

# 東京工業大学

《前期日程》 ◇ 第1類～第7類 ◇

**95年度前期日程**

(試験日) 2月26日 (時間) 90分

(注意) 問題①～④および問題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。

- ① つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 標準状態における $^4\text{He}$ と $^3\text{He}$ の密度は等しい。
  2.  $\text{Cl}^-$ は $\text{K}^+$ より大きいイオンである。
  3.  $\text{K}^+$ は $\text{Rb}^+$ より大きいイオンである。
  4.  $\text{Fe}^{3+}$ は $\text{Fe}^{2+}$ より大きいイオンである。
  5. H原子はLi原子より陽イオンになりやすい。
  6. F原子はO原子より陰イオンになりやすい。
- ② 水溶液中での酸化還元反応に関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 二酸化硫黄は硫化水素、過酸化水素のいずれに対しても還元剤として働く。
  2. 過酸化水素は硫酸酸性下で過マンガン酸カリウムに対し酸化剤として働く。
  3. 希硫酸中の水素イオンは銅、鉄、亜鉛のすべてに対し酸化剤として働く。
  4. 銀イオンは鉛に対し酸化剤として働き、銀は鉛(II)イオンに対し還元剤として働く。
  5. 塩素、臭素はいずれもヨウ化物イオンに対し酸化剤として働く。
- ③ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. ナフトールには2つの構造異性体が存在する。
  2. 臭素の四塩化炭素溶液にベンゼンを加えると褐色の色が消える。
  3. アニリンはエーテル、希塩酸、水酸化ナトリウム水溶液のいずれにもよく溶ける。
  4. アニリンを希塩酸の存在下、亜硝酸ナトリウムと反応させると、三重結合をもつ塩が得られる。
  5. サリチル酸水溶液に同じモル数の水酸化ナトリウムを加えると、そのフェノール性水酸基の水素がナトリウムによって置換される。
- ④ 水溶液に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. 水にブドウ糖を溶かすと、水の蒸気圧は減少する。
  2. 水に溶ける酸素のモル数は、その分圧に比例する。
  3. 電解質を水に溶かすと発熱する。
  4. 水の電離度は温度が上がると大きくなる。
  5. 疎水コロイド粒子が沈殿しないのは、同種の電荷を帯び互いに反発するためである。
- ⑤ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. 塩化ナトリウムの飽和水溶液にアンモニアを吸収させ、二酸化炭素をふきこむと炭酸ナトリウムが生じる。
  2. アルミニウムと酸化鉄(III)の粉末を混合して点火すると、激しく反応して鉄が遊離する。
  3. 酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加え、おだやかに熱すると塩素ガスが発生する。
  4. 二酸化ケイ素を炭酸ナトリウムと混合して加熱すると、融解してケイ酸ナトリウムが生じる。
  5. 酸化カルシウムと炭素を混ぜて強熱すると炭化カルシウムが生じる。
- ⑥ つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. ホウ素とアルミニウムはともに両性水酸化物をつくる。
  2. アルミニウムとケイ素はともに両性酸化物をつくる。
  3. 水酸化マグネシウムの水溶液は、同じモル濃度の水酸化ナトリウム水溶液より高い水酸化物イオン濃度を示す。
  4. 水酸化カルシウムの水溶液は、同じモル濃度の水酸化マグネシウム水溶液より高い水酸化物イオン濃度を示す。
  5. 水酸化亜鉛は2価の酸としても2価の塩基としても働く。
  6. 水酸化アルミニウムは3価の酸としても3価の塩基としても働く。
- ⑦ つぎの記述のうち、下線部が正しいものはどれか。
1. 反応  $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2 - 13.7\text{kcal}$  の平衡定数は、高温ほど大きくなる。
  2. 反応  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 22.0\text{kcal}$  が、温度および体積一定の容器内で平衡状態にある。これにヘリウムを加えると反応は右に進み、平衡が移動する。
  3. 反応  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO} - 43.2\text{kcal}$  が平衡状態にあるとき、温度一定の下で容器の体積を小さくすると反応は左に進み、平衡が移動する。
  4. 反応  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + 32.6\text{kcal}$  の平衡定数は、触媒の有無によって変化する。

5. 酢酸水溶液中の酢酸の電離度は、濃度を増加させると減少する。

8 水溶液1～5には、それぞれつぎの2種類の陽イオンのいずれか一方が溶解している。下のア～カの方法により、どちらのイオンが溶解しているかを判別したい。3つ以上の方法が有効である水溶液はどれか。番号で答えよ。

ア. 溶液の色をみる。イ. アンモニア水を少量加えて、できた沈殿の色をみる。ウ. アンモニア水を少量加えて沈殿を生じさせ、その後過剰に加えて溶解するかどうかをみる。

エ. 塩酸を加え、沈殿が生じるかどうかをみる。

オ. アルカリ性で硫化水素を通じ、生じた沈殿の色をみる。

カ. 炎色反応で色をみる。

| 水溶液 | イオン種                             |
|-----|----------------------------------|
| 1   | $\text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}$    |
| 2   | $\text{Cu}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ |
| 3   | $\text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}$ |
| 4   | $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+}$    |
| 5   | $\text{Pb}^{2+}, \text{Ag}^+$    |

9 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 麦芽糖をマルターゼで加水分解すると、果糖が生成する。

2. デンプン水溶液はフェーリング液を還元しないが、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液によって青色または青紫色に着色する。

3. タンパク質を構成するすべてのアミノ酸は不斉炭素原子をもっている。

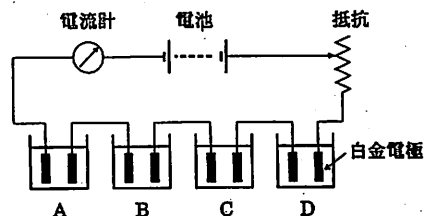
4. ジペプチド水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えたのち、硫酸銅水溶液を加えると赤紫色を呈する。

5. 無水酢酸を用いてセルロースをアセチル化すると、酢酸セルロースと酢酸が生成する。

10 標準状態で22.4lの水素とメタンからなる混合ガスを完全に燃焼させたところ、水21.6gが生成した。この燃焼で発生した熱量は何kcalか。小数点以下第1位を四捨五入せよ。ただし、燃焼で生成する水はすべて液体になるものとし、各物質の生成熱(kcal/mol)はそれぞれメタン18、二酸化炭素94、水(液体)68とする。

11 酢酸ビニル(分子量86)の付加重合体5.00gを有機溶媒に溶かして50mlにした溶液の浸透圧は27℃で0.00572atmであった。この重合体8.60gを水酸化ナトリウムでけん化したところ、0.0900molの水酸化ナトリウムが消費された。この生成物をさらにホルムアルデヒドと反応させたところ、0.0200molのホルムアルデヒドが消費された。最終的に得られた重合体1分子につき平均何個のヒドロキシル基が存在するか。解答形式にしたがって答えよ。ただし、気体定数は0.082atm・l/(mol・K)とする。  × 10<sup>3</sup>個

12 右の図のように、A、B、C、Dの電解槽にそれぞれ1mol/lの塩化銅(II)水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、硫酸アルミニウム水溶液、硝酸銀水溶液を入れ、各電解槽に2本の白金電極を浸し、直列につないだ。これに0.50Aの電流を3.86時間流し電解を行った。以下の問いに答えよ。ただし、ファラデー定数は96500C/molとする。



A: 塩化銅(II)水溶液, B: 水酸化ナトリウム水溶液  
C: 硫酸アルミニウム水溶液, D: 硝酸銀水溶液

問I. 電解槽Aの陰極に析出した銅のモル数はつぎのうちどれか。

- 0.009mol
- 0.018mol
- 0.036mol
- 0.072mol
- 0.090mol
- 0.180mol
- 0.360mol
- 0.720mol

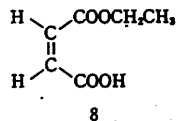
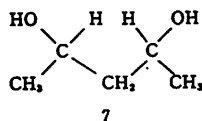
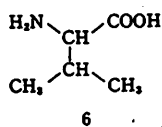
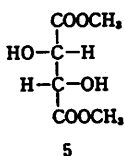
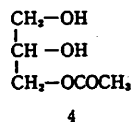
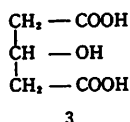
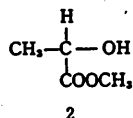
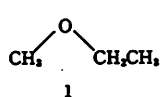
問II. 電解槽A、B、C、Dの電極から発生した気体のモル数(両極から発生する場合はそれらの和)を、それぞれ $X_A$ 、 $X_B$ 、 $X_C$ 、 $X_D$ とする。これらの比( $X_A : X_B : X_C : X_D$ )として正しいものはつぎのうちどれか。ただし、発生する気体は水に溶けないものとして計算せよ。

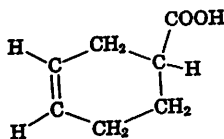
- (1 : 1 : 1 : 2)
- (1 : 2 : 1 : 1)
- (1 : 2 : 2 : 1)
- (1 : 3 : 3 : 1)
- (2 : 1 : 1 : 1)
- (2 : 3 : 1 : 1)
- (2 : 3 : 3 : 1)
- (3 : 1 : 1 : 2)
- (3 : 2 : 1 : 2)

13 下に示す化合物1～14について、つぎの問いに答えよ。

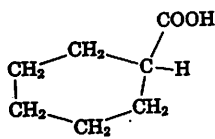
問A. 不斉炭素原子を含んでいるものはいくつあるか。

問B. 不斉炭素原子を2個以上含んでいるものはいくつあるか。

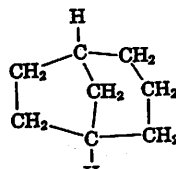




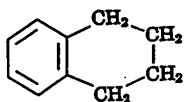
9



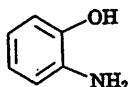
10



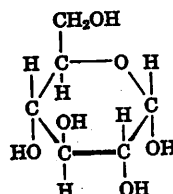
11



12



13



14

14/15 アルゴンに関する14および15の問いに答えよ。

14 アルゴンは $-269^{\circ}\text{C}$ で結晶として存在し、その結晶は1辺 $0.53\text{nm}$ の面心立方格子をもつ。アボガドロ数は $6.0 \times 10^{23}$ 、気体定数は $0.082\text{atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

問A. アルゴン分子を剛体球とみなしたとき、その直径として最も近いものはどれか。番号で答えよ。

1.  $0.14\text{nm}$     2.  $0.18\text{nm}$     3.  $0.23\text{nm}$     4.  $0.27\text{nm}$     5.  $0.32\text{nm}$     6.  $0.37\text{nm}$   
7.  $0.41\text{nm}$     8.  $0.46\text{nm}$     9.  $0.53\text{nm}$

問B. 結晶を加熱し、 $27^{\circ}\text{C}$ 、 $3\text{atm}$ の気体を得た。この気体の全体積に対するアルゴン分子自身の占める体積の比率として、最も近いものはどれか。番号で答えよ。

1.  $2 \times 10^{-2}$     2.  $7 \times 10^{-2}$     3.  $2 \times 10^{-3}$     4.  $7 \times 10^{-3}$     5.  $2 \times 10^{-4}$     6.  $7 \times 10^{-4}$

つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

- 15  
1. アルゴンのイオン化エネルギーはネオンより小さい。  
2. アルゴンは空気より重い。  
3. アルゴンはクリプトンより沸点が低い。  
4. アルゴンはアンモニアより理想気体に近い。  
5.  $^{40}\text{Ar}$ の中性子数は18である。  
6. 気体アルゴン分子の運動エネルギーは、ある温度、ある瞬間では、どの分子についても同じである。

16 →新傾向 タンパク質を構成する、ある $\alpha$ -アミノ酸を無水酢酸と反応させて得た化合物の分子量は189であった。また、同じアミノ酸とエタノールを、酸を触媒として反応させて得た化合物の分子量は203であった。このアミノ酸の分子式における炭素と水素の数はそれぞれいくらか。

17  $0.1000\text{mol/l}$ の1価の酸の水溶液 $100.0\text{ml}$ に、 $\text{pH}$ が3.0となるまで $0.1000\text{mol/l}$ の水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ $50.0\text{ml}$ を要し、溶液の体積は $150.0\text{ml}$ となった。このとき解離していない酸の濃度を求めよ。解答は四捨五入して、有効数字2桁でつぎの形式により示せ。  $\square \cdot \square \times 10^{-2}\text{mol/l}$

18 つぎのA~I中の化合物A~Iは、下記の1~9のいずれかである。F、Gに相当する化合物はどれか。  
ア. A、B、Cは同じ組成式(実験式)をもつ。

イ. A、C、D、Eのうち、フェーリング液を還元するのは、A、C、Dである。

ウ. Eを還元すると、Fが得られる。エ. Aは工業的には、Gを空気または酸素で酸化して得られる。

オ. D、Hは水によく溶け、いずれの水溶液も酸性を示す。カ. Bを加水分解すると、Iが得られる。

1.  $\text{CH}_3\text{COOH}$     2.  $\text{HCOOH}$     3.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$     4.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$     5.  $\text{CH}_3\text{CHO}$   
6.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$     7.  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$     8.  $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$     9.  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

1 (気体の密度、イオンの大きさ、原子とイオン)

解答 2, 6

2 (酸化剤と還元剤)

解答 5

3 (芳香族化合物の性質と反応)

研究 1.  $\alpha$ -ナフトールと $\beta$ -ナフトールがある。

4.  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}^+\equiv\text{NCl}^-$  が得られる。

解答 1, 4

4 (溶液の性質、水の電離、コロイドの安定性)

解答 3

5 (アンモニアソーダ法、無機化学反応)

研究 1. 炭酸水素ナトリウムが沈殿する。

解答 1

6 (酸化物と水酸化物)

研究 6.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ は1価の酸として働く。

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

解答 4, 5

7 (平衡定数、平衡移動の法則) (頻出)

解答 1, 5

8 (陽イオンの沈殿反応、炎色反応)

研究 (有効な方法の記号) 1. ア, イ, エ, カ

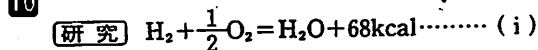
2. ア, イ, ウ, オ, カ

解答 1, 2

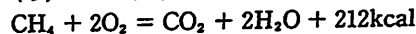
- 9 (糖類とタンパク質, ビウレット反応)  
**研究** 3. グリシンは不斉炭素原子をもたない。  
 4. ビウレット反応はトリペプチドから陽性になる。

**解答** 2, 5

- 10 (熱化学方程式, 生成熱, 燃焼熱) (頻出)



