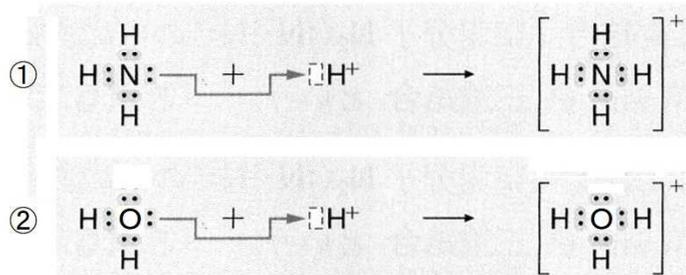


第1問

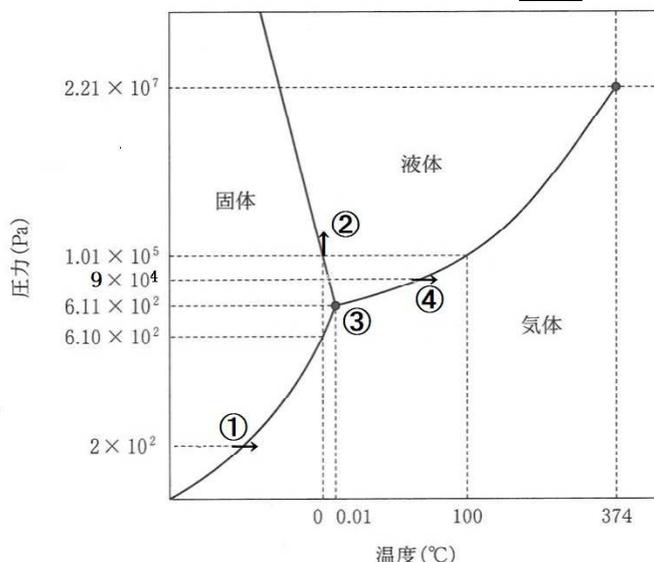
問1 配位結合とは、非共有電子対が一方の原子から他方の原子やイオンに提供され、それを両原子で共有してできる結合です。①…アンモニア分子中の非共有電子対が水素イオンの空軌道に提供されてN-H結合をつくります。②…水分子中の非共有電子対2つのうち1つが水素イオンの空軌道に提供されてO-H結合をつくります。③…アンモニア分子2つが銀イオンに配位して錯イオンであるジアンミン銀(I)イオンをつくります。④…ギ酸HCOOHが $\text{HCOOH} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$ と電離してできたもので、配位結合はありません。1の正解は④。



問2 メタン分子量16より16gは1molです。液体での体積は $16 \text{ g} / 0.42 \text{ g/cm}^3 \doteq 38 \text{ cm}^3 = 3.8 \times 10^{-3} \text{ L}$ 。すべて気体にしたときの体積は圧力 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、273 Kであれば22.4Lなので、同圧で300 Kのときは $22.4 \text{ L} \times 300 / 273 \doteq 24.6 \text{ L}$ 。よって体積は $24.6 \text{ L} / 3.8 \times 10^{-3} \text{ L} = 6.47 \times 10^2$ [倍] となります。2の正解は①。

問3 ろ紙を通過できるのは水に溶解しているグルコースと分子コロイドになっているトリプシンです。またセロハン膜はコロイド粒子に対して半透膜のはたらきをするのでトリプシンは通過できません。3の正解は④。

問4 a すべて図1で判断できます。①…圧力 $2 \times 10^2 \text{ Pa}$ では 0°C より低い温度で固体から気体に変化(昇華)します。正しい。②… 0°C のもとで $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ からさらに圧力を加えると、固体から液体に変化(融解)します。正しい。③…水の三重点の定義通りです。正しい。④…圧力 $9 \times 10^4 \text{ Pa}$ では 100°C より低い温度で液体から気体に変化(沸騰)します。誤り。気圧が1気圧より低い高山では水が 100°C より低い温度で沸騰し、ごはんが上手く炊けないことはよく知られています。4の正解は④。



