

東京工業大学

〈前〉〈後〉

〈前期日程〉 ◇ 第1類～第7類 ◇

〔試験日〕 2月26日 〔時間〕 90分 〔入試科目〕 化学必須

〔注意〕 ①～⑦については1つあるいは2つの正解がある。正解の番号を数字で記せ。また、⑧～⑩については数字を記せ。

① つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 原子の質量数は電子数と陽子数の和に等しい。
2. 原子量が整数から大きくずれるのは、陽子と中性子の質量が異なるためである。
3. 原子番号が大きければ、原子の中性子数は必ず大きい。
4. 塩化ナトリウム1モルの質量は、塩素ガス1モルと金属ナトリウム1モルの各質量の和に等しい。
5. 構造異性体1モルの質量は互いに等しい。

② つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

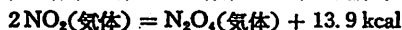
1. 沸点は圧力によらない物質固有の温度である。
2. 気体と液体の平衡状態では、分子が液面から飛び出して気体になることはない。
3. 実在気体のふるまいが理想気体のそれからずれるのは、分子間力や分子の大きさが無視できないときである。
4. 一定温度で一定量の溶媒に溶解する気体の体積は、その気体の圧力に比例する。
5. 液体に溶け込む気体の質量は、一般に温度が高いほど増加する。
6. ショ糖の水溶液の蒸気圧は、同じ温度における水の蒸気圧より低い。

③ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 1 mol/l 硫酸水素ナトリウム水溶液の pH は7より小さく、1 mol/l 炭酸水素ナトリウム水溶液の pH は7より大きい。
2. 亜硫酸水素ナトリウムは、強酸に対しては塩基として、強塩基に対しては酸として働く。
3. 2価の酸では2段の電離が考えられるが、2つの電離度は同じ値である。
4. 電離度がともに0.01の1価の弱酸1モルと1価の弱塩基1モルを混合すると0.01モルの水が生成する。

④ ピストン付きのシリンダーに、25℃ で二酸化窒素と四酸化二窒素の平衡状態にあるガス（1気圧、50 ml）が入っている。この状態からそれぞれ次の操作を行い、系が新たな平衡状態に達したときの記述として正しいものはどれか。

ただし、二酸化窒素から四酸化二窒素が生成するときの熱化学方程式は



である。

1. ピストンが自由に動く状態でシリンダーを0℃にした。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は多くなる。
2. 0℃でピストンを25 ml の目盛まで押した。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は少なくなる。
3. 80℃でピストンを100 ml の目盛まで引いた。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は少なくなる。
4. 0℃でピストンを100 ml の目盛まで引き、ピストンを固定する。次に25℃に戻してからピストンを25 ml の目盛まで押した。最初の状態に比べて、二酸化窒素の量は変わらない。

⑤ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 亜鉛は、アルミニウムと同様に周期表の3B族に属する両性元素である。
2. 塩素は、ハロゲンの中では唯一常温常圧下で気体である。
3. ネオンは、最外殻のM殻に8個の電子をもつ希ガス元素である。
4. マンガンは、酸化数IIからVIまでの化合物をつくる遷移元素である。
5. リチウムは、アルカリ金属の中で最も融点が高い。

⑥ 次の記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 金属元素のイオンに、数個のイオンや分子が配位結合してできたイオンを錯イオンという。
2. 遷移元素の錯イオンには無色のものが多い。
3. 水溶液中の銅イオンは、水和して錯イオンとなっている。
4. 水酸化亜鉛にアンモニア水を加えると、亜鉛はアンミン錯イオンとして溶解する。
5. 銀はアンミン錯イオンをつくらないので、塩化銀はアンモニア水に溶解しない。

⑦ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. セッケン（脂肪酸ナトリウム）と合成洗剤（アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）は、いずれもその水溶液にフェノールフタレイン溶液を加えると赤く着色した。
2. 塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液を加熱した。生成した物質に塩化鉄(III)の水溶液を加えると紫色に着色

した。

3. サリチル酸と無水酢酸の混合物に濃硫酸を数滴加え加熱した。生成した固体物質に塩化鉄(III)の水溶液を加えると紫色に着色した。
4. ニトロベンゼンをスズと塩酸で還元し、アルカリで中和した。生成した物質にさらし粉の水溶液を加えると赤紫色に着色した。

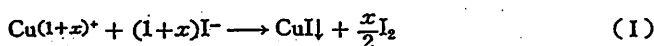
8 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. アミンとアルコールは、ともに電気陰性度の大きな原子に結合した水素原子をもち、いずれも水素結合をつくる。
2. メチルアミンとメタノールは、ともに非共有電子対をもつが、その水溶液が塩基性を示すのは前者だけである。
3. α -アミノ酸は分子内塩(双性イオン)を形成しているため、酸性、アルカリ性いずれの溶液中でもイオン構造は同じである。
4. アラニンに無水酢酸を作用させて得られる化合物は、酸性水溶液には溶けにくく、アルカリ性水溶液には溶けやすい。

9 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 熱によるタンパク質の変性は、アミノ酸の配列順序が変わるために起こる。
2. タンパク質を水に溶かすとコロイド溶液になり、多量の無機塩類を加えると塩析が起こり沈殿が生ずる。
3. タンパク質に窒素が含まれていることは、タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウムと少量の酢酸鉛水溶液を加えて加熱すると、色が変化することからわかる。
4. アミラーゼおよびペプシンは、それぞれデンプンおよびタンパク質を加水分解する酵素である。
5. 酵素は生体内のいろいろな反応に対して触媒として作用するタンパク質であり、その作用は高温になるほど強くなる。

10 **◆新傾向** 1価と2価の両方の銅イオンを含む化合物を、ヨウ化カリウム塩酸溶液に溶解させると(I)式にしたがってヨウ素が生成する。また同じ化合物を塩酸に溶解させると銅はすべて2価となり、この溶液にヨウ化カリウム水溶液を加えると(II)式にしたがってヨウ素が生成する。



ある銅化合物 $W_1\text{g}$ を用いた(I)式の反応では $W_2\text{g}$ のヨウ素が生成した。また同じ化合物 $W_3\text{g}$ を用いた(II)式の反応では $W_4\text{g}$ のヨウ素が生成した。

A. この化合物中の銅の2価イオンの割合は下の1~9のうちどれか。

B. この化合物中の銅の平均の価数は下の1~9のうちどれか。

- | | | |
|--|--|--|
| 1. $\frac{W_2 \cdot W_1}{W_1 \cdot W_3}$ | 2. $\frac{W_2 \cdot W_1}{W_1 \cdot W_3} + 1$ | 3. $\frac{W_2 \cdot W_1}{W_1 \cdot W_3} + 2$ |
| 4. $\frac{W_2 \cdot W_3}{W_1 \cdot W_4}$ | 5. $\frac{W_2 \cdot W_3}{W_1 \cdot W_4} + 1$ | 6. $\frac{W_2 \cdot W_3}{W_1 \cdot W_4} + 2$ |
| 7. $\frac{W_1 \cdot W_4}{W_2 \cdot W_3}$ | 8. $\frac{W_1 \cdot W_4}{W_2 \cdot W_3} + 1$ | 9. $\frac{W_1 \cdot W_4}{W_2 \cdot W_3} + 2$ |

11 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ で表されるアルコール1~4がある。次のA~Dの実験結果にもとづいて、1-ブタノールと2-ブタノールに相当するアルコールの番号を答えよ。

- A. アルコール2と3にナトリウムを作用させると、いずれも水素が発生した。
- B. アルコール2と4を酸化すると、いずれも銀鏡反応を示す化合物がえられた。
- C. アルコール1と2を脱水すると、いずれからでもイソブチレン($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$)がえられた。
- D. アルコール3に炭酸ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて温めると、ヨードホルムが生じた。

12 A~Iの9本の試験管には、次の1~9のうちいずれか1つの塩の水溶液が入っており、A~Eの実験結果がそれぞれ得られた。BとHに入っている塩は1~9のうちどれか。

A. A~Iに塩化バリウム水溶液を加えると、A, B, C, Dは白色沈殿、Eは黄色沈殿を生じた。Aの沈殿に塩酸を作用させると気体を発生しながら溶解した。

I. A~Iにアンモニア水を加えると、B, F, G, Iは白色沈殿、C, D, Hは有色沈殿を生じた。過剰に加えると、Dの沈殿は深青色の溶液、C, Fの沈殿は無色の溶液になったが、B, G, H, Iの沈殿は溶解しなかった。

ウ. B, F, G, Iに水酸化ナトリウム水溶液を加えると白色沈殿を生じ、過剰に加えると溶解した。

エ. F, G, Hに硫化ナトリウム水溶液を加えると、Fは白色沈殿、G, Hは黒色沈殿を生じた。

92年度前期日程 (2枚目)

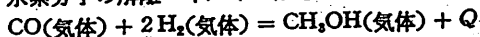
東京工大(前期)

(塩)

- | | | |
|-------------|-------------|-------------|
| 1. 塩化スズ(II) | 4. 硝酸鉛 | 7. 硫酸銅 |
| 2. 塩化亜鉛 | 5. 硝酸銀 | 8. 硫酸アルミニウム |
| 3. クロム酸カリウム | 6. 塩化鉄(III) | 9. 炭酸ナトリウム |

15 酢酸をある触媒を用いて分解すると、水素と二酸化炭素を生成する反応と、水と一酸化炭素を生成する反応が同時に進行する。いま、酢酸2.30gを完全に分解し、生成した混合物を塩化カルシウム管に通した後、標準状態(0℃, 1気圧)で体積を測定したところ1.456lであった。水素と二酸化炭素に分解した酢酸の割合は何パーセントか。

14 メタノールは一酸化炭素と水素から合成される。以下に示すこの反応の反応熱Qを求めよ。なお、メタノール分子において、C-H, C-O, O-Hそれぞれの結合エネルギーは99, 92, 100 kcal/mol, また一酸化炭素分子、水素分子の解離エネルギーはそれぞれ257, 104 kcal/molとする。



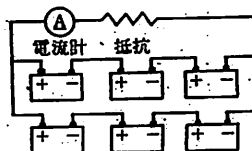
15 内容積1lの真空容器に2種類の液体の等重量混合物3gを入れ、227℃で完全に蒸発させた。このときの圧力は1230 mmHgであった。この混合物はどの化合物よりなるか、番号で答えよ。なお、()内の数字は各化合物の分子量とする。

1. 水(18) 2. メタノール(32) 3. アセトン(58) 4. ジエチルエーテル(74) 5. ベンゼン(78)

16 水素と酸素の原子数の比が4:1の炭素、水素および酸素からなるエステルを完全燃焼したところ、二酸化炭素と水が1:1のモル比で生成した。このエステル0.87gにベンゼン20gを加えたところ、2.5Kの凝固点降下を示した。このエステルの炭素数と異性体の数は、それぞれいくらか。

ただし、ベンゼンのモル凝固点降下は5.07K, 各元素の原子量は H=1, C=12, O=16 とする。

17 6個の鉛蓄電池(各電池の起電力は約2.1V)を右の図のように接続したところ、電流計の読みは1Aであった。この状態で、20分間放電を行った時の6個の鉛蓄電池における正極および負極の重量変化の総和Wgを計算し、以下の問いに答えよ。なお、必要ならばつぎの原子量を用いよ。



Pb=207, S=32, O=16 また、ファラデー定数は $9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。

A. Wは正の値か、負の値か。正しいものの番号を示せ。

1. 正の値 2. 負の値

B. Wの絶対値はいくらか。1桁の整数で答えよ。

18 ヘキサメチレンジアミン14.5gと、ある重さのアジピン酸を縮合重合させたところ、3.6gの水が副生した。得られたナイロン66の両末端にはアミノ基があることが確かめられた。縮合重合に用いたヘキサメチレンジアミンとアジピン酸のモル比を、最も簡単な整数比で表せ。

ヘキサメチレンジアミン:アジピン酸 = x:y

ただし、各元素の原子量は H=1, C=12, O=16, N=14 とする。

(原子の構造と物質量) <基本的>

1 [研究] 3. ^1H を除き、原子核中の中性子数は陽子数に等しいか、または大である。しかし、元素の同位体をみると、必ずしもそうではない場合がある。たとえば ^{35}S と ^{37}Cl とを比較すると、原子番号は塩素の方が大きく(17>16)、中性子数は硫黄の方が大きくなる(20>18)などの例がみられる。

解答 5

(気体と液体の平衡、蒸気圧) (頻出)

2 [研究] 4. 溶ける気体の体積は圧力に無関係。

解答 3, 6

(塩と酸の性質と反応, pH)

3 [研究] 4. 水が生成しない中和反応もある。

解答 1, 2

(平衡移動の法則)

4 [研究] 4. 結局、温度一定で圧力を大にしている。

解答 2

(周期表と元素の性質)

5 [研究] 周期表の下にいくほど原子が大きくなり、

価電子は1個だから金属結合が弱くなる。

解答 5

(錯イオンの性質) <基本的>

6 [研究] 2, 5

(有機化合物の呈色反応)

7 [研究] 1. セッケンは加水分解して塩基性を示す。

解答 1, 3

(アミンとアルコールの性質, アミノ酸)