(i)  $\times 2 + (ii) - (iii)$  より,



$\text{H}_2$  を  $x\text{mol}$  とすると,  $x + 2(1-x) = 21.6/18.0$

$\therefore x = 0.8(\text{mol})$  ゆえに発熱量は,

$68 \times 0.8 + 212 \times 0.2 = 96.8(\text{kcal})$

**解答** 97kcal

- 11 (浸透圧, 高分子化合物, ビニロン) (難)

**研究**  $\pi = CRT$  より, 分子量を  $M$  とすると,

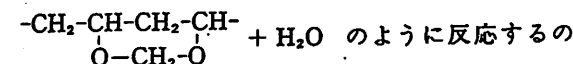
$0.00572 = \frac{5.00}{M} \times \frac{1000}{50} \times 0.082 \times (273+27)$

$\therefore M = 4.3 \times 10^5$  重合度は,  $n = \frac{4.3 \times 10^5}{86} = 5.0 \times 10^3$

繰り返し単位  $\frac{8.60}{86} = 0.1\text{mol}$  のうち,  $0.09\text{mol}$  が

NaOH によりけん化されて  $\left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)_n$  を生じている。

ホルムアルデヒドとは,  $2 \left( \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)_n + \text{HCHO} \longrightarrow$



のように反応するので, 残っている OH 基の数は,

$5.0 \times 10^3 \times \frac{0.09 - 0.02 \times 2}{0.1} = 2.5 \times 10^3$

**解答**  $2.5 \times 10^3$  個

- 12 (水溶液の電解, 電気分解の計算) (頻出)

**研究**  $\frac{0.50 \times 3.86 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} = 0.072(\text{F})$

問 I.  $0.072 \div 2 = 0.036(\text{mol})$

問 II. 1F の電気量で発生する気体のモル数の比は,

$X_A : X_B : X_C : X_D = \frac{1}{2} : \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \right) : \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \right) : \frac{1}{4}$   
 $= 2 : 3 : 3 : 1$

**解答** 問 I. 3 問 II. 7

- 13 (不斉炭素原子)

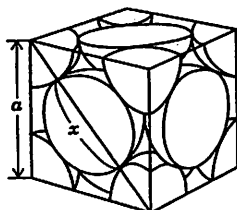
**研究** 問 A. (該当するもの) 2, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 14 問 B. (該当するもの) 5, 7, 11, 14

**解答** 問 A. 8 個 問 B. 4 個

- 14 (結晶構造, 気体の体積)

**研究** 問 A. 面心立方格子中では, 面の対角線に沿って球が接触して並んでいるから, 球の直径  $x$  と一辺の長さ  $a$  との関係は右図より,

$2x = \sqrt{2}a$



$\therefore x = \frac{\sqrt{2}}{2} \times 0.53 \approx 0.374(\text{nm})$

問 B. 1 mol の体積 ( $\text{cm}^3$ ) を比べると,  $PV = RT$  より,

$\frac{4}{3} \pi \left( \frac{3.74}{2} \times 10^{-8} \right)^3 \times 6.0 \times 10^{23}$   
 $\frac{0.082 \times (273+27)}{3} \times 10^3 \approx 2.0 \times 10^{-3}$

**解答** 問 A. 6 問 B. 3

- 15 (イオン化エネルギー, アルゴンの性質)

**解答** 5, 6

- 16 ( $\alpha$ -アミノ酸の反応と分子量) (難)

**研究** アミドにすると,  $-\text{NH}_2 \longrightarrow$

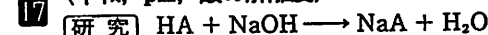
$-\text{NHCOCH}_3$  で分子量が 42 増加し, エチルエステルにすると,  $-\text{COOH} \longrightarrow -\text{COOC}_2\text{H}_5$  で分子量が 28 増加するから, この  $\alpha$ -アミノ酸は  $-\text{NH}_2$  基よりも  $-\text{COOH}$  基を多く含む酸性アミノ酸であることがわかる。その中の炭化水素基を  $R$  (式量  $= x$ ) で表すと, エステルは,  $R(\text{NH}_2)(\text{COOH})_2 \longrightarrow R(\text{NH}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  だから,

$x + 16 + 146 = 203 \therefore x = 41$

よって,  $R = \text{C}_3\text{H}_5 (=41)$  と推定される。酢酸とのアミドは,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOH})_2\text{NHCOCH}_3 (=189)$  である。

**解答** (炭素数) 5 (水素数) 9

- 17 (中和, pH, 酸の解離度)



中和されていない酸 HA のモル濃度は,

$\left( 0.1000 \times \frac{100.0}{1000} - 0.1000 \times \frac{50.0}{1000} \right) \times \frac{1000}{150.0} = \frac{1}{30} (\text{mol/l})$

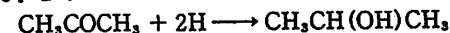
$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$  の解離していない酸の濃度は,

$\frac{1}{30} - 1.0 \times 10^{-3} \approx 0.0323 (\text{mol/l})$

**解答**  $3.2 \times 10^{-2} \text{mol/l}$

- 18 (組成式, 有機化合物の性質と反応) (難)

**研究** 還元性を有するのは, 2. ギ酸, 5. アセトアルデヒド, 8. ギ酸イソプロピルの 3 種であり, 5.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  と 8.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  は同じ組成式  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  を有する。そしてアセトアルデヒドは, 工業的にはエチレンの空気酸化により得られるので, A は  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , G は  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  と決定する。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  の組成式をもつ B は 7. 酢酸エチルで, 加水分解すると I のエタノールが得られる。また D はギ酸だから, H は 1 の酢酸と決定する。残った 3 と 6 が E と F であり, ウの記述から F が 3. 2-プロパノールとわかる。



**解答** F-3 G-9

▶ 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。しかし, 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。今年は 11 と 12 が相当に難問であった。12 題が合格の目安となろう。  
 ▶ 傾向と対策 例年 18 問で, そのうち選択式の問題が 9 年 は 12 問, 95 年は 13 問であった。出題範囲が広く, 程度も高く, 新傾向の難問がよく出る。今年は特に有機反応について考察力と応用力を試す問題が目立った。(斎・三)

## 《後期日程》 ◇ 第1・2・3・7類 ◇

95年度後期日程

〔試験日〕 3月12日 〔時間〕 60分

〔注意〕 ①～⑤については、1つあるいは2つの正解がある。

① 気体分子の反応速度に関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 反応熱が大きいほど反応速度は大きい。
2. 活性化エネルギーが大きいほど反応速度は大きい。
3. 体積一定で温度を上げると、反応速度は大きくなる。
4. 温度一定で体積を大きくすると、反応速度は大きくなる。
5. 時間の経過とともに反応速度は大きくなる。
6. 体積一定で反応物を添加すると、反応速度は大きくなる。

② つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. トルエンはベンゼンよりニトロ化を受けやすい。
2. ベンゼン分子には、結合距離の異なる炭素間結合が存在する。
3. 塩化鉄(Ⅲ)水溶液をサリチル酸メチルに加えると赤紫色になるが、アセチルサリチル酸に加えても呈色しない。
4. フェノールを臭素と反応させて3個の臭素原子を導入すると、2, 4, 6-トリブロモフェノールが生成する。
5. トルエンに塩素を反応させるとき、鉄粉を存在させるとメチル基も塩素化される。

③ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 窒素分子の2個の窒素原子は、3組の共有電子対で結合している。
2. アンモニア分子は3組の非共有電子対をもっている。
3. 水と二酸化炭素はいずれも極性分子である。
4. メタンや四塩化炭素は、主に共有結合で構成されている分子である。
5. 水素結合の強さは、共有結合の $\frac{1}{10}$ 程度でファンデルワールス力よりも10倍程度大きい。

④ 重量百分率で炭素48.6%、水素8.1%を含む炭素、水素、酸素からなる分子量74の化合物の種々の異性体に関して、つぎの記述のうち誤っているものはどれか。

1. 炭酸水素ナトリウム水溶液と反応して二酸化炭素を発生するものは1種である。
2. 二重結合2個を有するものは存在しない。
3. 加水分解によって酸とアルコールを生じるものは2種である。
4. フェーリング液を還元し、かつ、不斉炭素原子を含むものが存在する。
5. ヨードホルム反応を示すものは存在しない。
6. 化合物1モルを完全燃焼すると、3モルの二酸化炭素と3モルの水を生じるものは4種以上ある。

⑤ つぎの反応のうち、下線を引いた $\text{H}_2\text{O}_2$ または $\text{SO}_2$ が還元剤として働いているものはどれか。

1.  $\underline{\text{H}_2\text{O}_2} + 2\text{HI} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$
2.  $\underline{\text{H}_2\text{O}_2} + 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$
3.  $5 \underline{\text{H}_2\text{O}_2} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
4.  $\underline{\text{H}_2\text{O}_2} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
5.  $\underline{\text{SO}_2} + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
6.  $\underline{\text{SO}_2} + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$

⑥ 不純物として水酸化ナトリウムを含む金属ナトリウムの小片を水に加えたところ、標準状態で112mlの水素が発生した。このうち、1.00mol/lの塩酸10.0mlを加えたところ、pHが12.0、水溶液の全体積が100mlとなった。ナトリウム小片中の金属ナトリウムは何(重量)%であったか。ナトリウムの原子量を23とし、小数点以下第1位を四捨五入して答えよ。

⑦ 分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ の化合物Aの構造を決定するため、まず実験1を行い、つづいて、この実験で得られた化合物B、Cについて実験2、実験3を行った。

〔実験1〕 化合物Aに十分な量の水酸化ナトリウム水溶液を加え、化合物Aが消失するまでおだやかに加熱した。室温に戻した後、エーテルを加えて生成物を抽出し、エーテルを蒸発させると化合物Bが得られた。一方、抽出後の水溶液を希塩酸で酸性にした後、エーテル抽出したところ化合物Cが得られた。

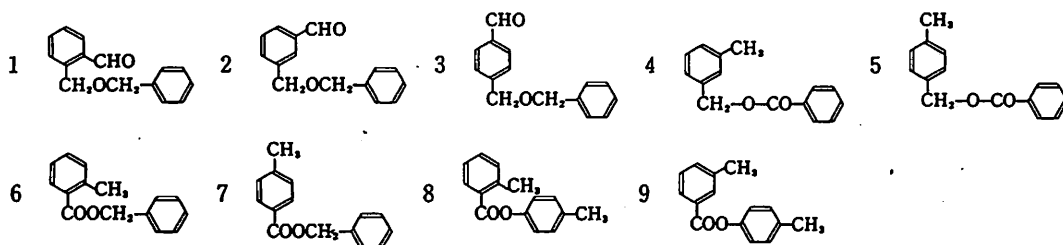
〔実験2〕 化合物Bに二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を作用させたところ、安息香酸が得られた。

〔実験3〕 化合物Cを過マンガン酸カリウム水溶液と加熱したところ、テレフタル酸が得られた。

問I 化合物Bに含まれる官能基はつぎのうちどれか。番号で答えよ。

1. メチル基
2. ヒドロキシル基
3. アルデヒド基
4. カルボキシル基
5. カルボニル基
6. エーテル結合

問II 化合物Aの構造として、正しいものはつぎのうちどれか。番号で答えよ。



8 アルカリ金属ハロゲン化物の結晶のなかには下図のような立方体型の単位格子をもつものがある。これについて、つぎの2つの問いに答えよ。ただし、イオンは剛体球であるとする。

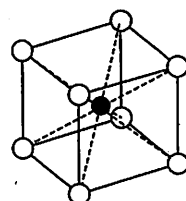
問A 隣り合う異なるイオン種同士は互いに接しているものとすれば、立方体の1辺の長さはつぎのどの式で示されるか。ここで、 $r_1$ ,  $r_2$ はそれぞれアルカリ金属とハロゲン化物のイオン半径を示す。

1.  $(r_1 + r_2)/\sqrt{3}$  2.  $(r_1 + r_2)/\sqrt{2}$  3.  $r_1 + r_2$   
4.  $2(r_1 + r_2)/\sqrt{3}$  5.  $\sqrt{2}(r_1 + r_2)$  6.  $2(r_1 + r_2)$

問B 隣り合う異なるイオン種同士は互いに接していなければならないとした場合、右図のような構造をとり得ない塩はつぎのうちどれか。ただし、 $r_1$ ,  $r_2$ は下の表に与えられている。

1. KCl 2. RbCl 3. CsCl 4. KBr 5. RbBr  
6. CsBr 7. CsI

| アルカリ金属イオン       | $r_1$   | ハロゲン化物イオン       | $r_2$   |
|-----------------|---------|-----------------|---------|
| K <sup>+</sup>  | 0.138nm | Cl <sup>-</sup> | 0.181nm |
| Rb <sup>+</sup> | 0.149nm | Br <sup>-</sup> | 0.196nm |
| Cs <sup>+</sup> | 0.170nm | I <sup>-</sup>  | 0.220nm |



●: アルカリ金属イオン  
○: ハロゲン化物イオン

9 下に示す金属イオン1~6のいずれか1つを含む水溶液A~Fについて、つぎの独立な実験ア~エを行った。B, C, E, Fそれぞれに含まれるイオンはどれか。番号で答えよ。

ア. 硫酸を加えたところ、Aのみが白色の沈殿を生じた。

イ. 塩化ナトリウム水溶液を加えたところ、A, Bのみが白色の沈殿を生じた。

ウ. アンモニア水を加えたところ、いずれの水溶液も沈殿を生じた。その沈殿物を加熱、脱水したところ、Aからは黄色、B, C, Dからは赤褐色あるいは黒色、E, Fからは白色の生成物(酸化物)が得られた。

エ. アンモニア水を加えたところ、いずれの水溶液も沈殿を生じた。さらに過剰のアンモニア水を加えたところ、A, B, C, Fでは一度生じた沈殿が溶解し、D, Eでは沈殿がそのまま残った。そこで、A, B, C, Fにさらに硫化水素を通じたところ、A, B, Cは黒色の沈殿、Fは白色の沈殿を生じた。

1. Ag<sup>+</sup> 2. Al<sup>3+</sup> 3. Cu<sup>2+</sup> 4. Fe<sup>3+</sup> 5. Pb<sup>2+</sup> 6. Zn<sup>2+</sup>

10 外界との熱の出入りのない密閉容器中で、氷1.80gと水48.2gからなる0℃の氷水に、あらかじめ0℃に冷やした塩化ナトリウム2.50gを溶解した。充分長い時間経た後、溶液の温度は何℃になるか。ただし、塩化ナトリウムの式量は58.5、塩化ナトリウム水溶液の比熱は1.00cal/(g・K)、氷の融解熱は1.40kcal/mol、水のモル凝固点降下は1.86K・kg/molとし、塩化ナトリウムの水への溶解熱は無視する。小数点以下第2位を四捨五入して解答せよ。

