

98年度前期日程

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 (99年の入試科目) 化学IB・II

▶注意 問題1～9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10～13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. 原子の大きさは原子核の大きさにほぼ等しい。
 2. 原子の質量数は原子核中の陽子の数と中性子の数の和である。
 3. 原子番号が大きくなると、原子核中の中性子の数は必ず増える。
 4. 炭素の原子量が整数にならないのは、同位体が存在するからである。
 5. カリウムイオンの電子の数は塩化物イオンの電子の数に等しい。
- 2 コロイド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. 帯電していないコロイド粒子は電気泳動を起こさない。
 2. 電気泳動の実験を行ったとき、同じ符号と大きさの電荷をもつコロイド粒子でも、種類が異なれば粒子の移動速度は異なる。
 3. コロイド溶液を顕微鏡で観察すると、コロイド粒子の不規則な運動を見ることができる。
 4. 親水コロイドに少量の電解質を加えるとコロイド粒子を沈殿させることができるが、疎水コロイドでは多量の電解質を必要とする。
 5. コロイド粒子はろ紙を通過するが、セロハンを通り抜けることはできない。
 6. 波長の短い青色の光を散乱しやすい小さなコロイド粒子の溶液は、赤く見える。
- 3 つぎの実験操作1～6のうち、()内の原子が還元されるものはどれか。番号で答えよ。
1. 硝酸銀水溶液に銅板を浸す。〔銅〕
 2. アンモニアと塩化水素を混合する。〔窒素〕
 3. 高圧の窒素と水素を加熱した鉄触媒に通す。〔窒素〕
 4. 酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加えて熱する。〔塩素〕
 5. 塩化鉄(III)の希塩酸溶液に塩化スズ(II)の希塩酸溶液を加える。〔スズ〕
 6. ニクロム酸カリウム水溶液に水酸化カリウム水溶液を加え、さらに酢酸鉛(II)水溶液を加える。〔クロム〕
- 4 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. アセチレン、エチレン、ベンゼンの炭素-炭素間の結合は、アセチレン<エチレン<ベンゼンの順に長くなる。
 2. グルタミン酸、マレイン酸、乳酸にはいずれも不斉炭素があり、同じ融点、沸点、密度をもつ一対の光学異性体が存在する。
 3. 二酸化炭素、フェノール、安息香酸、ベンゼンスルホン酸の水溶液の酸性は、二酸化炭素<フェノール<安息香酸<ベンゼンスルホン酸の順に強くなる。
 4. ギ酸や酢酸は刺激臭のある無色の液体で、還元性を示す。
 5. 第一級アルコールや第二級アルコールを酸化すると、カルボン酸が生じる。
 6. 酢酸とエタノールからのエステル生成反応では、反応中に水をとり除くと酢酸エチルの生成量が増える。
- 5 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 0.1mol/lの酢酸水溶液を2倍に希釈すると、pHは小さくなる。
 2. 0.1 mol/lの酢酸水溶液と0.1mol/lの酢酸ナトリウム水溶液を等量混合した溶液を2倍に希釈しても、pHはほとんど変化しない。
 3. 酢酸水溶液を水酸化ナトリウム水溶液中で中和滴定するときには、指示薬としてメチルオレンジを用いる。
 4. 0.1mol/lのリン酸水溶液と0.1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を50mlずつ混合した溶液に、0.1gの塩化ナトリウム(固体)を溶解したとき、pHは大きくなる。
 5. 0.1mol/lのリン酸一水素ナトリウム水溶液と0.1mol/lのリン酸二水素ナトリウム水溶液を等量混合した溶液のpHは、0.2mol/lのリン酸水溶液と0.3mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を等量混合した溶液のpHに等しい。
 6. 7種の金属イオン Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} のうち2種あるいは3種のイオンを含む水溶液A、B、Cのそれぞれについて、つぎの図に示す実験を行った。図中で右側の□内には、各

操作で生じた沈殿を示している。下の記述1～8のうち、誤っているものはどれか。

1. 沈殿(ア)は白色である。
2. 沈殿(イ)および(ウ)は黒色である。
3. 沈殿(エ)および(オ)は両性水酸化物である。
4. 沈殿(カ)および(キ)は白色である。
5. 沈殿(ク)は2族元素の炭酸塩である。
6. 水溶液Aには Ba^{2+} が含まれていた。
7. 水溶液Bには Cu^{2+} は含まれていなかった。
8. 水溶液Cには3種類の金属イオンが含まれていた。

7 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 1atmにおける理想気体の体積は、温度を1℃上昇させるごとに標準状態の体積の1/273ずつ増加する。
2. 理想気体の密度は、温度一定ではその圧力に反比例する。
3. 混合気体の圧力は、その各成分気体の物質量と分圧との積の和に等しい。
4. 1molの実在気体の標準状態での体積は、沸点の高い物質ほど大きい。
5. 1atmにおける実在気体の体積は、温度が高いほど理想気体からのずれが小さい。

8 携帯電話やコンピューターの中でコンデンサーなどとして使われている材料に、ペロブスカイト型と呼ばれる結晶構造をもつ一連の酸化物がある。この酸化物の結晶は3種類の原子A、BおよびO(酸素)からなり、その単位格子はつぎの手順ア～ウによってつくることができる。

ア. 一辺の長さがaの立方体の各頂点にAを配置し、単位格子とする。

イ. 単位格子の中心(体心)にBを配置する。

ウ. 単位格子の各面の中心(面心)にOを配置する。

このようにしてつくられたペロブスカイト型単位格子をもつ結晶に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. Aは12個のOに囲まれている。
2. BはOのつくる正八面体の中心にある。
3. AとAの最短の原子間距離はaである。
4. BとBの最短の原子間距離はaである。
5. AとBの最短の原子間距離は $(\sqrt{3}/2)a$ である。
6. AとOの最短の原子間距離はBとOの最短の原子間距離の $\sqrt{3}$ 倍である。
7. この酸化物の組成式は ABO_3 である。

9 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. すべてのアミノ酸は、双性イオン構造をとるため緩衝作用を示す。
2. タンパク質の水溶液にニンヒドリン溶液を加え、煮沸してから冷却すると、青紫色ないし赤紫色を呈するが、アミノ酸の水溶液は呈色しない。
3. 油脂の融点は、構成する脂肪酸の炭素数が少ないほど高くなり、脂肪酸の炭素数が同じであれば不飽和結合が多いほど低くなる傾向がある。
4. 合成洗剤やセッケンを水に溶かすと、合成洗剤は中性を示すが、セッケンは脂肪酸の塩のため、加水分解されて弱酸性を示す。
5. グルコースの環状構造と鎖状構造を比較すると、ヒドロキシル基の数は同じであり、不斉炭素原子の数も同じである。
6. 単糖とアミノ酸は水に溶けるので、これらからなる高分子もすべて水に可溶である。

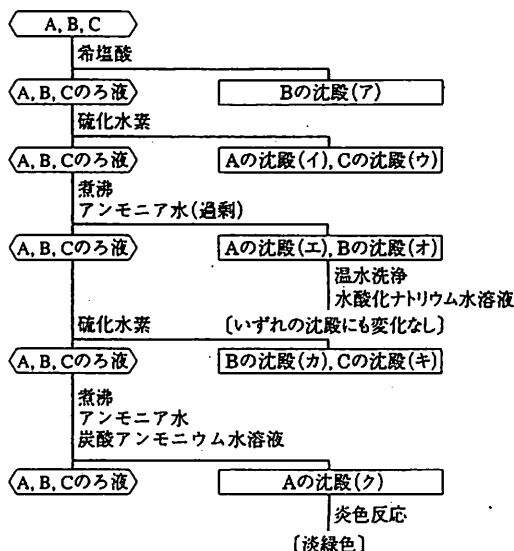
10 分子量160の化合物Aの飽和水溶液100gを80℃で調製したところ、その質量パーセント濃度は70.0%、溶液の密度は1.19g/cm³であった。

この水溶液の温度を20℃まで低下させたところ、溶解していた化合物Aのうち9.1gが析出した。つぎの問いに答えよ。

問I 80℃での飽和水溶液のモル濃度(mol/l)として最も近いものは、つぎのうちどれか。番号で答えよ。

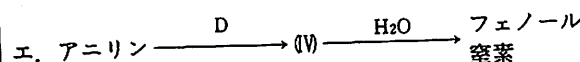
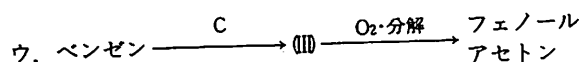
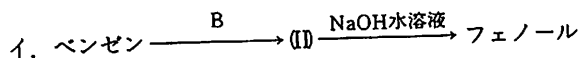
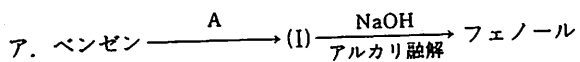
1. 3.7 2. 4.1 3. 4.4 4. 4.8 5. 5.2 6. 5.5

問II 20℃での飽和水溶液の質量モル濃度(mol/kg)として最も近いものは、つぎのうちどれか。番号で答えよ。



1. 3.8 2. 4.2 3. 4.5 4. 5.0 5. 10.7 6. 12.7

- 11 つぎのA~Eは、中間体(I)~(IV)を経由してフェノールを合成するための反応工程である。下の反応試薬1~9のうち、A~Dにあてはまるものを選び、番号で答えよ。



1. 亜硝酸ナトリウム, 希硫酸 2. 濃硝酸, 濃硫酸 3. 塩素, 鉄粉
4. 過マンガン酸カリウム 5. エチレン 6. 無水酢酸
7. プロピレン 8. 臭素 9. 濃硫酸

- 12 濃度未知の塩酸20mlに少量の硫酸が混入した。この水溶液を濃度0.20mol/lの水酸化バリウム水溶液で滴定したところ、中和に36mlを要し、そのとき1.4gの沈殿が生じていた。もとの塩酸の濃度は何mol/lか。解答は小数点以下第3位を四捨五入せよ。ただし、各元素の原子量は、H=1, O=16, S=32, Cl=35.5, Ba=137とする。

- 13 つぎのA~Cは、二糖AおよびBについて記述したものである。AおよびBの構造式として正しいものは、下に示す1~6のうちどれか。

ア. Aを希硫酸で加水分解して得られる単糖成分には、グルコースが含まれる。

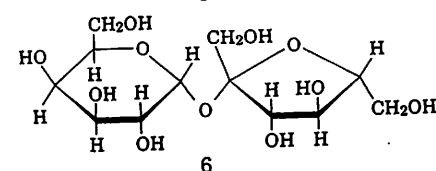
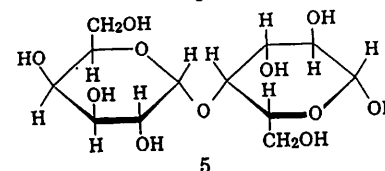
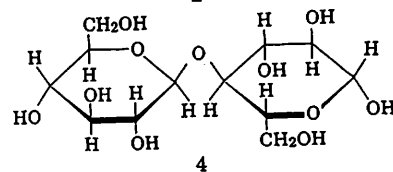
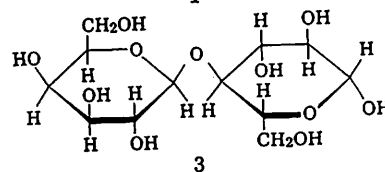
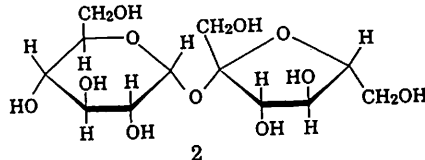
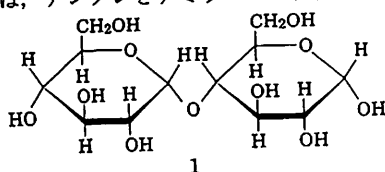
イ. Bを希硫酸で加水分解して得られる単糖成分には、ガラクトースが含まれる。

ウ. AとBは、ともに還元性を示す。

エ. Aを構成する単糖間の結合は、 α 形である。

オ. Bを構成する単糖間の結合は、 β 形である。

カ. Aは、デンプンをアミラーゼで分解することにより得られる。



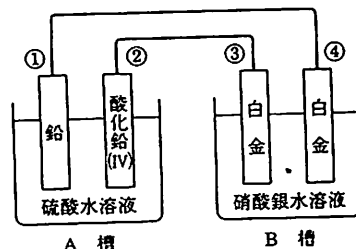
- 14 右の図に示すように、硫酸水溶液を入れたA槽と硝酸銀水溶液を入れたB槽に、電極①~④を浸し、導線で結んだ。下の問いに答えよ。ただし、各元素の原子量は、H=1, C=12, N=14, O=16, S=32, Ag=108, Pb=207とする。

問I 電極①および③の名称とそれぞれの電極で起こる反応の組み合わせをつぎのように表したとき、正しいものはどれか。

〔(電極①の名称)-(電極①の反応)〕

-(〔(電極③の名称)-(電極③の反応)〕)

1. 〔(正極)-(酸化)〕-〔(陽極)-(酸化)〕 2. 〔(陽極)-(還元)〕-〔(正極)-(還元)〕
3. 〔(負極)-(酸化)〕-〔(陽極)-(酸化)〕 4. 〔(陰極)-(還元)〕-〔(負極)-(還元)〕
5. 〔(負極)-(還元)〕-〔(陽極)-(還元)〕 6. 〔(陽極)-(酸化)〕-〔(負極)-(酸化)〕



7. [(正極)-(還元)]-[(陰極)-(酸化)] 8. [(陰極)-(酸化)]-[(正極)-(酸化)]

問II 一定時間放置したのち電極を取り出し、その質量を測定した。反応による質量増加の大きい順番として正しいものは、つぎのうちどれか。

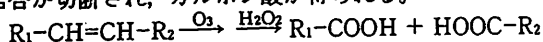
1. ①>②>③>④ 2. ④>②>①>③ 3. ①>④>③>②
4. ②>①>③>④ 5. ②>④>①>③ 6. ④>①>②>③

問III B槽から発生した気体をすべて捕集したところ、その体積は標準状態において11.2lであった。A槽の硫酸水溶液の初めの質量パーセント濃度が31%、質量が700gであったとき、反応後の硫酸水溶液の質量パーセント濃度は何%か。小数点以下第1位を四捨五入して解答せよ。

15 1つの炭素-炭素二重結合をもつ直鎖の脂肪酸Aに関するつぎの問いに答えよ。ただし、各元素の原子量は、H=1, C=12, O=16, Br=80とする。

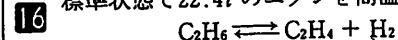
問I 7.62gの脂肪酸Aを完全に臭素と反応させたところ、12.42gの生成物が得られた。脂肪酸Aに含まれる炭素の数はいくつか。

問II アルケン($R_1-CH=CH-R_2$)をオゾンと反応させ、その後過酸化水素と反応させると、下に示すように二重結合が切断され、カルボン酸が得られる。



この反応を脂肪酸Aに対して行ったところ、1個のカルボン酸と2個のカルボン酸が1:4.3の重量比で得られた。このとき、2個のカルボン酸に含まれる炭素の数はいくつか。

標準状態で22.4lのエタンを高温に保持したところ、つぎの反応が平衡状態に達した。



得られた混合気体に十分な量の酸素を加えて完全に燃焼させたところ、1591kJの発熱があった。平衡状態において存在したエチレンは何モルか。解答は小数点以下第3位を四捨五入せよ。ただし、燃焼で生成した水はすべて液体になったものとし、エタン、エチレン、二酸化炭素、水(液体)の生成熱はそれぞれ85, -52, 394, 286kJ/molとする。

17 分子量50000のスチレン・ブタジエン共重合体に臭素を完全に付加させて得られた反応生成物の元素分析を行ったところ、臭素の質量パーセントは48%であった。このスチレン・ブタジエン共重合体中のブタジエン成分の質量パーセントはいくらか。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、H=1, C=12, Br=80とする

炭素を含む鉄の試料について、その炭素濃度を調べるために、つぎの実験ア〜ウを行った。

18 ア. 試料の融解温度まで加熱した反応容器に、過剰量の酸素を満したのち、0.10gの試料を入れて完全に反応させた。

イ. 水上置換法により容器内の気体をすべて捕集し、1atm, 27°Cにおいて水蒸気が飽和した気体の体積を測定したところ、50.0mlであった。

ウ. あらかじめ酸素を飽和させた水酸化ナトリウム水溶液に実験イの気体を繰り返し通じたのち、実験イと同様の操作を行ったところ、気体の体積は40.0mlであった。

鉄の試料に含まれていた炭素の質量パーセント濃度はいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入せよ。ただし、炭素の原子量は12、気体定数は0.082atm・l/(K・mol)とする。また、水上置換に用いた水溶液の27°Cにおける水蒸気圧は0.03atmとし、反応容器内の気体のその水溶液に対する溶解は無視できる。

1 IB (原子の構造) <基本的>

解答 1, 3

2 IB (コロイド溶液の性質) <§難>

研究 6. 大気のコロイドも青色の光を散乱しやすいので、透過光は赤く見える(宵空や朝焼け、夕焼け)。しかし、青色の光を散乱しやすいのは、比較的大きなコロイド粒子である。

解答 4, 6

3 IB (酸化と還元)

解答 3

4 IB (有機化合物の構造と性質)

解答 1, 6

5 IB (弱酸とその弱酸の塩の混合溶液)

解答 2, 5

6 IB (陽イオンの反応)

研究 沈殿(ア)はAgCl, 沈殿(イ)および(ウ)はCuS,

沈殿(ニ)および(オ)はFe(OH)₃, 沈殿(カ)および(キ)はZnS, 沈殿(ク)はBaCO₃である。Aには、Cu²⁺, Fe³⁺, Ba²⁺の3種, BにはAg⁺, Fe³⁺, Zn²⁺の3種, CにはCu²⁺とZn²⁺の2種が含まれていた。したがって、8も誤りである。

解答 3, 8

7 IB (理想気体と実在気体) <基本的>

解答 1, 5

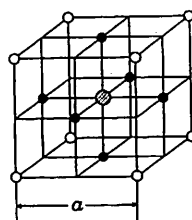
8 IB (結晶構造と組成式) <§難>

解答 ア〜ウの手

順に従ってつくと、右の図のような単位格子ができる。

6. AとOの最短原子間

距離は、 $\frac{a}{2} \times \sqrt{2}$, BとO



○ A原子
◐ B原子
● O原子

の最短原子間距離は $\frac{a}{2}$ だから $\sqrt{2}$ 倍。

7. 単位格子中のA原子は $\frac{1}{8} \times 8 = 1$ (個), B原子は1(個), O原子は $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ (個)

