

2015年度九州大学前期化学

〔1〕 周期表に関連した原子の構造など

出題範囲	原子/元素/結合, 酸化還元
難易度	★★☆☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	九州大学の化学の問題は分量が多く, 取るべき問題と落としてもいい問題の見極めが必要となる。2015年度の第1問は, 周期表に関連した理論化学の問題であった。計算は少なく基本的事項が多いため, ぜひとも得点源にしたい大問である。問7で実験の内容を理解し立式するのに手間取るかもしれないが, そのほかの問題については素早く解いて後の問題を解く時間を稼ぎたい。

解答

- 問1 9
- 問2 Na
- 問3 7
- 問4 ナトリウムイオン : 最外殻電子数 8, 陽子数 11
臭化物イオン : 最外殻電子数 8, 陽子数 35
- 問5 Al^{3+}
- 問6 ア : M
イ : 13
- 問7 ア : +7
イ : +2
ウ : $x = 0.12$
エ : $y = 0.12$

解説

問1 難易度 ★☆☆☆☆

遷移元素とは3~11族の元素のことであるので, 表中ではSc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの9個である。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

第一イオン化エネルギーとは、原子から電子を1個だけ取り去って1価の陽イオンにするのに必要なエネルギーである。一般に、同一周期の元素では原子番号が大きくなるほど原子核の正電荷が大きくなり、電子をより強く引きつけるため、第一イオン化エネルギーは大きくなる傾向にある。第3周期に属する元素の中では、1族の **Na** が最小、18族の Ar が最大である。

問3 難易度 ★☆☆☆☆

質量数は、陽子数と中性子数の合計であり、陽子数は原子番号と一致する。炭素原子の原子番号は(問題中の周期表より)6番であるので、質量数13の炭素原子の中性子数は、

$$13(\text{質量数}) - 6(\text{陽子数}) = 7(\text{中性子数})$$

より、**7**となる。

問4 難易度 ★☆☆☆☆

問題中の周期表より、ナトリウムの原子番号は11番である。問3の解説で述べたように、陽子数は原子番号と等しく、イオンになる際に陽子数の変化はないため、ナトリウムイオンの陽子数は**11**である。ナトリウム原子の原子配置は、Na : K2L8M1であり、最外電子殻であるM殻の電子を1個失い、安定なネオン型電子配置をとる1価の陽イオン (Na^+ : K2L8) となりやすい。よって、ナトリウムイオンの最外殻電子数は**8**である。

ナトリウムと同様に考えて、臭素の原子番号は35番なので、臭化物イオンの陽子数は**35**である。臭素原子の電子配置は、Br : K2L8M18N7であり、最外電子殻であるN殻に電子を1個受け入れ、安定なクリプトン型電子配置をとる1価の陰イオン (Br^- : K2L8M18N8) となりやすい。よって、臭化物イオンの最外殻電子数は**8**である。

問5 難易度 ★★☆☆☆

電子配置が同一のイオンの場合、原子核のもつ正電荷が大きいほど、最外殻電子が中心に引きつけられて、イオンの大きさは小さくなる。陽子数が大きい、つまり原子番号が大きい原子ほどイオンの大きさは小さくなる。よって、原子番号7番から13番の元素の中でイオンの大きさが最小となるのは、原子番号13番のアルミニウムAlで、イオン式は **Al^{3+}** である。

問6 難易度 ★★☆☆☆

ア：第4周期の元素の最外電子殻はN殻であるので、アには**M**が入る。

イ：K, L殻には最大数の電子がそれぞれ2個、8個入っている。また、最外殻(N殻)に2個の電子が存在する

とあるので、マンガンの電子配置は $\text{Mn} : \text{K}2\text{L}8\text{M}13\text{N}2$ となり、イには **13** が当てはまる。第4周期の遷移元素は、最外殻の N 殻の電子数が 1 か 2 になるように、M 殻の電子が増えていく。