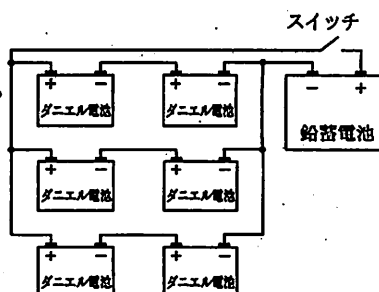
11 右図のように接続したダニエル電池(起電力は約1.1V)を用いて鉛蓄電池(起電力は約2V)を充電したところ、鉛蓄電池の正極および負極の重量の和が48mg減少した。このときつぎの問いに答えよ。ただし、各元素の原子量はO = 16, S = 32, Cu = 63.5, Zn = 65.4, Pb = 207とし、ファラデー定数は96500C/molとする。

問A 鉛蓄電池に流れ込んだ電気量として最も近いものはどれか。

1. 0.5C 2. 1.5C 3. 11C 4. 16C 5. 30C 6. 58C

問B 6個のダニエル電池の正極および負極の重量変化の総和として最も近いものはつぎのうちどれか。

1. 3.4mg 2. 1.7mg 3. 1.1mg 4. 0.6mg  
5. -0.6mg 6. -1.1mg 7. -1.7mg 8. -3.4mg 9. -11mg



12 加水分解反応に関する記述ア~ウについて、問I, IIに答えよ。

ア. ショ糖(分子量342)13.3gを加水分解することにより、ブドウ糖xgと化合物Aを得た。

イ. 脂肪酸成分としてオレイン酸(C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH)のみからなる油脂(分子量884)8.84gを加水分解すること

により、オレイン酸ygと化合物Bを得た。

ウ. グリシンとアラニンからなるジペプチド(分子量146)14.6gを加水分解することにより、アラニンzgを得た。

問I 化合物A, Bの組み合わせとして正しいものはつぎのうちどれか。

1. 麦芽糖, グリセリド
2. 麦芽糖, グリセリン
3. ガラクトース, グリセリド
4. ガラクトース, グリセリン
5. 果糖, グリセリド
6. 果糖, グリセリン

問II x, y, zの大小関係について, 正しいものはつぎのうちどれか。

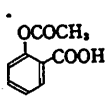
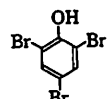
1.  $x < y < z$
2.  $x < z < y$
3.  $y < x < z$
4.  $y < z < x$
5.  $z < x < y$
6.  $z < y < x$

### (反応速度) <基本的>

1 [研究] 3. 活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合が大きくなるので, 反応速度は大きくなる。6. 反応物質間の衝突回数が増加するから, 反応速度は大きくなる。

解答 3, 6

### (芳香族化合物の性質)

2 [研究] 2. ベンゼンは正六角形の分子であり, 6つの炭素間結合はいずれも等しく, いわば1.5重結合的な性質をもっている。3.  4.  3と4の生成物を右に示す。前者はフェノール類に属さない。5. 鉄粉が触媒となってベンゼン環に塩素置換が起こるが, 側鎖のメチル基は反応しない。

解答 2, 5

### (電子式, 分子の極性, 結合の強さ) (頻出)

3 [研究] 1, 2.  $N_2$ と $NH_3$ の電子式を右に示す。  $:N:::N:$   $H:N:$  3.  $H_2O$ と $CO_2$ の分子構造を下に記す。 $CO_2$ の分子には対称性があるため, 結合の極性が打ち消し合って無極性分子になる。  $H-O-H$   $O=C=O$  4と5は正しい。

解答 2, 3

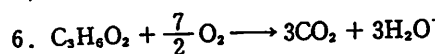
### (分子式の決定, 異性体の性質)

4 [研究]  $O \cdots 100 - (48.6 + 8.1) = 43.3(\%)$

$$C:H:O = \frac{48.6}{12} : \frac{8.1}{1.0} : \frac{43.3}{16} \approx 3:6:2$$

示性式は $C_3H_6O_2$ (=74), 分子式も $C_3H_6O_2$ である。

1. カルボン酸は $C_2H_5COOH$ のみ。2. カルボン酸, エステル,  $CH_3-CO-CH_2OH$ のケトアルコール,  $HOCH_2CH_2CHO$ のアルデヒドアルコールなどでは, 炭化水素基が飽和になり, ケトン基とアルデヒド基の両方をもつものではH原子が足りなくなる。3. エステルには $HCOOC_2H_5$ と $CH_3COOCH_3$ の2種がある。4. 右の物質が該当する。  $CH_3-C^*H-CHO$  ( $C^*$ は不斉炭素原子)  5. 上記4の物質は $CH_3CH(OH)-$ の構造を有するので, ヨードホルム反応を示す。



解答 5

### (酸化剤と還元剤) <基本的>

5 [研究] 3.  $H_2O_2$ 中のOの酸化数は-1,  $O_2$ 中では0だから $H_2O_2$ は還元剤。5.  $SO_2$ 中のSの酸化数は+4,  $H_2SO_4$ 中では+6で $SO_2$ は還元剤。

解答 3, 5

### (金属Naの反応, 中和とpH)

6 [研究]  $2Na + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2$ の反応を行った金属Naは,  $\frac{0.112}{22.4} \times 2 = 0.01(\text{mol})$ で, その質量は,  $23 \times 0.01 = 0.23(\text{g})$  また, この反応で生じたNaOHは0.01molである。一方, pHが12.0の溶液は,  $[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-12}} = 1.0 \times 10^{-2}(\text{mol/l})$

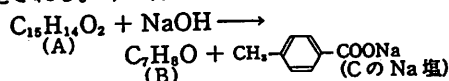
で, 100ml中に,  $1.0 \times 10^{-2} \times \frac{100}{1000} = 1.0 \times 10^{-3}(\text{mol})$ のNaOHを含み, 塩酸で中和された分をたすと,  $1.0 \times 10^{-3} + 1.00 \times \frac{10.0}{1000} = 0.011(\text{mol})$  よって,

金属Naに不純物として含まれていたNaOH(=40)は,  $0.011 - 0.01 = 0.001(\text{mol})$  金属Naの純度は,  $\frac{0.23}{0.23 + 40 \times 0.001} \times 100 \approx 85.1(\%)$

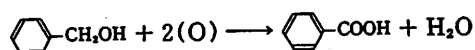
解答 85%

### (芳香族化合物の反応, エステルのけん化)

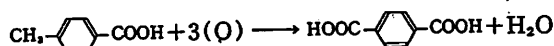
7 [研究] [実験1]で, AをNaOHでけん化し, 中性の化合物Bと酸性の化合物Cを得た。[実験2]で, Bを酸化すると安息香酸 $C_6H_5COOH$ , [実験3]でCを酸化するとテレフタル酸 $C_6H_4(COOH)_2$ が生成する。これらの実験結果と分子式 $C_{15}H_{14}O_2$ から, 化合物Aは2つのベンゼン環をもつ芳香族エステルであると推定される。けん化の反応式は,

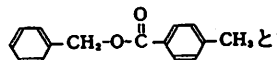


Bは第1アルコールであって, その分子式からベンジルアルコールとわかる。酸化される反応は,



Cが酸化される反応は,



よって, Aは,  と決まる。

解答 問I. 2 問II. 7

## 8 (結晶格子, イオン半径)

**研究** 問A 図の体心立方格子においては, 立方体の中心を通る対角線に沿って陽イオンと陰イオンが接触して並んでいるから, 立方体の1辺の長さを  $l$  とすると,  $\sqrt{3}l = 2(r_1 + r_2)$

$$\therefore l = \frac{2(r_1 + r_2)}{\sqrt{3}} \quad \dots\dots (i)$$

問B 図中の白丸の陰イオンどうしが接触することはないから, 1辺の長さ  $l$  は陰イオンの半径の2倍以上でなければならない。すなわち,  $l > 2r_2$   $\dots\dots (ii)$

$$(i) \text{と} (ii) \text{より, } \frac{2(r_1 + r_2)}{\sqrt{3}} > 2r_2$$

$$r_1 + r_2 > \sqrt{3}r_2 \quad \therefore \frac{r_1}{r_2} > \sqrt{3} - 1$$

したがって,  $\frac{r_1}{r_2} < 0.732$  のものは図の構造をとり得

ない。4のKBrでは,  $\frac{r_1}{r_2} = \frac{0.138}{0.196} \approx 0.704 < 0.732$

なお, 他の塩では, すべて0.732より大きくなる。

$$1. \frac{0.138}{0.181} \approx 0.762 \quad 5. \frac{0.149}{0.196} \approx 0.760$$

$$7. \frac{0.170}{0.220} \approx 0.772 \text{ など。}$$

**解答** 問A 4 問B 4

## 9 (金属イオンの沈殿反応)

**研究** ア. Aは鉛イオンを含む。  $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$  イ. Bは銀イオンを含む。  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$  Aは,  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2$  ウ. 推定される酸化物の色を( )内に記す。C~Fのイオンは, 次の  $\text{NH}_3$  水の実験でわかる。A:  $\text{PbO}$  (黄), B:  $\text{Ag}_2\text{O}$  (茶褐), C:  $\text{CuO}$  (黒), D:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (赤褐), E:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (白), F:  $\text{ZnO}$  (白)

エ. 硫化水素による沈殿は, Aの  $\text{PbS}$ , Bの  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Cの  $\text{CuS}$  が黒色, Fの  $\text{ZnS}$  が白色である。

**解答** B. 1 C. 3 E. 2 F. 6

## 10 (氷の融解熱)

**研究**  $x$  gの水が融けて平衡になったとすると,

$$\frac{2.50}{58.5} \times 2 \times \frac{1000}{48.2 + x} \times 1.86 = \frac{1.40 \times 10^3}{18} \times x$$

が成り立つ。これを解くと,  $x > 1.80$  となるので, 実際は1.80 gの氷のすべてが融解したことになる。吸収した熱量は,  $\frac{1.80}{18.0} \times 1.40 \times 10^3 = 140 \text{ (cal)}$

水溶液の質量は,  $1.80 + 48.2 + 2.50 = 52.5 \text{ (g)}$

よって,  $\frac{140}{52.5} \approx 2.66 \text{ (度)}$  の温度降下があり, 水溶液の

温度は  $-2.66^\circ\text{C}$  になる。

**解答**  $-2.7^\circ\text{C}$

## 11 (ダニエル電池と鉛蓄電池) (雑)

**研究** 問A 鉛蓄電池の放電の際の変化は,  
正極:  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$   
負極:  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

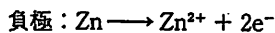
全体の反応は, 両式を加えて,  $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (2e<sup>-</sup>) 充電の際には逆の変化が

起こり, 正極と負極で2 molの  $\text{PbSO}_4$  が1 molの  $\text{PbO}_2$  と1 molの  $\text{Pb}$  に変わるとき, 2 molの電子が流れる。差し引き,  $2\text{PbSO}_4 - \text{PbO}_2 - \text{Pb} = \text{S}_2\text{O}_6$  の化学式に相当する,  $32 \times 2 + 16 \times 6 = 160 \text{ (g)}$  の重量減少がある。2 Fの電気量が流れることになる。

$$48 \text{ mg では, } \frac{48 \times 10^{-3}}{160} \times 2 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ (F)}$$

$$9.65 \times 10^4 \times 6.0 \times 10^{-4} = 57.9 \text{ (クーロン)}$$

問B ダニエル電池の放電の際の変化は,



すなわち, 2 Fの電気量により,  $65.4 - 63.5 = 1.9 \text{ (g)}$  の重量が減少する。

さて, 電池や電気分解においては直列につないだとき, 各電解槽を流れる電気量は等しく, 並列のとき各電解槽を流れる電気量の和が全体の電気量になる。

各ダニエル電池を流れた電気量は,

$$\frac{6.0 \times 10^{-4}}{3} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ (F)}$$

だから, 6個では,

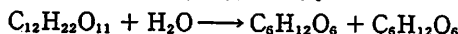
$$\frac{1.9 \times 10^3 \text{ (mg)}}{2} \times 2.0 \times 10^{-4} \times 6 = 1.14 \text{ (mg)}$$

の減少が起こる。

**解答** 問A 6 問B 6

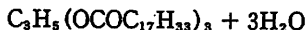
## 12 (二糖類, 油脂, ジペプチド)

**研究** ア. ショ糖を加水分解すると, ブドウ糖  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (=180) と果糖が得られる。



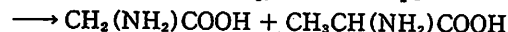
$$x = \frac{13.3}{342} \times 180 = 7.00 \text{ (g)}$$

イ. この油脂を加水分解すると, オレイン酸  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$  (=282) とグリセリンが得られる。



$$y = \frac{8.84}{884} \times 3 \times 282 = 8.46 \text{ (g)}$$

ウ. このジペプチドを加水分解すると, グリシンとアラニン  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  (=89) が得られる。



$$z = \frac{14.6}{146} \times 89 = 8.90 \text{ (g)} \quad \therefore z > y > x$$

**解答** 問I. 6 問II. 1

▶ 合否のポイント 選択式の問題では前期と同様に, 各選択肢に間違っただけで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3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。出題範囲が広く, 考察力が試される傾向は変わらないが, 難易の程度は前期に比べてやさしい。 (斎・三)

## ◇ 第1類～第7類 ◇

(試験日) 2月26日 (時間) 90分 (97年の入試科目) 化学IB・II

## 96年度前期日程

(注意) 問題1～2, 12の間C, 13の間Aおよび18の間A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, 問題3～10(ただし, 12の間C, 13の間Aおよび18の間Aをのぞく)については, 適当な数字を記せ。

1 つぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。

1.  $\text{Cl}^-$ , Ar,  $\text{K}^+$ はすべて同数の電子をもつ。      2.  $\text{N}_2$ , HCN, HCHOはすべて同数の電子をもつ。
3. Na, Al, Clの価電子はすべてM殻にある。      4. Be, Mg, Caはすべて同数の最外殻電子をもつ。
5. Clの第一イオン化エネルギーの値はBrの値より大きい。
6. Naの第一イオン化エネルギーの値はHの値より大きい。

2 つぎの記述のうち, 正しいものはどれか。

1. 臭化水素は塩化水素より沸点が低い。      2. 酸素は窒素より沸点が低い。
3. エタンはプロパンより沸点が高い。      4. アンモニアはメタンより沸点が高い。
5. 水はアンモニアより沸点が低い。