したがって, 組成式は ABO_3 である。

解答 6, 7

9 **II** (天然有機化合物)

解答 1

10 **IB** (モル濃度と質量モル濃度)

研究 問 I

$$\frac{100(\text{g})}{1.19(\text{g}/\text{cm}^3)} \approx 84.0(\text{cm}^3)$$

$$\frac{100 \times 0.70}{160} \times \frac{1000}{84.0} \approx 5.20(\text{mol}/\text{l})$$

問 II 水は $100 - 70 = 30(\text{g})$ で, 20°C に冷えても変わらない。

$$\frac{70 - 9.1}{160} \times \frac{1000}{30} \approx 12.7(\text{mol}/\text{kg})$$

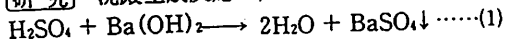
解答 問 I 5 問 II 6

11 **IB** (フェノールの合成反応) <基本的>

解答 A...9 B...3 C...7 D...1

12 **IB** (中和反応と沈殿反応)

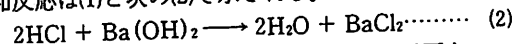
研究 沈殿生成反応は,



$\text{BaSO}_4 = 233$ だから, 水溶液中の H_2SO_4 は,

$$\frac{1.4}{233} \approx 6.0 \times 10^{-3}(\text{mol})$$

中和反応は(1)と次の(2)で示される。



塩酸の濃度を $x \text{ mol}/\text{l}$ とすると, 中和に必要な $\text{Ba}(\text{OH})_2$ の物質質量について, 次式が成り立つ。

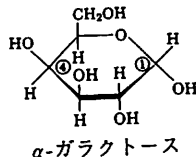
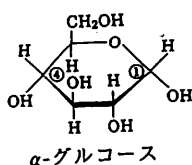
$$x \times \frac{20}{1000} \times \frac{1}{2} + 6.0 \times 10^{-3} = 0.20 \times \frac{36}{1000}$$

$$\therefore x = 0.12(\text{mol}/\text{l})$$

解答 0.12mol/l

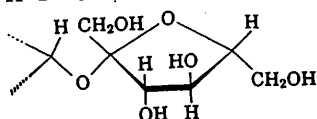
13 **II** (単糖と二糖の構造と性質) <難>

研究 α -グルコース(ブドウ糖)と α -ガラクトースの構造は下に示すように, ④位のC原子につくHと-OHが逆になっている点が違う。



①位のC原子につくHと-OHが上図と逆になっているのが, それぞれの β 形である。

また, 右図のようにフルクトース(果糖)が結合していると, 2つの単糖の還元性を示す構造のところで脱水縮合するので, 還元性を示さなくなる。



Aは, 1, 2, 4のいずれかで, Bは3, 5, 6のいずれかであるが, ともに還元性を示すので, 2と6は除かれる。さらにAは α 形だから4ではなく, Bは β 形だから5ではない。よって, Aは1, Bは3と決定する。なお, 「カ」からもAはマルトースとわかる。

解答 A...1 B...3

14 **IB** (鉛蓄電池と電気分解, 硫酸の濃度)

研究 問 II 1molの電子の移動による電極の

質量増加は, ①は $\text{SO}_4 = 96$ で, $\frac{96}{2} = 48(\text{g})$

②は $\text{SO}_2 = 64$ で, $\frac{64}{2} = 32(\text{g})$

③は0, ④はAgで108gとなる。

ゆえに, 6が正しい。

問 III O_2 が $\frac{11.2}{22.4} = 0.5(\text{mol})$ 発生しているから,

$0.5 \times 4 = 2(\text{mol})$ の電子が流れ, 鉛蓄電池の電解液中では $\text{H}_2\text{SO}_4 (=98)$ が2mol消費されて, $\text{H}_2\text{O} (=18)$ が2mol生じている。

初め H_2SO_4 が $700 \times \frac{31}{100} = 217(\text{g})$ あるので,

$$\frac{217 - 196}{700 - 196 + 36} \times 100 \approx 3.9(\%)$$

解答 問 I...3 問 II...6 問 III...4%

15 **IB** (不飽和脂肪酸の構造, 臭素の付加とオゾン酸化) <難>

研究 問 I 二重結合1個に臭素 $\text{Br}_2 (=160)$ 分子が1個付加するから, Aの分子量をMとすると,

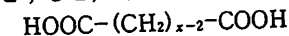
$$\frac{M + 160}{M} = \frac{12.42}{7.62} \therefore M = 254$$

そこで, 不飽和脂肪酸 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{COOH}$ の分子量について次式が成り立つ。

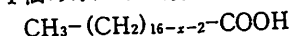
$$12(n+1) + 2n + 32 = 254 \therefore n = 15$$

C原子数は, $15 + 1 = 16$

問 II 得られた2価のカルボン酸中のC原子の数をx個とすると, その酸の示性式は,



1価のカルボン酸の示性式は,



式量は $\text{COOH} = 45$, $\text{CH}_2 = 14$ であるから,

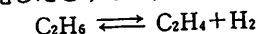
$$\frac{45 + 15 + 14(16 - x - 2)}{45 \times 2 + 14(x - 2)} = \frac{1}{4.3}$$

$$\therefore x = 14(\text{個})$$

解答 問 I...16個 問 II...14個

16 **IB** (生成熱と燃焼熱, 熱化学方程式)

研究 与えられた生成熱の値から, エタンとエチレンの燃焼熱を計算すると, それぞれ, $1561 \text{ kJ}/\text{mol}$, $1412 \text{ kJ}/\text{mol}$ となる。1molのエタンのうちxmolが変化したとすると, C_2H_6 と H_2 がxmolずつ生成する。



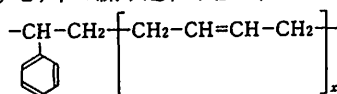
よって, 混合気体を完全燃焼させたときの発熱量について,

$$1561 \times (1 - x) + 1412 \times x + 286 \times x = 1591$$

$$\therefore x \approx 0.218(\text{mol})$$

解答 0.22mol**17** **II** (合成ゴムの元素分析) 《難》

研究 スチレン C_8H_8 (=104) とブタジエン C_4H_6 (=54) が、1 : x の物質量の比で共重合した合成ゴム(ブナS)中の繰り返し単位は、



で示され、高分子化合物 1mol につき、 x mol の Br_2 (=160) が付加する。よって、

$$\frac{160x}{104+54x+160x} \times 100 = 48$$

$$\therefore x \approx 0.87 (\text{mol})$$

C_8H_8 の質量%は、

$$\frac{54 \times 0.87}{104 + 54 \times 0.87} \times 100 \approx 31.1 (\%)$$

解答 31%

18 **IB** (気体の状態方程式、水上置換、炭素の定量) 《難》

研究 CO_2 と O_2 が水上捕集され、 CO_2 は $NaOH$ 溶液に吸収されるから、 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ の反応で発生した CO_2 は、 $50.0 - 40.0 = 10.0 (\text{ml})$
その物質量は、

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1-0.03) \times 10.0 \times 10^{-3}}{0.082 \times (273+27)} \\ = 3.94 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

試料中の C (=12) の質量%は、

$$\frac{3.94 \times 10^{-4} \times 12}{0.10} \times 100 \approx 4.72 (\%)$$

解答 4.7%

▶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。正誤問題でも正解は1つとは限らないので、正確な理解が要求される。今年は**16**と**18**が相当な難問であった。12問正解が合格の目標となる。

▶傾向と対策 一昨年は16問、昨年は17問だが、また18問にもどった。出題範囲が広く、程度も高く、新傾向の問題がよく出る。今年は特に天然有機化合物について考察する問題と計算力を試す問題が目立った。 (斎・中)

98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〕—90分—〔99年の入試科目〕—化学IB・II—

▶注意 問題1～6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、問題7～12については、適当な数字を記せ。

1 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. ベンゼンやシクロヘキサンの分子中の炭素原子はすべて同一平面上にある。
2. 一酸化炭素の炭素—酸素間の結合距離は、二酸化炭素の炭素—酸素間の結合距離より短い。
3. アンモニア分子の窒素—水素間の結合距離は、アンモニウムイオンの窒素—水素間の結合距離に等しい。
4. 黄リンは P_4 分子、結晶の硫黄は S_8 分子からなる。
5. C_{60} 分子の炭素の骨格構造はダイヤモンドと同じである。

2 つぎの記述は、遷移元素のうちクロム、鉄、銅について述べたものである。誤っているものはどれか。

1. 原子番号が大きいものほど、最外殻電子の数は多い。
2. 3種類以上の酸化状態が存在する。
3. 単体には自由電子があり、金属結合が存在する。
4. 水溶液中のイオンは、水分子や陰イオンと配位結合し、錯イオンを形成する。
5. クロムは濃硝酸に溶解し、二酸化窒素を発生する。
6. 鉄は強い磁性を示す。
7. 銅は炎色反応を示す。

3 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 水酸化ナトリウム水溶液を空気中で放置すると、その pH は小さくなる。
2. 酢酸水溶液に酢酸ナトリウムを溶かすと、その pH は大きくなる。
3. 25°C における希薄水溶液中での水のイオン積は、 $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ で一定である。
4. 水溶液の pH は、定義により 0 から 14 までの値しかとらない。
5. あるモル濃度の酸の水溶液と、それと同じモル濃度の塩基の水溶液を等量混合しても、中性の水溶液が得られるとは限らない。
6. あるモル濃度の水素イオンを含む水溶液と、それと同じモル濃度の水酸化物イオンを含む水溶液を等量混合しても、中性の水溶液が得られるとは限らない。

4 つぎの操作により起こる反応 A, B, C に関する下の記述 1～7 のうちで、誤っているものはどれか。

操 作	反 応
硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液に過酸化水素水を加える	A
硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液にヨウ化カリウム水溶液を加える	B
硫酸酸性ヨウ化カリウム水溶液に過酸化水素水を加える	C

1. 反応 A において、過マンガン酸カリウムは還元される。
2. 反応 B において、ヨウ化カリウムは酸化される。

- 反応Cにおいて、過酸化水素は酸化剤としてはたらく。
- 反応AとBにおいて、マンガン原子の酸化数は+7を越えない。
- 反応BとCにおいて、ヨウ素原子の酸化数の変化は等しい。
- 反応AとCにおいて、過酸化水素中の酸素原子の酸化数の変化は等しい。
- 反応A, B, Cにおいて、硫酸は酸化剤としてはたらく。

5 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 6-ナイロンは、タンパク質と同様にキサントプロテイン反応で黄橙色を呈する。
2. 一般に合成高分子の重合度は一定ではなく、分子量は分布をもつ。
3. 石英は高分子化合物である。
4. デンブリンにヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えて生じた青紫色は、加熱すると消える。
5. 塩化ナトリウム水溶液を陽イオン交換樹脂に通すと、純水が得られる。
6. フェノール樹脂は、フェノールとホルマリンから酸または塩基触媒により合成される。

6 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 酵素は、活性化エネルギーの低い反応経路をつくることにより、反応を促進する。
2. 酵素による反応は、温度が高くなるほど速くなる。
3. カタラーゼが触媒する反応では、カタラーゼの代わりに酸化マンガン(IV)を用いても触媒として作用する。
4. アミラーゼが触媒する反応では、アミラーゼの代わりに塩酸を用いても触媒として作用する。
5. リパーゼが触媒する反応では、リパーゼの代わりに水酸化ナトリウムを用いても触媒として作用する。
6. インペルターゼが触媒する反応では、インペルターゼの代わりに希硫酸を用いても触媒として作用する。

7 27°C, 1atmで、メタンとエタンの混合気体70mlを、酸素300mlと混合して完全に燃焼させ、水を除いたところ、27°C, 1atmで210mlの気体を得られた。この気体を十分な量の水酸化バリウム水溶液に吹き込んだとき、生成する沈殿は何gか。解答は小数点以下第3位を四捨五入せよ。ただし、気体定数は0.082atm・l/(K・mol)とし、各元素の原子量は、H=1, C=12, O=16, Ba=137とする。

8 白金電極を用いて食塩水を電気分解したところ、陽極および陰極から気体が発生した。電気分解後に残った水溶液の体積は1l, pHは12.7であった。つぎの問いに答えよ。ただし、発生した気体は水溶液に溶けないものとし、 $\log_{10}2=0.3$ とする。

問A 電気分解に使われた電気量は、つぎのうちどれか。

1. 0.01F 2. 0.02F 3. 0.05F 4. 0.10F
5. 0.15F 6. 0.20F 7. 0.25F 8. 0.30F

問B 陽極と陰極で発生した気体の標準状態での総体積は、つぎのうちどれか。

1. 0.448l 2. 0.560l 3. 1.12l 4. 2.24l
5. 3.36l 6. 4.48l 7. 5.60l 8. 6.72l

9 気体の塩化マグネシウムは MgCl_2 分子として存在する。マグネシウムの同位体には、 ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg の3種類があり、 ^{26}Mg の存在比は ^{25}Mg の1.1倍である。また、塩素の同位体には ^{35}Cl と ^{37}Cl の2種類がある。つぎの問いに答えよ。解答は小数点以下第1位を四捨五入せよ。ただし、マグネシウムの原子量は24.32, 塩素の原子量は35.50, マグネシウムの同位体の相対質量(原子質量)は24, 25, 26, 塩素の同位体の相対質量は35, 37とする。

問A ^{24}Mg の同位体存在比は何%か。

問B MgCl_2 分子のうち $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ 分子の存在比は何%か。

10 つぎのアーエは、分子式 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$ で表される化合物Aに関して行った実験結果を述べている。分子式中のxとyはそれぞれいくらか。

- 化合物Aの分子量を測定したところ、200以下であった。
- 化合物Aに少量の濃硫酸(触媒)を加えて加熱すると、化合物Bと水が生成した。
- 化合物Bを加水分解すると、化合物Aが再び得られた。
- 化合物B2.00mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素4.40mgと水1.44mgが得られた。

11 化学の研究は一般に、a. 目的, b. 実験, c. 結果, d. 考察の順で行う。ここで、a. 目的を「脂肪酸の親水性、親油性とアルキル基の長さとの関係を明らかにする」としたとき、つぎの記述のうち、この目的にあてはまるb. 実験とd. 考察はそれぞれどれか。番号で答えよ。

1. 酢酸(CH_3COOH)、カブロン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)、ステアリン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)の一定量を水酸化ナトリウム水溶液と混合し、溶解する様子を観察する。
2. 酢酸、カブロン酸、ステアリン酸の順に沸点は高くなる。
3. アルキル基が長くなるにつれ、親水性は低くなり、親油性は高くなるものと思われる。
4. 構造の似た化合物では、分子量が大きくなると沸点は高くなるものと思われる。

5. 酢酸, カブロン酸, ステアリン酸の順に水酸化ナトリウム水溶液にすみやかに溶解する。
 6. 酢酸, カブロン酸, ステアリン酸の沸点を測定する。
 7. 酢酸, カブロン酸, ステアリン酸の一定量をそれぞれ水とベンゼンの等量混合液に加え, ベンゼンに溶解する割合を測定する。
 8. 脂肪酸はナトリウム塩にすると親水性が高くなるため, 水に溶解するものと思われる。
 9. ベンゼンに溶解する割合は, 酢酸, カブロン酸, ステアリン酸の順に大きくなる。

12 図1は, 面心立方格子の金属結晶において, 隣接した2つの単位格子を示している。この結晶で, 原子a, b, c, dを含む平面(原子面)とその上の平行な原子面との間を切断すると, 図2のような原子a, b, c, dが露出した表面が得られる。これを表面Aと呼ぶ。同様に, 原子c, d, e, fを含む原子面とそれに隣り合う平行な原子面との間を切断して得られる表面を, 表面Bと呼ぶ。また, これらの表面上の原子を表面原子と呼ぶ。下の問いに答えよ。

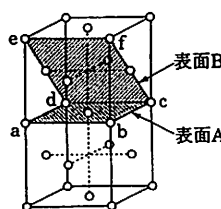


図1

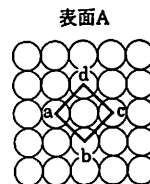


図2

問I 面心立方格子をもつ結晶の内部の各原子は, 12個の原子と

接している。表面原子では, 隣り合う原子面との間の切断により, 接する原子数が減少している。表面AとBにおいて, 1つの表面原子が接している原子の個数はそれぞれいくらか。

問II 表面AとBにおける単位表面積あたりの表面原子の個数の比を1:xと表した場合, xはいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入せよ。ただし, $\sqrt{2}=1.41$, $\sqrt{3}=1.73$ とする。

IB (分子の構造)

1 研究 2. 三重結合の結合距離は, 二重結合のそれよりも短い。

解答 2, 4

2 IB (遷移元素の構造と性質) <基本的>

解答 1, 5

3 IB (pH)

解答 4

4 IB (酸化と還元, 酸化数) <基本的>

解答 6, 7

5 II (高分子化合物の性質と合成)

研究 6の合成反応が酸性触媒か塩基性触媒かは, 難問である。しかし, 1はベンゼン環を含まず, 5は Cl^- が残ることから, 明らかに誤りとわかる。

解答 1, 5

6 II (酵素と無機触媒)

研究 3. カタラーゼは過酸化水素を分解する酵素である。5. リパーゼは油脂を加水分解する酵素で, NaOH を用いると, けん化反応が起こる。

解答 2, 5

7 IB (気体の燃焼反応, 沈殿の定量)

研究 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)

$2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

エタンがx ml あったとすると, メタンは $(70-x)$ ml だから, (1)の反応で $(70-x) \times 2$ (ml) の気体が減少し, (2)の反応で, $x + \frac{7}{2}x - 2x = \frac{5}{2}x$ (ml) の気体が減少する。

よって,

$$(70-x) \times 2 + \frac{5}{2}x = (70+300) - 210$$

$$\therefore x = 40 \text{ (ml)}$$

メタンは30 ml である。 CH_4 の物質量は,

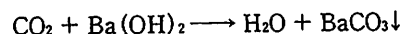
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \times 0.030}{0.082 \times (273+27)} \approx 1.22 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

