

全国大学入試問題正解

55

化学



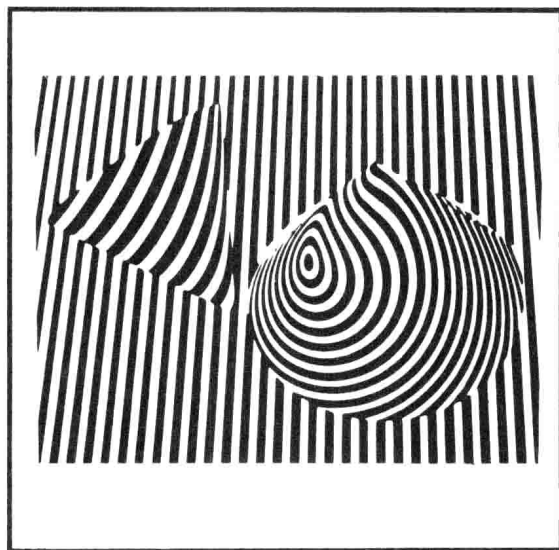
●56年入試受験生の必須資料!!

- ◆化学が課される大学・学部・学科一覧
- ◆55年化学の出題傾向と56年の予想
- ◆理科関連の小論文テーマ一覧
- ◆論述・記述問題一覧
- ◆内容別問題一覧

旺文社編

全国大学入試問題正解

55 化学



旺文社編

©旺文社 1980

教育のための出版社

旺文社の事業

●旺文社は、雑誌・書籍・教科書を出版し、新聞を発行し、教育放送や通信教育もおこなっている、典型的な最も信頼されている「教育のための出版社」です。みなさんの多くの先輩が旺文社の本で学んで、学力をつけ教養を高め、輝かしい人生へスタートし活躍しています。

小	5	時	代	お子さんとご父母の要望にズバリ応えた雑誌。たのしく学べて力がつく学習雑誌
小	6	時	代	たのしくためになる中学一年生の学習誌
中	一	時	代	成績がグングン上がる中学二年生の学習誌
中	二	時	代	高校合格にみちびく中学生のための必読誌
中	三	時	代	ともに喜び、ともに考え、ともに進む雑誌
高	一	時	代	高二の学習・進路・教養雑誌「蜚雪」ジュニア版
高	二	時	代	伝統と経歴を誇る大学受験生の必読誌
蜚	雪	時	代	ベテラン講師指導の受験生必聴講座テキスト
大学受験講座 ラジオテキスト				英和辞典ほか英語・国語の学習・実用辞典
辞典				ハイトップシリーズ・問題集・事典類など
小学生向学習参考書				ハイトップシリーズ・中学数学・理科事典など
中学生向学習参考書				英総・車総・研究・よくわかるシリーズなど
高校生向学習参考書				高校生用の英語・数学・国語教科書と各種教材
教科書				旺文社文庫・ジュニア図書館・会話書ほか
文庫・児童書・スポーツ書・語学書				美術史の流れがわかる全巻、収録数技師の図鑑
美術書・学習図鑑				たのしく読める信頼できる百科。5万項目。全19巻
学芸百科事典(エポカ)				新教育課程にそった学習百科。全16巻
教科別学習大事典(ジュニア・エポカ)				語学力アップに役だつ各種の教材
語学カセット				教科書カセット・中・高校用カセットスタディ
学習カセット				勉強と生活に役だつ小学生のための旬刊新聞
小学時代新聞				学力と教養が高められる中学生用の旬刊新聞
中学時代新聞				全国21局で毎日1時間放送の受験生必聴講座
大学受験ラジオ講座				実力判定・志望決定に役だつ全国的なテスト
模擬試験・実力テスト				金融機関と提携、学力を伸ばし学費をつくる
進学積立プラン				研究成果や文芸作品を募集し優秀作品を表彰
学芸コンクール				すぐれた児童文学作品の振興と奨励
旺文社児童文学賞				国際文化誌「ユネスコクォリエ」他を発行
旺文社インターナショナル				唯一の文部省認定による英語の通信教育機関
観 日本英語教育協会				修学旅行・受験生・教育関係者等の宿泊施設
日 本 学 生 会 館				LL装置を使用した個別指導の英語数学教室
観 日本LL教育センター				

*ご希望の方に「旺文社案内」、または「図書案内」を差し送ります。ハガキに住所・氏名・学年・年令及び希望するものを書いて右記宛へお送りください。

〒162 東京都新宿区横寺町 旺文社

昭和55年

全国大学入試問題正解 化学

定価 1000円

1980年4月5日	初版発行	印刷所	共同印刷株式会社
編 者	旺 文 社	合資会社	中村印刷所
発行者	立 澤 節 朗	製本所	共同印刷株式会社

発行所 株式会社 旺 文 社

162 東京都新宿区横寺町

電話(編集)03-266-6302、(販売)03-266-6410

03044 (許可なしに転載、複製することを禁じます) E

©旺文社 1980

7043 395-05 0724 Printed in Japan

乱丁・落丁はお取りかえしますので
本社に直接お申し出ください

刊行に あたって

新制度下2年め、55年大学入試は、出題傾向にかなりの定着化の方向を示しつつ、その幕を閉じた。“共通一次元年”といわれた前年の入試では、受験生は、なかば模索の状態で志望校を選び、試験場に臨んだが、本年は様相が一変した。ある程度の予測が可能であり、受験生は、緊張のうちに、冷静な動きを示した。国公立大では、二次科目の負担軽減校と、二次で逆転可能な大学・学部とへの流れがめだつ。私立大では、併願校をしぼっての出願により全般に志願者が減少し、昨年の低倍率校での増加と逆に、高倍率校での減少という傾向がみられる。

しかし、少ない科目の中での激戦が展開されたことに変わりはない。共通一次試験で、選択科目により多少運・不運が分かれるきらいはあったものの、つまるところ、成否を左右するのは実力である。本年も、国公立大二次試験や私立大入試で、表現力をためす問題が多数出題された。一方で客観テストを課す大学も多いが、とくに英語・国語で長文が多いことは相変わらずである。堅実な学力としかるべき適性を、各大学は求めている。出題傾向に定着化の兆しが見える今、来春の栄冠をめざす諸君は、こうした実態をいちやく正確にとらえ、万全の備えをかためなければならない。

そのための最も信頼できる受験必須資料として、旺文社では、ここに

昭和55年全国大学入試問題正解	英	語
昭和55年全国大学入試問題正解	数	学
昭和55年全国大学入試問題正解	国	語
昭和55年全国大学入試問題正解	物	理
昭和55年全国大学入試問題正解	化	学
昭和55年全国大学入試問題正解	生	物
昭和55年全国大学入試問題正解	日	本
昭和55年全国大学入試問題正解	世	界

を刊行する。長年の伝統と蓄積の上に、各教科の権威者の絶大なるご協力を得て編んだ本書は、諸君の実力練磨に大いに役だつものと信じている。われわれは、社の総力をあげて、正確な内容、迅速な刊行をモットーに、できるかぎりの努力を傾注し、短期間の編集・制作にもかかわらず、内容はもとより、印刷・製本にも万全を期した。諸君が本書を十二分に活用され、所期の目的を達成されるならば、これに過ぎる喜びはない。なお、続刊として「昭和55年全国大学入試 小論文問題と模範文例集」を編集中である。併せてご利用いただきたい。

終わりに、本書の刊行にあたって、各大学当局、ならびに関係各位から賜わった格別のご支援ご協力に対し、また、解答・校閲にあたられた諸先生方のご協力に対し、心から感謝申し上げたい。なお、せっかく問題をご提供いただいたにもかかわらず、紙面のつごうで、やむなく割愛させていただいた大学当局に対し、深くおわび申し上げる次第である。

昭和55年春

旺文社社長

末尾好夫

- ① 国・公・私立大学あわせて97大学100学部の問題を収録。
国立大学50大学51学部, 公立大学9大学9学部, 私立大学38大学40学部, 合計97大学100学部の問題を収めた。
- ② 共通一次テスト問題の解説と解答を収録。
第2回共通一次テスト(55年1月実施)化学Ⅰの問題と研究・解答を収録した。
- ③ 全問に正確で責任ある解答をつけ, くわしい「研究」も示した。
長年大学・高校の教育にたずさわる権威者・ベテランの先生方が正確でわかりやすい親切な解答を全問につけた。なお, 論議の余地のあるものについては, 大学当局・出題教授の労をわずらわしたほか, 下記の解答者・校閲者が検討し, 協議の上, 最も妥当と思われる解答を掲げた。さらに, スペースの許す限り「研究」もつけて, 出題のねらい, 考え方の筋道, 注意などを問題に即して具体的にくわしく解説した。
- ④ 問題は原形を重んじ, 試験日・時間・配点・入試科目を学部別に明記した。
問題の様式・文字・記号などは極力原形を尊重した。配点は大学当局の回答にもとづいたが, 公表のないものは, 旺文社の多年の資料によって推定し, ()をつけて示した。配点は, たとえば120/480は480点満点中で化学の配点が120点であることを示す。また, 国・公立大については, 共通一次テストと二次試験の配点の比率も示した。科目の選択方法や解答上の注意は〔注意〕で詳細に示した。
- ⑤ 配列は大学・学部ごとに「問題」→「研究と解答」の順とし, さらに大学・学部ごとにページ単位で完結する見やすい形式にまとめた。
- ⑥ 問題ごとに, 科目表示および難易度・頻出度の記号をつけ, 論述・記述問題や新傾向問題, 増加傾向の問題, 共通一次テスト向きの問題なども記号で明示した。
▶ 科目表示 Ⅰ ……化学Ⅰ, Ⅱ ……化学Ⅱ
ⅠⅡ ……化学ⅠとⅡの両方に関係のある問題を示す
▶ 難易の段階 〈基本的〉……基礎力を中心とした必答問題
《易》……ややむずかしい問題 《難》……ひじょうにむずかしい問題
▶ 頻出度ほか (頻出)……例年よく出る問題 ⇒新傾向 ……新しいタイプの問題
⇒増加傾向 ……今後出題の増加が予想される問題
論述・記述 ……本格的な論述テストおよび記述テスト問題
共通一次向 ……56年の共通一次テスト対策に好適な問題
- ⑦ ほとんどの大学・学部別に「合否のポイント・傾向と対策」を付記した。
解答者の長年の経験と旺文社の資料等から, 合否のポイントはどこか, 合格ラインは何割ぐらいか, 傾向はどう変わったか, 明年への予想も含めて対策はどうしたらよいか, などを親切に具体的に指導した。
- ⑧ ほかに, 「55年化学の出題傾向と56年の予想」「化学が課される大学・学部・学科一覧」「内容別問題一覧」「論述・記述問題一覧」「理科関連の小論文テーマ一覧」などの記事・資料を収めた。

