



2021年度 東海大学2日目

【 講 評 】

大問構成は1日目と同様5題で、昨年度よりも1題減少した。第1問は基本的な問題で、とりわけ難しい問題はない。第2問は脂肪酸の単分子膜実験に関する問題で、こちらも典型的な問題である。第3問の気体の問題がやや難しいが、圧平衡定数と分圧が一致すること、圧力と物質量の比が一致することを上手く使ってスムーズに解き進めたい。第4問の有機化学は基本的な内容だが、染料に関する知識は盲点だったかもしれない。第5問は問2の異性体を数えるのが面倒である。また、フェノール樹脂については先日の日本医科大学でも出題されており、しっかり復習して臨んだ受験生は解けたであろう。全体として初日に続いて計算量が多く、時間内に高得点をとるのが難しい構成と言える。

【 解 答 】

1

問1 E 問2 a: He b: Ne c: Ar 問3 C

問4 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$

問5 B

2

問1 (1) C (2) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$

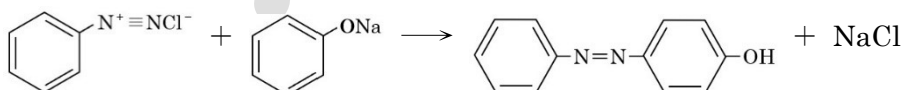
問2 (1) A (2) D 問3 E

3

問1 C 問2 (1) A (2) C (3) E 問3 E

4

問1 (1) C (2) G (3)  (4) D

問2 

問3 B

5

問1 C 問2 E

問3 ア: 付加 イ: 置換 ウ: 付加 エ: 縮合

問4 C 問5 G

【 解 説 】

1

問 1 アンモニア分子内の 1 つの窒素原子と 3 つの水素原子間は(7)共有結合により形成されている。このアンモニア NH_3 分子の非共有電子対が水素イオンに共有されてできる共有結合を特に(1)配位結合といい、これによりアンモニウムイオン NH_4^+ が生じる。配位結合と共有結合は成り立ちの過程は異なるが、できた結合は結合の長さもエネルギーも等価で区別できない。アンモニウムイオン NH_4^+ と塩化物イオン Cl^- の間には(9)イオン結合が形成され、それにより塩化アンモニウムとなる。

問 2 分子内では、各原子が最も近い貴ガスの電子配置をとるように、電子を共有し合う。原子がイオンになるときも同様に、最も近い貴ガス配置になるように電子を授受してイオンとなる。

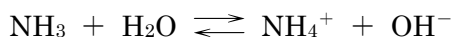
問 3

(i) 正文。

(ii) 誤文。アンモニア分子は三角錐形。

(iii) 正文。

(iv) 誤文。アンモニアを水に溶かすと、水から水素イオンを受け取り以下の電離平衡が成立するが、その割合はごくわずかである。



(v) 誤文。アンモニアの沸点はメタンの沸点よりも高い。これはアンモニアは分子間で水素結合を形成するのに対して、メタンはそれを形成しないからである。

問 4 弱塩基遊離反応により、アンモニアが生じる。

問 5 使用した塩化アンモニウムを x [mmol] とすると、等モルのアンモニアが生じる。

中和反応の量的関係から、酸から生じる H^+ [mol] = 塩基から生じる OH^- [mol] として、

$$x[\text{mmol}] \times 1 + 0.10[\text{mol/L}] \times 22[\text{mL}] \times 1 = 0.10[\text{mol/L}] \times 50[\text{mL}] \times 2$$

$$x = 7.8[\text{mmol}]$$

よって、使用した塩化アンモニウム (式量 53.5) は、

$$7.8[\text{mmol}] \times 53.5[\text{g/mol}] \doteq 417[\text{mg}] = 0.42[\text{g}]$$

