

1

- 問1 (6) b と e  
問2 (6) 0.8  
問3 (6) b と d

解説

- 問1 (a) ダイヤモンドと黒鉛の関係は同位体ではなく同素体なので誤り。  
(c) ダイヤモンドは正四面体の重心にある炭素原子から頂点方向に共有結合することで次々とながった立体構造なので誤り。  
(d) 黒鉛の炭素原子間の結合は共有結合であり、金属結合ではないので誤り。共有結合に使われていない電子が自由に動けるため黒鉛は電気をよく導く。
- 問2  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  のバランスシートを書き、モル分率から分圧を求めて計算する。

$\text{H}_2$	$+\text{I}_2$	$\rightleftharpoons 2\text{HI}$	計	それぞれの気体の分圧は
$a \text{ (mol)}$	$3a \text{ (mol)}$	$0$	$4a \text{ (mol)}$	$P_{\text{H}_2} = \frac{0.5a}{4a}P = \frac{1}{8}P, P_{\text{I}_2} = \frac{2.5a}{4a}P = \frac{5}{8}P$
$-0.5a$	$-0.5a$	$+a$		
$0.5a \text{ (mol)}$	$2.5a \text{ (mol)}$	$a \text{ (mol)}$	$4a \text{ (mol)}$	$P_{\text{HI}} = \frac{a}{4a}P = \frac{1}{4}P, \text{ なので } K_P = \frac{(\frac{1}{4}P)^2}{\frac{1}{8}P \times \frac{5}{8}P} = 0.8$

(参考) この反応のように両辺の係数和が等しく総モル数不変の反応においては、圧平衡定数  $K_P$  と濃度平衡定数  $K_C$  が等しくなる。なのでバランスシートを書いたのちに、

$$K_P = K_C = \frac{\left(\frac{a}{V}\right)^2}{\frac{0.5a}{V} \times \frac{2.5a}{V}} = 0.8$$

として求めてもよい。

- 問3 (a) ニンヒドリン反応は紫色の呈色なので誤り。  
(c)  $\alpha$ -ヘリックスや  $\beta$ -シートは二次構造なので誤り。  
(e) DNA の構成糖はデオキシリボースなので誤り。

2

- 問1 器具 A : (3) メスフラスコ 器具 B : (5) ホールピペット  
問2 沈殿 A :  $\text{AgCl}$  色は (6) 白色 沈殿 B :  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  色は (4) 赤褐色  
問3 (2) 1  
問4  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
問5 (i) (6) 赤色から黄色 (ii)  $2.5 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$   
問6 (3) 5

解説

問 1 正確な体積の溶液を作製する容器はメスフラスコ、正確な体積の少量の液体を計り取る実験器具はホールピペットである。

問 2 溶液中の  $[\text{Cl}^-]$  を定量するのに  $\text{AgNO}_3$  標準液で滴定を行う。利用する反応は  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$  であり、終点では  $(\text{Cl}^- \text{ のモル数}) = (\text{Ag}^+ \text{ のモル数})$  が成立するので  $\text{AgNO}_3$  の滴下量から  $[\text{Cl}^-]$  を求められる。ただし、この反応は  $\text{AgCl}$  の白色沈殿が生成するのみで終点がわからない。そのため、予め  $\text{CrO}_4^{2-}$  イオンを少量指示薬として加えておくと、 $\text{AgCl}$  の方が  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  よりも沈殿しやすいことから、 $\text{AgCl}$  の白色沈殿生成反応終了直後に  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の赤褐色沈殿が生成するので、その時をもって  $\text{AgCl}$  生成反応の終点とみなすことができる。このようにして  $[\text{Cl}^-]$  濃度を求める滴定方法をモール法といい、沈殿滴定の一つとしてよく用いられる方法である。

問 3  $(\text{Cl}^- \text{ のモル数}) = (\text{Ag}^+ \text{ のモル数})$  より、滴定に使用した溶液の  $[\text{Cl}^-]$  を  $C \text{ mol/L}$  とおくと、

$$C \times \frac{10}{1000} = 0.10 \times \frac{10.00}{1000} \iff C = 0.10 \text{ mol/L と求まる.}$$

$[\text{CoCl}_m(\text{NH}_3)_n]\text{Cl}_{(3-m)}$  を  $\frac{12.525}{250.5} = 0.050 \text{ mol}$  溶かして 1 L にした溶液から生成した  $\text{Cl}^-$  の濃度が 0.10 mol/L なので、錯塩 1 mol から水中で遊離した  $\text{Cl}^-$  は 2 mol ということになる。よって、 $3 - m = 2 \iff m = 1$  (配位結合した錯イオン内の  $m$  個の  $\text{Cl}^-$  は容易には電離しない。水に溶かすだけで電離するのは錯イオンとイオン結合している  $(3 - m)$  個の  $\text{Cl}^-$  である)。

