

直前東工大化学

【3 回目】



問題

【1】

解答・解説

1

問 i 1. 面心立方格子のそれぞれの球は 12 個の球と接している(誤)。

5. すき間 b は、格子の中心と、格子の辺上に存在している。格子の辺上では、その $\frac{1}{4}$ がひとつの単位格子に含まれていると考える。b は辺上の 12 カ所に存在するので

$$1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4 \text{ [個]}$$

が単位格子に含まれている(誤)。

(答) 1, 5

問 ii すき間 b は格子の中心と各辺上に存在していることから、ここに陽イオンが入ったときに形成される結晶構造は「塩化ナトリウム型構造」となる(陽イオンと陰イオンの面心立方格子が組み合わさった構造)。

(答) 2

問 iii C^{2-} : 面心立方格子であるので、4 個含まれる。

B^{3+} : すき間 b は格子に 4 個存在する。このうち「2 個のうち 1 個の割合で」とあることより、格子には 2 個含まれる。

A^{2+} : すき間 a は格子中に 8 個存在する。このうち「8 個のうち 1 個の割合で」とあることより、格子には 1 個含まれる。

したがって、組成式は AB_2C_4 。

(答) AB_2C_4

2

問 i 溶液 A 100 mL 中には、脂肪酸が $\frac{15}{60} = 0.25 \text{ [mol]}$ 含まれている。これより、溶液 B 中の脂肪酸のモル濃度は

$$0.25 \times \frac{10}{100} \times \frac{1000}{500} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

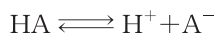
電離度を α とすると、 $\text{pH} 3.0$ 、すなわち $[H^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [mol/L]}$ であることから、次の式が得られる。

$$[H^+] = 5.0 \times 10^{-2} \alpha = 1.0 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \alpha = 2.0 \times 10^{-2}$$

(答) 0.02

問 ii 1. 1 価の酸を一般に HA とおく。これらの酸は水中で次のように一部電離して H^+ を生成する。

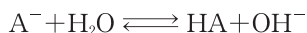


ここで、電離定数 K の値が大きいほど、平衡は右に偏っており、電離度が大きい(正)。

2. 電離定数 K の値が小さいほど、平衡は左に偏っており、 H^+ の濃度が小さくなり、pH が

大きくなる(誤)。

3. 中和に要する塩基の量は、酸の強弱に関わらず、酸の量によって決まる(誤)。
4. HA と NaOH から生成する塩を NaA とおくと、この塩が電離して生成する陰イオンは、次のように加水分解して塩基性を示す。



ここで、この加水分解反応の電離定数(加水分解定数) K_h は、次のように表される。

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

K_a が小さな酸ほど加水分解の平衡が右に偏り、塩基性が強くなること、すなわち pH が大きくなる(正)。

5. 多価の酸の電離定数については一般に第一段階のものが一番大きく、順に小さくなっていく(誤)。

(答) 1, 4

3

問 i $2NO_2(\text{気体}) \rightleftharpoons N_2O_4(\text{気体}) + 58.1\text{kJ}$ ①

1. 温度を低くすると①式の平衡は右に移動する(誤)。
2. 温度を低くしても、圧力を高くしても①式の平衡は右に移動する(正)。
3. 温度を高くしても、圧力を低くしても①式の平衡は左に移動する(誤)。
4. 最初の状態に比べ、温度一定のもとで圧力を高くしたことになるので、①式の平衡は右に移動する(誤)。

(答) 2

問 ii はじめの容器中にあった一酸化炭素と二酸化炭素の分圧を順にそれぞれ、 $x \times 10^5 [\text{Pa}]$, $y \times 10^5 [\text{Pa}]$ とする。1.20L 中において、次のように分圧は変化している(単位は $\times 10^5 \text{Pa}$)。

	はじめ	酸素を導入する	気体の燃焼
N_2	$1.00 - x - y$	$1.00 - x - y$	$1.00 - x - y$
CO	x	x	0
CO_2	y	y	$x + y$
O_2	0	4.00	$4.00 - \frac{x}{2}$

