2018年度 東京大学 前期 化学

第 1 問　環状ペプチドの構造決定

出題範囲	酸素を含む化合物，エステル・アミド，アミノ酸・タンパク質
難易度	★★☆☆☆
所要時間	得意：15 分　ふつう：20 分　苦手：25 分
傾向と対策	昨年に引き続き，第 1 問に有機化合物が出題された。昨年と同じ 1 つのテーマのみの構成であるが，設問数が増えているので負担は増えたと思われる。設問の内容に関しては，題材は単純であるものの，解答にはアミノ酸やペプチドの性質についての知識を数多く動員しなければならないものであり，手数を要するものであった。しかし，設問のレベルに関しては，基礎をそのまま問うているに過ぎなかったので，丁寧に考えれば全問に解答することは難しくなかった。2016 年度からの傾向が頭にある受験生にとっては，本年は第 3 問がある程度難しかったと思われるため，ここは容易に片付けて調子を上げておきたかった。

解答

ア　$2\,C_2H_5OH + 2\,Na \longrightarrow 2\,C_2H_5ONa + H_2$

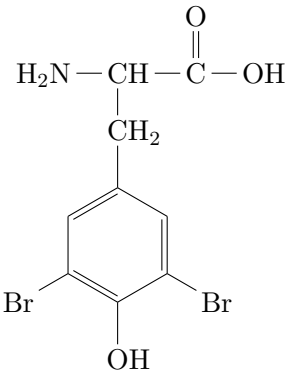
イ　①, ⑥

ウ　④

エ　a：ジスルフィド　　b：還元

オ　**A**：3　　**B**：2

カ



©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

キ　　**C** を完全燃焼させて発生した二酸化炭素に含まれる炭素原子と，水に含まれる水素原子の物質量の比を求めれば，それが **C** に含まれる炭素原子と水素原子の数の比となる。比を求める計算は以下のとおり。

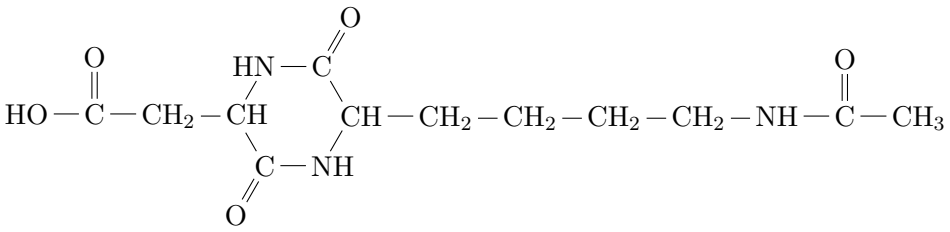
$$\frac{66.0}{44} : \frac{24.3}{18} \times 2 = 1.5 : 2.7 = 5 : 9$$

ク　　⑥, ⑦

ケ　　③, ⑧

（理由）　**D** は中性水溶液中において，そのほとんどが双性イオンとして存在するため。

コ



解説

ア　難易度　★☆☆☆☆

アルコールの性質の基礎を問う問題である。エタノールは水よりその程度が小さいものの，かすかに $\mathrm{H^+}$ を放出する。電離定数は $K \fallingdotseq 10^{-16}\,\mathrm{mol/L}$ であり，水のイオン積が $K_\mathrm{W} = 10^{-14}\,(\mathrm{mol/L})^2$ であることを考えると，エタノールは中性の物質である。よって，アルコールのヒドロキシ基 $-\mathrm{OH}$ は酸塩基反応を起こさない。しかし，強い還元性をもつ Na や K を用いれば，ヒドロキシ基 $-\mathrm{OH}$ においてかすかに正電荷を帯びている H 原子に Na などが電子を供与するので，水素が発生する。

イ　難易度　★☆☆☆☆

下線部（ii）の現象が起こることで，試料の物質が硫黄 S をもっているとわかる。よって，この現象から推定される側鎖構造は，硫黄 S をもつ ①, ⑥ である。

ウ　難易度　★☆☆☆☆

下線部（iii）の現象が起こることで，試料の物質がフェノール性ヒドロキシ基をもっていることがわかる。よって，この現象から推定される側鎖構造は ④ のみである。

ここで，実験 1 の結果より，**B** は 1 種類のみの α-アミノ酸から得られたペプチドであるので，この時点で **B** の構造が決定する。また，実験 3 の事実と組み合わせれば，**A** の側鎖構造の 1 つは⑤であるとわかる。

