



# 2022年度 東海大学 2日目

## 【 講 評 】

1日目と比べ煩雑な数値計算はあまり出題されなかった。例年通り熱化学が出題されたが、数値計算にとりかかる前に計算式を整理することで計算の簡略化ができた。また、無機、有機分野からの比較的多くの出題が見られた。

## 【 解 答 】

1

問1  $4\sqrt{2}dr^3N_A$       問2 D      問3 B      問4 B      問5 E

2

問1  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$   
 問2 (a) オストワルト      (b) 不動態  
 問3 B      問4 H      問5 D

3

問1 E      問2 D  
 問3 (1)  $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{Cl} \\ \cdot\cdot \end{array} : \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \cdot\cdot \end{array} : \text{H}$       (2) C      (3) A

4

問1 D      問2 B      問3 C      問4 (1) E      (2) B

5

問1 B  
 問2  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{CHI}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{NaI}$   
 問3 8.4mg      問4 C      問5 E

【 解 説 】

1

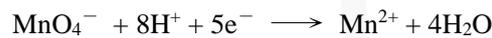
問 1 金の結晶の単位格子は面心立方格子をとり、 $\sqrt{2}a = 4r$ となる。密度  $d$  と分子量  $M$  の関係式は、

$$M = \frac{a^3 d N_A}{4} = \frac{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}r\right)^3 d N_A}{4} = 4\sqrt{2}dr^3 N_A$$

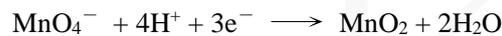
問 2 シュウ酸の半反応式は、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

各酸化剤の半反応式は、

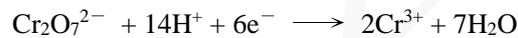
ア :  $\text{KMnO}_4$  (硫酸酸性)



イ :  $\text{KMnO}_4$  (中性)



ウ :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (硫酸酸性)



同量の物質を酸化させるのに必要な酸化剤の質量は、式量を価数で割った値に比例する。各式量は  $\text{KMnO}_4$  が 158,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  が 294.2 より

$$\text{ア} : \frac{158}{5} = 31.6 \quad \text{イ} : \frac{158}{3} = 52.6 \quad \text{ウ} : \frac{294.2}{6} = 49$$

より、イ>ウ>ア。

問 3 (a) (誤)。 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$  で赤褐色の沈殿が生じる。

(b) (正)。少量のアンモニア水を加えると、 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$  で青白色の沈殿が生じるが、さらに過剰に加えると、 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$  で錯イオン化の反応が起こり、沈殿が溶解して深青色の水溶液となる。

(c) (誤)。 $2\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  で褐色の沈殿が生じる。これに過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を加えても沈殿は溶解しない。

問 4 A. (誤)。 $\text{Mn}^{2+}$ を含む中性の水溶液に硫化水素を通じると、 $\text{MnS}$  は淡赤色の沈殿である。

B. (正)。 $\text{Fe}^{3+}$ を含む中性の水溶液に硫化水素を通じると、硫化水素によって  $\text{Fe}^{3+}$  が還元され  $\text{Fe}^{2+}$  となり、 $\text{FeS}$  の黒色の沈殿が生じる。

C. (誤)。 $\text{Fe}^{2+}$ を含む酸性の水溶液に硫化水素を通じても、 $\text{FeS}$  の沈殿は生じない。

D. (誤)。 $\text{Ag}^+$ を含む酸性の水溶液に硫化水素を通じると、 $\text{Ag}_2\text{S}$  の黒色の沈殿が生じる。

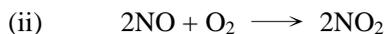
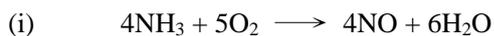
E. (誤)。 $\text{Cu}^{2+}$ を含む酸性の水溶液に硫化水素を通じると、 $\text{CuS}$  の黒色の沈殿が生じる。

注)  $\text{FeS}$  の溶解度積の値を考えると、弱酸性水溶液に  $\text{H}_2\text{S}$  を吹き込んでも沈殿が生じる可能性はあるが、具体的なデータがないので定性的に考えた。

