



全国高校化学グランプリ 2006 一次選考問題



2006年7月17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。開始の合図があったら、各解答用紙に参加番号と氏名を書いて下さい。
4. 問題冊子または解答用紙に印刷不鮮明その他の不備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。
5. 問題は1から4まで全部で4題あります。1題あたりの配点はほぼ均等ですので、まず全体を見渡して、解けそうな問題から取り組んで下さい。
6. 解答は各問題ごとに指定の解答用紙の小問番号の位置に記入して下さい。
7. 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の指示に従って下さい。
8. 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。
9. 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。
10. 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

必要があれば、下記の数値を用いること。

なお、単位の表記法は、下の例を参考にすること。

$$(\text{例}) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

原子量：

$$\begin{array}{lllllll} \text{H} = 1.0 & \text{C} = 12 & \text{N} = 14 & \text{O} = 16 & \text{Na} = 23 & \text{S} = 32 & \text{Cl} = 35.5 \\ \text{Ca} = 40 & & \text{Mn} = 55 & & & & \text{K} = 39 \end{array}$$

$$\text{アボガドロ定数} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{気体定数} \quad R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{円周率} \quad \pi = 3.14$$

標準状態 (273 K, 1.013×10^5 Pa (= 1 atm)) での気体 1 mol の体積 = 22.4 L

$$\log 2 = 0.301 \quad \log 3 = 0.477 \quad \log 7 = 0.845$$

1

以下の文章を読み、問1～問9に答えなさい。

地球は約46億年前に誕生した。やがて海ができ、その上で約40億年前に生命が誕生したとされる。生命進化の過程で、光合成を行う生物が誕生し、海水中で有機物と酸素を作り出した。酸素は、最初のうちは海水中の鉄(II)イオンの酸化などに用いられたが、やがて大気中の酸素濃度も増大していき、それがさらに成層圏に拡がってオゾン層ができた。オゾン層により紫外線がさえぎられるようになって初めて、生物は陸上にも進出できるようになった。そして、その中から、人類は誕生した。

近年、地球温暖化やオゾン層の破壊などの地球環境問題が大きくクローズアップされている。本問題では私たちが生きている大気を化学の目で考えることを通して、このような地球と生命の歴史を垣間見ることにしよう。また、大気の成分の研究例を解析して、化学の歴史を辿ってみよう。

[A] 大気の組成の変遷とオゾン層

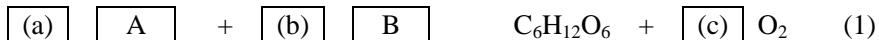
大気に関する以下の問い合わせに答えなさい。なお、地球の半径は、6370 kmとする。

問1 40億年前、太陽は現在の約70%の明るさしかなかった。もし、当時の大気が現在の地球大気と同じ圧力、同じ組成だったとしたら、当時の地球表面の温度は0°C以下となっていたはずで、海は凍結し、生命的誕生は難しかったであろう。しかし実際には、当時の大気組成は現在と異なっていたため、海は凍結しなかったといわれている。このことから考えて、次の中で大気中の分圧が現在よりも高かったと考えられる物質はどれか。答えなさい。その理由も簡潔に答えなさい。

窒素 水素 ヘリウム 二酸化炭素 フロン

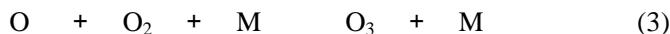
問2 光合成を行う生物が有機物を作り出す過程において酸素が発生した。

(ア) 光合成により生成する有機物をグルコース($C_6H_{12}O_6$)とするとき、式(1)の空欄A、Bに適切な化学式を、(a)～(c)に適切な数字を入れて、その生成の化学反応式を完成させなさい。なお、化学式の順序は問わない。



(イ) 現在の地球の大気中に存在する酸素がすべて式(1)によって生成したとすると、そのときに何gのグルコースが生成したことになるか。有効数字2桁で答えなさい。ただし、現在の地表面積 $1m^2$ あたりその上空に $1.03 \times 10^4 kg$ の大気が存在し、大気中の酸素の割合は重量比で23.2%とする。

問3 成層圏で起こるオゾン形成反応として、チャップマン反応 (Chapman Mechanism; 式(2)～(5))と呼ばれるものが知られている。ただし、Mは触媒作用を示す N_2 などの分子、 $h\nu$ は紫外線エネルギーである。



この式より、オゾンは生成反応と消滅反応を繰り返していることがわかる。このオゾンの生成反応と消滅反応の過程において、高いエネルギーの紫外線は低いエネルギーへと形が変えられ、地表の私たちが強い紫外線にさらされることから守られることになる。

それでは成層圏のオゾンの量を見積もって、それがどのくらいの紫外線を遮断しているのか考えてみよう。

(ア) 現在、成層圏（高度 10 km～50 km とする）には、1 cm³あたり平均 2×10^{12} 分子のオゾン分子が存在しているとされている。成層圏の形成には 1 億年かったとすると、オゾン層の形成速度は毎年何分子と考えられるか、有効数字 1 術で答えなさい。ただし成層圏の厚さは地球の半径に比べて十分に小さいとしてよい。

(イ) 成層圏のオゾンを全て集めて地表に持ってきたとしたら、標準状態においてその厚さはどれくらいになるか。単位をつけて有効数字 1 術で答えなさい。

問4 オゾン層は太陽からの紫外線を吸収する。一般に、物質が光をどれだけ吸収するかは、ランベルト・ベール(Lambert-Beer)の法則から計算できる。

今、厚さ b [cm]、モル濃度 c [mol L⁻¹]の物質に、ある波長の光が強度 P_0 で入射したとき、光の一部が吸収されて強度 P となって出てくるとする（図1）。

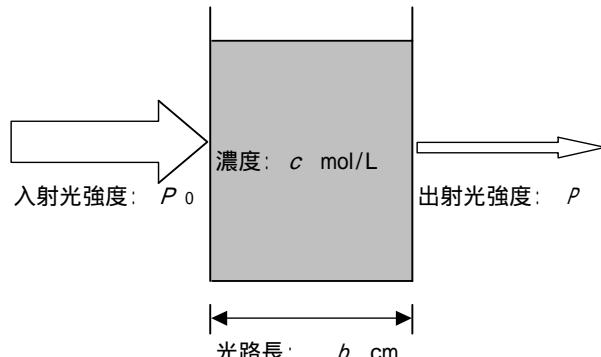


図1 物質による光の吸収

このとき， P / P_0 を透過率（ T で表す： $0 \leq T \leq 1$ ）という。また，

$$A = -\log T \quad (6)$$

としたとき， A を吸光度という。吸光度 A は式(7)のように b と c に比例し，その比例定数 ε をモル吸光係数という。

$$A = \varepsilon b c \quad (7)$$

波長 255 nm の紫外線に対するオゾンのモル吸光係数(ε)を $2950 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ としたとき，オゾン層は，太陽からの波長 255 nm の光の何%を吸収するか。次の中から，最も近いものを選びなさい。

40% 60% 80% 100%

[B] 大気中の微量成分に関するレイリー卿の実験

大気の組成は、19世紀後半の科学者による強い探求心と実験技術の進歩によって決定された。その中でも最も重要な発見のひとつは、1892年に報告されたレイリー卿(Lord Rayleigh)の実験をきっかけとしている。すなわち、レイリーは主要な気体の密度を精密に測定する実験の中で、化学的に合成された純粋な窒素（「化学窒素」と呼ぶことにする）の密度と、大気から酸素、水蒸気、二酸化炭素を除去して得た窒素（「大気窒素」と呼ぶことにする）の密度の間に、実験誤差としては片づけられない差があることを発見したのであった。