8 [研究] 4. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{NHCOCH}_3$ になる。

解答 3

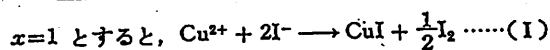
(タンパク質の性質と酵素) (頻出)

9 [研究] 3. 硫黄が含まれていると黒色になる。

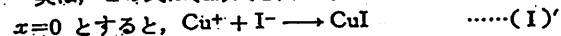
解答 2, 4

(銅イオンの反応、反応式による計算) (難)

10 [研究] (I)式で、



実は、この式は(II)式と同じものである。



つまり、 Cu^{2+} のみ酸化還元反応を行って I_2 を生成し、 Cu^+ は I_2 を生成しないことを示している。化合物中の Cu^+ と Cu^{2+} の割合を m 、 n とし、銅の原子量を M_{Cu} 、ヨウ素の分子量を M_{I_2} とすると、

$$\frac{W_1 \times n}{M_{\text{Cu}}} \times \frac{1}{2} = \frac{W_2}{M_{\text{I}_2}} \quad \dots\dots ①$$

$$\frac{W_2 \times (m+n)}{M_{\text{Cu}}} \times \frac{1}{2} = \frac{W_4}{M_{\text{I}_2}} \quad \dots\dots ②$$

Cu^{2+} の割合は $\frac{n}{m+n}$ であるから、

$$① \div ② \text{より}, \frac{W_1 n}{W_2 (m+n)} = \frac{W_2}{W_4}$$

$$\therefore \frac{n}{m+n} = \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{W_2}{W_4} \quad \dots\dots \text{Aの答え}$$

1価のイオンが m 、2価のイオンが n なので、平均は、

$$\frac{m+2n}{m+n} = 1 + \frac{n}{m+n} = 1 + \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{W_2}{W_4} \quad \dots\dots \text{Bの答え}$$

解答 A. 4 B. 5

(アルコールの異性体)《頻出》

① [研究] 炭化水素基のH原子を省略して記すと、

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ には第1アルコールの(i) $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ 、

(ii) $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ 、第2アルコールの(iii) $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 、



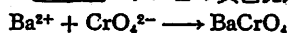
第3アルコールの $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ の4種がある。Bの結果

から、2と4は(i)と(iii)、Cから1と2は(ii)と(iv)、Dから3は(iii)とわかるので、(i)の1-ブタノールは4、(iii)の2-ブタノールは3と決定する。

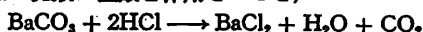
解答 1-ブタノール；4 2-ブタノール；3

(陽イオンの反応)《雑》

② [研究] ア. Eの黄色沈殿は、

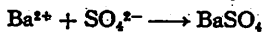
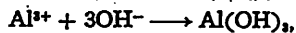


Aの沈殿に塩酸を作用させると、



イ. Dの沈殿は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ とわかる。

Bはウで両性水酸化物を生じ、アで白色沈殿を生じることなどから、8の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と決定する。



Hは OH^- で褐色沈殿、 S^{2-} により黒色沈殿を生じるので、6の FeCl_3 である。

解答 B. 8 H. 6

(ギ酸の分解反応)

③ [研究] HCOOH (=46.0)の2.30/46.0=0.05(mol)のうち、 x molが $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ 、残りが $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ の反応を行ったとする。

CaCl_2 管では H_2O だけが吸収されるから、気体のモル数について、

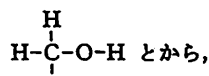
$$2x + (0.05 - x) = \frac{1.456}{22.4} \quad \therefore x = 0.015$$

$$\frac{0.015}{0.05} \times 100 = 30(\%)$$

解答 30(%)

(熱化学方程式と結合エネルギー)《頻出》

④ [研究] 右上端に示したエネルギー図と、



$$257 + 104 \times 2 + Q =$$

$$99 \times 3 + 92 + 100$$

$$\therefore Q = 24(\text{kcal})$$

解答 24(kcal)

(気体の法則と分子量)

⑤ [研究] 混合気体の平均分子量は、

$$M = \frac{wRT}{PV} = \frac{3 \times 0.082 \times (273 + 227)}{(1230/760) \times 1} = 76$$

該当するのは、分子量が78と74の物質の等重量混合物しかない。

解答 4(と)5

(分子式の決定、異性体)《頻出》

⑥ [研究] 組成式を $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$ とすると、完全燃焼により CO_2 と H_2O が $x:2$ のモル比で生成するから $x=2$ 組成式の式量は、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}=44$

$$\text{分子量を}M\text{とすると}, 2.5 = 5.07 \times \left(\frac{0.87}{M} \times \frac{1000}{20} \right)$$

$$\therefore M = 88 \quad n = \frac{88}{44} = 2 \text{で、分子式は} \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$$

エステルは $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ の4種である。光学異性体や幾何異性体は存在しない。

解答 炭素数；4 異性体数；4

(鉛蓄電池、ファラデーの法則)《雑》

⑦ [研究] 並列に接続しているから各電池を流れる電流は0.5Aである。鉛蓄電池の放電の際の変化は、 $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($2e^-$ により)正極、負極ともに重量は増加し、2Fの電気量により計、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (=160)1mol分だけ増量する。

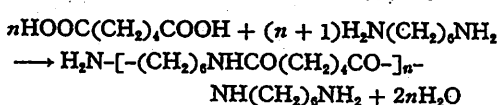
$$\frac{0.5 \times 20 \times 60}{9.6 \times 10^4} = 6.25 \times 10^{-3}(\text{F}) \quad 6 \text{個の電池では},$$

$$(160/2) \times 6.25 \times 10^{-3} \times 6 = 3.0(\text{g})$$

解答 A. 1 B. 3(g)

(高分子化合物の合成と反応量)《雑》

⑧ [研究] この反応は次のように書ける。



$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2=116$ だから、

$$\frac{14.5}{116} : \frac{3.6}{18} = (n+1) : 2n \quad \therefore n=4$$

したがって、ヘキサメチレンジアミン：アジピン酸=(4+1)：4=5：4

解答 x. 5 y. 4

▶合否のポイント 前半の正誤問題が比較的やさしく、後半の選択問題と計算問題が難しい。特に④と⑧は相当な難問である。正誤問題でも正解が1つあるいは2つあるから、正確な知識が要求される。10題～12題出来れば合格圏内といえよう。

▶傾向と対策 例年18問で、今年は13問が選択式。5問が数値を答せる問題であった。出題範囲が広くて程度が高く、思考力を要する難問もよく出る。昨年より若干難しくなり、考察力と計算力が要求されている。(著・三)

◀後期日程> ◇ 第1・2・8・7類◇

【試験日】 3月12日 【時間】 60分 【入試科目】 化学必須

【注意】 ①～④については1つあるいは2つの正解がある。正解の番号を数字で記せ。また、⑤～⑦については、数字で記せ。

① つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. ケイ素原子も炭素原子も最外殻に4個の電子を有する。
2. ケイ素の結晶はダイヤモンドと同じ結晶構造をもつ。
3. ケイ素の結晶の電気伝導度はダイヤモンドに比べて小さい。
4. 二酸化ケイ素の結晶は二酸化炭素の結晶と同じ結晶構造をもつ。

② A群とB群の金属元素の性質について比較したつぎの記述のうち、正しいものはどれか。

A群: Li, Na, K, Mg, Ca

B群: Cr, Mn, Fe, Co, Ni

1. A群の金属の方が、密度が小さい。
2. A群の金属の塩化物の方が、水溶液が有色であるものが多い。
3. A群の元素の方が、いろいろな酸化数をとる。
4. A群の金属のイオンの方が、錯イオンをつくりにくい。
5. A群の金属の方が、イオン化傾向が小さい。
6. A群の金属の方が、融点が高い。

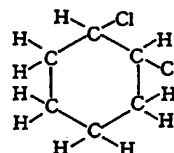
③ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. イオン結合からできた固体はもろく、融点は低い。
2. ダイヤモンドは共有結合からできており、密度は黒鉛に比べて小さい。
3. アルゴンの結晶は分子間力による結合でできている。
4. 氷は水分子が水素結合してできた結晶であり、すき間の多い構造をもつ。
5. 水が水素イオンと結合してできるオキソニウムイオン H_3O^+ は、イオン結合と共有結合からできている。

④ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 炭素間の単結合は常温で回転できるので、ブタンにも、1,2-ジクロロシクロヘキサン*にも立体異性体は存在しない。

(参考) *1,2-ジクロロシクロヘキサン



**2-ブテン



2. 炭素間の不飽和結合は常温で回転できないので、2-ブテンにも2-ブテン**にも幾何異性体が存在する。
3. ベンゼン分子の6個の炭素-炭素結合の長さはいずれも同じであるが、通常の単結合や二重結合のそれらとは異なる。

4. ベンゼンに塩素を反応させるとき、紫外線照射下で行っても、鉄粉存在下で行っても、いずれも付加生成物が得られる。

⑤ Aの水溶液にBを加え、つぎにCの水溶液を加えた。一連の操作において、酸化還元反応を含み、最後に有色(白色以外)の沈殿を生成するものはどれか。

A	B	C
1. 硫酸鉄(II)	塩素	ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム
2. ニクロム酸カリウム	水酸化カリウム	酢酸鉛
3. シュウ酸ナトリウム	塩素	硝酸銀
4. 硫酸	酸化銅(II)	水酸化ナトリウム
5. 硫酸	亜鉛	水酸化ナトリウム
6. 硝酸銀	カドミウム	硫化ナトリウム

⑥ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. ナトリウムは、その陽イオンを含む水溶液を電気分解することにより製造されている。
2. アルミニウムは、酸化アルミニウムに氷晶石を加えて融解し、水素で還元することにより製造されている。
3. 純銅(純度99.99%以上)は、粗銅(純度99%程度)を陽極として電解精錬することにより製造されている。
4. 鉄は、赤鉄鉱や磁鉄鉱などを高温でコークスを用いて還元することにより製造されている。

⑦ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 麦芽糖、ショ糖、乳糖は、いずれも銀鏡反応を示す二糖類である。
2. ブドウ糖を水に溶かすと、 α -ブドウ糖、鎖状のブドウ糖(環が開いたアルデヒド型構造)、 β -ブドウ糖の平衡混合物になる。

3. デンプンおよびセルロースの構成単位は、ともに α -ブドウ糖である。
4. アルコール発酵では、ブドウ糖 1 モルからエタノール 3 モルが得られる。
5. ショ糖を加水分解することによりできる果糖とブドウ糖の混合物を、転化糖という。
8. つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 同じ単量体の重合では、重合条件を変えても重合体の硬さを変えることはできない。
 2. 生ゴムを加硫すると弾力のあるゴムとなるのは、高分子の鎖と鎖の間に硫黄原子の橋がかかるからである。
 3. セルロース、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、グルコース、レーヨンはいずれも高分子化合物として分類されている。
 4. ポリビニルアルコールは水に溶けるが、このものとホルマリンとの反応で得られるビニロンは水には溶けない。
 5. 桜田一郎、カロザース (W.H. Carothers)、ワトソン (J.D. Watson) はいずれも新しい高分子化合物を発明した。
9. アルミニウムの結晶は面心立方構造をとる。アルミニウム原子を球とし、それらが互いに接触して配列しているとしたとき、単位格子中でアルミニウム原子が空間を占める比率は、 $\pi/(a\sqrt{b})$ (ただし、 π は円周率) と表せる。 a および b はいくらか。
10. 重量パーセント濃度 3.65% の塩酸 100 g と、1.00% の水酸化ナトリウム水溶液 400 g を混合して得られる水溶液の、1 気圧における凝固点を求めよ。
- ただし、答えは小数点以下 2 桁まで求めるものとする。また、水のモル凝固点降下は 1.86 K、各元素の原子量は $H=1$, $O=16$, $Na=23$, $Cl=35.5$ とする。
11. アセトアルデヒドの水溶液に十分な量のフェーリング溶液を加えて加熱し、生じた赤色沈殿の乾燥重量を測定したところ 0.650 g であった。この反応で酸化されたアセトアルデヒドの量はいくらか。
- ただし、各元素の原子量は $H=1$, $C=12$, $O=16$, $Cu=63.5$ とする。
12. メタノールが混入したエタノールを完全に燃焼したところ、二酸化炭素 6.60 g と水 4.14 g が生成した。この混合物に含まれるメタノールの割合を重量百分率で求めよ。
- ただし、各元素の原子量は $H=1$, $C=12$, $O=16$ とする。

(ケイ素の電子配置と結晶構造) <基本的>

1. **研究** Si は C と同じく周期表 4 B 族に属する元素で、4 個の最外殻電子を有し、正四面体が積み重なったダイヤモンド型の結晶構造をもつ。3. ダイヤモンドは電気の不導体であるが、ケイ素は半導体で電気伝導度がいくらか大きい。4. 石英や水晶は二酸化ケイ素 SiO_2 の結晶であり、硬い共有結合結晶に属する。これに対して二酸化炭素 CO_2 の結晶 (ドライアイス) は分子結晶を形成し、やわらかく昇華性がある。

解答 3, 4

(典型元素と遷移元素)

