

# 一 芝浦工業大学 一

## 2月21日(日) 後期日程 化学

### 解答・解説

解答

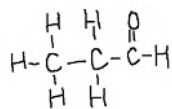
大問5

イ) (1)⑤ (2)⑤ (3)①、③ (4)27%

ロ) (1)④ (2)C : ① D : ④ (3)27g

ハ) (1)9 : ② 10 : ⑤ 11 : ④

(2)



(3)+1

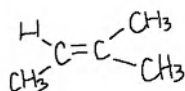
ニ) (1)③、④ (2)α : ① [H<sup>+</sup>] : ⑤

(3) $\frac{K_w}{K_b}$  (4)DBCA

大問6

イ) (1)1. ③ 2. ③ 3. ⑤

(2)



ロ) (1)④ (2)2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> (3)⑤ (4)⑤

ハ) (1)③ (2)④ (3)4.6r (4)SiO<sub>2</sub> + 6HF → H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O (5)①

ニ) (1)①、③ (2)④ (3)⑤ (4)260 (5)D、A、C、B

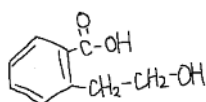
大問7

イ) (1)a : ④ b : ③ c : ② (2)K2L8M8N1

ロ) (1)① (2)①、⑤ (3)1049

ハ) (1)水 : ② 二酸化炭素 : ④ (2)④ (3)C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>

(4)



ニ) (1) $\frac{[H_2S]}{[H^+]^2} K_1 K_2$  (2)⑤ (3)A : ② B : ③ C : ④ (4)4.0

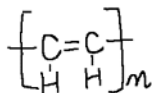
大問 8

(イ)(1)銑鉄 (2)② (3)3⑤,4④

(ロ)(1)① (2)③ (3)④ (4) $\frac{4M}{N_A l^3}$ 

(ハ)(1)④ (2)③

(3)



(4)157g (5)②

(ニ)(1)②,③ (2)③,⑤ (3) $2\text{Li}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{LiOH}+\text{H}_2$  (4) $1.9\times 10^4$

## 解説

## 大問 5

(イ)

- (1) RNA ではチミンのところにウラシルが入る。  
 (2) アデニンと対を成すのはチミンである。  
 (3) ヌクレオチド中には、核酸と N 原子がある糖、P 原子があるリン酸で構成される。  
 (4) アデニンとチミンは塩基対を形成するため、2つは同等量あるとわかる。同様にグアニンとシトシンの量も同等であるので、グアニンの量は

$$(\text{グアニンの量})\% = \frac{(100 - 23 \times 2)}{2} = 27\%$$

(ロ)

- (1) 溶解度が小さいものとして知られているのは炭酸カルシウムである。炭酸カルシウムは水に不溶な物質として知られている。炭酸水素カルシウムについては水溶液中に存在するため定義されない。  
 (2)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は  $\text{CaO}$  に水を加えることで生成される。  
 B が  $\text{CaCO}_3$  であるがそこに  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  を加えると  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  になる。  
 (3) セッコウから焼きセッコウの生成の化学式を以下に示す。

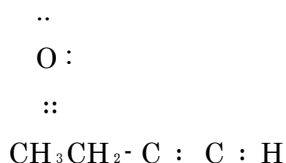


セッコウ 1mol に対して発生した水蒸気量は 3/2 倍であるので水蒸気の質量は

$$\frac{3}{2} \times 1.0 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 27 \text{ g}$$

(ハ)

- (1) 本文から電気陰性度の値が高い原子に電子が偏ってしまうことを踏まえ、原子の元の荷電子の差分を考えることで答えればよい。  
 (2) 省略  
 (3) 以下にプロピオンアルデヒドのアルデヒド基の電子式を示す。



これより、酸素に 2つ電子が奪われ、水素から電子 1つをとるので酸化数は +1 となる。

(ニ)

