

一 芝浦工業大学 一

2月21日(月) 後期日程 化学

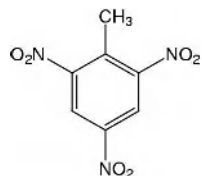
解答・解説

解答

大問5

イ) (1)③ (2)4.5L (3)3 : 1

ロ) (1)① (2)② (3)



ハ) (1)同素体 (2)① (3)③ (4)無水酢酸

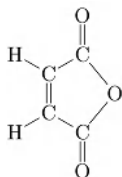
ニ) (1)1.26g (2)② (3)④ (4)① (5)3.4%

大問6

イ) (1)④ (2)① (3) $2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$

ロ) (1)4.6 mol/kg (2)⑤ (3)④

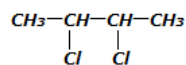
ハ) (1) (2)② (3)① (4)0.60 mol



ニ) (1)② (2)③ (3)44kJ/mol (4)56kJ/mol (5)14kJ

大問7

イ) (1)③ (2)④ (3)



ロ) (1)② (2)32g (3)31%

ハ) (1)① (2)Al (3)⑤ (4)⑤ (5)②③①

ニ) (1)④ (2)④ (3)12L (4) $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$

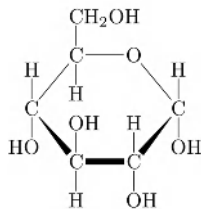
大問 8

イ) (1) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (2)⑤ (3)11mL

ロ) (1)③ (2)⑤ (3)1.1 倍

ハ) (1)⑤ (2)① (3)0.040 mol (4) $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

ニ) (1) (2)⑤ (3)② (4)③ (5)55%

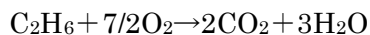


解説

大問 5

(イ)

(1) エタンの燃焼における反応式は以下で示される。反応に用いたエタンの物質量は 0.1mol 、酸素の物質量は 0.5mol である。物質量の変化より燃焼後は酸素が 0.15mol 未反応で残るので質量に換算すると、 $0.15\text{mol} \times 18(\text{g/mol}) = 4.8\text{g}$



反応前(mol)	0.1	0.5	0	0
変化量(mol)	-0.1	-0.35	+0.2	+0.3
反応後(mol)	0	0.15	0.2	0.2

(2) 二酸化炭素は 0.2mol 生成しているので、体積に換算すると

$$0.2\text{mol} \times 22.4(\text{L/mol}) = 4.48\text{L} \doteq 4.5\text{L}$$

(3) アルミニウム、マグネシウムの酸化反応は以下の式で表される。



アルミニウムの質量を $x(\text{g})$ 、マグネシウムの質量を $y(\text{g})$ として立式する。

$$\text{加熱前 } x + y = 10.5$$

$$\text{加熱後 } \frac{1}{2} \times \frac{x(\text{g})}{27(\frac{\text{g}}{\text{mol}})} \times 102(\frac{\text{g}}{\text{mol}}) + \frac{y(\text{g})}{24(\frac{\text{g}}{\text{mol}})} \times 40(\frac{\text{g}}{\text{mol}})$$

$$\text{連立して解くと } x = 8.1\text{g}(0.3\text{mol}), y = 2.4\text{g}(0.1\text{mol})$$

$$\text{よって } \text{Al}:\text{Mg} = 3:1$$

(ロ)

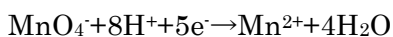
- (1) さらし粉によって呈色する化合物はアニリンである。操作 1 でアニリンがアニリン塩酸塩として水層 I へ、その後 NaOH 水溶液を加えると弱塩基遊離によってエーテル層 II でアニリンが分取できる。
- (2) 水層 III には安息香酸ナトリウムとナトリウムフェノキシドが含まれている。弱酸遊離反応を利用して水層とエーテル層を分ける。酸の強さは、スルホン酸 > カルボン酸 > 炭酸 > フェノールの順である。
- (3) トリニトロトルエンが生成する。

(ハ)

