



## 全国高校化学グランプリ 2008 一次選考問題



2008年7月21日（月・祝）  
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. 終了の合図があつ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。

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

原子量 :

H = 1.0, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0

気体定数  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

円周率  $\pi = 3.14$

273 K,  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (= 1 atm) での気体 1 mol の体積 = 22.4 L

$\log 2 = 0.3010$        $\log 3 = 0.4771$        $\log 7 = 0.8451$

1

次の文章を読み、以下の間に答えなさい。

化学を学ぶ者にとって、化学に関する理論が構築されてきた道筋を辿ることはとても興味深い。しかしながら、昔の化学者がどのように仮説を立ててきたかを推論することは難しく、その過程には様々な説がある。以下の文章は、これまでの化学史の研究によりおおよそ信じられてきたことをまとめたものである。これを読んで、あの間に答えなさい。

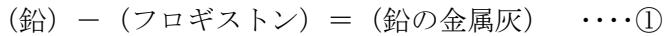
I.

昔の自然研究者は、ものが燃えるとき炎が上にあがっていく様子を見て、燃焼とは、燃えるもとである「フロギストン」が物質から外界へ出る過程であると考えてきた。これをフロギストン説といい、18世紀頃まで広く支持された理論である。

フロギストン説を確立したのは、ドイツの医学者シュタール（1660—1734）である。彼は、燃える物質は全てフロギストンを持っており、その物質を燃やすと内部に含まれるフロギストンが放出され、さらに周囲の空気がこれを吸収すると考えた。空気が一定量のフロギストンを吸収すると燃焼はとまってしまうと考えたのである。

彼の最も大きな功績は、金属のさびや腐食を燃焼と同じ現象であると考えたことである。

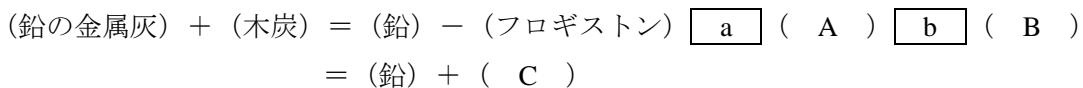
たとえば、金属の鉛を加熱すると鉛の金属灰ができるという現象は以下のように表すことができた。



彼は、この金属灰に木炭の粉末を加え空気中で加熱すると金属である鉛が生じる実験結果をフロギストン説によって見事に説明した。これにより、金属鉱石から金属を得る変化が統一して理論づけられたのである。

問1 木炭を燃焼すると灰ができる変化を、①式にならってフロギストン説にそって表しなさい。

問2 下線部の反応を、①式にならってフロギストン説で表現すると以下のようになる。以下の式の [a]、[b] にはあてはまる符号（+、-のいずれか）を、( A ) ～ ( C ) にはあてはまる語句をそれぞれ入れなさい。ただし、同じ符号や同じ語句を複数回用いて良いものとする。



問3 下線部の反応において、鉛の金属灰が鉛に変化することは、現在、何と呼ばれているか。その名称を漢字2字で答えなさい。

**問4** 当時の科学者で、「フロギストンはマイナスの重さをもっている」と主張する者がいた。それは、金属の酸化に関する、ある重要な実験事実に基づいている。その事実とは何か、質量保存の概念に基づいて簡単に説明しなさい。

## II.

物質がそれ以上分割することの出来ない粒子である「原子」からできている、という考え方は古くギリシャのデモクリトスの時代から存在していた。イギリスの化学者ドルトン(1766～1844)は、その粒子的な考え方をまとめた人物である。

ドルトンは物質は原子から構成されているとし、原子をはじめて記号で表した(図1)。たとえば、○は水素、①は窒素、●は炭素、○は酸素である。原子を記号で表すことは、化学反応を視覚的に捉えることを可能とし、その後の化学研究の発展に大きく貢献した。

彼は自説を証明するため、今日「倍数比例の法則」として知られる法則が成立すると主張した。倍数比例の法則とは、「2種の元素から2種以上の化合物ができる場合、一方の元素の一定量と化合するもう一方の元素の質量は、化合物間で簡単な整数比となる」という法則である。

さらに、ドルトンは原子1つ1つに重さがあると考え、原子の相対質量をはじめて定めたことで知られている。彼は水素原子の質量を基準値、すなわち1として他の原子の相対質量を決定した。図1の数字は彼が定めた各原子の相対質量である。彼は、相対質量を算出する過程でいくつかの仮説を立てた。以下は、その仮説の一部を示したものである。

