

— 芝浦工業大学 —

2月4日 (木) 全学統一日程 化学

解答・解説

解答

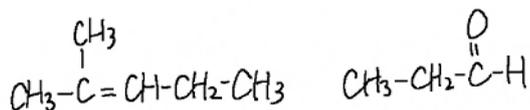
大問 5

イ) (1)④ (2)③、⑤ (3)H : C : : : N :

ロ) (1)④ (2)亜鉛 : ② 銀 : ③ (3)63.5 g

ハ) (1)②、⑤ (2)④

(3)X Y



二) (1)④ (2)A : ② B : ③ C : ④

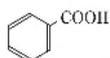
(3)アンモニアの分圧 : 8.0×10^6 (Pa) 圧平衡定数 : 2.9×10^{-14} (Pa⁻²)

大問 6

イ) (1)④ (2)②、④ (3)X+Y-Z

ロ) (1)A : ④ B : ⑤ C : ③

(2)



ハ) (1)④ (2)鉍石 a : ③ 鉍石 b : ⑤

(3) $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na} [\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$

(4)52.8 kg

二) (1)器具 a : ④ 器具 b : ⑤ 器具 c : ② (2)①

(3)0.18L

(4)35%

大問 7

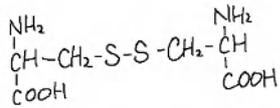
イ) (1)② (2)①、④ (3)100.088°C

ロ) (1)沈殿 B : ④ 沈殿 C : ⑤ 沈殿 D : ③ (2) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

ハ) (1)空欄 8 : ② 空欄 9 : ③ (2)③ (3)④ (4)0.015

二) (1)pH 3.0 : ① pH 10.0 : ⑤ (2)①、④

(3)



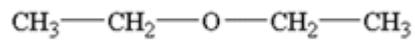
(4)12 通り

大問 8

イ) (1)② (2)② (3)③ (4) $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

ロ) (1)② (2)③ (3)② (4)41

ハ) (1)



(2)物質 A : ② 物質 B : ④ 物質 C : ③ (3)4.8

二) (1) α グルコース : ④ β フルクトース : ① (2)②、⑤

(3)32 種類 (4)60%

解説

5

(イ)

- (1) 極性があるものが、エタノール、水。ジクロロメタンとなるので除外。
結合内に異種原子が存在するベンゼンに極性が生じるため答えが決まる。
- (2) ①固体から期待に変化（昇華）
②イオン結晶の粒子は強い結合のため自由に動けない
③○
④共有結合の結晶で分子結晶でない
⑤○
- (3) HCN には単結合と三重結合が存在する。

(ロ)

- (1) 銅の電解精錬について
粗銅板は陽極
純銅板は陰極
- (2) イオン化傾向が銅よりも大きい場合、溶液中に陽イオンとして漂う。小さい場合、陽極泥として固体の金属のまま下に落ちる。



クーロンの法則より

$$\frac{10.0\text{A} \times (1.93 \times 10^4)\text{s}}{96500\text{C/mol}} = 2\text{mol}$$

ゆえに、上の半反応式から銅は 1 mol 分移動したとわかる。ここで、銅の減少量は

$$0.0100\text{mol/L} \times 4.00\text{L} = 0.04\text{mol}$$

よって、粗銅板から出た銅の物質量は

$$1\text{mol} - 0.04\text{mol} = 0.96\text{mol}$$

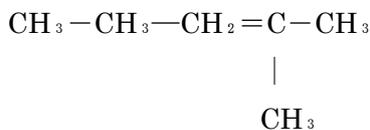
粗銅板の質量減少は

$$0.96 \times \frac{100}{96} \times 63.5\text{g/mol} = 63.5\text{g}$$

(ハ)

- (1) プロペンは $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ で表せられるため、本文からオゾン分解によりアセトアルデヒドとホルムアルデヒドが生成される。
- (2) フェーリング反応は赤色沈殿
ヨードホルム反応は黄色沈殿

- (3) 分子式 C_6H_{12} でオゾン分解によりちょうど等しい炭素数となることを考慮すると、真ん中あたりに二重結合があると推測される。次に、オゾン分解するとフェーリング反応とヨードホルム反応より一方はアルデヒド基、もう一方はケトン基を持つことがわかる。ここから推測されるオゾン分解される前の物質の構造式は



(二)

