

高校化学グランプリ 1998 一次選考問題の訂正

問題文

問題番号	誤記載等	訂正後
1998 年		
Ⅳ 問 5 7 行目	Cd^{2-}	Cd^{2+}
Ⅳ 問 6 2 行目	Cd^{2-}	Cd^{2+}

高校化学グランプリ 1998 一次選考問題 解答例と解説の追加

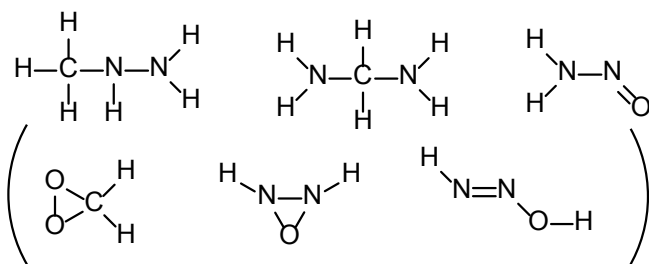
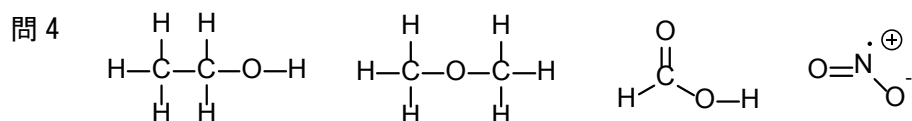
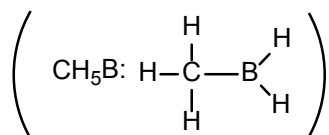
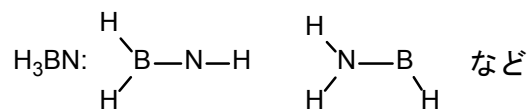
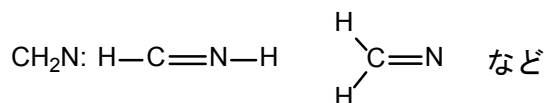
I

<<解答例>>

問 1 CO 、 HBO 、 N_2 、 CH_2N 、 H_3BN 、 C_2H_4 、 CH_5B 、 B_2H_6

問 2 CO ：一酸化炭素、 N_2 ：窒素、 C_2H_4 ：エチレン、（ B_2H_6 ：ジボラン）
（以上の中から 3 つ答えればよい。）

問 3 HBO ： $\text{H}-\text{B}=\text{O}$



（以上の中から 5 つ答えればよい。）

<<解説>>

問 1 分子量が 28 である化合物のうち、1 種類の元素で構成されるもの、2 種類の元素で構成されるもの、・・・を順次考えて、原子数が 9 個以上の化合物を除くと、次の分子式が得られる。

1 種類の元素で構成されるもの： N_2

2 種類の元素で構成されるもの： CO 、 C_2H_4 、 B_2H_6

3 種類の元素で構成されるもの： HBO 、 CH_2N 、 H_3BN 、 CH_5B

問 2 問 1 の化合物の中で実在する分子には、一酸化炭素 CO 、窒素 N_2 、エチレン $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ の他、ヒドロボレーション（アルケンへの B-H 結合の付加反応）で使われるジボラン $(\text{BH}_3)_2$ がある。

問 3 問 2 に示した化合物以外の分子（ HBO 、 CH_2N 、 H_3BN 、 CH_5B ）について可能な構造式を組み立てる。解答例に示したように、通常の原子価を満たす構造式が組み立てられない場合もある。

問 4 問 1 と同じ方法で分子式を求めると、次の分子式が得られる。この中で通常の原子価で構造式が組み立てられる化合物の構造式を解答例に示した。

1 種類の元素で構成されるもの： H_{46}

2 種類の元素で構成されるもの： NO_2 、 H_4N_3 、 H_{18}N_2 、 H_{32}N 、 C_3H_{10} 、 C_2H_{22} 、 CH_{34}

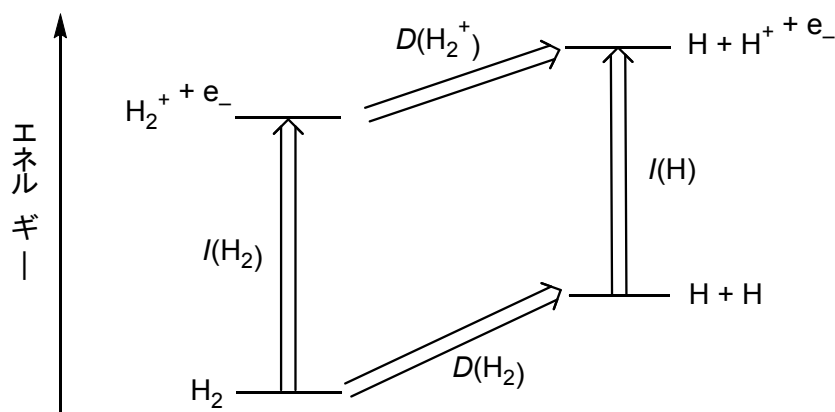
3 種類の元素で構成されるもの： CH_2O_2 、 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 、 CH_{18}O 、 CH_6N_2 、 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}$ 、 CH_{20}N