2. **研究** A 群はアルカリ金属と 2 A 族の金属で典型元素、B 群は遷移元素の金属である。前者は価電子 (自由電子となる) の数が少なく原子が比較的大きいので、金属結合が弱くて密度が小さく融点が高い。またイオン化傾向が大きい。これに対して後者の遷移金属は、いろいろな酸化数を取り、錯イオンをつくりやすく、塩の水溶液が有色であるものが多い。

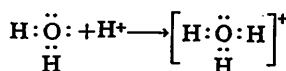
解答 1, 4

(化学結合と結晶の種類)

3. **研究** 1. 塩化ナトリウムのようなイオン結晶の性質を考えるとよい。2. 黒鉛は C 原子の正六角形の網目構造の層からなる。層と層との間は弱い分子間力で結ばれているので間隔が広く、密度はダイヤモンドに比べて小さい。3. 希ガスの分子間力は非常に弱い、低温にすると引き合って分子結晶を形成する。

4. 氷の結晶中では、すべての H_2O 分子が水素結合でつながって、すき間の多い構造 (右上図) をとっている。

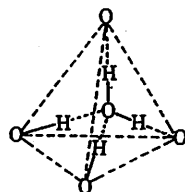
5. 下に示す電子式からわかるように、 H_3O^+ は配位結合 (1 種の共有結合) と共有結合からできている。



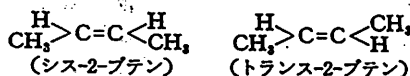
解答 3, 4

(炭化水素の構造と立体異性体) 《雑》

4. **研究** 1. 1,2-ジクロロシクロヘキサンは右図のような環構造 (C^1 と C^2 以外の C 原子につく H 原子は省略) をもつので、炭素原子間の単結合は回転できず、立体異性体が存在する。



2. 2-ブテンには幾何異性体が存在するが、直線型の 2-ブテンには存在しない。



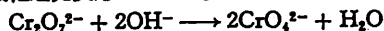
3. ベンゼン分子の 6 個の炭素-炭素結合はいずれも等価で、いわば 1.5 重結合的な性質をもつ。4. 紫外線照射下では付加反応; $C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$ 。鉄粉存在下では置換反応が起こる。 $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$

解答 3

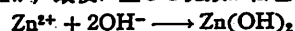
(沈殿反応と酸化還元反応)

5. **研究** 1. Fe^{2+} が Cl_2 により酸化されて Fe^{3+} となり、 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ で濃青色沈殿を生成する。

2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ を KOH でアルカリ性になると CrO_4^{2-} となり, Pb^{2+} で黄色沈殿 PbCrO_4 を生じるが, 前半の反応では次に示すように Cr の酸化数(+6)は変わらず, 酸化還元反応ではない。



3. シュウ酸イオンと Cl_2 が酸化還元反応を行って Cl^- が生成し, Ag^+ で沈殿を生じるが AgCl は白色である。
 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$, $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{AgCl}$ 4. 酸化銅(II)は硫酸に溶けて Cu^{2+} が生成し, NaOH を加えると青白色の沈殿 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ を生じるが, 前半の反応では銅の酸化数(+2)が変わらない。 $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 5. 硫酸と亜鉛の反応は酸化還元反応だが, 最後に生じる沈殿が白色である。



6. 金属 Cd のイオン化傾向は Ag よりも大きいので, $2\text{Ag}^+ + \text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{Ag}$ の酸化還元反応が起こり, Na_2S を加えると硫化カドミウムの黄色沈殿が生じる。 $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{CdS}$

解答 1, 6

(金属の製法)

6 [研究] 1. Na^+ を含む水溶液を電気分解しても, 水素が発生し Na は得られない。 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ NaCl または NaOH を融解電解すると, 陰極に金属 Na が析出。 $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}$ 2. 氷晶石を加えると, Al_2O_3 は 1000°C ぐらいで融解するので, 電気分解により Al を製造することができる。 $\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ 陰極で; $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$ 3. 陽極の粗銅が溶け, $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$, 陰極に純銅が析出する。 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$

4. コークスが次の反応で CO となり, 赤鉄鉱(Fe_2O_3)などを還元して鉄が製造される。 $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$, $\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2\text{CO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \longrightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

解答 1, 2

(糖類)

7 [研究] 1. ショ糖には還元性がない。3. セロースの構成単位は β -ブドウ糖である。4. アルコール発酵の反応式は $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

解答 2, 5

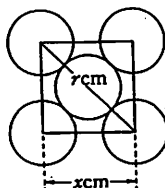
(高分子化合物の性質と発明者) 《雑》

8 [研究] 1. 重合度が大きくなると, 高分子が動きにくくなって硬さが増す。2. 加硫ゴムでは, 硫黄原子の橋かけ構造によって弾性が增大している。3. グルコース(ブドウ糖)は高分子化合物ではない。5. ワトソンは遺伝子の本体と考えられている DNA (デオキシリボ核酸) の二重らせん構造を明らかにした。桜田一郎はビニロン, カロザースはネオプレン(合成ゴム)とナイロンの発明者である。

解答 2, 4

(金属結晶の単位格子)

9 [研究] 面心立方格子中では, 面の中心を通る対角線に沿って, 原子の球が接触して並んでいる(右図)。単位格子の一边の長さを $x\text{cm}$, 球の半径を $r\text{cm}$ とすると, 対角線



の長さは $\sqrt{2}x\text{cm}$ だから,

$$4r = \sqrt{2}x \quad \therefore x = 2\sqrt{2}r$$

一方, 球の体積は $(4/3)\pi r^3$ で, 面心立方の単位格子中には原子が4個含まれるから, 原子が占める比率は,

$$\frac{(4/3)\pi r^3 \times 4}{(2\sqrt{2}r)^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$

解答 a; 3 b; 2

10 (中和, 凝固点降下)

$$[\text{研究}] \text{HCl}(=36.5) \text{ は, } 100 \times \frac{3.65}{100} \times \frac{1}{36.5} = 0.1$$

$$(\text{mol}) \text{NaOH}(=40) \text{ は, } 400 \times \frac{1.00}{100} \times \frac{1}{40} = 0.1(\text{mol})$$

$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ の反応でちょうど中和し, NaCl を 0.1mol 含む溶液が得られる。水の質量は,

$$(100 - 3.65) + (400 - 4.00) = 492.35(\text{g}) \text{ で, } \text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \text{ とほぼ完全に電離する。}$$

$$\Delta t = K_f \times m = 1.86 \times 0.1 \times 2 \times \frac{1000}{492.35} \approx 0.755$$

凝固点は -0.755°C となる。

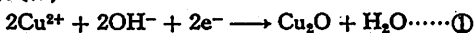
なお, 重量モル濃度の定義を正確に用いないで, $100 + 400 = 500(\text{g})$, または $500(\text{mL})$ とすると,

$$\Delta t' = 1.86 \times 0.1 \times 2 \times \frac{1000}{500} = 0.744 \text{ となってしまう。}$$

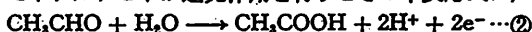
解答 $-0.76(^\circ\text{C})$

(フェーリング反応, 酸化還元反応量) 《雑》

11 [研究] フェーリング溶液の主成分は CuSO_4 と NaOH で, 酸化数+2の Cu^{2+} が還元されて, 酸化数+1の Cu_2O の赤色沈殿が生成する。このときの半反応式は,



アセトアルデヒドが還元作用を行うときの半反応式は,



①式と②式より, $\text{CH}_3\text{CHO}(=44) 1\text{mol}$ から, $\text{Cu}_2\text{O}(=143) 1\text{mol}$ が生成するので,

$$\frac{0.650}{143} \times 44 = 0.200(\text{g})$$

解答 0.20(g)

12 (アルコールの完全燃焼)

[研究] CH_3OH $x\text{mol}$ が混入した $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $y\text{mol}$ を燃焼したとすると, 生成した $\text{CO}_2(=44)$ と $\text{H}_2\text{O}(=18)$ について, 次式が得られる。

$$x + 2y = \frac{6.60}{44}, \quad 2x + 3y = \frac{4.14}{18}$$

$$\therefore x = 0.01(\text{mol}), \quad y = 0.07(\text{mol}), \quad \text{CH}_3\text{OH} = 32, \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 46 \text{ だから,}$$

$$\frac{32 \times 0.01}{32 \times 0.01 + 46 \times 0.07} \times 100 \approx 9.03(\%)$$

解答 9.0(%)

▶ 可否のポイント 選択式の問題では前期と同様に, 各選択肢群に間違えて答えやすい誤答が含まれており, 正確な知識と理解が要求されている。12題中8~9題以上出来るかどうか, 可否のポイントになるだろう。

▶ 傾向と対策 前期とほぼ同じ割合で, 8問が選択式, 4問が数値で答える設問である。出題範囲が広く, 合成繊維の発明者などを問う問題も出ているが, 昨年の後期に比べるとやややさしくなっている。(斎・三)

**この解答例では、
生成した水の量が考慮されていません。
生成した水の量を考慮すると、
解答は、 -0.75 となるでしょう。**

〈前期日程〉 ◇ 第1類～第7類 ◇

〔試験日〕 2月26日 〔時間〕 90分

〔注意〕 ①～④および⑥については1つあるいは2つの正解がある。正解の番号を数字で記せ。また、⑤～⑧および⑩については数字を記せ。

① 塩化ナトリウムの結晶構造に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. Na^+ と Cl^- の配列はそれぞれ面心立方格子である。
2. Na^+ と Cl^- の間の距離で、最も短いものを1とすると、次に短いものは2となる。
3. Na^+ の配位数は6であり、 Cl^- の配位数は8である。
4. 単位格子中には Na^+ と Cl^- がそれぞれ4個ずつ存在する。
5. ある方向からみると、 Na^+ または Cl^- だけが並んだ面が存在する。

② つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. ハロゲンはすべて単体として天然に産する。
2. ハロゲンの単体はすべて常温、常圧で気体または液体である。
3. ハロゲンの単体はすべて二原子分子からなる。
4. ハロゲン化水素酸はすべて褐色のガラス容器に保管するのがよい。
5. 塩素の漂白作用はその強い還元力による。
6. 塩素を水に溶かすと塩化水素と次亜塩素酸が生じる。
7. 塩化カリウムに臭素を作用させると臭化カリウムと塩素が生じる。
8. フッ化水素酸は塩酸と同様に強酸である。

③ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 常温では吸熱反応は進行しない。
2. 希薄な酸と希薄な塩基との中和反応において、中和熱は酸や塩基の種類にかかわらずほぼ一定である。
3. 中和反応は発熱反応である。したがって、水のイオン積は温度が上がると大きくなる。
4. 触媒は化学反応の活性化エネルギーを変化させるが、反応の経路は変えない。
5. 気体反応の平衡定数は系の全圧に無関係であるが、温度には依存する。

④ つぎの【事実】を説明する【理由】が、理由として誤っているものはどれか。

【事 実】	【理 由】
1. ヘリウム原子 (^4He) の質量は水素原子 (^1H) の質量のほぼ4倍である。	陽子と中性子の質量はほとんど等しく、これらに比べ電子の質量は無視できるほどに小さい。
2. 周期表の同じ周期に属する元素では、原子のイオン化エネルギーが原子番号とともに大きくなる傾向がある。	原子番号の大きい原子ほど原子核と最外殻電子の間の距離が長くなる。
3. フッ化ナトリウムの結晶中では、陽イオンの方が陰イオンより半径が小さい。	Na^+ も F^- もネオンと同じ電子配置をとるが、電子が原子核から受ける引力は、原子核の正電荷が増すほど強まる。
4. 原子は光を吸収する。	電子が内側の電子殻から外側の電子殻に移ることによってエネルギーが吸収される。

⑤ つぎの分離操作1～5を試薬A～Eを用いて行いたい。1つの試薬だけでは行うことができないのはどれか。

1. Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} から Cu^{2+} を分離する。
2. Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ から Fe^{2+} を分離する。
3. Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ から Ag^+ を分離する。
4. Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} から Pb^{2+} を分離する。
5. Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ から Fe^{2+} を分離する。

A. 硫化水素 B. アンモニア水 C. 硫酸 D. 塩酸 E. 水酸化ナトリウム水溶液

⑥ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. エタノールを濃硫酸と加熱してジエチルエーテルを生じる脱水反応は、置換反応とも考えられる。
2. エタノールの沸点がジエチルエーテルの沸点より高いのは水素結合のためである。
3. エタノールの燃焼熱はエタンの燃焼熱より大きい。
4. エタノールと臭化水素を加熱すると臭化エチルが生じる。
5. エタノールの蒸気を空気と共に、熱した銅線に触れさせるとエチレンが生じる。

⑦ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. イオン交換樹脂を使用して、食塩水を純水にすることはできるが、砂糖水を純水にすることはできない。

2. 尿素樹脂, ゴム, ビニロン, フェノール樹脂はいずれも3次元網目構造を有している。
 3. ポリアクリロニトリル, ナイロン66, ポリエチレンテレフタレートからはいずれも合成繊維がつくられる。
 4. ナイロン66とナイロン6は異なる単量体から製造されるが, くり返し単位の構造は同じである。
 5. ポリメタクリル酸メチルとポリ酢酸ビニルは水に溶けないが, これらを水酸化ナトリウムと反応させると水に溶けるようになる。