- (1) アンモニアの合成は、ハーバー法
- (2) ルシャトリエの原理より、濃度・温度・圧力のいずれかを変化させると平衡定数数が変わる。
A について、平衡を保つためアンモニアを増やす方に平衡移動する。
B について、ハーバー法は吸熱反応なため逆反応が起こる。
C について、アルゴンを加えると分圧が低下するため分子数が多い方に平衡移動する。

- (3) アンモニアの体積百分率より、アンモニアの分圧は

$$P_{\text{NH}_3} = 2.0 \times 10^7 \text{Pa} \times 0.4 = 8.0 \times 10^6 \text{Pa}$$

全圧－アンモニアの分圧 = $1.2 \times 10^7 \text{Pa}$ となる。ここで、窒素と水素の分圧の比は 1 : 3 より、

$$P_{\text{N}_2} = 3.0 \times 10^6 \text{Pa}, P_{\text{H}_2} = 9.0 \times 10^6 \text{Pa} \text{ となる。}$$

よって、圧平衡定数は

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3} = 2.9 \times 10^{-14} \text{Pa}^{-2}$$

6

イ)

問題中の各元素は、A 水素、B リチウム、C 炭素、D 酸素、E マグネシウムである。

- (1) このなかで電気陰性度最大は酸素。
(2) 水素とリチウムの化合物である水素リチウム (LiH) は、 Li^+ と H^- からなるイオン結合である。
(3) 質量数の定義から、

$$\text{質量数 } x = \text{陽子} + \text{中性子} \cdots \text{①}$$

陰イオンになる際は最外殻電子が埋まっており、そこからイオンの価数 (= 加えられた電子の数) を引けば、原子における電子の数となる。また、原子であるときは電子の数 = 陽子の数であるから、

$$z - y = \text{陽子の数} \cdots \text{②}$$

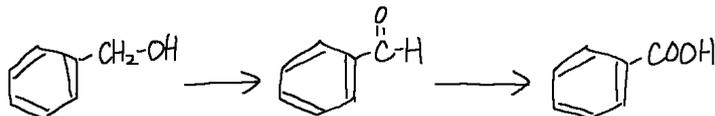
- ①、②の式を組み合わせて中性子の数を表すと、

$$\text{中性子} = x + y - z$$

ロ)

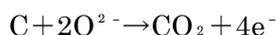
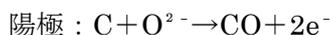
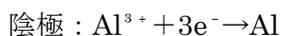
(1)、(2)問題文より、A の加水分解で生じた D はアニリン (さらし粉反応陽性)。加水分解によってアニリンが生じるのは④のみ。B はフェノールと無水酢酸の反応によって作られる酢酸フェニル⑤。C の正体である③は、ベンゼン環を持つが一級アルコールであり、酸化によってアルデヒド、カルボン酸へと変化する。

C : ベンジルアルコール E : ベンズアルデヒド F : 安息香酸



ハ)

- (1)アルミニウムは希硝酸には溶けるが、濃硝酸には不働態を作るのでほとんど溶けない。
 (2)原料鉱物はボーキサイトであり、ここから不純物を取り除いた酸化アルミニウム (アルミナ) を氷晶石中で電気分解する、融解塩電解という手法で単体を得る。
 (4)アルミニウムの融解塩電解における半反応式は以下の通り。



まずアルミニウムのモル数を出し、これと陰極側の半反応式から電子のモル数を求める。ただし、以下のモル数はすべて $k \text{ mol}$ になる。

$$\frac{54}{27} \times 3 = 6$$

ここで、陽極側の一酸化炭素に変化した炭素のモル数を x 、二酸化炭素に変化した炭素のモル数を y とおき、減少した質量と合計の電子の mol 数をもとに連立方程式を組み立てる。

$$\begin{cases} 12x + 12y = 21.6 \\ 2x + 4y = 6 \end{cases}$$

これを解いて、 $x = 0.6$ 、 $y = 1.2$ 。求めるべきは二酸化炭素の重さなので、

$$1.2 \times 44 = 52.8 \text{ g}$$

二)