燃焼後の全圧に関して

$$1.00 - x - y + x + y + 4.00 - \frac{x}{2} = 5.00 - \frac{x}{2}$$

$$\therefore 5.00 - \frac{x}{2} = 4.90$$

$$\therefore x = 0.200$$

水酸化ナトリウムを充填した管にゆっくり通すと、 CO_2 が吸収される。体積が変化していることに注意し、ボイルの法則を適用する。二酸化炭素を除去したときの 1.20L における圧力は

$$1.00 - x - y + 4.00 - \frac{x}{2} = 5.00 - \frac{3x}{2} - y$$

$x = 0.20$ であることから

$$(5.00 - 0.30 - y) \times 1.20 = 1.00 \times 5.10$$

$$\therefore y = 0.450$$

(答) $\text{CO} : 2.0 \times 10^4 \text{Pa}$, $\text{CO}_2 : 4.5 \times 10^4 \text{Pa}$

【配点のめやす】(30 点)

1 問 i 6 点(各 3 点)

問 ii 3 点

問 iii 4 点

2 問 i 3 点

問 ii 4 点(各 2 点)

3 問 i 4 点(正答にあわせて誤答を答えているものは 2 点)

問 ii 6 点(各 3 点)

【2】

解答・解説

4

問 i 実験 1 アンモニアを吹き込んで沈殿が生じ、さらにその沈殿が溶解するものとしては、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が該当する。

実験 2 アンモニア塩基性下で硫化水素を通じたとき、沈殿を生じるものとしては、 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} であるが、このうち、溶液を酸性にしたときに沈殿が溶解するのは、 Fe^{3+} (ただし、硫化水素により Fe^{2+} に還元されている)、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} である。

実験 3 アンモニア塩基性下で硫化水素を通じたとき、沈殿を生じ、ろ液に二酸化炭素を吹き込んで別の沈殿が生じるものとしては、 Ca^{2+} が考えられる。

実験 4 水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、沈殿が生じ、さらに続けて加えたところその沈殿が溶解するものとして Al^{3+} 、 Zn^{2+} が該当する。また、さらに続けて加えたところ生じた新たな沈殿は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と考えられる ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ の沈殿は濃度により必ず生じるとは考えにくい、与えられたイオンの中で考えられるものとした)。

実験 3、4 より、2つのうちひとつのイオンは Ca^{2+} とわかる。もう 1つのイオンは実験 1、2 より Zn^{2+} が適する。

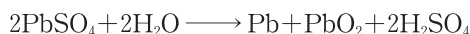
(答) 3, 6

問 ii ア. 銅の電解精錬では陽極に粗銅、陰極に純銅を用いる。粗銅に含まれる不純物の銀はイオン化傾向が小さいためイオンにならず、単体のまま陽極の下に沈殿する(誤)。

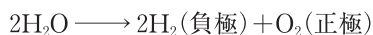
イ. アルミニウムの溶融塩電解では、炭素は陽極で消費される(正)。



ウ. 鉛蓄電池の充電反応は



と表される。硫酸鉛(Ⅱ)の酸化・還元以上に充電を行うと、電解液の電気分解が起こる。



水の電気分解は起こるが、気体の発生する極が異なる(誤)。

エ. イオン化傾向の差が大きいほど、電池の起電力は大きくなる。イオン化傾向は $\text{Al} > \text{Zn} > \text{Cu}$ である(正)。

オ. イオン化傾向は $\text{Zn} > \text{Fe}$ であるから、亜鉛が優先的に溶ける(誤)。

カ. 鉄鉱石にコークスと石灰石を加えて還元すると鉄の単体(銑鉄)が得られる(正)。

(答) 3

5



$\text{NH}_4\text{NO}_3 = 80$ 、 $\text{NaOH} = 40$ より、0.8g の NH_4NO_3 から生じる NH_3 は、標準状態で

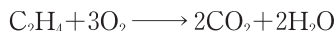
$$22.4 \times 10^3 \times \frac{0.8}{80} = 224 [\text{mL}]$$

