2+}；0.050mol

NO_3^-；0.120mol

Ag^+；0.020mol

なお，0.020mol の AgCl が沈殿している。このろ液に 0.60mol/L 硫酸を 100mL を加えると

NO_3^-；0.120mol

Ag^+；0.020mol

H^+；0.120mol

SO_4^{2-}；0.010mol

なお，0.050mol の $CaSO_4$ が沈殿している。次にろ液を加熱すると，揮発性酸である硝酸は追い出され，水分を蒸発させると，0.010mol の Ag_2SO_4 が残存する。

（答）　6

問 ii　硫酸，塩酸の濃度をそれぞれ x〔mol/L〕，y〔mol/L〕とする。この混合溶液 50mL 中に含まれる H_2SO_4，HCl の物質量は

$$H_2SO_4：x\times\frac{50}{1000}=\frac{x}{20}〔\text{mol}〕，\quad HCl：y\times\frac{50}{1000}=\frac{y}{20}〔\text{mol}〕$$

ここに塩化バリウム水溶液を加えると，硫酸バリウム $BaSO_4$（式量 233）の沈殿が生成する。また，ろ液には塩化物イオンが存在するため，これに硝酸銀水溶液を加えると，AgCl（式量 143.5）の沈殿が生成する。

沈殿した $BaSO_4$ の物質量は

$$\frac{2.33}{233}=0.010〔\text{mol}〕$$

であるから，加えた $BaCl_2$ は過剰量であり，はじめに存在した SO_4^{2-} がすべて沈殿したことがわかる。したがって，次式が成り立つ。

$$\frac{x}{20}=0.010\qquad\therefore\quad x=0.20〔\text{mol/L}〕$$

沈殿した AgCl の物質量は

$$\frac{7.175}{143.5}=0.050〔\text{mol}〕$$

であるから，加えた $AgNO_3$ は過剰量であり，存在した Cl^- がすべて沈殿したことがわかる。したがって，次式が成り立つ。

$$\frac{y}{20}+0.030=0.050 \qquad \therefore \quad y=0.40\text{〔mol/L〕}$$

はじめの混合水溶液中には，H_2SO_4 が $\frac{0.20}{20}$mol，HCl が $\frac{0.40}{20}$mol 含まれていた。ゆえに，中和に要する 0.50mol/L NaOH 水溶液の体積 v〔mL〕は，次のように求められる。

$$\frac{0.20}{20}\times2+\frac{0.40}{20}=0.50\times\frac{v}{1000} \qquad \therefore \quad v=80\text{〔mL〕}$$

（答）　80mL

5

問 i　1. Fe^{3+} を含む水溶液に塩基性溶液を加えると，赤褐色の $Fe(OH)_3$ を生じる（誤）。

2 ～ 4. 記述の通り（正）。

5. 希塩酸中で鉄と亜鉛を接触させると，イオン化傾向の大きい亜鉛の方が優先的に溶ける（誤）。

6. Fe^{3+} を含む水溶液にチオシアン酸カリウム（KSCN）水溶液を加えると，$[FeSCN]^{2+}$ を生じ，血赤色溶液となる（正）。

（答）1，5

問 ii　問 A　1 分間あたり供給されるアルゴンの量が 300mL で，これは容器出口でも同じである。1 分間当たりに生成する CO の体積は $\frac{300\times0.0400}{0.8000}=15$〔mL〕，$CO_2$ の体積は $\frac{300\times0.1600}{0.8000}=60$〔mL〕である（CO：$CO_2$＝1：4）。CO の物質量は気体の状態方程式より

$$\frac{1.01\times10^5\times\frac{15}{1000}}{8.31\times10^3\times300}=6.077\times10^{-4}\text{〔mol〕}$$

混合粉末からは発生気体分の質量が減少するので

$$28\times6.077\times10^{-4}+44\times4\times6.077\times10^{-4}=0.123\text{〔g〕}$$

（答）　0.12g

問 B　3mol の Fe_2O_3 から 2mol の Fe_3O_4（式量 232）が生じる。このとき，1mol の O が放出される。

$$3Fe_2O_3 \longrightarrow 2Fe_3O_4+(O)$$

1 分間に気体に含まれて放出される酸素の物質量より，次の式が成り立つ。

$$6.077\times10^{-4}+2\times4\times6.077\times10^{-4}=5.46\times10^{-3}\text{〔mol〕}$$

$$232\times2:1=x:5.46\times10^{-3} \qquad \therefore \quad x=2.533\text{〔g〕}$$

（答）　2.5g

6

問 i　問題文に与えられた反応式より，Cu_2S 1mol から Cu 2mol が得られることがわかる。Cu_2S は

$$\frac{1\times10^6}{64}\times\frac{1}{2}\times160=1.25\times10^6\text{〔g〕}=1.25\text{〔トン〕}$$

