



2021 年度 東京医科大学

【 講 評 】

大問構成は5題で、昨年度よりも1題増えた。第1問は昨年と同様の形式の正誤問題であったが、選択肢の正誤判定の難易度は少し易化した。第2問はダイヤモンド型の結晶格子，第3問はオストワルト法についての問題であるが，どちらも標準的である。第4問の硫酸についての問題は「三酸化硫黄量」と『硫酸の濃度』の用語の定義をきちんと理解して，紐解いていく必要があり，やや難しい。第5問は芳香族化合物に関する問題であったが，平易である。合格ラインは70%程度と思われる。

【 解 答 】

第1問

問1 ⑤ 問2 ⑥ 問3 ② 問4 ④ 問5 ③

第2問

問1 あ ④ い ⑧ 問2 ① 問3 ② 問4 ①

第3問

問1 ③ 問2 ⑪ 問3 ⑥ 問4 ⑧ 問5 ⑦

第4問

問1 ③ 問2 ④ 問3 ⑨ 問4 ④ 問5 ⑥

第5問

問1 ②, ⑤, ⑦, ⑨, ⑩ 問2 ②, ③, ⑨

問3 ⑤ 問4 ⑦ 問5 ⑤

問6 ① 問7 ⑧ 問8 ④

【 解 説 】

第1問

問1

- ① 誤 金属結晶中で自由に移動できる価電子のことを自由電子という。
- ② 誤 イオン結晶は陽性の強い金属元素と陰性の強い金属元素どうしのイオン結合によって形成される。イオン結晶は硬いが、特定の面に沿って割れやすい（劈開）。
- ③ 誤 共有結合のみで結びついたダイヤモンドやケイ素のような結晶を共有結合結晶という。
- ④ 誤 分子量が大きいほどファンデルワールス力は大きくなるので、フッ素の沸点が一番低く、ヨウ素の沸点が一番高い。
- ⑤ 正

問2

- ① 誤 アルカンの燃焼熱は一般に炭素数が大きくなるほど大きくなる。
- ② 誤 メタンハイドレートは、メタン分子を水分子が網目状に取り囲んだ構造である。
- ③ 誤 メタンと塩素から四塩化炭素が生成する反応は、置換反応である。
- ④ 誤 鉄触媒でのベンゼンと塩素の反応は置換反応であるため、クロロベンゼンが生成する。紫外線や高温高压条件での反応では、付加反応が進行し、ヘキサクロシクロヘキサンが生成する。
- ⑤ 誤 シクロアルカンはアルケンの構造異性体である。

問3

- ① 誤 コロイド溶液（ゾル）を加熱・冷却して流動性を失って固まった状態のことをゲルという。
- ② 正 コロイドと逆の符号の電荷をもつイオンを加えるとき、価数の大きいイオンの方が沈殿させる能力が高い。
- ③ 誤 疎水コロイドに一定量以上の親水コロイドを加えると、親水コロイドが疎水コロイドを取り囲んだ保護コロイドが形成される。
- ④ 誤 タンパク質のような分子量の大きな分子が1分子でコロイド粒子の大きさをもつとき、これを分子コロイドという。一方、小分子が多数集合してコロイド粒子の大きさとなるとき、これを会合（ミセル）コロイドという。
- ⑤ 誤 負電荷を帯びたコロイドの分散液に電圧をかけると、逆符号である陽極側へとコロイド粒子は移動する。これを電気泳動という。

問4

- ① 正 昇華法。昇華性のある物質（ヨウ素など）を分離・精製する。
- ② 正 抽出。水と有機溶媒への溶解性の差を利用して分離・精製する。
- ③ 正 ろ過。ろ紙の穴を通過しない粒子のサイズを持つ固体を分離する。
- ④ 誤 溶液の電気分解。混合物の分離・精製ではない。
- ⑤ 正 蒸留。沸点の差を利用して分離・精製する。