- (2) 黄リンは自然発火性の固体であるため水中で保管する。
- (3) 十酸化四リンは酸性酸化物である。塩基性のアンモニアとは中和反応するため乾燥剤としては適していない。
- (4) 酢酸二分子による分子間脱水縮合反応が起こる。

(二)

- (1) シュウ酸二水和物と過マンガン酸カリウムの中和反応である。シュウ酸と過マンガン酸カリウムの半反応式より、電子の釣り合いを考える。



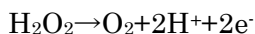
シュウ酸二水和物(分子量 126)の質量を x (g) として電子の釣り合いの式を立てる。

$$\frac{x(g)}{126(\frac{g}{mol})} \times \frac{1000}{200} \left(\frac{1}{L}\right) \times \frac{10}{1000} (L) \times 2 = 0.02 \left(\frac{mol}{L}\right) \times \frac{10}{1000} (L) \times 5$$

解くと、 $x \div 1.26g$

(4)Clが還元剤($2Cl \rightarrow Cl_2 + 2e^-$)として働き過剰に過マンガン酸カリウムを滴下することになり、過マンガン酸カリウムの濃度が大きく計算されてしまう。

(5)オキシドールと過マンガン酸カリウムの半反応式より電子の釣り合いを考える。



質量パーセント濃度を $x(\%)$ として立式すると

$$\frac{10ml \times \frac{x}{100}}{34(\frac{g}{mol})} \times 1.0 \left(\frac{g}{cm^3}\right) \times \frac{1000}{100} \left(\frac{mol}{L}\right) \times \frac{10}{1000} (L) \times 2 = 0.02 \left(\frac{mol}{L}\right) \times \frac{20}{1000} (L) \times 5$$

x について解く。

$$x = 3.4$$

大問 6

イ)

(1)水和水を失うことを風解という。

(2)十水和物の段階で 14.3g であったが、風解によって水和水が失われると 6.20g になっているが、質量の減少分である $14.3 - 6.20 = 8.1g$ は、失われた水和水の質量である。炭酸ナトリウム十水和物の物質量は $14.3 \div 286 = 0.05 mol$ であり、また失われた水和水の係数は $10 - n$ と表すことが出来るので、

$$0.05 \times (10 - n) \times 18 = 8.1$$

$$n = 1$$

(3)設問において、アンモニアソーダ法の全体を表す化学反応式を、とあるので解答の反応式を模範解答とする。ただし、出題者の意図が主反応を求めていたならば以下の式が解答となる。



ロ)

(1)30°Cにおける硝酸カリウムの溶解度は 46 であることから、飽和溶液においては水 100g に対して 46g の硝酸カリウムが溶けていることになる。また、質量モル濃度は溶質のmolを溶媒のkgで割ることになるので、

$$\frac{46}{101} \div 0.1 = 4.55 \div 4.6 mol/kg$$

(2)溶解度の数値を参考にすると、50°Cにおける硝酸カリウムの溶解度は 85g、10°Cでは 22g になる。ここからこの際の析出量は $85 - 22 = 63g$ となるが、この数値は 50°Cの飽和溶液 185g (硝酸カリウム 85g、水 100g) を冷却した時である。今回用意されたのは 50°Cの飽和溶液 370g であるので、

$$\frac{63}{185} = \frac{x}{370}$$

$$x = 126g$$

(3)60°Cにおける飽和溶液では、溶質 40g に対して溶液全体は 140g の比となる。今回は 210g の飽和溶液

を用意していることから、本問の飽和溶液中の各数値は、溶質 60g、溶媒 150g、溶液 210g となる。ここから x g の $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が析出することになるが、そのためには $\frac{160}{250}x$ g 分の溶質を用いる必要があり、また析出分を除くと溶液全体の質量は $210-x$ g となる。この数値が 20°C における溶質、溶液の比と一致するので、

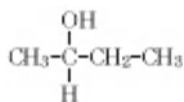
$$60 - \frac{160}{250}x : 210 - x = 20 : 120$$

$$x = 52.8$$

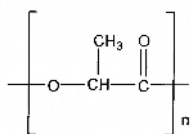
ハ)

