

— 芝浦工業大学 —

2月4日 (金) 全学統一日程 化学

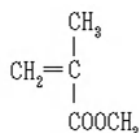
解答・解説

大問5

イ) (1)④ (2)⑤ (3)、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 K^+

ロ) (1)⑤ (2)②

(3)



ハ) (1)③ (2) $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2] + \text{H}_2$

(3) $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ (4)①

ニ) (1)① (2)④ (3) $9.65 \times 10^3 \text{ C}$ (4) $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol}$ (5) $3.00 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

大問6

イ) (1)② (2) $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ (3)0.20

ロ) (1)③ (2) $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ (3) α 壊変5回、 β 壊変3回

ハ) (1) $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (2)⑤ (3)② (4) 4.00×10^{-4}

ニ) (1)① (2) Cl^- : ④ Cs^+ : ③ (3)0.18nm (4)⑤

大問7

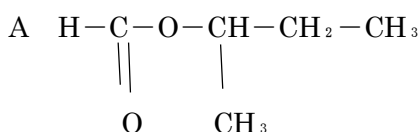
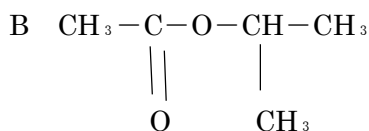
イ) (1)① (2)2:③ 3:② (3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

ロ) (1)⑤ (2) 2.5×10^{-2} (3)0.36L

ハ) (1)① (2)② (3) $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ (4) 2.0×10^{-8}

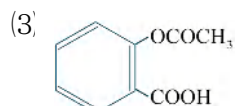
ニ) (1)④ (2)②

(3)



大問 8

イ) (1)⑤ (2)④



ロ) (1)a : ③ b : ④ c : ① (2)2.7L

ハ) (1)④ (2)② (3) 1.8×10^{-5} (4) 1.1×10^3 ニ) (1)③ (2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 0.050 \text{ mol/L}$ $\text{NaHCO}_3 : 0.010 \text{ mol/L}$ (3) HCO_3^-

解説

大問 5

(イ)

(1) 単体が 25°C , $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ で気体である元素は H.He.N.O.F.Cl.Ne.Ar の 8 つである。

(2) Ne.Ar の荷電子数は 0 である、

(3) イオン化した際、K.Ca は Ar 型の電子配置をとり、Mg,Al は Ne 型の電子配置をとる。

原子半径は $\text{Ar} > \text{Ne}$ である。また、同じ電子配置のイオン同士では陽子の数が多いほど電子をひきつけるので半径は小さくなる。以上の 2 点よりイオン半径の小さい順に並べると $\text{Al}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+}$ となる。

(ロ)

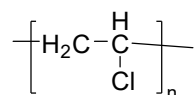
(1) ポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸とエチレングリコールの縮合重合で合成できる。

(2) 塩化ビニルの付加重合体は以下。

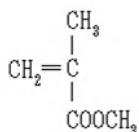
分子量は $62,5n$ であるので

$$62,5n = 7,5 \times 10^4$$

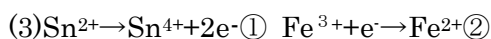
$$n = 1200$$



(3)



(ハ)

電子の授受でのつり合いより、塩化スズの濃度を $x(\text{mol/L})$ として

$$2 \times \frac{10}{1000} \text{L} \times x \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 5,0 \times 10^{-2} \text{mol/L} \times \frac{6}{1000} \text{L}$$

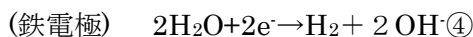
上式を x について解くと

$$x = 1,5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$$

(4) PbS(黒色) PbSO₄(白色) PbCrO₄(黄色) PbCl₂(白色)

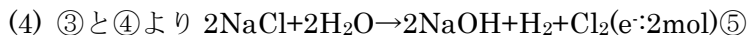
(ニ)

(1) 各電極での反応は以下

(2) 陽イオン交換膜がない場合は OH⁻ が陽極側に移動して発生する Cl₂ と反応してしまう(3) $Q = I \times t$ (Q 電気量 I 電流 t 時間)

$$Q = 5\text{A} \times 1930\text{s}$$

=9650C



電極を流れた電子数は $9650\text{C}/96500\text{C}/\text{mol}=0.1\text{mol}$ なので膜を通ったナトリウムイオンの数は $1.00\times 10^{-1}\text{mol}$

