



2024年度 東海大学(2日目)

【講評】

昨年度と同様、大問5題構成。大問1~3は理論・無機分野から、大問4、5は有機分野からの出題である。①の分子の形状や結合角については、教科書の「参考」や「発展」といった部分に記載されている内容であるが、設問にも説明があるので難しくない。②は平易な内容である。満点を取りたい。③もモール法の誤差の計算などまでは踏み込んでおらず、標準的である。④の問2については、NaOHとNH₃のどちらを選ぶかで悩むところだが、フェノール性ヒドロキシ基の存在を考慮しNaOHを選択肢から外した。また、問5の配向性については、教科書「発展」レベルの内容であるが、ノーヒントでの出題なのでやや難しい。⑤は特筆すべき内容は無く、平易である。

全体として複雑な設定の計算問題などはほとんど無い。一方で、知識については教科書「発展」レベルまで要求される問題である。一次通過のボーダーは70~75%と思われる。

【解答】

①

問1 C 問2 (1) E (2) C 問3 F 問4 D

②

問1 $2\text{KI} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{O}_2 + 2\text{KOH}$

問2 (1) C (2) A 問3 E

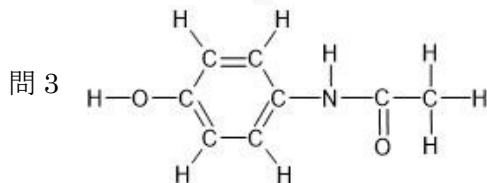
問4 (ア) 次亜塩素酸 HClO (イ) 過塩素酸 HClO_4

③

問1 D 問2 Ag_2O 問3 C 問4 E 問5 C

④

問1 E 問2 D



問4 C 問5 C

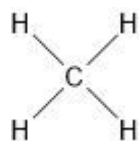
⑤

問1 B 問2 スルホ 問3 B 問4 E 問5 C

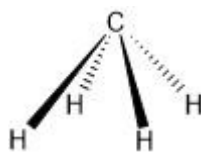
【 解 説 】

1

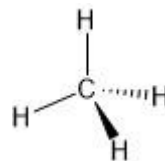
問 1 メタンの正方形，正四角錐，正四面体の構造は以下ようになる。



正方形



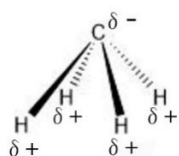
正四角錐



正四面体

	正方形	正四角錐	正四面体
(ア) 極性	無	有	無
(イ) CH ₃ Cl の異性体	無	無	無
(ウ) CH ₂ Cl ₂ の異性体	有	有	無

(ア) 正四角錐の場合のみ下図のように極性をもつ。

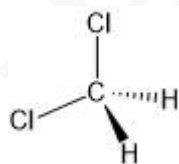


(イ) いずれの構造も各 H 原子は等価なので，どの H 原子を Cl 原子に置き換えても異性体は生じない。

(ウ) ジクロロメタンの場合，正方形，正四角錐の構造については，それぞれ以下のように 2 通りずつ立体異性体をもつ。



一方，正四面体の構造の場合は，1 通りの構造しかもたない。



問 2

(1) H 原子間距離 d は正方形の対角線，C-H 結合の長さの 2 倍 $2r$ は立方体の対角線なので，

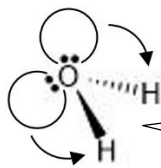
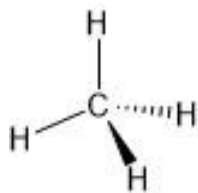
$$d : 2r = \sqrt{2} : \sqrt{3}$$

$$d = \frac{2\sqrt{6}}{3} r$$

(2) $\angle \text{HCH} = 109.5^\circ$ である。

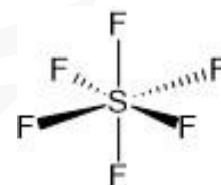
※ $\angle \text{HCH} = 90^\circ$ のとき $d = \sqrt{2}r$ ， $\angle \text{HCH} = 120^\circ$ のとき $d = \sqrt{3}r$ なので，(1)の結果から，導くこともできるが，できればメタンの $\angle \text{HCH} = 109.5^\circ$ は覚えておきたい。