4 種類の元素で構成されるもの： CH_4NO

II

<<解答例>>

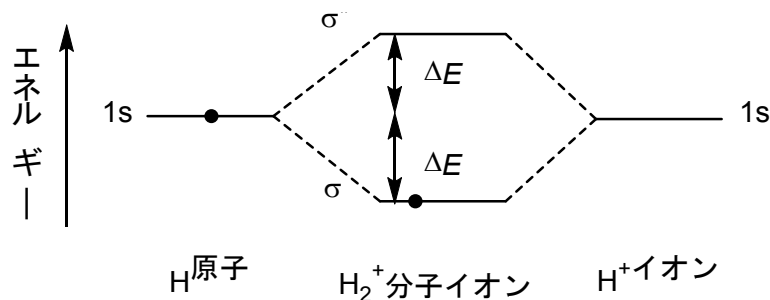
問 1



問 2 259 kJ mol^{-1} 。 H_2^+ の $[\text{H-H}]^+$ 結合の強さは、 H_2 の H-H 結合よりかなり弱い（強さが約 $1/2$ 強であることに触れていればなおよい）。

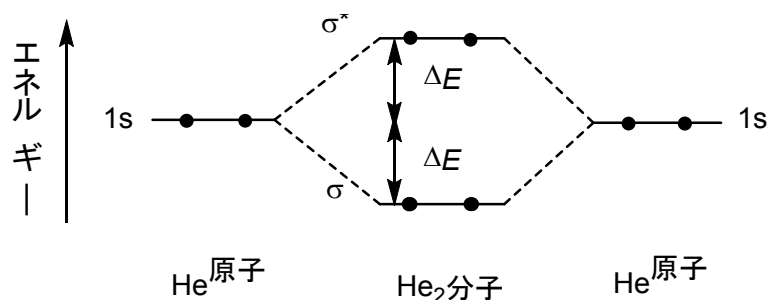
問 3 209 kJ mol^{-1} 。水素の場合とは逆に、 He_2^+ の $[\text{He-He}]^+$ 結合の強さは、 He_2 の He-He 結合よりかなり強い（ H_2^+ の $[\text{H-H}]^+$ 結合より少し弱い程度であることに触れていればなおよい）。

問 4



H₂⁺を生成するときの安定化エネルギーは ΔE であり、H₂を生成するときの安定化エネルギー $2\Delta E$ の半分の大きさになる（または、 $2\Delta E$ よりかなり小さくなる）。

問 5



問 6 ヘリウム分子には、分子を不安定化する σ^* 軌道に電子が 2 個入っているので、2 個の原子が分子をつくっても特に安定化せず、分子が容易に原子に戻ると考えられる。

<<解説>>

(A) イオン化ポテンシャルや解離エネルギーのような原子や分子の変化が取り扱われていて、難しそうに感じるかも知れないが、状態の変化に対応するエネルギーの変化としてとらえれば、反応熱や生成熱を用いる熱化学方程式と同様に扱うことができる。見慣れない新規な概念を、知っている概念からの類推で理解しようとすることは、もっとも重要な化学の方法論の一つである。

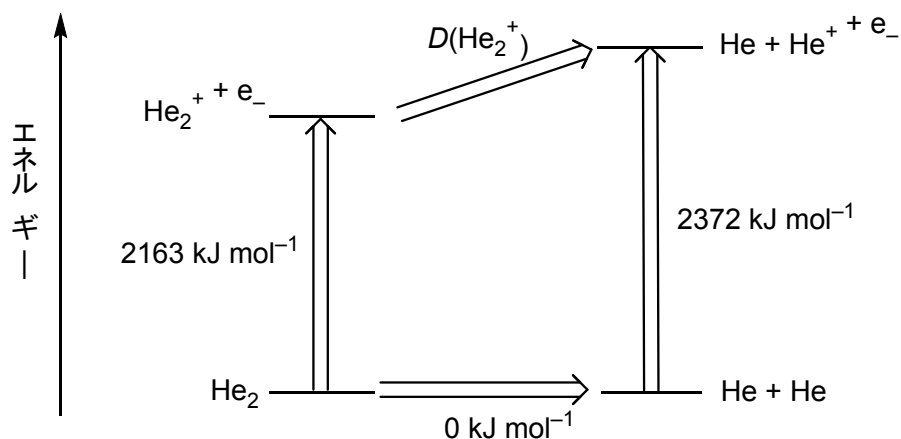
問 1 イオン化ポテンシャルと解離エネルギーの意味を考えると、上の解答例の図になることが理解できる。

問 2 $D(\text{H}_2) + I(\text{H}) = I(\text{H}_2) + D(\text{H}_2^+)$ の式に表 1 の値を代入すると

$$D(\text{H}_2^+) = 435 + 1314 - 1490 = 259 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

