

化学 グランプリ

過去問題集 (2017 年版)



まえがき

本冊子は、化学グランプリ（全国高校化学グランプリから名称変更）の一次選考問題の基礎化学，無機化学，物理化学，有機化学の分野の問題から何題か選び，これから化学グランプリにチャレンジしてみようと考えている皆さんに向けてまとめたものです。

化学グランプリは，全国の高校生が化学の実力を競う競技会としてスタートし，その後，国際化学オリンピックへ派遣する代表生徒の選考も兼ねるようになりました。平成 21 年度からは中学生以下の参加も可能となり，今では全体の参加者は 3500 名を超えています。その間，化学グランプリは，化学の「甲子園」として大きく成長してきました。皆さんのなかには，「化学グランプリ」を「国際化学オリンピックの代表選考会」と考え，自分には関係のないものと思ってしまう人もいるかもしれませんが，そんなことはありません。高校野球の「甲子園」のように，全国 7 ブロック 60 以上の会場で一次選考が実施され，一次選考を突破した参加者は二次選考で実験問題を競うべく全国から結集し一堂に会します。また，一次選考の成績優秀者にはブロックごとで表彰の可能性もあります。「化学グランプリ」には，新しい発見と出会いが待っており，そこに参加することは，皆さんにとって，とても有意義な体験となるでしょう。

もっと多くの人に，化学グランプリに挑戦してもらいたいと思っていますが，参加に二の足を踏む一因として，一次選考の問題の内容が高校までに習う化学の範囲を超えているために，問題を眺めただけで，とても手が出ないと思ってしまうことがあるようです。そんな誤解や恐怖心を取り除くために本冊子が企画され，今回が三度目の改訂です。化学グランプリの一次選考問題作成では，各分野の問題ごとにテーマを設定し，それに沿って化学の基礎から応用へ向かって発展していくようなストーリー性をもたせていますし，基礎の部分では，まだ化学の学習の浅い参加者でも解けるような配慮がなされています。また，暗記力ではなく，思考力を重視した問題作りをしていますので，じっくりと問題に取り組んでいけば，学習をしていない事項でも，ある程度は解けるのです。少々長い場合もありますが，問題文を丁寧に読み，その内容をよく考えることで解答できる場合もあります。平成 23 年度からはマークシートでの解答方式が導入されましたが，この作題における本質の部分は変わっていません。本冊子では，最近の出題問題の中から，高校の教科書の内容との関連づけが多いものや，高校の化学では表面的にしか習わない化学の内容を取り上げて出題された過去の問題を選びました。本冊子を見ていただければ，化学グランプリの問題が決して難問・奇問ではなく，むしろ化学の身近さや奥深さ，面白さなどを感

じさせるものであることを知っていただけたと思います。そして、みなさんにとって、化学がよりいっそう身近な学問として印象づけられることは間違いのないと考えています。

本冊子では、化学を4つの分野に分けて、その分野ごとに問題を分類していますが、分野や問題の順番にこだわる必要はありません。ぱらぱらとページを繰りながら問題を眺めて、まずは興味のもてる内容を見つけて、その問題をじっくり読んでみてください。そして、わからない設問にぶつかってもとにかく読み進み、最後まで読み通しましょう。そうやって、まず、その問題の背景にある「化学」を感じてください。さらに、ひとつひとつの設問については、教科書で習う内容を確認しながら解説を読み進めましょう。より多くの問題に触れたくなったら、化学グランプリのホームページからその他の過去問と解説をダウンロードしてみましょう。本冊子でご紹介している通り、近年の問題解説は非常に丁寧に作成されており、それらを読むだけでも勉強になると思います。本冊子で一次選考問題の出題内容を把握して、化学グランプリに是非挑戦してください。皆さんのチャレンジを待っています。

平成 28 年度化学グランプリ・オリンピック委員会
普及広報小委員会委員長 松本真哉

目次

まえがき

基礎化学

1. アルコールの化学 (2015 年出題)・・・ 6
2. 化学結合 (2016 年出題)・・・ 24
3. 水道水の化学 (2010 年出題)・・・ 38

物理化学

1. 物質と光の相互作用 (2015 年出題)・・・ 52
2. ギブスエネルギー (2013 年出題)・・・ 68
3. 前期量子論 (2012 年出題)・・・ 84

無機化学

1. 結晶構造 (2015 年出題)・・・ 98
2. 電子軌道 (2016 年出題)・・・110
3. リンの化学 (2013 年出題)・・・124

有機化学

1. 天然物の全合成 (2015 年出題)・・・136
2. ケクレ構造と芳香族性 (2014 年出題)・・・148
3. 糖の化学 (2012 年出題)・・・162

基礎化学

化学グランプリの問題の中で、ほぼ毎年、最初の1番の問題がこの「基礎化学」にあたります(2005年と2010年は2番が「基礎化学」でした)。「基礎化学」というと、化学の専門家の先生方はちょっと首をひねります。「物理化学」や「無機化学」、「有機化学」などという分野の専門書はあっても、「基礎化学」という分野の専門書はありません。なのに、なぜこの本には「基礎化学」があり、その問題の解説がなされているのでしょうか?

例えば、サッカーの試合をすることを考えてみてください。それぞれの選手が全く練習もせずに、いきなり立派な緑の芝生の競技場に立って、寸分違わぬロングパスを蹴ることができたり、ロングパスを見事なワントラップでコントロールして目の覚めるような鋭いシュートを決めたりすることができるのでしょうか? また、前半、後半の90分間を、疲れを見せずに走り抜いてプレーすることができるのでしょうか? 世界にその名を轟かせるほどのサッカープレイヤーは、誰もが1日でその実力を身につけたわけでは決してありません。子供の頃から、体力トレーニングや基本のキックなどの練習を積み重ねてきた結果、素晴らしい選手になることができたに違いありません。スポーツでいう、このように様々な練習を積み重ねることによって獲得するものにあたるのが、化学でいう「基礎化学」にあたると考えてよいでしょう。

では、高校生や中学生の皆さんが化学を学ぶにあたって、基礎として身につけておかなければならないものには、どんなことがあるのでしょうか? そのような事項は、主に高校の「化学基礎」の教科書で扱われています。化学グランプリでは、さらにそれに加えて、教科書では扱いきれていない化学の歴史などを題材にじっくりと読み解く問題や、教科書ではあまり深く扱われていない化学の考え方や身近な化学の題材について熟読することで新たな知識を身につけ発見をしながら解いていくことができるような問題が用意されています。また、4月から初めて化学を学び始めた人が約3ヶ月後の7月に化学グランプリに参加しても、腰を落ち着けて読み解くことによって、ある程度解くことができるような配慮もしてあります。

ですから、これまで化学グランプリに参加した高校生たちに感想を聞くと、特にこの「基礎化学」の問題については、「問題を解くことで、化学に対する興味が増し、自分のレベルアップにつながった」とか「問題を読みながら、パズルを解くようにして解いていくことができた」とかという声がよく聞かれます。化学グランプリに参加することで、それまでよりいっそう化学に興味をもつことができた高校生が少なくないのです。

この冊子の「基礎化学」の章では、最近の化学グランプリで出題された問題の中から三問を選んで解説と共にまとめました。これらの問題を解き、その解説の中から、何を学んでおくことが大切なのか、化学の面白さってどういうことなのかを読み取ってってください。それが、あなたの化学のセンスを磨き、「物理化学」、「無機化学」、「有機化学」の実力をつけることにもつながります。そして、ぜひとも化学グランプリにチャレンジしてください!!

基礎化学 1. アルコールの化学 (2015年出題)

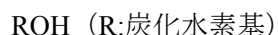
1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問チ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所には同じ語句などが入る。解答欄： **Q1**～**Q25**

アルコールを題材にして化学の基本的な考え方について理解を深めてみよう。

ビールやワインなどにはアルコールの一つであるエタノールが含まれている。アルコールは炭化水素の水素原子をヒドロキシ基に置き換えた化合物であり、これらを総称してアルコール類と呼んでいる。

アルコールの一般式は以下のように表される。



アルコールを分類する方法にはいくつかあるが、その一つに、ヒドロキシ基の数で分類する方法がある。例えば、ヒドロキシ基が一つのメタノールやエタノールなどは1価のアルコールに分類される。

表1 アルコールの名称と示性式

名称	示性式
メタノール	CH_3OH
エタノール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

保水性に富み化粧水などに用いられるグリセリンは以下の構造式であらわされる **Q1** 価のアルコールである。

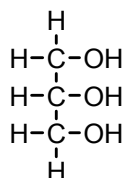


図1 グリセリンの構造式

問ア **Q1** に当てはまる数字を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

また、アルコールはヒドロキシ基が結合している炭素原子に炭素原子がいくつ結合しているかで分類することもある。1個のときは第1級アルコール、2個のときは第2級アルコール、3個のときは第3級アルコールと呼んでいる。また、メタノールは該当する炭素原子の数が0個であるが第1級アルコールに分類する。

例えば、エタノールではヒドロキシ基の結合した炭素原子に1個の炭素原子が結合しているので、第1級アルコールに分類される。また、エタノールのヒドロキシ基は第1級のヒドロキシ基であると表現することもある。

問イ グリセリン中にあるヒドロキシ基について述べたものとして正しい文章を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q2**

- ① 第1級のヒドロキシ基が3個
- ② 第1級のヒドロキシ基が2個で、第2級のヒドロキシ基が1個
- ③ 第1級のヒドロキシ基が1個で、第2級のヒドロキシ基が2個
- ④ 第2級のヒドロキシ基が3個

アルコールの名称として、ヒドロキシ基が結合している炭化水素基の名称を書き、その後ろにアルコールを付けた慣用名もある。**表1**のアルコールは、この命名法によるとそれぞれメチルアルコールとエチルアルコールになる(**表2**)。**表3**は主な炭化水素基の名称を挙げておく。

表2 アルコールの示性式と慣用名

示性式	慣用名
CH_3OH	メチルアルコール
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	エチルアルコール

表3 主な炭化水素基の構造と名称

示性式	名称
CH_3-	メチル基
CH_3CH_2-	エチル基
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	プロピル基
$\text{CH}_3\underset{\text{ }}{\text{CH}}\text{CH}_3$	イソプロピル基

問ウ イソプロピルアルコールの示性式または構造式として間違っているものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q3**

- ① $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
- ② $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- ③ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- ④ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

慣用名は長年にわたり化学者が使ってきた名前であるが、新しい化合物に名前をつける場合、構造を正確に表すことのできる世界共通の命名法が極めて有用である。その手法が IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 命名法である。この方法では、アルコールのもののアルカンの語尾である e をとり、ol をつける。この方法で命名したのがメタノールやエタノールである。

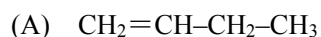
例えば、示性式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表されるアルコールは、まずもののアルカン (alkane) (ヒドロキシ基を水素原子に置き換えたもの) である $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ の名称がプロパン (propane) なので、

e をとって ol をつけるとプロパノール (propanol) になる。

問エ イソプロピルアルコールの IUPAC 名は 2-プロパノールである。この名称にある「2」の意味の説明文として正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。ただし、この 2-プロパノールはプロパン-2-オールと呼ぶこともある。 **Q4**

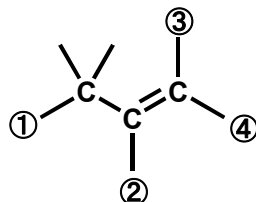
- ① 第 2 級アルコールの「2」
- ② ヒドロキシ基の結合している炭素が末端から 2 番目という意味の「2」
- ③ 炭素数が 3 の飽和している 1 価のアルコールは 2 種類考えられるが、そのうちの 2 番目の化合物という意味の「2」
- ④ 2 価のアルコールの「2」

ここで、有機化合物の命名法について、もう少し説明してみる。二重結合を分子内に一つもつ炭化水素の総称はアルケン (alkene) であるが、アルカンの語尾 ane をとって ene にすることで名前をつける。例えば、炭素数が 4 の場合は、ブタン (butane) の語尾を ane から ene に変えてブテン (butene) となる。このブテンは次の (A) と (B) の 2 つの構造が考えられる。



ここで、分子(A)を 1-ブテンと呼び、分子(B)を 2-ブテンと呼ぶ。

問オ 慣用名でアリルアルコールは、IUPAC 名では、2-プロペン-1-オールとなる。この化合物の構造式は次の①～④のどの部分にヒドロキシ基をつければよいか一つ選びなさい。 **Q5**



次にアルコールの物理的性質について考えてみる。

同程度の分子量の炭化水素やエーテルと比べると沸点は高い。炭素数 4 の飽和している 1 価アルコールとその構造異性体であるエーテルの沸点を比較してみる。

1-ブタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) とジエチルエーテル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) を比較するとまったく同じ分子量であるが、1-ブタノールの沸点が 117℃であるのに対して、ジエチルエーテルの沸点は 35℃である。アルコールの沸点がこのように高い理由は、分子同士が水素結合で結びついているからである。この水素結合は、ヒドロキシ基の負に帯電している酸素原子と、他のアルコール分子のヒドロキシ基にある正に帯電した水素原子とが強く引き合うことで生じる (図 2)。このような結合はエーテルや炭化水素には生じない。

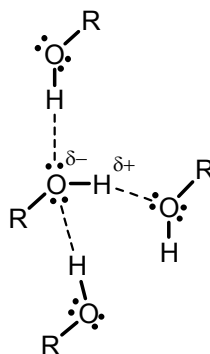


図2 アルコール分子間で生じる水素結合

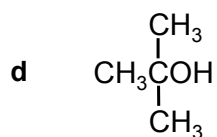
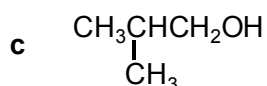
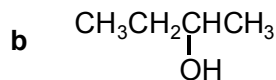
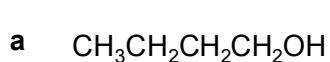
ヒドロキシ基の水素結合によってアルコールの沸点が高くなることから、ヒドロキシ基の多いアルコールほど沸点が高いことが予想される。実際に 1-プロパノールと 1,2-エタングリオールを比較すると、分子量はそれぞれが 60 と 62 という近い値でありながら、1-プロパノールの沸点が 98℃ なのに対して 1,2-エタングリオールが 197℃ とかなり高い値を示す。これは 1,2-エタングリオールが 2 価のアルコールだからである。

問力 アルコールの構造異性体の沸点を比較すると、級数が小さくて枝分かれが少ないほど高い傾向がある。この理由を述べた説明文の空欄にあてはまる語句を、以下の①～④の中から選び、**Q6**、**Q7** に答えなさい。

(説明文) 級数が小さいとヒドロキシ基の周りが水素原子である可能性が高い。したがって、立体障害の影響が少なく隣の分子のヒドロキシ基が近づきやすいため、水素結合が**Q6**なる。枝分かれが少ないと、隣の分子と相互作用できるアルキル基の部分の面積が大きくなるため、ファンデルワールス力が**Q7**からである。

- ① 生じやすく ② 生じにくく ③ 大きくなる ④ 小さくなる

問キ 炭素数が 4 の飽和している 1 価のアルコールには以下の 4 種類の構造異性体が考えられる。この構造異性体を沸点の高いと考えられる順に並べたものとして正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。**Q8**



- ① $a > b > c > d$ ② $a > c > b > d$ ③ $d > c > b > a$ ④ $b > a > c > d$

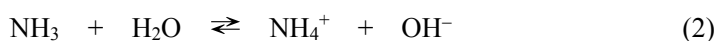
水は分子量がわずか 18 にもかかわらず液体であるのは、水分子同士が水素結合をしているからである。したがって、水素結合を生じるヒドロキシ基をもつアルコールは、炭素数の少ない場合に水とよく混ざり合う。例えば、炭素数が 1 のメタノールや 2 のエタノールは無限に水に溶けるが、炭素数が 4 の 1-ブタノールになると急激に水への溶解度は低下する。

ここで、無限に水に混ざり合うエタノールをその水溶液から分離することに関して考えてみる。エタノール水溶液を加熱して、水より沸点の低いエタノールを蒸留で単離しようとする、その濃度は 96%以上にはすることはできない。

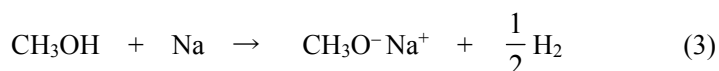
問ク 96%エタノール水溶液を加熱したときに得られる留出液も 96%エタノール水溶液なので、単純な蒸留では純粋なエタノールを得ることができない。留出液も 96%エタノール水溶液になる事実とあう文章を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q9**

- ① エタノール水溶液の濃度は 96%以外はつくれない。
- ② この蒸留の際に水溶液から出る蒸気の成分も 96%がエタノールである。
- ③ 水とエタノールの沸点が等しい。
- ④ エタノールは 4%の水分を必ずともなって蒸発する。

さて、ここから、アルコールの化学的な性質について考えてみる。酸塩基反応において水は以下のように反応する相手により、酸として働くときと塩基として働くときがある。水によく溶けるアルコールも同様に反応相手によって酸として働くときと塩基として働くときがあるのだろうか。



まず、金属ナトリウムとアルコールとの反応を考えてみる。金属ナトリウムはアルコールのヒドロキシ基の水素イオン (H^+ : プロトン) と反応し、水素を発生する (式(3))。



このとき、アルコールから生じた陰イオンをアルコキシドイオンと呼ぶ。メタノールの場合はメトキシドイオン (CH_3O^-) という。

問ケ アルコキシドイオンについて述べた次の文章の空欄にあてはまる語句を以下の①～⑤の中から選び、 **Q10**、**Q11** に答えなさい。

アルコキシドイオンは水と反応してもとのアルコール分子に戻る。このことからアルコキシドイオンが **Q10** であることがわかる。一方、逆反応を考えると、アルコールのヒドロキシ基が水素イオンを相手に与えるプロトン供与体として働いていることより、アルコール分子は **Q11** として働いているといえる。この様に、逆反応をみて酸塩基の役割を考えると、アルコールは共

役 **Q11** として働いているという。

- ① 酸 ② 塩基 ③ 塩 ④ 酸化剤 ⑤ 還元剤

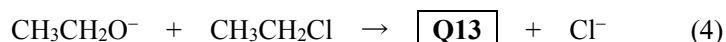
エタノールに金属ナトリウムを反応させるとナトリウムエトキシドという金属アルコキシドができる。この反応は発生した水素が系外に出て行くので不可逆的に進行する反応であり、反応させ続けると白色の金属アルコキシドが析出する。

問コ エタノールからナトリウムエトキシドを得る方法として金属ナトリウムと反応させる以外にどのような化合物と反応させるとよいだろうか。もっとも適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q12**

- ① NaOH ② NaCl ③ NaH ④ CH₃COONa

問サ アルコキシドイオンは、それ自身が極めて不安定であるため、優れた求核試薬として働く。例えば、アルカンの水素原子のうちの 하나가ハロゲン原子に置き換わったハロゲン化アルキルの反応では、アルコキシドイオンはハロゲン原子が結合した炭素原子に結合し、ハロゲン原子は陰イオンとなってはずれる (式(4))。このことをふまえ、エトキシドイオンとクロロエタンを反応させたときに生成する化合物として適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q13**

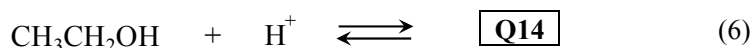
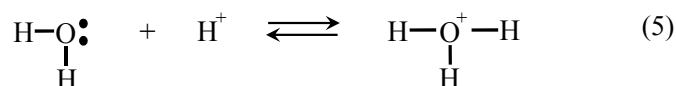
※ 求核試薬とは、電子密度の低い炭素原子を攻撃する試薬。



- ① CH₃OCH₂CH₂CH₃ ② CH₃CH₂CH₂CH₂OH ③ CH₃CH₂OCH₂CH₃ ④ CH₃CH(OH)CH₂CH₃

このように、アルコールは酸として働く場合がある。次に塩基として働く場合について考えてみる。

問シ 式(5)のように、水は水素イオンを受け取ってオキソニウムイオンになる。この反応から類推して、エタノールが水素イオンを受け取って陽イオン (エチルオキソニウムイオン) になる可逆反応について、以下の①～④の中から適するものを一つ選んで式(6)を完成させなさい。 **Q14**



- ① $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & | & | \\ \text{H}-\text{C}^+-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \end{array}$ ② $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^+-\text{O}-\text{H} \\ & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \end{array}$ ③ $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}^+-\text{H} \\ & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \end{array}$ ④ $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & | & | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^+-\text{H} \\ & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \end{array}$

このエチルオキシニウムイオンは電子が不足しているため、酸素原子が電子を受け取るとともに水分子がはずれる反応が進行する。

問ス エタノールを濃硫酸とともに 180℃付近で加熱すると分子内で脱水反応が起こってエチレンが生成する。このときの反応をエチルオキシニウムイオンからの脱水反応の機構を使って説明すると、次の説明文のようになる。空欄にあてはまる語句を以下の①～⑦の中から選び、

Q15 ～ **Q17** に答えなさい。

(説明文) エタノール分子の **Q15** に水素イオンが結合してできた末端の **Q16** から水分子がはずれる。その後、一つ隣の炭素原子に結合している水素原子が **Q17** としてはずれ、炭素原子間に二重結合が生じ、エチレンが生成する。

- ① 水素原子 ② 酸素原子 ③ 炭素原子 ④ $-\text{CH}_3^+$ ⑤ $-\text{OH}_2^+$
⑥ 水素イオン ⑦ 水素化物イオン

問セ エタノールを濃硫酸とともに 130℃付近で加熱すると、分子間で脱水が起こってジエチルエーテルが生成する。このときの反応をエチルオキシニウムイオンからの脱水反応の機構を使って説明すると、次の説明文のようになる。空欄にあてはまる語句を以下の①～⑦の中から選び、

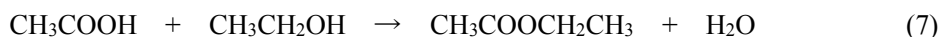
Q18 ～ **Q21** に答えなさい。

(説明文) エタノール分子の **Q15** に水素イオンが結合すると、ヒドロキシ基が結合している **Q18** が正の電荷を帯びる。正に帯電した **Q18** に対して、他のエタノール分子が **Q19** 試薬として働き、酸素原子の部分で結合する。このとき水分子がはずれ、つづいて、結合した酸素原子上にある **Q20** が電子を渡し **Q21** としてはずれることにより、エーテル結合が生じる。

※ 求電子試薬とは電子密度の高い炭素原子を攻撃する試薬。

- ① 水素原子 ② 酸素原子 ③ 炭素原子 ④ 求電子 ⑤ 求核
⑥ 水素イオン ⑦ 酸化物イオン

問ソ 酸触媒として濃硫酸を用い、エタノールと酢酸から酢酸エチルを合成するときの説明文について、空欄 **Q22** にあてはまる語句を以下の①～④の中から選びなさい。



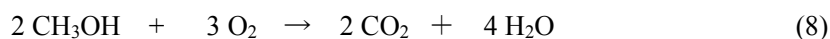
(説明文) 酢酸分子のカルボキシ基の炭素原子と二重結合している酸素原子に、水素イオンが結合することで、その酸素原子と結合している **Q18** が正の電荷を帯びる。正に帯電した **Q18** に対して、エタノール分子が **Q19** 試薬として働き、エタノール分子のヒドロキシ基の **Q20** が **Q21** としてはずれる。 **Q21** がカルボキシ基中の OH の酸素原子に結合し、水分子としてはずれやすくなる。このとき先の酸素原子に結合した水素イオンがはずれることでエステル化が完成する。したがって、エステル結合中の酸素原子は **Q22** である。

- ① ともに酢酸由来
- ② 一つが酢酸で、もう一つがエタノール由来
- ③ 一つは酢酸で、もう一つが溶媒である水由来
- ④ ともに硫酸由来

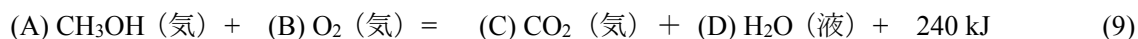
ここまでで扱った酸素官能基をもつ化合物や炭化水素類などは、光や熱の発生をともないながら酸素と反応する酸化反応（燃焼）を起こす。

問タ メタノールの燃焼における熱化学方程式を求める手順を述べた以下の説明文について、式(9)の(A)～(D)にあてはまる数字の組み合わせとしてもっとも適切なものを以下の①～④の中から一つ選ばなさい。 **Q23**

(説明文) 炭素、水素、酸素からなる化合物の燃焼の反応式は、酸素を加え、燃焼生成物が二酸化炭素および水になるように書く。したがって、メタノールの燃焼の化学反応式は式(8)のように書かれる。



次に着目する物質（今回はメタノール）の係数が (A) になるようにし、「→」を「＝」に変更し、発熱反応の場合は「＋」の記号をつけて熱量を記し、物質の状態を書き加えると次のようになる。



	(A)	(B)	(C)	(D)
①	2	3	2	4
②	1	$\frac{3}{2}$	1	2
③	$\frac{1}{3}$	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$
④	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	1

問チ エタン、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸の燃焼熱は 1556 kJ mol^{-1} 、 1368 kJ mol^{-1} 、 1167 kJ mol^{-1} 、 $871.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。燃焼熱の違いに関する以下の説明文について、空欄にあてはまる語句を以下の①～④の中から選び、**Q24**、**Q25**に答えなさい。

(説明文) 燃焼は酸化反応なので、もともと分子内に**Q24**を含む官能基をもつなど、**Q24**の含有量の**Q25**化合物ほど燃焼熱は小さくなる傾向がある。

- ① 酸素 ② 水素 ③ 高い ④ 低い

1

<<解答例>>

問ア Q1 ③

問イ Q2 ②

問ウ Q3 ①

問エ Q4 ②

問オ Q5 ①

問カ Q6 ①、Q7 ③

問キ Q8 ②

問ク Q9 ②

問ケ Q10 ②、Q11 ①

問コ Q12 ③

問サ Q13 ③

問シ Q14 ③

問ス Q15 ②、Q16 ⑤、Q17 ⑥

問セ Q18 ③、Q19 ⑤、Q20 ①、Q21 ⑥

問ソ Q22 ②

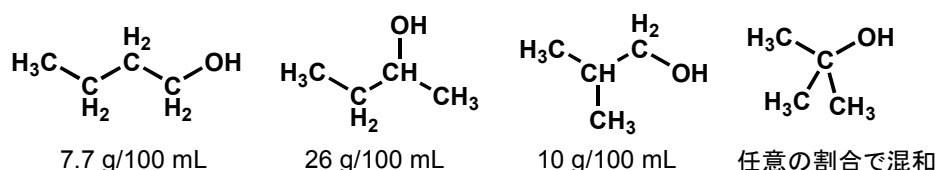
問タ Q23 ②

問チ Q24 ①、Q25 ③

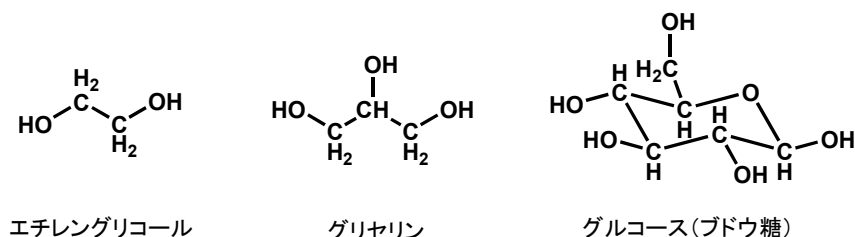
<<解説>>

高校の化学で扱われる代表的な有機化合物であるアルコールを題材に、構造、命名法、反応について、発展的な内容を含めて系統的に扱った。

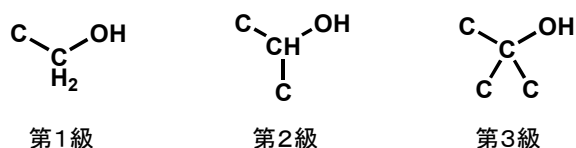
問ア アルコールの構造を表す表現のうち、価数は分子中のヒドロキシ基の数を表している。アルコール分子中の炭化水素部分は極性が小さく疎水性であり、アルコールの水への溶けやすさは、分子中の疎水性の部分と極性が大きく親水性の官能基であるヒドロキシ基との割合で決まる。炭素数の1～3個の1価のアルコールは任意の割合で水と混ざる。炭化水素部分の少ないメタノールはヘキサンなどの炭化水素類とは混ざらないが、炭素が2個以上になるとヘキサンなどとも混和するようになる。炭素数4個の1価のアルコールであるブタノールは次に示すように異性体によって水と混ざり合う割合が変わる。



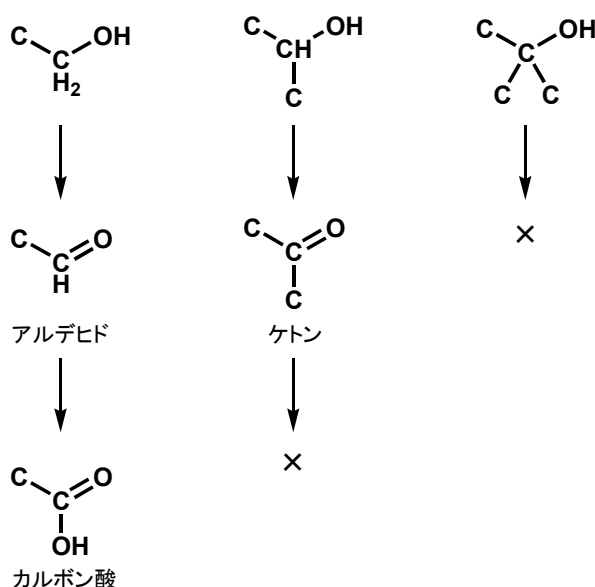
エチレングリコール（2 価）、グリセリン（3 価）や、代表的な多価アルコールである糖類も親水性基の割合が大きいので水溶性は高い。



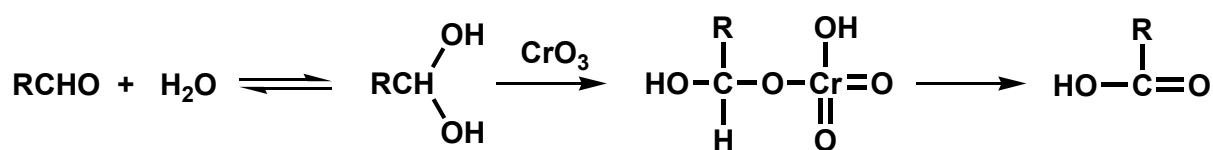
問イ ヒドロキシ基の種類について、構造を図示したものが以下である。これらから判断してグリセリンは第1級のヒドロキシ基が2個、第2級のヒドロキシ基が1個となる。



アルコールの級数による反応の違いとして、酸化反応を紹介する。アルコールを1段階酸化すると、ヒドロキシ基の置換した炭素上の水素と、ヒドロキシ基の水素が脱水素した形態のカルボニル基 (C=O) をもつ生成物が得られる。炭素上に水素がない第3級アルコールは酸化が進行しない。第1級アルコールから生成したアルデヒドはさらに1段階酸化され、カルボン酸となる。

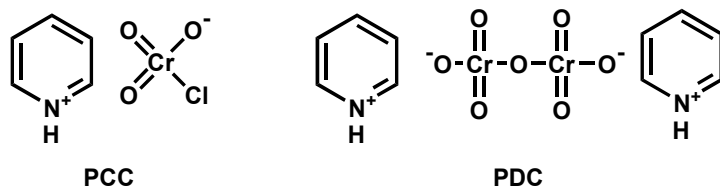


この酸化反応にはさまざまな試薬が開発されているが、もっとも簡便なものは酸化クロム系のジョーンズ試薬である。この場合、第 2 級アルコールからはケトンが得られるが、第 1 級アルコールはアルデヒドを経て、カルボン酸まで酸化される。この 2 段階目の反応では、アルデヒドは反応剤中に含まれる水のために一つの炭素原子にヒドロキシ基が二つ結合した *gem*-ジオール体となり、これが酸化クロム(VI)と反応してカルボン酸になることがわかっている。



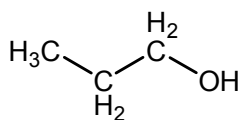
gem-ジオール体

反応を 1 段階で止め、アルコールからアルデヒドを得る反応は有機合成上重要な反応である。通常はほとんど有機溶媒に溶解しない酸化クロムを有機溶媒に溶ける形態にした酸化クロム(VI)誘導体を用いれば、反応を無水の条件下で行うことができ、アルデヒドが得られる。代表的な試薬はクロロクロム酸ピリジニウム (PCC) や二クロム酸ピリジニウム (PDC) である。

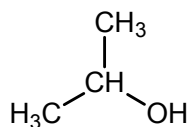


PCC は酸性だが、PDC は中性なので、酸や塩基に敏感な基質にも使うことができる。しかし、反応の後処理や毒性を考えるとクロム自体を使わないことが望まれ、さまざまな酸化反応が開発されて用いられている。

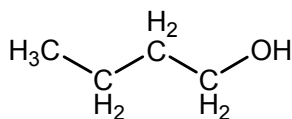
問ウ 慣用名のうち、「イソ-」という接頭語は同類という意味のギリシャ語に由来しており、有機化合物では異性体を表すが、これにより区別できる異性体は構造が簡単な化合物に限られる。以下に示す化合物の慣用名は比較的によく使われるものである。



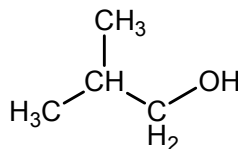
プロピルアルコール



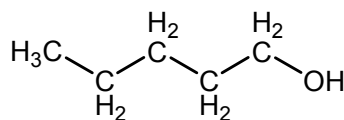
イソプロピルアルコール



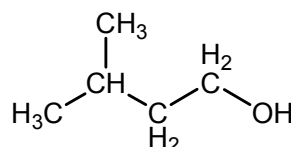
ブチルアルコール



イソブチルアルコール



アミルアルコール



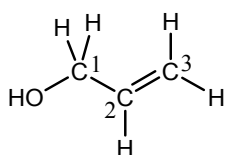
イソアミルアルコール

問エ IUPAC 命名法では主鎖に末端から番号を振って置換位置を区別する。主鎖上の官能基から近い方の末端を 1 として、他方の末端に向かって順に番号を付けていく。官能基が複数含まれている場合には、次に示す優先順位に従い、高い方の官能基を基準に番号を振る。

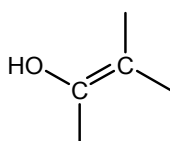
カルボキシ基 > 無水カルボキシ基 > エステル結合 > アミド結合 > シアノ基 > アルデヒド基 > カルボニル基 > ヒドロキシ基 > アミノ基 > イミノ基 > エーテル結合 > ニトロ基 > ハロゲノ基

単環の化合物では官能基の位置を 1 とする。単環の化合物で複数の官能基をもつ場合は優先順位の最も高い官能基の位置を 1 とし、次に優先順位の高い官能基に向かって順に番号を付けていく。

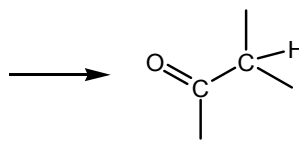
問オ 二重結合に結合した炭素上にヒドロキシ基が位置する形のアルコールをアリルアルコールという。もっとも単純なアリルアルコールを 2-プロペン-1-オールといい、下の図に示すようにヒドロキシ基が置換した炭素を 1 として番号を付ける。2、3 の間の二重結合の位置は若い方の 2 を使って示す。二重結合に直接ヒドロキシ基が結合した形をエノール型といい、カタカナで書かれているとよくわからないが、この名称は二重結合を意味する ene にアルコールを示す語尾 ol を付けた enol である。エノール型は異性体であるケト型と互に変換できる互変異性体の関係にあるが、一般にエノール型は安定ではなく、ケト型の化合物が単離される。これは、酸素原子の方が炭素より電気陰性度が高くて多重結合を形成しやすく、C=O 結合の結合エネルギーは C-O 結合のそれより 2 倍以上大きくなるのに対し、C=C 結合の結合エネルギーは C-C 結合の結合エネルギー二つ分より弱いので、系全体としては他にエノール型を安定化する要素がなければケト型が安定になるからである。



アリルアルコール

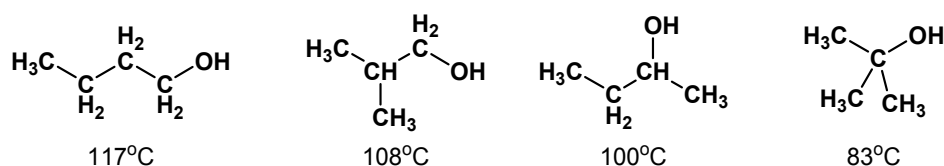


エノール型

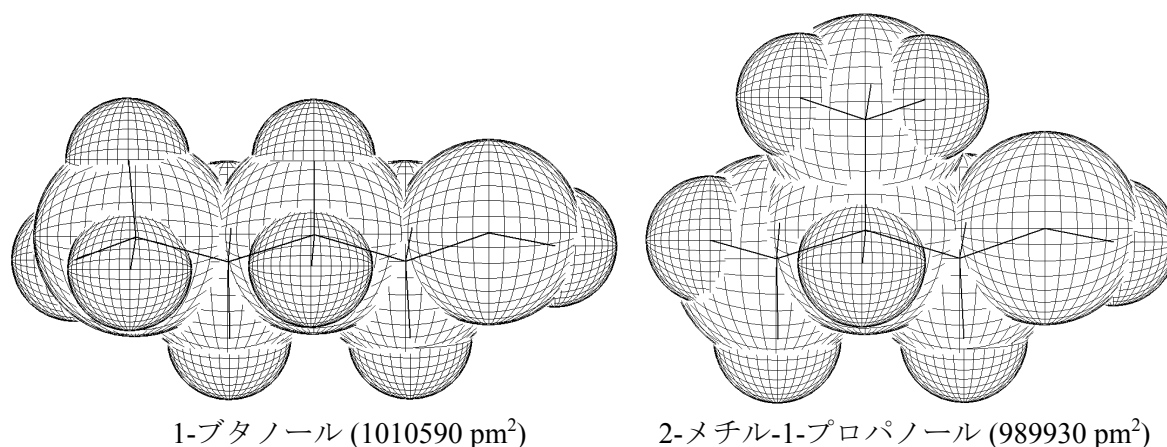


ケト型

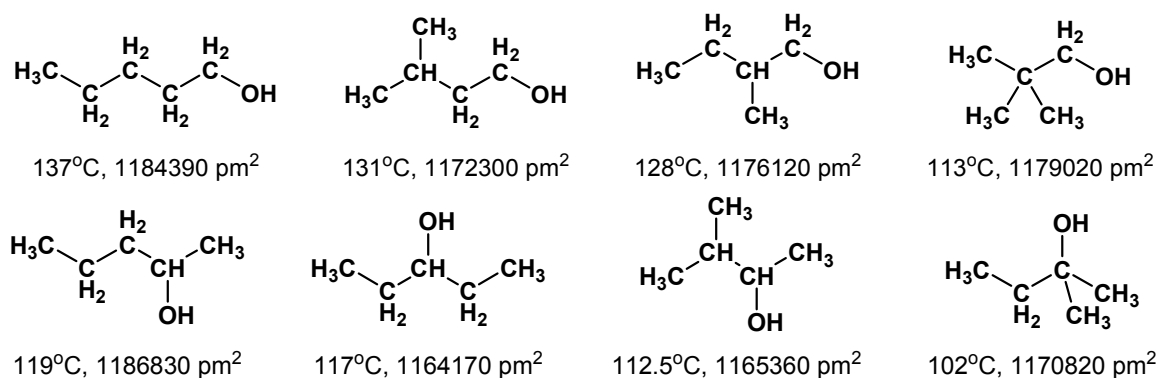
問力、キ アルコールの沸点を相対的に比較する。基本的にはアルコール分子間の相互作用が強くなれば沸点は高くなり、分子間の相互作用の強弱は主に二つの要素で決まると考える。一つはヒドロキシ基の周りの立体的な混み具合で、もう一つは炭化水素部分の枝分かれの様子である。アルコール分子間の水素結合は常温では動的であり、形成されたり切れたりを繰り返している。そのため、ヒドロキシ基の周りが立体的に空いている第1級アルコールは水素結合を形成しやすく、沸点が高くなる。下図の炭素数が四つのブタノールの場合には第3級アルコールから第2級アルコール、第1級アルコールの順に沸点が高くなる。二つの第1級アルコールの比較では枝分かれのある方が分子間の相互作用が少なくなり、沸点が低くなる。アルコール分子同士のアルキル基の部分はファンデルワールス力で引き付け合い、アルキル基同士が接する表面積が大きいほどその力は大きくなる。枝分かれのあるアルキル基は主鎖から枝の部分が飛び出しているのでアルキル基同士が接する面積が減って分子間の相互作用が小さくなり、それにより沸点が低くなる。



分子の表面積を求める方法はいくつかあるが、簡易なものはファンデルワールス半径を使って作成した空間充填モデルの表面積を測る方法である。下図は1-ブタノールと2-メチル-1-プロパノールについて求めたもので、枝分かれのない1-ブタノールの方がやや分子の表面積が大きい ($1\text{ pm} = 10^{-12}\text{ m}$)。



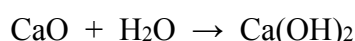
ただし、この表面積の測り方はやや精密すぎて、炭素数が5個になると表面積の大小と沸点は連動しない。どちらかといえばもう少し粗く見た方がよく、分子が細長いか、ある程度球体に近いかという程度で考える方が実際の分子間の相互作用をよく表している。



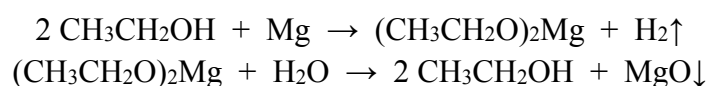
問ク この問題は共沸を扱ったものである。共沸とは混合物が液相でも気相でも同じ組成になることをいい、一定の沸点を示す。このような混合物を共沸混合物といい、いくつかの組み合わせが知られている。設問にあるとおり、共沸混合物となるので水とエタノールの混合物から蒸留では96%以上の濃度のエタノールは得られないが、条件を変えることでほぼ純粋なエタノールを得ることができる。ベンゼンを加えて3成分系にすると、水（沸点 100℃）とベンゼン（沸点 80.1℃）は共沸点 62.25℃の共沸混合物を作る。この共沸点はエタノールの沸点 78.32℃より低いので、蒸留塔の塔頂部からは水とベンゼンの混合物が、塔底部からはほぼ純粋なエタノールが得られる。

実験室で簡便に無水エタノールを得る方法として、適当な乾燥剤を加える方法がある。以下に例を挙げる。

1. 生石灰は水と反応して消石灰になるので、エタノールに消石灰を加えて蒸留すると無水エタノールが得られる。



2. 金属マグネシウムを加えてマグネシウムエトキシドを作り、これを乾燥剤として使う。マグネシウムエトキシドは水と反応すると酸化マグネシウムとエタノールができる。

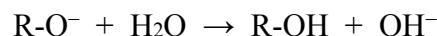


3. 多孔質のゼオライトを使い、空孔に水分子を吸着することでエタノール中の水を除いて無水エタノールを得る。

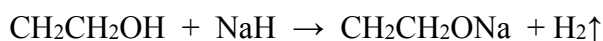
問ケ アルコールは非常に弱い酸性を示し、そのため水素イオン（ H^+ ，プロトン）を供給するプロトン性溶媒と呼ばれる。



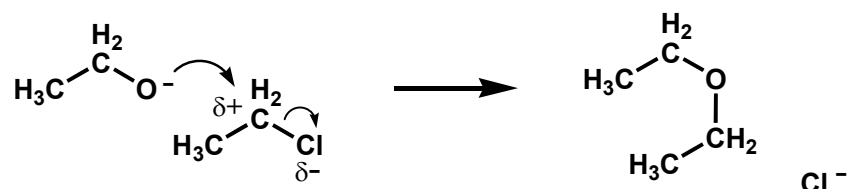
アルコールは上式のようにヒドロキシ基からプロトンを放出し、弱い酸として働く。式の右辺の RO^- （アルコキシドイオン）を共役塩基といい、強い塩基として働く。アルコキシドイオンは下式に示すように水と反応して水酸化物イオンを生じるが、アルコールは弱い酸で電離度は極めて小さく、アルコキシドイオンと概ね等量の水酸化物イオンが生じるので、強い塩基となる。



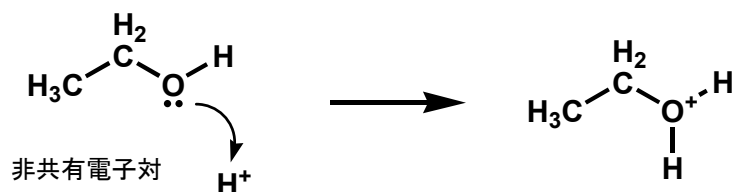
問コ NaH （水素化ナトリウム）は水素の陰イオンである水素化物イオン（ H^- ）を発生する試薬である。エタノールのヒドロキシ基の水素原子はプロトンとしてヒドリドと反応し、気体の水素（ H_2 ）とナトリウムエトキシドが生成する。問題中の①の水酸化ナトリウムや④の酢酸ナトリウムを用いても、溶液が塩基性になるので、系中ではナトリウムエトキシドが生成する可能性はある。しかし、この場合は平衡反応であり、①や④の塩基性を考慮するとエトキシドイオンの存在比は非常に小さく現実には無視できる。金属ナトリウムや水素化ナトリウムを用いた場合に生成した水素が反応系外に出て不可逆的に進行する反応とは異なる。



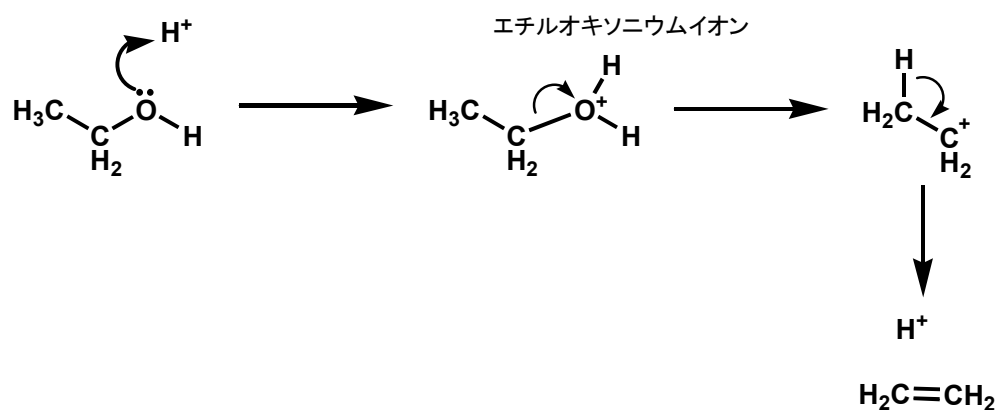
問サ クロロエタンの塩素原子が結合している炭素原子は、他の炭素原子よりやや電子密度が低い。化合物中の各原子が電子を引き付ける尺度である電気陰性度が大きい塩素原子はやや電子密度が高い。このやや負電荷を帯びている状態を δ^- （デルタマイナス）という記号で表す。塩素原子が結合している炭素原子は塩素原子に電子が引き付けられているのでその分やや正電荷を帯びており、この状態を δ^+ という記号で表す。求核試薬であるエトキシドイオンはこのやや正電荷を帯びた炭素原子を求核攻撃し、同時にC-Cl結合が開裂してジエチルエーテルが生成する。



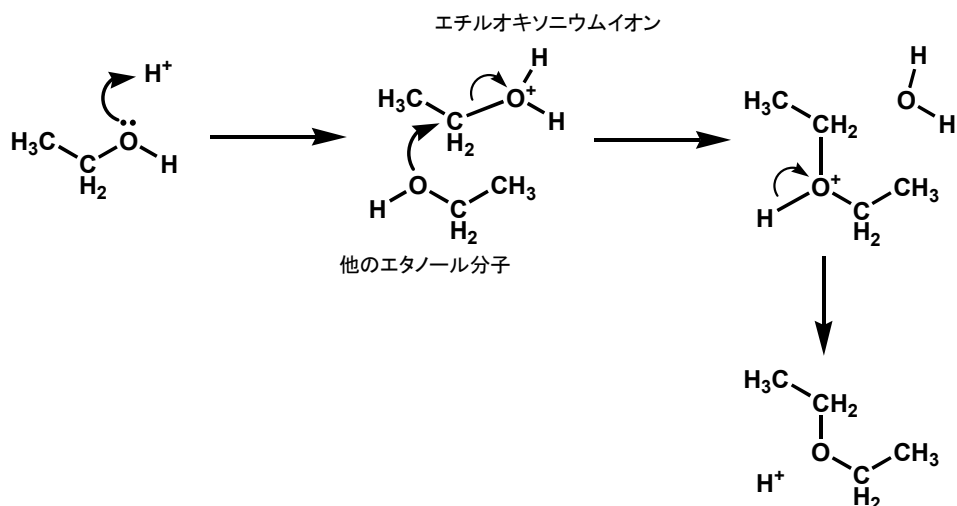
問シ 分子中の酸素原子には結合に関与していない電子対があり、これを非共有電子対という。水素イオンのように電子を受け入れることができる化学種（ルイス酸という）は非共有電子対から電子を供与されて配位結合という結合を形成できる。



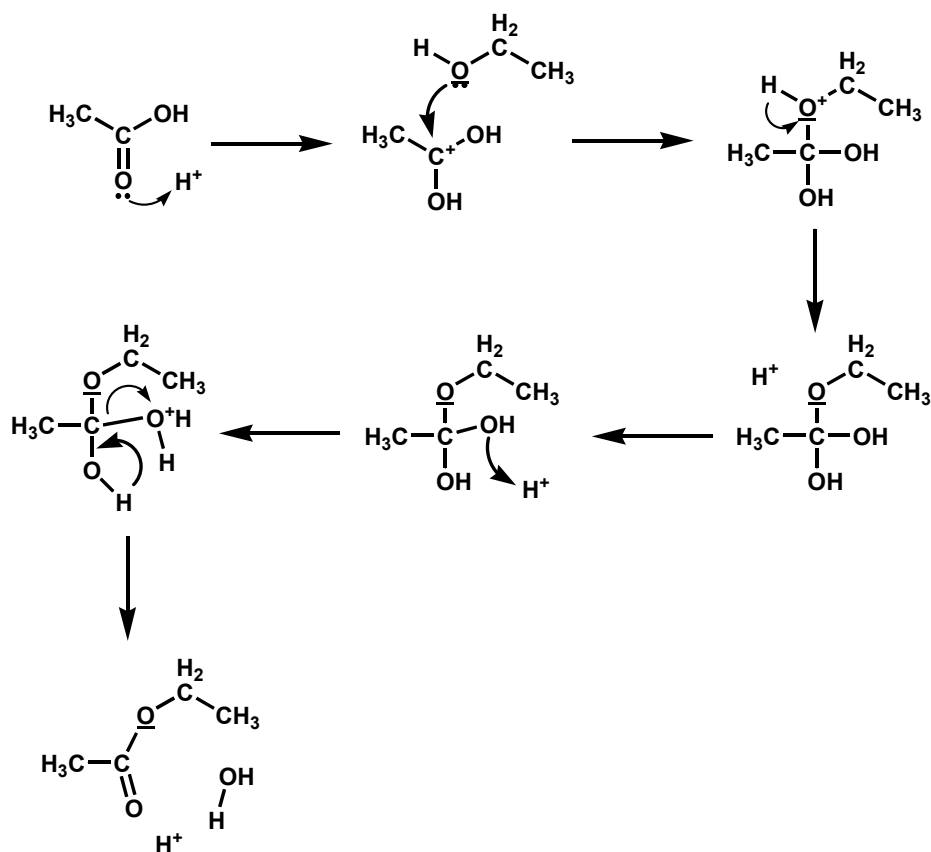
問ス 説明文に沿った反応機構を以下の図に示す。水素イオンが結合して生成したエチルオキシニウムイオンが脱離し、続けて水素イオンが脱離することで二重結合が形成される。



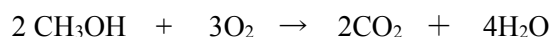
問セ 説明文に沿った反応機構を以下の図に示す。水素イオンが結合して生成したエチルオキシニウムイオンと他のエタノール分子からの脱水反応により、ジエチルエーテルが生成する。電子移動で示した反応機構では他のエタノール分子に攻撃される炭素原子上に正電荷はないが、電気陰性度の大きな酸素原子が結合しているので、炭化水素類の炭素が一般に負電荷を帯びているのに比べると負の電荷が緩和されており、求核攻撃を受けやすくなっている。



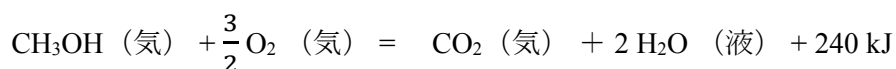
問ソ 説明文に沿った反応機構を以下の図に示す。はじめに酢酸のカルボキシ基の炭素原子と二重結合をしている酸素原子の非共有電子対に水素イオンが結合する。このとき、正電荷は酸素上に書かれるが、二重結合を介して電子が電気陰性度の大きい酸素原子に引き寄せられ炭素原子が正電荷を帯びる。下線を引いたエタノールの酸素原子が生成したエステルに含まれるように進行するので、エステル結合中の酸素原子の一方は酢酸に、他方はエタノールに由来することがわかる。



問タ 高等学校の化学では、物質 1 mol を完全燃焼させたときに発生する反応熱を燃焼熱と書かれている。この問題で扱った炭素、水素、酸素からなる有機化合物では、燃焼生成物が二酸化炭素と水になるように反応式を書く。メタノールの場合にはその反応式は以下のように書ける。



注目している物質であるメタノールの係数が 1 mol となるように書き、物質の状態を追記すると



のようになる。

物質の状態や温度によってその物質のもつエネルギーが異なるので、反応熱も異なってくる。通常は $1.000 \times 10^5 \text{ Pa}$ における状態をもとにした熱量を用い、標準燃焼熱という。とくに $25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$ のデータがよく調べられている。

問チ 燃焼熱は酸化反応により発生する反応熱なので、酸化される炭素数が多い化合物の方が高くなる。また、同じ炭素数の化合物同士の場合、分子中に酸素含有量の少ない、すなわち酸化度の低い化合物の方が高い燃焼熱を示す傾向がある。

以上、**問シ～ソ**において、みなさんは解答が共有されていることに気がついたでしょう。これはヒントでもあります、それだけではありません。**問シ～ソ**の反応機構の根本は同じでありながら、反応条件によって異なった反応になることを知ってほしいからです。酸素上の非共有電子対を見てください。通常は 2 組あることがわかります。そこに＋性（或いは δ ＋性）をもつものが来ると、この非共有電子対と結合を作ります。電子対を受け取る性質のあるものを、ルイス酸（Lewis Acid）と呼んでいます*。 H^+ と結合すると、酸素上の非共有電子対が使われます。使われるということは、言い換えれば相手に与えるわけですから、酸素原子にとっては電子不足になります。したがって、酸素原子は電子不足になり＋性を帯びることになります。これをオキシニウムイオンと呼んでいます。みなさんは、「酸素が＋？」と思いませんか？ そのとおり、酸素が＋では不安定ですよね。ですから、酸素と結合している他の結合から電子をもらいながら、その結合を切ろうとする性質がオキシニウムイオンにはあります。この場合は、水分子として離れます。この様な反応形式を脱離反応と呼び、切れて離れるものを脱離基（この場合は OH ）と呼びます。この反応を分子内で行ったものが**問シ・ス**であり、分子間で行ったものが、**問セ**です。また、 δ ＋性を帯びた炭素へ反応する場合は求核反応と呼び（**問サ**）、これと脱離反応を組み合わせたものが**問ソ**です。多少難しいかもしれませんが、有機反応の基本はこの組み合わせでほとんどが成り立っています。

*高等学校の化学で中心的に扱われる H^+ のやりとりに基づくものはブレンステッド酸/塩基と呼んでいます。

基礎化学 2. 化学結合 (2016年出題)

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～コ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄： **Q1** ～ **Q29**

物質がどのような化学結合によってできているかを知ることによって、物質の性質が見えてくる。化学結合は、**Q1** 結合、**Q2** 結合、**Q3** 結合の3種類に大きく分類することができる。

Q1 結合は、結合を構成する原子の価電子がすべての原子によって共有されることによって生じる結合である。この共有される電子は、一般的に **a** 自由電子 と呼ばれる。また、**Q1** 原子の第一イオン化エネルギーは、比較的 **Q4** ため、電子を失い陽イオンになりやすい。ほとんどの場合、最外殻電子を収容する電子殻が変わり、**b** **Q1** 結合半径の大きさは、孤立原子の半径に比べてかなり小さくなる。

Q2 結合の考え方は、アメリカの化学者ルイス (G. N. Lewis) が 1916 年に提案したもので、「化学結合は二つの原子が 2 個の価電子を共有することであり、安定な化合物ではすべての原子が希ガスの電子配置をとる。」というものである。すなわち、安定な化合物では、第 1 周期の原子は 2 個の最外殻電子をもち、第 2 周期の原子は 8 個の最外殻電子をもつ。これらの規則は、第 2 周期までの安定な化合物については、ほとんど例外なく成立する。このような考え方をもとに、各原子がどのようにつながって物質を構成しているかを表したものを「**c** ルイス構造」という。ルイス構造は、電子式と呼ばれることもあり、最外殻電子を点で表したものである。電子対は対となった 2 個の点として記載するが、結合となる電子対は線で表すこともある。

Q3 結合は、一方から他方の原子へ電子を移動させることで、**Q3** と呼ばれる 2 種の荷電粒子ができ、荷電粒子間に引力がはたらくことによって形成される。

Q5 の結合は **Q1** 結合、**Q6** の結合は **Q2** 結合、**Q7** の結合は **Q3** 結合といわれるが、これは一般論であり、例外もある。また、この 3 種類の結合様式には明確な境界があるわけではない。ほぼ純粋な結合様式とみなせる場合もあるが、多くの場合は、**a** この 3 種類の結合様式が混ざったものである。 したがって、物質の化学結合を論ずる場合は、「**Q1** 結合性○%」、**Q2** 結合性□%、**Q3** 結合性△% と表記した方がより正確である。それぞれの結合様式は、材料の機械的な性質や電気的な性質において重要な意味をもっている。

問ア 文中の **Q1** ～ **Q7** に当てはまる最も適切な語句を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

- ①共有 ②金属 ③イオン ④水素 ⑤金属原子間 ⑥非金属原子間
⑦金属原子と非金属原子間 ⑧大きい ⑨小さい

問イ 下線部 **a** 「自由電子」に関する次の I ～ V の文のうち、適切な記述が三つある。その組合せを以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。ただし、特に記載がない限り、自由電子が密接に関与する化学結合からなる固体が、常温常圧下にあるものとする。 **Q8**

- I この電子は特定の原子付近に局在することなく、多数の原子との結合にかかわる。
II この電子は、多くの場合室温付近では特定の原子付近に局在しているが、加熱すると不特定の原子の間を移動するようになる。

- Ⅲ この電子は、外部からのエネルギーを吸収して、固体から放出される。
- Ⅳ この電子は原子核中の陽子と反応し、陽子は中性子に変換される。しかし、固体全体での電荷の釣り合いを保つため、この逆反応が別の場所にある原子核で起きている。このような平衡状態にあるため、固体全体としては変化が見られない。
- Ⅴ この電子は、固体の熱伝導性を決定づけるほどの大きな役割を持つ。

- ① I, II, III ② I, II, IV ③ I, II, V ④ I, III, IV ⑤ I, III, V
⑥ I, IV, V ⑦ II, III, IV ⑧ II, III, V ⑨ III, IV, V

問ウ 次の文は、下線部 b「**Q1** 結合半径の大きさは、孤立原子の半径に比べてかなり小さくなる。」について、チタン単体を用いて実際に検討したものである。文中の **Q9**～**Q18** にあてはまる数値を答えなさい。また、**Q19** については、適切な数値を選択肢の中から一つ選びなさい。

チタン単体を球状の原子が並んだ固体として扱ったとき、**図 1** のような配列となり、球と球の間には、必ず隙間が生じる。単位格子の体積に占める原子（球）の割合を表したものを充填率という。なお、**図 2** に示すように、原子（球）の半径を r とする。

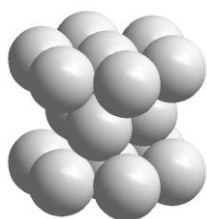


図 1 チタン単体の結晶モデル（六方最密構造）

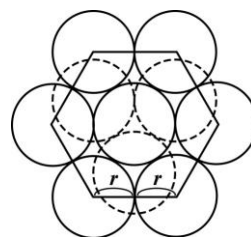


図 2 上から図 1 を見たとき

チタンの充填率を以下の手順で求めてみよう。

図 1 のように隣り合う球と球は接しているが、奥の方が見えず球の詰まり方がわかりにくいので、球の大きさを小さくし、それぞれの位置関係がわかるように表した**図 3** で考えてみる。

最初に、六角柱の体積を求める。六角柱の体積は、底面である正六角形の面積と高さとの積で求めることができる。

六角柱の底面積は、一辺が $2r$ の正三角形 6

個分であるから、**Q9** $\sqrt{\text{Q10}}$ r^2 となる。

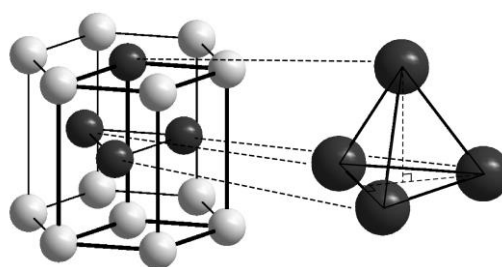


図 3 チタン単体の結晶モデル
太線で結んだ四角柱が単位格子

六方最密構造は、**図 4** のように、1 層目である A 層のくぼみに B 層の粒子が位置し、ABAB と AB 層が連続的に積み重なった構造である。**図 3** における色の濃い球に注目すると、色の濃い球四つの中心を結ぶと正四面体になることがわかる。この正四面体の高さの

2 倍が六角柱の高さにあたるため、六角柱の高さは

Q11 $\frac{\sqrt{Q12}}{3} r$ となる。

また、六角柱には、球が Q13 個あり、単位格子は、六角柱の $\frac{1}{3}$ になり、充填率は以下の式で表すことができる。

充填率 = $\left(\frac{\sqrt{Q14}}{Q15} \right) \pi \times 100 (\%)$

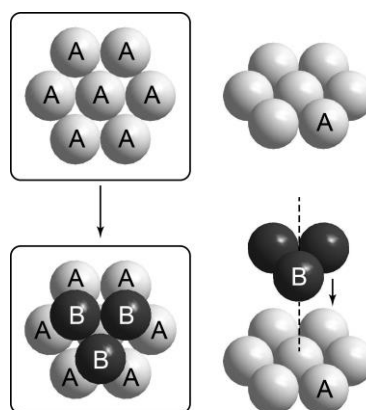


図 4 六方最密構造

この配列をしているチタン原子の半径が、その孤立原子半径である $2.00 \times 10^{-10} \text{ m}$ と同じであるとして密度を計算すると、チタンの密度は Q16. Q17 Q18 $\times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ となる。しかし、実際のチタン金属の密度は $4.54 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ であり、配列が変わらないことを前提にチタンの Q1 結合半径を計算すると Q19 $\times 10^{-10} \text{ m}$ となる。

