

化 学

1

【解説】

長崎大学の最近の化学の基礎的な問題、あるいは無機化学・物理化学の問題では、具体的な実験例を取り上げ、課題解決に向けた操作や測定値から意味ある結果を導くための思考や技能を問うなど、すでに思考力・判断力を測る問題となっている。これまでは、操作や思考の過程あるいは現象の起こる理由を選択肢あるいは少ない字数による解答で求めているが、大学では思考した内容を的確に表現し相手に伝える必要がある。このような観点から、本問題では思考力を問うとともにその内容を的確に表現し伝えることができる能力、すなわち表現力を問うことにも重点をおいている。また、単に知識を問うだけでなく会話文の中などに与えられた情報から課題解決に必要な情報を抽出し、それを駆使して思考する能力を問う問題とした。

問 1

文脈から適切な用語を当てはめることができるか、またその用語を知っているかを問うている。

問 2

化学物質の性質は、その構造によっても異なる。基本的な単体の分子式とその構造を覚えているかを問うている。構造は、語句で解答してもよいし、図で表現してもよい。

問 3

会話文中に与えられた情報から現象を説明するのに適した情報を抽出し、その情報をもとに理由が考えられるかを問うている。ここでは、斜方硫黄から単斜硫黄へ変化（転移）する温度は 95°C であることが与えられている。このことから、ゆっくりと温度を上げていくと、この転移がおこり、 113°C の融点をもつ斜方硫黄から 119°C の融点をもつ単斜硫黄に徐々に変化したため融点が幅を持つようになったことを実験結果から推察できるかを問うている。

問 4

問 3 で融点が幅を持つことの原因を推察したのち、その解決方法を考案できるかを問うている。ここでは、ゆっくり温度を上げることにより転移現象が起こっていることから、温度の上昇速度を上げて、転移が起こる前に融点に達するようにすると正確な融点測定が可能になる。

問 5

化合物の生成反応を的確に理解し、イオン反応式を用いて表現できるかを問うている。極めて基本的な問題である。

問 6

硫化水素の還元剤としての作用を聞いており、酸化体と還元体との関係を理解しているかを問うた基礎的な問題である。

問 7

異なる化学種による化学現象の違いを与えられた情報を理解したうえで、それを用いて現象の違いを他者にわかるように表現できるかどうかを問うている。

ここでは、銅(Ⅱ)イオンと鉄(Ⅲ)イオンの硫化水素との反応の違いを標準電極電位と溶解度積とを用いて説明できるかを問うている。銅(Ⅱ)イオン及び鉄(Ⅲ)イオンの9割が硫化水素により還元を受けたと仮定した条件を与えて説明を容易にしている。いずれも、与えられた条件から溶液中のイオン濃度の積を計算で求め、その積と溶解度積との比較により沈殿生成の有無を判定することができるかが問われている。イオン濃度の積を計算する際は、金属イオンが硫化水素による還元を受けたことによるイオン濃度の変化を考慮することが肝要である。

【解説】

長崎大学の化学の問題の問5で出題されている有機化学の問題は、化合物の構造を類推するなど、すでに思考実験の要素を含んだ問題となっている。これに、大学レベルの高度な実験操作を組み入れることで、さらに高度な思考実験の要素を含んだ問題とした。大学レベルの高度な実験操作は、高校生でもわかるように、平易な言葉づかいで、何がわかるかを端的に記述した。

問1

実験1の元素分析の結果から組成式を求め、実験4の質量分析から得られた分子量を使って、分子式を求める。

問2 (別添参照)

$C_4H_6O_2$ で、 $C=O$ と $C=C$ を持ち、加水分解できる化合物を考える。カルボン酸誘導体、アルデヒド誘導体、ケトン誘導体は、いずれも加水分解できず、エステル誘導体のみが、加水分解できる。

エステル誘導体は、ギ酸エステルが4種類(幾何異性体を含む)、酢酸エステルが1種類、アクリル酸エステルが1種類の計6種類考えられる。

生成したカルボン酸で、臭素を吹き込むと色が消えるのは、 $C=C$ をもつアクリル酸のみである。その他は、ギ酸と酢酸であるので臭素の色は消えない。したがって、Aはアクリル酸メチル、Dはアクリル酸、Eはエタノールである。