問5 「化学窒素」、「大気窒素」、および純粋な酸素の1Lあたりの質量を、ある一定の気圧、気温のもとで実験により求めたところ、次のような数値が得られた。

「化学窒素」：1.2511 g 「大気窒素」：1.2572 g 純粋な酸素：1.42961 g

酸素の分子量を32とすると、「化学窒素」および「大気窒素」の分子量はそれぞれいくらになるか。答えは有効数字4桁で答えなさい。

このようなレイリーの実験結果に興味を示したラムゼー(W. Ramsay)は、レイリーと共同で、その密度の差が未知の気体によるものであることを証明していく。以下はその実験過程を記した1895年の論文を一部修正して引用したものである。

まず、空気から赤熱銅によって酸素を除いた。続いて、窒素が赤熱したマグネシウムと容易に反応して吸収されることを利用して、気体の中の窒素を除去する実験を行った。その装置を図2に示す。

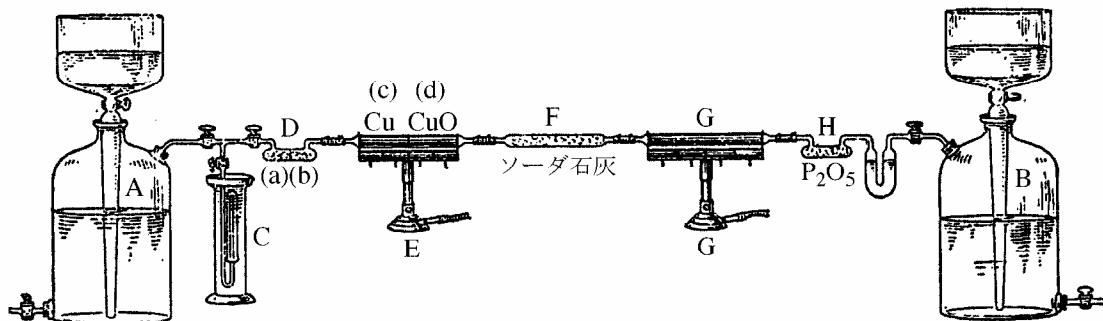


図2 窒素の大量処理装置

AとBは約10Lの大きいガス溜、Cは気体をAに送りこむための装置。乾燥管Dの(a)はソーダ石灰（ソーダライムともいう）、(b)は五酸化二リン（十酸化四リン、 P_4O_{10} のこと）、燃焼管Eの(c)は銅（酸化銅を水素で還元したもの）、(d)は粒状の酸化銅（バーナーで赤熱する）。次のFはソーダ石灰管、Gはマグネシウムリボンを詰めた燃焼管で、バーナーで強赤熱まで熱する。Aの試料気体をBへ送り、ついで逆方向へ送り、往復させて吸収を行わせた。

約10日間の操作で窒素の大部分が吸収され、 1500 cm^3 の残留気体が得られた。

～中略～

この気体から、さらに窒素を除去する実験を続けて行った。その結果、未知気体を主成分とし、少量の窒素を含む混合気体 100 cm^3 が得られ、その「密度」^{*)}は 19.086 であった（^{*)}ここでいう「密度」とは、同温同圧における酸素の密度を 16 としたときの比重 [密度の比] を意味している）。これは、水素の約 19 倍の重さということになる。

さらに この気体の一部をとり、酸素を加えて、水酸化カリウムの存在下で電気火花を作成させた（なお過剰の酸素は除去した）。すると、体積で 15.4% の収縮が起こった。すなわち、上記の混合気体（「密度」19.086）は、窒素（「密度」14.014）15.4% と未知気体 84.6% の混合物ということになり、これにより未知気体の「密度」が算出可能となる。

（化学の原典 9 日本化学会編 学会出版センター より）

問 6 文中下線部 の反応で生成する化合物には、窒素とマグネシウムの原子価から考えて、いくつかの構造を考えられる。この化合物を共有結合性の化合物であると仮定して、可能性のある構造式を 2 つ、例にならって価標を使って示しなさい（可能性のあるものが 3 つ以上あっても、2 つだけ示せばよい）。（例：Ag - C C - H）

問 7 燃焼管 E の中に使われている(c)の銅、(d)の酸化銅、および下線部 中の水酸化カリウムはどのような役割をしているか、簡潔に答えなさい。銅については作用する物質を、酸化銅と水酸化カリウムについては、作用する物質とそれが発生した経緯を含めて述べること。ただし、ガス溜 A, B に入っている液体は水である。

問 8 下線部 の実験データから、未知気体の「密度」を求め、有効数字 3 術で答えなさい。

問 9 ここで取り上げられている「未知気体」とは何か。元素記号で答えなさい。

2

以下の文章を読み、問1～問9に答えなさい。

私たちの周りにある物体は「いろいろな色」をしている。そしてその大部分は、物体がそれ自身で光を出していなくても「ある色」に見えている。それは物体が外の光源から受けた光と何らかの相互作用をして、当たった光の色に関する性質を変えているからである。例えば、白色光が当たってある物体が青く見えたとしよう。白色光というものはいろいろな波長の光が混ざったものである。そうすると、この場合物体が青く見えるということは、物体の見えている面にある物質が、白色光を構成する光のうちの青い光だけをはね返して、残りの光を全部吸収するから、と考えればよいのだろうか。実は、青以外の光を全て吸収しているから青く見えるというわけではない。

自ら発色するのではない物質が白色光の下で「ある色」に見えるということは、その色の「補色」^{*)}に相当する光が抜けてしまった残りを見ているということなのである。例えば、青い物体は主に青の補色である黄色の光を吸収する物質（色素）を含んでいる。白色光から黄色の光が吸収されると、それ以外の残った光が私たちの目に入る。この残った光が、黄色の補色の青色として認識されるのである。つまり、物質が何らかの色に見えるということは、人間の目に見える可視光を吸収しているということである。可視光は、およそ400 nm～800 nmの波長領域にある。一方、物質が光を吸収したとしても、それが私たちの目には見えない紫外線や赤外線の場合、残った光は白色光のままということになる。

^{*)} 補色・・白色光から例えば青色の光（480 nm以下）を取り除くと黄色く見える。また、青色の光に黄色の光を加えると白くなる。そこで黄色は青色の補色（または余色）であるという（表1）。

表1 吸收される光の波長と物質の色

吸収される光の波長 (nm)	吸収される色	物質の色	吸収される光の波長 (nm)	吸収される色	物質の色
400～430	紫	緑黄	530～560	黄緑	紫
430～490	青	黄～橙	560～590	黄	青
490～510	青緑	赤	590～610	橙	緑青
510～530	緑	赤紫	610～730	A	青緑

問1 表1のAは、どんな色であると考えられるか。答えなさい。

このように考えると当たる光によって物体の色が違って見えることも理解できよう。

さて、ここでは「光の吸収」について考えてみることにする。もちろん光を吸収するのは有機分子だけではないが、有機分子に話を限定することにして少し簡単にし、光の吸収を分子の構造と電子の振る舞いという観点から考えてみる。

分子がどのような波長の光を吸収するかは、分子の構造に密接に関係がある。分子の構造の中でも、どのような「広がり」の形状の分子軌道を持っているかということが決め手になっている。突然「分子軌道」が飛び出してきて困惑してしまった人も多いだろう。しばらくは「分子軌道」をしまっておいて、最初は「結合」という言葉を使って話を進めよう。

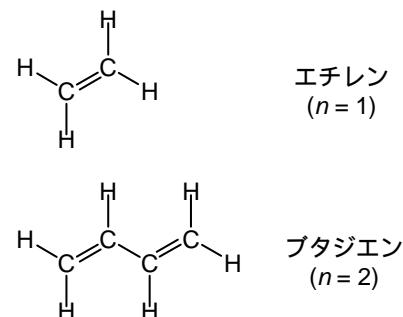
ブタジエン(表2の構造式を参照)のように炭素-炭素間の二重結合を一つおきにもつ分子(ポリエン)を考えてみよう。いくつかの二重結合が単結合を一つずつ隔ててつながった結合の集まり(系)は「共役系」とよばれ、ブタジエンはその最小単位である。このような化合物では、二重結合のパイ(π)電子は単結合部分も含め共役系全体にわたって連続的に分布している。このような状態を「共役している」あるいは「共役した」と表す。ここで重要なのは、二重結合は一つおきであるという点である。二重結合の間に単結合が2個以上入ると、パイ電子の分布が単結合の所で途切れ、パイ電子は分子全体に広がることができない。