必要であり，これはマット全体の 50％なので，必要なマットの質量は

$$1.25\times\frac{100}{50}=2.5\text{〔トン〕}$$

Cu_2S の還元には，Cu_2S と同物質量の酸素が必要である。FeS を酸化物にする反応には，FeS の $\frac{3}{2}$ 倍の酸素が必要である。これより，２つの反応に必要な酸素は

$$\frac{1\times10^6}{64}\times\frac{1}{2}+\frac{1.25\times10^6}{88}\times\frac{3}{2}=2.91\times10^4\text{〔mol〕}$$

となり，必要な空気の体積は

$$2.91\times10^4\times22.4\times\frac{100}{20}=3.25\times10^6\text{〔L〕}=3.25\times10^3\text{〔m}^3\text{〕}$$

（答）　A；2.5 トン，B；$3.3\times10^3\text{m}^3$

問ii　銅化合物 1mol 中の Cu^+ および Cu^{2+} の物質量をそれぞれ a〔mol〕，b〔mol〕，また，銅化合物の式量を M_1，ヨウ素の分子量を M_2 とする。

$$\text{銅化合物中の平均の価数}=\frac{(+1)\times a+(+2)\times b}{a+b}=1+\frac{b}{a+b}=1+x$$

問題文に与えられた式より，次式が成り立つ。

$$\frac{W_1}{M_1}\times\frac{x}{2}=\frac{W_2}{M_2}$$

$$\frac{W_3}{M_1}\times\frac{1}{2}=\frac{W_4}{M_2}$$

$$\therefore\quad x=\frac{W_2W_3}{W_1W_4}$$

$$\therefore\quad \text{平均の価数}=1+x=1+\frac{W_2W_3}{W_1W_4}$$

（答）　A：4，B：5

【配点のめやす】(33 点)

4　問 i　4 点

問 ii　4 点

5　問 i　3点(正答２つで３点，正答１つ，または正答にあわせて誤答を答えているものは1点)

問 ii　問 A　4 点

問 B　4 点

6　問 i　A　4 点，B　4 点

問 ii　A　3 点，B　3 点

【3】

解答・解説

7

・化合物Aは，分子式より環状構造や不飽和結合を含まないアルコールまたはエーテルである。

・Aに濃硫酸を加えて3種類の化合物が生じているので，Aはアルコールで，脱水反応が起こっていると考えられる。

・CとDは構造異性体の関係にあるので，アルコールの分子内脱水により生じた化合物（アルケン）であり，Bは分子間脱水で生じた化合物（エーテル）と考えられる。これはCとDが臭素と反応し（不飽和結合をもち），EとFを生じること，およびBが中性の化合物であり臭素と反応しないことにも適合する。

・EとFは分子式が$C_nH_{2n}Br_2$（分子量$14n+160$）とわかり，これよりAの分子量（$14n+18$）が決定できる。

$$(14n+18)\times 2.614=(14n+160)\qquad n\fallingdotseq 5$$

・化合物Aはヨードホルム反応に陽性なアルコールであるから，CH_3-CH(OH)-という部分構造をもつ。GはAよりも炭素数が1少ないカルボン酸であり，CH_3-を1つもつ。

A；$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C^*H}}-CH_2-CH_2-CH_3$　　G；$HOOC-CH_2-CH_2-CH_3$

B；$CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C^*H}}-CH_2-CH_2-CH_3$

$\qquad\qquad\qquad

8

・元素分析の結果より，A の組成式は $C_{17}H_{19}NO_3$(組成式量 285)と求められる。

・A を無水酢酸と反応させると分子量 369 の生成物が得られる。これより A の分子式は $C_{17}H_{19}NO_3$ と決まる。アセチル化 1 カ所につき，-OH(または $-NH_2$)では H 原子が CH_3-CO- に置き換わるので，分子量が 42 増加する。369−285＝84 より，A の 2 カ所がアセチル化されている。

・B の分子式 $C_{10}H_{14}O$ より，C の分子式は $C_{17}H_{19}NO_3+H_2O-C_{10}H_{14}O=C_7H_7NO_3$

・B はベンゼン二置換体であるため，置換基の分子式は $C_{10}H_{14}O-C_6H_4=C_4H_{10}O$ であり，塩化鉄(Ⅲ)水溶液で呈色しないので，-OH はアルコール性ヒドロキシ基である。

問 i　B が不斉炭素原子をもつための置換基の組み合わせは

$-C^*H(OH)-CH_2-CH_3$　と　$-CH_3$

$-CH_2-C^*H(OH)-CH_3$　と　$-CH_3$

$-C^*H(CH_3)-CH_2OH$　と　$-CH_3$

$-C^*H(OH)-CH_3$　と　$-CH_2-CH_3$

の 4 種類が考えられ，かつ，それぞれ，オルト・メタ・パラの異性体が存在するので，B として考えられる構造は 12 となる。

（答）　12

問 ii　C の分子式は $C_7H_7NO_3$。A がエステル，B がアルコールであることから，C は -COOH をもたなければならない。また，N が含まれることと，2 カ所がアセチル化されることより $-NH_2$，-OH の存在の可能性を頭において実験の段階を検討していく。