加水分解後、BとCからはアルコールではないGとIがそれぞれ生成している。したがって、アルコールが生成するギ酸アリルは除外できる。

Gは酸化でき、さらにGを酸化してできた生成物がFである。酢酸ビニルを加水分解すると酢酸とアセトアルデヒドが生成し、アセトアルデヒドを酸化すると酢酸になる。ギ酸プロペニルを加水分解するとギ酸とプロパナールが生成し、プロパナールを酸化するとプロピオン酸が生成する。したがって、Bは酢酸ビニル、Fは酢酸、Gはアセトアルデヒドである。

候補として、ギ酸イソプロペニルが残っている。これを加水分解するとギ酸とアセトンが生成する。アセトンはこれ以上酸化できない。したがって、Cはギ酸イソプロペニル、Hはギ酸、Iはアセトンとなる。

問3

ケト-エノール互変異性の問題である。ここでは、与えられた語句を全て用いて、端的に記述する能力が求められる。

問 4

銀鏡反応はアルデヒドをもつ化合物で起こる。したがって、G アセトアルデヒド、H ギ酸が陽性となる。フェーリング試薬はギ酸では反応しにくい。これは、ギ酸が塩基性条件でギ酸イオンとなり、 Cu^{2+} に配位してしまうためである。そのため、フェーリング液から銀鏡反応に変えた。

塩化鉄(III)水溶液の呈色は、フェノールをもつ化合物なので、どれにも当てはまらない。

ヨードホルム反応は、 CH_3COR か $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{R}$ をもつ化合物で、R がHかCの場合に起きるので、G アセトアルデヒド、I アセトンが陽性となる。酢酸はアセチル基の隣がOなので陰性である。これは、酢酸は塩基性条件で酢酸イオンとなっており、ヨードホルム反応の中間体であるエノラートになりにくいからである。

IR (赤外吸収スペクトル) を入れることで、実験3のIRの説明を理解しているか、官能基について理解しているかがわかる。F, G, H, I には全て $\text{C}=\text{O}$ が含まれている。F と H では、 $\text{C}=\text{O}$ と OH の2つに分けて考え、 $\text{C}=\text{O}$ と OH がある。

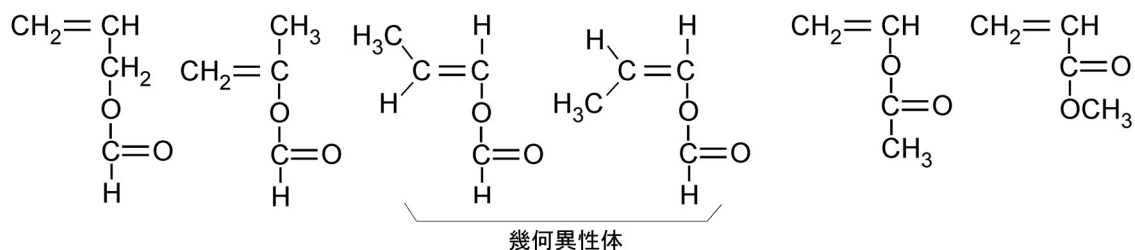
問 5

問題文を読み、正確に理解する能力が求められる。また、同じ元素が複数個存在するときに、同位体の割合比が分子量にどのような影響を与えるかをイメージ(計算)できるかが重要である。

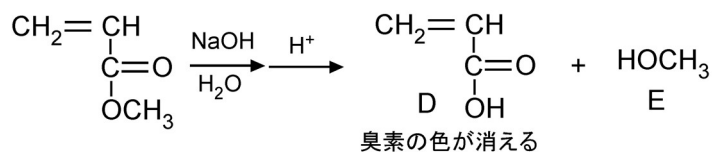
考えられる組み合わせは、 $(^{79}\text{Br}, ^{79}\text{Br})\text{M}$, $(^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br})\text{M}+2$, $(^{81}\text{Br}, ^{79}\text{Br})\text{M}+2$, $(^{81}\text{Br}, ^{81}\text{Br})\text{M}+4$ なので、1:2:1の比となる。