- (2)中和後の溶液中に酸性の硫酸アンモニウムが残るので、メチルレッド又はメチルオレンジを用いる。
 (3)アンモニアのモル数を x とし、用意された硫酸をアンモニアと水酸化ナトリウムの二つで中和すると考えて立式する。ただし、水酸化ナトリウムの体積 12 mL は硫酸 20 mL に対応する数値なので、これを硫酸 200 mL 分に修正する必要がある。

$$0.05 \times \frac{200}{1000} \times 2 = x + 0.1 \times \frac{12}{1000} \times \frac{200}{20}$$

$$x = 0.008$$

$$0.008 \times 22.4 = 0.1792 \text{ L}$$

(4)前問より、アンモニアは 0.008 mol であり、ここから窒素原子の重さを求めると

$$0.008 \times 14 = 0.112$$

となる。タンパク質 $x \text{ g}$ 中の窒素原子の重さは全体の 16.0% であるので、食物中のタンパク質の重さは $0.112 \times \frac{100}{16} = 0.7 \text{ g}$ となる。この結果、食品 2.0 g 中に 0.7 g のタンパク質が含まれることになり、この質

量パーセント濃度を求めれば $0.7 \div 2.0 \times 100 = 35\%$ となる。

7

イ)

(2)溶液 A、B に含まれる溶質の質量モル濃度を量求めれば、

溶液 A：塩化ナトリウムは電解質なのでその点を考慮し、

$$\frac{0.585}{58.5} \times 2 \times \frac{1000}{100} = 0.2 \text{ mol/kg}$$

溶液 B：グルコースは非電解質なので処理が異なる。

$$\frac{4.05}{180} \times \frac{1000}{150} = 0.15 \text{ mol/kg}$$

(3)A,B の混合によって、体積が変化していることに注意しつつ立式する。沸点上昇の式より、

$$\left(\frac{0.585}{58.5} \times 2 + \frac{4.05}{180} \right) \times \frac{1000}{250} \times 0.52 \approx 0.088$$

問われているのは沸点なので、 100.088°C

ロ)

典型的な陽イオンの分離である。

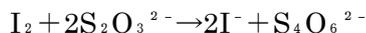
ハ)

(2)本問における滴定実験では、加えたヨウ化カリウムは過剰に加えている。問題はすべての過酸化水素を反応させることにあり、ヨウ化カリウムの量は問題にならない。また、チオ硫酸ナトリウムと反応するのは生成したヨウ素であり、これもまたヨウ化カリウムの分量とは無関係である。よって、ヨウ化カリウムの濃度を上げたとしても後のチオ硫酸ナトリウムの滴定量は変わらない。

(3)指示薬はデンプン溶液である。

(4)今回の滴定において、化学反応式の係数より元の過酸化水素のモル数と生成したヨウ素のモル数は同じである。よって、二段階目のチオ硫酸ナトリウムの滴定によってヨウ素のモル数を特定できれば、それと過酸化水素のモル数は同値であると考ええる。

ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムの酸化還元反応のイオン式を書けば、



となり、ヨウ素とチオ硫酸ナトリウムは 1 : 2 の比で反応する。これより、最初の過酸化水素のモル濃度を x として、

$$1:2 = x \times \frac{10}{1000} : 0.02 \times \frac{15}{1000}$$

$$x = 0.015 \text{ mol/L}$$

二)

(1)グリシンは中性アミノ酸なので、 $\text{pH} = 6.0$ 付近が等電点となる。これから、 $\text{pH} 3.0$ の酸性条件下では陽イオンが、 $\text{pH} 10.0$ の塩基性条件下では陰イオンの濃度が高くなる。

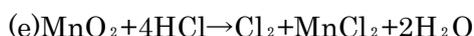
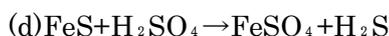
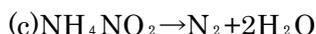
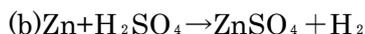
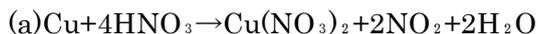
(2)②誤り。グリシンは不斉炭素原子を持たない。③グルタミン酸は側鎖のカルボキシ基も電離するので、イオンの種類が多くなる。④ニンヒドリン反応はアミノ基に反応する反応である。

(3)ジスルフィド結合は、側鎖の S 原子同士の結合である。

(4)考えられる状況としては、グルタミン酸の側鎖に他のアミノ酸が結合しない状況で 6 種類。グルタミン酸の側鎖に一つだけ結合する状況で 4 種類。グルタミン酸の側鎖に 2 つのアミノ酸が結合する状況で 2 種類が考えられる。以上より 12 種類。