要する NaOH は

$$40 \times \frac{0.8}{80} = 0.4[\text{g}]$$

すなわち 3g で十分過剰である(正)。

2. ポリエチレンの 1 単位を C_2H_4 とすると



反応前後の気体(O_2 と CO_2)の体積の比は 3 : 2 で、酸素が反応しきったとしても、器内の圧力がはじめの半分になることはない(誤)。

3. $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

$\text{CaCO}_3 = 100$ より、 CaCO_3 の 4g を溶かすには $\frac{4}{100} \times 2 = 0.08[\text{mol}]$ の HCl が必要である。

題意の HCl は

$$2 \times \frac{20}{1000} = 0.04[\text{mol}]$$

なので、 CaCO_3 の半分は反応しないことになる。よって、生じる CO_2 は反応式の係数比より、標準状態で $22.4 \times 0.02 = 0.448[\text{L}]$ となる(誤)。

4. $\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

もともと用いた塩化水素とアンモニアの物質量は、順に

$$\frac{0.73}{36.5} = 0.02[\text{mol}], \quad \frac{1.19}{17} = 0.07[\text{mol}]$$

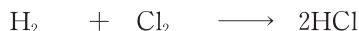
したがって、消費された NH_3 は 0.02mol。容器内の気体の総物質量(アンモニア)は 0.05mol である。 NH_3 の 0°C 、1L における圧力 $P[\text{Pa}]$ は次の通り(正)。

$$P \times 1 = 0.05 \times 8.3 \times 10^3 \times 273$$

$$\therefore P = 1.13 \times 10^5[\text{Pa}]$$

5. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$

この反応の前後で全体の物質量は変わらない。また、容積一定なので、物質量の比は圧力の比に等しい。



$$\text{反応前} \quad 1.0 \times 10^5 \quad 5.0 \times 10^4 \quad 0 \quad [\text{Pa}]$$

$$\text{反応後} \quad 5.0 \times 10^4 \quad 0 \quad 1.0 \times 10^5[\text{Pa}]$$

反応後の容器中には、計 $1.5 \times 10^5 \text{Pa}$ の気体があり、その中の $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 分が HCl である。したがって、反応後の気体の 25°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ で 36.7mL 中の HCl の物質量は

$$36.7 \times \frac{2}{3} \times \frac{273}{273+25} \times \frac{1}{22.4 \times 10^3} = 1.00 \times 10^{-3}[\text{mol}]$$

44mg の水酸化ナトリウム NaOH (式量 40)の物質量は

$$44 \times 10^{-3} \times \frac{1}{40} = 1.1 \times 10^{-3}[\text{mol}]$$

HCl と NaOH は 1 : 1 の物質量比で中和するから、反応後の溶液に残る NaOH は $(1.1 - 1.0) \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-4}[\text{mol}]$ 。溶液は 1L であるから

$$[\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-4}[\text{mol/L}] \quad \therefore \text{pH} = 10$$

(誤)

(答) 1, 4

6 求めるリンの蒸気圧を x [Pa] とする。析出したリンの物質量は

$$\frac{3.36}{4 \times 31} = 0.0270 [\text{mol}]$$

流したアルゴンの物質量は、気体の状態方程式より

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 0.10 \times 60}{8.3 \times 10^3 \times 300} = 0.240 [\text{mol}]$$

187℃において、リンとアルゴンで次の式が成り立つ。

$$\text{リン} : \text{アルゴン} = x : (1.0 \times 10^5 - x) = 0.0270 : 0.240$$

$$\therefore x = 1.01 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

(答) $1.0 \times 10^4 \text{Pa}$

【配点のめやす】(23 点)

4 問 i 4 点(各 2 点)

問 ii 5 点

5 8 点(各 4 点)

6 6 点

【3】

解答・解説

7

- 問 i 1. 2,3-ペンタンジオールには不斉炭素原子が2個あり、分子内に対称面が存在しないので、2組の光学異性体が存在する(正)。
 2. 1,2-プロパンジオールには不斉炭素原子が1個あるので、1組の光学異性体が存在する(正)。
 3. 問題文の化合物には不斉炭素原子が1個あるので、1組の光学異性体が存在する(誤)。
 4. 1,2,3-プロパントリオール(グリセリン)には不斉炭素原子がないので、光学異性体が存在しない(正)。
 5. 問題文の化合物には不斉炭素原子が1個ある。ゆえに1組の光学異性体が存在する(正)。
 6. 問題文の化合物には不斉炭素原子が存在しないので、光学異性体が存在しない(誤)。