結合に関与する電子数が 2 個から 1 個に減ると、解離エネルギーが 435 kJ mol^{-1} から大幅に（約 1/2 強に）小さくなっていることがわかる。

問 3 問 2 と同様に、ヘリウムに対して同じ式を適用すればよい。



$$D(\text{He}_2^+) = D(\text{He}_2) + I(\text{He}) - I(\text{He}_2) = 0 + 2372 - 2163 = 209 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

エネルギー図を比較すれば、中性の原子と分子の関係が、水素とヘリウムでは著しく異なることが見てとれる。

また、ヘリウムの場合には、水素とは逆に、電子が1個減ると、 209 kJ mol^{-1} だけ解離エネルギーが大きくなっていることがわかる。つまり、水素とヘリウムでは、除かれた電子の分子の中での役割が異なっていることになる。この点については、後半で取り扱う。

(B) 原子や分子のような粒子になると、古典力学ではなく量子力学を用いないとその挙動を理解することはできない。量子力学から導出される結論の一つが「エネルギーの不連続性」である。すなわち、原子核の周りにある電子のもつエネルギーは、跳び跳びの値しか取れない。そのエネルギーに対応して、電子が配置される軌道を原子軌道という。原子軌道は無限に存在するが、電子はエネルギーの低い原子軌道から順に配置される。一つの原子軌道には、最大2個しか電子は配置されない。水素原子の場合には1sという原子軌道に電子が1個だけ配置される。

2個の原子核が互いに接近すると、原子軌道同士は互いに相互作用して、新しい軌道を作る。これを分子軌道という。2個の原子軌道が相互作用すると、エネルギーの異なる2個の分子軌道ができる。一方の分子軌道は元の原子軌道よりもエネルギーが低く、 σ 軌道と呼ばれる。もう一方は元の原子軌道よりもエネルギーが高く、 σ^* 軌道と呼ばれる。はじめは各原子の原子軌道に配置されていた電子は、新しくできた分子軌道に、やはりエネルギーの低い軌道から順に配置される。水素原子が2個接近して分子軌道を作ると、各水素原子が持っていた1個ずつの電子は、共に σ 軌道に配置される。その結果、問題文の説明にもあるように、1s軌道と σ 軌道のエネルギー差 ΔE の2倍だけ、エネルギーの低い、安定な状態になるのである。こうして、 H_2 という水素分子ができるのである。

問4 水素原子の原子軌道同士の相互作用の仕方は、周りに電子があるかどうかとは関係ない。水素原子と水素陽イオンとが相互作用する場合にも、新たにできる分子軌道は水素分子の場合と同じである（解答例の図）。違うのは、新しくできた分子軌道に配置される電子が1個だけである点である。したがって、相互作用する前とのエネルギー差は ΔE だけになる。すなわち、原子同士の結合を切るのに必要な解離エネルギーも、約半分になるのである（正確に半分にならない理由は難しいので、ここでは説明しない）。

問 5 ヘリウム原子同士が接近して、その 1s 軌道同士が相互作用する場合も、新たにできる分子軌道は、基本的に水素原子の場合と同様である（解答例の図）。

問 6 水素原子の場合と違うのは、ヘリウム原子はもともと電子を 2 個もっている点である。新しくできた分子軌道 (σ と σ^*) に、全部で 4 個の電子が配置されることになる。1 個の軌道には 2 個の電子しか入れないので、 He_2 の場合には、エネルギーが 1s より低い σ 軌道に 2 個、1s より高い σ^* 軌道に 2 個電子が配置される（問 5 の解答例の図）。このため、電子のエネルギーを合計すると、分子を作る前とほとんど違いがないという結果になる。

III

<<解答例>>

問 1 空気中で A の熱分解を行うと、その反応過程で酸素と反応する可能性がある。それを避けるために不活性なアルゴン中で反応を行う。

問 2 69.0 g

問 3 (3, 10, 11, 14)、(6, 9, 12, 14)、(8, 11, 12, 13)