Q19 ① 0.86 ② 1.06 ③ 1.26 ④ 1.46 ⑤ 1.66 ⑥ 1.86 ⑦ 2.06 ⑧ 2.26

問エ 次の文は、下線部 c「ルイス構造」の書き方のルールと例である。このルールにしたがっ

<ルイス構造の書き方のルールと記載例>

I 価電子の総数を求める。

II 原子を配置し、結合する原子間を記載例のように線(価標)で結ぶ。

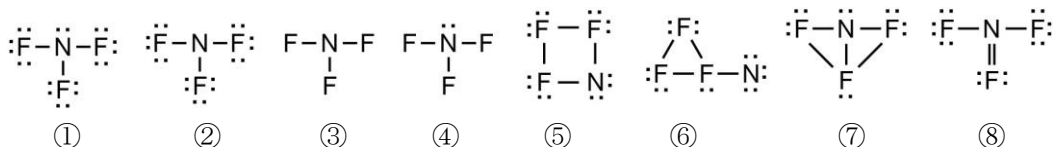
III 結合に使われない残りの最外殻電子を「・」で表す。

記載例 F_2 のルイス構造

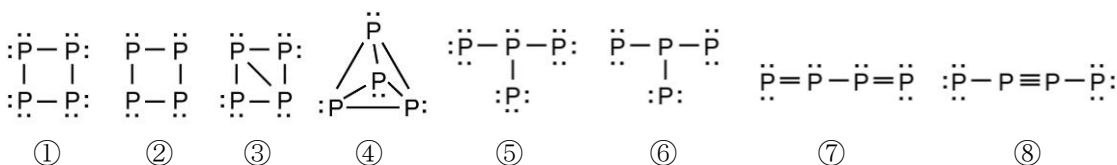


て、以下の問い ((あ) および (い)) に答えなさい。

(あ) 三フッ化窒素のルイス構造を以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 Q20



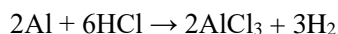
(い) 白リン (黄リン) のルイス構造を以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 Q21



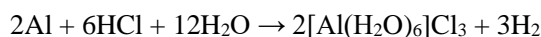
問オ 塩化アルミニウムに関する次の文章を読み、**Q22**～**Q24**にあてはまる語句または数として最も適切なものを、それぞれの選択肢群の中から一つずつ選びなさい。

固体の塩化アルミニウムを加熱すると約 180 °C で直接気体に変化する。この変化を **Q22** という。気体の塩化アルミニウムは分子状態で存在するが、この分子の分子式は AlCl_3 ではない。 AlCl_3 分子ではアルミニウム原子を取り囲む最外殻電子の数が **Q23** 個となり不安定である。実際には、最外殻電子が 8 個となるような条件（オクテット則）を満たすように、 AlCl_3 分子中の塩素原子の非共有電子対を、別の AlCl_3 分子中のアルミニウム原子が受け取ることで、 AlCl_3 分子が 2 分子結びついた状態で存在し、分子式は Al_2Cl_6 で表される。また液体の塩化アルミニウムも Al_2Cl_6 分子として存在している。

なお、次の式のように、アルミニウムは塩酸と反応して水素を発生しながら溶けると紹介されていることが多い。



この反応式では、塩化アルミニウムが生成していることになるが、実際には次の式のように表した方が正確である。



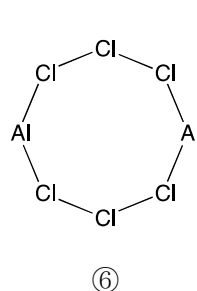
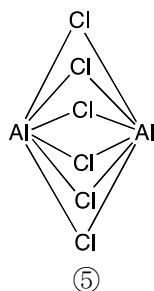
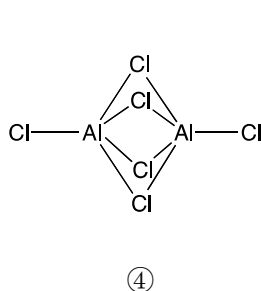
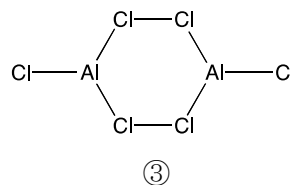
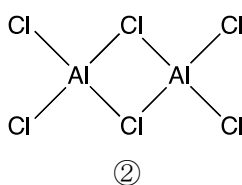
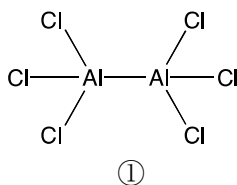
このとき、**Q24**。また、この水溶液から水を蒸発させて得られる固体の $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ は、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とも表記され、「塩化アルミニウム六水和物」と呼ばれることもある。

Q22 ① 蒸発 ② 凝縮 ③ 融解 ④ 凝固 ⑤ 昇華 ⑥ 沸騰

Q23 ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8

Q24 ① アルミニウム原子と塩素原子は共有結合している。
② アルミニウム原子と塩素原子は直接結合していない。
③ アルミニウム原子と水分子は水素結合している。

問カ Al_2Cl_6 分子の構造として最も適切なものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。なお、結合に使われない価電子は省略してある。 **Q25**



問キ 固体、液体、気体の塩化アルミニウムの電気伝導性の有無の組合せとして最も適切なものを以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q26**

	固体	液体	気体
①	ある	ある	ある
②	ある	ある	ない
③	ある	ない	ある
④	ある	ない	ない
⑤	ない	ある	ある
⑥	ない	ある	ない
⑦	ない	ない	ある
⑧	ない	ない	ない

問ク 化学結合を考えると、電気陰性度という指標がよく用いられる。さまざまな研究者が提案しているが、ポーリング (L. Pauling) が作成した電気陰性度表がもっとも有名である。次のⅠ～Ⅴの文のうち、ポーリングの提案した電気陰性度について適切に説明していると考えられる文が二つある。その組合せを以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q27**

- Ⅰ 陰イオンになりやすい元素は、孤立原子から電子を放出するために必要なエネルギーが小さい。
- Ⅱ 化学結合が形成されているとき、陽性元素は原子に含まれていた電子を押し出し、陰性元素は原子に含まれていた電子を引き寄せる傾向が強い。
- Ⅲ 示されている電気陰性度のすべては正数である。
- Ⅳ 1 族元素から 17 族元素を左から右に並べた、周期表から 18 族元素を取り除いた表では、電気陰性度は例外なく右上の元素ほど大きく、左下の元素ほど小さくなる。
- Ⅴ 電気陰性度は化学反応性を元に作成されているので、希ガス元素の電気陰性度は求まらない。

- ① Ⅰ, Ⅱ ② Ⅰ, Ⅲ ③ Ⅰ, Ⅳ ④ Ⅰ, Ⅴ ⑤ Ⅱ, Ⅲ
- ⑥ Ⅱ, Ⅳ ⑦ Ⅱ, Ⅴ ⑧ Ⅲ, Ⅳ ⑨ Ⅲ, Ⅴ

問ケ ポーリングの電気陰性度の値は、H 2.2、C 2.6、N 3.0、O 3.4、F 4.0、S 2.6、Cl 3.2 である。電気陰性度の差が大きいほど、その元素の組合せで形成される共有結合では電子対が偏る傾向がある。6 種類の二原子分子 (HF、SO、CO、NO、HCl、ClO) について、その電子対の偏りが大きい順を予想した以下の組合せのうち、最も適当なものを①～⑥より一つ選びなさい。 **Q28**

- ① HF > SO = CO > NO > HCl > ClO ② SO = CO > ClO > NO > HCl > HF
- ③ NO > SO = CO > HCl > ClO > HF ④ ClO > HF > CO > HCl > NO > SO
- ⑤ HF > HCl > SO = CO > NO > ClO ⑥ HCl > NO > SO = CO > HF > ClO

問コ 下線部 d で述べているように、化学結合の多くは、3 種類の結合様式が混ざったものとして考えることができる。図 5 は、第 2 周期の元素からなる物質について、物質を形成する元素の電気陰性度 (electronegativity; EN) の差 (ΔEN) および平均値 (\overline{EN}) を指標にプロットしたものである。各物質は図 5 のようにいくつかの互いに相似な三角形の頂点に位置することがわかる。この図は、その物質を形成する結合に 3 種類の結合様式がどの程度寄与しているかの指標と考えることができる。図中の最も大きい三角形の頂点は、それぞれ 3 種類の結合様式のいずれかのみでの結合に相当する。図 5 をもとにしたとき、次の I ~ V の文のうち、正しいと考えられる記述が三つある。その組合せとして最も適切なものを以下の①~⑨の中から一つ選びなさい。 **Q29**

- I 一酸化窒素と一酸化炭素では、共有結合性が高いのは、一酸化炭素である。
- II 第 2 周期元素の酸化物は、イオン結合性が高く一般的にイオン結合性物質に分類される。
- III ホウ素の単体は、イオン結合性が低い物質であると判断できるが、共有結合性が高い物質であると判断することは難しい。
- IV 第 2 周期元素のすべての単体は、イオン結合性がほとんどない。
- V 第 2 周期の元素からなる物質で最もイオン結合性の高い物質は、フッ化リチウムである。

- ① I, II, III ② I, II, IV ③ I, II, V ④ I, III, IV ⑤ I, III, V
- ⑥ I, IV, V ⑦ II, III, IV ⑧ II, III, V ⑨ III, IV, V

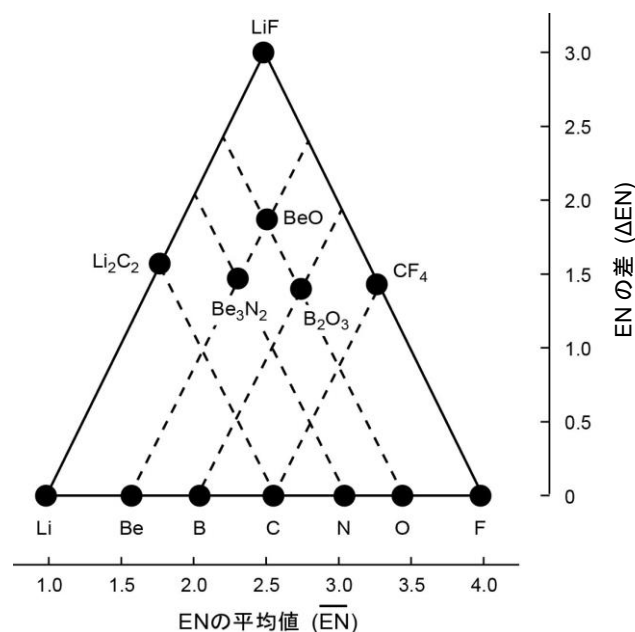


図 5 第 2 周期元素の単体および 2 種類の原子からなる化合物の化学結合性

2

<<解答例>>

問ア Q1 ②、Q2 ①、Q3 ③、Q4 ⑨、Q5 ⑤、Q6 ⑥、Q7 ⑦

問イ Q8 ⑤

問ウ Q9 ⑥、Q10 ③（完答）

Q11 ④、Q12 ⑥（完答）

Q13 ⑥

Q14 ②、Q15 ⑥（完答）

Q16 ①、Q17 ⑦、Q18 ⑥または⑤（完答）

Q19 ④

問エ Q20 ①、Q21 ④

問オ Q22 ⑤、Q23 ⑥、Q24 ②

問カ Q25 ②

問キ Q26 ⑧

問ク Q27 ⑤

問ケ Q28 ⑤

問コ Q29 ⑨

<<解説>>

化学結合に関する問題である。

化学結合は、イオン結合、共有結合、金属結合に大別され、物質の性質を理解するうえでも重要な概念である。物質のもつ性質を考えると、高校では、金属結合、共有結合、イオン結合について、別々の単元で学んでいるため、これらの結合は独立した全くの別の結合であると思っている人も多いのではないだろうか。実際には、これらの結合はまったく別々のものなのではなく、多くの物質ではこれらの結合様式が混ざった結合と考えられる場合が多く、このような視点で考えると半導体などの性質も理解しやすくなるのではないだろうか。

物質のもつ性質を理解することが化学を学ぶ意義であり、学ぶことによって物質をうまく利用したり、新しい物質をつくり出せるようになる。

中学や高校では知識として覚えなければならないことも多いが、今まで発見されたり、解明されたことを整理し、それらの知識を利用しながら思考することが、化学の本質に迫ることになり、またそれが化学のおもしろさの一面でもある。このことを感じて欲しいと思い、今回の問題を作成した。

問ア

化学結合において、結合の鍵となるのは「電子」である。この電子が原子間でどのように扱われるかを考えると化学結合の本質が見えてくる。

Q5～Q6において、物質がどのような化学結合によって構成されているかを知る手がかりとして、周期表を利用することがある。現在、世界で使われている周期表の原形はメンデレーエフ (D. Mendeleev; Д. Менделеев) が考案したものである。周期表を利用することで、さまざまな情報が得られるが、すべてのことが分かるわけではない。例えば、塩化スズ(IV)は、金属原子であるスズと非金属原子である塩素から成ることから、周期表上の位置よりイオン結合性物質と判断してしまうが、実際にはこれは誤りであり、融点や水へ溶解したときの電気伝導性などの物性から判断すると分子結晶であると判断できる。知識を単に鵜呑みにすることなく、ぜひ、批判的な思考をもって学んで欲しい。

問イ

金属結合では原子が一部の電子を「放出」し、固体あるいは液体全体で共有する形をとる。「放出」された電子が別の原子に「捕捉」されるイオン結合、隣の原子との間に「局在」する共有結合とはこの点で大きく異なる。金属結合の電子は特定の原子の周囲に留まらない(局在しない)性質を持つ。つまり、束縛されていないので、自由電子と呼ばれる。したがって①の内容は正しい。金属の持つ性質の多くは、金属結合により説明できる。金属は他の化学結合からなる物質に比べ、電気伝導度が高い。そして一般に金属の電気伝導度は、低温の方が高くなる。これは自由電子が外部電場に沿って容易に運動することにより電流が生じ、その運動は原子の熱運動が大きくなるほど妨げられることによる。したがって②の記述は不適当で、これは半導体の性質である。半導体ではもともと自由に動ける電子が極めて少なく、熱が加わることで自由電子(とその抜け穴である自由正孔)の数が増えるため、温度が上がると電気伝導度が上昇する。

金属に限らず外部から大きなエネルギーや外場が加わると、固体から電子が放出される。紫外線やX線の吸収により電子が放出される現象は、固体の電子状態の分析に利用されている。金属の針を加熱したり、強い電界中に置いたりすると先端から電子が放出されるが、この現象は電子銃に利用され、電子ビームを生成するために広く利用されている。したがって③の記述は正しい。

電子と陽子との反応は原子核反応であり、反応が起こるために必要なエネルギーは化学結合形成のエネルギーに比べて桁違いに大きい。一般に核反応が平衡になるような高エネルギー状態では、金属は固体を保つことができないので、④は不適当である。

原子の熱運動も、自由電子によって固体全体に伝わるため、金属では熱伝導度も大きい。したがって⑤の記述は正しい。

問ウ

Q9～Q15 は、六方最密構造の充填率を求める問題である。解答例を以下に示す。

図1チタンの結晶モデルと図2の上から見た図をもとに、六角柱の底面積を求める。底面積は、

$$\begin{aligned} 2r \text{ の正三角形の面積} \times 6 &= 2r \times \sqrt{3}r \times \frac{1}{2} \times 6 \\ &= 6\sqrt{3}r^2 \text{ となる。} \end{aligned}$$

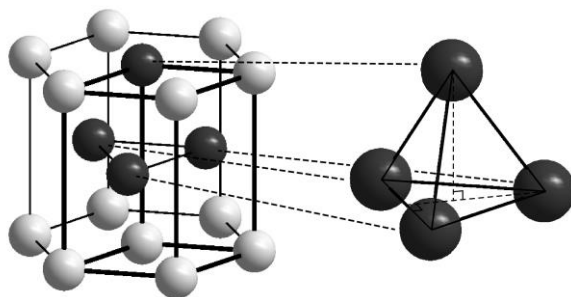


図1 チタン単体の結晶モデル
(太線で結んだ四角柱が単位格子)

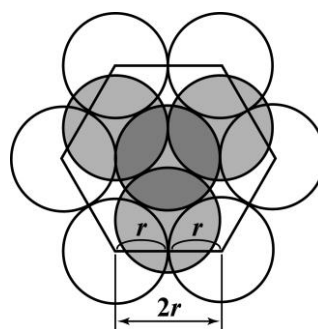


図2 図1の結晶モデルを上から見た図

図1の色の濃い球に注目して正四面体の高さ h の2倍が六角柱の高さに相当することから、以下のように求めることができる。

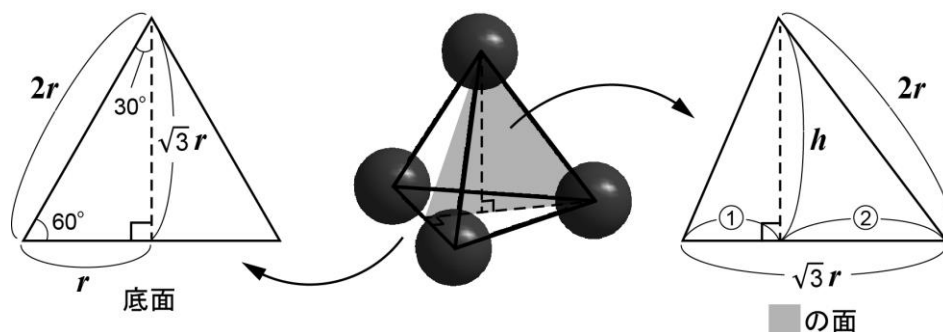


図3 最近接のチタン原子の位置関係

$$(2r)^2 = h^2 + \left(\frac{2\sqrt{3}}{3}r\right)^2 \text{ より}$$

$$h = 2 \frac{\sqrt{6}}{3} r$$

$$2h = 2 \times 2 \frac{\sqrt{6}}{3} r$$

図 1 で示す六角柱には 6 個のチタン原子が含まれており、チタン単体の単位格子は六角柱の $\frac{1}{3}$ に当たる。充填率は、結晶の空間中に粒子の体積の占める割合であるため、チタン原子の（球）6 個の体積と六角柱の体積から求めることができる。

$$\begin{aligned}\text{充填率(\%)} &= \frac{\text{球 6 個の体積}}{\text{六角柱の体積}} \times 100 \\ &= \frac{\frac{4\pi r^3}{3} \times 6}{6\sqrt{3}r^2 \times 4\frac{\sqrt{6}}{3}r} \times 100 \\ &= \left(\frac{\sqrt{2}}{6}\right) \pi \times 100\end{aligned}$$

Q16～Q19 の解答例を以下に示す。

$$\frac{\text{チタン 6 個の質量}}{\text{六角柱の体積}} = \frac{\frac{47.9}{6.02 \times 10^{23}} \times 6}{6\sqrt{3} \times (2.00 \times 10^{-10})^3 \times 4\frac{\sqrt{6}}{3}} = 1.76 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$$

なお、 $\sqrt{2}$ における近似値の桁数の取り方や、有理化の過程によっては、 $1.75 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ となるため、 $1.75 \times 10^6 \text{ g m}^{-3}$ も正解とする。

チタンの半径を r とすると以下の式で表すことができる。

$$\frac{\frac{47.9}{6.02 \times 10^{23}} \times 6}{6\sqrt{3} \times (r \times 10^{-10})^3 \times 4\frac{\sqrt{6}}{3}} = 4.54 \times 10^6$$

$$r^3 = 3.10 \times 10^{-30}$$

$$r = 1.46 \times 10^{-10}$$

三乗根を計算しなくてはならないようだが、選択肢の数値の 3 乗を取れば正解を選べる。

問エ

三フッ化窒素を構成するフッ素の価電子が 7、窒素の価電子が 5 であり、共有電子対を線で、非共有電子対を「:」で表すルールに従えば解答することができる。白リンの分子構造は、正四面体の頂点にリン原子が存在した四量体 (P_4) 構造である。黄リンは、白リンの表面にわずかに赤リンが混ざって黄色く見えることから「黄リン」と呼ばれることも多い。

問オ、問カ、問キ

Q22～Q26 は、塩化アルミニウムに関する問題である。代表的な金属元素であるアルミニウムの塩化物が、問題文で「分子」と書かれていて、少しびっくりしたかもしれない。塩化アルミニウムは、固体状態と液体あるいは気体状態で結合様式が変化する興味深い物質である。問題文にあるように、液体あるいは気体の塩化アルミニウムは、分子式 Al_2Cl_6 で表される分子である。問題文をよく読めばわかると思うが、 Al_2Cl_6 分子は、2 つの Al 原子を二つの Cl 原子で連結（橋かけ）した環状構造を含んでいる。したがって、Q25 の正答は②となる。このとき、一つの Al 原子には四

つの Cl 原子が結合しており（4 配位）、Al 原子を中心とすると、その部分は歪んだ四面体構造をとっている。



図 4 Al_2Cl_6 分子構造の模式図
(Al 原子（4 配位）を黒い球、Cl 原子を緑の球で示している。)

一方、固体の塩化アルミニウムでは、一つの Al 原子には六つの Cl 原子が結合しており（6 配位）、Al 原子を中心とすると、その部分は少し歪んだ八面体構造をとっている。Cl 原子に注目すると、それぞれの Cl 原子はいずれも二つの Al 原子を連結している。このため 2 次元のシート構造ができ、このシートが層状に積み重なっている。固体の塩化アルミニウムでは、イオン結合性が約 $\frac{2}{3}$ 、共有結合性が約 $\frac{1}{3}$ と見積もられている。

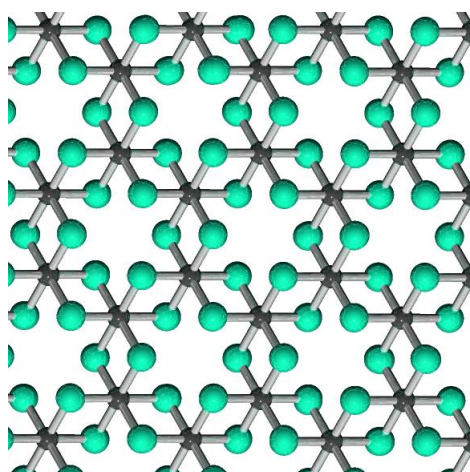


図 5 (a). AlCl_3 結晶中の原子配置の模式図※
(1 層分を上から見た図)



図 5 (b). AlCl_3 結晶中の原子配置の模式図※
(1 層分を横から見た図)

※ Al 原子（6 配位）を黒い球、Cl 原子を緑の球で示している。

固体を加熱していくと構造が緩み、Al 原子が 4 配位構造をとれるようになり、 Al_2Cl_6 分子へと変わる。塩化アルミニウムの融点が 193°C 、昇華点が 180°C であることからわかるように、常圧では固体を加熱していくと昇華して直接気体となる。したがって、Q22 の正答は⑤となる。なお、塩化アルミニウムの精製には昇華精製が用いられることが多い。

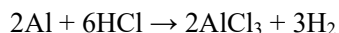
このような Al 原子の配位数の変化は、Al 原子と Cl 原子の半径の相対的な大きさが 6 配位と 4 配位の両方ともに対応できる範囲にあることも一因と考えられている。塩素より半径の小さいフッ素の場合（フッ化アルミニウム）、Al 原子は 6 配位をとり、固体はイオン結合性が高く、融点が高い。一方、半径の大きい臭素、ヨウ素の場合（すなわち臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム）では、固体でも液体でも 4 配位の Al_2Br_6 分子および Al_2I_6 分子となり、融点は低い。

気体の塩化アルミニウムは、既に述べたように主に Al_2Cl_6 分子であるが、より高温にすると解離が起こり不安定な AlCl_3 分子も生じる。 AlCl_3 分子では、Al 原子が 3 配位で、Al 原子を中心と

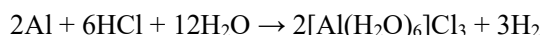
した三角形の構造をしている。なお、 AlCl_3 分子の Al 原子を取り囲む最外殻電子の数は 6 個であり、Q23 の正答は⑥である。

塩化アルミニウムの電気伝導性については、固体、液体、気体のいずれもなく、あっても極めて低いため、Q26 の正答は⑧である。固体ではイオン結合性を有するが、一般的なイオン結晶が固体状態では電気伝導性を示さないのと同様に、塩化アルミニウムも電気伝導性を示さない。液体状態では共有結合性の Al_2Cl_6 分子となっているため、電気伝導性はほとんどゼロである。固体状態では絶縁体の塩化ナトリウムが、熔融状態では電気伝導性を示すことと比べて欲しい。

多くの高校化学の教科書には「アルミニウムは両性元素であり、酸、強塩基の水溶液と反応して水素を発生する」といった記述とともに、問題文中で示した次の式が書かれている。



しかし、問題文でも示したように、「水溶液中」の反応であるため、実際には次の式で表した方が正確である。



$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ は $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と表記され「塩化アルミニウム六水和物」と呼ばれることもあるが、その構造は前者の錯塩の方が実際に即しており、Al 原子に六つの水分子が配位した 3 価の錯イオンを含んでいる。したがって、この錯塩では Al 原子と Cl 原子は直接結合しておらず、Q24 の正答は②となる。なお、塩酸ではなく、乾いた塩化水素ガスをアルミニウムと反応させた場合は、上述の反応式のように塩化アルミニウム AlCl_3 が得られる。先の「塩化アルミニウム六水和物」とはつきり区別するために、「無水塩化アルミニウム」と表記することもある。

問ク

元素が陽イオンになりやすいか、陰イオンになりやすいかという傾向を一つの指標で定量的に表そうという試みは、古くからなされている。もっともよく知られている指標がポーリング (L. Pauling) の電気陰性度である。2 つの等核二原子分子の結合エネルギーとそれらからなる異核二原子分子の結合エネルギーの差は、価電子の位置の偏りに起因するという発想が基礎となっている。比較的単純な式より計算され、二原子分子を作りにくい元素にも拡張されている。希ガス元素でも化合物を形成するが、その化学結合の性質によっては電気陰性度が計算されている。

①は陽イオンへのなりやすさについて述べているが、これと陰イオンになりやすいかどうかとは別の話である。②はまさに電気陰性度の基本的な考え方である。③も正しく、ポーリングの電気陰性度は知られている限り正数である。ポーリングの電気陰性度では、イオン結合と共有結合を両極端にする考え方と最外殻電子により化学結合が形成されるとする考えが基本となっている。したがって遷移金属元素や半導体元素が関係すると、周期表中の元素の縦横の並び方と一致しないことが多い。④は近似的にも正しいとは言えない。希ガス元素は化合物を形成しにくいのは確かであるが、数多くの化合物が知られている。化学結合についてよく研究が行われている元素、Kr、Xe については電気陰性度が与えられている。したがって⑤も事実と反する。

問ケ

電気陰性度の差から電子対の偏りの予想を行う問題である。二原子分子を構成する元素の電気陰性度の差を計算する。HCl: 1.0、HF: 1.8、CO: 0.8、ClO: 0.2、NO: 0.4、SO: 0.8 と求まる。ポーリングの考え方では、電気陰性度の差が大きいほど電子対が偏るので、正しい順番に並べたものは⑤となる。

問コ

図5の三角形は、第2周期の元素の単体および2種類の元素がつくる化合物についての共有結合性、イオン結合性、金属結合性を整理したものである。横軸方向に2原子間の電気陰性度の平均値(\overline{EN})を、縦軸方向に2原子間の電気陰性度の差(ΔEN)をとって、各物質をプロットする。このとき、リチウム、フッ素、そしてフッ化リチウムを頂点とする三角形を描くことができる。フッ化リチウムのように、2原子間の電気陰性度の差が大きい場合、結合電子対は電気陰性度の高い原子の方に大きく偏るため、イオン結合性が高くなる。一方、単体では電気陰性度の差がゼロとなるため、イオン結合性が低く、三角形の底辺にあたる部分に並ぶことになる。また、リチウムのように電気陰性度が低い元素は一般に電子を放出しやすいため、その単体は金属結合性が高くなる。このように、リチウム、フッ素、フッ化リチウムでつくる三角形の各頂点は、それぞれ金属結合性、共有結合性、イオン結合性の極めて高い物質が位置しており、その間では、それらの性質が混ざった状態と考えることができる。底辺に位置する各元素の単体から両辺に平行な線を引いたとき、各線の交点には、それぞれの線の元にある2種類の元素からなる化合物がほぼ位置する。したがって各化合物を考えるときには、その交点に着目すればよいことになる。

一酸化窒素と一酸化炭素では、一酸化窒素の方が右下の頂点(フッ素)に近く、共有結合性が高いと考えられる。よってⅠの文は誤りとなる。酸素から引かれた線の交点には、第2周期元素の酸化物が位置するが、窒素や酸素などの酸化物はイオン結合性より共有結合性が高いと考えられるのでⅡの文も誤りとなる。ホウ素の単体は、下辺に位置し(電気陰性度の差がゼロ)、イオン結合性はほとんどないと考えられる。また、下辺でもより左下の頂点(リチウム)に近く、共有結合性が高い物質と判断することは難しく、Ⅲの文は正しい。実際、ホウ素は半金属元素と分類されることもあり、ホウ素を通る線は、イオン結合性が高い物質、金属結合性が高い物質、共有結合性が高い物質を分ける境界線とみなすことができる。他の第2周期元素の単体も下辺に位置し、イオン結合性はほとんどないと判断できるので、Ⅳの文も正しい。最初に述べたように、上の頂点に位置する図中の物質で電気陰性度の差が最も大きいフッ化リチウムは、第2周期の元素からなる物質で最もイオン結合性が高いと考えられるため、Ⅴの文章も正しい。したがって正解は⑨となる。

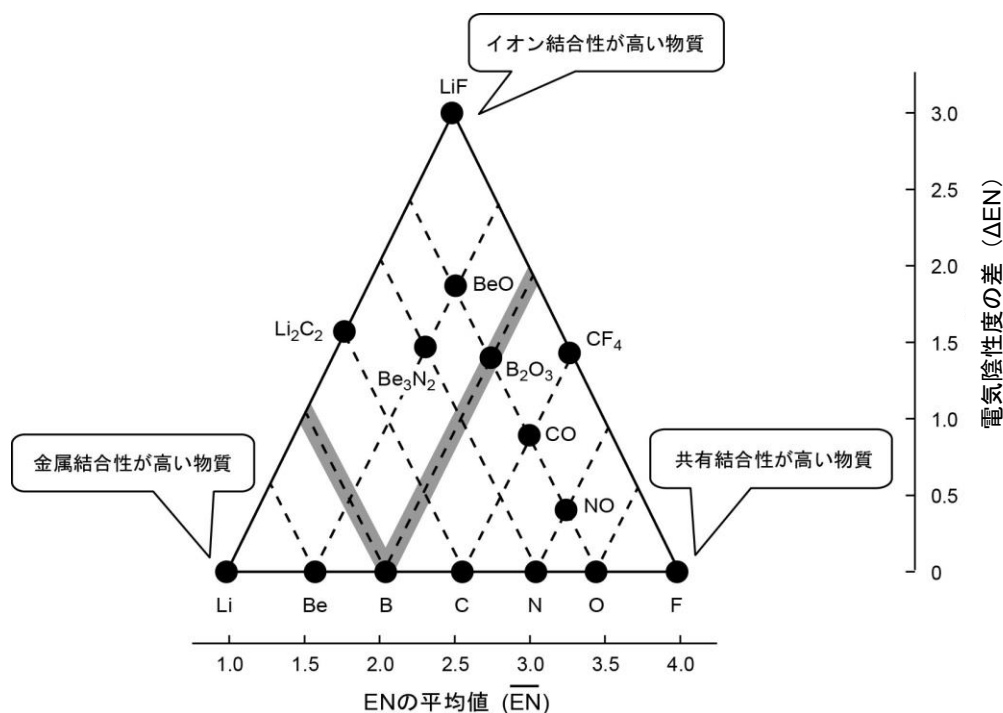


図6 第2周期元素の単体および2種類の原子からなる化合物の化学結合性

基礎化学 3. 水道水の化学 (2010年出題)

3

次の文章を読み、以下の問(問1～問12)に答えなさい。

私たちは、毎日、水や電気などの日常生活の基盤となるサービスを特に意識せずに受けている。そしておそらく皆さんは小さい頃から「水は大切に使いましょう」「電気を大切に使いましょう」などと家庭や学校で言われてきたはずである。ではこの「大切に使う」ことの意味は、いったいどう考えれば良いのだろうか？近年、地球温暖化などのいわゆる環境問題が話題にのぼることが多い。水や電気を大切に使うことは、確かに環境にとって良いように思える。例えば水を大切に使うことと環境問題の間には具体的にどんな関係があるのだろうか。自然の中にある水は、いろいろな過程を経て皆さんの手元に水道水として届けられる。本問題では、水を「大切に使う」ことの意味を考えるきっかけとして、家庭で使用する水道水と学校で学ぶ知識の接点を体験してみよう。

日本に住む私たちが使用している水道水の多くは、湖や河川、ダムなどから取水後、浄水施設で飲用に適するよう浄化されて提供されている。日本では、安定的な給水を目的として貯水用のダムがたくさん造られている。ダム建設で重要なコンクリートは、石灰石(炭酸カルシウム)を主成分としたセメントと砂及び砂利に水を加えて混ぜ合わせて造られる。この石灰石は、鉱物資源の少ない日本では珍しくほぼ100%自給されている。

問1 炭酸カルシウムに関する以下の三つの問いに答えなさい。

a) 炭酸カルシウムの組成式として正しいものを以下の～の中から選びなさい。

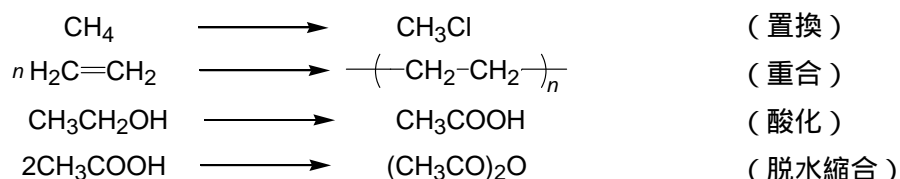
CaCO_3 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ CaO $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CaC_2

b) 炭酸カルシウムを含まないものを以下の～の中から1つ選びなさい。

大理石 鍾乳石 貝殻 蛍石 方解石

c) 酸性雨の影響で、コンクリートや石灰質の材料を用いた構造物などが劣化することが知られている。この現象に関連する反応の例として、炭酸カルシウムと希硫酸の反応式を書きなさい。

問2 ダムなどから浄水場へ送られた水は、固形物が除去されたのち殺菌消毒され水道水として供給される。次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)は代表的な殺菌消毒剤である。以下の～に示す化学的变化の中から、殺菌時に NaClO が細菌類に及ぼす化学作用と同じ種類のものを1つ選びなさい。



飲用に適した状態になった水は、水道管によって家庭に届けられる。昔は水道管に鉛管や垂鉛でめっきされた鋼管が使用されていたが、最近では塩化ビニル樹脂製のものやステンレス鋼製のものが多く使われるようになっている。塩化ビニル樹脂は塩化ビニル($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)を重合して得られるプラスチック（合成樹脂）の一種であり、高い化学的及び機械的安定性を持つ。また本来の樹脂は硬質であるが、可塑剤*と呼ばれる添加剤の使用により硬いものから柔らかいものまで造ることができる。また、接着、曲げ、印刷などの加工性にも優れており、水道管以外にも私たちの身近なところで幅広く利用されている。

問3 以下に示す A)～D)の塩化ビニル樹脂製品についてそれぞれの用途に求められる素材の性質を考え、それぞれに対応する塩化ビニル樹脂の特長の組み合わせを ～ の中から選びなさい。なお同じものを繰り返し選んではいけません。

製品	特長の組み合わせ
A) 水道管	絶縁性と耐候性**
B) 電線被膜	意匠性***と加工性
C) ラップフィルム	密着性と伸縮性
D) ビニールレザー	耐久性と耐食性

*可塑剤：硬いプラスチックに添加することで柔軟性や加工性を付与する物質のこと。

**耐候性：屋外で製品などが使用される時に、変形や変色、劣化などの変質を起こしにくい性質のこと。

***意匠性：製品の形や色、デザインなどをさまざまに調整できる性質のこと。

問4 地中を走る水道管から高層マンションのような高い位置に水を届けるには、元々の給水水压に加えてポンプで水を運ぶ必要がある。このことに関係する以下の二つの問いに答えなさい。

- a) 水道管で給水するために必要なエネルギーを考えることは実際には大変複雑である。そのため、ここでは単純に地上からある高さの場所に水を運ぶことを考えよう。高さ 5.0 m の場所に 10 L の水を運ぶために必要なエネルギーは、重力加速度を 10 m s^{-2} とすると 500 J である。では、だいたい日本人が一日で使用する量として報告されている 300 L の水を高さ 20 m（一般的なマンションのだいたい 6～7 階に該当する）の場所に運ぶために必要なエネルギーはいくらになるか、以下の ～ の中から選びなさい。

40 kJ 45 kJ 50 kJ 55 kJ 60 kJ

- b) a)で求めたエネルギーと同じエネルギーを 1.0 L の水を温めることに使ったとすると、20 °C から何°C にすることができるか、以下の ～ の中から選びなさい。水の比熱を $4.0 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$ とする。比熱とは、物質 1 g の温度を 1 °C 上げるために必要な熱量である。

25 °C 30 °C 35 °C 40 °C 45 °C

水道の水が私たちの手元に届くまで、化学物質やエネルギーを使用していることに気付いたと思う。では次に、私たちが普段なにげなく使っている蛇口の水に関係するひとつの身近な現象を考えてみよう。

右図は水道の蛇口から流れ出る水を高速度カメラで撮影した像である。この実験では、水の単位時間あたりの流量は一定に保たれ、なおかつ、各位置での水の断面積は時刻によらず一定とする。写真にとらえられたように、蛇口から鉛直に流下しはじめた水は下へ向かってしだいに細くなる。この観察結果に関し、以下のように考察を行ってみよう。なお円周率は π (パイ)としなさい。

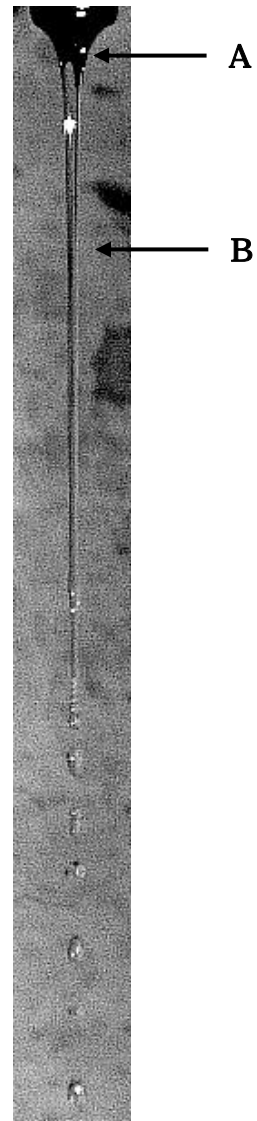
まず位置 A と位置 B のあいだで水が流下する速さを考える。ここで、ある位置 P での水の速さ v_p を以下の式で定めることにする。

$$v_p = (\text{位置 P を単位時間に通過する水の体積}) \div (\text{位置 P での水の断面積})$$

位置 A での水の断面積と速さをそれぞれ S_a と v_a とする。位置 B でのそれらを同様にそれぞれ S_b と v_b とする。このとき、それぞれの大小関係は次のようになる。

$$v_a \quad \boxed{\text{ア}} \quad v_b \quad \text{かつ} \quad S_a \quad \boxed{\text{イ}} \quad S_b$$

問 5 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ および $\boxed{\text{イ}}$ にあてはまる不等号 ($<$ または $>$) を解答しなさい。

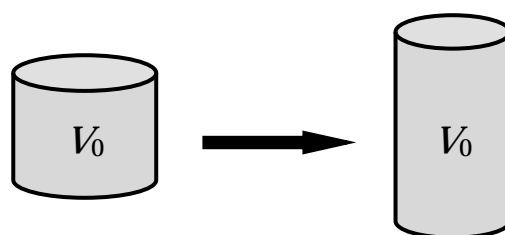


次に、水の断面の形状は円であるとし、位置 A と位置 B での断面の直径をそれぞれ d_a と d_b とする。

問 6 位置 B での水の速さ v_b は、位置 A での水の速さ v_a の何倍か。 d_a と d_b を用いた式で解答しなさい。

写真の下部にとらえられているように、蛇口からの距離がある程度大きくなると、流下する水は断裂し滴となり落下する。この観察事実を以下 (次頁) のように考えてみよう。

一定体積 V_0 の水を円柱の形状を保ちつつ引き伸ばすという下図のような変形を考える。



その円柱の断面直径と長さをそれぞれ d と l とすると、 V_0 は常に **ウ** と等しい。このとき、円柱の胴の部分の表面積は **エ** となる。これを上の写真の流下する水にあてはめると、単位体積あたりの側面の面積は、下方へいくほど **オ** することになる。一般に、液体と気体の触れ合っている面（表面）にはできるだけ小さくならうとする力がはたらく。この力のことを、**カ** と呼ぶ。上記の表面積の **オ** がある程度進行すると、水は断裂して球状の滴の形態をとることにより表面積は **キ** する。いったん断裂した球状の滴はそれぞれ重力により自由落下し、落下中にそれらが再び合一することはない。

問 7 空欄 **ウ** にあてはまる式を、 d と l を用いて答えなさい。また、空欄 **エ** にあてはまる式を、 V_0 と d を用いて答えなさい。

問 8 空欄 **オ** および **キ** にあてはまる言葉の組み合わせで正しいものを ~ の中から選んで記号で答えなさい。

- | | |
|------|------|
| オ：増加 | キ：増加 |
| オ：増加 | キ：減少 |
| オ：減少 | キ：増加 |
| オ：減少 | キ：減少 |

問 9 空欄 **カ** にあてはまる言葉を、漢字 4 字で答えなさい。

問 10 上の説明文で、「液体と気体が触れ合う面（表面）」ができるだけ小さくならうとする性質に言及した。一般にセッケンなどの界面活性剤を水に溶かすと、それらの分子には水に溶けやすい部分と溶けにくい部分があるため、液体と気体の触れ合う面（表面）に分子が集まる。いま、蛇口からの単位時間あたりに流下する水の体積を一定にしたまま、この水にセッケンを溶解させたとなると、どのような影響がでるだろうか。以下の ~ の中から正しいと思われるものを記号で答えなさい。

- 表面が小さくならうとする性質は低減し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は減少する。
- 表面が小さくならうとする性質は低減し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は増大する。
- 何も変化は起こらない。
- 表面が小さくならうとする性質は増大し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は減少する。
- 表面が小さくならうとする性質は増大し、断裂が起こる位置の蛇口からの距離は増大する。

次に問 1 から問 4 で考えた浄水プロセスで飲用水として使用可能な水が、地球上でどのくらい存在しているか考えてみよう。

問 1 1 表 1 は地球上の水の貯留量を示している。地球上の全ての水に対する海水の割合（体積％）を小数点以下 1 桁まで答えなさい。

表 1 地球上の水の分布（理科年表プレミアム、2010 丸善）

	貯留量（ 10^3 km^3 ）
天水（大気中）	13
海水	1348850
陸水	
氷河	27500
地下水	8200
塩水湖	107
淡水湖	103
土壌水	74
河川水	1.7
動植物	1.3

表 1 でわかるように、地球上に存在する水の大半は海水である。そのため、降雨や降雪の少ない場所では、飲料水確保のための海水の淡水化技術が不可欠である。現在、海水の淡水化に逆浸透膜法と呼ばれる技術が使用されている。この方法では、半透膜という溶媒のみが透過できる膜を用いる。いま、溶媒とモル濃度 c の溶液が、半透膜により相互に隔てられているとする。このような状況では、溶媒が半透膜を通して溶液側へしみ出し、あたかも溶液を薄めようとするようにみえる現象が起こる。このような現象は「浸透」と呼ばれる。溶媒のしみ出しを防ぐためには、溶液側に力をかければよい。溶媒がしみ出す現象をちょうど抑制するのに必要な溶液側にかかる圧力を浸透圧と呼ぶ。浸透圧は Π (パイ) という記号で表される。この浸透圧 Π と溶液のモル濃度 c の間には、一般に以下に示すファント・ホッフ（J. H. van't Hoff, 1852-1911）の法則が成り立つ。

$$\Pi = cRT$$

ここで R と T は、それぞれ気体定数と溶媒と溶液の絶対温度を表す。もし溶液側に Π よりも大きな圧力をかければ、溶液中の溶媒は半透膜を通して溶媒側に移動する。これは浸透とはちょうど逆向きの現象で、これを逆浸透と呼ぶ。逆浸透膜法では、圧力を加えるための動力源さえあれば、海水から淡水を製造できる。この方法は実際に国内外で利用されている。

問 1 2 この現象に関係する以下の三つの問いに答えなさい。なお、有効数字 3 桁で答えなさい。

- a) $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ (300 K) におけるモル濃度 0.10 mol L^{-1} の NaCl 水溶液の浸透圧を求めなさい。なお、 NaCl は 100% 電離していると考えなさい。
- b) 実際の海水中の塩分では 99% 以上が主要 8 成分 (Cl^{-} , Na^{+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^{+} , HCO_3^{-} , Br^{-}) で占められており、その組成比はどの海域でもほぼ一定である。 $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ (300 K) で海水から逆浸透法で淡水を得るために必要な最小の圧力を求めなさい。ただし 1.00 L の海水に含まれる Na^{+} の質量は 10.0 g で、全ての海水中に溶解している成分に対する Na^{+} の物質量の割合を 42% とする。
- c) 海水から水を得る方法として、単純に海水を蒸留する方法もある。今、海水中の水の蒸発熱を単純に 1 mol あたり 40.0 kJ としたとき、蒸留による方法は逆浸透膜法で海水から水を得る場合と比べて何倍のエネルギーが必要か計算しなさい。海水の逆浸透圧の値は b) で解答したものをを用い、水の蒸発熱と水を逆浸透させるために加えた仕事 (= エネルギー) のみで比較できるとして答えなさい。

3

< 解答例 >

問 1 a) b)
 c) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

問 2

問 3 A) B) C) D)

問 4 a) b)

問 5 ア : < イ : >

問 6 $\frac{d_a^2}{d_b^2}$

問 7 ウ : $\frac{\pi d^2 l}{4}$ エ : $\frac{4V_0}{d}$

問 8

問 9 表面張力

問 1 0

問 1 1 $1348850 / 1384850 = 0.974$ 97.4%

問 1 2 a) $0.10 \times 1000 [\text{mol m}^{-3}] \times 2 \times 8.31 [\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \times 300 [\text{K}] = 498600 \text{ Pa}$
 $4.99 \times 10^5 \text{ Pa}$
 b) $(10.0/23) \times (100/42) \times 1000 [\text{mol m}^{-3}] \times 8.31 [\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}] \times 300 [\text{K}] = 2580745 \text{ Pa}$
 $2.58 \times 10^6 \text{ Pa}$
 c) $40.0 [\text{kJ}] / (2.58 \times 10^6 [\text{Pa}] \times 18.0 [\text{mL}]) = 4.0 \times 10^4 [\text{J}] / (25.8 \times 10^5 [\text{J m}^{-3}] \times 18 \times 10^{-6} [\text{m}^3])$
 $= 861.33$ 861 倍

< 解説 >

本題は、皆さんが毎日、家庭や学校で使っている水道水に関する問題です。問題の導入部分にも述べられていますが、皆さんは、小さいときから、家庭や学校で、水を大切に使うよう言われ続けているはずです。何かモノを大切に作る気持ちや行動は、確かに私たち自身だけでなく、社会全体についてその将来を考えたとき重要なことだとおそらく皆さんは思いでしょう。最近では、「もったいない」という言葉が、国際的に認知されるになったこともご存知かも知れません。確かに、もったいないという言葉も、先ほどの大切に使う、という言葉と、同じ意味合いで聞くことが多いように思います。では、一個人として**大切にすることの意味**を、今の現代社会の中で改めて考えると、一体どういうことに関係するのだろうか、ということが、本題の根底にあると考えてください。皆さんにとっておそらく新しい知識になるであろう言葉をここでご紹介します。それは**ライフサイクル(Life cycle)**という言葉です。英語の辞書でこの単語を調べると、「生活環」という聞き慣れない生物学的な言葉と共に、使用年数や人生の全段階、ライフサイクル、などという説明を見つけることができるでしょう。これは、私たち人間を対象にすると人の一生を意味しますし、これを何かの製品に用いれば、その製品の一生を意味します。

私たちは、何かを大切にしようとする時には、目の前にある、あるいは、手にとって感じるこのとのできる存在感をもとに、ああしよう、こうしよう、などと考えます。しかし例えば、食事の際に茶碗に残った一つ二つの米粒を残さないと言われるときに、農家の人が大変な思いをして作ってくれたお米を大切に食べなさい、という風に言われると、その目の前にあるお米のおそらくたどってきたであろう歴史を少しは感じて大切にしようと思えますよね。その思考には、お米のライフサイクルを考えた結果が反映されていると言えます。こういう考え方を**ライフサイクル思考(Life-cycle thinking)**と呼びます。ところで、お米の話に戻りますと、私たちが毎日食べるお米の実際のライフサイクルを考えることは、実は容易ではありません。それは、お米がご飯として私たちの目の前に登場するまでに、大変多くの過程を経ているからです。もちろん、まずは田んぼで農家の方々が時間をかけていろいろな作業をされて育てて、その後収穫されているところまでが米の一生の大部分を占めそうに思います。しかしその後収穫されたお米は、ご飯になるまでの過程で実にいろいろな経験をします。まず収穫された米は何らかの手段で輸送・集配され、新米の場合はその後また輸送による流通を経て、例えば、スーパーマーケットで販売されます。しかし、皆さんが口にする米は新米ばかりではありません。倉庫でしばらく備蓄された後、出荷される場合もあるでしょう。そして家庭に届いた後は、無洗米と呼ばれる洗浄加工したお米以外は水で研ぎ、その後炊飯器で炊くことでご飯として私たちの目の前に登場します。しかし、例えば学校給食や外食時に会うご飯は、家で食べるご飯とは異なる経路をたどっていることを想像することは難しくないですよ。

さて、ここでこのお米の環境負荷を考えることに話を移しましょう。ご飯で環境負荷??と思われるかも知れませんが、実際には私たちの**全ての**生活行動に環境負荷が含まれています。例えばCO₂の排出量を例として考えると、同じ田んぼで収穫された段階までは米は同じライフサイクルをたどってきたと考えられますが、10 kmしか離れていない場所で販売される米と、500 kmも離れた場所で販売される米は、輸送の段階で排出するCO₂の量が全く異なります。また販売するときの様子を考えても、無人の販売所で販売されるお米と、24時間営業の店舗で販売されるお米では、

やはり使用する電力などの差が排出量に大きく影響します。そして炊飯時も、家庭で小さな炊飯器を使って炊く場合と、工場のようなところで大きな炊飯用の釜で炊く場合では、その利用するエネルギー効率の違いから、ある単位量のご飯あたりのCO₂ 排出量は変わってきます。このように、一見、同じように見えるご飯も、そのライフサイクルを考えるといろいろな違いがあることが見えてきます。このようなモノのライフサイクルを、単に考えるだけでなく何かの指標について具体的に評価することを、**ライフサイクルアセスメント(Life-cycle assessment, LCA)**と呼びます。例えば、CO₂ 排出量を評価対象として考える場合、田んぼに稲の苗が田植えをされる前段階から、育成、収穫、梱包、輸送、販売、調理までの、幾多の過程における排出量を細かく積算し、どの経路やどの作業の排出量が少なくてすむか、ということの評価する方法です。最近では、このCO₂ 排出の量をLCAの手法で求め、その数値を商品に記載する活動も始まっています。これは**カーボンフットプリント(Carbon footprint)**と呼ばれ、今後、いろいろな商品に展開されると考えられています。このような活動が本格的になれば、皆さんが一つの商品を選ぶときに、価格や見た目だけでなく、CO₂ 排出量も比較の条件として考える時代が来るかも知れません。

前置きが大変長くなりましたが、今回の問題にはこのライフサイクルの考え方を取り入れました。但し、CO₂ 排出量ではなく、水道水のライフサイクルに関係する化学物質や物理化学現象を取上げています。ちなみに本当の水道水のライフサイクルというのであれば、使用した後の下水の様子も考える必要がありますが、今回は蛇口から出てくるところまでを考えました。私たちの前にある水道の蛇口をひねると何の問題もなく出てくる水にも、いろいろな一生があることを化学の知識を基に考えてみました。皆さんの中には、学校の勉強がどう役に立つかまだはっきりしないでもややもやしている方も多いと思います。しかし化学は、目に見える形そして見えない形で私たちの生活に密接に関与しています。

問1では、コンクリートに関する問題を考えました。多くの飲用の水道水は、たとえ河川から取水しているとしても、その上流に設置されたダムで流量を調整されていることが大半です。ダムの大部分を構成しているコンクリートは、ビルや橋など、多くの建造物で使用されています。その主成分は、炭酸カルシウムです。日本は鉱物資源が少ないといわれていますが、炭酸カルシウムは自給されている数少ない資源の一つです。a)では、基礎知識として組成式を問いました。b)では、含まれている岩石などについて問いました。c)では、酸性雨の影響の一つとして取上げられることの多い、コンクリートの劣化について関連する簡単な化学反応を問いました。酸性雨によるコンクリートの劣化は、複雑な反応により生じると考えられています。通常は内部の鉄筋の酸化を防ぐようにアルカリ性に保たれているコンクリートが、酸性雨の作用により中和され、その結果、鉄筋の劣化が促進されると考えられています。

問2は、取水された後に浄水場に運ばれた水が殺菌消毒される際に使用される化学物質に関する問題です。この物質や類似の物質は、家庭で使われる漂白剤にも含まれています。ここではこの物質が細菌類を殺菌する際に及ぼす化学作用を考えます。教科書に出てくる一般的な置換と酸化、プラスチックやビニールなどの高分子物質を合成するための重合、及び脱水縮合の四つ

の化学変化の中から選択する設問です。殺菌消毒の際には、主に酸化作用により細菌の細胞膜に損傷を与え殺菌します。また他の化学物質を酸化作用により分解することで消毒や漂白作用をもたらします。

問3は、水道管に使用されている代表的な素材である塩化ビニル樹脂に関する問題です。塩化ビニル（塩ビと呼ばれることもあります）は、私たちの生活で見つけることのできるプラスチックの一つです。使用されている製品には、PVC という略号が書かれていることもあります。用途例と、その用途で求められる塩化ビニル樹脂の特長を考えてもらいました。今後学習を進める上で、このような製品の特長に物質のどのような化学的性質が関係しているか興味を持って勉強に取り組んでいただければと思います。

問4では、水を運ぶために必要なエネルギーを考えました。何かのライフサイクルを考えるためには、使用されている物質に加えて、その物質に関与する様々な操作を考える必要があります。ここでは、マンションのような高い場所で供給される水を「運ぶ」操作を考えました。問題文に記述しているように、私たち日本人は、一日の生活の中で約300リットルの水を使用しています。a)ではその水を20mの高さに運ぶために必要なエネルギーを考えました。比較対象となるデータを提示していますので、比を考えると簡単に解答できたと思います。b)では、そのエネルギーを水を温めることに使用する場合の温度変化を考えました。答えは ですが、この温度を高いと感じるか低いと感じるか、これはひとそれぞれかも知れませんね。しかし、いろいろな場所ですぐに水が得られる環境には、このように水を運ぶためのエネルギーが使われている、ということを是非記憶してください。

問5から問10は、家庭の水道まで到達した水が蛇口から流れ出る現象を考える問題です。これらの問題は一見、水道水のライフサイクルには関係ないように思えるかも知れませんが、液体を運搬する作業を考えるためには、その液体の流れる現象に関連するいろいろな要因を考え、その結果を反映したパイプの材質・口径などや加圧条件などを選択しなければいけません。つまり、こういう作業も一つの大きな全体作業の一部として必要だということをこの機会にぜひ憶えて下さい。このような現象を勉強したり研究したりする分野は、一般には化学工学と呼ばれます。

さて、問題の写真には、皆さんが普段何気なく見ている現象が撮影されています。蛇口をひねると水が出てくる。そして、その水の流径は細くなり、やがて滴になってしまいます。このような日常の現象をどう考え、そしてその中でどのような化学や物理の知識が必要になるか考える問題です。開けられた蛇口を通過した水は、実際には給水条件や蛇口のパッキングの状態などによりその流量が変化することもあります。ここでは単位時間あたり一定量の水が流れていると考えます。また水の流れる様子も現実には常に一定の状態を保つことはありませんが、ここでは一定で断面形状は円形の状態を保っていると考えます。

問5 蛇口から出た水は、その後重力の影響を受け流速を増しますが、単位時間あたりに流れ

出る水量は同じです。つまり、ある点での断面積(m^2)にその点の流速(m/s)を掛けた単位時間当たりの流下体積(m^3/s)は同じであると考えられます。そうすると、断面積と流速は逆数関係になりますね。写真を見れば A、B どちらの断面積が大きいかわかるので、流速の大小関係もすぐにわかりますよね。

問 6 では、問 5 の内容をもう少し具体的に考えてみました。つまり、A 点と B 点での単位時間あたりの流下体積は同じだ、ということを実際に数式化して考えます。計算は簡単で、それぞれの点の断面積×流速が等しいとおけば答えを求めることができます。

問 7 から問 10 では、形状と速度を変えながら流下していた水が滴になってしまう現象を考えました。

問 7 では、同じ体積の水が図のように変形するときに、表面積がどのように変化するかを考えます。ウでは円柱の断面直径と長さを用いて体積を求めます。エは円柱の胴の表面積を求める問題です。

問 8 では、水の流下に伴う表面積の変化及び、滴になるときに表面積がどう変化するかにについて考えました。

問 9 の答えは表面張力です。表面張力は、液体の分子間にはたらく相互作用に起因する力です。

問 10 では、その表面張力を変化させることで水の流下現象がどう変化するかを考えます。皆さんが手を洗う時に使用するセッケンは界面活性剤と呼ばれる化学物質で構成されています。界面活性剤は、一般に両親媒性という性質を持つ分子のことを指します。この分子は、水のように極性が大きい部位（親水性、水に溶けやすい）と、空気や油のように極性が小さい部位（疎水性、水に溶けにくい）がつながった構造をしています。両親媒性の分子を水に溶解すると、極性の大きな部位は水中に、極性の小さな部位は空気や油の中にいようとします。この結果、両親媒性の分子は表面に集まりやすいという性質をもちます。実は、この両親媒性の分子が表面にいようとする傾向は非常に強く、表面にはびっしりと分子が集合することになります。セッケン水が泡立ちやすい性質もこのような分子の性質で説明されます。分子にも体積や断面積がありますから、隙間なく表面に集合した両親媒性の分子は、いわば自身の集合傾向により「表面を拡げる」効果をもたらします。この結果、私たちには、界面活性剤を溶解すると表面が「縮まろう」とする力、すなわち表面張力が小さくなるようにみえるのです。このような状態では、表面はひき延ばされても純水の場合ほど縮まろうとはしません。この現象が問 10 の設問に関係します。この論理に沿うと、セッケン水を流下した場合、断裂して滴になるまでの流下距離は、純水の場合よりも大きくなるはずで

問 11 は、地球上での水の存在に関する問題です。表から判るように、水はそのほとんどは海

水です。私たちが浄水処理のみで飲用に適用できる水は大変少ないのです。問1の解説で日本には鉱物資源が少ない、と書きましたが、水について考えると、日本は世界有数の資源大国といえます。既に、中国などの国々が、水資源確保に向けた国際的な戦略を考え始めています。日本はその資産としての水をどう考えるか、21世紀の重要な問題の一つと言えるでしょう。

問12は、地球上の水の大部分を占める海水を真水に換える技術に関する問題です。ここでは、浸透という物理化学現象について考えます。浸透は、私たちの体の中で大変重要な役割を果たしています。その現象を活用した海水から真水を得るための技術に関する設問です。問題自体は、比較的単純な物理化学の問題です。a)では、NaCl水溶液の浸透圧を問いました。NaClが電離している点に注意が必要です。b)では実際の海水でどのような浸透圧になるか問いました。基本的な考え方はa)と同じです。c)では、海水から水を得るために必要なエネルギーを、逆浸透膜を用いる場合と蒸留による場合で、あくまでそのプロセスのみに着目して比較しました。本当にプロセス全体の比較をするためには、前述したライフサイクルの考え方を取り入れる必要があります。日本には、この逆浸透膜やその膜を用いた淡水化プラントなどで世界でも指折りの企業がいくつもあります。今後、世界中の人口がますます増加すると、この淡水化技術はより一層重要性を持つてくると考えられています。

以上、水道水のライフサイクルから始まり、水道水の流下現象や、地球上の水の存在、海水の浄化技術など、かなりいろいろな話題を並べてしまいました。受験者の皆さんには、是非、この機会にライフサイクルの考え方を記憶していただくことに加え、化学の果たす社会的な役割の大きさにお気づき頂ければと思います。今の私たちの生活も、これからの生活も、化学の力なくしてはありえません。しかし一方で、化学の力だけで何でも解決できるかというと、決してそんなことは無いのです。学校の勉強では、皆さんはあくまで理科の科目の一つとして化学に出会っているとします。しかしひとたび社会にでると、そこには、物理や、数学、経済、英語や国語など、様々な科目に関係する知識や考え方が必要になることがわかります。これからは是非、化学に興味を持って勉強を進めていただくと同時に、その他の科目も、好き嫌いはあるでしょうが、しっかりと勉強して皆さんとそして私たちみんなの未来を支える教養を身につけて頂きたいと願います。

物理化学

「物理化学」は、高校の「化学基礎」の内容全般と、「化学」の「無機物質」、「有機化合物」及び「高分子化合物」以外の内容に対応しています。非常に幅広い分野ですが、「無機化学」や「有機化学」の基礎にあたる分野です。高校の化学の内容でも物理の内容と類似の現象を扱う場合がこの「物理化学」の関連項目で見られますが、大学で「物理化学」を学ぶときには、もっと「物理」の助けを借りることになります。このため、高校の範囲を超えた化学グランプリの「物理化学」の問題を解くには物理的なものを避けることができません。しかし、このようなことは「化学」に限ったことではありません。最近の経済学は数学の助けがなくてはならないと言われているように、近い分野の関係はもちろんのこと、思わぬ分野どうしの関係が近づいているととらえてもよいでしょう。