C_2H_6 の物質量は,

$$1.22 \times 10^{-3} \times \frac{40}{30} \text{ (mol)}$$

で, 生成した CO_2 は,

$$1.22 \times 10^{-3} + 1.22 \times 10^{-3} \times \frac{4}{3} \times 2 \\ \approx 4.47 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$



$\text{BaCO}_3 = 197$ だから, 生成した沈殿は,

$$197 \times 4.47 \times 10^{-3} \approx 0.880 \text{ (g)}$$

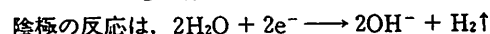
解答 0.88g

8 IB (pH, 食塩水の電気分解, 電気量)

研究 問A pH=12.7 だから,

$$[\text{H}^+] = 10^{-12.7} = 10^{0.3} \times 10^{-13} = 2 \times 10^{-13} \text{ (mol/l)}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-13}} = 0.05 \text{ (mol/l)}$$



流れた電子は0.05 mol である。

問B 陽極で, $2\text{Cl}^- \longrightarrow 2\text{e}^- + \text{Cl}_2 \uparrow$, $\frac{0.05}{2}$ mol ずつ

の H_2 と Cl_2 が発生するから, 標準状態での総体積は,

$$22.4 \times 0.05 = 1.12 \text{ (l)}$$

解答 問A... 3 問B... 3

9 IB (同位体の存在比, 原子量) <難>

研究 ^{24}Mg と ^{25}Mg の存在比を, 物質量の比でx:1とすると, ^{26}Mg の存在比は1.1になるから, マグネシウムの原子量について次式が成り立つ。

$$\frac{24 \times x + 25 \times 1 + 26 \times 1.1}{x + 1 + 1.1} = 24.32 \quad \therefore x \approx 7.90$$

問A したがって, ^{25}Mg の存在比は,

$$\frac{7.9}{7.9 + 1 + 1.1} \times 100 \approx 79 \text{ (%)}$$

問B ^{35}Cl と ^{37}Cl の存在比をy:1とすると,

$$\frac{35 \times y + 37 \times 1}{y + 1} = 35.5 \quad \therefore y = 3$$

よって, $^{24}\text{Mg} \ ^{35}\text{Cl} \ ^{37}\text{Cl}$ の存在比は,

$$0.79 \times \left(\frac{3}{4} \times \frac{1}{4} \times 2 \right) \times 100 \approx 29.6(\%)$$

解答 問A…79% 問B…30%

10 **IB** (元素分析, エステル) 《難》

研究 Bの元素分析の結果から,

$$\text{C} : 4.40 \times \frac{12.0}{44.0} = 1.20(\text{mg})$$

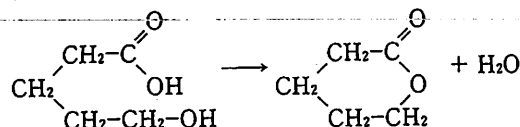
$$\text{H} : 1.44 \times \frac{2.0}{18.0} = 0.16(\text{mg})$$

$$\text{O} : 2.00 - (1.20 + 0.16) = 0.64(\text{mg})$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{1.20}{12.0} : \frac{0.16}{1.0} : \frac{0.64}{16.0} = 5 : 8 : 2$$

よって, Bの組成式は $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 (=100)$ となり, Bの分子量も200以下なので, 分子式は $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ となる。

Aを脱水すると, Bが生成し, Bを加水分解するとAが得られる。Bは窒素Nを含んでいないので, 分子内エステルと推定され, Aの脱水反応の1つの例として, 次のような変化が考えられる。



Aには, $-\text{OH}$ 基と $-\text{COOH}$ 基のつく位置や炭素鎖の枝分れの違いなどにより, 種々の構造が当てはまるが, Bの分子式から炭化水素基は飽和に限られるので, AのC原子数は5, H原子数は10と決まる。

解答 $x \cdots 5 \quad y \cdots 10$

11 **IB** **II** (親油性基と親水性基, 脂肪酸)

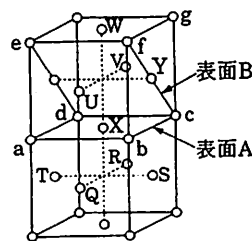
研究 酢酸, カブロン酸, ステアリン酸と, 炭化水素基が CH_3- , $\text{C}_5\text{H}_{11}-$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$ と長くなるにつれて疎水性(親油性)が強くなり, ベンゼンに溶けやすくなる。逆に水には溶けにくくなるので, aの目的のためには, bで7の実験を行い, cで9の結果を得て, dの3のような考察を行えばよい。

解答 b…7 d…3

12 **IB** (結晶構造 表面原子の個数) 《難》

研究 問I 面心立方

の2つの単位格子が, 上下に重なった境界面が表面Aに相当し, 右の図に示すように, A面内の中心原子Xは4個の原子a, b, c, dに囲まれている。さらにXは原子Q, R, S, Tの4個と接してい



るから, 合計8個の原子と接触することになる。

表面Bにある原子の1つをYとし, Yを囲む4つの原子をc, b, f, gとする。表面Bが露出するように切断すると, gがなくなり, b, c, fの3個の原子が残る。つぎにYに接触するU, V, W, Xのうち, 面を切断することによってVとWがなくなり, UとXの2個の原子が残る。右隣の格子についても同様に, UとXに対応する2個の原子が残るから, Yが接している原子数は, 合計 $3 + 2 \times 2 = 7$ (個) となる。

問II 表面Aにおいて, 原子a, b, c, dでつくる正方形に属する原子の数は, 隅の原子は $\frac{1}{4}$ ずつ, 中心の原子は1だから,

$$\frac{1}{4} \times 4 + 1 = 2(\text{個})$$

表面Bにおいて, 原子c, d, e, fでつくる長方形に属する原子の数は, 隅が $\frac{1}{4}$ ずつ, 辺にある原子は

$\frac{1}{2}$ ずつだから,

$$\frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 2 = 2(\text{個})$$

単位格子の一辺の長さを l とすると, 正方形の面積は l^2 , 長方形の面積は $l \times \sqrt{2}l$ となるので, 単位面積あたりの表面原子の個数の比は,

$$A : B = \frac{2}{l^2} : \frac{2}{\sqrt{2}l^2} = 1 : \frac{1}{1.41} = 1 : 0.71$$

解答 I 表面A…8個 表面B…7個

II 1:0.7

▶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。**10**と新傾向の**12**が難問であり, 12題中8題を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4題で, 昨年の2題に比べて, その分だけ計算が多くなった。出題範囲が広く, 考察力が試される傾向は前期と変わらず, 難易の程度も前期とほぼ同じである。 (斎・中)

99年前期日程

東京工業大学

〈前〉

〈前期日程〉 ◇第1類～第7類◇

〔試験日〕 2月26日 〔時間〕 90分 〔2000年の入試科目〕 化学I B・II

▶注意 問題1～4, 13Aおよび13I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10～12, 13B, 14～17, 18IIおよび18III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. すべての元素には, 天然に同位体が存在する。
 2. 黒鉛 1 mol 中の原子数は, 二酸化炭素 1 mol 中の分子数に等しい。
 3. 塩化カリウムの結晶 1 mol 中には, アボガドロ数個の KCl 分子がある。
 4. 構造異性体のモル質量は互いに等しい。
 5. 水分子の酸素-水素結合の共有電子対は, 酸素原子側に引き寄せられている。
- 2 つぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。
1. 実在気体は, 高温, 高压のとき理想気体のふるまいに近づく。
 2. 水に溶けた界面活性剤は, 親油基どうして集まろうとする。
 3. 金属が展性や延性を示すのは, 原子の位置がずれても金属結合が保たれるからである。
 4. 15 族元素の水素化合物の中では, PH_3 の沸点が最も高い。
 5. 分子結晶は, 一般に金属結晶やイオン結晶に比べて気体になりやすい。
 6. 物質の蒸発熱は, 一般に融解熱よりも大きい。
- 3 つぎの操作で起こる反応のうち, 酸化還元反応はどれか。
1. 酸素中で放電する。
 2. 臭化銀を塗布したフィルムに光を当てる。
 3. 硫化鉄(II)に希塩酸を加える。
 4. アセトンにヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加える。
 5. エタノールと酢酸の混合物に少量の硫酸を加えて加熱する。
 6. 飽和食塩水に十分にアンモニアを吸収させたのち, 二酸化炭素を通じる。
- 4 電池に関するつぎの記述のうち, 正しいものはどれか。
1. 負極が金属でできている電池では, その起電力は, 負極金属のイオン化傾向が大きいほど小さい。
 2. ホルタ電池では, 放電により正極で発生する水素は, 還元剤を加えると除去できる。
 3. 鉛蓄電池では, 正極と負極の質量は, 放電により, ともに増加する。
 4. ダニエル電池では, 正極側の硫酸イオンの濃度は, 放電により増加する。
 5. マンガン乾電池では, 放電により負極で生成する亜鉛イオンはアンモニア錯イオンとなるため, 亜鉛の溶解が促進される。
- 5 過酸化水素水に触媒として少量の硫酸鉄(III)アンモニウム水溶液を加えて一定温度に保ち, 分解により減少する過酸化水素の濃度を時間の経過とともに測定した。その結果, 分解反応の速度 (v とする) は過酸化水素の濃度 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ で表す) と, $v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$ という式で関係づけられることがわかった。なお, k はこの反応の速度定数である。つぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。
1. この反応は不可逆反応である。
 2. この反応速度 (v) は, 単位時間当たりの $[\text{H}_2\text{O}_2]$ の減少量で表される。
 3. ある時間反応させたときの過酸化水素の減少量は, 酸素の発生量の半分である。
 4. 硫酸鉄(III)アンモニウム水溶液の量を 2 倍にしても, この反応の反応熱は変わらない。
 5. 硫酸鉄(III)アンモニウム水溶液の量を 2 倍にしても, k の値は変わらない。
 6. 反応溶液の温度を高くすると, k の値は大きくなる。
- 6 有機化合物の分離・精製に関するつぎの記述のうち, 誤っているものはどれか。
1. アルミナの粉末をつめたガラス管の一方に有機化合物の混合物を入れ, 展開溶媒を少しずつ流していくと, アルミナに対する吸着力の違いにより各成分に分離することができる。
 2. 少量の不純物を含む固体有機化合物の溶液を冷却すると, 一般に不純物の結晶がはじめに析出するため, 有機化合物を精製することができる。
 3. アニリンとニトロベンゼンの混合物にジエチルエーテルと希塩酸を加えて抽出操作を行うと, 混合物からニトロベンゼンをジエチルエーテル層に分離することができる。

4. ジエチルエーテルとエタノールの混合物を蒸留すると、エタノール、ジエチルエーテルの順に分留することができる。
5. フェノールの水溶液に臭素を加えて生じた2,4,6-トリブロモフェノールは、ろ過によりろ紙上に分離することができる。

6. 少量の不純物を含むナフタレンの固体を加熱すると、ナフタレンを昇華により精製することができる。

7. タンパク質に関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. すべてのタンパク質は、酵素である。
2. すべてのタンパク質は、加水分解すると α -アミノ酸だけを生じる。
3. すべてのタンパク質は、折りたたまった球状の構造をとっている。
4. タンパク質の水溶液はすべて、水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、酢酸鉛(II)水溶液を加えると、黒色の沈殿を生じる。
5. タンパク質の水溶液はすべて、水酸化ナトリウム水溶液を加えてアルカリ性にし、硫酸銅(II)水溶液を加えると、赤紫～青紫色を呈する。
6. タンパク質の水溶液はすべて、濃硝酸を加えて加熱し、冷やしてからアンモニア水を加えてアルカリ性になると、橙色を呈する。

8. A～Gを原料として、(ア)～(キ)に示される一段階の反応で(I)～(VII)の生成物を得た。下の化合物1～7のうち、A～Gのいずれにもあてはまらないものはどれか。番号で答えよ。

A	(ア) 付加反応	(I) エタン
B	(イ) 脱水反応	(II) エチレン
C	(ウ) 付加反応	(III) エチレン
D	(エ) 加水分解	(IV) エタノール
E	(オ) 脱水反応	(V) ジエチルエーテル
F	(カ) 付加反応	(VI) アセトアルデヒド
G	(キ) 脱水反応	(VII) 無水酢酸

1. エタン 2. エチレン 3. アセチレン 4. エタノール 5. アセトアルデヒド
6. 酢酸 7. 酢酸エチル

9. つぎの糖類1～6のうち、下の記述ア～カの2つにだけあてはまるものはどれか。

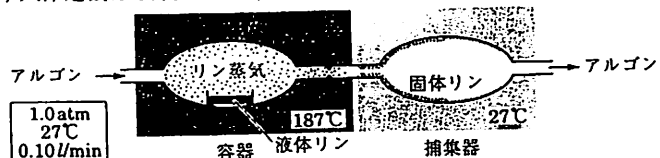
1. フルクトース 2. ラクトース 3. スクロース 4. マルトース 5. デンプン
6. セルロース

- ア. フェーリング液を還元する。
イ. ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えると、青色～青紫色を呈する。
ウ. 希酸で完全に加水分解すると、グルコースだけを生じる。
エ. インベルターゼで加水分解される。
オ. アミラーゼで加水分解される。
カ. グルコースと同じ分子式をもつ。

10. 同じ繰り返し単位からなるポリマーA1 (分子量 3.0×10^4) およびポリマーA2 (分子量 9.0×10^4) は、それぞれの分子鎖中の1カ所に異なる官能基をもち、加熱によって互いに結合する。A1 1 mol、A2 1 molは反応しない。A1とA2の混合物を加熱したところ、A1はすべて反応し、平均分子量 11.0×10^4 のポリマー混合物が得られた。はじめの混合物中のA1の質量パーセントはいくらか。解答は小数点以下第1位を四捨五入して示せ。

11. リン(黄リン)は187°Cで液体である。このとき、リンはP₄分子として蒸発し、一定の蒸気圧を示す。下の実験にもとづいて、187°Cにおけるリンの蒸気圧を求めよ。解答は小数点以下第3位を四捨五入して示せ。ただし、気体は理想気体としてふるまい、気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、リンの原子量は31とする。

〔実験〕 図に示すように、187°Cに保った容器中の液体リンの上部に、全圧1.0 atm、187°Cの状態ではリン蒸気が飽和するようにアルゴンをゆっくりと流した。このリン蒸気を含んだアルゴンを27°Cに保った捕集器に導き、リンを固体として完全に析出させた。1.0 atm、27°Cで流量0.10 l/minのアルゴンを60分間流したとき、析出したリンの質量は3.36gであった。



12 つぎのA～カは、元素X、Y、Zについて記述したものである。下の問いに答えよ。

A. 周期表で、XとYは同じ族に、XとZは同じ周期に属する。

I. Zの単体は水素と反応すると、化合物HZを生じる。

ウ. HZは水に溶け、その水溶液は強酸である。

エ. Xの単体およびYの単体はZの単体と反応すると、それぞれ化合物XZ₂、YZ₂を生じる。

オ. XZ₂、YZ₂は水に溶け、その水溶液はいずれも中性を示す。

カ. XZ₂の水溶液は炎色反応を示さないが、YZ₂の水溶液は黄緑色の炎色反応を示す。

問A 周期表で、XとYは何族に属するか。番号で答えよ。

1. 1族 2. 2族 3. 7族 4. 8族 5. 11族 6. 14族 7. 17族

問B 周期表で、XとZは第何周期に属するか。番号で答えよ。

1. 第1周期 2. 第2周期 3. 第3周期 4. 第4周期 5. 第5周期 6. 第6周期

問C Zの原子番号はいくつか。

13 X線の回折を利用して酸化ニッケル(NiO)結晶の構造を調べたところ、酸化ニッケルは塩化ナトリウムと同じ結晶構造をもち、Ni²⁺間の最短距離は0.30nm(3.0×10^{-10} m)であることがわかった。つぎに、ニッケルの結晶を同様に調べたところ、その構造は面心立方格子であり、Ni間の最短距離は0.25nmであった。

下の問いに答えよ。ただし、各元素の原子量は、O=16、Ni=59とし、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ とする。

問A つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. ニッケル結晶の単位格子中には、4個のNiが含まれている。
2. ニッケル結晶中のNiは、12個のNiに囲まれている。
3. 酸化ニッケル結晶の単位格子中には、4個のNi²⁺と4個のO²⁻が含まれている。
4. 酸化ニッケル結晶中のO²⁻は、8個のNi²⁺に囲まれている。
5. ニッケル結晶中のNi間の最短距離は、酸化ニッケル結晶中のNi²⁺とO²⁻の最短距離より短い。
6. 酸化ニッケル結晶中のO²⁻の配列は、ニッケル結晶中のNiの配列と同じである。

問B ニッケル結晶と酸化ニッケル結晶の密度の比は、ニッケルを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。

14 7種類の化合物(塩酸、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、硝酸銀、硫酸ナトリウム、水酸化バリウム)それぞれについて0.02mol/lの水溶液を調製した。それらのうちの2種類を、つぎに示すA～カの組合せで等量混合した。得られた水溶液のpHと浸透圧に関する下の問いに答えよ。

A. 塩酸+酢酸ナトリウム I. 水酸化ナトリウム+酢酸ナトリウム

ウ. 塩化ナトリウム+酢酸ナトリウム エ. 塩酸+硝酸銀

オ. 硫酸ナトリウム+水酸化バリウム カ. 塩化ナトリウム+硫酸ナトリウム

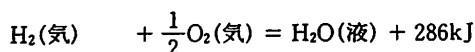
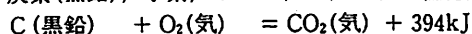
問A pHの大きさの順番として正しいものは、つぎのうちどれか。

1. ア<エ=カ<ウ<イ<オ
2. ア<エ=カ<ウ<イ=オ
3. ア<エ=カ<ウ<オ<イ
4. エ<ア<カ<ウ<イ<オ
5. エ<ア<カ<ウ<イ=オ
6. エ<ア<カ<ウ<オ<イ
7. エ<ア<ウ<カ<イ=オ
8. エ<ア<ウ<カ<オ<イ