さて、表2を見ていただきたい。ここに示したのは全て共役した二重結合を持つ分子であり、 n が共役した二重結合の数である。分子中の共役した二重結合の数が1個、2個、…と増えると、パイ電子の数が増え、これとともに吸収される光の波長(吸収極大波長: λ_{\max})が165 nm, 217 nm, …と長波長側に移動することが分かるであろう(なお、実際に光が吸収されるときは、ある波長の光だけでなくその前後の波長の光も吸収されるので、吸収される光には幅があり、そのため吸収帯と呼んでいる)。すなわち、共役した二重結合が少ない場合は無色であるが、共役した二重結合が増えていくと色がつくようになってくる。また、それと同時に光は強く吸収されるようになる(これについては詳しい説明は省く)。二重結合の間に2個以上の単結合が入ると、このようにはいかず、吸収帯はほとんど長波長側に移動しない。このように吸収される光の波長は分子に固有であり、分子の構造の違いを反映している。

表2 共役ポリエン $H(CH=CH)_nH$ の第一吸収帯^{a)}における吸収極大波長(λ_{\max})

n	共役ポリエン	λ_{\max} / nm
1	エチレン	165
2	ブタジエン	217
3	ヘキサトリエン	268
4	オクタテトラエン	304
5	デカペンタエン	334
6	ドデカヘキサエン	364
7	テトラデカヘプタエン	390
8	ヘキサデカオクタエン	410
10	イコサデカエン	450

^{a)}第一吸収帯: 最も長波長側に存在する吸収帯



化学の世界に限らず、世の中のものは安定な状態になろうとするのが自然である。これは分子の振る舞いを考えるときにも使える考え方で、安定・不安定さを分子のエネルギーという物理量を用いて比較することが行われる。そして、そのエネルギーは分子の中の電子がどういうところに分布しているかによって決まることになる。

分子がエネルギーの低い最も安定な状態にあるときその分子は基底状態にあるといい、一方、エネルギーの高い不安定な状態にあるとき励起状態にあるという。それぞれの状態での電子の様子をもう少し詳しく見てみよう。分子に含まれる電子は、分子の任意の場所に存在できるわけではなく、存在できる場所（領域）がそれぞれ決まっている。電子が存在できる場所（領域）のことを「分子軌道」とよび、その分子によって決められた形と大きさの分子軌道がある。これらの分子軌道はそれぞれ固有のエネルギー値を持つ。電子が2つずつ対を作り、エネルギーの低い分子軌道から順に収容されていくと、分子全体としては最もエネルギーの低い状態となり、これを基底状態と呼んでいる。基底状態において電子が収容されている分子軌道のうち、最もエネルギーが高い軌道を最高被占有分子軌道（HOMOと略す）といい、電子が収容されていない分子軌道のうち、最もエネルギーが低い軌道（つまり HOMO の一つ上の軌道）を最低非占有分子軌道（LUMOと略す）という。つまり、基底状態では HOMO まで電子が詰まっている。基底状態にある分子がちょうど「HOMO と LUMO のエネルギー差（図1の ΔE ）に等しい」光の粒子（光量子～光1粒と考えよう）を吸収すると、HOMO から LUMO に電子が1つ移ることができる。この結果生じる状態が励起状態（光励起状態）である。言い換えると、HOMO と LUMO のエネルギー差に等しいエネルギーをもつ光が分子によって吸収されるのである。一般に、紫外光や可視光のもつエネルギーは、HOMO と LUMO のエネルギー差と同程度の大きさである。このエネルギー差が可視光のもつエネルギーの範囲にあれば、その物質は HOMO と LUMO のエネルギー差に等しいエネルギーの光を吸収して、その光の補色の色を示すことになる。

次に、吸収される光のエネルギーと波長の関係について考えてみよう。まず、AINシュタインによると、光のもつエネルギー E [J]は、その光の振動数 ν [s^{-1}]に比例し、 E と ν の間には式(1)が成立する。

$$E = h\nu \quad (1)$$

ここで比例定数 h はプランク定数とよばれ、 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ である。

また、光の波長 λ [m]と、振動数 ν [s^{-1}]および速度 c [$m s^{-1}$]の間には式(2)が成立する。

$$\lambda = c / \nu \quad (2)$$

なお、光の速度 c は、波長によらず、 $3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ である。

式(1)と式(2)を整理すると、光のエネルギーと波長の関係が分かるであろう。

問2 光のエネルギーと波長の間にはどのような関係があるか答えなさい。また、表2を見て、共役二重結合の数 n が増加するにつれて、HOMO と LUMO の間隔（エネルギー差）がどのように変化するか答えなさい。

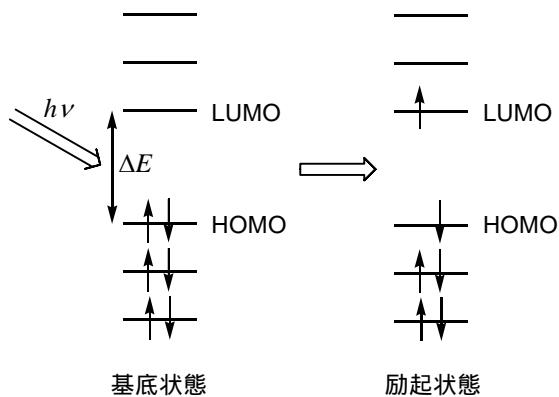


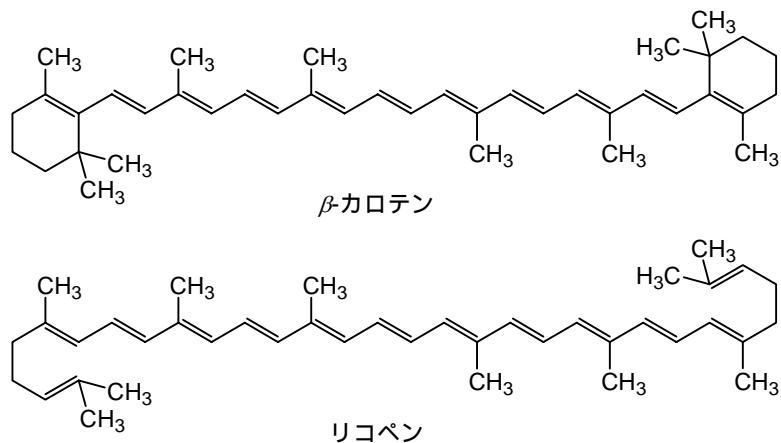
図1 基底状態と励起状態における電子の様子
図1 基底状態と励起状態における電子の様子

図1 基底状態と励起状態における電子の様子

図1 基底状態と励起状態における電子の様子

さて，共役二重結合を持つ身近な物質について，その構造と化学的性質を考えてみよう。

さまざまな植物に多く含まれており，近年その抗がん作用が注目されている β -カロテンは，11個の共役した二重結合を含むポリエンである。この分子は可視光領域の480 nm の青色光を吸収するので，その補色である橙色を示す。また，トマトジュースには β -カロテンの異性体のリコペンという物質が含まれている。 β -カロテンとリコペンは構造異性体の関係にあり，両末端が環構造になっているかどうかだけの違いで共役系の長さ（含まれる二重結合の数）は同じである。



