



全国高校化学グランプリ 2005 一次選考問題



2005年7月18日(月)
時間：13時30分～16時(150分)

注意事項

1. 開始の合図があるまでは問題冊子を開かないで、以下の注意事項をよく読んで下さい
2. 机の上には、参加票、解答に必要な筆記用具、時計および配布された電卓以外のものは置かないで下さい
3. 問題冊子は21ページ、解答用紙は全部で4枚あります
4. 開始の合図があったら、各解答用紙に参加番号と氏名を記入して下さい
5. 問題冊子または解答用紙に印刷不鮮明その他の不備と思われる点、もしくは不明な点があった場合、質問がある場合には、手を上げて係員に合図して下さい
6. 問題は1から4まで全部で4題あり、1題あたりの配点はほぼ均等です
7. 解答は各問題ごとに解答用紙の指定の位置に記入して下さい
8. 開始後1時間を経過したら退出することができます(退出する場合には、静かに手を上げて係員に知らせ、その指示に従って下さい)
9. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい
10. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、解答用紙を1から4の順に揃えて重ね、係員の指示を待って下さい
11. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています

主 催
日本化学会化学教育協議会
「夢・化学-21」委員会

<解答上の注意>

必要があれば、下記の数値を用いること。

原子量 : H = 1.0 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Ne = 20.2 Na = 23.0 S = 32.1

Cl = 35.5 K = 39.1 Ca = 40.1 Ti = 47.9 Fe = 56.0 Br = 79.9 Cd = 112.4

アボガドロ定数 $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$, 気体定数 : R = 8.31 J/(K mol), 1 = $1 \times 10^{-8} \text{ cm}$

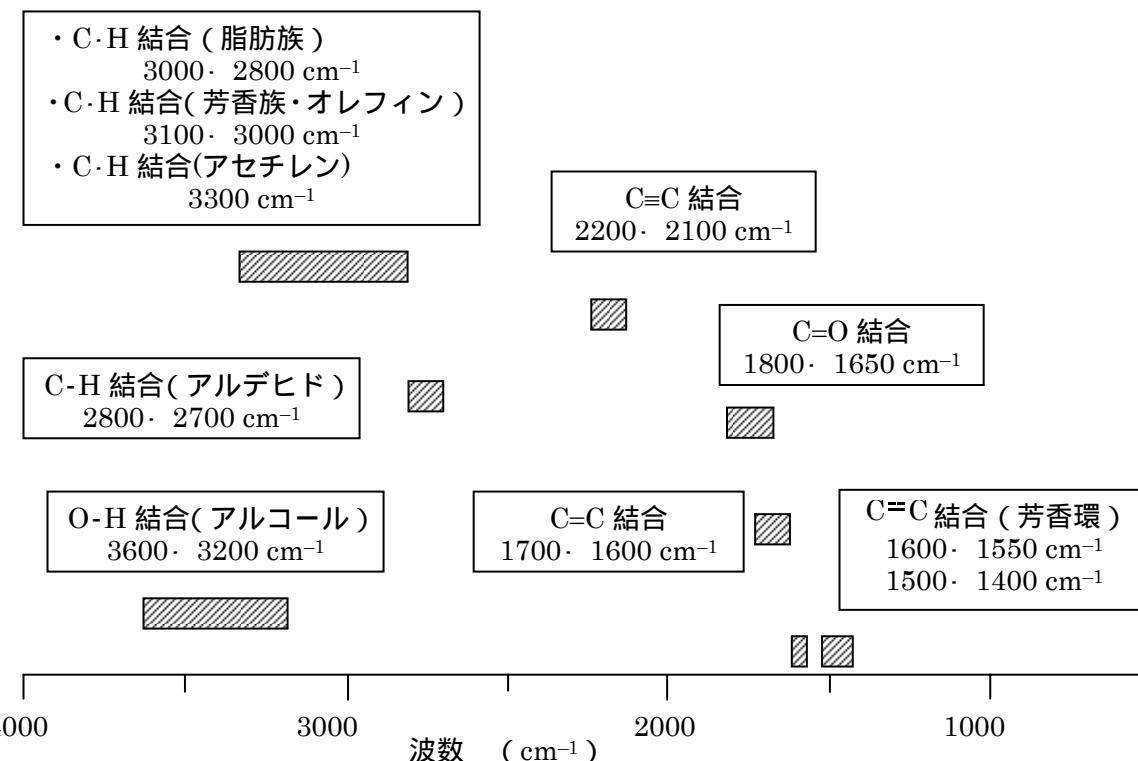
1

以下の文章を読み、問1～問6まで答えなさい。

有機化合物の構造を決定する際の有効な方法に赤外吸収スペクトル法(IR)というものがある。原子同士の結合(距離や角度)はかたく固定されているのではなく、バネでつながれているように柔らかく、振動している。この振動は皆同じではなく、原子の重さや結合(バネ)の強さによって、大きくゆっくりとしたものだったり、小さく速いものだったりする。また、この振動の仕方には、結合が伸び縮みする振動と、その結合の角度が変化する振動がある。

振動エネルギーは結合の種類(官能基)および振動の仕方によって特有の値をとる。さらに、それぞれの振動は最も安定な(エネルギーの低い)状態を基準として、いくつかの高エネルギー状態をとることができ。このように複数のエネルギー状態の間を移動することを遷移といい、低エネルギー状態から高エネルギー状態に遷移するには外からエネルギーを吸収する必要がある。

この遷移に必要なエネルギーと同等のエネルギーをもつ電磁波が赤外光である。分子に色々な波長の赤外光をあてると、その振動状態間の遷移に必要なエネルギーを持った赤外光だけが吸収される。そこで、横軸に照射赤外光の振動数、縦軸に透過率(光が吸収されずに透過した割合)をとった「赤外吸収スペクトル」を測定できる。光の振動数は、波長の逆数(波数 ; はすう)に光の速度をかけたものであるので、一般的に「赤外吸収スペクトル」は、次ページの図1のように横軸を波数(cm^{-1})で示して表す。赤外吸収スペクトルに見られるくぼみ(すなわち光が吸収されて透過率が低下した部分)の横軸上の位置をピーク位置といい、波数で表す。上に述べたように、結合の種類により振動の性質が違い、ピークの位置も異なるので、このピーク位置で結合の種類を判断する。主な結合の種類(官能基)と、それに由来するピーク位置を相關図1に示す。



相關図1 主な結合の種類(官能基)に由来する赤外吸収スペクトルのピーク位置

例えば、図1の赤外吸収スペクトルは、 C_2H_6O という分子式で表される有機化合物のものである。この有機化合物の構造は次のように推測することができる。

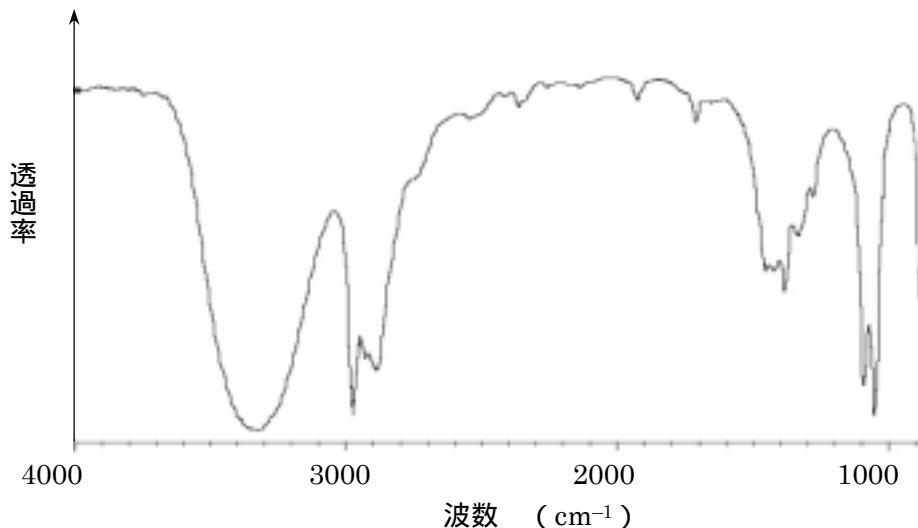
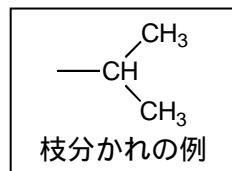


