

平成 31 年 3 月 6 日
国立大学法人東京医科歯科大学

平成 31 年度東京医科歯科大学個別学力検査（前期日程）、私費外国人留学生特別入試及び特別選抜Ⅱ（帰国生入試）における理科（化学）の出題について

このたび、平成 31 年 2 月 25 日（月）に実施しました東京医科歯科大学個別学力検査（前期日程）、私費外国人留学生特別入試、特別選抜Ⅱ（帰国生入試）における理科（化学）の試験問題で一部不適切な点が判明しました。

このことについては、受験者をはじめ関係者の皆様にご心配をお掛けしましたことを深くお詫び申し上げます。

1. 出題の不適切な内容

大問 $\boxed{1}$ の問題文において、硝酸銀水溶液とすべきところが硫酸銀水溶液になっていました。

また、表 1-2 の記載との間に食い違いがありました。

2. 採点における措置

硫酸銀水溶液として導き出した解答に加えて、硝酸銀水溶液として導き出した解答に対しても正解としました。

〈連絡先〉

東京医科歯科大学統合教育機構入試課

TEL 03 (5803) 5082

FAX 03 (5803) 0106

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 Li = 6.9 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0

Na = 23.0 Cl = 35.5 K = 39.1 Ca = 40.1 Cu = 63.5

Zn = 65.4 Ag = 108

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \frac{\text{Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$

対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$ $\log_{10} 11 = 1.04$

$\log_{10} 13 = 1.11$ $\log_{10} 17 = 1.23$ $\log_{10} 19 = 1.28$ $\log_{10} 23 = 1.36$

$\log_e 10 = 2.30$ (e = 2.718)

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

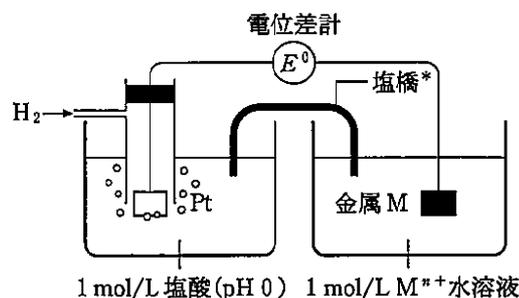
1 次の文を読み下の問に答えよ。

金属の陽イオンへのなりやすさは、25℃、 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ で水素が水素イオンになる性質の強さと比較して、数値で表すことができる。これを標準電極電位といい、電圧の単位(V)で表す。金属電極の標準電極電位を表1-1に示す。

表1-1 金属電極の標準電極電位

電池反応	標準電極電位(V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3.05
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2.71
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0.76
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0(基準)
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.34
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0.80

標準電極電位を実験で求めるには、
 図1-1に示すように、左側に標準水素
 電極、右側に求めたい金属電極との組み
 合わせで電池を作り、そのときの起電力
 が金属電極の標準電極電位となる。1つ
 の電極とその周りの電解液からできた電
 極部を半電池といい、任意の2つの半電
 池の組み合わせで作った電池の起電力



1 mol/L 塩酸 (pH 0) 1 mol/L M^{n+} 水溶液
 *塩の水溶液を寒天などで固めたもの。両電解液を電気的につなぐはたらきをする。

図1-1 標準電極電位の求め方

は、右側の半電池の標準電極電位から、左側の半電池の標準電極電位を差し引く
 ことで求めることができる。

ダニエル電池の構成(電池式)は(-)Zn|ZnSO₄aq|CuSO₄aq|Cu(+)で
 表され、ダニエル電池の起電力は、表1-1の標準電極電位から
 $E^0 = +0.34\text{ V} - (-0.76\text{ V}) = 1.10\text{ V}$ として求めることができる。ただし、こ
 のときの起電力は電解質溶液中のZn²⁺、Cu²⁺の濃度が1 mol/Lの場合の値で
 あり、電解質の濃度に応じて起電力は変化する。理論的には、ネルンストの式を
 用いて起電力Eを求めることができ、ダニエル電池では以下の式で与えられ
 る。

$$E = E^0 - (0.059/n) \log_{10} \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} (25\text{ }^\circ\text{C}) \quad \dots\text{式(1)}$$