- b すべて図2で判断できます。①…0℃での氷の密度は同温での水の密度より小さいので、同質量での体積は氷のほうが大きくなります。誤り。0℃で水が氷になる（凝固する）と体積が増加することはよく知られています。②…氷の密度は0℃で最低です。誤り。③…12℃での水の密度は0.9995 g/cm³，-4℃での過冷却水の密度は0.9994 g/cm³と読めます。正しい。④…水の密度が4℃で最大で、4℃の水の表面を冷却すると密度が小さくなり、そのまま上位に浮かびます。誤り。5の正解は③。
- c 水の分子量は18ですから54gは3 molです。氷の融解熱6.0 kJ/molより、6.0 kJの熱を加えると氷1 molが融解し、2 mol（質量36 g）が氷として残ります。0℃での氷の密度0.917 g/cm³より、体積は36 g / 0.917 g/cm³ ≒ 39.2 cm³。6の正解は⑤。

第2問

問1 吸熱反応ですから、NH₄NO₃(固) + aq というエネルギーの小さい状態から、外部から熱エネルギーを得て、NH₄NO₃ aq というエネルギーの大きい状態に移ります。7の正解は①。

問2
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

ルシャトリエの原理「化学反応が平衡状態にあるとき、外部から平衡を支配する条件（温度、圧力、濃度）を変えると、その影響を緩和する方向へ平衡が移動し、新しい平衡状態になる」によって考えます。①…容器内の温度を下げると温度が上がる（発熱反応の）方向へ平衡が移動します。(1)は吸熱反応なので平衡は左で移動し、COの物質量は減少します。②…気体分子の総数が変化する反応であれば、容器内の圧力を上げると気体分子の総数が減少する方向へ平衡が移動しますが、(1)の反応では分子数が変化しないので平衡は移動しません。③…H₂を加えるとH₂の濃度が減少する方向、つまり右へ平衡が移動します。④…Arは(1)の気体分子のいずれとも反応しないので、Arを加えるとその分だけ全体の体積が増加しますが、圧力は変わらないので②と同様に平衡は移動しません。8の正解は③。

問3 アルカリマンガン乾電池
$$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}(\text{OH}) + \text{Zn}(\text{OH})_2 \quad (2)$$

左辺の式量の合計 275,

負極の反応 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$,

正極の反応 $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{OH}^-$

∴反応物 275 g で電子 2 mol が、よって反応物 137.5 g で電子 1 mol が移動。

空気亜鉛電池
$$\text{O}_2 + 2\text{Zn} \longrightarrow 2\text{ZnO} \quad (3)$$

左辺の式量の合計 162,

負極の反応 $2\text{Zn} \longrightarrow 2\text{Zn}^{2+} + 4\text{e}^-$,

正極の反応 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{O}^{2-}$

∴反応物 162 g で電子 4 mol が、よって反応物 40.5 g で電子 1 mol が移動。

リチウム電池
$$\text{Li} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{LiMnO}_2 \quad (4)$$

左辺の式量の合計 94,

負極の反応 $\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$,

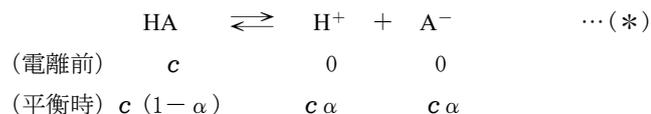
正極の反応 $\text{MnO}_2 + \text{e}^- + \text{Li}^+ \longrightarrow \text{LiMnO}_2$

(正極活物質のMnO₂は多孔質で、負極から流れこむe⁻によって、その細孔中にLi⁺を取りこみます)

∴反応物 94 g で電子 1 mol が移動。

したがって、反応物の総量が1 kgであるとき、電子1 molあたりの反応物の質量が少ないものほど流れる電気量が多くなります。9の正解は④。

問4 a 弱酸 HA の水溶液のモル濃度を c [mol/L], 電離度を α とすると, 電離平衡の状態でのモル濃度の関係は次のようになります:



電離定数 K_a は次式で表されます:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \doteq c\alpha^2 \quad (\because \alpha \ll 1)$$