問7 難易度 ★★★☆☆

ア： KMnO_4 はイオン性物質で K^+ と MnO_4^- からなる。イオンに含まれる原子の酸化数の和はイオンの価数に等しく、化合物中の酸素原子の酸化数は -2 であるので、マンガンの酸化数を a とすると、

$$a \times 1 + (-2) \times 4 = -1$$

となる。よって、 $a = +7$ である。

イ： MnCl_2 もイオン性物質であり、 Mn^{2+} と Cl^- からなる。金属元素と非金属元素からなる結合はイオン結合であることが多く、塩化物イオンの価数は -1 であることから、マンガンイオンの価数が **+2** とわかる。

ウ、エ：マンガン酸化物 K_xMnO_2 の式量は、 $39.1 \times x + 54.9 + 16.0 \times 2 = 39.1x + 86.9$ である。

シュウ酸水溶液中のカリウムイオン濃度を x で表して方程式を立てると、

$$\frac{\frac{1.00 \text{ g}}{39.1x + 86.9 \text{ [g/mol]}}}{\frac{250}{1000} \text{ L}} \times x = 0.0052 \text{ mol/L}$$

となる。これを解くと $x = 0.119 \doteq$ **0.12** である。また、マンガン酸化物の酸化数の関係より、

$$(+1) \times x + (+4) \times (1 - y) + (+3) \times y + (-2) \times 2 = 0$$

となる。よって、 $y = x =$ **0.12** である。

(安河内巧, 田中佑磨)

2015年度九州大学前期化学

〔2〕 二酸化炭素の構造と性質

出題範囲	原子/元素/結合, 結晶の性質/構造, 物質の状態変化, 気体の性質, 平衡
難易度	★★☆☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	九州大学の化学の第2問は, 例年, 理論分野あるいは無機分野から出題される。2015年度の第2問は, 二酸化炭素に関連した固体構造や気体の性質についての問題であった。文章を記述させる問題や難解な思考を要する問題はなく, 問題数も少ない。立式は簡単でも計算がやや煩雑なものもあるので, 実際の試験では, 計算式だけ問題用紙にメモしておいて次の問題を先に解き進めるのもよいだろう。

解答

- 問1 ア: ファンデルワールス イ: 1.6 ウ: 0.92 エ: 0.22 オ: 6.7×10^5
- 問2 :Ö::C::Ö:
- 問3 昇華
- 問4 面心立方格子

解説

問1 難易度 ★★★★★

ア: 分子間にはたらく弱い引力を**ファンデルワールス力**という。ドライアイスは, 二酸化炭素分子がファンデルワールス力によって結びついてできた分子結晶である。なお, 「分子間力」はファンデルワールス力のほかに水素結合などを含む場合もあるが, 正答として許容されると思われる。

イ: 単位格子あたりには二酸化炭素分子(分子量 44.0)が4個含まれるので, ドライアイス 1 cm^3 中の二酸化炭素分子の数が計算でき, ドライアイス自体の質量が求まる。

$$\frac{4 \times 1 \text{ cm}^3}{1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} \times \frac{44.0 \text{ g/mol}}{6.0 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1.62 \approx \mathbf{1.6 \text{ g}}$$

ウ: 気体の状態方程式より,

$$\frac{1.62 \text{ g}}{44.0 \text{ g/mol}} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K} \\ \frac{\quad}{1.0 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.917 \approx \mathbf{0.92 \text{ L}}$$

エ：pH = 3.50 より， $[H^+] = 10^{-3.50}$ となる。炭酸水素イオン，水の電離は無視できるため $[HCO_3^-] = [H^+]$ としてよいので，

$$[CO_2] = \frac{[HCO_3^-] \times [H^+]}{K_a} = \frac{10^{-3.50} \text{ mol/L} \times 10^{-3.50} \text{ mol/L}}{4.5 \times 10^{-7} \text{ mol/L}} = 0.222 \text{ mol/L} \doteq \mathbf{0.22} \text{ mol/L}$$

オ：27°Cにおいて圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき，1.0 Lの水に溶ける二酸化炭素の物質量は，

$$\frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.831 \text{ L}}{8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}} = \frac{1}{30} \text{ mol}$$