問3 設問にあるように、非共有電子対の方が共有電子対よりも空間的に大きな部分を占めるため、電子対間の反発が強くなる。 H_2O の場合、下図のようにO原子のもつ非共有電子対によって、O-H結合の共有電子対が押し込まれるので、 $\angle\text{HOH}$ は $\angle\text{HCH}$ よりも小さくなる。 $\angle\text{HNH}$ の大きさはこれらの中間である。



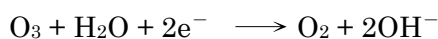
非共有電子対に押しつけられることで
 $\angle\text{HOH}$ は小さくなる。

問4 S原子から6方向にS-F結合が伸び、これらの共有電子対が反発するため、 SF_6 分子は右図のような正八面体構造をとる。



2

問1 オゾンは酸化剤、ヨウ化物イオンは還元剤として、それぞれ次のように反応する。



これらの式から e^- を消去し、 2K^+ を補えばよい。この反応により生じた I_2 分子がデンプンと反応することで、青紫色に変わる。(ヨウ素デンプン反応)

問2

(1) 酸性酸化物とは、非金属元素の酸化物のうち、水と反応して酸(オキシ酸)となるものや、塩基と反応して塩を生じるものである。 SO_2 は水と反応して H_2SO_3 (亜硫酸)を生じるが、 CO 、 NO は水に溶けにくく、塩基とも反応しないため、酸性酸化物に分類されない。

(2)

(ア) 正文。例 $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

(イ) 誤文。 MgO は水に難溶である。

(ウ) 誤文。 ZnO は酸とも塩基とも反応して塩を生じるため、両性酸化物に分類される。

問3

A 誤文。 SO_2 の漂白作用は還元性によるものである。

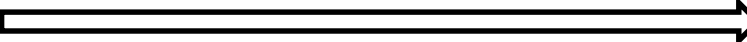
B 誤文。 CO_2 は還元性をもたない。還元剤として金属の精錬に用いられるのは CO である。

C 誤文。 CaO は生石灰と呼ばれる。塩基性乾燥剤として用いられる。

D 誤文。酸化銅(II) CuO を 1000°C 以上に加熱すると、酸化銅(I) Cu_2O が生じる。なお、 CuO は黒色、 Cu_2O は赤色である。 $4\text{CuO} \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$

E 正文。マンガン乾電池は負極に Zn 、正極に MnO_2 が用いられている。

問4 同じ元素のオキソ酸では、O原子の多いものほど酸性が強くなる。

構造	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$	$\text{H}-\text{O}-\text{Cl}\rightarrow\text{O}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl}\rightarrow\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{H}-\text{O}-\text{Cl}\rightarrow\text{O} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array}$
名称	次亜塩素酸	亜塩素酸	塩素酸	過塩素酸
酸性	弱い  強い			

※ O原子の数が同じオキソ酸では、中心の非金属元素の電気陰性度が大きいものほど酸性が強い。

(例) 弱い $\text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$ 強い

3

問1 K_2CrO_4 は黄色、 AgCl は白色、 Ag_2CrO_4 は赤褐色である。

※ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ …橙赤色、 BaCrO_4 …黄色、 PbCrO_4 …黄色 あたりも覚えておきたい。

問2 Ag^+ は塩基性水溶液中で、 OH^- と反応し、 Ag_2O の褐色沈殿を生じる。



問3 水 1.0Lに溶ける AgCl の物質量を x mol とすると、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$ より、

$$\begin{aligned} x^2 &= K_{sp} \\ x &= \sqrt{1.8 \times 10^{-5}} \end{aligned}$$