3 アンモニア水50.0mlをちょうど中和するのに0.200mol/lの硫酸20.0mlを要した。この中和反応に関するつぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。

1. 被滴定溶液中の陽イオンの電荷の総数は, 常に陰イオンの電荷の総数に等しい。
2. 被滴定溶液中の $\text{NH}_4^+$ のモル数は, 硫酸の滴下量が増加しても変化しない。
3. 硫酸10.0mlを滴下したときの溶液中のイオンのモル数の大小関係は,  $\text{H}^+ < \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NH}_4^+$  である。
4. 硫酸20.0mlを滴下したときの溶液中のイオンのモル数の大小関係は,  $\text{H}^+ = \text{OH}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NH}_4^+$  である。
5. 中和の指示薬としてメチルオレンジが適当である。

4 エタノールに関するつぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。

1. エタノールは金属リチウムと反応して, 水素を発生し, 同時にリチウムエトキシドを生じる。
2. エタノールを濃硫酸とともに加熱すると, 130℃ではエチレンが, 160℃以上ではジエチルエーテルが生成する。
3. エタノールを二クロム酸カリウムの硫酸酸性溶液に加えると酢酸が生成する。
4. エタノールにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると黄色の結晶が生成する。
5. エタノールと安息香酸の混合物に少量の濃硫酸を加えて加熱すると安息香酸エチルが生成する。
6. エタノールは疎水性を示すエチル基をもつが, 水と任意の割合で混じる。
7. エタノールはヒドロキシル基の水素原子が水素イオンとして電離しやすく, その水溶液は酸性を示す。

5 つぎの記述のうち, 正しいものはどれか。

1. セルロースは水やアルカリ性水溶液には溶けないが, 酸性水溶液にはよく溶ける。
2. フルクトースは水溶液で, 環状の異性体とアルデヒド基をもつ鎖状の異性体の平衡混合物として存在する。
3. ビスコスレーヨンをつくるとき, 水酸化ナトリウムと二硫化炭素を作用させるのは, セルロースを化学反応により可溶な物質に変化させるためである。
4. タンパク質のらせん構造が保たれているのは, 分子内の水素結合のためである。
5. ペプシンはタンパク質の分解酵素であり, pH7付近で活性が高い。

6 つぎの表は, エチレンまたはトルエンに各操作をしたときの反応をまとめたものである。反応に関する記述に誤りのあるものはどれか。番号で答えよ。

| 番号 | 操 作                 | エチレン         | トルエン               |
|----|---------------------|--------------|--------------------|
| 1  | 暗所で臭素を作用させる         | 二重結合に臭素が付加する | メチル基の水素が臭素で置換される   |
| 2  | 臭素と鉄粉を作用させる         | 二重結合に臭素が付加する | ベンゼン環上の水素が臭素で置換される |
| 3  | 過マンガン酸カリウム水溶液を作用させる | 二重結合が酸化される   | メチル基が酸化される         |
| 4  | 塩化水素を作用させる          | 塩化エチルが生成する   | 反応しない              |
| 5  | リン酸と水を作用させる         | エタノールが生成する   | クレゾールが生成する         |

7 つぎの記述のうち、下線部が誤っているものはどれか。  
 1. 煙に懐中電灯の光線をあてたとき、光の進路がみえるのは、コロイド溶液のチンダル現象と同じ現象である。

2. 氷結した道路に塩化ナトリウムをまくのは、凝固点降下を利用して氷をとかすためである。

3. 魚の煮汁を冷蔵庫に入れておくと固まるのは、ゾルのゲル化による。

4. 活性炭が脱臭剤として使用されるのは、大きな表面積を持ち、分子を効果的に吸着するためである。

5. 手についた油をセッケンで洗うとよくとれるのは、油がセッケン分子により加水分解され、水によく溶けるようになるためである。

6. エタノールを皮膚につけると冷たく感じるのは、気化熱のためである。

7. ドライアイスが融解せずに、いつのまにか消失してしまうのは、昇華するためである。

8 アクリロニトリルと塩化ビニルからなる分子量49700の共重合体を元素分析したところ、窒素の重量百分率は19.8%であった。この共重合体を合成するのに使われたアクリロニトリルと塩化ビニルのモル比を最も近い1桁の整数比で表せ。ただし、各元素の原子量は、C = 12、H = 1、N = 14、Cl = 35.5とする。

9 分子式  $C_8H_{10}O$  で表される芳香族化合物のうち、無水酢酸と反応してエステルを与え、かつ、塩化鉄(III)を作用させると呈色する異性体はいくつあるか。

10 水溶液A～Fは下に示す化合物1～6のいずれか1つを含み、つぎの記述A～ウはその水溶液に関する観察あるいは実験の結果を述べたものである。水溶液A、B、C、D、それぞれに含まれる化合物はどれか。番号で答えよ。

ア. A、B、C、E、Fは無色、Dは黄色の水溶液であった。

イ. 硝酸鉛(II)水溶液を加えたところ、A、B、Eは白色、Dは黄色、Fは黒色の沈殿を生じ、Cは沈殿を生じなかった。

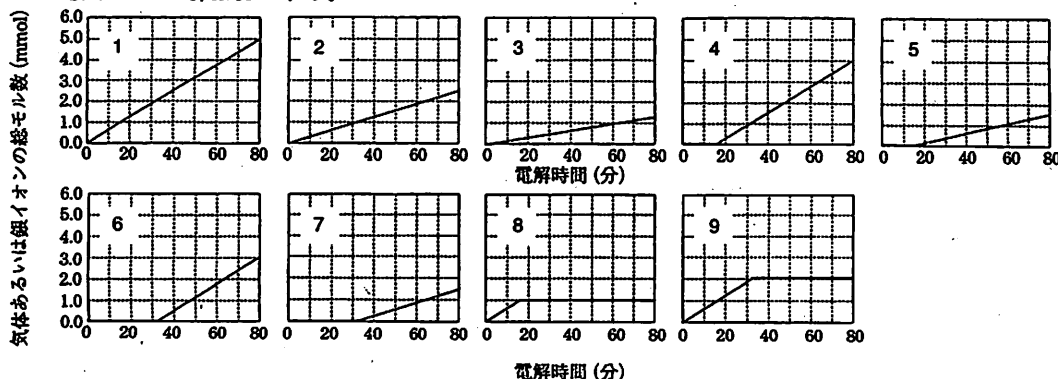
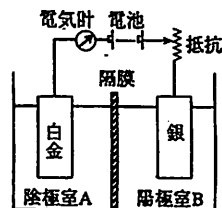
ウ. 硝酸カルシウムを加えたところ、A、C、Eは白色の沈殿を生じ、B、D、Fは沈殿を生じなかった。

ひきつづいて、A、C、Eに塩酸を加えたところ、C、Eの沈殿は溶解し、Aの沈殿はそのまま残った。

1.  $K_2CrO_4$     2.  $KCl$     3.  $K_2CO_3$     4.  $NaOH$     5.  $Na_2SO_4$     6.  $Na_2S$

11 分子式  $C_mH_{2n}O$  で表される環構造をもたない不飽和アルコール3.05gに触媒の存在下で水素を作用させたところ、0.10molの水素と反応し、飽和アルコールが得られた。つぎに、得られた飽和アルコールを無水酢酸と反応させたところ、4.30gのエステルが生成した。 $m$  と  $n$  はそれぞれいくらか。

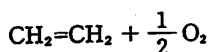
12 図のように、電解槽を隔膜で仕切り、陰極室Aに0.1molの硫酸ナトリウムを含む水溶液1 lを、陽極室Bに1.0mmolの塩化ナトリウムと0.1molの硝酸ナトリウムを含む弱酸性水溶液1 lを入れ、白金板を陰極、銀板を陽極として、溶液を攪拌しながら、100mAの電流を80分間流して電気分解を行った。電気分解中に陰極から発生する気体の総モル数の変化および陽極室Bの水溶液中に溶けている銀イオンの総モル数の変化として最も近いものを下の1～9の中から選べ。ただし、ファラデー定数は96500C/molとする。



13 ある触媒の存在下、1.0molのエチレンに十分な量の酸素を200℃で作用させたところ、エチレンはすべて反応し、エチレンオキシド ( $H_2C-CH_2$ ) と二酸化炭素と水蒸気の混合気体得られ、166kcalの発熱があった。得られたエチレンオキシドは何モルか。ただし、200℃におけるエチレンおよびエチレンオキシドの燃焼熱は、それぞれ320および280kcal/molとする。

14 黒鉛の結晶は、炭素原子が正六角形の各頂点に位置し、それらが平面内で網目状に結合してできた層が平行に積み重なった構造をしている。黒鉛に関するつぎの問に答えよ。

問A 6個の炭素原子のつくる正六角形を底面とし、高さが層と層の間(層間)の距離の2倍となる正六角柱



$x$ モルのエチレンが③式の反応を行ったとすると、

$$40 \times x + 320 \times (1.0 - x) = 166$$

$$\therefore x = 0.55 (\text{モル})$$

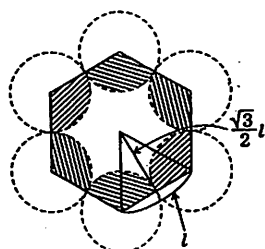
**解答** 0.55モル

**14** **IB** (黒鉛の結晶構造と密度) (難)

**研究** 問A 層間の距離を  $h$  cm とすると、下の正六角形を底面とし、高さが  $h$  cm の体積中に2個のC原子を含むことになる

ので、 $2h$  cm の高さの単位格子中には4個含まれることになる。

問B 原子間距離を  $l$  cm とすると、小さな三角形の高さは  $l \times \frac{\sqrt{3}}{2}$  cm となるので単



位格子の密度について、次式が成り立つ。

$$\frac{\frac{12.0}{6.0 \times 10^{23}} \times 4}{\left(1.42 \times 10^{-8} \times 1.42 \times 10^{-8} \times \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \times \frac{1}{2} \times 6 \times 2h} = 2.25$$

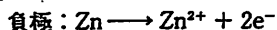
$$\therefore h \approx 3.4 \times 10^{-8} (\text{cm})$$

問C 自由電子は層内に多い。

**解答** 問A…4個 問B…6 問C…2, 6

**15** **IB** (イオン化傾向と電池)

**研究** 問A 電池1の放電では、両極で次の反応が起こる。



問B イオン化傾向の順は、 $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ag}$  である。

問C 正極で質量が最も増えるものはAgで、1ファラデーの電気量により108g増加し、負極で質量が最も減るものはZnで、 $\frac{65}{2} = 32.5 (\text{g})$ 減少する。

よって、質量差が最大の電池は、3である。

**解答** 問A…3, 4 問B…3 問C…3

**16** **IB II** (平衡移動と気体の分圧、2つの平衡の同時成立) (難)

**研究** 問A 6.  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  の平衡がさらに左へ移動するので、 $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ は2倍よりも大きくなる。  
問B  $\text{N}_2\text{O}_4 (=92) 0.5\text{mol}$ のうち、 $x \text{ mol}$ が  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ と解離し、生じた $2x \text{ mol}$ の $\text{NO}_2$ のうち $y \text{ mol}$ が  $\text{NO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ と反応して $y \text{ mol}$ の $\text{N}_2\text{O}_3$ が生成したとする。 $\text{NO} (=30)$ は初め $1 \text{ mol}$ あるから、全体のモル数は、

$$(0.5 - x) + (2x - y) + (1 - y) + y$$

$$= x - y + 1.5 (\text{mol})$$

となり、全圧は $1 \text{ atm}$ であるから、分圧について、

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} : \frac{0.5 - x}{x - y + 1.5} = a \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_3} : \frac{y}{x - y + 1.5} = b \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} \text{式} + \textcircled{2} \text{式より, } \frac{y - x + 0.5}{x - y + 1.5} = a + b$$

$$\text{両辺に1を加えると, } \frac{\frac{2}{2}}{x - y + 1.5} = 1 + a + b$$

$$\therefore x - y + 1.5 = \frac{2}{1 + a + b} \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

③式を②式に代入して、 $\text{N}_2\text{O}_3$ のモル数は、

$$y = \frac{2b}{1 + a + b}$$

次に、 $p_{\text{NO}_2}$ を求めるために、③式を①式に代入すると、

$$0.5 - x = \frac{2a}{1 + a + b}$$

$$\text{両辺を2倍して整理すると, } 2x = \frac{1 - 3a + b}{1 + a + b}$$

$$\therefore p_{\text{NO}_2} = \frac{2x - y}{x - y + 1.5}$$

$$= \frac{1 - 3a - b}{1 + a + b} \times \frac{1 + a + b}{2} = \frac{1 - 3a - b}{2} (\text{atm})$$

**解答** 問A…4, 6 問B  $\text{N}_2\text{O}_3 \cdots 1$   $\text{NO}_2 \cdots 9$

▶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。しかし、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。今年は④と⑤が相当な難問であった。11問正解が合格の目標となろう。

▶傾向と対策 昨年までは18問の出題で、そのうち選択式の問題が12~13問であった。今年は問題数が少し減って全体が16問で、選択式が11.5問であった。出題範囲が広く、程度も高く、⑤の2つの化学平衡の同時成立のような新傾向の問題がよく出されるので、注意しよう。今年は考察力と計算力を試す問題が目立った。(斎・木)

## 96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〕 ①～⑦および⑩については、1つあるいは2つの正解がある。また、⑧～⑨については、適当な数字を1つ記入せよ。

① 分子の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. 水、二酸化炭素の3個の原子は、いずれも一直線にならんでいる。
2. 同じ原子からできている二原子分子は、すべて無極性分子である。
3. アンモニウムイオンの4つの窒素-水素間の結合は、同等である。
4. エチレンの6個の原子は、同一平面上にある。
5. エタン、エチレン、アセチレンの炭素-炭素間の結合エネルギーは、この順に大きくなる。

6. シアン化水素の炭素-窒素間の結合は、3組の共有電子対からなる。

2 物質の取り扱いおよび保存方法に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 黄リンは、空気中で自然発火するため、ガラスビンに水を入れてその中に保管する。
2. 金属ナトリウムは、水と激しく反応するため、ガラスビンに灯油を入れてその中に保管する。
3. フッ化水素酸は、反応性が激しいため、ゴム手袋をはめて取り扱い、ガラスビンに入れて保管する。
4. 五酸化リンは、吸湿性であるため、ガラスビンに入れ密栓して保管する。
5. 硝酸銀は、光によって分解や変色するため、褐色ビンに入れて保管する。
6. 水酸化ナトリウムは、水や二酸化炭素を吸収するため、プラスチック容器に入れ密栓して保管する。