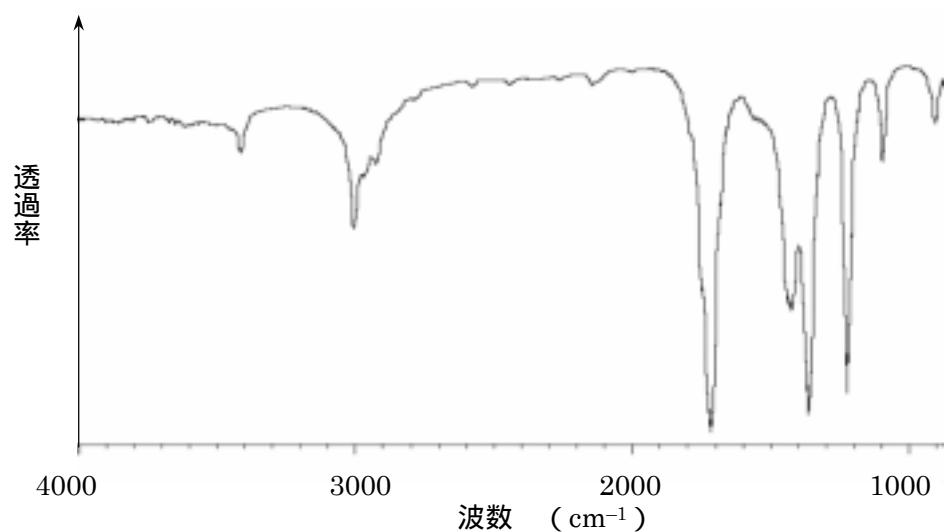
図1 化合物(C_2H_6O)の赤外吸収スペクトル

C_2H_6O という分子式から、この有機化合物は、エタノール(CH_3CH_2OH)あるいはジメチルエーテル(CH_3OCH_3)と予想される。そこで、赤外吸収スペクトルを見ると、 $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ 付近(ピークA)と、 $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ 付近(ピークB)に大きなピークが観測されている。相関図1からピークAは脂肪族のC-H結合に由来するピークと予想されるが、この結合はエタノール、ジメチルエーテルのどちらの化合物にも存在する。一方ピークBは相関図1よりO-H結合によるものと考えられ、この有機化合物はアルコールと考えられる。すなわち、エタノールである。

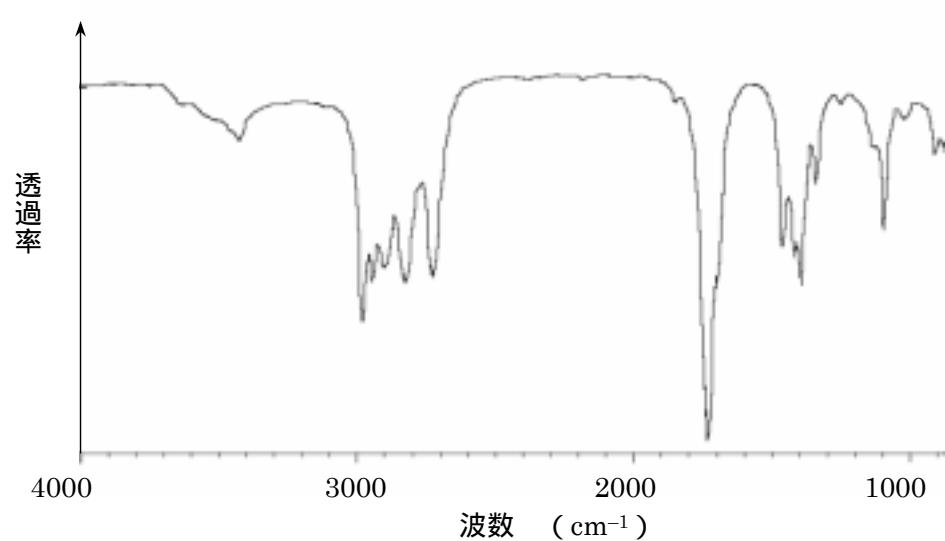
問1 以下の(a)～(c)の赤外吸収スペクトルは、どれも分子式 C_3H_6O で表される有機化合物の、また(d)と(e)の赤外吸収スペクトルは、どちらも C_5H_8 で表される有機化合物のものである。相関図1および図1の例を参考に、それぞれの有機化合物の構造式を推測せよ。答えは構造式のみでよい。ただし、化合物(a)～(c)は、ケトン、アルデヒド、環状エーテルのどれかであり、化合物(d)と(e)はどちらも不飽和結合を持つ。また(a)～(e)のいずれの分子中にも枝分かれ構造(下図参照)はないものとする。



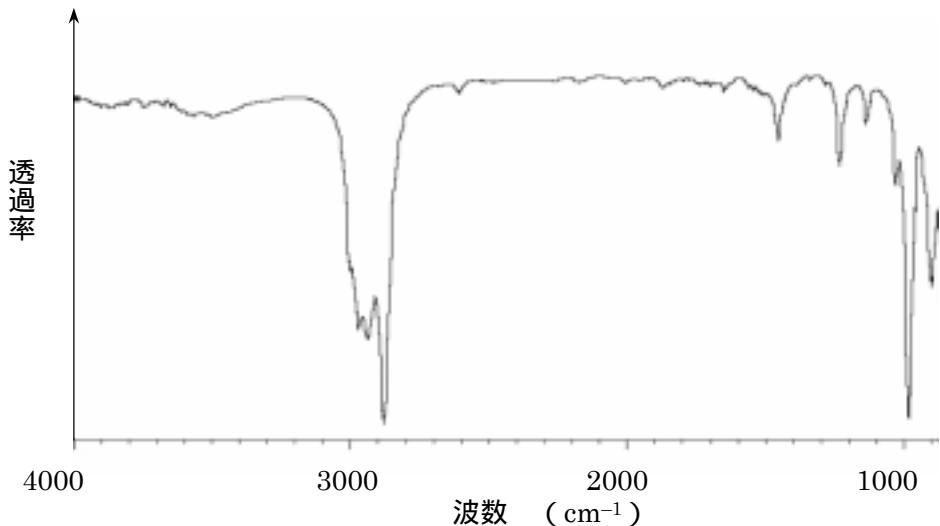
(a)

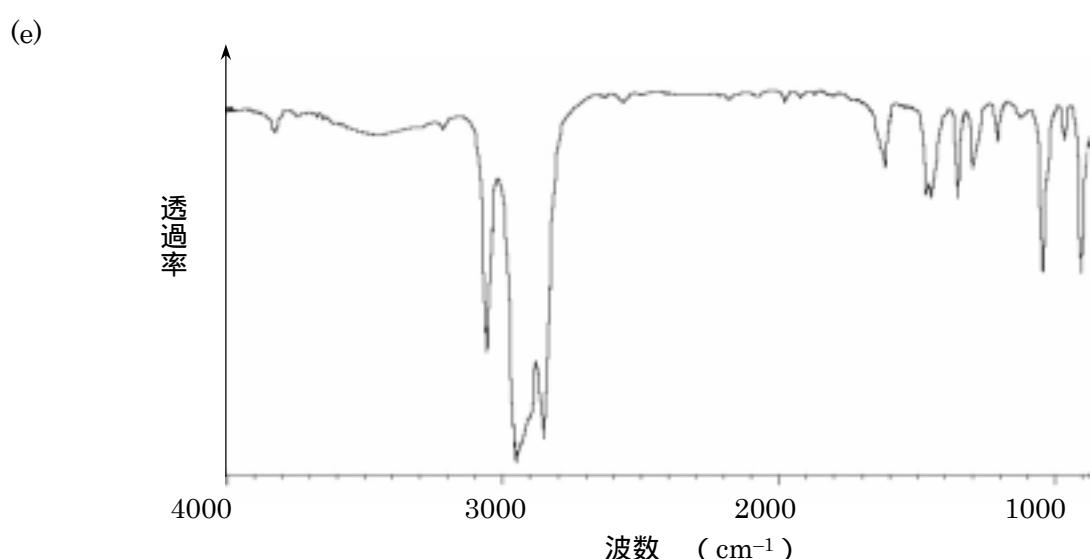
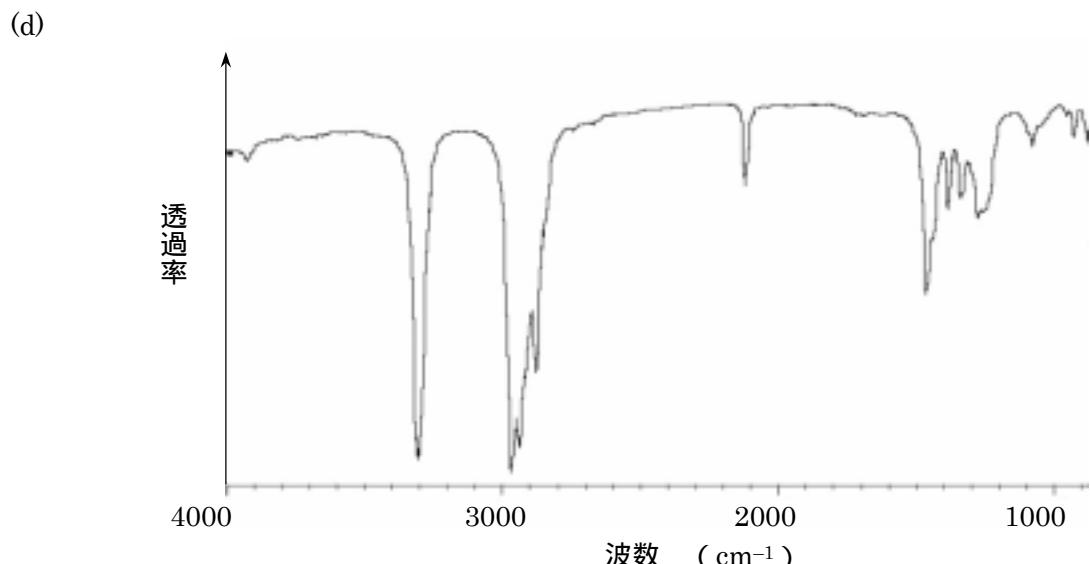


