







# 東海大学医学部 化学

2022年2月3日実施

1

問1  $4\sqrt{2}dr^3N_{\rm A}$  または $5.64dr^3N_{\rm A}$  問2 D 問3 B 問4 B 問5 E

解説

**問**1 金は面心立方格子なのでモル質量 M, 密度 d, 単位格子の長さ a, アボガドロ定数  $N_{\rm A}$  で表すと,

 $M=rac{a^3dN_{
m A}}{4}$ …①. また,原子半径 r と単位格子の長さ a の関係は  $4r=\sqrt{2}a$  なので, $a=2\sqrt{2}r$  となる.

これを①式に代入すると、 $M=4\sqrt{2}dr^3N_{\rm A}=5.64dr^3N_{\rm A}$  が得られる.

設問では「式を書きなさい」なのでどちらでも正解だろう.

問 2 硫酸酸性下の  $KMnO_4$  の半反応式は  $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ 

中性溶液中では  $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$ 

硫酸酸性下の  $K_2Cr_2O_7$  の半反応式は  $Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e^-\longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$ 

シュウ酸を無水物としてそれぞれを計算すると,

ア. 
$$\frac{2\times158}{90\times5}=0.70$$
 イ.  $\frac{2\times158}{90\times3}=1.18$  ウ.  $\frac{2\times294.2}{90\times6}=1.09$ 

したがって イ>ウ>ア (もちろん実際はア $\frac{158}{5}$  イ $\frac{158}{3}$  ウ $\frac{294.2}{6}$ の値を比較すれば良い)

- 問3 (a) 誤:  $Fe^{3+}$  を含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると赤褐色の沈殿が出来る.
  - (b) **E**
  - (c) 誤: $Ag^+$  を含む水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えると褐色沈殿が生じるが、<u>過剰に加えても</u> その沈殿は溶解しない.
- 問 4 A 誤:  $\mathrm{Mn}^{2+}$  を含む中性の水溶液に硫化水素を通じると、淡桃色の  $\mathrm{MnS}$  が沈殿する.
  - B 正:  $Fe^{3+}$  を含む中性の水溶液に硫化水素を通じると、硫化水素によって  $Fe^{3+}$  は  $Fe^{2+}$  に還元され、 黒色の FeS が沈殿する.
  - C 誤: $Fe^{2+}$  を含む酸性の水溶液では硫化水素を通じても、FeS は沈殿しない.
  - D 誤:  $Ag^+$  を含む酸性の水溶液に硫化水素を通じると、黒色の  $Ag_2S$  が沈殿する.
  - E 誤: Cu<sup>2+</sup> を含む酸性の水溶液に硫化水素を通じると、黒色の CuS が沈殿する.
- 問 5 (a) ジュラルミン:Al-Cu-Mn-Mg (b) 白銅:Cu-Ni (c) 青銅:Cu-Sn (d) 洋銀:Cu-Ni-Zn

# 2

問 1 
$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$
 問 2  $(a)$  オストワルト  $(b)$  不動態 問 3  $B$ 

問4 H 問5 D

#### 解説

問1.2 硝酸の製法はオストワルト法と呼ばれる. 反応式は次の通り.

アンモニアの酸化 : 
$$4\mathrm{NH_3} + 5\mathrm{O_2}$$
  $\longrightarrow$   $4\mathrm{NO} + 6\mathrm{H_2O}$   $\longrightarrow$   $2\mathrm{NO_2}$   $\times$  3  $\longrightarrow$   $2\mathrm{mO_2}$   $\times$  3  $\longrightarrow$   $2\mathrm{mO_3} + \mathrm{nO}$   $\times$  2  $\longrightarrow$   $2\mathrm{mO_3} + \mathrm{nO}$   $\longrightarrow$ 

Fe, Ni, Al などは濃硝酸に加えると表面に緻密な酸化被膜を生じて反応が進まなくなる. このような状態を不動態と呼ぶ.