3 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. アセチルサリチル酸とサリチル酸メチルは、エステル結合をもち、また、炭酸ナトリウム水溶液に溶ける。
2. ニトロベンゼンを水酸化ナトリウム水溶液と加熱すると、加水分解されてフェノールが生成する。
3. ニトロベンゼンに鉄と塩酸を作用させると、ベンゼン環が還元されてニトロシクロヘキサンが生成する。
4. *p*-キシレンに光をあてながら塩素を反応させると、ベンゼン環についた水素原子のうちの1個が塩素原子に置換される。
5. ベンゼンの水素原子のうちの3個を、相異なる3種の置換基で置換した化合物には、全部で10個の異性体が存在する。
6. ナフタレンの水素原子のうちの2個を、同一の置換基で置換した化合物には、全部で8個の異性体が存在する。

4 自然界には、 $^{35}\text{Cl}$ と $^{37}\text{Cl}$ の2種類の塩素原子が存在する。つぎの記述のうち、正しいものはどれか。ただし、同位体の存在割合は $^{35}\text{Cl}$ が75%、 $^{37}\text{Cl}$ が25%とする。

1. 塩素の単体には2種類の分子が存在する。
2.  $^{35}\text{Cl}_2$ は $^{37}\text{Cl}_2$ の6倍存在する。
3. 1molの $^{35}\text{Cl}_2$ と2molの $^{16}\text{O}_2$ に含まれる電子の数は等しい。
4. 1molの $^{35}\text{Cl}_2$ と0.9molの $^{37}\text{Cl}_2$ に含まれる中性子の数は等しい。
5. 1molの $\text{H}^{37}\text{Cl}$ と1molの $^{19}\text{F}_2$ に含まれる陽子の数は等しい。
6. 1molの $\text{HCl}$ 中に存在する $^{35}\text{Cl}$ 原子の数は、1molの $\text{CCl}_4$ 中の $^{37}\text{Cl}$ の原子の数に等しい。

5 イオン化傾向に関するつぎの記述のうち、下線部が正しいものはどれか。

1. イオン化傾向の小さな金属のイオンは、イオン化傾向の大きな金属のイオンよりも酸化力が強い。
2. カリウムやカルシウムは、高温の水蒸気と反応して水素を発生するが、それよりもイオン化傾向の小さなマグネシウムやアルミニウムは、常温で水と反応して水素を発生する。
3. ハロゲンの単体が水溶液中でイオンになる傾向は、 $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2 < \text{F}_2$ の順に強くなる。これは、この順に酸化力が強くなることを示している。
4. ハロゲンの単体と水との反応は、イオンになる傾向が小さくなるほど激しくなる。
5.  $\text{Fe}^{3+}$ はヨウ化物イオンと反応して $\text{Fe}^{2+}$ となり、 $\text{Fe}^{2+}$ は臭素と反応して $\text{Fe}^{3+}$ になる。これは、 $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Fe}^{3+}$ の順に酸化力が強くなることを示している。

6 高分子化合物に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 6-ナイロンやポリエチレンテレフタレートを加水分解すると、カルボキシル基をもつ化合物が得られる。
2. 6,6-ナイロンやポリ酢酸ビニルを加水分解すると、それらの単量体得られる。
3. 2種類の単量体を同時にもちいて、縮合重合や付加重合を行うことができる。
4. フェノール樹脂や尿素樹脂では、付加重合により網目状構造が発達する。
5. 生ゴムを加硫すると、化学的にも機械的にも強くなる。

7 つぎの操作のうち、純水あるいは水溶液のpHを小さくするものはどれか。

1. 純水に炭酸水素ナトリウムを加える。
2. 純水に二クロム酸カリウムを加える。
3. 酢酸水溶液に酢酸アンモニウムを加える。
4. アンモニア水に塩化ナトリウムを加える。
5. アンモニア水に水酸化ナトリウムを加える。
6. 水酸化ナトリウム水溶液に水酸化亜鉛を加える。
7. 硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液にシュウ酸ナトリウムを加える。

8  $30^\circ\text{C}$ では、100gの水に無水の硫酸ナトリウム20gが溶けて飽和する。この飽和水溶液100gをとり、加熱して水を一部蒸発させてから、再び $30^\circ\text{C}$ に保ち、長時間放置したところ、10分子の結晶水を含む硫酸ナトリウムの結晶23gが析出した。蒸発させた水の重量はいくらか。小数点以下第1位を四捨五入して答えよ。ただし、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の式量は142とする。

9 鉛蓄電池と白金電極を用いて硫酸銅水溶液を電気分解したところ、陽極で2.00mmolの気体が発生した。このとき、鉛蓄電池の正極および負極での質量増加量として正しいものは、それぞれつぎのうちどれか。番号で答えよ。ただし、各元素の原子量は、O=16、S=32、Pb=207とする。

1. 0.064g    2. 0.096g    3. 0.128g    4. 0.192g    5. 0.256g    6. 0.384g    7. 0.512g  
 8. 0.576g    9. 0.728g

- 分子式  $C_mH_nO_2$  で表される有機化合物をエタノールと反応させてエステルを得た。このエステル 3.40mg を完全燃焼させると二酸化炭素 8.80mg と水 3.24mg が得られた。 $m$  と  $n$  はそれぞれいくらか。  
 つぎの法則や学説は歴史的に順を追って発展し、化学の進歩に重要な貢献をしたものである。これらを年代順に並べたとき、3番目と6番目に古いものはどれか。番号で答えよ。

1. [アボガドロの分子説] 気体の構成粒子は2個または数個の原子からなる分子であり、同温・同圧では同体積の中に気体の種類によらず同数の分子を含む。
2. [メンデレーエフの周期律の発見] 元素を原子量の順に並べると元素の性質が周期的に変化する。
3. [ラオアジェの質量保存の法則] 化学反応の前後で、反応に関与した物質全体の質量は変わらない。
4. [ボーアの原子模型] 原子は原子核とエネルギーの決まった軌道をまわる電子からできている。
5. [ドルトンの原子説] 物質は固有な性質と一定の質量をもつ分割できない原子からなり、原子は消滅したり生成したりすることはない。化合物は2種類以上の原子がいくつか結びついてできている。
6. [ゲーリュサックの気体反応の法則] 反応する気体および生成する気体の体積は同温・同圧のもとでは簡単な整数の比になる。

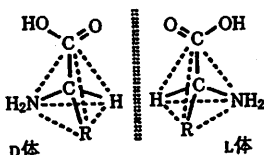


図1  $\alpha$ -アミノ酸の2つの光学異性体の立体構造

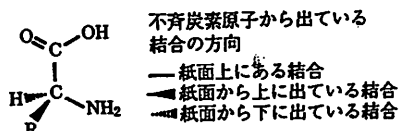


図2 L体の立体構造の表し方

- ⇒新傾向  
 12 [RCH(NH<sub>2</sub>)COOH]には不斉炭素原子が存在し、図1のように、鏡像の関係にある2つの異性体(D体とL体)がある。これらの異性体の立体構造を、たとえば、L体では図2のように表すことができる。また、図3にはあるポリペプチドの一部を、 $\alpha$ -アミノ酸の立体構造がわかるように、図2にならって描いてある。

図3の1~6の不斉炭素原子のうち、D体の立体構造になっているものはどれか。番号で答えよ。

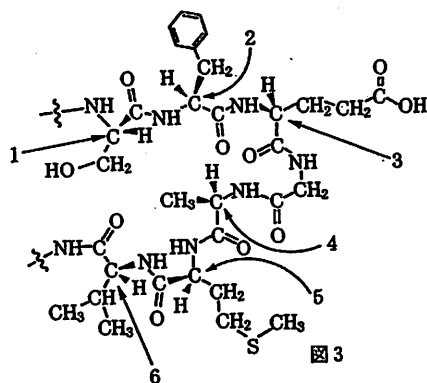


図3

# 1 IB (分子の形、極性、結合の強さ)

研究 1. 水分子は折れ線形の分子である。

3.  $NH_4^+$ は正四面体型で、4つの結合は同等である。
5. 単結合、二重結合、三重結合の順に結合にあずかる電子の数が増えるので、結合が強くなる。
6. HCNの電子式は、 $H:C:::N:$ である。

解答 1

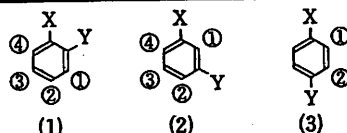
# 2 IB (物質の取り扱い、保存法)

解答 3

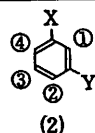
# 3 IB (芳香族化合物の反応、異性体) 《?難》

研究 1. サリチル酸メチルはカルボキシ基をもたない。

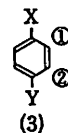
2. ニトロベンゼンは加水分解されない。
3. ベンゼン環は還元されず、アニリンが生成する。
4. メチル基の水素が置換される。
5. XとYをオルト位におくと、Zが入るのは、下図(1)の①~④の4箇所、XとYがメタ位の場合は下図(2)の4箇所、XとYがパラ位の場合は下図(3)の2箇所、合計10個の異性体が存在する。



(1)

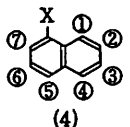


(2)

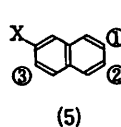


(3)

6. ナフタレンの1位にXが入る場合は下図(4)の7箇所、2位にXが入る場合は下図(5)の3箇所、合計10個の異性体が存在する。



(4)



(5)

解答 5

# 4 IB (同位体の存在比)

研究 1.  $^{35}Cl^{35}Cl$ ,  $^{35}Cl^{37}Cl$ ,  $^{37}Cl^{37}Cl$ の3種類の分子が存在する。

2.  $(0.75)^2 : (0.25)^2 = 9 : 1$  の比になる。
3. 電子の数は、1molの $^{17}Cl_2$ が34mol、2molの $^{16}O_2$ が $8 \times 2 \times 2 = 32$ (mol)である。
4. 中性子の数は、 $^{35}Cl$ が $35 - 17 = 18$ 、 $^{37}Cl$ が $37 - 17 = 20$ だから、 $18 \times 2 \times 1 + 20 \times 2 \times 0.9$ で等しい。
5. 陽子の数は、 $^{1}H_{17}Cl$ と $^{9}F_2$ では、18と $9 \times 2$ で等しい。



# 東京工業大学

◀前期日程▶ ◇ 第1類～第7類◇

97年度(この年に、課程変更)前期日程

【試験日】 2月26日 【時間】 90分

▶注意 問題①～⑦、⑨の間Ⅲ、⑩の間Aおよび⑪の間Ⅰ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、問題⑧～⑪(ただし、⑨の間Ⅲ、⑩の間Aおよび⑪の間Ⅰをのぞく)については、適当な数字を記せ。

- ① 希ガスに関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. 希ガスはわずかながら空気中に含まれている。
  2. 液体ヘリウム1molは、液体水素1molのはほぼ2倍の質量がある。
  3. ネオン原子の電子配置は、ナトリウムイオンの電子配置に等しい。
  4. 希ガス原子のイオン化エネルギーは、同一周期の元素の原子のうち、最も小さい。
  5. アルゴン原子の最外殻は、18個の電子で満たされている。
- ② 水と氷に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. 水の沸点は大気圧が下がると、低くなる。
  2. 氷の融点は圧力を高くすると、低くなる。
  3. 水の電離度は温度により変化する。
  4. 水は分子間で水素結合を形成しやすい。
  5. 氷中の水分子は熱運動をしていない。
  6. 水分子のH-O-Hの結合角は、アンモニア分子のH-N-Hの結合角より大きい。
- ③ つぎの記述のうち、下線をつけた化合物が酸化されたものはどれか。
1. 触媒存在下、アセチレンと水を反応させるとアセトアルデヒドが生成した。
  2. エタノールに水酸化ナトリウムとヨウ素を加えて加熱すると、強い臭気をもつ黄色結晶が生じた。
  3. フェーリング液にアセトアルデヒドを加えて加熱すると、赤色沈殿が生じた。
  4. シュウ酸とメタノールの混合物に少量の濃硫酸を加えて加熱すると、シュウ酸のメチルエステルが生成した。
  5. 触媒存在下、プロペンとベンゼンを反応させるとイソプロピルベンゼン(クメン)が生成した。
- ④ つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. カプロラクタムを開環重合させると、6-ナイロンが生成する。
  2. 暗所でヘキサンに臭素を加えると、ブロモヘキサンが生成する。
  3. 2-プロパノールに二クロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えると、アセトンが生成する。
  4. アセトンにアンモニア性硝酸銀水溶液を加えると、銀が析出する。
  5. 油脂を水酸化ナトリウムと反応させると、脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンが生成する。
  6. 酢酸を炭酸水素ナトリウム水溶液に加えると、二酸化炭素が発生する。
- ⑤ 光学異性体に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. 2,3-ペンタンジオール( $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$ )には、2組の光学異性体がある。
  2. 1,2-プロパンジオール( $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ )には、1組の光学異性体がある。
  3. 1,2-プロパンジオールの1位の炭素原子に結合した水酸基( $\text{-CH}_2\text{OH}$ )だけをアセチル化した化合物には、2組の光学異性体がある。
  4. 1,2,3-プロパントリオール(グリセリン,  $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{OH}$ )には、光学異性体が存在しない。
  5. 1,2,3-プロパントリオールの1位の炭素原子に結合した水酸基( $\text{-CH}_2\text{OH}$ )だけをアセチル化した化合物には、1組の光学異性体がある。
  6. 1,2,3-プロパントリオールの2位の炭素原子に結合した水酸基( $\text{-CH(OH)-}$ )だけをアセチル化した化合物には、1組の光学異性体がある。
- ⑥ 14族(4B族)に属する元素に関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 原子番号の増加とともに非金属性が減り、金属性が増す。
  2. すべての元素は2個の価電子をもつ。
  3. 単体の炭素だけが共有結合からなるダイヤモンド型構造をもつ。
  4. 単体のケイ素は半導体である。
  5. スズは酸化数+2と+4の化合物をつくるが、+4より+2の方が安定である。
  6. 鉛は酸化数+2と+4の化合物をつくるが、+2より+4の方が安定である。
- ⑦ つぎの記述ア～エは、下の金属イオン1～8のうちの2つを含む水溶液について、それぞれ独立に行った実験の結果を述べている。この水溶液に含まれている金属イオンはどれか。番号で答えよ。