◆解答者・校閲者一覧(56音順)◆

都立千歳丘高教諭	石井友雄
東京学芸大付高教諭	木村昭市
城西大助教授	斎藤実正
中央大教授	中村正
都立高島高教諭	矢沢也夫



刊行にあたって / 本書の特長 / 解答者・校閲者一覧

■第2回共通一次テスト・化学Ⅰの問題と研究・解答	1
■問題の研究と解答	4
■化学が課される大学・学部・学科一覧	217
■論述・記述問題一覧	219
■55年化学の出題傾向と56年の予想	220
■理科関連の小論文テーマ一覧	221
■内容別問題一覧	222

共通一次テスト(国公立大学)… 1

国立大学

北海道大学	4
室蘭工業大学	12
旭川医科大学	10
弘前大学	7
岩手大学	14
東北大学	16
秋田大学	18
山形大学	20
福島大学	22
茨城大学	24
筑波大学	26
宇都宮大学	28
群馬大学	23
埼玉大学	30
千葉大学	33
東京大学	38
東京医科歯科大学	42
東京学芸大学	41
東京農工大学	46
東京工業大学	48
東京水産大学	44
お茶の水女子大学	36
横浜国立大学	51
新潟大学	64
富山大学	54
金沢大学	56
信州大学	58
岐阜大学	60
静岡大学	62
名古屋大学	67
名古屋工業大学	70
三重大学	76

京都大学	78
京都工芸繊維大学	82
大阪大学	73
神戸大学	84
鳥取大学	104
島根大学	87
岡山大学	90
広島大学	92
山口大学	96
徳島大学	100
愛媛大学	98
高知大学	102
九州大学	107
長崎大学	110
熊本大学	112
宮崎大学	114
鹿児島大学	116
琉球大学	118

公立大学

札幌医科大学	136
東京都立大学	120
横浜市立大学	122
岐阜薬科大学	124
静岡薬科大学	126
京都府立大学	128
大阪市立大学	130
姫路工業大学	132
奈良県立医科大学	134

私立大学

東日本学園大学(薬学部)	137
東北工業大学	138
千葉工業大学	140
青山学院大学(理工学部)	142

慶應義塾大学(医学部)	144
(工学部)	146
工学院大学	148
芝浦工業大学	166
上智大学(理工学部)	150
昭和薬科大学	152
中央大学(理工学部)	154
東海大学(工学部)	156
東京電機大学(理工学部)	158
東京薬科大学(男子)	164
東京理科大学(理学部)	160
日本大学(理工学部)	168
日本医科大学	177
法政大学(工学部)	170
武蔵工業大学	172
明治大学(工学部)	174
立教大学(理学部)	178
早稲田大学(理工学部)	181
(教育学部)	183
神奈川大学(工学部)	188
東京工芸大学	176
金沢工業大学	186
福井工業大学	193
愛知工業大学	191
名城大学(薬学部)	194
同志社大学(工学部)	198
立命館大学(理工学部)	196
大阪工業大学	200
関西大学(工学部)	202
近畿大学(理工学部)	204
関西学院大学(理学部)	206
甲南大学(理学部)	208
神戸女子薬科大学	210
岡山理科大学	167
広島工業大学	213
徳島文理大学(薬学部)	215

第2回共通一次テスト

化学Iの問題と研究・解答

〔試験日〕 1月13日 〔時間〕 2科目で120分 〔配点〕 100/1000

▶出題形式はマークセンス

必要があれば、原子量は次の値を使うこと。

H 1.0 O 16.0 S 32.1 Cl 35.5 Cu 63.5 Pb 207

1 (配点 31) 次の問い (問1～3) に答えよ。

問1 次の記述のうち正しいものには○を、誤りを含むものには×をマークせよ。

- 1 ☐ 実在気体は温度が高いほど、また圧力が低いほど理想気体の法則からはずれてくる。これは、気体の分子運動が活発となり、分子間に働く力が強くなるからである。
- 2 ☐ 不揮発性物質の水溶液の沸点は純水の沸点より高い。これは、溶質が溶けると余分の水が蒸発する結果、蒸気圧が純水の場合よりも高くなるからである。
- 3 ☐ ナフタレンはダイヤモンドよりやわらかく、かつ融点が高い。これは、ナフタレンの結晶では分子どうしが弱い力で結びあっているのに対し、ダイヤモンドでは結晶全体が炭素原子間の共有結合で組み立てられているからである。
- 4 ☐ デンプン、寒天、ショ糖は沸騰水に溶かすと、コロイド溶液になる。その理由は、これらがいずれも高分子化合物だからである。
- 5 ☐ セルロース、ポリエチレン、ポリスチレンは、小さな化学的単位が繰り返し数多く結合してできた化合物である。
- 6 ☐ 水とベンゼンを試験管に入れて、よく振り混ぜた後放置すると、2層に分かれる。ベンゼンの分子量は水よりも大きいから、上層は水で下層はベンゼンとなる。

問2 硫化水素 H_2S は弱酸で、水溶液中で次のように2段階に電離する。

硫化水素の飽和水溶液 (約0.1mol/l) をそれぞれ100mlとり、a～dの実験を行った。このときの変化を、次の○～◎の中から1つずつ選べ。ただし、同じものを何度選んでもよい。

○ 増加する ◎ 減少する ◎ 変化しない

- a. 1 mol/l の硫酸 1 ml を加えると S^{2-} の濃度は7 ☐。
- b. 1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 10 ml を加えると HS^- の濃度は8 ☐。
- c. bの操作を行った溶液に、さらに1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 5 ml を加えると HS^- の濃度は9 ☐。
- d. 溶液を沸騰させると HS^- の濃度は10 ☐。ただし、沸騰によって溶液の体積は変化しないものとする。

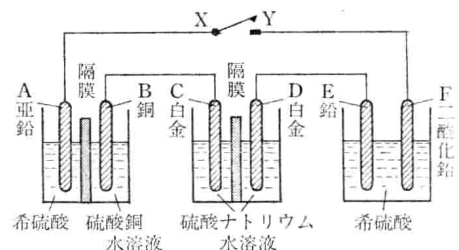
問3 「水素」、「ナトリウム」などの語は、元素名としても、また単体名としても用いられる。下記の文の下線部はどちらの意味で用いられているか。元素名の場合には○を、単体名の場合には◎をマークせよ。

- 11 ☐ 鉱山から銅やヒ素を含んだ水が川に流れ込み、その流域に鉱毒問題を起こしたことがある。
- 12 ☐ 塩素は酸化力が強く、水道水の殺菌に利用される。
- 13 ☐ 地殻全体の質量の約46%は酸素である。
- 14 ☐ 発育期にはカルシウムの多い食品をとるように心がけなさい。
- 15 ☐ 電球のフィラメントには融点の高いタングステンが用いられる。

2 (配点 16) 右記の装置を用い、ある時間だけXとYを接続しておいたところ0.00280ファラデーの電気が流れた。この実験について次の問い (問1・問2) に答えよ。

問1 次の記述のうち正しいものには○を、正しくないものには×をマークせよ。

- 16 ☐ 電流はF → Y → X → Aの方向に流れた。
- 17 ☐ 電極Aの質量は減少した。
- 18 ☐ 電極Cの質量は減少した。
- 19 ☐ 電極D付近の溶液は酸性になった。
- 20 ☐ 電極Eの質量は減少した。
- 21 ☐ 電極Fの質量は増加した。

問2 電極Bの質量は何g変化したか。最も適当なものを、○～◎の中から1つ選べ。22 ☐

- ① 0.89 g 増 ② 0.178 g 増 ③ 0.089 g 増 ④ 0.045 g 増 ⑤ 0.0224 g 増 ⑥ 増減なし
⑦ 0.089 g 減 ⑧ 0.178 g 減 ⑨ 0.89 g 減
⑩ ファラデー定数の値が与えられていないから計算できない。

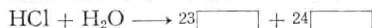
(配点 29) 次の問い (問 1 ~ 4) に答えよ。

問1 次の文中の空欄²³□～²⁸□に入れるのに最も適当な化学式を、解答群①～⑩の中から1つずつ選べ。(同じ化学式を何度選んでもよい。また、²³□と²⁴□、²⁵□と²⁶□、²⁷□と²⁸□のそれぞれの順序は問わない。)