ここでE⁰は標準起電力で、標準電極電位から求めた1.10Vとなる。またn
 はそれぞれの電極で起こる電子e⁻を用いたイオン反応から消去された電子e⁻
 の係数で、ダニエル電池ではn=2となる。

さらに、異なる金属M₁、M₂で構成される電池において、金属イオンの価数
 が2価と1価の場合は、電池反応M₁ + 2M₂⁺ → M₁²⁺ + 2M₂(n=2)に対し
 て、ネルンストの式は、

$$E = E^0 - (0.059/n) \log_{10} \frac{[\text{M}_1^{2+}]}{[\text{M}_2^+]^2} (25\text{ }^\circ\text{C}) \quad \dots\text{式(2)}$$

で与えられる。

金属の種類や電解液の濃度が電池の起電力にどのように関係するかを調べるた
 めに、亜鉛、銅、銀を用いて、以下の実験を25℃、1.013 × 10⁵ Paにて行っ
 た。

(実験1) 3つのビーカーに1.0 mol/L 硫酸亜鉛水溶液, 1.0 mol/L 硫酸銅(Ⅱ)水溶液, 1.0 mol/L 硫酸銀水溶液をそれぞれ100 mL入れて, それぞれ亜鉛板, 銅板, 銀板を浸して, 3つの半電池を作った。2つのビーカーの間を塩橋でつなぐことにより, 亜鉛と銅, 亜鉛と銀, 銅と銀の組み合わせで3種類の電池ができた。それぞれ図1-2のように電池(電池①~③)の起電力を電位差計で測定したところ, 表1-2の結果が得られた。

(実験2) 別の3つのビーカーに, 0.10 mol/L 硫酸亜鉛水溶液, 0.10 mol/L 硫酸銅(Ⅱ)水溶液, 0.10 mol/L 硫酸銀水溶液をそれぞれ100 mLずつ入れて, それぞれ亜鉛板, 銅板, 銀板を浸して半電池を作った。電解液が1.0 mol/Lの半電池と0.10 mol/Lの半電池を組み合わせると, 9通りの電池ができるが, 表1-2のように6つの電池(電池④~⑨)を作り, そのうちの⑥~⑨の起電力の結果を表1-2に記した。

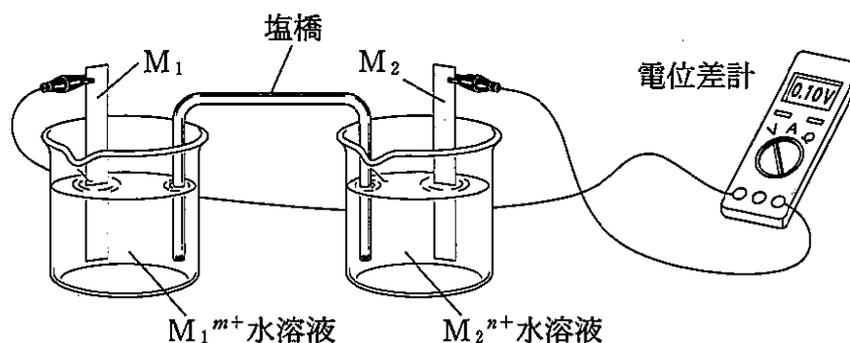


図1-2 電池の起電力の測定(M_1, M_2 は任意の金属)