2

問 1

- (1) 酸化銅(II)CuO は試料を完全燃焼させるための酸化剤として用いている。試料に乾いた酸素を吹き込み完全燃焼させて、生じた H₂O を塩化カルシウムに、CO₂ をソーダ石灰に吸収させてその質量から、試料中の H、C の質量を求める。
- (2) 元素分析より、飽和脂肪酸 X 3.2[mg]中の各元素の質量は、

$$W_C = 8.8[\text{mg}] \times \frac{12}{44} = 2.4[\text{mg}]$$

$$W_H = 3.6[\text{mg}] \times \frac{2}{18} = 0.40[\text{mg}]$$

$$W_O = 3.2 - (2.4 + 0.40) = 0.40[\text{mg}]$$

原子数比は、

$$C : H : O = \frac{2.4}{12} : \frac{0.40}{1} : \frac{0.40}{16} = 8 : 16 : 1$$

脂肪酸であることより-COOH をもち 1 分子内の O 数は 2 個となるので、飽和脂肪酸 X の分子式は C₁₆H₃₂O₂ で、示性式は C₁₅H₃₁COOH のパルミチン酸が答え。

問 2

- (1) 飽和脂肪酸 X (分子量 256) を 0.32g だけシクロヘキサンに溶かし 200mL とした溶液の 1 滴 (0.020mL) 中に含まれる X の物質量は、

$$\frac{0.32[\text{g}]}{256[\text{g/mol}]} \times 0.020 \times 10^{-3}[\text{L}] = 1.25 \times 10^{-7}[\text{mol}]$$

このときの X の分子数は、

$$1.25 \times 10^{-7}[\text{mol}] \times 6.02 \times 10^{23}[\text{ /mol}] \approx 7.52 \times 10^{16}[\text{個}]$$

7.52 × 10¹⁶ 個の分子数あたり単分子膜の面積が 152cm² なので、X の分子 1 個当たりが占める面積は、

$$\frac{152}{7.52 \times 10^{16}} \approx 2.0 \times 10^{-15}[\text{cm}^2]$$

- (2) シクロヘキサン溶液 1 滴中に含まれる X の質量は、

$$\frac{0.32[\text{g}]}{200[\text{mL}]} \times 0.020[\text{mL}] = 3.2 \times 10^{-5}[\text{g}]$$

X 分子の高さを L [cm] とすると、溶媒が蒸発してできる単分子膜はパルミチン酸の結晶であるとみなして、

$$\frac{3.2 \times 10^{-5}[\text{g}]}{152 \times L[\text{cm}^3]} = 0.85[\text{g/cm}^3]$$

$$L \approx 2.47 \times 10^{-7}[\text{cm}^2]$$

問 3

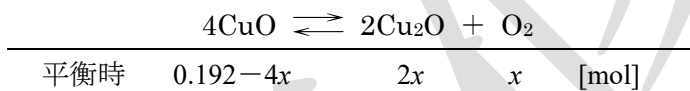
- (a) 正文。脂肪酸 $R-COOH$ は弱酸性なので、水酸化カリウムと中和反応する。
- (b) 正文。パルミチン酸のような高級脂肪酸のカルシウム塩 $(R-COO)_2Ca$ は水に不溶な塩である。
- (c) 誤文。高級脂肪酸のナトリウム塩 $R-COONa$ はセッケンと呼ばれ、親水基と疎水基を合わせ持つ界面活性剤である。水の表面張力を小さくして、水と油を混じりやすくする作用がある。
- (d) 正文。セッケンは水中では、親水基を外側に、疎水基を内側にして油を取り囲み、水中に均一に分散させる。この作用を乳化といい、できた溶液を乳濁液という。
- (e) 正文。高級脂肪酸がグリセリンとエステル結合してできるトリグリセリドを油脂という。パルミチン酸のような飽和脂肪酸には $C=C$ がないため、ヨウ素と付加反応しない。

3

問 1 図より、温度が高くなるほど、酸素の圧力が大きくなることから、平衡が右へ移動し酸素生成の方向へ進むことがわかる。つまり正反応が温度を下げる吸熱反応であったと言える。また、平衡定数 K の値は温度に依存する定数で $K=[\text{右辺}]/[\text{左辺}]$ で表される。温度が高くなると $[\text{右辺}]$ が大きくなって平衡に達するので、平衡定数の値は大きくなる。