塩酸と水酸化ナトリウム水溶液との中和反応はふつう次式で表される。



しかし、塩酸は塩化水素の水溶液であり、次のように完全に電離している。

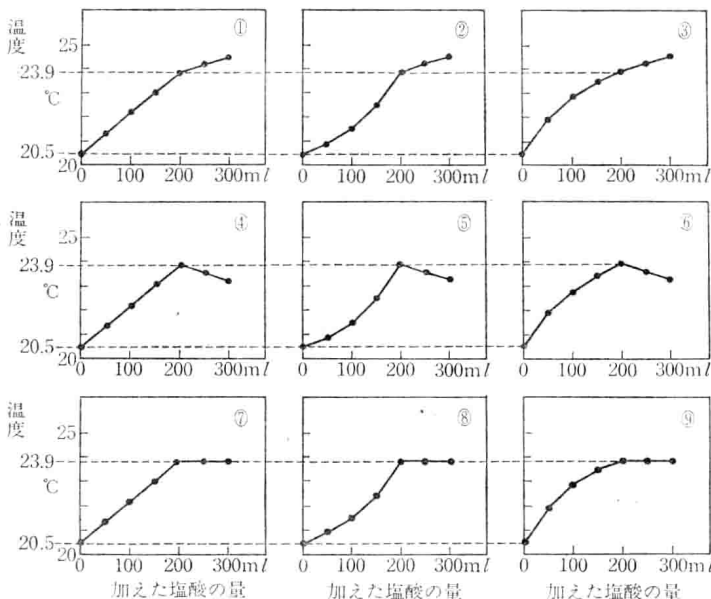
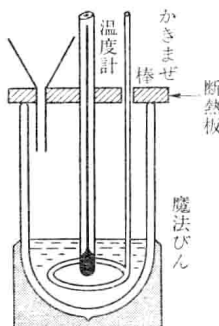


また水酸化ナトリウムは水に溶けたとき、25 と26 とに完全に電離している。したがって、この中和反応は次式で表すのが適当である。27 + 28 $\longrightarrow$ 2 H₂O

- ① H ② H⁺ ③ H₃O⁺ ④ OH ⑤ OH⁻ ⑥ H₂O ⑦ Na ⑧ Na⁺ ⑨ Cl ⑩ Cl⁻

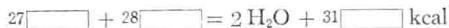
問2 外界との熱の出入りを避けるため、下図のような装置を用い、中和熱を測定する実験を行った。魔法びんの中に入っている0.500 mol/l、20.5℃の水酸化ナトリウム水溶液200 mlに、0.500 mol/l、20.5℃の塩酸を50.0 ml ずつ加えてよくかきまぜてから、温度を測定した。このときの溶液の温度変化と加えた塩酸の量との関係は、どのようなグラフで示されるか。最も適当なものを①～③の中から1つ選べ。

Figure 2 shows three graphs (①, ②, ③) plotting Temperature (°C) on the y-axis against Volume of HCl added (ml) on the x-axis. The y-axis has markings at 20, 20.5, 23.9, and 25. The x-axis has markings at 0, 100, 200, and 300 ml. A horizontal dashed line is drawn at 23.9°C. In all three graphs, the temperature starts at 20.5°C when 0 ml of HCl is added. Graph ① shows a smooth, continuous curve that rises gradually, passing through 23.9°C at approximately 200 ml. Graph ② shows a curve that rises gradually until about 150 ml, then has a sharp vertical increase to 23.9°C at 200 ml, and then continues to rise slightly. Graph ③ shows a smooth, continuous curve that rises gradually, passing through 23.9°C at approximately 200 ml.

29 

問3 $30\boxed{}$ と $31\boxed{}$ に相当する最も適当な数値を、下の①～⑥の中から1つずつ選べ。

問2の中和反応で発生した熱量は30 kcal である。ただし、溶液の比熱は1.00、密度は1.00g/cm³とし、実験中変わらないものとする。したがって、問1に示した中和反応の熱化学方程式は次の式で表される。



- | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|-----|-------------------|-----|-------------------|------|
| $\textcircled{0}$ | 0.136 | $\textcircled{2}$ | 0.272 | $\textcircled{3}$ | 0.68 | $\textcircled{4}$ | 1.36 | $\textcircled{5}$ | 2.72 | $\textcircled{6}$ | 6.8 | $\textcircled{7}$ | 9.1 | $\textcircled{8}$ | 13.6 |
| $\textcircled{9}$ | 27.2 | $\textcircled{0}$ | 29.3 | | | | | | | | | | | | |

問4 濃塩酸(密度 1.18g/cm^3 、濃度36%)を用いて、 0.50 mol/l の塩酸 200 ml をつくるには、この塩酸何 ml をとればよいか。最も適当な数値を、①～⑥の中から選べ。32

- Ⓐ 1.3 Ⓑ 3.6 Ⓒ 4.3 Ⓓ 8.6 Ⓔ 10.1 Ⓕ 12.0

4 (配点 24) 101 ~ 110 の

文は、右の周期表中の空欄□の元素について述べたものである。それぞれに最もよくあてはまる元素を

H																	He
Li	Be										C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											P					
	Ca	Sc	Ti	V	Cr			Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

選んで、元素記号をマークせよ。例えば、He の場合は⑩と⑪に、Nの場合は⑨にマークせよ。同一元素を何度選んでもよい。

101 この元素の単体は水と激しく反応して溶解し、水素を発生する。溶け終わった後の溶液は強いアルカリ性を示す。

102 この元素の単体を空気中で燃やすと還元性の気体を生成する。

103 この元素の酸化物は石英や水晶の成分であり、岩石圈に広く分布している。

- 104 ☐ この元素の単体は常温・常圧において1原子分子の気体である。
- 105 ☐ この元素の原子核の陽子数は17である。
- 106 ☐ この元素は遷移元素で、その酸化物は乾電池の材料として用いられる。
- 107 ☐ この元素は非金属元素で、その酸化物の組成は X_2O_3 で表される。
- 108 ☐ この元素は典型元素で、その酸化物は M_2O_3 の組成をもつ両性酸化物である。
- 109 ☐ この元素の単体は、その酸化物を主成分とする鉱石を原料として電解法により製造され、金属として広い用途をもっている。
- 110 ☐ この元素は、窒素およびリンとともに植物の三大栄養素の1つで、その化合物には肥料として用いられるものがある。

1 (小問集合)

【研究】 問1. 理想気体では分子間の相互作用がない。実在気体では温度が高いほど気体分子のもつ運動エネルギーが大きく、また、圧力が低いほど密度が小さいので、分子間の相互作用の影響が弱くなる。

水に不揮発性物質を溶かすと、水蒸気圧が低くなり、これが沸点上昇・凝固点降下の原因となる。

ダイヤモンドは炭素原子の共有結合より成る。ナフタレンは、分子内は共有結合であるが、分子間の結合は分子間力(ファンデルワールス力)で弱い結合である。したがって、ナフタレンの方がやわらかく、融点も低い。

高分子化合物は水に溶けてコロイド溶液になるとは限らない。また、ショ糖は、水に溶解してしまいコロイド溶液とはならない。

セルロースの単位はブドウ糖、ポリエチレンはエチレン、ポリスチレンはスチレンが単位である。

液体の密度は分子量とは関係ない。ベンゼンは水より軽く、水の上に浮く。一般に有機化合物は水に溶けにくい、エタノール、酢酸、糖類などは水に溶ける。

問2. ル・シャトリエの法則を実際に適用した問題である。硫化水素 H_2S は二塩基酸で、二段階に電離する。硫酸を加えると、水溶液中の H^+ が増加するため、電離平衡は左辺に移動し、 S^{2-} の濃度は減少する。水溶液をアルカリ性にする(OH^- を加える)と電離平衡は右辺に移動し、 HS^- の濃度が増加する。アルカリ性になりすぎると、第2段の電離平衡はさらに右辺に移動し、 S^{2-} の濃度が増加する。溶液を沸騰させると、 H_2S が揮発し、平衡は右辺に移動し、 HS^- の濃度は減少する。

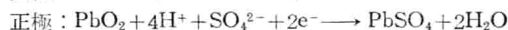
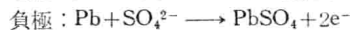
問3. 単体としての性質と、化合物としての挙動との区別ができればよい。11, 13, 14は、化合物の形は問題ではなく、元素そのもののみを考えた表現である。

【解答】 1-0 2-0 3-0 4-0 5-0
6-0 7-0 8-0 9-0 10-0 11-0
12-0 13-0 14-0 15-0 (問2, 問3 7~15では、誤答に対して減点する。ただし、この設問の最低点は0点とする。)

2 (鉛蓄電池と電気分解)

【研究】 問1. 二酸化鉛 PbO_2 が正極、鉛 Pb が負極であることがわかれば、あとはふつうの電気分解の問題である。Aは陽極で、亜鉛 Zn が溶け、Bの陰極に銅が付着する。Cは陽極で酸素が発生、Dは陰極で水素が発生する。 Na^+ , SO_4^{2-} は放電せず、水の電離で生じた H^+ から H_2 が、 OH^- から O_2 が発生することに注意すること。電極Dの周辺は、アルカリ性となる。

電極E, Fは共に $PbSO_4$ に変化する。



問2. ファラデーの法則より、1ファラデーの電気量で1グラム当量の物質が析出・溶解する。銅 Cu (=63.5) 1グラム当量は63.5/2gだから、0.00280ファラデーの電気量で析出する銅は

$$0.00280 \times (63.5/2) = 0.0889 \quad \therefore 0.039g$$

【解答】 16-0 17-0 18-0 19-0 20-0

21-0 22-0 (問1の設問16~21では、誤答に対しては減点する。ただし、この設問の最低点は0点とする。)

3 (中和反応と発熱量)