一方、0.010 mol/Lの Cl^- を含む水 1.0Lに溶ける AgCl の物質量を y mol とすると、

$$y(0.010 + y) = K_{sp}$$

ここで、 $0.010 + y \approx 0.010$ と近似すると※

$$\begin{aligned} 0.010y &= 1.8 \times 10^{-10} \\ y &= 1.8 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

したがって、

$$\frac{x}{y} = \frac{\sqrt{1.8 \times 10^{-5}}}{1.8 \times 10^{-8}} = 7.44 \times 10^2$$

※ Cl^- を含む水に溶ける AgCl の物質量 y は、水に溶ける AgCl の物質量 x に比べて小さいので、

$$y < x = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}}$$

したがって、 $0.010 + y \approx 0.010$ と近似できる。

問4 滴定の終点で Ag_2CrO_4 が沈殿し始めるには、終点で次の式が成り立てばよい。

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{Cl}^-] \\ [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= 1.8 \times 10^{-10} \\ [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] &= 3.6 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

これを解いて、

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-2}$$

これよりも大きな濃度の CrO_4^{2-} を加えておけば、 AgCl がほぼ完全に沈殿したときに Ag_2CrO_4 の赤橙色沈殿が生じ始めるので、滴定の終点分かる。

問5 終点では、溶液中の Cl^- および滴下した Ag^+ は、ほぼ完全に AgCl として沈殿している。したがって、「溶液中の Cl^- の物質質量」 = 「滴下した Ag^+ の物質質量」とみてよい。溶液中の Cl^- のモル濃度を $c \text{ mol/L}$ とすると、

$$c \text{ mol/L} \times 10.0 \text{ mL} = 0.100 \text{ mol/L} \times 9.00 \text{ mL}$$

