



2021 年度 慶應義塾大学

【 講 評 】

I の正誤問題、II の金属イオンの分離問題ともに難易度は高くないのでほとんどの受験生がすんなり解答できたと思われる。III は臭素やヨウ素の状態変化を考慮した熱量の計算をする必要があるところ以外は平易である。IV も分子式の決定の計算を丁寧に処理し、エノールエステルを考慮できれば難しくない。近年、化学は易化傾向にあるが、今年度はその中でも易しい部類に入ると思われる。

受験者の層を考えると、合格ラインを超えるには 85~90 % 程度の正答率が必要と思われる。

【 解 答 】

I

1. ③, ⑦ 2. ③, ⑧

II

1. ア ③ イ ⑪ ウ ⑤, ⑥ エ ⑩ オ ⑥ カ ⑦
 2. 1. AgCl, PbCl₂ 2. PbS 3. Fe(OH)₃ 4. ZnS
 5. AgCl 6. PbCrO₄

3.

- (1) 水溶液中の硫化水素が気体として追い出される。
 (2) 水溶液中の Fe²⁺が Fe³⁺へと酸化される。

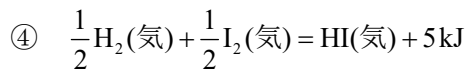
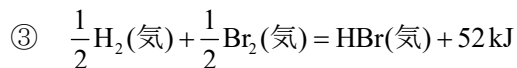
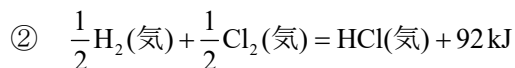
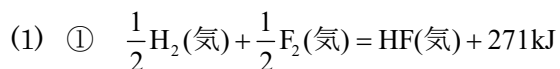
III

1. ア 3 イ 装置 ウ 状態 エ 経路
 オ ジエチルエーテル カ エチレン

$$\text{アの導出過程} \quad \frac{26\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})}{8.31\times 10^3\text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})} = \frac{26\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})}{8.31\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})} = 3.1$$

2. 16 g
 3. 容器内の水を攪拌し、温度が均一になるのを促す。

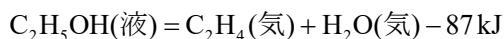
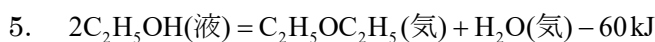
4.



(2) 565 kJ/mol

(3) フッ化水素は他のハロゲン化水素と異なり、分子間に水素結合を形成するため。

(4) ②, ⑥



IV

1. (1) (i) ア 塩化カルシウム管 イ ソーダ石灰管 ウ 酸素

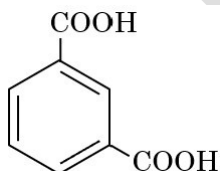
エ 水

オ 二酸化炭素

(ii) ソーダ石灰管を先に接続すると、水と二酸化炭素の両方を吸収するので、試料中の成分の質量を別々に測定できないため。

(iii) 酸素

2.

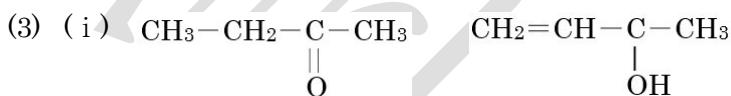


3. (1) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

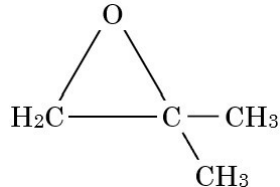
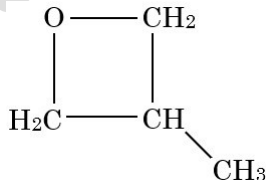
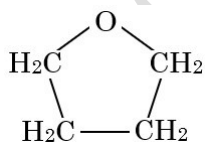
(2) (i) 9

(ii) 1組

(iii) 1組



(ii)



【 解 説 】

I

1.

- ③ 電子親和力は、気体状態の原子が電子1個を受け取ったときに**放出されるエネルギー**である。
- ⑦ 遷移元素は3~11族である。(※一部の出版社の教科書では、「12族は遷移元素に含める場合と含めない場合がある」と脚注があるが、本文の記述でないことから、「12族元素は遷移元素に含めない」という立場をとると解釈した。)

2.

- ① 塩化ナトリウム水溶液の電気分解では、陰極側に水酸化ナトリウムが生じる。
- ② 電池では負極から電子が放出される。
- ④ 鉛蓄電池では、放電すると両極が硫酸鉛(II)に覆われる。
- ⑤ 塩化銅(II)水溶液の電気分解では、陽極で塩素が発生する。
- ⑥ 硫酸銅(II)水溶液の電気分解では、陰極で銅が析出する。
- ⑦ ボルタ電池は希硫酸に亜鉛板と銅板を浸したものである。