よって $\alpha = \sqrt{K_a/c}$ 。水溶液の温度は変化しないため電離定数 K_a は一定ですから, α は $\sqrt{1/c}$ に比例し, たとえば c が c_0 から $4c_0$ に変化すると α_0 は $\alpha_0/2$ に変化します。10 の正解は④。

b NaOH 水溶液の滴下量が 2.5 mL のとき, $[\text{H}^+] = 8.1 \times 10^{-5}$ mol/L, また図 1 より $[\text{HA}] = 0.06$ mol/L, $[\text{A}^-] = 0.02$ mol/L であるから, 電離定数 K_a は

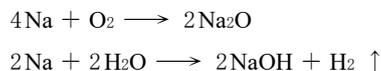
$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{0.02 \text{ mol/L} \times 8.1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}{0.06 \text{ mol/L}} \\ &= 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

となります。11 の正解は②。

c ①… NaOH は水溶液中で $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ と電離しています。NaOH 水溶液滴下前の H^+ と A^- の個数をともに n , 滴下した NaOH 水溶液中の Na^+ と OH^- の個数をともに N とすると, 中和により H^+ と OH^- が n 個ずつ減少します。陽イオンの総数は Na^+ の個数 $= N$, 陰イオンの総数は A^- の個数 $+ \text{OH}^-$ の個数 $= n + (N - n) = N$ となり, 等しくなります。正しい。②…水のイオン積 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ は温度が変わらなければ常に一定になります。このことは, 純粋や中性の水溶液だけでなく, 水の電離が妨げられないような希薄な酸や塩基そのたの塩類水溶液中でもよく成立します。正しい。③… NaOH 水溶液の滴下量が 10 mL 未満の範囲では中和が進行し, 滴下にもなって $[\text{H}^+]$ が減少します。すると (*) の平衡は右へ移動し, $[\text{A}^-]$ が増加します。正しい。④… NaOH 水溶液の滴下量が 10 mL より多い範囲では中和が起こりません。図 1 で $[\text{A}^-]$ が減少しているのは, イオン数は変化しませんが NaOH 水溶液の滴下により水溶液の体積が増加していくためです。誤り。12 の正解は④。

第3問

問1 ①… Na は次のように酸素や水と速やかに/激しく反応します:



またアルコールとも反応してナトリウムアルコキシドと水素を発生します:



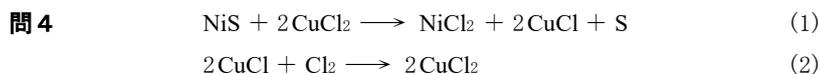
よってエタノール中には保存できません。石油, 流動パラフィン, ベンゼンなどの中に保存します。K も同様です。②…正しい。多量の水で洗った後はうす酢酸水溶液 (酸に触れた場合は炭酸水素ナトリウム水溶液) を付け, その後さらに水洗いします。

③…濃硫酸に水を注ぐと, 加えた水は密度の大きい濃硫酸の表面に浮かんだ状態になり, 多量の溶解熱により水が急激に沸騰し, その勢いで濃硫酸を周囲に飛散させるので非常に危険です。誤り。正しくは, 水を張った水槽にビーカーを入れ, ビーカーに入れた多量の水に濃硫酸を少しずつ注ぎます (溶解熱が吸収されるように)。④…正しい。⑤…正しい。13, 14 の正解は①と③。

問2 ①…正しい。原子番号が大きいものほど分子量が大きく、分子間力が強くはたらくため。②…正しい。酸化力の強い F_2 が水と激しく反応するほかは、無極性分子であるハロゲンの単体は常温では水に溶けにくく、その程度も分子量が大きいほど強い。