(1)リンゴ酸の真ん中で二重結合が生じることになり、これはマレイン酸となる。また、マレイン酸が酸無水物になるので、最終的な構造は無水マレイン酸の構造となる。

(2)以下が 2-ブタノールの構造である。



(3)ポリ乳酸の構造式は以下の通り。



これより、基本単位一つ分の分子量は 72 になる。重合度を求めるには全体の分子量を 72 で割ればよい。

$$8.64 \times 10^4 \div 72 = 1.2 \times 10^3$$

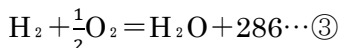
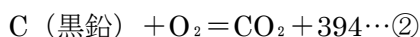
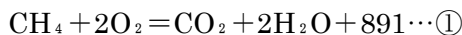
(3)ポリ乳酸が完全に分解された際に生じる二酸化炭素の物質量は、ポリ乳酸全体に含まれる炭素原子の物質量と等しい。

$$\frac{14.4}{8.64 \times 10^4} \times 1.2 \times 10^3 \times 3 = 0.60 \text{ mol}$$

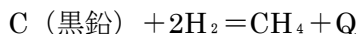
ニ)

(1)生成熱において式の左辺に用いるのは原子でなく単体である。

(2)問題中の反応熱を熱化学方程式に書き直すと以下の通り。



また、求めるべきメタンの生成熱は



を満たす Q になる。これらから、①~③式を組合せ、 O_2 、 CO_2 、 H_2O を消していけばよい。

(3)グラフより温度上昇分は 10.5K。また問題文より溶液の質量は 100 g、

$$10.5 \times 100 \times 4.2 \div \frac{4}{40} = 44100 J = 44.1 kJ/mol$$

(4)実験Ⅱの数値より、用意された塩酸、水酸化ナトリウムともに 0.05 molである。これと温度上昇分が 6.7℃であることから、

$$6.7 \times 100 \times 4.2 \div 0.05 = 56280 J \approx 56.3 kJ$$

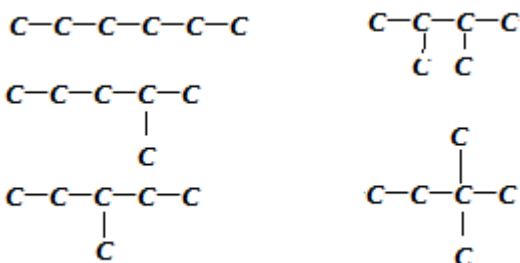
(5)設問より、今回は固体の水酸化ナトリウムを加えていることから、溶解熱と中和熱の合計の値となる。また、溶解した水酸化ナトリウムは 0.2 molに対し、塩酸が 0.1 molであることから中和によって生じた H₂O は 0.1 mol分となる。これらより、

$$44.1 \times 0.2 + 56.3 \times 0.1 = 14.4 kJ$$

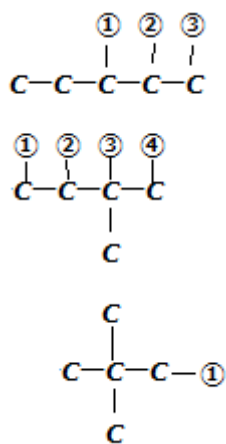
大問 7

イ)

(1)以下の通り。



(2)以下の通り。



(3)解答の通り。

ロ)

(1)二次電池の充電の際には、負極同士をつなげる。

(2)正極の反応式を見ると、反応前には PbO₂だった物質が反応後には PbSO₄に変化しており、実質の質量変化分は S が 1 原子と O が 2 原子分となる。また、反応したモル数は係数比較より 0.5 molになるので、

$$64 \times 0.5 = 32 \text{ g 増加}$$

(3)設問中の数値より、最初の希硫酸 1.0 kgの内訳は、H₂SO₄ 380g、H₂O 620g である。ここから、H₂SO₄ は放電によって 98g だけ減少、H₂O は 18g だけ増加するので、放電後には H₂SO₄ は 282g、H₂O は

638g、希硫酸全体としては 920g となる。

ハ)