(b)



(c)





このように、全ての有機化合物は固有な赤外吸収スペクトルを示す。そこで、IRを用いて分子の構造を決定することが多くなされている。その一つに次のような研究例がある。

一段階に見える化学反応であっても、実際には途中で極めて寿命の短い中間体が生成していることがある。



このような通常は単離できない中間体が活性反応中間体であって、反応の行方を左右する。この活性反応中間体は、特異な構造を持つことが多く、構造化学的な観点からも注目を集めている。

活性反応中間体の存在は、多くの場合、理論から提案されてきただけである。実際の構造について検討するためには、赤外吸収スペクトルの直接観測が不可欠であり、その赤外吸収スペクトルの直接観測を行うには活性反応中間体を単離する必要がある。だが、簡単には単離できないので特別な方法が必要となる。低温マトリックス単離法は、真空中で10 K (-263°C)程度まで冷却した基板上に、試料分子と化学的に不活性な窒素分子などをふきかけて固体をつくる方法である。

基板上では、試料分子と窒素分子が図 2 のように碁盤上に並んだ碁石のような状態である。各分子は小刻みに振動してはいるが、位置は固定されて動くことができないので、試料分子同士はぶつかることがなく反応しない。

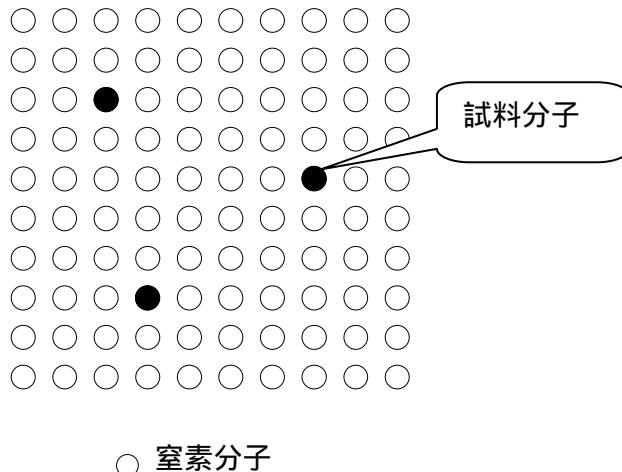


図 2 基板上の試料分子と窒素分子の様子

この方法では、試料分子から生じる活性反応中間体が長時間保持され、その赤外吸収スペクトルを観測することができる。

では、低温マトリックス単離法とレーザー光分解反応を用いた活性反応中間体の探索について考えてみよう。

ベンゼン環に三重結合が導入されたベンザイン（図 3）は、大きな歪みが生じるために、高い反応性を示す。



図 3 ベンゼンとベンザインの構造

問 2 ベンゼン環に三重結合が導入されることで歪みが生じる理由をアセチレンとベンゼンの構造的特徴から説明せよ。

このベンザインは、古くはハロゲン化ベンゼンと強塩基の反応における活性反応中間体として提案された。例えば、クロロベンゼンを a) 液体アンモニア中で、強塩基であるカリウムアミド (KNH_2) と反応させるとアニリンが生成する。このときに活性反応中間体としてベンザインが発生していることは次のような実験によって示された。すなわち、塩素原子が結合している炭素

原子を放射性同位体である ^{14}C にしたもので実験を行ったところ、生成したアニリンは窒素原子が ^{12}C に結合したものと ^{14}C に結合したものの 1:1 の混合物になった。このことは、活性反応中間体としてベンザインが生成して、図 4 のようにアンモニアの窒素原子が三重結合の両端に等しく付加していることを示している。

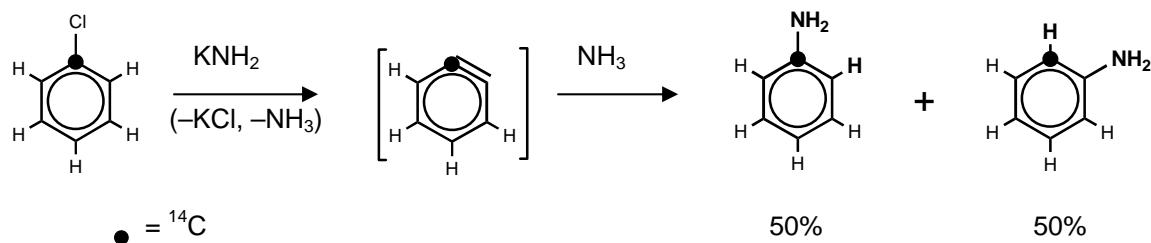


図 4 液体アンモニア中でのクロロベンゼンとカリウムアミドの反応

問 3 *m*-クロロトルエン（図 5）を原料に用い、下線部 a) と同様の反応を行うと、どのような生成物が得られるか。得られると考えられるすべての化合物の構造と、それらの生成量の比を答えなさい。ただし、全ての反応は同じ確率で起こるものとする。

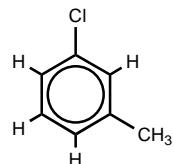


図 5 *m*-クロロトルエンの構造

また、ベンザインはフタル酸無水物に 308 nm の紫外線を照射することでも生成する。

問 4 フタル酸無水物に 308 nm のレーザー光を照射した際にベンザインの他に二種類の分子が生成する。その二種類の分子（図 6 の I と II）の分子式を答えよ。

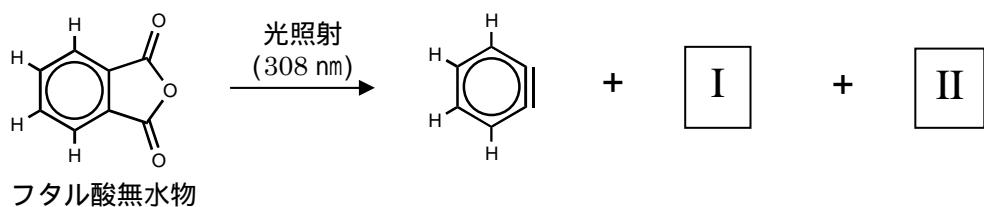


図 6 レーザー光の照射でベンザインが生成する反応

このベンザインでさえ歪みがあって簡単には単離できない。そのことからもわかるようにベンゼン環に2個の三重結合を導入したベンズジイン(図7)の歪みは極めて大きく、その存在は理論から予測されただけだったのだが、産業技術総合研究所の佐藤正健博士らは、冷却した基板上の窒素分子の間に図2のように分散させた酸無水物(A)から、その生成と赤外吸収スペクトルの直接観測を試みたのである。

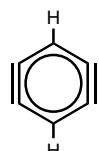


図7 ベンズジインの構造

図8のように、化合物Aに波長308 nmのレーザー光を照射すると、片方の酸無水物部位だけを失い、化合物Bが選択的に生成する。得られた化合物Bは、より短波長の266 nmのレーザー光で分解できる。このとき、化合物Bに残っていた酸無水物部位が分解して化合物C(ベンズジイン構造を持つ化合物)になり、さらに分解が進み、化合物Dになる。化合物A,B,C,Dは原子間の結合(官能基)が違うので、赤外吸収スペクトルで区別することができる。