そうは言っても、「化学」には興味があるけれど「物理」という名前が加わっているだけで、ちょっと嫌だなあという人が少なくないかもしれません。それは高校までの範囲では「化学」と「物理」が違った分野だと思われているからではないのでしょうか。しかし、高校の物理の教科書には、ボイルの法則や原子の構造などが詳しく書かれています。実は、化学現象を基本的な事柄から説明するためには、物理的な側面からの説明が必要であり、相互に関係が深いものなのです。

化学グランプリの問題は、高校までに学ぶ範囲を超えた内容が含まれていますが、問題文の最初には、必ず、問いに至るまでの解説が書かれており、高校で学習する内容を基に考えるためのヒントが隠されている場合もあります。特に「物理化学」の分野では、問題を解くだけでなく、問題文の最初に書かれている説明をじっくり読み進めることが大切です。問題が解けたとか、解けなかったとかいうことにとらわれがちですが、問題を解く前の内容に「物理化学」の面白さが隠されているのです。「物理化学」というタイトルで一冊の本があるくらいですから、「物理化学」を全てマスターすることはとても大変なことです。しかし、それぞれの問題中の解説文は「物理化学」の本の中でも重要な内容が含まれていると考えていただいてもよいでしょう。作題者は枝葉末節な問題を作っているわけではありません。将来、化学の世界に飛び込んでいこうという皆さんのため、そこかしこにはないような羅針盤を示しているのです。

イギリスの理論物理学者ディラック (Paul Adrien Maurice Dirac, 1902 年～1984 年) は、1933 年にノーベル物理学賞を受賞しました。そんな大学者である彼は、次のような言葉を残しています。

“物理の大部分と化学の全体を数学的に取り扱うために必要な基本的な法則は完全に知られている。しかし、これらの法則を適用すると、あまりに複雑で解くことのできない方程式にたどり着いてしまうことだけが困難なのである。”

“The fundamental laws necessary for the mathematical treatment of large parts of physics and the whole chemistry are thus fully known, and the difficulty lies only in the fact that application of these laws leads to equations that are too complex to be solved.” [Proc. Roy. Soc. (London), A123, 714 (1929)]

「物理化学」の分野を理解することは簡単ではありません。しかし、化学グランプリの問題は、困難な課題を解決する糸口になるものです。皆さん、解けた、解けないと一喜一憂するのではなく、問題文やその解説をしっかりと読んでみてください。複雑すぎて解けない方程式に行き着くと言われていますが、化学の目で見ると、化学現象の本質的なことが見えてくるものです。そして、いつの間にか、複雑すぎる方程式にチャレンジする道に歩みを進めているかもしれません。

物理化学 1. 物質と光の相互作用 (2015年出題)

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問サ）に答えなさい。

解答欄： **Q47** ～ **Q86**

『光』は天文学同様に古い研究の歴史があり、紀元前 4 世紀ごろまでさかのぼるといわれている。光の研究の主眼点はその特性や正体を解明することであり、研究の過程で多くの光学部品や計測技術、レーザー、通信手段などが開発された。光の正体は、『電磁波』の一種、つまり『波』でありながら、エネルギーの塊である『粒子』（『光子』と呼ばれる）の性質ももった存在であることがわかっている。光を『粒子』として考えると、波長が λ （対応する振動数が ν ）である光子 1 個がもつエネルギー E は以下の式で表される。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

ここで c は真空中の光の速度（ $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ）、 h はプランク定数（ $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ）である。光の研究は物理学の一分野のように思われるかもしれないが、光の研究を通して原子または分子が光を吸収または放出（発光）する現象（これを『電磁波と物質の相互作用』と呼ぶ）や原子・分子そのものの構造まで解明されるようになった。電磁波と物質の相互作用は、分析技術や化学反応への応用、オゾン層破壊や温室効果のような自然界における現象にも深く関わっている。

問ア 電磁波と物質の相互作用に関する文章中の空欄にあてはまる語句を以下の①～⑤の中から選び、**Q47**、**Q48** に答えなさい。

『電子レンジ』は電磁波と物質の相互作用の身近な応用例である。電子レンジを使用すると、レンジ内では食材に電磁波の一種である **Q47** が照射され、食材に含まれる **Q48** が **Q47** を吸収する。**Q47** を吸収した **Q48** は、吸収した電磁波のエネルギーにより激しく運動することで熱エネルギーへと変換され、結果として食材を温めることになる。

Q47 : ① 紫外線 ② 赤外線 ③ マイクロ波 ④ 可視光線 ⑤ X 線

Q48 : ① タンパク質 ② 脂質（脂肪） ③ 炭水化物 ④ 水 ⑤ ミネラル

問イ 近年ではプレゼンテーションの場で、レーザーポインターが使用されることが非常に多い。ある講演者が緑色（波長は 532 nm）で、光出力が 1.0 mW（ $= 1.0 \text{ mJ s}^{-1}$ ）のレーザーポインターを 10 分間連続で使用し続けた場合、講演中に放出された光子の数を有効数字 2 桁で答えなさい。

Q49 . **Q50** $\times 10$ **Q51** **Q52** 個

はじめに原子と電磁波との相互作用について考える。『炎色反応』は原子と電磁波との相互作用の一例である。炎色反応による発光を調べると、いくつかの特定の波長の光から構成されていることがわかる。この特定の波長の光を『輝線』と呼び、電磁波の波長に対して輝線の強度を表したグラフを『輝線スペクトル』と呼ぶ。輝線スペクトルは原子の構造と密接に関わっており、輝線スペクトルを含めた数多くの実験結果と『量子力学』という電子や光子のような極めて微小な粒子の振る舞いを扱う理論により、原子内の電子の運動に関して以下の事実が明らかになった。

(A) 原子内の電子の運動エネルギーは『量子数』と呼ばれる整数と『プランク定数』とで関連付けられ、不連続（とびとび）な値となる。

(B) 電子はエネルギー値に対応する軌道を運動しており、この軌道を『原子軌道』と呼ぶ。原子軌道は3種類の量子数 n 、 l 、 m によって分類される。各量子数の名称と特徴は以下のとおりである。

- ・主量子数 n : $n = 1, 2, \dots$
- ・方位量子数 l : $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- ・磁気量子数 m : $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$

(C) 原子軌道は主量子数と方位量子数の値を使って記号付けされている。方位量子数について、 $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ に対応して軌道名が s、p、d、f、…軌道と割り当てられ、主量子数の数値を先頭に付ける。

(D) 電子は各原子軌道に最大2個まで入ることができ、電子エネルギーの低い原子軌道から優先的に占有される。各原子軌道の電子エネルギーの大きさは以下のとおりである（記号『 E_{1s} 』は『1s軌道の電子エネルギー』を表す）。

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} \dots$$

問ウ 以下の表は原子軌道を区分する3種類の量子数 n 、 l 、 m と対応する原子軌道の記号、原子軌道の総数を表している。表内の各空欄について指定の解答方法にしたがって答えなさい。

n	l	m	原子軌道の 記号	原子軌道の 総数
1	0	0	1s	1
2	0	0	2 <input type="text" value="Q59"/>	<input type="text" value="Q68"/> <input type="text" value="Q69"/>
	1	<input type="text" value="Q53"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q54"/>	2 <input type="text" value="Q60"/>	
3	0	0	3 <input type="text" value="Q61"/>	<input type="text" value="Q70"/> <input type="text" value="Q71"/>
	1	<input type="text" value="Q53"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q54"/>	3 <input type="text" value="Q62"/>	
	2	<input type="text" value="Q55"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q56"/>	3 <input type="text" value="Q63"/>	
4	0	0	4 <input type="text" value="Q64"/>	<input type="text" value="Q72"/> <input type="text" value="Q73"/>
	1	<input type="text" value="Q53"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q54"/>	4 <input type="text" value="Q65"/>	
	2	<input type="text" value="Q55"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q56"/>	4 <input type="text" value="Q66"/>	
	3	<input type="text" value="Q57"/> $\leq m \leq$ <input type="text" value="Q58"/>	4 <input type="text" value="Q67"/>	

～ : 以下の①～⑨の中から適当な数値を一つ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① -5 ② -4 ③ -3 ④ -2 ⑤ -1 ⑥ 1 ⑦ 2 ⑧ 3
⑨ 4 ⑩ 5

～ : 以下の①～④の中から一つ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① s ② p ③ d ④ f

Q68～**Q73**：**Q68**、**Q70**、**Q72** には十の位の数値を答えなさい。ただし答えが『3』や『0』のように十の位に数値がない場合は⑩をマークしなさい。**Q69**、**Q71**、**Q73** には一の位の数値を答えなさい。

問エ 以下の図は元素の周期表の概観を表している。**問ウ**の表と周期表の関連性を述べた以下の①～⑤の文の下線部が間違っているものを一つ選びなさい。**Q74**

(A)									(B)
	(C)								
				(D)					(E)
		*							
		**							

*

(F)

**

--

- ① 元素(A)と(B)の最外殻電子の原子軌道は 1s 軌道 である。
- ② 元素(C)の陽イオンの最外殻電子の原子軌道は 2s 軌道 である。
- ③ グループ(D)の元素の数は d 軌道の収容可能な電子の最大数と一致する。
- ④ 元素(E)の電子の数は 1s、2s、2p、3s、3p、3d、4s、4p 軌道の収容可能な電子の最大数の合計値と同じである。
- ⑤ グループ(F)の元素の最外殻電子は一部の例外を除いて f 軌道を占有 している。

原子中の電子が別のエネルギー状態に変化することを『電子遷移』という。原子中の電子がエネルギーの高い状態から低い状態に電子遷移するとき、二つのエネルギー差と同じエネルギーをもった1個の光子を放出する。この放出された光が輝線の正体であり、その振動数は式(1)から求められる。電子遷移はある条件を満たしたエネルギー状態間でのみ起こる。この条件を『選択則』と呼び、各量子数について以下のような条件を満足するエネルギー状態間での電子遷移は起こりやすく（許容遷移）、条件を満たさないエネルギー状態間では遷移は起こりにくい（禁制遷移）。

- ・主量子数 n ：条件なし
- ・方位量子数 l ： $\Delta l = \pm 1$
- ・磁気量子数 m ： $\Delta m = 0$ または ± 1

問才 図1はナトリウム原子の各原子軌道に関するエネルギーを方位量子数に対して表している。図中の矢印 A～E で示された電子遷移について、許容遷移は全部でいくつあるか答えなさい。 **Q75**

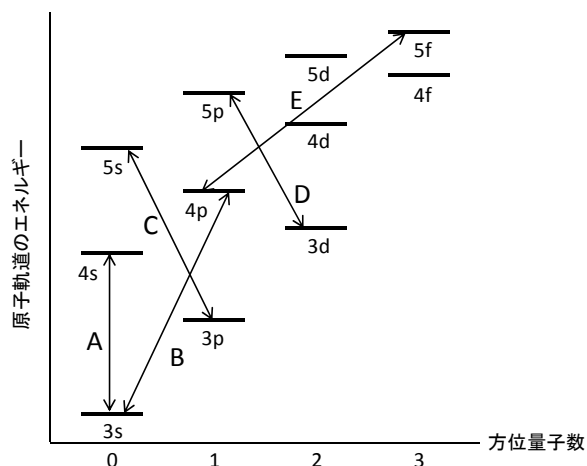


図1 ナトリウム原子の原子軌道とエネルギー準位図

問力 原子と電磁波の相互作用を利用した原子の特定または定量分析法として、『原子吸光分析法』と『誘導結合プラズマ (ICP) 原子発光法』がよく知られている。この二つの分析法は試料溶液中の元素の特定および定量を行うが、測定原理はそれぞれ以下のように異なる。

【原子吸光分析法】

試料溶液から電子エネルギーが最も低い状態の原子を生成し、測定対象の元素の輝線を光源として、原子の光吸収を測定することで元素の特定や定量を行う。原子の生成方法としてアセチレンバーナー中への試料の噴霧による加熱 (2500 K 程度) が利用されている。

【ICP 原子発光法】

試料溶液から電子エネルギーが高い状態の原子を生成し、原子が発する輝線の強度と波長を調べ、観測された輝線スペクトルから元素の特定や定量を行う。原子の生成方法はアルゴンイオンと電子に電離したプラズマ中への試料の噴霧による加熱 (6000～10000 K) が利用されている。

二つの方法はともに光の強度を測定するため、測定対象以外の光を光検出器に感受させないことが分析精度を向上させるうえで重要である。二つの分析法に関する特徴を述べた **Q76** ～ **Q79** の文章中の下線部が正しければ①、間違っていれば⑨を選びなさい。

Q76 : ICP 原子発光法は 1 回の測定で同時に多種類の元素の検出が可能である。

Q77 : 元素の定量を行う場合、どちらの測定方法でも濃度既知の試料に対する光の吸収強度または発光強度を測定し、濃度と光の吸収強度または発光強度の関係式を実験によって導く必要がある。

Q78 : 原子吸光分析法では光源 (輝線) 以外の光を遮断するために波長分離装置を使用する。

Q79 : 原子を生成する際には目的元素の酸化物や炭化物などの難解離性物質が生成されることがある。難解離性物質の生成は原子吸光分析法より ICP 原子発光法で生成されやすい。

分子も原子同様に電磁波と相互作用する。分子の場合は、分子内の電子のエネルギーや分布（これを『電子状態』と呼ぶ）だけでなく、分子を構成する原子核がわずかに位置を変化させる『振動運動』と分子全体の『回転運動』が加わり、これらのエネルギーも不連続（とびとび）な値をもつため、電磁波との相互作用はさらに複雑になる。電磁波との相互作用による分子の回転運動や振動運動、電子状態の変化には分子の極性が関係している。

はじめに分子の回転運動について考える。電磁波との相互作用による分子の回転運動の変化（これを『回転遷移』と呼ぶ）は極性分子に対してのみ観測される。ここでは窒素（ N_2 ）と一酸化窒素（ NO ）を例に考える。 NO の二つの原子には電気陰性度に差があるため、窒素原子と酸素原子間の結合は電子が酸素側に偏っている。したがって NO は極性分子である。一方、 N_2 の二つの原子には電気陰性度に差がないため、 N_2 は無極性分子である。したがって回転遷移は NO では観測されるが N_2 では観測されない。三原子以上から構成される多原子分子の場合も同様に極性分子であれば、回転遷移が観測される。

問キ 以下の A～F の分子について、回転遷移が観測される分子が全部でいくつあるか答えなさい。 **Q80**

A : H_2 B : CO C : H_2O D : NH_3 E : CO_2 F : CH_4

次に振動運動について考える。電磁波との相互作用による分子の振動運動の変化（これを『振動遷移』と呼ぶ）も分子の極性と関係がある。振動遷移は、振動運動の前後で極性の大きさが変化する場合にのみ観測される。したがって二原子分子では回転遷移と同様に極性分子にのみ振動遷移が観測される。一方、多原子分子の場合は振動運動の種類（これを『振動モード』と呼ぶ）が二原子分子より多いため、無極性分子であっても振動の前後で分子全体の極性の大きさが変化する場合があります、振動遷移が観測されることがある。

問ク 図 2 は CO_2 と H_2O の振動モードを表している。図中の各原子に書かれた矢印は、原子が振動する向きを表している。振動運動の前後での分子全体の極性の変化に注意しながら、振動遷移が観測されない振動モードを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q81**

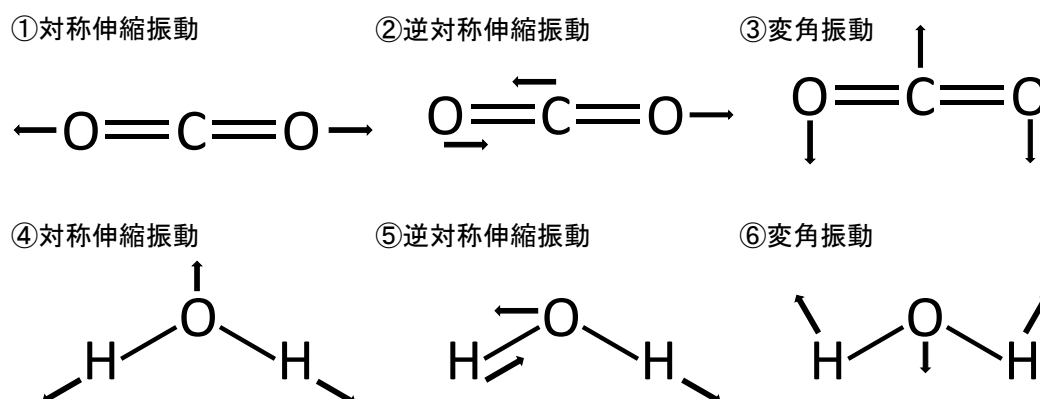


図 2 CO_2 と H_2O の振動モード

問ケ 分子の振動遷移に対応する電磁波は主に『赤外線』であり、『温室効果』と深い関係がある。温室効果気体は振動遷移が可能な振動モードをもっており、地球表面から放出される赤外線を吸収し、赤外線のエネルギーを大気中に留めることで地球全体の平均気温を 15℃程度に保っている。

図 3 はハワイのマウナロア観測所で 1976 年から 2014 年にかけて観測された大気中の CO₂ 濃度のグラフであり、大気中の CO₂ 濃度が増加傾向にあることがわかる。

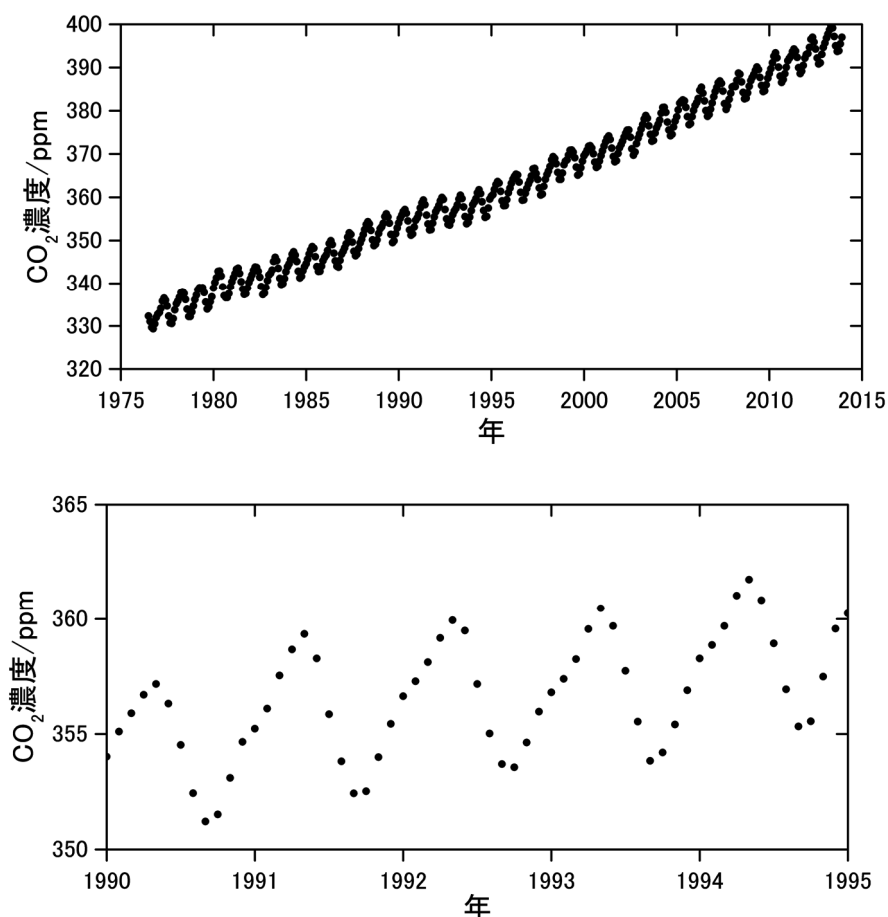


図 3 (上)ハワイ・マウナロア観測所における大気中 CO₂ 濃度
(下)1990～1995 年までの CO₂ 濃度観測結果の拡大図

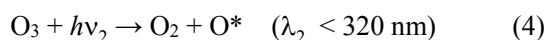
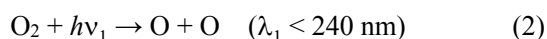
グラフではおよそ 1 年周期で規則的に CO₂ 濃度が変動している様子が観測されている。この変動はマウナロア以外の観測地域でも変動幅の大きさは異なるが確認されている。この変動の主な原因を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q82**

- ① 工業活動 ② 異常気象 ③ 火山活動 ④ 植物の活動 ⑤ 測定誤差
- ⑥ 大気中の化学反応

電磁波との相互作用による分子の電子状態の変化（電子遷移）も分子の極性と関連がある。しかし振動遷移や回転遷移より選択則は複雑であり、原子番号の大きい重元素を含む分子や多原子分子になると選択則の例外も多く観測される。

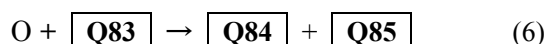
電子遷移に相当する電磁波は紫外線や可視光線であり、そのエネルギーは振動や回転運動よりも高エネルギーであるため、分子によっては電子遷移により化学結合が解離し分解する場合がある。これを『光解離』と呼ぶ。光解離は分子の結合を選択的に解離することが可能であるため、物質の合成手段として用いられる場合がある。

問コ オゾン層の生成は分子の光解離による反応例としてよく知られている。成層圏では太陽光に含まれる紫外線による酸素（O₂）の光解離によりオゾンが生成する。一方、オゾンもまた紫外線により光解離されるため、オゾンの生成と消失は絶えず繰り返されている。



ここで反応 (2)、(3)、(5) の O は電子エネルギーが最も低い状態（電子基底状態）の酸素原子であり、反応 (4) と (5) の O* は電子エネルギーが高い状態（電子励起状態）の酸素原子である。成層圏では O₃ の濃度は O や O* と比較して十分高濃度であることがわかっている。反応 (3)、(5) の M は『第三体』と呼ばれており、化学反応を起こさずに反応系から余計なエネルギーを取り去る役目を果たしている物質（この場合は窒素（N₂）と考えてよい）である。(2)～(5) はオゾンの生成と消失を繰り返す一連の反応系となっている。

実際のオゾン層ではオゾン層破壊物質が存在しなくても反応を停止させる反応(6)が働いていると考えられている。空欄 **Q83**～**Q85** に入る記号を以下の①～⑨の中から選びなさい。ただし適当な記号がない場合は⑨をマークしなさい。



- ① O₂ ② 2O₂ ③ O₃ ④ 2O₃ ⑤ O* ⑥ O ⑦ hν₁ ⑧ hν₂ ⑨該当なし

問サ 図4は HCl ガスの赤外線吸収スペクトルである。横軸は赤外線の波長を逆数にした数値（これを『波数』と呼ぶ。単位は cm⁻¹）である。縦軸は赤外線の透過率であり、数値が小さいほど HCl が赤外線を吸収したことを示している。下向きのピークは、HCl 分子がその波長の赤外線を吸収して振動状態と回転状態の同時変化を起こすこと（振動回転遷移）を表しており、図4は『振動回転スペクトル』とも呼ばれる。スペクトルをよく見ると、どのピークも図4（下）の拡大図で示したような近接した強弱2本組のピークとして観測される。HCl の振動回転スペクトルがこのように観測される理由を、ヒントを頼りに以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q86**

【ヒント】

- (A) HCl で観測されるこの特徴について、臭化水素 (HBr) ではほぼ同じ強度の近接した 2 本組として観測される。フッ化水素 (HF) では 2 本組ではなく、単一のピークとなる。
- (B) HCl の電子遷移は 227 nm 付近に観測される。
- (C) 原子間の結合強度は『力の定数』と呼ばれる数値で表すことができる。2 原子分子 AB (それぞれの原子の質量を m_A 、 m_B とする) の場合、力の定数 k と赤外吸収の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ (図 4 (上) 中の太い矢印に相当) には以下の関係式がある。

$$k = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (2\pi c \tilde{\nu}_0)^2$$

なお、力の定数は同位体による影響を受けない。

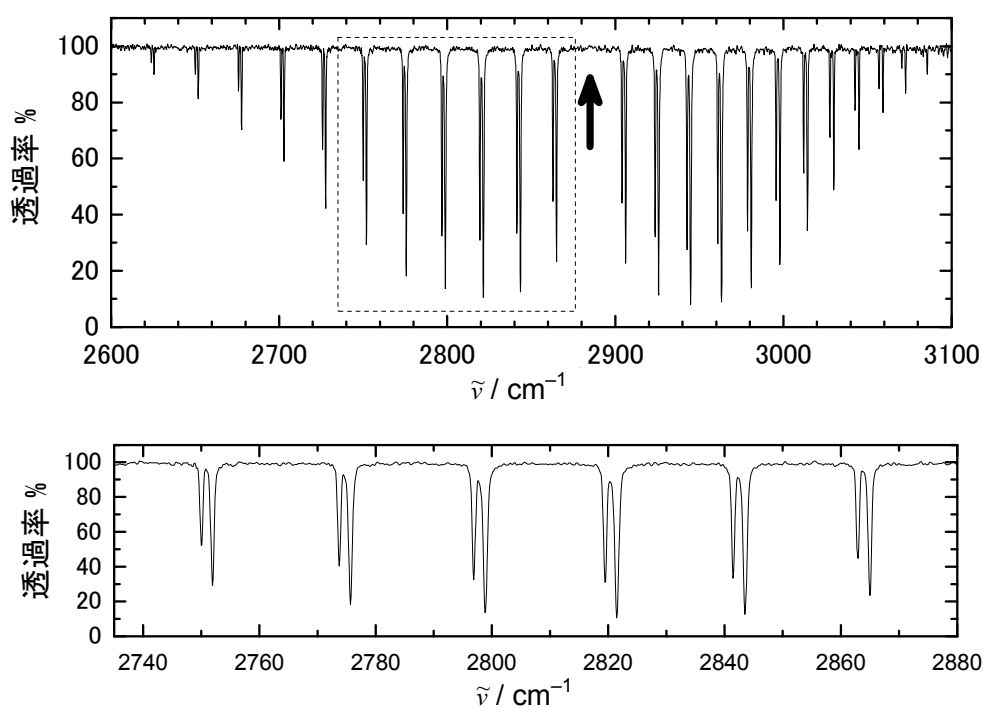


図 4 (上) HCl の振動回転スペクトル
(下) 上の図の枠囲み部分 (2740~2880 cm^{-1})

- ① H_2 の振動回転遷移と HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ② Cl_2 の振動回転遷移と HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ③ 異なる塩素の同位体 (^{35}Cl と ^{37}Cl) をもった HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ④ 異なる水素の同位体 (H と D) をもった HCl の振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため
- ⑤ HCl の電子遷移と振動回転遷移がわずかに異なる吸収波数で観測されるため

1

<<解答例>>

問ア Q47 ③、Q48 ④

問イ Q49 ①、Q50 ⑥、Q51 ①、Q52 ⑧（完答）

問ウ Q53 ⑤、Q54 ⑥、Q55 ④、Q56 ⑦、Q57 ③、Q58 ⑧

Q59 ①、Q60 ②、Q61 ①、Q62 ②、Q63 ③、Q64 ①、Q65 ②、Q66 ③、Q67 ④

Q68 ⑩、Q69 ④（完答）

Q70 ⑩、Q71 ⑨（完答）

Q72 ①、Q73 ⑥（完答）

問エ Q74 ②

問オ Q75 ③

問カ Q76 ①、Q77 ①、Q78 ①、Q79 ⑨

問キ Q80 ③

問ク Q81 ①

問ケ Q82 ④

問コ Q83 ③、Q84 ②、Q85 ⑨ または Q83 ③、Q84 ⑨、Q85 ②（完答）

問サ Q86 ③

<<解説>>

『光』の研究は紀元前 4 世紀ごろの古代ギリシアの数学者エウクレイデス (Euclid) にまでさかのぼれるほどの古い歴史があります。2015 年は『光と光技術の国際年 (国際光年)』です。光技術の発展は医療、エネルギー、情報通信、天文学などの科学技術から芸術、文化財保存、生活様式に至る幅広い分野の基盤となっており、多くの光科学技術の恩恵なしでは人類の発展はありえません。また人類の光に関する長い研究の中で、1015 年のイブン・アル・ハイサム (Ibn al-Haitham) による研究、1815 年のフレネル (A. J. Fresnel) の光の波動説、1865 年のマクスウェル (J. C. Maxwell) の光伝搬に関する電磁理論、1905 年のアインシュタイン (A. Einstein) の光電効果および 1915 年の一般相対性理論、1965 年のカオ (C. K. Kao) の光ファイバー通信に関する業績など、光科学に関する重要な研究や業績が『5』のつく年に発表されています。このような事実を踏まえ、2015 年が光科学の歴史における一連の重要な画期的な発見・発明を記念する年であると国際連合の 2013 年総会で宣言されたのです。光の研究の重要性は化学においても例外はなく、分子や原子の電磁波との相互作用を利用した幅広い研究が現在も行われ、不可欠な基本技術となっています。そこで国際光年に合わせて今年の化学グランプリでは、物質と電磁波との相互作用に関する問題にチャレンジしていただきました。

物質と電磁波との相互作用を理解するためには『量子力学』と呼ばれる、原子や電子、光子、素粒子などのきわめて微小な対象を扱う学問が必須となります。しかし量子力学は多くの高等数学を駆使する難解な物理学の分野であり、高校生 (大学生にも) には大変難しいので今回は詳細な理論に関しては触れずに物質と電磁波との相互作用に関する研究から得られた事実をもとに問題を作成しています。今回の問題で光と化学とのかかわりに興味をもった受験生がいたら大変うれしく思います。

問ア 電子レンジの開発は、第二次世界大戦中のアメリカで、レーダー (電磁波を対象物に向けて発射し、その反射波を測定することで対象物までの距離や方向を明らかにする装置) 設置の技術者であるスペンサー (P. L. Spencer) が、電磁波の発生装置の作動中に持っていたチョコレートバーが融けていることに気づいたことが始まりとされている。問題文を埋めると以下のとおりである。

『光と物質の相互作用の応用例として『電子レンジ』がよく知られている。電子レンジを使用すると、レンジ内では食材に電磁波の一種であるマイクロ波が照射され、食材に含まれる水がマイクロ波を吸収する。マイクロ波を吸収した水は、吸収した電磁波のエネルギーにより激しく運動することで熱エネルギーへと変換され、結果として食材を温めることになる。』

問イ 波長が 532 nm の光子 1 個のエネルギー e は問題文式(1)から求められる。計算に関しては各数値の単位に気を付けること。

$$e = \frac{6.63 \times 10^{-34} [\text{J s}] \times 3.00 \times 10^8 [\text{m s}^{-1}]}{532 \times 10^{-9} [\text{m}]} = 3.74 \times 10^{-19} [\text{J}]$$

ここでレーザーポインターの出力が 1.0 mW ($= 1.0 \text{ mJ s}^{-1}$) であり、10 分間連続で使用しているので 10 分間の光のエネルギー E は $0.60 [\text{J}]$ ($= 1.0 \times 10^{-3} \times 10 \times 60$) となる。光子の数はレーザーポインターが発した光のエネルギー E を光子 1 個のエネルギー e で割ることで得られる。

$$\frac{E}{e} = \frac{0.60}{3.74 \times 10^{-19}} = 1.6 \times 10^{18}$$

したがって答えは 1.6×10^{18} 個である。

問ウ 問題中の表を埋めるためには、文章中で示した原子内の電子の運動に関する特徴(B)と(C)を利用する。(B)から、 $l=1$ の場合は $m=-1, 0, 1$ 、つまり $-1 \leq m \leq 1$ であることがわかる。同様に $l=2$ の場合は $m=-2, -1, 0, 1, 2$ 、つまり $-2 \leq m \leq 2$ である。(C)から、 $n=2$ 、 $l=0$ の場合は、『2s』であることがわかる。その他についても同様の操作を行う。ある主量子数の原子軌道の総数は、磁気量子数の総数と一致する。例えば $n=2$ 、 $l=0$ の場合は $m=0$ の一種類、 $n=2$ 、 $l=1$ の場合は $m=-1, 0, 1$ の三種類なので、 $n=2$ のときの原子軌道の総数は合計 4 個となる。一般式で表すと、主量子数が n のときの原子軌道の総数は n^2 になる（証明はそれほど難しくないなのでぜひチャレンジしてください）。表をすべて埋め、収容可能な電子の最大数を付け加えると以下のとおりである。

n	l	m	原子軌道の 記号	原子軌道の 総数	収容可能な 電子の最大数
1	0	0	1s	1	2
2	0	0	2s	4	2
	1	$-1 \leq m \leq 1$	2p		6
3	0	0	3s	9	2
	1	$-1 \leq m \leq 1$	3p		6
	2	$-2 \leq m \leq 2$	3d		10
4	0	0	4s	16	2
	1	$-1 \leq m \leq 1$	4p		6
	2	$-2 \leq m \leq 2$	4d		10
	3	$-3 \leq m \leq 3$	4f		14

問エ

- ①元素(A)は水素、(B)はヘリウムであり、各原子はそれぞれ電子を 1 個と 2 個もっている。
電子はエネルギーの低い原子軌道から優先的に占有することから、水素もヘリウムも原子軌道は 1s 軌道であることがわかる。したがってこの文は正しい。
- ②元素(C)はマグネシウム (Mg) であることから、元素(C)の陽イオンは Mg^{2+} であり、ネオン (Ne) と同じ電子数となる。Ne は 10 個の電子をもっているので、電子は 1s、2s、2p 軌道を占有可能であり、また各原子軌道で占有可能な電子の最大数になる。したがって最外殻の電子は 2p 軌道であり、2s 軌道ではないため、この文は間違い。
- ③グループ(D)は遷移金属元素であり 10 種類存在する。d 軌道に入ることができる電子の最大数は 10 個であるから、この文は正しい。
- ④元素(E)はクリプトン (Kr) である。Kr は 36 個の電子をもっているため、電子は 1s、2s、2p、3s、3p、3d、4s、4p 軌道を占有可能であり、また各原子軌道で占有可能な電子の最大数になる。したがってこの文は正しい。
- ⑤グループ(F)はランタノイド系列の元素である。選択肢③と同様にランタノイド系列の元素の最外殻電子は 4f 軌道に電子が格納される。ただしランタン (La) の最外殻電子は例

外的に 4f 軌道ではなく 5d 軌道を占有する（これが "一部の例外を除いて" の意味である）。したがってこの文は正しい。

問オ 文章中の選択則に注意しながら判断すればよい。許容遷移は、B、C および D の合計 3 個である。

問カ

Q76 : ICP 原子発光法は先に述べた原子の輝線スペクトルを測定することと同じである。複数の元素が混合した試料であっても各元素の輝線の位置は異なるため、1 回の測定で同時に多種類の元素の検出が可能である。原子吸光法では一つの元素からの輝線を光源として使うので 1 回の測定では複数の元素を特定することはできない。

Q77 : 吸収法の場合は光の吸収量と試料濃度との間の理論式が存在する（Lambert-Beer 則）。しかし Lambert-Beer 則を原子吸光分析法に適用するためには、試料中を通過する光の距離を正確に計測する必要があり、原子吸光分析法では一般的に難しい。そのため実際には原子吸光法では濃度既知の試料に対する光の吸収強度の関係式を実験によって導く必要がある。発光法の場合は発光強度に対する試料濃度の関係性は吸収法における Lambert-Beer 則のような簡単な法則がないため、濃度既知の試料に対する実際の分析に使う条件での発光強度の関係式を実験的に導く必要がある。以上の理由からこの文は正しい。

Q78 : 文章中で述べたように、測定対象以外の光を光検出器に感受させないことが分析精度を向上させるうえで重要である。原子吸光分析法では光源（輝線）以外の光を遮断するために波長分離装置や光学フィルターなどを使用する。したがってこの文は正しい。

Q79 : 酸化物や炭化物などの難解離性物質は原子化の障害となる。一般に高温になるほど物質は原子に分解されやすく、言い換えると難解離性物質は高温条件で原子化するほど生成されにくい。ICP 原子発光法では原子吸光法よりずっと高温条件下で原子化を行うので、難解離性物質が生成されにくい。この文は記述が逆になっているので、正しくない。

問キ 問題中に挙げた各分子を、二原子分子と多原子分子について個別に考える。

まず、 H_2 と CO は二原子分子である。 H_2 は無極性分子であり、 CO は炭素と酸素で電気陰性度が異なるために極性分子である。

多原子分子については、まず CO_2 の場合、炭素と酸素で電気陰性度が異なるため $\text{C}=\text{O}$ 結合間では極性をもっている。 $\text{C}=\text{O}$ 結合は 2 個存在するが、分子が $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ という直線型の構造となっているため、二つの $\text{C}=\text{O}$ 結合の極性は互いに方向が逆で打ち消しあうため分子全体として極性をもたない（数学のベクトルで考えてほしい）。したがって CO_2 は無極性分子である。 CH_4 の場合、炭素と水素で電気陰性度は異なるが、4 個の水素を頂点として正四面体構造であり、 $\text{C}-\text{H}$ 結合の極性がすべて打ち消しあうため、 CH_4 は無極性分子である。なお、炭素と水素の電気陰性度の差は小さいので、飽和炭化水素の極性は CH_4 に限らず小さい。

H_2O は酸素と水素で電気陰性度が大きく異なるため $\text{O}-\text{H}$ 結合は強い極性をもっており、共有結合の電子対は酸素側に偏って存在している。 $\text{O}-\text{H}$ 結合は 2 個存在し、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ が V 字型の構造となっているため、互いが打ち消されず分子全体としても極性をもっている。したがって H_2O は極性分子である。同じ理由で NH_3 も窒素と水素で電気陰性度が異なり、窒素原子と水素原子が頂点とした三角錐の構造をしているため極性分子となる。

最終的に極性分子は CO 、 H_2O 、 NH_3 の 3 種類である。

問ク CO₂ と H₂O の各振動モードの遷移を判定するうえで、文章中の以下の 2 点に注意してほしい。

- (i) 振動遷移は振動運動の前後で分子の極性の大きさが変化しなければならない
- (ii) 極性をもつ二原子分子は振動遷移が観測される。

(ii)について詳しく考えてみる。二原子分子の振動モードは原子間の伸縮運動のみである。極性をもつ二原子分子は実際に振動遷移が観測されることと条件(i)から、原子間の伸縮運動の前後で分子の極性の大きさは変化することを示している。多原子分子に関しても同様に、伸縮振動により各原子間の結合の極性の大きさが変化すると考えられる。以上を踏まえて伸縮振動について検討する。

CO₂ の 2 種類の伸縮振動では C=O 結合間での伸縮振動により振動運動の前後で極性の大きさが変化する。ただし対称伸縮振動では極性の大きさは変化するが、振動運動後も O=C=O が直線の構造であり、二つの C=O 結合の長さは同じになっているため、それぞれの結合の極性は常に互いに打ち消しあう。したがって対称伸縮振動が起こっても分子は極性をもたないままである。一方、逆対称伸縮振動では、C=O 結合の一方で炭素原子と酸素原子が近づくと、もう一方の C=O 結合では原子間が離れるため、二つの C=O 結合の極性の大きさは等しくならぬ(極性をもつ二原子分子での振動遷移を思い出してほしい)。したがって O=C=O が直線の構造であっても極性を互いに打ち消しあうことができず、分子全体として極性をもつことになる。よって逆対称伸縮振動では振動の前後で極性の大きさが変化する。以上の検討から CO₂ では対称伸縮振動は振動遷移が観測されない。

H₂O の 2 種類の伸縮振動について、逆対称伸縮振動については、CO₂ の場合と同様であり、振動運動の前後で分子の極性の大きさは変化する。対称伸縮振動では、O-H 結合間が伸びるため、振動前より結合の極性は変化する。問キで述べたように、振動運動後も分子全体では極性をもっているが、極性の大きさは変化する。以上の検討により H₂O の 2 種類の伸縮振動によって分子の極性の大きさは変化する。

変角振動の場合は分子の構造を大きく変化させると理解しやすい。変角振動により直線分子は V 字型に、V 字型の分子は直線に変形すると考えればよい。CO₂ の場合は V 字型になると、問キで述べた H₂O が極性をもつ理由が適用できるため、極性が生じる。逆に H₂O が直線型になる場合は問キで述べた CO₂ が極性をもたない理由が適用できるため、極性がなくなる。いずれの場合も変角振動によって分子の極性の大きさが変化したことを示している。

以上の検討から、振動遷移が観測されない振動モードは CO₂ の対称伸縮振動のみであることがわかる。

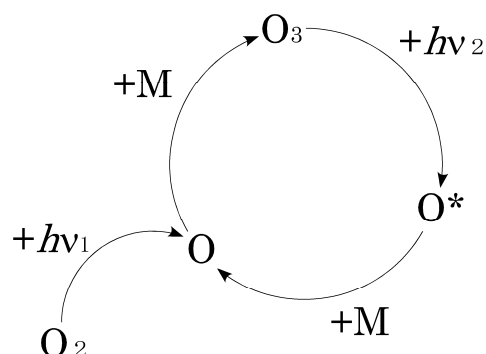
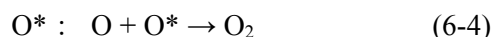
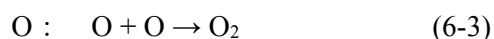
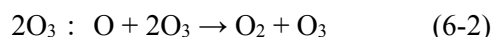
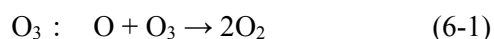
問ケ CO₂ 濃度が長期的に増加傾向にあるのは、『① 工業活動』による CO₂ 排出量の増加が主な原因である。この増加とは別におよそ 1 年周期で CO₂ 濃度が変動している。選択肢中で 1 年周期の変化と考えられるのは、『④ 植物の活動』だけである。CO₂ 濃度の周期的な変動の原因は、植物の活動が夏季に活発となり、CO₂ の吸収量が増加するのに対して、冬季では植物の活性が低下し、また落葉する植物もあるため CO₂ の吸収量が低下するためと考えられている。

問題で使用したマウナロア観測所の観測データはアメリカ海洋大気庁のホームページ (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>) に公開されている。問題文中にもあるように、マウナロア観測所以外の地域でも CO₂ 濃度の変動は、大きさは異なるものの同様の傾向が観

測されている。各緯度における CO_2 濃度の観測結果は各研究機関で公表されており、例えば気象庁のホームページ (http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/tour/tour_a2.html) にも掲載されているのでぜひ閲覧してみてください。

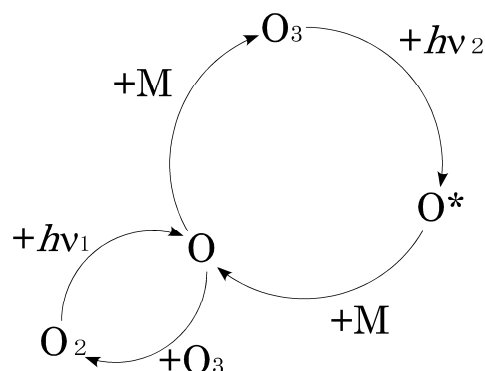
問コ 問題文の反応(2)～(5)の模式図を描くとわかりやすい。下図から酸素分子 O_2 の光解離を発端として、電子基底状態の酸素原子 O 、電子励起状態の酸素原子 O^* 、オゾン O_3 が生成と消失を繰り返している様子がわかる。2種類の酸素原子とオゾンは奇数の酸素原子をもっていることから、奇数個の酸素原子をもつ物質 (O , O^* , O_3) 間で生成と消失を繰り返しているとみなすこともできる。

この一連の反応を停止させるためには、奇数個の酸素原子をもつ物質同士が反応し、模式図中の円形に沿った反応経路から外れるようにすればよいことがわかる。(6)の反応式では O がすでに記載されているので、反応相手としては O_3 、 2O_3 、 O^* 、 O が考えられる。各反応式は以下のとおりとなる。



上記の反応式のうち反応 (6-2) は O_3 が残るため適切ではない。また反応 (6-4) では O^* がもつ余分なエネルギーを取り去る第三体が存在しないため、生成された O_2 は直ちに酸素原子へと解離してしまう。残りの二つの反応はいずれも O との衝突が必要であることから、濃度の高い物質との反応の方が衝突の起こる確率が高く、より効率的に反応系を停止させることができると考えられる。オゾン層内では O_3 が O や O^* と比較して圧倒的に濃度が高いことから、反応(6-1)が主な反応として考えられる。

(2)～(6) で示した一連のオゾンの生成と消失の反応系は『チャップマン (S. Chapman) 機構』と呼ばれており、成層圏オゾン層のオゾン濃度に対する高度分布を説明する反応機構として知られている。チャップマン機構の模式図は右図のとおりである。実際の成層圏では、水蒸気や窒素酸化物、ハロカーボン類、エアロゾルなどによりオゾン層の消失反応過程が追加されるため、反応系はより複雑になっている。



問サ 選択肢の①と②について、 H_2 や Cl_2 は無極性分子であり振動回転遷移は観測されないことから除外できる。⑤については HCl の電子遷移の波長である 227 nm を波数単位に変換すると、およそ 44000 cm^{-1} であり、振動回転遷移が観測される領域外であることがすぐに判明するため除外できる。

③と④について、力の定数 k と赤外吸収の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ の関係式(7)を用いて検討する。この検討では各元素の同位体の質量や中心波長の値について、厳密な数値を使用しなくても質量数や図4からおおよそその中心波数の値を読み取るなどの、概算値を用いただけでも判断することは可能である。

2原子分子ABについて、原子Bの同位体をbとした場合の二つの分子ABとAbについて考える。力の定数は同位体の影響を受けないことから、分子ABとAbの力の定数は同じである。それぞれの分子の振動回転遷移の中心波数を $\tilde{\nu}_0(\text{AB})$ と $\tilde{\nu}_0(\text{Ab})$ とおくと、式(7)より以下の関係式が得られる。

$$k = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \{2\pi c \tilde{\nu}_0(\text{AB})\}^2 = \frac{m_A m_b}{m_A + m_b} \{2\pi c \tilde{\nu}_0(\text{Ab})\}^2$$

整理すると以下の式が得られる。

$$\frac{\tilde{\nu}_0(\text{Ab})}{\tilde{\nu}_0(\text{AB})} = \sqrt{\left(\frac{m_A + m_b}{m_A + m_B}\right) \times \frac{m_B}{m_b}} \quad (\text{a})$$

この式の中では質量はすべて比の形で出てくるので、質量の単位は何を使っても問題ない。そこで、各同位体の相対質量の近似値として質量数を用いることにする。塩素と水素の各同位体の質量数を使って以下の二通りについて検証してみよう。

(i) 原子Aが塩素、原子Bが水素の場合（選択肢④に相当）

塩素には質量数35と37の同位体が存在する。 $m_A = 35$ の場合について、 $m_B = 1$ 、 $m_b = 2$ として考えてみよう。式(a)に代入すると、

$$\frac{\tilde{\nu}_0(\text{DCl})}{\tilde{\nu}_0(\text{HCl})} = \sqrt{\left(\frac{35+2}{35+1}\right) \times \frac{1}{2}} = 0.717$$

なお $m_A = 37$ 、 $m_B = 1$ 、 $m_b = 2$ とした場合には、中心波数の比は0.716となり、中心波数の比はほぼ同じであることがわかる（各自で計算して確認してみよう）。したがって、HClとDClは、 $\tilde{\nu}_0$ の値がかなり異なり、その程度はClの質量数の違いにはほとんど影響されない。

(ii) 原子Aが水素、原子Bが塩素の場合（選択肢③に相当）

水素はほとんどが質量数1なので、 $m_A = 1$ 、 $m_B = 35$ 、 $m_b = 37$ とすることができる。式(a)に代入すると、

$$\frac{\tilde{\nu}_0(\text{H}^{37}\text{Cl})}{\tilde{\nu}_0(\text{H}^{35}\text{Cl})} = \sqrt{\left(\frac{1+37}{1+35}\right) \times \frac{35}{37}} = 0.999$$

なお、 $m_A = 2$ 、 $m_B = 35$ 、 $m_b = 37$ とした場合も、中心波数の比は0.999となり、ほぼ一致する（こちらも各自で計算して確認してみよう）。したがって、 H^{35}Cl と H^{37}Cl では水素の質量数によらず $\tilde{\nu}_0$ の値は非常に近く、ごくわずかしきかわらない。

以上の計算により振動回転遷移の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ は同位体によって値が変化することがわかる。このような値の変化を『同位体効果』という。

以上の計算を実際のスペクトルに当てはめてみよう。 H^{35}Cl の振動回転遷移の中心波数 $\tilde{\nu}_0$ を図の太い矢印の位置（およそ 2885 cm^{-1} ）とすると、 D^{35}Cl の $\tilde{\nu}_0$ は 2068 cm^{-1} と概算される。つまり、 D^{35}Cl のスペクトルはこの図の横軸の範囲には入ってこないはずである。同様に、矢印の位置を D^{35}Cl の中心波数と考えると、 H^{35}Cl はこの図に入っていない。 H^{37}Cl と D^{37}Cl で

考えても同様である。一方、 H^{35}Cl と H^{37}Cl では $\tilde{\nu}_0$ のずれは 0.1% ほどなので、 2885 cm^{-1} に対しては $2\sim3\text{ cm}^{-1}$ 程度と見積もることができる。この差は図 4（下）の拡大図から読み取れる強弱のピーク間の差とほぼ一致している。以上の考察から塩素の同位体効果によって H^{35}Cl と H^{37}Cl の振動回転遷移がごくわずかにずれた波数で観測されるためと考えるのが適切である。

スペクトルの赤外線透過率は塩素の同位体の存在比に対応している。 ^{35}Cl と ^{37}Cl の存在比は 75.8%と 24.2%であり、スペクトルの赤外線吸収強度の比もこの比率に対応している。なお、ヒント(A)で述べた臭化水素 (HBr) のスペクトルは、Br の 2 種類の同位体、 ^{79}Br と ^{81}Br が、50.7%と 49.3%とほぼ 1:1 の存在比であることから H^{79}Br と H^{81}Br の振動回転遷移が同じ吸収強度で近接して観測されることによる。一方、フッ化水素 (HF) では、 ^{19}F がほぼ 100% で存在するため、このような同位体効果は観測されない。

光のエネルギーは式(1)より、光の周波数に比例し波長に反比例する。光のエネルギーの大きさを捉えやすくするために、赤外線から紫外線の領域で観測されるスペクトルでは、横軸を波長の逆数である波数で表すことがある。特に赤外線の領域ではスペクトルの横軸に波数（単位は cm^{-1} ）を使用することが長く習慣となっており、問サで示した HCl の振動回転スペクトルでは横軸の単位を波数とした。なお、マイクロ波の領域で測定されるスペクトルでは横軸にマイクロ波の周波数（単位は Hz ）で表し、また可視光より波長の短い領域では波長（単位は nm など）を横軸に取ることも多い。

物理化学 2. ギブズエネルギー (2013年出題)

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問セ）に答えなさい。

解答欄： Q57 ～ Q103

化学反応には自発的に進行するものや、加熱や冷却が必要な反応、また発熱反応や吸熱反応など様々な形態がある。さらに生成物から反応物へと戻らない反応もあれば、反応物から生成物への反応速度と、生成物から反応物への反応速度が釣り合った状態にある平衡反応もある。物質の三態（固体・液体・気体）間の変化についても、窒素や酸素のように標準状態では常に気体である物質もあれば、水のように液体から気体への蒸発速度と気体から液体への凝縮速度が釣り合った平衡状態になる物質もある。

化学反応の形態や物質の状態変化は、何が決めているのであろうか？化学反応や状態変化の形態を解明する上で、『熱力学』は重要である。この問題では熱力学の初歩から始めて、化学反応や状態変化の自発的進行を判断する指標として、『ギブズエネルギー』という概念を導出する。そして実際にギブズエネルギーを用いることで、化学反応や状態変化の起こりやすさや、それらに伴う熱の出入りなどを考えてみよう。

なお熱力学では、注目している化学反応や物質の状態変化の際に、物質に熱または仕事が供給される場合（吸熱または仕事を受ける場合）、仕事と熱の符号を正にする。逆に物質が熱または仕事を放出する場合（発熱または仕事をする場合）、符号は負にして議論する。

問ア 熱エネルギーは人類にとって重要なエネルギー源のひとつである。つぎの発電法(a)～(e)のうち熱エネルギーを利用しない発電法の組み合わせを以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。

Q57

(a) 火力発電 (b) 水力発電 (c) 原子力発電 (d) 地熱発電 (e) 太陽光発電

- ① a と b ② a と c ③ a と d ④ a と e ⑤ b と c
⑥ b と d ⑦ b と e ⑧ c と d ⑨ c と e ⑩ d と e

始めに気体の状態について考える。気体の状態は体積 V 、圧力 P 、絶対温度 T としたとき式(1)に示す状態方程式に従う。

$$PV = nRT \quad (1)$$

ここで n は気体の物質量、 R は気体定数である。絶対温度 T (単位: K) と日常使われるセルシウス温度 t (単位: °C) の間には式(2)のような関係がある。

$$T = 273.15 + t \quad (2)$$

問イ 平地で購入したスナック菓子の袋を開封することなく富士山頂に持っていくと、スナック菓子の袋の体積は平地の何倍に変化するか答えなさい。ただし平地での袋内の圧力は 1.013×10^5 Pa、温度は 25°C とし、富士山頂では袋内の圧力は平地の 0.60 倍、温度は 6.0°C に変化したとする。また袋は単純に膨張または収縮し、破裂や破損はしないものとする。

Q58 . Q59 倍

状態方程式(1)は気体の状態変化を知る上で重要な式であるが、実際の気体は必ずしも正確に式(1)に従うわけではない。このずれを表す尺度として圧縮率因子がある。1モルの気体における圧縮率因子は式(3)の Z で示される。

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3)$$

気体が式(1)に従う場合は、 $Z = 1$ が常に成り立つ。図1は 0°C における各種気体の圧縮率因子の圧力依存性と、各温度における窒素の圧縮率因子の圧力依存性を示すグラフである。実際の気体では $Z = 1$ から大きく外れており、必ずしも式(1)に従っていないことがわかる。これは分子の大きさ（分子固有の体積に相当）と、分子間に働く相互作用（分子間力に相当）と関係がある。式(1)に従う気体を理想気体と呼ぶ。

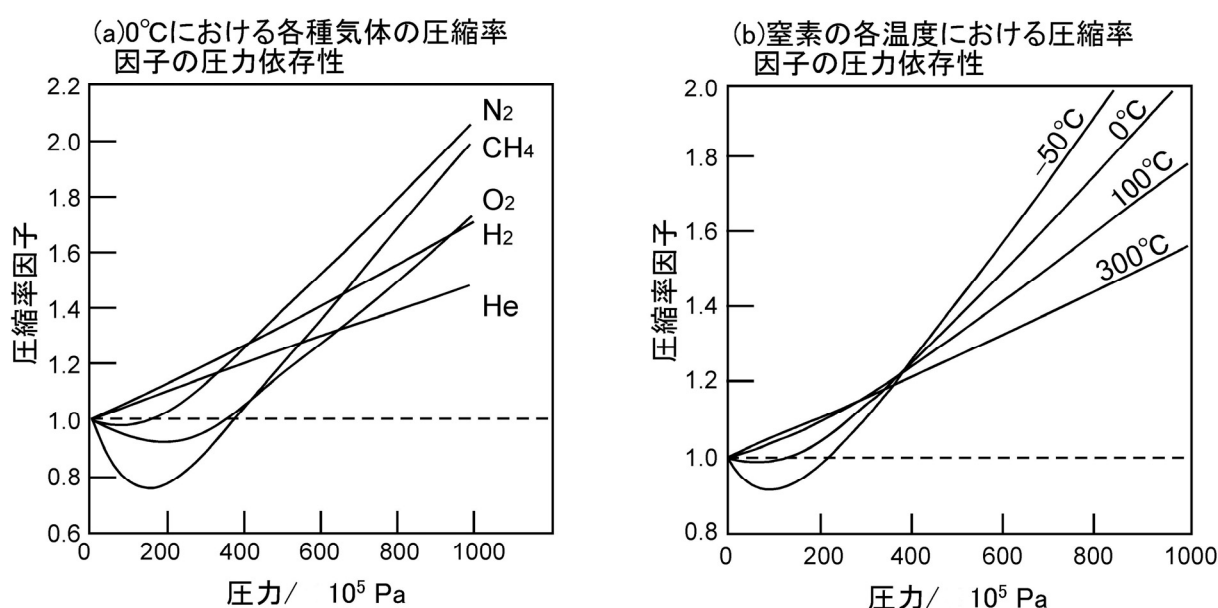


図1 圧縮率因子の圧力依存性

問ウ 図1を参考にして、以下の文章①～④の中から、下線部分が正しいものを一つ選びなさい。

Q60

- ① 圧力が十分高い状態では圧縮率因子は常に1より大きくなるが、これは分子の大きさの寄与が小さくなるためである。
- ② 圧縮率因子が1より小さくならないヘリウムや水素では、分子間力の寄与が他の分子よりも小さいと考えられる。
- ③ 圧力が $100 \times 10^5 \text{ Pa}$ 付近では低温ほど圧縮率因子は1より小さくなるが、これは低温では分子間力の寄与が小さくなるためである。
- ④ 分子間力の寄与が大きくなると分子がより凝縮した状態になることから、理想気体で予測される体積より大きくなり、圧縮率因子は1より小さくなる。

気体は、加熱または冷却することにより体積が大きく変化する特徴がある。この気体の膨張または収縮を利用して重い物体を動かすこともできる。つまり気体の膨張または収縮を介して、熱

エネルギーを仕事（力学的エネルギー）に変換することが可能である。では熱エネルギーと力学的エネルギーとの間にはどのような関係が成り立っているであろうか？

気体の熱エネルギーと力学的エネルギーの間には熱力学第一法則、二つのエネルギー間の変換に関しては熱力学第二法則が、それぞれ成り立っている。熱力学第一法則はエネルギー保存則とも呼ばれ、式(4)で表されるように、気体に供給または放出された仕事 W と熱 Q の和は、気体内部に蓄えられるエネルギー（これを内部エネルギーと呼び、 U で表す）に等しいことを述べている。

$$dU = dQ + dW = dQ - PdV \quad (4)$$

ここで記号「 d 」はその直後の変数の微小変化を意味する数学記号である。熱力学第二法則を表現する際には「状態の乱雑さ」の尺度として、式(5)で定義されるエントロピー S を新たに導入する。

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (5)$$

式(5)について、不等号は「不可逆過程」、等号は「可逆過程」の際に成り立つ。平衡反応や物質の平衡状態のように、相反する二つの変化が同時に起こりながらも釣り合っている場合が「可逆過程」であり、一般的な化学反応や単一の状態を有する物質のように、一方の変化が勝っているため相反するもう一方の変化が起こりにくい場合が「不可逆過程」である。式(4)の熱 Q について、定温かつ定圧の条件では特にエンタルピーと呼び、式(6)の H で表す。

$$dH = dQ = dU + PdV \quad (6)$$

式(4)～(6)は各変数を「理想的に極めてわずかに」変化させた場合に成り立つ式である。「実際に」気体の状態をある状態 1 から状態 2 に「大きく」変化させたとき、式(4)～(6)は式(4')～(6')のように書き換えられる。

$$\Delta U = q + w \quad (4')$$

$$\Delta S \geq s \quad (5')$$

$$\Delta H = q = \Delta U - w \quad (6')$$

ここで記号「 Δ 」は、ある変数が状態 1 から状態 2 に変化したときの変数の差を表す数学記号である（例えば状態 1 と状態 2 における内部エネルギーをそれぞれ U_1 、 U_2 とすると、 $\Delta U = U_2 - U_1$ ）。式(4')～(6')で示した各変数 q 、 w 、 s は物質の状態をどのように変化させたかによって式の表現が異なる。

問エ $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の定圧条件下で 100°C の水 9.0 g を、温度一定の条件ですべて蒸発させて水蒸気を得た。 100°C の水の状態を状態 1、水蒸気の状態を状態 2 とし、状態 1 を基準に考えたとき、水が吸収したエンタルピー変化量 ΔH 、水蒸気がした仕事量 w 、水蒸気の内部エネルギーの変化量 ΔU を求めなさい。ただし、**Q61**、**Q65**、**Q69** には以下の①～③の中から適切な符号を一つ選んで答えなさい。

- ① + ② - ③ ±

なお、水の蒸発エンタルピーは 40.6 kJ mol^{-1} とし、水蒸気は理想気体として扱ってよいものとする。また、一定の圧力 P_{ext} が加圧されている定温・定圧条件では、仕事 w は式(7)で求められる。

$$w = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) \quad (7)$$

$$\Delta H = \boxed{\text{Q61}} \boxed{\text{Q62}} \cdot \boxed{\text{Q63}} \times 10^{\boxed{\text{Q64}}} \text{ kJ}$$

$$w = \boxed{\text{Q65}} \boxed{\text{Q66}} \cdot \boxed{\text{Q67}} \times 10^{\boxed{\text{Q68}}} \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \boxed{\text{Q69}} \boxed{\text{Q70}} \cdot \boxed{\text{Q71}} \times 10^{\boxed{\text{Q72}}} \text{ kJ}$$

定温かつ定圧条件の下で熱力学第二法則の式(5)を第一法則の式(4)に代入すると式(8)が得られる。

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \quad (8)$$

式(8)の等号・不等号は可逆過程であるか不可逆過程であるかを示している。したがって式(8)は化学反応や物質の状態変化を判断する指標として利用することができる。この新しい指標を「ギブズエネルギー」と名付け、記号 G で表すことにする。ギブズエネルギーの定義式は式(9)、ギブズエネルギーの微小変化 dG は式(10)のようになる。またギブズエネルギーはエンタルピーを用いて表すことも可能である。式(9)、(10)にはエンタルピーを用いた定義式と微小変化も示した。

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (9)$$

$$dG = dU + PdV - TdS = dH - TdS \quad (10)$$

式(8)、(10)から、定温かつ定圧条件下で物質の変化が不可逆過程である場合、ギブズエネルギーの変化 dG は負になり、可逆過程である場合にはゼロになる。したがって定温かつ定圧条件下で物質の化学反応や状態変化が進行するかどうかは、状態変化前後のギブズエネルギーの差を計算することによりわかる。

同じ化学反応や状態変化であっても最適な圧力や温度があるはずである。そこでギブズエネルギーの温度と圧力の依存性を知る必要がある。式(9)に対して微分法を用いると微小変化 dG は式(11)で表される。

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (11)$$

可逆過程における式(8)を用いて式(11)を整理すると式(12)が得られる。

$$dG = P \times \boxed{\text{Q73}} + V \times \boxed{\text{Q74}} + S \times \boxed{\text{Q75}} + T \times \boxed{\text{Q76}} \quad (12)$$

問オ $\boxed{\text{Q73}} \sim \boxed{\text{Q76}}$ にあてはまる変数を以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① dU ② dV ③ dP ④ dT ⑤ dS ⑥ $-dV$ ⑦ $-dP$ ⑧ $-dT$ ⑨ $-dS$ ⑩ 0

これまでは、物質の自発的な状態変化を判断する指標としてギブズエネルギーが利用できることを示した。ここからは実際に物質の状態変化について議論する。なお、これまでの議論は気体を取り扱ってきたが、同様の議論は固体や液体など物質の状態によらず成立することに注意したい。