問 2

- (1) この平衡反応において CuO の分解量を x を用いて表すと、



この平衡反応における圧平衡定数は $K_p = p_{O_2}$ で、グラフより 1400K における酸素分圧は $0.30 \times 10^5 [\text{Pa}]$ なので、アルゴン 0.0120 mol が示す分圧は $(1.0 - 0.30) \times 10^5 = 0.70 \times 10^5 [\text{Pa}]$ である。アルゴンと酸素の分圧の関係より、

$$\frac{P}{n} = \frac{0.30 \times 10^5}{x} = \frac{0.70 \times 10^5}{0.0120}$$

$$x = 0.0120 \times \frac{3}{7} [\text{mol}]$$

よって、 CuO の分解率は

$$\frac{4 \times 0.0120 \times \frac{3}{7}}{0.192} \times 100 = \frac{3}{7 \times 4} \times 100 \approx 10.7 [\%]$$

- (2) CuO がすべて分解したときに生じる酸素は、

$$0.192 \times \frac{1}{4} = 0.048 [\text{mol}]$$

この酸素分圧を p とおいて、アルゴンと酸素の分圧の関係より、

$$\frac{P}{n} = \frac{1.0 \times 10^5 - p}{0.012} = \frac{p}{0.048}$$

$$\therefore p = 0.80 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

これをグラフより読み取ると、1455K 付近となる。

(3) 1455K 以上では CuO は反応しきって酸素が生じきっているため、気体分子数 n は一定となり、体積と絶対温度は比例関係で一次関数のグラフを描く。1455K における体積 V は、酸素について理想気体の状態方程式より、

$$V = \frac{0.048 \times 8.31 \times 10^3 \times 1455}{0.80 \times 10^5} \approx 7.25[\text{L}]$$

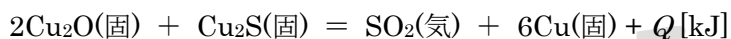
これを満たすグラフは B か E のいずれかである。

一方、1455K より低い温度での体積 V は、酸素とアルゴンの全体において理想気体の状態方程式より、

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.012 + n_{\text{O}_2})RT}{1.0 \times 10^5}$$

と表される。(1)より、絶対温度 T が大きくなるほど酸素の分子数 n_{O_2} が増加するので、体積 V は下に凸のグラフとなる。よって正解は E となる。

問3 本問の反応は下の通りとなる。またこのときの熱量を Q [kJ] とおく。



$Q = (\text{右辺物質の生成熱の総和}) - (\text{左辺物質の生成熱の総和})$ より、

$$Q = 297 - (169 \times 2 + 80) = -121[\text{kJ}]$$

これは Cu 6mol あたりの熱量なので、Cu 1mol あたりの反応熱に直して、

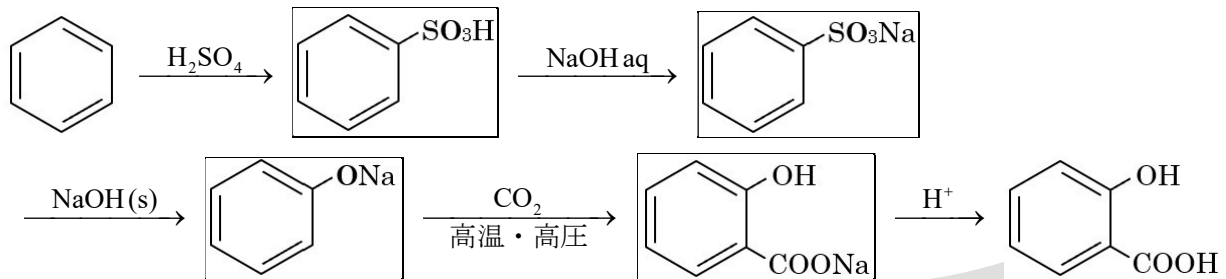
$$\frac{-121[\text{kJ}]}{6[\text{mol}]} = -20.1[\text{kJ}/\text{mol}]$$

