

平成 30 年度京都大学一般入試における化学問題 I (a)の **カ** 及び { B } の解説

化学問題 I(a)は、身近な物質である氷を題材として物質の構造や性質に関する理解度を試すものである。結晶格子と個々の原子配列の関係の理解や、結晶構造と密度、水素結合エネルギーと昇華熱など、ミクロとマクロの関係を正しく捉えているかについて問うている。なお、氷には多くの結晶構造が知られているが、本問題では、我々の身近な環境に一般的に存在する氷 Ih が想定されている。また、この解説では、試験開始時の問題訂正（別添「参考 2」を参照のこと）を反映した問題の文章を前提としている。

問題 I(a) **カ** について

(概要)

設問の文章は「図 1 の結晶構造は共有結合の結晶である **カ** の炭素の位置を酸素が占めた構造となっている。」であり、**カ** に適切な語句を答えることを求めた。

本問では、氷の結晶構造を与え、これが高等学校で学習するダイヤモンドの構造と部分的に相似していることを問うことが意図されていた。しかし、問題文中の記述に不備があり、設問意図が正確に表現されていないことが確認されたため、解答の対象から除外した。

(設問の趣旨および背景)

設問中の図 1 から読み取れるように、氷の結晶は水素結合により結びついた水分子が構成する正四面体の繰り返しにより構成される。一方、受験者は、高等学校において、炭素原子が成す正四面体構造の繰り返しによりダイヤモンド結晶が構成されることを学習している。実際、氷の結晶の図 1 に示した部分に注目して、水素原子を無視して酸素原子を炭素原子に置き換えれば、ダイヤモンド中の炭素原子の構造と一致する。この相似性に基づいて、受験者が **カ** にダイヤモンドと解答することを期待していた。

図 i は、ダイヤモンドと氷の結晶構造の特徴を比較したものである。どちらも正四面体を構成単位とした構造であるが、積層の仕方が異なっている。ダイヤモンドでは、全ての正四面体は同じ方向に揃っているが、氷では、1 層ごとに正四面体が逆向きに配向している。図 ii にこれらの結晶の原子配列を示す。図 ii の下図において、酸素（炭素）原子の存在する紙面に垂直な面（層）は、酸素（炭素）の取りうる位置によって 3 つ (A、B、C) に分類され、それぞれの層における原子の位置が上図に示されている。氷の図において破線で囲んである部分は、問題 I(a)の図 1 において、中

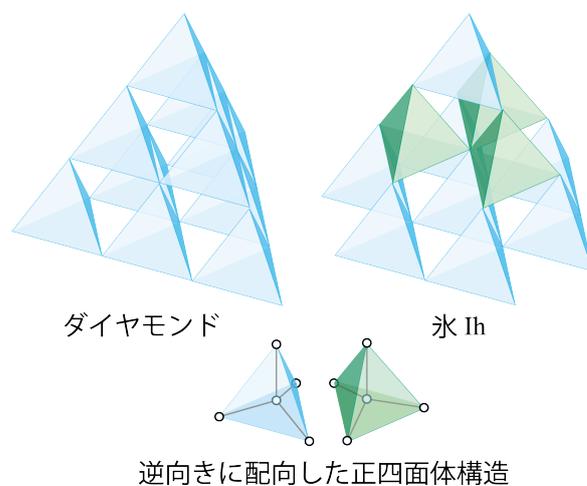


図 i. ダイヤモンドと氷の結晶構造の模式図。

中央付近の灰色で示した4個の水分子を左側から眺めたものに対応する。図 ii のダイヤモンドの図における破線部分と比べれば分かるように、この部分に限定すれば、氷中の酸素原子がなす構造とダイヤモンドにおいて炭素原子が成す構造は一致している。しかし、結晶全体としてみると、両者は積層の仕方が異なる。層内で酸素（炭素）原子が取る位置は、ダイヤモンドではA、B、Cの三つ、氷ではA、Bの二つがある。ダイヤモンドではAABBCCを単位とする積層構造となっているのに対し、氷ではAABBが積層単位となっており、両者の結晶構造は一致しない。

(解答を求めないとした理由)

本問では、氷の単位構造がダイヤモンドの部分構造と相似していることを問うことが意図された。しかし、設問の文章では、「結晶構造」が氷や比較対象物質であるダイヤモンドの結晶全体の構造を指しているのか、表示されている部分の局所構造を指しているのか曖昧であった。

「結晶構造」という用語を厳密に考えれば結晶全体の構造と受け取るのが自然であり、受験者がそのように理解すれば正解は存在しないことになる。

また、図1の中央上奥の水分子（灰色）では、二つの水素原子が後方（奥側）に開いた構造をしており、このことから、表示されていないもう一本の水素結合が手前上方に向かっていていることが読み取れる。これは氷がAABBを単位とする積層構造を取ることを強く示唆している。図1を注意深く観察した受験者には、この氷の結晶全体の構造がダイヤモンドの構造と一致していないことが理解されたはずであり、この点も解答の妨げとなるおそれがあった。