- (1) ①②⑤は正塩  
 (2)  $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$  となることと  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  を使うことで求まる。  
 (3) (2)を用いて

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$

- (4) 電離定数が大きければより塩基性となるためアニリンよりもアンモニアの方が塩基性になる。ゆえに

それぞれの塩化物では互いに酸性となるがアンモニアの方がより塩基性であるためアニリン塩酸塩がもっと酸性となる。よって、アニリン塩酸塩、塩化アンモニウム、アニリン、アンモニアの順で pH が大きくなる。

### 大問 6

イ) (1)③は第二級アルコールであり、かつ不斉炭素原子を持つ。また酸化剤によって酸化されにくいのは第三級アルコールである。

(2)解答にあるように、二重結合を挟んで三つのメチル基が存在する構造が「すべての炭素原子が同一平面上に配置」との条件を満たす。

ロ) (1)体積が小さく、圧力が大きいほど活性化エネルギー以上での分子の衝突回数が増える。

(2)この反応において酸化マンガン (IV) は触媒としてはたらくので、化学反応式の中には含まれない。

(3)オストワルト法においては白金触媒が用いられる。

(4)アセトアルデヒドの工業的製法である。

ハ) (1)地殻中に含まれる元素で最も多いのは酸素。

(2)単位格子中の原子の位置は面心立方格子と同じ位置に合計 4 原子。また格子内に 4 原子が存在している。

(3)図中の小立方において、対角線の半分の長さにケイ素原子半径二つ分が存在することになる。また小立方の一片の長さを二倍すれば単位格子の一片の長さに該当することから、