- ア. アンモニアを吹き込んだところ、沈殿が生じた。さらに続けて吹き込んだところ、その沈殿は溶解した。  
 イ. アンモニア塩基性下で硫化水素を吹き込んだところ、沈殿が生じた。その沈殿を含む水溶液全体を煮沸、冷却したのち、塩化水素を吹き込んだところ、沈殿は溶解した。  
 ウ. アンモニア塩基性下で硫化水素を吹き込んだところ、沈殿が生じた。そのろ液をとり、煮沸、冷却したのち、二酸化炭素を吹き込んだところ、別の沈殿が生じた。さらに続けて二酸化炭素を吹き込んでも、その沈殿が溶解することはいなかった。  
 エ. 水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、沈殿が生じた。さらに続けて加えたところその沈殿は溶解したが、別の沈殿が新たに生じた。

1.  $\text{Ag}^+$     2.  $\text{Al}^{3+}$     3.  $\text{Ba}^{2+}$     4.  $\text{Ca}^{2+}$     5.  $\text{Cu}^{2+}$     6.  $\text{Fe}^{3+}$     7.  $\text{Mg}^{2+}$     8.  $\text{Zn}^{2+}$

8 つぎの記述は、アニリンとクロロベンゼンの混合物からそれぞれを分離するための操作について述べたものである。イ、ロ、ハ、ニにあてはまる言葉の組合せとして正しいものをI群から、A、B、C、Dにあてはまる言葉の組合せとして正しいものをII群から選び、番号で答えよ。

アニリンとクロロベンゼンは【イ】にあわずしか溶けないが、アニリンは【A】化合物のため【B】条件では塩を作り容易に溶ける。そこで、アニリンとクロロベンゼンの混合物をジエチルエーテルに溶かし、十分量の【C】を加えて抽出操作を行うと、クロロベンゼンは【ロ】へ、アニリンの塩は【ハ】へと分離することができる。得られたアニリン塩の溶液を【D】にしてジエチルエーテルで再度抽出操作を行うと、アニリンを【ニ】に移すことができる。

## I 群

| 番号 | 【イ】  | 【ロ】   | 【ハ】   | 【ニ】   |
|----|------|-------|-------|-------|
| 1  | 水    | エーテル層 | 水層    | 水層    |
| 2  | 水    | 水層    | エーテル層 | 水層    |
| 3  | 水    | エーテル層 | 水層    | エーテル層 |
| 4  | 水    | 水層    | エーテル層 | エーテル層 |
| 5  | 有機溶媒 | エーテル層 | 水層    | 水層    |
| 6  | 有機溶媒 | 水層    | エーテル層 | 水層    |
| 7  | 有機溶媒 | エーテル層 | 水層    | エーテル層 |
| 8  | 有機溶媒 | 水層    | エーテル層 | エーテル層 |

## II 群

| 番号 | 【A】 | 【B】 | 【C】         | 【D】 |
|----|-----|-----|-------------|-----|
| 1  | 酸性  | 酸性  | 希塩酸         | 塩基性 |
| 2  | 酸性  | 塩基性 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 酸性  |
| 3  | 酸性  | 塩基性 | 希塩酸         | 塩基性 |
| 4  | 中性  | 酸性  | 水酸化ナトリウム水溶液 | 酸性  |
| 5  | 中性  | 塩基性 | 希塩酸         | 塩基性 |
| 6  | 塩基性 | 塩基性 | 水酸化ナトリウム水溶液 | 酸性  |
| 7  | 塩基性 | 酸性  | 希塩酸         | 塩基性 |
| 8  | 塩基性 | 酸性  | 水酸化ナトリウム水溶液 | 酸性  |

9 A、B、C、Dは、それぞれ右の表に示す塩の0.1mol/l水溶液である。この水溶液に関する下の問いに答えよ。

問I pHが7に最も近い水溶液は、つぎのうちどれか。番号で答えよ。

1. A    2. B    3. C    4. D

問II 水溶液のpHの順番として正しいものは、つぎのうちどれか。

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

問III つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

- 水溶液Aでは、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2$ を含む)の濃度は $\text{CO}_3^{2-}$ の濃度より大きい。
- 水溶液Aでは、 $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2$ を含む)の濃度は $\text{HCO}_3^-$ の濃度より大きい。
- 水溶液Cでは、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ の濃度は $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度より大きい。
- 水溶液Cでは、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ の濃度は $\text{HSO}_4^-$ の濃度より大きい。
- 水溶液Bの $\text{HCO}_3^-$ の濃度は、水溶液Aの $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2$ を含む)の濃度より大きい。
- 水溶液Dの $\text{HSO}_4^-$ の濃度は、水溶液Cの $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度より大きい。

10 ある濃度の過酸化水素水1lに0.1molの酸化マンガン(IV)を加えたところ、酸素が27°C、1atmで4.92l発生した。このときの発熱量は何kJか。気体定数は0.082atm・l/(mol・K)とし、小数点以下第1位を四捨五入して解答せよ。ただし、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (液)、 $\text{H}_2\text{O}$ (液)、 $\text{MnO}_2$ (固)の生成熱はそれぞれ190、285、520kJ/molとし、過酸化水素の水への溶解熱は無視できるものとする。

11 右の表は、水溶液中の金属錯イオンの構造と性質をまとめたものである。つぎの金属イオン1～7のうちA、B、C、Dにあてはまるものはどれか。番号で答えよ。

1.  $\text{Na}^+$     2.  $\text{Ag}^+$     3.  $\text{Ca}^{2+}$     4.  $\text{Fe}^{2+}$   
 5.  $\text{Cu}^{2+}$     6.  $\text{Zn}^{2+}$     7.  $\text{Pb}^{2+}$

| 金属イオン | 配位子           | 配位数 | 構造   | 色   |
|-------|---------------|-----|------|-----|
| A     | $\text{NH}_3$ | 2   | 直線   | 無色  |
| B     | $\text{NH}_3$ | 4   | 正方形  | 深青色 |
| C     | $\text{NH}_3$ | 4   | 正四面体 | 無色  |
| D     | $\text{CN}^-$ | 6   | 正八面体 | 淡黄色 |

12 つぎの1～5の合成高分子に関する下の問いに答えよ。ただし、各元素の原子量は、H=1、C=12、N=14、Cl=35.5、Br=80とする。

1. 重合度300のポリスチレン    2. 重合度200のポリ塩化ビニル    3. 重合度400のポリアクリロニトリル

4. 重合度100のポリクロロブレン 5. 重合度200のポリブタジエン

問A 分子量が最も大きい合成高分子はどれか。

問B 分子量5400のポリブタジエンに臭素を完全に付加させて得られる高分子と、分子量が最も近い合成高分子はどれか。

13 酸化銅(II) 1.429g を水素により完全に還元したところ、金属銅 1.269g が得られた。銅には2種類の同位体、 $^{63}\text{Cu}$  と  $^{65}\text{Cu}$  が存在する。 $^{63}\text{Cu}$  の存在比は何%か。小数点以下第1位を四捨五入して解答せよ。ただし、酸素の原子量は16.00,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$  の原子質量はそれぞれ62.93, 64.93とする。

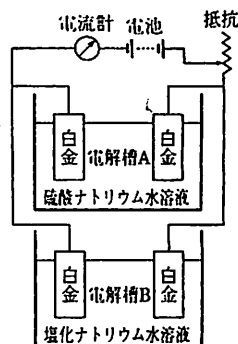
14 2種類のアミノ酸A, Bからなる鎖状のポリペプチド 12.37g を完全に加水分解したところ、A, Bがそれぞれ7.30g, 6.60g 得られた。これらのアミノ酸A, Bを過剰の無水酢酸でアセチル化したところ、Aからは11.50g, Bからは8.28g の生成物が得られた。つぎの問いに答えよ。ただし、各元素の原子量は、H=1, C=12, N=14, O=16とする。

問I アミノ酸A, Bはそれぞれ1~5のうちどれか。

1. アラニン(分子量89)
2. リシン(分子量146)
3. グルタミン酸(分子量147)
4. フェニルアラニン(分子量165)
5. チロシン(分子量181)

問II このポリペプチドはA, B合わせて何分子のアミノ酸から構成されていたか。

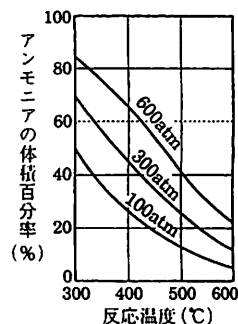
15 右図に示すように、電解槽A, Bにそれぞれ硫酸ナトリウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液を入れ、各電解槽に2本の白金電極を浸し、並列につないだ。これに1.00A(図中の電流計における値)の電流を6.97時間流し電気分解をしたところ、電解槽Aの陰極から標準状態で896mlの気体が発生した。電解槽Aの陽極から発生した気体と電解槽Bの陽極から発生した気体の物質量の比(モル比)はいくらか。最も近い1桁の整数比で表せ。ただし、発生する気体は水に溶けないものとし、ファラデー定数は96500C/molとする。



16 窒素と水素からアンモニアが生成する平衡反応に関して、つぎの問いに答えよ。

問A  $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2$  を1:3の物質量の比(モル比)で混合した気体を、300~600℃の温度にして、鉄触媒の存在下で反応させたところ、平衡状態になった。この混合気体(圧力100~600atm)に占める  $\text{NH}_3$  の体積百分率(%)は右図のようであった。つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 圧力一定で、温度が高いほど、 $\text{NH}_3$  の物質量は減る。
2. 温度一定で、圧力が高いほど、 $\text{NH}_3$  の物質量は増える。
3. 温度、圧力一定で、鉄触媒の量を増やすと、 $\text{NH}_3$  の物質量は増える。
4. 容器の体積と温度一定で、アルゴンを加えても、 $\text{NH}_3$  の物質量は変わらない。
5. 容器の体積と温度一定で、 $\text{N}_2$  50atmをさらに加えると、 $\text{NH}_3$  の物質量は増える。



問B  $\text{N}_2$  20mol と  $\text{H}_2$  60mol をある温度で反応させたところ、平衡状態に達した。このとき  $\text{NH}_3$  が30mol 生成し、圧力は600atmであった。反応温度として最も近いものは、つぎのうちどれか。

1. 300℃
2. 340℃
3. 420℃
4. 500℃
5. 560℃
6. 600℃

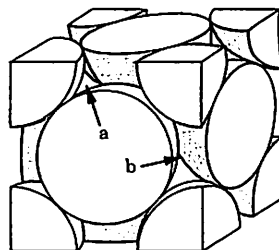
問C 問Bと同じ体積の容器に  $\text{NH}_3$  を  $a$  mol 入れて、問Bと同じ温度で反応を行ったところ、平衡状態に達した。このとき生成した  $\text{N}_2$  の物質量を  $x$  mol とすると、 $a$  と  $x$  の間の関係として正しいものは、つぎのどれか。

1.  $\frac{(a-2x)^2}{x^4} = \frac{2}{25}$
2.  $\frac{(a-2x)^2}{x^4} = \frac{2}{5}$
3.  $\frac{(a-2x)^2}{x^4} = \frac{6}{5}$
4.  $\frac{a-2x}{x^2} = \frac{2}{25}$
5.  $\frac{a-2x}{x^2} = \frac{2}{5}$
6.  $\frac{a-2x}{x^2} = \frac{6}{5}$

17 金属やイオン結合性物質の結晶構造は、球が互いに接して規則正しく積み重なったものと考えることができる。面心立方格子となるように球を積み重ねると、右図に示すように、その球と球の間には、4個の球に囲まれたすき間  $a$  と6個の球に囲まれたすき間  $b$  ができる。下の問いに答えよ。

問I 面心立方格子に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。ただし、面心立方格子を形成する球の半径を  $r$  とする。

1. それぞれの球は8個の球に接している。
2. 単位格子の一辺の長さは  $2\sqrt{2}r$  である。
3. 球は単位格子あたり4個含まれている。
4. すき間  $a$  は単位格子あたり8個含まれている。
5. すき間  $b$  は単位格子あたり6個含まれている。
6. すき間  $b$  に入ることでできる最も大きな球の半径は、 $(\sqrt{2}-1)r$  である。



問II 1 個の陰イオンが面心立方格子を形成し、すき間bの位置のすべてに1 個の陽イオンが入ったときに形成される結晶構造は、つぎのうちどれか。

1. 塩化セシウム型構造    2. 塩化ナトリウム型構造    3. 体心立方構造  
4. 六方最密充填構造    5. ダイヤモンド型構造

問III 2 個の陰イオンCが面心立方格子を形成し、すき間bには2 個のうち1 個の割合で3 個の陽イオンBが入り、すき間aには8 個のうち1 個の割合で2 個の陽イオンAが入ると、スピネル型構造と呼ばれるイオン結合性結晶となる。この結晶の組成式として正しいものは、つぎのうちどれか。

1.  $A_2BC$     2.  $AB_2C$     3.  $ABC_2$     4.  $A_2B_2C$     5.  $AB_2C_2$     6.  $AB_2C_4$   
7.  $AB_4C_7$     8.  $A_3B_4C_9$

IB (希ガスの電子配置と性質) <基本的>

解答 4, 5

IB (状態変化、水分子の構造と性質)

研究 5. 熱による振動をしている。6. 非共有電子対間の反発が強いので、水分子の結合角はアンモニアの結合角より小さくなっている。

解答 5, 6

IB (有機化合物の性質、酸化反応)

研究 2. エタノールは、まず酸化されてアセトアルデヒドになり、ヨードホルム反応を行う。

解答 2, 3

IB II (有機化合物の反応)

解答 2, 4

IB (光学異性体)

研究 3. 1 組だけ。6. 光学異性体がない。

解答 3, 6

IB (14 族元素の単体と化合物)

解答 1, 4

IB (金属イオンの沈殿生成反応) <難>

研究 ア. アンモニア錯イオンをつくって溶けるのは  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  である。他の水酸化物の沈殿は過剰の  $NH_3$  水に溶けない。イ.  $Ag_2S$  と  $CuS$  は塩酸に溶けないので該当しない。ウ.  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  は塩基性下で  $H_2S$  により沈殿する。沈殿を除いたる液に  $CO_2$  を通すと、 $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  は炭酸塩が沈殿する。エ.  $Zn(OH)_2$  は過剰の  $NaOH$  液に溶ける。 $Ba(OH)_2$  は水に可溶性だから、新たに生じた沈殿は  $Ca(OH)_2$  か  $Mg(OH)_2$  である。

よって、該当するイオンは  $Zn^{2+}$  と  $Ca^{2+}$  (または  $Mg^{2+}$ ) であるが、 $CaCO_3$  も  $MgCO_3$  も過剰の炭酸水に溶けるので確定できない。

解答 4 (または 7), 8

IB (有機混合物の分離)