(5)電気分解後に新たに生成した水酸化ナトリウムの物質量は⑤より 0.1mol であり、電気分解前の水酸化ナトリウムは 0.05mol であった。電気分解後も水溶液の体積は変化しないので求める濃度は $0.15\text{mol}\times 1000/500(1/\text{L})=3.00\times 10^{-1}\text{mol}/\text{L}$

大問 6

イ)

(1)分解度の計算式から、分解度を大きくするには分解するエタンの量を多くする (=平衡を右に移動させる) が必要になる。ここで、本反応は吸熱反応なので、温度を高くすればよく、また気体分子の数は右辺の方が多いため圧力を下げれば平衡が右に移動する。

(2)各気体の分圧はそれぞれの気体の物質質量に比例するので、エタンの分圧の減少量は $1.0\times 10^5\alpha\text{Pa}$ と表すことができる。反応式の係数から、発生した水素の分圧も同じ値となる。

(3)平衡に達した後の各気体の分圧を α を用いて表すと、

$$\text{C}_2\text{H}_6 : 1.0\times 10^5 \times (1 - \alpha) \text{ Pa}$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 : 1.0\times 10^5 \alpha \text{ Pa}$$

$$\text{H}_2 : 1.0\times 10^5 \alpha \text{ Pa}$$

となり、これらを用いて圧平衡定数 K_p の式に代入する。

$$\frac{1.0\times 10^5\alpha \times 1.0\times 10^5\alpha}{(1-\alpha)\times 1.0\times 10^5} = 5.0\times 10^{-3}$$

となりこれを解くと、 $\alpha = -0.25$ 、 0.20 となるが、 α は正の値なので $\alpha = 0.20$

ロ)

(3)二つの放射性元素を比較すると、U から At が生成される際に、質量数で $238-218=20$ の減少、原子番号で $92-85=7$ の減少となる。質量数の減少をもたらすのは α 壊変のみであり、一回の α 壊変によって質量数は4減少することから、 α 崩壊は5回必要になる。また、5回の α 崩壊によって原子番号は10減少することになるが、実際には7の減少にとどまっていることから、一回で原子番号のみを1だけ増加させる β 壊変が3回起きれば各数値の変化が説明できる。

ハ)

(3)反応式をもとに K_1 、 K_2 の平衡定数の式を求めると、

$$K_1 = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{A}^+]}, K_2 = \frac{[\text{C}^-][\text{H}^+]}{[\text{B}]}$$

この2式を組合せ、 $[\text{H}^+]$ を求める式を立て、約分すると、

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{A}^+]} \times \frac{[\text{C}^-][\text{H}^+]}{[\text{B}]}$$

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{C}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{A}^+]}$$

ここで、等電点においては電氣的に中性となる。すなわち $[\text{C}^-]=[\text{A}^+]$ であることからこれらも約分して、

$$K_1 \times K_2 = [H^+]^2$$

と変形できる。ここに K_1 、 K_2 の値を代入すると

$$[H^+]^2 = 6.4 \times 10^{-3} \times 6.25 \times 10^{-10}$$

$$[H^+] = 2 \times 10^{-6}$$

pH = $-\log_{10} [H^+]$ より、

$$\text{pH} = -\log_{10} (2 \times 10^{-6}) = 6 - \log_{10} 2 = 5.70$$

(4) pH = 4.00 より、 $[H^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ となる。これと K_1 、 K_2 の値を K_1 、 K_2 を組み立てた式、

$$K_1 \times K_2 = \frac{[C^-][H^+]^2}{[A^+]}$$

に代入する。

$$\frac{[C^-]}{[A^+]} \times (1.0 \times 10^{-4})^2 = 6.4 \times 10^{-2} \times 6.25 \times 10^{-10}$$

$$\frac{[C^-]}{[A^+]} = 4 \times 10^{-4}$$

ハ)

(2) Cl^- については単位格子の各頂点に存在する Cl^- が最も近くなる。また、 Cs^+ については単位格子の上下、左右、前後に存在する各単位格子の中心に存在する Cs^+ が最も距離が近い。

(3) 単位格子の立体内の対角線上に、セシウムイオン半径二つ分と塩化物イオン半径二つ分が並ぶことになり、かつ立体内の対角線は $0.40 \times \sqrt{3}$ になるので、塩化物イオンの半径を x とおくと、

$$2x + 0.17 \times 2 = 0.40 \times \sqrt{3}$$

$$x = 0.176$$

(4) 選択肢に存在する各イオンの半径を用いて r^+ / r^- の計算を行い、結果が 0.73 以上になるイオンが正答になる。

なお各数値は

① NaCl : 0.568 ② NaBr : 0.5 ③ NaI : 0.455 ④ RbI : 0.682 ⑤ CsBr : 0.85

となる。

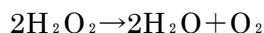
大問 7

イ)