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

エ　難易度　★★☆☆☆

過酸化水素は代表的な酸化剤である。設問文には，**A** を過酸化水素水に加える，すなわち酸化すると二量体になり，［ b ］剤と反応させることで切断され，もとの **A** が得られるとある。

過酸化水素水に通して酸化させた後にもとの **A** を得るために加えるものであるから，b に入るものは **還元剤** である。

次に，ある化合物が硫黄 S をもっていて，特にその硫黄がチオール基 $-\mathrm{SH}$ で存在するときは，酸化剤を導入すると分子間でジスルフィド結合 $-\mathrm{S}-\mathrm{S}-$ をつくることを思い出そう。同じ物質どうしがジスルフィド結合をつくれば，二量体になる。よって，a に入るものは **ジスルフィド結合** である，ここで，設問ウにおける考察と，実験 4 の事実とを組み合わせれば，**A** の側鎖構造は ① と ⑤ で決定する。

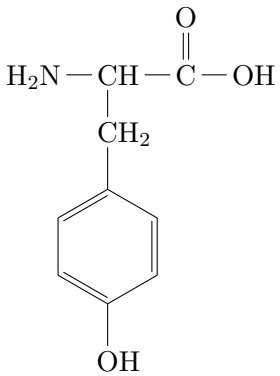
オ　難易度　★★★☆☆

設問エまでの考察から，**A** の側鎖構造は①と⑤とわかっている。よって，**A** の立体異性体，すなわち光学異性体の数は **A** 自身も含めて $2\times2=4$ 個 となる。

また，設問ウの解説で言及したとおり，**B** は 2 つの側鎖として ④ をもち，分子内に対称面が存在するので，求める光学異性体の個数は **B** 自身も含めて $2\times2-1=3$ 個 となる。解答するときは，**A** と **B** 自身は光学異性体の個数としてカウントしてはいけないことに注意。

カ　難易度　★★☆☆☆

設問ウより，**B** は側鎖として ④ を含むアミノ酸のみからなるペプチドである。まずは，この α-アミノ酸の構造式を以下に示す。このアミノ酸は，チロシンである。



ここに 2 つの臭素原子が入ることを考える。チロシンは炭素間二重結合をもたず，ベンゼン環をもつことから，臭素がベンゼン環のもつ水素原子と置換反応を起こすとわかる。よって，2 つの臭素原子がベンゼン環のどの位置の水素原子と置換されるのかを考える。ここで，チロシンのベンゼン環がフェノール性ヒドロキシ基をもっていることに注目する。フェノール性ヒドロキシ基はオルト・パラ配向性をもっているから，臭素はオルト位の水素と置換されると考えてよい。よって，2 カ所のオルト位の水素を臭素に置換したものが解答の構造式に

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

なる。

キ　難易度　★★☆☆☆

本問は，有機化合物の分子量を決定するにあたっての基礎事項を問うている問題である。比を求める方法は解答に示されている過程のとおりである。

ク　難易度　★★★☆☆

まず，設問キの条件より，**C** の炭素数は 5 の倍数であることがわかっている。また，実験 2 の結果より，化合物 **C** は①，⑥のいずれかの側鎖構造をもっている。ここで，①だとすると，炭素数が 5 の倍数になるペアの候補が存在しない。⑥だとすると，⑦を選ぶことで炭素数が 10 となる。よって，**C** における $-\mathrm{R}_1$，$-\mathrm{R}_2$ の構造は ⑥，⑦ である。分子式は $\mathrm{C_{10}H_{18}N_2O_2S}$ とわかるので，設問キで求めた炭素と水素の数の比と矛盾がないことをもう一度確認しておくとよい。

ケ　難易度　★★★☆☆

実験 1 から実験 4 までの結果より，**D** の $-\mathrm{R}_1$，$-\mathrm{R}_2$ の候補は ②，③，⑦，⑧ の中から異なるものを 2 つ選べばよいと最初から絞ることができる。また，実験 8 では **D** がアセチル化されていることを考えると，② と ⑧ のどちらか一方が必ず含まれていることがわかる。