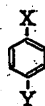
8 あるジペプチド1.00gの元素分析を行い, 27℃, 1 atmで窒素ガス154 mlを得た。このジペプチドを構成するアミノ酸の組合せとして正しいものはつぎのうちどれか。ただし, 各元素の原子量はH=1, C=12, N=14, O=16とする。

1. グリシンとグリシン 2. グリシンとアラニン 3. アラニンとアラニン
 4. グリシンとグルタミン酸 5. アラニンとグルタミン酸 6. グルタミン酸とグルタミン酸

9 同体積の酸と塩基の水溶液を混合し, そのpHを測定した。つぎの酸と塩基の組合せのうち, pHが2番目と4番目に大きいものはどれか。

1. 0.1 mol/lの硝酸と0.1 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液
 2. 0.1 mol/lの塩酸と0.1 mol/lのアモニア水
 3. 0.1 mol/lの塩酸と0.2 mol/lのアモニア水
 4. 0.1 mol/lの硫酸と0.1 mol/lの水酸化カリウム水溶液
 5. 0.01 mol/lの硫酸と0.01 mol/lの水酸化カリウム水溶液

10 分子式 $C_{11}H_{14}O_2$ で示されるケトンがある。この化合物は右に図示するようなパラ置換のベンゼン誘導体であり, ヨードホルム反応を起こし, かつ塩化鉄(III)水溶液で呈色する。このような条件をすべて満足するケトンの構造式はいくつ書けるか。また, これらの構造式のうち, 光学異性体があるものはいくつか。



11 つぎの記述ア～エ中の化合物A～Fは, 下記の化合物1～9のいずれかである。化合物D, Eに相当するものはどれか。

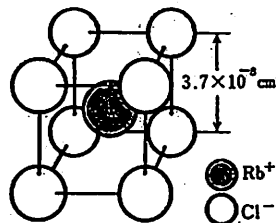
- ア. ベンゼン環を有しているものは, A, B, C, Dである。
 イ. 白金触媒を用い常温, 常圧で容易に水素付加が起こるのは, AとEである。
 ウ. 水中で酸性を示すものは, B, C, E, Fである。
 エ. Dをニクロム酸カリウム(硫酸溶液)と反応させるとBが生成する。

1. 酢酸 2. スチレン 3. アセトン 4. 安息香酸 5. メタクリル酸
 6. サリチル酸メチル 7. アセトアルデヒド 8. ベンズアルデヒド 9. 2-プロパノール

12 水和水をもつ硫酸鉄(II)の結晶0.225gを水25 mlに溶かし, 0.010 mol/lの過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液で滴定したところ, 滴下量が20 mlを超えると, 溶液の色は赤紫色になった。この硫酸鉄結晶 $FeSO_4 \cdot nH_2O$ の水和水の数 n (整数) はいくつか。ただし, 式量は $FeSO_4=152$ とする。

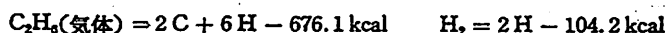
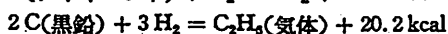
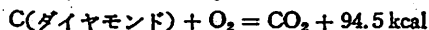
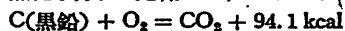
13 亜硫酸ナトリウムを含む0.050 mol/lの硫酸水溶液500 mlに0.10 mol/lの塩素水50 mlを加えたところ, ちょうど亜硫酸イオンが検出されなくなった。ここで得られた溶液を中和するには, 1.0 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液が何ml必要か。

14 塩化ルビジウムの結晶は右図のような立方体型の単位格子をもつ。格子定数は 3.7×10^{-8} cmである。同位体存在比を $^{85}Cl=75\%$, $^{37}Cl=25\%$ および $^{85}Rb=70\%$, $^{87}Rb=30\%$ としてこの結晶の密度を求めよ。小数点以下第2位を四捨五入して解答せよ。ただし, アボガドロ数は 6.0×10^{23} とする。



15 食塩水に白金板の陽極と陰極を浸し, それらを陽イオン交換膜でへだて, 0.8Aの一定電流で2時間電気分解した。その後, 陰極側の溶液を1.0 mol/lの硫酸で中和滴定した。これに要した硫酸の容量を求めよ。ただし, ファラデー定数は 9.6×10^4 C/molとする。

<つぎの熱化学方程式を用いて, 問および問の問いに答えよ。>



16 [A] 水分子のO-H結合の平均結合エネルギー (kcal/mol) はつぎのうちどれか。

1. 110.6 2. 115.8 3. 221.2 4. 231.7

[B] エタンの燃焼熱 (kcal/mol) はつぎのうちどれか。ただし, 生成する水は気体状態にあるとする。

1. 153.2 2. 306.4 3. 341.4 4. 682.8

つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

- 17 1. ダイヤモンドは黒鉛よりエネルギー的に安定である。
2. 上記の熱化学方程式を用いてダイヤモンドのC-C結合エネルギーを求めることができる。
3. 水分子の気体から液体への凝集エネルギーは、水分子の平均O-H結合エネルギーの約4分の1である。
4. エタンの燃焼熱はメタンの燃焼熱より小さい。

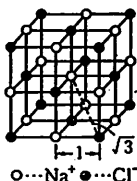
18 スチレン(分子量104)とブタジエン(分子量54)から得た共重合体5.38gをベンゼンに溶かして全量を1000 mlとしたところ、その溶液の浸透圧は37℃で0.0062 atmであった。つぎに、この共重合体36.8gをとり、その二重結合(アルケン性)に水素を付加させたところ、標準状態で4.48 lの水素が消費された。共重合したスチレンとブタジエンのモル比を最も簡単な整数で示せ。また、この共重合体1分子を作るのに平均して何個のスチレンが重合したことになるか。ただし、気体定数は0.082 atm・l/K・molとする。

1 (NaClの結晶構造)《頻出》

【研究】 NaClの単位格子を右に示す。2. Na^+ と Cl^- の最短距離を1とすると、次に短いものは、 $\sqrt{(\sqrt{2})^2 + 1^2} = \sqrt{3}$ となる。

3. 配位数はいずれも6。

【解答】 2, 3



2 (ハロゲンの性質)

【研究】 2. I_2 は固体。6. 塩素を水に溶かすと、 $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$

4, 8. フッ化水素酸HFは弱酸であって、ガラスをおかす。

【解答】 3, 6

3 (反応の熱化学、活性化エネルギー)

【研究】 1. 吸熱反応でも、活性化エネルギーをこえれば常温で反応は進む。3. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 左から右へ進む反応は、中和の逆反応で吸熱である。したがって、温度が上がると右へ移動し、水のイオン積が大きくなる。4. 一般的に、活性化エネルギーが減少するような反応経路をたどる。5. 平衡定数は温度が一定ならば、圧力や濃度に関係なく一定である。

【解答】 1, 4

4 (原子の構造、イオン化エネルギー)

【研究】 2. 同じ周期の元素では、原子核の持つ陽電荷数(原子番号に等しい)が大きくなると、電子は強く引かれてイオン化エネルギーが大きくなる。

【解答】 2

5 (陽イオンの分離)《頻出》

【研究】 1は NH_3 水で錯イオン、2は NH_3 で沈殿、3はHClでAgClの沈殿、4は H_2SO_4 で PbSO_4 の沈殿として分離できる。5は NH_3 とNaOHを必要とする。

【解答】 5

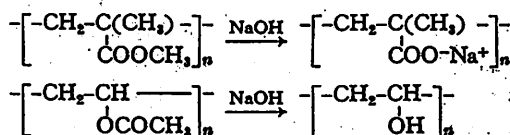
6 (エタノールの性質と反応)《雑》

【研究】 1. エタノールの-O-Hが、-O-C₂H₅に変わるので、1種の置換反応と考えられる。3. 同じ物質量のCO₂とH₂Oが生じるが、C-O-Hの結合を切るにはC-Hよりも大きなエネルギーを要するから、燃焼熱は小さくなる。4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ で正しい。5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CuO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ の反応で、アセトアルデヒドが生じる。

【解答】 3, 5

7 (合成高分子化合物の構造と性質)

【研究】 1. ショ糖はイオンにならない。2. ゴムとビニロンは線型の高分子である。5. いずれも次のようにけん化され、前者はカルボン酸イオン、後者は-OH基を多数分子中に含むため水に溶けるようになる。



【解答】 2, 4

8 (ジペプチドの分子量)《雑》

【研究】 2分子のアミノ酸から水1分子がとれて結合した物質をジペプチドという。ジペプチド1 mol からN₂ガスが1 mol得られるので、分子量をMとすると、

$$\frac{1.00}{M} \times 22.4(l) \times \frac{273+27}{273} = 0.154(l) \therefore M = 160$$

アミノ酸の分子量はグリシンCH₂(NH₂)COOH=75、アラニンCH₃CH(NH₂)COOH=89だから、1のジペプチドの分子量は75×2-18=132、2は75+89-18=146、3は89×2-18=160となる。グルタミン酸は-COOH基を2つもつので大きな分子量となり、4~6の分子量は計算する必要がない。

【解答】 3

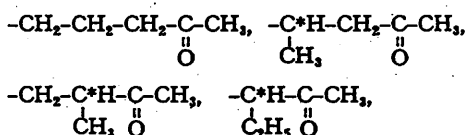
9 (酸と塩基、pH)

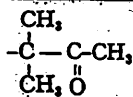
【研究】 1 lずつ混合したとする。1. NaNO₃の水溶液になるから中性でpH=7 2. NH₄Cl水溶液となり、加水分解して弱い酸性を示す。pH<7 3. NH₃が残り、pH>7 4, 5. いずれも硫酸が残るので、pH<7 4の硫酸の方が濃いから、pHは5よりも小さい。よって、pHの大きい方から3>1>2>5>4の順になる。

【解答】 2番目; 1 4番目; 5

10 (ヨードホルム反応とFeCl₃反応、異性体)

【研究】 Xを-OH基とすると、CH₃CO-の構造をもつYは次の5つになる。不斉炭素原子をC*で示すと、





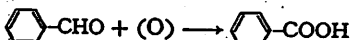
解答 ケトン; 5 (個) 光学異性体; (3 個)

(有機化合物の性質と反応)

11 **研究** イ. 容易に水素付加が起こるのは, A のスチレン $\text{CH}=\text{CH}_2$ と E のメタクリル酸 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$



ウ. 酸性を示すのは B の安息香酸, C のサリチル酸メチル, E のメタクリル酸, F の酢酸である。エ. D の酸化反応は,



解答 D; 8 E; 5

(酸化還元滴定と水和水)

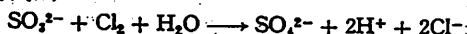
12 **研究** FeSO_4 と KMnO_4 の酸化還元反応式は, $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 硫酸鉄(II)の結晶(式量は 152+18n) 5 mol と KMnO_4 1 mol がちょうど反応するので,

$$\frac{0.225}{152+18n} = 0.010 \times \frac{20}{1000} \times 5 \quad \therefore n \approx 4$$

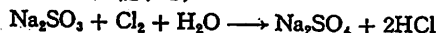
解答 4

(酸化還元と中和反応)

13 **研究** 亜硫酸イオンが塩素で酸化されるイオン反応式は,



化学反応式で記すと,



1 mol の Cl_2 が SO_3^{2-} とちょうど反応したとき, HCl が 2 mol 生成している。よって,

$$0.10 \times \frac{50}{1000} \times 2 + 0.050 \times \frac{500}{1000} \times 2 = 1.0 \times \frac{x}{1000}$$

$$\therefore x = 60(\text{ml})$$

解答 60(ml)

(同位体存在比, イオン結晶の密度)

14 **研究** 図の単位格子は 1 個ずつの Rb^+ と Cl^- を含む。 Rb と Cl の原子量は,

$$85.0 \times \frac{70}{100} + 87.0 \times \frac{30}{100} = 85.6$$

$$35.0 \times \frac{75}{100} + 37.0 \times \frac{25}{100} = 35.5$$

単位格子の密度は,

$$\frac{(85.6 + 35.5) / (6.0 \times 10^{23})}{(3.7 \times 10^{-8})^3} \approx 3.98(\text{g/cm}^3)$$

解答 4.0(g/cm³)

(電気分解と中和滴定)

15 **研究** 陰極で, $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$

1 F の電流量より 1 mol の OH^- が生じるから,

$$\frac{0.8 \times 2 \times 60 \times 60}{9.6 \times 10^4} = 6.0 \times 10^{-2}(\text{mol}) \text{ の } \text{OH}^-(\text{NaOH}) \text{ が生}$$

成する。 $6.0 \times 10^{-2} = 1.0 \times \frac{x}{1000} \times 2 \quad \therefore x = 30(\text{ml})$

解答 30(ml)

(熱化学方程式と結合エネルギー) (頻出)

16 **研究** 与えられた 8 つの熱化学方程式を, 上から, および左から右へ順に(1)~(8)とする。[A] 結合エネルギーの計算は次のようなエネルギー図を使うと簡単になる。