このような不備に関して、部分構造での比較に限定する問いとなるよう訂正しようとする、たとえば、「実際、図1に表示された原子配列のみに限定し、さらにそのうちの酸素原子のみに着目すると、共有結合の結晶である カ の炭素の位置を酸素が占めた構造の一部と相似関係にある。」とする大幅な訂正が考えられた。しかし、本問は、これに続く設問{ B }を解答する上での導入問題として位置づけられる設問でありながら、後述するように問題設定に不備がある設問{ B }の解を誘導する問題として、受験者をさらに混乱させるおそれのある大幅な問題訂正等をしてまで本問を維持する意義が失われた状況でもあった。

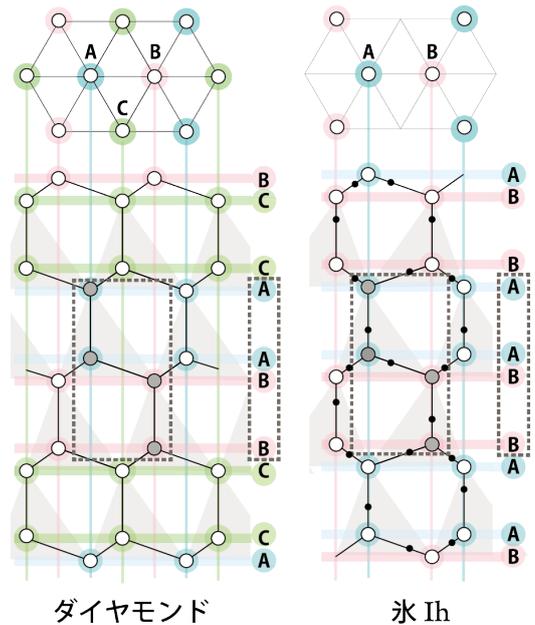


図 ii. 氷 Ih とダイヤモンドの結晶における原子配列の上面図(上)と側面図(下)。白丸と灰色の丸は酸素あるいは炭素原子、黒丸は水素原子を表す。A、B、Cは、上面図に示す通り紙面に垂直な面内での原子位置を表す。

以上のことから、設問{ B }と併せて解答の対象から除外することが適切であると判断した。

(補足)

本問は、複雑な結晶構造についての理解を問うものであった。本学の入学試験問題の題材としては適切であったが、問いの内容がじゅうぶんな正確さをもって表現されていないという不備等があった。また、高等学校で学習する炭素を構成元素とする結晶は黒鉛とダイヤモンドのみであり、そのうち正四面体構造を構成単位とするものはダイヤモンドのみであることから、詳細な考察をすることなくダイヤモンドと解答する可能性も高い設問形式であった。結晶構造についての理解の深さを測る目的からすると、いくつかの小問を設けて段階的に受験者の理解を問う設問とするのが適切であった。

問題 Ia { B }について

(概要)

設問の文章は、「結晶中の水分子の結合角 ($\angle\text{H-O-H}$) は水蒸気中の水分子のときとは少し異なり {B: 104.5° , 106.5° , 109.5° , 120.0° } となっている。」であり、この中から「最もふさわしい角度」を答えさせる問題である。受験者が、水素結合の結果として O-H - -O が一直線上に並ぶと考えることを前提として、正四面体の重心から2つの頂点への線分がなす角度 109.5° を「最もふさわしい角度」として選択することを想定していた。しかし、これは学問的正確さを欠き、問題を注意深く検討した受験者が解答不能となったおそれがある。そのため、本問の問題設定に不備があり、本学の入学試験の設問として不適当と判断し、解答の対象から除外した。

(設問の趣旨及び背景)

本設問に先立ち、設問 オ および { A } において、氷中の水分子の酸素原子の周囲を4つの水分子が取り囲んでおり、これら水分子の4つの酸素原子は中心の水分子の酸素原子から等距離に存在すること、中心の酸素原子と周囲の4つの酸素原子の間には水素結合が存在することを確認している。本問では、この状況において、中心の水分子の結合角 ($\angle\text{H-O-H}$) が水素結合の影響により、水蒸気中の水分子の場合の結合角である 104.5° からどれだけ変化するかを問うている。本問の前提として、受験者が周囲の4つの水分子が正四面体をなすことを理解したうえで、水素結合の結果 O-H - -O が一直線上に並ぶと推論し、「最もふさわしい角度」として正四面体の重心から2つの頂点への線分が成す角度 109.5° を選択することを想定した。

(解答を求めないとした理由)