密閉された容器に単一の純物質が液体と気体で共存する状態を考える。定温かつ定圧条件下で放置すると、容器内では物質の蒸発速度と凝縮速度は釣り合った平衡状態となる。平衡状態では、気体のギブズエネルギーの微小変化 dG_g は液体のギブズエネルギーの微小変化 dG_l に等しい。

$$dG_g = dG_l \quad (13)$$

式(12)とエンタルピーおよびエントロピーを利用すると式(13)は式(14)のように変形できる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (14)$$

ここで $\Delta V = V_g - V_l$ であり、 V_g と V_l は単位物質質量当りの気体および液体の体積（それぞれ気体のモル体積、液体のモル体積と呼ぶ）である。 ΔH は単位物質質量当りの物質が液体から気体に変化した際のエンタルピー変化を表す。式(14)はクラペイロンの式と呼ばれ、その他の状態間の平衡状態でも成り立つ。

問力 氷に圧力を加えると、融点以下の温度であっても氷から水へと変化させることができる。氷と水の密度をそれぞれ 0.92 g cm^{-3} 、 1.0 g cm^{-3} とし、氷の融解エンタルピーを 6.0 kJ mol^{-1} としたとき、 0°C に保たれた氷を加圧することにより、融点を 1°C 変化させる ($dT = 1$ として考える) ために必要な圧力変化 dP を求めなさい。ただし、**Q77** は以下の①～③の中から適切な符号を一つ選びなさい。

① + ② - ③ ±

$$dP = \text{Q77} \text{ Q78} \cdot \text{Q79} \times 10^{\text{Q80}} \text{ Pa}$$

液体-気体間および固体-気体間の平衡の場合、モル体積の差 ΔV は近似的に気体のモル体積 V_g に等しくなる。気体が理想気体の状態方程式に従うと仮定するとクラペイロンの式(14)は式(15)のように表すことができる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_g} = \frac{P\Delta H}{RT^2} \quad (15)$$

式(15)はクラウジウス・クラペイロンの式と呼ばれる。さらにエンタルピーの温度依存性が無視できる場合は式(15')で表すことができる。

$$\log_{10} P = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + C \quad (15')$$

C は定数であり、物質によって異なる値である。記号「 \log_{10} 」は常用対数と呼ばれる数学記号であり、その性質および諸法則は問題3の末尾（24 ページ）に記してある。

問キ 標高の高い地域では水の沸騰温度は平地より低くなる。これは標高の高い地域では大気圧（圧力）が低いためである。富士山頂（大気圧は平地の 0.60 倍、気温は $6.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）における水の沸騰温度を求めなさい。ただし平地（大気圧は $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ 、気温は $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）における水の沸騰温度は $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水の蒸発エンタルピーは 40.6 kJ mol^{-1} であり、エンタルピーの温度依存性は無視できるものとする。

Q81 **Q82** $^{\circ}\text{C}$

任意の温度と圧力における物質の状態をグラフとして表したものを物質の状態図と呼ぶ。水と二酸化炭素の状態図を図 2 に示す。曲線で区切られた領域は物質の状態を表しており、ある温度と圧力の条件に置かれた物質がどのような状態であるかを判別できる。例えば図 2 (a) で圧力 P 、温度 T の条件にある水は、状態図では点 α に位置することから、固体（氷）の状態であることがわかる。また 1 気圧（ $= 1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ ）の点線が曲線 AT、CT と交わる点はそれぞれ 1 気圧における水の融点、沸点を表す。一方図 2 (b) では、1 気圧の点線は曲線 BT とのみ交わっており、交点における温度は二酸化炭素の昇華点（ $= -78.5^{\circ}\text{C}$ ）を示している。点 T では、固体、液体、気体の状態の物質が共存している。この点 T は三重点と呼ばれている。状態の変化が起こる境目を示す各曲線は式(14)と(15)で理解することができる。

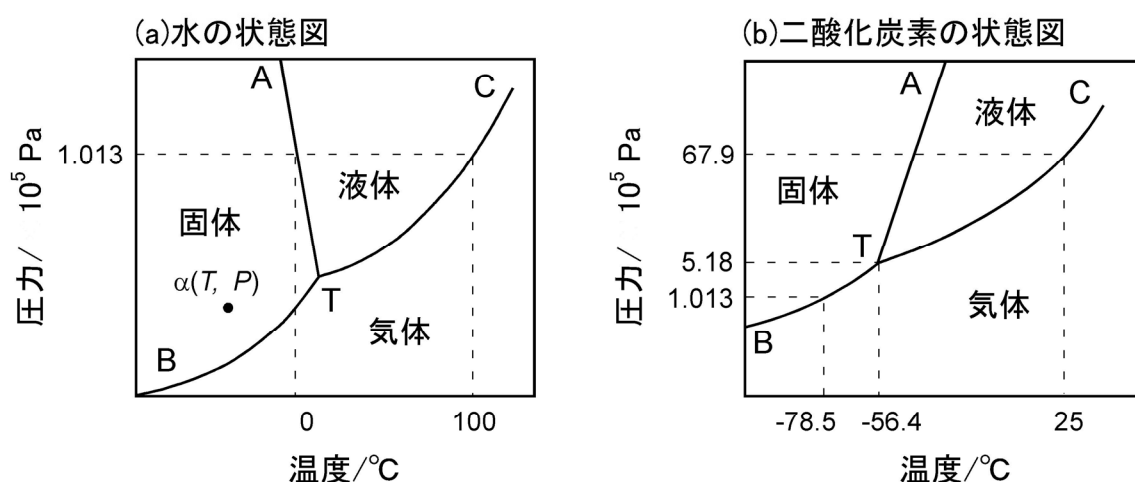


図 2 水と二酸化炭素の状態図

問ク 図 2 を参考にして、次の文章①～⑤の中から、誤っているものを一つ選びなさい。 **Q83**

- ① 曲線 AT はクラペイロンの式で表される曲線である。
- ② 二酸化炭素を加圧すると室温でも液体として得ることができる。
- ③ 曲線 AT について、水では温度が増加すると圧力は減少するのに対して二酸化炭素では圧力も増加する。これは氷が水に変化するとき、モル体積が減少するためである。
- ④ 加熱すると変質する食品や医薬品から水分を除去するためには、それらを低圧にするとよい。
- ⑤ どちらの状態図でも、曲線 AT は曲線 BT および CT よりも温度に対して圧力が急激に変化している。これは固体-気体および液体-気体に変化する際のモル体積変化が、固体-液体のモル体積変化より小さいためである。

物質の変化には状態変化のほかに化学変化がある。化学変化についてもギブズエネルギーから議論することが可能である。ここからは定温かつ定圧条件での気体の化学反応について議論する。式(16)で表されるような化学反応を考える。ここで小文字は係数であり、式の左側の物質 (A と B) を「反応物」、右側の物質 (C と D) を「生成物」とする。



式(16)における各物質のギブズエネルギーは、式(17)で表すことができる。

$$G_i = G_i^\circ + 2.303RT \log_{10} \frac{P_i}{P^\circ} \quad (i = A, B, C, D) \quad (17)$$

ここで P° は標準圧力であり、通常は $P^\circ = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ として考える。 G_i° は標準圧力における物質 i のギブズエネルギーであり、 P_i は物質 i の分圧である。化学反応前後のギブズエネルギーの変化 (これを反応ギブズエネルギーと呼び、記号は ΔG で表す) は、化学反応に関する物質のギブズエネルギーの総和として求めることができる。ここで式(17)のギブズエネルギーは「単位物質質量当りの」ギブズエネルギーであるため、計算の際には化学反応式の係数をかける必要がある。また係数の符号は、生成物に対しては正、反応物に対しては負の符号をつける。以上の規則に従うと、系の全ギブズエネルギーは以下の式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta G &= -aG_A - bG_B + cG_C + dG_D \\ &= (-aG_A^\circ - bG_B^\circ + cG_C^\circ + dG_D^\circ) + 2.303RT \log_{10} \left[\left(\frac{P^\circ}{P_A} \right)^a \times \left(\frac{P^\circ}{P_B} \right)^b \times \left(\frac{P_C}{P^\circ} \right)^c \times \left(\frac{P_D}{P^\circ} \right)^d \right] \\ &= \Delta G^\circ + 2.303RT \log_{10} K \quad (18) \end{aligned}$$

ここで ΔG° は標準圧力 P° における反応ギブズエネルギーである。反応物と生成物が全部で n 種類存在する化学反応の場合、式(18)の K は式(19)で表される。

$$K = \left(\frac{P_1}{P^\circ} \right)^{a_1} \times \left(\frac{P_2}{P^\circ} \right)^{a_2} \times \cdots \times \left(\frac{P_{n-1}}{P^\circ} \right)^{a_{n-1}} \times \left(\frac{P_n}{P^\circ} \right)^{a_n} \quad (19)$$

ここで a_i ($i = 1 \sim n$) は化学反応の係数であり、符号は先程の規則に従う。

化学反応 $\text{CO(g)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH(g)}$ について、各物質の分圧を $P_{\text{CO}} = 1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ で混合した後、反応温度を 500 K に設定して温度・圧力ともに一定にした。

問ケ この反応の反応ギブズエネルギー ΔG を求めなさい。ただし、**Q84** は以下の①～③の中から適切な符号を一つ選びなさい。なお、 $\Delta G^\circ = 21.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

① + ② - ③ ±

$$\Delta G = \text{Q84} \text{ Q85} \cdot \text{Q86} \times 10^{\text{Q87}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

問コ 問ケの反応が自発的に進行するかどうかに関する熱力学的な判定として正しいものを以下の①～③の中から一つ選びなさい。 **Q88**

- ① 自発的に進行する ② 自発的に進行しない ③ 自発的に進行するか判定できない

このように、定温かつ定圧条件における化学反応が自発的に進行するかは、反応ギブズエネルギーによって判断することができる。そして化学反応が、発熱または吸熱反応である理由もまた、ギブズエネルギーから理解できる。反応前後のエンタルピーおよびエントロピーの差を ΔH 、 ΔS としたとき、 ΔG との関係は式(9)より式(20)で表される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (20)$$

問サ 温度 T における化学反応が自発的に進行し、かつ吸熱反応である条件として、以下の①～⑥の中から適切なものを一つ選びなさい。 **Q89**

- ① $\Delta H > T\Delta S > 0$ ② $\Delta H > 0 > T\Delta S$ ③ $T\Delta S > \Delta H > 0$ ④ $T\Delta S > 0 > \Delta H$
 ⑤ $0 > \Delta H > T\Delta S$ ⑥ $0 > T\Delta S > \Delta H$

$\Delta G = 0$ のときには、反応前後でギブズエネルギーが変化していないことになる。これは式(16)の反応において、物質 C、D の生成反応と物質 A、B への逆反応の反応速度が釣り合った平衡状態にあることを意味している。式(18)で $\Delta G = 0$ において得られる以下の式(21)を満足する定数 K を平衡定数と呼ぶ。

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log_{10} K \quad (21)$$

平衡定数には温度依存性がある。これは式(20)と(21)を利用すると説明できる。 ΔH° を標準圧力における反応エンタルピー、 ΔS° を標準圧力における反応エントロピーとし、 ΔG° についても式(20)と同じ関係式が成り立つとすると、平衡定数の温度依存に関する式(22)が得られる。

$$2.303 \log_{10} K = -\frac{\boxed{\text{Q90}}}{\boxed{\text{Q91}}} + \frac{\boxed{\text{Q92}}}{\boxed{\text{Q93}}} \quad (22)$$

問シ **Q90** ～ **Q93** にあてはまる変数、定数を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

- ① ΔG° ② ΔH° ③ ΔS° ④ K ⑤ R ⑥ T ⑦ RT ⑧ $R \times T^{-1}$ ⑨ 1

平衡状態にある化学反応に対して、温度・圧力・物質の組成比などの条件を変更すると平衡は乱される。しかししばらく放置するとまた新たな条件の下で平衡状態になる。条件の変更に伴う新たな平衡状態への移動について、ルシャトリエ (H. Le Chatelier) によって以下に示された原理が提唱されている。

「平衡状態にある化学反応において、状態変数（温度、圧力（全圧）、反応に関与する物質の分圧や濃度）を変化させると、その変化を相殺する方向へ平衡は移動する」

ここではルシャトリエの原理が、これまでに見てきた熱力学の考え方と一致する例として、温度を変化させたときの反応式(16)の平衡移動について、式(22)を用いて議論する。平衡状態にある化学反応について、圧力を保持したまま温度を T_2 ($T_2 < T_1$) に変化させた場合を考える。ここで温度 T_1 のときの平衡定数を K_1 、 T_2 のときを K_2 とする。式(22)より、二つの温度における平衡定数の比は式(23)で表される。

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = - \frac{\boxed{\text{Q94}}}{\boxed{\text{Q95}}} \left(\frac{\boxed{\text{Q96}}}{\boxed{\text{Q97}}} - \frac{\boxed{\text{Q98}}}{\boxed{\text{Q99}}} \right) \quad (23)$$

問ス $\boxed{\text{Q94}}$ ～ $\boxed{\text{Q99}}$ にあてはまる変数、定数を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。なお同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① ΔG° ② ΔH° ③ ΔS° ④ K_1 ⑤ K_2 ⑥ R ⑦ T_1 ⑧ T_2 ⑨ 1

$T_2 < T_1$ の温度条件では、平衡定数の大小関係は $\boxed{\text{Q100}}$ の符号により決まる。 $\boxed{\text{Q100}}$ が負の場合、平衡定数の大小関係として $\boxed{\text{Q101}}$ が成り立つ。つまり温度を下げると平衡状態は $\boxed{\text{Q102}}$ 側に移動する。このとき、熱は $\boxed{\text{Q103}}$ される。すなわち、温度を下げるとその変化を相殺する方向へ平衡が移動することになり、ルシャトリエの原理と一致した結果となる。

問セ $\boxed{\text{Q100}}$ ～ $\boxed{\text{Q103}}$ にあてはまる語句を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。

- ① $K_2 > K_1$ ② $K_1 > K_2$ ③ ΔH° ④ ΔS° ⑤ ΔG°
 ⑥ 反応物 ⑦ 生成物 ⑧ 供給 ⑨ 放出

* 常用対数について *

a , b を正の実数、 x を実数とすると、常用対数に関する法則は以下の通りである。

$$\begin{aligned} & \bullet \log_{10} a^x = x \log_{10} a & \bullet \log_{10} 10^x = x \\ & \bullet \log_{10} a + \log_{10} b = \log_{10}(ab) & \bullet \log_{10} a - \log_{10} b = \log_{10}(a/b) \end{aligned}$$

常用対数値の一例を以下に示す。

$$\begin{aligned} & \bullet \log_{10} 1 = 0 & \bullet \log_{10} 2 = 0.301 & \bullet \log_{10} 3 = 0.477 & \bullet \log_{10} 7 = 0.845 & \bullet \log_{10} 10 = 1 \\ & \bullet \log_{10} 5 = \log_{10}(10/2) = 1 - 0.301 = 0.699 & \bullet \log_{10} 0.01 = \log_{10} 10^{-2} = -2 \end{aligned}$$

2

<<解答>>

問ア Q57 ⑦

問イ Q58 ①、Q59 ⑥

問ウ Q60 ②

問エ Q61 ①、Q62 ②、Q63 ⑦、Q64 ①
Q65 ②、Q66 ①、Q67 ⑥、Q68 ⑦
Q69 ①、Q70 ①、Q71 ⑨、Q72 ①

問オ Q73 ⑦、Q74 ③、Q75 ⑧、Q76 ⑦

問カ Q77 ②、Q78 ①、Q79 ④、Q80 ⑦

問キ Q81 ⑧、Q82 ⑥

問ク Q83 ⑤

問ケ Q84 ①、Q85 ②、Q86 ①、Q87 ⑦

問コ Q88 ②

問サ Q89 ③

問シ Q90 ②、Q91 ⑦、Q92 ③、Q93 ⑤

問ス Q94 ②、Q95 ⑥、Q96 ⑨、Q97 ⑦、Q98 ⑨、Q99 ⑧
(Q94 ⑨、Q95 ⑥、Q96 ②、Q97 ⑦、Q98 ②、Q99 ⑧ でも正解)

問セ Q100 ③、Q101 ①、Q102 ⑦、Q103 ⑨

<<解説>>

18世紀ごろに登場した蒸気機関はその後の世界の交通や産業を一変させる革命的な発明でした。蒸気機関は石炭を燃焼させて得られた熱をもとに水蒸気を発生させ、それを動力として機関車や織機を動かします。そのため、いかに効率よく熱エネルギーを利用するかは、使用する石炭の量を抑えるためにも重要でした。このような経緯から『熱力学』は当初始まったとされています。単に熱エネルギーの効率的な利用法の研究であった熱力学は、やがて物質の状態変化や化学変化の進行なども解釈できるような新しい概念を次々と生み出していきました。今回の問題で取り上げた『ギブズエネルギー』や、『エンタルピー』、『エントロピー』などもまた、熱力学から生み出された新しい概念です。ギブズエネルギーを考えることにより、「なぜ吸熱反応が自発的に進行するか?」、「氷は加圧するとなぜ融解するか?」といった問いかけに答えられるようになりました。また、『沸点上昇・凝固点降下』や『浸透圧』など、みなさんが授業で学習した現象も、熱力学によって理論的な解釈や定量化ができるようになりました。一方で今回取り上げた新しい概念、特にエンタルピーの本質を読み解くには熱力学だけでは不十分であり、『統計力学』の登場を待たなければなりません。

本来ならば今回取り上げた熱力学は、微分・積分法（特に多変数関数に使用する偏微分法）のような高等数学の知識と概念を利用するため、大学の1、2年生で学習する内容です。例えば問題文にあった数学記号「 d 」を使った式はまさに微分法の考え方であり、熱力学第一法則の式（式(4)–(6)に相当）は積分法の結果です。今回は高等数学の知識をなるべく控えて、『ギブズエネルギー』という指標の意味と有用性を理解するようにしました。ギブズエネルギーはその有用性のために、今回のような化学反応の自発的進行の判定だけでなく、例えば電池の起電力や酸・塩基反応、ATP（アデノシン三リン酸）によるエネルギー獲得など幅広い分野で利用される概念です。今回の問題を通して、『ギブズエネルギー』を理解してみましょう。

問ア 選択肢中の火力・原子力・地熱発電はそれぞれ石油（または石炭、天然ガスなど）燃焼・核分裂反応・地球内部の熱を利用して水蒸気を生成させ、タービンを回して発電させる形式である。この三者はともに熱エネルギーを利用する発電方式である。一方水力発電は力学的エネルギーから電気エネルギーへの変換であり、太陽光発電は光エネルギーから電気エネルギーへの変換である。太陽「熱」発電は太陽光を集光して得られる熱を利用した発電方法であるが、設問の太陽「光」発電とは異なる発電方法として認識されている。したがって **b** と **e** が熱エネルギーとは関係ない。

問イ 平地でのスナック菓子の袋の体積を V 、富士山頂での袋の体積を V' とする。袋は山頂に運ぶ間密閉していることから、袋内部の気体の物質量は平地でも富士山頂でも同じである。したがって内部の気体の物質量が変わらないことに着目しながら問題を解く。状態方程式(1)を利用すると、

$$\frac{1.013 \times 10^5 \times V}{(273.15 + 25)} = \frac{0.6 \times 1.013 \times 10^5 \times V'}{(273.15 + 6)}$$

$$\therefore \frac{V'}{V} = \frac{1.013 \times 10^5}{(273.15 + 25)} \times \frac{(273.15 + 6)}{0.6 \times 1.013 \times 10^5} = 1.6$$

富士山頂に限らず、高地にスナック菓子や風船などを持っていくと大きく膨らむのは高地での気体の圧力が小さいことが大きな理由である。逆に高地で袋詰めされたスナック菓子や風船を平地に持っていくと、萎んでしまうことも説明できる。

問ウ 圧縮率因子の式(3)から、理想気体の場合に予想される体積より実際の気体の体積が大きい場合、圧縮率因子は 1 より大きくなり、実際の気体の体積が小さい場合は 1 より小さくなることが判る。十分に高压の条件では分子同士が押し合い、気体の体積の大部分を気体の体積が占めることになる。このように分子の大きさの寄与が大きくなるため圧縮率因子が 1 より大きくなる。また、物質が低温になると気体から液体に凝縮することからわかるように、低温の方が分子間力の寄与は大きくなる。このとき分子の凝縮により理想気体から予想される体積より小さくなるため、圧縮率因子は 1 より小さくなる。以上の性質を踏まえて選択肢を確認すると、

①の下線部は間違いであり、正しくは「これは分子の大きさの寄与が大きくなるためである」である。

③の下線部は間違いであり、正しくは「これは低温では分子間力の寄与が大きくなるためである」である。

④の後半の文章「理想気体で予測される体積より大きくなり、・・・」が間違いであり、正しくは「理想気体で予測される体積より小さくなり、・・・」である。
したがって②が正解である。

問エ 水が吸収したエンタルピー変化量 ΔH

定温かつ定圧条件下で 100°C の水に熱を供給することで水蒸気を得ている。状態 1 は水、状態 2 は水蒸気とし、状態 1 を基準に考える。ここでは計算の便宜上、状態 1 におけるエンタルピー H_1 はゼロとして考える。状態 2 におけるエンタルピー H_2 は、9.0 g の水 (0.5 mol に相当) を蒸発させるために必要な熱である。与えられている水の蒸発エンタルピーは「単位物質あたり」であることを考慮すると、水が吸収したエンタルピー変化量 ΔH は

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 40.6 \times 0.5 - 0 = 20.3 = +2.0 \times 10^1 \text{ kJ}$$

水蒸気がした仕事 w

ここでも計算の便宜上、状態 1 における体積 V_1 をゼロとして考える。状態 2 における水蒸気の体積 V_2 について、水蒸気は理想気体として扱ってよいことから、定温かつ定圧条件における仕事の式を状態方程式を利用して式変形すると計算がより簡単になる。水蒸気がした仕事 w は

$$w = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -P_{\text{ext}}V_2 = -nRT = -0.5 \times 8.314 \times (273.15 + 100)$$

$$= -1551.2(\text{J}) = -1.6 \times 10^3(\text{J})$$

水蒸気の内部エネルギーの変化量 ΔU

熱力学第1法則の式(4')を利用して計算する。定温かつ定圧条件であるから熱力学第1法則の式(4')における熱 q はエンタルピー変化量 ΔH に等しい(式(6')に相当)。したがって水蒸気の内部エネルギーの変化量 ΔU は、水が供給したエンタルピー変化量 ΔH と水蒸気がした仕事 w を用いると、

$$\Delta U = q + w = 20.3 - 1.55 = 18.75 = +1.9 \times 10^1 \text{ (kJ)}$$

問オ 式(11)の dU に、可逆過程における式(8) ($dU = TdS - PdV$) を代入すると得られる。

$$\begin{aligned} dG &= (TdS - PdV) + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT \\ &= P \times 0 + V \times dP + S \times (-dT) + T \times 0 \end{aligned}$$

問カ クラペイロンの式を用いて計算する。今回の場合は固体-液体間の状態変化であり、氷の融解エンタルピーが与えられている。注意すべきことはモル体積変化 ΔV を計算する際に状態変化を「固体から液体への変化」とするか、「液体から固体への変化」とするかを判断することである。与えられている融解エンタルピー ΔH の値は正となっている。熱力学ではエンタルピー(定温かつ定圧条件における熱に相当)について、吸熱であれば正の値と定めている。固体から液体に変化するためには物質に熱を供給する必要があることから、状態変化は「固体から液体への変化」と捉えなければならない。したがって対応するモル体積変化 ΔV は固体から液体に変化する際のモル体積の変化に相当する。氷と水の密度および水の物質質量を用いると、モル体積変化を計算することが可能であり、その結果は、

$$\Delta V = V_l - V_s = 18 \times \left(\frac{1}{1.0} - \frac{1}{0.92} \right) = -1.565 (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = -1.565 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$$

クラペイロンの式を用いて計算すると、 $dT = 1$ より、

$$dP = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{6.0 \times 10^3}{273.15 \times (-1.565) \times 10^{-6}} = -1.4 \times 10^7 (\text{Pa})$$

問キ クラウジウス・クラペイロンの式(15')を利用する。まずそれぞれの条件(平地と富士山頂)におけるクラウジウス・クラペイロンの式は以下の通りである。ここで富士山頂における水の沸騰温度を T とする。

平地：

$$\log_{10}(1.013 \times 10^5) = -\frac{40.6 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times (273.15 + 100)} + C = -5.6825 + C \quad (\text{A})$$

富士山頂：

$$\log_{10}(0.6 \times 1.013 \times 10^5) = -\frac{40.6 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times (273.15 + T)} + C = -\frac{2.1204 \times 10^3}{273.15 + T} + C \quad (\text{B})$$

式(A)から式(B)を引くと定数 C を消去することができる。左辺については常用対数に関する法則を利用する。

$$\begin{aligned}\log_{10}(1.013 \times 10^5) - \log_{10}(0.6 \times 1.013 \times 10^5) &= \log_{10}\left(\frac{1.013 \times 10^5}{0.6 \times 1.013 \times 10^5}\right) \\ &= \log_{10}\left(\frac{1}{0.6}\right) = -5.6825 + \frac{2.1204 \times 10^3}{273.15 + T}\end{aligned}$$

ここで常用対数の値は、常用対数に関する法則を利用すると、

$$\log_{10}\left(\frac{1}{0.6}\right) = \log_{10}\left(\frac{10}{2 \times 3}\right) = \log_{10} 10 - (\log_{10} 2 + \log_{10} 3) = 1 - (0.301 + 0.477) = 0.222$$

したがって、

$$273.15 + T = \frac{2.1204 \times 10^3}{0.222 + 5.6825} = 359.12 \quad \therefore T = 359.12 - 273.15 = 86 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

今回の問題では水の蒸発エンタルピーの温度依存性を考慮していないが、実際には蒸発エンタルピーには温度依存性がみられる。またクラウジウス・クラペイロンの式は理想気体の状態方程式を利用していることから、今回の計算で求めた沸騰温度は実際に測定された温度と数 $^{\circ}\text{C}$ 程度の差が生じることに注意する必要がある。

問ク ⑤の後半の文章「・・・固体-気体および液体-気体に変化する際のモル体積変化が、固体-液体のモル体積変化より小さいためである」が間違い。正しくは「・・・固体-気体および液体-気体に変化する際のモル体積変化が、固体-液体のモル体積変化より大きいためである」。クラウジウス・クラペイロンの式の導出は気体のモル体積が他の状態のモル体積と比べて十分大きい値を有することから成り立つ。

④で述べているように、水は低圧にすると加熱することなく気体にすることができる。この性質を利用して、加熱すると変質する食品や医薬品の乾燥や保存法として実際に利用されている。この技術は真空凍結乾燥法（フリーズドライ）と呼ばれている。

問ケ 問題文の条件から反応ギブスエネルギー ΔG を求める。標準圧力は $P^{\circ} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ として扱う。反応ギブズエネルギーを計算すると、

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^{\circ} + 2.303RT \log_{10}\left(\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P^{\circ}}\right) \times \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^{\circ}}\right)^{-1} \times \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^{\circ}}\right)^{-2}\right) \\ &= 21.21 + 2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 500 \times \log_{10}\left(\frac{(1.0 \times 10^4) \times (1.0 \times 10^5)^2}{(1.0 \times 10^6) \times (1.0 \times 10^5)^2}\right) \\ &= 21.21 - 19.15 = +2.1 (\text{kJ/mol})\end{aligned}$$

この解説では計算を簡単にするためにあえて気体定数の単位を変更していることに注意する必要がある。気体定数の単位は $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるが、ここでは $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で計算を行う。この変更に伴い、気体定数の値は $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として扱っている。

問コ 定温かつ定圧条件下で物質の化学反応または状態変化が不可逆的に生じた場合は、ギブズエネルギーの変化 dG は負になり、可逆的な変化が生じた場合はゼロになることをすでに説明している。この事実は化学反応によりギブズエネルギーが大きく変化した場合でも同様に成り立つ。つまり定温かつ定圧条件下で物質の化学反応が自発的に生じた場合（不可逆過程の場合）は、反応ギブズエネルギーの変化 ΔG は負になり、平衡反応が生じた場合（可逆過程の場合）はゼロになる。問ケで計算したとおり、問題文の反応条件では ΔG が正の値となるので、反応は自発的に進行しない。

問サ 問題文の条件を満たすためには次の二つの条件が必要である。

(1) 吸熱反応である： $\Delta H > 0$

(2) 反応が自発的に起こる： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

条件(2)より $\Delta H < T\Delta S$ が得られる。二つの条件をまとめると、

$$0 < \Delta H < T\Delta S \quad (C)$$

発熱反応の場合は条件(1)が、 $\Delta H < 0$ となる。発熱反応が自発的に進行する条件は、

$$\Delta H < 0 < T\Delta S \quad (D)$$

$$\Delta H < T\Delta S < 0 \quad (E)$$

化学反応では、熱を放出する反応（発熱反応）の方が、余分なエネルギーを放出することにより安定な物質へと変化するため、より自発的に進行すると考えがちである。しかし一方で周囲から熱を奪いながら自発的に進行する化学反応（吸熱反応）も存在する。実際には化学反応が自発的に進行するかはエネルギー（ここではエンタルピー）の収支で決定するのではなく、化学反応によるギブズエネルギーの収支で決定する。その際には条件(C)を満足すれば吸熱反応であり、条件(D)と(E)を満足すれば発熱反応である。

問シ 標準反応ギブズエネルギー ΔG° と標準反応エンタルピー ΔH° 、標準反応エントロピー ΔS° との関係式は式(20)と同様に以下の式で表される。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

この式の ΔG° を式(21)に代入すると、

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log_{10} K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\therefore 2.303 \log_{10} K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

この式はファンツホッフの式と呼ばれている。ファンツホッフの式から、平衡定数は温度に依存し、標準反応エンタルピーと標準反応エントロピーの値によって平衡定数の値が決定されることを示している。またファンツホッフの式を利用すると、平衡定数の温度依存性を測定することでこれら二つの変数を決定することも可能である。

問ス 問シで求めたファントホッフの式と常用対数の法則を利用すると、二つの温度条件における平衡定数の比は以下の式で表される。

$$2.303(\log_{10} K_1 - \log_{10} K_2) = 2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

すなわち、

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

*以下の式でも正解である。

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \right)$$

式(23)は、平衡定数の温度による変化の大きさは標準反応エンタルピーに依存し、標準反応エントロピーには依存しないことを示している。

式(23)より温度条件が $T_2 < T_1$ であるから、右辺のカッコ内の値は常に負である。常用対数の法則を用いると、 $K_2 > K_1$ のとき左辺は負、 $K_1 > K_2$ のとき正の値となる。したがって標準反応エンタルピー ΔH° の符号から二つの平衡定数の大小関係を判断することができる。

問セ ΔH° が負の場合、平衡定数の大小関係は $K_2 > K_1$ が成り立つ。つまり温度を下げると平衡状態は生成物側に移動する。ルシャトリエの原理によれば、温度が低下しないように平衡状態が移動するはずである。 ΔH° が負であることから、生成物側への反応は発熱反応であり、熱は外へと放出される。この熱を利用して温度の低下を相殺しようと働く。したがってルシャトリエの原理と一致する。

では ΔH° が正の場合はどうであろうか？ この場合平衡定数は $K_1 > K_2$ となり、平衡状態は反応物側に移動する。 ΔH° が正であることから、生成物側へ進行する反応は吸熱反応である。したがって、反応物側へ進行する反応は発熱反応であることから、 ΔH° が負の場合と同様の状況となる。したがって、標準生成エンタルピーの符号にかかわらず、ルシャトリエの原理と一致することがわかる。なお $T_1 < T_2$ であっても、同様にルシャトリエの原理と一致する。

物理化学 3. 前期量子論 (2012年出題)

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ソ）に答えなさい。

解答欄： Q24 ～ Q71

量子力学の発展は、20 世紀における最も大きな科学分野の成果の一つであり、それは化学の分野にも大きな影響をもたらした。本問では、前期量子論を取上げて、それを基礎に原子や分子の性質がどのように理解されるかを考えることとする。

量子力学の第一歩として、プランク (M. Planck) による量子仮説と、アインシュタイン (A. Einstein) による光量子説が重要である。プランクは、『高温物質の発光現象』について検討し、光のエネルギーが光の振動数 ν に比例すると考えて、物質の温度と放出される光の特性（スペクトル）を説明した。プランクの考えは、「光のエネルギーは、連続ではなく光の振動数と関係してとびとびの値をもつ」ということに基づいている。エネルギーがとびとびの値をとることを「量子化」と呼ぶ。アインシュタインは、プランクの考えをもとに「光が粒子としての性質をもつ」と考えることで、光電効果と呼ばれる現象を矛盾なく説明できることを見出した。それ以降、光は、古くから知られていた波としての性質（波動性）とエネルギーをもった粒子（粒子性）としての性質を兼ね備えた「量子」として広く認知されるようになった。(1) 式はアインシュタインの提唱した光量子説を表す式である。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E は光の粒子 1 個のエネルギー、また h ($= 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$) はプランクが求めた定数である。 c ($= 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$) は光速、 λ は光の波長である。

問ア 下線部aは、黒体放射と呼ばれる現象である。黒体放射の例として誤っているものを以下の

①～④の中から一つ選びなさい。 Q24

- ① 鉄の棒を高温に加熱した時に放たれる光
- ② 月の光
- ③ 太陽光
- ④ 白熱電球の光

問イ 波長 300 nm の光の粒子 1 個のエネルギーを求めなさい。

Q25 . Q26 Q27 $\times 10^{-}$ Q28 Q29 [J]

水素原子のエネルギーは連続的な値をもつのではなくとびとびの値をもつ。これは、電子が「量子」であることと関係している。ここからは、水素原子について考える。ボーア (N. Bohr) は、水素原子の特性を説明するために、原子の中心に正電荷 (+ e) をもつ小さな核がありその周りを負電荷 ($-e$) の電子が回転運動しているとする古典モデル (図 1) に、ボーアの量子化条件を取り入れて、新しい原子モデルを提案した。このモデルでは、質量 m_e の電子が原子核から距離 r を保って速度 v で円運動をしているので、遠心力 ($m_e \frac{v^2}{r}$) とクーロン引力 ($k_0 \frac{e^2}{r^2}$) が釣り合い次の関係式が成立する。

$$m_e \frac{v^2}{r} = k_0 \frac{e^2}{r^2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 k_0 ($= 8.99 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$) はクーロンの法則の定数である。また、ボーアが導入した量子化条件は、次の関係式で表される。

$$m_e r v = \frac{nh}{2\pi} \quad \dots\dots\dots (3)$$

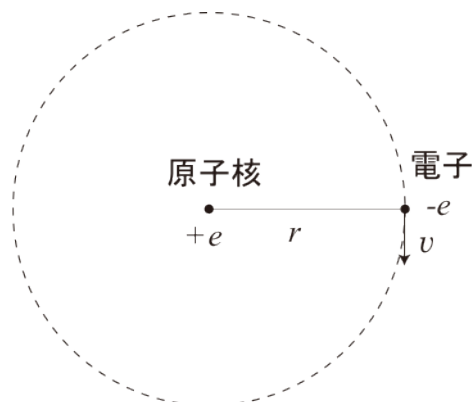


図1 水素原子の古典モデル

原子の全エネルギー E_n は、運動エネルギー $\frac{1}{2}m_e v^2$ と位置エネルギー $-k_0 \frac{e^2}{r}$ の和である。(2)式を用いると、全エネルギー E_n と距離 r との間に、次の関係式が成り立つ。

$$E_n = \frac{1}{2}m_e v^2 - k_0 \frac{e^2}{r} = \frac{1}{2}k_0 \frac{e^2}{r} - k_0 \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2}k_0 \frac{e^2}{r} \quad \dots\dots\dots (4)$$

問ウ 距離 r は原子半径に等しい。原子半径 r として正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q30

① $r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_0 m_e e^2}$ ② $r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 k_0 m_e^2 e^2}$ ③ $r = \frac{4\pi^2 k_0 e^2}{n^2 h^2 m_e}$ ④ $r = \frac{4\pi^2 k_0 m_e e^2}{n^2 h^2}$

問エ $n=1$ のときの原子半径 r を計算しなさい。ただし、 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ とする。

Q31 . Q32 $\times 10^{-}$ Q33 Q34 [m]

(4)式に**問ウ**の解を代入すると原子のエネルギーが n に依存すること、つまりその値が**とびとび**であることが分かる。したがって、 n は原子のエネルギーの違いを表す良い指標となる。 E_n を軌道エネルギー、そのエネルギーの値をエネルギー準位と呼ぶ。またその状態を、エネルギー状態、電子状態などと呼ぶ。

問オ 軌道エネルギーとして正しいものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q35

① $E_n = -\frac{n^2 h^2 m_e}{8\pi^2}$ ② $E_n = -\frac{n^2 h^2}{8\pi^2 m_e}$ ③ $E_n = -\frac{2\pi^2 k_0^2 m_e e^4}{n^2 h^2}$ ④ $E_n = -\frac{2\pi^2 k_0^2 m_e^2 e^4}{n^2 h^2}$

水素原子をガラス管に封入し放電させると発光が観察される。発光をスペクトル分析すると、いくつかの輝線が観測される(図2)。放電により、水素原子は高エネルギー状態になる。原子は、高エネルギー状態(E_2)から低エネルギー状態(E_1)に変化(遷移)するときに、光を放出する(図3)。放出される光のエネルギー($h\nu$)は、二つのエネルギー状態間のエネルギー差($E_2 - E_1$)

に等しい。つまり、放電で観測される発光スペクトルは、水素原子のエネルギー構造を反映する。

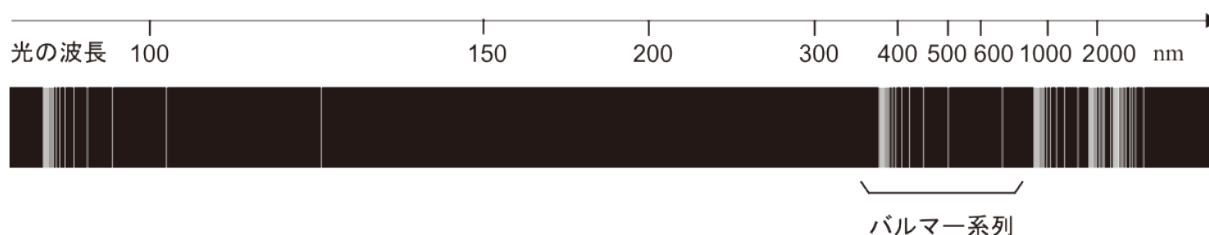


図2 水素原子の発光スペクトル

リュードベリ (J. Rydberg) は、経験的に水素原子の発光波長が (5) 式で説明できることを見いだした。

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 n_1 、 n_2 は正の整数、 λ は光の波長を表す。 R はリュードベリ定数である。

問カ $n_1 = 1$ 、 $n_2 = 2$ のとき、発光波長は 121.6 nm である。

リュードベリ定数 R を計算しなさい。

[Q36] . [Q37] [Q38] [Q39] $\times 10$ [Q40] [m⁻¹]

問キ $n_1 = 2$ 、 $n_2 = 3$ 、4、5 ... の系列をバルマー系列と呼ぶ。バルマー系列が収束する波長を求めなさい。

[Q41] [Q42] [Q43] [nm]

問ク 問キのエネルギーを電子ボルト単位 (eV) で求めなさい。ただし、1 原子あたりのエネルギー 1 eV (= 1.60×10^{-19} J) は、1 mol あたりのエネルギー 96.5 kJ に相当する。

[Q44] . [Q45] [Q46] [eV]

ボーアモデルは、水素原子の発光スペクトルを非常に良く説明することができる。つまり、リュードベリ定数はボーアモデルを用いて求めることができる。

問ケ リュードベリ定数 R を正しく表すように適当な選択肢を以下の①～⑨の中から一つずつ選びなさい。ただし、[Q47] には定数を、[Q48] から [Q54] には乗数を入れるものとする。

$$R = \text{[Q47]}^{\text{[Q48]}} \pi^{\text{[Q49]}} k_0^{\text{[Q50]}} m_e^{\text{[Q51]}} e^{\text{[Q52]}} c^{\text{[Q53]}} h^{\text{[Q54]}}$$

- ① -3 ② -2 ③ -1 ④ 0 ⑤ 1 ⑥ 2 ⑦ 3 ⑧ 4 ⑨ 8

問コ イオン化エネルギーは、 $n = 1$ の状態にある電子を無限遠に取り去るのに必要なエネルギー

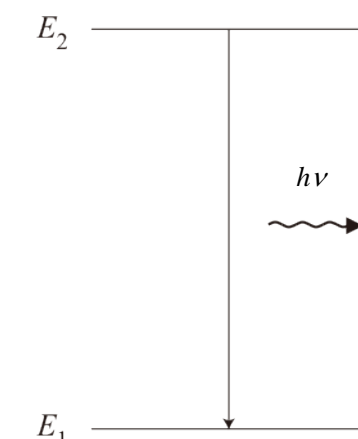


図3 高エネルギー状態 E_2 から低エネルギー状態 E_1 に遷移するとき光 ($h\nu$) が放出される

に等しい。水素原子のイオン化エネルギーを eV 単位で求めなさい。

$$\boxed{\text{Q55}} \quad \boxed{\text{Q56}} \cdot \boxed{\text{Q57}} \quad [\text{eV}]$$

一部の希ガスを除いてほとんどの元素は、原子同士が結合することにより窒素や酸素のような二原子分子からたんぱく質や糖類などのより複雑で巨大な分子を形成する。二つの水素原子が互いに近づくと水素分子が生成する。このとき、水素分子は水素原子と比べてエネルギー的に安定である。原子から分子を形成する際に生じる安定化のエネルギーは、分子の結合エネルギーに相当する。分子の結合エネルギーを計算する方法の一つに熱化学方程式がある。熱化学方程式では化学反応あるいは物質の三態の状態変化の際に生じる熱量について、発熱反応を正、吸熱反応を負の値と定義している。例えば、水素と酸素との化学反応式 ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) では、熱化学方程式は以下のように表される。



熱化学方程式を用いると、直接観測することが困難な化学反応であっても発熱反応か吸熱反応かを判定することができる。水素分子から水素原子を生成する反応を熱化学方程式で書き表すと以下ようになる。



問サ (7) 式の $\boxed{\text{Q58}}$ に適当な選択肢を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① + ② - ③ × ④ ÷ ⑤ ±

同様の方法で、二原子分子の結合エネルギーが決定できる。塩素分子の結合エネルギーは、242 kJ mol⁻¹ である。水素分子と塩素分子が反応すると HCl が生成する。このとき発生する生成熱は HCl 1 mol あたり 92.0 kJ である。H—Cl の結合エネルギーは水素分子、塩素分子の結合エネルギー、また HCl の反応熱を用いて、エネルギー保存則（ヘスの法則）から計算できる。

問シ HCl の結合エネルギーを kJ mol⁻¹ 単位で表しなさい。

$$\boxed{\text{Q59}} \quad \boxed{\text{Q60}} \quad \boxed{\text{Q61}} \quad [\text{kJ mol}^{-1}]$$

問シで求めた HCl の結合エネルギーは、水素分子と塩素分子の各結合エネルギーを平均化した値よりも大きな値となる。これは、分子の内部では電荷の偏り（分極）があり、それにより付加的な結合エネルギーの安定化が起こるからである。ポーリング（L. Pauling）は、分子の結合エネルギーを利用して、分子内の電荷の偏りを相対値として評価する方法を考案した。これは、ポーリングの電気陰性度として知られているもので、(8) 式を用いて求めることができる。

$$|x_A - x_B| = \left[D_{AB} - \frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 x_A 、 x_B はそれぞれ原子 A、B の電気陰性度を示す。また、 D_{AB} 、 D_{AA} 、 D_{BB} は、それぞれ分子 AB、AA、BB の結合エネルギー（単位 eV）を表す。

問ス Cl 原子の電気陰性度を求めなさい。ただし $x_H = 2.2$ とする。

□Q62 □Q63

水素原子と同じように、分子や固体にもエネルギー準位が存在し、高エネルギー状態から低エネルギー状態に遷移するときに発光が観測される。発光ダイオード (LED)、有機電界発光 (EL) ディスプレイ、ホテルの光はこのような電子状態の変化による発光である。この二つのエネルギー状態間のエネルギー差（エネルギーギャップ）は分子や固体ごとに異なる固有の値となる。

問セ LED は赤、黄、青のように決まった色で発光する。これら三色の LED を構成する材料のエネルギーギャップの大きさはどのような順になるか、適当な選択肢を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 □Q64

① 赤>黄>青 ② 赤>青>黄 ③ 黄>赤>青 ④ 黄>青>赤 ⑤ 青>赤>黄 ⑥ 青>黄>赤

発光過程とは逆に、物質は光を吸収することにより低エネルギー状態から高エネルギー状態に遷移する。太陽電池では、光の吸収により電子をエネルギーの低い軌道から高い軌道に遷移させ、励起させた電子のエネルギーを電流として取り出す。光エネルギーから電流（電気エネルギー）への変換を効率よく行なうことができる太陽電池の開発が進められており、すでに製品化されているものもある。しかし、現在の太陽電池はエネルギーの変換効率がまだ充分とは言えず、より高効率の太陽電池の開発が期待されている。

太陽光には、可視光線を主体に様々な波長の光が含まれている。単一の光吸収材料から成る太陽電池では、その材料のエネルギーギャップに相当する波長よりも高エネルギー側の光（波長幅で数百 nm 程度）を利用することができる。より広い波長範囲の光を利用することができれば、太陽電池の効率を上げることができる。さまざまなエネルギーギャップを持つ複数の光吸収材料を組み合わせることで、太陽光の吸収波長範囲を広くすることができる。最近、このアイデアに基づいて三つの材料を組み合わせる太陽電池を作り 40%を超える変換効率が達成された。この電池では、光が入射し電池の中を進行する順に、材料 A（エネルギーギャップ 1.88 eV）、材料 B（エネルギーギャップ 1.42 eV）、材料 C（エネルギーギャップ 0.88 eV）と並べて、太陽光を効率よく活用できるように工夫した。材料 A、B、C が光を吸収する波長の幅（帯域）は、それぞれ 250 nm、220 nm、550 nm である。

問ソ この太陽電池全体が吸収できる光の波長のおおよその範囲（□Q65 □Q66 □Q67 nm から □Q68 □Q69 □Q70 □Q71 nm）を求めなさい。ただし、□Q65 □Q66 □Q67 nm < □Q68 □Q69 □Q70 □Q71 nm とする。

2

<<解答例>>

問ア Q24 ②

問イ Q25 ⑥、Q26 ⑥、Q27 ③、Q28 ①、Q29 ⑨

問ウ Q30 ①

問エ Q31 ⑤、Q32 ③、Q33 ①、Q34 ①

問オ Q35 ③

問カ Q36 ①、Q37 ⑦、Q38 ⑨、Q39 ⑥、Q40 ⑦

問キ Q41 ③、Q42 ⑥、Q43 ⑤

問ク Q44 ③、Q45 ④、Q46 ①または⑦

問ケ Q47 ⑥、Q48 ⑤、Q49 ⑥、Q50 ⑥、Q51 ⑤、Q52 ⑧、Q53 ③、Q54 ①

問コ Q55 ①、Q56 ③、Q57 ⑥

問サ Q58 ②

問シ Q59 ④、Q60 ③、Q61 ①

問ス Q62 ③、Q63 ②

問セ Q64 ⑥

問ソ Q65 ④、Q66 ①、Q67 ①または⑦、Q68 ①、Q69 ④、Q70 ①、Q71 ③②①⑦のいずれか

<<解説>>

光は空気とガラスの界面で屈折することはよく知られている。また、細いスリットに通すと回折して縞模様をつくる。こうした現象は光が波であることを示している [波動性]。一方、19 世紀の終わり頃から、光を波として考えると説明のつかない現象が確認されるようになった。黒体（カーボンのような真っ黒の物質）が高温になると光を発し、比較的溫度が低いときは赤っぽく、溫度が高いほど青白い光を放射することが知られている [黒体放射]。1900 年にプランク (M. Planck) は黒体放射における光の波長 λ と強度の関係を説明するため、電磁振動子（電磁振動子を光と考えた場合）のエネルギー E が

$$E = nhc / \lambda$$

とすると良いことを見いだした。 n は整数であることから、光は hc/λ というエネルギーをもった粒子であることを意味していた [粒子性]。また、物質に光を当てて電子が飛び出す現象が知られている [光電効果]。

- ・ 電子の放出は、ある一定以上大きな振動数の光でなければ起こらず、それ以下の振動数の光をいくら当てても電子は飛び出してこない。
- ・ 振動数の大きい光を当てると放出される電子の運動エネルギーは変わるが、飛び出す電子の数に変化はない
- ・ 強い光を当てるとたくさんの電子が飛び出すが、電子 1 個あたりの運動エネルギーに変化はない

といった光電効果の特徴は、やはり光を波として考えると説明のつかないものであった。1905 年にアインシュタイン (A. Einstein) はこの現象を光が粒子の性質をもっているとするだけで説明できることに気が付いた。以後、光が「光子」という固有のエネルギーをもった粒子であることが広く認知されるようになった。このように「波動性」と「粒子性」を兼ね備えたものを「量子」と呼ぶ。以上の研究は量子力学の成立過程で大変重要な役割を果たしたものである。量子力学の解説書に詳しく書かれているので、興味があれば調べてみてもらいたい。

問ア 黒体放射は黒体と呼ばれる理想的な物体を加熱すると電磁波を発する現象であり、電磁波の強度分布(スペクトル)は加熱温度に依存する。光は電磁波の一部であるため加熱温度によっては可視光線として観測することが可能である。この黒体放射のスペクトル分布式を初めて理論的に数式化したのがプランク (M. Planck) であり、黒体放射の理論的解明から量子力学が始まった。

我々の身の回りにある物質または物体についても加熱すると黒体放射の式に近い発光スペクトルを示す。①：黒体放射の代表的な例。もともと黒体放射の研究は金属を加熱・融解する溶鉱炉内の温度を測定するために始まったといわれている。③：太陽は核融合により膨大な熱を発する球体であり、黒体放射により光を発している。実際に太陽のスペクトル分布は黒体放射の式から得られた結果と良い一致を示す。また黒体放射の式から太陽の温度が約 6000 K であることがわかっている。④：電球に電流を流すとフィラメントが発熱し、黒体放射により光を発している。②：月が光って見えるのは太陽光を反射しているためであり、黒体放射とは直接関係がない。したがって誤りは②である。

問イ $hc/\lambda = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) / (3.00 \times 10^{-7}) = 6.63 \times 10^{-19} \text{ [J]}$

物理における力学や電磁気学の知識が登場し、戸惑った諸君もいたかもしれない。現代科学において、化学や物理の境界は曖昧であり、包括的な理解が必要とされることを理解してもらいたい。電子を荷電粒子と考え、反対符号をもった原子核のまわりを回っているとすると、原子の発光スペクトルのとびとびの値を説明することができない。原子の発する光は特定の振動数のみに限られ、各振動数の間には一定の法則が成り立つことを説明するために、ボーアはボーアの量子条件とよばれる仮説を提唱し、この問題を解決した。この仮説はかなり大胆であったが、水素原子に関する実験結果を見事に説明できたため、前述のプランクやアインシュタインの研究とともに量子力学の先駆けとなった。

問ウ 問題文中の(2)式と(3)式から速度 v を消去すると得られる。

問エ

$$r = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 k_0 m_e e^2} = (6.63 \times 10^{-34})^2 / \{4 \times (3.14)^2 \times (8.99 \times 10^9) \times (9.11 \times 10^{-31}) \times (1.60 \times 10^{-19})^2\}$$

$$= 5.32 \times 10^{-11} \approx 5.3 \times 10^{-11} \text{ [m]}$$

問オ 問題文中の(4)式に問ウの解を代入すると得られる。

問カ 与えられた数値を用いて(5)式から計算できる。

$$R = 4 / (3 \times 121.6 \times 10^{-9}) = 0.010964 \times 10^9 \approx 1.096 \times 10^7 \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

問キ (5)式を見れば、 n_2 が大きくなるにつれ式の右辺の値は大きくなるのがわかる。つまり非常に大きな n_2 を考えると右辺は $R / 4$ に収束すると考えることができる。よって収束波長は $4 / R$ で与えられる。

$$\lambda = 4/R = 4/1.096 \times 10^7 = 3.649 \times 10^{-7} \text{ [m]} \approx 365 \text{ [nm]}$$

問ク まず最初に問キで求めた波長に該当するエネルギーをジュール単位(J)で求める。次に電子ボルト単位(eV)とジュール単位の換算を行えば良い。光の吸収やそれに伴う電子の放出現象などの実験では、エネルギーの単位として電子ボルト単位を用いることが多い。また分子の振動現象に伴う光吸収の様子を測定する赤外分光法では、同じエネルギーの次元を持つ波数単位(cm^{-1})を用いる。実際の実験結果の解釈では、このような幾つかのエネルギーの単位の換算が必要な場合も多い。

$$E = hc/\lambda = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) / (3.649 \times 10^{-7}) \text{ [J]}$$

$$1 \text{ [eV]} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ [J]}$$

$$E = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) / \{(3.649 \times 10^{-7}) \times (1.60 \times 10^{-19})\} = 3.406 \dots \approx 3.41 \text{ [eV]}$$

*計算法によっては、3.40 eV となる。

問ケ 二つの異なるエネルギー準位間のエネルギー差($E_{n_2} - E_{n_1}$)と放出される光のエネルギー($E = hc/\lambda$)が等しいので、その関係を式(1)、式(5)及び問オの解答から考えれば良い。

$$E_{n_2} - E_{n_1} = -\frac{2\pi^2 k_0^2 m_e e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \frac{hc}{\lambda} = Rhc \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$\therefore R = \frac{2\pi^2 k_0^2 m_e e^4}{h^3 c}$$

問コ $n_1 = 1$ の電子を無限遠に取り去るために必要なエネルギーを考えることは、真空準位と呼ばれる電子のポテンシャルエネルギーの基準として用いられる準位(一般的には 0 と考える)とその準位の間の吸収エネルギーを考えることに等しい。問キと同じ考え方で $n_1 = 1$ の場合の収束波長を考え、対応するエネルギーを電子ボルト単位で求めれば良い。

$$\lambda = 1 / R$$

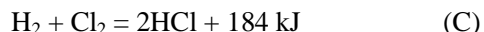
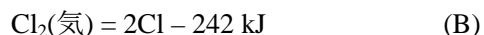
$$E = hc / \{ \lambda \times (1.60 \times 10^{-19}) \} = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3.00 \times 10^8) \times (1.096 \times 10^7) / (1.60 \times 10^{-19}) = 13.62 \dots \approx 13.6 \text{ [eV]}$$

イオン化エネルギーを測定する一般的な実験手法は光電子分光法であり、測定対象に高エネルギーの電磁波を照射した際に放出される電子のエネルギー状態を測定する。この手法は、イオン化エネルギーの測定だけでなく、原子中の電子の状態など調べることに活用されている。

問サと問シでは熱化学方程式と HCl の結合エネルギーを出題している。熱化学方程式については高校生にとっては化学の授業で既に学習した方も多いと思われる。しかし大学で学習する物理化学では熱化学方程式はより厳密に定義されるため、高校の化学で学習した内容とは若干の違いがある。今回の出題は高校での学習に基づいた問題となっている。興味のある方は大学の授業で使用される物理化学の教科書を一読することを推奨する。

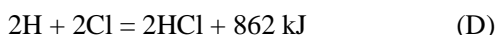
問サ 問題文中に「水素分子は水素原子と比べてエネルギー的に安定である」と書かれている。このことから、水素原子から水素分子を生成する際には、安定化により余分なエネルギーを熱として放出することがわかる。つまり「水素原子」から「水素分子」を生成する反応は発熱反応であることを示している。その逆反応、つまり「水素分子」から「水素原子」を生成する反応は吸熱反応である。(7)式は「水素原子」の生成反応であることからこの反応は吸熱反応となり、Q58に入る符号は負 (-) になる。

問シ (7)式と問題文中に出た反応式をまとめると以下のようになる。



ここで注意すべきは問題文中に「塩素分子の結合エネルギーは 242 kJ mol^{-1} 」と書かれている点である。このときの単位は kJ mol^{-1} である。これは「生成物 1 mol あたりに必要なエネルギーが 242 kJ である」ということである。(C)式では、HCl が 2 mol 生成していることから、生成熱は $2 \text{ mol} \times 92 \text{ kJ mol}^{-1} = 184 \text{ kJ}$ となる。

(A)～(C)式について数学の方程式と同様に、(C) - ((A) + (B)) 式を計算すると次のようになる。



(D)式を整理すると、

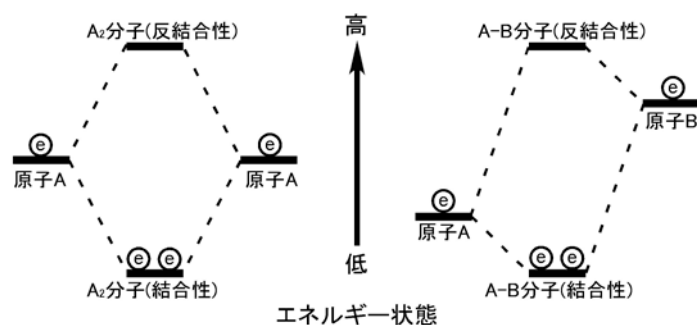


(E)式は HCl 1 mol の結合エネルギーを表した式である。したがって HCl 1 mol の結合エネルギーは 431 kJ である。

問5は電気陰性度に関する問題である。ここでは分子の電荷の偏りがなぜ発生するかについて分子の軌道とエネルギーの観点から解説する。

問題文では、電子は原子核の周りを回っているとされた。ただし、実際には、古典モデルのように電子は円を描くように運動して

いるわけではなく、その運動はシュレディンガー方程式と呼ばれる式の解(電子波動関数)として表現される。これを原子軌道と呼ぶ。分子はこの原子軌道が重なり合うことにより生成する。このとき新たに軌道が生成される。これを「分子軌道」と呼ぶ。原子軌道のときと同様に分子軌道にも固有のエネルギーが存在する。図①は原子軌道のエネルギーと分子軌道のエネ



図① 原子と分子のエネルギー状態の関係。

(左)等核二原子分子、(右)異核二原子分子。図中⓪は各原子から結合の際に供給される電子

ルギー状態の関係を表している。ここでは最も簡単な例として二原子分子について考える。二原子分子には同じ元素からなる「等核二原子分子」と、異なる元素から成る「異核二原子分子」がある。どちらの二原子分子の場合でも、原子軌道が重なり合うことにより、分子を形成する分子軌道(結合性軌道)と分子を解離させる分子軌道(反結合性軌道)を形成する。通常、結合性軌道が有するエネルギーは反結合性軌道より低く、電子が結合性軌道を占有することで分子が形成される。

等核二原子分子の場合(図①左)、結合前の二つの原子軌道のエネルギーは等しいため、結合性軌道と反結合性軌道のエネルギーは原子軌道のエネルギーを基準にすると等間隔になる。このとき二つの原子の原子軌道の、分子軌道形成への寄与は均等となる。分子軌道形成への寄与がそれぞれの原子について等しいため、それぞれの原子から供給された電子が共有された状態となり、共有結合を形成する。

一方、異核二原子分子(図①右)では、それぞれの原子軌道が有するエネルギーが異なるため、結合性軌道のエネルギーは片方の原子軌道エネルギーに近い状態になる。このような状態では、結合性軌道形成への寄与はよりエネルギー状態に近い原子の原子軌道の寄与が大きくなる(図①では結合性軌道形成への寄与は原子 A の原子軌道の寄与が大きくなる)。原子軌道の結合性軌道形成への寄与の偏りは、分子内の電荷の偏り(分極)を生じさせる。この偏りのため、結合性軌道は共有結合性だけでなくイオン結合性も有した分子軌道となる。

分極の大きさは分子を構成する原子の化学的特性に依存する。これを原子の電子を自らに引きつける能力と関係づけることができる。ポーリング(L. Pauling)は、分子軌道と分子の結合エネルギーを利用して原子が電子を引きつける能力を数値化することを提案した。これがポーリングの

電気陰性度である。電気陰性度にはポーリング以外にもいくつかの定義が考案されている。例えばマリケン(R. Mulliken)は元素のイオン化エネルギーと電子親和力から電気陰性度(マリケンの電気陰性度)を考案している。興味のある方は物理化学または無機化学の教科書を一読することをお勧めする。今回の問題ではポーリングの電気陰性度から実際に塩素の電気陰性度を計算する。

問ス 問サと問シを解いたことで、 H_2 、 Cl_2 、 HCl の 1 mol 当りの結合エネルギーはそれぞれ、436、242、431 kJ mol^{-1} であることが解っている。これらの値を使って電気陰性度を求める。このとき、(8)式中の結合エネルギーの単位が eV であることに注意する。1 $\text{eV} = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ であることを利用すると計算は以下の通りである。

$$|x_{\text{H}} - x_{\text{Cl}}| = \left[D_{\text{HCl}} - \frac{1}{2}(D_{\text{H}_2} + D_{\text{Cl}_2}) \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{431}{96.5} - \frac{1}{2} \left(\frac{436}{96.5} + \frac{242}{96.5} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = 0.976 \dots$$

ここで $x_{\text{H}} = 2.2$ であることから $x_{\text{Cl}} = 1.224 \dots$ または $3.176 \dots$ の二つが得られる。 HCl を水に溶解した際 H^+ と Cl^- イオンに電離することから塩素のほうがより電子を引き付ける能力が高く、 $x_{\text{H}} < x_{\text{Cl}}$ であることがわかる。したがって、答えは $x_{\text{Cl}} = 3.176 \dots \approx 3.2$

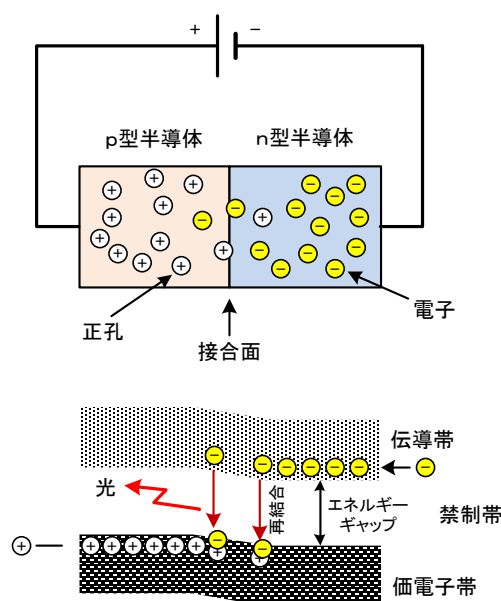
問セ 我々が知覚できる可視光線は概ね 380~780 nm の範囲であり、波長の短い側から紫、青、緑、黄、橙、赤の順に連続的に変化してゆく。それぞれの色に対応する波長の範囲を問題本文の式(1)を用いてエネルギーに換算すると表1に示すような対応関係が得られる。