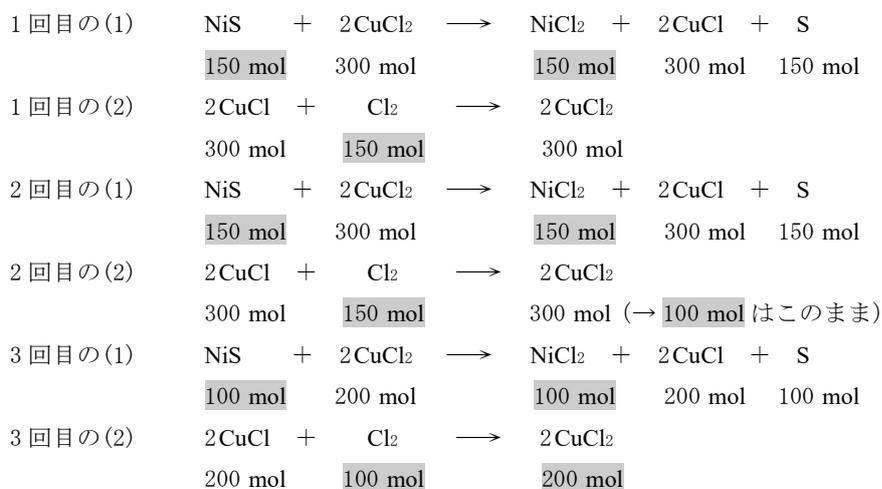
③… AgF を除くハロゲン化銀 $AgCl$, $AgBr$, AgI は水に溶けにくい。 $Ag-F$ 間は電気陰性度の差が大ききイオン結合性が大きく、かつ1価の陽イオンと陰イオンのイオン結合なのでクーロン力も大きくないので水によく溶けます。一方、 $Ag-Cl$ 間、 $Ag-Br$ 間、 $Ag-I$ 間はこの順に電気陰性度の差が小さくなり、イオン結合性が小さく、共有結合性が大きくなるので、水に溶けにくくなります。周期表のより下方にある At と Ag との結合ではさらにこの傾向が強いと考えられます。正しい。④… F , Cl , Br , I はこの順に原子半径が小さく、核の正電荷が最外殻に強くはたらくため、他から電子を取りこむ力が強くなり、したがって酸化力が強い。同様に Br は At よりも酸化力が強く、 $Br + e^- \rightarrow Br^-$, $At^- \rightarrow At + e^-$ という反応が起こると考えられます。15の正解は④。

問3 ステンレス鋼は Fe に Cr , Ni を混ぜてつくる合金です。 Fe よりも不動態になりやすい Cr や Ni の添加により鋼の表面に緻密な酸化皮膜が形成されやすく、さびにくくなります。次に、トタンは鉄板に Zn をめっきしたものです。 Fe をイオン化傾向のより大きい Zn で覆うことで、表面につく水（空気中の CO_2 が溶けて炭酸水になっている）には Zn がイオン化して溶け出し、 Fe には Zn から電子が供給されるので溶けにくくなります。なお、ブリキは Fe に Sn をめっきしたもので、 Fe をよりイオン化傾向の小さい Sn で覆うことで Fe を守るものですが、いったん傷が付くと Fe のほうが腐食されていくこととなります。16の正解は③、17の正解は④。



a (1)の反応において Ni の酸化数は+2のまま、 S の酸化数は-2から0に増加、 Cu の酸化数は+2から+1に減少するので、 S から Cu に電子が渡されています。 S が酸化され、 Cu が還元されており、 Ni は変化しません。18の正解は③。

b $CuCl_2 = 135$, $NiS = 91$ より、 $CuCl_2$ 40.5kg は $40.5 \times 10^3 \text{ g} / 135 \text{ g/mol} = 300 \text{ mol}$, NiS 36.4 kg は $36.4 \times 10^3 \text{ g} / 91 \text{ g/mol} = 400 \text{ mol}$ 。(1)の反応では NiS と $CuCl_2$ は1:2の物質比で反応し、 $CuCl_2$ は300molしかないので NiS を一度に反応させられる限度は150 mol です。したがって次のように分けて反応させると考えます。



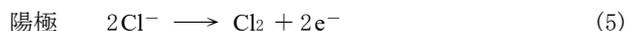
以上で、 NiS 400 mol は $NiCl_2$ 400 mol となり、 $CuCl_2$ 300 mol は $CuCl_2$ 300 mol に戻され、 Cl_2 は合計 400 mol 使われています。19の正解は⑤。