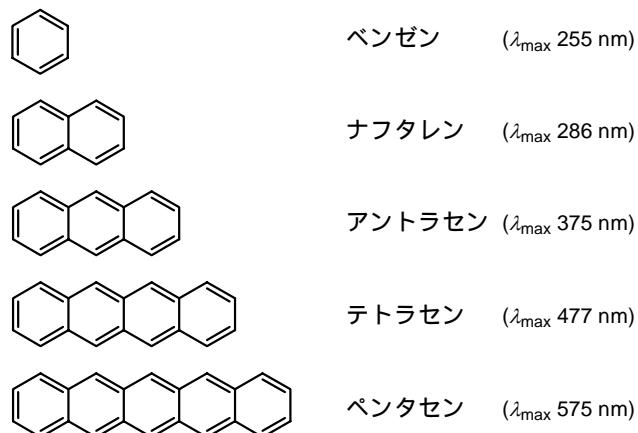
トマトジュースに臭素水をゆっくりと加えて，静かにかき混ぜると，トマトジュースの赤色が，紫，藍，青，緑，黄，橙色に変化していった。

問3 臭素水を注いだ時に，トマトジュースの色が赤色から変化したのはどのような反応によるものと考えられるか。この色の変化がリコペンの反応によって引き起こされたものと想定して説明しなさい。

β -カロテンは，プロビタミン A と呼ばれる化合物群の中で最も重要な化合物である。それは， β -カロテンが生体内での反応により 2 分子のビタミン A₁（レチノール）を与えるためである。ビタミン A₁ は 330 nm 付近に吸収極大を示し（ただし，400 nm 付近まで吸収を持つ），末端に OH 基（ヒドロキシ基）を 1 つ持つ。

問4 ビタミン A₁ の構造式を推測して示しなさい。

共役二重結合の数が増えると吸収極大がシフトする例は鎖状のものだけとは限らない。たとえば，ベンゼン ($\lambda_{\max} = 255$ nm)，ナフタレン (286 nm)，及びベンゼン環が 3 個直線状に連なったアントラセン (375 nm) は無色の化合物であるが，4 個連なったテトラセン (477 nm) は黄色を示す。



問5 ベンゼン環が5個直線状に連なったペンタセン($\lambda_{\max} = 575$ nm)は、何色を示すと考えられるか。表1を参考にして答えなさい。

ベンゼン環の数が増えるにつれて、吸収帯が長波長側にシフトするだけでなく、分子のいろいろな性質が変化する。たとえば、一般的の有機化合物は絶縁体といってほとんど電気を流さないが、多数のベンゼン環が連結したポリアセンとよばれる化合物は、ある程度導電性(電気を流す性質)を示すことが知られている。物質が導電性を示すためには、金属のように自由に動くことのできる電子が必要であり、そのためには電子が収容されている軌道から電子が自由に動ける別の空間(つまり電子が収容されていない空の軌道)へ、光吸収などの助けを借りずに容易に電子が移れなくてはならない。

問6 ポリアセン系の構造がさらに二次元的に広がり、それが層状に重なって導電性が向上したような物質が身近で使われている。このような物質(あるいは材料)を何というか答えなさい。

次に、吸収される光が可視光のもつエネルギー範囲には入らないが、構造の違いが吸収極大の違いとして反映される、ブタジエン単位を環構造の中にもつ化合物について考えよう。このようなジエン構造は、ステロイド骨格をもつ天然分子にしばしば現れる。ウッドワード(Woodward)とフィーザー(Fieser)は、この種のステロイドの吸収極大波長(λ_{\max})とそのジエン構造との間には、式(3)の一定の加成的関係があることを見出した。

$$\lambda_{\max} = \text{基本値} + \text{加算値} + \dots + \text{加算値} \quad (3)$$

(基本値および加算値は表3を参照)

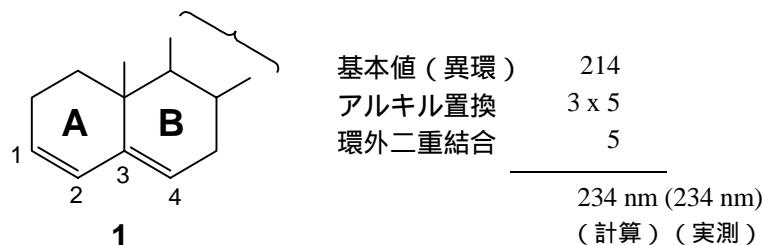
この関係は2人の名前をとって Woodward-Fieser 則と呼ばれ、IR(赤外吸収分光分析)や NMR(核磁気共鳴分光分析)がまだ有機化合物の構造決定の有効な手段として利用できなかった1940年代初めに、ステロイドの構造決定に大きな貢献をした。

表 3 ジエン系化合物の λ_{\max}

基本値(同環)	253 nm	加算値(続き)		
基本値(異環)	214	極性基	OAc	0
加算値		OR	6	
二重結合への共役	30	SR	30	$-OAc = -O-C(=O)-CH_3$
アルキル置換(環残基)	5	Cl, Br	5	R = アルキル基
環外二重結合	5	NR ₂	60	

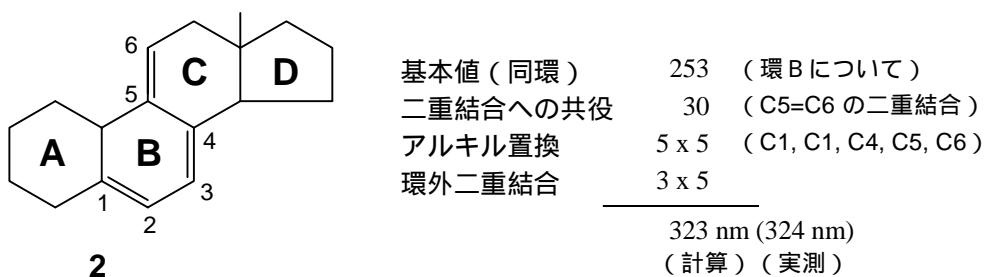
表 3 に示される基本値に置換基や環外二重結合などの個々の原子団に対する値(加算値)を加えることにより、実測の吸収極大波長(λ_{\max})と非常に近い値(推算値)を計算で求めることができる。以下の例で計算方法を確認してみよう。

例 ステロイドの部分構造の吸収極大



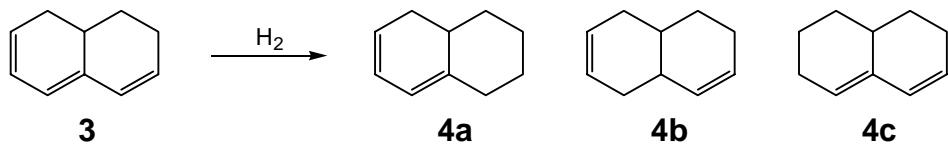
上の化合物 1 の場合、共役二重結合が同一の環内ではなく 2 つの環 A と B にまたがっているので、基本値として異環の 214 nm の吸収極大値を用いる。次に、共役二重結合を構成する炭素原子(C1, C3, C4) 上にアルキル置換基(環残基)が 3 つあるので、その分を加算する(3 × 5 nm)。また、環 A に対して環外二重結合が 1 つ(C3=C4)があるので、その分を加算する(5 nm)。その結果得られた推算値(234 nm)は、実測値(234 nm)とよく一致する。

また、下の化合物 2 の場合も、同様に計算可能である。この場合は、環 B の中に共役二重結合が含まれているので、基本値として同環の 253 nm を用いる(共役二重結合が同環と異環にまたがる 2 つ以上の系がある場合は、基本値として同環を優先して計算する)。