【研究】 問2. 水酸化ナトリウムの水溶液に塩酸を50mlずつ加えていくのであるから、発熱量は同じである。200mlで当量点になるから、200ml以上では熱は発生しなくなる。

発熱の過程では、体積は次第に増加するため、温度の上昇は最初が急で次第になだらかとなり、当量点以下では下降する。

問3. 最終的に20.5℃が23.9℃になったのであるから、400mlが3.4度上昇したことになる。したがって、発生した熱量は、比熱1.00、密度100g/cm³より、

$$1(\text{cal/g} \cdot \text{度}) \times 3.4(\text{度}) \times 400(\text{ml}) = 1360(\text{cal})$$

となる。これは、0.5mol/l、200mlの酸・塩基、すなわち、0.5(mol/l) $\times$ 20/1000(l) = 0.1(mol)の中和熱であるから、1molではこの10倍で13.6kcal。

問4. 濃塩酸1l中のHClの質量は、

$$1000(\text{cm}^3) \times 1.18(\text{g/cm}^3) \times (36/100) = 424.8(\text{g})$$

$$\text{モル濃度は, } \frac{424.8(\text{g})/36.5(\text{g/mol})}{1(\text{l})} = 11.6(\text{mol/l})$$

これから、0.50mol/lをつくるのだから、(11.6/0.50)=23.2倍にうすめればよい。よって、(200/23.2)=8.62mlとればよい。

【解答】 23, 24-0, 0 25, 26-0, 0 27, 28-0, 0
29-0 30-0 31-0 32-0 (問1の解答は順序を問わない。)

4 (元素の性質)

【研究】 空気中で燃えて発生する還元性の気体は SO_2 で硫黄S、石英の主成分はケイ素Si、不活性ガスは1原子分子でAr、乾電池の材料は MnO_2 でMn、電解に酸化物を用いるのはAlで酸化物は Al_2O_3 である。

【解答】 101-K 102-S 103-I・S 104-A・R
105-C・L 106-M・N 107-B 108-A・L
109-A・L 110-K

問題の研究と解答



北海道大学

◇ 理Ⅰ・理Ⅱ・理Ⅲ・水産・医・歯学部 ◇

〔試験日〕 3月4日 〔時間〕 2科目で120分 〔配点〕 75/400, 一次:二次=1:1 〔入試科目〕 化学Ⅰ・Ⅱ

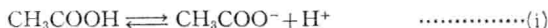
〔注意〕 必要があれば次の数値を用いよ。H=1, C=12, O=16, Cu=64, Ag=108

次の問いに答えよ。

〔A〕 次の文中の□に適当な数値を記入せよ。ただし、水のイオン積 $K_w=[H^+][OH^-]$ の値は 25°C で $1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ である。

0.01 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液中の水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ は①□ mol/l であり、水素イオン濃度 $[H^+]$ は②□ mol/l である。したがって、溶液の pH は③□ となる。この溶液を純水で 100 倍に希釈すると $[OH^-]$ は④□ mol/l に、 $[H^+]$ は⑤□ mol/l になる。さらに純水で希釈していくと、溶液の pH はしだいに⑥□ に近づく。

〔B〕 酢酸は水溶液中で次のように電離している。



(1) 平衡状態にある酢酸、酢酸イオンおよび水素イオン濃度をそれぞれ $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ および $[H^+]$ として、電離定数 K_a を表す式を書け。

(2) 酢酸水溶液に次の(a)~(c)の化合物を加えると(i)式の平衡は、(イ)右に進む、(ロ)変わらない、(ハ)左に進むのいずれになるか。(イ)~(ハ)の記号で答えよ。

(a) 酢酸ナトリウム (b) 塩酸 (c) 水酸化ナトリウム

(3) 0.1 mol/l の酢酸水溶液の pH は 25°C で 2.9 である。 $pK_a = -\log K_a$ として、 pK_a の値を求めよ。ただし、酢酸の電離度は小さいので $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0.1 \text{ mol/l}$ として計算せよ。

(4) 酢酸およびモノクロル酢酸の pK_a の値は 25°C でそれぞれ 3.7 および 2.9 である。(イ) 酢酸、(ロ) 酢酸、(ハ) モノクロル酢酸 を酸として強い順に(イ)~(ハ)の記号で並べよ。

次の問いに答えよ。

〔I〕 (1) 塩化セシウムの結晶において、結晶中のセシウムは何個の塩素によって囲まれているか。

(2) 次の化合物のうちで、 sp^2 混成軌道を含むものをすべてあげ、(イ)~(ハ)の記号で答えよ。

(イ) エタン (ロ) エチレン (ハ) アセチレン (ニ) ベンゼン (ホ) プロパン

(3) 次の結合に関して、結合力の強い順に (イ), (ロ), (ハ)の記号で並べよ。

(イ) ファンデルワールス結合 (ロ) イオン結合 (ハ) 水素結合

(4) 配位化合物であるヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオン(フェロシアンイオン)の構造は、次のうちどれか。(イ)~(ハ)の記号で答えよ。

(イ) 直線 (ロ) 平面四角形 (ハ) 正四面体 (ニ) 六面体 (ホ) 正八面体

(5) 次の元素のうち、電気陰性度の値が最も大きいものはどれか。元素記号で答えよ。

N, O, S, Na, Al, Fe

(6) アンモニア分子の電子式を次に示す水素分子の例にならって示せ。 (例) H : H

(7) 酢酸分子は水素結合によって、2分子が会合することができる。この会合分子の構造式を書き、水素結合を……で示せ。

〔Ⅱ〕 (1) 金属ナトリウムは水と激しく反応する。(イ) この反応の化学反応式を示せ。(ロ) この反応で水分子は、(イ)酸化されたか、または、(ロ)還元されたか。(イ), (ロ)で答えよ。

(2) 白金電極を用いて塩化ナトリウムの濃い水溶液を電気分解するとき、陽極では〔a〕の反応が、陰極では〔b〕の反応がそれぞれ起こり、両極に気体が発生する。〔a〕と〔b〕の反応をイオン反応式で示せ。

(3) 硫酸銅および硝酸銀の水溶液をそれぞれ電気分解し、陰極に同一重量の金属を析出させるのに要する電気量は、理論上銅の方が銀の〔c〕倍になる。〔c〕の値を有効数字2けたで答えよ。

(4) 鉛蓄電池の放電の際、正極では鉛の酸化数は〔d〕から〔e〕に変化する。〔d〕と〔e〕をそれぞれ数値で答えよ。

3 次の文を読み、問いに答えよ。ただし、設問中の構造式はすべて略記すること。

〔I〕 炭素・炭素三重結合に水を付加させるとアルデヒドまたはケトンが得られる。例えば、水銀(II)塩を触媒としてアセチレンに水を付加させるとアセトアルデヒドができる。

分子式 C_5H_8 をもつアルキン (アセチレン系炭化水素) A に同様の反応を行ったところ、分子式が $C_5H_{10}O$ で表される異性体 B と C が得られた。B または C をアンモニア性硝酸銀水溶液と温めたが、いずれの場合にも銀が析出しなかった。また B と O を適当な還元剤で処理したところ、B からは不斉炭素原子をもつ化合物 D が、C からは不斉炭素原子をもたない化合物がそれぞれ生成した。これらの生成物は同じ分子式 $C_5H_{12}O$ をもち、いずれも金属ナトリウムと反応して水素を発生した。

- (1) 化合物 A, B および D の構造式を書け。
- (2) アセチレンの $C \equiv C$ 結合と $C-H$ 結合の結合角は何度か。(イ)~(ホ)の記号で答えよ。
(イ) 90° (ロ) 104.5° (ハ) 109.5° (ニ) 120° (ホ) 180°
- (3) 化合物 D の異性体のうち、D と同じ官能基をもつ光学異性体は D を含めて何組考えられるか。次の(イ)~(ホ)のなかから選び記号で答えよ。
(イ) 1組 (ロ) 2組 (ハ) 3組 (ニ) 4組 (ホ) 5組
- (4) 化合物 B あるいは D をヨウ素のアルカリ性水溶液と温めると、いずれの場合にも特異の臭気を持つ黄色結晶が析出する。この結晶は次のうちのいずれか。該当するものを選び(イ)~(ホ)の記号で答えよ。
(イ) NaI (ロ) CH_2I_2 (ハ) CH_2IICH_2I (ニ) CHI_3 (ホ) CHI_4

〔II〕 分子式が $C_{10}H_{10}O_2$ で表される中性の化合物 E がある。E は水に溶けないが、水酸化ナトリウム水溶液と加熱すると反応して溶解する。その反応液をじゅうぶんに酸性にした後エーテルで抽出すると、化合物 F と G が得られる。F は炭酸水素ナトリウム水溶液に気体の発生を伴って溶解し、また臭素の四塩化炭素溶液を脱色する。1g の F を中和するには、1 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液 11.63 ml が必要である。

一方、G は塩化第二鉄水溶液で赤紫色を示し、また触媒を用いて水素で還元すると、G 0.94g について標準状態における水素 672 ml を吸収して飽和化合物 H となる。H に無水酢酸を加えて温めると、分子式 $C_8H_{14}O_2$ をもつ化合物 I が得られる。G とホルムアルデヒドから熱硬化性的高分子化合物 J が作られ、一般に広く利用されている。