問 4 強塩基の  $\text{NaOH}$  を加えると錯イオンが分解され、弱塩基である配位子の  $\text{NH}_3$  は遊離して気体となって硫酸に吸収される。

問 5 (i) 多めの硫酸に  $\text{NH}_3$  を吸収させ、残った硫酸に  $\text{NaOH}$  を加えて滴定している。溶液が強酸性から弱酸性に変わったところが終点で、指示薬メチルオレンジの色の変化は赤色から黄色である。

(ii) 吸収した  $\text{NH}_3$  のモル数を  $n \text{ mol}$  とする。硫酸が 2 価の酸であることを考慮して、

$$2 \times 0.050 \times \frac{50}{1000} = 1 \times n + 1 \times 0.50 \times \frac{5.00}{1000} \iff n = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

問 6 分解した錯塩は  $0.050 \times \frac{10}{1000} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  なので、モル比をとって、錯塩 1 mol から発生した  $\text{NH}_3$  は 5 mol と求まる。

(参考) 通常錯イオンの配位数は中心金属により決まっており、例えば  $\text{Ag}^+$  だと 2,  $\text{Cu}^{2+}$  や  $\text{Zn}^{2+}$  だと 4 である。もちろんこれは覚えるべき事項である。ただし、 $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  の配位数は 6 のものと 4 のものの 2 種が存在し、6 のものは八面体構造、4 のものは四面体構造をしている。 $\text{Co}^{3+}$  の配位数が 6 だと思い込んで計算すると間違い可能性があるので注意が必要 (実際、日本大学医学部で 2016 年に 4 配位のコバルト錯イオンについて出題されている)。これに対し、 $\text{Al}^{3+}$  の配位数は 6 に固定である。 $\text{Al}$  を  $\text{NaOH}$  水溶液に溶かした時に生成する  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  イオンは本当は  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  であり、八面体構造である。このように水中で配位結合する  $\text{H}_2\text{O}$  を省略して表す例としては他に  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  を  $\text{Cu}^{2+}$  と表す、 $\text{H}_3\text{O}^+$  を  $\text{H}^+$  と表すなどがある)。

# 的 中 !!

福岡大学医学部直前講習テキスト (1月30日 or 2月1日)

(前略)

塩化銀とクロム酸銀の溶解度の違いを利用して、以下の手順で食塩水の濃度を決定することができる。未知濃度の食塩水の一定量を **あ** を用いて **い** に正確に量りとり、指示薬としてクロム酸カリウム  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  水溶液を適当量加える。濃度既知の硝酸銀水溶液を **う** から滴下すると、試料中の塩化物イオンと反応して、白色の塩化銀の沈殿が生成する。さらに硝酸銀水溶液を滴下していくと、塩化銀の沈殿が増加するとともに食塩水中の塩化物イオンの濃度が減少する。(b)食塩水に含まれていた塩化ナトリウムとちょうど等しい物質量の硝酸銀が滴下されたとき、銀イオン濃度がクロム酸銀の溶解度積に達し、クロム酸銀の赤褐色の沈殿が生成する。このとき、試料中の塩化物イオンはほとんど塩化銀となっているので、終点とみなすことができる。

(中略)

問5 空欄 **あ** ~ **う** に当てはまる最も適切なガラス器具をそれぞれ (1)~(7) から選び、番号で答えよ。

- |              |             |            |
|--------------|-------------|------------|
| (1) メスシリンダー  | (2) メスフラスコ  | (3) メスピペット |
| (4) こまごめピペット | (5) ホールピペット | (6) ビュレット  |
| (7) コニカルビーカー |             |            |

(中略)

問7 未知濃度の食塩水 10.0 mL を 0.100 mol/L の標準硝酸銀水溶液を用いて滴定すると、終点までに 12.3 mL を要した。食塩水の濃度 [mol/L] はいくらか。有効数字 3 桁で答えよ。

## 3

問1 ボルタ

問2 (1)  $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(aq) | \text{CuSO}_4(aq) | \text{Cu} (+)$

問3 (i) (4) 正極活物質  $\text{PbO}_2$ , 負極活物質  $\text{Pb}$  (ii) (4) 4.88 (mol/L) (iii) (2) 48.0 g 減少

問4 (i)  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  (ii) (6)  $3.86 \times 10^5$  (C) (iii) (2) 高温・低圧

問5 (6)  $\text{Ag}$  と  $\text{Au}$

問6 (i) (5)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (ii) 864 (g)