(答) 3, 6

問 ii エステルの加水分解生成物で、還元性を示すのはアルデヒド基をもつギ酸である。したがって、このエステルはギ酸エステル HCOOR であり、これが1対の光学異性体をもつことより、アルコール由来の部分に1個の不斉炭素原子を含む構造を考えればよい。このうち、分子量が最も小さくなるのは、不斉炭素原子に結合する HCOO- 以外の原子または原子団が、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ となるときであるから、条件に適するギ酸エステルの分子式は $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ となる。

(答) $m:5$, $n:6$

8

問 i (2)より A の分子量を M とすると、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4=166.0$ 、1 mol の A から 1 mol のフタル酸ができることより

$$\frac{1.00}{M} \times 166.0 \geq 1.00 \quad \therefore M \leq 166.0$$

(3)より、A を m [価]の酸とすると、中和滴定の結果より

$$m \times \frac{1.50}{M} + 0.500 \times \frac{20.0}{1000} = 0.100 \times \frac{200}{1000} \quad \therefore m = \frac{M}{150}$$

$M \leq 166.0$ であるので

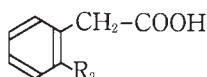
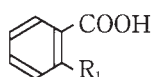
$$m = \frac{M}{150} \leq \frac{166.0}{150}$$

m は自然数であることより

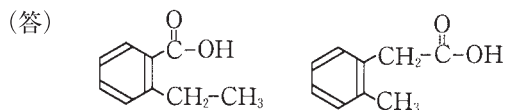
$$m=1, M=150$$

(答) 1.5×10^2

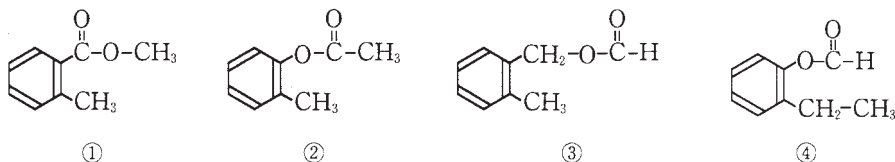
問 ii A は1価の酸であり、酸化されてフタル酸を生じることから、ベンゼンの二置換体(オルト体)であり、酸性を示す置換基として、ベンゼン環に直接炭素が結合していないフェノール性ヒドロキシ基はもたず、構成元素よりカルボキシ基をもつと考えられる。さらに分子量より A として



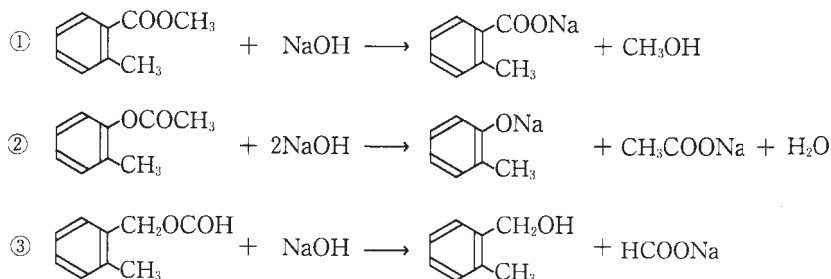
が考えられる (R_1 , R_2 はベンゼン環に炭素が直接結合している)。 R_1 , R_2 の式量は $R_1=29.0$, $R_2=15.0$ となる。 R_1 および R_2 の式量より考えられる構造は、A がもつ酸素原子の数を考慮して次のようになる。



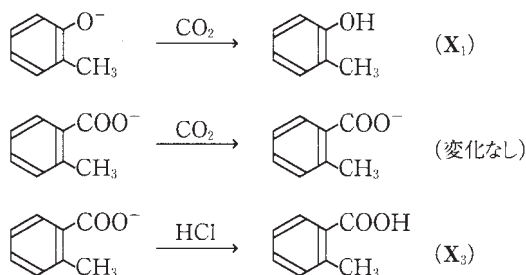
問iii B, C は(5), (6)よりエステルである。また、ベンゼンのオルト位の二置換体であることから、その構造式として以下の4つが考えられる。



