



# 2021 年度 順天堂大学

## 【 講 評 】

例年通り、マーク式の大問が1つと、記述式の大問が1つであったが、設問数はやや減少した。マーク式の第1問は理論・無機についての基本的な知識を問う問題であり、完答したい。第2問もアンモニアに関する計算問題で、標準的な難易度である。ただし問4(a)は出題ミスであると思われる。第3問の構造決定が非常に難解で、時間内にきちんと確証をもって解き終えるのは不可能に近い。記述式の方は反応速度と化学平衡に関する典型的な問題で、非常に易しかった。

## 【 解 答 】

### I

第1問

問1 ⑥      問2 ④      問3 ③      問4 ①      問5 ⑥  
 問6 (a) ③      (b) ③      (c) ②

第2問

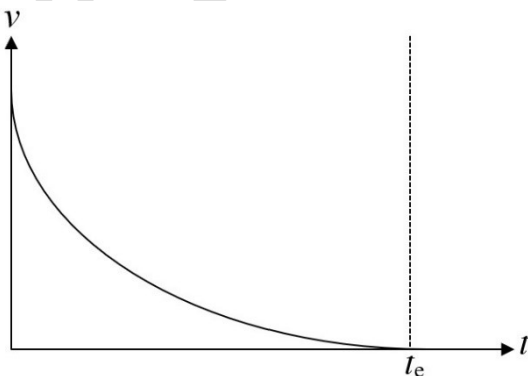
問1 (a) ①      (b) ⑥      問2 (a) ④      (b) ⑥      問3 ⑤  
 問4 (a) ⑤      (b) ②

第3問

問1 ①      問2 ⑥      問3 ①      問4 ①, ③, ⑥  
 問5 ③      問6 ③      問7 ②      問8 ④

### II

問1 (a) 1倍      (b)  $v$



(c) 解答不能 ※後述

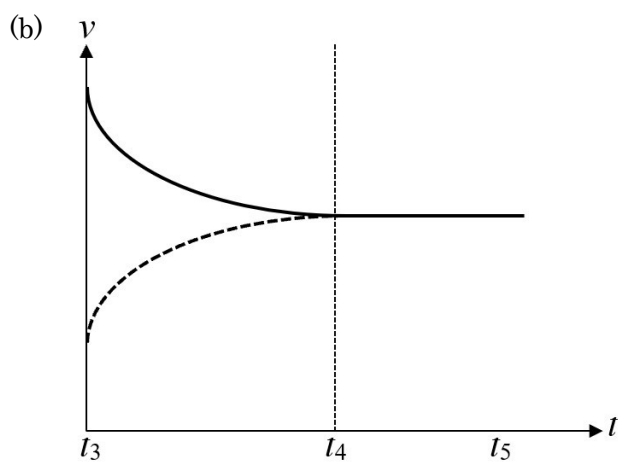
問2 (a)  $K_C = K_P(RT)^{a+b-c-d}$

(b)  $K_C = K_P$

(c) 0.20mol

問3 (a) 「発熱反応」

理由：図2より温度を下げると平衡がヨウ化水素生成方向へ移動するので、正反応が温度を上げる発熱とわかる。(48字)



【 解 説 】

I

第1問

問1

- ① 誤文。貴ガスの価電子数は0で最外殻電子数と一致しない。
- ② 誤文。Brの原子番号はClのそれより18大きい。
- ③ 誤文。遷移元素の最外殻電子数は1もしくは2のものが多い。
- ④ 誤文。Nの価電子数は5で、原子価が3である。
- ⑤ 誤文。原子番号  $n$  のイオン  $A^{3+}$  と、原子番号  $m$  のイオン  $B^-$  の電子数が等しいとすると、 $n - 3 = m + 1$  となり、原子Bの原子番号  $m = n - 4$  となる。

問2 分子中の中性子数は、(イ)12、(ロ)11、(ハ)9、(ニ)11、(ホ)10である。

問3 化合物II 100gあたりのAの質量は30.4gであることより、 $B_2$ 分の質量は69.6g。化合物IIの組成式が $AB_2$ より、AおよびB等モルあたりの質量はそれぞれ、30.4g、34.8gとわかる。次に化合物IIIの組成式を $A_1B_x$ とおくと、Aの質量組成より、