表1 可視光線の色、波長、エネルギー

色	波長 (nm)	エネルギー (eV)
紫	380-450	2.75-3.26
青	450-495	2.50-2.75
緑	495-570	2.175-2.50
黄色	570-590	2.10-2.175
橙色	590-620	1.99-2.10
赤	620-750	1.65-1.99

発光ダイオード(LED)は p 型半導体と n 型半導体を接合した発光デバイスであり、電子の持つエネルギーを直接光エネルギーに変換することができる。

図②に示すように回路を組んで n 型半導体部分に電子を、p 型半導体部分に正孔を注入する。pn 接合された LED 中のエネルギー準位には、電子が満たされている価電子帯と空である伝導帯があり、伝導帯の方がエネルギーは高い。n 型半導体部分に注入された電子は伝導帯に入り、p 型半導体部分に注入された正孔は価電子帯に入るので、この回路により励起状態に相当する電子状態が形成されるわけである。正孔を注入と表現しているが、正孔とは負に帯電した電子を取り出した後の正電荷をもつ電子欠陥のことである。外部の電池の電圧によって p 型半導体部分から取り出された電子が n 型半導体部分に注入されるとみなせば、価電子帯から伝導帯へ電子が励起されたことが理解できると思う。それぞれ注入された電子と正



図② LED の構造と電子状態

孔は接合部分で禁制帯を越えて再結合する際に、材料のエネルギーギャップに相当するエネルギーを光として放出する。

以上の原理で説明されるように、LEDの発する光のエネルギーは、素材の持つエネルギーギャップに相当するので、表1に示した通り、エネルギーの大きさは選択肢⑥の青>黄>赤の順になる。

問ソ 現在市販の太陽電池はLEDと逆の原理で動作する。pn接合部をもう少し詳しく見ると、図③のように接合された近傍では電子と正孔が結合し、空乏層と呼ばれる電荷が打ち消された領域が形成されている。ここに光が当たると、図④のように空乏層に電子と正孔が発生する。この時、図⑤のように回路を組めば光が当たっている限り電流が流れることになる。ここで吸収できる光はその素材の価電子帯と伝導帯のエネルギー差（エネルギーギャップ）よりも高いエネルギーを持つ光である。

問題文の(1)式を変形し、波長 λ (nm)とエネルギー E (eV)との関係を求める。

$$c = \nu \lambda \text{ [m s}^{-1}\text{]}$$

$$1 \text{ [eV]} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ [J]}$$

を代入し、以下を導く。

$$\lambda = hc / (E \times 1.60 \times 10^{-19}) \text{ [nm]}$$

次の各定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ (J s)}$ 、 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ を代入すると、

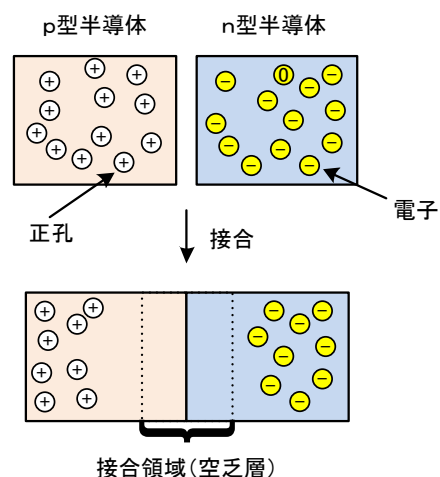
$$\lambda = 1243.12 \approx 1243 / E \text{ [nm]}$$

が得られる。材料Aのエネルギーギャップ 1.88 eV を代入して、

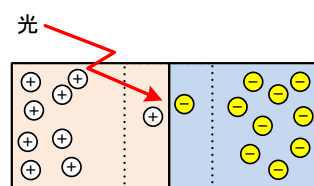
$$1243 / 1.88 = 661.17 \approx 661 \text{ [nm]}$$

材料Aはエネルギーギャップに相当する 661 nm の光からエネルギーの高いほうに 250 nm の範囲の光、すなわち 661 ~ 411 nm の範囲の光を吸収して光エネルギーを電気エネルギーに変換する。同様にして材料Bは 875-655 nm、材料Cは 1413-863 nm の光を吸収するので、全体では 411-1413 nm の範囲の光を利用することができる。計算方法により下一桁に幅が出るため該当する解答は全て正解にした。

現在主流の Si（シリコン）結晶のセルは赤外光から近紫外光までの幅広いスペクトルを持つ太陽光のうち、一部しか活用していない。これは、単一の半導体ではエネルギーギャップが一定値に決まりエネルギーギャップよりも低いエネルギーを持つ光子を吸収できないことや、エネルギーギャップより高いエネルギーを持つ光子を吸収した場合でもエネルギーの取り出し過程で損失を生じるためである。Si 以外の材料を使った場合でも事情は同じである。理論上、変換効率を最

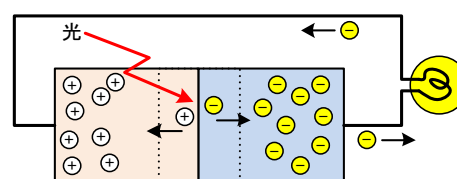


図③ pn接合部の詳細



光のエネルギーによって接合部に電子と正孔が発生する

図④ 光による電子と正孔の発生



光が当たっている限り電流が流れ続ける。

図⑤ 太陽電池の動作原理

大にするエネルギーギャップは 1.4 eV であるが、その場合でも変換効率の上限はおよそ 30%である。この問ソのモデルとなった太陽電池はモノリシック構造多接合と呼ばれるもので、様々な特性の半導体を使ってエネルギーギャップの異なる複数の層を垂直方向に接合して変換効率を高めたものである。

無機化学

私たちが現実の社会で生きていくには、物質のお世話にならずには済まされないように、自然科学のどのような分野を学ぶ際にも、最低限の化学の知識が必要となってきます。高校の「無機化学」では、周期表に沿って系統的に、重要な化合物の合成法、反応、構造について扱っています。

「無機化学」とは、本来は、無機化合物および元素の単体などの性質や構造、反応論を対象とする化学です。近代までは、化学といえは多くの場合、無機化学を指していましたが、18世紀以降、元素の周期律の解明や、有機化合物の発見と分類が進むにつれ、領域ごとに名称がつけられるようになりました。たとえば、大学の講義の名称でみると、無機化合物が関連するものとして、以下のようなものがあります。

「分析化学」 試料中成分の種類や組成を測定する方法を研究する

「化学工学」 物質を大規模に合成する方法を研究する

「錯体化学」 金属錯体の合成法と構造や性質を研究する

「触媒化学」 反応を加速する触媒の構造や性質、機能を研究する

「構造化学」 分子や結晶の構造を種々の測定や計算処理で研究する

これらの領域では、いずれも無機化合物が重要な位置を占めています。最先端の研究は様々な学問と結びついているため、「無機化学」というだけではどのような研究を指すのかを表現することができないようです。また、分子を巧みに組み合わせてこれまでにない有用な性質をもった物質をつくり出す「機能材料化学」という分野も脚光を浴びています。「ナノテクノロジー」と呼ばれる技術もその中に含まれ、「無機化学」に含まれる化学の領域も、その境界があいまいになってきています。さらに、自然の営みが太古から現在までどう進んできたのかということや、人工物質による汚染の防止といったことなど、化学の目で環境を見る「環境化学」も「無機化学」に含まれる部分が多くあります。

化学グランプリの「無機化学」分野では、化学の歴史にちなんだ問題や、新しい素材、分析方法などをテーマとし、個々の化合物の知識がなくとも、楽しんで取り組めるように配慮されています。問題を解きながら、ホットなテーマについて追体験できるスリルをぜひ味わってください。

「まだ学校で学んでいないから」と感じる人もいるかもしれませんが、簡単な化合物の化学式や、反応の量的関係などがつかめれば、ある程度までは解答できるようになっています。過去の化学グランプリの問題を中心に、酸と塩基、酸化還元反応、結晶格子について学んでおくのもいいでしょう。参加をきっかけに、化学のいろいろな面に関心をもってもらえたらと考えています。

無機化学 1. 結晶構造 (2015年出題)

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問オ）に答えなさい。

解答欄： Q87 ～ Q127

原子やイオンが結びついて分子や結晶を形成するとき、形成された分子や結晶は、バラバラな原子やイオンの状態にいるよりも安定でなければならない。原子やイオンを結びつける化学結合には Q87、Q88、Q89 などがある。塩化ナトリウム（NaCl）の結晶内で、塩化物イオン（Cl⁻）とナトリウムイオン（Na⁺）とを結びつけているのは Q87 である。塩素原子（Cl）のように不対電子をもつ原子同士が近づくと分子（塩素原子同士からは Cl₂）が形成され、希ガス原子と同じような安定な電子配置をとる。このとき、Cl₂ を構成する 2 つの Cl を結びつけているのは Q88 である。また、ある種の結晶内では、原子が価電子を放出して陽イオンになり、その多数の陽イオンが規則的に配列し、放出された価電子は陽イオン間を自由に動く。このような電子は自由電子とよばれ、自由電子を媒介とした陽イオン間の結合を Q89 という。Q89 で構成される物質は、自由電子のふるまいにもとづき、高い電気伝導性を示す。

問ア Q87 ～ Q89 にあてはまる最も適切な語句を以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 金属結合 ② 共有結合 ③ 配位結合 ④ 二重結合 ⑤ 水素結合 ⑥ イオン結合

結晶内では、原子やイオンなどの構成粒子が規則正しく整列している。結晶内の粒子の配列を結晶格子、結晶格子の最小の繰り返し単位を単位格子と呼び、単位格子の一边の長さを格子定数と呼ぶ。多くの金属は最密充填構造をとる。例えば、銅は常温・常圧では **図 1** に示す面心立方構造をとる。

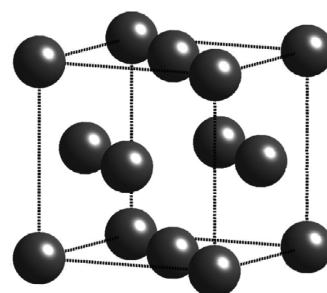


図 1 銅の単位格子

問イ **図 1** の単位格子中のある原子に着目したとき、その最近接に位置する原子の数として最も適切な値を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 Q90

- ① 4 ② 6 ③ 8 ④ 10 ⑤ 12 ⑥ 14

問ウ **図 1** の単位格子内に含まれる原子の数を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 Q91

- ① 4 ② 6 ③ 8 ④ 10 ⑤ 12 ⑥ 14

問エ 銅の原子半径を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、銅の格子定数を 0.361 nm とする。

0. Q92 Q93 Q94 nm

問オ **図 1** の単位格子内で、金属原子が占める空間の割合を有効数字 2 桁で求めなさい。

Q95 Q96 %

一方、鉄は常温・常圧では最密充填構造をとらず、**図 2**に示す体心立方構造をとる。

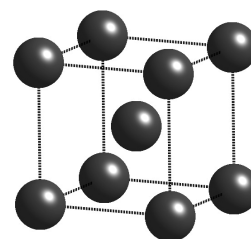


図 2 鉄の単位格子

問力 鉄の密度を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、鉄の格子定数を 0.286 nm とする。

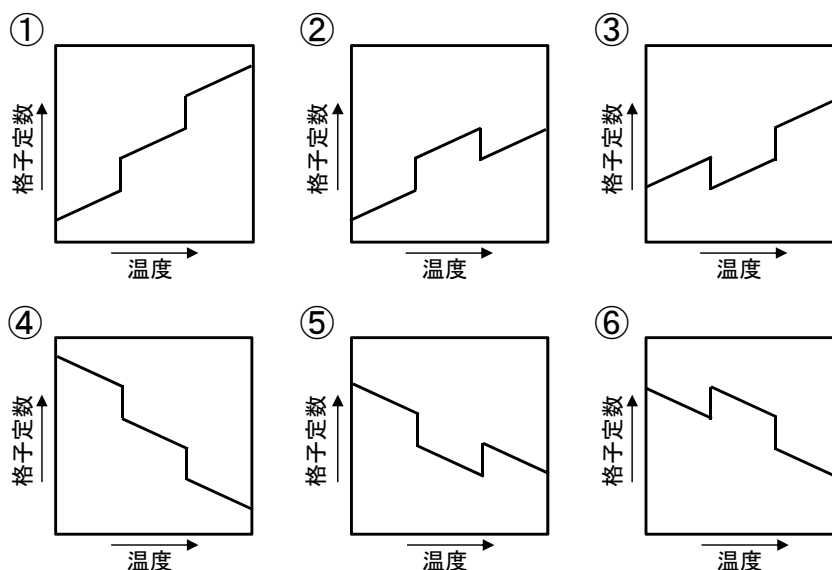
Q97 . **Q98** **Q99** g cm^{-3}

鉄を不活性ガス中で加熱すると、 912°C で体心立方構造から面心立方構造へと変化し、 1394°C で再び体心立方構造へと変化する。このように、同じ元素からできているが結晶構造が異なる単体同士や、ダイヤモンドと後述するグラファイトのように結合様式が異なる単体同士のことを **Q100** と呼ぶ。a この構造変化に伴い、格子定数も変化する。

問キ **Q100** にあてはまる最も適切な語句を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 同位体 ② 同素体 ③ 異性体 ④ 二量体 ⑤ 多量体

問ク 下線部 a について、不活性ガス中で鉄片を加熱したときの鉄の格子定数の変化を表すグラフとして最も適切なものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q101**



Q87 により形成された結晶は、陽イオン半径と陰イオン半径の比に応じてさまざまな結晶構造をとることが知られている。例えば NaCl の単位格子は、**図 3**に示すような立方体である。単位格子内では Na^+ と Cl^- が接しており、 Na^+ は 6 個の Cl^- に取り囲まれ、 Cl^- も 6 個の Na^+ に取り囲まれている。

問ケ NaCl の格子定数とイオンの充填様式から、イオン半径を計算することができる。Na⁺のイオン半径を有効数字3桁で求めなさい。ただし、Cl⁻のイオン半径を 0.167 nm、NaCl の格子定数を 0.564 nm とする。

0. nm

NaCl と同じく Cl⁻を構成イオンとするイオン結晶のうち、塩化銅(I) (CuCl) と塩化セシウム (CsCl) は、それぞれ NaCl とは異なる結晶構造をとることが知られている。CuCl の単位格子内では Cu⁺は 4 個の Cl⁻に取り囲まれ、一方、CsCl の単位格子内では Cs⁺は 8 個の Cl⁻に取り囲まれている。

陽イオンの半径を r^+ 、陰イオンの半径を R^- とすると、結晶の構造が互いに異なる理由は次のように説明することができる。

r^+ が小さい場合、陽イオンと陰イオンのイオン半径比 $\frac{r^+}{R^-}$ も小さくなる。その結果、陰イオン同士が接近してしまい反発力が大きくなる。例えば、塩化ナトリウム型 (図3) の構造で、陰イオン同士が互いに接し、かつ、陽イオンが隣り合うすべての陰イオンに接していると仮定すると、

$$\frac{r^+}{R^-} = 0. \text{ } \quad (\text{この値を } x \text{ とする}) \quad (1)$$

である。このような関係が成立してしまうと陰イオン同士が接して不安定になるので、実際の塩化ナトリウム型の構造では $\frac{r^+}{R^-}$ が正確にこの値をとることはない。

一方、 r^+ が大きくなると、 $\frac{r^+}{R^-}$ も大きくなり、それぞれのイオンがより多くの数の異符号のイオンと接するような構造が有利となる。そのような構造である塩化セシウム型の構造で、陰イオン同士が互いに接し、かつ、陽イオンが隣り合うすべての陰イオンに接していると仮定すると、

$$\frac{r^+}{R^-} = 0. \text{ } \quad (\text{この値を } y \text{ とする}) \quad (2)$$

となる。

問コ 式(1)、(2)の右边にあてはまる数値を、それぞれ有効数字3桁で答えなさい。

x : 0.

y : 0.

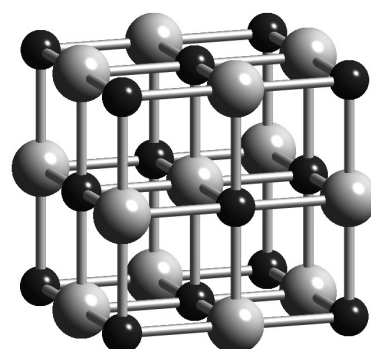


図3 NaCl の単位格子。白丸が Cl⁻、黒丸が Na⁺である。

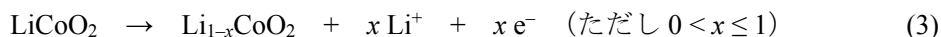
問サ 塩化ナトリウム型（図3）の構造を安定にとることができる $\frac{r^+}{R^-}$ の範囲を表したものとして、最も適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q111**

- ① $\frac{r^+}{R^-} > x$ ② $\frac{r^+}{R^-} > y$ ③ $\frac{r^+}{R^-} < x$ ④ $\frac{r^+}{R^-} < y$
- ⑤ $x < \frac{r^+}{R^-} < y$ ⑥ $y < \frac{r^+}{R^-} < x$

リチウムイオン電池は、携帯電話やデジタルカメラなどに広く使われ、充電を行うことにより電気を蓄えることのできる電池（二次電池）である。リチウムイオン電池の概略を図4に示す。正極材料にはコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、負極材料にグラファイト（C）、電解質としてリチウム塩含有溶液が用いられている。

まず、正極材料に注目してみよう。 LiCoO_2 は、Li と CoO_2 が相互に層を形成した層状化合物である。

リチウムイオン電池の充電時には、 LiCoO_2 が式(3)に示すように反応する。



LiCoO_2 から Li^+ が引き抜かれるとともに、同量の Co^{m+} が Co^{n+} に酸化される。このとき、 LiCoO_2 の結晶格子が縮む。一方、放電時には式(3)の逆反応が起こり、結晶格子が伸びる。この伸縮がリチウムイオン電池の性能劣化の原因の一つとなる。

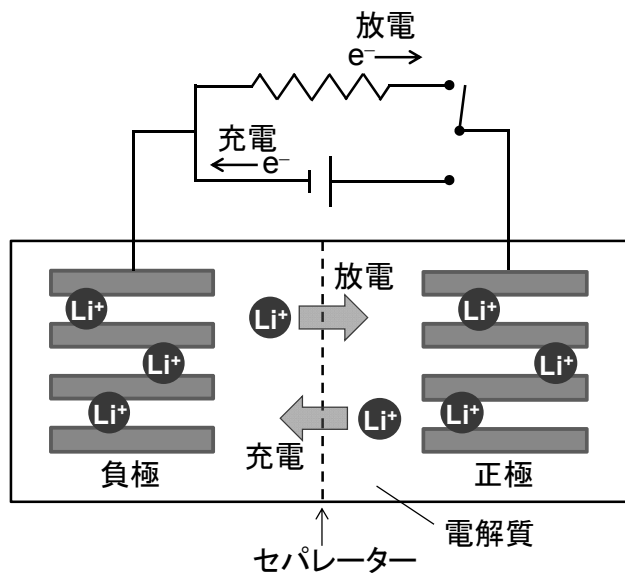


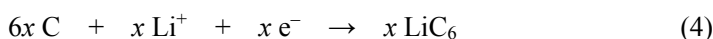
図4 リチウムイオン電池の概略

問シ 下線部 b について、 m および n にあてはまる数値を答えなさい。

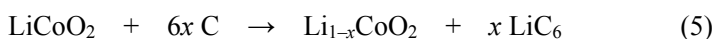
m : **Q112**

n : **Q113**

つづいて負極材料に注目してみよう。グラファイトは層状物質であり、層内では炭素間が共有結合によりつながっているが、層間はファンデルワールス力により結ばれている。リチウムイオン電池の充電時には、層間に Li^+ が進入し、以下の反応が起こる。



したがって電池全体では、



となる。式(5)に示すように、充電時には正極の LiCoO_2 中の Li^+ が負極のグラファイトの層間に移動して吸蔵され、放電時には負極から放出された Li^+ が正極へ移動し LiCoO_2 に戻る、つまり、 Li^+ が充放電時に正極と負極の間を移動するだけの反応となっている。したがって金属 Li を発生させることなく充放電を行うことが可能であり、高い安全性を実現している。

この電池がどれくらい蓄電できるかを考えてみよう。正極・負極ともに、上記の反応のみが起こる場合、 LiCoO_2 では Q114 mol の CoO_2 に対して 1 mol の Li^+ が存在し、グラファイトでは Q115 mol の C に対して 1 mol の Li^+ が存在する。

問ス Q114 Q115 にあてはまる数値を、①～⑥からそれぞれ一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 6 ⑥ 12

問セ 1.00 mol の Li^+ を放出するのに必要な LiCoO_2 の質量を有効数字 3 桁で求めなさい。

Q116 Q117 . Q118 g

問ソ 1.00 mol の Li^+ を吸蔵するのに必要なグラファイトの質量を有効数字 3 桁で求めなさい。

Q119 Q120 . Q121 g

問タ 総質量 1.00 kg の電極（正極と負極）に蓄えられる電気量を理論容量という。リチウムイオン電池の理論容量を有効数字 3 桁で求めなさい。ただし、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とし、 $1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$ である。

Q122 Q123 Q124 A h kg^{-1}

近年、グラファイトに替わる負極材料としてケイ素が注目されている。充電時にはケイ素が Li_{14}Si という組成のリチウム合金相を形成し、多量のリチウムを吸蔵放出できるため、グラファイトと比べて理論容量が大きい。しかし、充放電の繰り返しの伴う体積変化が大きいため、電池特性の劣化が激しく、実用化のためにはこの欠点の改善が必要である。

問チ ケイ素を負極材料として用いた場合の理論容量を有効数字 3 桁で求めなさい。

Q125 Q126 Q127 A h kg^{-1}

1

<<解答例>>

- 問ア Q87 ⑥、Q88 ②、Q89 ①
- 問イ Q90 ⑤
- 問ウ Q91 ①
- 問エ Q92 ①、Q93 ②、Q94 ⑦または⑧（完答）
- 問オ Q95 ⑦、Q96 ④または⑤（完答）
- 問カ Q97 ⑦、Q98 ⑨、Q99 ②または③（完答）
- 問キ Q100 ②
- 問ク Q101 ②
- 問ケ Q103 ①、Q103 ①、Q104 ⑤（完答）
- 問コ Q105 ④、Q106 ①、Q107 ④（完答）
Q108 ⑦、Q109 ③、Q110 ②（完答）
- 問サ Q111 ⑤
- 問シ Q112 ③、Q113 ④（完答）
- 問ス Q114 ①、Q115 ⑤
- 問セ Q116 ⑨、Q117 ⑦、Q118 ⑧（完答）
- 問ソ Q119 ⑦、Q120 ②、Q121 ⑩（完答）
- 問タ Q122 ①、Q123 ⑤、Q124 ⑧（完答）
- 問チ Q125 ②、Q126 ⑤、Q127 ⑦または⑧（完答）

周期表に並んだ 100 種類あまりの原子同士が作るさまざまな結合は、その結果できあがる化合物の性質に直結する。また金属やイオンからなる固体では、そこに含まれる原子の配列を把握することが、その固体の性質や機能を理解する上で極めて重要である。本問では、まず、原子が規則正しく配列した金属結晶やイオン結晶の構造を、原子やイオンを剛体球として考えるというモデルに基づいて考えてみた。このような、一見単純に過ぎると思われるモデルを用いた考察によって、固体の密度などの基礎的な物性がすっきりと理解できる。さらにはこのモデルが、われわれの身近にあるリチウムイオン二次電池に代表されるような、さまざまな固体材料の性質や機能を説明するための有効な出発点となることを味わってほしい。

問ア 正負の電荷をもつイオンを互いに結びつけているのはイオン結合である。同一元素で構成される二原子分子（等核二原子分子と呼ばれる）の原子同士を結びつけているのは共有結合である。自由電子を媒介とした陽イオン間の結合は金属に見られ、金属結合と呼ばれる。

他の選択肢についても以下に解説を加える。「配位結合」では、結合を形成する二つの原子の一方から電子対が供与され、錯イオン中の金属イオンと配位子との間に見られる。「二重結合」は、4 個の結合電子（二つの電子対）が関与する二つの原子の間の結合である。最も一般的な二重結合は二つの炭素原子間のもので、エチレン（ C_2H_4 ）などの不飽和炭化水素類に見られる。「水素結合」とは、電気陰性度が大きな原子（酸素や窒素）に共有結合で結びついた水素原子と、近傍に位置する別の電気陰性度の大きな原子の孤立電子対との間の相互作用を指す。水素結合は、身近なところでは液体や固体状態の水分子の間に働き、水は水素結合のおかげで、分子量が同程度の分子と比べて融点、沸点が高いのである。

問イ 問題文中の図 1 に示す単位格子の一边の長さを d とすると、それぞれの原子から $\frac{\sqrt{2}}{2}d$ の距離に最近接の原子があることがわかるだろう。例えば、単位格子のある面に着目すると、面の中央（面心）にある原子の周りには 4 個の最近接原子が存在する。この面に直交する二つの面の上にも同じように 4 個の最近接原子が存在するので、合計 12 個の最近接原子が存在することになる。

問ウ 図 1 に示す単位格子を構成する原子のうち、頂点にある原子は 8 個の単位格子に共有され、面の中心にある原子は 2 個の単位格子に共有されることに注意する。したがって、単位格子内に含まれる原子の数は、

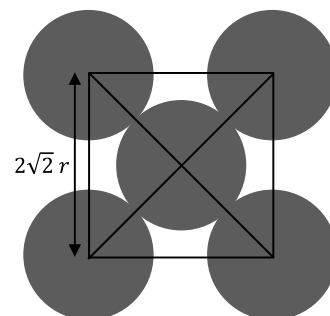
$$\text{頂点にある原子の数} \times \frac{1}{8} + \text{面内にある原子の数} \times \frac{1}{2} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 個}$$

である。

問エ 右図は、銅の単位格子の面を、銅原子の実際の大きさ（灰色の丸）を考慮して描いたものである。銅原子の半径を r とすると、正方形の一边は $2\sqrt{2}r$ である。したがって、銅の原子半径は、

$$0.361 \div 2\sqrt{2} = 0.128 \text{ nm}$$

である。



問オ 問ウでみたように、図 1 に示す単位格子内には原子が 4 個存在する。したがって、原子が占める空間の割合は、

$$4 \times \frac{4\pi r^3}{3} \div (2\sqrt{2}r)^3 = 0.74 \quad (74\%)$$

問力 図 2 に示す単位格子を構成する原子のうち、頂点にある原子は 8 個の単位格子に共有され、体心（単位格子の中心）にある原子はその 1 個の単位格子のみに含まれることに注意する。したがって、単位格子内に含まれる原子の数は、

$$\text{頂点にある原子の数} \times \frac{1}{8} + \text{体心にある原子の数} \times 1 = 8 \times \frac{1}{8} + 1 \times 1 = 2 \text{ 個}$$

である。

鉄の密度は（単位格子に含まれる鉄の質量）÷（単位格子の体積）なので、

$$\{2 \times 55.8 \div (6.02 \times 10^{23})\} \div (0.286 \times 10^{-7}) = 7.92 \text{ g cm}^{-3}$$

問キ 同じ元素からできているが、結晶構造や結合様式が異なる単体同士を同素体と呼ぶ。例えば、炭素の同素体にはダイヤモンドとグラファイトがあり、前者は電気を通さない絶縁体であるが、後者はこの後の設問でもとりあげるように電気をよく通す。なお、同位体は、原子番号が同じだが中性子数が異なる、すなわち質量数が異なる原子の関係を指す。例えば、質量数 1 の水素原子の同位体には、質量数 2 の重水素、質量数 3 の三重水素がある。

問ク 金属の格子定数は、温度や構造変化（相転移と呼ぶ）により変化する。

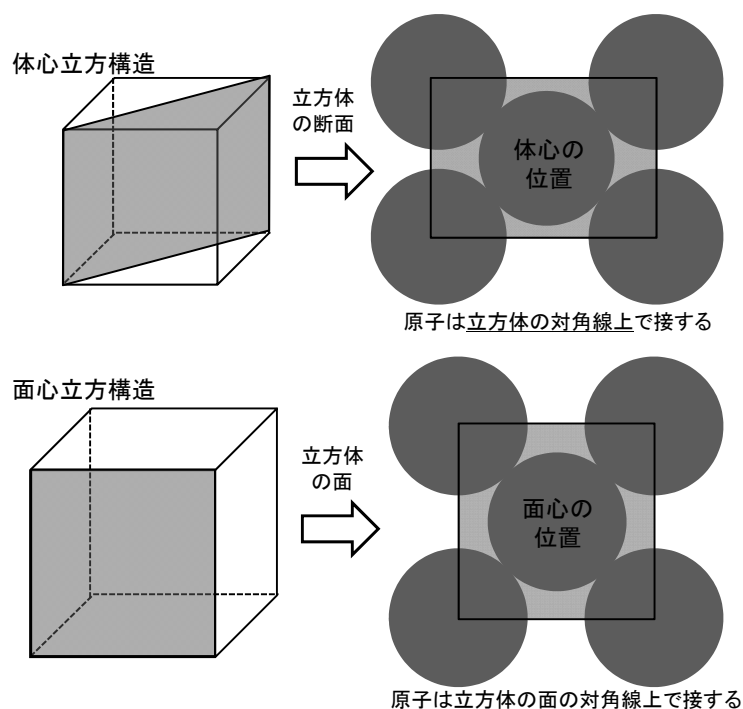
結晶中の金属原子は規則的に配列しているが、その位置で静止しているのではなく、その周囲で振動している。この振動は温度が上昇するにつれて激しくなるので、格子定数もそれに伴って大きくなる。したがって、選択肢④、⑤、⑥は間違いである。

相転移の前後では、格子定数が大きく変化する。例えば、鉄が 912℃ で体心立方構造から面心立方構造へと相転移する際に原子半径（ r ）は変わらないとすると、

格子定数 d は $\frac{4r}{\sqrt{3}} \approx 2.30r$ から

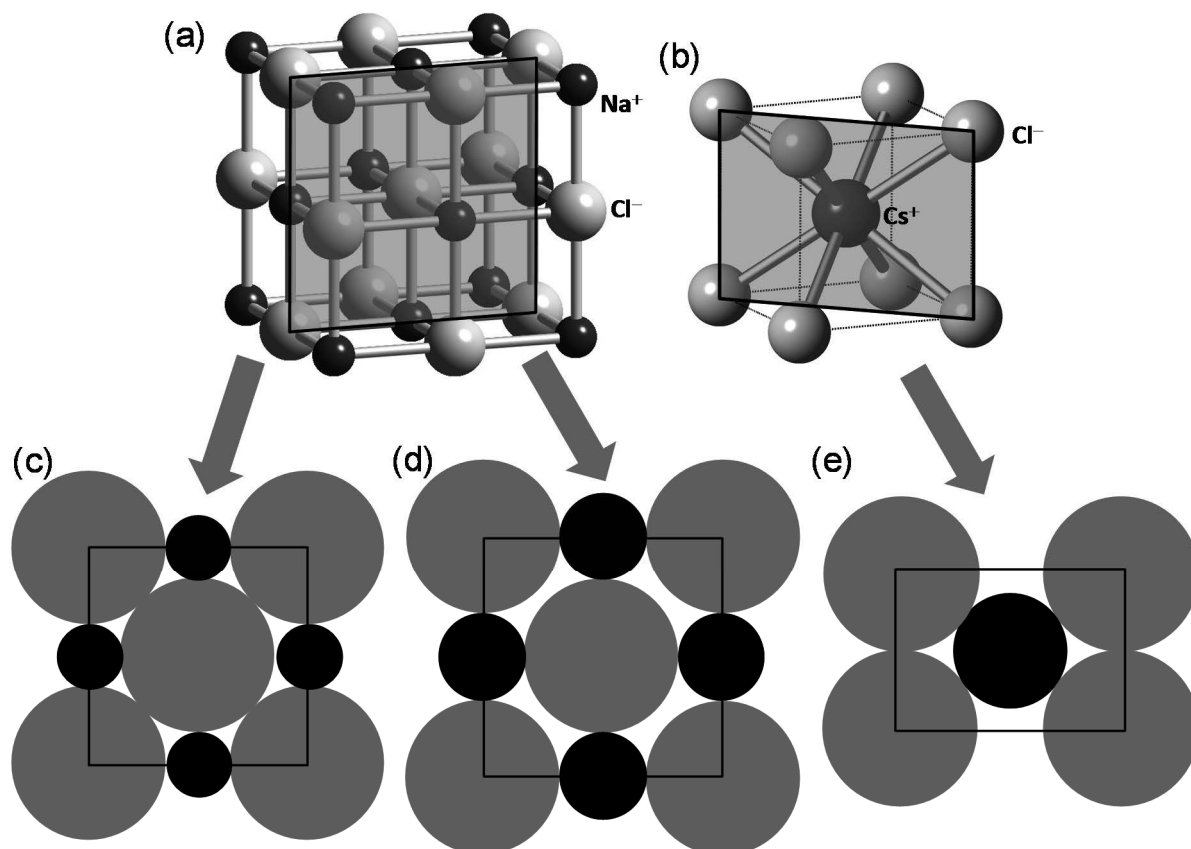
$\frac{4r}{\sqrt{2}} \approx 2.83r$ へと増加する（右図参照）。

したがって、鉄の格子定数は 912℃ で増加、1394℃ で減少すると考えられるので、正解は②である。



問ケ 図3より、NaClの単位格子では、陽イオンと陰イオンが辺の上で接することがみとれる。したがって、 Na^+ のイオン半径は、 $(0.564 - 0.167 \times 2) \div 2 = 0.115 \text{ nm}$ である。

問コ 下図で、塩化ナトリウム型の構造(a)で陰イオン同士が接する場合の単位格子（立方体）の断面を(c)に、塩化セシウム型の構造(b)で陰イオン同士が接する場合の単位格子の断面を(e)に示す。(c)～(e)で黒丸は陽イオンを、灰色の丸は陰イオンを表す。



(c)について、 $\sqrt{2} \times 2(r^+ + R^-) = 4R^-$ が成立し、これを整理すると $\frac{r^+}{R^-} = 0.414$ である。これよ

りも r^+ が大きい、すなわち $\frac{r^+}{R^-} > 0.414$ である場合、(d)のように陽イオンと陰イオンは接するが陰イオン同士は離れるので、構造は安定である。このとき、一つの陽（陰）イオンの最近接の陰（陽）イオンの個数は6個（配位数6と呼ぶ）である。

さらに r^+ が大きくなると、それぞれのイオンがより多くの異符号のイオンと接することが可能になり、配位数8の塩化セシウム型の構造(b)（断面は(e)）をとる。このとき、 $\sqrt{3} \times 2R^- = 2(r^+ + R^-)$ が成立し、これを整理すると $\frac{r^+}{R^-} = 0.732$ である。

問サ 塩化ナトリウム型構造において、 $\frac{r^+}{R^-} < 0.414$ であったとすると、陰イオンと陽イオンが接することができないのに陰イオン同士が接してしまうので、構造は不安定になる。した

がって、 $\frac{r^+}{R^-} > 0.414$ である必要がある。 $\frac{r^+}{R^-}$ が 0.732 に達すると、配位数の大きい塩化セシ

ウム型の方が安定である。以上の考察より、 $0.414 < \frac{r^+}{R^-} < 0.732$ となることがわかる。

問シ Li^+ が正極から出入りするとき、全体としての電荷を中性に保つために電子の授受が行われるが、 Li^+ は電子の授受には関係しないためコバルトが酸化還元を受ける。すなわち、 LiCoO_2 から Li^+ が出ていく充電時には電子 e^- も失われ、 Co^{3+} が Co^{4+} に酸化される。最初に 1 あった Li^+ のうち x が出ていくとすると、化合物全体の平均組成は $\text{Li}:\text{Co}:\text{O} = (1-x):1:2$ となる。このような物質では $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ (ただし $0 < x \leq 1$) のように各元素の構成比を小数で表現することがある。このように簡単な整数の構成比をもたない固体物質は、現実には非常に多い。この後出てくる $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ も同様である。

問ス それぞれの電極が、 Li^+ を収容するために提供する場所 (サイト) の数を問う問題である。問題文式(4)より、 LiCoO_2 では CoO_2 に対して一つの Li^+ のサイトが提供される。また、問題文式(5)より、グラファイト (C) の場合では、 C_6 に対して一つの Li^+ のサイトが提供される。

問セ 正極では、1 mol の LiCoO_2 に対して最大で 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能である。 LiCoO_2 の式量は $6.94 + 58.9 + 16.0 \times 2 = 97.84$ だから、97.8 g に対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能ということになる。

問ソ 一方、負極では、6 mol のグラファイト (C) に対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能である。すなわち、 $12.0 \times 6 = 72.0$ g のグラファイトに対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能ということになる。

問タ 1 mol の Li^+ を吸蔵・放出する、すなわち 1 mol の電子の反応に必要な正負極合計質量は、問セおよび問ソより、 $97.8 + 72.0 = 169.8 \approx 170$ g である。電子 1 mol は、ファラデー定数より $9.65 \times 10^4 \text{ C} = 9.65 \times 10^4 \text{ A s} = \frac{9.65 \times 10^4}{60 \times 60} \text{ A h} = 26.8 \text{ A h}$ の電気量に相当する。したがっ

て、理論容量は、 $26.8 \text{ A h} \div 0.170 \text{ kg} = 158 \text{ A h kg}^{-1}$ と求められる。

電池の貯蔵エネルギーは、正極－負極間に生じる電位差 (起電力) と理論容量の積で表される。リチウムイオン電池の標準起電力は 3.8 V であるので、貯蔵エネルギーは $3.8 \text{ V} \times 158 \text{ A h kg}^{-1} = 600 \text{ Wh kg}^{-1}$ である。

以上は理想的に反応が起こる場合の、いわば極限値の計算であった。しかし、実際の正極ではすべての Li を吸蔵・放出に用いることができないわけではない。 LiCoO_2 から Li が半分抜け $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ になると、相転移を起こして充放電に不適当な構造に変化してしまう。そのため、現実に使われている電池では $0 < x < 0.5$ の範囲で充放電を繰り返すことにより安定したサイクル特性を得ている。また、Co は埋蔵量が少なく高価であるため、他の遷移金属元素で置換して低コスト化と高エネルギー密度と優れたサイクル特性を実現させるための研究も盛んに行われている。

問チ 負極材料にケイ素を用いた場合は、1 mol のケイ素 (Si) に対して 4.4 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能である。すなわち $\frac{28.1}{4.4} = 6.39$ g のケイ素に対して 1 mol の Li^+ が吸蔵・放出可能ということになる。したがって、1 mol の電子の反応に必要な正負極合計重量は、 $97.8 + 6.39 = 104.19 \approx 104$ g である。

問タと同様に理論容量を計算すると、 $26.8 \text{ A h} \div 0.104 \text{ kg} = 258 \text{ A h kg}^{-1}$ と求められ、グラファイトと比べて理論容量が大きいことがわかる。

負極材料については、現在のグラファイト電極は理論容量にほぼ達しており、これ以上の向上は難しい。本問で取り上げたケイ素電極以外にも、カーボンナノチューブのチューブ内で Li を吸蔵・放出させるなど、より大容量の電池の実現を目指して多くの研究がなされている。

最後にリチウム資源についても触れておく。リチウムは地圏、水圏に比較的豊富に存在する資源といわれているが、生産地域の偏り、政情や気候の影響により、生産に参入する企業が多くなかったことから生産量が不安定であるという課題があった。近年では、日本企業がアルゼンチンの塩湖での生産を開始したことが大きな話題となった。今後も、リチウム生産量の増大が求められる一方、生産地域に偏りのないマグネシウムによる代替といった研究開発も重要な課題となっている。

無機化学 2. 電子軌道 (2016年出題)

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ス）に答えなさい。

解答欄： Q67 ～ Q104

高等学校の教科書に掲載されている電子配置は、古典的なボーア (N. Bohr) の理論に基づいた原子構造をもとにしており、元素の周期性や化学式の成り立ちなどを、わかりやすく説明することができる。電子は電子殻とよばれる、原子核を取り巻く軌道に存在する。電子殻とは、いわゆる電子の収容場所のことで、原子核から近い順に K 殻、L 殻、M 殻、N 殻…と呼ばれる。K 殻に収容できる電子の数は最大 2 個、L 殻では 8 個、M 殻では Q67 個、N 殻では Q68 個である。電子殻にどのように電子が入っているかを示すのが電子配置である。

問ア Q67、Q68 にあてはまる数値を、以下の①～⑨の中からそれぞれ一つ選びなさい。

① 4 ② 8 ③ 12 ④ 16 ⑤ 18 ⑥ 24 ⑦ 28 ⑧ 32 ⑨ 36

一方、このような考えでは説明できない現象が数多く見出されるようになった結果、20 世紀初頭から量子力学が急速に発展した。量子論によると、電子は原子核の周りを単純に回転しているのではなく、その動きうる場所は、電子が空間の特定の位置に存在する確率の分布で表現される原子軌道（オービタル）にしたがっている。この原子軌道の組み合わせにより電子殻が形成される。オービタルは、その形状によって s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道…と区別される。K 殻は s 軌道 1 つからなり、L 殻は s 軌道 1 つと p 軌道三つ（x 軸方向に伸びた p_x 軌道、y 軸方向に伸びた p_y 軌道、z 軸方向に伸びた p_z 軌道）から、M 殻は s 軌道一つと p 軌道三つと d 軌道五つ（ $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道）からなる。図 1、図 2 は s 軌道と p 軌道に収容されている電子の存在確率が高い領域を表したものである（色の違いは電子の存在確率とは関係なく、ここでは考えなくてよい）。例えば p_x 軌道に収容された電子は、x 軸方向に偏って存在していることがわかる。

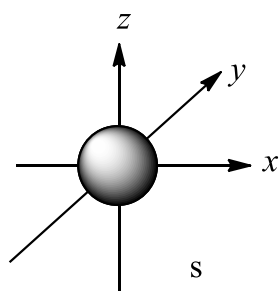


図 1 s 軌道

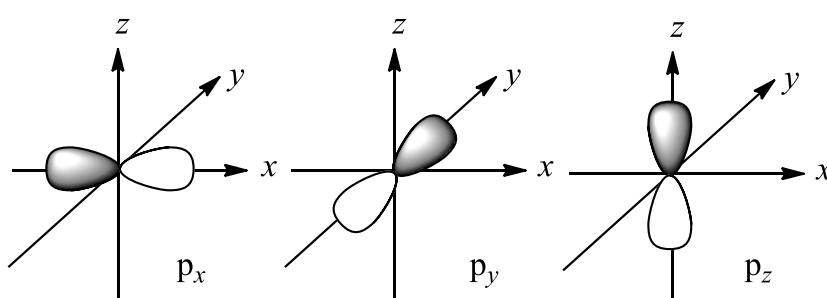


図 2 三つの p 軌道 (p_x 、 p_y 、 p_z 軌道)

では、実際に電子が軌道（オービタル）に収容される様子を見ていこう。電子は、エネルギーの低い軌道から入っていく。その順番を表したものが図 3 である。K 殻をつくる 1s 軌道に 2 個の電子が入って閉殻になったのが原子番号 2 の ${}^2\text{He}$ である。続いて、L 殻をつくる 2s、2p 軌道の順に電子が入っていく。 ${}^7\text{N}$ の場合 2p 軌道に 3 個の電子が入るが、電子が 1 個ずつ別の軌道に入り、各軌道には最大でも「矢印で表された自転の向き（スピン量子数と呼ぶ）が互いに異なる 2 個の

電子」しか収容することができない。これをパウリ（W.E. Pauli）の排他律という。 ${}_7\text{N}$ では、はじめにエネルギーが最も低い K 殻の $1s$ 軌道に「スピン量子数が異なる 2 個の電子（対）」が収容されてから L 殻の $2s$ 軌道に「スピン量子数が異なる 2 個の電子」が収容される。続いて、L 殻の $2p_x$ 軌道、 $2p_y$ 軌道、 $2p_z$ 軌道に各 1 個の電子が入る。このように、同じエネルギーの軌道が複数ある場合には、電子間反発をさけるために電子は同じ軌道内で対を作らず、なるべく異なる軌道に入る。これをフント（F.H. Hund）の規則という。 ${}_8\text{O}$ 、 ${}_9\text{F}$ 、 ${}_{10}\text{Ne}$ と進むにつれてさらに電子が 1 個ずつ入り、閉殻になる（図 4）。

エネルギーの増す方向

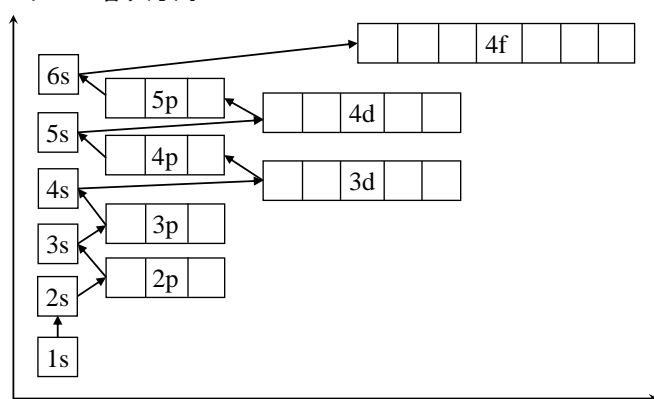
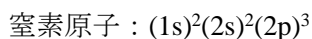


図 3 電子の入る軌道の順番

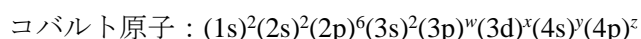
原子	電子配置					
	1s	2s	2p			
H	↑					
He	↑↓					
Li	↑↓	↑				
Be	↑↓	↑↓				
B	↑↓	↑↓	↑			
C	↑↓	↑↓	↑	↑		
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	

図 4 原子の電子配置

問イ 窒素（ ${}_7\text{N}$ ）原子の電子配置は、図 4 を参考にして次のように表すことができる。



これと同様に、コバルト（ ${}_{27}\text{Co}$ ）原子の電子配置を表したい。 $w \sim z$ に当てはまる数字をそれぞれ答えなさい。なお、本問では、電子が入っていない場合は 0 を解答すること。



w : Q69、 x : Q70、 y : Q71、 z : Q72

次に、原子が電子を失って陽イオンができる場合について考えてみよう。陽イオンができる場合には、一般的にはエネルギーの高い軌道から順に電子が失われる。ただし、亜鉛（ ${}_{30}\text{Zn}$ ）や鉄（ ${}_{26}\text{Fe}$ ）などの第 4 周期の金属イオンでは、 $3d$ 軌道とエネルギー的に近い $4s$ 軌道から電子が失われる。

問ウ 以下の各イオンの電子配置を下記のように表すとき、 $w \sim z$ に当てはまる数字をそれぞれ答えなさい。なお、本問では、電子が入っていない場合は 0 を解答すること。

コバルト(III)イオン： $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^w(3d)^x(4s)^y(4p)^z$

w ： Q73、 x ： Q74、 y ： Q75、 z ： Q76

亜鉛(II)イオン： $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^w(3d)^{10}(4s)^y(4p)^z$

w ： Q77、 y ： Q78、 z ： Q79

鉄(III)イオン： $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^w(3d)^x(4s)^y(4p)^z$

w ： Q80、 x ： Q81、 y ： Q82、 z ： Q83

ところで、金属イオンに対して、アンモニアなどの配位子が配位することで、様々な錯イオンが得られる。金属イオンが錯イオンを形成すると、色が変化だけでなく、他の物理的な性質も変化することが知られている。しかし古典的な化学結合の考え方では、その理由を満足に説明することができなかった。

様々な研究の結果、同じ金属のイオンでもどのような配位子が結合するかによって、(主に) 3d 軌道の電子配置が変化することがわかってきた。ここでは、ヘキサアンミンコバルト(III)イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (図 5) のような六配位八面体型錯体を例に、オービタルの概念に基づいた結晶場理論について学び、金属化合物の色の違いについて考えてみよう。

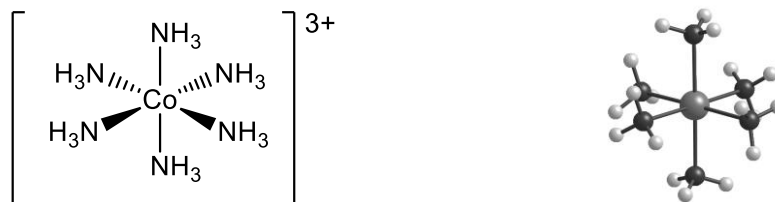


図 5 ヘキサアンミンコバルト(III)イオンの(左)構造式と(右)立体図

問エ 金属イオンの配位子としてふさわしくない分子またはイオンを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q84

- ① H_2O ② CN^- ③ CO ④ OH^- ⑤ NH_4^+

問オ アンミン錯体が無色である金属イオンを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q85

- ① Cu^{2+} ② Zn^{2+} ③ Co^{3+} ④ Ni^{2+} ⑤ Cr^{3+}

d 軌道は図 6 に示す五つからなり、広がりが座標軸と 45° の角度をなす d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道と、広がりが x 、 y 、 z 座標軸方向に分布する 2 つの $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道がある。錯イオンを形成するとき電子が d 軌道にどのように収容されるかは、配位子によって異なり、それが結晶や水溶液の色の違いをもたらしている。

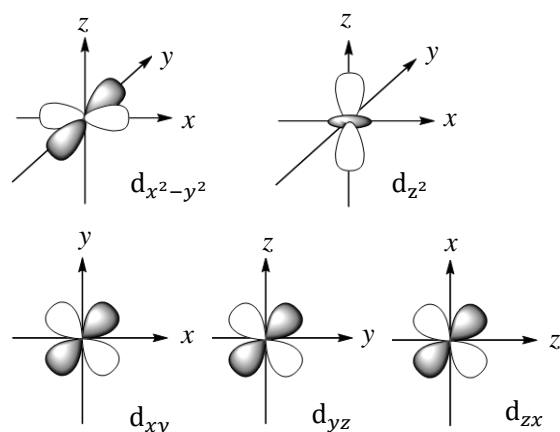


図6 五つの d 軌道 ($d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道)

さて、図6のように、 x 、 y 、 z 座標軸の原点にある同じエネルギーの五つの d 軌道をもつ自由な金属イオンに対して、 x 、 y 、 z の各座標軸上に原点から等距離だけ離れて存在する6個の酸化物イオン O^{2-} のような配位子が徐々に近づくと考える。すると、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道に収容されている電子は、酸化物イオンの非共有電子対から静電的な反発を受けるので不安定化されて、これらの d 軌道のエネルギーが高くなる。一方 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道は、静電的な反発を弱く受けるため相対的に弱く不安定化される。

このように六配位八面体型錯体を形成すると、もともと同じエネルギーをもっていた五つの d 軌道が、一様に不安定化されたのち、エネルギーの低い三つとエネルギーの高い二つに分裂する(図7)。両者のエネルギー差を Δ とすると、三つの軌道は五つの d 軌道の平均エネルギー(図7の点線)より 0.4Δ だけ安定であり、二つの軌道は平均エネルギーより 0.6Δ だけ不安定となる。

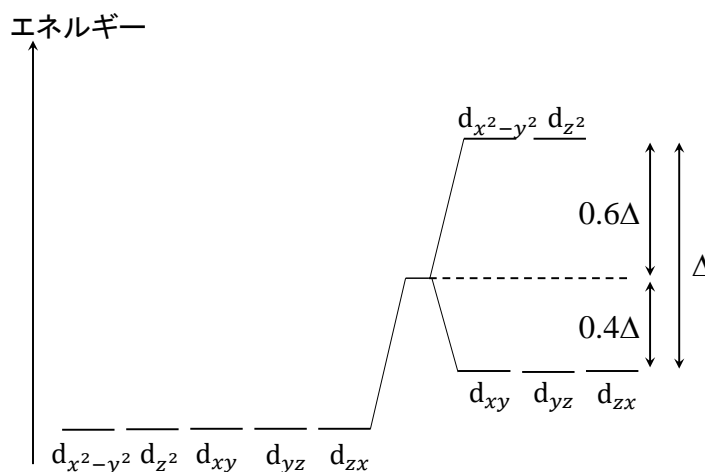


図7 六配位八面体型錯体の d 軌道の分裂

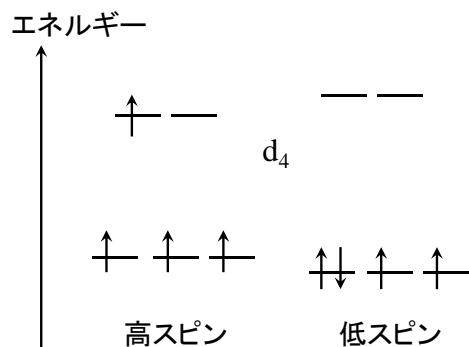


図8 電子4個の場合の入り方

このようなエネルギーの分裂によって個々の電子が受ける安定化エネルギーの総和を結晶場安定化エネルギー (Crystal Field Stabilization Energy; CFSE) という。以降では、安定化される (エネルギーが低い) 方向に正の符号をとって CFSE を表す。エネルギーの低い d 軌道に 3 個の電子が入っている場合の CFSE は **Q86** Δ である。同様に、前述のヘキサアンミンコバルト(III)イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ では、エネルギーの低い d 軌道のみに電子が入るので、CFSE は **Q87** Δ となる。

ところで、d 軌道に 4 個の電子が入っている場合、**図 8** のように、同じ軌道に対にならないでいる不対電子が 4 個となる高スピン型、不対電子が 2 個となる低スピン型の 2 種類が考えられる。高スピン型の CFSE は **Q88** Δ で、低スピン型の CFSE は **Q89** Δ である。どちらの電子配置をとるかは、配位子によって異なることがわかっており、これが同じ金属イオンからなる錯イオンでも色や磁気的な性質に違いをもたらしている。

問力 **Q86** ~ **Q89** にあてはまる数値を、以下の①~⑧の中から選び、それぞれ答えなさい。同じ選択肢を複数回選択してもよい。

- ① 0 ② 0.4 ③ 0.6 ④ 0.8 ⑤ 1.2 ⑥ 1.6 ⑦ 1.8 ⑧ 2.4

さて、宝石や無機顔料など、遷移金属イオンが含まれる金属酸化物は、独特の色彩をもつことが知られている。例えば、赤色のルビーや緑色のエメラルドは、それぞれ無色透明の Al_2O_3 、 $\text{Be}_3\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{18}$ の中に、少量のクロム(III)イオンを六配位八面体型構造の CrO_6^{9-} の形で含むことにより色彩を有する。このような色の原因について結晶場理論で扱おう。

^{24}Cr のイオンであるクロム(III) では 3d 軌道に **Q90** 個の電子を有する。酸化物イオン O^{2-} などが八面体型で配位したクロム(III)イオンを含む錯イオンの **Q90** 個の d 電子は、エネルギーの低い軌道から順に収容されるため、 CrO_6^{9-} では d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に合計 **Q91** 個、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道に合計 **Q92** 個の電子が収容される。

問キ **Q90** ~ **Q92** にあてはまる数値を答えなさい。

光を吸収したルビーの CrO_6^{9-} では、エネルギーが低い d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道から Δ だけ高い $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道へと電子が励起して、異なる電子状態をとる (これを遷移するという)。1 個の金属イオンが光を吸収するとき、プランク定数を h 、光速を c とすると、その吸収波長 λ (振動数 ν) と電子遷移のエネルギー E は、次の式で関係づけられる。

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

太陽光など自然光は、可視領域で波長の短い紫色 (約 400 nm) から波長の長い赤色 (約 700 nm) までの幅広い波長範囲の光を含み、吸収されない光 (これを補色という) が、人間の眼に感じられる色彩となる。

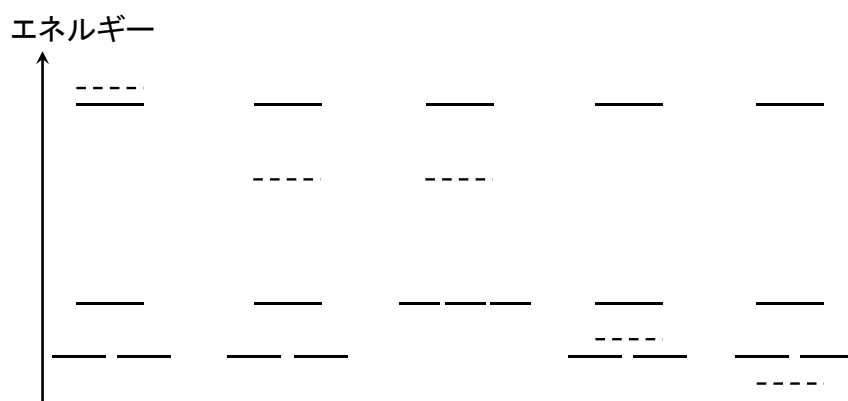
問ク ルビーは波長 550 nm の光を吸収するため、赤色に見える。d 軌道のエネルギー準位の分裂の大きさ Δ として最も適切な値（単位 J）を、以下の①～⑤の中から選びなさい。 **Q93**

- ① 1.2×10^{-19} ② 2.4×10^{-19} ③ 3.6×10^{-19} ④ 4.8×10^{-19} ⑤ 6.0×10^{-19}

結晶場分裂の様式は錯体（錯イオン）の構造に応じて変化する。ここでは、平面四配位型構造をとる典型例のパラジウム(II)化合物を挙げる。原点のパラジウム(II)イオンに対して、x、y 座標軸上で非共有電子対をもつ配位子が接近してくるとみなすことができる。この場合に結晶場理論を適用すると、静電的な理由でエネルギーが最も高くなるのは、配位子の方向の $d_{x^2-y^2}$ 軌道となる。平面四配位型構造では、六配位八面体型構造から z 座標軸上のイオンを無限遠まで遠ざけて、z 座標軸方向を向く d 軌道のエネルギーが安定化されると考える。このとき d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道でも、z 座標軸側を向いている d 軌道は同様に安定化されると考えることができる。このようにすれば、平面四配位型での d 軌道の分裂を定性的に推測できる。 $_{28}\text{Ni}$ と同族の $_{46}\text{Pd}$ 原子の d 軌道は 10 個の電子で満たされているが、パラジウム(II)では d 軌道に **Q94** 個の電子をもつ。エネルギーの低い軌道から順に電子を入れる際、電子スピンを逆にすれば、同じ軌道に 2 個の電子を入れられるので、**Q95** つの d 軌道に 2 個の電子が対で入ることになる。しかし、平面四配位型錯体の d 軌道の分裂様式を厳密に定量的に扱うには、さらに詳しい理論が必要となる。

問ケ **Q94**、**Q95** にあてはまる数値をそれぞれ答えなさい。

問コ 平面四配位型錯体の d 軌道の分裂様式として、適切でないものを以下の①～⑤の中から二つ選びなさい。ただし点線は d_{z^2} 軌道のエネルギーを示し、他の d 軌道については、それらの名称は省略してエネルギーを実線で示してある。 **Q96** **Q97**



さて、歴史的な無機顔料であるエジプト青 ($\text{CaCuSi}_{\text{Q98}}\text{O}_{10}$) やハン青 ($\text{BaCuSi}_{\text{Q99}}\text{O}_{10}$) やハン紫 ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_{\text{Q100}}$) は、d 軌道に **Q101** 個の電子を有する銅(II)イオン ($_{29}\text{Cu}^{2+}$) を含む化合物で、いずれも平面四配位型 CuO_4^{6-} イオンを含むケイ酸塩である。ここで、最もエネルギーが高い d 軌道には電子が **Q102** 個入っている。

問サ **Q98**～**Q102**にあてはまる数値を答えなさい。

上記無機顔料の色の違いを考察しよう。ハン青とハン紫の色は異なる。ケイ酸塩を主要な骨格とする両者の全体の結晶構造は異なるが、いずれも色彩の原因となる平面型 CuO_4^{6-} イオンを含む部分は共通している。ハン青とハン紫の平面型 CuO_4^{6-} イオンの Cu-O 結合距離 R はそれぞれ 0.1921 nm と 0.1945 nm である。 R が小さいハン青の静電反発が **ア** く、 Δ がより **イ** くなるため、 d_{z^2} や d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道から $d_{x^2-y^2}$ 軌道へ電子が遷移する（以下これを $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ などと表す）ためには、波長のより **ウ** い光を吸収する必要がある。これが両者の色の違いとなっている。

色の違いは主に d 軌道の分裂様式や軌道間のエネルギー差による。一般に六配位八面体型構造の場合には、 Δ と金属イオンと酸化物イオンの結合距離を R の間には、 K を比例定数として、

$$\Delta = \frac{K}{R^5}$$

の関係があることが知られている。平面型 CuO_4^{6-} でも Δ と R の関係は基本的に同様に扱える。

一方、エジプト青とハン青はほぼ同じ色を示す。両者の結晶構造は同じ形であり、ともに平面型 CuO_4^{6-} イオンを含む。カルシウムイオン Ca^{2+} よりバリウムイオン Ba^{2+} のイオン半径が **Q104** いという違いはあるが、両者の Cu-O 結合距離 R は同程度である。

問シ 空欄 **ア**～**ウ**にあてはまる最も適切なものの組み合わせを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q103**

- | | |
|---|---|
| ① ア ：大き イ ：大き ウ ：長 | ② ア ：大き イ ：小さ ウ ：長 |
| ③ ア ：大き イ ：大き ウ ：短 | ④ ア ：大き イ ：小さ ウ ：短 |
| ⑤ ア ：小さ イ ：大き ウ ：長 | ⑥ ア ：小さ イ ：小さ ウ ：長 |
| ⑦ ア ：小さ イ ：大き ウ ：短 | ⑧ ア ：小さ イ ：小さ ウ ：短 |

問ス **Q104**にあてはまる最も適切なものを、以下の①～②の中から一つ選びなさい。

- ①大き ②小さ

このような電子配置が同じでも無機顔料にわずかな色調の違いが生じることがある。 CuO_4^{6-} イオンの Cu-O 結合距離や結晶構造だけでなく、結晶中における CuO_4^{6-} イオン周囲の電場効果に起因することが、最近の化学によって説明できるようになり、人間の目で見えるわずかな色調の変化を、化学の目で解明することができるようになった。無機化合物の化学の進展は、新しい材料作りに有効であるほか、文化財の修復やどこで作成されたかの推定など考古学の分野での活用も期待されている。

2

<<解答例>>

- 問ア Q67 ⑤、Q68 ⑧
- 問イ Q69 ⑥、Q70 ⑦、Q71 ②、Q72 ① (完答)
- 問ウ Q73 ⑥、Q74 ⑥、Q75 ①、Q76 ① (完答)
- Q77 ⑥、Q78 ①、Q79 ① (完答)
- Q80 ⑥、Q81 ⑤、Q82 ①、Q83 ① (完答)
- 問エ Q84 ⑤
- 問オ Q85 ②
- 問カ Q86 ⑤、Q87 ⑧、Q88 ③、Q89 ⑥
- 問キ Q90 ③、Q91 ③、Q92 ①
- 問ク Q93 ③
- 問ケ Q94 ⑧、Q95 ④
- 問コ Q96、Q97 ①、③ (順不同)
- 問サ Q98 ④、Q99 ④、Q100 ⑥、Q101 ⑨、Q102 ①
- 問シ Q103 ③
- 問ス Q104 ①