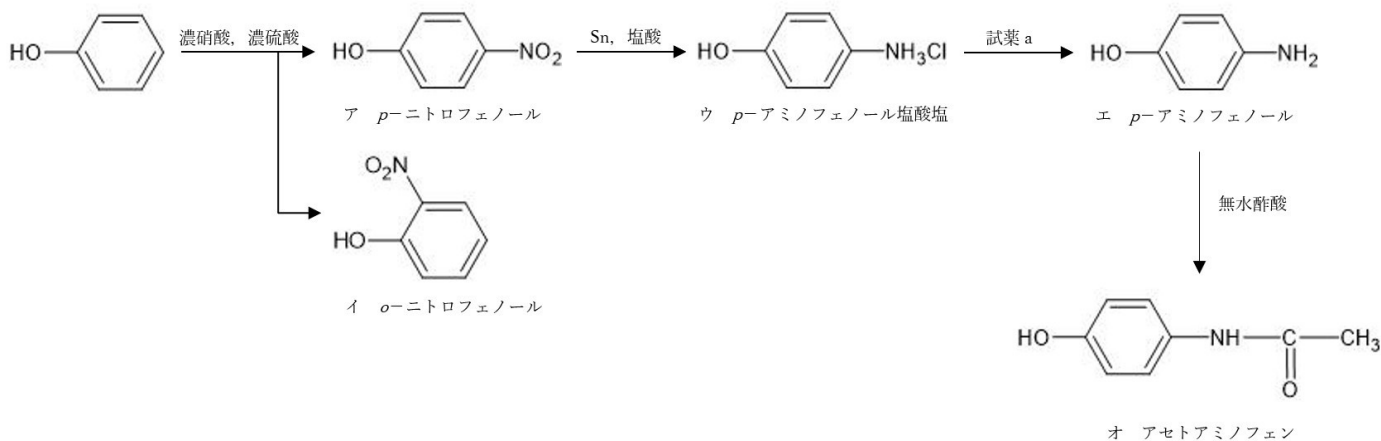
$$c = 9.00 \times 10^{-2}$$

4

問1

- A 正文。フェノールを生じる反応はクメン法の外に、ベンゼンスルホン酸やクロロベンゼンを NaOH と反応させて酸で遊離する方法や、塩化ベンゼンジアゾニウム水溶液を加熱する方法がある。
- B 正文。フェノールの融点は 40.5°C であり、室温では固体である。皮膚を侵すので、取り扱いに注意する。
- C 正文。電離により生じた、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$ が Fe^{3+} に配位結合することで、鉄フェノール錯体を作ることによって紫色に呈色する。
- D 正文。フェノールはベンゼンよりも置換反応が起こりやすく、臭素水を加えると、ただちに 2,4,6-トリブロモフェノールの白色沈殿を生じる。
- E 誤文。「ナトリウムフェノキシドに高温・高圧下で二酸化炭素を反応させると、サリチル酸ナトリウムが生じる」が正しい。サリチル酸ナトリウムに希酸を加えるとサリチル酸が遊離する。
- F 正文。酸触媒存在下ではノボラック、塩基触媒存在下ではレゾールという中間生成物を経て、熱硬化性のフェノール樹脂となる。

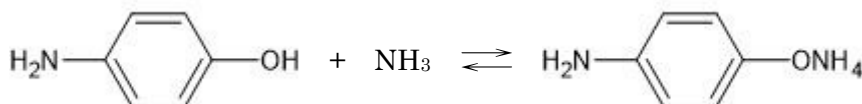
問2 この反応の合成経路は下図のとおりである。



試薬 a によって *p*-アミノフェノールのアミノ基を遊離するには、芳香族アミンよりも強い塩基である NH_3 , NaOH が考えられる。 NaOH を用いた場合、フェノール性ヒドロキシ基が中和されてナトリウム塩が生じてしまうため、「化合物エが遊離した。」という本文と合致しない。したがって、 NH_3 が適当であると考えられる。

※ 芳香族アミンの塩基性がアンモニアよりも弱い点は、教科書記載事項なのでおさえておきたい。

※ *p*-アミノフェノールとアンモニアの反応(下式)の平衡は、やや左辺寄りである。



問3 アセトアミノフェンは解熱鎮痛剤として現在も利用されている。なお、ヒドロキシ基ではなくアミノ基がアセチル化されていることは、塩化鉄(III)水溶液で呈色すること、さらし粉水溶液で呈色しないことを確認すればよい。

問4 初めのフェノールの物質量は、 $\frac{12.2\text{g}}{94.0\text{g/mol}} = 0.129\text{mol}$

生じた化合物オの物質量は、 $\frac{7.8\text{g}}{151.0\text{g/mol}} = 0.0516\text{mol}$

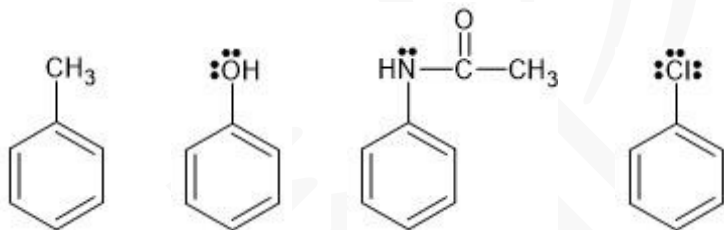
したがって、収率は、 $\frac{0.0516\text{mol}}{0.129\text{mol}} \times 100 = 40.0\%$

問5 フェノールはヒドロキシ基に対してオルト位とパラ位に対する置換反応が優先的に起こる。このような性質をオルト・パラ配向性といい、このため、生成物がオルト二置換体とパラ二置換体の2種類になる。一方、メタ位への置換反応が優先される性質をメタ配向性という。この場合は、生成物はメタ二置換体の1種類である。選択枝の化合物を分類すると以下ようになる。