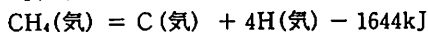
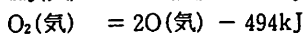
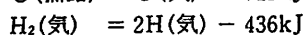
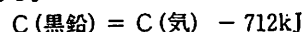
問B 浸透圧の大きさが、アおよびカで得られた水溶液の値の間にあるものはどれか。そのすべてを含む組合せとして正しいものを、つぎのうちから選べ。

1. イとウ
2. イとエ
3. イとオ
4. ウとエ
5. ウとオ
6. エとオ
7. イとウとエ
8. イとウとオ
9. ウとエとオ

15 炭素(黒鉛)、水素、ホルムアルデヒドの燃焼反応の熱化学方程式はつぎのとおりである。



また、炭素(黒鉛)、水素、酸素、メタンがそれぞれの原子に解離するときの熱化学方程式はつぎのとおりである。



問A ホルムアルデヒドの生成熱はいくらか。解答は有効数字3桁目を四捨五入して示せ。

問B ホルムアルデヒドのC=O結合エネルギーはいくらか。解答は有効数字3桁目を四捨五入して示せ。

ただし、ホルムアルデヒドのC-H結合1つ当たりの結合エネルギーは、メタンのそれと同じとする。

- 16 つぎの実験操作ア、イに関する下の問いに答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $H=1$, $O=16$, $S=32$, $Cu=63.5$, $Ba=137$ とする。

ア. 18.0mol/l の濃硫酸 50.0ml に 1.27g の銅を加えて加熱し、完全に溶解させた。

イ. 操作アで得られた溶液を十分な量の水酸化バリウム水溶液に加え、加温した。

問A 操作アで発生した気体の質量とその捕集法の組合せとして正しいものは、つぎのうちどれか。番号で答えよ。

1. 20.0mg 水上置換法 2. 20.0mg 上方置換法 3. 40.0mg 下方置換法
4. 40.0mg 水上置換法 5. 640mg 水上置換法 6. 640mg 下方置換法
7. 1.28g 下方置換法 8. 1.28g 上方置換法

問B 操作イで生成した沈殿の質量として最も近いものは、つぎのうちどれか。番号で答えよ。

1. 100g 2. 102g 3. 105g 4. 106g 5. 205g 6. 207g 7. 210g 8. 211g

17 安息香酸 79.3g のベンゼン溶液にエチレングリコール 15.5g と触媒量の濃硫酸を加えた。一定の時間反応させたのち、通常分離操作を行ったところ、エチレングリコールのヒドロキシル基が1つだけエステル化された化合物とすべてエステル化された化合物の混合物 53.5g が得られ、安息香酸 31.8g が回収された。反応したエチレングリコールの質量パーセントはいくらか。解答は小数点以下第1位を四捨五入して示せ。ただし、各元素の原子量は、 $H=1$, $C=12$, $O=16$ とする。

18 つぎの記述a～eは、右に示す装置を用いて、二酸化炭素の水への溶解度を調べた実験の操作および結果を述べたものである。ヘンリーの法則が成り立ち、水の蒸気圧および空気中の二酸化炭素の影響は無視できるものとして、下の問いに答えよ。

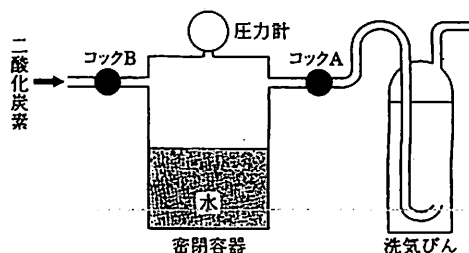
- a. コックAを閉じたのち、 27°C に保った内容積 2.12l の密閉容器に水 1.00l を入れ、加圧した二酸化炭素を満たしてコックBを閉じた。また、洗気びんに 0.100mol/l の水酸化バリウム水溶液 500ml を入れた。
b. 密閉容器内の圧力は γ 時間とともに減少し、 2.00atm で一定になった。
c. コックAを開け、密閉容器内の二酸化炭素を洗気びんにゆっくりと通じたところ、二酸化炭素の気泡は洗気びん内で消失し、 γ 沈殿が生成した。
d. 二酸化炭素をしばらく通じたのち、コックAを閉じたところ、 γ 圧力は時間とともに変化し、 1.50atm で一定になった。
e. 洗気びんの上澄み液を採取してビュレットに入れ、フェノールフタレインを指示薬として 0.0200mol/l の塩酸 50.0ml を滴定したところ、 γ 中和に 22.5ml を要した。

問I つぎの記述は、上に示した実験の記述a～e中の下線部ア～オに関して述べたものである。誤っているものはどれか。

1. 下線部アにおいて、二酸化炭素の水への溶解が進む。
2. 下線部イにおいて、水溶液は弱アルカリ性を示す。
3. 下線部ウにおいて、生成する沈殿は正塩である。
4. 下線部エにおいて、圧力は時間とともに減少する。
5. 下線部オにおいて、水溶液は赤くなる。

問II 洗気びん内に生成した沈殿の物質質量はいくらか。解答は小数点以下第4位を四捨五入して示せ。ただし、沈殿の生成にともなう生じる水の体積は無視できるものとする。

問III 27°C の水 1l に 1atm で溶解する二酸化炭素の体積は、標準状態でいくらか。解答は小数点以下第3位を四捨五入して示せ。



1 IB (元素・原子・分子, 化学量) <基本的>

解答 1, 3

2 IB (実在気体, 化学結合, 結晶の性質)

解答 1, 4

3 IB (酸化還元反応, ヨードホルム反応)

解答 2, 4

4 IB (種々の電池の反応)

解答 3, 5

5 II (反応速度と速度定数, 触媒)

解答 3, 5

6 IB (有機化合物の分離と精製)

解答 2, 4

7 II (タンパク質の構造と呈色反応)

解答 5

8 IB (有機化合物の反応と原料)

研究 Aはエチレン, Bはエタノール, Cはアセチレン, Dは酢酸エチル, Eはエタノール, Gは酢酸の反応である。1のエタンと5のアセトアルデヒドはFの反応に当てはまらない。

解答 1, 5

9. 「II」(糖類の性質と反応)

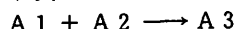
【解答】 1, 4

10. 「II」(ポリマーどうしの反応, ポリマーの分子量と平均分子量)《難》

【研究】ポリマーA 1とポリマーA 2とは、異なる官能基を1つずつもっているから、加熱により1molずつが結合して別のポリマーになる。このポリマーをA 3とすると、その分子量は

$$3.0 \times 10^4 + 9.0 \times 10^4 = 12.0 \times 10^4$$

である。はじめ、A 1をx mol, A 2を(1-x)mol含む混合物があるとすると、A 1はすべて反応するので、各ポリマーの物質量は、



はじめ	x	1-x	
変化	-x	-x	x
終わり	0	1-2x	x

のようになり、反応後の、A 2とA 3のポリマー混合物の平均分子量について、次式が得られる。

$$\frac{9.0 \times 10^4 \times (1-2x) + 12.0 \times 10^4 x}{1-2x+x} = 11.0 \times 10^4$$

$$\therefore x = 0.400$$

よって、はじめのA 1の質量%は、

$$\frac{3.0 \times 10^4 \times 0.400}{3.0 \times 10^4 \times 0.400 + 9.0 \times 10^4 \times (1-0.400)} \times 100 = 18.1(\%)$$

【解答】 18%

11. 「IB」(リンの蒸気圧, 気体の状態方程式, 分圧と全圧)《難》

【研究】リンの蒸気圧をx atmとすると、リンの蒸気とアルゴンの混合気体の全圧が1.0atmのとき、P₁の分圧はx atmになる。

一方、混合気体中のP₁の物質量は

$$\frac{3.36}{31 \times 4} = 0.0271(\text{mol})$$

であった。Arの物質量は、PV=nRTより、

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1.0 \times 0.10 \times 60}{0.082 \times (273+27)} = 0.244(\text{mol})$$

分圧と全圧の比は、成分気体と気体全体の物質量の比に等しいので、

$$\frac{x}{1.0} = \frac{0.0271}{0.0271+0.244}$$

$$\therefore x \approx 0.10(\text{atm})$$

【解答】 0.10atm

12. 「IB」(周期と族, 単体と化合物の性質, 炎色反応)

【研究】元素XはMg, YはBa, ZはClである。

BaCl₂の水溶液は黄(淡)緑色の炎色反応を示す。

【解答】 問A 2 問B 3 問C 17

13. 「IB」(NiOとNiの結晶構造, 結晶の密度, 面心立方格子)

【研究】問A 4. 8個ではなく、6個のNi²⁺に囲まれている。

B, Ni²⁺とO²⁻の最短距離をx(nm)とすると、

$$\sqrt{2}x = 0.30 \quad \therefore x = 0.212(\text{nm})$$

これは0.21nmよりも短いので誤っている。

なお、単位格子の稜の長さは0.424nmである。

問B Ni結晶の単位格子の稜の長さは、

$$0.25 \times \sqrt{2} \approx 0.353(\text{nm})$$

Ni=59, NiO=75だから、アボガドロ数をN_Aとすると、結晶の密度の比は、

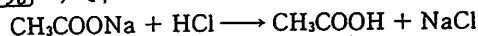
$$\frac{\frac{59}{N_A}(\text{g}) \times 4}{(3.53 \times 10^{-8})^3(\text{cm}^3)} : \frac{\frac{75}{N_A}(\text{g}) \times 4}{(4.24 \times 10^{-8})^3(\text{cm}^3)}$$

$$\approx 1 : 0.734$$

【解答】 問A 4, 5 問B 0.73

14. 「IB」(塩と酸・塩基との反応, 塩の加水分解, pH, 浸透圧)《難》

【研究】アで、



エで、HCl + AgNO₃ → AgCl↓ + HNO₃

オで、Na₂SO₄ + Ba(OH)₂ → BaSO₄↓ + 2NaOH

の反応が起こるが、他では起こらない。問AではNaOHが強塩基、HNO₃が強酸であること、問Bでは電解質が電離して溶質粒子の数がほぼ2倍、または3倍になることに注意せよ。浸透圧の大きさは、等温では、エ<ア<イ≒ウ≒オ<カの順になる。

【解答】 問A 4 問B 8

15. 「IB」(熱化学方程式, 生成熱, 結合エネルギー)

【研究】問A $\text{C} + \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{HCHO} + 119\text{kJ}$

問B ホルムアルデヒド $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ 中のC=Oの結合

エネルギーを

x kJ/molとすると、

と、右のエネルギー

一図より、

$$\begin{array}{ccc} & \text{C(気)} + 2\text{H(気)} + \text{O(気)} & \\ & \uparrow 494 & \uparrow \\ 712 + 436 + & \frac{494}{2} & x + \frac{1644}{4} \times 2 \\ \downarrow & & \downarrow \\ 712 + 436 & \text{C} + \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 & 119 \\ + 247 + 119 & & \\ = x + 822 & & \text{HCHO} \end{array}$$

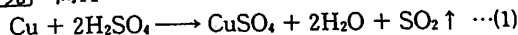
$$\therefore x = 692(\text{kJ/mol})$$

【解答】 問A $1.2 \times 10^2 \text{kJ/mol}$

問B $6.9 \times 10^2 \text{kJ/mol}$

16. 「IB」(二酸化硫黄の発生, 気体の捕集法, 硫酸バリウムの沈殿)《難》

【研究】問A



の反応で二酸化硫黄が発生し、下方置換法によって捕集される。

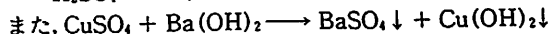
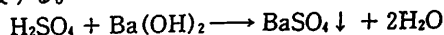
$$\text{Cu}(=63.5) \text{ の } 1.27\text{g} \text{ は, } \frac{1.27}{63.5} = 0.02(\text{mol}) \text{ だから,}$$

SO₂(=64) が0.02mol発生し、その質量は、

$$64 \times 0.02 = 1.28(\text{g})$$

問B H₂SO₄は $18.0 \times \frac{50.0}{1000} = 0.900(\text{mol})$ だから、

操作アで得られた溶液中に大過剰に残っており、操作イで、十分な量のBa(OH)₂溶液に加えるとBaSO₄が沈殿する。



の反応で水酸化銅(II)も沈殿する。

$\text{Cu}(\text{OH})_2=97.5$ だから、その質量は、

$$97.5 \times 0.02 = 1.95 \text{ (g)}$$

結局、 0.02 mol の SO_2 として発生した硫黄原子以外のすべての硫黄原子は、 $\text{BaSO}_4 (=233)$ として沈殿することになる。その質量は、

$$(0.900 - 0.02) \times 233 = 205 \text{ (g)}$$

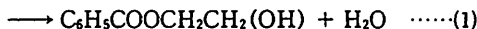
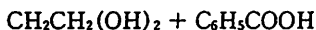
また、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ も沈殿するので、沈殿の総量は、

$$205 + 1.95 = 207 \text{ (g)}$$

解答 問A 7 問B 6

17 **IB** (2価のアルコールと1価のカルボン酸のエステル、反応の量的関係) <難>

研究 エチレングリコールの $-\text{OH}$ 基が1つだけエステル化される反応式は、

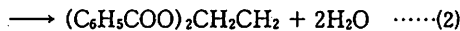
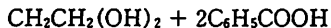


分子量は $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})_2=62$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}=122$ 、

$\text{H}_2\text{O}=18$ だから、生成したエステルの分子量は、

$$62 + 122 - 18 = 166$$

$-\text{OH}$ 基がすべてエステル化される反応式は、



で、生成したエステルの分子量は、

$$62 + 122 \times 2 - 18 \times 2 = 270$$

反応した安息香酸は、

$$\frac{79.3 - 31.8}{122} = 0.389 \text{ (mol)}$$

で、このうち $x \text{ mol}$ が(1)式の反応、 $(0.389 - x) \text{ mol}$ が(2)式の反応に使われたとすると、生成したエステルの混合物の質量について、次式が成り立つ。

$$166 \times x + 270 \times \frac{0.389 - x}{2} = 53.5 \quad \therefore x = \frac{1.0}{31} \text{ (mol)}$$

これだけの安息香酸と反応したエチレングリコールの物質量は、(1)式と(2)式より、

$$\frac{1.0}{31} + \left(0.389 - \frac{1.0}{31}\right) \times \frac{1}{2} = 0.211 \text{ (mol)}$$

$$\text{質量\%は、} \frac{0.211 \times 62}{15.5} \times 100 = 84.4 \text{ (\%)} \quad \text{}$$

解答 84%

18 **IB** (二酸化炭素の溶解度 ヘンリーの法則、気体の法則、中和と沈殿の生成) <難>

研究 問I 2. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ で、水溶液は弱酸性を示す。4. CO_2 が $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に吸

収されている間は、密閉容器は減圧になっている。コックAを閉じると、水に溶けていた CO_2 が放出されて圧力が増加し、 1.50 atm で一定になる。

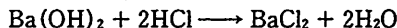
問II 操作cで次の反応が起こり、 $x \times 10^{-3} \text{ mol}$ の CO_2 が吸収されたとする。



操作eの上澄み液 22.5 ml 中に含まれる $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は、

$$\left(0.100 \times \frac{500}{1000} - x \times 10^{-3}\right) \times \frac{22.5}{500} \text{ (mol)}$$

これが、塩酸 50.0 ml により次の反応で中和される。



$$\text{よって、} \frac{50.0 - x}{1000} \times \frac{22.5}{500} \times 2 = 0.0200 \times \frac{50.0}{1000}$$

$$\therefore x = 38.9$$

(1)式より、生じた沈殿 BaCO_3 の物質量も $38.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ とわかる。約 0.039 mol である。

問III bで圧力が 2.00 atm で一定になったとき、密閉容器内に気体として存在する CO_2 は、 $PV = nRT$ より、

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.00 \times (2.12 - 1.00)}{0.082 \times (273 + 27)} = 0.0910 \text{ (mol)}$$

27°C 、 1 atm で 1 l の水に溶ける CO_2 を $y \text{ mol}$ (CO_2 の溶解度)とすると、水に溶けて存在する CO_2 は、 2.00 atm では $2y \text{ mol}$ 。dで圧力が 1.50 atm になったとき、

それぞれの物質量は $\frac{1.50}{2.00}$ (倍)になる。bとdにおける CO_2 の物質量の差が、操作cで $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に吸収された CO_2 の物質量に等しいから、

$$(0.0910 + 2y) \times \left(1 - \frac{1.50}{2.00}\right) = 0.0389$$

$$\therefore y = 0.0323 \text{ (mol)}$$

標準状態では、 $22.4 \times 0.0323 = 0.723 \text{ (l)}$

解答 問I...2, 4 問II...0.039mol

問III...0.72l

▶合否のポイント 正誤問題が比較的易しく、選択問題と計算問題がやや難しい。正誤問題でも正解が1つとは限らないので、正確な知識が要求される。今年は10と13が相当な難問であり、全体として昨年よりいくらか難化している。11問正解が合格の目標になるだろう。

▶傾向と対策 毎年16~18題で、出題範囲が広く、程度が高く、10と13のような新傾向の問題がよく出る。やや難と難の問題を合わせると、18題中6題になるから、解答時間の配分にも注意する必要がある。今年は特に考察力と計算力を試す問題が目立った。(斎・中)

の反応で水酸化銅(II)も沈殿する。

$\text{Cu}(\text{OH})_2=97.5$ だから、その質量は、
 $97.5 \times 0.02 = 1.95(\text{g})$

結局、 0.02mol の SO_2 として発生した硫黄原子以外のすべての硫黄原子は、 $\text{BaSO}_4(=233)$ として沈殿することになる。その質量は、

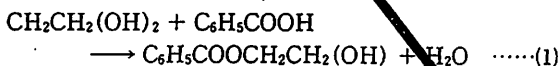
$$(0.900 - 0.02) \times 233 = 205(\text{g})$$

また、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ も沈殿するので、沈殿の総量は、
 $205 + 1.95 = 207(\text{g})$

解答 問A 7 問B 6

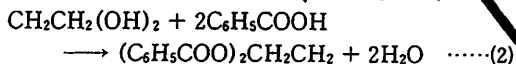
17 **IB** (2価のアルコールと1価のカルボン酸のエステル、反応の量的関係) 《難》

研究 エチレングリコールの $-\text{OH}$ 基が1つだけエステル化される反応式は、



分子量は $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})_2=62$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}=122$ 、 $\text{H}_2\text{O}=18$ だから、生成したエステルの分子量は、
 $62 + 122 - 18 = 166$