ゆえに、銅 1mol が生成するときの熱量は、20kJ の吸熱である。

4

問 1

(1)~(3) ベンゼンからサリチル酸を合成する際の経路は以下の通りである。

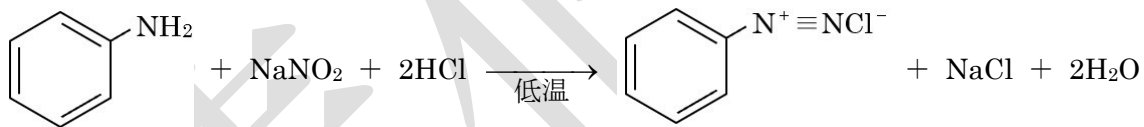


※ 特に間違いやすいのは、水酸化ナトリウム水溶液→水酸化ナトリウム(固体)の順に反応させるところである。ベンゼンスルホン酸のスルホ基の置換反応は高温を要するため、分子性のベンゼンスルホン酸では融点(沸点)が低すぎて揮発してしまう。そこで水酸化ナトリウムで中和し、融点の高いナトリウム塩にしたあと、融解した固体の水酸化ナトリウム中に加えることで、反応を進める必要がある。

(4) サリチル酸にメタノールと濃硫酸を作用させて生じるサリチル酸メチル(サロメチール)には、特有の強い香りがあり、消炎鎮痛作用がある。このサリチル酸メチル中の炭素含有量は、

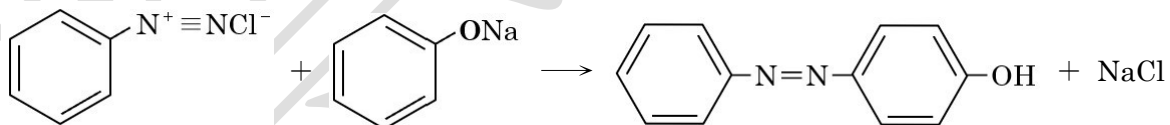
$$\frac{12 \times 8}{152} \times 100 \approx 63.1 = 63[\%]$$

問 2 アニリンを希塩酸中で亜硝酸と反応させると、以下のようにジアゾ化が進行する。



生成する塩化ベンゼンジアゾニウムは熱分解されやすいため、この反応は氷冷下で行う。

続いて、ナトリウムフェノキシドを染み込ませた木綿の布に塩化ベンゼンジアゾニウムを滴下すると、以下のようにジアゾカップリングが進行する。



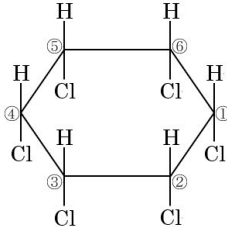
問 3 染着は、染料の粒子と繊維の分子間に生じる様々な結合により起こる。その種類として、分子間力、分子内の酸性(もしくは塩基性)を示す原子団と繊維の塩基性(もしくは酸性)を示す原子団とのイオン結合、水素結合できる原子団との間に形成する水素結合が挙げられる。

5

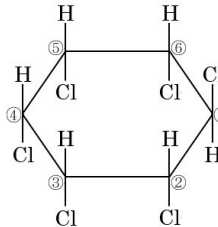
問1 シクロヘキサンには、いす形と舟形と立体構造があり、室温ではそのほとんどが安定ないす形として存在する。