<<解説>>

問ア

古典的なボーア模型では、原子は原子核の周りを電子が周回するものとする。この円形コースを電子殻と呼んでいる。一方、量子論によると、原子中の電子は原子軌道（オービタル）とよばれる「入れ物」を、エネルギーの低い順から一定の規則にしたがって占めていくと考える。軌道は自然数 n 個の主量子数（K 殻 ($n=1$)、L 殻 ($n=2$)、M 殻 ($n=3$)、N 殻 ($n=4$)、...）、 $(n-1)$ 個の方位量子数（s 軌道 ($l=0$)、p 軌道 ($l=1$)、d 軌道 ($l=2$)、f 軌道 ($l=3$)）、0 から $\pm l$ までの $(2l+1)$ 個の m で表す磁気量子数（s 軌道 ($l=0$) が 1 個、p_x, p_y, p_z 軌道 ($m=-1, 0, 1$) が 3 個、d 軌道 ($m=-2, -1, 0, 1, 2$) が 5 個、f 軌道 ($m=-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$) が 7 個）からなる。なお、K 殻の 1s 軌道と L 殻の 2s 軌道は、外形こそ同じ球状だが、2s 軌道の方が半径が大きい。パウリの排他律によると、一つの軌道にはスピン量子数が異なる $(+\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2})$ 2 個の電子まで収容可能である。このようにして、主量子数 n の電子殻には最大 $2n^2$ 個までの電子を収容可能となる。したがって、収容可能な電子数は、

$$\text{M 殻では } 2 \times 3^2 = 18 \text{ 個、} \quad \text{N 殻では } 2 \times 4^2 = 32 \text{ 個}$$

である。

問イ、ウ

中性原子の電子配置は、エネルギーの低い軌道から順にパウリの排他律やフントの規則に従って、原子番号の数の電子が（各軌道に最大 2 個）占められた結果になる。陽イオンの場合には、中性原子のエネルギーの高い軌道から順に電子が失われた電子配置をとる。ただし、3d 軌道と 4s 軌道のエネルギーは近く、第一遷移金属原子ではまず 4s 軌道に 2 個の電子が入り、3d 軌道の電子が順に満たされていく。したがって、原子番号 27 のコバルト原子の電子配置は、

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^7(4s)^2(4p)^0$$

これからエネルギーの高い 4s 軌道と 3d 軌道から計 3 個の電子を取り去ればよいから、コバルト(III)イオンの電子配置は、

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^0(4p)^0$$

同様に原子番号 30 の亜鉛原子の電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^2(4p)^0$ 。これからエネルギーの高い 4s 軌道から 2 個の電子を取り去ればよいから、亜鉛(II)イオンの電子配置は、

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^0(4p)^0$$

このとき、3d 軌道は閉殻となっている。

さらに同様に原子番号 26 の鉄原子の電子配置は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2(4p)^0$ 。これからエネルギーの高い 4s 軌道から 2 個、次にエネルギーの高い 3d 軌道から 1 個、計 3 個の電子を取り去ればよい。したがって、鉄(III)イオンの電子配置は、

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^0(4p)^0$$

問エ

（遷移）金属の陽イオンに、塩化物イオン、アンモニア、水などのさまざまな配位子が配位することで、さまざまな錯イオンが得られる。非共有電子対を供与できる配位子と受容できる金属イオンの間に配位結合が形成される。必ずしも陰イオンでなくても配位子になり得ること、錯イオ

ンは電荷が中性でなくてよい(すなわち錯イオンは単にイオン結合だけで形成される訳ではない)ことに注意。したがって、非共有電子対を持たないアンモニウムイオン NH_4^+ だけは配位子としてふさわしくない。なお、アンモニウムイオン自身は、アンモニア NH_3 の非共有電子対が水素イオン H^+ に供与された配位結合により形成されているとみなすこともできる。

問オ

よく知られているように、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は無色透明の錯イオンである。これは、すでに電子配置を示した Zn^{2+} などのように d 電子を 10 個全てもつ場合、あるいは d 電子を持たない金属イオンを含む錯イオンの場合には、後述する d-d 遷移が起こらないためである。

問カ

結晶場理論では、非共有電子対を供与できる（負電荷と近似される）配位子が、六配位八面体型錯体の場合には x 、 y 、 z 各座標軸方向から近づき、静電的な反発で不安定化される。このとき、中心金属イオンの五つの d 軌道のうち軸方向に分布する $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道は、その方向を向かない d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道がより余分に不安定化され、エネルギー幅 Δ の結晶場分裂が生じると考える。

自由イオンから d 軌道が全体的に不安定化された後、静電反発の相対的な強弱に応じて結晶場分裂する際にエネルギーの重心（五つの d 軌道の平均エネルギー）は不変に保たれることから、それぞれの重心からの分裂エネルギーの大きさを求められる。この重心から見ると $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道は $a\Delta$ だけ不安定であり、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道は $b\Delta$ だけ安定であるとする、

$$2 \times a\Delta - 3 \times b\Delta = 0$$

$$a + b = 1$$

$$\therefore a = 0.6, b = 0.4.$$

このとき、

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= \text{安定化される軌道エネルギー} \times \text{電子数} - \text{不安定化される軌道エネルギー} \times \text{電子数} \\ &= 0.4\Delta \times (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} \text{ 軌道の電子数}) - 0.6\Delta \times (d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \text{ 軌道の電子数}) \end{aligned}$$

で求められるとする。CFSE が大きな錯体（あるいは大きくなるような構造）は安定である。

したがって、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に電子が 3 個の場合は、 $\text{CFSE} = 0.4\Delta \times 3 = 1.2\Delta$ となる。また、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に電子 6 個の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の場合は、 $\text{CFSE} = 0.4\Delta \times 6 = 2.4\Delta$ となる。

ところで、電子が 4 個から 7 個の場合は電子配置が一通りでない。 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に電子 3 個につづいて 4 個目の電子を入れる際、 Δ が大きいとき、（電子が反発し合うが）エネルギーの低い軌道の一つに電子対として入れる方が、エネルギーの高い軌道に電子を入れるよりも有利となる。これを低スピン型という。逆に Δ が小さいとき、エネルギーの高い軌道に電子を入れる方が、エネルギーの低い軌道の一つに電子対として入れるよりも有利となる。これを高スピン型といい、不対電子が多い電子配置となる。

以上より、電子 4 個のそれぞれの場合の CFSE は、以下のようになる。

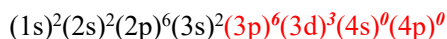
$$\text{高スピン型} \quad \text{CFSE} = 0.4\Delta \times 3 - 0.6\Delta \times 1 = 0.6\Delta$$

$$\text{低スピン型} \quad \text{CFSE} = 0.4\Delta \times 4 - 0.6\Delta \times 0 = 1.6\Delta$$

本問で扱った結晶場理論では配位子と中心金属イオンとの間には静電的な相互作用だけが働くことを考えている。この場合、電荷の同じ配位子はどれも同じような影響を示すことになるはずだが、実際には電荷が同じでも d 軌道の分裂のしかたが異なる場合は普通に見られる（後述する分光化学系列はその現れ）うえ、中性分子が配位子になる場合の効果の説明できない。これは、実際の錯イオンでは程度の違いはあるにしても、配位子と金属イオンの間に共有結合性が存在するからであり（大問 **1** を参照）、これを分子軌道の概念に基づいて考慮したものが配位子場理論である。

問キ

原子番号 24 のクロム原子の電子配置は、順番通りの $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^4(4s)^2(4p)^0$ ではなくて、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^5(4s)^1(4p)^0$ 。これは半分電子で満たされた軌道（すなわち $(3d)^5$ ）が特に安定であるために例外的な電子配置をとるとされ、注意が必要である。このエネルギーの高い $4s$ 軌道から 1 個を、次にエネルギーの高い $3d$ 軌道から 2 個の電子を取り去ればよい。したがって、クロム(III)イオンの電子配置は、



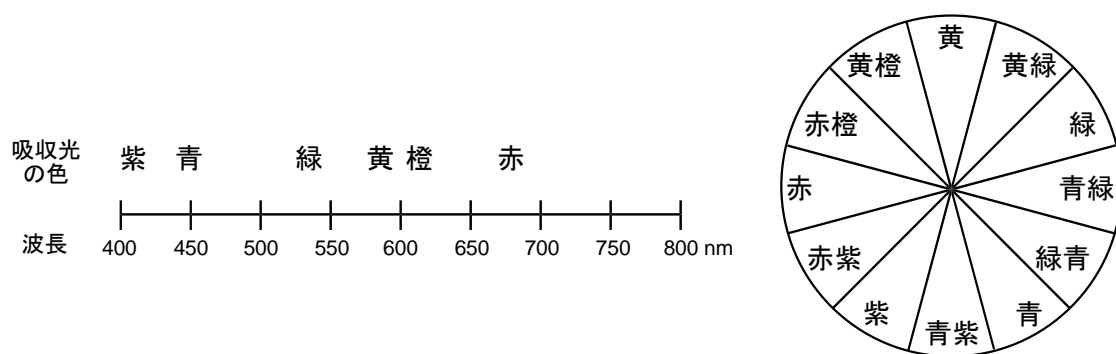
六配位八面体型錯体では、エネルギーの低い d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に 3 個の電子が入り、エネルギーの高い $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道には電子が無い（0 個）。

問ク

$E = \frac{hc}{\lambda}$ の関係から、波長の 550 nm は、

$$(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) / 550 \times 10^{-9} \text{ m} = 3.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

のエネルギーに相当する。2014 年の化学グランプリ一次問題でも出題されたように、光の波長と補色は、下図のような関係にある。



(左) 可視光の波長と吸収光の色の関係

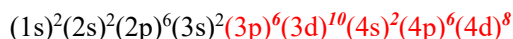
(右) 色相環。環の反対側に位置する二色がお互いに補色の関係にある。

問ケ、コ

原子番号 46 のパラジウム原子の電子配置は、

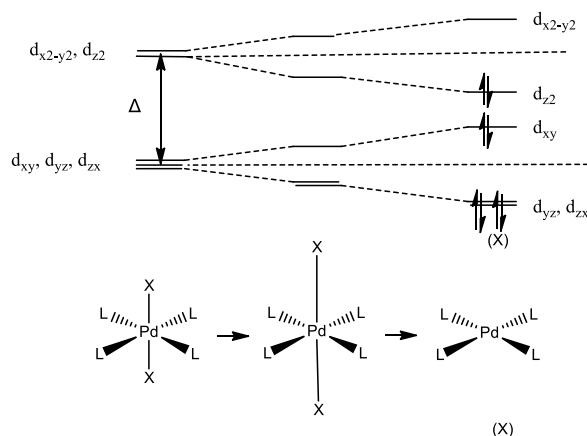


これからエネルギーの高い $4d$ 軌道から 2 個を取り去ればよい。したがって、パラジウム(II)イオンの電子配置は、



同族のニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II)は、四面体型ではなく平面四配位型錯体がよく見られる金属イオンとして知られている。例えば抗がん剤のシスプラチン $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ （シスとは、正方形の対角線上にアンモニア同士や塩化物イオン同士がある異性体のこと）などがある。有名である。

平面四配位型錯体の配位子場分裂は、六配位八面体型錯体の z 軸上の配位子（右図の X）を遠ざ



けていくとして考えることができる。すると、 z 軸方向をまともに向く 1 個の d_{z^2} 軌道や斜めから z 軸方向を向く 2 個の d_{yz} 、 d_{zx} 軌道の静電反発が弱められ、軌道エネルギーが安定化されるように分裂する、とすればよい（ただしやはり重心は保たれるとする）。 d 電子は 8 個なので、 x 、 y 軸上を向く最もエネルギーが不安定化される $d_{x^2-y^2}$ 軌道以外の 4 つの d 軌道（ d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 、 d_{z^2} 軌道）には 4 組の電子対が入ることになる（参考文献 *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 118 等）。

後の説明のために、ここで六配位八面体型錯体に関して、 d - d 遷移エネルギー（ Δ の大きさ）と結晶場の強さについて説明しておく（やや難しくなるので、高校生では無理に理解する必要はない）。結晶場分裂の原理から、配位子（非共有電子対）による d 軌道への反発を変化させる要因によって、 d - d 遷移エネルギー（結果的に目に見える補色）が変化する。その要因として、(1) 結晶場の種類による結晶場の強さ、(2) 同じ配位子でも配位結合の長さ、(3) そして（これは最近研究されている話題であるが）同様の配位構造でも周囲の電場の効果をこの後で扱うことになる。

赤紫色を示す、電子間反発のない（ d^1 電子配置）六配位八面体型（群論を用いると O_h 対称） $[\text{Ti}^{III}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の場合を考える。エネルギー的に低い t_{2g} 軌道（ d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道）と高い e_g 軌道（ $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 軌道）は、 Δ の大きさで結晶場分裂している。 $\Delta = h\nu$ より波数 $\nu = \Delta/h$ （ h はプランク定数）のエネルギーの光を吸収すると、 t_{2g} 軌道から e_g 軌道に電子が励起されて d - d 遷移がおこる。つまり $(t_{2g})^1(e_g)^0 \rightarrow (t_{2g})^0(e_g)^1$ となり、 d 電子配置が光の吸収前後で変化する。

ここで、結晶場分裂の大きさ（ Δ ）は、同じ金属イオンでも、配位子の種類によって異なるとしている。例えば $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ よりも $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ のほうが高波数（短波長）の光を吸収する。これは紫外-可視電子スペクトルの吸収極大波長のシフトで確認される。つまり水配位子よりもエチレンジアミン配位子（ en ）のほうが、結晶場分裂させる能力が大きいことになる。

d 軌道のエネルギーに分裂のおこる大きさの順に配位子を並べたものを、分光化学系列（spectrochemical series）といい、大阪大学の樋田龍太郎が提唱した。系列中、上位の配位子であるほど、「強い」配位子場をつくと表現する。上位の配位子は空の π 軌道を持ち、配位子場（結晶場）分裂 Δ が大きく、結果として低スピン型の錯体を作りやすいという傾向がある。

$\text{CO} \geq \text{CN}^- > \text{CH}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{NH}_2\text{OH} > \text{en} > \text{NH}_3 \geq \text{ピリジン} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{NCS}^- > \text{H}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{ONO}^- \geq \text{OSO}_3^{2-} \geq \text{OH}^- \geq \text{CO}_3^{2-} \geq \text{RCO}_2^- > \text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{S}^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$ （太字は配位原子を表す）

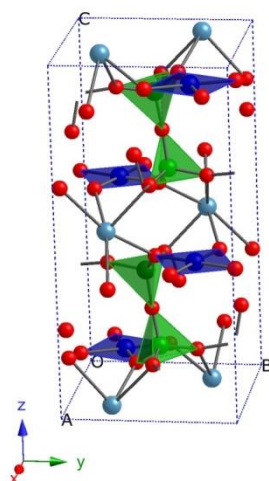
問サ

鮮やかな色彩を示す金属錯体は、顔料や塗料としても知られてきた。銅酸化物を含む無機顔料、エジプト青（ $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ）やハン青（ $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ）やハン紫（ $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ）の微妙な色調の違いを考察する（参考文献 *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 111）。

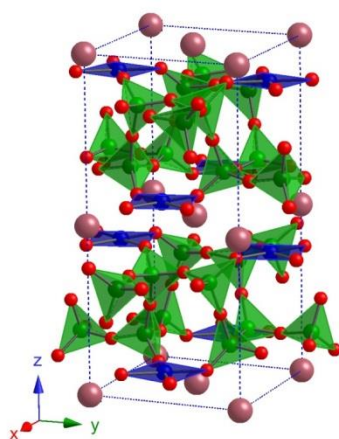
Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Si^{4+} 、 O^{2-} とすれば、電荷が釣り合う問題のイオンの数はエジプト青とハン青（空間群 $P4/ncc$ ）では、10 個、ハン紫（空間群 $P4_1/acd$ ）では 10 個となる。

$$2 + 2 + 4 \times n - 4 \times 10 = 0 \therefore n = 4$$

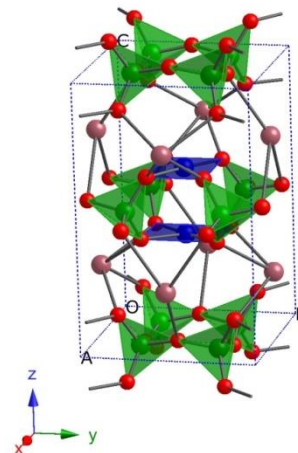
$$2 + 2 + 4 \times 2 - 4 \times n = 0 \therefore n = 6$$



Egyptian blue ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)

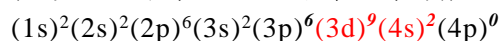


Han blue ($\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$)

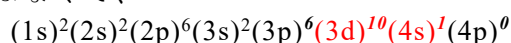


Han purple ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$)

原子番号 29 の銅原子の電子配置は、順番通りの

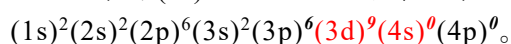


ではなくて、

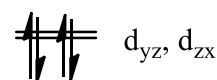
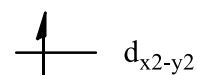


となる。これは全部満たされた軌道（つまり $(3d)^{10}$ ）が特に安定であるために、例外的な電子配置をとるとされ、注意が必要である。これからエネルギーの高い $4s$ 軌道から 1 個を、次にエネルギーの高い $3d$ 軌道から 1 個の電子を取り去ればよい。

したがって、銅(II)イオンの電子配置は、



平面四配位型錯体の配位子場分裂は右図のように考えると、 d_{z^2} 軌道の準位にかかわらず、最もエネルギーが不安定化される $d_{x^2-y^2}$ 軌道には電子が 1 個入る。



問シ

同じ配位子でも配位結合が長くなるほど配位子場分裂エネルギー Δ が小さくなる。これは配位結合距離が長いほど静電反発が弱くなるため、 d 軌道エネルギーが不安定化される分が小さくなるからと、定性的には説明される。定量的にはおよそ配位結合距離の 5 乗に反比例するとされている。 Δ が小さくなれば、 $d-d$ 遷移で吸収される光のエネルギー（振動数に比例）も小さくなる（対応する波長は長くなる）。

問ス

第 4 周期の Ca^{2+} (99 pm) よりも、第 6 周期の Ba^{2+} (135 pm) のイオン半径は大きい。

エジプト青とハン青に含まれる平面型 CuO_4^{6-} イオンの Cu-O 結合距離 R はそれぞれ 0.1928 nm、0.1921 nm であり、ハン青とハン紫のような明確な差はない。色調の違いを説明するには、平面型をとる CuO_4^{6-} イオンの Cu-O 結合距離 R だけでは十分ではない。このように、エジプト青とハン青の色調に違いがあるが、同じ配位原子の平面四配位型 CuO_4^{6-} イオン発色団であり、 Cu-O 結合距離に大差ない結晶構造なので、他の要因として周囲の電場の効果を考える。八面体型から平面四配位型の配位子場分裂を推測する際に、 z 座標軸方向の配位子を遠ざけて無くなったとした。した

がって、 x 、 y 軸上のように配位子による直接の静電的影響を受けない状態にある。しかし、これまで考えてきたように d_{z^2} 軌道のエネルギー ($d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギー) は、負電荷が z 座標軸方向から近づいてくるならば、直接配位結合していなくても反発により不安定化される方向で、電荷の反発の間接的に影響を受けうることが類推される。このように、結晶構造が明らかになり、各遷移エネルギーを詳細に議論できるようになると、昔から論議されていた微妙な色調の理由が説明できるようになった。

結晶中では、平面四配位型 CuO_4^{6-} イオンの z 座標軸方向は配位子がなく空いている。したがって、 d_{z^2} 軌道のエネルギーは結合を介した直接の影響を受けない。しかし、 CuO_4^{6-} イオンの周りを取り囲むケイ酸塩は陰イオンで、結晶中に存在する CuO_4^{6-} イオンの向きや近くの酸化物イオンとの距離による違いがある。このような結晶中の負電荷の場合によっても、 d_{z^2} 軌道のエネルギーは、結合はないが間接的に影響を受けるため、色調の違いがみられることが、最近の研究で明らかになった。なお、報告によると、エジプト青での $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、(同じエネルギーの軌道) d_{zx} 、 $d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギーはそれぞれ 1.58、2.00、2.30 eV ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$) であり、ハン青での $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 d_{yz} 、 $d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギーはそれぞれ 1.60、1.96、2.33 eV と測定された。なお、 CaCuO_2 に含まれる平面型 CuO_4^{6-} イオンの Cu-O 結合距離 R は 0.1929 nm であり、 $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 d_{yz} 、 $d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ の遷移エネルギーはそれぞれ 1.64、1.95、2.65 eV である。

無機化学 3. リンの化学 (2013年出題)

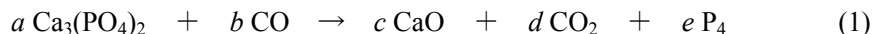
3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問セ）に答えなさい。

解答欄： Q29 ～ Q56

[A]

リンは第Q29周期、第Q30族の元素で、天然にはリン酸塩の形で産出する。このリン酸塩は次のようにして単体のリンへと変換される。まず約 1500℃ の炉の中で、リン酸カルシウムは一酸化炭素と式(1)に示すように反応して、黄リンの気体が生じる。



この黄リン蒸気は冷却塔で温水を吹き付けられて液化（融点 44℃）し、温水を張った貯蔵タンクへ導かれる。このプロセスは多くの電気エネルギーを必要とするので、北米やヨーロッパなど、電力が豊富な国で稼働している。

黄リンの同素体の一つに赤リンがある。黄リンが分子式 P_4 で表されるQ35形分子であるのに対して、赤リンは無機高分子化合物のひとつで、マッチの箱の外側に塗布されている。

リンの水素化物としてホスフィン PH_3 が存在する。a ホスフィンは、リンと同族の窒素の水素化物であるアンモニアと類似した分子構造を有するが、アンモニアの方がホスフィンより極性が大きいなど、性質は異なっている。ホスフィンはアンモニアと違って、日常的な用途はそれほどないが、水素原子を有機系の官能基で置換した有機ホスフィン類は、金属-炭素結合をもつ金属錯体の補助配位子として重要である。

リンの酸化物として最も重要な化合物は、b 十酸化四リン P_4O_{10} である。十酸化四リンにはさまざまな用途があるが、熱水中で水と十分に反応させると、リン酸 H_3PO_4 となる。リン酸の構造式は図1のとおりで、3 価のオキソ酸としてはたらく。

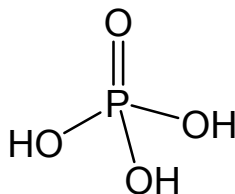


図1 リン酸の構造式

問ア Q29、Q30にあてはまる数値を、以下の①～⑧の中からそれぞれ一つ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 14 ⑥ 15 ⑦ 16 ⑧ 17

問イ 式(1)に適切な整数の係数を入れ、化学反応式を完成させたい。リンの係数 e を 1 とするとき、右辺の酸化カルシウムの係数 c および、二酸化炭素の係数 d を決定しなさい。なお、係数が一桁の場合、たとえば 3 なら 03 のようにマークしなさい。

c : Q31 Q32、 d : Q33 Q34

問ウ Q35にあてはまる形状を、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 直線 ② 三角すい ③ 正四面体 ④ 正八面体 ⑤ 立方体

問エ 下線部 a について、アンモニアとホスフィンの性質を比較した以下の文章①～⑤のうち、正しいものを一つ選びなさい。 **Q36**

- ① ともに三角すい型の分子である。
- ② ホスフィンのほうがアンモニアより沸点が高い。
- ③ ホスフィンのほうがアンモニアより水に溶けやすい。
- ④ 水溶液で比べると、ホスフィンのほうがアンモニアより塩基性が強い。
- ⑤ 標準状態では、ホスフィンの密度はアンモニアのおよそ 2.5 倍である。

問オ 下線部 b について、十酸化四リンについて述べた以下の文章①～⑤のうち、誤っているものを一つ選びなさい。 **Q37**

- ① リンの酸化数は+5 である。
- ② 強い脱水作用があり、乾燥剤として用いられる。
- ③ エステル合成の際の触媒として、濃硫酸のかわりに使われる。
- ④ 三酸化硫黄と同じ塩基性酸化物に分類される。
- ⑤ 白色の固体で、窒素の酸化物よりも融点が高い。

問カ 十酸化四リン分子中の酸素原子のうち、 $-P-O-P-$ 結合に関わっているものの数を整数で答えなさい。

Q38

[B]

リン酸を加熱すると、分子間で縮合し、構造的にも機能的にも興味深いポリリン酸と呼ばれる化合物群が得られる。たとえば、リン酸 2 分子の縮合でピロリン酸 $H_4P_2O_7$ が生成する。

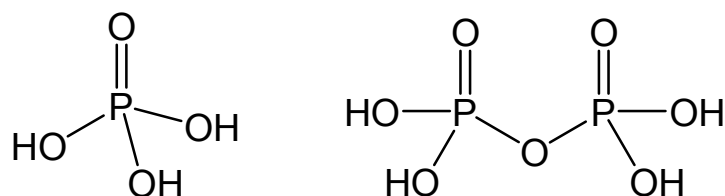


図2 リン酸（左）とピロリン酸（右）の構造

このとき図2に示す化学式のとおりに、二つの分子が一つの酸素原子を共有するように結合する。縮合はさらに多くのリン酸分子の間で起こることもあり、このような生成物は縮合リン酸とよばれる。

リン酸 3 分子からなる縮合リン酸は三リン酸とよばれ、そのナトリウム塩 $Na_5P_3O_{10}$ は、リン酸一水素ナトリウム Na_2HPO_4 とリン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 の 2 : 1 混合物を加熱することで得られる。

また、リン酸分子が一つの環を形成するように縮合することもあり、このような化合物をメタリン酸という。図3は、それらの構造式である。図3(a)はリン酸 3 分子が環を形成したシクロ三リン酸、(b)はリン酸 4 分子が環を形成したシクロ四リン酸である。また、シクロ四リン酸には、(c)のように、側鎖にリン酸の構造を持つ異性体も存在する。

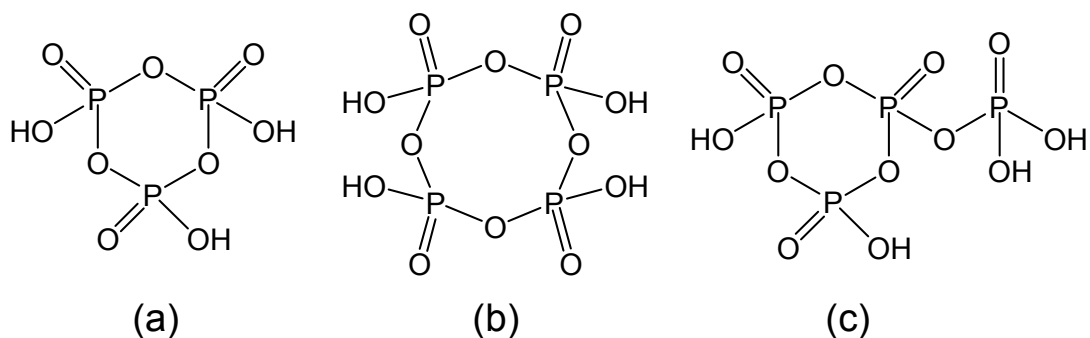


図3 メタリン酸の構造

問キ リン酸 5 分子、および 6 分子が縮合して生成した、鎖状構造をもつ縮合リン酸に可能な構造異性体の数をそれぞれ整数で答えなさい。ただし立体異性体は区別しないものとする。

リン酸 5 分子： Q39、リン酸 6 分子： Q40

問ク リン酸 5 分子、および 6 分子が縮合して生成した、一つの環構造をもつメタリン酸に可能な構造異性体の数をそれぞれ整数で答えなさい。ただし立体異性体は区別しないものとする。

リン酸 5 分子： Q41、リン酸 6 分子： Q42

三リン酸のナトリウム塩 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ はかつて洗剤助剤として用いられていた。

日本の河川を流れている水は、わずかにカルシウムイオンやマグネシウムイオンを含み、「軟水」とよばれる。これらの陽イオンは洗剤中の陰イオン性界面活性剤と結合するので、河川水をそのまま洗剤と一緒にすると、泡立ちにくくなる。そのため、カルシウムイオンやマグネシウムイオンを除去する必要がある、これを「軟化」という。三リン酸のナトリウム塩を河川水に加えると、三リン酸のマグネシウム塩やカルシウム塩が生成し、難溶性の沈殿として除去される。

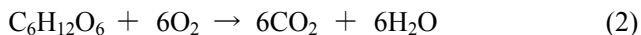
現在の日本の水質汚濁防止法では、海に排水する場合のリンの上限値は、 16 mg L^{-1} （化合物中のリン原子総量を質量に換算したもの）である。一回の洗濯で使用する水を 95 L とすると、水質汚濁防止法の定める上限まで三リン酸のナトリウム塩 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ を溶解させたとき、その質量は Q43 . Q44 g となる。

ここで、典型的な軟水（炭酸カルシウム換算で 50 mg L^{-1} 溶解している）をもとに、生成する沈殿の質量を考えてみよう。この軟水 95 L に、Q43 . Q44 g の三リン酸のナトリウム塩を溶解させたとき、生成する三リン酸のカルシウム塩の沈殿の質量は Q45 . Q46 g である。ただし、沈殿生成反応は完全に進行するものとする。

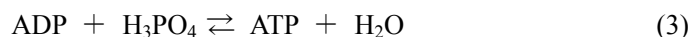
問ケ Q43 ～ Q46 にあてはまる数字を答えなさい。

[C]

続いて、人体が利用するリンの化合物を見てみよう。生命活動の主なエネルギー源として使われるのは糖類である。動物は、食物として摂取した炭水化物をグルコース（ブドウ糖）に分解して細胞内に取り込んだのち、呼吸で生じるエネルギーを利用している。



この反応による発熱は 2870 kJ mol^{-1} であるが、生物は、この熱エネルギーを直接扱うのではなく、いったんアデノシン三リン酸（ATP; 図4）に変換してから利用している。アデノシン三リン酸（ATP）は、生物中に存在するエネルギー貯蔵物質である。ATP は、アデノシン二リン酸（ADP）とリン酸が縮合することで生じる。



この反応は可逆的であり、生体内のエネルギーの伝達に極めて重要である。ADP から ATP が合成される反応は 31 kJ mol^{-1} の吸熱であるが、体内でグルコースが種々の化合物に穏やかに変換される際に発生する熱により、この反応が進行する。グルコース 1 分子が体内で燃焼すると、38 分子の ATP が ADP からつくられることがわかっている。

生体内の各組織においてエネルギーを必要とする反応が起こるときは、酵素の働きにより ATP が加水分解を受けてリン酸を放出し、このとき発生する熱を利用するというわけである。このため、ATP は生体のエネルギー通貨ともよばれる。

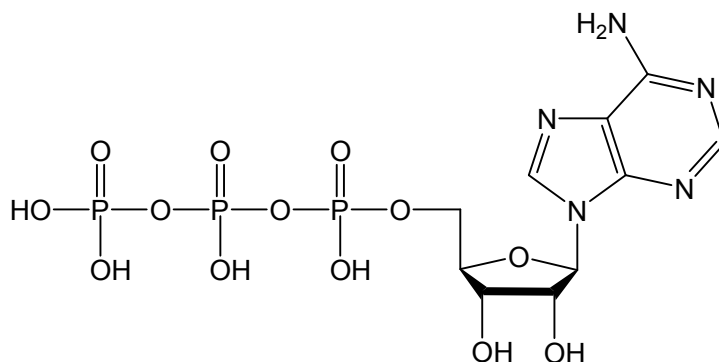


図4 ATP の構造

問コ グルコースの燃焼熱の何%が ATP の合成に使われることになるか、整数で答えなさい。

Q47 **Q48** %

問サ 以下のような仮定を基に、反応(3)について考えてみよう。

- ・平均的な高校生は、一日にグルコース換算で 1350 g の炭水化物を摂取する。
- ・細胞を構成する組織液の全液量は、25 L である。
- ・細胞内の ATP 濃度は常に $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ に保たれている。

このとき、細胞内の ATP 濃度を常に一定に保つために、1 分子の ATP は、平均して一日に何回の加水分解と再合成を繰り返していることになるか答えなさい。ただし、摂取したグルコースは問コで求めた割合ですべて ATP 生成のために消費されると仮定し、グルコース以外の栄養分につ

いては考慮しないものとする。

Q49. Q50 × 10 Q51 回

水中に生息する貝類は、その貝殻等の主成分は炭酸カルシウムであることが多いが、ヒトの骨や歯はヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ を主成分としている。これは、ヒトの骨や歯が、リンの貯蔵庫としての役割も担っているためである。一方、水中に生息する動物は、リン等の無機物を水中から取り込むことができる。

ヒドロキシアパタイトは酸に弱いため、例えば c 歯は、虫歯菌（ミュータンス菌）が出す乳酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ により、溶解してしまう（歯の脱灰（だっかい））。 歯の再石灰化（だ液中の成分により歯の表面が再び修復されること）が起こる際、フッ素が存在すると、フルオロアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ が生成する。フルオロアパタイトは酸に対する溶解度が低いため、歯をフッ素コーティングすることにより、虫歯になりにくくなる。フルオロアパタイトの結晶構造を図5に示す。フルオロアパタイトの結晶構造は、 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 、 F^- を構成要素としており、単位格子は平行六面体である。平行六面体の底面は一辺の長さが 0.943 nm で鈍角が 120° の菱形であり、平行六面体の高さは 0.688 nm である。また c 軸と a 軸、 b 軸がなす角度はいずれも 90° である。

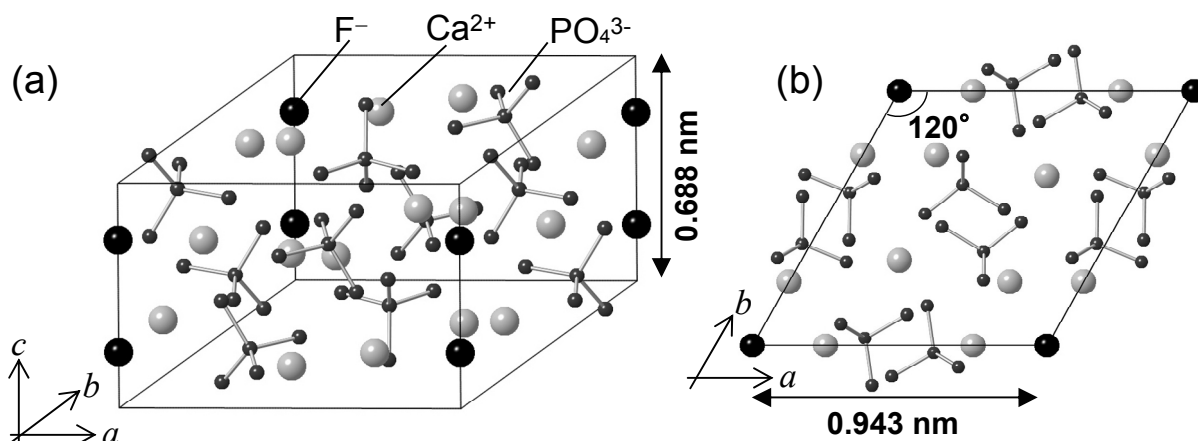
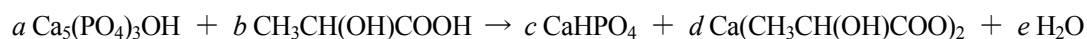


図5 フルオロアパタイトの結晶構造。(a)単位格子、(b)単位格子を c 軸方向から見た図

問シ 下線部 c の現象を表す以下の化学反応式に適切な係数を入れ、化学反応式を完成させたい。水の係数 e を 1 とするとき、左辺のヒドロキシアパタイトの係数 a および、乳酸の係数 b を決定しなさい。



a : Q52、 b : Q53

問ス 単位格子内にはフルオロアパタイトがいくつ含まれているか。整数で答えなさい。 Q54

問セ フルオロアパタイトの密度を求めなさい。

Q55 . Q56 g cm^{-3}

3

<<解答例>>

問ア Q29 ③、Q30 ⑥

問イ Q31 ⑩、Q32 ⑥、Q33 ①、Q34 ⑩

問ウ Q35 ③

問エ Q36 ①

問オ Q37 ④

問カ Q38 ⑥

問キ Q39 ②、Q40 ④

問ク Q41 ④、Q42 ⑨

問ケ Q43 ⑥、Q44 ⑩、Q45 ⑤、Q46 ⑧

問コ Q47 ④、Q48 ①

問サ Q49 ①、Q50 ④、Q51 ③

問シ Q52 ①、Q53 ④

問ス Q54 ②

問セ Q55 ③、Q56 ②

<<解説>>

[A]

化学グランプリの「無機化学」分野は、機能を有した素材の合成と活用、もしくは、ある元素に着目して、その化合物の性質を幅広く注目する問題など、出題形式は多岐にわたる。今年度は、リンをテーマに、[A]では単体の工業的合成、酸化物とリン酸、[B]ではあまり高校で見かけることのないリン酸の縮合、[C]では生命とリン酸と、ストーリー性を持った出題を心がけた。

問題の解説に入る前に、高校の教科書や授業で必ずしも扱う時間が多いとは言えない「リン」の単離についての歴史を素描しておくことにしよう。化学史において、物質の「発見者」とその年を確定することは至難の業だと言われるが、リンの発見については、ハンブルクの錬金術師かつ医師の H.ブランド (H. Brand) が 1669 年に発見したとするのが、おおよそ識者の一致するところである。ブランドの製法の詳細は、多くが秘密にされていたので明らかではないが、知られている限りでは、以下のようなものだという。

すなわち、尿をしばらく置いて発酵させ、次にそれを沸騰させ、ワックス状になるまで濃縮する。それを再度、高温で熱し、さらに濃縮していくと得られる、というものである。ちなみに尿を使用したのは、生物から作られ、金の色との類似性から特殊な効能があると考えられていたからである。1000 L の尿から、60 g のリンしか得られなかったが、そのためには悪臭の中、直火で尿を沸騰させるといった危険を冒さなければならない。そのような危険を冒してまでブランドが得ようとしていたのは、錬金術師達の夢とも言える「賢者の石」であった。もちろん結果的には金が得られる訳でもなく、失望以外の何物でもなかった。しかし、このワックス状の物質は、暗所に置いたところ輝きを放ったため、ギリシャ語で「光」を意味する「リン」と命名された。2012 年に日本でも放送された英国の BBC の「科学は歴史をどう変えてきたか (History of Science) 物質」という番組における、ロンドン大学のアンドレア・セラ博士による再現実験は圧巻である。尿から白リンを合成し、丸底フラスコで燃焼する様子は、さながらジョセフ・ライト・オブ・ダービーの著名な「賢者の石を求めてリンを発見した錬金術師」という絵画と重なり合いながら、我々に先人達の物質誕生の営みの過程を通して、その困難さや背景を教えてくれる。紙幅の関係から、以上のような短い説明しかできないが、化学グランプリ受験者には、化学の単なる現代的な理解だけでなく、教養ある化学者になってほしいため、以降は以下に示す文献を導きの糸として、教養の海に泳いで行ってほしい。

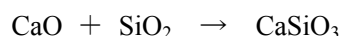
リンの歴史についての参考文献として、マイケル・モーズリー、ジョン・リンチ著、久芳清彦訳『科学は歴史をどう変えてきたか』（東京書籍、2011 年）、ウィークス/レスター著、大沼正則監訳『元素発見の歴史 1』（朝倉書店、1988 年）を紹介する。図書館などで読んでみてほしい。

問ア 原子番号 36 番までの周期表配列は把握しておきたい。

問イ リンが生成する反応は以下のとおりである。



CaO は SiO_2 と反応させ、スラグとして除かれる。



スラグのなかでも、製鉄によって発生するスラグの量は膨大である。日本国内だけでも、4000

万トン／年もの製鉄スラグが発生している。スラグは産業廃棄物として扱われており、処理費用がかさむ。そのため、セメントや、道路の舗装材などに活用される。

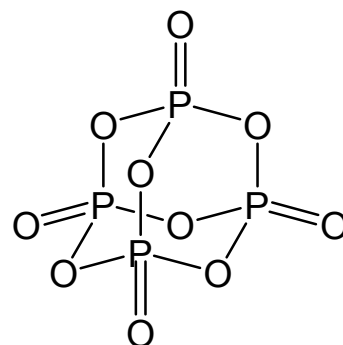
問ウ 黄リンは正四面体型の分子である。これは分子にひずみがかかった不安定な状態であるため、反応性に富む。たとえば空気にふれるとただちに酸化され、自然発火する。

問エ ホスフィン、リンと同族の窒素の水素化物であるアンモニアと類似した分子構造を有するが、アンモニアの方がホスフィンより極性が大きい。そのため、アンモニア分子の間には水素結合とよばれる強い分子間引力が働き、分子量に比べて沸点が極めて高くなる。

- ① 正 ともに三角すい型の分子である。
- ② 誤 アンモニアのほうがホスフィンより沸点が高い。
- ③ 誤 水も強い極性を持つので、アンモニアは水に溶けやすい。
- ④ 誤 アンモニアは水中でわずかに電離して弱塩基性を示す。
- ⑤ 誤 ホスフィンの分子量は 34、アンモニアは 17 なので、標準状態で比較すると、ホスフィン蒸気の密度はアンモニアの 2 倍である。

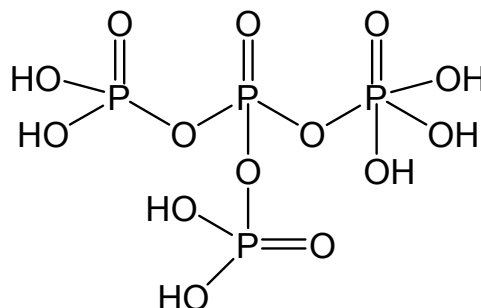
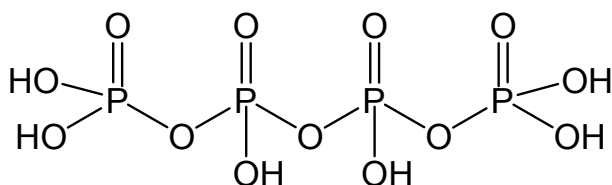
問オ、カ 十酸化四リンについての典型的な問題である。十酸化四リンは白色の固体で、リンの酸化数は+5 である。また、強い脱水作用があり、乾燥剤として用いられるほか、エステル合成の際の触媒として、濃硫酸のかわりに使われることもある。十酸化四リンは熱水と十分に反応させるとリン酸になるので、酸性酸化物と呼ばれる。

十酸化四リンの分子構造は右図のようになっており、 —P—O—P— 結合に関わっている酸素原子は 6 つある。

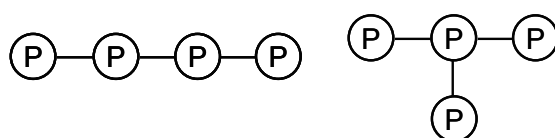


[B]

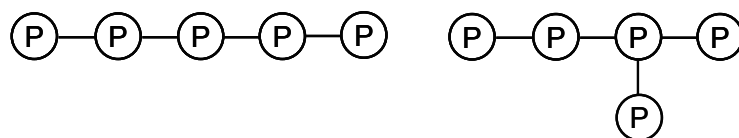
問キ リン酸が縮合した場合の構造異性体についての問題である。有機化合物の場合と異なり、ひとつのリン原子に注目した場合、隣接するリン原子との結合に使われる酸素原子は最大 3 個であることに注意したい。例えば、リン酸 4 分子からなる縮合リン酸には 2 つの構造異性体がある。



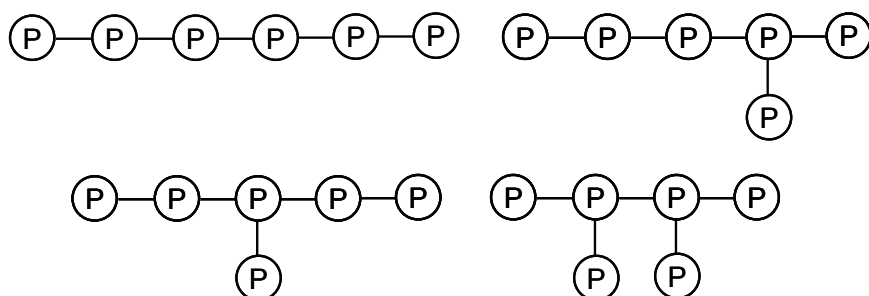
ここではこれを以下のように略す。



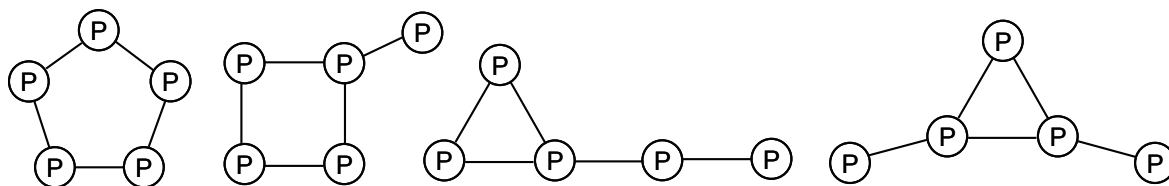
すると、リン酸 5 分子からなる縮合リン酸には 2 つの構造異性体があることがわかる。



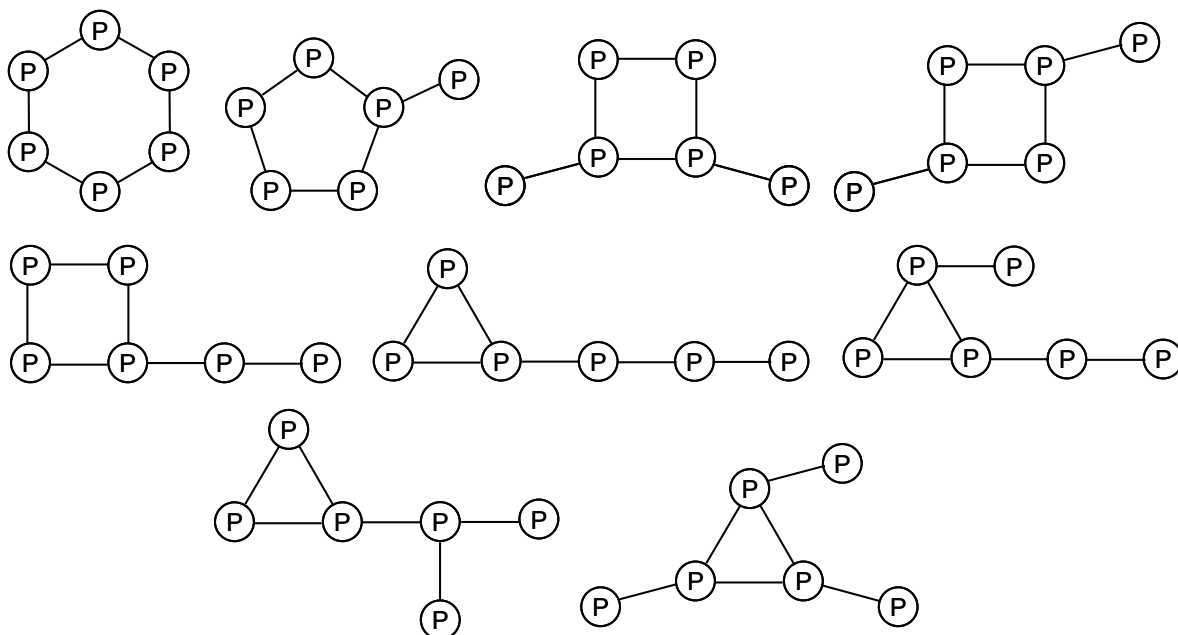
同様に、リン酸 6 分子からなる縮合リン酸には 4 つの構造異性体がある。



問ク 今度は環状化合物である。リン酸 5 分子からなる縮合リン酸には 4 つの構造異性体がある。



リン酸 6 分子からなる縮合リン酸には 9 つの構造異性体がある。



問ケ 水 1 L 中のリン（原子量 31）16 mg に相当する塩の物質量は

$$(16 \times 10^{-3}) \div 31 \div 3 = 1.72 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

である。洗濯 1 回分ではその 95 倍の $1.634 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (◎) で、その質量は

$$(1.634 \times 10^{-2}) \times 368 = 6.01 \times 10^{-2} \text{ g} \quad (\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \text{ の式量は } 368)$$

したがって、6.0 g を要す。

また、軟水（炭酸カルシウム換算で 50 mg L^{-1} 溶解）95 L 中に含まれるカルシウムイオンの物質量は

$$(50 \times 10^{-3}) \div 100 \times 95 = 4.75 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

である。これが沈殿した場合、塩の形式的な組成式は $\text{Ca}_{2.5}\text{P}_3\text{O}_{10}$ となる。その物質量は

$$(4.75 \times 10^{-2}) \div 2.5 = 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

となる。これは、◎の値より大きいので、カルシウムイオンをすべて沈殿させることはできない。

すなわち、得られる沈殿の質量は、三リン酸のナトリウム塩の量で決まり、

$$(1.634 \times 10^{-2}) \times 353 = 5.77 \text{ g}$$

となる。

三リン酸のナトリウム塩は合成洗剤の成分で、これはカルシウムイオンやマグネシウムイオンに結合し、沈殿を作るため、水の軟化剤として使用されてきた。しかし、その質量は一回の洗濯で使う洗剤のかかなりの部分を占める。軟化のために加えられる三リン酸のナトリウム塩は、洗剤に対して日本では 20～30%程度、またカルシウムイオンやマグネシウムイオンを多く含んだ硬水が多い欧米では 40～60%程度添加されていた。

また、軟化した後にできる沈殿は水に浮遊するコロイドやヘドロの形を取って排出される。この排水が湖に流入すると、富栄養化とよばれる現象を引き起こす。これはリン酸塩などの栄養分の増大により藻類などが異常繁殖する結果、藻類による呼吸と腐敗で水中の酸素が奪われ、魚の大量死などが起こるというものである。また、海に流出した場合は塩析により海岸付近で蓄積され、同様のプロセスで赤潮などのプランクトンの発生をもたらす。

現在では、このリン酸の塩の代わりにゼオライトが軟化剤として用いられるようになった。その結果、洗剤の量はかつての三分の一になり、洗濯に要する水は、100 L 程度から 50～70 L に節約されたというデータがある。

結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、代表的な無機の機能性物質である。ゼオライトは、 SiO_4 四面体を構成単位とし、この四面体が三次元的に連結してネットワーク構造を形成し、ネットワーク内には細孔が存在している。ゼオライトの構造中では、一部のケイ素 (Si) がアルミニウム (Al) に置き換わっており、 AlO_4 四面体は負の残余電荷を有する。この負電荷を中和するため、ゼオライトの細孔内にはナトリウムイオン (Na^+) やカリウムイオン (K^+) などの陽イオンが含まれている。

ゼオライトは、吸着作用、イオン交換作用や触媒作用を有し、工業材料として広く利用されている。洗剤に添加されるゼオライトについて注目すると、水中の Ca^{2+} や Mg^{2+} を、ゼオライト細孔内に含まれる Na^+ 等と交換・除去するはたらきがある。 Ca^{2+} や Mg^{2+} の除去により、水が軟化され、洗剤の洗浄力の低下が防止できる (Ca^{2+} や Mg^{2+} が存在すると、洗浄力がある界面活性剤と結合してしまうために、汚れを落としにくくなる)。水の軟化にリン酸の塩を用いていた時代に比べると、はるかに環境への負荷が低減されている。

[C]

人体を構成する元素の存在比率(重量比)を順にあげると、酸素(60%)、炭素(24%)、水素(10%)、窒素(2.5%)、カルシウム(1.5%)、リン(1%)、硫黄・カリウム(各0.2%)、ナトリウム・塩素(各0.1%)、マグネシウム(0.02%)の順に続く(比率は文献によって若干異なる)。多糖類、タンパク質を中心とした構造に関する成分が多く、そのほとんどが共有結合に関わっている。リンはエネルギー代謝や遺伝情報に関連した物質のほか、リン酸塩として骨や歯を形成している。本問では、これら生体内のリンの化学について幅広く問うた。

問コ $31 \times 38 \div 2870 \times 100 = 41\%$

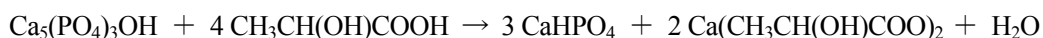
残りの熱量は、化学的修飾のための仕事や、その際の発熱など体温の維持に使われる。

問サ 摂取するグルコースは7.5 molなので、ATPは1日あたり285 mol生じる。いっぽう、生体内のATPの物質量の総和は0.20 molである。したがって、1日あたりの分解と再縮合の回数は

$$285 \div 0.20 = 1.43 \times 10^3 \text{ 回}$$

と求まる。実際にはヒトはさまざまな栄養素を摂取しており、その代謝の過程は極めて複雑である。この計算結果は大胆な仮定に基づいているが、1分子あたり数千回という見積もりは、実際の生化学、熱力学的データの示すところとよく一致している。

問シ 未定係数法で導く。



問ス 図5にはともにリン酸イオンが10個含まれている。(b)の面の中心にみえている2個のリン酸イオンは格子に完全に含まれ、辺の近くに位置する8個のリン酸イオンは隣の格子と共有されている。従って、単位格子中に含まれるリン酸イオンは $2 + 8 \div 2 = 6$ 個である。フルオロアパタイトの組成式は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ なので、単位格子中に含まれるフルオロアパタイトは $6 \div 3 = 2$ である。

また、フッ化物イオンに注目するのもよい。辺の上にあるフッ化物イオンは $1/4$ 個扱いで、それが8個あるので、フッ化物イオンは単位格子の中に2個あるとみなせる。したがって、フルオロアパタイトの個数は2である。

問セ 単位格子の体積は、 $V = 0.943 \times 0.943 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 0.688 = 0.5298 \text{ [nm}^3\text{]}$

フルオロアパタイトの式量は、 $M = 40 \times 5 + (31 + 64) \times 3 + 19 = 504 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}$

したがって密度は、 $d = \frac{504 \times 2}{6.02 \times 10^{23} \times 0.5298 \times 10^{-21}} = 3.16 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$

有機化学

「有機化学は一つの文化だ」という文章をどこかで見ました。有機化学は論理的でしかも実験により裏付けされており、しっかりとした基礎の上にたつ体系を有することからこのように表現されたのでしょうか。それとも私たちの身近なことがらを扱う分野を含み、人間の歩みとともに形を成してきたものだからでしょうか。ともかく膨大な数の有機化合物をまとめているのが「有機化学」です。

19世紀初頭まで有機化合物は生物の構成成分であり、生命力がないと作りだせない物質であると考えられていました。しかし、ドイツの化学者ウェーラー (Friedrich Wöhler, 1800年～1882年)は、シアン酸アンモニウム水溶液の加熱によって、尿素を無生物的に合成することに成功しました。これを契機として古い有機化合物の概念は見直され、人工的に有機化合物が合成されるようになりました。今日でもその発展は続き、「有機化学」という一分野を形成しています。

一般に、炭素を含む物質を有機化合物といいます。私たちの身のまわりには、有機化合物が少なくありません。それどころか、溢れかえっていると言ってもいいぐらいです。衣類、医薬品、紙やプラスチックなど普段使っているものは、有機化合物の一種です。身のまわりに有機化合物があるということは、普段意識しないかもしれませんが、炭素が様々な結合をして身のまわりに存在しているということなのです。生活に密着しており学問的にも大切な有機化学ですが、高校教科書では後半で扱われることが多く、一般的に好んで学ばれているかというと、そうでもないかもしれません。高校で構造式や反応式、化合物の名前や性質を暗記させられて嫌になった人もいるでしょう。

そこで、化学グランプリでは、有機化学のおもしろさを知ってもらうことを主眼に作題しています。メタン、エタン…といった名称や、反応式を覚えることは悪いことではありません。ただ、それらは「有機化学」という体系の一部にすぎません。もっと全体的なイメージをもって取り組んでほしいのです。たとえば、野球をするのでも、ボールやバット、グローブといった道具があって、ピッチャーなどのポジション、そして様々なルールがあります。これら一つ一つは、野球をするうえで必要なことですが、それぞれ単独では、それぞれが連動する野球というスポーツのダイナミックなおもしろさを感じることはできません。「有機化学」も同じです。個々の有機化合物や反応を理解することは必要ですが、本当の意味での「有機化学」のダイナミックなおもしろさは、その先にあります。そのヒントとなる問題が化学グランプリには含まれています。

有機化合物が私たちの身近に大変多く存在し、いろいろな製品などに応用されていることを見逃してはならないと思います。天然に存在する数多くの元素の中で、どうして炭素を含む化合物だけが有機化学という大きな化学の一分野を形成しているのかという疑問をもちませんか？それは、炭素の結合の仕方によって様々な物質が存在できることが大きな要因といってもよいでしょう。そして、炭素の結合の仕方を理解すれば、私たちはたくさんの有機化合物を設計して作り出すことができるのです。高校で学習する有機分野の知識だけでも設計できるものは少なくありません。たとえば、アルコールとカルボン酸からいくつものエステルを設計できます。

このように、普段は覚えたりすることばかりに力が注がれていますが、自分で作り出す方法を考えて取り組むと有機化学もこれまでとは違った見方ができると思います。化学グランプリでは、学校や大学入試では見かけない問題がいくつもあります。これらは、皆さんの化学の見方をきつと変えてくれるはずです。学校の授業や文献では載っていない考え方を楽しんでもらえたら幸いです。

有機化学 1. 天然物の全合成 (2015年出題)

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ソ）に答えなさい。

解答欄： Q26 ～ Q46

簡単に手に入る単純な化合物から、複雑な構造の化合物を人工的に合成することを全合成という。目的の化合物が医薬品として有望であるとしても、後で述べるように天然からは極微量しか得られない場合には、全合成によって必要量を供給する必要がある、とても重要である。

全合成においてはさまざまな有機化学反応が使われるが、もっとも重要なものが炭素-炭素結合を形成する反応である。グリニャール反応、アルドール反応、クロスカップリング反応などさまざまな炭素-炭素結合形成反応があるが、ディールス・アルダー反応も重要な反応の一つである。この反応はドイツの化学者ディールス (Otto Diels) とアルダー (Kurt Alder) (ともに 1950 年にノーベル化学賞を受賞) によって発見されたことにちなんでそう呼ばれている。ディールス・アルダー反応では、共役ジエンが多重結合をもった化合物と環状付加反応を起こすことによって、シクロヘキセン誘導体や関連化合物が生成する。共役とは二つの多重結合が一つの単結合を挟んでいることであり、このような位置関係にある二重結合を共役二重結合という。共役ジエンと反応する多重結合をもつ物質は親ジエン体と呼ばれる。もっとも単純なディールス・アルダー反応は 1,3-ブタジエンと親ジエン体としてエチレンを用いる反応であり、シクロヘキセンが生成する (図 1)。しかし、この最も単純なディールス・アルダー反応は進行しにくく、室温で極めてゆっくりとしか進まない。a この反応を効率よく進行させるためには圧力を (あ) するとよい。

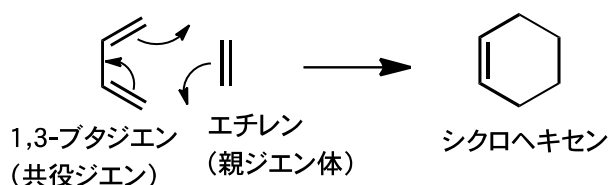
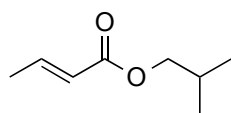


図 1 1,3-ブタジエンとエチレンのディールス・アルダー反応

本問題では、炭素原子や水素原子を C や H と書かずに省略し、化合物の構造を図 1 のように骨格構造式で表記する。結合を表す直線の端や角には炭素原子があり、炭素-水素結合も省略される。炭素-炭素二重結合のうち、1 本は原子同士を固く結びつけ、分子の炭素骨格を形成しており、これを σ (シグマ) 結合という。もう 1 本は π (パイ) 結合という。 π 結合に使われている電子対は π 電子と呼ばれ、炭素骨格上を移動することができる。ディールス・アルダー反応では合計 3 個の π 結合が切れ、新しく 2 個の σ 結合と 1 個の π 結合が生成する。また、電子対の動きを巻矢印により示した。巻矢印の出発点は移動する電子対を示し、矢印の先は新しい結合が生成する原子間、または電子が移動する原子上である。

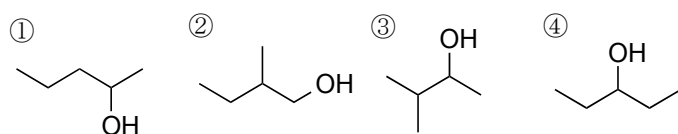
問ア 次の骨格構造式の分子式として正しいものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

Q26

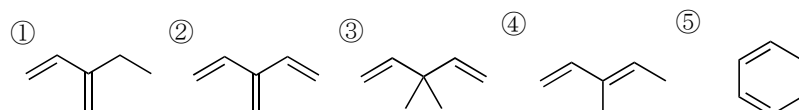


- | | | |
|------------------|------------------|------------------|
| ① $C_7H_{12}O_2$ | ② $C_7H_{14}O_2$ | ③ $C_7H_{16}O_2$ |
| ④ $C_8H_{12}O_2$ | ⑤ $C_8H_{14}O_2$ | ⑥ $C_8H_{16}O_2$ |

問イ 次の分子式 $C_5H_{12}O$ のアルコールの中で、不斉炭素原子をもたないものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。なお、不斉炭素原子とは 4 種類の異なる原子または原子団をもつ炭素原子のことをいう。 **Q27**



問ウ 次の化合物の中で共役二重結合をもたないものを以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q28**



問エ 下線部 a の (あ) に入る語句として最も適切なものを以下の①～③の中から一つ選びなさい。 **Q29**

- ① 高く ② 低く ③ 一定に

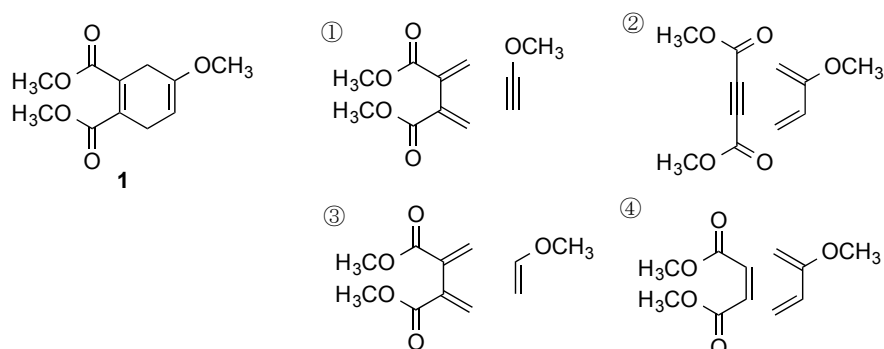
ディールス・アルダー反応の起こりやすさは、共役ジエンや親ジエン体の置換基によって変わる。一般に、共役ジエンに電子供与性基、親ジエン体に電子求引性基がつくと反応が起こりやすくなる。つまり、電子豊富な共役ジエンと電子不足な親ジエン体を用いると、反応は速やかに進行する。非共有電子対をもつ原子が二重結合に直接結合していて、その非共有電子対を二重結合の π 電子に与えることができる置換基は電子供与性基になる。また、不飽和結合をもち、その末端に電気陰性度の大きい原子をもつ置換基は電子求引性基として働く。末端に付いている電気陰性度の大きい原子に二重結合の π 電子が引っ張られることにより、二重結合は電子不足となる。