$-\text{OH}$ 基がすべてエステル化される反応式は、



で、生成したエステルの分子量は、

$$62 + 122 \times 2 - 18 \times 2 = 270$$

反応した安息香酸は、

$$\frac{79.3 - 31.8}{122} = 0.389(\text{mol})$$

で、このうち $x\text{mol}$ が(1)式の反応、 $(0.389 - x)\text{mol}$ が(2)式の反応に使われたとすると、生成したエステルの混合物の質量について、次式が成り立つ。

$$166 \times x + 270 \times \frac{0.389 - x}{2} = 53.5 \quad \therefore x = \frac{1.0}{31}(\text{mol})$$

これだけの安息香酸と反応したエチレングリコールの物質量は、(1)式と(2)式より、

$$\frac{1.0}{31} + \left(0.389 - \frac{1.0}{31}\right) \times \frac{1}{2} = 0.211(\text{mol})$$

$$\text{質量\%は、} \frac{0.211 \times 62}{15.5} \times 100 = 84.4(\%)$$

解答 84%

18 **IB** (二酸化炭素の溶解度 ヘンリーの法則、気体の法則、中和と沈殿の生成) 《難》

研究 問I 2. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ で、水溶液は弱酸性を示す。4. CO_2 が $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に吸

収されている間は、密閉容器は減圧になっている。コックAを閉じると、水に溶けていた CO_2 が放出されて圧力が増加し、 1.50atm で一定になる。

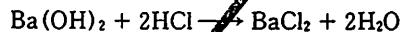
問II 操作cで次の反応が起こり、 $x \times 10^{-3}\text{mol}$ の CO_2 が吸収されたとする。



操作eの上澄み液 22.5ml 中に含まれる $\text{Ba}(\text{OH})_2$ は、

$$\left(0.100 \times \frac{500}{1000} - x \times 10^{-3}\right) \times \frac{22.5}{500}(\text{mol})$$

これが、塩酸 50.0ml により次の反応で中和される。



$$\text{よって、} \frac{50.0 - x}{1000} \times \frac{22.5}{500} \times 2 = 0.0200 \times \frac{50.0}{1000}$$

$$\therefore x = 38.9$$

(1)式より、生じた沈殿 BaCO_3 の物質質量も $38.9 \times 10^{-3}\text{mol}$ とわかる。約 0.039mol である。

問III bで圧力が 2.00atm で一定になったとき、密閉容器内は気体として存在する CO_2 は、 $PV=nRT$ より、

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.00 \times (2.12 - 1.00)}{0.082 \times (273 + 27)} = 0.0910(\text{mol})$$

27°C 、 1atm で 1l の水に溶ける CO_2 を $y\text{mol}$ (CO_2 の溶解度)とすると、水に溶けて存在する CO_2 は、 2.00atm では $2y\text{mol}$ 。dで圧力が 1.50atm になったとき、

それぞれの物質質量は $\frac{1.50}{2.00}$ (倍)になる。bとdにおける CO_2 の物質質量の差が、操作cで $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に吸収された CO_2 の物質質量に等しいから、

$$(0.0910 - 2y) \times \left(1 - \frac{1.50}{2.00}\right) = 0.0389$$

$$\therefore y = 0.0323(\text{mol})$$

標準状態では、 $22.4 \times 0.0323 = 0.723(\text{l})$

解答 問I...2, 4 問II...0.039mol

問III...0.72l

▶合否のポイント 正誤問題が比較的易しく、選択問題と計算問題がやや難しい。正誤問題でも正解が1つとは限らないので、正確な知識が要求される。今年は10と13が相当な難問であり、全体として昨年よりいくらか難化している。11問正解が合格の目標になるだろう。

▶傾向と対策 毎年16~18題で、出題範囲が広く、程度が高く、10と13のような新傾向の問題がよく出る。やや難と難の問題を合わせると、18題中6題になるから、解答時間の配分にも注意する必要がある。今年は特に考察力と計算力を試す問題が目立った。(斎・年)

《後期日程》 ◇第1・2・3・7類◇

(試験日) 3月12日 (時間) 60分 (2000年の入試科目) 化学I B・II

▶注意 問題1~8, 9Aおよび9B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 次の記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 電子殻のM殻には、最大8個の電子が収容される。
2. 電子親和力が大きい原子ほど、陰イオンになりやすい。
3. 希ガスの最外殻電子は、価電子とはみなされない。
4. 塩化カルシウム中のカルシウムイオンと塩化物イオンは、いずれもアルゴンと同じ電子配置をもつ。

99後期

5. 過酸化水素と二酸化炭素は、1分子中に同じ数の非共有電子対をもつ。
 6. 黒鉛が電気をよく通すのは、各炭素原子あたり4個の価電子が自由電子のように動くことができるためである。

2 次の記述は、銅の精錬と性質について述べたものである。下線部1～7のうち、誤っているものはどれか。

銅は、主に黄銅鉱(主成分 CuFeS_2)として産出する。銅の精錬においては、まず、黄銅鉱をコークスなどで還元することにより、粗銅がつくられる。この過程で大部分の鉄や硫黄が除かれる。粗銅には、金、銀、ニッケル、亜鉛、鉄などの不純物が含まれている。銅の純度をさらに高めるために、電解精錬を行う。すなわち、硫酸銅(II)水溶液中で、粗銅の板を陽極として、純銅の板を陰極として電気分解を行うと、純銅板上に銅が析出し、純銅が得られる。このとき、粗銅中に含まれていた、亜鉛、鉄は陽イオンとして水溶液中に残り、金、銀、ニッケルは溶解せず、陽極泥としてたまる。

銅は、空气中に長期間放置されると、しだいに酸化され、緑青(ろくしょう)を生じる。また、銅は、塩酸や希硝酸、希硫酸には溶解しないが、濃硝酸や熱濃硫酸などの酸化作用のある酸には溶解し、銅(II)イオンを生じる。このとき、濃硝酸との反応により二酸化窒素を発生し、熱濃硫酸との反応により二酸化硫黄を発生する。銅(II)イオンは、水溶液中では、青色のテトラアクア銅(II)イオンとして存在する。

3 アルカリ金属に関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 周期表の1族の元素を総称してアルカリ金属とよぶ。
2. アルカリ金属の単体は、空气中で容易に酸化されるため、エタノール中に保存する。
3. アルカリ金属原子の酸化数は常に+1である。
4. ナトリウムの単体の結晶格子は体心立方格子であり、各原子のまわりに8個の原子が接している。
5. リチウムは、他のアルカリ金属と異なり炎色反応を示さない。
6. リチウムは、第2周期の元素のなかで最大の第1イオン化エネルギーをもち、1価の陽イオンになりやすい。

7. 1 mol のリチウム単体と1 mol の水酸化リチウムをそれぞれ300gの水に加えると、等しい濃度の水酸化リチウム水溶液が得られる。

4 酸と塩基に関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 硫酸は強酸であるので、水溶液中で SO_4^{2-} に完全に電離する。
2. 硫化水素とシュウ酸は、ともに2価の酸である。
3. 酢酸水溶液の濃度が低くなると、酢酸の電離度が大きくなるので、水溶液のpHは小さくなる。
4. 水酸化鉄(III)はほとんど水に溶けないが、酸の水溶液中で塩基として働く。
5. 塩化アンモニウムの水溶液は、弱塩基であるアンモニア分子が生じているので、弱アルカリ性を示す。
6. 一定量の塩酸を、モル濃度の等しい水酸化ナトリウムと水酸化カルシウムの水溶液でそれぞれ滴定し、加えたアルカリ水溶液の体積を横軸にとって滴定曲線を描くと、2つの曲線は一致する。

5 次の記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 硫化水素をほぼ等体積の空気と混合して点火すると、硫黄が生成する。
2. 臭化カリウム水溶液に塩素を通じると、水溶液は無色から赤褐色に変わる。
3. 二クロム酸カリウムの酸性水溶液に水酸化カリウムを加えて塩基性になると、クロムの酸化数は減少する。
4. 過酸化水素水にヨウ化カリウムを加えると、水溶液は無色から褐色に変わる。
5. 銅粉を空气中で加熱(800℃)すると黒色の酸化銅(II)になるが、この酸化銅(II)は水素を送りながら加熱すると銅にもどる。

6 次の記述1～6は、金属イオンを含む水溶液に対して、下の操作ア～オを行ったときの沈殿生成について述べたものである。誤っているものはどれか。

1. Ca^{2+} と Fe^{2+} を含む水溶液に操作アを行っても、いずれのイオンも沈殿を生成しない。
2. Ag^{+} と Cu^{2+} を含む水溶液に操作イを行うと、いずれのイオンも沈殿を生成する。
3. Fe^{2+} と Zn^{2+} を含む水溶液に操作ウを行うと、 Fe^{2+} だけが沈殿を生成する。
4. K^{+} と Ba^{2+} を含む水溶液に操作エを行うと、 Ba^{2+} だけが沈殿を生成する。
5. Pb^{2+} を含む水溶液に操作アを行うと、沈殿が生成する。また、操作ウを行っても、沈殿が生成する。
6. Al^{3+} を含む水溶液に操作イを行っても、沈殿は生成しない。また、操作オを行っても、沈殿は生成しない。

[操作]

- ア. 塩酸を加える。
 イ. 酸性にして、硫化水素を通じる。
 ウ. 塩基性にして、硫化水素を通じる。

エ. 炭酸ナトリウム水溶液を加える。

オ. アンモニア水を加える。

7 次の文は、サリチル酸メチルを合成する実験方法を述べたものである。文中の下線ア～カの部分に関連する下の記述1～6のうち、誤っているものはどれか。

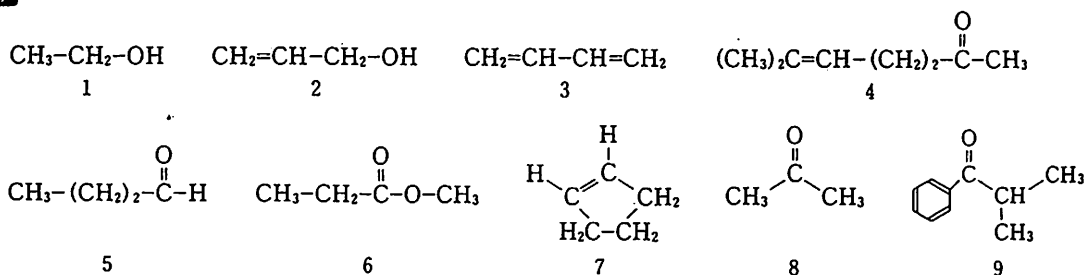
サリチル酸1gを試験管に入れ、メタノール5mlを加えて溶解させる。その溶液に、濃硫酸3～4滴をゆっくりと加え、つづいて、沸騰石を入れ、数分間おだやかに熱する。反応溶液を、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50mlを入れたビーカー中に注ぐと、サリチル酸メチルが、水層と分離して沈む。さらに、ジエチルエーテル50mlを加えてよくかき混ぜ静置すると、水層と、エーテル層に分離する。分液漏斗を用いてエーテル層を分け取り、濃縮することにより、サリチル酸メチルが得られる。

1. アは、エステル化反応の触媒として作用する。
2. イを入れるのは、突沸を防止するためである。
3. ウの代わりに、2mol/lの水酸化ナトリウム水溶液を用いてもよい。
4. エには、未反応のサリチル酸がナトリウム塩として溶解している。
5. オは、分離した2層のうち、下層である。
6. カは、弱酸性である。

8 ゴムに関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 天然ゴムをつくっているのは、シス型とトランス型のポリイソプレンである。
2. 生ゴムの加硫では、硫黄の量を増やすと硬いゴムになる。
3. クロロプレンゴムは、天然ゴムを化学処理して製造される。
4. 合成ゴムの製造には、架橋処理を必要としない。
5. 輪ゴムを空气中で長期間放置すると、微量の水分が原因でもろくなる。
6. おもりを付けて伸びたゴムに熱湯をかけると、ゴムはさらに伸びる。
7. シリコンゴムは、天然ゴムに比べ耐熱性、耐寒性ともに優れている。

9 下の記述ア～ウは、次の化合物1～9のうちいくつかにあてはまる実験結果を述べている。問いに答えよ。



ア. 臭素を加えると、臭素の赤褐色が直ちに消えた。

イ. ヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、黄色の沈殿が生じた。

ウ. ニクロム酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えると、その水溶液の橙赤色が直ちに青緑色に変わった。

問A アとウの両方にあてはまる化合物はどれか。

問B イとウの両方にあてはまる化合物はどれか。

10 トルエンと

キシレンの混合物3.0gに、十分な量の硫酸酸性過マンガン酸カリウム水溶液を加えて完全に反応させたところ、2種類の有機化合物の混合物4.3gが得られた。はじめの混合物中に含まれていたトルエンの質量はいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して示せ。ただし、各元素の原子量は、H=1, C=12, O=16とする。

11 水80.0gにアンモニアを吸収させたところ、密度0.980g/mlのアンモニア水が得られた。このとき、水溶液の質量パーセント濃度は4.00%であった。次の問いに答えよ。ただし、各元素の原子量は、H=1, N=14とする。

問A 得られた水溶液のモル濃度はいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して示せ。

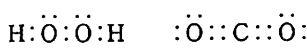
問B 得られた水溶液の体積はいくらか。解答は小数点以下第1位を四捨五入して示せ。

12 容積1.20lの密閉容器中に全圧1.00atmの窒素、一酸化炭素、二酸化炭素の混合気体が入っている。これに酸素を導入し全圧5.00atmとしたのち、完全に燃焼させたところ、圧力は4.90atmに減少した。さらに燃焼後の混合気体を、水酸化ナトリウムを充填した管にゆっくりと通して別の容器に集めたところ、体積は1.00atmにおいて5.10lであった。はじめの容器中にあった一酸化炭素と二酸化炭素の分圧は、それぞれいくらか。解答は小数点以下第3位を四捨五入して示せ。ただし、圧力はいずれも25℃における値である。また、気体は理想気体としてふるまい、窒素は反応しないものとする。

1 (I B) (原子の構造と性質, 電子配置, 非共有電子対)

[研究] 1. M殻には最大 18 個の電子が収容される。

5. $\text{H}_2(\text{O}_2)$ と $\text{C}(\text{O}_2)$ の



電子式を右に示す。

いずれも 4 組の非共有電子対をもっている。

6. 黒鉛中の各 C 原子は 3 個の C 原子と結合しており, 1 個の価電子が自由電子になって電気をよく導く。

解答 1, 6

2 (I B) (銅の精錬と性質, 錯イオン)

[研究] 2. 銅の電解精錬の主反応は, 陽極で $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$, 陰極で $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

3. ニッケル Ni はイオン化傾向が銅よりも大きいので溶け出し, Ni^{2+} として水溶液中に残る。

4. 銅は希硝酸に溶解する。

解答 3, 4

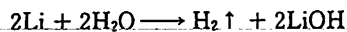
3 (I B) (アルカリ金属の性質)

[研究] 1. 水素はアルカリ金属ではない。

2. たとえば Na は次のようにエタノールと反応するので, 石油またはベンゼン中に保存する。



7. リチウムの単体 1 mol を水に加えると,



Li の原子量を x とすると, $\text{H}_2 = 2$ だから,

$$300 + x - 2 \times \frac{1}{2} = 299 + x \text{ (g)}$$

の水溶液が得られ, その中に 1 mol の LiOH が溶けている。水酸化リチウムの固体 1 mol を水に加えると,

$$300 + x + 16 + 1 = 317 + x \text{ (g)}$$

の水溶液が得られ, その中に 1 mol の LiOH が溶けている。両者は等しい濃度ではない。

解答 4

4 (I B) (酸と塩基, pH, 滴定曲線)

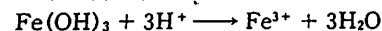
[研究] 3. 1 価の弱酸の水溶液の濃度を $c \text{ mol/l}$, 電離定数を K_a , 電離度を α , 水素イオン濃度を $[\text{H}^+]$ とすると, 次の関係がある。

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad [\text{H}^+] = c\alpha$$

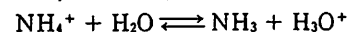
K_a の値は一定だから, たとえば酢酸水溶液の濃度を $\frac{1}{100}$ にすると電離度は約 10 倍になる。しかし, $[\text{H}^+]$

は約 $\frac{1}{100} \times 10 = \frac{1}{10}$ になり, pH は大きくなる。

4. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は次の反応で, 酸の水溶液に溶ける。



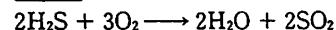
5. NH_4Cl の水溶液は加水分解のため弱酸性を示す。



解答 2, 4

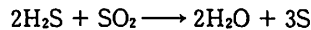
5 (I B) (酸化還元反応, 酸化数)

[研究] 1. H_2S が完全燃焼すると,



の反応が進むが, H_2S 1 体積に対して, O_2 が約 $\frac{1}{5}$ 体積しかないで, H_2S の大部分は未反応のまま残る。す

ると, 生成した SO_2 との間で次の反応が起こり, 硫黄 S が生成する。正しい。



2. $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$

の反応で赤褐色の臭素が遊離し, 臭素溶液になる。

3. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こるが, Cr 原子の酸化数は +6 のままである。

4. $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ と酸化されて, ヨウ素溶液の褐色に変わる。

5. $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$, $\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こる。正しい。

解答 3

6 (I B) (金属イオンの沈殿反応)

[研究] 1, 2. 正しい。3. 塩基性で H_2S を通じると, いずれも硫化物が沈殿する。4. Ba^{2+} だけが沈殿を生成する。 $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$

5. 塩酸を加えると, $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$

H_2S を通じると, $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$

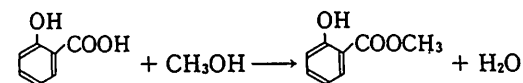
6. Al^{3+} に酸性で H_2S を通じても沈殿は生成しない。しかし, NH_3 水を加えると沈殿が生じる。



解答 3, 6

7 (I B) (サリチル酸メチルの合成実験)