$$1 : \frac{\sqrt{3}}{2} = x : 2r$$

$$x = \frac{4}{\sqrt{3}} r$$

$$\frac{4}{\sqrt{3}} r \times 2 = \frac{8}{\sqrt{3}} r = 4.6r$$

ニ) (1)酢酸は弱酸。アラニンをはじめとするアミノ酸は pH の値によって様々なイオンの形式を持つ。

$$(2) 1000 \times d \times \frac{a}{100} = 10ad$$

(3)  $\Pi = CRT$  より、塩化ナトリウムは電離して二つのイオンになることを考慮する。

$$\Pi = \frac{10ad}{M} \times 2 \times R \times T$$

(4)一度  $2.5 \times 10^6 \text{ Pa}$  の時の水銀柱の高さを求め、これを水柱に変換する。

$$0.76 : 1.0 \times 10^5 = x : 2.5 \times 10^6$$

$$x = 19$$

水柱への変換

$$19 \times 13.6 = x \times 1$$

$$x = 258.4 \approx 260 \text{ m}$$

(5)電離後の様子を考慮し、物質量の大きい順が浸透圧の順になる。ここから、

A (CaCl<sub>2</sub>) : 0.1×3=0.3

B (非電解質) : 0.1

C (KCl) : 0.1×2=0.2

D (NaNO<sub>3</sub>) : 0.2×2=0.4

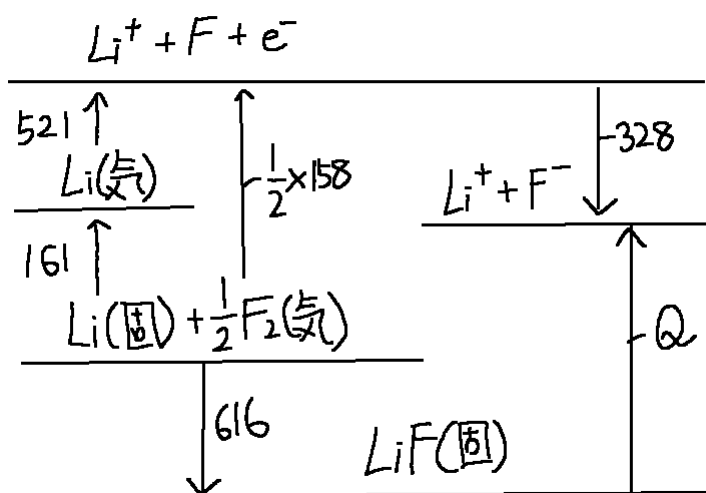
大問 7

イ) (1)a 希ガスの価電子は 0、ハロゲンが最も価電子の数が多い。

b 同一周期であれば、原子番号が小さいほど原子半径は小さくなる。

c 第一イオン化エネルギーが大きいほど、陽イオンになりにくい。

ロ) 本問における状況をエネルギー図で書くと次の通り。最上段でのフッ素は原子であることに注意。



(1)生成熱は単体同士の反応であることが条件。

(2)図において、下向きの矢印に当たる部分が発熱反応。

(3)エネルギー図をもとに立式すると、

$$Q + 328 = 521 + 161 + \frac{1}{2} \times 158 + 616$$

$$Q = 1049$$

ハ) (1)元素分析においては、塩化カルシウムで水を、ソーダ石灰で二酸化炭素を吸収する。

(2)「ベンゼン環に直接結合したカルボキシ基」を持つので、カルボキシ基特有の炭酸水素ナトリウムとの反応を行う。

(3)水が 45 mg、二酸化炭素が 198 mg、また化合物 A が 83.0 mg であることから組成式を求める。

$$H : \frac{45}{18} \times 2 = 5 \text{ mol}, C : \frac{198}{44} = 4.5 \text{ mol}, O : \frac{83.0 - 5 \times 1.0 - 4.5 \times 12}{16} = 1.5 \text{ mol}$$

$$C : H : O = 4.5 : 5 : 1.5 = 9 : 10 : 3$$

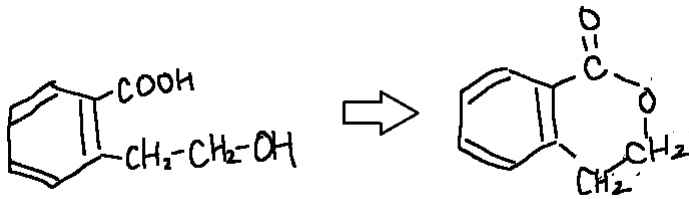
以上より、組成式は C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>となるが、これは A の分子量 166 と一致するので、そのまま化学式として使える。

(4)カルボキシ基がベンゼン環に直接結合していること、また分子内脱水をすることからオルト位にもう

一つの置換基が存在すること。そして脱水後に六員環構造を持つことから考える。なお、脱水後の構造を示しておく。

化合物 A

脱水後



ニ) (1)電離定数  $K_1$ 、 $K_2$ の式を組み合わせて式変形を行う。

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} \times \frac{[S^{2-}][H^+]}{[HS^-]}$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]}$$

$$[S^{2-}] = \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} K_1 \cdot K_2$$

(2)(1)で求めた式を変形し、水素イオンのモル濃度を求める。

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot K_2 \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]}$$

ここで、 $[S^{2-}]$  が  $[H_2S]$  の 0.10 倍になることから、 $\frac{[H_2S]}{[S^{2-}]} = 10$ である。これから、

$$[H^+]^2 = 1.0 \times 10^{-20}, [H^+] = 1.0 \times 10^{-10}$$

よって  $\text{pH} = 10$

(3)本問における 2 式のうち、上の式はイオン数の合計、下の式は電荷の合計の値となり、左辺が陽イオン、右辺が陰イオンの電荷が一致していることを表す。そこで、下の式から考えると二倍されている C が二価の陰イオンである  $S^{2-}$ 、すると残りの B が同じく陰イオンである  $HS^-$ になる。また、上の式の A は、弱酸である硫化水素の電離において電離せずに残った  $H_2S$  であることが分かる。

(4)亜鉛イオンの 99.9%が沈殿した際には、残りの 0.1%がイオンとして水溶液中に存在している。よって設問における状況では  $[Zn^{2+}] = 0.2 \times 0.001 = 0.0002$  と考えられ、これを溶解度積に代入する。