問 4 3.24 g cm^{-3} 、 $1.88 \text{ \AA}$

問 5 1-2 : 52.5 mm、1-10 : 25.2 mm

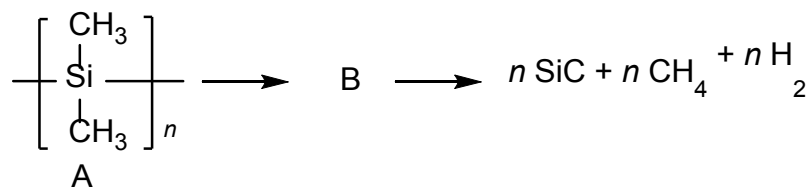
問 6 3.53 g cm^{-3}

問 7 $7.6 \sim 7.7 \text{ g cm}^{-3}$ の値であればよい。

<<解説>>

問 1 上の解答例を参照。

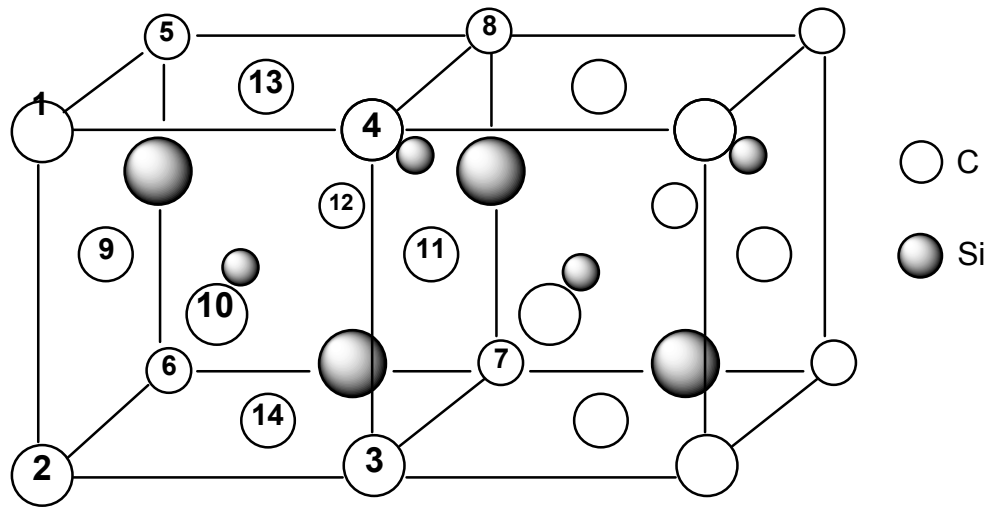
問 2 化合物 A から炭化ケイ素が生成する反応では、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 単位 1 個につき SiC 単位が 1 個生成する。



そのため、100 g の A を用いたときの炭化ケイ素の生成量は、
 (出発物質の質量) $\times$ [SiC の式量]/[$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ の式量] = $100 \times 40.1/58.1 = 69.0 \text{ (g)}$

問 3 炭素原子はケイ素原子によって、またケイ素原子は炭素原子によって正四面体的に囲まれるようにすればよい。従って、(3, 10, 11, 14)、(6, 9, 12, 14)、(8, 11, 12, 13) となる。次の図は隣り合う 2 つの単位格子を表しているが、11 番の炭素原子はケイ素原子により正四面体的に囲まれていることがわかる。

β 空灰1C/1系

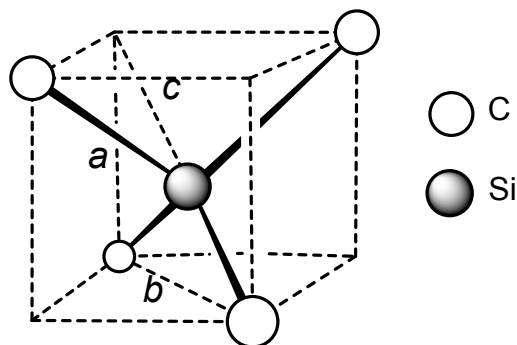


問 4 前問の図で考えると、単位格子の中に炭素原子 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ 個とケイ素原子 4 個が含まれるので、

$4 \times 12.0 / (6.02 \times 10^{23}) + 4 \times 28.1 / (6.02 \times 10^{23})$ g が単位格子の質量である。これを単位格子の体積で割れば密度になる。

$$\left\{ \frac{4 \times (12.0 + 28.1)}{6.02 \times 10^{23}} \right\} / (4.35 \times 10^{-8})^3 = 3.24 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

また、正四面体的に囲んだ炭素原子の小さな立方体の中心にケイ素原子が位置する。小さな立方体の一辺の長さは $4.35/2$ Å になる。Si-C の距離 (d (Si-C)) は小さな立方体の対角線の距離 c の半分になる。



$$a = 4.35/2 \times 10^{-8} \text{ (cm)}; \quad b^2 = 2a^2; \quad c^2 = a^2 + b^2 = 3a^2$$

$$c = \sqrt{3a^2} = a\sqrt{3}$$

$$d(\text{Si-C}) = c/2 = \sqrt{3}/2 \times a = 1.73/2 \times (4.35/2 \times 10^{-8}) = 1.88 \times 10^{-8} \text{ (cm)} = 1.88 \text{ (Å)}$$