【別添】問2の解答例

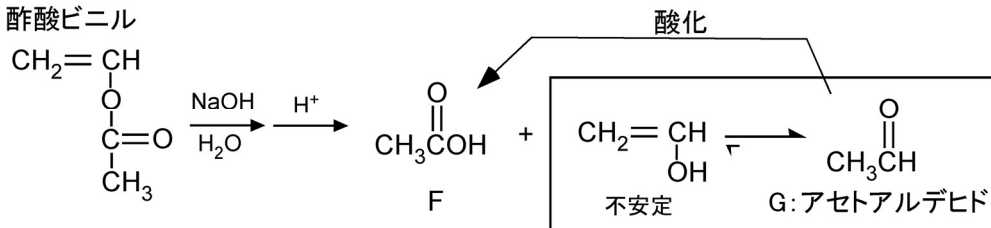
§ エステル



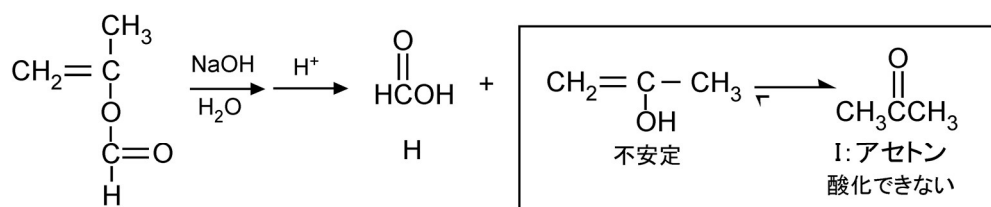
A: アクリル酸メチル



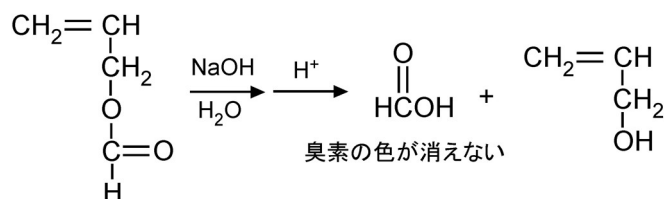
B: 酢酸ビニル



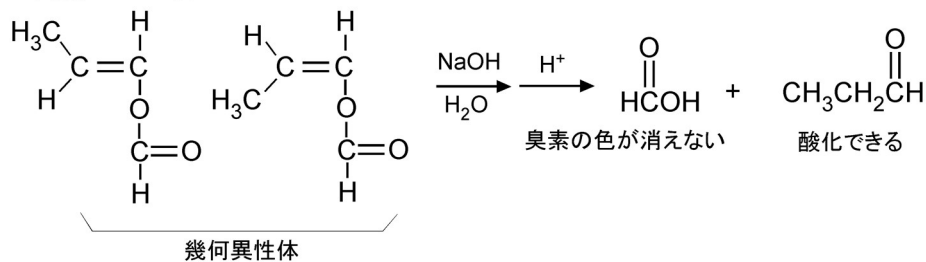
C: ギ酸イソプロペニル



ギ酸アリル

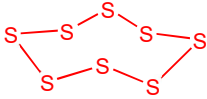


ギ酸プロペニル



令和2年度 化学 解答用紙

1

| | | | |
|-----|--|--|----------|
| 問 1 | ア 脱水作用 | イ 単斜硫黄 | ウ 腐卵臭 |
| 問 2 | 分子式 S_8 | 形 環状構造 あるいは  | |
| 問 3 | 斜方硫黄から単斜硫黄への変化が徐々に起こったため。 | | |
| 問 4 | 昇温速度を上げて測定する。(温度を速く上げて測定する。) | | |
| 問 5 | $2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S$ | | |
| 問 6 | エ (b) | オ (e) | カ (h) |
| 問 7 | <p>H_2S の標準電極電位は、0.17 V であり、Cu^{2+} は 0.34 V、Fe^{3+} は 0.77 V といずれも H_2S の標準電極電位より高いことから、H_2S による還元を受けると考えられる。その場合、Fe^{3+} は Fe^{2+} に還元される。Fe^{2+} が S^{2-} と反応して初めて FeS の沈殿を生成する。問題文より、9 割の Fe^{3+} が還元され Fe^{2+} になったときの Fe^{2+} と S^{2-} の濃度の積と FeS の溶解度積とを比較する。金属イオンの濃度は、問題文より 0.1 mol/L である。また、S^{2-} の濃度は、</p> <p>$[H^+][S^{2-}] = 1.17 \times 10^{-22} \text{ (mol/L)}^3$ の $[H^+]$ に 0.5 mol/L を代入して求めると、$[S^{2-}] = 4.68 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$ となる。これから、$[Fe^{2+}][S^{2-}] = 0.1 \text{ mol/L} \times 0.9 \times 4.68 \times 10^{-22} \text{ mol/L} = 4.21 \times 10^{-23} \text{ (mol/L)}^2$ となり、この値は FeS の溶解度積 $K_{sp} = 3.7 \times 10^{-19} \text{ (mol/L)}^2$ よりかなり小さく、FeS の沈殿を生成するには至っていないことがわかる。</p> <p>Cu^{2+} は先に述べたように H_2S による還元を受けると同時に、S^{2-} とも反応して CuS を生成すると考えられる。