- (1) 化合物 E は分類上次のいずれに属するか。該当するものを選び(イ)~(ホ)の記号で答えよ。
(イ) アルコール (ロ) アルデヒド (ハ) ケトン (ニ) エステル (ホ) カルボン酸
- (2) 化合物 F の異性体のうち、上の文意を満足するものは幾何異性体を含めて何種考えられるか。
- (3) (2) で考えられる幾何異性体の構造式を(a)シス型と(b)トランス型で書け。
- (4) 化合物 G および I の構造式を書け。
- (5) 次の化合物のうち、塩化第二鉄水溶液で呈色反応を示さないものはどれか。該当するものを選び(イ)~(ホ)の記号で答えよ。
(イ) ナフトール (ロ) サリチル酸 (ハ) サリチル酸メチル (ニ) アセチルサリチル酸
(ホ) クレゾール
- (6) 高分子化合物 J の名称を記せ。

III (pH, 電離平衡, 平衡移動) (頻出)

〔研究〕 [A] 0.01 mol/l の NaOH 水溶液では、

$$[H^+] = 10^{-14} / [OH^-] = 10^{-14} / 0.01 = 10^{-12} \text{ (mol/l)}$$

100 倍に希釈すれば、

$$[OH^-] = 0.01 / 100 = 10^{-4} \text{ (mol/l)}$$

$$\therefore [H^+] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ (mol/l)}$$

[B] (3) $K_a = [CH_3COO^-][H^+] / [CH_3COOH]$

$$[H^+] = [CH_3COO^-], [CH_3COOH] \approx 0.1 \text{ mol/l より、}$$

$$[H^+]^2 = K_a \times 0.1 \quad \therefore [H^+] = \sqrt{K_a \times 0.1}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[H^+] = -\log\sqrt{K_a \times 0.1} = -\frac{1}{2}(\log K_a + \log 10^{-1}) \\ &= \frac{1}{2}(-\log K_a + 1) = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + 1) = 2.9 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{p}K_a = 4.8$$

(4) 電離定数 K_a の小さいものほど弱い酸である。 $\text{p}K_a = -\log K_a$ であるから、 K_a が小さいほど $\text{p}K_a$ の値は大きくなる。したがって、 $\text{p}K_a$ の値が大きくなるほど、その酸は弱くなる。酢酸の $\text{p}K_a$ は上で求めたように 4.8 である。

〔解答〕 [A] ① 0.01 ② 1.0×10^{-12} ③ 12

④ 1.0×10^{-4} ⑤ 1.0×10^{-10} ⑥ 7

[B] (1) $K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$ (2) (a)~(イ)

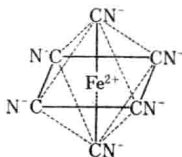
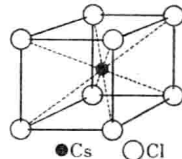
(b)~(ハ) (c)~(イ) (3) 4.8 (4) (イ)>(ロ)>(イ)

2 III (結晶構造, 電子軌道, 電気陰性度, 水素結合, 電気分解, 電池) (頻出)

〔研究〕 [I] (1) CsCl は図のように体心立方格子である。

(2) エチレンとベンゼンは sp^2 混成軌道を含み、平面構造である。

(3) ファンデルワールス結合や水素結合はイオン結合にくらべれば、ごく弱い結合である。しかし、水素結合はファンデルワールス結合よりも強い結合で、物質の融点、沸点、その他の性質にも相当影響する。(7)の問いもこの例である。



(4) ヘキサシアノ鉄(II)酸イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の構造は前ページに示したように正八面体である。

(5) 電気陰性度は、化学結合している原子が、結合に使われている電子を引きつける傾向の尺度をいい、フッ素、酸素、窒素は電気陰性度が大きく、その順序は、 $\text{F} > \text{O} > \text{N}$ になる。

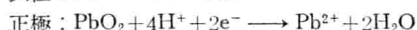
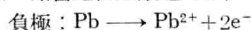
[II] (1) $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ であるから、水素については酸化数が $+1 \rightarrow 0$ に変わっている。ゆえに、還元されている。

(2) NaCl のうすい水溶液では水の電気分解が起こるが、濃い溶液では陽極から塩素が発生する。

(3) 1 ファラデーの電気量が 1 グラム当量の物質が生じる。銅と銀の 1 グラム当量はそれぞれ、 $(64/2=)32\text{g}$ 、 108g であるから、 $a\text{g}$ の銅と銀を析出させるに必要な電気量は $a/32$ ファラデー、 $a/108$ ファラデーである。

$$\frac{a/32}{a/108} = \frac{108}{32} = 3.38(\text{倍})$$

(4) 鉛蓄電池の放電では、

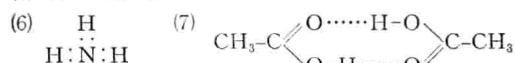


である。

したがって、正極の二酸化鉛においては、 Pb の酸化数は、 $+4 \rightarrow +2$ に減少している。

解答 [I] (1) 8 個 (2) (v), (v) (3) (v) > (v) > (v)

(4) (v) (5) O



[II] (1) (i) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ (ii) (v)

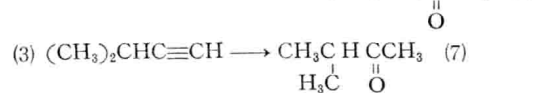
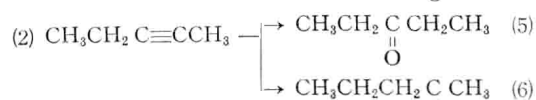
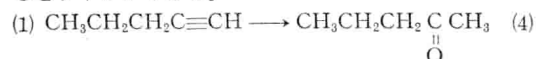
(2) (a) $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ (b) $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

(または $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)

(3) (c) 3.4 (4) (d) +4 (e) +2

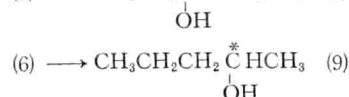
II (構造式の決定) 《頻出》《難》

3 研究 [I] アルキン(アセチレン系炭化水素) C_5H_8 には次のようなものがあり、これらに水が付加するとケトンができる。



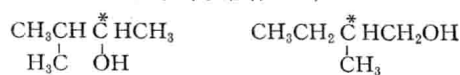
(4)~(7)はどれも $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ になる。したがって A からは 2 種の化合物ができるから、A は(2)になる。

(5)と(6)を還元すると、それぞれ、



になり、(9)には不斉炭素原子 C^* がある。ゆえに、D は(9)になるから、B は(6)になり、C は(5)になる。(8)と(9)はアルコールであるから Na と反応して H_2 を発生する。

水酸基をもつ D の光学異性体には、



がある。

メチルケトン CH_3COR や $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ のようなアルコールはヨードホルム反応を示すから、B や D は CHI_3 を生じる。

[II] G は塩化第二鉄水溶液による呈色反応からフェノール誘導体と考えられ、その還元生成物 H は無水酢酸と反応して $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (I) になるから、 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}(\text{COCH}_3)$ で示される。ゆえに、H は $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ となり、シクロヘキサノールと考えられる。したがって G はフェノール (= 94) となり、G 0.94 g は、

$$\{0.94(\text{g})/94(\text{g})\} \times 3 \times 22.4(\text{l}) = 0.672(\text{l})$$

より、672ml の水素を吸収する。

F は NaHCO_3 で気体を発生し、臭素溶液を脱色するから、不飽和カルボン酸と考えられる。したがって E はフェノールと不飽和カルボン酸のエステルと推定されるから、 $\text{C}_8\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5 (= \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2)$ と示される。これより NaHCO_3 水溶液に溶解し、臭素の四塩化炭素溶液を脱色する F は

(a) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$

(b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$

(c) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$

が考えられる。このうち(b)には幾何異性体がある。

また F の分子量を M とすると、

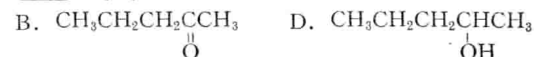
$$1(\text{mol}) \times \frac{1(\text{g})}{M(\text{g})} = 1(\text{mol}) \times \frac{11.63(\text{ml})}{1000(\text{ml})}$$

$$\therefore M = 85.9$$

で M は 86 になる。

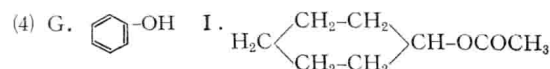
(5) フェノール性水酸基のないアセチルサリチル酸 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)\text{COOH}$ を選ばばよい。他はフェノール性の $-\text{OH}$ をもっている。

解答 [I] (1) A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$



(2) (v) (3) (v) (4) (v)

[II] (1) (v) (2) 4 種



(5) (v)

(6) フェノール樹脂(または、ベークライト)

▶ 合否のポイント 3 題とも適当に思考を要するものを含んでいるが、特に難問はない。全体で 6 割くらいは確保したい。1 の計算問題や 3 のでき方はかなり合否のきめ手になる。

▶ 傾向と対策 出題は毎年総合形式で非常に広い範囲から出る。出題には工夫がこらされ、相当程度の高い知識も要求される。化学の基礎事項をよく学んでおけば解ける問題が大部分である。(中・矢)



◇ 教育(中学理科・特別看護)・理(化学・地球科学科)・農(園芸化学・園芸・農業機械学科)学部 ◇

〔試験日〕 3月4日 〔時間〕 90分 〔配点〕 教育 150/300; 一次:二次=10:3, 理・農 200/400; 一次:二次=5:2
〔入試科目〕 化学I・II