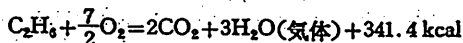
O-H の結合エネルギーを $x \text{ kcal/mol}$ とすると;

$$104.2 + \frac{118.3}{2} + 57.8$$

$$= 2x$$

$$\therefore x \approx 110.6$$

[B] (1) $\times 2 + (4) \times 3 - (3)$ より,

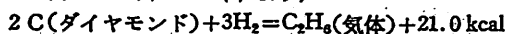


解答 [A] 1 [B] 3

(熱化学) 《難》

17 **研究** 1. 同じ 1 mol が燃焼して CO_2 になるとき, 発生するエネルギーはダイヤモンドの方が大きい。よって, 1 mol の C がもっているエネルギーは黒鉛の方が小さく, 安定である。

2. (2) $\times 2 - (1) \times 2 + (3)$ より,



C-C 結合エネルギーを $x \text{ kcal/mol}$ とすると, 右図のようになり, x が求められる。

3. 凝集エネルギー

は, $68.3 - 57.8 = 10.5$

(kcal/mol) で, O-H

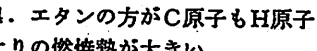
結合エネルギー 110.6 kcal/mol の約 10 分の 1。

4. エタンの方が C 原子も H 原子も多いので, 1 mol 当たりの燃焼熱が大きい。

解答 2

(共重合体, 浸透圧, 水素添加) 《難》

18 **研究** スチレンとブタジエンをいっしょに付加重合(共重合)させて得られる合成ゴム(SBR)は次のような部分構造をもっている。



(スチレン部分) (ブタジエン部分)

共重合体 36.8 g が, スチレン $x \text{ mol}$ とブタジエン $y \text{ mol}$ からなるとすると, 後者の構造中に二重結合が $y \text{ mol}$ 残り, ここに H_2 が付加するので, $y = \frac{4.48}{22.4} = 0.20$

(mol) また, $104 \times x + 54 \times y = 36.8$ から, $x = 0.25$ (mol) モル比は $0.25 : 0.20 = 5 : 4$

平均分子量 M は, $\bar{M} = CRT$ より,

$$0.0062 = \frac{5.38}{M} \times 0.082 \times (273 + 37) \quad \therefore M \approx 2.2 \times 10^4$$

1 分子作るのにスチレン $5n$ 個, ブタジエン $4n$ 個が共重合したとすると, $104 \times 5n + 54 \times 4n = 2.2 \times 10^4$

$\therefore n \approx 30$ スチレンの数は $5 \times 30 = 150$ (個)

解答 スチレン:ブタジエン = 5 : 4,

スチレンの数; 1.5×10^2 (個)

▶ 合否のポイント 正誤問題が比較的やさしく, 選択問題と計算問題がやや難しい。正誤問題も正解が 1~2 つあるから, 正確な知識が要求される。12 題出来れば合格圏といえよう。

▶ 傾向と対策 例年, 大問 18 問で, 92 年と 93 年は 13 問が選択式。6 問が数値を書かせる問題であった。出題範囲が広くて程度が高く, 思考力を要する新傾向の難問がよく出る。93 年は熱化学に関する問題が目立った。

(著・三)

＜後期日程＞ ◇ 第1・2・3・7類 ◇

〔試験日〕 3月12日 〔時間〕 60分

93年 後期日程

〔注意〕 Ⅰ～Ⅵについては1つあるいは2つの正解がある。正解の番号を数字で記せ。また、Ⅶ～Ⅸについては、数字で記せ。

- Ⅰ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 硫黄は周期表6 B族に属し、その最外殻電子はM殻に入っている。
 2. 斜方硫黄と単斜硫黄は同素体で、いずれも8原子分子からなる。
 3. 硫黄と銅を一緒に加熱しても硫化銅はできない。
 4. 硫黄を空气中で燃やすと、三酸化硫黄ができる。
 5. 硫黄のオキシ酸である亜硫酸と硫酸はともに強酸である。
- Ⅱ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 理想気体の体積が温度を下げると減少するのは、分子間に働く引力による。
 2. 同じ温度で比べると気体分子の平均速度は、窒素の方が酸素より大きい。
 3. アンモニアは水に溶けると水素結合をつくる。
 4. 蒸気圧の高い物質ほど沸点が高い。
 5. 分子量の小さい物質ほど気体状態では理想気体に近い。
- Ⅲ つぎの記述のうち、下線部が正しいものはどれか。
1. 水素の同位体として ^1H , ^2H , 酸素の同位体として ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O を考えると、水には 6種類 の分子が存在する。
 2. 石炭中に残る放射性同位体 ^{14}C (半減期は約 5700 年) の量は、17100 年前の 17% である。
 3. 放射性同位体 ^{14}C が β 線を放出すると ^{14}N に変わる。ただし、 β 線は中性子が陽子に変わるときに放出される電子である。
 4. 塩素の同位体 ^{35}Cl と ^{37}Cl の天然存在比はそれぞれ75%と25%であるから、塩素分子中 $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ の占める割合は約38%である。
 5. ^{37}Cl と ^{39}K の中性子数はともに20である。
- Ⅳ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. C_4H_8 で表される不飽和炭化水素には異性体が4つある。
 2. グリセリン中の1つの水酸基をアセチル化して得られる生成物には異性体が4つある。
 3. エチルメチルケトンにヨウ素の水酸化ナトリウム水溶液を反応させると、ヨードホルムとともにプロピオン酸ナトリウムが生成する。
 4. 硫酸を触媒にしてプロペンに水を付加させると、1-プロパノールが得られる。
 5. 塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液は熱に不安定なので、フェノールとのカップリング反応は氷冷下、酸性条件で行う。
- Ⅴ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. グルコース、ガラクトース、ラクトースはいずれも単糖類である。
 2. キサントプロテイン反応は、タンパク質に含まれるベンゼン環がニトロ化された結果おこる呈色反応である。
 3. タンパク質を水溶液にすると疎水コロイドになる。
 4. マルトースが水中で還元性を示すのは、アルデヒド基が生成するためである。
 5. タンパク質に水酸化ナトリウム水溶液を加えたのち、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると、紫色に呈色する。
- Ⅵ つぎの6種のイオンを含む水溶液がある。A～Eの操作を適当な順序で施し1種ずつイオンを沈殿として順次分離するとき、3番目と4番目に沈殿するイオン種はどれか。
1. Ag^+ 2. Cu^{2+} 3. Mg^{2+} 4. Pb^{2+} 5. Zn^{2+} 6. Al^{3+}
- A. 硫化水素を通す。
 - B. 硫化ナトリウム水溶液を加える。
 - C. 塩化ナトリウム水溶液を加える。
 - D. 煮沸した後、水酸化ナトリウム水溶液を加える。
 - E. 希硫酸を加える。
- Ⅶ 分子式 $\text{C}_m\text{H}_n\text{O}_2$ で示される鎖状エステルには、1対の光学異性体がある。このエステルを加水分解すると銀鏡反応を示す化合物が1つ生じた。このような条件を満足するエステルのうちで、分子量が最も小さいものの炭素数 m と水素数 n はいくつか。
- Ⅷ 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ で示される油脂(グリセリド)がある。この油脂1分子には炭素原子間の二重結合が4個存在する。炭素数 n はいくつか。ただし、構成する脂肪酸はすべて直鎖構造とする。

酢酸が水溶液中で電離平衡にあるとき、電離定数 K は次の式で与えられる。

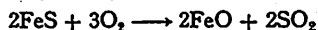
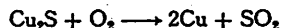
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

いま、 1.0 mol/l の酢酸の電離度 α が 4.0×10^{-3} であるとき、同じ温度における $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の酢酸水溶液中の水素イオン濃度はいくらか。次の解答形式に従って α および b を示せ。ただし、簡単のため $1 - \alpha \approx 1$ とし計算せよ。(答) $\alpha \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

10 ヨウ化カリウム 0.332 g に希硫酸中で二酸化マンガ 0.174 g を作用させたところヨウ素が生成した。反応終了後、ヨウ素のみを四塩化炭素 200 g で完全に抽出した。この抽出液の凝固点降下度はいくらか。小数点以下第2位を四捨五入して解答せよ。ただし、四塩化炭素のモル凝固点降下は $29.8 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、式量は $\text{KI} = 166$, $\text{MnO}_2 = 87$ とする。

11 水素と窒素の混合気体 (合わせて $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を反応させて生成したアンモニアを、 0.10 mol/l の硫酸 40.0 ml に吸収させた。この溶液を中和するのに 0.20 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 25.0 ml を要した。アンモニア吸収後残っている未反応の気体は 0°C , 1 atm で何 ml か。小数点以下第1位を四捨五入して解答せよ。

12 銅製錬では、マットとよばれる Cu_2S と FeS の混合熔融物に空気を吹き込み、 Cu_2S を銅に還元すると同時に、マット中の FeS をすべて FeO にする。その反応は次式で表される。



マットの重量組成が $\text{Cu}_2\text{S} = 50\%$, $\text{FeS} = 50\%$ であるとき、銅1トンを生産するのに要するマットの重量(A)は何トンか。また、上記2つの反応を同時に進行させて銅1トンを生産するのに要する空気の体積(B)は、 0°C , 1 atm でいくらか。なお、吹き込んだ空気中の酸素はすべて反応に使われるものとせよ。ただし、空気の体積組成は酸素20%, 窒素80%とし、各元素の原子量は $\text{Cu} = 64$, $\text{Fe} = 56$, $\text{S} = 32$, $\text{O} = 16$ とする。

(電子配置、硫黄の同素体と化合物)

1. Sの電子配置はK(2), L(8), M(6)。
2. 斜方硫黄も単斜硫黄も S_8 分子の集合体である。
3. 硫化銅ができる。 $\text{Cu} + \text{S} \longrightarrow \text{CuS}$ 4. 二酸化硫黄が生成する。 $\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$ 5. 亜硫酸 H_2SO_3 は弱酸である。

解答 1, 2

(理想気体、気体の平均速度、水素結合、沸点)

- 2 (研究) 1. 熱運動の激しさが減少するので、気体の体積が小さくなる。2. 平均速度は絶対温度の平方根に比例し、分子量の平方根に反比例する。 $\text{N}_2 = 28$, $\text{O}_2 = 32$ 3. 右図のような水素結合をつくる。
4. 沸点が低い。
5. 分子量が小さくても、極性の強い物質は分子間力が大きく、理想気体からずれる。

解答 2, 3

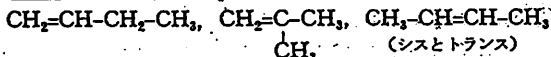
(同位体の存在比、放射性同位体)

- 3 (研究) 1. ^{16}O に $^1\text{H}_2\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{HO}$, $^2\text{H}_2\text{O}$ の3種があるので、 $3 \times 3 = 9$ (種類)
2. $17100 \div 5700 = 3$ だから、 $\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}$ になる。
 $100 \times \frac{1}{8} = 12.5(\%)$
3. β 線が放出されると、陽子数(=原子番号)が1つ増加し、質量数は変わらない。 $^{14}\text{C} \longrightarrow ^{14}\text{N}$
4. ^{35}Cl と ^{37}Cl の割合は、 $0.75 \times 0.25 \times 2 = 0.375$ で正しい。
5. 中性子数は ^{37}Cl が $37 - 17 = 20$, ^{39}K が $39 - 19 = 20$

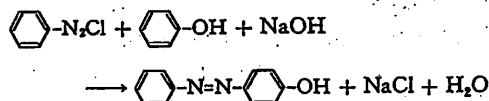
解答 4, 5

(異性体、ヨードホルム反応、水の付加、カップリング反応) 《雑》

(研究) 1. 下に示す4つの異性体があり、正しい。



2. $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, CH_2OH
 C^*HOH (1対の光学異性体あり) と CHOCOCH_3 の計3種
 CH_2OH
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$ と I_2 と NaOH の反応で、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COONa}$ と CHI_3 が生成するから正しい。
4. 主として2-プロパノールが得られる。
 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
5. フェノールとのカップリング反応は氷冷下、塩基性条件で行う。



解答 1, 3

(糖類とタンパク質)

- 5 (研究) 1. ラクトース(乳糖)は二糖類。
2. 正しい。3. 水に溶けるタンパク質は親水コロイドになる。4. マルトース(麦芽糖)は水中で環が開いて鎖状構造となり、アルデヒド基が生成する。正しい。
5. FeCl_3 水溶液で呈色するのはフェノール類である。

解答 2, 4

(陽イオンの沈殿反応)

- 6 (研究) A. H_2S で硫化物が沈殿するのは Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} である。
B. Na_2S では、Aのイオンに Zn^{2+} が加わる。
C. NaCl 水溶液で AgCl と PbCl_2 が沈殿し、Dでは Zn^{2+} と Al^{3+} 以外は沈殿が生じる。
E. H_2SO_4 水溶液で沈殿するのは Pb^{2+} だけだから、次の順序で分離すればよい。