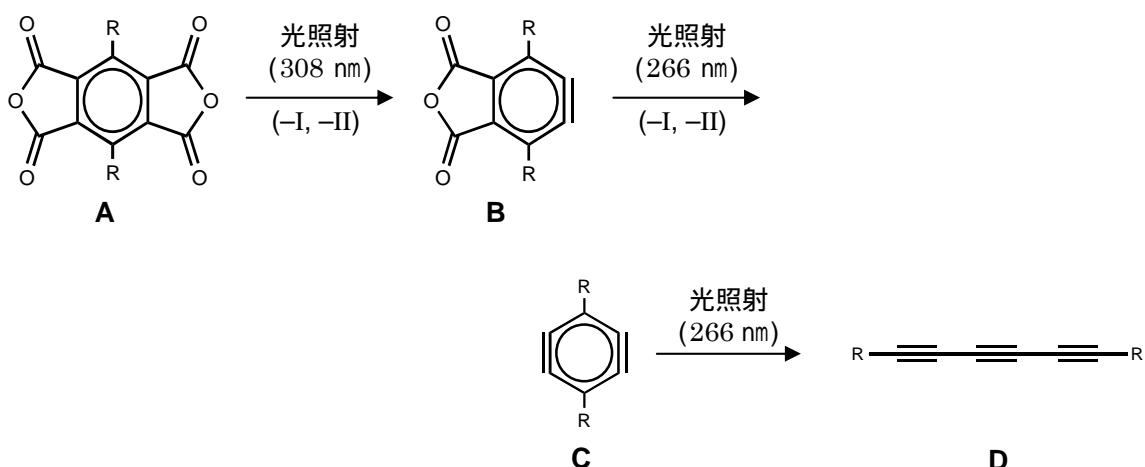


図8 化合物C(ベンズジイン構造を持つ化合物)を生成する反応

問5 特定のIRピークの強度は試料中の化合物の量に比例するので、原子の結合(官能基)の変化を追跡するのに有効である。図9は化合物Bに266 nmのレーザー光を照射して反応を進行させたときの化合物B,C,Dそれぞれに由来するピークに着目して、横軸にレーザー光の照射回数をとり、縦軸にピークの強度比から計算された生成物の量の比をプロットしたものである。図中の_____は、それぞれ化合物B,C,Dのどれに由来するピークに着目したものか答えなさい。また、_____の示す化合物の生成量の変化が山のような形になっている理由を説明せよ。

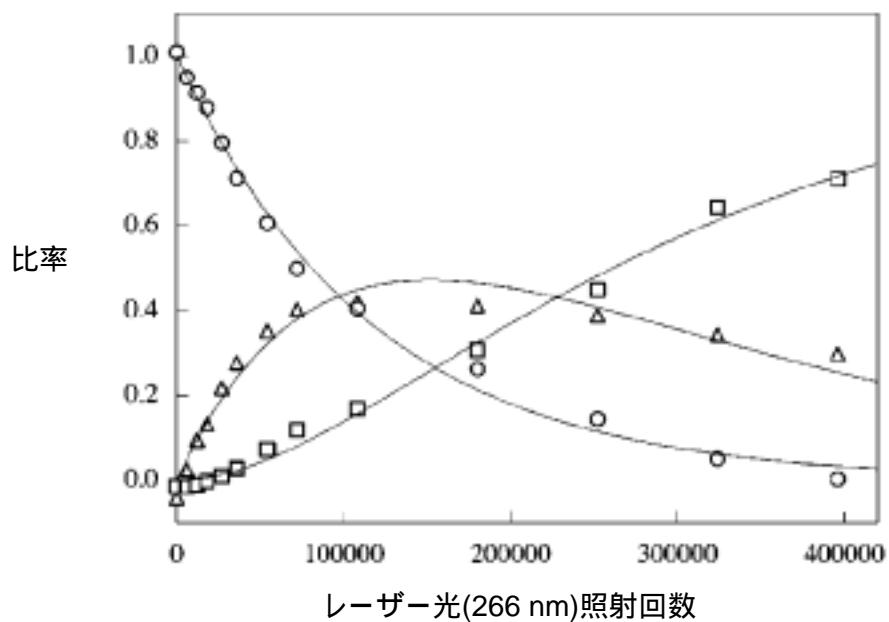


図 9 レーザー光の照射回数と化合物 B, C, D の量の比

このように、本来、反応性が高い化合物 B のような活性反応中間体でも、低温マトリックス単離法を用いることで、試料分子同士で反応することなく赤外吸収スペクトルを直接観測することができた。また、さらに歪みの大きい化合物 C を発生させることができ、化合物 C に光を照射し続けると鎖状の化合物 D に分解することもわかった。同様の分解反応はベンザインの場合にも進行する。即ち、図 10 に示すようにフタル酸無水物に 308 nm のレーザー光を照射しベンザインを発生させた後、248 nm のレーザー光を照射すると化合物 E が生成する。

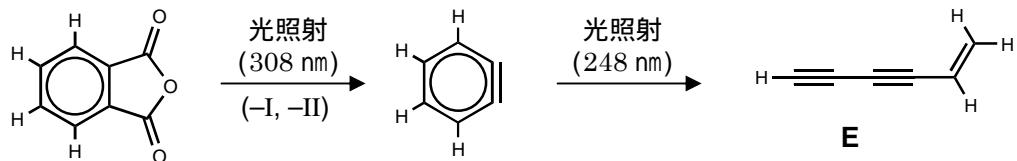


図 10 ベンザインの分解反応

問 6 ナフトジイン H は、図 11 のように化合物 F に 308 nm のレーザー光、ついで 248 nm のレーザー光を照射することにより生成すると考えられ、レーザー光照射によって分解し化合物 J となる。図 8 や図 10 の反応様式を参考にして、考えられる化合物 J の構造を答えよ。

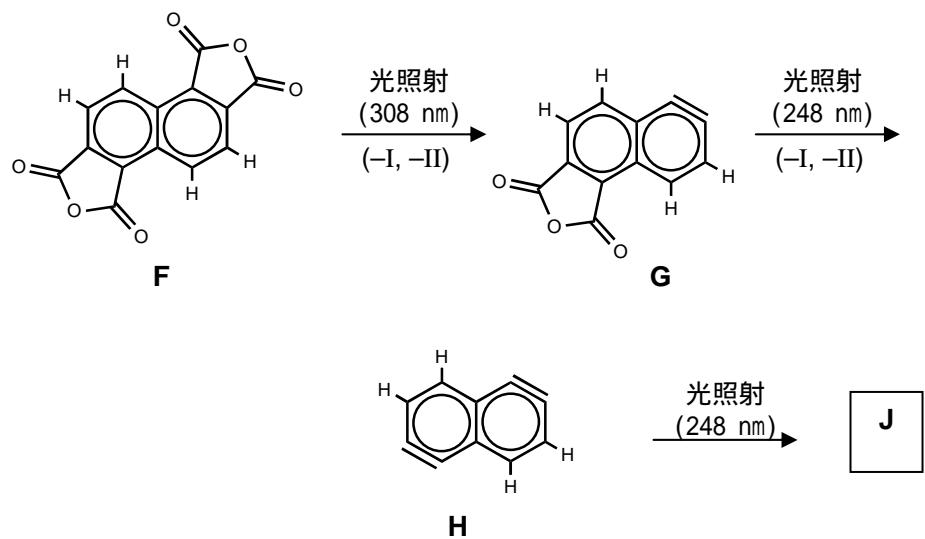


図 11 ナフトジイン H の生成と分解反応

2

同位体に関する、以下の問いに答えなさい。

[A] 1913 年、トムソン(英国)は質量分析装置を使ってネオンに同位体があることを発見した。また、その後の質量分析装置の改良により、いろいろな元素について数多くの安定同位体が発見され、その存在比が求められた。図 1 は質量分析装置の略図である。