- 〔1〕および〔2〕の空欄を適当な語句または記号でうめ、〔3〕に答えよ。
- 〔1〕 塩化銀は難溶性の塩であるが水にわずかに溶けて電離し、固体とイオンとの間に次の^a が成立している。 $\text{AgCl(固体)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \cdots \cdots \text{(i)}$
このとき銀イオンと塩化物イオンの濃度の積は^b が変わらなければ、つねに一定である。すなわち、 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} \cdots \cdots \text{(ii)}$
 K_{sp} を塩化銀の^c といい、他のイオンの存在に関係なく、また銀イオンと塩化物イオンの濃度が^d ときも一定に保たれる。
- 同様に、一般式 M_mA_n (M は金属イオン、 A は陰イオン、 m と n は正の整数) で表される難溶性の塩は、 $\text{M}_m\text{A}_n(\text{固体}) \rightleftharpoons m \text{M}^{n+} + n \text{A}^{m-} \cdots \cdots \text{(iii)}$
のように電離し、 K_{sp} は、 $K_{\text{sp}} = [\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n \cdots \cdots \text{(iv)}$ となる。
- 〔2〕 一般式 MA で示される難溶性の塩の K_{sp} に関する式 (〔1〕の(iii)式および(iv)式に相当する式) の意味は、金属イオン M^{2+} と陰イオン A^{2-} が溶液中に共存するときそれらのイオンの濃度の積と K_{sp} の値との間に次の関係が成立するというのである。
- イ) $[\text{M}^{2+}][\text{A}^{2-}] > K_{\text{sp}} \cdots \cdots \text{(ロ)}$ の関係になるまで沈殿が^h 、溶液中の M^{2+} および A^{2-} はⁱ 。
ロ) $[\text{M}^{2+}][\text{A}^{2-}] = K_{\text{sp}} \cdots \cdots$ 沈殿が完成した状態で、みかけ上沈殿の量は増えも減りもしない。
ハ) $[\text{M}^{2+}][\text{A}^{2-}] < K_{\text{sp}} \cdots \cdots \text{(ロ)}$ の関係になるまで沈殿が^j 、溶液中の M^{2+} および A^{2-} は^k 。
したがって、例えば M^{2+} を MA としてより完全に沈殿させるためには、 A^{2-} を^l に加えればよいことがわかる。

- 〔3〕 塩化第二銅と塩化亜鉛の両者を含む塩酸性溶液があり、塩化第二銅および塩化亜鉛の濃度をそれぞれ 0.05 mol/l および 0.1 mol/l とし、塩酸の濃度 (水素イオンの濃度) を 0.3 mol/l とする。この溶液に硫化水素を通じて飽和したときの硫化物イオンの濃度を計算せよ。また、硫化第二銅だけが沈殿して硫化亜鉛はほとんど沈殿しないことを計算で示せ。ただし、計算に必要な数値は次の通りとする。硫化水素飽和溶液の濃度: 0.1 mol/l , 硫化水素の電離定数: $[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}] = 1.1 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{l}^2$, 硫化第二銅の K_{sp} : $6.0 \times 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{l}^2$, 硫化亜鉛の K_{sp} : $3.0 \times 10^{-22} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ 。

- 2 〔論述・記述〕 〔1〕 次の文の式中の の中に適当な記号を入れて完結し、以下の問いに答えよ。
メタンと塩素は光を当てると(1)式のような反応を起こす。



この反応の反応機構は以下の(2), (3), (4)式のように進むとされている。



(3), (4)式は原料のいずれか一方がなくなるまで続くと考えられるが、実際は途中で停止する。

問1. (1)式のような飽和炭化水素とハロゲン分子との反応を何と呼ぶか。

問2. 炭素および塩素原子の同位体を記号 (たとえば ^3H のような記号) で記せ。

問3. $\text{H}_3\text{C} \cdot$ のような不対電子をもつ官能基を何と呼ぶか。

問4. 塩素分子の解離エネルギーは 242.4 kJ/mol である。(2)式の反応が起こるとき光の波長はいくらか。

ただし、 $c = 3.0 \times 10^{10} \text{ (cm/sec)}$, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{sec)}$, $N = 6.0 \times 10^{23} \text{ /mol}$ とする。

問5. 反応が途中で停止するのはどんな理由によるか。

問6. 原子の核外電子配置について説明し、塩素原子について記せ。

問7. (2)式の変化はエネルギー的にみるとどちらの方に進むと考えられるか。また、乱雑さの点からはどうか。

〔2〕 次の各記述についてなぜそうなのか、その理由を記せ。

1. アルカリ金属の原子は陽イオンになりやすく、ハロゲンの原子は陰イオンになりやすい。
2. 水 (H_2O) と二酸化炭素 (CO_2) はいずれも三原子分子であるが、前者は極性をもち後者はもたない。
3. Mn や Cr 等の遷移金属の原子はいろいろな酸化数を取りやすい。

〔3〕 A群(1~15)の中からB群(a~j)の各項に該当するもの1つを選び、記号で答えよ。また、その化合物の名称も示せ。

- A. 1. CH_3COCH_3 2. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 4. C_2H_4 5. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 6. CH_3CHO

7. $C_6H_5NO_2$ 8. C_6H_5OH 9. $C_6H_5NH_2$ 10. C_2H_2 11. $CH_3CH(NH_2)CO_2H$
 12. $C_3H_7CO_2H$ 13. $C_6H_5CH_3$ 14. C_3H_7Cl 15. $o-C_6H_4(OH)CO_2H$

- B. a. 水酸化ナトリウム液と常圧で加熱するとアルコールを生じる。
 b. そのもの自身は水に溶けないが希酸を加えると溶ける。
 c. 酸性物質であるが炭酸水素ナトリウム液を分解しない。
 d. 塩化第二鉄液で赤紫色となり、炭酸水素ナトリウム液を分解する。
 e. 中性物質で金属ナトリウムと反応して水素を発生する。
 f. 酪酸エチルを加水分解するとき得られる酸性物質である。
 g. $[Ag(NH_3)_2]^+$ により爆発性の沈殿をつくる。
 h. 芳香族炭化水素の 1 種である。
 i. π (パイ) 電子 2 個をもつ炭化水素。
 j. フェーリング液を作用させると酸化銅(Ⅰ)を生じる。

[2] 次の文中の [] 内に適当な語句あるいは数字を入れて文を完結せよ。

分子中に a [] をもつ化合物をカルボン酸という。酢酸は代表的なカルボン酸で、アセトアルデヒドを b [] するか、c [] を酢酸菌により d [] して得られる。カルボン酸のなかのあるものは油脂の構成成分となる。すなわち、脂肪酸 e [] 分子とグリセリン f [] 分子とが g [] 結合したものが油脂である。室温で液状の h [] にニッケルを触媒として i [] を行くと、j [] 点が増して固体状となる。これを k [] 油といいマーガリンなどの原料として用いる。脂肪油のなかには空気中に放置するだけで固化するものがあり、これを l [] 油という。これはアルキル基に m [] を 2 個または 3 個をもった脂肪酸部を多く含むもので、ペイントの原料などに使用される。油脂に水酸化ナトリウム液を加えて加熱すると n [] ができるが、これは o [] のナトリウム塩である。油脂はその構成脂肪酸の平均分子量が大きいほどけん化価は p [] なる。けん化価 230 の油脂 1 g を完全にけん化するには、水酸化ナトリウムの q [] g が必要である。r [] は油脂 100 g に付加しうるヨウ素の量を示したもので、s [] 油はこの数値が比較的低い。(計算にあたっては、H, O, Na, K の原子量をそれぞれ 1, 16, 23, 39 とせよ。)

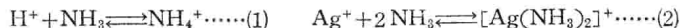
次の問いに答えよ。

- 4 [1] フマル酸の構造式を示せ。また、これと幾何異性体の関係にある化合物の名前と構造式も示せ。
 [2] C_8H_{10} の分子式をもつ芳香族化合物の構造式を列挙せよ。
 [3] 不斉炭素をもたない天然アミノ酸は何か。名前と構造式を示せ。
 [4] 次の文を読み設問に答えよ。ただし、原子量は C=12, H=1, O=16 とする。

分子量 138 の C, H, O からなる化合物 A の 276 mg をとり、元素分析を行ったところ、 H_2O 吸収管が 108 mg, CO_2 吸収管が 619 mg だけそれぞれ増加した。また、(1)ナトリウムフェノラート(ナトリウムフェノキシドともいう)を二酸化炭素とともに加圧下で加熱して得られた生成物に、(2)当モルの水酸化ナトリウムを作用させると A の二ナトリウム塩が得られた。(3)この二ナトリウム塩の水溶液に二酸化炭素を吹きこんだところ、化合物 B が得られた。(4)B に希硫酸を作用させたら A が得られた。

1. 化合物 A 中の C, H, O の重量を計算し組成式を求めよ。 2. 下線の(1)~(4)の反応式を書け。
 3. 化合物 A の名前と構造式を書け。また A に異性体があればその構造式を示せ。

5 アンモニア分子は水素イオンや銀イオンと結合し、それぞれアンモニウムイオンや銀アンモニア錯イオンをつくる。溶液内におけるこれらの反応は平衡にあり、次式で表される。



上の化学平衡に関連して次の実験を行った。

過剰のアンモニアを含む硝酸銀溶液に、(4)硝酸を加え十分酸性にしたのち、(5)塩化カリウム溶液を加える。

以下の設問に答えよ。また空欄は適当な語句、記号、数値、化学式等でうめよ。

- [1] 銀アンモニア錯イオンにおける銀イオンとアンモニア分子間の結合は a [] と呼ばれ b [] にある c [] が使われている。
 [2] (1)式の平衡定数 $K_{(1)}$ はアンモニアの電離定数 $K_b (= [NH_4^+][OH^-]/[NH_3])$ と水のイオン積 K_w から求められる。
 (i) 3 つの定数の間にはどのような関係があるか。また、 $K_b = 1.78 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $K_w = 1.00 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$ を用いて $K_{(1)}$ を計算せよ。
 (ii) $pH = 9.25$ のアンモニアを含む溶液では水素イオン濃度は d [] mol/l で、 $[NH_3]/[NH_4^+] = e []$ である。ただし、 $10^{0.25} = 1.78$ とする。
 [3] 実験で硝酸を加えないで、塩化カリウム溶液だけ加えたら何か変化が起こるか。どうしてか。
 [4] 銀アンモニア錯イオン生成の化学平衡に対する水素イオン濃度の影響は、化学平衡(1), (2)を同時に考慮した平衡(3)を考えればよく、その平衡定数 $K_{(3)}$ は $K_{(2)}/K_{(1)}^2$ に等しい。