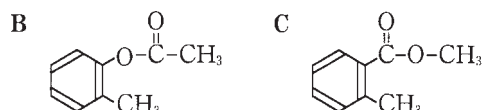
しかし、B と C は同じ置換基をもつことから、①②③の3つに限定される。ここで、(5), (6)より B, C の反応は次のいずれかになる。



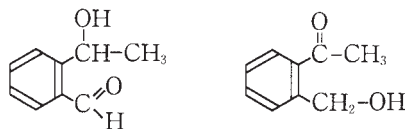
酸の強弱の違い(塩酸>カルボン酸>炭酸水($\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$)>フェノール類)より、



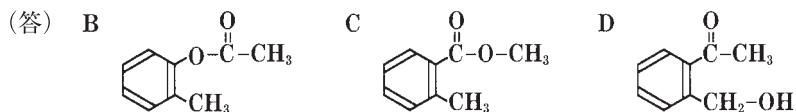
したがって、物質 B, C は



また、物質 D はベンゼンの二置換体であり、(7)よりヨードホルム反応陽性であることから、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ -または CH_3CO -の基をもつ。D を酸化するとフタル酸が得られたことから、D のベンゼン環の側鎖の一方にはヨードホルム反応に参与する基、もう一方にはベンゼン環に直接炭素原子が結合している基がなければならない。したがって



が考えられるが、Dは光学異性体をもたないので後者になる。



9

問 i ショ糖→果糖 + ブドウ糖の変化で、ショ糖の濃度を C 、分解したショ糖の割合を x とすると、溶質の濃度は、 $C(1-x) + 2Cx = C(1+x)$ となる。ファントホッフの公式より

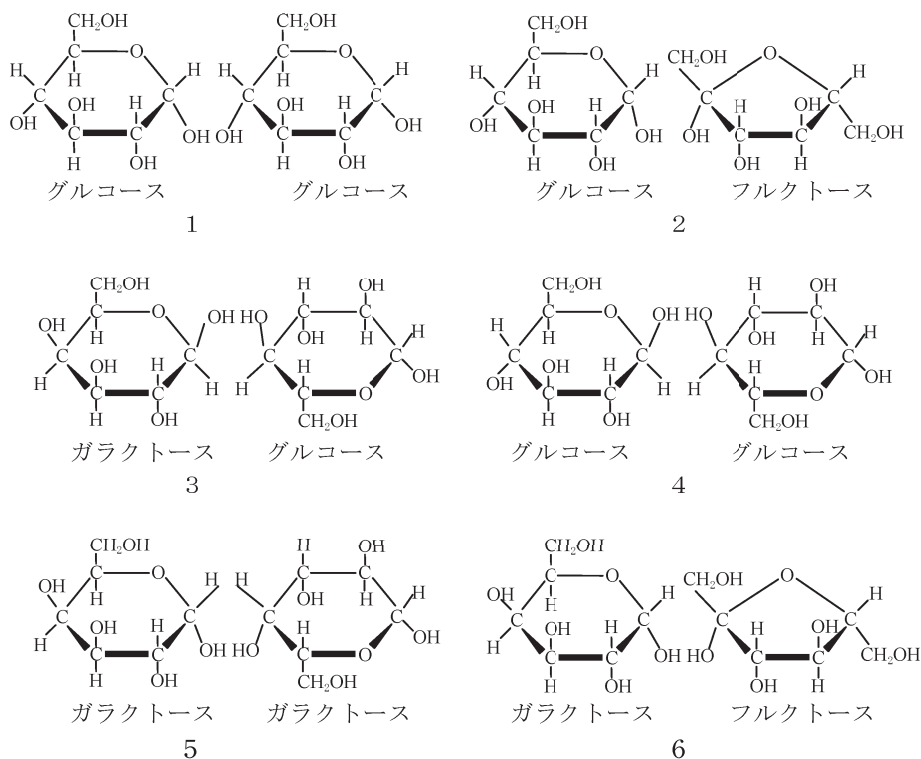
$$2.0 \times 10^4 = CR \times (273 + 15)$$