ここで，実験 9 で得られた結果に着目する。ここでは，**D** と **F** を電気泳動で比較している。アミノ酸の等電点を調べている実験と同じことをしていることに気づくだろう。これによって，D がアセチル化を受けて F になったことで，「等電点」が変化しているとわかる。②と⑧のうち，このような挙動を示す側鎖構造は⑧であることがわかる。残った③と⑦のうち，D の状態で電気泳動を行ったときに，中性条件でアミノ基がもつ電荷を打ち消すような側鎖を選ぶので，残り 1 つの側鎖構造は③となる。

コ　難易度　★☆☆☆☆

設問ケの結果より **D** の構造が決まったので，**D** のアミノ基をアセチル化したものを書けばよい。

（ 小山裕幸，小林秀成，岡本すず菜，辻本一樹 ）

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

2018年度 東京大学 前期 化学

第 2 問　金属酸化物，融解塩電解

出題範囲	アルカリ土類金属，アルミニウム，電気化学
難易度	★★★☆☆
所要時間	得意：15 分　ふつう：20 分　苦手：25 分
傾向と対策	第 2 問における出題範囲は例年の傾向が踏襲されており，本年は無機物質を題材にした結晶格子や電気分解に関する理解が問われる出題がなされた。昨年は第 1 問のみ 1 テーマであったが，本年は第 2 問もテーマ数が減少したうえに問題文も短くなっているので，例年の第 2 問より取りかかりやすくなったと思われる。また，計算に手数を要する問題があったものの，式を導くまでの過程はひねりのないごく基礎的なものであった。

解答

ア　$\mathrm{Ca(OH)_2}$ から白色沈殿が生成する反応：$\mathrm{Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O}$

白色沈殿から CaO が生成する反応：$\mathrm{CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2}$

イ　$0.48\,\mathrm{nm}$

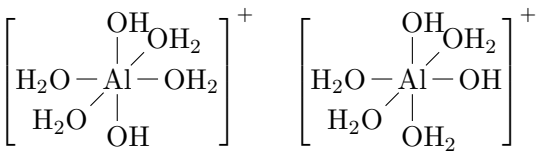
ウ　MgO

（理由）どのイオン結晶もイオンの電荷は金属イオンが $+2$，酸化物イオンが -2 で等しいが，金属イオンの半径が最小である MgO が粒子間に最も強いクーロン力がはたらくため。

エ　1.3

オ　アルミニウムのほうが水素よりイオン化傾向が大きいため，$\mathrm{Al^{3+}}$ を含む水溶液の電気分解では $\mathrm{H_2}$ が生成するから。

カ　$\mathrm{Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,Na[Al(OH)_4]}$

キ　 

ク　CO が発生する反応：$\mathrm{C + O^{2-} \longrightarrow CO + 2\,e^-}$

$\mathrm{CO_2}$ が発生する反応：$\mathrm{C + 2\,O^{2-} \longrightarrow CO_2 + 4\,e^-}$

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

ケ　　$1.76 \times 10^2\,\mathrm{kg}$

（過程）

発生した CO の物質量を x〔mol〕，発生した CO_2 の物質量を y〔mol〕とおくと，炭素原子の物質量について，

$$x + y = \frac{72.0\,\mathrm{kg}}{12.0\,\mathrm{g/mol}} = 6.00 \times 10^3\,\mathrm{mol}$$

が成り立つ。また，流れた電子の物質量について，

$$2x + 4y = \frac{180\,\mathrm{kg}}{27.0\,\mathrm{g/mol}} \times 3 = 2.00 \times 10^4\,\mathrm{mol}$$

が成り立つ。2 式より $x = 2.00 \times 10^3\,\mathrm{mol}$，$y = 4.00 \times 10^3\,\mathrm{mol}$ となり，発生した CO_2 の質量は，

$$y\,〔\mathrm{mol}〕 \times 44.0\,\mathrm{g/mol} = 4.00 \times 10^3\,\mathrm{mol} \times 44.0\,\mathrm{g/mol} = 1.76 \times 10^2\,\mathrm{kg}$$

解説

ア　難易度　★☆☆☆☆

消石灰 $Ca(OH)_2$ の水溶液に CO_2 を吹き込んで得られる沈殿は，炭酸カルシウム $CaCO_3$ である。アルカリ土類金属の炭酸塩は水に不溶であったことを思い出そう。また，$CaCO_3$ を 900 ℃以上に加熱すると，生石灰 CaO と CO_2 が発生する。