※ 2種類以上の単体または化合物が混ざっているものを混合物といい、混合物を選り分ける操作を分離、純度を高める操作を精製という。

問 5

- ① 誤 黒鉛が最もよく電気を通す。これは炭素原子の4つの価電子のうち、共有結合に使わず余った1電子が結晶中を自由に移動できるためである。
- ② 誤 エステルは水溶性が低い。エステル結合には極性があるが、疎水基が結合するため、分子全体としては疎水性である。
- ③ 正
- ④ 誤 中程度の酸であるリン酸と強塩基の水酸化ナトリウムからなるリン酸ナトリウム水溶液は、加水分解により塩基性を示す。
- ⑤ 誤 $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ となり、ナトリウムが酸化され、水素原子が還元される。

第2問

問1 ケイ素原子は価電子を4つ有しており、4つの他のケイ素原子と共有結合で結びついている。

また、単位格子内には、 $1/4 \times 8$ (頂点) + $1/2 \times 6$ (面上) + 1×4 (小立方体中心) = 8個のケイ素原子が含まれる。

問2 小立方体の体対角線はケイ素原子半径の4倍に相当するので、半径を r と置くと、

$$\frac{L}{2} \times \sqrt{3} = 4r \quad \therefore r = \frac{\sqrt{3}}{8} L$$

求める量はケイ素原子の直径であることに気を付けて、求める直径を l と置くと、

$$l = 2r = \frac{\sqrt{3}}{4} L$$

問3 充填率は、単位格子の体積に対するケイ素原子の体積の割合である。ケイ素原子8個の球の体積を用いて式を表すと、

$$\frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 8}{L^3} \times 100 = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8} L \right)^3 \times 8}{L^3} \times 100 = \frac{25\sqrt{3}}{4} \pi$$

問4 密度について立式する。原子量 M の原子が8個単位格子内に存在するので、その密度は以下の通り。

$$d = \frac{\frac{8}{N_A} \times M}{L^3}$$

これを N_A について解くと、

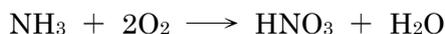
$$N_A = \frac{8M}{dL^3}$$

第3問

問1 水素の酸化数は+1なので、分子全体で0となるようにすると $x + (+1) \times 3 = 0$ より、 $x = -3$ となる。

問2 問1と同様にして、 $(+1) + x + (-2) \times 3 = 0$ より、 $x = +5$ となる。これは窒素の最高酸化数である。

問3 (A), (B), (C)の工程を1つの式にまとめると、以下のようになる ((C)で生じたNOが(B)に再利用されることに気を付ける)。



この式より、反応したアンモニアと生成した硝酸の物質量は等しいので、硝酸の物質量は1.00 mol である。

ここで、求める13.0 mol/L濃硝酸の質量を w g とおくと、 w g の濃硝酸は密度が 1.36 g/cm^3 なので、 $\frac{w}{1.36} \text{ mL}$

の体積を有する。この中に1.00 molの硝酸が存在するので、

$$13.0 \times \frac{w}{1.36} \times 10^{-3} = 1.00 \quad \therefore w = 104.6 \text{ g}$$

問4 $0.170/17.03 = 0.0100 \text{ mol}$ のアンモニアからオストワルト法で生じる硝酸は 0.0100 mol である(前問参照)。

これの半分に水を加えて1.50 Lの水溶液にしたので、硝酸の濃度は、

$$\frac{0.0100 \times \frac{1}{2}}{1.50} = 3.333 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

硝酸は1価の強酸なので、水素イオン濃度は硝酸の濃度に等しい。

問5 $0.0100 \times 1/2 = 0.00500 \text{ mol}$ の硝酸と 0.120 mol/L 水酸化ナトリウム $v \text{ mL}$ が中和したとすると、

$$0.00500 \times 1 = 0.120 \times v \times 1 \quad \therefore v = 41.66 \text{ mL}$$