$$3.0 \times 10^4 = C(1+x)R \times (273 + 25)$$

$$\therefore x = 0.449$$

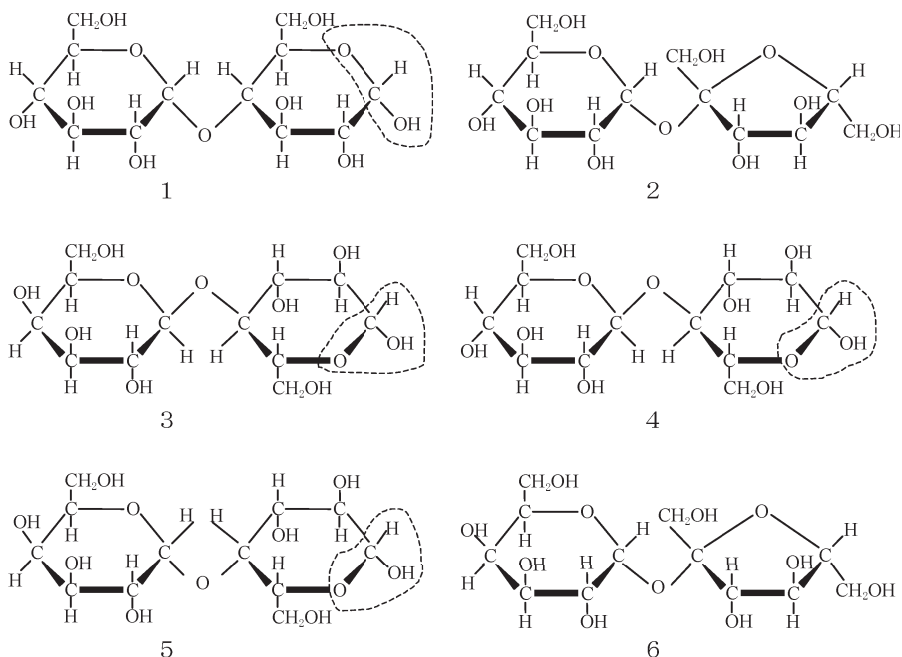
(答) 45%

問 ii ア、イ 加水分解したときの単糖類を調べる。



以上より、Aは1, 2, 3, 4のいずれか、Bは3, 5, 6のいずれかということになる。

ウ 還元性について調べる(次ページの図の破線で囲んだ部分が還元性を示す部分である)。



これより、A、Bは1、3、4、5のいずれかである。アの条件とあわせると、Aは1、3、4のいずれか、Bは3、5のいずれかとなる。

エ、オ α 形、 β 形とは、結合に参与するヒドロキシ基の、その結合する炭素に対する立体配置の違いである。

1. α -1,4-グリコシド結合
2. α -1- β -2-グリコシド結合
3. β -1,4-グリコシド結合
4. β -1,4-グリコシド結合
5. α -1,4-グリコシド結合
6. α -1- β -2-グリコシド結合

これより、Aは1、Bは3と決まる。

カ Aはデンプンをアミラーゼで分解することにより得られるのであるから、マルトースと考えられ、グルコース2単位が α 形で結合した1が題意に一致する。

(答) A : 1, B : 3

問iii セルロース 27.0g のすべてのヒドロキシ基、すなわち $3n$ [mol] のヒドロキシ基のうち、 nx [mol] がエステル化されてニトロセルロース 42.0g が得られたとすると反応の前後で物質量は変化しないから、次式が成り立つ。

$$\frac{27.0}{162n} = \frac{42.0}{162n + 45nx} \quad \therefore x = 2.0$$

ヒドロキシ基 $3n$ [mol] のうち、 $2n$ [mol] がエステル化されたので、エステル化された割合は

$$\frac{2n}{3n} \times 100 = 66.6[\%]$$

(答) 67%

【配点のめやす】(47 点)

7 問 i 6 点(各 3 点)

問 ii 5 点(m と n がともにできて 5 点)

8 問 i 4 点

問 ii 8 点(各 4 点, 誤答をあわせて書いたものは, 誤答 1 つにつき -2 点)

問 iii 12 点(各 4 点)

9 問 i 5 点

問 ii 4 点(各 2 点)

問 iii 3 点



会員番号

氏 名