(1)、(2) は解答の通り。また銅イオンはアンモニアと(3)における錯イオンを作る。

ロ)

(1) 今回の反応式は、



であり、 MnO_2 は触媒として働く。

(2) 6 分後から 8 分後の 2 分間における過酸化水素の濃度は $0.32 - 0.27 = 0.05$ だけ減少しており、これが 2 分間での減少量になるので、

$$0.05 \text{ mol/L} \div 2 \text{ min} = 0.025 \text{ mol/ (L} \cdot \text{min)}$$

(3) 表より、10 分間の過酸化水素の分解量は $0.55 - 0.23 = 0.32$ の減少であり、今回の化学反応式より酸素の生成量は過酸化水素の半分になるので、10 分後の酸素の濃度は $0.32 \div 2 = 0.16 \text{ mol/L}$ となる。

この濃度と溶液の体積が 100mL であることから、

$$0.16 \times \frac{100}{1000} \times 22.4 = 0.358L$$

ハ)

(1)、(2)銀の基本的な性質である。

(3)反応式より、塩化銀の溶解度積の計算式は

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

となり、また塩化銀の飽和水溶液においては銀イオンと塩化物イオンが同量存在することになるので、 $[Ag^+] = [Cl^-] = x$ とおくことができる。そこで、

$$x^2 = 2.0 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.41 \times 10^{-5}$$

(4)(3)と異なり、塩化銀単独の溶液ではないので、銀イオンと塩化物イオンを同量とすることは出来ない。pH 2.0 の希塩酸の濃度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ であり、塩化物イオンも同量存在することとなる。また、更に加えた塩化銀由来の塩化物イオンが存在するが、「少量」との指摘がある通り、こちらの量はごく微量になるので無視して考える。これと、銀イオンの値を x とおき、

$$x \times 1.0 \times 10^{-2} = 2.0 \times 10^{-10}$$

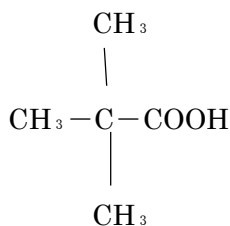
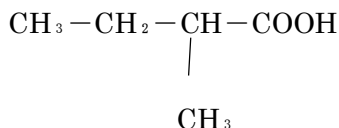
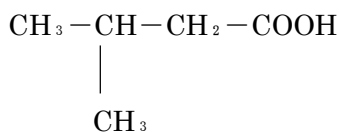
$$x = 2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

※なお、銀イオンのモル濃度が $2.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ であることから、塩化銀由来の塩化物イオンの量も同数存在することとなるが、この数値と塩酸由来の塩化物イオンの量を比較すると非常に小さい値となる。よって無視して考えることに問題はない。

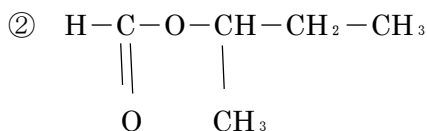
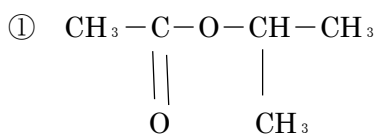
ニ)

(1)ヨードホルム反応の手法であり、反応すると CHI_3 の黄色沈殿が生じる。

(2)以下の通り。



(3)問題文より、エステル切断後の全ての生成物の分子量が異なることと、生じたアルコールが必ずヨードホルム反応を示すことから、考えられる構造は以下の二通り。



ここから、①の構造は切断後に生じるカルボン酸は酢酸であり、これを還元するとヨードホルム反応陽性であるエタノールが生じる。

また、②を切断するときに出てくるカルボン酸はギ酸であるが、これを還元するとメタノールが生じる。メタノールはヨードホルム反応を示さないので、

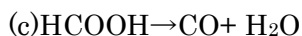
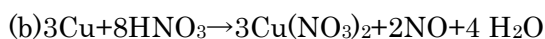
①の構造がエステル B、②がエステル A の構造となる。