第4問

問1 『硫酸の濃度』が50.0%とは、硫酸と水の質量が等しいということである。硫酸1 mol (98.12 g)が溶けた硫酸水溶液を考えると、水も98.12 g存在し、全体で $98.12 + 98.12 = 196.24 \text{ g}$ である。これを「三酸化硫黄量」に変換する。 SO_3 1 mol から H_2SO_4 1 mol ができるので、「三酸化硫黄量」は、

$$\frac{80.1}{196.24} \times 100 = 40.8\%$$

よって、「三酸化硫黄量」40.8%のときの密度をグラフから読み取ると、 1.12 g/cm^3 とわかる。

問2 「三酸化硫黄量」25.0%の溶液1Lについて考える。まず、密度はグラフより、 1.05 g/cm^3 と読み取れるので、溶液の質量は、

$$1000 \times 1.05 = 1050 \text{ g}$$

である。このうち SO_3 は25.0%なので、その質量は、

$$1050 \times 0.25 = 262.5 \text{ g}$$

となる。 SO_3 の物質量を求めると、

$$\frac{262.5}{80.1} = 3.27 \text{ mol}$$

となる。 SO_3 から生じる H_2SO_4 は SO_3 と物質量が等しいので、同様に3.27 molであり、これが1L中に溶けているので、求める『硫酸の濃度』は $3.27 / 1 = 3.27 \text{ mol/L}$ である。

問3 密度 1.20 g/cm^3 のとき、グラフより、「三酸化硫黄量」は55.0%と読み取れる。ここで、 SO_3 55 gと H_2O 45 gの混合によって得られる水溶液100 gを考える。物質量は、 $\text{SO}_3 : 55 / 80.1 = 0.6866 \text{ mol}$ 、 $\text{H}_2\text{O} : 45 / 18.02 = 2.497 \text{ mol}$ と SO_3 の方が少ないので、 SO_3 と等しい物質量の H_2SO_4 が生成し、 H_2O が余る。よって、求める『硫酸の濃度』は、

$$\frac{\frac{55}{80.1} \times 98.12}{100} \times 100 = 67.3\%$$

問4 グラフより、「三酸化硫黄量」80.0%では密度 1.80 g/cm^3 、「三酸化硫黄量」55.0%では密度 1.20 g/cm^3 である。これらの溶液を1Lずつ混合した場合を考える。問2と同様にして、 SO_3 の物質量に等しいことに注意して、溶質の H_2SO_4 の物質量を求めると、

$$1000 \times 1.80 \times 0.800 \times \frac{1}{80.1} + 1000 \times 1.20 \times 0.550 \times \frac{1}{80.1} = 26.2 \text{ mol}$$