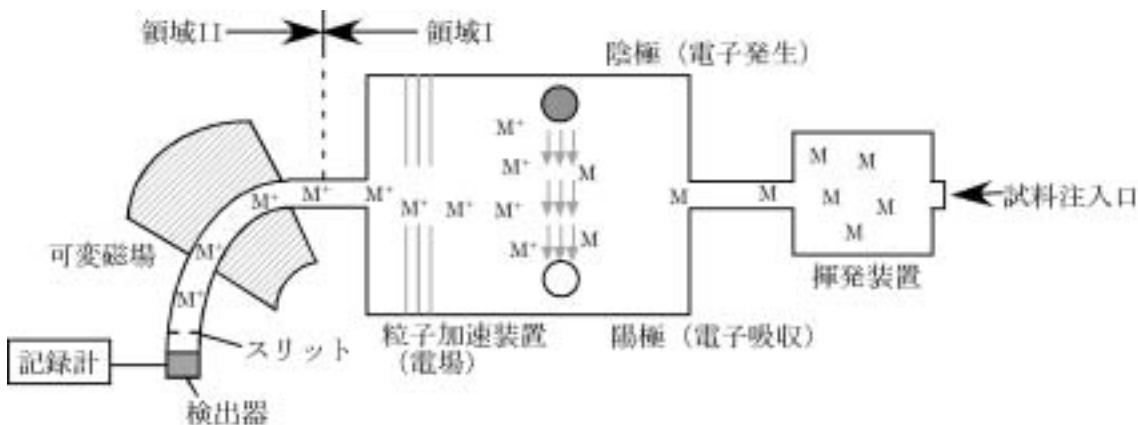


図 1 質量分析装置

装置内の領域₁、₂ではそれぞれ以下のようなことが起こっている。

まず、領域₁。ここでは試料がイオン化される。

試料の中性分子 M は、高エネルギーの電子ビームとの衝突によりイオン化される。ここで生成するイオンの中で最も有用な情報を与えてくれるのが分子イオン M⁺である。それは試料の中性分子が電子ビームとの衝突により、自らの電子を放出してできたものである。

また、イオン化のための電子ビームのエネルギーは、通常の有機分子中の共有結合を切断するエネルギーよりもはるかに大きく、分子の分解も起こりうるため、有機分子の質量分析では、分解により生じた様々な断片のイオンのピークが観察されることになる(これらをフラグメントイオン(ピーク)と呼ぶ)。このイオンのでき方、すなわちイオンの種類と量は試料物質に特有なものであるので、ここから試料物質が何であったのかを探る重要な情報が得られる。

最も一般的な質量分析では、生成したイオンのうちの陽イオンだけに注目する。陽イオンは陰極に引き付けられて加速され陰極の穴を通り抜けて領域₂に導かれる。一方、陽イオンにならなかった分子やフラグメントはそのまま残り、排出される。

領域₂では入ってきた陽イオンをその質量(m)と電荷(ζ)の比(m/ζ)で分離し、その量を測定することが行われる。

領域₂に入った陽イオンは磁場に導かれ、円運動させられる。生成するイオンの大部分は一価の電荷を持つ($z = 1$)ので磁場から受ける力は同じである。従って円運動の曲がり方、すなわち加速度は、その質量(m)によって決められることになる。そうするとある強さの磁場のもとでは、ある特定の質量のイオンのみしかスリットを通り抜けられないことになる。

このことを利用して、磁場の強さを変化させることでイオンの質量毎にその量(イオンの個数)を測定することができる。

このようにして質量スペクトルが得られる。横軸はイオンの質量 / 電荷比 (m/z のこと；多くの場合、 $z = 1$ なので質量数と同じ)，縦軸は、最も強いピークあるいは特徴的なピークの強度を 100 としたときの相対強度を表す。

ここで注意しなければいけないのが同位体同士の相対質量の違いである。物質量の計算などでは同位体の存在比率を加味した加重平均の原子量を用いるが、質量分析では同位体は別々に考える必要がある。例えば、Cl($^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75 : 25$)や Br($^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 50 : 50$)などの場合は、同位体によるピークのずれがはっきりと観察される(アイソトープピーク)。

これをもとに、もとの分子の分子量だけでなく、元素組成や分子構造も推測できる。手始めに簡単な例で確認してみよう。

(a) メタンの質量スペクトル

分子イオン CH_4^+ のほか、 CH_3^+ 、 CH_2^+ も観測される。分解してできた水素はただちに H 原子あるいは H_2 となり、これらは電気的に中性なので観測されない。

(b) プロモメタンの質量スペクトル

分子イオンは 2 本のアイソトープピークとして、また、 CH_3^+ 、 CH_2^+ も観測される。分解してできた臭素は Br^+ とはなりにくいため観測されない。

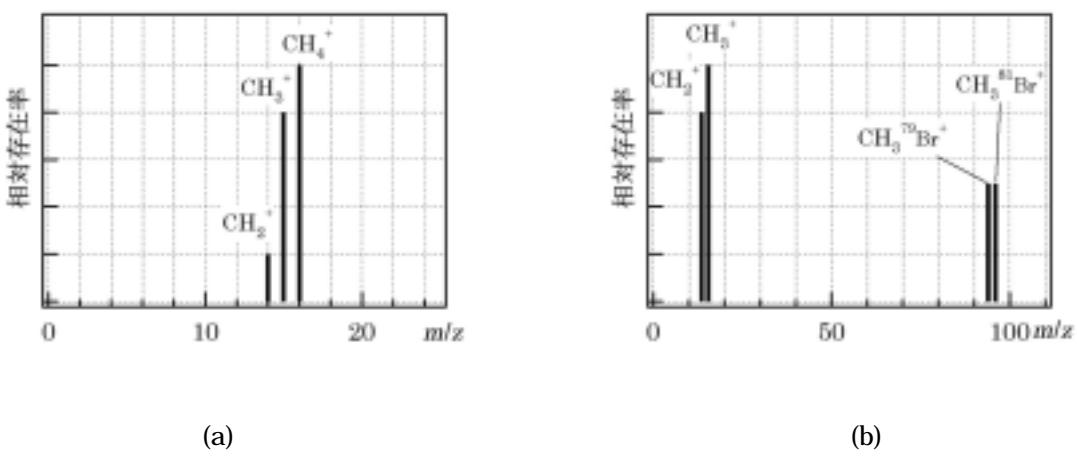
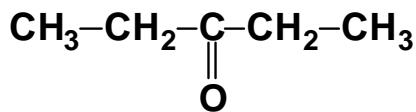


図 2 (a)メタンおよび(b)プロモメタンの質量スペクトル

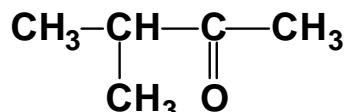
これらの予備知識を頭に入れて、同位体に関する以下の問題を考えてみよう。

問 1 たがいに構造異性体である 3-ペントノン β -メチル-2-ブタノンの質量スペクトルは、図 3(a), (b)のいずれかである。

- (1) ピーク ア ~ エ はどのフラグメントに対応するか、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^+$ のように答えなさい。なお、二種類のフラグメントに対応しているピークもある。
- (2) 3-ペントノンの質量スペクトルは、図 3(a), (b)のどちらか、記号で答えなさい。



3-ペンタノン



3-メチル-2-ブタノン

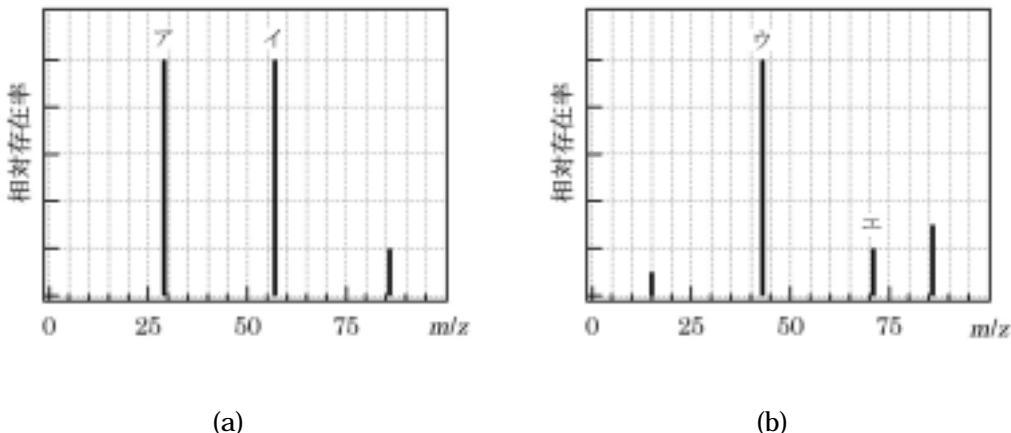


図3 3-ペンタノンあるいは3-メチル-2-ブタノンの質量スペクトル

問2 ジブロモメタンの質量スペクトルにおける 質量 170～180 の部分のピークの概形を，解答欄に描きなさい。なお，縦軸は，この範囲内で最も強いピークの強度を 100 としたときの相対強度を表すものとする。