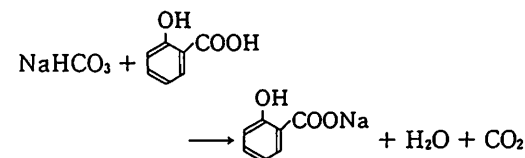
[研究] 次の反応によって, サリチル酸メチルが合成される。



未反応のサリチル酸はカルボン酸であり, カルボン酸の酸性は炭酸よりも強いので,

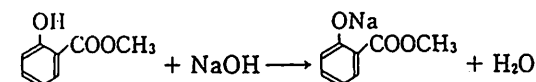


の反応で,



サリチル酸は塩となって水層中に移る。

3. NaHCO_3 の代わりに NaOH 水溶液を使うと, 生成物のサリチル酸メチルも次の反応で塩になり, 水層と分離できない。

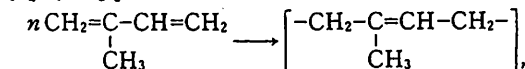


5. ジエチルエーテルは水よりも軽い液体である。

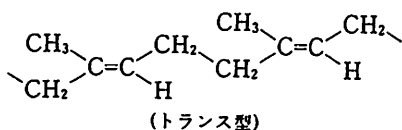
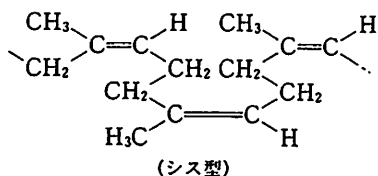
解答 3, 5

8 (II) (天然ゴムと合成ゴム, 加硫) 《難》

[研究] 1. 天然ゴムはイソプレンが付加重合してできている。



ポリイソプレンにはシス型とトランス型とがあるが, 天然ゴムはシス型で, 下図のように, まるまった構造をもち, 引っ張ると伸びる。



これに対して、右側のトランス型は弾性をもたない。

2. 生ゴムに加硫すると、ところどころに硫黄Sによる架橋構造(右図)ができて、
 $\text{—CH}_2\text{—CH—C(CH}_3\text{)—}$
 $\quad \quad \quad \text{S} \quad \text{S}$
 $\text{—CH}_2\text{—CH—C(CH}_3\text{)—}$
 じょうぶになり、弾性が強くなる。しかし、加硫し過ぎると二重結合が少なくなり、弾性がなくなって硬いゴム(エボナイトという)になる。

7. シリコンゴムは、ケイ素樹脂(ケイ素を含む高分子化合物)の一種であり、岩石は、ケイ素を含む無機高分子化合物(ケイ酸塩)の一種である。そこで、シリコンゴムは、有機高分子化合物である天然ゴムに比べて耐熱性、耐寒性ともに優れている。

【解答】 2, 7

9. **IB** (臭素の付加反応, ヨードホルム反応, アルコールの酸化反応)

【研究】 ア. 炭素原子間の二重結合をもつ不飽和化合物には臭素が付加しやすく、 Br_2 の赤褐色が直ちに消える。化合物2, 3, 4, 7が該当する。

イ. ヨードホルム反応を行う物質は、 $\text{CH}_3\text{CO—}$ 、または $\text{CH}_3\text{CH(OH)—}$ の構造を有するから、1, 4, 8。

ウ. ニクロム酸カリウム $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ の硫酸酸性水溶液によって酸化されやすい物質は、第一級アルコール、第二級アルコール、アルデヒドであるから、1, 2, 5。

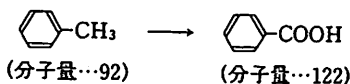
問A アとウの両方にあてはまるのは2。

問B イとウの両方にあてはまるのは1である。

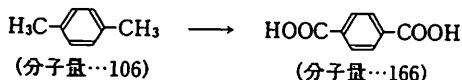
【解答】 問A…2 問B…1

10. **IB** (芳香族化合物の側鎖の酸化, 原料と生成物の量的関係)

【研究】 硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液により酸化されて、トルエンは安息香酸になり、



p-キシレンはテレフタル酸になる。



はじめの混合物3.0g中のトルエンをxgとすると、p-キシレンは(3.0-x)gだから、得られた生成物の混合物について次式が成り立つ。

$$x \times \frac{122}{92} + (3.0 - x) \times \frac{166}{106} = 4.3(\text{g})$$

$$\therefore x \approx 1.66(\text{g})$$

【解答】 1.7g

11. **IB** (溶液の濃度, 密度と体積)

【研究】 水80.0gに吸収されたアンモニア NH_3 をxgとすると、

$$\frac{x}{80.0+x} \times 100 = 4.00(\%) \quad \therefore x \approx 3.33(\text{g})$$

得られたアンモニア水の体積は、

$$\frac{80.0+3.33}{0.980} \approx 85.0(\text{ml})$$

$\text{NH}_3(=17)$ のモル濃度は、

$$\frac{3.33}{17} \times \frac{1000}{85.0} \approx 2.30(\text{mol/l})$$

【解答】 問A…2.3mol/l 問B…85ml

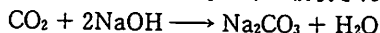
12. **IB** (全圧と分圧, 気体の燃焼反応, 物質と気体の体積) 《難》

【研究】 混合気体中の各成分気体の分圧は、各成分気体の物質量に比例する。はじめの容器中には N_2 , CO , CO_2 の混合気体が合計してxmolあり、全圧が1.00atmであるとする。これに O_2 を導入して、全圧を5.00atmとしたのだから、 O_2 を4.00xmol加えたことになる。

完全に燃焼させると、 $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$ の反応が起こって、全体が4.90xmolに減少したので、はじめから含まれていたCOは、

$$(5.00 - 4.90)x \times 2 = 0.20x(\text{mol})$$

であった。燃焼後の気体を水酸化ナトリウム水溶液に通すと、次の反応で CO_2 だけが吸収される。



そして、体積は1.00atmにおいて5.10lになったのだから、全物質量は、

$$x \times \frac{5.10}{1.20} = 4.25x(\text{mol})$$

になっており、

$$4.90x - 4.25x = 0.65x(\text{mol})$$

の CO_2 が吸収されたことになる。

そのうち0.20x(mol)は、COの燃焼によって生じた CO_2 であるから、はじめからあった CO_2 は、

$$0.65x - 0.20x = 0.45x(\text{mol})$$

はじめの容器中には、合計してxmolの気体が含まれていたで、COと CO_2 の分圧は、

$$p_{\text{CO}} = 1.00 \times \frac{0.20x}{x} = 0.20(\text{atm})$$

$$p_{\text{CO}_2} = 1.00 \times \frac{0.45x}{x} = 0.45(\text{atm})$$

【解答】 (一酸化炭素)…0.20atm

(二酸化炭素)…0.45atm

▶ 合否のポイント 出題形式は昨年までと変わらないが、出題内容はだいぶ変わり、かなりやさしくなった。思考型の問題や相当な計算力を要する問題が見当たらないので、今年は7割以上の正解率が要求されるだろう。

▶ 傾向と対策 出題範囲が広く、知識よりも理解を重視する傾向は変わらない。しかし、例年、出ている考察力を試す新傾向の問題などが、今年は前期だけに限られたのは、気になるところである。来年はもとに戻るのではないだろうか。注意を要する。(斎・中)

2000年度東工大前期日程

東京工業大学

＜前期日程＞ ◇ 第1類～第7類 ◇

〔試験日〕 2月26日 〔時間〕 120分 〔入試科目〕 化学I B・II

▶注意 問題①～⑩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⑪～⑬については、適当な数字を記せ。

- ① つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
 1. 塩素、臭素、ヨウ素の単体はすべて二原子分子からなる。
 2. フッ素、塩素、臭素の単体の酸化力は、フッ素<塩素<臭素の順に強い。
 3. すべてのハロゲン化銀は水に難溶性である。
 4. 電気陰性度は $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順に減少するので、ハロゲン化水素の沸点は $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ の順に低くなる。
 5. フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸はすべて強酸である。
- ② 炭素、ケイ素の性質に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
 1. ケイ素は地殻に炭素よりも多く存在する。
 2. ケイ素の単体はダイヤモンドよりも電気を良く通す。
 3. ケイ素の単体は黒鉛よりもやわらかい。
 4. 二酸化炭素の固体は分子結晶であり、昇華性をもつ。
 5. 二酸化ケイ素の結晶では、酸素原子がつくる正四面体の中心にケイ素原子が存在し、この正四面体が3次元的につながった構造をとっている。
 6. 一酸化炭素は酸性酸化物であり、水酸化ナトリウム水溶液と反応する。
 7. 二酸化ケイ素は酸性酸化物であり、塩酸とは反応しない。
- ③ 第3周期元素に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
 1. 1族元素の水酸化物は、二酸化炭素と反応して炭酸塩を生じる。
 2. 2族元素は、炎色反応を示さない。

3. 14 族元素の単体は、半導体の原料として用いられる。
4. 16 族元素の単体には、空气中で自然発火する同素体がある。
5. 1 族, 2 族, 13 族元素は、金属元素である。
6. 価電子の数は、原子番号が大きくなるほど大きくなる。

4 カルシウムを含む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. 無水塩化カルシウムは吸湿性をもち、乾燥剤として用いることができる。
2. さらし粉が酸化剤として働く反応において、カルシウムの酸化数は減少する。
3. 炭化カルシウムを水と反応させると気体が発生し、水酸化カルシウムが生じる。
4. フッ化カルシウムに濃硫酸を加えるとフッ素が生じる。
5. 水酸化カルシウム水溶液に二酸化炭素を通じるといったん白色沈殿が生じ、さらに通じると沈殿は溶ける。
6. 硝酸カルシウム水溶液にミョウバンの水溶液を加えると、白色沈殿が生じる。

5 つぎの 1～6 に示した 2 つの化合物の組み合わせのうち、下のア～カのいずれの試験でも 2 つの化合物を区別できないものはどれか。番号で答えよ。

- | | | |
|-----------------|-------------------|---------------|
| 1. エタノールとアセトン | 2. グリセリンとアセトアルデヒド | 3. サリチル酸と安息香酸 |
| 4. グルコースとフルクトース | 5. デンブンとセルロース | 6. アミノ酸とタンパク質 |

ア. 水を加えて、pH 試験紙で pH の値を調べる。

イ. ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液を加えて、色の変化を調べる。

ウ. 塩化鉄(III)水溶液を加えて、色の変化を調べる。

エ. 水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加えて加熱し、沈殿が生成するかどうかを調べる。

オ. フェーリング液を加えて加熱し、沈殿が生成するかどうかを調べる。

カ. 水酸化ナトリウム水溶液を加え、さらに硫酸銅(II)水溶液を加えて、色の変化を調べる。

6 一定温度で、塩化ナトリウム 1.42g にメタノールを少しずつ加えてよくかきまぜたところ、100g のメタノールを加えたところで、ちょうど過不足なく溶解した。この溶液を A とする。ついで塩化ナトリウム 1.42g に水 50g とメタノール 50g をあわせて加えたところ、完全に溶解した。この溶液を B とする。これらの溶液 A, B に関する下の記述のうち、誤っているものはどれか。なお、固体の溶解度は、通常、溶媒 100g あたりの溶質の質量(グラム単位)の数値で表わすが、溶液 100g あたりで表わすこともある。

1. A において、溶液 100g あたりの塩化ナトリウムの溶解度は、1.40 である。
2. B において、溶媒 100g あたりの塩化ナトリウムの溶解度は、1.42 である。
3. A および B において、塩化ナトリウムの質量パーセント濃度は、1.40% である。
4. A および B において、塩化ナトリウムの質量モル濃度と溶媒の密度(g/cm^3)の積は、塩化ナトリウムのモル濃度に等しい。
5. A における全物質質量に対する塩化ナトリウムの物質質量の割合は、B におけるそれより大きい。

7 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。

1. 分子式 C_4H_6 で示される炭化水素には、幾何異性体をもつものがある。
2. 分子式 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ で示される芳香族化合物には、光学異性体をもつものがある。
3. デンブンを希硫酸と加熱して得られる化合物には、3 種類の立体異性体がある。
4. 構成脂肪酸がすべて異なる油脂には、光学異性体がある。
5. エチレンの付加重合により生じるポリエチレンは、多くの架橋構造を含む。
6. セルロースは、分子内の水素結合により、らせん状の構造をとる。

8 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。

1. 塩化銀の飽和水溶液に塩化ナトリウム水溶液を加えると、沈殿が生成する。
2. 塩化銀の沈殿にアンモニア水を加えても、沈殿は溶解しない。
3. 銅(II)イオンを含む希塩酸に硫化水素を吹きこむと、沈殿が生成する。
4. 亜鉛イオンを含む希塩酸に硫化水素を吹きこんでも沈殿は生成しないが、溶液をアルカリ性にして硫化水素を吹きこむと沈殿が生成する。
5. フェノールフタレインを加えて赤く着色したアンモニア水に塩化アンモニウムを加えても、溶液の色は変わらない。
6. 酢酸と酢酸ナトリウムの混合水溶液に少量の硝酸を加えても、溶液の pH は変わらない。

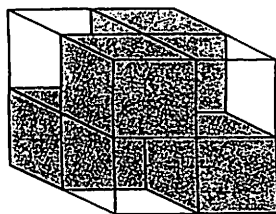
9 つぎの記述は、原子 A, B からなる物質 X および原子 C, D からなる物質 Y の結晶構造に関するものである。下の 1～6 のうち、誤っているものはどれか。

物質 X の結晶構造では、原子 A が面心立方格子を作っている。原子 B はその面心立方格子の単位格子を右図のように 8 分割した立方体のうち、灰色で示す 4 個の立方体の中心に位置している。

一方、物質 Y の結晶構造では、原子 C が体心立方格子を作っている。原子 D はその体心立方格子の単位格

子を同じく右図のように8分割した立方体のうち、灰色で示す4個の立方体の中心に位置している。

また、物質XおよびYはイオン結晶で、原子Aの価電子の数が2、原子Dの価電子の数が1である。



1. 原子Aは、4個の原子Bに囲まれている。
2. 原子Cは、4個の原子Dに囲まれている。
3. 原子Bは、原子Aからなる正四面体の中心にある。
4. 原子Dは、原子Cからなる正四面体の中心にある。
5. 原子Bの価電子の数は6である。
6. 原子Cの価電子の数は6である。

10 つぎに示す1~9の化合物とア~オの反応に関する以下の問に答えよ。

問A 1から9の化合物のうち、ア~オのいずれの反応にもあてはまらない化合物はどれか。番号で答えよ。

問B 1から9の化合物のうち、ア~オのうち3つ以上の反応にあてはまる化合物はどれか。番号で答えよ。

1. シクロヘキサン
2. サリチル酸
3. アセトン
4. グルコース
5. ベンゼンスルホン酸
6. 1-ブテン
7. クレゾール
8. アセチレン
9. エタノール

ア. クメン法によるフェノール合成時に副生成物として得られる。

イ. 無水酢酸と反応してエステルになる。 ウ. 炭酸水素ナトリウムと反応して二酸化炭素を発生する。

エ. 臭素水と反応して脱色させる。 オ. ジアゾカップリング反応をする。

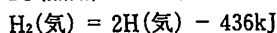
11 スチレンを付加重合するとき四塩化炭素を加えると、末端にそれぞれトリクロロメチ基(-CCl₃)および塩素置換基(-Cl)を持つポリスチレンを合成できる。こうして得られたポリスチレンを元素分析したところ、塩素の質量パーセントは1.42%であった。このポリスチレンにはスチレンモノマー単位が平均いくつ含まれるか。解答は小数点以下第1位を四捨五入して示せ。ただし、各元素の原子量は、H=1、C=12、Cl=35.5とする。

12 エチレンの水素化反応に関する下の文章を読み、以下の問に答えよ。

27℃に保った10lの容器にエチレンと水素の物質量の比が1:2である混合気体を入れたところ、その密度は1.60g/lであった。反応を行なうと、エチレンの一部が水素化され、容器内の圧力は27℃で2.95atmとなった。

問A 反応後の水素の分圧はいくらか。解答は小数点以下第2位を四捨五入して示せ。ただし、気体定数は0.082atm·l/(K·mol)、原子量はC=12、H=1とする。

問B 反応によって発生した熱量はいくらか。答えは小数点以下第1位を四捨五入して示せ。ただし、エチレンとエタンの生成熱、H₂の結合エネルギーは以下の熱化学方程式で示される。



13 直鎖の不飽和脂肪酸A 3.84gを完全に燃焼するには、0.300molの酸素が必要であった。また飽和脂肪酸を得るため、3.84gの不飽和脂肪酸Aに触媒の存在下で水素を作用させたところ、0.0800molの水素を要した。1分子の不飽和脂肪酸Aに含まれる炭素原子と水素原子の数はそれぞれいくらか。ただし、各元素の原子量は、H=1、C=12、O=16とする。

14 分子式C₅H₁₀O₂で表わされるエステルには、9種類の構造異性体が存在する。つぎの問に答えよ。

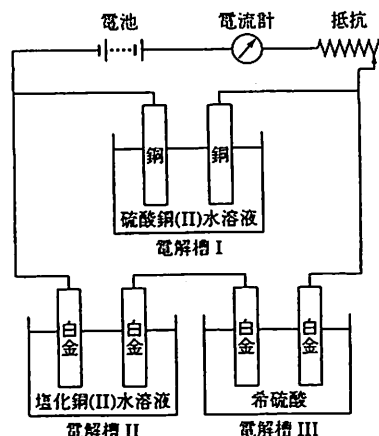
問A 9種類の異性体のうち、加水分解して得られるカルボン酸が銀鏡反応を示すエステルは何種類あるか。

問B 9種類の異性体のうち、加水分解して得られるアルコールを酸化すると、ケトンが得られるエステルは何種類あるか。

15 電解槽I、II、IIIを右図のように接続し、3.70Aで50分間電気分解したところ、電解槽Iの陰極の質量が2.07g増加し、電解槽IIおよび電解槽IIIで気体が発生した。電解槽IIおよび電解槽IIIで発生した気体の総体積(0℃, 1atm)はそれぞれいくらか。解答は小数点以下第3位を四捨五入して示せ。ただし、発生した気体は電解液に溶けない理想気体とし、ファラデー定数を96500C/mol、各元素の原子量を、H=1、O=16、S=32、Cl=35.5、Cu=63.5とする。