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 2.0 \times 10^{-18}$$

$$0.0002 \times [S^{2-}] = 2.0 \times 10^{-18}$$

$$[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14}$$

また、(2)で用いた水素イオン濃度を求める式から、

$$[H^+]^2 = K_1 \cdot K_2 \frac{[H_2S]}{[S^{2-}]}$$

本問においては  $H_2S$  濃度は 0.1、また先に求めた  $S^{2-}$  の値より、

$$[H^+]^2 = 1.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14} \frac{0.1}{1.0 \times 10^{-14}} = 10^{-8}$$

$$[H^+] = 1.0 \times 10^{-4}$$

よって  $\text{pH}=4.0$

### 大問 8

(イ)磁鉄鉱  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や赤鉄鉱  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  などの鉄鉱石を高炉で還元し、銑鉄を作る。その後転炉で融解した銑鉄に酸素を吹き込み、不純物や余分な炭素を除いて鋼を作る。

(ロ)(1)ヨウ素は分子結晶に分類される。

(2)(3)氷の結晶は水素結合によって分子どうしが規則正しく配列し、正四面体形に配列したすき間の多い構造をとる。

(4)面心立方格子に含まれる分子の数は4つになる。したがって、密度  $d = \frac{M/\text{mol}}{l^3} \times \frac{4}{NA/\text{mol}} = \frac{4M}{NA l^3}$  になる。

(ハ)(1)共重合とは、2種類以上の単量体が重合する反応である。

(2)ポリアクリル酸ナトリウムは吸水性高分子として知られている。

(3)省略

(4)スチレンと p-ジビニルベンゼンは物質質量比 10:1 で重合している。

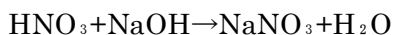
$$117 / [(104 \times 10 + 130) / 11] = 1.1 \text{ mol}$$

スチレンにスルホ基を導入すると分子量は40増える。

スチレン単位の50%にスルホ基を1つずつ導入すると、

$$117 + 1.1 \times 5 / 11 \times 80 = 117 + 40 = 157 \text{ g}$$

(5)陽イオン交換樹脂をカラムにつめて  $\text{NaNO}_3$  水溶液を流すと、 $\text{HNO}_3$  水溶液が流出液として回収される。



$\text{HNO}_3$  と  $\text{NaOH}$  は同じ物質質量で中和される。

$$\text{したがって、} 0.20(\text{mol/L}) \times 10/1000(\text{L}) \div 0.10(\text{mol/L}) \times 1000(\text{mL/L}) = 20 \text{ mL}$$

(ニ)(1)一次電池とは、充電して繰り返し使うことができない使い切りタイプの電池である。

(2)リチウム電池は一次電池であり、酸素と反応すると発火する恐れがある。

(3)省略

(4)負極:  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

上記より、流れた電気量は  $1.4(\text{g}) / 7.0(\text{mol/g}) \times 9.65 \times 10^4 (\text{C/mol}) = 1.93 \times 10^4 \approx 1.9 \times 10^4 \text{ C}$

## 総評

難易度としては標準から応用問題。とは言え応用レベルの問題は知識的な面に限られ、有機分野の構造に関する問題は非常に単純であるし、理論分野における問題は標準レベルとっていいだろう。確かに理論分野においてハーバー・ボルンサイクル（格子エネルギー）や平衡における二段階電離と溶解度積を組み合わせた問題などもあるが、これらが初見であると感じてしまうようでは受験において準備不足であったと考えていい。とは言え、これらを 90 分の制限時間内に解ききるにはかなりの実力が要求されただろう。だがこれが本年の様々な入試問題の共通点といえる。初見の問題に対する考察力よりも、重要問題集に乗っている程度の問題に解法をすぐに判断できる程度の判断力と、それらの処理能力が要求されている。制限時間も加味して考えれば、7割弱は少なくとも押さえられるようにしたい。