問 5 白銅は銅  $\text{Cu}$  とニッケル  $\text{Ni}$  を、洋銀は銅  $\text{Cu}$  とニッケル  $\text{Ni}$  と亜鉛  $\text{Zn}$  を主成分とした合金である。一方、ジュラルミンは  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$  の、青銅は  $\text{Cu}$  と  $\text{Sn}$  を主成分とする合金である。

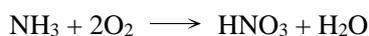
2

問 1 オストワルト法における各段階の反応式は以下の通り。



問 2 硝酸の工業的製法をオストワルト法という。特定の金属と濃硝酸との反応では、金属表面に緻密な酸化被膜を生じ、内部が保護された状態の不動態となる。

問 3 (1)  $\{ (i) + (ii) \times 3 + (iii) \times 2 \} \times \frac{1}{2}$  でまとめの式をつくると、



この反応に必要な酸素の体積は標準状態で、

$$\frac{100 \times 10^3 \times 1.25 \times \frac{40}{100}}{63} \times 2 \times 22.4 = 3.55 \times 10^4 \rightarrow 3.6 \times 10^4 [\text{L}]$$

問 4 金属(ア)は塩酸とは反応しないが希硝酸には反応するので、選択肢の中から Cu と決まる。金属(イ)は希硝酸とは反応するが濃硝酸とは反応せず不動態となるので、Fe, Al のいずれかと決まる。金属(ウ)は濃硝酸とは反応しないが王水には溶けるので Pt, Au のいずれかと決まる。これを満たす選択肢は H である。

問 5 気体 A は一酸化窒素 NO である。一酸化窒素は無色の気体で、大気汚染物質の一つである。

(b) (誤)。水に溶けにくく水上置換で捕集する。

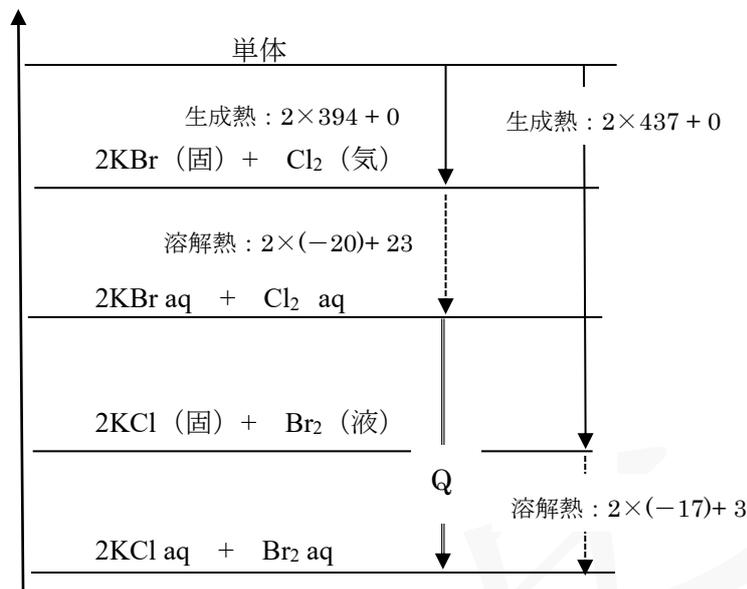
(e) (誤)。 $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$  が起こる。この反応はアンモニアの実験室的製法である。

3

問1 臭化カリウム水溶液に塩素水を加えて起こる反応の熱化学方程式は、



各物質の生成熱および溶解熱を用いてエネルギー図を記すと、



$$Q = 2 \times (437 - 17) + 3 - \{2 \times (394 - 20) + 23\} = 72 \text{ [kJ]}$$

問2 KCl(固)の格子エネルギーは  $Q_{\text{KCl}}$  は、

$$\begin{aligned} Q_{\text{KCl}} &= (\text{KCl(固)の生成熱}) + (\text{K(固)の昇華熱}) + \frac{1}{2} (\text{Cl-Cl 結合エネルギー}) \\ &\quad + (\text{K(原子)のイオン化エネルギー}) - (\text{Cl(原子)の電子親和力}) \\ &= 437 + 89 + \frac{1}{2} \times 239 + 419 - 349 \quad \dots\dots\dots \textcircled{1} \end{aligned}$$