〈前期日程〉 ◇ 第1類～第7類 ◇

〔試験日〕 2月26日 〔時間〕 90分

〔注意〕 Ⅰ～ⅦおよびⅧについては、1つあるいは2つの正解がある。正解の番号を数字で記せ。

Ⅰ 次の記述のうち、正しいものはどれか。

1. たがいに同位体である原子に含まれている電子の数は必ずしも等しくない。
2. Mg^{2+} と O^{2-} の電子配置はともに Ne の電子配置に等しい。
3. 第2および第3周期の元素では、原子番号が大きくなると原子半径も大きくなる。
4. He^+ と Na の最外殻電子の数は異なる。
5. Ar と K^+ の電子配置は同じであり、イオン化エネルギーはたがいに等しい。
6. Br と I の電気陰性度はたがいに等しい。

Ⅱ 次の記述のうち、誤っているものはどれか。

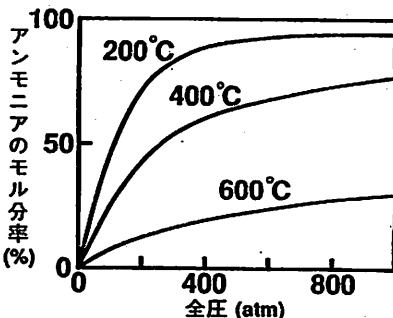
1. 硝酸ナトリウムに硫酸を加えて加熱すると硝酸が得られる。
2. 濃硝酸は発煙性の無色の液体である。
3. 濃硝酸は光や熱により分解されて二酸化窒素を発生する。
4. 濃硝酸は銀、銅、鉄、ニッケルをよく溶かす。
5. 濃硝酸に銅を溶解すると無色の一酸化窒素が発生する。

Ⅲ 次の記述のうち、正しいものはどれか。

1. 直径が 10^{-5} m 程度の粒子が液体に分散している状態をコロイドという。
2. コロイド粒子が沈殿しにくいのは、溶媒分子との反発力が原因である。
3. 正の電荷をもったコロイドを凝析させるには、 Cl^- イオンより SO_4^{2-} イオンの方が有効である。
4. コロイド粒子のブラウン運動は水分子が激しく熱運動をしているためにおこる。
5. チンダル現象は光によりコロイド粒子が発光するためにおこる。
6. 炭素数16個程度のセッケン分子はコロイドをつくらない。

Ⅳ 右の図は、各温度におけるアンモニアの生成反応 ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) が平衡に達したときのアンモニア分率 (%) と全圧の関係を示したものである。下の記述のうちから正しいものを選び。

1. アンモニアの生成反応は発熱反応である。
2. 温度が低いほどアンモニアの生成速度は大きい。
3. 系の全圧を上げると平衡はアンモニアが減少する方へ移動する。
4. 温度の上昇とともに、アンモニア生成反応の平衡定数は小さくなる。
5. 反応系に窒素を加えると平衡定数は小さくなる。



Ⅴ 次の記述のうち、ベンゼンに関しては正しく、シクロヘキサンに関しては誤っているものはどれか。

1. 分子内の炭素間の結合距離はすべて等しい。
2. 分子中の炭素原子はすべて同一平面上にある。
3. 2個の水素原子を塩素原子で置換した化合物には、3種以上の異性体がある。
4. 10g を完全燃焼するのに要する酸素の量は標準状態で 24.0l である。
5. 濃硫酸と濃硝酸の混合溶液を作用させると、ニトロ化合物が生じる。

Ⅵ 次の記述のうち、正しいものはどれか。

1. ポリエチレンテレフタレートは繊維としても樹脂としても使用できる。
2. ポリメタクリル酸メチルとポリビニルアルコールは、それぞれメタクリル酸メチル、ビニルアルコールを付加重合させて合成される。
3. フェノール樹脂や尿素樹脂は網目構造を有しているので、有機溶媒に溶けない。
4. ポリエチレン、加硫ゴム、尿素樹脂はいずれも軟かいフィルムに加工できる。
5. 臭素の四塩化炭素溶液にポリスチレンやスチレンを加えると、いずれも臭素の色が消失する。

Ⅶ 次の記述ア～エ中の金属 A～E は鉄、白金、亜鉛、銀、銅のいずれかである。

ア. A の塩の水溶液に B, C, D それぞれを浸すと、いずれの場合も表面に A が析出したが、E を浸しても A は析出しなかった。

イ. B と C を希硫酸に浸し導線をつなぐと、導線を通して C から B へ電流が流れた。

ウ. C を希硫酸に浸しても気体は発生しなかったが、C に D を希硫酸中で接触させると C の表面から気体が発生した。

エ. Bを浸したBの塩の水溶液と, Dを浸したDの塩の水溶液を素焼き板で仕切り, BとDを導線でつなぐと, Bは時間とともに質量が増加し, Dは逆に減少した。

問1. イオン化傾向の順として正しいものは次のうちどれか。

1. $B > D > C > A > E$ 2. $B > C > D > A > E$ 3. $C > D > B > A > E$
4. $D > B > C > A > E$ 5. $D > C > B > A > E$ 6. $E > A > B > C > D$
7. $E > A > B > D > C$ 8. $E > A > D > B > C$

問2. 鉄に対応するものは次のうちどれか。

1. A 2. B 3. C 4. D 5. E

8. あるマンガン酸化物中のマンガンの平均の酸化数 x を調べるためにつぎの実験を行った。この酸化物を, 過剰量の $a \text{ mol/l}$ のシュウ酸ナトリウム水溶液 $b \text{ ml}$ と希硫酸との混合溶液に溶解させたところ, 標準状態で $c \text{ ml}$ の二酸化炭素が発生し, マンガン濃度 $d \text{ mol/l}$ の溶液 $e \text{ ml}$ を得た。この溶液に $f \text{ mol/l}$ の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ, $g \text{ ml}$ でうすい赤紫色に変化した。

問A. 二酸化炭素の体積 $c(\text{ml})$ を与える式として正しいものはつぎのうちどれか。

1. 0.224 dex 2. $0.224 \text{ de}(x-1)$ 3. $0.224 \text{ de}(x-2)$ 4. 22.4 dex 5. $22.4 \text{ de}(x-1)$
6. $22.4 \text{ de}(x-2)$ 7. 22400 dex 8. $22400 \text{ de}(x-1)$ 9. $22400 \text{ de}(x-2)$

問B. マンガンの平均の酸化数 x を与える式として正しいものはつぎのうちどれか。

1. $2 + (2cd - ab)/(fg)$ 2. $2 + (2fg - cd)/(ab)$ 3. $2 + (2ab - fg)/(de)$
4. $2 + (cd - 5ab)/(fg)$ 5. $2 + (fg - 5cd)/(ab)$ 6. $2 + (ab - 5fg)/(de)$
7. $2 + (2cd - 5ab)/(fg)$ 8. $2 + (2fg - 5cd)/(ab)$ 9. $2 + (2ab - 5fg)/(de)$

9. 下に示す1~9中の5種類の陽イオンを含む酸性水溶液がある。これに硫化水素を吹き込むと黒色の沈殿Aが生じた。ろ液を煮沸し冷却した後, アンモニア水を加えていくと白色の沈殿Bが生じた。このろ液に希硫酸を加えると白色の沈殿Cが生じた。最後に得られたろ液には炎色反応は見られなかった。一方, 沈殿Bをアンモニア水中に入れると溶解し, 無色透明となった。沈殿Bと沈殿Cに含まれる陽イオンはそれぞれどれか。

1. K^+ 2. Ca^{2+} 3. Cu^{2+} 4. Fe^{2+} 5. Mg^{2+} 6. Pb^{2+} 7. Zn^{2+} 8. Al^{3+} 9. Fe^{3+}

10/11. 次の記述ア~オ中の化合物A~Iは, 下記の化合物1~9のいずれかである。Ⅲ, Ⅳの間に答えよ。

ア. Aを二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液で酸化するとBを生じる。

イ. B, C, D, E各1モルは完全燃焼によりいずれも3モルの水を生じる。

ウ. Dはフェーリング液を還元する。エ. Fは金属ナトリウムと反応しないが, Gは反応して水素を発生する。

オ. 加水分解により, HからはAとEが生成し, IからはEとGが生成する。

1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 3. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ 4. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 6. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 7. CH_3COCH_3 8. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
9. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$

10. 化合物AおよびCはどれか。

11. 次の記述のうち, 正しいものはどれか。

1. エタノールを濃硫酸と加熱するとエチレンまたはDとなる。
2. クメンを酸素と反応させ, ついで硫酸で処理するとBとフェノールができる。
3. EおよびGはいずれも炭酸水素ナトリウムと反応し二酸化炭素を発生する。
4. 触媒存在下, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ に水素を付加させるとAが生成する。
5. DおよびEは, Gの酸化反応により得ることができる。

12. 構造式 $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (R, R' はともにアルキル基) で表される炭素数6個からなる鎖状炭化水素のすべての異性体それぞれに水を加加させた。

問A. このとき何種類のアアルコールが得られるか。ただし, 光学異性体は考えないものとする。

問B. 得られたアルコールのうちヨードホルム反応を示すものは何個か。

13. 濃度未知の硫酸と塩酸の混合溶液がある。この 100 ml に 1.00 mol/l の塩化バリウム水溶液 15 ml を加えたところ, 沈殿 2.33 g が生じた。この沈殿を除いたろ液に 1.00 mol/l の硝酸銀水溶液 50 ml を加えると, 沈殿 5.02 g が生じた。最初の硫酸と塩酸の混合溶液 100 ml を中和するには, 1.00 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液が何 ml 必要か。小数点以下第1位を四捨五入して解答せよ。

ただし, 各元素の原子量は, $\text{Ag}=108, \text{Ba}=137, \text{Cl}=35.5, \text{S}=32, \text{O}=16$ とする。

14. 硫酸亜鉛を含む硫酸溶液中で, 陰極を亜鉛板, 陽極を白金板とし, 80 mA の一定電流で5時間電気分解を行った。このとき陰極では標準状態で XI の気体が発生し, 陰極の質量が 325 mg 増加した。また, 陽極では標準状態で YI の気体が発生した。陰極と陽極で発生した気体の体積比 ($\text{X}:\text{Y}$) を最も簡単な整数比で示せ。ただし, ファラデー定数は $9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とし, 亜鉛の原子量は 65 とする。

15. 27°C における非電解質Xの3%水溶液の密度は 1.04 g/cm^3 であり, その浸透圧は 2.12 atm であった。また, この溶液を濃縮して得たXの結晶の密度は 1.22 g/cm^3 であり, その単位格子の体積は $1.00 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ であ

った。ただし、気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l/mol} \cdot \text{K}$ 、アボガドロ数は 6.0×10^{23} とする。

問A Xの分子量として、最も近い値は次のうちどれか。

1. 95 2. 183 3. 252 4. 362 5. 443

問B 結晶の単位格子中には何個のX分子が含まれるか。

16 2-クロレゾールとアニリンの混合物7.26gをクロロホルムと十分量の希塩酸を用いて抽出し、クロロホルム層と水層を分離した。この水層から水を減圧下蒸発させて完全に除去したところ結晶が2.59g得られた。この混合物中の2-クロレゾールとアニリンのモル比を最も簡単な整数比で示せ。ただし、各元素の原子量は、 $\text{H}=1$, $\text{C}=12$, $\text{N}=14$, $\text{O}=16$, $\text{Cl}=35.5$ とする。

17/18 亜硫酸ナトリウムの酸化反応に関する⑩および⑪の問に答えよ。

17 次の1~6の水溶液(モル濃度一定)がある。これらのうち、一定量の亜硫酸ナトリウムを完全に酸化するのに必要な体積が最も大きいものと、最も小さいものはどれか。

1. ヨウ化カリウムの硫酸酸性水溶液 2. 硫酸鉄(II)の水溶液
3. 過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液 4. ニクロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液
5. シュウ酸ナトリウムの硫酸酸性水溶液 6. 過酸化水素水

18 濃度未知の亜硫酸ナトリウム水溶液の凝固点を測定したところ、 -0.66°C であった。この水溶液の濃度(mol/kg)はいくらか。四捨五入して有効数字2桁で解答せよ。また、この水溶液10g中の亜硫酸ナトリウムをすべて酸化するには、 0.030 mol/l のニクロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液が何ml必要か。小数点以下第1位を四捨五入して解答せよ。ただし、水のモル凝固点降下は 1.86 K である。

(電子配置、原子の性質)

- 1 [研究] 1. 同位体では陽子の数(=電子の数)が等しい。 3. 核の陽電荷数が増すので小さくなる。
4. 最外殻電子数はともに1である。 5. 核の陽電荷数が異なるからイオン化エネルギーは等しくない。
6. Brの方がIより陰性が高い。

解答 2

(硝酸の製法と性質)

- 2 [研究] 1. $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$
4. FeとNiは不動態をつくって溶けない。
5. 濃硝酸では赤褐色の NO_2 が発生する。

解答 4, 5

(コロイドの性質)

- 3 [研究] 1. コロイド粒子の直径は $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$ 程度で、液体に限らず、気体、固体に分散している状態もコロイドという。
6. セッケン分子は会合してコロイドをつくる。

解答 3, 4

(平衡移動の法則) (頻出)

- 4 [研究] 1. 温度が高くなるとアンモニアの生成率が小さくなっている。
5. 温度が一定なら平衡定数は不変である。

解答 1, 4

(ベンゼンの分子構造と性質)