ところで、 $CuCl_2$ はすべて元の状態に戻されるということですから、結局、(1)と(2)

を合わせ、両辺から CuCl_2 と CuCl を消去して



としたものがこの反応の全体的な姿です。この式を見れば NiS と同量の Cl_2 が必要であることが一目瞭然でした。



陽極で Cl^- から吸収された電子が陰極に移動し、 Ni^{2+} と H^+ に供給されます (H^+ は CuCl_2 水溶液を塩酸で酸性にしたために存在しています) から、

Cl^- が放出した電子の物質質量

$$= \text{Ni}^{2+} \text{ が受け取った電子の物質質量} + \text{H}^+ \text{ が受けとった電子の物質質量}$$

という関係が成り立ちます。Ni の物質質量 = w/M , H_2 の物質質量 = PV_{H_2}/RT , Cl_2 の物質質量 = PV_{Cl_2}/RT ですから、授受される電子の物質質量の関係は

$$(PV_{\text{Cl}_2}/RT) \times 2 = (w/M) \times 2 + 2(PV_{\text{H}_2}/RT) \times 2$$

よって $w = MP(V_{\text{Cl}_2} - V_{\text{H}_2})/RT$ 。20 の正解は②。

第4問

問1 エチレン (エテン) の酸化によるアセトアルデヒドの工業的製法です。

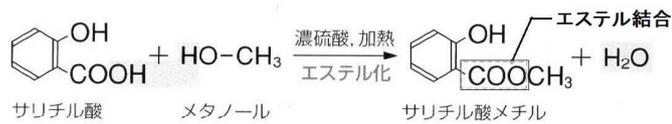


化合物 A の分子式は $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ であるはずで、これと原子数が合うものは③の $\text{CH}_3\text{-CHO}$ だけです。21 の正解は③。

問2 ①…デンプン粒はアミロースとアミロペクチンから成り、水にやや溶けやすいのはアミロースで、アミロペクチンは熱水にもほとんど溶けません。誤り。②, ③, ④は正しい。22 の正解は①。

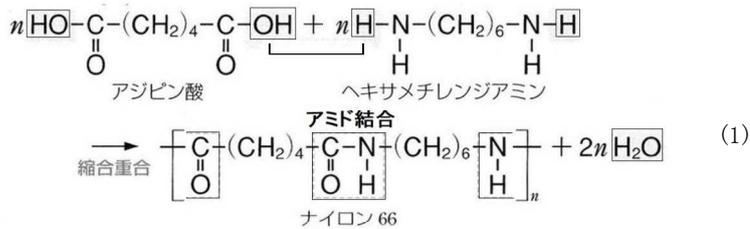
問3 ア…ニンヒドリンはアミノ基 $-\text{NH}_2$ と反応して紫色を呈するので、アミノ酸、タンパク質、各種のペプチドの検出に用いられます。イ…キサントプロテイン反応は、タンパク質やアミノ酸に含まれるベンゼン環が濃硝酸によりニトロ化することで黄色 (xantho) を呈する反応です。ウ…ビウレット反応は、連続する2個以上のペプチド結合が硫酸銅(II)の Cu^{2+} と錯体をつくることにより赤紫色を呈するものです。図1のトリペプチドにはアミノ基 $-\text{NH}_2$, ベンゼン環, 連続する2個のペプチド結合があるので、ア, イ, ウすべての反応が見られると考えられます。23 の正解は⑦。

問4 a ①…グリコシド結合は、グルコースのヘミアセタール構造 (C1 原子にヒドロキシ基 $-\text{OH}$ とエーテル結合 $-\text{O}-$ を1個ずつ含む構造) と別の分子のヒドロキシ基との間で脱水縮合してできた $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の構造です。希酸 (H^+ が触媒) と加熱すると加水分解されます。正しい。②…銀鏡反応は、アンモニア性硝酸銀溶液にアルデヒドなどの還元性物質を加えて温めるとジアンミン酸銀(I)イオン $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ が還元されて銀 Ag が析出するものです。ヘミアセタール構造があれば開環して還元性を示しますが、サリシンではこの構造はグリコシド結合に変わっており、他にも還元性の部分はないので、銀鏡反応は起こりません。誤り。③…コルベ・シュミットの反応と呼ばれるサリチル酸の製法です。正しい。④…サリチル酸にメタノールと少量の濃硫酸を加えて加熱するとカルボキシル基 $-\text{COOH}$ がエステル化されてサリチル酸メチルが生成します。