$$\frac{30.4}{30.4 \times 1 + 34.8 \times x} = \frac{36.8}{100}$$

$$x \approx 1.50$$

ゆえに、化合物IIIの組成式は $A_2B_3$ とわかる。

問4 水溶液Aの凝固点降下度の関係より、水溶液Aの質量モル濃度  $m$  は、

$$\Delta t_f = K_f \cdot m$$

$$0.372 = 1.86 \cdot m \quad \Leftrightarrow \quad m = 0.2 [\text{mol/kg}]$$

非電解質Bの  $x$  [mol/L] 水溶液 1L に、電解質Cを溶かしたときにできる水溶液の濃度と、水溶液Aの濃度が等しいとき、両水溶液の浸透圧は等しくなる。(ただし、等温であるでなければこの関係は成立しない。本問では温度に対して言及されていないが、ここでは出題者の意図を汲み取りこれらの水溶液の温度はすべて等しいものとして解答した。)題意より、水溶液のC溶解による体積変化が無視できること、モル濃度と質量モル濃度が同じとみなせることより、Cが水溶液中で1分子が  $n$  個のイオンに電離するときの電離度を  $\alpha$  とすると、濃度の関係より  $x$  は、

$$0.2 = x + y\{1 + \alpha(n - 1)\}$$

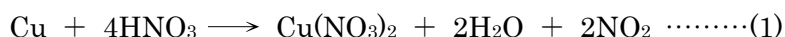
$$\therefore x = 0.2 - y\{1 + \alpha(n - 1)\}$$

問 5

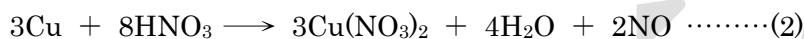
- ①, ② メスシリンダーはメスフラスコと比べ、精度が悪いため不適。
- ③ 混合後の水溶液の体積が不明なので不適。
- ④ 体積を 1000 mL に合わせてから溶解すると、体積が 1000 mL からずれてしまうため不適。
- ⑤  $\text{CuSO}_4$  の物質量が  $\frac{16.0}{250}$  mol になっており、モル濃度が 0.064 mol/L になってしまうため不適。

問 6

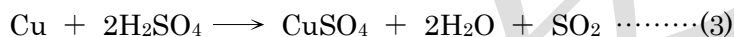
銅と濃硝酸の反応により得られる気体 A は二酸化窒素  $\text{NO}_2$  である。



銅と希硝酸の反応により得られる気体 B は一酸化窒素  $\text{NO}$  である。



銅と熱濃硫酸の反応より得られる気体 C は二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  である。



(a)  $\text{NO}_2$  の性質に関して、

- ③ 正文。  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + Q[\text{kJ}]$  ( $Q > 0$ )より、冷却により発熱反応である  $\text{N}_2\text{O}_4$  生成の方向へ平衡が移動するため、色が薄くなる。

(b)  $\text{NO}$  の物質量を  $x[\text{mol}]$  とすると、題意より  $\text{NO}_2$  の生成量は 2 倍なので  $2x[\text{mol}]$  である。 $\text{NO}_2$  の生成で反応した銅の物質量は  $x[\text{mol}]$ 、 $\text{NO}$  の生成で反応した銅の物質量は  $\frac{3}{2}x[\text{mol}]$  に対して、

$$\frac{x}{\frac{3}{2}x} = \frac{2}{3} \approx 0.666 = 0.67[\text{倍}]$$

(c)  $\text{SO}_2$  は水に可溶で空気よりも重い気体であるため、下方置換で捕集する。これと同様の方法で捕集するのは硫化水素。①水素、④一酸化炭素、⑤酸素、⑥一酸化窒素は水に不溶な気体なので水上置換で、③アンモニアは水に可溶で空気よりも軽い気体なので上方置換で捕集する。

第2問

問1 塩化アンモニウムと水酸化カルシウムの物質量はそれぞれ以下の通り。

$$\frac{10.7\text{ g}}{53.5\text{ g/mol}}=0.200\text{ mol} \quad , \quad \frac{3.70\text{ g}}{74\text{ g/mol}}=0.050\text{ mol}$$

この混合物を加熱してアンモニアが生じたときのバランスシートは次のようになる。

	$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$					
反応前	0.200	0.050	0	0	0	[mol]
変化量	-0.100	-0.050	+0.100	+0.100	+0.050	
反応後	0.100	0	0.100	0.100	0.050	

(a) 発生した  $\text{NH}_3$  の体積は状態方程式より、

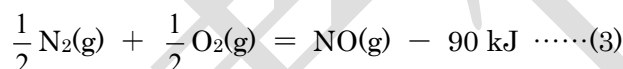
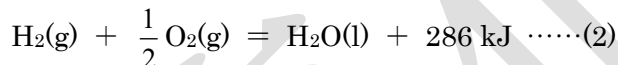
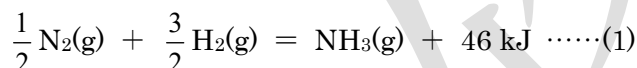
$$\frac{0.100\text{ mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 300\text{ K}}{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}} = 2.49\text{ L}$$

