



# 2021年度 東海大学 1日目

## 【 講 評 】

大問構成は6題で、昨年度よりも1題減少した。第1問はコックの連結に化学反応と蒸気圧を合わせた典型問題であるが、計算の量が多く、効率よく処理する能力が要求される問題であった。第2問も銅に関する知識と、溶解度の計算、溶解度積の計算と盛り沢山の内容であった。第3問の熱量の計算は計算が面倒だが立式は易しい。第4問の有機化学も特筆すべき問題は無い。第5問は酒石酸の構造を知っているかないかで、正答率に差がついたと思われる。全体として難問の部類に入る問題は無いが、計算量が非常に多く、時間内に高得点をとるのが難しい構成であった。

## 【 解 答 】

1

問1 ア…分圧の法則 イ…ドルトン

問2 D 問3 C 問4 C 問5 D

2

問1  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$

問2 D 問3  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  テトラアンミン銅(II)イオン

問4 E 問5 B

3

問1 Hess's law

問2 E 問3 A 問4 B 問5 B

4

問1 F

問2 (1)  $\begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} & \text{H} \\ & | & & | & | \\ \text{H} & -\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{H} \\ & | & & \text{O} & & | & & | \\ & \text{H} & & & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$  (2) C

問3 (1) ヘミアセタール構造 (2) E

5

問1 (1) B (2) D

問2 F 問3 フェーリング溶液 問4  $\text{Cu}_2\text{O}$

【 解 説 】

1

問 1 混合気体の全圧は、各成分気体の分圧の和に等しい。これをドルトンの分圧の法則という。

問 2 容積一定の容器内において、エタノール 0.050 mol がすべて気体と仮定する。任意の 2 つの温度において気体の圧力を求めると、

27°Cにおいて、

$$P_1 = \frac{0.050 \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{1.0} = 1.24 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

同様に、97°Cにおいて、

$$P_2 = \frac{0.050 \times 8.31 \times 10^3 \times 370}{1.0} = 1.53 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

気体の圧力は絶対温度に比例するため、2 点を結ぶ直線をエタノールの蒸気圧曲線の図に付記し、二つのグラフの交点が答えとなる。ゆえに正解は D. 89°C。

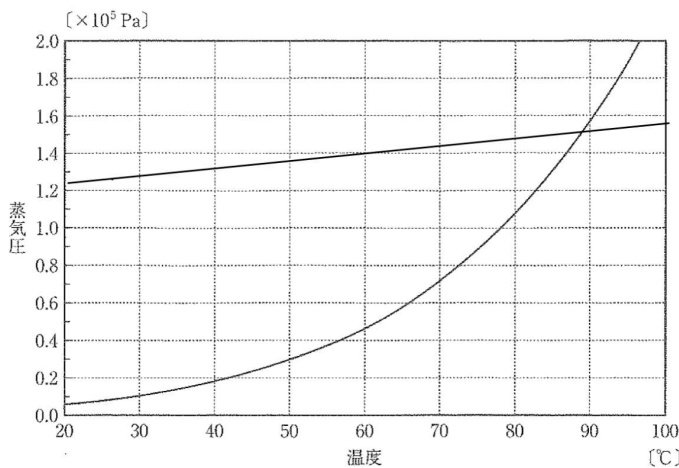


図 2 エタノールの蒸気圧曲線

問 3 コックを閉じた状態で容器 A 内と B 内の圧力を考える。等温において各容器内の圧力は、 $n/V$  と比例関係にある。

$$P = \frac{n}{V} RT$$

容器 A 内のエタノールと容器 B 内の酸素の  $n/V$  はそれぞれ、

$$\frac{0.050}{1.0} = 0.050, \quad \frac{0.20}{4.0} = 0.050$$

両者の圧力が等しいため、コック C を開けた直後で容器 A と容器 B の間で流れは起こらなかった。正解は C。

問4 問3でコック C を開いた直後では気体の流れは起こらないが、放置しておくとき体粒子の熱運動により拡散が起こり、やがて均一な組成の混合気体になる。そのため、容器 B 内のエタノールと酸素の物質量はそれぞれ以下の通りとなる。

$$0.050 \times \frac{4.0}{5.0} = 0.040[\text{mol}] , \quad 0.20 \times \frac{4.0}{5.0} = 0.16[\text{mol}]$$