ところで，窒素原子には ^{14}N ， ^{15}N という二種類の安定同位体があるため，窒素分子といつても実は $^{14}\text{N}_2$ ， $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ， $^{15}\text{N}_2$ の三種類が存在することになる。これらの同位体組成の違う分子を互いに「アイソトポマー」という。超高感度の質量分析装置では，これらアイソトポマーを区別することもできる。

表1は，炭素，酸素の安定同位体とその占める割合を表したものである。

表1 炭素，酸素の安定同位体とその占める割合

同位体	割合(%)	同位体	割合(%)
^{12}C	98.9000	^{16}O	99.7600
^{13}C	1.1000	^{17}O	0.0355
		^{18}O	0.2045

問3 表1をもとに，次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 質量数 29 の CO 分子には，二種類のアイソトポマーが存在する。 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ の存在比を 100 とするときの，質量数 29 の CO 分子の存在比を，有効数字 4 術で求めなさい。
- (2) CO_2 のアイソトポマーは何種類存在するか答えなさい。
- (3) 炭素原子および酸素原子の安定同位体にのみ注目した場合， 3-ペンタノン および 3-メチル-2-ブタノンには，何種類のアイソトポマーが存在するか，それぞれ答えなさい。

[B] 地質学的試料の質量分析により、自然界での安定同位体組成の中には、原子量決定の際に基準となる現在の安定同位体組成とはずれを生じる場合があることがわかつてき。すなわち現在の地球環境で物質が十分に移動できて平衡になっている系と、ある地域の大気・海洋・火山などに注目した場合とでは、「ずれ」が生じている。このことは、地質年代の測定や、物質の地上での循環を考える際に利用されている。ここでは、酸素の安定同位体に注目してみよう。

問 4 酸素の同位体を用いる分析においては、占める割合の大きい¹⁶O、¹⁸Oだけに注目することがある。表1をもとに、同位体存在比 ¹⁸O / ¹⁶O を、有効数字4桁で求めなさい。

一般的に、これら同位体の間では、放射性同位体などの不安定なものを除いては、化学的性質は変わらないと考えられてきた。しかし近年、ある種の化学反応の場合には、ごくわずかであるが反応性に違いが現れることがわかつてき。これを同位体効果という。

たとえば、水中での炭酸塩の形成においては、



のような同位体交換平衡が成立することが知られている。つまり、温度によって炭酸カルシウム CaCO₃ 中の¹⁸O / ¹⁶O が変動することになる。

表2は、288 K の海水中で沈殿させた CaCO₃ における¹⁸O / ¹⁶O 比と、T (K)の海水中で沈殿させた CaCO₃ における¹⁸O / ¹⁶O 比の差をとったものである。したがって、¹⁸O は以下のように表される。

$${}^{18}\text{O} = \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{288\text{K}} - \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{T(\text{K})}$$

この式で右下付きの 288 K , T (K) は¹⁸O / ¹⁶O の値がそれぞれの温度でのものであることを示している。

ここでいう海水とは、国際的に認められた標準平均海水のことを指す。なお、288 K の海水中で沈殿させた CaCO₃ における¹⁸O / ¹⁶O 比は、問4の値になることが確認されている。

表2 288 K の海水中で沈殿させた CaCO₃ における¹⁸O / ¹⁶O 比と、
T (K)の海水中で沈殿させた CaCO₃ における¹⁸O / ¹⁶O 比の差

T (K)	1/T (K ⁻¹)	¹⁸ O
273	3.66×10^{-3}	7.80×10^{-6}
288	3.47×10^{-3}	0
293	3.41×10^{-3}	2.00×10^{-6}
303	3.30×10^{-3}	5.80×10^{-6}
313	3.19×10^{-3}	9.40×10^{-6}

問 5 273 Kにおいて、ある量の海水から、 CaCO_3 を沈殿させた。 CaCO_3 中のO原子について、 ^{18}O の割合は何%か、有効数字4桁で求めなさい。ただし、 ^{17}O の割合は、表1の値が温度により変化しないものとする。

問 6 ^{18}O が正の範囲において、横軸に絶対温度Tの逆数、縦軸に ^{18}O をとったグラフを描きなさい。

エプシュタイン(米国)らは、もし海水の組成が今日と変わらないなら、貝殻の化石中の炭酸塩の $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ 比を測定することで、その当時の海水の温度や、その生物の寿命などがわかると考えた。

図4は、ジュラ紀のある貝類における、半径r (mm)と ^{18}O の関係を表したものである。

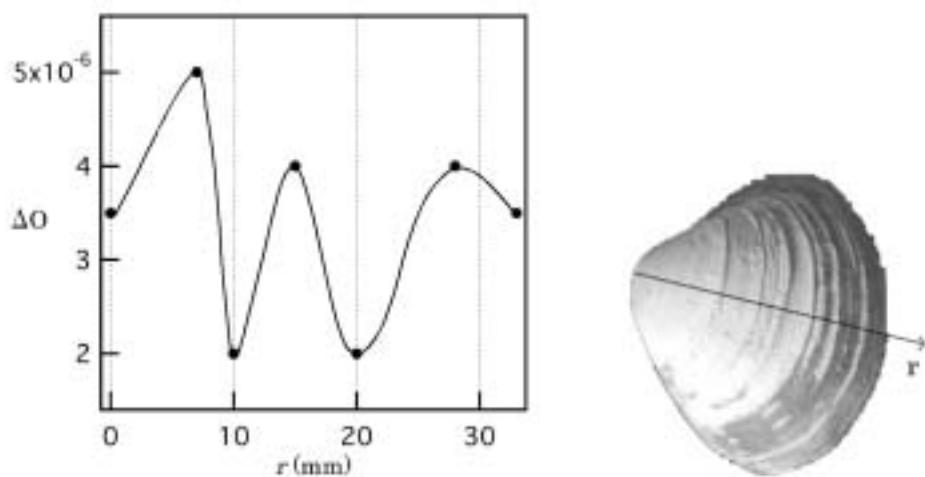


図4 ジュラ紀の貝類における、 r と ^{18}O との関係

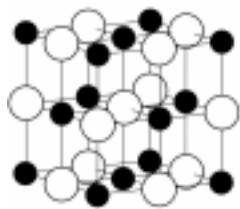
問 7 半径rと、当時の水温t()との関係を表すグラフを描きなさい。なお、 $T_0 = 273$ (K)とする。

問 8 この貝はおよそ何年何ヶ月生きたと考えられるか。

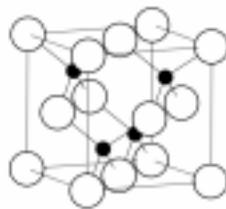
3

次の文章を読み、以下の間に答えなさい。

イオン結晶はイオンがなるべく密に充填された構造をとる、とする考え方がある。図1(a)に示したNaCl型の結晶では、1個の陽イオンに6個の陰イオンが配位している。陰イオンが陽イオンに6配位できる限界は、図2のような場合で、イオンを剛体球とみなしたときの陽イオンの半径 r_C と陰イオンの半径 r_A との比 r_C / r_A (これをイオン半径比と言う)は $\sqrt{2}-1=0.414$ になる。 r_C / r_A がこれより小さくなれば、陽イオンは4個の陰イオンに四面体型に配位される。陽イオンが4配位である結晶構造の例として、図1(b)に示す、セン亜鉛鉱型と呼ばれる構造がある。



(a) NaCl型構造



(b) セン亜鉛鉱型構造

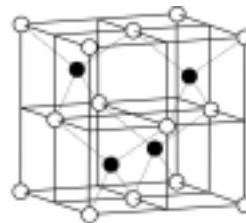


図1 NaCl型構造とセン亜鉛鉱型構造(黒丸は陽イオン、白丸は陰イオンを表す。(b)の2つの立方体は両方とも単位格子を表すが、右側の立方体には便宜のため単位格子を八等分する線を引いてある。セン亜鉛鉱型の単位格子の右側には、八等分した立方体の半分に存在する正四面体を抜き描きした。)