問2 下図のようにシクロヘキサンの環の位置を固定し、環の上部に配置される Cl 原子の数によって場合分けしていけばよい。

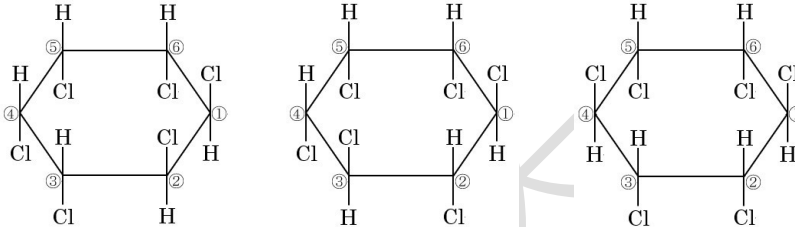
(i) 上部 Cl 原子 0 個…1 通り



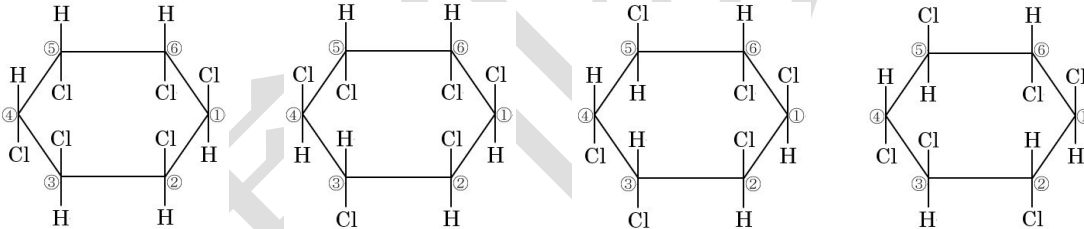
(ii) 上部 Cl 原子 1 個…1 通り



(iii) 上部 Cl 原子 2 個…3 通り (①②, ①③, ①④)



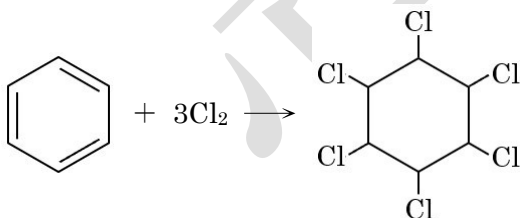
(iv) 上部 Cl 原子 3 個…3 通り (①②③, ①②④, ①②⑤, ①③⑤)



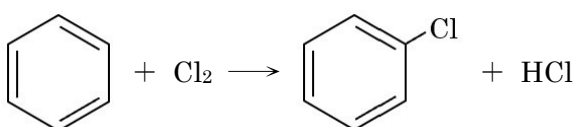
したがって、構造は全部で 9 通りある。なお、(①②④)と(①②⑤)は鏡像関係である。それ以外の構造は対称面あるいは対称心をもつため、鏡像異性体をもたない。

問3

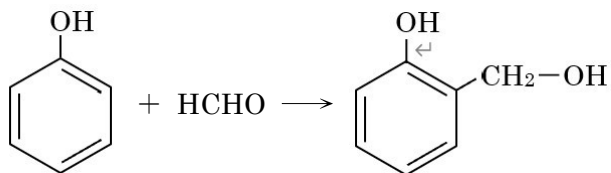
ア ベンゼンに対して紫外線照射下で Cl_2 を反応させると、ベンゼン環に対する Cl_2 の付加反応が起こる。



イ ベンゼンに対して鉄触媒存在下で塩素を反応させると、ベンゼン環に対する置換反応が起こる。



ウ フェノールをホルムアルデヒドと付加反応させると、メチロールフェノールが生じる。



エ メチロールフェノールとフェノールが縮合重合することで、フェノール樹脂の中間体が得られる。

問4 酸触媒を用いて重合させると、ノボラックと呼ばれる鎖状の中間体が得られる。これに対して、塩基触媒を用いるとレゾールと呼ばれる分枝をもった中間体が得られる。ノボラックは硬化剤を加えて鎖状分子を架橋させることで三次元網目構造を形成し、フェノール樹脂となる。これに対してレゾールは分枝構造をもった低分子であり、加熱により三次元網目構造を形成するため硬化剤を必要としない。なお、ノボラックは常温で熱可塑性の固体であるのに対し、レゾールは液体である。

問5 ベークライトは別名フェノール樹脂で、ベークランド（アメリカ）が発明した世界初の合成樹脂である。フェノール樹脂は、フェノールがホルムアルデヒドによって架橋された構造をもつ熱硬化性樹脂であり、耐熱性があり燃えにくく、調理器具の取っ手部分などにも用いられる。また、電気絶縁性もありプリント配線基板などにも用いられる。熱硬化性樹脂は一度硬化すると、再び加熱しても軟化しないため、(g)が誤り。

お問い合わせは ☎0120-302-872

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