ヘンリーの法則より，溶解量は圧力に比例するので，

$$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{0.222 \text{ mol} + 10^{-3.50} \text{ mol}}{\frac{1}{30} \text{ mol}} \doteq \frac{0.222}{\frac{1}{30}} \times 10^5 = 6.66 \times 10^5 \text{ Pa} \doteq \mathbf{6.7 \times 10^5} \text{ Pa}$$

となる。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

化学式において各元素の価電子を記号「・」で表し，元素記号の周りに書いたものを電子式という。炭素の価電子数は4，酸素の価電子数は6なので，各原子の周りに電子が8個入るように書くと，二酸化炭素の電子式は解答のようになる。

問3 難易度 ★☆☆☆☆

固体から直接気体になる現象(状態変化)を**昇華**という。気体から直接固体になる逆の状態変化も昇華とよぶ。昇華は，二酸化炭素やヨウ素のように，粒子間の結びつきが比較的弱い分子結晶で起こりやすい。

問4 難易度 ★☆☆☆☆

図1のように，単位格子である立方体の8つの頂点と6つの面の中心(面心)に粒子が位置する結晶格子を，**面心立方格子**という。

(安河内巧，田中佑磨)

2015年度九州大学前期化学

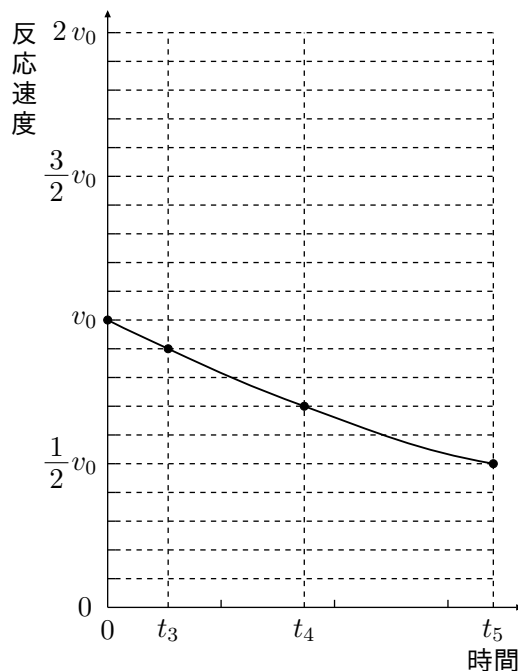
〔3〕 反応速度の計算

出題範囲	反応速度
難易度	★★★☆☆
所要時間	15分
傾向と対策	九州大学の化学の第3問は、例年、理論分野あるいは無機分野から出題される。2015年の第3問は反応速度についての計算問題であったが、問題文の誘導にしっかり乗ることができれば、反応速度に関する知識はほとんど使わずに解くことができる。難しい計算はないが、題意を理解するのに時間がかかるかもしれない。問題文をよく読み、どこまで解答するかを素早く判断できるか否かがポイントである。

解答

問1 ア： $-\frac{[A]_2 - [A]_1}{t_2 - t_1}$ イ： $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ ウ：接線

問2



問3 $[A]_0$ から $\frac{1}{2}[A]_0$: $t_{1/2}$
 $[A]_0$ から $\frac{1}{4}[A]_0$: $2t_{1/2}$

問4 $\frac{1}{8}$ 倍 (0.125 倍)

問5

2時間

解説**問1 難易度 ★★☆☆☆**

ア：反応速度は、単位時間あたりに増加した生成物、あるいは減少した反応物の物質質量またはモル濃度で表される。よって、平均反応速度を求めるにはAの濃度の変化量を反応時間で割ればよい。問題文中にもあるように－記号をつけるのを忘れないようにしたい。

(別解)

問題文の誘導に従って、図1の曲線上の2つの点 g_1, g_2 を結んだ直線の傾きに－記号をつけると考えても同じ答えが得られる。

イ： $\Delta t = t_2 - t_1, \Delta[A] = [A]_2 - [A]_1$ を用いて、アの答えを $\Delta t, \Delta[A]$ で表せばよい。