(b) 反応後の固体は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.100 mol と  $\text{CaCl}_2$  0.050 mol である。

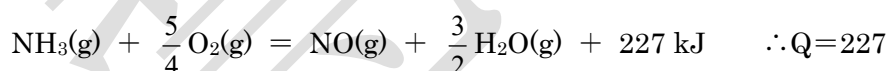
$$0.100\text{ mol} \times 53.5\text{ g/mol} + 0.050 \times 111\text{ g/mol} = 10.9\text{ g}$$

問2

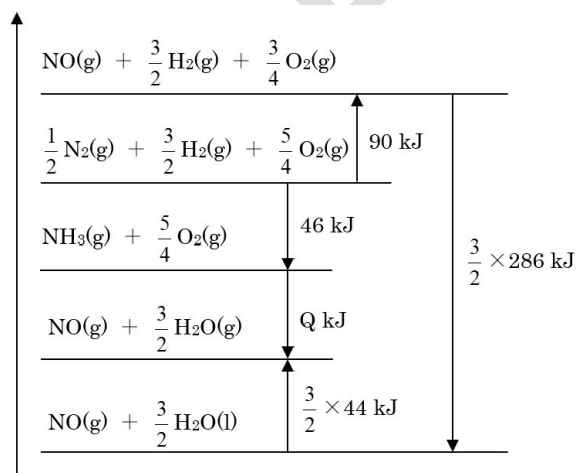
(a) 設問より次の熱化学方程式が書ける。



$$-(1) + \frac{3}{2} \times (2) + (3) + \frac{3}{2} \times (4) \text{ より,}$$



※ エネルギー図を描くと、右のようになる。



(b) 平衡に達するまでに反応した  $\text{N}_2$  の物質量を  $x[\text{mol}]$  とすると、バランスシートは次のようになる。

	$\text{N}_2$	$+ 3\text{H}_2$	$\longrightarrow$	$2\text{NH}_3$	
反応前	10.0	30.0		0	[mol]
変化量	$-x$	$-3x$		$+2x$	
反応後	$10.0-x$	$30.0-3x$		$2x$	

このとき、物質量の総和は  $40.0-2x[\text{mol}]$  である。したがって、混合気体の平均分子量を  $M[\text{g/mol}]$  とすると、次式で表される。

$$M = \frac{28 \times (10.0 - x) + 2 \times (30.0 - 3x) + 17 \times 2x}{40.0 - 2x} = \frac{170}{20.0 - x} \quad \dots\dots(1)$$

また状態方程式より、

$$M = \frac{15.0 \text{ g/mol} \times 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 486) \text{ K}}{1.00 \times 10^7 \text{ Pa}} = 9.449 \text{ g/mol} \quad \dots\dots(2)$$

(1), (2) より、

$$\frac{170}{20.0 - x} = 9.449 \quad \therefore x = 2.01$$

したがって、平衡状態での  $\text{NH}_3$  の割合は、

$$\frac{2 \times 2.01}{40.0 - 2 \times 2.01} \times 100 = 11.17\%$$

問3 液体アンモニアの物質量は、

$$\frac{0.680 \text{ g/mL} \times 1000 \text{ mL}}{17 \text{ g/mol}} = 40 \text{ mol}$$

$\text{NH}_3$  の分解により生じた  $\text{N}_2$  の物質量を  $x[\text{mol}]$  とすると、バランスシートは次のようになる。

	$2\text{NH}_3$	$\longrightarrow$	$\text{N}_2$	$+ 3\text{H}_2$	
反応前	40.0		0	0	[mol]
変化量	$-2x$		$+x$	$+3x$	
反応後	$40.0-2x$		$x$	$3x$	

反応後の物質量の総和は  $40.0+2x[\text{mol}]$  である。状態方程式を用いて、 $\text{NH}_3$  分解前後 ( $V$  一定) を比較すると、

$$\frac{P}{nT} = \frac{1.00 \times 10^5 \text{ Pa}}{40.0 \text{ mol} \times 300 \text{ K}} = \frac{2.40 \times 10^5 \text{ Pa}}{(40.0 + 2x) \text{ mol} \times 600 \text{ K}} \quad \therefore x = 4.0$$