問 5

小さな立方体の対角線の距離を c とすると

$$c = a\sqrt{3}$$

炭素原子の半径を d として、中心にある
原子と 10 番の原子が接するためには

$$2d = c/2$$

$$\text{よって } a = 4d/\sqrt{3}$$

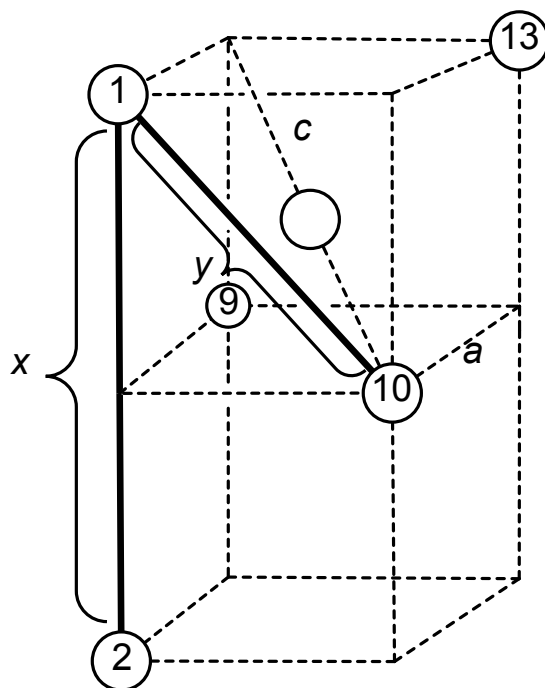
$$x = 2a - 2d = 8d/\sqrt{3} - 2d = (8/\sqrt{3} - 2)d$$

$$y = a\sqrt{2} - 2d = 4d\sqrt{2}/\sqrt{3} - 2d = (4\sqrt{2}/\sqrt{3} - 2)d$$

$d = 40/2 = 20$ (nm) を代入すると

$$x = 52.5 \text{ (nm)}$$

$$y = 25.2 \text{ (nm)}$$



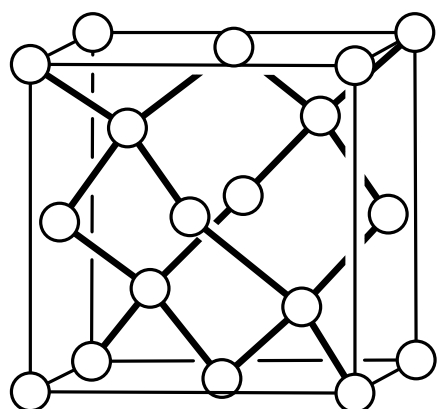
問 6 問 4 の図においてケイ素原子の代わりに炭素原子を配置すればよい。

$$c^2 = 3a^2 \text{ なので、 } a = \sqrt{c^2/3}$$

下図について考えれば、立方体の一辺は $2a$ なので

$$2a = 2\sqrt{c^2/3} = 2c/\sqrt{3} = 2 \times (2 \times 1.54 \times 10^{-8})/1.73$$

単位格子中に炭素原子は 8 個入っているので、密度は次のようになる。

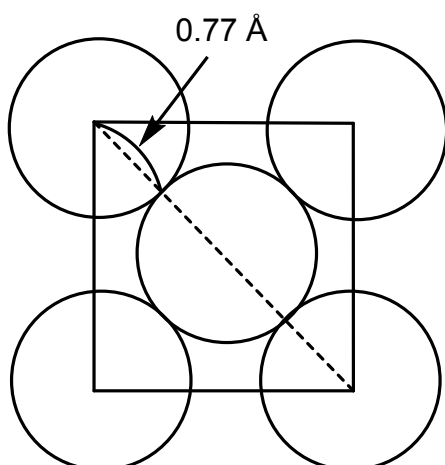


ダイヤモンドの単位格子

$$\text{密度} = \frac{\frac{8 \times 12.0}{6.02 \times 10^{23}}}{\left\{ \frac{2 \times (2 \times 1.54 \times 10^{-8})}{1.73} \right\}^3} = 3.53 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

問 7 最密充填構造が面心立方格子であると考えると、単位格子の一辺は下図のように

$4 \times (\text{炭素原子の半径})/\sqrt{2}$ である。単位格子中に炭素原子は 4 個入っているので、密度は次のようになる。



$$\text{密度} = \frac{\frac{4 \times 12.0}{6.02 \times 10^{23}}}{\left(\frac{4 \times 0.77 \times 10^{-8}}{\sqrt{2}} \right)^3} = 7.6 \sim 7.7 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

IV

<<解答例>>

問 1 $[\text{H}^+] = 3.2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 6.5$

問 2 $\text{AgCl (固)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

問 3 (a) 減少、(b) 左

問 4 塩化銀

問 5 平衡移動の法則、ルシャトリエの原理など

問 6 $[\text{Cd}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[\text{Mn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 、ほぼ完全に分離できた。

問 7 $[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $\text{pH} = 8.0$

問 8 (d) 酸、(e) 小さい、(f) 塩基、(g) 大きい

<<解説>>

イタイイタイ病は、富山県神通川流域で、第二次世界大戦後数年の間に発生した一種の骨軟化症。全身の激痛を訴えることから、この名称がつけられた。1968年には、この病気は神通川上流の三井金属鉱業神岡鉱業所から排出されたカドミウムによるとの厚生省の見解が発表され、公害病と認められた。