イ　難易度　★★☆☆☆

MgO において，$a = 0.42\,\mathrm{nm}$ であることと，Mg^{2+} の直径が $0.086\,\mathrm{nm} \times 2 = 0.172\,\mathrm{nm}$ であることをあわせれば，O^{2-} の直径が $0.248\,\mathrm{nm}$ となる。表 2-1 に示されている数値を用いて，CaO の単位格子の 1 辺の長さは以下のとおりに表される。

$$0.248\,\mathrm{nm} + 0.114\,\mathrm{nm} \times 2 = 0.476\,\mathrm{nm} \fallingdotseq \mathbf{0.48\,nm}$$

ウ　難易度　★★★☆☆

解答のとおりの理由である。もっている電荷が同じなら，互いのイオン間距離が小さいほうが互いに及ぼすクーロン力が大きくなる。

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

エ　難易度　★★★☆☆

まず，アルミニウム Al を酸化させて酸化アルミニウム Al_2O_3 を得る化学反応式は，以下のとおりに表される。

$$4\,Al + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Al_2O_3$$

Al の係数に注目して，$4\,mol$ の Al を酸化することを考える。体積比は以下のとおりに表される。

$$\frac{\dfrac{102.0\,g/mol \times 2\,mol}{3.99\,g/cm^3}}{\dfrac{27.0\,g/mol \times 4\,mol}{2.70\,g/cm^3}} = 1.27\cdots \fallingdotseq \mathbf{1.3}$$

オ　難易度　★★☆☆☆

解答のとおりの理由である。Al は H よりイオン化傾向が大きく，水溶液中ではイオンの状態で安定している。よって，Al^{3+} を含む水溶液を電気分解しても，陰極において Al^{3+} の代わりに水 H_2O が還元され，水素 H_2 が発生する。

カ　難易度　★★★☆☆

Al_2O_3 が両性酸化物で，水酸化ナトリウムとの反応式が $Al_2O_3 + 2\,NaOH + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,Na[Al(OH)_4]$ となることは覚えていることと思う。この H_2O が設問では結晶水になっているだけである。アルミニウム化合物と強塩基の反応においては，$Al^{3+} + 4\,OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^-$ が大変起こりやすい反応であることが頭に入ってさえいれば，目算によって反応式を思い出すことが容易になるだろう。

キ　難易度　★★☆☆☆

6 配位の錯イオンの幾何異性体を問う基本的な問題である。4 個の H_2O と 2 個の OH^- があるとき，OH^- が Al^{3+} に対して向かい合って配位しているか，隣どうしに配位しているかの違いによって，2 種類の幾何異性体が存在する。ちなみに，$n = 3$ のときに生じる物質が，有名な $Al(OH)_3$ の白色沈殿である。また，設問カで登場した $[Al(OH)_4]^-$ も，さらに詳しく表すと $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$ となる。

ク　難易度　★★☆☆☆

アルミニウムを精錬する一連の操作は頻出である。ここでは，Al_2O_3 を，より融点の低い氷晶石の融解物に溶かして融解塩電解することで Al を得る操作である。半反応式は簡単なので覚えてしまいたい。

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

ケ　難易度　★★★☆☆

考えるべきことは解答の（過程）のとおりである。CO と CO_2 の物質量で連立方程式を立てるのが定石だろう。ここでは，

(1)　炭素原子の物質量

(2)　流れた電子の物質量

を利用して立式している。電気分解による生成物の計算はワンパターンなので，よく練習しておくとよい。

（ 小山裕幸，小林新九郎，辻本一樹，岡本すず菜 ）

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

2018 年度 東京大学 前期 化学

第 3 問　アンモニウムイオンの電離平衡，メタノールの工業的製法

出題範囲	平衡，酸塩基，気体の性質，熱化学
難易度	★★★☆☆
所要時間	得意：20 分　ふつう：25 分　苦手：30 分
傾向と対策	第 3 問は例年通り 2 つのテーマで構成されている。I は酸塩基の平衡に関する出題，II は気体と熱化学方程式に関する出題であった。I は，実験が行われていた 80 分の間の物質のやり取りと，それに際して起こるべき反応を順番に注意深く追わなければならず，集中力を要する問題であった。計算も本年の他の問題より量が多かったため，入学試験特有の緊張感の中では解きにくく感じた受験生が多かったと思われる。一方，II は化学平衡の基本的な理解が求められたり，反応熱を求めるために複数の熱化学方程式を連立したりするだけの平易な出題であったため，確実に得点したい。