これが $1 + 1 = 2 \text{ L}$ の水に溶けているので、

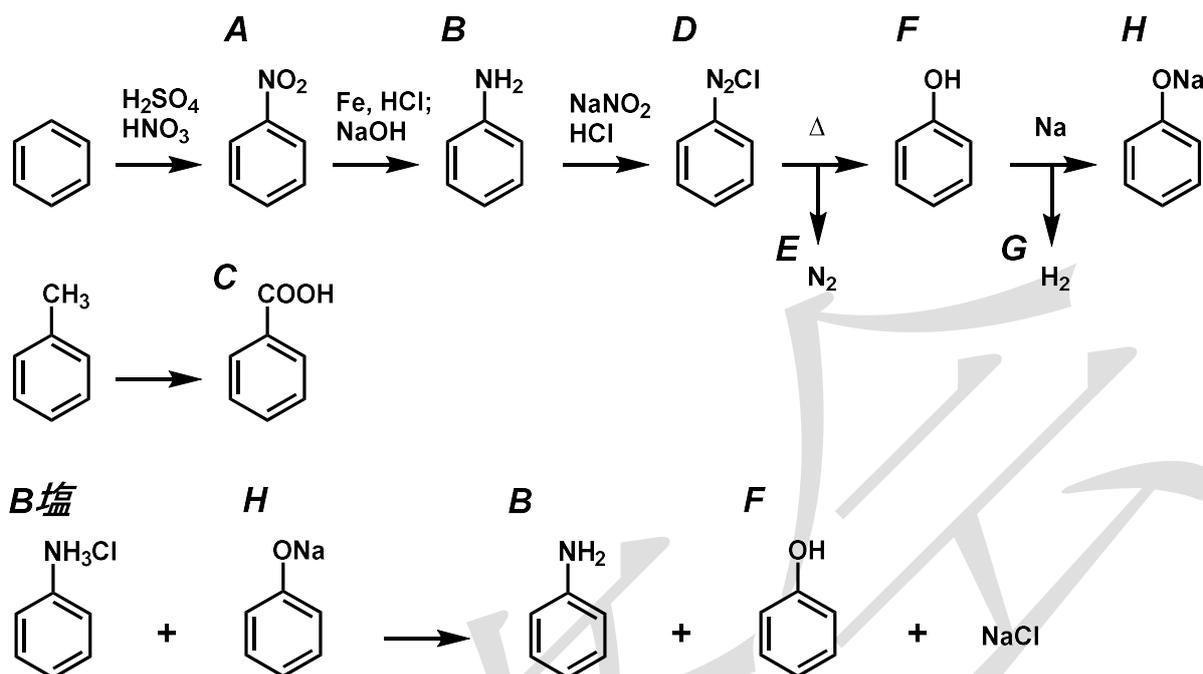
$$\frac{26.2}{2} = 13.1 \text{ mol/L}$$

問5 「三酸化硫黄量」85.0%の発煙硫酸を100 gとすると、 SO_3 が85 g、 H_2O が15 gである。これらを物質量で表すと、 $\text{SO}_3 : 85 / 80.1 = 1.06 \text{ mol}$ 、 $\text{H}_2\text{O} : 15 / 18.02 = 0.832 \text{ mol}$ となり、水が完全に消費され、 SO_3 が $1.06 - 0.832 = 0.228 \text{ mol}$ 余る。よって、求める質量パーセント濃度は、

$$\frac{0.228 \times 80.1}{100} \times 100 = 18.2\%$$

第5問

実験で起こった反応を以下に整理する。



問1 B(アニリン)とC(安息香酸)の脱水縮合で生成する官能基はアミド結合である。アミド結合を含む物質は、

- ② タンパク質 (アミノ酸がアミド結合 (ペプチド結合) で縮合重合)
- ⑤ ナイロン6 (ϵ -カプロラクタムが開環重合してアミド結合が生成)
- ⑦ 絹 (フィブロインというタンパク質を主成分とする)
- ⑨ アミラーゼ (酵素はタンパク質性の触媒である)
- ⑩ 羊毛 (ケラチンはタンパク質である)

問2 C(安息香酸)とF(フェノール)の脱水縮合で生成する官能基はエステル結合である。エステル結合を含む物質は、

- ② ラード (油脂はグリセリンと高級脂肪酸のエステルである)
- ③ ポリエチレンテレフタレート (テレフタル酸とエチレングリコールの縮合重合で生じるポリエステル)
- ⑨ アセチルサリチル酸 (サリチル酸を無水酢酸でアセチル化し、エステルが生じる)

問3 A(ニトロベンゼン)は中性, C(安息香酸)とF(フェノール)は酸性の化合物である。B(アニリン)とH(ナトリウムフェノキシド)はいずれも塩基性であるが、実験6にて、ナトリウムフェノキシドがアニリン塩酸塩から水素イオンを奪っているため、ナトリウムフェノキシドのほうがアニリンよりも塩基性が強いと考えられる。

問4 塩化ベンゼンジアゾニウムは加熱すると加水分解を起こし、窒素を放出しながらフェノールを与える。

問5 フェノールに金属ナトリウムを加えると、水素を放出してナトリウムフェノキシドが生成する。

問 6 D(塩化ベンゼンジアゾニウム)と H(ナトリウムフェノキシド)を反応させると、橙赤色の *p*-ヒドロキシアゾベンゼン(*p*-フェニルアゾフェノール)が生じるジアゾカップリング反応が進行する。

問 7 H(ナトリウムフェノキシド)の弱酸遊離を起こすためには、フェノールより大きな酸性度をもつ酸を添加する。ただし、今回 I は標準状態で気体であるので、候補の中で条件を満たすのは⑧二酸化炭素である。

問 8 H(ナトリウムフェノキシド)と I(二酸化炭素)を高温高压で反応させると、フェノール性ヒドロキシ基のオルト位にカルボキシ基が導入されてサリチル酸ナトリウムが生成する。これを弱酸遊離で分子形にしたものが J のサリチル酸である。サリチル酸全分子量中の炭素の割合を求めればよいので、

$$\frac{12.0 \times 7}{12.0 \times 7 + 1.01 \times 6 + 16.0 \times 3} \times 100 = 60.84\%$$

お問い合わせは ☎ 0120-302-872

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