問オ 次の置換基の中で、電子求引性基として働くものを以下の①～⑤の中から二つ選びなさい。

- Q30** **Q31**
 ①ニトロ基 ($-NO_2$) ②ヒドロキシ基 ($-OH$) ③アミノ基 ($-NH_2$) ④シアノ基 ($-CN$)
 ⑤メチル基 ($-CH_3$)

問カ 次の化合物 **1** をディールス・アルダー反応によって合成したい。反応させる共役ジエンと親ジエン体の組み合わせとして最も適当なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。

Q32



共役ジエンでは単結合の回転によって配座異性体が生じる。炭素-炭素二重結合におけるシス異性体のように、共役ジエンの二重結合が炭素-炭素単結合に関して同じ向きであるものを *s*-シス配座という（図2）。一方、トランス異性体のように、共役ジエンの二重結合が互いに反対を向いているものを *s*-トランス配座という。*s*-は single bond（単結合）に関することを意味している。ディールス・アルダー反応が起こるためには、共役ジエンが *s*-シス配座をとる必要があり、*s*-シス配座をとりやすい共役ジエンほど反応が起こりやすい。

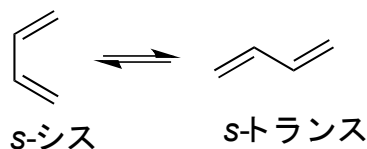
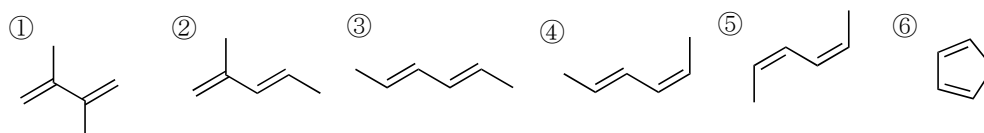


図2 1,3-ブタジエンの *s*-シス配座と *s*-トランス配座

問キ 次の共役ジエンの中で最もディールス・アルダー反応を起こしやすいもの、最も起こしにくいものをそれぞれ以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

最も起こしやすいもの： Q33

最も起こしにくいもの： Q34



ここでディールス・アルダー反応の立体化学について考えてみよう。先の 1,3-ブタジエンとエチレンの反応では、反応する分子同士は平面的に近づくのではなく、以下に示すように互いに二重結合の平面の上下方向から接近して反応が起こる。図3では親ジエン体エチレンの4個の水素を $H_a \sim H_d$ と区別して表してある。ディールス・アルダー反応は立体特異的な反応であり、共役ジエンや親ジエン体の置換基の位置関係は、生成物においても保たれる。

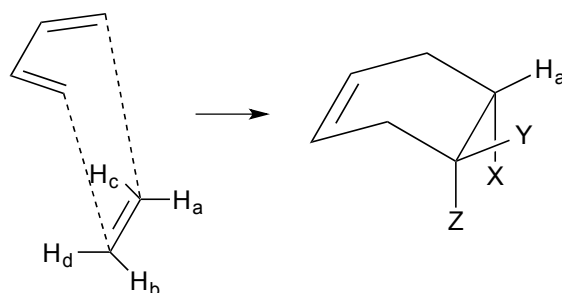


図3 ディールス・アルダー反応の立体化学

問ク 図3のシクロヘキセンにおいて置換基 Z にあてはまる水素原子を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q35

- ① H_a ② H_b ③ H_c ④ H_d

次に親ジエン体に置換基がある場合を考えてみよう。1,3-ブタジエンとフマル酸ジメチルからは化合物 **A** が(い)として、1,3-ブタジエンとマレイン酸ジメチルからは化合物 **B** が(う)として得られ

る(図4)。化合物Bの ^{13}C NMR(核磁気共鳴)スペクトルを測定すると、(え)本のシグナルが観測される。 ^{13}C NMRとは、有機化合物の構造決定に使われる機器分析であり、化学的環境の異なる炭素原子を別々のシグナルとして観測することができる。炭素の同位体として、天然には主に ^{12}C と ^{13}C が約99:1の比で存在するが、圧倒的に多い ^{12}C はNMRでは原理的に観測することができない。

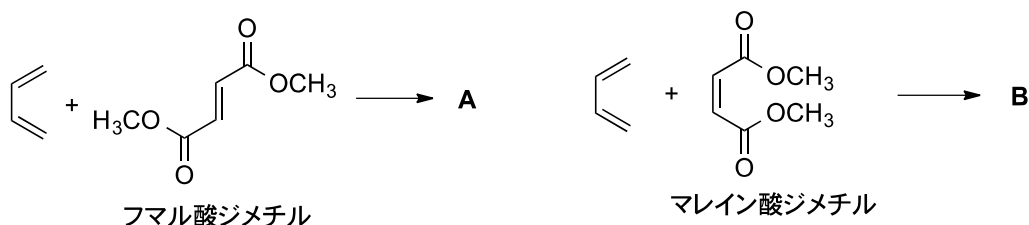
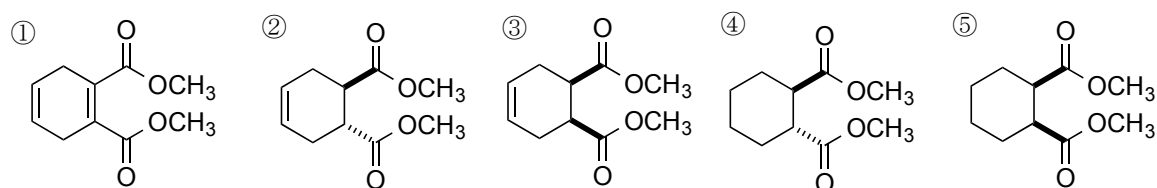


図4 1,3-ブタジエンとフマル酸ジメチルおよびマレイン酸ジメチルとのディールス・アルダー反応

問ケ 化合物A、化合物Bの構造式として適切なものを以下の①～⑤の中からそれぞれ選びなさい。なお、構造式中の太線、点線は立体配置を示しており、太線は結合が紙面の手前に出ていることを、また点線は結合が紙面の奥に向いていること示す。

化合物A: Q36

化合物B: Q37



問コ (い)、(う)にあてはまる適切な語句を以下の①～④の中からそれぞれ一つ選びなさい。

(い): Q38

(う): Q39

- ① 光学活性体 ② ラセミ体 ③ ジアステレオマー混合物 ④ メソ体

ラセミ体: 鏡像異性体の等量混合物のことであり、光学活性を示さない

ジアステレオマー: 立体異性体のうち、鏡像異性体ではないもの

メソ体: 不斉炭素をもつが、分子内に対称面をもち光学活性を示さないもの

問サ (え)にあてはまる数字を以下の①～⑥の中から選びなさい。 Q40

- ① 5 ② 6 ③ 7 ④ 8 ⑤ 9 ⑥ 10

先に述べたように、ディールス・アルダー反応は極めて重要な炭素-炭素結合形成反応であり、構造の複雑な化合物の全合成にもしばしば用いられている。その応用例として、ここではコーリー(Elias James Corey、1990年ノーベル化学賞受賞)らによるプロスタグランジン類の合成をとりあげたい(図5)。プロスタグランジン類は20種以上が知られており、血圧上昇・降下、血管

拡張、血小板凝集など、さまざまな薬理作用を示す。その中の一つであるプロスタグランジン F2 α は陣痛促進剤として使われている。この物質は、ヒトの体内で生合成（生物が酵素などの働きで有機化合物を作り出すこと）されるが、極めて微量な成分であるため、医薬品としては全合成によって供給されている。

コーリーらのプロスタグランジン合成においては、合成の初期段階にディールス・アルダー反応が用いられている。シクロペンタジエン誘導体 **2** と親ジェン体 **3** の反応により化合物 **C** が得られ、塩基（KOH）で処理するとケトンが生じた。

このケトンに対してバイヤー・ビリガー酸化を行うとラクトン環（環状エステル）をもった化合物 **D** が得られた。なお、バイヤー・ビリガー酸化とは図 5 (B)（点線枠内）に示したように、ケトンからエステルを得る反応である。非対称なケトンでは、より置換基の多い方（R'）に酸素原子が結合したエステルが得られる。

化合物 **D** を塩基によりけん化した後、酸で処理すると化合物 **4** が得られた。これを弱塩基の存在下、ヨウ素 I₂ と反応させると、二重結合とヨウ素の反応により生じた環状ヨードニウム中間体（図 5 (C)）（点線枠内）にカルボキシ基が反応して化合物 **E** が得られた。化合物 **E** から 3 段階の反応で得られる化合物は、プロスタグランジン類の合成における重要な中間体であり、コーリーラクトンと呼ばれている。

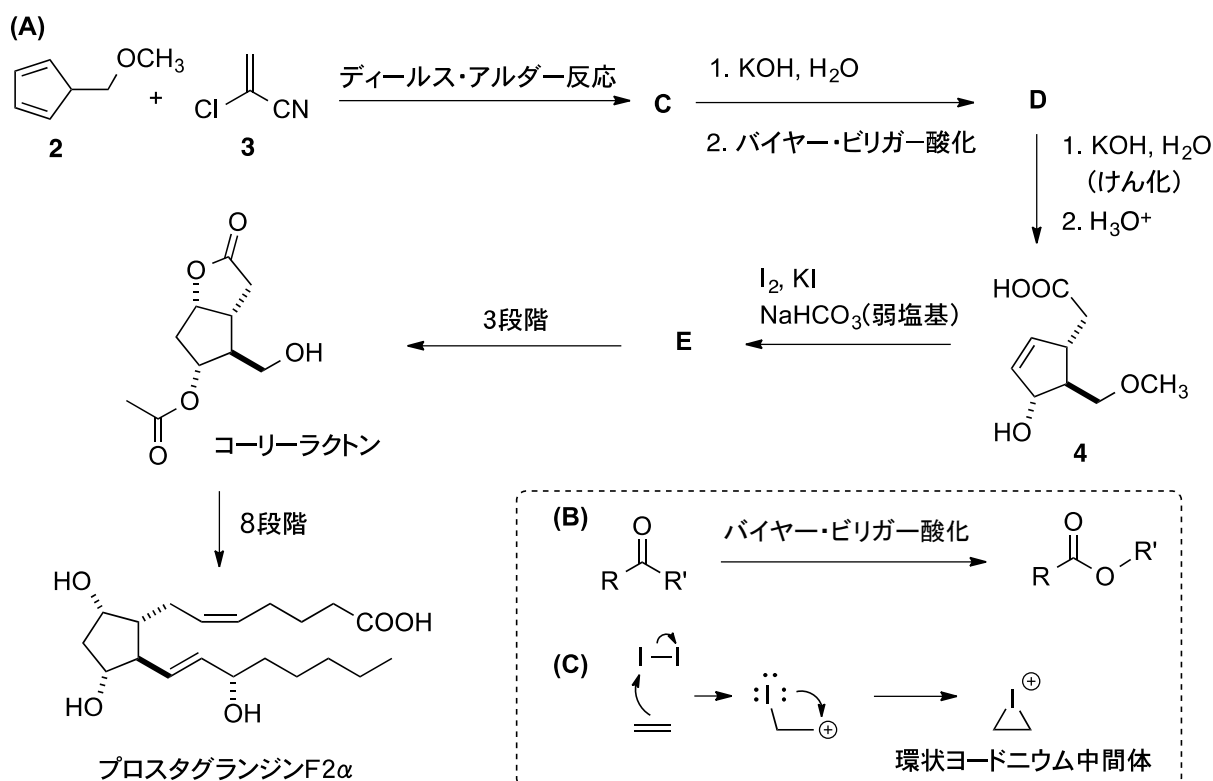
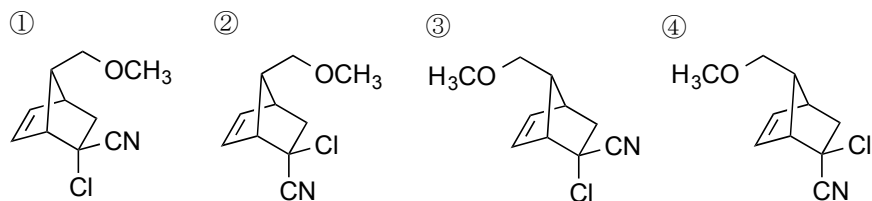


図 5 (A) コーリーらのプロスタグランジン F2 α の全合成 (B) バイヤー・ビリガー酸化 (C) 環状ヨードニウムイオン中間体の生成

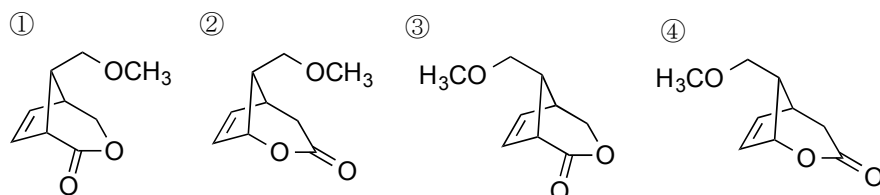
問シ 化合物 **C** の構造として適切なものを以下の①～④の中から二つ選びなさい。

Q41 **Q42**



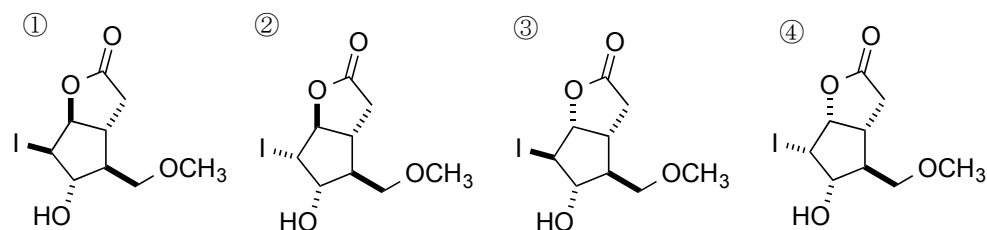
問ス 化合物 **D** の構造として適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。

Q43



問セ 化合物 **E** の構造として適切なものを以下の①～④の中から一つ選びなさい。

Q44



ディールス・アルダー反応は上記のような全合成で用いられるだけではなく、生合成にも関わっていると考えられている。例えば、日本で発生したタイラギ中毒の原因物質であると考えられているピンナトキシシン A (図 6) にはディールス・アルダー反応によって生合成されているという仮説がある。海洋生物由来の物質には非常に長い炭素鎖をもつものが多いことが知られている。ピンナトキシシン A も長い炭素鎖の化合物が生合成された後、最後にディールス・アルダー反応が起こって生合成されたと提唱されている。

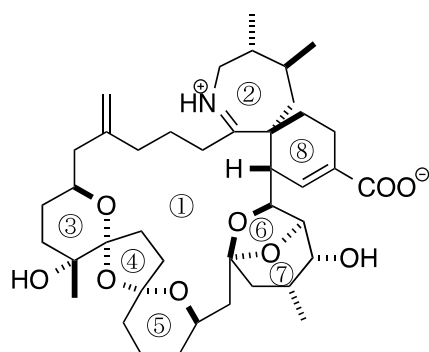


図 6 ピンナトキシシン A の構造

問ソ ピンナトキシシン A の生合成過程において、ディールス・アルダー反応によって生成したと考えられる環を図 6 の①～⑧の中から二つ選びなさい。

Q45 **Q46**

1

<<解答例>>

問ア Q26 ⑤

問イ Q27 ④

問ウ Q28 ③

問エ Q29 ①

問オ Q30 ①、Q31 ④（順不同）

問カ Q32 ②

問キ Q33 ⑥、Q34 ⑤

問ク Q35 ④

問ケ Q36 ②、Q37 ③

問コ Q38 ②、Q39 ④

問サ Q40 ①

問シ Q41 ③、Q42 ④（順不同）

問ス Q43 ④

問セ Q44 ③

問ソ Q45 ①、Q46 ⑧（順不同）

<<解説>>

みなさんは、いろいろな有機化学反応を勉強してきたことと思うが、単純な反応を組み合わせれば、さまざまな有機化合物を作ることが可能である（問題文中でも述べたとおり全合成という）。この問題では、そのような全合成でもよく用いられるディールス・アルダー反応を中心として、医薬品として用いられるプロスタグランジン類の全合成や、複雑な天然有機化合物の生合成について考えてみた。

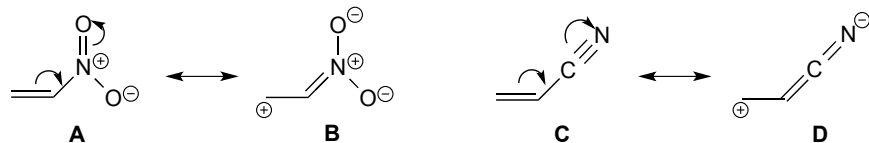
問ア 骨格構造式では、炭素骨格をジグザグの直線で書き、直線の端や角は全て炭素原子を表す。問題の化合物はエステルであり、カルボン酸成分に 4 個、アルコール成分に 4 個の炭素原子があり、示性式で示せば $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ と書ける。

問イ 一つの炭素に 4 個の異なる原子または原子団が結合している場合、その炭素は不斉炭素である。④の化合物はヒドロキシ基が結合している 3 番目の炭素にエチル基 (CH_3CH_2-) が 2 個結合しているから、不斉炭素をもたない。

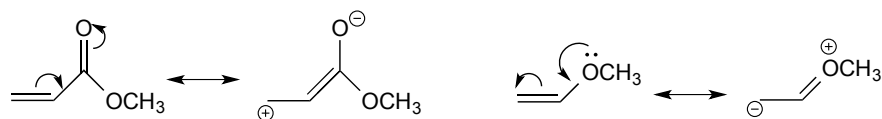
問ウ 共役二重結合とは二つの二重結合が一つの単結合はさんで存在しているものをいう。③の化合物には 2 個の二重結合が存在するが、その間に単結合を二つはさんでいるので、共役二重結合ではない。

問エ ディールス・アルダー反応は 2 個の分子が反応して、1 個の分子が生成する反応であり、反応が進むにしたがい分子数が減っていく。そのため圧力を高くした方が反応の進行に有利である。

問オ 「不飽和結合をもち、その末端に電気陰性度の大きい原子をもつ置換基」にあてはまるのはニトロ基とシアノ基である。これらの置換基が結合すると炭素-炭素二重結合の π 電子が電子吸引性基に移動する効果があり、 π 電子が非局在化する。このことを以下のような共鳴構造式で表す。ニトロ基、シアノ基が結合したエチレンはそれぞれ極限構造式と呼ばれる二つの構造式の中間的な状態として存在するが、極限構造式 **B** や **D** のような電荷が分離したものは不安定なので、実際には極限構造式 **A** や **C** にそれぞれ少し **B** や **D** の寄与があるという状態となる。このような状態を極限構造式の間を両矢印で結んで以下のように表す。このとき、分子の状態はあくまで一つであり、決して **A** と **B**、**C** と **D** の平衡が存在しているわけではないことに注意してほしい。

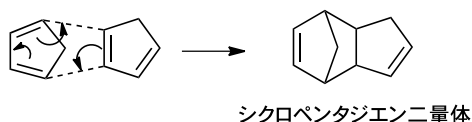


問カ 以下の共鳴構造式で示されるように、エステルカルボニル基 ($-\text{COOCH}_3$) は電子吸引性基として、メトキシ基 ($\text{CH}_3\text{O}-$) は電子供与性基として働く。

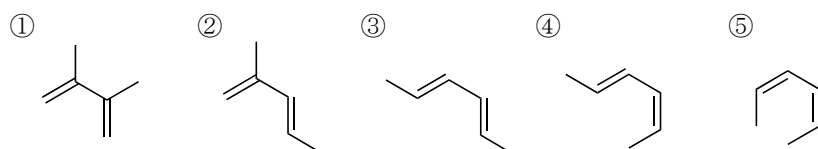


共役ジエンに電子供与性基、親ジエン体に電子求引性基がつくとディールス・アルダー反応が起こりやすくなるので、最も適当なものは②である。

問キ 最も起こしやすいものは⑥。環状になっているために共役ジエンが *s*-シスに固定されている。実際、シクロペンタジエンは非常にディールス・アルダー反応を起こやすく、シクロペンタジエン同士が室温でも徐々に反応して二量体になる。



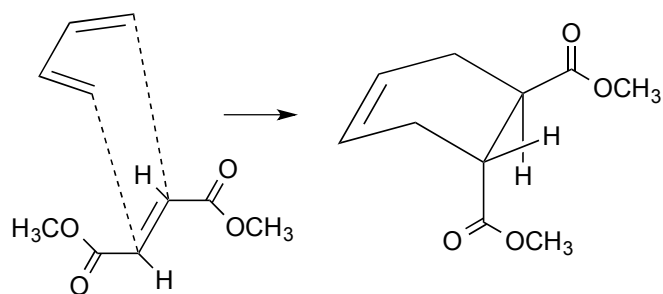
最も起こりにくいものを考える上で、残りの化合物を *s*-シス型に書いてみよう。



この 5 個の化合物を比較すると⑤の両端の炭素（メチル基）同士がとても近いことがわかる。ここでは水素原子を省略しているが、もし水素原子まで書けばメチル基の水素原子同士がぶつかるだろう。そのため、*s*-シス配座になりにくく、ディールス・アルダー反応が起こりにくい。

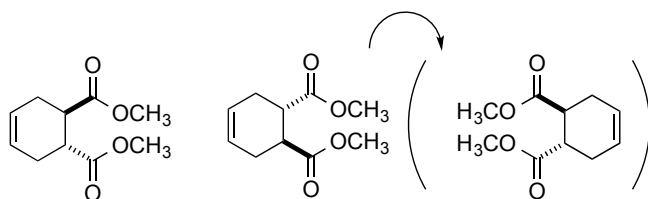
問ク ディールス・アルダー反応の前後で置換基の位置関係は保たれる。炭素-炭素二重結合に関して H_a とトランスの関係にある H_d が、生成物においても H_a とトランスの関係にある。すなわち置換基 Z が H_d である。

問ケ 問題文のエチレンの場合と同様にフマル酸メチルとの反応を考えると、化合物 A の構造は以下のとおりである。生成物においても置換基はトランスの関係になる。

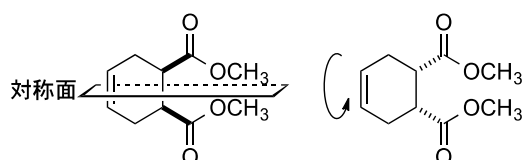


また、マレイン酸メチルを用いれば、置換基同士がシスの関係にある生成物が得られる。

問コ 問ケを考える際に、フマル酸ジメチルを裏返しにして近づいたと考えたとすると、上記の鏡像異性体となる生成物が得られる。表側と裏側では同じ確率で反応が起こるので、鏡像異性体の等量混合物、すなわちラセミ体として生成物が得られる。太線・点線を使って 2 種類の構造式を表すと以下のとおりである。右の構造式を 180 度回転させてみると、両者は鏡像体の関係にあることがわかりやすいだろう。

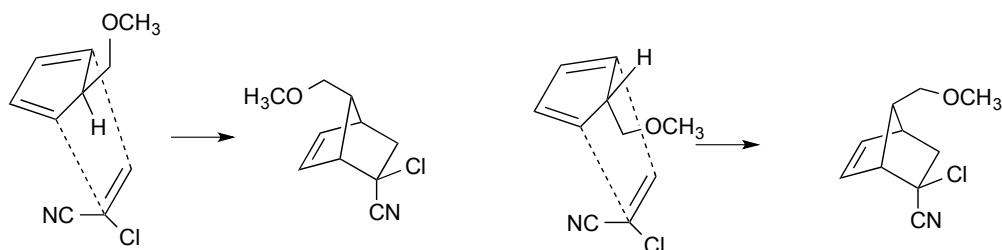


一方、マレイン酸ジメチルとの反応では、どちら側から近づくかによって、以下の二つの「異性体」が生じるかのように思える。しかし、これら二つの「異性体」は実は同じものであり（回転させると重なる）、分子内に対称面をもつメソ体である。

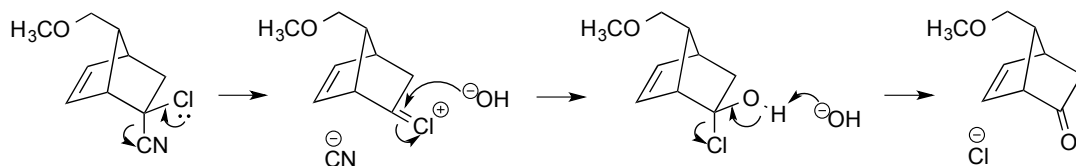


問サ 炭素は 10 個あるものの、分子内に対称面があるために化学的に区別できない炭素が 1 組ずつある。したがってシグナルは炭素数の半分、5 本しか観測されない。

問シ シクロペンタジエン誘導体が近づく際に、小さな水素原子を親ジエン体に向けて近づく方が有利である。Cl と CN が入れ替わっても大きな差はない。



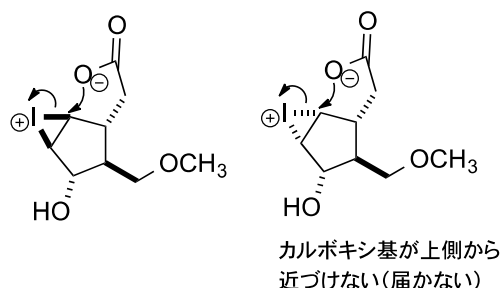
ディールス・アルダー反応の生成物を塩基と水で処理すると、以下のような反応が起こって、ケトンとなる。シアニドイオン (CN^-) も塩化物イオン (Cl^-) もどちらもよい脱離基である。ここで得られたケトンは、形式上、化合物 **2** とケテン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) のディールス・アルダー反応により得られるものであるが、ケテンは不安定であり、自身と反応してすぐに二量体になってしまうため、ケテンの等価体として化合物 **3** を用いている。



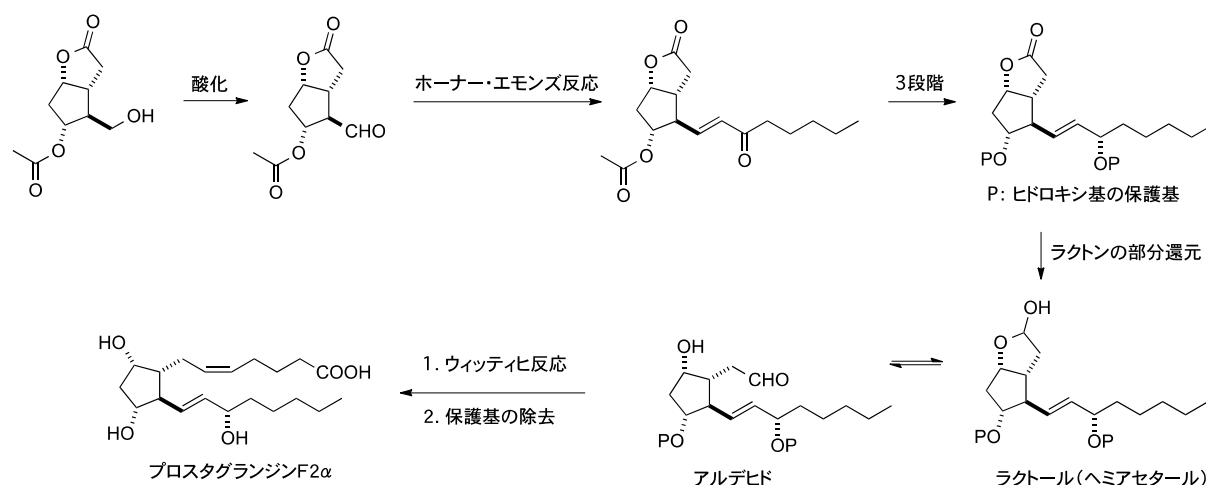
問ス 上記のケトンの構造がわかれば、本文の説明からすぐにより置換基が多い方で転位した④が生成物であると思うが、ケトンの構造がわからなかった人も多いと思う。その場合は、与えられた化合物 **4** から考えるとわかりやすかったかもしれない。

問セ 以下の左図のように 5 員環の上側にヨウ素が結合した環状ヨードニウムイオン中間体にカルボキシ基が下側から攻撃して分子内で置換反応 ($\text{S}_{\text{N}}2$ 反応) を起こすので③が生成する。以下

の右図のように下側にヨウ素が結合した環状ヨードニウムイオン中間体へは、カルボキシ基が上側から近づけない(届かない)。



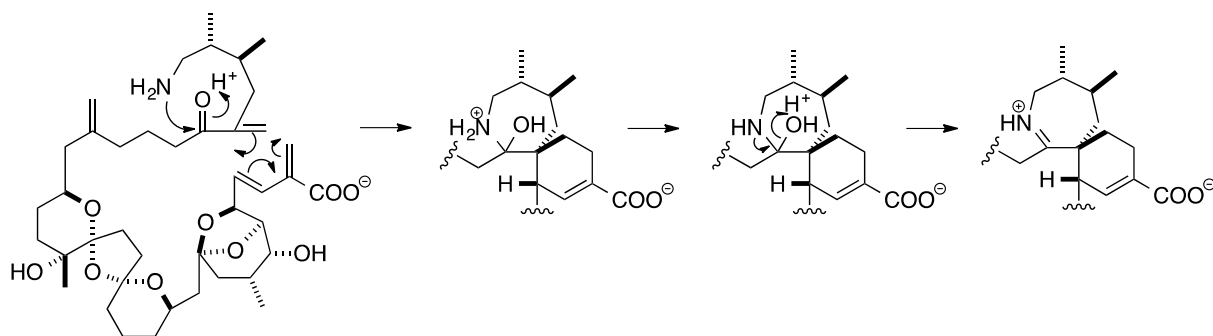
コーリーラクトンからプロスタグランジン F2 α までの変換反応については以下のとおりである。まず、コーリーラクトンのヒドロキシ基を酸化し、得られたアルデヒドに対してホーナー・エモンズ反応により炭素鎖を伸長した。ホーナー・エモンズ反応はアルデヒドと有機リン試薬の反応で、炭素-炭素二重結合を形成するのに広く使われている。3 段階の反応の後、5 員環ラクトンを部分的に還元してラクトール（ヘミアセタール）を得た。ラクトールは開環型のアルデヒドとの平衡になる。これに対して、ウィットティヒ反応を行ってもう一方の炭素鎖を伸長した。ウィットティヒ反応もアルデヒドと有機リン試薬の反応であり、炭素-炭素二重結合の形成に用いられている。反応や条件を選ぶことで、二重結合のシス、トランスを作り分けることができる。最後にヒドロキシ基の保護基を除去すると、目的のプロスタグランジン F2 α が得られた。



なお、ここで紹介した合成はコーリーらの初期の研究であり、目的物質は当初はラセミ体として合成された。薬理作用を示すのは一方の光学活性体だけであり、医薬品として用いられているものは光学活性体である。そのため、合成の途中で望みの光学活性体だけを取り出す操作（光学分割）が行われた。ラセミ体の光学分割による方法では望みの光学活性体を最大でも半分しか得ることができない。後に、望みの光学活性体だけを選択的に得る方法（不斉合成）も報告されている。

問ソ ピンナトキシン A は上村大輔（当時静岡大理→名大理→慶應大理工→神奈川大理）らによってタイラギの近縁種であるイワカワハゴロモガイより発見され、タイラギによる食中毒の原因物質と考えられている。ピンナトキシン A は、以下のような中間体から分子内ディールス・アル

ダー反応が起こって生成したと提唱されている。②の環はアミンとケトンの分子内脱水縮合により生成したと考えられている。なお、ピンナトキシシン A の初の全合成はハーバード大の岸義人らによって達成されているが、提唱されている生合成と類似の分子内ディールス・アルダー反応を鍵反応として用いている。



有機化学 2. ケクレ構造と芳香族性 (2014年出題)

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問サ）に答えなさい。

解答欄： Q50 ～ Q68

有機化合物は炭素を中心とした化合物であり、その種類や分子構造は非常に多様性を持つ。有機化合物の多様性の源は、第一に炭素が他の原子と結合できる手の数が最大で四つ（四原子価）であること、第二に炭素が炭素原子どうしあるいは様々な他の種類の原子と結合するときに、単結合だけではなく二重結合や三重結合を形成できること、第三に炭素原子の結合のしかた（炭素骨格）には、鎖状構造や環状構造などの種類があり、さらに直鎖状だけではなく枝分かれすることもできること、などである。炭素が四原子価であることや、ベンゼンが a 正六角形の環状構造 であることを提唱し、有機構造論の基礎を築いたケクレ（F. A. Kekulé）の業績をたどりながら、有機化合物の構造・性質・反応などについて、最近のトピックスを含めて考えてみよう。

問ア 下線部 a について、ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$ とトリブロモベンゼン $C_6H_3Br_3$ には、それぞれ何種類の異性体が存在するか、その数値を答えなさい。 Q50 Q51

ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$: Q50

トリブロモベンゼン $C_6H_3Br_3$: Q51

ケクレは、炭素原子が四原子価であることを提唱した後に、原子どうしの結合状態を理解するために、原子を模式的に表した。また、炭素に加えて、一原子価の水素、二原子価の酸素、そして三原子価の窒素を、**図 1** のように示した。この表記法では、これらの原子は、ふくらんでいる部分で他の原子と結合することができるとする。



図 1 ケクレによる原子モデル

この表記法を用いると、メタン、エタン、エチレンは、**図 2** のように表される。

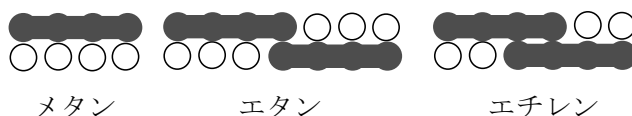


図 2 ケクレによる炭化水素の構造式

問イ 図 3 の Q52 ～ Q55 にあてはまる有機化合物の構造式を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

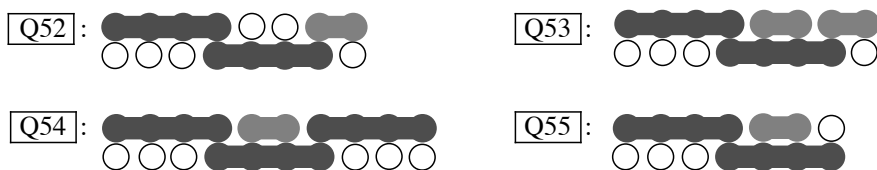
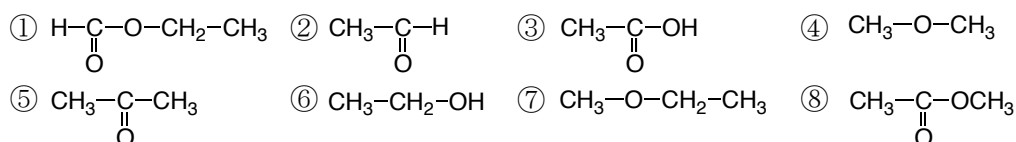


図 3 ケクレによる脂肪族化合物の構造式



次にケクレは、この表記法を使いベンゼンの構造について検討した。ベンゼンの分子式が C_6H_6 であることはすでに知られていたが、当時の化学者たちは他の炭化水素に比べて分子中に水素が少ないことをどのように説明するか、頭を悩ませていた。ケクレは、まず六つの炭素を単結合と二重結合が交互になるように鎖状に並べてみた。このとき炭素原子どうしの結合により合計で 16 個分の原子価が使われるので、結合に関与しなかった 8 個分の原子価が残ることになる。ここに六つの水素を結合させても、なお 2 個分の原子価が余るのだが、この二つを鎖状の両末端に置いて、互いに結合させてみると、環状構造が得られることに彼は気がついた。図 4 (b) の矢印は、この箇所がつながっていることを示している。

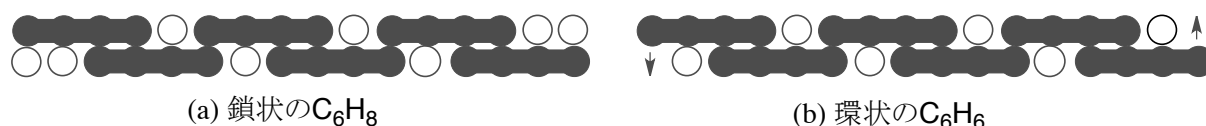


図 4 ケクレによるベンゼンの構造式

問ウ 図 5 の **Q56**、**Q57** にあてはまる芳香族化合物の構造式を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

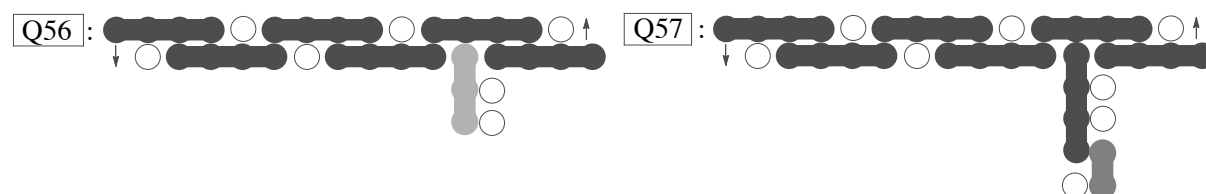
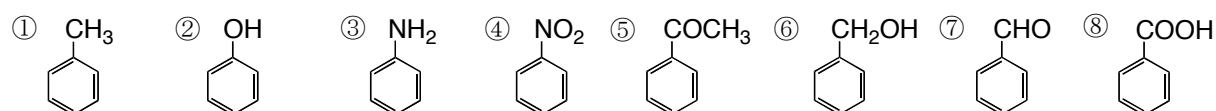


図 5 ケクレによる芳香族化合物の構造式



さらにケクレは、ベンゼンの構造が図 6 のように単結合と二重結合が交互に並んだ正六角形であると考えた。これはベンゼンの 6 個の水素を臭素に順次置換した臭素置換ベンゼン $\text{C}_6\text{H}_6-\text{Br}_y$ の異性体の数を根拠としている。これらの数は、実際に観察される異性体の数と一致することが明らかにされた。しかし、ケクレの提唱した正六角形構造を、当時のすべての化学者たちがすぐに受け入れたわけではない。6 個の水素が全て等価であり、異性体の数に矛盾がなければ、正六角形以外の構造でもいいはずである。

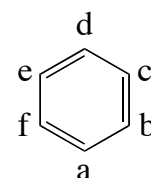


図 6 ケクレが提唱したベンゼン環の構造

問エ 図7のプリズム型は、当時提唱されたベンゼンの構造の一つである。^{注)} もしベンゼンがこのプリズム型である場合、ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$ には鏡像異性体を含めて何種類の異性体が存在するか、その数値を答えなさい。 **Q58**

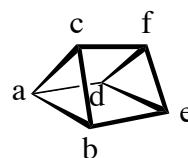


図7 プリズム型構造

^{注)} ベンゼン環と同様に、有機化学では分子の形状を骨格のみで表す略記法が使われる。

骨格の炭素、水素原子を C、H と書かずに省略し、例えば図7のように表記する。単結

合を表す線分の交点 a~f には炭素原子があり、もし a の炭素に注目すると、これは b、c、d の位置の炭素と単結合を形成している。a の炭素の残り一つの結合は水素原子一つと単結合を形成しているが、これは自明のこととして水素原子も結合も省略される。

ケクレが提唱した図6の構造に、当時の化学者たちがすぐに納得しなかったのは、この“単結合と二重結合が交互に並ぶ正六角形構造”という表現が、矛盾を含むからであった。

問オ 図7のプリズム型を提唱したラーデンプルク (A. Ladenburg) は、「もしベンゼンが図6で表されるならば、単結合が二重結合よりも長いことを考慮すると、ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$ の異性体のうちの一つには2種類の構造があるはずである。しかし実際は1種類しか見られない」と指摘した。彼はどのような異性体を想定したと考えられるか。図6の六つの炭素のうち、a に臭素が置換しているとする、それぞれの異性体において、もう一つの臭素は b~f のうちのどの炭素に臭素が置換しているか。以下の①~⑤の中から二つ選びなさい。 **Q59** **Q60**

① b ② c ③ d ④ e ⑤ f

これに対して、ケクレは、「ベンゼンの単結合と二重結合は、図8のように素早く入れ替わるので、見かけ上、正六角形になる」と説明した。かなり苦し紛れではあったが、この考え方は、現在の共鳴理論の基になっている。

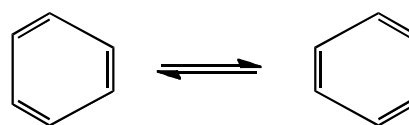



図8 ケクレが提案した二つのベンゼン環の構造 (C-C 単結合より C=C 二重結合が短いことを強調して示してある)

ベンゼンの炭素—炭素二重結合のうち、一本は原子どうしを固く結びつけ、分子の炭素骨格を形成しており、これを σ (シグマ) 結合という。もうひとつは π (パイ) 結合と呼ばれ、結合に使われている電子対は、 π 電子といい、炭素骨格上を移動することができる。例えば、ベンゼンでは炭素—炭素二重結合の π 電子が隣の単結合に順次移動することにより、図9のように二つの構造式(極限構造式という)を描くことができる。これを共鳴構造といい、電子対の動きは、巻矢印 () で示し、その出発点は移動する電子対であり、矢先は新しい結合を生成する原子との間か、あるいは電子が移動する先の原子の上である。実際の分子構造は、これらの極限構造式を \leftrightarrow で結びつけて表される。極限構造式は仮想的なもので一般には実在せず、この構造における原子間で電子が極めて速く交換したり、あるいはこれらの間で平衡が存在しているわけでもない。あくまでも分子の状態は一つしかない。

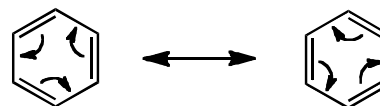
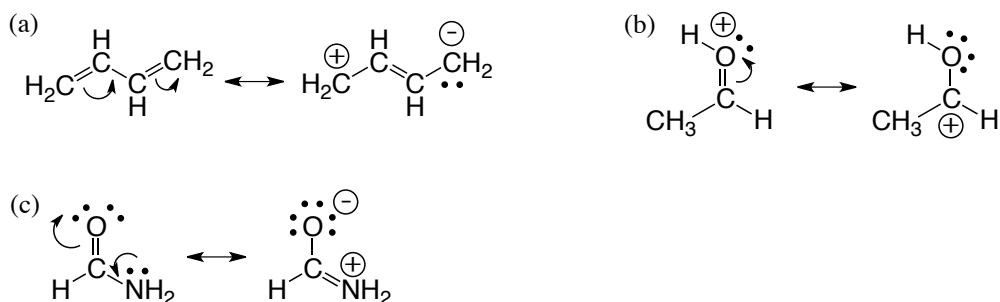


図9 現在受け入れられているベンゼンの共鳴構造

有機分子やイオンの安定性を決める要因の一つが、この共鳴構造による安定化である。共鳴構造を持つものは、共鳴構造が存在しないものより安定である。さらに、安定な極限構造式ほど共鳴への寄与が大きい。以下に極限構造式の安定性を判定する規則を示す。

- (i) より多くの結合を持つほうが安定である。
- (ii) オクテット則を満たす原子が多いほど安定である。
- (iii) 電荷の分離のない構造の方が安定である。また電荷の分離がある場合には、正電荷が電気陰性度の小さい原子上に、負電荷は電気陰性度が大きい原子上に存在する構造が安定である。
- (iv) 電荷を持つ構造の場合、その電荷を分散（非局在化）したり緩和したりできると安定である。
- (v) ベンゼン環の構造は芳香族性という特別な安定性を持つ。

問力 次の (a) ～ (c) の左右の極限構造式のうち、それぞれどちらが安定か。もっとも適切な組み合わせを以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 Q61



- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| ① (a) 右、(b) 右、(c) 右 | ② (a) 右、(b) 右、(c) 左 | ③ (a) 右、(b) 左、(c) 右 |
| ④ (a) 左、(b) 右、(c) 右 | ⑤ (a) 右、(b) 左、(c) 左 | ⑥ (a) 左、(b) 右、(c) 左 |
| ⑦ (a) 左、(b) 左、(c) 右 | ⑧ (a) 左、(b) 左、(c) 左 | |

巻矢印を用いて電子対の動きを示し、共鳴安定化の点からベンゼン誘導体であるフェノールの性質や反応など考えてみよう。

フェノールはヒドロキシ基 -OH から水素イオンがわずかに電離して、フェノキシドイオンを生じ、弱い酸性を示す。水素イオンが電離する要因として、フェノキシドイオンの安定化がある。これは酸素上の負電荷が共鳴によってベンゼン環上で非局在化しているためである。一方、エタノールのようなアルコールの場合、アルコキシドイオンには、この共鳴安定化がないため、ヒドロキシ基 -OH から水素イオンが電離しにくく中性を示す。この違いは、 NaOH や KOH のような強塩基との反応で明らかである。フェノールはこれらの強塩基と反応してフェノキシドイオンを生成するが、アルコールはほとんど反応しない。

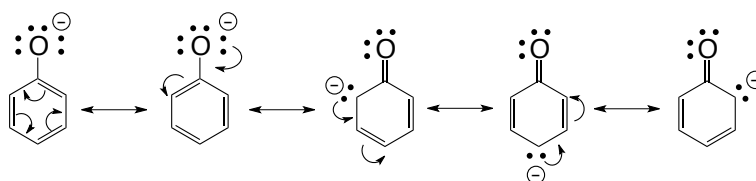


図 10 フェノキシドイオンの共鳴構造式

問キ ニトロ基では、図 1 1 のような共鳴構造を描くことができる。フェノールの一つの水素をニトロ基で置換すると、酸性度は (あ)。また、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノールの三つの酸性度を比べた場合、ニトロ基への置換の影響を最も受けないのは、(い) である。(あ) と (い) に、もっとも適切な語句の組み合わせを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q62**

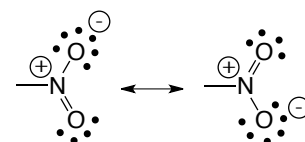


図 1 1 ニトロ基の共鳴構造式

- ① (あ) 強くなる、(い) *o*-ニトロフェノール ② (あ) 強くなる、(い) *m*-ニトロフェノール
 ③ (あ) 強くなる、(い) *p*-ニトロフェノール ④ (あ) 弱くなる、(い) *o*-ニトロフェノール
 ⑤ (あ) 弱くなる、(い) *m*-ニトロフェノール ⑥ (あ) 弱くなる、(い) *p*-ニトロフェノール

この巻矢印は、共鳴構造だけではなく、反応における結合の生成や切断を表現する際にも利用される。アルコキシドイオンやフェノキシドイオンの反応を例に考えてみよう。

アルコキシドイオンやフェノキシドイオンは、C-Br 結合を持つ有機化合物（有機臭化物）と反応し、エーテル類を与える。一方、有機臭化物は、アルコールから合成することができる。

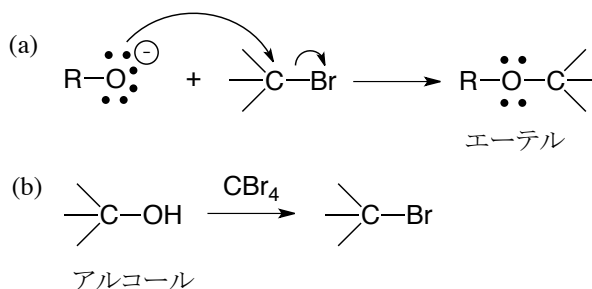


図 1 2 (a) エーテルの合成反応 (b) アルコールからの有機臭化物の合成反応

これらの反応を用いて、高分子化合物の一つである dendrimer の合成法を考えてみよう。dendrimer とは、中心から規則的な枝分かれを繰り返した樹状の高分子であり、この枝分かれの繰り返し数が多くなると球状構造となる。一般の高分子がある程度の幅の分子量分布を持つのに対して、dendrimer はほとんど単一の分子量を有する。

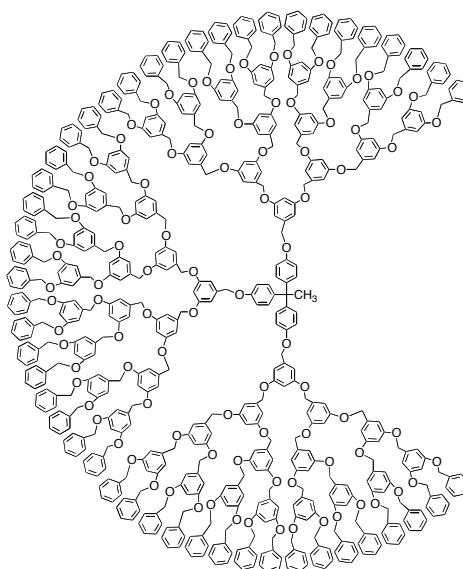


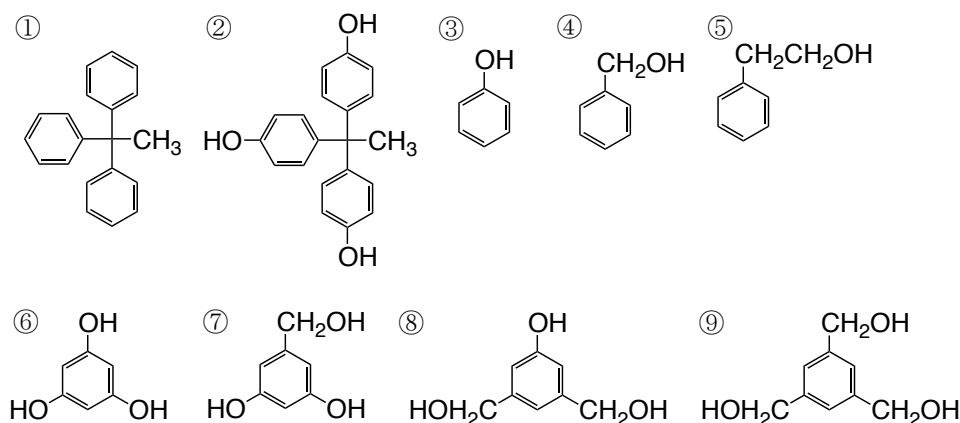
図 1 3 dendrimer の構造

問ク 図 1 3 のデンドリマーは、図 1 2 の二つの反応を用いて、3 種類の芳香族化合物から合成することができる。出発原料としてもっとも適切な芳香族化合物を以下の①～⑨の中から三つ選びなさい。ただし、アルコールの-OH の-Br への変換は容易にできるものとする。

Q63

Q64

Q65



最後に、フェノール誘導体を合成する方法を考えてみよう。鎖状化合物を閉環させて環状化合物にして、フェノールに導く方法として、遷移金属触媒を用いるメタセシス反応がある。初めにメタセシス反応について説明しよう。これは、2 種類のオレフィンの C=C 結合の組み換えを起こさせ、置換基が入れ替わった新しいオレフィンを生成する反応であり、様々な有機化合物の合成に広く利用されている。例として 2 種類の末端オレフィンのメタセシス反応を図 1 4 に示す。この反応を触媒するのは、金属 (M) と炭素 (C) が二重結合で結合した金属カルベン錯体 ($[M]=C$ のように省略して示す) である。なお、この反応では、シス体とトランス体の両方の幾何異性体のオレフィンが生ずる場合があるが、どちらの異性体が生成するかは考えないことにする。

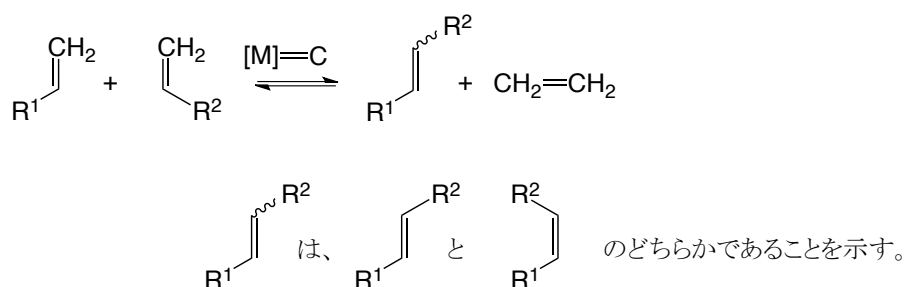


図 1 4 オレフィンのメタセシス反応

この触媒反応の機構を図 1 5 に示す。まず、金属カルベン錯体 A がオレフィン B に近づき、金属 M と C=C との間に相互作用が生じ、メタラシクロブタン C が生成する。次に単結合が開裂して C=C 結合の組み換えが起こり、エチレンと新たな金属カルベン錯体 D が生じる。ここに別のオレフィン E が近づき、新たなメタラシクロブタン F が生成し、結合の組み換えを経て、目的のオレフィン生成物 G が生成するとともに金属カルベン錯体 A が再生される。

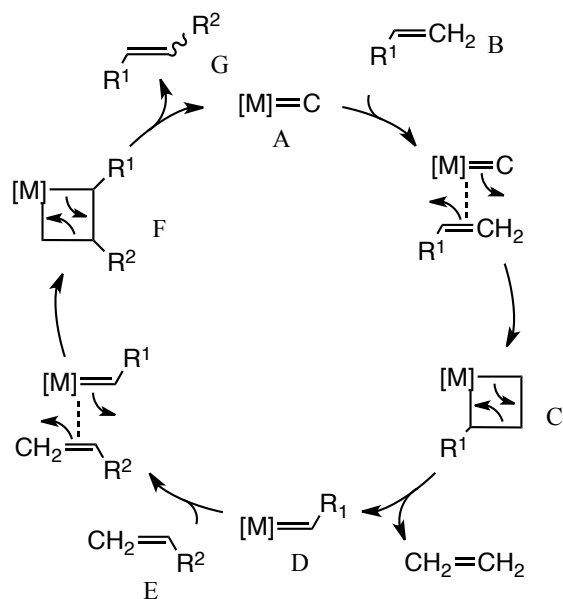


図 1 5 メタセシス反応の機構

この反応を、両末端が C=C 結合のジエン化合物に適用すると、図 1 6(a) のように閉環メタセシスと呼ばれる反応が起こり、エチレンと環状オレフィンが生成する。一方、環状オレフィンに適用して、メタセシス反応を分子間で起こさせると、図 1 6(b) のように開環重合反応が起こり、高分子化合物を生成する。なお、図 1 6 では、C=C 二重結合どうしの間の炭素数や枝分かれなどを幅広く示すために、円弧を用いている。

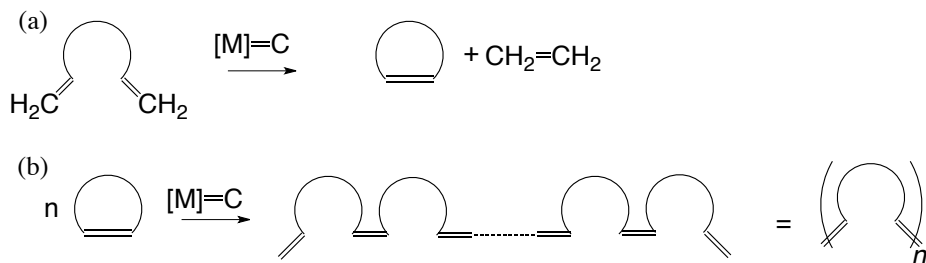


図 1 6 (a) 閉環メタセシス反応 (b) 開環メタセシス重合反応

問ケ この開環メタセシス重合が図 1 7 のノルボルネンで起こると、どのような高分子化合物が生成するか。以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 Q66

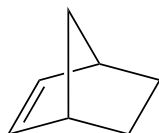
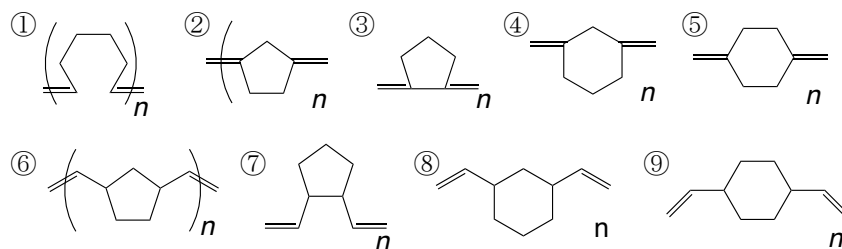


図 1 7 ノルボルネン



最近開発された閉環メタセシス反応による置換フェノールの合成法を図 18 に示す。カルボニル基と内部に C=C 結合を持つ末端ジエンを出発物質とすると、反応中間体 **Q67** を経て置換フェノールを合成できる。これまで、フェノールに置換基を導入しようとする、ヒドロキシ基からどの位置が置換されるかという配向性や、位置異性体の分離などが問題となっていたが、この方法では、選択的に合成した末端ジエンを用いれば、副生成物は全く生じない。

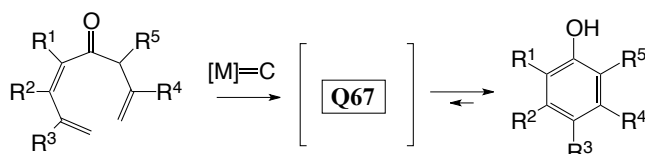
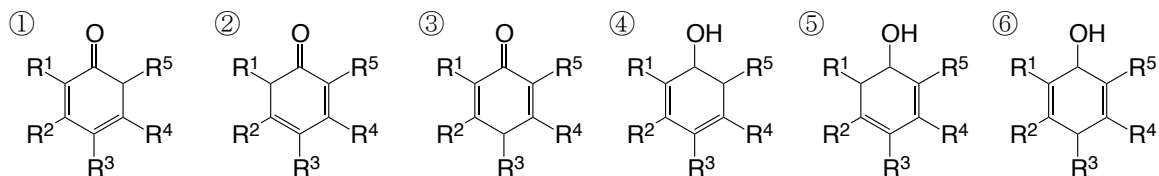


図 18 メタセシス反応による置換フェノールの合成

問コ 反応中間体としてもっとも適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q67**



問サ 図 19 の置換フェノールの出発物質としてもっとも適切なものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q68**

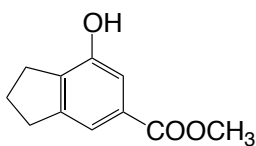
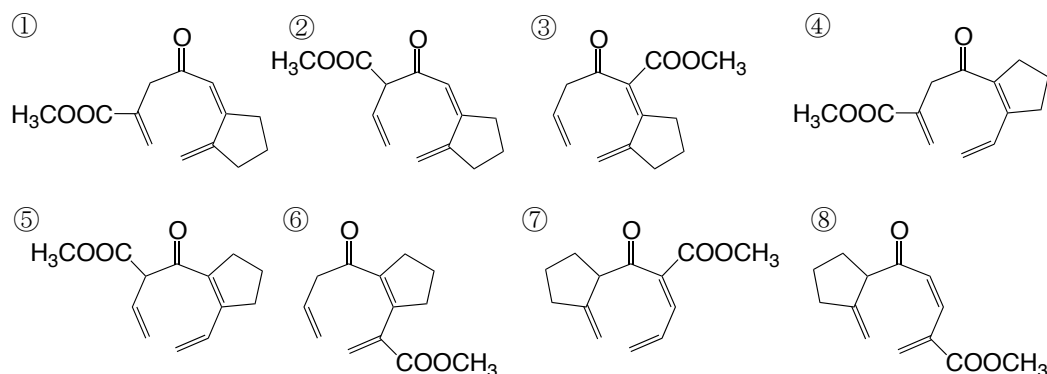


図 19 置換フェノールの構造



2

<<解答例>>

問ア Q50 ③、Q51 ③

問イ Q52 ⑥、Q53 ③、Q54 ⑤、Q55 ②

問ウ Q56 ③、Q57 ⑥

問エ Q58 ④

問オ Q59 ①、Q60 ⑤（順不同）

問カ Q61 ⑧

問キ Q62 ②

問ク Q63 ②、Q64 ④、Q65 ⑦（順不同）

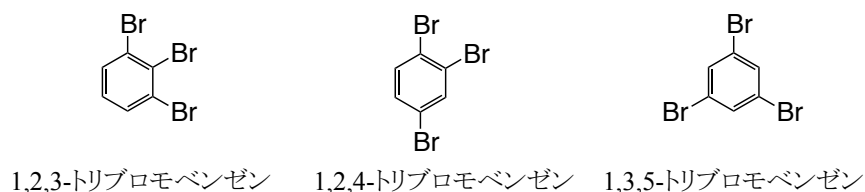
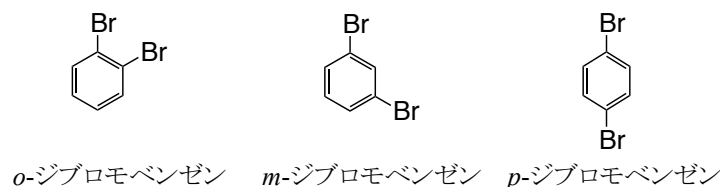
問ケ Q66 ⑥

問コ Q67 ①

問サ Q68 ④

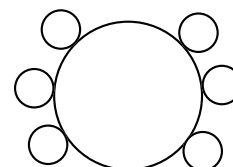
皆さんは、ベンゼン C_6H_6 の分子が、炭素原子間の単結合と二重結合が交互に並ぶ正六角形の環状構造であることを提唱したのがケクレであることはよくご存知かと思う。さらに、これを思いついたのが、「ある日の夜、ヘビが自分の尻尾をくわえている夢を見た」ことがきっかけであったことを聞いたことがあるかもしれない。しかし、彼は突然にこの「ケクレ構造」を思いついたわけではない。ケクレは 1865 年にベンゼンの構造を発表したが、この結論を導き出すもとになったのは、硫黄、リン、ハロゲン、そして炭素の化合物の示す様々な反応から、元素の特定の結合能力、すなわち「原子価」の概念の重要性に気づいたことである。そして 1858 年には、炭素が四原子価であり、炭素同士が相互に結合できる鎖状結合を提唱した。ケクレがどのような思考過程を経て「ケクレ構造」に至ったか、また他の化学者が、どのようにして「ケクレ構造」を受け入れていったのかをたどってみよう。そして、この歴史的背景を出発点として、有機化合物の構造や性質に関する基礎的事項を確認しながら、最後はフェノール類を含む有機化合物に注目し、興味深い構造や機能性、高度に制御された合成法などのトピックスを考えてみよう。