16 つぎの実験操作は、食品に含まれるタンパク質の定量方法の一例である。これを読み、下の問に答えよ。

1. 0.00mol/lの硫酸および2.00mol/lの水酸化ナトリウム水溶液より、0.100mol/lの硫酸および0.200mol/lの水酸化ナトリウム水



溶液を調製した。ついで、ある食品 2.0g をはかり取り、容器に移して濃硫酸を加えて加熱し、含有窒素分をすべて硫酸塩とした。これに濃い水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、発生した気体を 0.100mol/l の硫酸 50.0ml に完全に吸収させた。この溶液にメチルオレンジを加えて、0.200mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を加えたところ、18.0ml で溶液は変色した。

問A 下線部の実験操作アおよびイに使用する実験器具の組み合わせとしてもっとも適切なものは、つぎのうちどれか。

1. ビーカー、メスフラスコ、蒸留水を入れた洗びん
2. ホールビペット、メスフラスコ、蒸留水を入れた洗びん
3. メスシリンダー、ビーカー、蒸留水を入れた洗びん
4. ホールビペット、ビーカー、蒸留水を入れた洗びん
5. ホールビペット、ビーカー、ガラス棒
6. ビュレット、コニカルビーカー、漏斗、スタンド
7. メスシリンダー、コニカルビーカー、ガラス棒
8. ビュレット、ビーカー、分液漏斗、漏斗台

問B この食品中のタンパク質には窒素が 16.0 質量パーセント含まれるとしたとき、この食品中に含まれるタンパク質の質量パーセントはいくらか。解答は小数点以下第 1 位を四捨五入して示せ。ただし、窒素はタンパク質以外には含まれないものとし、また、各元素の原子量は、H=1, N=14, O=16, Na=23, S=32 とする。

17 物質量の比が酸素：窒素=2：3 の 0℃, 1 atm の混合気体 1l がある。これを空気を除去した水 1l と接触させ、全体を 10atm に加圧し、この圧力に保ったまま水が凍らないように気をつけながら 0℃ に長時間保った。このとき、混合気体の占める体積と、混合気体中の酸素の分圧はいくらか。解答は、それぞれ小数点以下第 3 位および第 2 位を四捨五入して示せ。ただし、0℃, 1 atm での水 1l に対する酸素と窒素の溶解度は、それぞれ 0℃, 1 atm の気体に換算して 0.05l, 0.02l とする。また、混合気体は理想気体としてふるまい、水蒸気圧は無視できるものとする。

18 酸化マンガン(IV)に濃塩酸を加え加熱し、発生した塩素をすべて集めたところ、0℃, 1 atm で塩素を主成分とする混合気体 2000ml を得た。つぎに、その混合気体の 50.0ml をとり、0.100mol/l の硫酸鉄(II)水溶液 100ml 中に完全に吸収させた。この水溶液を硫酸酸性とした後、0.100mol/l の過マンガン酸カリウム水溶液を徐々に加えたところ、14.0ml に達した時点で溶液の色が黄色から赤紫色に変化した。下の問に答えよ。ただし、塩化物イオンは過マンガン酸カリウムとは反応しないものとする。また、気体は理想気体としてふるまい、各元素の原子量は、H=1, O=16, Cl=35.5, K=39, Mn=55 とする。

問A 混合気体中の塩素の分圧はいくらか。解答は小数点以下第 3 位を四捨五入して示せ。

問B 反応した酸化マンガン(IV)の質量はいくらか。解答は小数点以下第 2 位を四捨五入して示せ。

1 IB (ハロゲンの単体と化合物) <基本的>

解答 1

2 IB (ケイ素と炭素) 《類出》

研究 3. ケイ素の単体はダイヤモンド型の結晶構造をもち、黒鉛より硬い。

6. CO は中性の酸化物である。

解答 3, 6

3 IB (第 3 周期元素の性質)

研究 4. 空気中で自然発火する同素体は、15 族の黄リンである。

6. 18 族の Ar の価電子の数は 0 である。

解答 4, 6

4 IB (カルシウムの化合物、酸化数)

研究 2. さらし粉 $\text{CaCl}(\text{ClO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ が酸化剤として働くとき、Cl の酸化数は減少するが、Ca の酸化数は +2 で変わらない。

4. $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$

解答 2, 4

5 IB II (有機化合物の検出反応)

研究 2 のアセトアルデヒドはエでもオでも区別される。3 はウ、5 はイ、6 はカで区別できる

が、1 は適当な方法 (Na を加えるなど) の記載がない。また、4 の 2 つは単糖類の異性体で、区別できない。

解答 1, 4

6 IB (メタノールに対する塩化ナトリウムの溶解度、質量モル濃度、密度) 《難》

研究 1. 溶液 A の質量は 101.42g になり、溶液 100g あたりの溶解度を x とすると、次のようになる。

$$\frac{1.42}{101.42} = \frac{x}{100} \quad \therefore x \approx 1.40 \quad (\text{正しい})$$

2. 溶液 B は飽和溶液であるかどうか、わからないので、1.42 は溶解度ではない。

$$3. \frac{1.42}{101.42} \times 100 \approx 1.40 (\%) \quad (\text{正しい})$$

4. NaCl 1.42g を n [mol] とする。溶液 A の質量モル濃度 m は、 $m = n \times \frac{1000}{100}$ (mol/kg)

希薄溶液だから、溶液の密度は溶媒の密度 d [g/cm³] に等しいと近似でき、モル濃度 C [mol/l] は、

$$n \times \frac{1000}{101.42/d} = \frac{1000nd}{101.42} \quad (\text{mol/l})$$

となる.. m と d との積は $\frac{1000nd}{100}$ で、 C に等しくない。

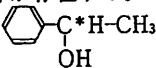
溶液Bも同様にして誤りである。

5. $(H_2O) = 32$, $(H_2O) = 18$ だから、全物質質量は、溶液Aが $n + \frac{100}{32}$ (mol) で、溶液Bが $n + \frac{50}{32} + \frac{50}{18}$ (mol) である.. よって、NaClの物質質量の割合は、溶液Aの方が大きい。正しい。

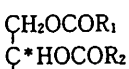
解答 2, 4

7 **IB** **II** (立体異性体, 高分子の構造)

研究 1. C_4H_8 には幾何異性体が存在する。

2. 右の(1)の化合物は不斉炭素 (1)  原子 C^* をもつ。

3. グルコース(鎖状構造)には、 2^* 種類の立体異性体がある。

4. 右の(2)の油脂には光学異性 (2)  体がある。

5. 右の(3)のポリエチレンは飽和 (3) $-(CH_2-CH_2)_n-$ 化合物であり、架橋構造を含まない。

6. デンプンは、らせん構造をとるが、セルロースは長く伸びた形をしている。

解答 2, 4

8 **IB** **II** (沈殿の生成, 平衡移動, 緩衝液)

研究 1. $AgCl(固) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ の平衡が左へ移動し、 $AgCl$ の沈殿が生成する。

2. $AgCl$ は $[Ag(NH_3)_2]^+$ をつくって溶ける。誤り。

3, 4. CuS は酸性でも沈殿し、 ZnS はアルカリ性で沈殿する。

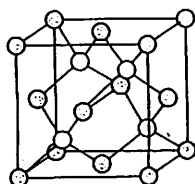
5. $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ の平衡が左へ移動して赤色が消える。誤り。

6. この混合水溶液は緩衝液で、少量の強酸を加えても pH はほとんど変わらない。

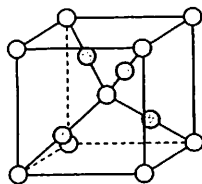
解答 2, 5

9 **IB** (イオン結晶の構造, 価電子数) **<難>**

研究 XとYはイオン結晶で、原子Aは A^{2+} 、原子Dは D^+ として存在している。陽イオンの中心を●、陰イオンの中心を○で記して、単位格子を下に図示する。



Xの結晶



Yの結晶

陽イオンと陰イオンの数の比は、Aが面心立方格子を作っているXでは $A : B = 4 : 4 = 1 : 1$ で、Xの化学式は AB となる。Cが体心立方格子を作っているYでは $D : C = 4 : 2 = 2 : 1$ で、Yの化学式は D_2C となる。1個の原子を囲む他の原子の数は、A, B, Cが4個、Dが2個だから、1~3は正しく、4は誤りである。また、BとCはいずれも2価の陰イオンになるので、5と6は正しい。

解答 4

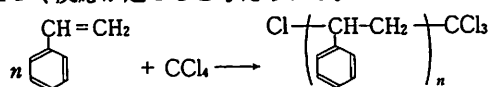
10 **IB** (有機化合物の反応)

研究 アは3のアセトン、イはアルコールとフェノール類であるから、2, 4, 7, 9があてはまる。ウは炭酸よりも酸性が強いカルボン酸とスルホン酸で、2, 5があてはまる。エは不飽和化合物の6, 8があてはまる。オは芳香族アミンとフェノール類で、2と7が該当する。

解答 問A...1 問B...2

11 **IB** **II** (ポリスチレンの重合度)

研究 四塩化炭素が $-Cl$ と $-CCl_3$ に分かれて末端につく反応が起こると考えられる。



繰返し単位の式量は $C_8H_8 = 104$ で、 $CCl_4 = 154$ だから、含まれるモノマー単位を n 単位とすると、

$$\frac{35.5 \times 4}{104n + 154} \times 100 = 1.42(\%) \quad \therefore n \approx 94.7$$

解答 95 単位

12 **IB** (気体の密度と反応, 熱化学方程式)

研究 問A 初めのエチレン $C_2H_4 (=28)$ を x [mol] とすると、水素 $H_2 (=2.0)$ は $2x$ [mol] で、密度について、次式が成り立つ。

$$\frac{28x + 4.0x}{10} = 1.60(g/l) \quad \therefore x = 0.50(mol)$$

0.50molのうち y [mol] が、 $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ の反応を行ったとすると、反応後の全物質質量 n [mol] は、

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{2.95 \times 10}{0.082 \times 300} \approx 1.20(mol)$$

だから、

$$(0.50 - y) + (1.0 - y) + y = 1.20 \\ \therefore y = 0.30(mol)$$

$$\text{水素の分圧は、} 2.95 \times \frac{1.0 - 0.30}{1.20} \approx 1.72(atm)$$

問B $2C(\text{黒鉛}) + 2H_2(\text{気}) = C_2H_4(\text{気}) - 52.2kJ$

..... ①

$$2C(\text{黒鉛}) + 3H_2(\text{気}) = C_2H_6(\text{気}) + 84.0kJ$$

..... ②

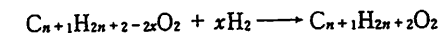
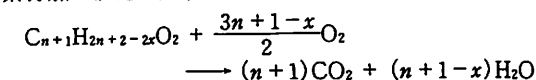
②式 - ①式より、

$$C_2H_4(\text{気}) + H_2(\text{気}) = C_2H_6(\text{気}) + 136.2kJ \\ 136.2 \times 0.30 \approx 40.8(kJ)$$

解答 問A...1.7atm 問B...41kJ

13 **IB** (不飽和脂肪酸の燃焼と水素添加) **<難>**

研究 A 1分子中のC原子の数を $n+1$ 、炭素原子間の二重結合の数を x とすると、Aの示性式は、 $C_{n+1}H_{2n+2-2x}COOH$ となり、分子式は $C_{n+1}H_{2n+2-2x}O_2$ で、分子量は $14n - 2x + 46$ となる。Aの燃焼および水素付加の反応式は、



よって、反応する物質質量について次の2式が成り立

つ。

$$\frac{3.84}{14n-2x+46} \times \frac{3n+1-x}{2} = 0.300$$

$$\frac{3.84}{14n-2x+46} \times x = 0.0800$$

$$\therefore n=11, x=4$$

Aの示性式は $C_{11}H_{15}COOH$ で、分子式は $C_{12}H_{16}O_2$ である。

解答 炭素原子…12個 水素原子…16個

14 **IB** (構造異性体, エステルの加水分解)

研究 エステルの9種類の異性体の構造を簡略化して記すと、次のようになる。

- ① $HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$,
 ② $HCOOCH_2CH(CH_3)_2$,
 ③ $HCOOCH(CH_3)CH_2CH_3$, ④ $HCOOC(CH_3)_3$,
 ⑤ $CH_3COOCH_2CH_2CH_3$, ⑥ $CH_3COOCH(CH_3)_2$,
 ⑦ $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$,
 ⑧ $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$, ⑨ $(CH_3)_2CHCOOCH_3$

問A 還元性を示す1価のカルボン酸はギ酸だから、①～④のギ酸エステルが該当する。

問B 第二級アルコールのエステルで、③と⑥が当てはまる。

解答 問A…4種類 問B…2種類

15 **IB** (並列の電気分解, ファラデーの法則)
【類出】

研究 流れた電子の物質量は全体で、

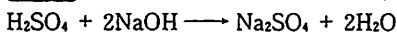
$$\frac{3.70 \times 50 \times 60}{9.65 \times 10^4} \div 0.115 (\text{mol})$$

そのうち電解槽Ⅰを流れた電子は $\frac{2.07}{63.5} \times 2 \div 0.0652$ (mol)で、ⅡとⅢを流れた電子は $0.115 - 0.0652 = 0.0498$ (mol)である。Ⅱの陽極で $\frac{0.0498}{2} \times 22.4 \div 0.558$ (l)の Cl_2 が発生し、Ⅲの陰極で 0.558 lの H_2 陽極で $\frac{0.558}{2}$ lの O_2 が発生し、合計して 0.837 lの気体が発生した。

解答 電解槽Ⅱ…0.56 l 電解槽Ⅲ…0.84 l

16 **IB** **II** (中和滴定実験, タンパク質の定量)

研究 問B $2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$



と中和されるから、発生した NH_3 を x (mol)とすると、

$$\left(0.100 \times \frac{50.0}{1000} - \frac{x}{2}\right) \times 2 = 0.200 \times \frac{18.0}{1000}$$

$$\therefore x = 6.4 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

1 molの窒素N(=14)から1 molの NH_3 が発生するので、タンパク質の質量は、

$$6.4 \times 10^{-3} \times 14 \times \frac{100}{16.0} = 5.6 \times 10^{-1} (g)$$

よって、この食品中のタンパク質の含有率は、

$$\frac{5.6 \times 10^{-1}}{2.0} \times 100 = 28 (\%)$$

解答 問A ア…2 イ…6 問B…28%

17 **IB** (気体の溶解度, 分圧) **【難】**

研究 1 atmの下で1 lの水に、 O_2 は $\frac{0.05}{22.4}$ mol、

N_2 は $\frac{0.02}{22.4}$ mol溶ける。初め O_2 が $\frac{0.4}{22.4}$ mol、 N_2 が

$\frac{0.6}{22.4}$ molあるので、10 atmで1 lの水に混合気体を溶

かしたとき、残った気体は、

$$O_2: \frac{0.4}{22.4} - \frac{0.05}{22.4} \times 4 = \frac{0.20}{22.4} (\text{mol})$$

$$N_2: \frac{0.6}{22.4} - \frac{0.02}{22.4} \times 6 = \frac{0.48}{22.4} (\text{mol})$$

合計して $\frac{0.68}{22.4}$ molの気体が0℃、10 atmで占める

体積は、

$$\frac{0.68}{22.4} \times \frac{22.4}{10} = 0.068 (l)$$

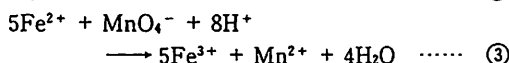
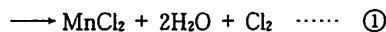
酸素の分圧は、 $10 \times \frac{0.20}{0.68} = 2.94$ (atm)

解答 混合気体の体積…0.07 l

酸素の分圧…2.9 atm

18 **IB** (気体の発生, 酸化還元滴定)

研究 $MnO_2 + 4HCl$



問A 混合気体50.0 ml中の Cl_2 を x (mol)とすると、

②式と③式の酸化還元反応式の係数から、

$$(0.100 \times \frac{100}{1000} - 2x) : \left(0.100 \times \frac{14.0}{1000}\right) = 5 : 1$$

$$\therefore x = \frac{1.5}{1000} (\text{mol})$$

混合気体2000 ml中の Cl_2 の物質量は、

$$\frac{1.5}{1000} \times \frac{2000}{50.0} = 0.060 (\text{mol})$$

0℃、1 atm中の Cl_2 の分圧は、

$$1 \times \frac{22.4 (l) \times 0.060}{2.000 (l)} = 0.672 (\text{atm})$$

問B ①式より、反応した MnO_2 (=87)は、

$$0.060 \times 87 = 5.22 (g)$$

解答 問A…0.67 atm 問B…5.2 g

▶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。正誤問題でも正解が1つとは限らないので、正確な知識と理解が要求される。今年は⑥と⑨がかなり難しく、⑩の計算が相当に面倒であった。12問正解が合格の目標になるだろう。

▶傾向と対策 毎年16～18問の出題で、出題範囲が広く、程度が高い。⑥のような新傾向の問題がよく出る。計算問題が18問中7問で、しかも後半にかたまっているから、解答時間の配分にも注意する必要がある。(斎・中)