上の実験における(4)では、(3)の化学平衡が j に大きく移動し、 k が 1 となる。

[5] 実験では結局 m の n が生じる。

1 II (溶解度積と沈殿の溶解・分離) <基本的>

[研究] 溶解度積よりも大きい濃度のイオンが溶液中で出会うと、溶解度積以上のイオンは沈殿となって析出して溶液成分から除外され、溶解度積の値になるようなイオン濃度におちつく。溶解度積以下のイオン濃度の場合には、溶解度積の値になるイオン濃度に達するまで、溶解が可能になる。[3] $[H^+] = 0.3$, $[H_2S] = 0.1$ とすれば, $[S^{2-}] = 1.1 \times 10^{-22} \times 0.1 / (0.3)^2 = 1.2 \times 10^{-22}$ この値を硫化第二銅, 硫化亜鉛の溶解度積の式に代入し, その大小を比較すると, $[Cu^{2+}] = 0.05$ より $0.05 \times 1.2 \times 10^{-22} > 6.0 \times 10^{-36}$, $[Zn^{2+}] = 0.1$ より, $0.1 \times 1.2 \times 10^{-22} < 3.0 \times 10^{-22}$ で, 題意を満たす。

[解答] [1] a. 平衡 b. 温度 c. 溶解度積 d. 等しくない e. mM^{n+} f. nA^{m-} g. $[M^{n+}]^m[A^{m-}]^n$ [2] h. 生成し i. 減少する j. 溶解し k. 増加する l. 十分過剰に [3] $[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-22}$, $[Cu^{2+}][S^{2-}] = 6 \times 10^{-24} > K_{sp} \cdot CuS$, $[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-23} < K_{sp} \cdot ZnS$

2 III (光化学反応, 原子構造) <難>

[研究] [1] 問4. Cl_2 1分子に1光子 $h\nu$ が吸収されて解離が起こるためには, $242.4 kJ/mol \leq N \cdot h\nu$ であることが必要。また波長を λ とすれば, $c = \lambda\nu$, $\therefore \lambda \leq \frac{Nhc}{242.4 \times 10^3} = \frac{6.0 \times 10^{23} \times 6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{10}}{242.4 \times 10^3} = 4.9 \times 10^{-5} cm$

[解答] [1] a. $2Cl\cdot$ b. $Cl\cdot$ c. $H_3C\cdot$ d. $Cl\cdot$ 問1. 光化学反応 (置換反応でもよい) 問2. ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{35}Cl , ^{37}Cl 問3. 遊離基 (ラジカル) 問4. $4.9 \times 10^{-5} cm$ 問5. 反応容器の器壁等にラジカルがとらえられるため。問6. 電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ で, 最外殻の7個が価電子である。問7. 光のエネルギーがなければ左に進むが, 光によって解離が起こると, 乱雑さも増す。[2] 1. アルカリ金属はイオン化エネルギーが小さいため陽イオンになりやすく, ハロゲン原子は, 電子親和力が高いので陰イオンになりやすい。2. 分子の極性は, 共有結合の電子のかたよりだけでなく, 分子構造の対称性に基づく。したがって, 直線分子の CO_2 は極性がなく, 屈曲分子の水には極性がある。3. 価電子が3d電子を含むため, 4s電子の離脱に続いて, 3d軌道からの寄与の程度により, 異なった酸化数が可能になる。

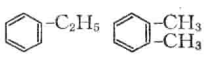
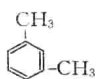
3 IIII (有機反応と化合物の識別)

[研究] [1] a. ハロゲン化アルキルはアルカリで加水分解されてアルコールを生じる。f. 酪酸は炭素数4のカルボン酸である。g. アセチレン化銀 C_2Ag_2 は爆発性がある。i. 炭素間二重結合は, σ 結合と π 結合からなる。[2] けん化価は, 油脂1gをケン化するのに必要な水酸化カリウム ($KOH=56$) のミリグラム数で, $NaOH (=40)$ は当量必要である。0.230 $\times 40/56$ ヨウ素価は二重結合に付加するヨウ素の量に比例してい

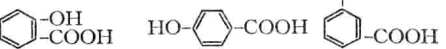
る。

[解答] [1] a. 14, 塩化プロピル b. 9, アニリン c. 8, フェノール d. 15, サリチル酸 e. 2, ブタノール f. 12, 酪酸 g. 10, アセチレン h. 13, トルエン i. 4, エチレン j. 6, アセトアルデヒド [2] a. カルボキシル基 b. 酸化 c. エタノール d. 発酵 e. 3 f. 1 g. エステル h. 不飽和油 i. 水素添加 j. 融 k. 硬化 l. 乾性 m. 二重結合 n. セッケン o. 脂肪酸 p. 小さく q. 0.164 r. ヨウ素価 s. 不乾性

4 IIII (有機化合物の組成式, 構造式, 反応性)

[解答] [1] $HOOC > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$, マレイン酸 $HOOC > C = C < \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$ [2]  [3] グリシン  $CH_2(NH_2)COOH$

[4] 1. 276 mg 中の H は $108 \times 2/18 = 12 (mg)$, C は $619 \times 12/44 = 169 (mg)$, O は $276 - (12 + 169) = 95 (mg)$, C : H : O = $169/12 : 12/1 : 95/16 = 7 : 6 : 3$, 組成式: $C_7H_6O_3$ 2. (1) $C_6H_5ONa + CO_2 \rightarrow C_6H_4(OH)COONa$ (2) $C_6H_4(OH)COONa + NaOH \rightarrow C_6H_4(ONa)COONa + H_2O$ (3) $C_6H_4(ONa)COONa + H_2O + CO_2 \rightarrow C_6H_4(OH)COONa + NaHCO_3$ (4) $C_6H_4(OH)COONa + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4(OH)COOH + NaHSO_4$ 3. サリチル酸 

異性体: 

5 IIII (塩化銀とアンモニアの平衡) <難>

[研究] $K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]} [H^+][OH^-]$ $K_{(3)} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} \cdot \frac{[NH_4^+]^2}{[H^+]^2[NH_3]^2} \therefore$ 反応式は, $Ag^+ + 2NH_4^+ \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+$

[解答] [1] a. 配位結合 b. アンモニア c. 非共有電子対 [2] (i) $K_{(1)} = K_b/K_w$, $K_{(1)} = 1.78 \times 10^9$ (ii) d. 5.6×10^{-10} e. 1 [3] 塩化カリウムから Cl^- が供給されても, 塩化銀はアンモニア水に溶けるから変化が起こらない。[4] f. NH_4^+ g. $[Ag(NH_3)_2]^+$ h. 2 i. H^+ j. 左 k. Ag^+ l. $AgCl$ m. 塩化銀 n. 沈殿

▶合否のポイント 1, 3, 4は容易な問題で, かなりの得点が期待できる。2では光子のエネルギーと, 塩素分子の解離エネルギーとの関係に N をどう使うか, 5では $K_{(1)}$ の活用の仕方と, $K_2/K_{(1)}$ をいかに反応式に結びつけるかがカギ。

▶傾向と対策 昨年の傾向と似た5問の出題で, サリチル酸やアセチレン化銀は続いて出たりしている。反応速度についても, 例年, ややこまいものが出ている。平生から興味をもって学習しておくことが大切である。 (沢・斎)



旭川医科大学

〔試験日〕 3月4日 〔時間〕 90分 〔配点〕 (100/500, 一次:二次=2:1) 〔入試科目〕 化学Ⅱ

〔注意〕 以下の問題を解くにあたり、必要ならば次の原子量を使用せよ。C=12.0, H=1.0, O=16.0, Cu=63.5
計算の解答はすべて小数第2位まで求めよ。

1 論述・記述

問1. 第Ⅵ族元素(酸素族元素)の水素化物の沸点および融点を右に示す。水だけが特別な性質を示すことを指摘し、その理由をのべよ。

	沸点℃	融点℃
H ₂ O	100	0
H ₂ S	-59.6	-82.9
H ₂ Se	-41.3	-65.7
H ₂ Te	-1.8	-51

問2. 水の密度は4℃で最大である。構造と関連してこの現象を説明せよ。

問3. 硫酸銅を水にとかすと、青い水溶液ができる。この青い物質の名称、構造および関与している化学結合の名称をかけ。

2 石油にふくまれる炭化水素を加熱分解してエチレンがえられる。できたエチレンを原料として、アルコール、エーテル、アルデヒド、ケトンおよび有機酸をつくることができるか。できるならば、示性式と化学反応式で答え、さらに各物質の名称を()内に記せ。

3 次の文章中の[]に適当な語句または化学式を記入し、下線で示した化学反応(1)と(2)について解答せよ。
いも類や米、麦、そばなどに含まれているデンプンや植物細胞膜に含まれているセルロースを希硫酸とともに加熱すると加水分解され、中間生成物としておのおのから麦芽糖とa[]のb[]類をとりだすことができる。しかし、最終生成物としてはどちらの場合にも組成がc[]で表されるブドウ糖がえられるので、デンプンもセルロースも多数のブドウ糖が結合してできている点では同じであるといえる。両方とも組成はd[]で表されるが、その結合のしかたや性質には大きな違いがある。デンプンは温水中に溶けてe[]溶液をつくり、f[]と反応して青紫色を呈する。食物として摂取されると消化液の中の(1)アミラーゼにより麦芽糖に、ついでg[]によりブドウ糖にまで分解されて、吸収される。一方、セルロースは温水にも溶けず、デンプンの場合と異なりf[]を加えても呈色反応は起こらない。