問ア ジブロモベンゼンも、トリブロモベンゼンも、異性体は三つである。



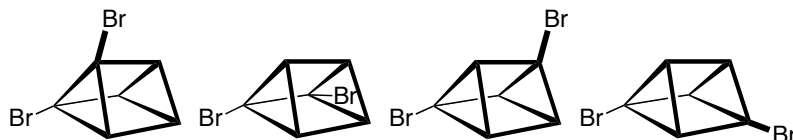
問イ ケクレが偉大であるのは、同時期の他の化学者たちも、原子価の概念を唱えたり、炭素の原子価が 4 であることに気づいていた中で、炭素が相互に結合できることと、それが有機化合物の多様性の根本的な原因であることをいち早く見抜いていたことであろう。炭素だけではなく、酸素や窒素の原子価と、それらの原子が相互に結合でき、さらに単結合だけではなく、多重結合もできることで、これまでに知られていた有機化合物の分子量や置換基・官能基について説明できるようになった。現在の有機化学でも、膨大な数の有機化合物を分類したり、構造や反応性などを理解したりする上で、「置換基」や「官能基」を基本としているが、この頃にはすでに、アルコールのヒドロキシ基、アルデヒドやケトンのカルボニル基などの官能基や、メチル基やエチル基などの炭化水素基といった「基」の概念がほぼ確立されていた。ケクレが提唱したこの構造式により、これらの「基」の中において、原子がどのように結合しているのかという問題を見事に解決することができたのである。

問ウ ベンゼンが環状の構造であることに気がついたのはケクレだけではない。1865 年にケクレが図 4 や図 5 のような構造式を提唱する前に、ロシュミット (J. Loschmidt) は 1861 年にベンゼンの構造を右図のように表記した。中央の大きな円が、一つの炭素による環

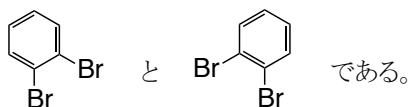


状構造であり、小さな円が水素を表している。しかし、六つの炭素と六つの水素が互いにどのように結合しているのかについて、明確な構造を示すことができなかった。一方、ケクレは、四原子価の六つの炭素が、単結合と二重結合が交互に並んで環状に結合していること、さらに様々なベンゼン誘導体においても炭素以外の酸素や窒素などの他の原子の原子価数が矛盾することのない構造を明確に示すことができたのである。

問エ 次の4種類である。

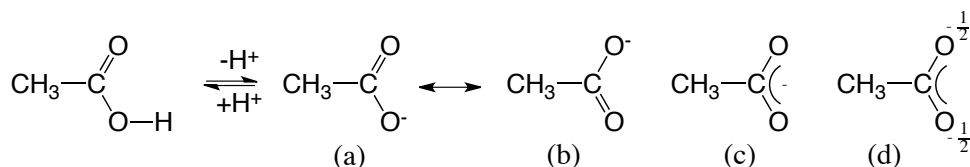


問オ



o-ジブロモベンゼンでは、二つの臭素が結合している炭素—炭素の間が、単結合か二重結合かで構造の違いがある。共鳴理論を考慮せず、ベンゼン環の構造がただひとつのみであるならば、この二つは異なるはずである。

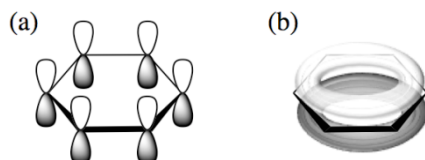
ケクレやその他の化学者により、様々な有機化合物の構造が明らかにされてきたが、ベンゼンのように、一つだけの構造式では実際の構造や性質を十分に説明できない有機化合物が存在することが次第に解ってきた。そこで、一つの分子に対して複数の構造を示し、それらを重ね合わせて、実際の分子を記述しようという工夫がなされた。これが共鳴理論である。ベンゼンの他にも、酢酸が H^+ を放出して生成する酢酸イオンの構造と性質も、この共鳴構造で説明できる。



上図のように、酢酸の $-\text{COOH}$ の $-\text{OH}$ から H^+ が放出されて生成する酢酸イオン (a) には二つの酸素があり、一方が $\text{C}-\text{O}^-$ で負電荷を持ち、もう一方が $\text{C}=\text{O}$ で炭素との π 結合がある。しかし、この負電荷と π 結合の関係が逆になることもあり得る。すなわち、(a) と (b) の二つの共鳴構造でカルボキシ基を示すことにする。実際に酢酸イオンの構造において、2本の炭素-酸素結合距離は、単結合と二重結合の結合距離の中間であり、負電荷も一方の酸素原子にかたよるのではなく、均等に分散し、非局在化している。このことを強調するために、(c) や (d) のような非局在構造で示すこともある。このような共鳴安定化により、酢酸イオンは有機化合物の中でも比較的強い酸性を示すのである。

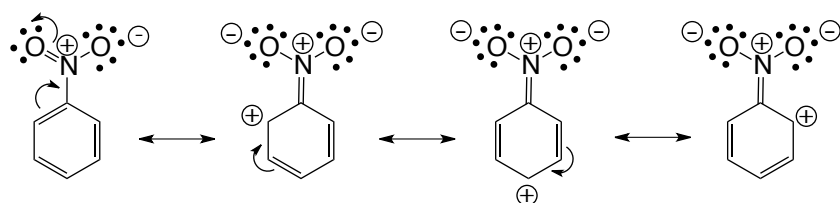
20 世紀になって、量子力学の概念が化学にも導入された。そこでは、原子中の電子の運動はシュレディンガーの波動方程式という微分方程式によって数学的に記述される。電子が存在する範囲は、原子軌道と呼ばれ、これをもとに原子の構造や性質が理論的に説明されるようになった。さらに分子中の電子の運動を記述するのに、構成原子個々の原子軌道を組み合わせる手法が開発され (分子軌道法)、現在も実験結果の予想や解釈、医薬品や新規物質の合成や反応の開発などに広く利用されている。このような化学の分野を量子化学と称する。

ベンゼンの分子軌道を示すと以下ようになる。炭素の四原子価のうちの三つが均等な軌道を形成し、それぞれ両隣の炭素および水素の軌道と重なりあい、三つの σ 結合ができる。そして、四つめの原子価による軌道が (a) のように残るが、これらが重なりあい、(b) に示すような分子軌道が形成される。実は六つの原子軌道から六つの分子軌道ができるのだが、ここでは最もエネルギーレベルが低い軌道のみを掲載した。この分子軌道法により、ベンゼン C_6H_6 が正六角形であり、炭素間の結合が単結合と二重結合の間であることが見事に説明できる。

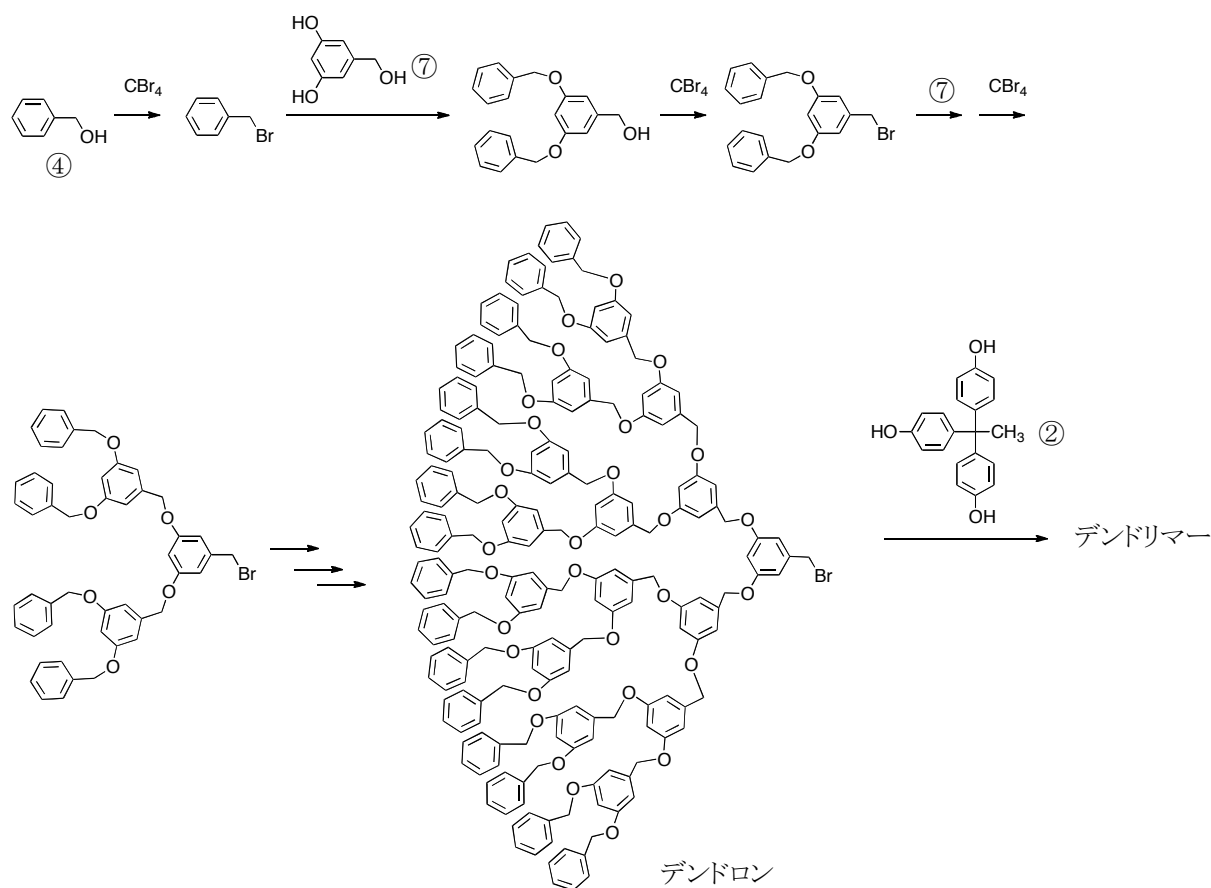


問力 (i) ~ (v) の規則にあてはめていくと、(a) は (i) ~ (iii)、(b) は (i) と (ii)、(c) は (iii) により、すべて左の方が安定である。

問キ ニトロ基は、それぞれの原子がオクテット則を満たすように電子を配置した図 1-1 の共鳴構造を考えると、窒素原子が正電荷を持つことになるので強い電子求引性の誘起効果を示す。さらにベンゼンに結合した場合には、共鳴により π 電子がニトロ基に移動し、ベンゼン環の電子密度が低下する（共鳴効果、下図参照）。このときニトロ基のオルト位とパラ位に正電荷が生じる共鳴構造は考えられるが、メタ位のものはないことに注意する。すなわちメタ位はオルト位やパラ位ほどニトロ基の影響を受けない。フェノールにニトロ基が導入されると、フェノキシドイオンが生じた場合の負電荷を、ニトロ基が引き受けるかたちになって安定化されるので、プロトンが放出されやすくなり酸性が強くなる。また、上述した理由でニトロ基のオルト位とパラ位にヒドロキシ基がある場合にその効果が大きい。

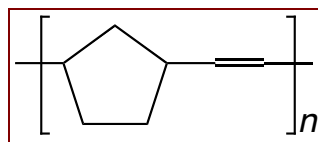
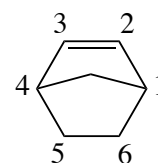


問ク デンドリマーの合成法は、中心のコアから外側に向けて段階的に合成するダイバージェント（発散）法と、逆に外側から中心のコアに向けて合成するコンバージェント（収束）法に大別できる。図 1-3 のデンドリマーは芳香族ポリエーテルデンドリマーであり、コンバージェント法により合成する。最外殻部になる④と枝分かれの部分となる⑦を規則的に反応させ、デンドロンを合成する。最後に、コアとなる②と三つのデンドロンを反応させて集積化すると、図 1-3 のデンドリマーが得られる。

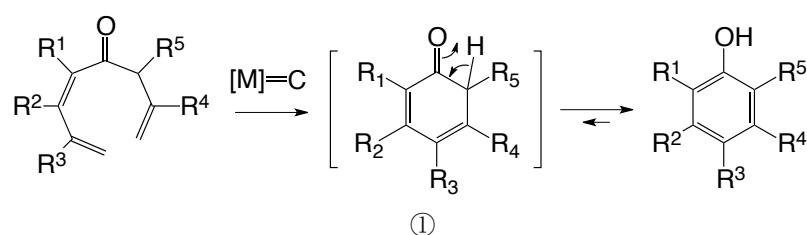


なお、アルコールのヒドロキシ基を CBr_4 によって Br に変換する反応は **Appel 反応** と呼ばれ、トリフェニルホスフィン (Ph_3P) 存在下で行われる。

問ケ ノルボルネンを別の角度から見ると、右図のようになる。六員環のシクロヘキセンの1位と4位がメチレン基 CH_2 で架橋されており、五員環の部分も存在している。開環メタセシス重合により、五員環のシクロペンタンを持つポリオレフィン⑥が生成する。文献によっては以下の構造で書かれているものもある。同じものであることはいふまでもない。

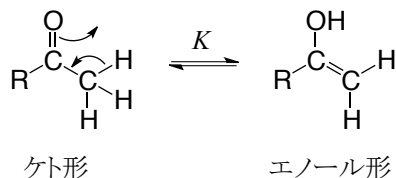


問コ

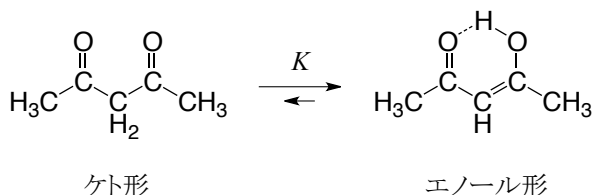


①が反応中間体として生成する。これは六員環の一つの炭素がカルボニル基になっている。このようなカルボニル化合物の隣の炭素（ α 炭素という）に水素が結合している場合、これ

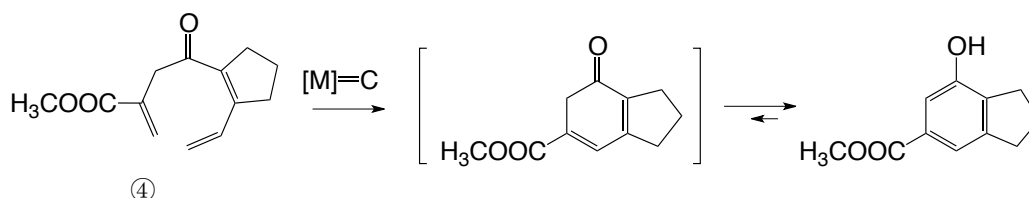
が H^+ として酸素の方に移動してヒドロキシ基となり、新たに $C=C$ 二重結合が生じる。このような化合物をエノールといい、カルボニル化合物のケト形との平衡混合物として存在する。これは共鳴構造とは違い、どちらの化学種も実際に存在しており、分子内の電子対の移動や、それにもなう原子の配列の変化により相互変換して平衡状態であるため、 \rightleftharpoons の矢印で結びつけて示す。



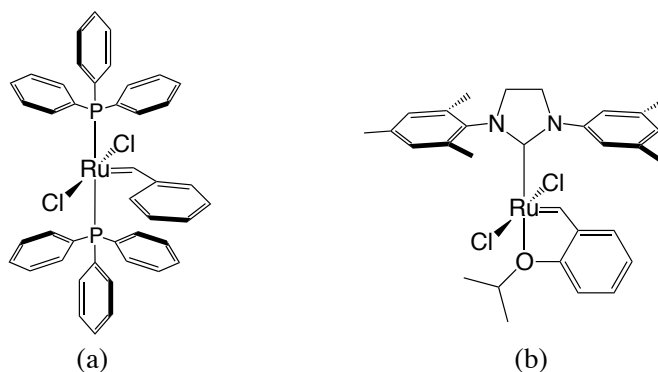
この現象をケト-エノール互変異性という。ふつうのアルデヒドやケトンなどの場合、平衡は熱力学的に安定なケト形に一方的にかたよっている。しかし、エノール形の方が安定化される要因があれば、こちらにかたよることもある。例えば 2,4-ペンタンジオンでは、分子内で水素結合が形成できるため、エノール形のほうが安定で、平衡はこちらが優勢である。問コでも、エノール形をとると芳香環が形成され、これは特別な安定性を持つ構造であるので、圧倒的にこちらにかたよっている。



問サ 問コと同様の反応である。



なお、以下にメタセシス反応で触媒として使用する金属カルベン錯体の構造を示す。(a) は問ケの開環メタセシス反応、(b) は問コと問サの開環メタセシス反応でそれぞれ使用されている。



有機化学 3. 糖の化学 (2012年出題)

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ス）に答えなさい。

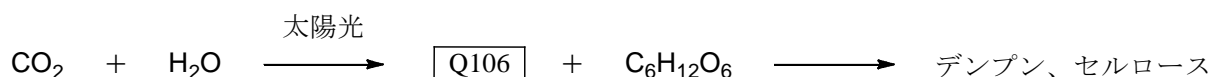
解答欄： Q106 ～ Q129

炭水化物は自然界のいたる所に存在し、生命に欠くことのできない化合物である。食物中の砂糖やデンプン、木材や紙の主成分であるセルロースは、ほとんど純粋な炭水化物である。リン酸や脂質と結合した炭水化物は細胞膜の一部を形成し、また他のものは遺伝情報を伝達する DNA 中に見いだされる。ここでは、炭水化物の化学について考えてみよう。

代表的な炭水化物であるグルコースの分子式は $C_6H_{12}O_6$ であり、初めは「炭素の水和物」 $C_6(H_2O)_6$ として考えられたことが、炭水化物という名前の由来である。今日では、炭水化物という用語は、多くのヒドロキシ基(-OH)をもつアルデヒドやケトンのうち、分子式 $C_m(H_2O)_n$ を満たす化合物一般に使われ、糖類、または糖質とも呼ばれる。

炭水化物は緑色植物により、光合成の過程で合成される。この光合成の過程において、太陽光が二酸化炭素をグルコースに変換するためのエネルギーを供給する。次に、植物がデンプンまたはセルロースの形で貯蔵するため、多数のグルコース分子が化学的に結合される。

問ア 下線部の変化を以下のように表したとき(ただし係数は省略してある)、Q106 に適する化合物の化学式を以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。



- ① H_2 ② C ③ O_2 ④ CO_2 ⑤ CO ⑥ CH_4 ⑦ H_2O

すべての炭水化物は不斉炭素原子をもっている。メタン CH_4 は炭素原子を中心とした正四面体構造をとるが、その水素原子を異なる原子や原子団で置換し、4 種類の異なる置換基が結合した分子を考えると、立体配置が異なる互いに重ね合わせることができない 2 種類の分子ができる(図 1)。これらは分子式が同じなので、立体異性体という関係にある。このとき、四面体の中心にある炭素原子を特に不斉炭素原子といい、図 1 の(a)と(b)の分子は互いに鏡像の関係にあるので、鏡像異性体(エナンチオマー)と呼ばれる。鏡像異性体を区別して表すために、四面体の中心にある炭素原子からの結合を実線や破線、くさび線を用いて立体的に表すことが多い。このとき、実線は紙面上に、くさび線は紙面より前に、破線は紙面より後ろにある結合を表す。

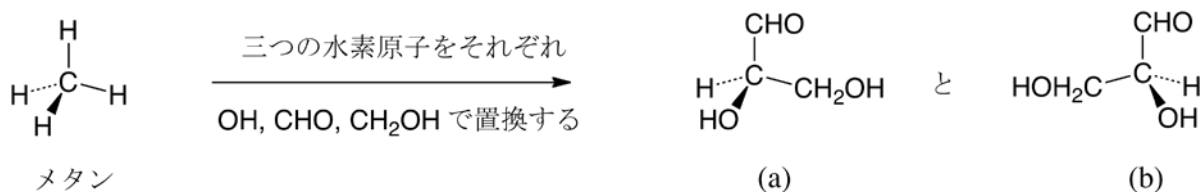


図 1 メタンの正四面体構造と鏡像異性体

一方、この立体異性体を示すための表示法として、1891 年、ドイツの化学者エミール・フィッシャー(H. Emil Fischer)は四面体の炭素原子を平面に投影して表示する方法を考案した。この Fischer 投影式は、糖やアミノ酸などの立体配置を表す標準的な手段となっている。Fischer 投影式では、四面体の不斉炭素原子は 2 本の直交する線で表される。左右の水平線は紙面の手前に向いている結合を、また、上下の垂直の線は紙面の裏側に向いている結合を表している(図 2)。炭水化物において、この立体配置の違いは大変重要な意味をもつ。

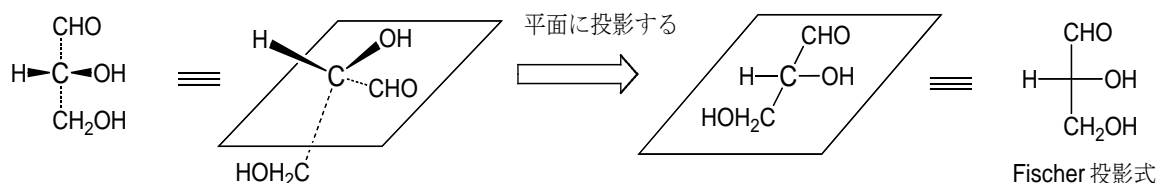
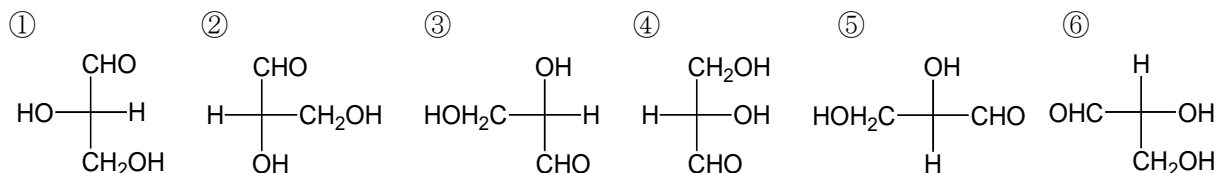


図 2 Fischer 投影式の表し方

問イ 図 2 の立体配置と同じ分子を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

Q107



天然に存在する糖では、それぞれの不斉炭素原子に対し 2 種類の立体配置が考えられる。天然に存在するグルコースは D-グルコースであり、その Fischer 投影式を図 3 に示す。この D-という表記は、カルボニル基(C=O)から最も遠くにある不斉炭素原子の立体配置が D-グリセルアルデヒドと同じであり、Fischer 投影式でカルボニル基が上部にくるように表したとき OH 基が右側にくることを示している。

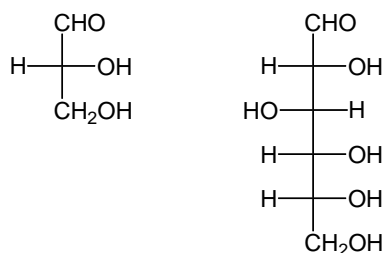


図 3 D-グリセルアルデヒド(左)と D-グルコース(右)の Fischer 投影式

問ウ グルコースにはいくつの不斉炭素原子があるか、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。

Q108

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 0

鏡像異性体では、通常の物理的性質や化学的な性質は等しく、旋光性などの光学的性質が異なる。光学的性質が異なる異性体を、光学異性体とも呼ぶ。不斉炭素原子を 2 個以上含む光学異性体では、鏡像関係にない光学異性体であるジアステレオマーが存在する。さらに、一カ所の不斉炭素原子の立体配置だけが異なるジアステレオマーをエピマーという。

問エ D-グルコースには [Q109] 種類のジアステレオマーが存在し、[Q110] 種類のエピマーが存在する。[Q109] と [Q110] に適する数を以下の①～⑩の中から一つずつ選びなさい。

① 2 ② 4 ③ 6 ④ 8 ⑤ 10 ⑥ 12 ⑦ 14 ⑧ 16 ⑨ 18 ⑩ 0

多くの糖は、カルボニル基から三つあるいは四つ離れた炭素原子に結合するヒドロキシ基(-OH)と反応して、下に示す反応機構によって環状ヘミアセタールを生成する。このとき、カルボニル基から新たに不斉炭素原子が生じ、生成物は 2 種類のアノマーと呼ばれる立体異性体となる。例えば、D-グルコースの環状構造は、下の図 4 の (a)、(b) のようになる。また、新たに生じた不斉炭素原子を、特にアノマー炭素原子と呼ぶ。

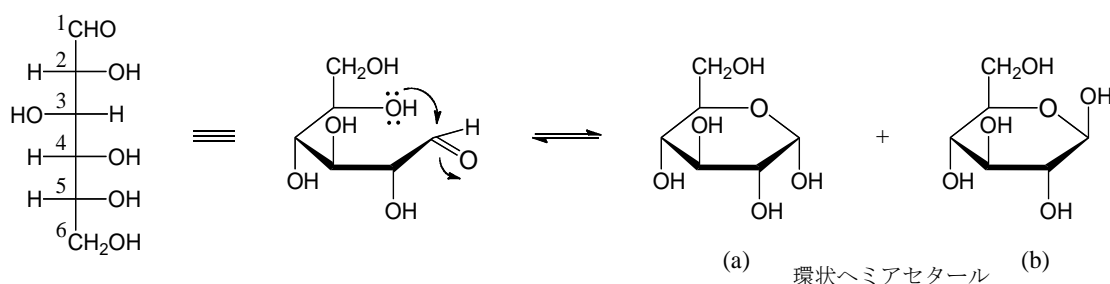


図 4 D-グルコースの環状構造(左の Fischer 投影式の中に付した数字は、それぞれの炭素原子の位置番号を示している。また、右の三つの構造式では、-CHO と -CH₂OH 以外の炭素原子に結合する水素原子は省略している。)

環状構造をもつ糖では、5 員環の糖をフラノース、6 員環の糖をピラノースといい、接尾語として命名する。したがって、(a)を α -D-グルコピラノース、(b)を β -D-グルコピラノースと命名する。 α と β は、アノマー炭素原子の立体配置を示したもので、それぞれ図 4 の(a)と(b)に示した立体配置に対して適用する。また、図 4 の(a)、(b)のような環状構造の表し方をハース(Haworth)投影式という。この表記法では、環部分を斜め上から見た遠近法で表し、環の酸素原子を上側に、アノマー炭素原子を右側に置いて表す。

問オ D-グルコースの 5 員環構造のひとつである β -D-グルコフラノースを、Haworth 投影式を用いて表した(図 5)。このとき、[A]～[D]に適する化学式を、以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

[A] [Q111] 、 [B] [Q112] 、 [C] [Q113] 、 [D] [Q114]

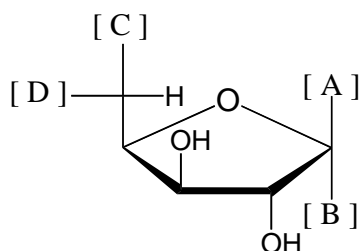


図 5 Haworth 投影式で表した β -D-グルコフラノース

① H ② OH ③ C=O ④ CHO ⑤ CH₂OH ⑥ COOH

多数の α -D-グルコピラノースが 1 位のヒドロキシ基と 4 位のヒドロキシ基の間で水分子が脱離することで直鎖状に結合したものがデンプンに含まれるアミロースで、 β -D-グルコピラノースが直鎖状に結合したものがセルロースである(図 6)。

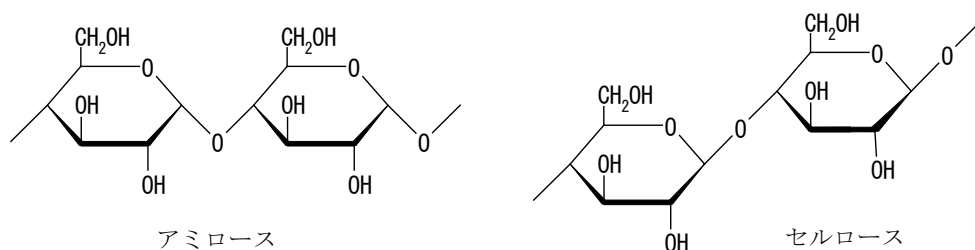


図 6 アミロースとセルロースの部分構造

また、アミロースと同じ結合の仕方、数個の α -D-グルコピラノースが環状に結合した化合物をシクロデキストリン(cyclodextrin, CD)という。シクロデキストリンは、1891 年にヴィリエ(A. Villiers)によって発見され、1903 年にシャルディンガー(F. Schardinger)によって、この化合物が環状構造をもったオリゴ糖(少糖)であることが明らかにされた。現在では、CD はジャガイモやトウモロコシのデンプンに酵素を作用させて製造される。シクロデキストリンには、6 分子のグルコースから構成される α -シクロデキストリン(α -CD)、7 分子からなる β -シクロデキストリン(β -CD)、8 分子からなる γ -シクロデキストリン(γ -CD)などがある。 α -CD の構造式と模式的な立体構造を図 7 に示す。 α -CD の立体的な構造は、底の抜けたバケツを伏せたように見える。

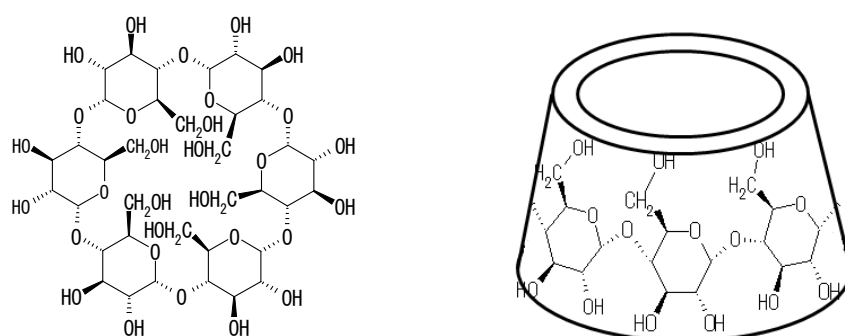


図 7 α -シクロデキストリン(α -CD)の構造式(左)と模式的な立体構造(右)

問力 CD は水溶性であり、空洞の内部に様々な有機化合物を取り込むことができる。これは、外部が(a)性を持ち、空洞の内部が(b)性をもっているためである。図 7 を参考にして、(a)と(b)に適する語句の組み合わせ((a)、(b))を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 Q115

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| ① (酸化、還元) | ② (還元、酸化) | ③ (疎水、親水) | ④ (親水、疎水) |
| ⑤ (可塑、硬化) | ⑥ (硬化、可塑) | ⑦ (陽、陰) | ⑧ (陰、陽) |

CD 分子の空洞に他の分子を取り込む性質を「包接」といい、そのような性質をもつ分子をホスト分子という。空洞の大きさを取り込まれる分子(ゲスト分子という)の大きさなどによって、包接され易さが異なる。この性質は、食品や医薬品、化粧品、生活用品など様々な分野で利用され

ている。たとえば、「わさび」に含まれる揮発性の高い香りや辛みの成分が失われないようにしたり、水に溶けにくい医薬品を CD に包接させて水に溶けやすくしたり、不安定で分解しやすい医薬品を安定化するためなどに利用されている。

右の図 8 のグラフは、 β -CD に包接された 3 種類の香り成分(アリルイソチオシアナート(AITC)、リモネン、ヒノキチオール)が温度 50℃、湿度 75%において、時間の経過と共に、徐々に放出(徐放)される様子を示している。なお、AITC はわさびやからしの辛味成分、リモネンは柑橘類の果皮に含まれる精油成分、ヒノキチオールはスギやヒノキなどの針葉樹の精油成分である。

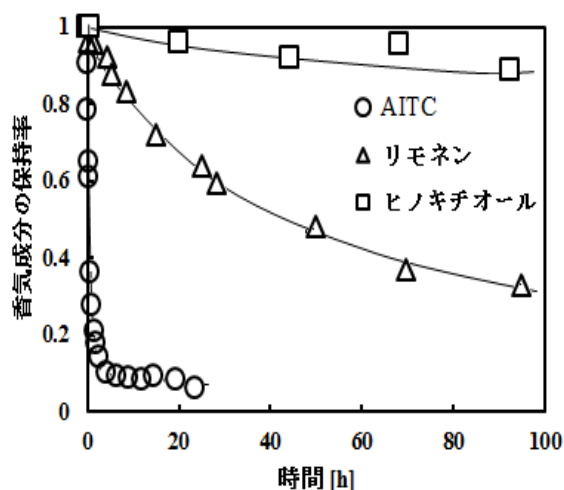


図 8 徐放特性に及ぼすフレーバーの種類の影響

(乾燥糖質の構造と包括フレーバー徐放特性の解析より作成)

問キ 図 8 のグラフの説明として、下の(a)～(e)の文のうち、適切である場合は①を、適切でない場合は②をそれぞれマークしなさい。

Q116 ～ Q120

- (a) CD に包接される強さは、香り成分によって異なる。 Q116
- (b) α -CD、 γ -CD を用いても、同様の結果が得られる。 Q117
- (c) AITC は β -CD に強く包接されている。 Q118
- (d) リモネンは、時間の経過と共に、少しずつ放出されている。 Q119
- (e) ヒノキチオールは強く β -CD に包接されており、全く放出されない。 Q120

さらに、CD が有機分子を取り込む性質は、反応の促進にも利用されている。2-アントラセンカルボン酸を水中で光照射すると二量化する。このとき、鏡像異性体は区別しないものとする、次の 4 種類の反応生成物(化合物 A～D)が得られる(図 9)。

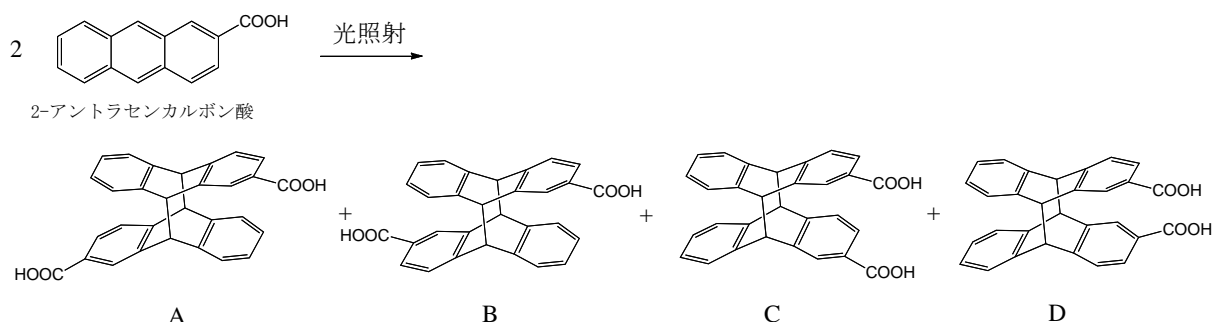
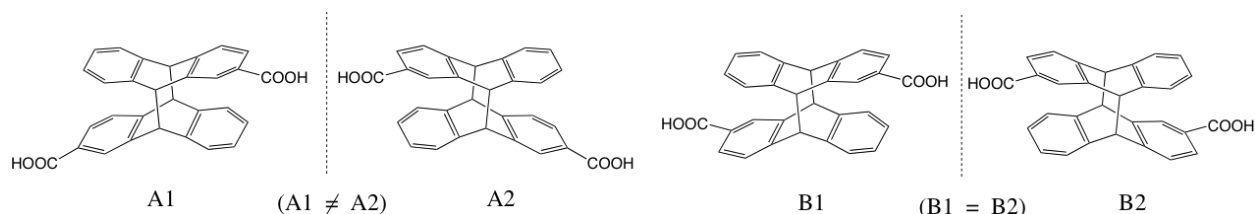


図 9 2-アントラセンカルボン酸の光照射による二量化反応

このとき、カルボキシ基(-COOH)がアントラセン骨格の長軸方向に対してお互いに逆向きになった化合物 A と B について考えると、下図に示すように化合物 A には鏡像異性体 A1 と A2 が存在するが、B には鏡像異性体は存在しない。



問ク カルボキシ基がお互いに同じ方向を向いた化合物 C および化合物 D について、正しい記述を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q121

- ① 化合物 C には鏡像異性体が存在するが、化合物 D には鏡像異性体が存在しない。
- ② 化合物 C には鏡像異性体が存在しないが、化合物 D には鏡像異性体が存在する。
- ③ 化合物 C にも、化合物 D にも鏡像異性体が存在する。
- ④ 化合物 C にも、化合物 D にも鏡像異性体は存在しない。

空洞の大きさの違いにより、 γ -CD の空洞内には 2 分子の 2-アントラセンカルボン酸が芳香環を重ねるようにして同時に入ることが可能であるが、 α -CD の小さい空洞内には 2-アントラセンカルボン酸は入りにくい。

問ケ γ -CD を加えたときの反応速度を a、 α -CD を加えた場合の反応速度を b、CD を加えないときの反応速度を c とすると、a、b、c の大小を正しく表しているのはどれか。以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 Q122

- ① $a > b > c$
- ② $a > c > b$
- ③ $b > a > c$
- ④ $b > c > a$
- ⑤ $c > a > b$
- ⑥ $c > b > a$
- ⑦ $a > b = c$
- ⑧ $b > a = c$
- ⑨ $c > a = b$

問コ γ -CD を加えない場合、化合物 A、B、C、D の生成比は 32 : 40 : 10 : 18 であり、 γ -CD を加えた場合、その生成比は 40 : 40 : 8 : 12 となった。この結果から考えて、以下の文の Q123 と Q124 に適する語句を()内の①～③の中からそれぞれ一つ選びなさい。

2 分子の 2-アントラセンカルボン酸が 1 分子の γ -CD の空洞内に同時に入って反応するとき、アントラセン骨格の長軸方向に対してカルボキシ基が同じ方向になったものが、逆向きになったものに比べて Q123 (① 多い ② 少ない ③ 変わらない) ことが分かる。また、 γ -CD を入れないときと比べると、カルボキシ基が同じ方向にある割合は Q124 (① 増えている ② 減っている ③ 変わらない) ことが分かる。

問サ 2-アントラセンカルボン酸の二量化生成物は、 γ -CD の場合は化合物 A～D の 4 種類の異性体がそれぞれ生成するが、 β -CD を用いると、Q125 のみが優先的に生成する。これは、 β -CD と 2-アントラセンカルボン酸の 2:2 包接錯体が生成し、そこで二量化が起こるためである。この 2:2 錯体では、2 分子の β -CD はバケツの広い口が向かい合わせになるように位置している(図 1 0)。

Q125 に最も適切であると考えられる化合物を、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 化合物 A ② 化合物 B ③ 化合物 C ④ 化合物 D

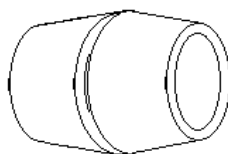


図 1 0 β -CD と 2-アントラセンカルボン酸 2:2 包接錯体の β -CD 分子のみを示した模式図

γ -CD にアミノ基($-\text{NH}_2$)を 2 個つけた修飾 γ -CD I および II を反応に用いた(図 1 1)。アミノ基とカルボキシ基は互いに引きつけ合うものとして、次の問に答えなさい。

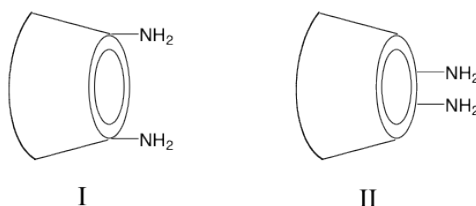


図 1 1 2 個のアミノ基に修飾された γ -CD

問シ 修飾 γ -CD I および II を用いたときの化合物 A～D の生成比として、適切と考えられるものを以下の①～⑥の中からそれぞれ一つ選びなさい。 γ -CD I Q126 γ -CD II Q127

- ① 20 : 40 : 10 : 30 ② 25 : 35 : 30 : 10 ③ 50 : 45 : 2 : 3
④ 40 : 40 : 10 : 10 ⑤ 60 : 20 : 5 : 15 ⑥ 30 : 55 : 10 : 5

γ -CD を用いないとき、化合物 A の鏡像異性体 A1 と A2 は等量生成する。一方 γ -CD は光学活性(一对の鏡像異性体のうちの片方)なので γ -CD を用いたときは、A1 と A2 の生成量には偏りが生じる可能性がある。この偏りを表す指標に鏡像体過剰率(%ee)を用いる。例えば、A1 と A2 の生成比率が 80 : 20 であれば、鏡像体過剰率は $80 - 20 = 60$ として 60 %ee と表す。

問ス γ -CD を用いて反応したところ、化合物 A における鏡像体過剰率は 42%ee となり、鏡像異性体 A1 の方が多かった。この化合物 A の鏡像体過剰率を、百分率を用いた A1 の生成比率で表すと何%になるか、2 桁の整数で答えなさい。

Q128 Q129 %

3

<<解答>>

問ア Q106 ③

問イ Q107 ⑤

問ウ Q108 ④

問エ Q109 ⑦、Q110 ②

問オ Q111 ②、Q112 ①、Q113 ⑤、Q114 ②

問カ Q115 ④

問キ Q116 ①、Q117 ②、Q118 ②、Q119 ①、Q120 ②

問ク Q121 ②

問ケ Q122 ⑦

問コ Q123 ②、Q124 ②

問サ Q125 ②

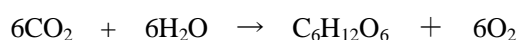
問シ Q126 ①、Q127 ②

問ス Q128 ⑦、Q129 ①

<<解説>>

炭水化物(carbohydrates)は、糖質(saccharides)とも呼ばれ、一般式 $C_m(H_2O)_n$ で表される単糖を構成成分とする有機化合物の総称である。炭水化物は、タンパク質・脂質と合わせて多くの生物の「三大栄養素」であるだけでなく、生体を構成する大切な化合物でもある。高校の化学では、グルコース(glucose ; ブドウ糖)やフルクトース(fructose ; 果糖)などの単糖類(monosaccharides)や、マルトース(maltose ; 麦芽糖)やスクロース(sucrose ; ショ糖)などの二糖類(disaccharides)、アミロース(amylose)やセルロース(cellulose)などの多糖類(polysaccharides)について学ぶ。

問ア 炭水化物は、緑色植物により光合成の過程で合成される。クロロフィルの働きや ATP の生成、カルビン回路などについての詳細は省くが、その過程の光化学反応をまとめると、以下の反応式となる。



したがって、答えは③となる。

分子式が同じで性質が異なる化合物同士を異性体(isomer)という。異性体は、炭素原子のつながり方や置換基の位置が異なる構造異性体(structural isomer)と、立体配置や立体配座が異なる立体異性体(stereoisomer)に大別される。高校の化学では、立体異性体のうち幾何異性体(geometrical isomer)と鏡像異性体(enantiomer)などを学習する。糖やアミノ酸の立体配置を表す場合よく用いられる Fischer 投影式では、四面体の不斉炭素原子は 2 本の直交する線で表される。不斉炭素原子を中心とした四面体を傾けてその一边を面につけると、底面の三つの置換基のうちの二つが左右にくる。これを下面に投影して表す表記法が、Fischer 投影式である。このため、左右の水平線は紙面の手前に向いている結合を、また、上下の垂直の線は紙面の裏側に向いている結合を表している(図 2)。

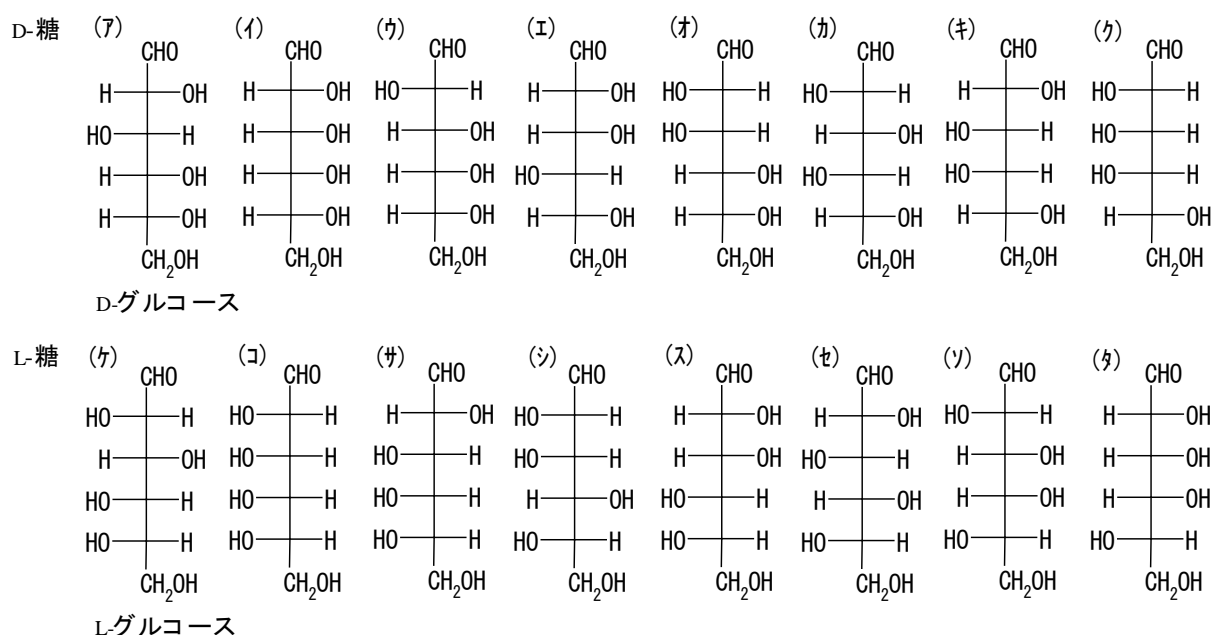
問イ Fischer 投影式では、四つの置換基のうち任意の二つを入れ替えてできる化合物は、初めの化合物の鏡像異性体となる。したがって、偶数回の置換基の入れ替えで初めの配置と同じになるものは同じ化合物であり、奇数回の入れ替えで初めの配置と同じになるものは、鏡像異性体である。入れ替えの回数は、①、②、④、⑥・・・1 回、⑤・・・2 回、③・・・3 回となるので、図 2 と同じ立体配置をもつ化合物は、⑤である。

不斉炭素原子をもつ化合物は、旋光性と呼ばれる偏光に対する特異な性質をもつ。旋光性には右旋性と左旋性があるが、一組の鏡像異性体では、一方が右旋性を示せば他方は左旋性を示す。天然に存在する糖のうち、自然界に最も多く存在する糖が D-グルコースである。D-グルコースの D は、D-グリセルアルデヒドが右旋性(dextrorotatory)をもっていたことに由来する。天然に存在するほとんどの糖では、カルボニル基(C=O)から最も遠くにある不斉炭素原子の立体配置が D-グリセルアルデヒドと同じであり、Fischer 投影式でカルボニル基が上部にくるように表したとき OH 基が右側にくる。なお、D-体の糖の鏡像異性体は、L-体の糖という。

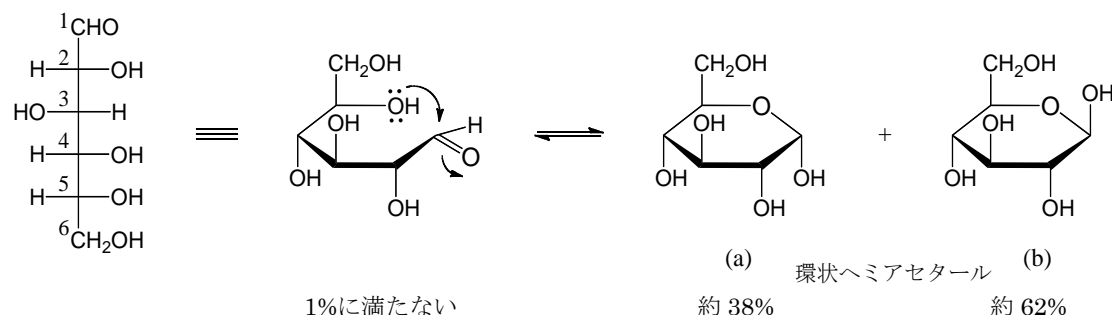
問ウ 図 3 に表された Fischer 投影式をみると、一番上のアルデヒド基の炭素原子を 1 番炭素として下に向かって順に番号をふると、2 番、3 番、4 番、5 番の炭素原子が不斉炭素原子である。し

たがって、答えは④である。

問エ 問ウより、グルコースには4個の不斉炭素原子があるので、立体異性体は全部で $2^4 = 16$ 種類考えられる。これらの異性体を下の図に示す。このうち、(ア)～(ク)はD-糖、(ケ)～(ク)はL-糖で、上下の糖は互いに鏡像異性体の関係にある。そこで、(ア)と(ケ)は互いに鏡像異性体の関係にあり、それ以外の14種類はD-グルコースとジアステレオマーの関係にあるので、答えは⑦である。また、D-グルコースと一カ所の不斉炭素原子の立体配置だけが異なるエピマーは、(イ)、(オ)、(キ)、(セ)の4種類で、答えは②である。

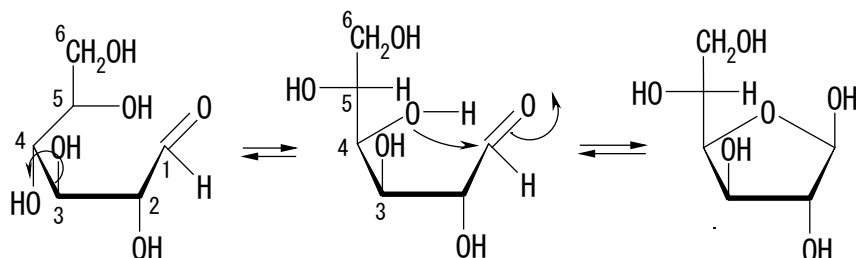


20℃の水溶液中で、D-グルコースは α -D-グルコピラノースが約38%、 β -D-グルコピラノースが約62%の混合物となっており、鎖状構造は1%にもならない。また、フラノース型のグルコースも存在するが、 α 型と β 型を合わせてもその存在量は0.3%にも満たない。



問オ グルコピラノースにおいて、アノマー炭素原子の立体配置を表す α は1位の炭素原子上のOH基と5位の炭素原子上のCH₂OH基がトランス配置(反対側)に、 β はシス配置(同じ側)にあることを表す。 β -D-グルコフラノースの立体構造は、鎖状構造を右に倒し3番と4番炭素原子間の結合を反時計回りに回転し、アルデヒド基の近くに4番炭素原子に結合したヒドロキシ基がくるよ

うに考えると良い。そうして、6 員環構造と同じようにアルデヒド基とヒドロキシ基の間に結合が形成されると以下のような環状構造ができる。したがって、[A]はヒドロキシ基で②、[B]は酸素原子で①、[C]はCH₂OH で⑤、[D]はヒドロキシ基で②となる。



問力 数個の α -D-グルコピラノースがアミロースと同じように α -1,4 結合で環状に結合した化合物をシクロデキストリン(cyclodextrin, CD)という。 α -CD の外側の狭い口の方にはグルコースの 6 番炭素原子の第一級のヒドロキシ基(-CH₂OH)が 6 個、広い口の方には 2 番炭素原子と 3 番炭素原子に結合したヒドロキシ基が $2 \times 6 = 12$ で計 12 個のヒドロキシ基がくるため、親水性を示す。これに対し、空洞の内部には親水性を示す官能基がこないため、疎水性を示す。したがって、答えは④である。このため、CD は水に溶けない化合物をその空洞の内部に取り込み、外側は親水性を示すので比較的容易に水に溶解させることができる。空洞の内径の大きさは、 α -CD が 0.5 ~ 0.6 nm、 β -CD が 0.7 ~ 0.8 nm、 γ -CD が 0.9 ~ 1.0 nm 程度である。このため、ゲスト分子の大きさや性質の違いにより、CD の空洞の内部に取り込まれ易さが異なる。

問キ アリルイソチオシアナート(allyl isothiocyanate, AITC)、リモネン(limonene)、ヒノキチオール(hinokitiol)の 3 種の香気成分(フレーバー)の分子の構造を以下に示す。

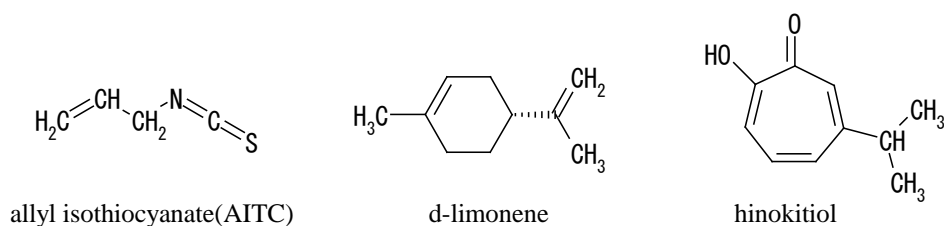
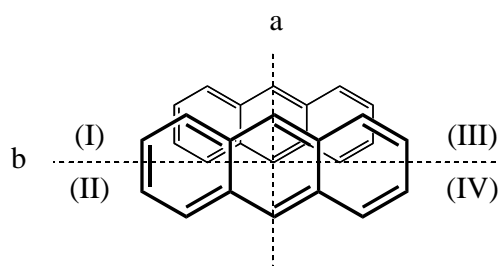


図 8 のグラフの縦軸はフレーバーの保持率、横軸は時間[h]である。3 種のフレーバーは、いずれも異なる徐放曲線を描いていることから、CD に包接される強さは香気成分によって異なると考えられる。 α -CD、 γ -CD の空洞の大きさは、 β -CD と異なるので、同様の結果が得られるとは考えられない。3 種のフレーバーの中で最も徐放速度が大きいのは AITC で、その大部分がすぐに β -CD の空洞内から放出されている。逆に、3 種のフレーバーのうちヒノキチオールが最も徐放速度が遅く、ごくわずかしかな徐放が見られない。また、リモネンは、時間の経過と共にだだらかに変化していることから、一定量が放出されていることがわかる。以上の結果から、適切なものは(a)、(d)の二つである。したがって、(a) ①、(b) ②、(c) ②、(d) ①、(e) ②となる。

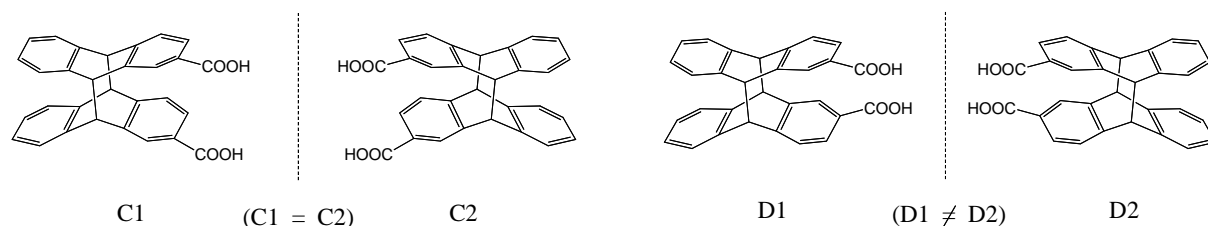
問クから問スまでは、CD の包接特性を利用した、化学反応の促進と立体選択性の制御を題材にしている。アントラセン分子は、ある波長の光を吸収すると、そのエネルギーによって二量化する。このとき、6 員環が三つ並んだ分子のちょうど真ん中にある 2 個の炭素原子同士で 2 個の結合が生じる。このような、光照射から得られるエネルギーによって進行する反応を光化学反応という。なお、一般的な反応の多くは、熱エネルギーによって進行する熱化学反応である。

反応がおこるとき、アントラセン分子は、その芳香環によりつくられる平面を平行にして、ちょうど重なるようにして近づく(図。太線で示した分子を手前にして斜方から眺めた図)。



このとき、何も置換基がついていない単純なアントラセン分子であれば、二量化して生じる化合物は一種類のみである。しかし、問題にある 2-アントラセンカルボン酸の様に置換基が一つあると、その向きによって複数の化合物(立体異性体)が生成する。分子が近づくとき、それぞれの分子におけるカルボキシ基の位置は、図の領域(I)~(IV)のうちの一つになる。ここで手前の分子と奥の分子の置換基の相対位置(手前-奥)を考えると、同じ領域にある組み合わせ(I-I, II-II, III-III, IV-IV)、a 軸方向に対して反対側かつ b 軸方向に対して同じ側にある組み合わせ(I-II, II-I, III-IV, IV-III)、a 軸方向に対して同じ側かつ b 軸方向に対して反対側にある組み合わせ(I-III, III-I, II-IV, IV-II)、a 軸方向および b 軸方向の両方に対して反対側にある組み合わせ(I-IV, IV-I, II-III, III-II)の 4 種類となる。それぞれの組み合わせから得られる化合物は、問題文図 9 の化合物 C、D、A、B になることがわかるだろう。なお、実際の反応はホウ酸緩衝液(pH = 9)中で行われるため、カルボキシ基はカルボキシラートイオン(-COO⁻)として寄与する部分大きいことを補足しておく。

問ク 化合物 C および化合物 D の鏡像体を、問題文の図(化合物 A1、A2、B1、B2)と同じように示すと次の図のようになる。



したがって、C では実像と鏡像が一致するのに対し、D では実像と鏡像を重ね合わせることができず(頭の中で分子を回転させてみてほしい)、答えは②となる。

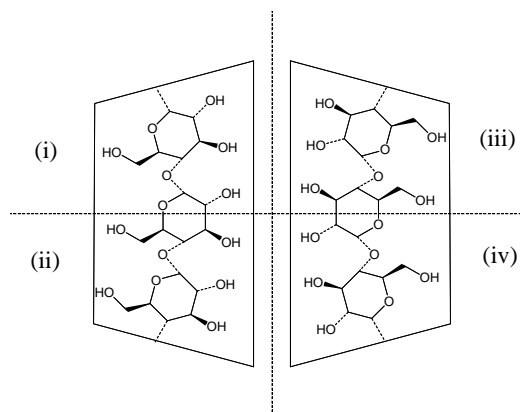
なお、前述の組み合わせで言うと、D1 は(IV-III, I-II)から生成し、D2 は(II-I, III-IV)から生成する。すなわち、これらの組み合わせが生じる確率が等しければ、鏡像異性体である D1 と D2 の生成量は等しいことがわかる。

問ケ 2 分子のアントラセンが反応するには、分子同士が接近する必要がある。γ-CD が、その空

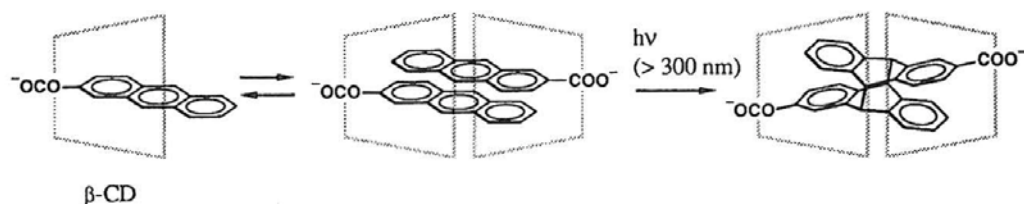
洞内に 2 分子の 2-アントラセンカルボン酸を同時に取り込むと、2 分子の 2-アントラセンカルボン酸は反応を起こすのに十分なほど接近する。したがって、 γ -CD は反応を促進すると考えられる。一方、CD 分子が 1 分子のみアントラセンを取り込んだときは、アントラセン分子同士が接近するのを妨げるため、反応を阻害すると考えられるが、 α -CD の空洞は小さくその影響は少ないと考えられる。よって答えは⑦となる。なお厳密には、 γ -CD の空洞内に 2 分子のアントラセンが取り込まれたとき反応が促進されるには、前述の様に芳香環がちょうど重なる必要があることを補足しておく。

問コ γ -CD を加えたときに、生成物の比に影響が出ていることから、2 分子の 2-アントラセンカルボン酸が γ -CD に取り込まれたときの向きには選択性があることがわかる。カルボキシ基は親水性なので、筒状の CD の開口部に向くことが予想できる。このとき二つある開口部のうち同じ方にカルボキシ基が位置する場合には化合物 C および D が生成するのに対し、逆の開口部に一つずつ位置する場合は化合物 A および B が生成する。問題文で与えられた生成比を見ると、 γ -CD を加えた場合も加えない場合も、化合物 A と B の生成量を足したもののほうが化合物 C と D の生成量を足したものより多い。また γ -CD を加えた場合、化合物 A と B の生成量を足したものの割合が増えている。これらのことから、**Q123** は②、**Q124** は②であることがわかる。

問サ γ -CD における包接と同じように、 β -CD の包接でもカルボキシ基は開口部に位置し、二つのカルボキシ基は逆を向くことが予想できる。2 分子の β -CD が大きい方の開口部を向かい合わせた状態を模式的に示すと下図のようになる。



β -CD は、光学活性な糖からできており、それ自身も光学活性(鏡像異性体の一方)である。図からわかるように、領域(i)と領域(iii)、あるいは領域(ii)と領域(iv)は、実像と鏡像の関係にはない。一方で領域(i)と領域(iv)、および領域(ii)と領域(iii)は同じ環境にあることがわかる。2-アントラセンカルボン酸 2 分子がこの空洞内に包接されるとき、ホスト分子とゲスト分子の間には、種々の相互作用が考えられ、ホスト分子とゲスト分子の対称性が一致する場合が包接に最も有利となることが想像できるだろう。この場合、対称性が一致する 2-アントラセンカルボン酸 2 分子の取り込まれ方は次ページの図に示した通りである。したがって、化合物 B が優先的に生成するので、答えは②となる。



問シ カルボキシ基とアミノ基が互いに引きつけ合うとすると、 γ -CD にくらべてアミノ基をもつ修飾 γ -CD では、カルボキシ基が同じ方向を向いて反応する割合が増えると予想される。したがって、修飾 γ -CD I および II を用いた場合はともに、化合物 C と D の生成量を足した割合が増えていると考えられる。選択肢のうち、この条件を満たすのは①と②である。また修飾 γ -CD I および II の構造をより詳しくみると、I では二つのアミノ基が離れた位置にあるのに対し、II では近いところに位置している。アミノ基がより近い位置で反応する場合は、化合物 C が生成すると考えられるため、修飾 γ -CD II を用いた場合には、化合物 C の生成割合が増加すると考えられる。したがって、Q126 は①、Q127 は②であると判断できる。

問ス 鏡像体過剰率が 42%ee で A1 が多いということは、 $A1 : A2 = 71 : 29$ であることを示している。したがって、Q128 は⑦、Q129 は①である。

参考文献

「乾燥糖質の構造と包括フレーバー徐放特性の解析」 飯島記念食品科学振興財団年報 vol.1999, 315(2001)

T. Tamaki, T. Kobuke, K. Ichimura, *Tetrahedron*, **43**, 1485–1494 (1987)

A. Nakamura, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 966–972 (2003)

化学グランプリ 過去問題集（2017 年版）

2017 年 4 月 20 日 第 1 版 1 刷発行

発 行 「夢・化学-21」委員会、日本化学会

作 成 化学グランプリ・オリンピック委員会 普及広報小委員会

無断複製・掲載を禁じます。授業・講義等で複写にて使用する場合は、下記までご一報下さい。

問合先 公益社団法人日本化学会 企画部 化学グランプリ担当

〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台 1－5

TEL 03-3292-6164

E-mail grand-prix@chemistry.or.jp



化学グランプリ
<http://gp.csj.jp/>