研究 アニリンは塩基性の物質である。クロロベンゼンは中性の物質で、エーテル層にのみ存在する。

解答 (I 群) 3 (II 群) 7

IB (塩の加水分解, pH) <難>

研究 問II BはAよりも強く加水分解して、より強いアルカリ性を示す。Cは加水分解せず、電離により酸性を呈する。

問III 1.  $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \cdots \cdots (i)$  の加水分解が起こる。 $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$  の電離はほとんど起こらないので、正しい。2.  $HCO_3^-$  のごく一部が加水分解するから、 $[HCO_3^-] > [H_2CO_3]$

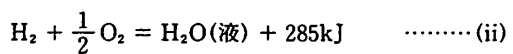
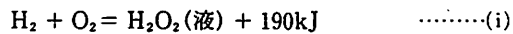
3, 4. 強酸である  $H_2SO_4$  の分子が生成することはない。5.  $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$  の加水分解反応は、(i) よりも右に進むので、正しい。6.  $SO_4^{2-}$  は加水分解せず、 $HSO_4^-$  は生じない。

解答 問I 4 問II 6 問III 1, 5

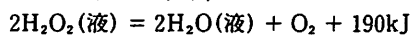
IB (酸素の発生と物質質量, 熱化学方程式)

研究  $MnO_2$  は触媒として働き、次の反応で酸素が発生する。 $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$

与えられた生成熱から、



(ii) 式  $\times 2 - (i)$  式  $\times 2$  より、



$$O_2 \text{ は, } n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 4.92}{0.082 \times (273 + 27)} = 0.20(\text{mol})$$

だから、 $190 \times 0.20 = 38(\text{kJ})$

解答 38kJ

IB (錯イオンの構造と色)

解答 A...2 B...5 C...6 D...4

II (合成高分子化合物の分子量) <難>

研究 問A 各合成高分子はいずれも付加重合によって生成する。それぞれの繰り返し単位、(その式量)および高分子の分子量を順に記すと、

$$1. \begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ C_6H_5 \end{array} (=104) \quad 104 \times 300 = 3.12 \times 10^4$$

$$2. \begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ Cl \end{array} (=62.5) \quad 62.5 \times 200 = 1.25 \times 10^4$$

$$3. \begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ CN \end{array} (=53) \quad 53 \times 400 = 2.12 \times 10^4$$

$$4. -CH_2-CH=C-CH_2- (=88.5) \quad 88.5 \times 100 = 8.85 \times 10^3$$

$$| \quad \quad \quad Cl$$

$$5. -CH_2-CH=CH-CH_2- (=54) \quad 54 \times 200 = 1.08 \times 10^4$$

問B 重合度は、 $n = \frac{5400}{54} = 100$

臭素を完全に付加させ

た高分子の繰り返し単位  $-CH_2-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{CH}}-\underset{\text{Br}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$

は右の通りで、式量が80

$\times 2 = 160$  だけ増加する。

$(54 + 160) \times 100 = 2.14 \times 10^4$  に最も近いのは3

解答 問A 1 問B 3

IB (同位体の存在比, 原子量)

研究 酸化銅(I)の化学式は  $Cu_2O$  で、その1 mol

を還元すると, Cu が 2 mol 得られる。Cu の原子量を  $M$  とすると,  $\frac{2M}{2M+16.00} = \frac{1.269}{1.429} \therefore M \approx 63.43$

$^{63}\text{Cu}$  の存在比を  $x\%$  とすると,

$$62.93 \times \frac{x}{100} + 64.93 \times \frac{100-x}{100} = 63.43$$

$$\therefore x = 75.0(\%)$$

**解答** 75%

**14** **IB II** (アミノ酸とポリペプチド, アセチル化) 《難》

**研究** 問1 アミノ酸(右式)のアセチル化を反応式で示すと,  $\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{R}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{COOH}$   
 $\text{RCH}(\text{COOH})\text{NH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$



分子量が  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  (=42) だけ増加するから, アミノ酸 A の分子量を  $x$ , B の分子量を  $y$  とすると, 次式が成り立つ。

$$\frac{x+42}{x} = \frac{11.50}{7.30} \therefore x \approx 72.4$$

$$\frac{y+42}{y} = \frac{8.28}{6.60} \therefore y \approx 165$$

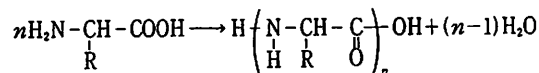
そこで, B は 4 のフェニルアラニンと決定するが, A はわからない。しかし, アミノ酸には塩基性アミノ酸もあり,  $-\text{NH}_2$  を 2 つもつので 2 か所でアセチル化が起こる。このアミノ酸の分子量を  $z$  とすると,

$$\frac{z+42 \times 2}{z} = \frac{11.50}{7.30} \quad z \approx 145 (\text{リシンである})$$

問2 A と B の物質量の和は,

$$\frac{7.30}{146} + \frac{6.60}{165} = 0.090 (\text{mol})$$

アミノ酸からポリペプチドが生成する反応は,



脱水した  $\text{H}_2\text{O}$  (=18) は,

$$\frac{(7.30+6.60)-12.37}{18} = 0.085 (\text{mol}) \quad \text{だから,}$$

$$\frac{n-1}{n} = \frac{0.085}{0.090} \therefore n = 18$$

**解答** 問I A...2 B...4 問II 18分子

**15** **IB** (水溶液の電気分解, 電気分解の計算)

**研究** 電解槽 A の陰極で,  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

2 mol の電子により, 1 mol の  $\text{H}_2$  が発生するから,

$$\frac{0.896}{22.4} \times 2 = 0.080 (\text{mol}) \text{ の電子が流れ, 陽極で,}$$

$4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  の反応により,

$$\frac{0.080}{4} = 0.020 (\text{mol}) \text{ の } \text{O}_2 \text{ が生成する。}$$

全体を流れた電子は,

$$\frac{1.00 \times 6.97 \times 60 \times 60}{9.65 \times 10^4} \approx 0.260 (\text{mol})$$

並列なので, B を流れた電子は,

$$0.260 - 0.080 = 0.180 (\text{mol})$$

$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  の反応により,

$$\frac{0.180}{2} = 0.090 (\text{mol})$$

の  $\text{Cl}_2$  が発生する。モル比は,  $0.020 : 0.090 = 2 : 9$

**解答** 2 : 9

**16** **IB II** (平衡定数, ルシャトリエの原理)

《難》

**研究** 問A 3. 触媒を加えても平衡は移動しない。誤り。4. 容積一定でアルゴンを加えても, 他の物質のモル濃度は変わらない。正しい。

問B 各物質の物質量 (mol 数) を記すと,

|      |              |   |               |                      |                |      |
|------|--------------|---|---------------|----------------------|----------------|------|
|      | $\text{N}_2$ | + | $3\text{H}_2$ | $\rightleftharpoons$ | $2\text{NH}_3$ |      |
| はじめ  | 20           |   | 60            |                      | 0              |      |
| (反応) | -15          |   | -45           |                      | +30            | (全体) |
| 平衡時  | 5            |   | 15            |                      | 30             | 50   |

600 atm のもとで  $\text{NH}_3$  が,  $\frac{30}{50} \times 100 = 60(\%)$  になるのは, グラフから約  $420^\circ\text{C}$ 。

問C 濃度平衡定数は, 容器の体積を  $V$  とすると,

$$K_c = \frac{\left(\frac{30}{V}\right)^2}{\frac{5}{V} \times \left(\frac{15}{V}\right)^3} = \frac{4}{75} V^2$$

$\text{N}_2$  が  $x$  mol 生成すると,  $\text{NH}_3$  は  $a-2x$  (mol),  $\text{H}_2$  は  $3x$  mol となり,

$$\frac{\left(\frac{a-2x}{V}\right)^2}{\frac{x}{V} \times \left(\frac{3x}{V}\right)^3} = \frac{4}{75} V^2$$

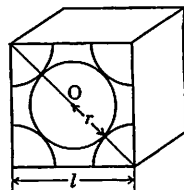
$$\frac{(a-2x)^2}{x^4} = \frac{36}{25} \therefore \frac{a-2x}{x^2} = \frac{6}{5}$$

**解答** 問A 3 問B 3 問C 6

**17** **IB** (イオン結晶の構造とイオン半径) 《難》

**研究** 問I 1. 12個の

球に接している。誤り。2. 面心立方格子では, 右図の面の中心 O を通る対角線に沿って, 球が接触して並んでいるから, 立方体の一辺の長さを  $l$  とすると,



$$4r = \sqrt{2} l \therefore l = \frac{4}{\sqrt{2}} r = 2\sqrt{2} r$$

5. すき間  $b$  は 4 個含まれている。誤り。

6. すき間  $b$  に入り得る球の半径は,

$$\frac{l-2r}{2} = \frac{2\sqrt{2}r-2r}{2} = (\sqrt{2}-1)r$$

問III 単位格子中に  $\text{C}^{2-}$  が 4 個,  $\text{B}^{3+}$  が  $4 \times \frac{1}{2} = 2$  (個),  $\text{A}^{2+}$  が  $8 \times \frac{1}{8} = 1$  (個) 入っているので, 結晶の組成式は  $\text{AB}_2\text{C}_4$  である。全体の電荷は,  $2+3 \times 2-2 \times 4=0$

**解答** 問I 1, 5 問II 2 問III 6

▶ 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むずかしい。正誤問題でも正解が 1 つとはかぎらないので, 正確な理解が要求される。今年は 17 と 18 が難問であった。11 問正解が合格の目標となるだろう。  
 ▶ 傾向と対策 一昨までは 18 問の出題で, 昨年は 16 問, 今年は 17 問である。出題範囲が広く, 程度が高く, 17 の結晶格子のすき間のような目新しい問題がよく出るので, 注意する必要がある。今年は考察力のほかに, 計算力を試す問題が目立った。(斎・大)

## 《後期日程》 ◇ 第1・2・3・7類 ◇

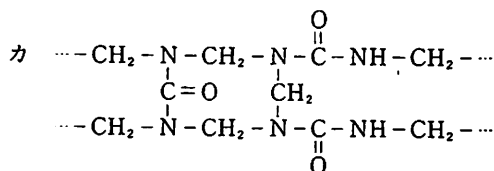
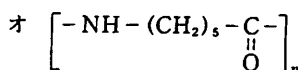
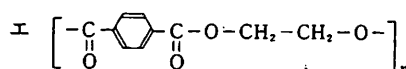
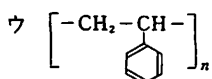
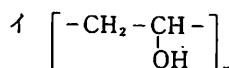
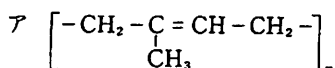
〔試験日〕 3月12日 〔時間〕 60分 〔98年の入試科目〕 化学IB・II

▶注意 13～15については、1つあるいは2つの正解がある。また、16～17については、適当な数字を記せ。

1. 次の記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 希硫酸の蒸気圧は、蒸留水の蒸気圧よりも低い。
2. エタノールより飽和蒸気圧が高いジエチルエーテルは、より低温で沸騰する。
3. 塩化ナトリウム水溶液の浸透圧は、温度を上げると高くなる。
4. 水酸化鉄(III)のコロイド粒子は、電気的反発のためブラウン運動をする。
5. 希薄なスクロース水溶液は、同じ質量モル濃度のグルコース水溶液よりも低温で凝固する。

2. 次の高分子ア～カを合成するために必要としない単量体は、下に示す1～7のうちどれか。



1. スチレン
2. ブタジエン
3. アジピン酸
4. ホルムアルデヒド
5. 酢酸ビニル
6. エチレングリコール
7. 尿素

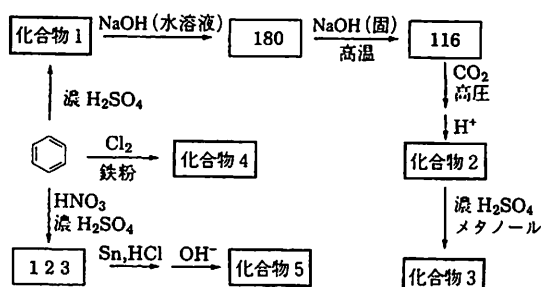
3. 亜鉛板を浸した硫酸亜鉛水溶液と、銅板を浸した硫酸銅(II)水溶液との間を素焼き板で仕切り、ダニエル電池を組み立てた。この電池の起電力は1.1Vで、放電させたとき0.02Aの電流値が得られた。次の記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 亜鉛板が負極、銅板が正極になる。
2. 亜鉛板および銅板の表面の半分をろうでおおうと、起電力は1.1Vより低くなる。
3. 亜鉛板および銅板の表面の半分をろうでおおって放電させると、電流値は0.02Aより小さくなる。
4. 仕切り板としてポリエチレン膜を用いても、電流値は変わらない。
5. 素焼き板を取り除き、その後放電させると、電流値は0.02Aより小さくなる。

4. 次の記述のうち、正しいものはどれか。

1. フルクトースは、アルデヒド基をもたないので還元性を示さない。
2. スクロースとマルトースは、いずれも異なる単糖から構成される。
3. 天然のα-アミノ酸は両性イオン構造をとるため、同じモル濃度の水溶液は同じpHを示す。
4. タンパク質に含まれるすべてのα-アミノ酸は、不斉炭素原子をもつ。
5. ペプシンとトリプシンは、タンパク質をアミノ酸にまで加水分解する酵素である。
6. システインを含む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(II)を加えて加熱すると黒色沈殿が生じる。

5. 右の図は、ベンゼン(分子量78)から誘導される化合物の合成経路である。化合物1～5のうち、分子量が140より大きいものはどれか。化合物の番号で答えよ。なお、図中のH<sup>+</sup>あるいはOH<sup>-</sup>は、反応終了後、反応混合物を酸性あるいはアルカリ性にすることを意味している。また、四角中の数字は相当する化合物の分子量を表している。ただし、各元素の原子量は、H=1, C=12, N=14, O=16, Na=23, S=32, Cl=35.5とする。



6. 次の記述ア～エは、下に示す金属イオン1～5を含む水溶液からそれぞれの金属イオンを順次分離する操作を述べている。沈殿CおよびGとして分離される金属イオンはどれか。番号で答えよ。

ア. 水溶液に塩酸を加え、沈殿Aとろ液Bに分離する。

イ. 沈殿Aにアンモニア水を加え、沈殿Cとろ液Dに分離する。

ウ. ろ液Bを煮沸したのち冷却し、アンモニア水を過剰に加え、沈殿Eとろ液Fに分離する。

エ. 沈殿Eに酸化ナトリウム水溶液を加え、沈殿Gとろ液Hに分離する。

1.  $\text{Ag}^+$     2.  $\text{Cu}^{2+}$     3.  $\text{Pb}^{2+}$     4.  $\text{Al}^{3+}$     5.  $\text{Fe}^{3+}$