解答

I

ア　$t = 10$ 分で，NH_3 は

$$\frac{1.0 \times 10^5\,\mathrm{Pa} \times 2.0\,\mathrm{L}}{8.3 \times 10^3\,\mathrm{Pa \cdot L/(K \cdot mol)} \times 300\,\mathrm{K}} \fallingdotseq 8.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$$

加えられている。よって，NH_4Cl の濃度は約 $4.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$，HCl の濃度は約 $5.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ となっており，後者の電離のみから H^+ が生成すると考えてよく，求める水素イオン濃度は $[H^+] = 5.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ である。

イ　$5.6 \times 10^{-10}\,\mathrm{mol/L}$

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

ウ　　NH_3 は

$$\frac{1.0 \times 10^5\,\mathrm{Pa} \times 8.0\,\mathrm{L}}{8.3 \times 10^3\,\mathrm{Pa \cdot L/(K \cdot mol)} \times 300\,\mathrm{K}} \fallingdotseq 3.2 \times 10^{-1}\,\mathrm{mol}$$

加えられている。よって，NH_4Cl の濃度が $9.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$，$NH_3$ の濃度が $7.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ の緩衝溶液であり，$[NH_4{}^+] = 9.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$，$[NH_3] = 7.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$ である。イの結果も用いると，求める水素イオン濃度は以下のように表される。

$$K_\mathrm{a} = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4{}^+]}$$

$$\therefore\ [H^+] = \frac{K_\mathrm{a}[NH_4{}^+]}{[NH_3]}$$

$$= \frac{5.6 \times 10^{-10}\,\mathrm{mol/L} \times 9.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}}{7.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}}$$

$$= 7.2 \times 10^{-10}\,\mathrm{mol/L}$$

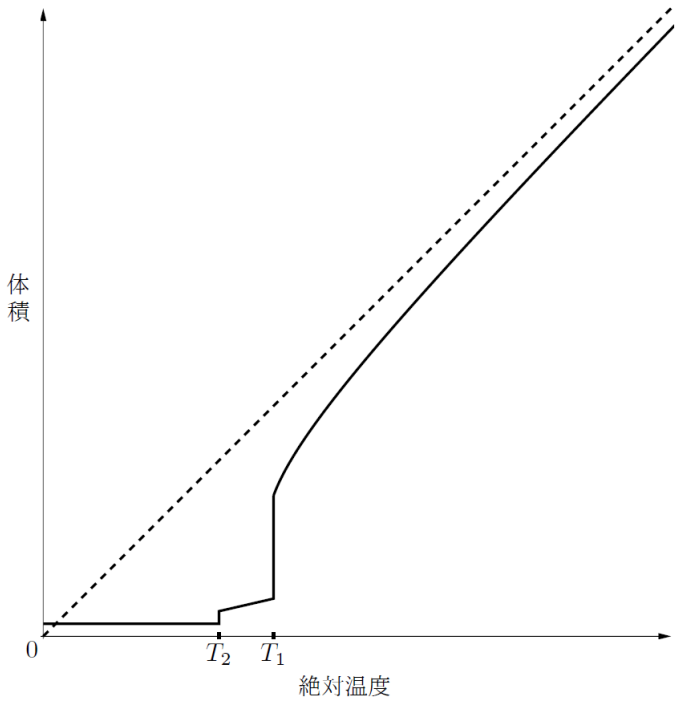
(K_aとして $5.55 \times 10^{-10}\,\mathrm{mol/L}$ を用いた場合は $7.1 \times 10^{-10}\,\mathrm{mol/L}$)

エ　　(4)

オ　　1.2

Ⅱ

カ



キ　　$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\,H_2$

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

ク　ルシャトリエの原理より，圧力を上げると，圧力を低くする方向，つまり気体の物質量を小さくする方向へと反応が進みやすくなり，式 1 の反応式においてはメタノールが生成する方向へと平衡が移動するから。

ケ　一酸化炭素：$0.32\,\mathrm{mol}$　メタノール：$1.24\,\mathrm{mol}$

コ

① $\mathrm{C(黒鉛)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(気)} = \mathrm{CO(気)} + 110\,\mathrm{kJ}$