問3 酸素は硝酸の物質量の2倍必要なので次のように計算できる.

$$\frac{100 \times 10^3 \times 1.25 \times 0.40}{63} \times 2 \times 22.4 = 3.55 \times 10^4 \text{ (L)}$$

- 問4 (r) 塩酸に溶けず硝酸に溶けるのは水素よりイオン化傾向が小さい Cu. (1) 希硝酸に溶けるが濃硝酸に溶けないのは不動態を形成する Fe か Al. (1) 濃硝酸に溶けず濃硝酸と濃塩酸の体積比 (1) 3 (1) 6 (1) 7 (1) 8 (1) 8 (1) 8 (1) 8 (1) 9 (1) 8 (1) 9 (1) 8 (1) 9
- 問5 誤りは次の2つ. (b): NO は水に溶けにくく、水上置換で捕集する. (e): 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの混合物を加熱すると弱塩基遊離反応を起こし  $\mathrm{NH}_3$  を生じる.

なお (c)NO はディーゼルエンジンの燃焼室のような高温高圧状態で空気に含まれる窒素と酸素が反応して生じる。生じた一酸化窒素は常温付近では速やかに酸化され、二酸化窒素に変化するため大気中に存在する量は微量と考えられる。ただし二酸化窒素に紫外線が当たることで一酸化窒素と酸素原子を生じること,一酸化窒素が大気汚染で問題となる窒素酸化物  $(NO_x)$  の 1 つとされていることなどからこの選択肢を正しいと解釈できる。

#### 解説

以上より、求める値は  $Q_{\text{KCl}} - Q_{\text{KBr}} = 715.5 - 687.5 = 28 \text{ kJ}$ 

- 問3 (1) 次亜塩素酸の構造式はH-O-Clなので、電子式は H:Ö:Ċl: である.
  - (2) 求める結合エネルギーの合計を Q kJ/mol とすると,

HClO(気) 
$$= H(気) + Cl(気) + O(気) - Q \text{ kJ}$$

$$\frac{1}{2} H_2(気) + \frac{1}{2} Cl_2(気) + \frac{1}{2} O_2(気) = HClO(気) - 77 \text{ kJ} \quad (HClO の生成熱)$$

$$= \frac{1}{2} H_2(気) - \frac{432}{2} \text{ kJ} \left( H-H の結合エネルギー× \frac{1}{2} \right)$$

$$Cl(気) = \frac{1}{2} Cl_2(気) - \frac{239}{2} \text{ kJ} \left( Cl-Cl の結合エネルギー× \frac{1}{2} \right)$$

$$= \frac{1}{2} O_2(気) - \frac{494}{2} \text{ kJ} \left( O=O の結合エネルギー× \frac{1}{2} \right)$$

$$Q = 77 + \frac{432}{2} + \frac{239}{2} + \frac{494}{2} = 659.5 = 660 \text{ kJ/mol}$$

(3) 塩素のオキソ酸は4種類ある.

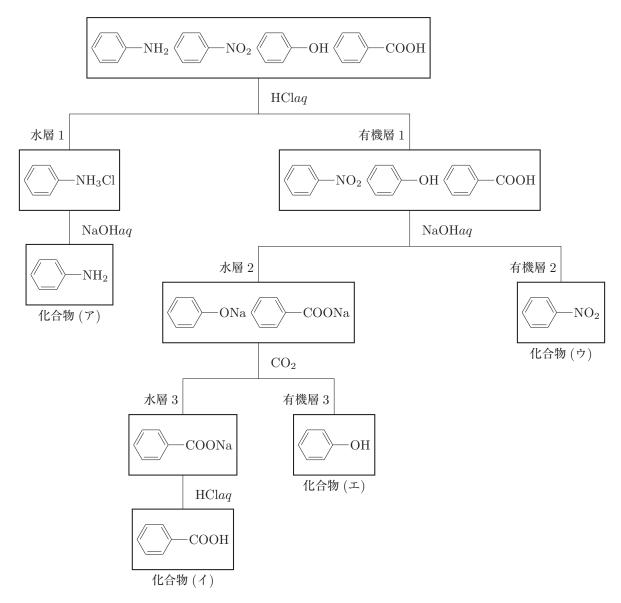
化学式	HClO	$\mathrm{HClO}_2$	HClO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>
名 称	次亜塩素酸	亜塩素酸	塩素酸	過塩素酸
Cl の酸化数	+1	+3	+5	+7