したがって、生じた  $\text{H}_2$  は  $3x = 12 \text{ mol}$  であり、このとき発生した熱量は、

$$286 \text{ kJ/mol} \times 12 \text{ mol} = 3432 \text{ kJ}$$

問 4

(a) 用いた $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の物質量は、

$$\frac{1.32\text{g}}{132\text{g/mol}} = 0.0100\text{mol}$$

一方、44 L の容器中で 108 °C の状態で解離平衡に達していた場合、グラフより 1295 Pa となるため、そのときの気体の物質量は、

$$\frac{1295\text{Pa} \times 44\text{L}}{8.3 \times 10^3\text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times 381\text{K}} = 0.0180\text{mol}$$

用いた $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ がすべて解離しても、生じる $\text{NH}_3$ の物質量が解離平衡状態での気体の物質量よりも少ないため、この条件下では解離平衡にならず、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ がすべて解離したと考えられる。したがって、容器中の固体は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  0.0100 mol であり、その質量は、

$$0.0100\text{mol} \times 115\text{g/mol} = 1.15\text{g}$$

※ 設問に「平衡に達したときに」とあるため、出題ミスの可能性がある。

(b) (a)の条件では $\text{NH}_3$ が 0.0100 mol なので、これを 2 倍の 0.0200 mol になるまで加えたを考える。108°C で平衡状態に達したときの $\text{NH}_3$ の物質量は(a)より 0.0180 mol なので、バランスシートは次のようになる。

	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\rightarrow$	$\text{NH}_3$	+	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	
反応前	0		0.0200		0.0100	[mol]
変化量	+0.0020		-0.0020		-0.0020	
反応後	0.0020		0.0180		0.0080	

したがって、平衡状態での $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の質量は、

$$0.0020\text{mol} \times 132\text{g/mol} = 0.264\text{g}$$

### 第3問

問1 質量保存の法則より、

$$32.4 + 43.2 = b + 16.2 \quad \therefore b = 59.4$$

問2 化合物 B 中の炭素、水素、酸素の質量は、

$$W_C = 59.4 \times \frac{12}{44} = 16.2 \text{ g}$$

$$W_H = 16.2 \times \frac{2}{18} = 1.8 \text{ g}$$

$$W_O = 32.4 - (16.2 + 1.8) = 14.4 \text{ g}$$

したがって原子数の比は、

$$C : H : O = \frac{16.2}{12} : \frac{1.8}{1} : \frac{14.4}{16} = 3 : 4 : 2$$

組成式は  $C_3H_4O_2$  となる。

問3 組成式より化合物 B の炭素数は 3 の倍数でなければならない。また、加水分解後に物質量が 3 倍になることから、酢酸、化合物 X、化合物 Y、化合物 Z のうちいずれか 3 つが縮合した構造である。

加水分解後の生成物の炭素数は、下表のとおりである。

	酢酸	化合物 X	化合物 Y	化合物 Z
炭素数	2	3	3	4

炭素数の総和が 3 の倍数になる組み合わせは、

(2+2+2)・・・酢酸 3 分子となるので不適

(2+3+4)・・・酢酸 + X または Y + Z

(3+3+3)・・・X または Y 3 分子

(4+4+4)・・・Z にヒドロキシ基が含まれていないので不適

いずれの場合も炭素数は 9 となる。したがって、化合物 B の分子式は組成式の 3 倍の  $C_9H_{12}O_6$  である。

問4 化合物 A も B と同様に炭素数 9 である。したがって、酢酸と Z は必ず同じ加水分解生成物に含まれる。酢酸にも Z にもヒドロキシ基が含まれないため、X、Y にヒドロキシ基が含まれる。

このことから、A の加水分解生成物として考えられるのは「酢酸・X・Z」「X・X・X」「X・X・Y」「X・Y・Y」「Y・Y・Y」のいずれかである。

化合物 A には  $H_2$  が付加すること、X は炭素-炭素間がすべて単結合からなることから、「X・X・X」は不適。

また、「X・X・Y」「X・Y・Y」「Y・Y・Y」の場合は、Y が  $C=C$  結合をもつことになるが、この場合、Y は  $C=C$  結合に直接ヒドロキシ基が結合したエノールや、同一炭素原子に 2 のヒドロキシが結合した gem ジオールになる。これらはいずれも不安定な構造となるため、候補から除外する。

(本文中に「エステル結合は加水分解産物同士をつなぐものしかない」とあるので、エノールや gem ジオールで異性化が起こった場合、加水分解産物同士をエステル化で元のエステルに戻すことができない点からも、これらを除外する根拠とした。)



したがって、Aの加水分解生成物は「酢酸・X・Z」である。また、炭素間不飽和結合はZに含まれる。加水分解生成物中のヒドロキシ基とカルボキシ基はそれぞれ3つずつになる。ここまでの情報をまとめると、次のようになる。