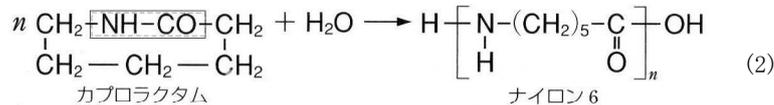


これは消炎鎮痛剤として外用塗布薬に用いられます。正しい。24 の正解は②。

- b アミド結合 $-\text{CO}-\text{NH}-$ は、たとえばナイロン 66 が生成するときに、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの混合物を加熱するとそれぞれのカルボキシル基 $-\text{COOH}$ とアミノ基 $-\text{NH}_2$ から水分子がとれて生じます。

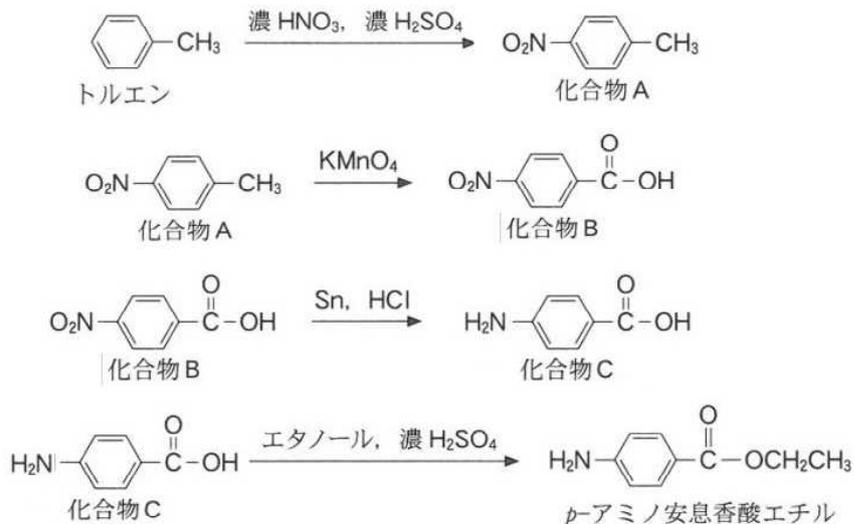


また、ナイロン 6 が生成するときに、環の構造をもったアミドであるカプロラクタムに少量の水を加えて加熱すると環のアミド結合の部分が開いて重合します。



選択肢①～⑤のような分子の中で(1)と同様の反応が起こり、 β -ラクタム環ができるとうると、炭素鎖の両端のアミノ基とヒドロキシ基 $-\text{OH}$ から水分子がとれるのだと考えられ、 β -ラクタム環では炭素数が 3 なので②が適当です。25 の正解は②。

- c まずトルエンに濃 HNO_3 と濃 H_2SO_4 の混合物を加えると、ベンゼン環の H 原子がニトロ基 $-\text{NO}_2$ で置換されます。最終の生成物の様子から、ニトロ基で置換されるのはメチル基 $-\text{CH}_3$ に対して *p*-位であると考えられます。化合物 A は選択肢④。次に化合物 A に KMnO_4 を作用させると、メチル基が酸化されてカルボキシル基 $-\text{COOH}$ に変わります。化合物 B は選択肢⑤。26 の正解は⑤。



なお、化合物 B に Sn と濃 HCl を作用させると、ニトロ基が還元されてアミノ基に変わります (化合物 C)。さらにエタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ と濃 H_2SO_4 を作用させると、カルボキシル基の $-\text{OH}$ とエタノールの $-\text{OH}$ から水分子がとれてエステル結合が生成します (*p*-安息香酸エチル)。