問題文より、H_2S による還元により溶液中の Cu^{2+} は 9 割が金属銅になり Cu^{2+} の濃度は 0.01 mol/L になる。S^{2-} の濃度は、Fe^{3+} の時と同様に、$[S^{2-}] = 4.68 \times 10^{-22} \text{ mol/L}$ である。これから、</p> <p>$[Cu^{2+}][S^{2-}] = 4.68 \times 10^{-24} \text{ (mol/L)}^2$ となり、この値は CuS の溶解度積 $K_{sp} = 4 \times 10^{-38} \text{ (mol/L)}^2$ よりかなり大きい。つまり、Cu^{2+} が H_2S により一部還元されても CuS の沈殿が生成することを示している。</p> | | |

令和2年度 化学 解答用紙

2

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 問 1 | $C_4H_6O_2$ | | | | | | | | | | | | | | |
| 問 2 | A | | | | | B | | | | | | | | | |
| | $\begin{array}{c} CH_2=CH \\ \\ C=O \\ \\ OCH_3 \end{array}$ | | | | | $\begin{array}{c} CH_2=CH \\ \\ O \\ \\ C=O \\ \\ CH_3 \end{array}$ | | | | | | | | | |
| 問 3 | C | | | | | | | | | | | | | | |
| | $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2=C \\ \\ O \\ \\ C=O \\ \\ H \end{array}$ | | | | | | | | | | | | | | |
| 問 4 | 生 | 成 | し | た | ア | ル | コ | ー | ル | は | 不 | 安 | 定 | で | あ |
| | り | 安 | 定 | な | ケ | ト | ン | ヤ | ア | ル | デ | ヒ | ド | ヘ | 変 |
| | 化 | し | た | た | め | | | | | | | | | | |
| 問 5 | Fに関する記述 【Fは酢酸なので】 ④ ⑤ | | | | | | | | | | | | | | |
| | Gに関する記述 【Gはアセトアルデヒドなので】 ① ③ ⑤ | | | | | | | | | | | | | | |
| | Hに関する記述 【Hはギ酸なので】 ① ④ ⑤ | | | | | | | | | | | | | | |
| | Iに関する記述 【Iはアセトンなので】 ③ ⑤ | | | | | | | | | | | | | | |
| 問 5 | ⑥ 【 $(^{79}Br, ^{79}Br)M$, $(^{79}Br, ^{81}Br)M+2$, $(^{81}Br, ^{79}Br)M+2$, $(^{81}Br, ^{81}Br)M+4$ から 1:2:1 なので】 | | | | | | | | | | | | | | |