問 1 $[\text{H}^+][\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-23} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ なので、 $[\text{H}^+]^2 = 1.0 \times 10^{-23}/[\text{S}^{2-}]$

したがって水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.0 \times 10^{-23}/1.0 \times 10^{-10}} = 3.2 \times 10^{-7} \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 6.5$$

問 2 電解質の溶解は、よく溶けるものでも、塩化銀のように難溶性のものでも、同じような溶

解平衡で表せる。難溶性塩では平衡が著しく左側（つまり AgCl （固）側）に偏っていると考えればよい。

問 3 問 3～問 5 に共通な考え方が必要である。問 3 は共通イオンの効果を考える問題である。硝酸銀を加えると、系内の Ag^+ の濃度が高くなる。そうすると、平衡移動の法則により、平衡は $[\text{Ag}^+]$ を減少させる方向に移動する。従って、ごくわずかだが溶けていた塩化銀が沈殿することになる。塩化銀が難溶性であるということを「塩化銀は溶けない」とだけ覚えていると、案外つまづくかもしれない。

問 4 略

問 5 フランスの応用化学者ルシャトリエが 1884 年に発表した原理。平衡反応を望みの方向に移動させたいときに用いる便利な経験則。質量作用の法則は、この一部を定量的に扱ったものと見なすことができる。

問 6 問題文に与えられている $[\text{S}^{2-}]$ を式(3)に代入すると、 $[\text{Cd}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$ になる。この値は最初の濃度より小さいので、その差に当たる量だけ溶液→沈殿の間の平衡が移動し、 CdS が沈殿として析出する。そのため、 $[\text{Cd}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$ が正解になる。一方、 $[\text{Mn}^{2+}]$ の場合は式 (4) から $[\text{Mn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ になるが、最初の濃度より大きいので、その差に当たる量だけ沈殿→溶液の間で平衡が移動しなければならない。しかし Mn^{2+} 塩が沈殿として存在していないので、沈殿→溶液の間で Mn^{2+} の平衡が移動せず、 $[\text{Mn}^{2+}]$ は最初のまま、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ である。 $[\text{Cd}^{2+}]$ と $[\text{Mn}^{2+}]$ の間で 10 桁以上の差が付いている場合には、分離は極めてはっきり行われたと言ってよい。

問 7 $[\text{Mn}^{2+}]$ を $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ にするということは、ほとんどの Mn^{2+} を沈殿させるという意味である。溶解度積に $[\text{Mn}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ を代入して $[\text{S}^{2-}]$ を求め、それを式(1)に代入して $[\text{H}^+]$ を求めればよい。

問 8 pH 6.5（酸性側）から pH 8.0（塩基性側）に変化させるだけで、このように分別沈殿が可能になる。

V

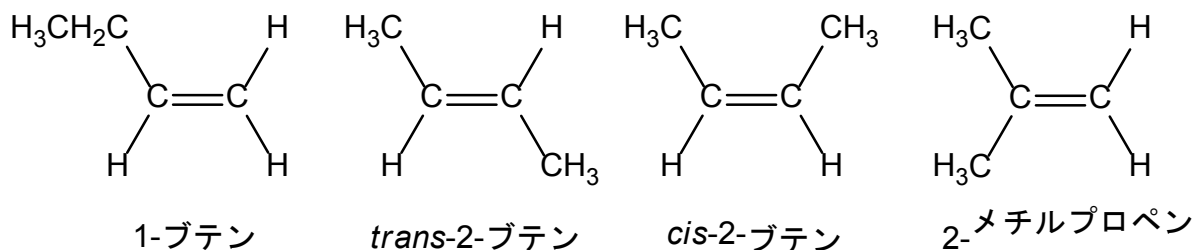
<< 解答例 >>

問 1 分子式が C_4H_8 であるから、不飽和度が 1、すなわち二重結合を 1 個含むか、環構造を 1 個含む化合物であることがわかる。

問 2 6 種類

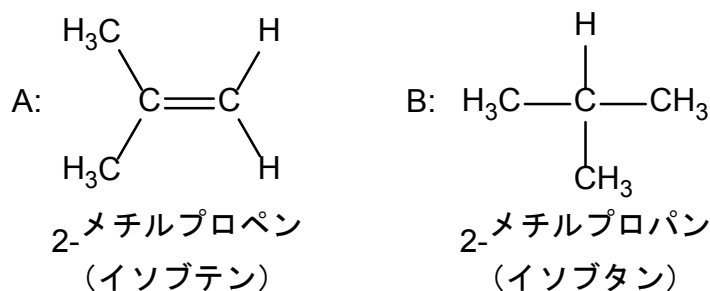
問 3 二重結合を含む化合物であることがわかる。すなわちシクロブタンなどの環構造をもつ化