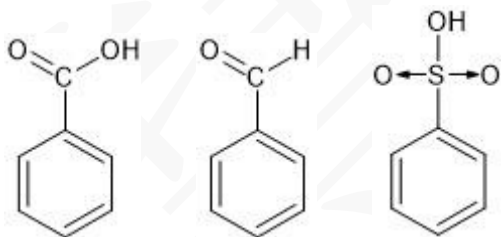
オルト・パラ配向性……アセトアニリド、クロロベンゼン、トルエン

メタ配向性……安息香酸、ベンズアルデヒド、ベンゼンスルホン酸

オルト・パラ配向性 → 炭化水素基 および ベンゼン環に結合している原子が非共有電子対をもつ基

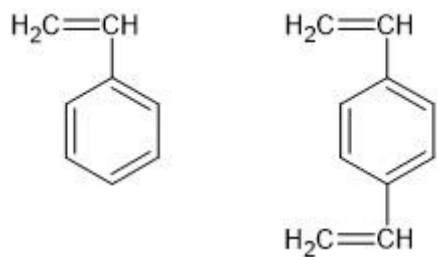


メタ配向性 → ベンゼン環に結合している原子が非共有電子対をもたない基



5

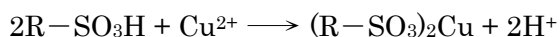
問 1～3 スチレンと *p*-ジビニルベンゼンの構造を以下に示す。



2種類以上のモノマーを付加重合させることを共重合という。これらの共重合体のスチレンのベンゼン環にスルホ基やカルボキシ基など H^+ を放出する官能基を導入すると、陽イオン交換樹脂になる。

一方、 $-N^+(CH_3)_3OH^-$ などのアルキルアンモニウム基を導入すると、陰イオン交換樹脂になる。

問 4 加えた Cu^{2+} の物質量は、 $0.10\text{mol/L} \times 10\text{mL} = 1.0 \times 10^{-3}\text{mol}$



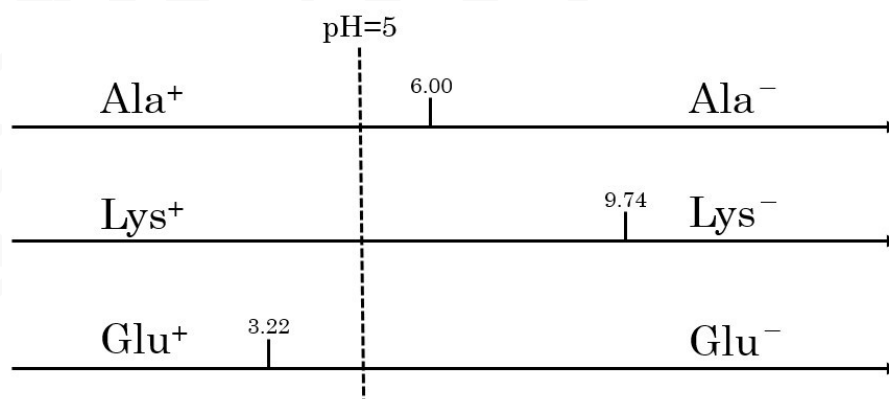
より、流出液中の H^+ の物質量は、 $2.0 \times 10^{-3}\text{mol}$

これを中和するのに必要な 0.050mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の体積を $v\text{mL}$ とすると

$$0.050\text{mol/L} \times v\text{mL} = 2.0 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$v = 40.0$$

問 5 アミノ酸は、等電点よりも酸性溶液中では陽イオン、等電点よりも塩基性溶液中では陰イオンの割合が多くなる。したがって、 $\text{pH} 5$ の溶液中では、アラニンとリシンは陽イオン、グルタミン酸は陰イオンの状態である。



陰イオン化されているアミノ酸が陰イオン交換樹脂に吸着されるので、グルタミン酸は流出液からほとんど検出されない。

お問い合わせは ☎ 0120-302-872

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