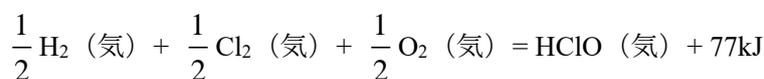
同様に KBr(固)の格子エネルギーは  $Q_{\text{KBr}}$  は、単体の  $\text{Br}_2$ (液)の蒸発熱に気を付けて

$$\begin{aligned} Q_{\text{KBr}} &= (\text{KBr(固)の生成熱}) + (\text{K(固)の昇華熱}) + \frac{1}{2} (\text{Br}_2 \text{(液)の蒸発熱}) + \frac{1}{2} (\text{Br-Br 結合エネルギー}) \\ &\quad + (\text{K(原子)のイオン化エネルギー}) - (\text{Br(原子)の電子親和力}) \\ &= 394 + 89 + \frac{1}{2} \times 31 + \frac{1}{2} \times 190 + 419 - 325 \quad \dots\dots\dots \textcircled{2} \end{aligned}$$

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} \text{より, } Q_{\text{KCl}} - Q_{\text{KBr}} = \{437 + \frac{1}{2} \times 239 - 349\} - \{394 + \frac{1}{2} (31 + 190) - 325\} = 28 \text{ [kJ]}$$

問3 (1) 次亜塩素酸は塩素のオキソ酸で、 $-\text{O}-\text{H}$ の結合をもち、構造式は  $\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$  である。

(2)  $\text{HClO}$  (気) の生成熱の熱化学方程式は、



反応熱 = (生成物の結合エネルギーの総和) - (反応物の結合エネルギーの総和) より, HClO (気) の結合エネルギーの合計を  $x$  [kJ/mol] とすると,

$$77 = x - \frac{1}{2} \times (432 + 239 + 494)$$

$$x = 659.5 \rightarrow 660 \text{ [kJ/mol]}$$

(3) 塩素のオキソ酸は次の通り。

過塩素酸 HClO<sub>4</sub>

+7

塩素酸 HClO<sub>3</sub>

+5

亜塩素酸 HClO<sub>2</sub>

+3

次亜塩素酸 HClO

+1

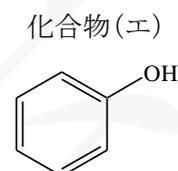
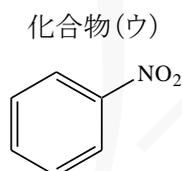
酸の強さは, 塩素原子の酸化数が大きいほど強酸で, HClO<sub>4</sub> > HClO<sub>3</sub> > HClO<sub>2</sub> > HClO である。

よって, 次亜塩素酸の塩素原子の酸化数は最低で, 最も酸性が弱い。

4

問1 まず、混合物のうち希塩酸により中和されるのはアニリンで、アニリン塩酸塩となり水層1へ移動し、これに水酸化ナトリウム水溶液を加えるとアニリンが遊離する(化合物(ア))。一方、有機層1にはニトロベンゼンとフェノール、サリチル酸が溶解する。

次に、この有機層1に水酸化ナトリウム水溶液を加えると、酸性物質のフェノールとサリチル酸は中和されて塩となり、それぞれ水層2にナトリウムフェノキシド、サリチル酸二ナトリウムとして水に溶解する。この水層3に二酸化炭素を吹き込むとフェノールのみ遊離し有機層3へ移る(化合物(エ))。一方、サリチル酸二ナトリウムは、フェノール性ヒドロキシ基のみ遊離するが、カルボキシ基はナトリウム塩のままなので、水層3に残存する。この水層3に希塩酸を加えるとサリチル酸が遊離する(化合物(イ))。そして、中性の化合物であるニトロベンゼンは中和反応せず有機層に残るため、有機層2に溶解する(化合物(ウ))。



この化合物(ア)を氷冷しながら、塩酸と亜硝酸ナトリウムと反応させると、ジアゾ化の反応が起こり塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液が生成する(化合物(オ))。この塩化ベンゼンジアゾニウムの水溶液を加温すると、加水分解反応が起こりフェノールが生成する。