7 次の記述ア～オ中の金属A～Fは、下の1～8の金属のいずれかである。金属A～Fに対応するものはどれか。番号で答えよ。

ア. A, B, D, Eのイオン化傾向は水素より大きく, C, Fのイオン化傾向は水素より小さい。

イ. A, B, Eは希硫酸に浸すと溶けるが, Dはほとんど溶けない。

ウ. 同じ物質量のA, B, Eを希硫酸に溶かすと, 発生する水素の量はEが最も多い。

エ. B, C, D, Fは濃硝酸に浸すと溶けるが, A, Eはほとんど溶けない。

オ. 同じ物質量のC, Fを濃硝酸に溶かすと, 発生する二酸化窒素の量はCの方が多。

1. 鉛    2. 金    3. 銀    4. 白金    5. 鉄    6. 銅    7. 亜鉛    8. アルミニウム

8 銀の結晶は面心立方格子であり, その単位格子の一辺の長さは $4.09 \times 10^{-8} \text{cm}$ である。次の問いに答えよ。

問A この結晶中に見出される結合は, 次のうちどれか。

1. 配位結合    2. イオン結合    3. 金属結合    4. 水素結合    5. 共有結合

問B 銀の結晶の密度( $\text{g/cm}^3$ )として最も近いものは, 次のうちどれか。ただし, 銀の原子量を108, アボガドロ数を $6.02 \times 10^{23}$ とする。

1. 2.6    2. 5.2    3. 5.8    4. 7.5    5. 10.5    6. 11.5    7. 15.0    8. 23.0

9 次の記述ア～ウは化合物A, エ～カは化合物Bに関する実験の結果について述べたものである。下に示す化合物1～8のうち, A, Bにあてはまるものはどれか。

〔化合物A〕 ア. 臭素の水溶液を加えても, 臭素の色は消えなかった。

イ. 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると, 二酸化炭素が発生した。

ウ. 熱すると水が生成した。

〔化合物B〕 エ. 無水酢酸と反応させると, エステルが生成した。

オ. 塩化鉄(III)水溶液を加えると, 紫色を呈した。

カ. 臭素の水溶液を加えると臭素の色が消え, 白色沈殿が生成した。

1. フタル酸    2. テレフタル酸    3. マレイン酸    4. アジピン酸

5. 2,4,6-トリニトロフェノール    6. フェノール    7. 2-ブタノール    8. グリセリン

10  $100 \text{cm}^3$ のメスフラスコに $47.4 \text{cm}^3$ のメタノールを入れ, さらに水を加えてよく混合し, 正確に $100 \text{cm}^3$ とした。得られた溶液の密度は $0.93 \text{g/cm}^3$ であった。このとき水とメタノールの物質量の比(モル比)は, 水を1としたときいくらか。解答は小数点以下第3位を四捨五入して示せ。ただし, 水とメタノールの密度はそれぞれ $1.00 \text{g/cm}^3$ と $0.79 \text{g/cm}^3$ とし, 各元素の原子量は,  $\text{H}=1$ ,  $\text{C}=12$ ,  $\text{O}=16$ とする。

11 固体のNaOHを空气中に放置したところ, 表面が $\text{Na}_2\text{CO}_3$ に変化した。これを水に溶かし, その水溶液から $100 \text{ml}$ ずつを2つの容器にはかりとった。この一方を, メチルオレンジを指示薬として $0.5 \text{mol/l}$ の塩酸で滴定したところ,  $\text{CO}_2$ が発生し, 溶液が変色するまでに $15.4 \text{ml}$ を要した。他方には, 新たに白色沈殿が生成しなくなるまで $\text{BaCl}_2$ 水溶液を加えたのち, フェノールフタレインを指示薬として $0.5 \text{mol/l}$ の塩酸で滴定したところ, 溶液が変色するまでに $13.4 \text{ml}$ を要した。何%のNaOHが $\text{Na}_2\text{CO}_3$ に変化していたか。小数点以下第1位を四捨五入して答えよ。

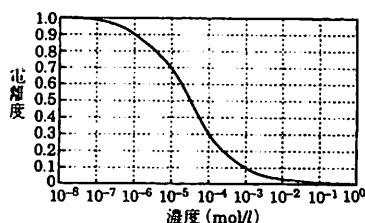
12 右の図は水溶液における酢酸の電離度と濃度( $\text{mol/l}$ )の関係を表したものである。下の問いに答えよ。ただし,  $\log_{10} 2 = 0.301$ ,  $\log_{10} 3 = 0.477$ ,  $\log_{10} 7 = 0.845$ とする。

問A  $10 \text{ml}$ の $0.1 \text{mol/l}$ 酢酸溶液を水で希釈して $1 \text{l}$ とした場合, pHの値として最も近いものは, 次のうちどれか。番号で答えよ。

1. 3.0    2. 4.0    3. 5.0    4. 6.0    5. 7.0    6. 8.0

問B 問Aで調製した水溶液から $0.1 \text{ml}$ をとり, 水で希釈して $10 \text{l}$ にした場合, pHの値として最も近いものは次のうちどれか。番号で答えよ。

1. 3.0    2. 4.0    3. 5.0    4. 6.0    5. 7.0    6. 8.0



1 IB (蒸気圧, 希薄溶液の性質, コロイド)

研究 4. コロイド粒子のブラウン運動は, 熱運動による溶媒分子の不規則な衝突によって起こるから, 誤り。5. 同じ質量モル濃度の非電解質水溶液の凝固点降下度は, 溶質の種類によらず等しいので, 誤り。他の1～3の記述は正しい。

解答 4, 5

2 II (合成高分子の単量体)

研究 ア. ポリイソブレンの単量体はイソブレンで, 1～7中にな。イ. ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを加水分解してつくる。酢酸ビニル(5)を必要とする。ウ. ポリスチレンにはスチレン(1)が必

製。エ、エチレングリコール(6)と、テレフタル酸からつくる。オ、6-ナイロンの単量体のカプロラクタムは、1~7中にある。カ、尿素樹脂はホルムアルデヒド(4)と尿素(7)を縮合重合させてつくる。よって、該当するのは、ブナゴムの原料のブタジエン(2)と、6,6-ナイロンの製造に使われるアジピン酸(3)である。

解答 2, 3

### 3 IB (ダニエル電池) (※難)

研究 1. イオン化傾向は  $Zn > Cu$  なので、亜鉛板が負極となり、 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$  の反応が起こる。一方、銅板が正極となって、 $CuSO_4$  水溶液中の  $Cu^{2+}$  が  $Cu$  になる。 $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$  正しい。2. 両極板の面積が半分になっても、起電力は変わらない。誤り。3. 両極板の間にはさまれる電解質溶液の量が半分になるから、電気抵抗が大きくなる。すると電流値は  $0.02A$  よりも小さくなる。正しい。4. 抵抗が変わるので、電流値も変わる。誤り。5. 隔膜を取り除くと、亜鉛板上にも  $Cu$  が析出して局部電流を生じるため、電流値は小さくなる。正しい。

解答 2, 4

### 4 II (糖類、アミノ酸とタンパク質)

研究 3. アミノ基を2つもつ塩基性アミノ酸や、カルボキシル基を2つもつ酸性アミノ酸もある。5. ペプシンとトリプシンはタンパク質を加水分解するが、アミノ酸まではいかない。6. システインは硫黄を含むアミノ酸で、 $PbS$  が沈殿する。これのみが正しい。

解答 6

### 5 IB (ベンゼンの誘導体)

研究 「化合物1」は、ベンゼンスルホン酸  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  (=158) で、アルカリ融解すると、分子量が116の  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  になる。これに高圧・高温で  $\text{CO}_2$  を作らせてから酸性にすると、「化合物2」の  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (=138) が得られ、これから「化合物3」のサリチル酸  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$  (=152) がつくられる。「化合物4」は  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (=112.5), 「化合物5」は  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  (=93)

解答 1, 3

### 6 IB (金属イオンの分離)

研究 ア. 難溶性の塩化銀  $\text{AgCl}$  と塩化鉛  $\text{PbCl}_2$  が沈殿する。イ.  $\text{AgCl}$  はアンモニア水に錯イオン  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  をつくって溶けるが、 $\text{PbCl}_2$  は  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  に変わり、沈殿Cとして残る。ウ. 煮沸して  $\text{HCl}$  を追い出し、 $\text{NH}_3$  水を加えると  $\text{Al}(\text{OH})_3$  と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  が沈殿する。 $\text{Cu}^{2+}$  は  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  をつくって、ろ液F中に移る。エ.  $\text{NaOH}$  水溶液を加えると、両性の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  は  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  をつくって溶けるが、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  は沈殿Gとして残る。

解答 C...3 G...5

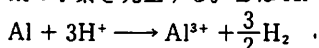
### 7 IB (イオン化傾向、金属の性質)

研究 ア. イオン化傾向の順は次の通り。

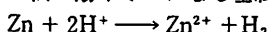
A, B, D, E  $>$   $\text{H}_2$   $>$  C, F

イ. 硫酸鉛  $\text{PbSO}_4$  は水に難溶性なので、鉛は希硫酸にほとんど溶けない。DはPb

ウ. 最高の3価の陽イオンになるアルミニウムが、最も多量の水素を発生する。EはAl

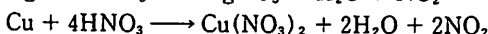


他の2価の陽イオンになる金属(たとえば亜鉛)では、



エ. 濃硝酸によって不動態をつくるのはFeとAlなので、Aが鉄と決定する。

オ. 金と白金は濃硝酸に溶けないから、CとFは銀と銅である。



発生する  $\text{NO}_2$  のmol数の多いCuがCである。

解答 A...5 B...7 C...6 D...1 E...8 F...3

### 8 IB (金属の結晶構造と密度) (基本的)

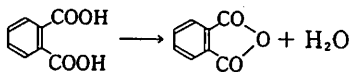
研究 問B 面心立方の単位格子中には4個の粒子が含まれるから、単位格子の密度は、

$$\frac{\frac{108(\text{g})}{6.02 \times 10^{23}} \times 4}{(4.09 \times 10^{-8}(\text{cm}))^3} \approx 10.49(\text{g}/\text{cm}^3)$$

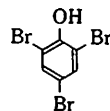
解答 A...3 B...5

### 9 IB (芳香族化合物の性質)

研究 化合物Aはカルボン酸であり、容易に脱水するから、o-ジカルボン酸である。テレフタル酸はp-位、マレイン酸は臭素水を脱色する。



化合物Bはフェノールであり、容易に臭素が置換して、2,4,6-トリブロモフェノール(右式)の白色沈殿が生じる。



解答 A...1 B...6

### 10 IB (混合溶液の密度)

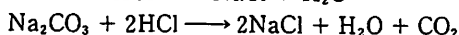
研究 得られた溶液の質量は93gで、その中のメタノールは、 $47.4 \times 0.79 \approx 37.4(\text{g})$  水は、 $93 - 37.4 = 55.6(\text{g})$   $\text{H}_2\text{O}$  (=18) と  $\text{CH}_3\text{OH}$  (=32) の物質の比は、

$$\frac{55.6}{18} : \frac{37.4}{32} = 3.09 : 1.17 \approx 1 : 0.379$$

解答 1 : 0.38

### 11 IB (NaOHと $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の混合物の定量) (※難)

研究  $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  の反応が起こり、残った  $\text{NaOH}$  の濃度が  $x \text{ mol/l}$ 、生成した  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の濃度が  $y \text{ mol/l}$  の混合水溶液が得られたとする。メチルオレンジが変色するまでの反応は、



よって、

$$x \times \frac{100}{1000} + y \times \frac{100}{1000} \times 2 = 0.5 \times \frac{15.4}{1000} \quad \text{.....②}$$

他方、 $\text{BaCl}_2$  溶液を加えて、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を除き(次式)、

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 \longrightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$   
フェノールフタレインを指示薬として、①式の滴定を行っている。

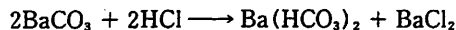
$$\text{よって, } x \times \frac{100}{1000} = 0.5 \times \frac{13.4}{1000} \quad \dots\dots\dots ③$$

計算式②と③から,  $x=0.067(\text{mol/l})$

$y=0.005(\text{mol/l})$  変化した NaOH は,

$$\frac{0.005 \times 2}{0.067 + 0.005 \times 2} \times 100 \approx 13.0(\%)$$

ただし, 問題中に白色沈殿の除去を明記していないので,  $\text{BaCO}_3$  の沈殿に対しても塩酸が働くと考えと, フェノールフタレインが変色するまでの反応は,



だから,

$$x \times \frac{100}{1000} + y \times \frac{100}{1000} = 0.5 \times \frac{13.4}{1000} \quad \dots\dots\dots ④$$

②と④より,

$$x=0.057(\text{mol/l}), y=0.01(\text{mol/l})$$

で違う答えになる。しかし, ふつうは  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{HCl}$  の反応を考慮しないでよい。

**解答** 13%

**12** **IB II** (酢酸水溶液の電離度, pH) 《難》

**研究** 問A  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

酢酸の濃度は,  $0.1 \times \frac{10}{1 \times 10^3} = 1 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$

により, 電離度は 0.1 になるので,

$$[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-3} \times 0.1 = 1 \times 10^{-4}(\text{mol/l}) \quad \therefore \text{pH} = 4$$

$$\begin{aligned} \text{問B } [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 1 \times 10^{-3} \times \frac{0.1}{10 \times 10^3} \\ &= 1 \times 10^{-8}(\text{mol/l}) \end{aligned}$$

で,  $\alpha=1.0$  になるが,  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-8}$  ではない。

中性に近く,

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$  の電離が無視できなくなるからである。 $[\text{H}^+] = x(\text{mol/l})$  とすると,

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{x}$$

酢酸の電離度は 1 になるから,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-8}$

水溶液は電気的に中性なので,

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

$$\text{よって, } x = \frac{10^{-14}}{x} + 10^{-8}$$

$$x^2 - 10^{-8}x - 10^{-14} = 0$$

$$\therefore x \approx 1.05 \times 10^{-7}(\text{mol/l}) \quad \text{pH} = 7.0 \text{ に近い。}$$

**解答** A...2 B...5

▶ 合否のポイント 選択式の問題では前期と同様に, 1つまたは2つの正解があるから, 正確な知識と理解が要求されている。思考型の問題もあり, 12題中8題以上解答できるかどうか合否のポイントになろう。

▶ 傾向と対策 数値で答える設問が2題で, 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。出題範囲が広く, 考察力が試される傾向は前期と変わらないが, 難易の程度は前期よりかなりやさしくなった。(斎・大)