ウ： Δt を十分小さくすると、 g_1 と g_2 は限りなく近づき、2つの点を結んだ直線は、時刻 t_1 における曲線の接線とみなすことができる。

問2 難易度 ★★★☆☆

④より $v = k[A]$ であり、 k は定数なので、 v は $[A]$ に比例する。反応開始時の反応速度は v_0 とするとあるので、図2にならって $(0, v_0), (t_3, \frac{9}{10}v_0), (t_4, \frac{7}{10}v_0), (t_5, \frac{1}{2}v_0)$ を通る滑らかな曲線を書けばよい。

問3 難易度 ★★☆☆☆

式⑤からわかるように、半減期はAの濃度によらないので、濃度が $[A]_0$ から $\frac{1}{2}[A]_0$ になる時間は $t_{1/2}$ 、 $\frac{1}{2}[A]_0$ から $\frac{1}{4}[A]_0$ になる時間も $t_{1/2}$ であり、 $[A]_0$ から $\frac{1}{4}[A]_0$ になる時間は $t_{1/2} + t_{1/2} = 2t_{1/2}$ となる。

問4 難易度 ★★★★★

各気体の反応開始時と6時間後の分圧、分圧変化を表にまとめると次のようになる。容器の体積が一定であり反応温度が変わらないことから、気体の分圧は物質質量に比例すると考えることができ、圧力の足し引きができる。

	$C_2H_5NH_2$	\longrightarrow	C_2H_4	+	NH_3	合計
開始時	P_0		0		0	P_0
変化	$-\frac{7}{8}P_0$		$+\frac{7}{8}P_0$		$+\frac{7}{8}P_0$	—
6時間後	$\frac{1}{8}P_0$		$\frac{7}{8}P_0$		$\frac{7}{8}P_0$	$\frac{15}{8}P_0$

$C_2H_5NH_2$ の分圧は $\frac{1}{8}$ 倍になっている。反応速度は式④に従うので、反応速度も $\frac{1}{8}$ 倍になる。

問5 難易度 ★★☆☆☆

$\frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3$ より、6時間で半減期3回分なので、半減期は $6 \times \frac{1}{3} = 2$ 時間となる。(安河内巧, 田中佑磨)

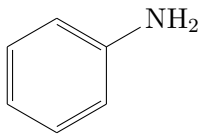
2015年度九州大学前期化学

〔4〕 有機化合物の構造決定

出題範囲	芳香族化合物, 合成繊維/合成樹脂, エステル/アミド
難易度	★★★★☆
所要時間	15分
傾向と対策	九州大学の化学第4問は, 理論・無機分野中心の問題構成から有機分野中心の問題構成に変わりつつある。2015年度の第4問は有機分野の構造決定の問題が出題された。問題文が長く, 出てくる物質の数も多いため, 各物質の関係性がわかりづらい。操作を図に表すなど条件を整理しながら解くことが大切である。問2や問4は最初の文章を読まなくても答えられるので確実に正解したい。九州大学の化学は試験時間に対する問題量が多いので, 解ける問題を確実に解き, 解答に詰まったときは問題を飛ばすのも有効な作戦だろう。

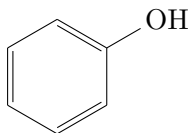
解答

問1

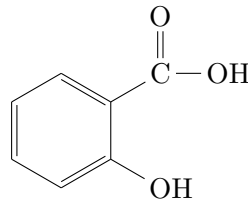


問2

B:



C:



問3

サリチル酸メチル

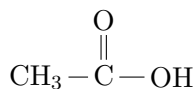
問4

分子量: 3.00×10^5

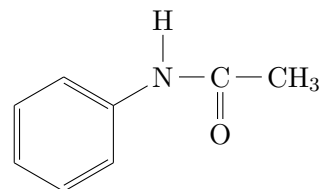
名称: ポリビニルアルコール

問5

E:



F:



問6

酢酸エチル, 酢酸フェニル, アセチルサリチル酸, ポリ酢酸ビニル

解説

問1 難易度 ★★★☆☆

Aは、NaOHによる加水分解で油状物質として生じ、水層に存在するときNaOHを加えると析出することから、弱塩基性化合物だとわかる。さらに、炭素、水素、窒素原子のみからなり、分子量が93なので、アニリンと推測でき、構造式は解答のとおりとなる。