上記の想定には一定の合理性があり、氷の結晶構造や水素結合の存在について理解した受験者が 109.5° を解答すると期待することはあながち誤りではないと考えられる。しかし、受験者がより注意深く問題を検討すると、氷中での水分子の結合角が、水分子の分子内結合によって最も安定となる 104.5° と、周囲の水分子との水素結合によって安定化される 109.5° の間の角度になるはずであると考えられる可能性があ

った。これは科学的に妥当な推論であるが、このような受験者にとって、4つの選択肢から一つを特定するだけの定量的根拠は与えられておらず、解答不能となる可能性がある。104.5°と109.5°の間の選択肢として106.5°が存在するが、「正解」がこれら3つの角度のどれに最も近いかを判断する材料は与えられておらず、受験者の混乱を招いたおそれがある。

以上より、この設問は問題設定に不備があり、本学の入学試験の設問として不相当と判断し、解答の対象から除外した。

(補足)

本問は、氷中の水分子の結合角が正四面体の頂点の酸素原子との水素結合によりどのような影響を受けるかを考えさせるもので、高等学校の学習では意識されにくい分子構造(結合角)の柔軟性について問うものであった。与えられた情報に基づいて化学結合についての高度な推論を求めうる問題設定であったが、設問形式に不備があった。本学の入学試験問題とするならば、孤立した水分子の結合角104.5°と正四面体の重心と2頂点のなす角109.5°を与えたうえで、氷中での結合角とこれら二つの角度との大小関係について、理由を付して答えさせる形式等が適当であった。

なお、氷Ih中の水分子の結合角については、中性子散乱法により求められたO-H結合長と、核磁気共鳴法により求められたH-H原子間距離から、 $\angle\text{H-O-H} = 106.6^\circ \pm 1.5^\circ$ とする見解[1]がある。氷Ihの結晶においては、水素結合の方向に不規則性がある。このことも含めて、氷Ihの結晶中における水素原子の位置の決定にはさまざまな困難があり、現在も研究が続けられている。

[1] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, "*Physics of Ice*", pp. 31-33 (Oxford University Press, Oxford, 1999).

平成 30 年度 入学 試験 問題

理 科 (抄)

各科目 100 点満点

《配点は、一般入試学生募集要項に記載のとおり。》

物 理	(1～16 ページ)	化 学	(17～34 ページ)
生 物	(35～52 ページ)	地 学	(53～65 ページ)

(注 意)

1. 問題冊子および解答冊子は係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は表紙のほかに 65 ページである。また、解答冊子は表紙のほかに、物理：16 ページ、化学：12 ページ、生物：12 ページ、地学：20 ページ、である。
3. 問題は物理 3 題、化学 4 題、生物 4 題、地学 4 題である。
4. 試験開始後、選択した科目の解答冊子の表紙所定欄に学部名・受験番号・氏名をはっきり記入すること。表紙には、これら以外のことを書いてはならない。
5. ◇総合人間学部(理系)・理学部・農学部受験者は、物理・化学・生物・地学のうちから 2 科目を選択すること。
◇教育学部(理系)受験者は、物理・化学・生物・地学のうちから 1 科目を選択すること。
◇医学部・薬学部受験者は、物理・化学・生物のうちから 2 科目を選択すること。
◇工学部受験者は、物理・化学の 2 科目を解答すること。
6. 解答は、すべて解答冊子の指定された箇所に記入すること。
7. 解答に関係のないことを書いた答案は無効にすることがある。
8. 解答冊子は、どのページも切り離してはならない。
9. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、選択した科目の解答冊子は持ち帰ってはならない。

化 学

(4 問題 100 点)

化学問題 I

次の(a), (b)について, 問1~問5に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。なお, アボガドロ定数は $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ とし, 問題中の L はリットルを表す。水のイオン積は $1.0 \times 10^{-14}(\text{mol/L})^2$ とし, 原子量は $H = 1.0, C = 12.0, O = 16.0, Na = 23.0$ とする。必要があれば, $\sqrt{3} = 1.73, 0.780 \times 0.780 \times 0.740 = 0.450, \sqrt[10]{10} = 10^{0.1} = 1.26, 1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ を用いよ。数値は有効数字2けたで答えよ。

- (a) 氷(H_2O の結晶)中の原子配置を図1に示す。図中, 酸素原子と水素原子を大小の丸で示す。この結晶格子では白色の丸で示す16個の酸素原子と16個の水素原子が格子の表面に存在し, 灰色の丸で示す4個の酸素原子と16個の水素原子が格子内にある。したがって, 個の酸素原子と 個の水素原子が一つの単位格子内に含まれることになる。一方, 単位格子の長さは $a = b = 0.780 \text{ nm}, c = 0.740 \text{ nm}$ で a 軸と c 軸および b 軸と c 軸のなす角度は 90° であり, a 軸と b 軸のなす角度は 120° である。その体積は $\times 10^{-21} \text{ cm}^3$ と計算される。これらの値を用いて氷の密度を求めると g/cm^3 となり, 氷は液体の水に浮くことが分かる。