この状態でコック C を閉じ、エタノールを完全燃焼させた。反応のバランスシートは、

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$				
反応前	0.040	0.16	0	0	[mol]
変化量	-0.040	-0.12	+0.080	+0.12	
反応後	0	0.04	0.080	0.12	

残った水 0.12mol がすべて気体であったと仮定すると、その圧力は、

$$\tilde{p} = \frac{0.12 \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{4.0} = 7.47 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

この値は 27°C の水の蒸気圧  $0.040 \times 10^5 \text{ Pa}$  を超えているので、仮定は不適。水は一部液化した状態で、その水の分圧は蒸気圧と一致し、 $0.40 \times 10^4 \text{ Pa}$  となる。

一方、反応後に残った酸素と二酸化炭素の分圧の和 ( $0.040 + 0.080 = 0.12 \text{ mol}$  分) は、 $7.47 \times 10^4 \text{ Pa}$  となる。よって反応後の全圧は、

$$7.47 \times 10^4 + 0.40 \times 10^4 = 7.87 \times 10^4 = 7.9 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

正解は C。

問5 A 内のエタノール 0.010mol がすべて気体の場合、その圧力は、

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{0.010 \times 8.31 \times 10^3 \times 300}{1.0} = 2.49 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

一方、液化したエタノールを  $x[\text{mol}]$  とおくと、 $0.010 - x[\text{mol}]$  のエタノール蒸気が示す圧力はグラフから読み取り  $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。物質量と分圧の比より、

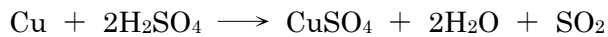
$$\frac{P}{n} = \frac{2.49 \times 10^4}{0.010} = \frac{1.0 \times 10^4}{0.010 - x}$$

$$x \cong 5.99 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

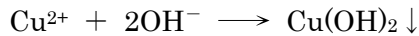
よって、A 内で凝縮したエタノールは、 $5.99 \times 10^{-3} \times 46 \cong 0.275[\text{g}]$  で、最も近い値は D. 0.29g を答えとする。

2

問 1 熱濃硫酸には酸化作用があり、銅を溶かす。

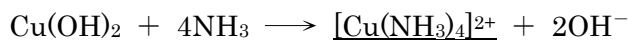


問 2 硫酸銅(II)五水和物  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  は青色結晶で、これを  $150^\circ\text{C}$  以上に加熱すると、水和水をすべて失って硫酸銅(II)無水物  $\text{CuSO}_4$  の白色粉末となる。硫酸銅(II)を含む水溶液にアンモニア水を加えると、以下の反応が起こり青白色の沈殿が生じる。



ゆえに正解は D。

問 3 水酸化銅(II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  の沈殿にアンモニア水を過剰に加えると、以下の反応が起こり、沈殿が溶けて深青色の溶液となる。



この錯イオンの名称はテトラアンミン銅(II)イオンで、正方形の形をしている。

問 4  $60^\circ\text{C}$  における硫酸銅(II)飽和溶液 100g を  $20^\circ\text{C}$  に冷却して得られる硫酸銅(II)五水和物を  $x[\text{g}]$  として、各温度の溶液および溶質量を表すと、以下の通りとなる。また、選択肢の値が離れていることより、各式量  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.7 = 250$ 、 $\text{CuSO}_4 = 159.7 = 160$  として計算しても解答に影響しない。

	$60^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$
溶液[g]	100	$100 - x$
溶質[g]	$100 \times \frac{40}{140}$	$100 \times \frac{40}{140} - x \times \frac{160}{250}$