第 1 段階ではベンゼンに濃硫酸を加えて熱し D(ベンゼンスルホン酸)を得る。

第 3 段階でスルホ基をアルカリ融解してフェノール性ヒドロキシ基を生じさせているので，第 2 段階では，別の置換基の導入であると考える。カルボキシ基を導入するためには「6」が考えられるが，この反応には -OH 基の存在が必要であるため，アルカリ融解以降が適切である(E は置換基として炭化水素基をもたないので「5」は不適切)。第 2 段階を，窒素を含む置換基を導入する反応と考えると，「8」が適する。ここでニトロ基を導入することで，第 4 段階で還元し，$-NH_2$ を得ることができる。したがって，第 2 段階はニトロ化で，E はスルホ基とニトロ基を有する。

第 3 段階で，E のスルホ基が反応し，フェノール性 -OH になる。したがって，F はフェノール性ヒドロキシ基とニトロ基を有する。

第 4 段階で，ニッケル触媒を用いてニトロ基を水素で還元する。したがって，G はフェノール性ヒドロキシ基とアミノ基を有する。

第 5 段階でカルボキシ基を導入する。したがって，C はフェノール性ヒドロキシ基とアミノ基とカルボキシ基を有する。操作は「6」が適する。

（答）ア：8，イ：6

問iii　C ～ G について，官能基とその反応性についてまとめると次のようになる。

	C -COOH -OH $-NH_2$	D $-SO_3H$	E $-SO_3H$ $-NO_2$	F -OH $-NO_2$	G -OH $-NH_2$	正誤
1. HCl	○	×	×	×	○	2　×
2. NaOH	○	○	○	○	○	5　×
3. $FeCl_3$	○	×	×	○	○	3　○
4. $(CH_3CO)_2O$	○	×	×	○	○	3　×
5. 酸性の強さ			強酸性	弱酸性		○

（答）　3，5

9

問 i　問 A　陽イオン交換樹脂を $R(SO_3H)_n$ で表す。

$$R(SO_3H)_n + nNaOH \longrightarrow R(SO_3Na)_n + nH_2O$$

NaOH の物質量は陽イオン交換樹脂中の $-SO_3H$，すなわちポリスチレン中のスルホン化されたベンゼン環の物質量に等しい。また，ポリスチレン中の全ベンゼン環の物質量は単量体のスチレン分子の物質量に等しいので

$$\text{スルホン化率} = \frac{0.50\times\dfrac{140}{1000}}{\dfrac{10.4}{104}}\times 100 = \frac{0.070}{0.10}\times 100 = 70\text{〔\%〕}$$

（答）　70%

問 B　この陽イオン交換樹脂をガラス管に詰め，多量の希塩酸を通すと，Na^+ はすべて H^+ に変換される。続いて多量の水を通すと樹脂の隙間に残っている HCl が洗い出される。

$$R(SO_3Na)_n + nHCl \longrightarrow R(SO_3H)_n + nNaCl$$

この後，0.20mol/L 塩化カリウム水溶液 20mL を通し，続いて完全に水洗いする。このとき，次の陽イオン交換反応が起こる。

$$R(SO_3H)_n + nKCl \longrightarrow R(SO_3K)_n + nHCl$$

$-SO_3H$ の物質量は 0.070mol，また KCl の物質量は $0.20\times\dfrac{20}{1000} = 4.0\times10^{-3}$〔mol〕である。

HCl の中和に要する 0.050mol/L の水酸化ナトリウム水溶液の体積を v〔mL〕とすると

$$4.0\times10^{-3} = 0.050\times\frac{v}{1000} \qquad \therefore \quad v = 80\text{〔mL〕}$$

（答）　80mL

問 ii　共重合体の平均分子量を M とすると

$$6.2\times10^{2} = \frac{5.30}{M}\times 8.3\times10^{3}\times 310 \qquad \therefore \quad M = 2.19\times10^{4}$$

付加した水素の物質量から次の式が成り立つ。

$$\frac{36.5}{2.19\times10^{4}}:\frac{4.48}{22.4}\fallingdotseq 1:120$$

したがって，共重合体 1mol 中にブタジエンを 120mol 含むことになる。スチレンを m〔mol〕含むとすると

$$120\times54+m\times104=2.19\times10^{4}$$

$$\therefore\quad m=148$$

$$\therefore\quad \frac{120}{148}=0.810$$

（答）　A；0.81，B；1.5×10^{2} 個

【配点のめやす】（40 点）

7　問 i　3 点
　　問 ii　3 点
　　問 iii　3 点
　　問 iv　4 点（各 2 点）

8　問 i　3 点
　　問 ii　4 点（各 2 点）
　　問 iii　4 点（各 2 点）

9　問 i　問 A　4 点
　　問 B　4 点
　　問 ii　問 A　4 点
　　問 B　4 点

CF
直前東工大化学
【2 回目】

Z-KAI

会員番号	

氏　名	

不許複製