問2 難易度 ★★☆☆☆

Bの組成式を求める。**B**は炭素、酸素、水素のみからなり、問題文から各原子の個数比は、

$$C : H : O = \frac{76.6}{12.0} : \frac{6.4}{1.0} : \frac{17.0}{16.0} \doteq 6 : 6 : 1$$

したがって、**B**の組成式は C_6H_6O となる。これと「ナトリウム塩に高圧下で二酸化炭素を反応させ」という記述から、**B**はフェノール、**C**はサリチル酸だと類推でき、構造式は解答のとおりとなる。フェノールからサリチル酸を合成する反応は重要なので覚えておきたい。

問3 難易度 ★★☆☆☆

サリチル酸とメタノールを濃硫酸によりエステル化すると、**サリチル酸メチル**を生じる。サリチル酸メチルは消炎鎮痛剤として用いられる。

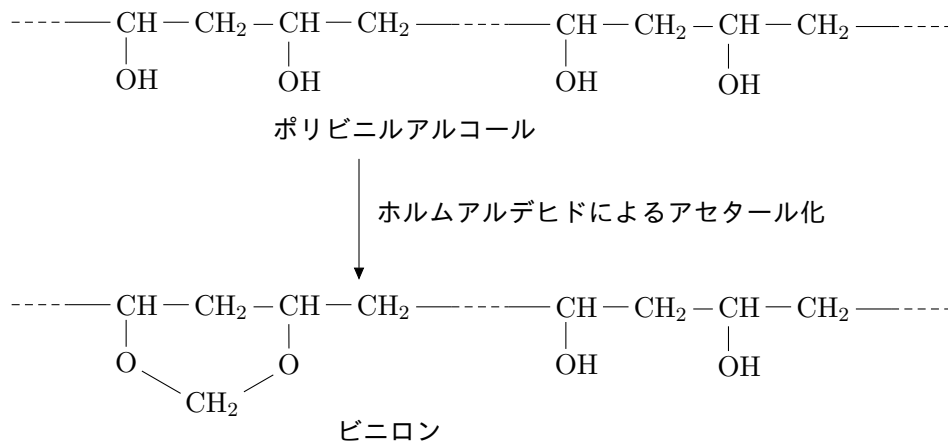
問4 難易度 ★★★☆☆

ファントホッフの法則より、**D**の分子量を M とすると、

$$8.31 \text{ Pa} = \frac{1.00 \text{ g/L}}{M} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K}) \times (27 + 273) \text{ K}$$

$$\therefore M = 3.00 \times 10^5 \text{ g/mol}$$

となり、分子量は 3.00×10^5 と求められる。合成のりとして用いられるなどのヒントから、化合物**D**は**ポリビニルアルコール**と判断できる。ポリビニルアルコールをホルムアルデヒドによりアセタール化して得られる合成繊維をビニロンという。



問5 難易度 ★★★☆☆

タンパク質やナイロン中にも含まれる結合とあるので、化合物 **F** はアミド結合をもつとわかる。分子量 93 のアニリン (化合物 **A**) とのアミド結合により分子量 135 の化合物 **F** を生じることから、化合物 **E** は、分子量 $135 - 93 + 18 = 60$ のカルボン酸だと考えられる。よって、化合物 **E** は酢酸、化合物 **F** はアセトアニリドと特定でき、構造式は解答のとおりとなる。