(1)~(3)黄銅は銅と亜鉛。ジュラルミンはアルミニウムに銅とマグネシウム。ステンレスは鉄にクロムやニッケル。

(4)チタンの酸化物は光触媒効果を持つ。

(5)鉄が腐食しやすいか否かは、めっきされている金属と鉄とのイオン化傾向の違いによって説明される。鉄よりイオン化傾向が大きい亜鉛を用いたトタンの場合、鉄がイオン化する前に亜鉛が先にイオン化されるので、鉄のイオン化を遅らせることができる。ところが、鉄よりイオン化傾向が小さいスズを用いたブリキは、スズよりも先に鉄がイオン化されてしまうので、いったん傷がつくとめっき処理されていない鉄よりも腐食の速度が速い。ただもちろん、鉄の表面に被膜を作る効果はあるので普通ならばブリキの方が腐食は遅くなるが、本問では傷がついている状況が前提になるのでブリキが最も腐食しやすいことになる。

ニ)

(1)分圧比は物質量の比に比例するので、 n molの気体 Y が仮に容器 A に封入されれば分圧は 1.0×10^5 Pa となる。ここから、ボイル・シャルルの法則より

$$1.0 \times 10^5 \times 6 = 2.0 \times x$$

$$x = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(2)コックを開くことで気体 X は 8.0L の容器中に広がることになる。ここから、

$$2.0 \times 10^5 \times 6 = 8 \times x$$

$$x = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

(3)ピストンを動けるようにすると、容器内の全圧が大気圧と一致したところで安定する。まずはピストンを動かす前の全圧を求めるために気体 Y の分圧を求めると、これは気体 X の物質量の半分なので、分圧も同じく半分になる。よって $1.5 \times 10^5 \div 2 = 0.75 \times 10^5$ Pa が Y の分圧になるので、これと(2)で求めた X の分圧との合計である 2.25×10^5 Pa がピストンが動く前の全圧になる。ここから、

$$2.25 \times 10^5 \times 8 = 1.0 \times 10^5 \times x$$

$$x = 18 \text{ L}$$

容器 A の分の体積を引き、 $18 - 6 = 12$ L が容器 B の分になる。

(4)化学反応の前後の変化を、分圧を用いて確認する。

	3X	+	Y	→	2Z
反応前	1.5×10^5		0.75×10^5		0
反応量	-1.5×10^5		-0.5×10^5		$+1.0 \times 10^5$
反応後	0		0.25×10^5		1.0×10^5

これより、反応後の容器 A には気体 Y が 0.25×10^5 Pa、気体 Z が 1.0×10^5 Pa 存在し、全圧が 1.25×10^5 Pa となる。これが 8 L に広がるので、

$$1.25 \times 10^5 \times 6 = x \times 8$$

$$x = 0.9375 \times 10^5 \text{ Pa}$$

またコックを開く前の容器 B には気体 X と Y の混合気体が 2.25×10^5 Pa だけ存在している。これより、

$$2.25 \times 10^5 \times 2 = 8 \times y$$

$$y = 0.5625 \times 10^5 \text{ Pa}$$

よって全圧は $0.9375 \times 10^5 + 0.5625 \times 10^5 = 1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ となる。

大問 8

(イ)(1)加熱した濃硫酸は酸化剤として働き、二酸化硫黄を生じる

(2)硫酸の製造法を接触法という

(3)必要な濃硫酸の体積を $X \text{ mL}$ とする。

問題文より、次の式が成り立つ。

$$1.8X \times 0.98\% \div 98 \text{ g/mol} = 2.0 \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L}$$

$$X \doteq 11 \text{ mL}$$

(ロ)

(1)単位格子の1辺の長さを a とすると、単位格子の体積は a^3 となる。

また、球の体積は $\frac{4}{3} \pi r^3$ と表すことができる。体心立方格子には原子が2個含まれることを考えると、原子の体積の合計は $\frac{4}{3} \pi r^3 \times 2$ と表すことができる。

$$r = (\sqrt{3}/4) \times a \text{ である。}$$

よって充填率は

$$\text{充填率} = \text{原子の体積} / \text{単位格子の体積} \times 100\% = (\frac{4}{3} \pi r^3 \times 2) / a^3 \times 100\% = (\sqrt{3} \pi / 8) \times 100\%$$