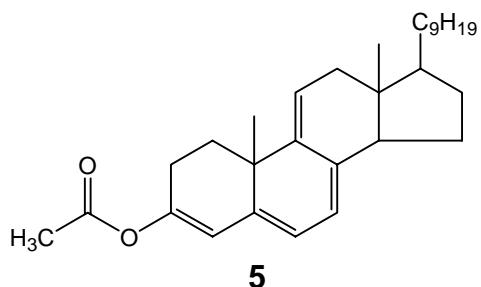


問7 化合物3に1分子の水素を付加させたところ、以下の3つの化合物4a, 4b, 4cが得られた。

4a, 4b, 4cを、吸収極大波長が長波長のものから短波長のものへ順に並べ替えなさい。

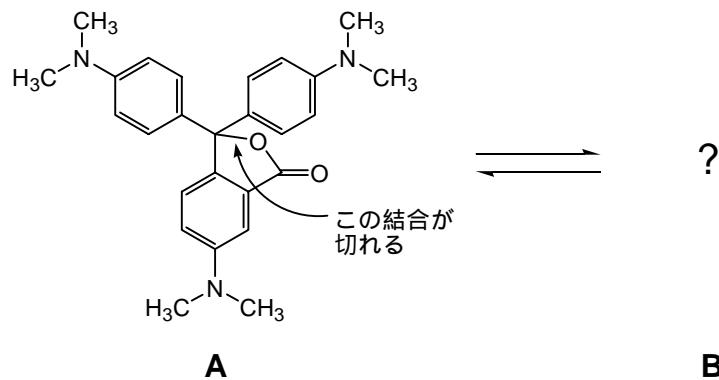


問8 前ページの例を参考にして、Woodward-Fieser則を適用して化合物5の吸収極大波長(λ_{\max})を推測しなさい。



以上のように、有機化合物の色は、その分子構造(二重結合の数や位置、種々の置換基等)によって大きく変化することが分かる。最後に問9に挑戦してみよう。

問9 以下に示した化合物Aは、「感压色素」として利用されるものの一種である。化合物Aは無色であるが、酸の添加により、中央の五員環(ラクトン環)のC-O結合が切れて、同時に二重結合が一部移動することにより、青色を呈する構造Bとなる。構造Bの構造式を推測して書きなさい。



3

以下の文章を読み、問1～問7に答えなさい。

[A]

18世紀のヨーロッパでは、化学産業の発展に伴い、セッケン、ガラス、漂白、製紙などに必要な炭酸ナトリウムの需要が増大した。フランスの科学アカデミーは1781年に「もっとも単純で経済的な方法によって塩を分解し、炭酸ナトリウムを合成する」方法に対して懸賞をかけたほどである。

アカデミーの懸賞に刺激を受けたニコラ・ルブラン(1742 - 1806)は、実験研究を始め、1789年には成功を収めた。これはルブラン法とよばれ、主反応は以下のようになる。

- まず、塩化ナトリウムと濃硫酸を高温で反応させて、硫酸ナトリウムを得る。



- 次に、硫酸ナトリウムとコークス、石灰石を高温で反応させる。



ルブランはオルレアン公の出資により工場を設立したが、この反応で生じる塩化水素により加熱炉が腐食してしまうことや、副生物の硫化カルシウムの用途が限定され、湿った大気中で硫化水素を発生するなど、工場は成功しなかった。

ルブラン法の一連の工程は膨大な労働力を必要としたが、19世紀半ばには他の工業製品の合成と組み合わせることで、資源浪費と汚染という問題は少しずつではあるが改善されていった。図1に、改良ルブラン法の合成経路図を示す。

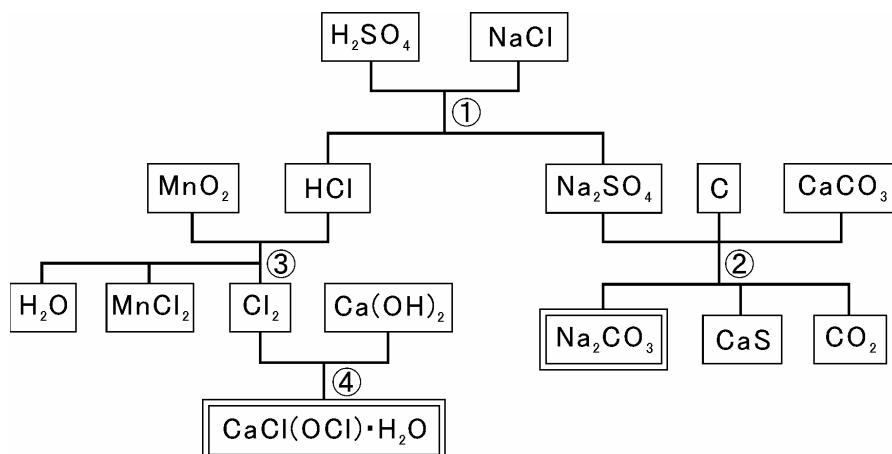


図1 改良ルブラン法の合成経路図

ルブラン法は高価な原料を用い、また、反応中は高温に保つため、なかなか利益を上げにくい産業であった。表1に、1850年代のイギリスでの原料の購入価格、生成物の販売価格、および各化合物の式量をあげる。なお、価格は1トンあたりの単価(ポンド)で表されており、十分安価に供給される物質、商品価値の乏しい物質は価格0とみなす。また、人件費や燃料代等の工場の運転資金、輸送コストなどは考えないものとする。

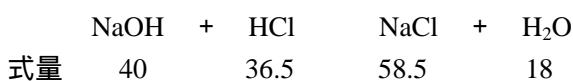
表1 ルブラン法の原料，生成物の式量および1トンあたりの価格（ポンド）

原料	式量	購入価格	生成物	式量	販売価格
H ₂ SO ₄	98	6.0	Na ₂ CO ₃	106	5.0
NaCl	58.5	0.5	CaCl(OCl)·H ₂ O	145	10.0
MnO ₂	87	2.5	CaS	72	0
C	12	0	MnCl ₂	126	0
CaCO ₃	100	0	H ₂ O	18	0
Ca(OH) ₂	74	0.5	CO ₂	44	0

J. S. マスプラット『理論的・実用的・分析的化学』(1854 - 1860)より

問1 図1の経路 の化学反応式を記しなさい。

問2 「環境に負荷をかけない」という点では副生物，廃棄物ができるだけ少なくなる合成経路の設計が重要である。その評価の基準の一つとして，原子利用率がある。原子利用率とは，反応が完全に進行すると仮定したときの，全生成物の質量に対する目的生成物の質量の割合(%)をいう。たとえば，水酸化ナトリウムと塩酸の反応では，



生成物の塩化ナトリウムに注目した場合，その原子利用率は

$$58.5 \div (58.5 + 18) \times 100 = 76.5\% \quad \text{となる。}$$

(ア) ルブラン法で炭酸ナトリウムを得る際の原子利用率を，小数点以下1桁までの値で求めなさい。なお，反応 だけでなく，反応 も考慮すること。

(イ) 改良ルブラン法(図1の反応 ~)の原子利用率を求めたい。目的生成物は炭酸ナトリウムおよびさらし粉(CaCl(OCl)·H₂O)とし，全生成物の質量に対する，両者の質量の合計の割合(%)を原子利用率とみなすとき，

(a) 硫酸 1.0 mol を反応させると，反応に必要な各原料および生成物の物質量を，小数点以下1桁までの値で解答用紙に記された表に記入しなさい。

(b) 改良ルブラン法の原子利用率を，(a)をもとに小数点以下1桁までの値で求めなさい。

問3 図1をもとに，硫酸 980 kg を完全に反応させると，原料の購入価格の合計(ポンド)と，生成物の販売価格の合計(ポンド)をそれぞれ小数点以下1桁までの値で求めなさい。なお，原料は純粋で，反応は完全に進行するものとする。