$20^\circ\text{C}$  の飽和溶液において、

$$\frac{\text{溶質}}{\text{溶液}} = \frac{100 \times \frac{40}{140} - x \times \frac{160}{250}}{100 - x} = \frac{21}{100 + 21}$$

$$\therefore x \doteq 24.0 = 24[\text{g}]$$

ゆえに正解は E。

問 5 硫酸銅(II)五水和物 0.25g を希硫酸に溶かして 100mL としてできる水溶液の銅(II)イオンの濃度は、

$$\frac{\frac{0.25[\text{g}]}{250[\text{g/mol}]}}{0.100[\text{L}]} \approx 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  が沈殿し始めるのは  $K_{\text{sp}} < [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  のときなので、

$$K_{\text{sp}} < [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$1.0 \times 10^{-20} < 1.0 \times 10^{-2} \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] > 1.0 \times 10^{-9} [\text{mol/L}]$$

$$\frac{K_w}{[\text{H}^+]} > 1.0 \times 10^{-9} [\text{mol/L}]$$

$$[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

$$\therefore \text{pH} > 5.0$$

よって、 $\text{pH} > 5.0$  で沈殿が生じ始めるので、条件を満たす値は B. 5.1 である。

**3**

問 1 この法則をヘスの法則 (Hess' s law) という

問 2  $50^\circ\text{C}$  の水 1.00mol を  $100^\circ\text{C}$  の水へと温度上昇させて、 $100^\circ\text{C}$  の水蒸気へと蒸発させるのに必要な熱量を求め、

$$4.18[\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})] \times 18[\text{g}] \times 50[\text{K}] \times 10^{-3} + 40.7[\text{kJ}/\text{mol}] \times 1[\text{mol}] \approx 44.46[\text{kJ}]$$

ゆえに正解は E。

問 3  $100^\circ\text{C}$  の水蒸気 1.00mol を  $50^\circ\text{C}$  の水蒸気へ温度変化したときに発する熱量は、

$$1.87[\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})] \times 18[\text{g}] \times 50[\text{K}] \times 10^{-3} \approx 1.68 = 1.7[\text{kJ}]$$

ゆえに正解は A。

問 4  $50^\circ\text{C}$  の水 1.00mol を  $50^\circ\text{C}$  の水蒸気へと変化するとき吸収した熱量は、ヘスの法則より問 2, 3 の値を用いて、

$$44.46 - 1.68 = 42.78 = 42.8[\text{kJ}]$$

ゆえに正解は B。

問 5  $0^\circ\text{C}$  の氷 1.00mol を  $100^\circ\text{C}$  の水蒸気にするのに必要な熱量は、

$0^\circ\text{C}$  の氷  $\rightarrow 0^\circ\text{C}$  の水  $\rightarrow 100^\circ\text{C}$  の水  $\rightarrow 100^\circ\text{C}$  の水蒸気の経路で考えて、

$$6.01[\text{kJ}/\text{mol}] \times 1[\text{mol}] + 4.18[\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})] \times 18[\text{g}] \times 100[\text{K}] \times 10^{-3} + 40.7[\text{kJ}/\text{mol}] \times 1[\text{mol}] \approx 54.23[\text{kJ}]$$

$100^\circ\text{C}$  の水蒸気を  $0^\circ\text{C}$  の水蒸気へ温度変化したときに発する熱量は、

$$1.87[\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})] \times 18[\text{g}] \times 100[\text{K}] \times 10^{-3} \approx 3.366[\text{kJ}]$$

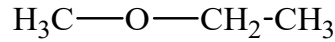
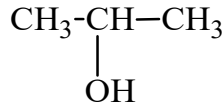
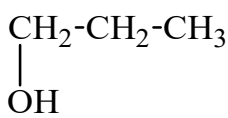
よって、 $0^\circ\text{C}$  の氷から  $0^\circ\text{C}$  の水蒸気へと変化するとき吸収される熱量は、

$$54.23 - 3.366 \approx 50.86 = 50.9[\text{kJ}]$$

なお、この値は  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 $0^\circ\text{C}$  での  $\text{H}_2\text{O}(\text{固})$  の昇華熱に相当する。正解は A。

4

問1 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>Oの構造異性体は以下の3種類。



C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Oの構造異性体はC=Cに-OHが直結したエノール形を除いて以下の7種類。

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-H} \\    \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$
$\text{CH}_2=\text{CH-O-CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-O} \\   \quad   \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{-CH-OH} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_3 \end{array}$

よって正解はF。

問2

(1) 分子量74.0の化合物Iの分子式をC<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>l</sub>とすると、

$$\frac{11.1[\text{mg}]}{74[\text{g/mol}]} \times n = \frac{26.4[\text{mg}]}{44[\text{g/mol}]} \times 1 \quad \therefore n = 4$$