II

- ・まず、最後の分離操作で得られたろ液4が炎色反応を示さなかったことから、この水溶液にはアルカリ金属イオンが含まれていないことがわかる。
- ・次に、操作 **ア** で白色沈殿1が得られたことから、**ア** は「③希塩酸を加える」と推察される。また、白色沈殿1に熱水を加えて沈殿5が溶け残ったことから、沈殿5がAgClであると予想される。さらに、ろ液5から黄色沈殿6が生じることから、操作 **カ** は「⑦クロム酸カリウム水溶液を加える」と予想され、黄色沈殿6はPbCrO₄であると考えられる。
- ・ろ液1に対して、黒色沈殿2が生じることから操作 **イ** は「⑩硫化水素を通す」と考えられる。この段階で、黒色沈殿2はCuS、PbSの可能性がある。(PbSは溶解度が比較的大きいので、操作 **ア** で希塩酸を加えても沈殿しきらずにろ液に残る場合がある。)
- ・ろ液2に対して、操作 **ウ** で赤褐色沈殿3が生じることから、**ウ** は「⑤水酸化ナトリウム水溶液を加える」または、「⑥アンモニア水を加える」と予想され、沈殿3はFe(OH)₃であると考えられる。
- ・ろ液3に対して、操作 **エ** で白色沈殿4が生じることから、**エ** は「⑩硫化水素を通す」と予想され、沈殿4はZnSであると考えられる。(ろ液3中のZn²⁺が[Zn(OH)₄]²⁻である場合も、[Zn(NH₃)₄]²⁺である場合も、ZnSの沈殿を生じる。)
- ・この段階で、溶液中には、Ag⁺、Pb²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺の4種類が含まれることになるため、Cu²⁺は含まれず、黒色沈殿2はPbSであると考えられる。

※ Pb²⁺が塩酸によって沈殿しきらずに、ろ液に残るケースは2009年度慶応義塾大学(薬)の入試でも見られ、難関大では注意しなければならない点である。

III

1.

ア 化学では気体定数を $8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 単位で与えられることが多いが、 $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}/\text{m}^2$ 、 $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$ より、 $8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ に換算できることを覚えておくとよい。

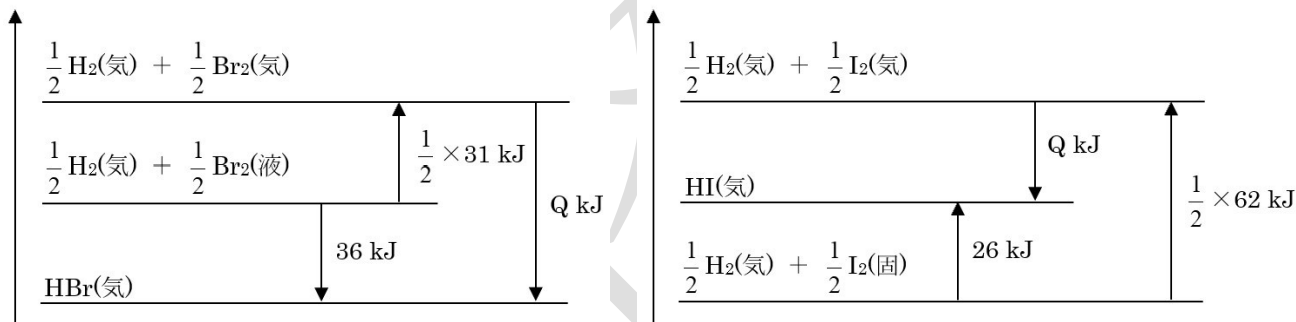
イ ヘスの実験では温度変化は熱量計全体に及ぶので、装置まで含めて一つの物体(水)とみなす必要がある。

2. 「鉄から放出される熱量=氷の融解に使われた熱量」と考えればよい。溶けた氷の質量を $w \text{ g}$ とすると、

$$0.45 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K}) \times 200 \text{ g} \times 60 \text{ K} = 6.0 \times 10^3 \text{ J}/\text{mol} \times \frac{w \text{ g}}{18 \text{ g}/\text{mol}} \quad \therefore w = 16.2 \text{ g}$$

4.

(1) フッ化水素、塩化水素については、ハロゲンの単体が 25°C において気体なので、表 1 の生成熱のデータを用いればよい。臭化水素、ヨウ化水素については、ハロゲン単体がそれぞれ液体、固体なので、気体状態からハロゲン化水素が生成する式を立てる場合、蒸発熱と昇華熱を考慮する必要がある。(以下エネルギー図参照)



(2) $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{気}) + \frac{1}{2} \text{F}_2(\text{気}) = \text{HF}(\text{気}) + 271 \text{ kJ}$ について、

【(生成物の解離エネルギー)-(反応物の解離エネルギー)=反応熱】が成り立つ。したがって、HFの結合エネルギーを $Q_{\text{HF}} \text{ kJ}/\text{mol}$ とすると、

$$Q_{\text{HF}} - \left(\frac{1}{2} \times 432 + \frac{1}{2} \times 155 \right) = 271 \quad \therefore Q_{\text{HF}} = 564.5 \text{ kJ}/\text{mol}$$

(4)

② フッ化水素の毒性は非常に強く、皮膚から容易に浸透するため取り扱いに注意が必要である。

⑥ フッ化水素の実験室的製法では濃塩酸ではなく濃硫酸を用いる。これは、濃硫酸の不揮発性を利用した揮発性酸の遊離反応である。 $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$

IV

1.