問2 A. ベンゼンを濃硫酸と加熱させると、ベンゼンスルホン酸が生じる。

C. クロロベンゼンに水酸化ナトリウム水溶液を加え高温・高圧で反応させるとナトリウムフェノキシドが生成し、これを酸で中和するとフェノールが生じる。

D. トルエンに過マンガン酸カリウムを作用させると側鎖の酸化反応が起こり、安息香酸カリウムが生じる。これを酸で中和すると安息香酸が生じる。

E. アセトアニリドを水酸化ナトリウム水溶液とともに加熱すると、加水分解(けん化)反応が起こり、アニリンが生じる。

問3 (a) (誤)。フェノールは水にわずかに電離して弱酸性を示す。

(b) (正)。フェノールは水酸化ナトリウムと中和反応する。

(c) (正)。塩化鉄(III)水溶液を加えると紫色の呈色反応を起こす(フェノールの検出)。

(d) (誤)。フェノールは炭酸( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )よりも弱い酸のため、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えても反応しない。

(e) (誤)。さらし粉を酸化するのはアニリンの性質である。

(f) (誤)。フェノールを酸化してもアルデヒドは生じない。

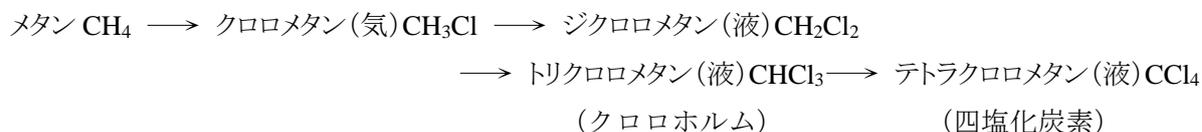
問4 トルエン  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$  を加えた混合物を問題文のフローチャートの手順で分離すると、ニトロベンゼン  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$  と同じ有機層2へと分離される。このトルエンとニトロベンゼンの混合物(カ)にスズと塩酸を作用させたのちに塩基性とする、ニトロベンゼンが還元されアニリン  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$  となる。これは化合物(ア)と一致するため、化合物(ア)(の塩)は水層1へ、トルエンは有機層2へ分離される。

5

問 1 A. (誤)。この反応は置換反応である。

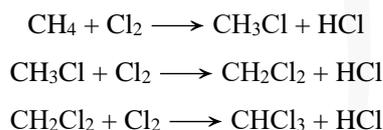
B. (正)。この反応は、塩素に紫外線が当たることで遊離する塩素原子ラジカル(不対電子をもつ原子)がメタンに攻撃することで起こる反応である。

C. (誤)。この反応はメタンのすべての水素原子が塩素原子に置換されるまで連鎖的に起こり、次のように変化する。



少なくともジクロロメタンやトリクロロメタンは液体である

D. (誤)。次のように反応が進行する。



メタン 1mol からクロロホルム 1mol 生成するまでに、塩化水素は少なくとも 3mol 生成する。

問 2 ヨードホルム反応は炭素数の一つ少ないカルボン酸の塩とヨードホルムが生成する反応なので、アセトン  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  の場合は酢酸塩  $\text{CH}_3\text{COONa}$  とヨードホルム、 $\text{CHI}_3$  が生じる。

問 3 標準状態で 1.00mL のエチレン  $\text{C}_2\text{H}_4$  と臭素  $\text{Br}_2$  が反応して生じる物質  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  (分子量 187.8) の質量は、

$$\frac{1.00 \times 10^{-3}}{22.4} \times 187.8 = 8.38 \times 10^{-3} [\text{g}] \rightarrow 8.4 [\text{mg}]$$

問 4 C. (誤)。ベンゼンに鉄粉を加えて臭素を反応させると、置換反応が起こりブロモベンゼンが生じる。

問 5 E. (誤)。塩化ビニルが付加重合してできたポリ塩化ビニルは、加熱により軟化する熱可塑性樹脂である。

以上。

お問い合わせは ☎ 0120-302-872

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