8

(イ)



上記より気体 A=NO₂, 気体 B=H₂, 気体 C=N₂, 気体 D=H₂S, 気体 E=Cl₂ とわかる。

(1) 有色なのは NO₂ と Cl₂

(2) 水上置換が適している気体は H₂ と N₂

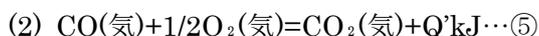
(3) 濃硫酸を乾燥剤として用いることができる気体は H₂, N₂, Cl₂, NO₂

(4) 上記参照

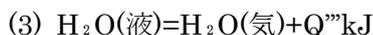
(ロ)



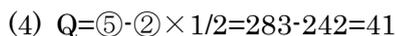
(1) 熱化学方程式は生成する物質の係数を 1 とする。したがって①より $572 \div 2 = 286$



したがって $Q' = \textcircled{4} - \textcircled{3} \times 1/2 = 394 - 111 = 283$



したがって $Q'' = \textcircled{2} \times 1/2 - \textcircled{1} \times 1/2 = 242 - 286 = -44$



(ハ)

(1)省略

(2)物質 A,B,C の 30°Cにおける蒸気圧はいずれも大気圧(1.0×10^5)よりも小さい。したがって、30°Cで液体である物質だとわかる。この中だと水、ジエチルエーテル、エタノールが当てはまる。また、同じ温度下では沸点が低い物質ほど蒸気圧が大きいため A=水、B=エタノール、C=ジエチルエーテルとなる。

(3)物質 B の 30°C における蒸気圧は問題文より $1.0 \times 10^4 [\text{Pa}]$ 。

容器内の容積が V_1 の時を $P_1 [\text{Pa}]$, V_2 の時を $P_2 [\text{Pa}]$ とすると、
ボイルの法則より $P_1 V_1 = P_2 V_2$ となる。

したがって、 $V_2/V_1 = P_1/P_2 = 2.0 \times 10^5 \cdot 1.0 \times 10^4 / 5.0 \times 10^4 \cdot 1.0 \times 10^4 = 4.75 \div 4.8$

(二)

(1) α -グルコースの構造は④、 β -フルクトースの構造は①である。

(2) ヨウ素デンプン反応はらせん構造に I₂ が取り込まれることで呈色する。

この中でらせん構造を示さないのはセルロースとグルコースである。

(3) 不斉炭素原子が 5 つあるため、立体異性体は $2^5 = 32$ (種類)

(4) マルトース 1mol を加水分解すると α -グルコース 2mol になる。実験 I と実験 II の物質量の差が $0.035 - 0.020 = 0.015 (\text{mol})$ のため、水溶液 X100mL の中にマルトースは 0.015mol 含まれていることがわかる。したがって、水溶液 X100mL の中にラクトースは $0.020 - 0.015 = 0.005 (\text{mol})$ 含まれていることがわかる。

また、ラクトース 1mol を加水分解すると β -ガラクトース 1mol とグルコース 1mol になる。実験 I と実験 III の物質量差が $0.023 - 0.020 = 0.003 (\text{mol})$ であることから、加水分解されたラクトースは 0.003mol であることがわかる。水溶液 X100mL の中にラクトースは 0.005mol 含まれているため、実験 III において加水分解されたラクトースは $0.003 / 0.005 \times 100 = 60 (\%)$

総評

問題量はそれなりにあり、時間内に全問解き終わるのは難しかっただろう。しかし、内容的には標準的であり、基礎力の定着を問う良問である。無機、有機の知識において厳しかった個所はなく、無機の知識は教科書レベルだった。構造推定のテーマはオゾン分解ではあるが、どの問題集にも必ず乗っている内容である。初めて見たという受験生は少なかったと思われる。あえて言うなら、理論化学においてアルミニウムの融解塩電解が出ていたが、半反応式がすぐに出てこなかった受験生もいたかもしれない。しかし、このレベルの大学を受けるのであればこれぐらいの知識を要求されても酷とは言えない。

以上、一問一問を見ていけば決して難しくはないが、これだけの分量となると幅広い知識や計算力も問われることになり、全体としては決してやさしい問題だとは言えないだろう。しかし、この問題で得点できない受験生は明らかに基礎力に不足があるといえる。誤魔化し無く実力が問われた問題であったといえる。