問6 難易度 ★★★★★

化合物 **A**~**E** およびエタノールは、混合物 **X** に含まれる化合物の加水分解により生じた。

- A** : アニリン
B : フェノール
C : サリチル酸
D : ポリビニルアルコール
E : 酢酸

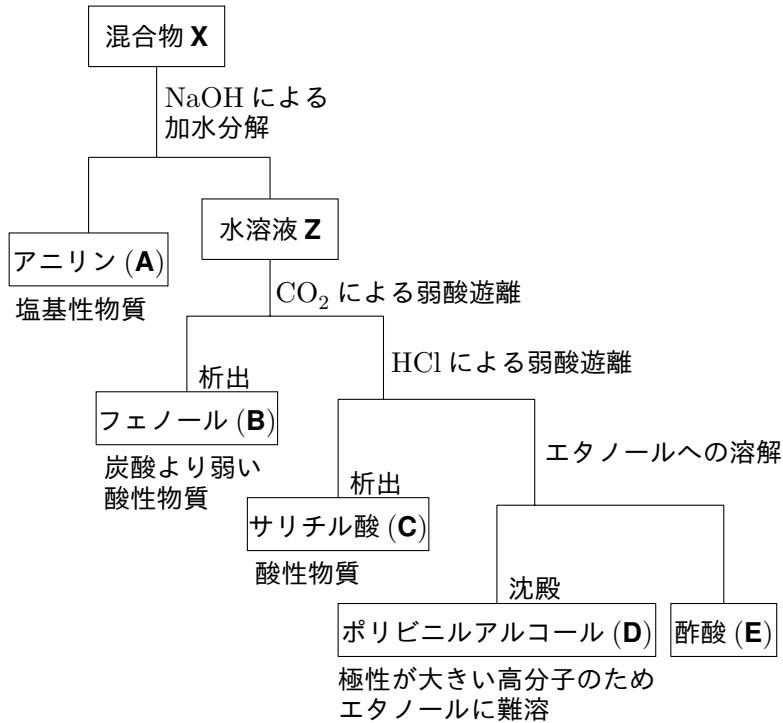
これらの化合物の脱水縮合反応により生じる化合物 (**F** のアセトアニリドを除く) を、〔化合物リスト〕から探せばよい。

- ・ 酢酸 + エタノール → **酢酸エチル**
- ・ フェノール + 酢酸 → **酢酸フェニル**
- ・ サリチル酸 + 酢酸 → **アセチルサリチル酸**
- ・ ポリビニルアルコール + 酢酸 → **ポリ酢酸ビニル**

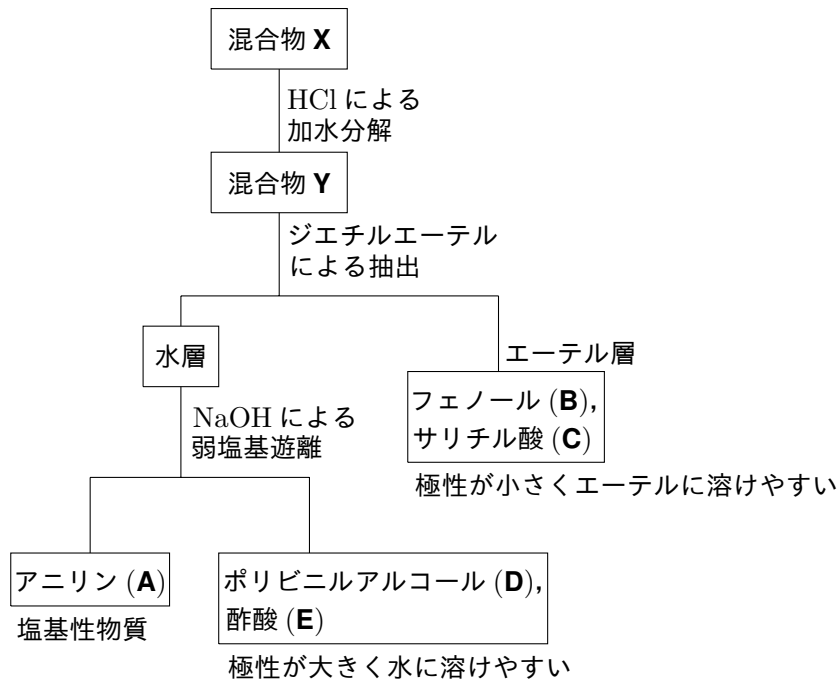
以上の4つが該当する。

本問は小問ごとの問題文だけで解けるものもあり、この解説では大問冒頭の文章の第3, 4 段落にはほとんど触れていなかった。ここでの実験操作とその結果についてまとめた。

第 2, 3 段落



第 4 段落



(安河内巧, 田中佑磨)