酸素原子のファンデルワールス半径は 0.152 nm であるので二つの酸素原子の原子核同士は nm までしか近づくことができない。図1の点線は結晶中の酸素原子の中心間の距離を示し, その長さはすべて 0.276 nm である。この理由は, 二つの酸素原子の間には水素原子が存在し, 水素結合を形成するためである。図1から分かるように1個の水分子は {A: 1, 2, 3, 4} 方向に水素結合を形成する。実際, 図1の結晶構造は共有結合の結晶である の炭素の位置を酸素が占めた構造となっている。結晶中の水分子の結合角 ($\angle \text{H}-\text{O}-\text{H}$) は水蒸気中の水分子のときとは少し異なり {B: $104.5^\circ, 106.5^\circ, 109.5^\circ, 120.0^\circ$ } となっている。

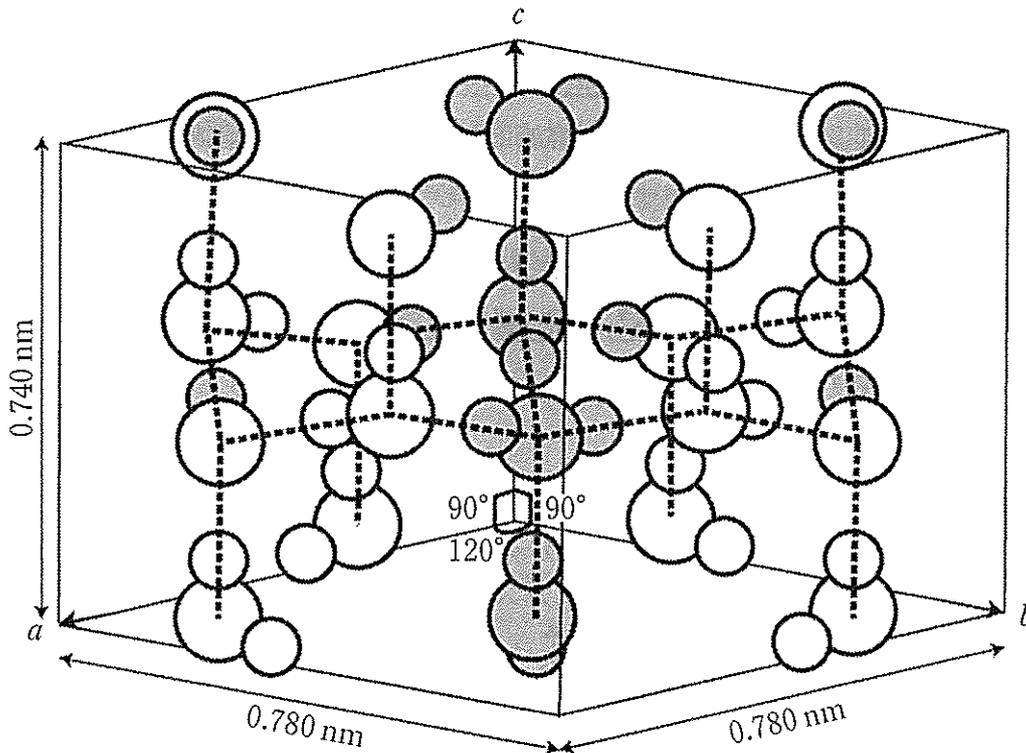


図 1

問 1 ~ に適切な語句または数値を答えよ。

問 2 {A}, {B}の中から, それぞれ最もふさわしい数と角度を答えよ。

問 3 氷の昇華熱は 2.83 kJ/g であることが知られている。昇華熱の原因がすべて水素結合によるものとする。水素結合 1ヶ所あたりの結合エネルギーはいくらになるか J 単位で答えよ。

この問題は、次のページに続いている。

問題 I (a) に係る問題訂正等 (理科 (化学))

問題 I (a) に関して下記のとおり、問題訂正 (試験開始時) 及び問題の削除 (試験時間中) がありました。

記

問題訂正

17 ページ

問題 I 説明文 (a)

3 行目

(誤) ...が格子の表面に...

↓

(正) ...が結晶格子の面に...

(誤) ...水素原子が格子内に...

↓

(正) ...水素原子が結晶格子内に...

5 行目 (2 箇所)

(誤) 単位格子

↓

(正) 結晶格子

問題の削除

17 ~ 18 ページ

(a) 問 1 **カ**

問 2 {B}

は解答しないで下さい。