表 1-2 起電力の測定結果

電池	左側	右側	起電力
①	Zn Zn ²⁺ (1 mol/L)	Cu Cu ²⁺ (1 mol/L)	1.10 V
②	Zn Zn ²⁺ (1 mol/L)	Ag Ag ⁺ (1 mol/L)	1.56 V
③	Cu Cu ²⁺ (1 mol/L)	Ag Ag ⁺ (1 mol/L)	0.46 V
④	Zn Zn ²⁺ (0.1 mol/L)	Cu Cu ²⁺ (1 mol/L)	(ア)
⑤	Zn Zn ²⁺ (1 mol/L)	Cu Cu ²⁺ (0.1 mol/L)	(イ)
⑥	Zn Zn ²⁺ (0.1 mol/L)	Ag Ag ⁺ (1 mol/L)	1.59 V
⑦	Zn Zn ²⁺ (1 mol/L)	Ag Ag ⁺ (0.1 mol/L)	1.50 V
⑧	Cu Cu ²⁺ (0.1 mol/L)	Ag Ag ⁺ (1 mol/L)	0.49 V
⑨	Cu Cu ²⁺ (1 mol/L)	Ag Ag ⁺ (0.1 mol/L)	0.40 V

M|M^{m+} : 金属板 | 電解液中の金属イオン(その濃度)

(実験3) 1.0 mol/L 硫酸銀水溶液を 2.0 mol/L アンモニア水で正確に 10 倍に希釈した。この溶液を電解液としてピーカーに準備し、銀板を浸して、左側の半電池とした。右側には、0.10 mol/L 硫酸銀水溶液に銀板を浸した半電池を置き、これらの 2 つを組み合わせて構成される電池⑩の起電力を測定した。

問 1 Ag, Cu, Zn, H₂, Li をイオン化傾向の高い順番に並べかえよ。

問 2 銅と銀の組み合わせで作った電池の構成(電池式)と化学反応式を示せ。ただし、イオン式は用いないこと。電池の構成(電池式)の書き方は、文中のダニエル電池を参照すること。塩橋を用いた場合は、一般的には 2 本の縦線 || を用いることになっているが、ここでは 1 本線 | で代用してよいものとする。

問 3 表 1-2 の空欄(ア)と(イ)を埋めよ。

問 4 (1) 電池②と電池⑦の起電力を比べると、電池⑦の方が 0.06 V 低い。その理由を述べよ。

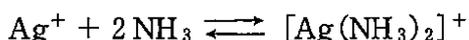
(2) 左側に 0.10 mol/L 電解液の銅電極、右側に 0.10 mol/L 電解液の銀電極を組み合わせた電池の起電力は、左右の電解液が 1 mol/L のときに比べてどうなるか。(ア)~(ウ)から 1 つ選び、その理由を答えよ。

(ア) 高い (イ) 同じ (ウ) 低い

問 5 左側に 1.0 mol/L 電解液の銀電極、右側に 0.10 mol/L 電解液の銀電極を組み合わせて、起電力を測定した。このときの起電力は次のどれになるか。次の中から 1 つ選べ。解答欄には記号のみを記せ。

(ア) -0.06 V (イ) -0.03 V (ウ) 0.00 V (エ) 0.03 V (オ) 0.06 V

問 6 実験 3 で電池⑩の左側の電解液中の銀イオンはアンモニアと錯イオンを形成する。



この平衡式に質量作用の法則もしくは化学平衡の法則をあてはめると、

$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K = 1.7 \times 10^7 (\text{mol/L})^{-2}$$

の関係式が成り立つ。ここで、 K は平衡定数で、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ はジアンミン銀(I)イオンのモル濃度、 $[\text{Ag}^+]$ は遊離の銀イオンのモル濃度、 $[\text{NH}_3]$ は遊離のアンモニアのモル濃度を表す。

アンモニアの揮発による減少はないものとして、電解液中の $[\text{NH}_3]$ と $[\text{Ag}^+]$ をそれぞれ mol/L の単位を用いて有効数字 2 桁で答えよ。ただし、アンモニアは $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ と一部 NH_4^+ が生じるが、ここではその影響は無視してよいものとする。計算の際、電解液中の銀イオンはほとんど錯イオンになっていることに注意せよ。

問 7 実験 3 における電池⑩の起電力を V の単位で小数点以下第 2 位まで求めよ。