2015年度九州大学前期化学

〔5〕 糖類の構造と性質

出題範囲	糖類, 酸化還元
難易度	★★★☆☆
所要時間	10分
傾向と対策	九州大学の化学の最後の大問は, 高分子化合物が出題されることが多い。2015年度の第5問は, 天然高分子化合物の糖類についての問題であった。基本的事項を問うものが多く, 点数を稼ぎやすい大問といえる。ただし, 問5については, かなり細かな知識を問うものであり, 自信をもって答えられる受験生は少ないだろう。九州大学の化学は試験時間に対する問題量が多いので, 前から順番に解いていって第5問を解く時間がなかった, などということがないようにしたい。

解答

- 問1 ア: 単量体 (モノマー)
 イ: 付加
 ウ: 縮合
 エ: 水分子 (水)
- 問2 グリコシド結合
- 問3 重合度
- 問4 フルクトース (果糖)
- 問5
$$\begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{C} - \text{C} - \text{H} \\
 | \quad || \\
 \text{H} \quad \text{O}
 \end{array}$$
- 問6 試薬の名称: フェーリング液
 組成式 : Cu_2O
- 問7 83.7%

解説**問1 難易度 ★☆☆☆☆**

ア：高分子化合物は、小さな構成単位となる物質が繰り返し結合した構造をもつ。この構成単位の物質を**単量体 (モノマー)**という。

イ：二重結合や三重結合をもつ単量体が付加反応を繰り返しながら結合する重合のことを**付加重合**という。不飽和結合をもつ物質の反応ということから類推したい。

ウ、エ：単量体どうしが結合する反応において、**水**のような簡単な分子が取れる縮合反応を繰り返して結合する重合のことを**縮合重合**という。

問2 難易度 ★☆☆☆☆

糖分子のヒドロキシ基とヒドロキシ基が、脱水縮合して形成されたエーテル結合を**グリコシド結合**という。

問3 難易度 ★☆☆☆☆

重合体 (ポリマー)1分子を構成する単量体の数のことを**重合度**という。

問4 難易度 ★★☆☆☆

スクロースは砂糖の主成分であり、 α -グルコースの1位の炭素に結合するヒドロキシ基と、五員環構造の β -**フルクトース**の2位の炭素に結合するヒドロキシ基が脱水縮合した構造をもつ。グルコースの還元性を示す部分とフルクトースの還元性を示す部分が脱水縮合しているので、スクロースの水溶液は還元性を示さないが、加水分解すると還元性を示すようになる。

問5 難易度 ★★★☆☆

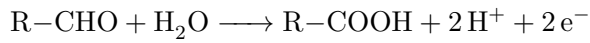
図1の一番右の平衡では、水素原子の転移反応が起き、エノールを含む構造とアルデヒド基をもつ構造 (**B**) の平衡状態にある。

問6 難易度 ★★☆☆☆

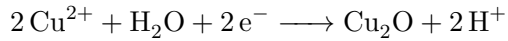
還元性をもつ化合物の検出によく用いられる反応として、**フェーリング液**の還元がある。硫酸銅(II)と酒石酸ナトリウムカリウムと水酸化ナトリウムの混合水溶液であるフェーリング液に、アルデヒドを加えて加熱すると、銅(II)イオン Cu^{2+} が還元されて酸化銅(I) **Cu_2O** の赤色沈殿を生じる。還元性を検出する反応としては、銀鏡反応も覚えておきたい。

問7 難易度 ★★★☆☆

アルデヒドが酸化されてカルボン酸になる反応は、



である。また、銅(II)イオンが還元されて酸化銅(I)になる反応は、



である。還元剤が与える電子の物質量と、酸化剤が受け取る電子の物質量は等しいので、 $\text{Cu}_2\text{O} = 143$ より、

$$\left(\frac{100\text{ g} \times \frac{x}{100}}{342\text{ g/mol}} \times 2 \right) \times 2 = \frac{70.0\text{ g}}{143\text{ g/mol}} \times 2$$

$$\therefore x = 83.7\%$$

となる。左辺の還元剤の物質量は、グルコースとフルクトースの物質量の合計であり、スクロースの物質量の2倍であることに注意したい。

(安河内巧, 田中佑磨)