炭酸ナトリウムとして，植物灰から抽出したものや，上記のルブラン法で得られたものなど，さまざまな純度のものが存在した。そのため，炭酸塩の等級を決める必要が出てきた。18世紀後半の化学者ジアネッティは，「(不純物として硫酸ナトリウム，塩化ナトリウムを含む)炭酸ナトリウムを水に溶かし，基準となる酢酸水溶液を中和するまで加えることで，炭酸ナトリウムの多

さがわかる。」と記述している。

炭酸ナトリウムの合成は 19 世紀を通じてさまざまな方法が検討され、1861 年にベルギーのソルベーとイギリスのモンドがアンモニアソーダ法を開発し、問題は解決した。1880 年代には、アンモニアソーダ法による炭酸ナトリウムはルブラン法の約半額で製造され、1920 年にはイギリス最後のルブラン法の工場が閉鎖された。

問 4 (ア) 下線部について、指示薬のなかった当時、反応の終点をどのように判断していたか、簡単に説明しなさい。

(イ) 1767 年にルイスは、当時よく利用されたジアネットィの方法に関して「中和の終点をかなりの正確さで知るのは、不可能とは言わないまでも、ひどく難しい」と述べ、現在でいうリトマス試験紙の使用を提案している。ジアネットィの方法で中和の終点を知るのがなぜ困難なのか、簡単に説明しなさい。

[B]

アルカリ金属イオンは難溶性の沈殿を作りにくいため、その定量には困難な面が指摘されてきた。近年、特定のイオンと錯体を形成する物質（イオン感応性物質）を柔らかいプラスチック膜内に分散させたイオン感応膜を利用した、イオンセンサが開発された。イオンセンサの概念図を図 2 に示す。測定では、対象となるイオンのモル濃度により電位が変化するイオンセンサと、どのような溶液中でも一定の電位を与える参照電極との間の電位差（起電力）を求める。

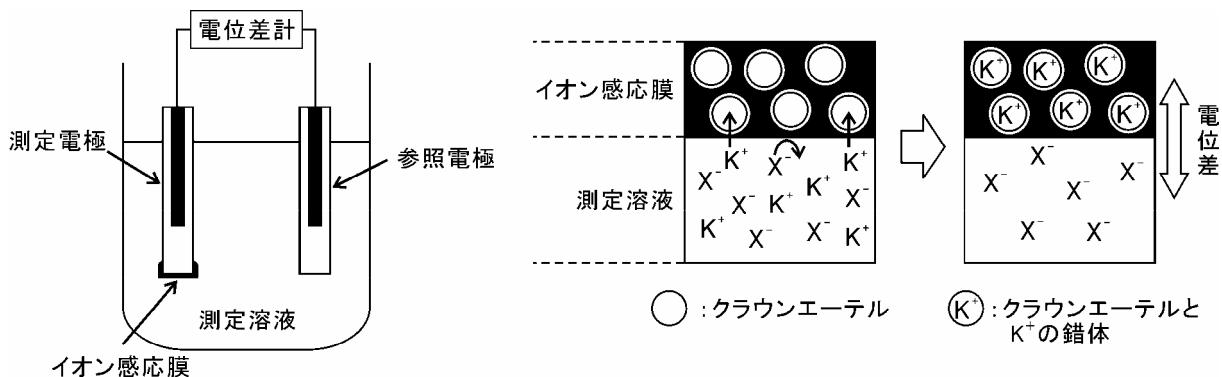


図 2 イオンセンサの概念図（左）と膜電位のしくみ（右）

イオン感応性物質は水に溶けにくい物質が選ばれる。たとえば、カリウムイオンの場合はジベンゾ-18-クラウン-6 がよく利用され、アルカリ金属イオンの中でも特にカリウムイオンが環の中に入り込みやすく、錯体を形成することでイオン選択性が現れる（図 3）。これはイオン半径が環の内径にもっとも近いイオンが安定な錯体を形成するためである。

このような環状化合物はクラウンエーテルとよばれ、環の大きさや導入する官能基によって、さまざまなイオンに対し選択性が現れるため、幅広い研究がなされている。他の金属イオンに応答しやすいイオン感応性物質も合成されている。

カリウムイオン感応膜をもつ測定電極をカリウムイオンを含む測定溶液に浸すと、カリウムイオンはクラウンエーテルと静電気的な引力により安定な錯体を作るので、溶液から膜表面に移動する。膜側にはカリウムイオンが多く、溶液には陰イオンが多く分布するため、イオン感応膜の両側のイオンのかたよりが電位差として測定される。これを膜電位という。

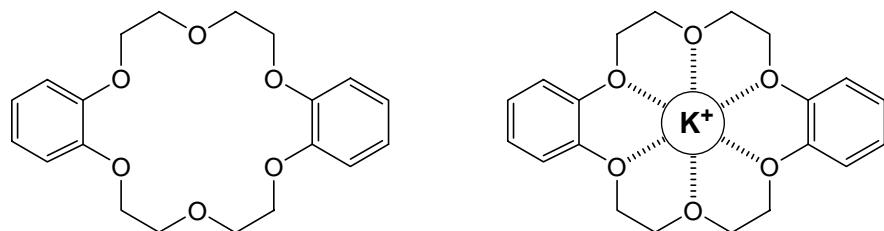


図3 ジベンゾ-18-クラウン-6 の構造式（左）および
カリウムイオンの取り込み（右、イオンの大きさは正確ではない）

また、塩化物イオンのイオン感応性物質としては、東京大学の梅澤博士らの研究グループによって近年開発された Bisthiourea-1（ビスチオウレア-1）などがある（図4）。この分子は、塩化物イオンと安定な錯体を形成することでイオン選択性を示すことが知られている。

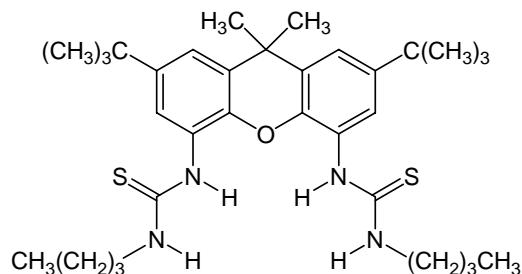


図4 Bisthiourea-1 の構造式

問5 Bisthiourea-1 の1分子と塩化物イオン1個からなる錯体の構造を解答用紙に描きなさい。
その際、塩化物イオンとの間で静電気的な引力の働く箇所を全て、図3（右）のように点線…
で表現すること。解答用紙にはあらかじめ Bisthiourea-1 の構造式が与えてある。

問6 25 °Cにおいて、ある塩化物イオン選択性電極を使って、濃度のあらかじめわかっている塩化ナトリウム水溶液の膜電位を測定したところ、表2の値が得られた。

表2 塩化物イオン選択性電極の応答

濃度 / mol L ⁻¹	膜電位 / mV
1.00×10 ⁻⁴	- 52.0
1.00×10 ⁻³	- 97.0
1.00×10 ⁻²	- 148
1.00×10 ⁻¹	- 204

(ア) 濃度と膜電位の関係を表すグラフを描きなさい。なお、このグラフ用紙は片対数グラフ用紙とよばれるものであり、図5のように、 x 軸の目盛りの間隔は普通の方眼紙とは異なることに注意しなさい。

(イ) ある岩塩鉱山からは、少量の塩化カリウムを含む塩化ナトリウムの粗結晶が得られる。この粗結晶 0.2355 g に水を加えて 1.00 L の水溶液にし、25 °C 下で、(ア) の応答を示す塩化物イオン選択性電極を使って膜電位を測定したところ、-130.0 mV を示した。この粗結晶中の塩化ナトリウムの割合（質量%）を、有効数字 3 術で求めなさい。なお、膜電位は塩化物イオン濃度のみで決まり、陽イオンによる妨害はないものとする。