Aの加水分解生成物	ヒドロキシ基	カルボキシ基	C=C
酢酸	0	1	なし
X	3	0	なし
Z	0	2	あり

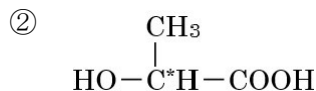
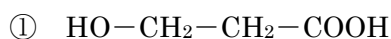
化合物Xは3価アルコールであると考えられる。

問5 Bは不飽和度4なので、エステル結合3つと、環状構造を1つ含むと考えられる。したがって、加水分解生成物にはZを含まず、酢酸も含まない。また、加水分解生成物にYを含むことから、(X+X+Y)、(X+Y+Y)、(Y+Y+Y)の組み合わせが考えられる。

(X+X+Y)の場合…ヒドロキシ基が6つになり、エステル結合を6つ形成することになってしまう。不適。

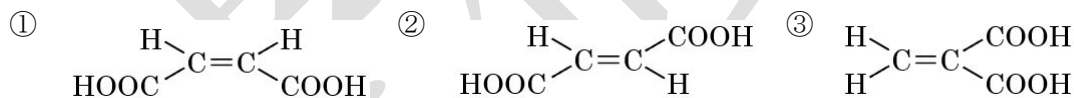
(X+Y+Y)の場合…ヒドロキシ基が3つになり、Y2分子でカルボキシ基を3つもつことになる。不適。

したがって、Bは3分子のYからなり、Yはヒドロキシ基とカルボキシ基を1つずつもつヒドロキシ酸であると考えられる。このことから、Yとして考えられるのは、以下の構造となる。



このうち、②には光学異性体をもつため、考えられるのは3種類となる。

問6 Zは炭素数4のジカルボン酸で、C=Cを1つもつ。したがって、以下の3種類が考えられる。



問7, 8 化合物A中にはC=Cは1ヵ所しか含まれないため、H<sub>2</sub>の付加反応は次の反応式で表される。



反応したH<sub>2</sub>と付加反応後のC<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Oの物質量は等しいので、

$$\frac{a \text{ g}}{2 \text{ g/mol}} = \frac{32.4 \text{ g}}{216 \text{ g/mol}} \quad \therefore a = 0.30$$

## II

### 問 1

- (a) 平衡状態では正反応と逆反応の速度が等しいので、 $v' = v$ である。
- (b) みかけのヨウ化水素の生成速度  $v' - v$  は、反応開始時が最も大きく、平衡状態では「見かけ上反応が止まっているように見える」状態になるため 0 となる。
- (c) 反応速度を [mol/s] 単位で表現するならば、

$$\text{ヨウ化水素の生成速度の大きさ} \quad \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \text{ [mol/s]}$$

$$\text{水素の減少速度の大きさ} \quad \frac{n_2 - n_1}{2(t_2 - t_1)} \text{ [mol/s]}$$

のように表現することも可能だが、一般的ではない。したがって、解答不能とする。

### 問 2

- (a) 化合物 X が理想気体の状態方程式が成り立つ気体物質であるとき、

$$P_X = \frac{n_X RT}{V_X} = [X]RT$$

が成り立つ。したがって、

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{-a-b+c+d} = K_c (RT)^{-a-b+c+d}$$

- (b)  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  においては、左辺と右辺の係数の総和が等しいため、 $K_p = K_c$

- (c) 下線(b)の反応において、

	$\text{H}_2$	+	$\text{I}_2$	$\rightleftharpoons$	$2\text{HI}$	
反応前	1.0		1.0		0	[mol]
変化量	-x		-x		+2x	
反応後	1.0-x		1.0-x		2x	

$K_p = K_c = 64$  とすると、

$$K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{1.0-x}{V}\right)^2} = 64$$

$$\frac{2x}{1.0-x} = 8 \quad \therefore x = 0.80$$

よって、平衡時の水素の物質量は、

$$1.0 - 0.80 = 0.20 \text{ [mol]}$$

問 3

- (a) 図 2 より, 温度の上昇にともない HI の物質量が減少しているので, 平衡が左に移動していることがわかる。したがって, 逆反応が吸熱反応, 正反応が発熱反応である。
- (b) 平衡状態にあるところに  $\text{H}_2$  を加えると,  $v$  が大きくなり平衡が崩れる。その後, 正反応の進行にともない  $v$  は小さく,  $v'$  は大きくなっていく。やがて, 再び  $v=v'$  となり, 新たな平衡状態に達する。

精進舎

お問い合わせは ☎0120-302-872

<https://keishu-kai.jp/>