また、オキソ酸は中心元素の酸化数が大きい方が酸性も強くなる. よって、正しい解答は A である.

問1 D 問2 B 問3 C 問4 (1) E (2) B

#### 解説

与えられたフローチャートでの分離は以下のようになる.



**問1** 化合物 (r) はアニリンである.これを冷やしながら塩酸と亜硝酸ナトリウムを反応させると,以下の反応が起こる.

$$NH_2 + 2HCl + NaNO_2 \longrightarrow N_2Cl + NaCl + H_2O$$

しかし、生成した塩化ベンゼンジアゾニウムは熱に対して不安定であるため、水溶液を温めると次の反応により加水分解を起こしてフェノールを生じる.

$$\begin{array}{c} N_2Cl \\ + H_2O \longrightarrow \end{array} \begin{array}{c} OH \\ + N_2 + HCl \end{array}$$

- 問2 それぞれの選択肢で生じる物質は以下のとおり.
  - A. スルホン化によりベンゼンスルホン酸が生じる.
  - B. ニトロ化によりニトロベンゼンが生じる.
  - C. 加水分解によりナトリウムフェノキシドが生じ、酸を加えて中和することでフェノールが生じる.

- D. 酸化により安息香酸カリウムが生じ、酸を加えて中和することで安息香酸が生じる.
- E. 加水分解によりアニリンが生じる.

化合物 (ウ) はニトロベンゼンであるため、B が正解となる.

- 問3 化合物 (エ) フェノールである. フェノールは水に溶けて微弱酸性を示すため, 水酸化ナトリウムと中和反応を起こすが, 炭酸よりも弱い酸であるため炭酸水素ナトリウム水溶液を加えても反応が起こらない. また, 塩化鉄(Ⅲ)水溶液により紫色の呈色反応を起こす. また, 酸化してもアルデヒドは生じない. なお, (e) はアニリンについての記述である. したがって (b), (c) のみが正しい記述である.
- 問4 (1)(2) トルエンを含む混合物に対してフローチャートの手順を行うと、有機層 2 にニトロベンゼンとトルエンの混合物が分画される。この混合物  $(\pi)$  に  $\pi$  の操作を行うと、ニトロベンゼンは還元されアニリン塩酸塩になる。塩は親水性が大きいため水層  $\pi$  に、トルエンは先ほどと同じ有機層  $\pi$  に分離される。

問3 8.4 mg 問4 C 問5 E

## 解説

問1 A 誤:付加反応ではなく置換反応である.

B 正:光により CI-CI 結合が切れることで生じた塩素原子は遊離基(ラジカル)とよばれ、不対電子を持ちエネルギーが高く不安定で大きな反応性を持つ.この塩素原子がメタン分子に衝突することで置換反応が進行する.

C 誤:メタン→クロロメタン→ジクロロメタン→トリクロロメタン (クロロホルム) →テトラクロロメタンの順で反応が進行する. これらはいずれも水に難溶な物質だが、メタンとクロロメタンは常温で気体である.

D 誤:置換反応は1箇所ずつ進行するので、トリクロロメタン(クロロホルム)が生成する反応ではメタン の物質量の3倍の塩化水素が生じると考えられる.

問2 以下の順で反応が進行する.