(2)配位数とはある粒子に注目して、最も近くにある原子の数を数えたものである。面心立方格子の配位数は12である。

(3)原子量を M 、アボガドロ定数を N 、単位格子の1辺の長さを a とする。

密度は以下の式で求めることができる。

$$\text{密度} = (M/N) \times \text{原子の数} / a^3$$

面心立方格子には原子が4個、体心立方格子には原子が2個それぞれ含まれている。

よってそれぞれの密度は

$$\text{面心立方格子: } (M/N) \times 4 / (4/\sqrt{2}r)^3$$

$$\text{体心立方格子: } (M/N) \times 2 / (4/\sqrt{3}r)^3$$

したがって体心立方格子から面心立方格子への変化は

$$4 \times 2\sqrt{2}/2 \times 3\sqrt{3} = 1.086 \doteq 1.1 \text{ 倍}$$

(ハ)(1)酢酸と酢酸ナトリウムを混合した $\text{pH}4$ の水溶液を水で10倍に希釈すると、酢酸の濃度と酢酸ナトリウムの濃度がお互いに低下する。したがって下記の式①を用いると、酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液を10倍に希釈しても Ca/Cs の値は1/10より小さくなる。

(2)酢酸の電離は僅かである。一方、酢酸ナトリウムはほとんどが電離する。したがって、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \text{Cs}$ 、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = \text{Ca}$ とみなすことができる。これらより、

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = (\text{Cs}/\text{Ca}) \times [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = (\text{Ca}/\text{Cs}) K_a \cdots \text{①}$$

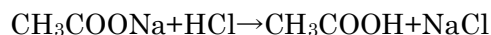
(3)酢酸ナトリウムの物質量を $X \text{ mol}$ とする。

①の式に各値を代入する。

$$10^{-5} = (0.020/X) \times 2.0 \times 10^{-5}$$

$$X=0.040$$

(4)反応量シートを下に記す。



0.010	0.002	0.01	0
-0.002	-0.002	+0.002	+0.002
0.008	0	0.012	0.002

これらの値を①に代入すると

$$[\text{H}^+] = (0.012/0.008) \times 2.0 \times 10^{-5} = 3.0 \times 10^{-5}$$

(二)

(1) α グルコースは β グルコースと 1 位の H 基、OH 基の向きが逆である。

(2) セルロースは直線構造である。ヨウ素デンプン反応はらせん構造を呈色する反応であるため、セルロースでは呈色しない。

(3) 天然高分子を化学的に処理して作られた繊維を半合成繊維と呼ぶ。

(4) キュプラもビスコースを原料に作られるが、シュヴァイツァー試薬を用いたうえで繊維状に形成したものをキュプラと呼ぶ。本問では薄膜状との言及があるので、セロハンが適切である。

(5) セルロース 64.8 g (分子量 162) の物質量は 0.4mol である。セロビオース構造は二分子の β グルコース構造から構成されているので理論上生成されるセロビオースは 0.2mol である。本実験で生成したセロビオースは 0.11mol であるので、加水分解度は

$$\text{加水分解度}(\%) = \frac{0.11\text{mol}}{0.2\text{mol}} \times 100 = 55\%$$

総評

合成高分子の中でも繊維に関する問題が出るなど、知識面としては受験生が苦手とする分野からの出題があり、高得点を取ろうとするならばかなり高い知識レベルが必要とされている。しかし、全体を通してみれば標準的な問題がほとんどであり、これらを確実に正解していけば合格ラインを超えるのはそれほど難しくはないと思われる。しかしながら、計算量もそれなりにあり、時間との勝負になったという受験生も多かったことだろう。

特に理論については実力のある受験生なら確実に正解できる問題ばかりであったと思われる。計算ミスでの失点ならともかく、計算法が思いつかない問題があったとするなら要注意である。