大問 8

(イ)(1)ナトリウムフェノキシドを高温高压下で二酸化炭素と反応させるとサリチル酸ナトリウムが生じる。

(2)酸の強さはカルボン酸>炭酸>フェノール類である。サリチル酸はカルボキシ基とヒドロキシ基を持っており、フェノール類とカルボン酸の両方の性質を持つ。炭酸よりも強い酸である。したがって、サリチル酸は炭酸よりも強い酸となり、炭酸水素ナトリウム水溶液に溶けて CO_2 を発生する。一方、サリチル酸メチルはヒドロキシ基のみを持っており、フェノール類の性質のみを持つ。したがって、炭酸水素ナトリウム水溶液には溶けず気体を発生しない。

(3)アセチル化が起こり、サリチル酸のヒドロキシ基がアセチル基で置換される。



$$\text{(2)} \quad 2.7(\text{g}) \div 27(\text{g/mol}) = 0.10(\text{mol}) \cdots \text{Al}$$

アルミニウムと希塩酸の反応式は下のようになる。



$$\text{希塩酸の物質量は } 120(\text{g}) \times 0.073 / 36.5(\text{g/mol}) = 0.24(\text{mol})$$

① よりすべての塩酸がアルミニウムと反応する。

$$\text{したがって発生した水素は } 0.24 \div 2 = 0.12\text{mol}$$

$$\text{気体の状態方程式を用いて計算すると、} V = nRT/P = 0.12 \times 8.31 \times 10^3 \times 273 / 1.013 \times 10^2 \approx 2.7$$

(ハ)(1)(2)水酸化鉄(Ⅲ)コロイドは疎水コロイドであり、少量の電解質で沈殿する(凝析)。また、電気泳動により陰極のほうへ移動することから、正に帯電していることがわかる。

(3) $II=CRT$ より、コロイド粒子のモル濃度は

$$C=II/RT=45/8.31 \times 10^3 \times 300 \div 1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$$

(4)コロイド溶液中に存在する鉄(Ⅲ)イオンの物質量は

$$1.0 \text{mol/L} \times 0.002 \text{L} \div 0.1 \text{L} = 2.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$$

したがって、水酸化鉄(Ⅲ)のコロイド粒子 1 個あたりに含まれている平均の鉄(Ⅲ)イオンの個数は

$$2.0 \times 10^{-2} / 1.8 \times 10^{-5} \div 1.1 \times 10^3$$

(ニ)(1)フェノールフタレインは塩基性で赤色、中性・酸性で無色を示す。メチルオレンジは塩基性で黄色、酸性で赤色を示す。

(2)炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの混合溶液に塩酸を加えると、下のような反応を示す。



最初に炭酸ナトリウムが全て塩酸と反応し炭酸水素ナトリウムを生成する。その後炭酸水素ナトリウムが塩酸と反応する。したがって、実験 I で塩酸と反応するのは炭酸ナトリウムのみである。

②より、炭酸ナトリウムのモル濃度は

$$0.10 \text{mol/L} \times 0.01 \text{L} \div 0.02 \text{L} = 0.050 \text{mol/L}$$

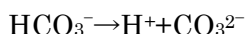
実験 II で塩酸と反応するのは、実験 I で炭酸ナトリウムから生成された炭酸水素ナトリウムと、元々水溶液 Y に存在していた炭酸水素ナトリウムである。

水溶液 Y 中の炭酸水素ナトリウムのモル濃度を $x(\text{mol/L})$ とおくと、次の式が成り立つ。

$$0.050(\text{mol/L}) \times 0.02(\text{L}) + x(\text{mol/L}) \times 0.02(\text{L}) = 0.10(\text{mol/L}) \times 0.012(\text{L})$$

この式を解くと $x=0.010(\text{mol/L})$

(3)炭酸水素イオンには次のような電離が起きる。



この電離を考慮すると、実験 I 終了後の水溶液中に存在する陰イオンのうち、1 番多く存在する陰イオンは Cl^- であり、2 番目に多く存在する陰イオンは HCO_3^- である。

総評

どの問題も標準的な問題であり、それほど苦戦することはなかったと思われる。有機、無機ともに知識面で厳しい問題はこれと言って無く、教科書内容の知識をいかに正確に記憶できていれば十分正答に到達できたと思われる。理論においては α 、 β 壊変の問題など少し突っ込んだ問題が出題されているが、問題文を読めば予備知識無しでも十分正解できた。もしかしたら初見の受験生もいたかもしれないが、聞いたこともない知識が出題された時こそ問題文を十分読み込み、状況把握に努めてほしい。

とは言え、分量としてはそれなりにあり、制限時間を考えると簡単に高得点を狙えるとは言い難いが、7割以上ならば十分狙えた問題であったと思われる。

以上