(1) 有機化合物の元素分析の装置についての基本的な問題である。

(2) 試料中の炭素、水素、酸素の質量はそれぞれ、

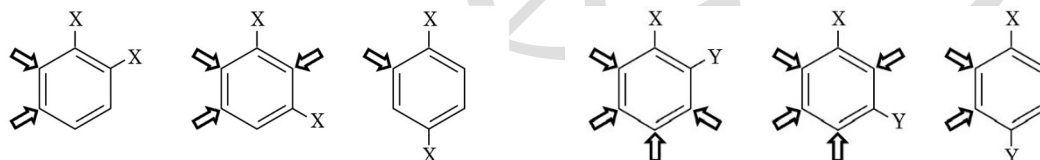
$$w_C = 77.0 \times \frac{12}{44} = 21\text{g} \quad , \quad w_H = 20.3 \times \frac{2}{18} = 2.25\text{g} \quad , \quad w_O = 27.3 - 21 - 2.25 = 4.05\text{g}$$

したがって、

$$n_C : n_H : n_O = \frac{21}{12} : \frac{2.25}{1} : \frac{4.05}{16} = 7 : 9 : 1 \quad \text{より、組成式は } C_7H_9O \quad (\text{式量 } 109) \text{ となる。}$$

また、化合物 A は加水分解により化合物 B と化合物 C を生じることから、エステル結合を含むと考えられ、酸素原子は最低でも 2 個以上である。分子量が 250 以下であることを考慮すると、分子式は $C_{14}H_{18}O_2$ となる。

2. 化合物 B がベンゼン二置換体であることから、化合物 D もベンゼン二置換体である。また、化合物 D がベンゼン環上の水素原子 1 つをニトロ基で置き換えると 3 種類の化合物が得られることから、D はベンゼン環上に同一の置換基がメタ位に結合した構造をとることが分かる。



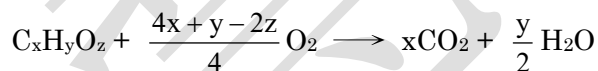
同一の置換基の場合、メタ二置換体だけがニトロ化により 3 種類の化合物を生じる。

異なる置換基の場合、ニトロ化により H 原子 1 つを置き換えたときに 3 種類の化合物を生じるものはない。

化合物 D は、B を過マンガン酸カリウム水溶液で酸化した生成物であることから、2 つのカルボキシ基がメタ位に結合したイソフタル酸であると考えられる。

3.

(1) 化合物 B の分子式を $C_xH_yO_z$ とし、完全燃焼させた場合を考える。化学反応式は下式である。

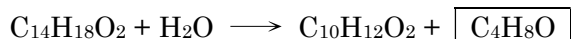


生じる二酸化炭素と水の物質質量比が 5 : 3 であることから、 $x : \frac{y}{2} = 5 : 3$

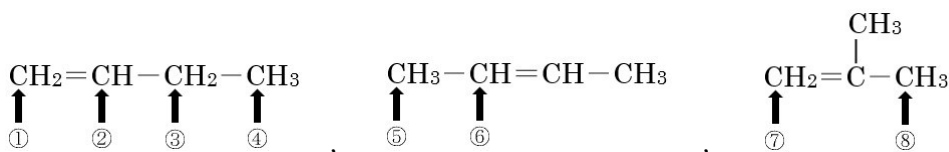
また、必要は酸素の物質質量が水の物質質量の 2 倍であることから、 $\frac{4x+y-2z}{4} : \frac{y}{2} = 1 : 2$

したがって、 $y = \frac{6}{5}x$ 、 $z = \frac{1}{5}x$ となる。したがって、化合物 B の分子式は $C_xH_{\frac{6}{5}x}O_{\frac{1}{5}x}$ となる。B がベンゼン二置換

換体であることを考慮すると、 $x = 10$ より、 $C_{10}H_{12}O_2$ である。化合物 A の加水分解の化学反応式を考えると、化合物 D の分子式がわかる。



(2) エステルの加水分解により生成する鎖状化合物である。したがって、次の①～⑧の位置にヒドロキシ基が結合した構造をもつ。



このうち、①、②、⑥、⑦はエノール形であり、異性化によりカルボニル化合物へと変化する。このとき、②と⑥は同一の化合物になるため、考えられる構造異性体は7種類である。さらに、③にヒドロキシ基が結合した化合物は光学異性体をもち、⑤にヒドロキシ基が結合した化合物は幾何異性体をもつ。したがって、考えられる化合物は全部で9種類である。

(3) 環状エーテルは、「エーテル結合を含んだ環構造をもつ」という点に注意する。

お問い合わせは ☎ 0120-302-872

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