## 解説

問1 ボルタが発明したボルタ電池は亜鉛と銅を希硫酸に浸したもので、正極から水素が発生し分極(起電力が低下する現象)が起こるため実用的ではなかった。

問2 ダニエル電池では電解質溶液を硫酸亜鉛および硫酸銅(II)の水溶液にすることで水素が発生しなくなり、ボルタ電池の欠点である分極が起こらなくなっている。

問3 (i) (正極)  $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(負極)  $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

- (ii) 37.4%の希硫酸が  $x$  mol/L とすると、  

$$x = \frac{37.4}{98.0} \times 12.8 = 4.884... \doteq 4.88 \text{ mol/L}$$

溶液	100 g $\longrightarrow$ $\frac{100}{1.28}$ mL	1000 mL
溶媒		
溶質	37.4 g $\longrightarrow$ $\frac{37.4}{98.0}$ mol	$x$ mol

- (iii) 流れた電子は  $\frac{5.79 \times 10^4}{9.65 \times 10^4} = 0.600$  mol である。問題文には「電子が 1 mol 流れたとき、硫酸 1 mol が消費され、水が 1 mol 生成する」とあるので溶液の質量変化は  $-98.0 \times 0.600 + 18.0 \times 0.600 = -48.0$  g

問4 (i) 文中に「酸素が電子と水素イオンによって水に還元される反応」とある。

なお、負極は「水素が酸化されて水素イオンになる反応」とあるので、 $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

- (ii) 燃料電池の反応は水の電気分解の逆反応なので  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  となる。22.4 L の  $\text{O}_2$  がすべて反応するために必要な  $\text{H}_2$  は  $\frac{22.4}{22.4} \times 2 = 2.00$  mol である。希硫酸の電気分解の陰極の反応式は  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$  なので、必要な電子は  $2.00 \times 2 = 4.00$  mol で  $4.00 \times 9.65 \times 10^4 = 3.86 \times 10^5$  C
- (iii) 高温にすると吸熱反応の方向へ平衡が移動するので水素の生成量が増加する。また、低圧にすると気体の粒子数が増加する方向に移動するので水素の生成量が増加する。

問5 粗銅中に含まれる金属をイオン化傾向の順に並べると  $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$  となる。Cu よりイオン化傾向が大きい Zn や Ni は酸化されてイオン化するが、Cu より小さい Ag や Au は酸化されず単体のまま沈殿し陽極泥となる。

問6 (i) 氷晶石 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) は約 1000 °C で融解するので氷晶石の融解液にアルミナを溶解させることでアルミナの融点 (約 2000 °C) より低い温度で電気分解しアルミニウムの単体を得ることができる。この製法をホールエルー法という。

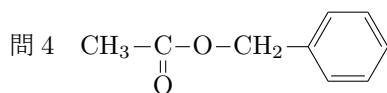
- (ii) 問題文中にある反応式を利用して、24.0 mol の CO 発生に使われた電子は  $24.0 \times 2 = 48.0$  mol、12.0 mol の  $\text{CO}_2$  発生に使われた電子は  $12 \times 4 = 48.0$  mol で、合わせて 96.0 mol の電子が陽極で使われた。陰極の反応式は  $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$  なので、生じる Al は  $\frac{96.0}{3} \times 27.0 = 864$  g

## 4

問1 ア : (11) 酸化 E : (26) 酢酸 F : (18) クレゾール H : (21) 安息香酸 I : (16) エタノール  
 J : (23) ギ酸

問2 (2) 炭素原子間の結合距離は、単結合と二重結合の間の値である。

問3 (2) 1-ナフトール (5) サリチル酸メチル

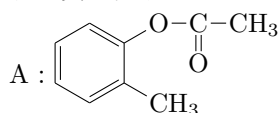


問5 (2) 一酸化炭素

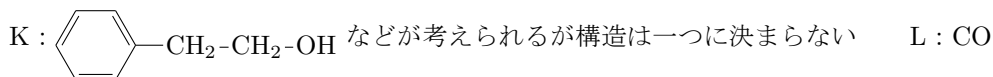
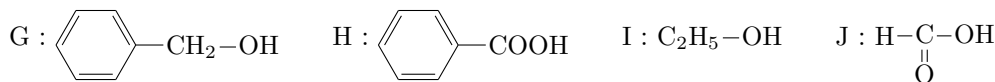
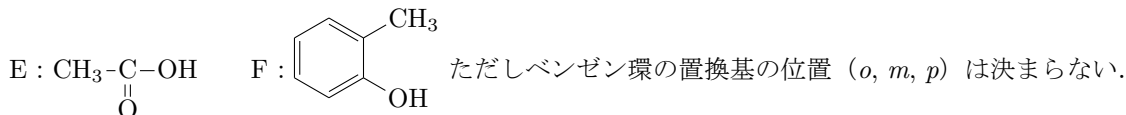
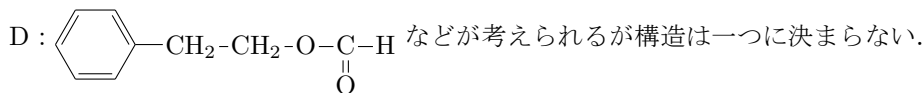
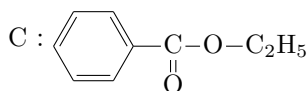
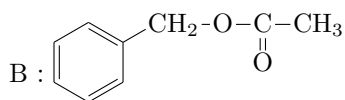
## 解説