- 5 [研究] シクロヘキサン C_6H_{12} は環状(平面ではない)の飽和炭化水素である。ベンゼン C_6H_6 (=78)の燃焼反応は、 $2\text{C}_6\text{H}_6 + 15\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

で、必要な O_2 の体積は、 $\frac{10}{78} \times \frac{15}{2} \times 22.4 = 21.5 (\text{l})$

解答 2, 5

(合成樹脂と合成繊維)

- 6 [研究] 線型の高分子は熱可塑性であり、樹脂としても繊維としても使用できる。フェノール樹脂や尿素樹脂は三次元の網目構造を有する熱硬化性樹脂で、有機溶媒に溶けない。ビニルアルコールは不安定で、ステレ

ン $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ である。

解答 1, 3

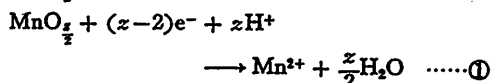
(イオン化傾向、電池)

- 7 [研究] 問1 イオン化傾向の大小の順は、AよりB, C, D>A>E, イよりB>C, ウよりD>C, エよりD>Bとわかるので、 $\text{D}>\text{B}>\text{C}>\text{A}>\text{E}$ となる。
問2 イオン化傾向の順は、 $\text{Zn}>\text{Fe}>\text{Cu}>\text{Ag}>\text{Pt}$

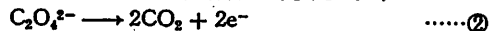
解答 問1...4 問2...2

(酸化数、酸化還元反応) (雑)

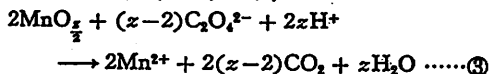
- 8 [研究] 問A 酸化物中のOの酸化数は-2だから、 MnO_x となり、その酸化作用の半反応式は、



シュウ酸イオンの還元作用の半反応式は、



①式 $\times 2$ +②式 $\times (x-2)$ より、

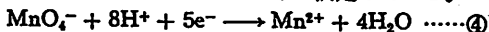


Mn^{2+} と CO_2 の物質量の比は、 $2:2(x-2)$ なので、

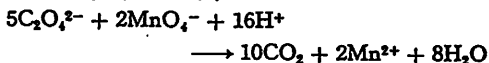
$$d \times \frac{e}{1000} \times (x-2) = \frac{c}{22.4 \times 10^3}$$

$$\therefore c = 22.4 de(x-2)$$

問B 過剰の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ を KMnO_4 で滴定している。



②式 $\times 5$ +④式 $\times 2$ より、



よって、 $a \times \frac{b}{1000} - d \times \frac{e}{1000} \times \frac{x-2}{2}$

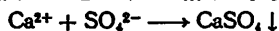
$$= f \times \frac{g}{1000} \times \frac{5}{2} \quad \therefore x-2 = \frac{2ab-5fg}{de}$$

解答 問A...6 問B...9

(陽イオンの反応)

- 9 [研究] H_2S により黒色の沈殿 CuS と PbS が生じ、 H_2S を追い出してから NH_3 水を加えると白色の沈

殿 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生じる。この沈殿 B は過剰の NH_3 水中で錯イオンをつかって溶ける。沈殿 C の生成反応は、



陽イオンは 5 種類あるから、最後のろ液には K^+ か Mg^{2+} が含まれているが、炎色反応が見られなかったので Mg^{2+} である。

解答 沈殿 B...7 沈殿 C...2

(アルコールの誘導体)

10 **研究** ア、イ、ウから、D は 6 のアルデヒド、B は 7 のケトン(アセトン)、A は 3 の第二級アルコールと推定される。以下、C は 4、E は 2、H は 9、I は 5 と決定され、1 と 8 が残る。これはエの反応により、F がエーテルの 8 で、G はアルコールの 1 と区別される。

解答 化合物 A...3 化合物 C...4

(鎖式化合物の反応)

11 **研究** 2. クメン法によるフェノールとアセトンの製法。3. E は 2 のカルボン酸で、 CO_2 を発生。



G の(第一級)アルコールは反応しない。

解答 2, 5

(アルケンへの水の付加, 異性体) 《難》

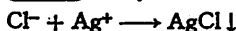
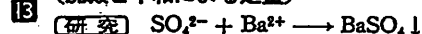
12 **研究** 問 A $\text{CH}_3\text{-CH=CH-C}_2\text{H}_5$ への水の付加で $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ と $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$ の 2 種が得られる。 C_5H_{10} の炭素骨格には -C-C-C- と -C-C-C-C- の 2 つがあるので計 4 種となる。 C-C-C-C-C-C からは、 $\text{C-C-C}(\text{OH})\text{-C-C-C}$ の 1 種のみで、これは上記 4 種のうちの 1 つと一致する。

問 B $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{-}$ 構造をもつ物質がヨードホルム反応を行うので、 C-C-C-C-C-C と C-C-C-C-C-C の 2 個。



解答 問 A...4 種類 問 B...2 個

(沈殿と中和による定量)



$\text{BaSO}_4=233$, $\text{AgCl}=143.5$ だから、溶液 100 ml 中の H_2SO_4 は 0.01 mol。AgCl の沈殿は、加えた BaCl_2 溶液からも生じるので、HCl は、

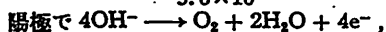
$$\frac{5.02}{143.5} - 1.00 \times \frac{15}{1000} \times 2 \div 0.005(\text{mol})$$

$$0.01 \times 2 + 0.005 = 1.00 \times \frac{x}{1000} \quad \therefore x=25(\text{ml})$$

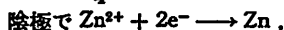
解答 25 ml

(電気分解, ファラデーの法則)

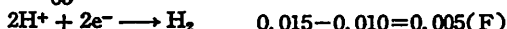
$$\text{14} \quad \text{研究} \quad \frac{0.080 \times 5 \times 60 \times 60}{9.6 \times 10^4} = 0.015(\text{F})$$



$$Y = \frac{22.4}{4} \times 0.015 = 0.084(\text{l})$$



$$\frac{0.325}{65} \times 2 = 0.010(\text{F})$$



$$X = \frac{22.4}{2} \times 0.005 = 0.056(\text{l})$$

$$\therefore X:Y = 0.056:0.084 = 2:3$$

解答 $X:Y = 2:3$

(浸透圧, 結晶の単位格子と密度)

$$\text{15} \quad \text{研究} \quad \text{問 A} \quad \pi = CRT \text{ より,} \\ 2.12 = C \times 0.082 \times (273 + 27) \\ \therefore C = 8.62 \times 10^{-2}(\text{mol/l})$$

この溶液 1 l をとると、

$$\frac{M \times 8.62 \times 10^{-2}}{1040} \times 100 = 3(\%) \quad \therefore M \div 362$$

問 B 単位格子の密度について次式が成り立つ。

$$\frac{\frac{362(\text{g})}{6.0 \times 10^{23}(\text{個})} \times x(\text{個})}{1.00 \times 10^{-21}(\text{cm}^3)} = 1.22(\text{g/cm}^3) \\ \therefore x \div 2(\text{個})$$

解答 問 A...4 問 B...2 個

(有機混合物の分離)

16 **研究** アニリンは塩酸アニリンとなって水層に移る。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2=93$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}=129.5$ だから、混合物中のアニリンは、

$$2.59 \times \frac{93}{129.5} = 1.86(\text{g})$$

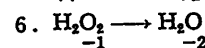
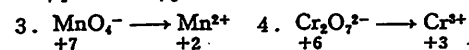
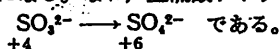
よって、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}(=108)$ とのモル数の比は、

$$\frac{7.26 - 1.86}{108} : \frac{1.86}{93} = 5:2$$

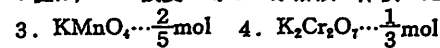
解答 5:2

(酸化剤と還元剤) 《難》

17 **研究** 1, 2, 5 の水溶液には酸化作用がない。酸化剤中の原子の酸化数の変化を、数字で示すと次のようになる。なお、亜硫酸ナトリウムの還元作用は、



酸化数の減少分と増加分は等しいので、 SO_3^{2-} 1 mol の酸化に必要な各酸化剤の物質量は次のようになる。この値は、モル濃度が等しい水溶液の体積に比例する。



解答 最大...6 最小...4

(凝固点降下, 酸化還元滴定)

18 **研究** $\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ とほぼ完全に電離している。 $\Delta T = K \times m$ より、

$$0.66 = 1.86 \times 3x \quad \therefore x \div 0.118(\text{mol/kg})$$

水溶液 10 g 中の Na_2SO_3 は、 $0.118 \times \frac{10}{1000}(\text{mol})$ と近似してよい。前問の 4 から、

$$0.118 \times \frac{10}{1000} \times \frac{1}{3} = 0.039 \times \frac{y}{1000} \\ \therefore y \div 13.1(\text{ml})$$

解答 0.12 mol/kg, 13 ml

▶ 可否のポイント 正誤問題が比較的やさしく、選択問題と計算問題がやや難しい。今年の題は相当な難問であった。正誤問題でも正解が 1 つあるいは 2 つあるから正確な知識が要求される。12 題出来れば合格圏内といえよう。
▶ 傾向と対策 例年 18 問で、92 年と 93 年は選択式が 13 問、94 年は 12 問であった。出題範囲が広くて程度が高く、思考力を要する新傾向の難問がよく出る。今年は特に酸化還元反応に関する問題が目立った。(斎・小)

94年度 後期日程

＜後期日程＞ ◇ 第1・2・3・7類 ◇

〔試験日〕 3月12日 〔時間〕 60分

〔注意〕 ■～■および■と■については、1つあるいは2つの正解(■では2つと指定)がある。

1 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. ナトリウム原子は周期表1A族に属し、N殻に最外殻電子を1個もっている。
2. ナトリウム原子のイオン化エネルギーはアルカリ金属の中で2番目に小さい。
3. ナトリウムの単体は銀白色をしており、軽くて軟かい金属である。
4. ナトリウムの単体は酸化性が強いので、室温でもすみやかに酸化物に変化する。
5. ナトリウム金属は塩化ナトリウムを融解して、電気分解することにより得られる。
6. ナトリウムの炎色反応の色は単体と化合物では異なる。

2 過マンガン酸カリウム水溶液Aの濃度はシュウ酸ナトリウム水溶液Bを標準溶液として滴定法で決定することができ。滴定実験に関するつぎの記述において、下線を引いた部分のうち不適当なもの2つを答えよ。

この滴定原理は、(1) 酸化還元反応に基づき、シュウ酸ナトリウム1 molが過マンガン酸カリウム (2) 0.4 molとちょうど反応することにある。そこで、シュウ酸ナトリウム結晶0.02000 molを秤り取り、水に溶解した後、(3) メスシリンダーを用いて正確に200 mlまで希釈した。濃度未知の溶液Aを (4) ビュレットに入れて準備し、ビーカーには20 ml用の (5) ホールピペットを用いて標準溶液Bを量り取り、さらに酸性溶液とするために適量の (6) 希硝酸を加えた。ビーカー内に溶液Aを少しずつ加えたところ、25.00 mlで過不足なく反応が完了した。この反応の完了点は (7) 過マンガン酸イオンがわずかに過剰になったときその赤紫色が残ることから判断した。滴定の結果から、溶液Aの濃度は2.000 mol/lであることが判明した。

3 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. α -グルコースの不斉炭素は5個である。
2. ニトロセルロースとニトログリセリンはいずれも硝酸エステルである。
3. スクロース(ショ糖)には2つの6員環がある。
4. 多糖類にはフェーリング液を還元するものがない。
5. アミノ酸は双性イオン構造をもっているが、ジペプチドはもたない。
6. タンパク質のビュレット反応は、塩酸を加えたのち硫酸銅(II)水溶液を作用させて行う。

4 10 lの容器に300℃で4.7 atmのアンモニアが入っている。これを窒素と水素に一部分解したところ同温、同体積で全圧が7.0 atmになった。この混合気体を室温で十分な量の希薄な塩酸に通し、アンモニアをすべて吸収させたときの発熱量はいくらか。ただし、アンモニアと塩化水素の水に対する溶解熱は、それぞれ8 kcal/mol, 17 kcal/mol, またアンモニア水と塩酸の中和熱は12 kcal/molとする。

5 格子定数 6.0×10^{-8} cmの体心立方格子からなる単体金属結晶がある。0.30 gのこの結晶を加熱して、1 lの容器中で気体にした。1000 Kでは何気圧になるか。ただし、この金属の密度は 2.0 g/cm^3 、アボガドロ数は 6.0×10^{23} 、気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とし、気体は理想気体としてふるまうものとする。小数点以下第3位を四捨五入して解答せよ。

6 酢酸の電離平衡に関するつぎの2つの間に答えよ。

問A 0.1 mol/lの酢酸の電離度を測定したところ、0.01であった。酢酸の電離定数を下の形式で表わしたとき、 α はいくらか。 $10^{-\alpha} \text{ mol/l}$