② $\mathrm{C(黒鉛)} + \mathrm{O_2(気)} = \mathrm{CO_2(気)} + 394\,\mathrm{kJ}$

③ $\mathrm{H_2(気)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(気)} = \mathrm{H_2O(液)} + 286\,\mathrm{kJ}$

④ $\mathrm{CH_3OH(液)} + \frac{3}{2}\mathrm{O_2(気)} = \mathrm{CO_2(気)} + 2\mathrm{H_2O(液)} + 726\,\mathrm{kJ}$

⑤ $\mathrm{CH_3OH(液)} = \mathrm{CH_3OH(気)} - 38\,\mathrm{kJ}$

$-① + ② + 2 \times ③ - ④ + ⑤$ より反応熱は $92\,\mathrm{kJ}$ であり，発熱反応であるとわかる。

解説

I

傾向と対策の項でも述べたが，I は，80 分間の実験の中での物質のやり取りと，それに際して起こるべき反応を注意深く追う必要がある。時間をかけてでも各自必ず手を動かして確認すること。

ア　難易度　★★☆☆☆

ここでは，物質量を丁寧に追うのがよい。まず，実験開始時点で存在する塩酸 HCl の物質量と，毎分導入されるアンモニア $\mathrm{NH_3}$ の物質量は以下のとおりに表される。

$$9.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L} \times 2.0\,\mathrm{L} = 0.18\,\mathrm{mol}$$

$$\frac{1.0 \times 10^{5}\,\mathrm{Pa} \times 0.20\,\mathrm{L/分}}{8.3 \times 10^{3}\,\mathrm{Pa \cdot L/K \cdot mol} \times 300\,\mathrm{K}} \fallingdotseq 8.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/分}$$

水素イオン濃度の求め方は解答の過程のとおりである。$t = 10$ 分 においては，まだ HCl が十分残っているので，HCl から生じた $\mathrm{H^+}$ の影響だけを考慮すればよい。

イ　難易度　★☆☆☆☆

アンモニウムイオン $\mathrm{NH_4^+}$ の電離定数 K_a は，以下のとおりとなる。

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{NH_3}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{NH_4^+}]}$$

ここで，設問で与えられた 2 つの平衡定数の式

$$K_\mathrm{b} = \frac{[\mathrm{NH_4^+}][\mathrm{OH^-}]}{[\mathrm{NH_3}]} = 1.8 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}$$

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

$$K_{\mathrm{w}} = [\mathrm{H^+}][\mathrm{OH^-}] = 1.0 \times 10^{-14}\,(\mathrm{mol/L})^2$$

を見て，K_{a} に合うように式を変形することを考えると，求める電離定数の値は以下のとおりに表される。

$$K_{\mathrm{a}} = \frac{[\mathrm{NH_3}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{NH_4^+}]} = \frac{K_{\mathrm{w}}}{K_{\mathrm{b}}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}\,(\mathrm{mol/L})^2}{1.8 \times 10^{-5}\,\mathrm{mol/L}} \fallingdotseq \mathbf{5.6 \times 10^{-10}\,mol/L}$$

ウ　難易度　★★★☆☆

$\mathrm{NH_3}$ と HCl の物質量は $t = 22.5$ 分 に等しくなり，中和点に達する。よって，これより先は $\mathrm{NH_4Cl}$ の水溶液に $\mathrm{NH_3}$ を吹き込んでいくことになる。つまり，$t = 40$ 分 においては，この水溶液は緩衝液であるといえる。

$t = 40$ 分 までに，$\mathrm{NH_3}$ を $8.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol/分} \times 40$ 分 $= 0.32\,\mathrm{mol}$ 加えている。$\mathrm{NH_3}$ の電離平衡の式は

$$\mathrm{NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-}$$

である。しかし，$\mathrm{NH_3}$ と HCl の中和によって生じた $\mathrm{NH_4^+}$ が水溶液中に多量に存在することを考えると， 中和点を超えて $\mathrm{NH_3}$ を加えても，平衡が大きく左に偏っているため，$[\mathrm{NH_3}]$ は過剰に吹き込んだ分だけ大きくなっていく。よって，

$$[\mathrm{NH_3}] = \frac{0.32 - 0.18}{2.0}\,\mathrm{mol/L} = 7.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

$$[\mathrm{NH_4^+}] = \frac{0.18}{2.0}\,\mathrm{mol/L} = 9.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/L}$$