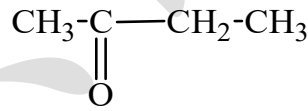
$$\frac{11.1[\text{mg}]}{74[\text{g/mol}]} \times m = \frac{13.5[\text{mg}]}{18[\text{g/mol}]} \times 2 \quad \therefore m = 10$$

$$l = \frac{74 - 12 \times 4 - 1 \times 10}{16} = 1$$

以上より分子式はC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Oで、このうち酸化後にヨードホルム反応を示す化合物Iは2-ブタノールである。ゆえに、酸化後の化合物IIはエチルメチルケトン。



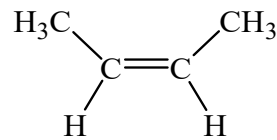
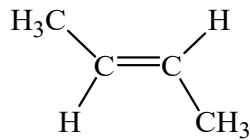
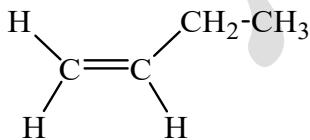
化合物I



化合物II

(2)

C. 誤文。2-ブタノールを分子内脱水すると、1-ブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテンの3種類が生成する。



問3

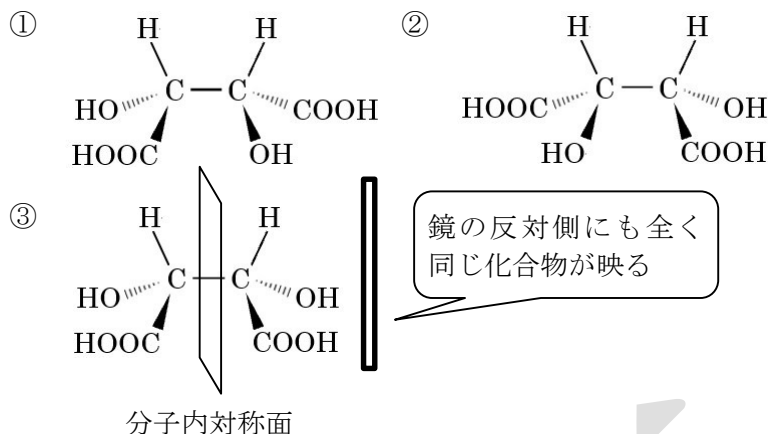
(2) グルコース7分子からなるシクロデキストリンを加水分解して得られるグルコースの質量は、

$$\frac{180[\text{g}]}{162 \times 7[\text{g/mol}]} \times 7 \times 180[\text{g/mol}] = 200[\text{g}]$$

5

問 1

(1) ブドウやワインに含まれる飽和ジカルボン酸 X は酒石酸である。一般的に一分子内に不斉炭素原子を 2 個含むとき、 $2^2=4$  個の立体異性体が考えられるが、酒石酸には分子内に対称面を持つ化合物が存在するため、立体異性体は  $2^2-1=3$  個となる。なお、3 種類の酒石酸の構造は以下①～③の通りである。



③のように、不斉炭素をもつが分子内対称面を有するために鏡像異性体をもたない化合物をメソ体という。

(2) 分子内脱水の仕方は、カルボキシ基どうし、カルボキシ基とヒドロキシ基、ヒドロキシ基どうし、ヒドロキシ基と水素など様々な方法が考えられるが、題意の「不斉炭素原子を有するが鏡像異性体が存在しない Y」となるには、分子内対称面をもつメソ体である必要がある。題意を満たすのは D の構造式。

問 2 水和水を含むロッシェル塩と水和水を除いたロッシェル塩の物質量は等しいので、水和水を除いたものの式量を M とおくと、

$$\frac{51.8}{282.1} = \frac{38.6}{M}$$

$$\therefore M = 210.2$$

この式量から、2 価の陰イオンである酒石酸イオンの式量分 148 を差し引いて、その残り 62.2 を考えると、 $\text{Na} = 23$ ,  $\text{K} = 39.1$  の和と一致することより、 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  が含まれることがわかる。

お問い合わせは ☎0120-302-872

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