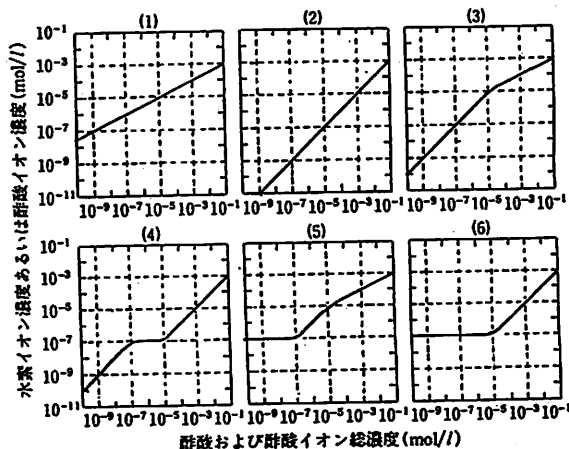
問B 右の図1～6は、酢酸および酢酸イオンの総濃度に対する水素イオン濃度 b あるいは酢酸イオン濃度 c の関係を示したものである。それぞれの関係を最もよく表わしている図の組合せ(b の関係を示す図の番号、 c の関係を示す図の番号)として正しいものはつぎのうちどれか。

1. (1, 1) 2. (1, 3) 3. (2, 2)
4. (2, 4) 5. (3, 3) 6. (5, 1)
7. (5, 3) 8. (6, 2) 9. (6, 4)

7 KNO_3 , AgNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ すべてを0.01 mol/lずつ含む1 lの溶液について、つぎの操作ア～エを順次行った。

ア. 溶液に希塩酸を加え、生じた沈殿をろ過し、沈殿Aとろ液Bを得た。

イ. ろ液Bを $\text{pH}=6$ の塩酸酸性にして硫化水素を通じたところ沈殿が生じ、ろ別して沈殿Cとろ液Dを得た。



ウ。ろ液Dを塩化アンモニウムとアンモニア水でアルカリ性にし硫化水素を通じたところ沈殿が生じ、ろ別して沈殿Eとろ液Fを得た。

エ。ろ液Fを煮沸して硫化水素を除き、アンモニア水でアルカリ性にし、炭酸アンモニウム水溶液を過剰に加えたところ、沈殿Gが生じた。

問I 沈殿A, C, Eにはそれぞれ何種類の陽イオンが含まれているか。

問II 沈殿Gを濃硫酸中に加えたときに発生する気体の体積(標準状態)はつぎのうちどれか。

1. 22400 ml 2. 44800 ml 3. 67200 ml 4. 224 ml 5. 448 ml
6. 672 ml 7. 0.224 ml 8. 0.448 ml 9. 0.672 ml

8 スチレン(分子量104) 10.4 g から合成した樹脂を濃硫酸でスルホン化した。得られた樹脂のすべてを水にけん濁し、0.50 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、140 ml を必要とした。樹脂中のベンゼン環の何%がスルホン化されたか。

つぎに、この樹脂をすべてガラス管につめ、操作(a), (b)を順次行つた。(a)多量の希塩酸を通し、続いて多量の水を通した。(b) 0.20 mol/l の塩化カリウム水溶液 20 ml を通した後、完全に水洗した。操作(b)で得た流出液全部を中和するのに 0.050 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液は何 ml 必要か。小数点以下第1位を四捨五入せよ。

9/10 つぎの記述ア～オ中の化合物A～Iは、下記の化合物1～9のいずれかである。■および□の間に答えよ。

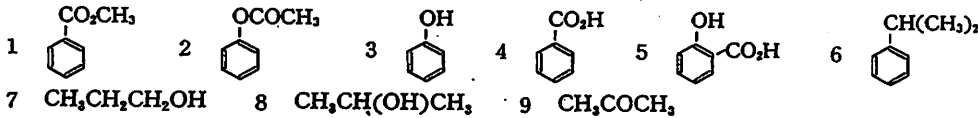
ア。A, Bいずれも水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱するとけん化される。

イ。C, Dいずれも二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液で酸化される。

ウ。Gを空気酸化した後、硫酸で処理するとHとIが生成する。

エ。Iのナトリウム塩を二酸化炭素と加圧下で反応させた後、酸性にするとEが生成する。

オ。Hを触媒存在下で水素と反応させるとCが生成する。



9 化合物D, Eはどれか。番号で答えよ。

10 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. FはA, Bいずれからでも、酸を用いる加水分解によって生成する。
2. EとIはいずれも塩化鉄(III)の水溶液を加えると呈色する。
3. AとBを酸を用いて加水分解したとき生成する4種の化合物は、すべて金属ナトリウムと反応して水素を発生する。
4. FとIは、メタノールと少量の濃硫酸を用いて加熱すると、いずれもエステルを生成する。

11/12 水素とヨウ素からヨウ化水素が生成する気体の可逆反応に関する■および□の間に答えよ。

11 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。ただし、水素、ヨウ素、およびヨウ化水素の結合エネルギーは、それぞれ 104.2, 36.1, および 71.4 kcal/mol である。

1. ヨウ化水素を生成する正反応の活性化エネルギーは、その逆反応の活性化エネルギーよりも大きい。
2. 3 mmol/l の水素と 2 mmol/l のヨウ素の正反応の反応速度は、4 mmol/l の水素と 1 mmol/l のヨウ素のそれよりも大きい。
3. 平衡状態を保ちながら温度を上げると、正反応の反応速度は小さくなるが、逆反応の反応速度は大きくなる。
4. 平衡状態を保ちながら一定温度で水素濃度を増すと、正反応の反応速度は大きくなるが、逆反応の反応速度は小さくなる。
5. 触媒を加えて正反応の活性化エネルギーを低下させると、平衡に達するまでの時間は短くなるが、平衡状態でのヨウ化水素の濃度は変わらない。

12 1 l の2つの容器を用いて、つぎの2つの実験を同一温度で行つた。まず、10.0 mmol のヨウ化水素を容器に入れ、平衡状態にするとヨウ化水素は 8.0 mmol に減少した。一方、10.0 mmol の水素と 10.0 mmol のヨウ素をもう一つの容器に入れ平衡状態とした。このとき生成したヨウ化水素は何 mmol か。小数点以下第1位を四捨五入して解答せよ。

(Na の性質と周期表) <基本的>

解答 3, 5

(酸化還元滴定の実験)

研究 (6) 希硝酸は酸化作用が強いのでシュウオンと反応する恐れがあるから希硫酸を使う。

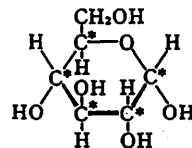
3, 6

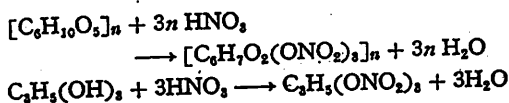
(糖類, アミノ酸, タンパク質)

研究 1. α -グルコース

(右図)は5個の不斉炭素原子 C^* をもっている。

2. セルロースもグリセリンも一種のアルコールであり、次のように硝酸エステルをつくる。



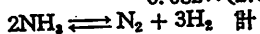


5. ジペプチドは右図の R H O R' ような双性イオン構造を $-OOC-CH-N-C-CH-NH_3^+$ 持っている。

解答 1, 2

4 (気体の平衡, 溶解熱と中和熱)

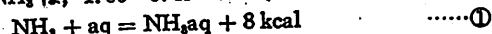
研究 $n = \frac{4.7 \times 10}{0.082 \times (273 + 300)} \approx 1.00 \text{ (mol)}$



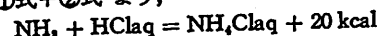
$$1-x \quad \frac{x}{2} \quad \frac{3}{2}x \quad 1+x$$

$$\frac{1+x}{1} = \frac{7.0}{4.7} \quad \therefore x \approx 0.49 \text{ (mol)}$$

$$NH_3 \text{ は, } 1.00 - 0.49 = 0.51 \text{ (mol)}$$



①式+②式より,



$$0.51 \times 20 = 10.2 \text{ (kcal)}$$

解答 10 kcal

(単位格子, 状態方程式) (頻出)

研究 $\frac{M(g)}{6.0 \times 10^{23}} \times 2 = \frac{6.0 \times 10^{-23}}{(6.0 \times 10^{-23})^2} = 2.0 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

$$\therefore M \approx 130$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.30}{130} \times 0.082 \times 1000 \approx 0.189 \text{ (atm)}$$

解答 0.19 atm

(弱酸の電離平衡, 水のイオン積) 《雑》

6 研究 問A CH_3COOH



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(0.1 \times 0.01)^2}{0.1(1-0.01)}$$

1-0.01 $\approx$ 1と近似できるから, $K_a \approx 1 \times 10^{-5} \text{ (mol/l)}$

問B 酢酸および酢酸イオンの総濃度を $C \text{ mol/l}$ として, C が 10^{-3} mol/l あたりまでは, 問Aと同様に,

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \sqrt{CK_a}$$

と近似してよく, $b=c=10^{-4} \text{ (mol/l)}$ となる。しかし, $C=10^{-3} \text{ mol/l}$ では, $b=c=x$ において, 電離定数より,

$$\frac{x^2}{10^{-3}-x} = 10^{-5}$$

$$x^2 + 10^{-5}x - 10^{-8} = 0 \quad \therefore x \approx 0.6 \times 10^{-5} \text{ (mol/l)}$$

酢酸が非常に希薄になると, $[H^+]$ は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ に, $[CH_3COO^-]$ は酢酸の総濃度にほとんど等しくなる。

よって, b のグラフは(5), c のグラフは(3)となる。

解答 問A...5 問B...7

7 (陽イオンの系統分析, CO_2 の体積)

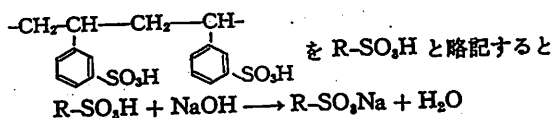
研究 沈殿Aは $AgCl$ と $PbCl_2$ で, 沈殿Cは CuS と CdS である。沈殿Eは ZnS , NiS , FeS で, 沈殿Gは $CaCO_3$ と $BaCO_3$ で, 最後のろ液には K^+ が含まれる。問II $CaCO_3$ と $BaCO_3$ が 0.01 mol ずつ沈殿するので, CO_2 が計 0.02 mol 発生する。

$$22.4 \times 10^3 \times 0.02 = 448 \text{ (ml)}$$

解答 問I A...2 C...2 E...3 問II...5

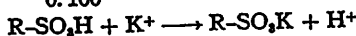
8 (陽イオン交換樹脂, 中和滴定) 《雑》

研究 この陽イオン交換樹脂



ベンゼン環が全部反応すると, $\frac{10.4}{104} = 0.100 \text{ (mol)}$ から $R-SO_3H$ が 0.1 mol 生成するので,

$$\frac{0.50 \times \frac{140}{1000}}{0.100} \times 100 = 70 \text{ (\%)}$$



$$0.20 \times \frac{20}{1000} = 0.050 \times \frac{x}{1000} \quad \therefore x = 80 \text{ (ml)}$$

解答 70%, 80 ml

9 (芳香族化合物と脂肪族化合物)

研究 アよりAとBは1か2, イよりCとDは7か8と推定され, ウとオよりGは6のクメン, Hは9のアセトン, Iは3のフェノール, エよりEは5のサリチル酸と決定する。なお, オからCは8の2-プロパノールで, Dは7の1-プロパノールとわかる。

解答 D...7, E...5

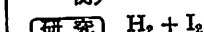
(有機化合物の反応)

10 研究 1. 加水分解により, A, Bのうちいずれか一方から C_6H_5COOH と CH_3OH , 他方から C_6H_5OH と CH_3COOH が生成する。共通な生成物はないので, この記述は誤りである。

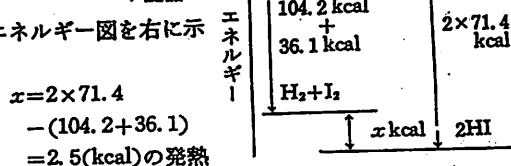
4. Fは4の安息香酸であり, メタノールとエステルをつくる。しかし, フェノールはエステルを生成しない。

解答 2, 3

II (結合エネルギーと活性化エネルギー, 反応速度と平衡)



のエネルギー図を右に示す。



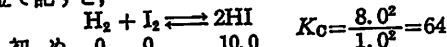
2. 正反応の反応速度は $v = k[H_2][I_2]$ で表される。

$$3 \times 2 > 4 \times 1 \quad \text{だから正しい。}$$

解答 2, 5

(平衡定数)

12 研究 各物質の濃度をミリモル/l (mmol/l) の単位で記すと,



初め 0 0 10.0

平衡時 1.0 1.0 8.0

H_2 と I_2 から出発して HI が $x \text{ mmol/l}$ になったとすると,

$$\frac{x^2}{(10.0 - 0.5x)^2} = 64 \quad \therefore x = 16.0 \text{ (mmol/l)}$$

解答 16 mmol

▶合否のポイント 選択式の問題では前期と同様に, 各選択肢に間違えて答えやすい誤答が含まれており, 正確な知識と理解が要求されている。12題中8~9題以上出来るかどうか合否のポイントになるだろう。

▶傾向と対策 数値で答える設問が4題半で, 昨年の後期よりも少なくなり, その分だけ計算が少なくなった。難易の程度は昨年の後期, および今年の前期とほぼ同じである。出題範囲が広く, 考察力が試される。 (斎・三)