であるから，水素イオン濃度が解答のとおりに表される。

エ　難易度　★★★☆☆

$t = 40$ 分 を過ぎると，今度は $1.0\,\mathrm{mol/L}$ 水酸化ナトリウム水溶液を毎分 $10\,\mathrm{mL}$，すなわち NaOH を $1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/分}$ だけ水溶液に滴下していく。今度は水溶液を滴下していくため，考えるべき水溶液の体積が大きくなっていくことに注意する。今回は解答の数値に影響しないが，モル濃度を考えるときは常に体積を考えることを忘れないようにしたい。

NaOH を滴下していくと，以下の反応が起こって，弱塩基である $\mathrm{NH_3}$ が遊離する。

$$\mathrm{NH_4Cl + NaOH \rightleftarrows NH_3 + H_2O + NaCl}$$

NaOH を滴下していくと，初めのうちは緩衝作用によって pH の上昇が抑えられる。しかし，$[\mathrm{OH^-}]$ の上昇を抑える緩衝作用を示す $\mathrm{NH_4Cl}$ がなくなるとき，すなわち，もともと存在した $\mathrm{NH_3}$ の物質量（= HClの物質量）と，滴下した NaOH の物質量が等しくなるときに pH ジャンプが起こる。よって，pH ジャンプが起こるときの t は

$$1.0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol/分} \times (t - 40)\,\text{分} = 0.18\,\mathrm{mol} \quad \therefore t = 58\,\text{分}$$

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

となり，この時点で水溶液は弱塩基性から強塩基性になる。

また，設問ウで考えた中和点は，強酸と弱塩基の中和であるから，$\mathrm{pH} = 7$ よりも酸性寄りになる。

以上より，最も適当な pH の変化の概形を表すグラフは **(4)** であるとわかる。

オ　難易度　★★★★☆

$t = 80$ 分 後は，設問エで $\mathrm{NH_4^+}$をすべて遊離させて追い出した 22 分 後である。よって，NaOH は $0.22\,\mathrm{mol}$ 存在する。 このとき，NaOH から生じている $\mathrm{OH^-}$ により，$\mathrm{NH_3}$ の電離平衡が著しく左に偏っている。したがって，このとき水溶液中に存在する $\mathrm{NH_3}$ の物質量は $0.14\,\mathrm{mol} + 0.18\,\mathrm{mol} = 0.32\,\mathrm{mol}$ としてよい。

設問文より，塩化アンモニウム $\mathrm{NH_4Cl}$ の結晶をいくらか投入すると，$[\mathrm{H^+}] = 1.0 \times 10^{-9}\,\mathrm{mol/L}$ になったとある。ここで，加えた $\mathrm{NH_4Cl}$ 結晶の物質量を a〔mol〕とおく。

$\mathrm{NH_3}$ が溶けている水溶液に $\mathrm{NH_4Cl}$ を溶かして pH が 9.0 になっているのだから，設問エで選んだ図を見て，緩衝液の段階に逆戻りしているということに気づくのがポイントである。

なお，溶かす $\mathrm{NH_4Cl}$ の物質量が $0.22\,\mathrm{mol}$ になるまでは，NaOH に追い出されて $\mathrm{NH_3}$ になってしまう。弱塩基の遊離を乗り越えて，一度小さな pH ジャンプを起こさなければならないことを考えると，a〔mol〕は $0.22\,\mathrm{mol}$ より大きいことがわかる。

溶かす $\mathrm{NH_4Cl}$ の物質量が $0.22\,\mathrm{mol}$ を超えると，今度は溶かした分だけ水溶液中の $\mathrm{NH_4^+}$ の物質量が増えていく。なぜなら，水溶液中に $\mathrm{NH_3}$ が大量に存在し，$\mathrm{NH_4Cl}$ が電離して生じた $\mathrm{NH_4^+}$ がそのまま存在するからである。

以上より，$\mathrm{NH_4Cl}$ を溶かしきったあとのモル濃度が，それぞれ以下のとおりに表される。

$$[\mathrm{NH_4^+}] = \frac{a - 0.22}{2.4}\ \mathrm{mol/L}$$

$$[\mathrm{NH_3}] = \frac{0.32 + 0.22}{2.4}\ \mathrm{mol/L} = \frac{0.54}{2.4}\ \mathrm{mol/L}$$