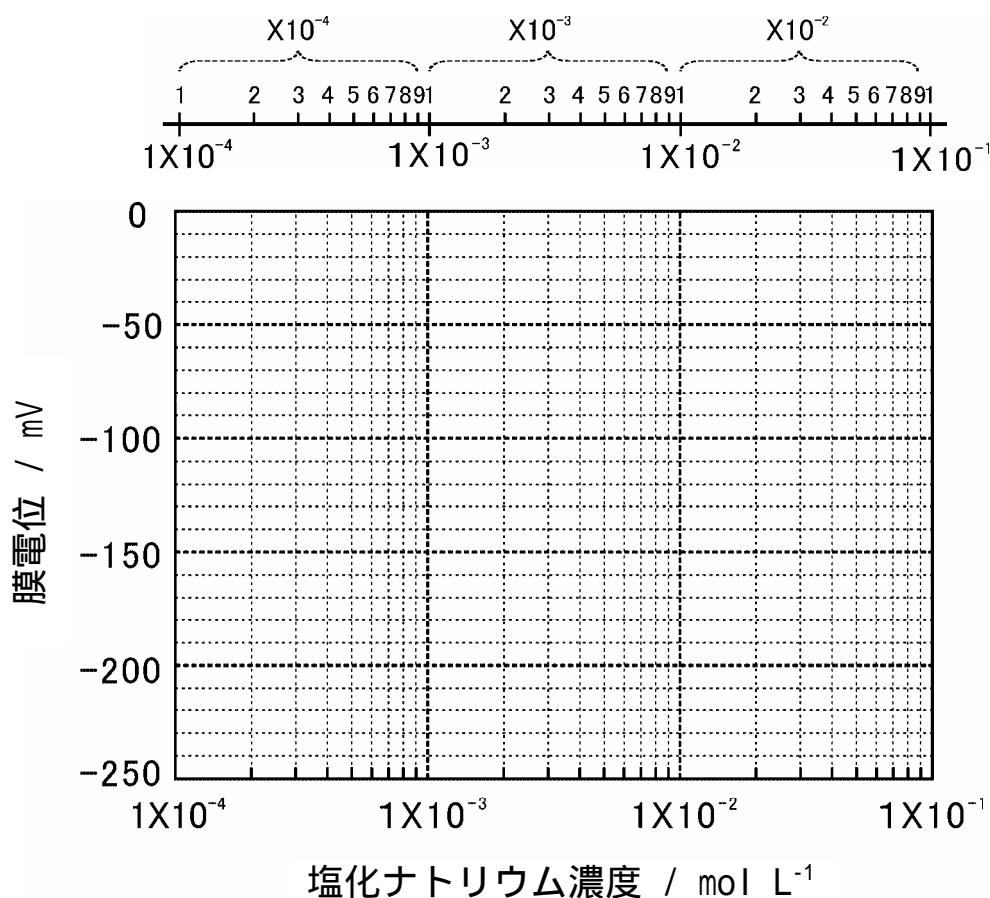


図5 片対数グラフ用紙（下書きとして利用してもよい）

問7 陽イオンに対するクラウンエーテルの親和性（錯体の作りやすさ）は、クラウンエーテルの環の大きさや、酸素原子の数などに影響される。特定のイオンに対する選択性を出すために、さまざまなイオン感応性物質が開発されている。図6は、下に示したクラウンエーテル型イオン感応性物質ア～ウと1価の陽イオンとの錯体の作りやすさを表したものである。

～ のグラフが、それぞれア～ウのどのイオン感応性物質に対応するか、記号で答えなさい。

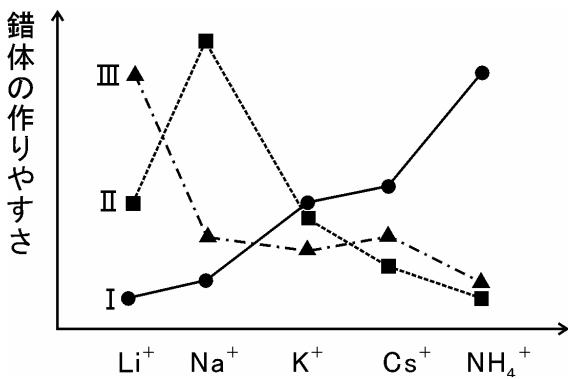
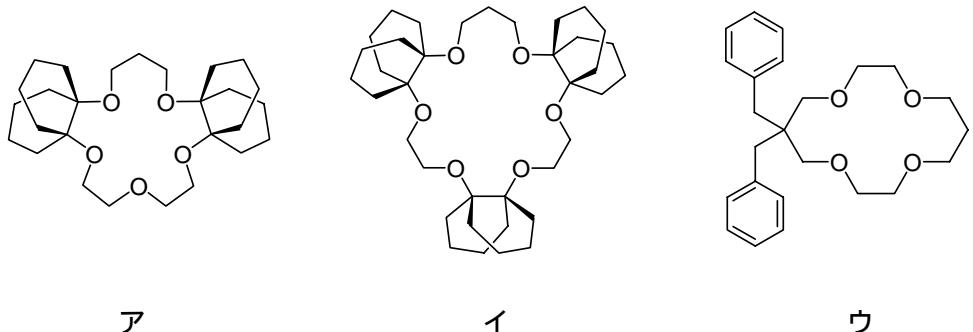


図6 陽イオンに対するクラウンエーテル型イオン感応性物質の親和性



4

以下の文章を読み、問1～問4に答えなさい。なお、解答の数値については有効数字3桁で答えなさい。

ある物体中を電気が流れるということは、その物体の内部を電荷を持った粒子が移動することを意味する。金属の場合は原子間を自由に移動することができる電子（自由電子）が存在し、それらが電荷を運ぶ（電子伝導）。一方、純粋な水には自由電子は存在しないため、ほとんど電気は流れない。しかし、適当な電解質を溶解すると陽イオンと陰イオンが生じ、それらが電荷を運ぶことができるため、電気が流れれるようになる（イオン伝導）。ここでは電解質溶液の電気伝導について考えてみよう。

図1のような液柱に電流 I [A]が流れているとき、液柱の両端の電位差を U [V]とするとオームの法則より、抵抗 R [Ω]は

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

と表される。 R は電流通過方向の液柱の長さ l [cm]に比例し、液柱の断面積 A [cm^2]に反比例するので、

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2)$$

と表すことができる。ここで ρ [$\Omega \text{ cm}$]は抵抗率である。抵抗率は電流の流れにくさを表すが、その逆数は電流の流れやすさを示す。そこで、抵抗率の逆数 $\kappa = 1/\rho$ を伝導率と呼ぶ。 κ の単位は $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ となるが、 Ω^{-1} を S と書き「ジーメンス」と呼ぶ。なお、電解質溶液の伝導率の測定には交流による測定法が用いられることが多い。

1価の陽イオン A^+ と陰イオン B^- からなる電解質 AB を考える。電解質 AB が水に溶解して完全に A^+ と B^- に電離するとき（強電解質）、電解質 AB の濃度 c_{AB} [M ($= \text{mol L}^{-1}$)] が高くなるにしたがって単位体積あたりのイオンの数が増えるので伝導率 κ_{AB} は大きくなると考えられる。そこで、電解質 AB の 1 M あたりの電気の流れやすさを表す量として、電解質 AB のモル伝導率 Λ_{AB} [$\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$] を次のように定義する。

$$\Lambda_{AB} = \frac{\kappa_{AB}}{\left(\frac{c_{AB}}{1000} \right)} \quad (3)$$