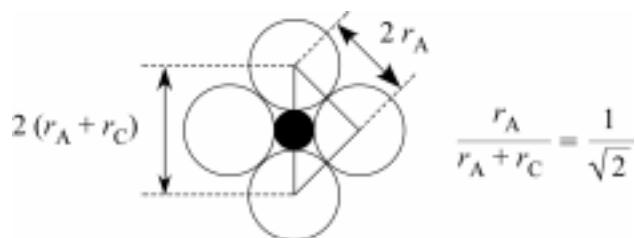


図2 陰イオンが陽イオンに6配位できる下限の r_C / r_A の計算

問1 陽イオンが4配位でいられる下限のイオン半径比 r_C / r_A を求めなさい。

問2 セン亜鉛鉱型構造では、立方体の単位格子の中に、陰イオンが面心立方に配列し、4個の陰イオンのつくる空隙の半分に陽イオンが位置している。陽イオンと陰イオンの区別をなくすとダイヤモンド構造になる、という表現もできる。この構造について、以下の(1)(2)の数値を答えなさい。

(1) 単位格子あたりの陰イオンの個数

(2) 単位格子の一辺の長さ(格子定数)を a としたとき、陽イオンと陰イオンとの距離($\sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{5}$ はそのまま記述してよい)

しかし、実際の結晶構造とイオン半径比から予測される構造とが一致する物質は、意外と少ない。イオン半径比では説明できない現象や、さらには定比例では説明できない現象が、多くの結晶で見られる。以下では、これらについて考えてみたい。

イオン半径比では説明できない例として、CdSを考えよう。CdSにはいくつかの結晶構造が存在するが、室温で安定なのはセン亜鉛鉱型構造である。セン亜鉛鉱型 CdS の単位格子の一辺の長さ

(格子定数)は $a = 5.818 \text{ \AA}$ であるので、密度は(ア)g/cm³と計算される。一方、Cd²⁺のイオン半径は0.95 Å, S²⁻は1.84 Å(ともに6配位の値)である。イオン半径比は0.52となり、6配位のNaCl型構造が安定と予想される。仮にCdSがイオン半径比にしたがってNaCl型の構造をとるなら、Cd²⁺とS²⁻のイオン半径から格子定数は $a=(\text{イ})\text{\AA}$ となるので、密度は(ウ)と計算される。(ア)と(ウ)を比較すると、(ウ)g/cm³の方が大きい。つまり、セン亜鉛鉱型CdS結晶中のイオンは、最密充填よりもだいぶ緩やかに詰まっていることが分かる。

問3 (ア), (イ), (ウ)の値を有効数字3桁で求めなさい。

イオン半径比では説明できない結晶構造が存在するのは、イオン結合の共有結合性と関係がある。われわれは化学結合を共有結合やイオン結合などと分類するが、異種原子からなる化学結合は、すべて共有結合性とイオン結合性とが入り混じっている。結合が完全にイオン性なら球を密に充填させる考え方でよいが、共有結合性を帯びるとそうはいかなくなる。

イオン結合がどの程度の共有結合性を帯びているかを判断するには、イオンの分極を考えればよい。A原子からB原子へ電子が移って陽イオンA⁺と陰イオンB⁻を生じるとき、イオンが剛体球であるなら、A⁺はBを均等に引き付ける。しかし実際のイオンは電子で覆われており、剛体球ではない。A⁺は特にBの外殻の電子を強く引き付け、イオンの形がゆがむ。これが分極である。

共有結合性の程度は分極の強さに依存する。分極が強ければBは大きくゆがむ。このときBの外殻電子はA⁺に強く引き付けられ、A⁺とBとで電子を共有しているとみなせる状態になる。つまり A⁺B⁻間のイオン結合は、高い共有結合性を帯びる。分極の程度は陽イオンと陰イオンの組み合わせに依存し、どのような陽イオンが陰イオンを分極させる能力が高く、またどのような陰イオンが分極されやすいかは、以下の三つの指標から判断できる。

- (i) イオンの価数 [大・小]
- (ii) イオン半径 [大・小]
- (iii) 陽イオンの最外殻の電子配置 [希ガス配置である・希ガス配置でない]

問4 陰イオンを分極させる能力の高い陽イオンは、(i)~(iii)の指標がどのようなものか。また、分極しやすい陰イオンは(i), (ii)の指標がどのようなものか。それぞれのイオンについて、各指標が[]内のどちらであるかを答えなさい。

問5 共有結合性の高い結晶の構造が、しばしばイオン半径比から予想される構造と異なる理由を、説明しなさい。共有結合とイオン結合とで何が違うかと関連させて説明すること。

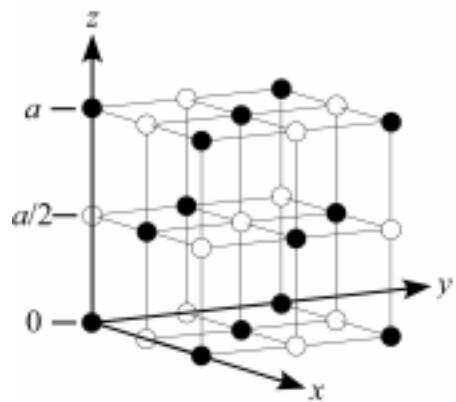
次に、定比例の法則で説明できない現象を考える。われわれは、NaCl型の結晶と言うと、図1(a)のような構造中でイオンが完全に規則的に配列している、と想像しがちである。しかし実際の結晶を精密に分析すると、陽イオンや陰イオンが本来あるべき位置から欠損していたり、逆に本来の位置以外の場所に過剰に入り込んでいることがある。このような物質では、組成は合成条件に依存する。定比例の法則が成立しないので、不定比化合物と呼ばれる。

FeOとTiOは、ともにNaCl型の結晶構造をもち、典型的な不定比化合物である。FeOの結晶では、FeがOに対して不足していることが知られている。Feの不足は二通りの原因で発生し得る。Feが欠損している(Fe_{1-x}O[x > 0]という組成になる)か、Oが過剰に入り込んでいる(組成はFeO_{1+x}[x > 0]と表せる)かである。一方TiOでは、TiがOに対して不足な化合物とTiがOより過剰な化合物との、両方が存在することが知られている。

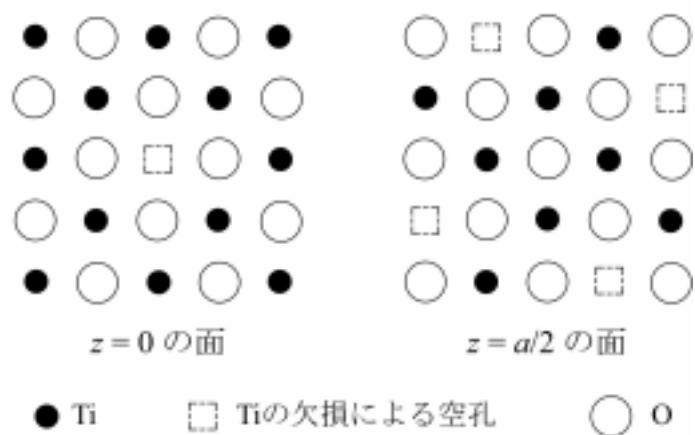
問6 あるFeOを精密に分析したところ、Fe : O = 0.920 : 1.000(物質量比)、格子定数 $a = 4.285 \text{ \AA}$ 、密度は5.69 g/cm³と求められた。この物質の化学式を決定しなさい。Fe欠損ならFe_{1-x}Oの形で、O過剰ならFeO_{1+x}の形で示し、そのような化学式を得るに至った過程も答えなさい。下付き数字(1xまたは1+x)は小数点以下2桁まで求めなさい。

問7 あるTi_{1-x}Oの構造を解析したところ、図3(b)のように、特定の位置のTiが規則的に欠損していることが分かった。図は、格子定数 a のNaCl型構造の単位格子を、図3(a)のように座標軸

に合わせて配置し， $z = 0$ と $z = a/2$ で z 軸に垂直にスライスした面内でのイオンの配列を示している。黒丸は Ti の存在箇所，点線の四角は本来 Ti がいるべきであるが欠損している箇所，白丸は O の存在箇所を表す。この図より，この物質の化学式を決定しなさい。下付き数字は小数点以下 2 衔まで求めなさい。