置換 :  $CH_3COCH_3 + 3I_2$   $\longrightarrow$   $CI_3COCH_3 + 3HI$  加水分解 :  $CI_3COCH_3 + H_2O$   $\longrightarrow$   $CH_3 + CH_3COOH$  中和 :  $CH_3COOH + NaOH$   $\longrightarrow$   $CH_3COON_3 + H_2O$ 

中和 : HI + NaOH  $\longrightarrow$   $NaI + H_2O$   $\times$  3

合計 :  $CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4NaOH$   $\longrightarrow$   $CHI_3 + CH_3COONa + 3NaI + 3H_2O$ 

問 3  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2 \text{Br} - \text{CH}_2 \text{Br}$  よりエチレンと生成物(1,2-ジブロモエタン)のモル比は 1:1.  $\text{CH}_2 \text{Br} - \text{CH}_2 \text{Br}$  の分子量は 187.8 であるから  $\frac{1.00}{22.4} \times 187.8 = 8.38... = 8.4 \text{ mg}$ 

## 問4 A 正

B 正:置換反応により 2,4,6-トリブロモフェノールが生成する。これはフェノールの検出反応として知られる。

C 誤:通常、ベンゼンは付加反応をおこさない、

D 正:メチル基(アルキル基)は電子供与性の基であるため、オルト位またはパラ位で置換反応がおきやすい。

E 正:ハロゲン原子 (ハロゲノ基) は電子供与性の基であるため、オルト位またはパラ位で置換反応がおき やすい。

問5 アセチレンに 1 分子の塩化水素を付加して生じる化合物は塩化ビニル( $\mathrm{CH}_2 = \mathrm{CHCl}$ )で、これを付加重合して得られるポリマーはポリ塩化ビニル。

A IE

В正

C 正:銅線を強熱して表面に CuO の被膜を作り、これに塩素を含んだ試料をつけて炎にかざすと、銅の青緑色の炎色反応が見られる。これはバイルシュタイン反応と呼ばれ、ハロゲンの検出反応として知られる。

D IF

E 誤: 熱硬化性樹脂は立体網目状構造をもつが、ポリ塩化ビニルは直鎖状の構造を持つので熱可塑性樹脂である.

#### 講評

- **1** [遷移金属に関する問題] (標準) **問**1 は単位格子の長さ a ではなく原子半径 r を使って表すことに注意. **問** 2 は質量を求める必要があるので計算が面倒だ. それ以外も少しマニアックな問題が多く戸惑った受験生も多かったことだろう.
- 2 [硝酸の製法] (やや易) 硝酸に関する設問. **問**1から**問**4までは計算問題も含めて基本的な内容であり、失点できない. ただ**問**5の NO に関する記述だが、NO は大気中に放出されると、空気中で速やかに酸素と反応して  $NO_2$  になるという事実を知っていると (c) の選択肢が選びにくかった.
- 3 [熱化学, オキソ酸の性質] (やや難) 問 1, 問 2, 問 3 の (2) は熱化学の問題(問 2 はボルン・ハーバーサイクルの典型題)だが、与えられた反応熱のデータが多く、必要なものを適切に選び、かつ面倒な計算をしなければいけないので正答を出すのは難しかったと思われる。問 3 の (1) と (3) は標準的なので正解したい。
- 4 [芳香族化合物の抽出分離] (やや易) 芳香族化合物の分離についての基本的な設問が並んだ. どれも悩むような選択肢がなかったので、着実に完答を目指したい.
- [有機ハロゲン化物](やや易)問1はアルカンの置換反応の反応機構が整理できていれば容易.問2は典型題かつ反応物と生成物もすべて与えられている.問3は付加反応に関する計算問題.問4と問5は一見ややこしい選択肢も並ぶが、誤っているものを一つ選べばよいので正答したい.なるべく落としたくない問題が並んだ.
- 3 にはまると時間が全く足りないので、他の問題を片付けてから取り組めたかどうかという戦略面で差は付きそう。他の問題でいかにしっかり得点できたかが勝負どころだろう。一次合格のボーダーは 70 % 程度.