A を加水分解して得られる F はフェノール類であるが、芳香族である異性体 G がフェノール類ではないことから  $\text{C}_7$  以上のフェノール類である。よって E は  $\text{C}_1$  のカルボン酸であるギ酸または  $\text{C}_2$  のカルボン酸である酢酸だが、沸点 78 °C の I (エタノール) を酸化して得られること、濃硫酸を加えて加熱することにより気体が生じる J (ギ酸) よりも強い酸であること、といった情報から酢酸であると推定できる。さらに、問5から気体 L が一酸化炭素だと見抜けた受験生は、その考えに自信を持てただろう。

問1 各物質は以下の通り。

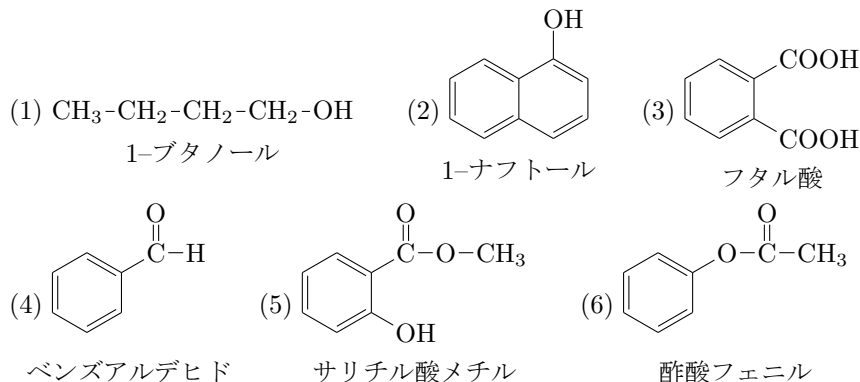


ただしベンゼン環の置換基の位置 (o, m, p) は決まらない。

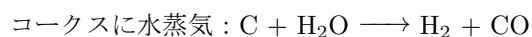


- 問2 (1) ベンゼンは燃やすとススを多く出すので誤り。  
 (3) ベンゼンは共鳴構造により安定化しているため付加反応より置換反応を起こしやすいので誤り。  
 (4) ベンゼンは常温常圧で液体なので誤り。

問3 芳香環に直接ヒドロキシ基が結合している化合物を選ばばよい。



問4 問題文中にある各反応は以下の通り。



## 講評

### 1 [小問集合]

(易) 問1が炭素、ケイ素単体の性質、問2が圧平衡定数、問3が生体関連物質についてであったが、問1と問3は教科書レベルの知識問題、問2は定石通り、平衡時のモル分率から分圧を求めて圧平衡定数の定義式に代入すれば求まるので難しくない。どれも落とせない素直な問題ばかりである。

### 2 [錯化合物の配位数推定、沈殿滴定、中和滴定]

(標準) モール法による沈殿滴定の計算、逆滴定による  $\text{NH}_3$  の定量問題を対策していた受験生には難なく解けたであろうが、初見だと難しい。経験値で差が出る問題。

### 3 [電池と電気分解]

(易) 電池と電気分解に関する問題で全体的に解きやすい。知識問題は教科書に記されている内容の問題で、計算問題は標準的なレベルの問題。難しくなりそうな問題には問題文中に手がかりとなる内容が記されており難しくならないように配慮されている。

### 4 [エステル構造推定]

(標準) 芳香族エステルの構造推定の問題. 化合物 D に関する情報が少なく少し決めにくかった以外は標準的な内容. 受験生によって程よく差がつきそう. 高得点を目指したい.

昨年度と比べ知識問題の深みは減ったが, 大問 2 のような一見取り組みにくい問題も出題されたので, 昨年並みの難易度であり, 目標は 75~80 %.

医学部進学予備校 **メビオ**

〒540-0033 大阪市中央区石町2-3-12 ヘルヴォア天満橋

 **0120-146-156**

<https://www.mebio.co.jp/>

**M e B i o**  
S c h o l a s t i c s 