化合物は除外される。可能な構造は次の 4 種類である。

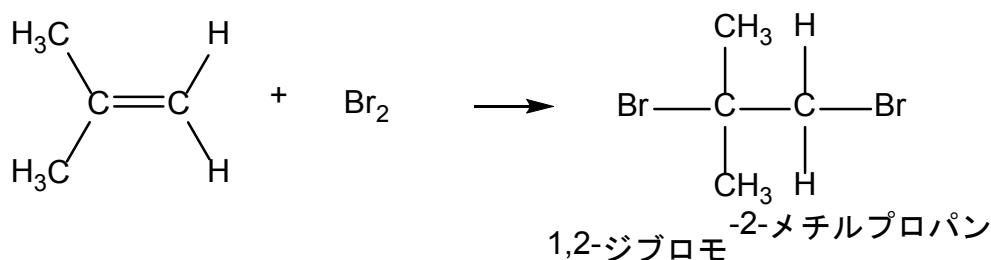


問 4 489 mL

問 5



問 6



以下のような簡略式でもよい。

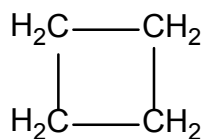


問 7 ニッケル触媒、白金触媒、パラジウム触媒など

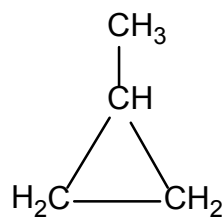
<<解説>>

問 1 A の分子式は C_4H_8 である。炭素数が 4 の飽和炭化水素（アルカン）の分子式は C_4H_{10} である。つまり、A は同じ数の炭素原子をもつアルカンよりも水素の数が 2 少ない。このようなとき、A の不飽和度は 1 であるという。不飽和度が 1 ということは、二重結合を 1 個含むか、環構造を 1 個含む化合物であることを示す。エタン C_2H_6 とエチレン C_2H_4 を比較すると、不飽和度の意味がよくわかる。

問 2 可能な異性体は 6 種類ある。問 3 の解答の 4 種類の化合物と環式化合物としてシクロブタン、メチルシクロプロパンがある。

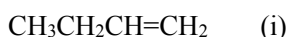


シクロブタン



メチルシクロプロパン

問 3 臭素の付加が起こるので、色が消えた。そのため二重結合を含む化合物であることがわかる。従って、可能な構造は、



に限定される。

問 4 A の分子量は、 $12.0 \times 4 + 1.0 \times 8 = 56.0$

したがって $1.68/56.0 = 0.0300 \text{ mol}$ の水素が吸収される。

気体定数は $R = pV/nT = 1 \times 22.4/(1 \times 273) \text{ (L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ なので、気体の状態方程式より

$$V = nRT/p = 0.0300 \times 22.4/273 \times (273 + 25)/1.50 = 0.489 \text{ (L)} = 489 \text{ (mL)}$$

問 5 水素の付加によって得られるのは、(i)、(ii)、(iii)からはブタン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、(iv)からは 2-メチルプロパン（イソブタン） $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ である。B にはメチレン基がないから後者である。したがって A は $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ 、B は $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ と決定できる。

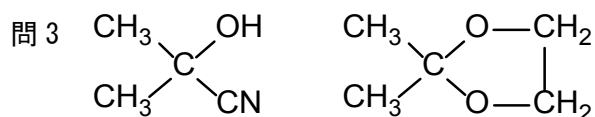
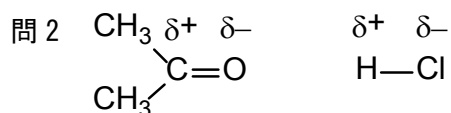
問 6 上の解答例を参照。

問 7 ニッケル触媒、白金触媒、パラジウム触媒などがある。実験室あるいは工業的に用いられるときはこれらの金属を何らかの担体に保持させて用いる場合が多い。白金触媒では、白金黒、白金海綿など、触媒活性を高めた金属として用いられる他、アルミナ、シリカゲル、活性炭などに分散された状態で用いられる。ニッケル触媒も同様に、調製の仕方に応じて、ニッケル珪藻土触媒、ラネーニッケルなどが知られている。パラジウム触媒としては炭素上にパラジウムを保持したパラジウム炭素が用いられる。

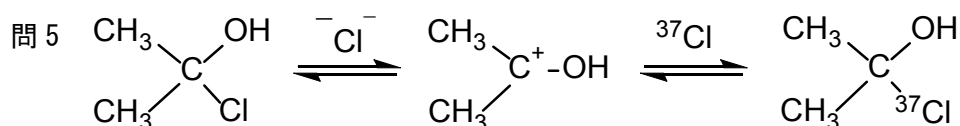
VI

<<解答例>>

問 1 (a) 負、(b) 正



問 4 メタノールを加える、水を除く、など



この平衡の存在に触れていればよい。

問 6 反応(4)と(6)は炭素陽イオン中間体を経由して進行する。反応(4)では CH_3O 基が電子を与える効果があるため、炭素陽イオン中間体が安定化し、生成しやすい。一方、反応(6)では塩素原子の電気陰性度が大きいいため、炭素陽イオン中間体が不安定化し、生成しにくい。そのため反応(4)は進むが、反応(6)は進まず、代わりに塩素原子の交換が起こる。