＜後期日程＞ ◇ 第1・2・3・7類 ◇

1 試験日 3月12日 [時間] 60分 [入試科目] 化学I B・II

2000年度東京工大後期日程

- 1 つぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. アンモニウムイオンの共有電子対は4組である。
 2. ベンゼンの炭素-炭素間の結合エネルギーは、エチレンの炭素-炭素間の結合エネルギーより小さい。
 3. 水の沸点が硫化水素より高いのは、水分子間の水素結合の方が強いからである。
 4. ヨウ素の結晶が昇華性をもつのは、ヨウ素分子どうしの引力が弱いからである。
 5. 二酸化炭素は無極性分子なので、分子内に電荷のかたよりはない。
- 2 つぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. 金属は、イオン化傾向が大きいほど電子を失いやすく、還元されやすい。
 2. 二酸化硫黄と硫化水素の反応では、二酸化硫黄が還元剤として働く。
 3. 硫酸銅(II)水溶液に鉄くぎを入れると溶液の色が薄くなるのは、銅イオンが酸化されるためである。
 4. 鉄を亜鉛で被覆したトタンと、鉄をスズで被覆したブリキでは、傷がついて鉄が露出した場合、ブリキのほうがさびやすい。
 5. 電池では、イオン化傾向の大きい金属が正極、小さい金属が負極となる。
 6. 塩化ナトリウムを融解して電気分解すると、陰極にナトリウムの単体が得られる。
- 3 アラニン、グリシン、グルタミン酸の3種類のアミノ酸から構成されるトリペプチドに関するつぎの記述のうち、正しいものはどれか。
1. このトリペプチドの可能な構造異性体の数は、3種類である。
 2. このトリペプチドは、ビウレット反応により紫色を呈する。
 3. このトリペプチドは、キサントプロテイン反応により橙黄色を呈する。
 4. このトリペプチドに濃水酸化ナトリウム水溶液と酢酸鉛(II)水溶液を加えて熱すると、黒色沈殿を生じる。
 5. このトリペプチドを水酸化ナトリウムとともに熱して完全に分解すると、一酸化窒素を生じる。
 6. このトリペプチドを加水分解して生じるアミノ酸は、すべて不斉炭素原子をもつ。
- 4 つぎの記述のうち、ルシャトリエの原理に照らして誤っているものはどれか。
1. 空気を除去した水と水蒸気が容器内で平衡にあるとき、温度を一定に保ちながら系全体を圧縮すると水蒸気が凝縮する。
 2. 水と氷が平衡にあるとき、圧力を高くすると氷が融解する。
 3. ベンゼンの液体と固体が平衡にあるとき、圧力を高くするとベンゼンは凝固する。
 4. アンモニア水に水を加えるとアンモニウムイオンの数は減少する。
 5. 窒素の気体は低温であるほど水によく溶け、このとき発熱する。
 6. 窒素と酸素が一酸化窒素になる化学平衡において、温度を一定に保ちながら圧力をあげても平衡は移動しない。
- 5 0.1mol/lの水酸化ナトリウム水溶液100mlに、5種類の化合物をそれぞれ加え混合した場合に生じるpHの変化に関するつぎの記述のうち、誤っているものはどれか。
1. 塩化ナトリウム0.59gを加えても、pHはほとんど変わらない。
 2. 酸化ナトリウム0.62gを加えると、pHは大きくなる。
 3. 炭酸水素ナトリウム0.84gを加えると、pHは小さくなる。
 4. 炭酸ナトリウム1.06gを加えると、pHは小さくなる。
 5. 硫酸ナトリウム1.42gを加えても、pHはほとんど変わらない。
- 6 分子量72の炭素、水素、酸素からなる脂肪族化合物Aを元素分析したところ、成分組成は炭素66.7%、水素11.1%であった。またAは、臭素水を脱色したが、フェーリング液を還元せず、ナトリウムを加えても水素を発生しなかった。Aの化学構造の一部として矛盾しないものを下の1～9から選べ。ただし、各元素の原子量はH=1、C=12、O=16とする。
1. $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$
 2. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$
 3. $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$
 4. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$
 5. $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 6. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$
 7. $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 8. $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
 9. $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$
- 7 つぎの1～9の単体を、単独であるいは組み合わせてア～オの高分子化合物を合成するとき、いずれにも使わない単体はどれか。番号で答えよ。
1. ブタジエン
 2. エチレングリコール
 3. ε-カプロラクタム
 4. アクリロニトリル
 5. テレフタル酸
 6. フェノール
 7. ホルムアルデヒド
 8. スチレン
 9. 酢酸ビニル
- ア. 開環重合により合成され、熱可塑性を利用して繊維に加工すると絹のような感触が得られる。

イ. 縮合重合により合成され、熱可塑性を示すので成型して、透明な飲料容器(PET ボトル)に使われる。
 ウ. アルカリ触媒を利用した縮合重合により合成され、熱硬化性を利用して成型されプリント基板などに利用される。

エ. 付加重合により得られた高分子を、水酸化ナトリウムで加水分解した後、繊維にする。これは国産初の合成繊維である。

オ. 付加重合により合成され、酸性基や塩基性基を導入することによりイオン交換樹脂として使われる。

8 金属A, Bおよびそれらのイオンについて、つぎの実験ア～エを行なった。各実験に共通する金属AおよびBは、下の1～6のうちどれか。番号で答えよ。ただし、実験ウ, エにおけるイオンを()内に示す。

ア. A, Bそれぞれに希塩酸を加えたところ、Aは反応して気体を発生したが、Bは反応しなかった。

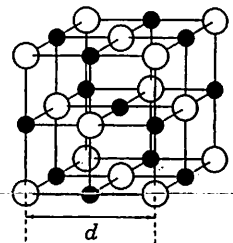
イ. A, Bそれぞれに濃硝酸を加えたところ、Aは表面に皮膜を生じて溶解しなかったが、Bは反応して気体を発生した。

ウ. A, Bそれぞれのイオンを含む水溶液に少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、いずれも沈殿を生成したが、多量に加えるとAイオンを含む水溶液から生成した沈殿は再び溶解した。

エ. A, Bそれぞれのイオンを含む水溶液に少量のアンモニア水を加えると、いずれも沈殿を生成したが、多量に加えるとBイオンを含む水溶液から生成した沈殿は再び溶解した。

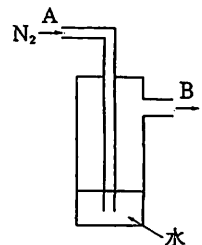
1. $\text{Al}(\text{Al}^{3+})$ 2. $\text{Ba}(\text{Ba}^{2+})$ 3. $\text{Cu}(\text{Cu}^{2+})$ 4. $\text{Fe}(\text{Fe}^{3+})$ 5. $\text{Pb}(\text{Pb}^{2+})$ 6. $\text{Zn}(\text{Zn}^{2+})$

9 あるアルカリ金属のハロゲン化物の結晶について調べたところ、塩化ナトリウムと同様の結晶構造をもち、その単位格子(図)の体積(d^3)は $3.92 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ であった。また、結晶の密度は 3.59 g/cm^3 であった。この結晶4.24gを水に溶解し、その水溶液に十分な量の硝酸銀水溶液を加えたところ、4.70gの沈殿が生じた。結晶に含まれていたアルカリ金属原子の原子量を求めよ。ただし、銀の原子量を108、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ とし、解答は小数点以下第1位を四捨五入して示せ。



10 1 atmのもとで行なった水の蒸気圧測定に関するつぎの問に答えよ。ただし、気体定数は $0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ 、各元素の原子量は $\text{H}=1$, $\text{O}=16$ とする。

右に示す装置を用いて、Aから 27°C , 1 atmの窒素4.92 lを 27°C に保った水中に通じた。このときBからは水蒸気で飽和した窒素が得られ、容器内の水は0.131g減少した。 27°C における水の蒸気圧を求めよ。解答は小数点以下第4位を四捨五入して示せ。



11 ある化合物Aの構造をつぎの実験ア～カにより決定した。下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は、 $\text{H}=1$, $\text{C}=12$, $\text{O}=16$, $\text{K}=39$ とする。

ア. 化合物A 0.212gを完全燃焼させると、二酸化炭素0.704gと水0.180gが得られた。

イ. ナフタレン0.256gをベンゼンにとかし凝固点を測定した。つぎに、同量のベンゼンに化合物A 0.340gをとかし凝固点を測定したところ、凝固点降下度はナフタレンのそれより大きくなった。

ウ. 化合物Aを臭素水と反応させても臭素の脱色は観測されなかった。

エ. 化合物Aを過マンガン酸カリウムの酸性水溶液と反応させたところ、酸性の化合物Bが得られた。

オ. 化合物B 0.332gを水酸化カリウムと反応させたところ、化合物Bのカリウム塩が0.484g得られた。

カ. 化合物Bを熱処理したところ、脱水反応が起こった。

問I 実験ア～エの結果から、未知化合物Aには何種類の構造異性体が考えられるか。

問II 実験ア～カの結果から、化合物Aの水素原子1個を塩素原子で置き換えると、何種類の構造異性体が生成すると考えられるか。

12 つぎの文章は鋼の製造に関するものである。これを読み、以下の問に答えよ。ただし、各元素の原子量は $\text{C}=12$, $\text{O}=16$, $\text{S}=32$, $\text{Fe}=56$, $\text{Ba}=137$ とする。

Fe_2O_3 を主成分とする鉄鉱石、コークス(C)、石灰石などの原料を溶鉱炉の上から入れ、下から熱風を吹き込む。熱風はコークスと反応し高温の一酸化炭素となって鉄鉱石を還元し、鉄と二酸化炭素が生じる。この鉄を銑鉄といい、炭素を約4質量パーセント含んでいる。銑鉄の中の不純物と一部の炭素を除去すると鋼が得られる。特に硫黄やリンなどの不純物は鋼の性質を劣化させるので、それらの濃度は低く抑えられねばならない。

問I 鉄鉱石から、炭素を4.0質量パーセント含む銑鉄100kgを作るのに最低限必要なコークスの質量を、つぎの文章にしたがって求めよ。

銑鉄100kg中に含まれる炭素は $(a) \text{ kg}$ であるので、鉄は $(100-a) \text{ kg}$ である。鉄鉱石を還元してこの鉄

を得るために必要なコークスは(b)kgである。したがって必要なコークスの総質量は(a+b)kgとなる。
解答は小数点以下第1位を四捨五入して示せ。

問II 鋼中に微量に含まれる硫黄の濃度を、つぎの文章にしたがって求めよ。

鋼10.0gを酸素気流中で高温に熱して、鋼に含まれる硫黄をすべて二酸化硫黄とし、過酸化水素水に吸収させて硫酸を得た。この硫酸に十分な量の塩化バリウムを添加し、沈殿を生成させた。この沈殿をすべて回収したところ、その質量は0.0233gであった。このとき、鋼に含まれていた硫黄の質量パーセント濃度を求めよ。解答は小数点以下第4位を四捨五入して示せ。

1 (IB) (化学結合, 極性)

研究 2. 同種の原子の結合では、一般に長い結合ほど結合エネルギーが小さい。ベンゼンの炭素原子間の結合はエチレンの炭素原子間の結合より長い。
5. CO₂分子全体では電荷の偏りはないが、炭素原子と酸素原子の間では電荷の偏りがある。

解答 5

2 (IB) (酸化・還元)

研究 1. 電子を失いやすいので酸化されやすいことになる。
2. SO₂がH₂Sを酸化する。
3. Cu²⁺がCuになるので、還元されている。
5. イオン化傾向の大きい金属が電子を出しやすいので、負極になる。

解答 4, 6

3 (II) (アミノ酸, ペプチド)

研究 1. 構造異性体の意味を厳密に解釈すれば、多数存在する。アミノ酸の結合順序の違いによる異性体を指しているとしても、6種類ある。
3. ベンゼン環をもつアミノ酸が含まれないので、呈色しない。
4. 硫黄原子をもつアミノ酸が含まれないので、呈色しない。
5. 窒素はアンモニアになる。
6. グリシンには不斉炭素原子は存在しない。

解答 2

4 (II) (ルシャトリエの原理)

研究 4. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ の平衡が右に移動するので、NH₄⁺の物質量は増加する。ただし、濃度は減少する。

解答 4

5 (II) (電離平衡, pH)

研究 NaOHは水中で、 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ のように完全に電離すると考えてよい。したがって、Na⁺の濃度が多少増加しても、OH⁻の濃度は変化しないことに注意する。

2. Na₂Oは、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$ のように反応し、NaOHの濃度が増加するので、pHは大きくなる。
3. $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こってOH⁻の濃度が減少するので、pHは小さくなる。

解答 4

6 (IB) (元素分析, 官能基の性質)

研究 化合物Aの分子式をC_xH_yO_zとすると、

$$\frac{12x}{72} = \frac{66.7}{100} \quad \therefore x = 4$$

$$\frac{y}{72} = \frac{11.1}{100} \quad \therefore y = 8$$

$$z = \frac{72 - 12 \times 4 - 8}{16} = 1$$

よって、AはC₄H₈Oとなる。

この分子式と臭素水を脱色することから、AはC=Cをもつ。炭素原子数と水素原子数の関係がアルケンと同じなので、C=Cが存在すれば、C=Oや環状構造をもつことはできない。また、還元性がないのでアルデヒド基をもたないこと、Naと反応しないのでヒドロキシル基をもたないこともわかる。

解答 5, 9

7 (II) (合成高分子化合物)

研究 ア. 「開環重合」、「絹のような感触」から、6-ナイロンとわかる。単量体はε-カプロラクタムである。

イ. PETはポリエチレンテレフタラートの略称である。単量体はエチレングリコールとテレフタル酸である。
ウ. プリント基板に使われる熱硬化性樹脂はフェノール樹脂である。単量体はフェノールとホルムアルデヒドである。

エ. 国産初の合成繊維はビニロンで、酢酸ビニルを原料としている。

オ. 多くのイオン交換樹脂はポリスチレンを修飾して作られる。ポリスチレンはスチレンの付加重合体である。

解答 1, 4

8 (IB) (陽イオンの分離, 確認)

研究 各実験は次のような条件に対応する。

ア. A: イオン化傾向が水素より大きいもの(Pb除く)。

B: イオン化傾向が水素より小さいもの(Pb含む)。

イ. A: 濃硝酸中で不動態となるもの。

ウ. A: 両性元素のイオン。

エ. B: Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺が代表的である。

それぞれの実験結果に当てはまる金属やイオンを表にまとめると次のようになる。

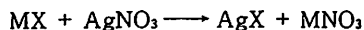
	A	B
ア	1, 2, 4, 6	3, 5
イ	1, 4	2, 3, 5, 6
ウ	1, 5, 6	3, 4
エ	1, 4, 5	3, 6

解答 A...1 B...3

9 (IB) (結晶の密度と原子量に関する計算)

研究 この化合物の化学式はMX(Mはアルカリ金属元素, Xはハロゲン元素)と表される。M, Xの原子量をm, xとすると、MXの式量は(m+x)となる。

硝酸銀によって生じた沈殿はハロゲン化銀 AgX と考えられ、その式量は $(x+108)$ である。沈殿の生成は、



と表されるから、MX と AgX の物質量は等しい。すなわち、

$$\frac{4.24}{m+x} = \frac{4.70}{x+108}$$

MX の結晶は単位格子内に M^+ と X^- を 4 個ずつ含むから、その密度について、

$$\frac{4(m+x)}{3.92 \times 10^{-22}} = 3.59$$

$$\therefore m = 85.0, x = 126.8$$

解答 85

IB (混合気体と分圧) 《難》

10 **研究** 最終的な混合気体(窒素と水蒸気)中の水蒸気の質量(物質量もすぐにわかる)が既知なので、水蒸気についての状態方程式を考える。混合気体の全圧は 1 atm であるから、27℃ の水の蒸気圧を p (atm) とすれば、窒素の分圧は $(1-p)$ (atm) となる。

混合気体の体積 v (l) は、窒素にボイルの法則を適用して、

$$1 \times 4.92 = (1-p) \times v \quad \therefore v = \frac{4.92}{1-p} \text{ (l)}$$

したがって、水蒸気について、

$$p \times \frac{4.92}{1-p} = \frac{0.131}{18} \times 0.082 \times (27 + 273)$$

$$\therefore p = 0.0351 \text{ (atm)}$$

解答 0.035atm

IB (構造式の決定, 異性体) 《難》

11 **研究** 問 I ア. A 中の炭素, 水素の質量は、

$$\text{炭素} : 0.704 \times \frac{12}{44} = 0.192 \text{ (g)}$$

$$\text{水素} : 0.180 \times \frac{2}{18} = 0.020 \text{ (g)}$$

したがって、A は炭化水素で、組成式は次の結果より、 C_4H_5 となる。

$$\frac{0.192}{12} : \frac{0.020}{1} = 4 : 5$$

イ. 溶媒の質量が一定であれば、凝固点降下度は溶質の物質量に比例するから、A の分子量を M とすると、

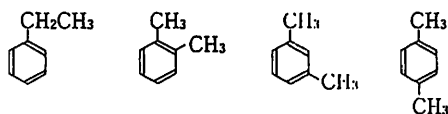
$$\frac{0.256}{128} < \frac{0.340}{M} \quad \therefore M < 170$$

炭化水素の水素原子数は偶数であるから、A の分子式は C_8H_{10} である。

ウ. エ 水素原子数が炭素原子数に比べてかなり少ないにも関わらず、A は通常の二重結合や三重結合をも

たない。また、炭化水素であるにもかかわらず、 KMnO_4 で酸化され、酸性の生成物を与える。これらのことから、A はベンゼン環にアルキル側鎖をもつ芳香族炭化水素であることが推測できる。

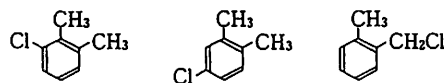
この時点で考えられる構造異性体は、次の 4 種である。



オ. カ A の酸化で得られた B は、安息香酸かフタル酸およびその位置異性体であるが、加熱で脱水したことから、フタル酸と推定できる。また、B がフタル酸であることは、酸とそのカリウム塩との式量の比からも確認できる。

$$\frac{166}{166 - 2 + 39 \times 2} = \frac{0.332}{0.484}$$

問 II A は *o*-キシレンであるから、その水素原子 1 個を塩素原子で置換すると、次の 3 種の異性体が生じる。



解答 問 I … 4 種類 問 II … 3 種類

12 **IB** (化学反応式と量的関係)

研究 問 1 Fe_2O_3 の還元は次のようになる。



炭素含量が 4.0% だから、100kg の鉄鉄中の炭素は 4.0kg、鉄は 96.0kg である。2 mol の鉄を得るために 3 mol の炭素が必要だから、96.0kg の鉄を得るために必要な炭素は、

$$\frac{96.0}{56} \times \frac{3}{2} \times 12 = 30.8 \text{ (kg)}$$

全体では、30.8 + 4.0 = 34.8 (kg)

問 2 硫黄は最終的にすべて BaSO_4 になるから、硫黄の割合(%)は、

$$\frac{0.0233}{233} \times 32 \times 100 = 0.0320 \text{ (％)}$$

解答 問 I … 35kg 問 II … 0.032%

▶ 合否のポイント 昨年同様、難しい問題がほとんどないので、全体的に万遍なく得点できたかどうか合否のカギとなる。強いていえば、9, 10 の出来、不出来でやや差がついたと思われる。

▶ 傾向と対策 昨年あたりから、後期試験が易しくなっている。この傾向が続くとすれば、基本事項をしっかり身に付けた上で、標準的な問題を出来るだけ多く演習しておくことで対応できる。 (小・高)