ここで、 c_{AB} を 1000 で割っているのは、濃度の単位を M から mol cm^{-3} とするためである。

さて、コールラウシュ(1840 - 1910)は強電解質のモル伝導率 Λ と電解質濃度 c の平方根との間に次のように

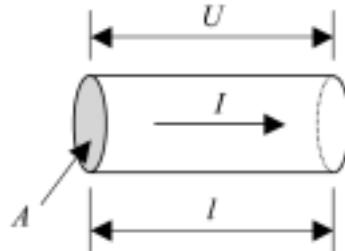


図1 電解質水溶液の液柱モデル

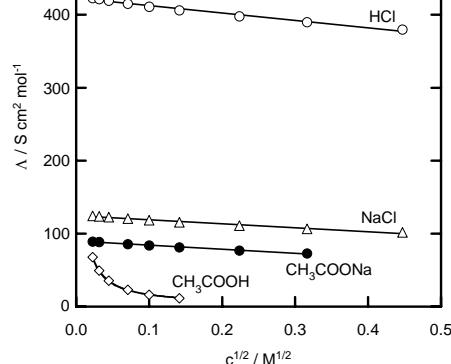


図2 いろいろな電解質のモル伝導率と電解質濃度の平方根との関係 (25 °C)

な関係があることを見いだした。

$$\Lambda = \Lambda^\circ - a \sqrt{c} \quad (4)$$

ここで、 Λ° は c が限りなく 0 に近づいたとき（無限希釈）のモル伝導率であり、これを無限希釈におけるモル伝導率と呼ぶ（なお、 a は定数である）。図 2 に示すように強電解質ではモル伝導率と電解質濃度の平方根の間に直線関係が成り立っていることが分かる。また、コールラウシュは数多くの強電解質について無限希釈におけるモル伝導率 Λ° を調べた結果、それらの間にある規則性を見いだした。表 1 にいくつかの電解質の Λ° の値を示したが、例えば、 KNO_3 と NaNO_3 の Λ° の差は KCl と NaCl のそれと等しく、

同様に KCl と KNO_3 の Λ° の差は NaCl と NaNO_3 のそれと等しくなることが分かる。このことはそれぞれのイオンに特有なモル伝導率があることを示しており、電解質の無限希釈におけるモル伝導率はそれぞれのイオンの無限希釈におけるモル伝導率の和で与えられることを意味する。すなわち、電解質 AB の場合、

$$\Lambda_{AB}^\circ = \lambda_{A^+}^\circ + \lambda_{B^-}^\circ \quad (5)$$

と表すことができる。ここで $\lambda_{A^+}^\circ$ および $\lambda_{B^-}^\circ$ は A^+ および B^- の無限希釈におけるモル伝導率である。この関係はコールラウシュのイオン独立移動の法則と呼ばれる。無限希釈においては弱電解質も完全に電離することができ、この法則は全ての電解質に対して成り立つ。

このように電解質溶液の伝導率は溶液中の各イオンの伝導率の和で表され、前述の強電解質 AB の水溶液の伝導率 κ_{AB} [S cm⁻¹] は A^+ および B^- のモル伝導率（イオン 1 Mあたりの伝導率）を λ_{A^+} および λ_{B^-} [S cm² mol⁻¹]、それぞれの濃度を c_{A^+} および c_{B^-} [M] とするとき、次のように表される。

$$\kappa_{AB} = \frac{c_{A^+}}{1000} \lambda_{A^+} + \frac{c_{B^-}}{1000} \lambda_{B^-} \quad (6)$$

ここで電解質 AB のみが溶解した水溶液の場合、 $c_{AB} = c_{A^+} = c_{B^-}$ である。

問 1 電解質溶液に 2 本の電極を挿入して電流を流す場

合、外部回路では電子伝導が、電解質溶液中ではイオン伝導が起こる。図 3 のように 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を満たした断面積 10 cm²、長さ 2 cm の液柱の両端に白金の平板電極を平行に配置した電解装置を考える。

(1) 直流電源装置を用いて適当な電圧を印加したところ直流電流が流れると同時に、それぞれの電極で無色の気体が発生した。陰極および陽極での反応は次のように表すことができる。（ア）～（エ）にあてはまる化学式またはイオン式を答えなさい。

表 1 様々な電解質の無限希釈におけるモル伝導率 Λ° (25 °C)

電解質	$\Lambda^\circ / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
HCl	426.3
NaCl	126.4
KCl	149.8
HNO ₃	421.4
NaNO ₃	121.5
KNO ₃	144.9
AgNO ₃	133.5
CH ₃ COONa	90.1

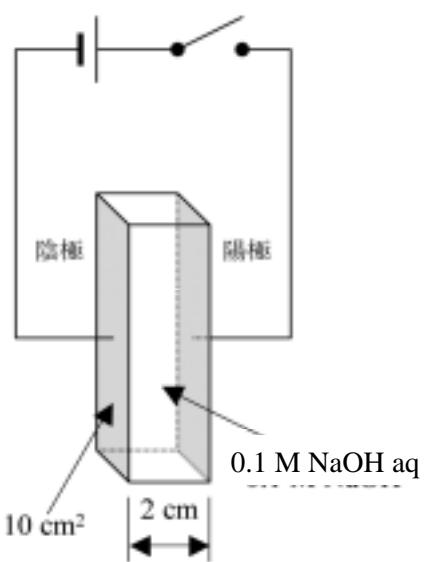
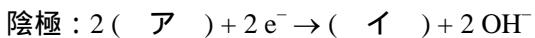


図 3 水酸化ナトリウム水溶液の電解



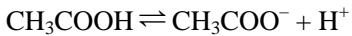
(2) 0.01 および 1.00 M の水酸化ナトリウム水溶液のモル伝導率は、それぞれ 238 および 177 S cm² mol⁻¹ である。式(4)の関係が成り立つとして水酸化ナトリウムの無限希釈におけるモル伝導率 (Λ° [S cm² mol⁻¹]) を求めなさい。

(3) 図 3 に示した 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液からなる液柱の抵抗(R [Ω])を求めなさい。

問 2 伝導率の測定を通じて弱電解質の電離平衡について調べることができる。以下の設問に答えなさい。

(1) 表 1 の値を用いて酢酸 (CH₃COOH) の無限希釈におけるモル伝導率 (Λ° [S cm² mol⁻¹]) を求めなさい。

(2) 酢酸は弱電解質であるため、通常の濃度ではその一部しか電離しない。



酢酸の濃度を c [M] とし、電離した酢酸の割合（電離度）を α とするとき、CH₃COOH, CH₃COO⁻ および H⁺ の濃度を c と α を用いて表しなさい。

(3) 濃度 c の酢酸水溶液中の CH₃COO⁻ と H⁺ のモル伝導率がそれぞれの無限希釈におけるモル伝導率と等しいとみなせるとき、この酢酸水溶液の Λ 、無限希釈のモル伝導率 Λ° および電離度 α との間の関係を示しなさい。

(4) 0.02 M 酢酸水溶液の伝導率 (κ) を測定したところ 2.31×10^{-4} S cm⁻¹ であった。この水溶液において酢酸の電離度 α と電離定数 K_a を求めなさい。

(5) 濃度を c [M] とするとき近似的に $K_a = \alpha^2 c$ の関係が成り立つとして、0.1 M 酢酸水溶液の伝導率 (κ [S cm⁻¹]) を推定しなさい。

問 3 難溶性塩の飽和溶液の伝導率を測定することによって、その難溶性塩の溶解度や溶解度積を求めることができる。AgCl の飽和溶液の伝導率を測定したところ 1.90×10^{-6} S cm⁻¹ であった。この飽和溶液に溶解している AgCl の濃度 (M) および溶解度積を求めなさい。ただし、各イオンのモル伝導率は無限希釈におけるモル伝導率と等しいとする。

問 4 伝導率を測定しながら行う滴定を伝導率滴定という。0.01 M の塩酸水溶液 20 cm³ に 0.01 M の水酸化ナトリウム水溶液を滴下していく。このときの溶液の伝導率 (κ [S cm⁻¹]) を水酸化ナトリウム水溶液の滴下量 (V [cm³]) の関数として、 $V < 20$ および $V > 20$ に分けて示しなさい。また、溶液の伝導率を測定することによって中和点をどのように判断することができるか簡潔に説明しなさい。