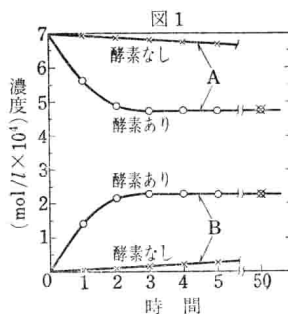
(2) []を触媒としてセルロースに無水酢酸とi[]を作用させると、組成がj[]で表される三酢酸セルロースができる。これはアセテートレーヨンの原料となる。

(1) デンプン78gに温水を加えて1.2lの溶液をつくり、これにアミラーゼを十分量加えてしばらく放置した。その後、この溶液120mlをとり、多量のフェーリング液を加えて煮沸したら2.76gの赤色沈澱が得られた。デンプンの何%が麦芽糖に変化したか。ただし、フェーリング液を還元するものは麦芽糖のみとし、麦芽糖1モルはCu₂O 1モルに相当する。

(2) セルロース243gを三酢酸セルロースにするには少なくとも何gの無水酢酸が必要か。

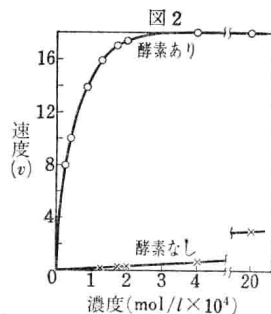
4 水溶液中で化合物Aが化合物Bに変化する可逆反応 $A \rightleftharpoons B$ がある。いま、 $A \rightarrow B$ の変化を測定した。次の文章中の[]を適当な語句あるいは式でうめ、さらに問1の(2)および問3の(1)、(3)に答えよ。

問1. 30℃でAから出発して測定したこの反応の時間経過、および反応時にこの反応の触媒となる酵素がある量存在する時の反応の時間経過を図1に示した。



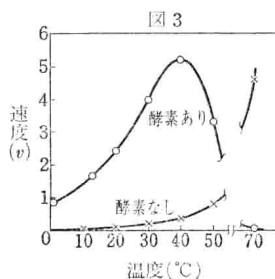
(1) 反応速度はこの図の曲線のa[]で表される。酵素は反応のb[]は変えないが、c[]を変えることがわかる。

(2) この反応の平衡定数Kを求める式を作り、計算せよ。使用する記号などには説明をつけよ。

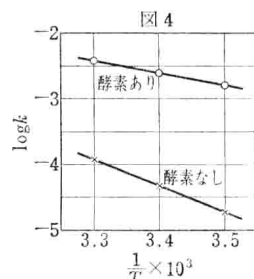


問2. この反応の反応開始時の反応速度vとAの濃度の関係を図2に示した。

(1) 酵素が存在する時でも反応速度にはa[]がある。これは反応速度がAの濃度だけでなく、b[]のc[]によっても決められていることを示す。しかし、どのようにしてa[]が生じるかは、これまでの実験では説明がd[]。



問3. 反応開始時の反応速度vと反応温度の関係を図3に示した。酵素が存在する時に高温でvが低下す



るのは熱により酵素タンパク質が変性し、触媒として働かなくなるためである。各温度での速度定数 k と絶対温度との関係を図 4 に示した。

- (1) 図 4 の直線の勾配 b を、温度 T_1, T_2 ($T_2 > T_1$) での k 値 k_1, k_2 から求めよ。
- (2) この反応の活性化エネルギー E は次式で表される。ただし、 $E > 0$, R は気体定数である。

$$E = -2.303 R b$$

反応時酵素が存在しない時の E は酵素が存在する時の E よりも a 。

これは触媒と反応物質とから b ができる方が、反応物質だけから b ができるよりも、必要なエネルギーが c ことを意味する。しかし、反応熱は酵素の存在する時と存在しない時で d 。

- (3) **【論述・記述】** 図 3, 図 4 から酵素が存在する時の反応の特徴を 80 字以内にまとめて記せ。

II (水の特異性) 《頻出》

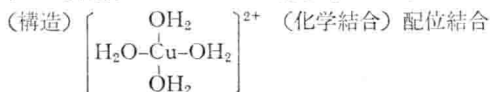
【研究】 問 2. 氷は H_2O 分子中の O 原子を中心として、正四面体の重心から頂点に水素結合がのび、ダイヤモンド型の結晶構造となっている。

問 3. 硫酸銅の結晶 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ では、4 分子の水は銅原子を取り囲み、 $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ で示される構造をもつ。

【解答】 問 1. 同族元素の水素化合物の沸点は、分子量が大きくなるにつれて高くなるが、分子量の小さい水の分子は、極性が大きく、水素結合により分子が会合しているため沸点、および融点が高くなる。

問 2. $0^\circ C$ 付近の水では、一部に氷の四面体構造が残っているが、温度が高くなるにつれて、四面体構造がくずれて体積が減少し、密度は大きくなる。一方、さらに温度が高くなると、水の熱運動が盛んになり、体積が増加するので、密度は小さくなる。この相反する効果のため水は $4^\circ C$ で体積最少、密度最大となる。

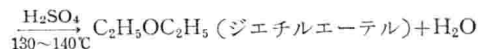
問 3. (名称) テトラアqua銅(II)イオン、



II (エチレンの誘導体)

【研究】 エチレンの二重結合は σ 結合と π 結合とからなり、 π 結合は σ 結合に比べて結合力が弱く、酸化反応・付加反応を起こしやすい。

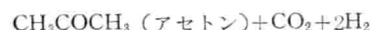
【解答】 ① アルコール: $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} C_2H_5OH$ (エタノール) ② エーテル: $2C_2H_5OH$



③ アルデヒド: $CH_2=CH_2 + (O) \xrightarrow{PdCl_2} CH_3CHO$ (アセトアルデヒド)

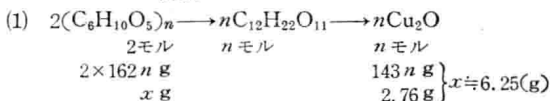
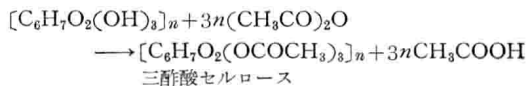
④ 有機酸: $CH_3CHO + (O) \longrightarrow CH_3COOH$ (酢酸), $CH_2=CH_2 + CO + H_2O \xrightarrow{CuCl_2} CH_3CH_2COOH$ (プロピオン酸)

⑤ ケトン: $2CH_3COOH \xrightarrow[500^\circ C]{CaO} CH_3COCH_3$ (アセトン) $+ CO_2 + H_2O$, $2CH_3CHO + H_2O \xrightarrow[400 \sim 600^\circ C]{MgO + CaCO_3}$



III (炭水化物の加水分解) 《難》

【研究】 セルロースに少量の濃硫酸とともに無水酢酸を作用させると、エステル化が起こり酢酸エステル (アセチルセルロース) を生じる。



$$\therefore \{6.25 / (78 \times 0.1)\} \times 100 = 80.1 (\%)$$

(2) **【研究】** の項の反応式より、セルロース 1 モルに 3 モルの無水酢酸が反応して、三酢酸セルロース 1 モルが生成する。

$$162n : 306n = 243 : y \quad \therefore y = 459 (g)$$

【解答】 a. セロビオース b. 二糖 c. $C_6H_{12}O_6$
d. $(C_6H_{10}O_5)_n$ e. コロイド f. ヨウ素
g. マルターゼ h. 濃硫酸 i. 水酢酸 (希釈剤)
j. $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$

(1) 80.1% (2) 459 g

4 III (酵素の存在する反応) 《難》

【研究】 問 1. $A \rightleftharpoons B$

初め	7	0	モル/($l \times 10^4$)
平衡後	4.75	2.25	モル/($l \times 10^4$)

問 3. (1) 図 4 を表にすると、右のようになる。

$\log K$	-2.4	-2.6	-2.8
$1/T$	0.0033	0.0034	0.0035

(2) より, $b = \frac{-E}{2.303R} = -\frac{\{(-2.4) - (-2.6)\}}{0.0033 - 0.0034} = -2 \times 10^3$

【解答】 問 1. (1) a. 勾配 b. 平衡定数 c. (反応の) 速さ

(2) 平衡後の A, B のそれぞれのモル濃度を $[A]$, $[B]$ とする。

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{2.25 \times 10^{-4}}{4.75 \times 10^{-4}} \div 0.47$$

問 2. a. 最大値 b. 触媒 c. 濃度 d. 明らかでない

問 3. (1) -2×10^3 (2) a. 大きい

b. 活性錯合体 c. 少ない d. 変わらない。

(3) 酵素は触媒作用をする。したがって、酵素が存在する時は反応速度が大きい。しかし、酵素は一種のタンパク質であるから、 $40^\circ C$ 位から変性しはじめ触媒能力が失われてくる。

▶ 合否のポイント 1~3 は基本的であるが、思考力が要求されている。4 は難問。したがって、1 の記述、4 の出来不出来が合否のポイントになるだろう。

▶ 傾向と対策 4 問とも化学 II からの出題で、どれも程度の高い問題といえよう。毎年 1 題は難問が出ている。基礎学力を確実に身につけると同時に応用力や推理力を養っておくことが大切である。 (矢・中)