(a) NaCl型構造の単位格子を
座標軸に合わせて配置する



(b) $Ti_{1-x}O$ の構造

図 3 NaCl 型構造の単位格子を座標軸に合わせて配置する方法と， $z = 0$ および $z = a/2$ の断面で見た $Ti_{1-x}O$ の構造。

4

以下の文章を読み、問1～問7まで答えなさい

必要に応じて以下の関係を用いよ。

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$$

溶媒は通り抜けるが溶質は通り抜けない膜のことを半透膜という。図1のように、試料溶液を半透膜の袋の中に入れ溶媒中に浸すと、溶媒は半透膜を通り抜け、試料溶液の方へ拡散していく。この現象を浸透という。この流れを止めるために溶液にかけなければならない圧力が浸透圧 Π である。浸透圧を測定するために、図1のような装置が用いられる。

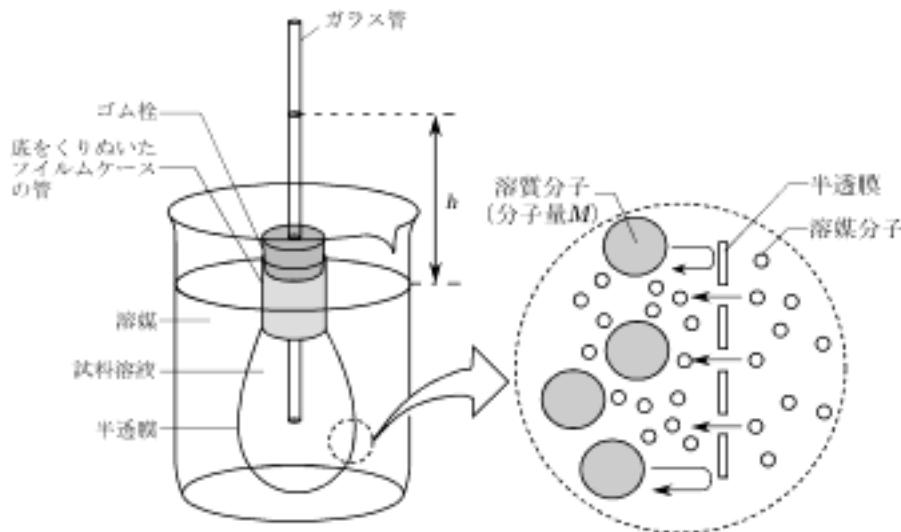


図1 半透膜を用いた浸透圧の測定

浸透圧を測定する溶液を入れて溶媒に浸すと、溶媒が半透膜を通過して溶液の方へ浸透してくるため、ガラス管内の液柱は次第に上昇する。半透膜に及ぼす液柱の圧力と浸透圧とがつり合ったときに、溶媒の浸透が止まる。ガラス管内の液柱が、高さ h まで上昇したところで止まったとする。このときの液柱の重さによる圧力と浸透圧がつり合っているので、浸透圧 Π は液柱の高さ h と溶液の密度 とから求めることができる。

問1. 日常生活で、浸透圧によって説明できる現象を二例挙げよ。

問2. 下線部について、25において液柱の高さを h (cm)、溶液の密度を (g/cm^3) 、水銀の密度を $13.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ としたときの浸透圧 Π (Pa)を表す式を答えよ。ただし、は変わらないとする。

この浸透圧の測定を行うことで溶質の分子量を求めることができる。溶液の体積を v 、溶質の物質量 n 、絶対温度 T 、気体定数 R とすると、浸透圧 Π は

$$\Pi v = nRT \quad (1)$$

と表される。この式をファントホップの法則と呼ぶ。溶質の分子量を M 、溶質の質量濃度を C とすると

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{C}{M} \quad (2)$$

のように書き直される。よって、浸透圧 Π を測定することにより、溶質の分子量 M を求めることができます。しかし、実際に浸透圧の測定を行うと、ファントホップの法則が必ずしも成立するとは限らない。ここではファントホップの法則が成立する溶液を理想溶液と呼ぶことにしよう。

それでは、理想溶液からずれた浸透圧をどのように扱ったらよいのであろうか。ファントホップの法則が理想気体の状態方程式

$$pv = nRT \quad (3)$$

と同じ形をしていることから想像がつくように、浸透圧においても実在気体の状態方程式（ファンデルワールス気体の状態方程式）

$$\left(p + \frac{n^2 a}{v^2} \right) (v - nb) = nRT \quad (4)$$

を適用することができる。理想気体は、分子には大きさがなく、分子間に引力が働いていないと仮定した気体である。ここで、理想気体の状態方程式を分子の大きさと分子間に働く引力の効果で補正することにより、実在気体の方程式を導くことができる。

まず、分子の大きさが無視できなくなると、分子の大きさに相当する分だけ分子が自由に動ける体積が狭くなる。この体積の減少分を排除体積という。気体 1 molあたりの排除体積を b とすると、補正された実在気体の体積は $v - nb$ となる。お互いの侵入を排除するこの効果は、近距離で分子間に斥力(せきりょく)が働いているとみなすことができる。

一方、分子間に働く引力は、分子が接近するほど大きくなり、実在気体の圧力は理想気体に比べ小さくなる。この効果は数密度 n/v の二乗に比例する。その比例定数を a とすれば、補正された実在気体の圧力は $p + n^2 a / v^2$ となる。その結果、式(3)から式(4)は導かれる。

これを浸透圧に適用すると

$$\left(\Pi + \frac{a}{M^2} C^2 \right) \left(1 - \frac{b}{M} C \right) = \frac{C}{M} RT \quad (5)$$

と書きあらわされる。

ここで、浸透圧に適用した実在気体の状態方程式は、次のように展開することができる。ただし、 $bC \ll M$ とする。

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{C}{M} + A_2 C^2 + A_3 C^3 + \dots \quad (6)$$

このとき、右辺第二項よりも高次の項は溶質分子間の相互作用による理想溶液からのずれを示す。

ここでは、式(6)の右辺第三項より高次の項は微小量として無視して、第二項までを扱うこととする。右辺第二項の係数 A_2 は第二ビリアル係数と呼ばれる。これは溶質分子間の相互作用を表す重要な指標であり、

$$A_2 = \frac{b}{M^2} \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad (7)$$

と書くことができる。ここで、もし温度 $T = \Theta$ ならば、第二ビリアル係数は 0 となる。このとき、溶液は理想溶液のように振る舞う。

問3. Θ を a, b, R を用いて表せ。ただし、

以下の近似式を用いよ。

$$\frac{1}{1-x} \approx 1+x \quad (x \ll 1)$$

問4. 図2は異なる三つの溶液の Π/C を C

に対してプロットしたグラフである。以下の三つの溶液を示す直線を図中の
(ア)～(ウ)から選べ。

- A. 理想溶液
- B. 排除体積による斥力が分子間引力よりも充分大きい溶液
- C. 分子間引力が排除体積による斥力よりも充分大きい溶液

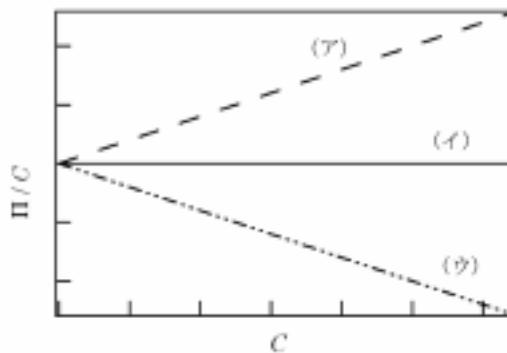


図2 異なる三つの溶液の浸透圧と濃度の関係

問5. シクロヘキサンに溶けたある分子量をもつポリスチレンの浸透圧を温度 50 ℃において、濃度を変えながら測定したところ、表1のような測定結果を得た。 Π / C を C に対してプロットせよ。

表1 シクロヘキサンに溶けたポリスチレンの浸透圧

濃度 C (g/mL)	0.002	0.004	0.006	0.008	0.01
浸透圧 Π (Pa)	284	584	912	1260	1620

問6. 問5で得られたグラフをもとに，このポリスチレンの分子量と，この溶液の第二ビリアル係数を決定せよ。ただし，ポリスチレンの分子量にはらつきはなく，すべての分子が同じ分子量をもつとする。有効数字は2桁で答えよ。

問7. 表2は $T \gg \Theta$ において，同じ分子量（分子量 100,000）をもつが，異なる形をもった溶質分子の第二ビリアル係数 A_2 を計算したものである。球状の分子に比べて，棒状分子の A_2 は非常に大きい。「排除体積」という言葉を用いて，この理由を述べよ。

表2 分子量 100,000 の溶質分子における A_2 の計算値

	A_2 (mol mL /g ²)
理想溶液	0
球状分子	4×10^{-5}
棒状分子	1×10^{-3}