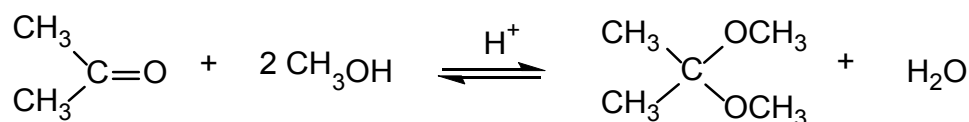
<<解説>>

問 1 略

問 2 一般に周期表で右上の元素になると、電気陰性度が大きくなる傾向が見られる。窒素、酸素、ハロゲンなどは電気陰性度が特に大きい。そのため、アセトン、塩化水素では酸素原子や塩素原子が負に帯電し、炭素原子や水素原子が正に帯電している。

問 3 式(1)の HCl の代わりに HCN を反応させたものが 1 番目の解答になる。式(2)では 2 分子のメタノールが反応しているが、エチレングリコールを用いると、1 分子中に 2 個のヒドロキシ基が存在するので、1 分子のエチレングリコールが反応して、五員環をもつ化合物が生成する。

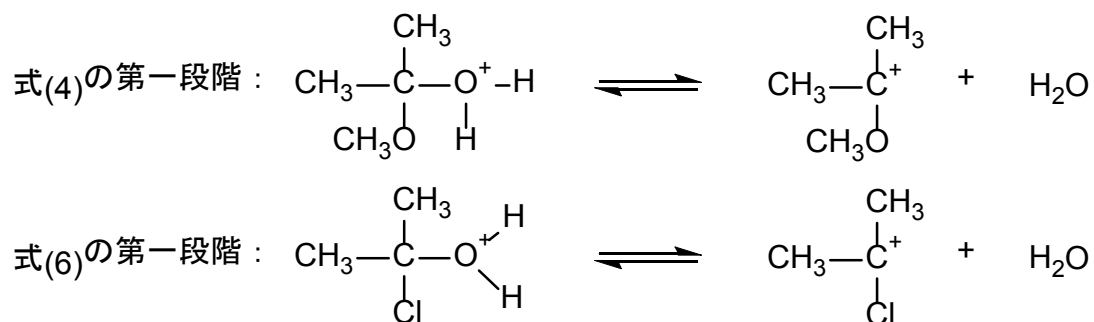
問 4 酸触媒を用いてアセトンとメタノールを反応させて 2,2-ジメトキシプロパンが生成するときの正味の反応式は次のようになる。



原料であるメタノールを加えるか、生成物である水を除くと、ル・シャトリエの原理に従って平衡が生成物の 2,2-ジメトキシプロパン側に移動する。

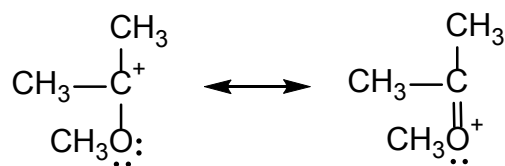
問 5 ^{37}Cl を用いた実験から、塩素原子の交換が起こっていることがわかる。塩素原子は電気陰性度が大きく、負に帯電しているので塩化物イオンとして脱離し、式(3)の C の炭素陽イオン中間体が生成し、これに $\text{H-}^{37}\text{Cl}$ から生成した $^{37}\text{Cl}^-$ イオンが結合する。

問 6 式(4)の反応は $\text{S}_{\text{N}}1$ 機構で進み、炭素陽イオン中間体が生成する第一段階が反応速度を決める律速段階であることが知られている。式(4)と(6)の反応の第一段階は次のようになる。



$\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の第一段階の進みやすさは生成する炭素陽イオン中間体の安定性で決まる。炭素陽イオン中間体は中心炭素に電子を与える置換基が結合していると安定化し（つまりエネルギーが低くなり）、生成しやすくなる。一方、電子を引き寄せる置換基が結合していると不安定化し（つまりエネルギーが高くなり）、生成しにくくなる。

式(4)の第一段階で生成する炭素陽イオン中間体では、 CH_3O 基の孤立電子対から炭素陽イオンに電子が移動するため、炭素陽イオン中間体が安定になる（共鳴といい、 $\longleftrightarrow$ で表す）。そのため式(4)の反応は進行しやすくなる。一方、式(6)の第一段階では、炭素陽イオンに電気陰性度の大きな塩素原子が結合しているため、炭素陽イオン中間体が不安定になる。そのため、式(6)の反応は進行しにくい。



式(7)の反応の第一段階は問 5 の解答例に示した反応式で進行する。この反応で生成する炭素陽イオン中間体のヒドロキシ基は CH_3O 基と同様に孤立電子対によって電子を与える効果がある。そのため、炭素陽イオン中間体は安定になり、反応が進行する。