よって，設問イで考えた K_a を用いれば，加えた $\mathrm{NH_4Cl}$ 結晶の物質量は以下のとおりとなる。

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

$$\frac{\dfrac{0.54}{2.4}\,\mathrm{mol/L}\times 1.0\times 10^{-9}\,\mathrm{mol/L}}{\dfrac{a-0.22}{2.4}\,\mathrm{mol/L}}=5.6\times 10^{-10}\,\mathrm{mol/L}$$

$$a\,〔\mathrm{mol}〕-0.22\,\mathrm{mol}=\frac{5.4}{5.6}\,\mathrm{mol}$$

$$a\fallingdotseq 0.964\cdots\,\mathrm{mol}+0.22\,\mathrm{mol}=1.184\fallingdotseq \mathbf{1.2}\,\mathrm{mol}$$

Ⅱ

カ　難易度　★★★☆☆

理想気体においては，シャルルの法則より，体積は温度に比例する。しかし，実在気体は理想気体と違い，温度を下げていくと途中で凝縮・凝固することや，分子間力や分子自身の体積が存在することを考慮しなければならない。

高温の実在気体の温度を下げていくことを考える。初めのうちはほとんどシャルルの法則に従う。実在気体でも，凝縮する前は理想気体（設問の図 3-2 では破線で表されている）に一致させたグラフを書いて説明がなされていることが多い。しかし，以下に挙げるファンデルワールスの状態方程式を思い出してみてほしい。

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

V について解くのは大変なので，T について考えてみる。左辺を展開すると，PV と，P が含まれる定数項だけでなく，V の分数関数が出現する。これを設問の図 3-2 に対応させると，解答のグラフのような曲線を書くことができる。ただし，ここまで考慮することが要求されているかどうかは不明であるため，神経質になる必要もないと思われる。

次に，温度が T_1 に達した時点で凝縮が起こり，体積が著しく小さくなる。T_1 から T_2 までは液体の状態で推移するが，温度を小さくするとわずかに体積が小さくなることを考慮し，解答のように小さく傾きをつける。

最後に，温度が T_2 に達すると，凝固により再び体積のジャンプが起こる。固体は温度を小さくしても目に見えるほどの変化はないため，横軸と平行な線を書けばよい。

キ　難易度　★☆☆☆☆

目算で見当をつけるのは簡単だろう。メタン $\mathrm{CH_4}$ から一酸化炭素 CO をつくりたいので，1 分子の $\mathrm{CH_4}$ に 1 分子の $\mathrm{H_2O}$ をぶつける。すると，ちょうど 1 分子の CO と 3 分子の $\mathrm{H_2}$ ができることがわかる。

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。

ク　難易度　★★☆☆☆

反応式をよく見ると，左辺は気体分子が 3 分子，右辺は 1 分子となっている。ルシャトリエの原理より，加圧すれば，圧力が小さくなる方向，すなわち気体分子の物質量が小さくなる方向に平衡が移動するため，メタノール CH_3OH の収率が大きくなる。よって，設問の（式 1）で表される反応は高圧下で行われる。

ケ　難易度　★☆☆☆☆

可逆反応を扱うときの基本は，反応前後の物質量およびモル濃度を表に書いて視覚化することである。

〔mol〕	CO	$+$	$2\,H_2$	$\rightleftarrows$	CH_3OH
反応前	1.56		2.72		0
変化量					
反応後			0.24		

この表の穴埋めを行えばよい。実際に，穴埋めを行えば以下のとおりに表される。

〔mol〕	CO	$+$	$2\,H_2$	$\rightleftarrows$	CH_3OH
反応前	1.56		2.72		0
変化量	-1.24		-2.48		$+1.24$
反応後	0.32		0.24		1.24

コ　難易度　★★★☆☆

本問では設問文中の反応熱から熱化学方程式をつくらせて，それを連立する過程を記述することも要求されている。式 1 を見たときに，右辺に気体の CH_3OH，左辺に CO と H_2 が存在することから，まず①，③，⑤を係数に気をつけたうえで並べ，そのうえで余計なものを消していくために②と④をうまくあてがうようにするとわかりやすい。詳細な過程は解答を参照のこと。

（ 小山裕幸，田中佑磨，辻本一樹，金子遼 ）

©Foresight Inc.
本サービス・コンテンツの知的財産権その他一切の権利は
株式会社フォーサイトに帰属し，無断転載・引用を禁止します。