第5問

問1 A^+ の信号強度が10であることから、尿3.0 mL中のテストステロンの質量は図1より 5.0×10^{-9} g。したがって、尿90 mL中に含まれるテストステロンの質量は 5.0×10^{-9} g \times 90 mL / 3.0 mL = 1.5×10^{-7} g。 **27** の正解は④。

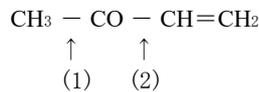
問2 金属試料X中に含まれるAgの物質量を x mol とします。Xを硝酸に溶かした溶液200 mL中の ^{107}Ag と ^{109}Ag の物質量の比1:1なので、物質量はいずれも $x/2$ mol、さらにこの溶液から100 mLを取り分けると $x/4$ mol ずつとなります。ここに ^{107}Ag を 5.00×10^{-3} mol 添加したとき ^{107}Ag と ^{109}Ag の物質量の比が3:1になったということなので、 $(x/4 + 5.00 \times 10^{-3}) \text{ mol} : x/4 \text{ mol} = 3:1$ という関係が成り立ちます。これを解いて、 $x = 1.00 \times 10^{-2}$ [mol]。 **28** の正解は③。

問3 a まずメタン CH_4 を「あるエネルギー」でイオン化した結果である表1を見ると、最も多いのは $^{12}\text{CH}_4$ 分子から電子1個が離れただけの(分子イオン) $^{12}\text{CH}_4^+$ で、同じ分子イオンである $^{13}\text{CH}_4^+$ はその1%に過ぎません。これは ^{12}C と ^{13}C の存在比を反映しているはずで、本問でのクロロメタン CH_3Cl ももっぱら $^{12}\text{CH}_4$ の置換体を考えれば良いこととなります。Clの同位体 ^{35}Cl と ^{37}Cl の存在比は3:1とされているので、クロロメタン $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ (相対質量50)と $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ (相対質量52)の存在比も3:1として良いでしょう。クロロメタンを同じエネルギーでイオン化した場合もメタンの場合と同様、電子1個が離れただけの $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}^+$ と $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}^+$ が最も多いに違いなく、その割合はやはり3:1だと考えられます。したがって、質量スペクトルとして最も適当と考えられるものは、相対質量50と52に大きなピークがあり、その高さがおよそ3:1となっている④となります。 **29** の正解は④。

しかしながら、表1では $^{12}\text{CH}_4$ 分子から電子1個とH原子1個が離れた $^{12}\text{CH}_3^+$ も $^{12}\text{CH}_4^+$ と同等に多く、クロロメタン $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$ と $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$ からそれぞれ電子1個とH原子1個が離れた $^{12}\text{CH}_2^{35}\text{Cl}^+$ (相対質量49)と $^{12}\text{CH}_2^{37}\text{Cl}^+$ (相対質量51)の量も無視できないと考えるのはむしろ自然です。表1の相対強度をもとにこれらの相対強度を計算し、 $^{12}\text{CH}_3^{35}\text{Cl}^+$ と $^{12}\text{CH}_3^{37}\text{Cl}^+$ について求められる相対強度と比較すると、選択肢④に示されている値は小さすぎ、④もまた誤りではないかと思ひ始めます。C-H結合だけの分子とC-Cl結合がある分子ではイオン化のしくみが異なるのかも知れませんがその情報はなく、受験の現場では計算で確かめるしかない。真剣に計算し始めると正解から遠ざかるという出題はいただけません。

b ^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O の相対質量1.008, 12, 14.003, 15.995より、分子の相対質量はCOが27.995, C_2H_4 が28.032, N_2 が28.006です。したがってアがCO, イが N_2 , ウが C_2H_4 です。 **30** の正解は②。

c メチルビニルケトンでは切断される位置が(1), (2)の2箇所あるので、イオン化した



場合、 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$, $\text{CH}_3 - \text{CO}$, CH_3 , CO , $\text{CH} = \text{CH}_2$ の6種類のイオンが考えられます。それぞれの相対質量は70, 55, 43, 15, 28, 27となり、選択肢①にはCOの28を除く5つの値に線があります。28の線がないのは、(1), (2)の2箇所切断されたものは相対強度は10未満ということでしょう。 **31** の正解は①。