① 2種の元素から1種の化合物ができるとき、それらの原子は単純に1つずつ結合する。

例：○と○からなる物質は○○となる。これは、水を表す記号である。

② 2種の元素から2種の化合物ができるとき、①のようにそれぞれの原子が1つずつ結合した化合物の他に、一方の原子1つともう一方の原子2つ、合計3つの原子からなる化合物が生成する。

現在、この仮説は否定されている。しかし、原子量をはじめて定義するためには必要な仮説であったと言える。原子量が定義されはじめて、原子の存在と実験における質量の関係を結びつけることができたからだ。

図1、2の、彼がつくった原子を表す記号を参考にして、あとの間に答えなさい。

問5 当時の実験結果では水を構成する水素と酸素の質量比は12.6:87.4と求められていた。この質量比から酸素の相対質量(図1の空欄の値)を求めなさい。ただし、ここでは水はドルトンの仮説通りで表わされる化合物であると考え、計算にあたっては小数第1位を四捨五入して整数値で求めなさい。

問6 図2の22はドルトンが考えていたアンモニアを表したものである。ドルトンは、當時得られていた測定結果(アンモニアを構成する窒素と水素の質量比)をもとにし、窒素の原子量は5であると算出した。もし、アンモニアが1つの窒素原子と3つの水素原子からなることをドルトンが知っていたら、算出される窒素の原子量はいくつになっただろうか。整数値で求めなさい。

問7 ドルトンは当時知られていた炭素と水素からなる2種の化合物A、Bを用いて倍数比例の法則を証明したと言われている。当時の化合物A、Bに関する質量測定結果は以下の通りである。

化合物A (水素):(炭素)=27:73

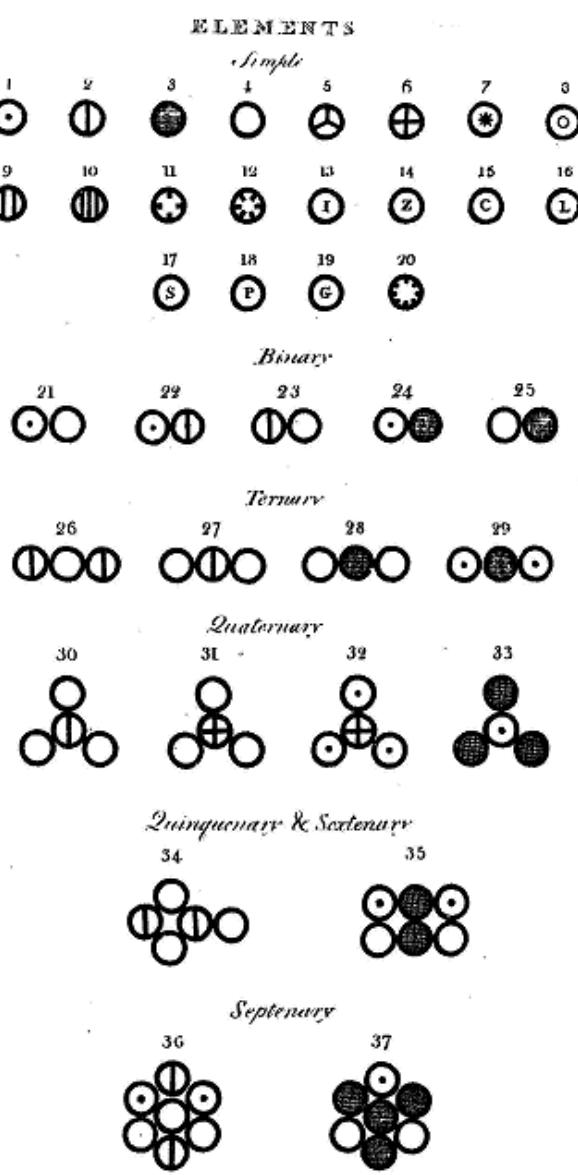
化合物B (水素):(炭素)=15:85

- (1) ドルトンが表した化合物A、Bの記号をそれぞれ選び、図2の21~37の番号で答えなさい。  
 (2) 当時の測定結果は、おおよそ正しいものであった。化合物A、Bは何かを現在の原子量を用いて計算し、それぞれa~dの記号で答えなさい。

a) メタン CH<sub>4</sub>      b) エタン C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>      c) エチレン C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>      d) アセチレン C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

ELEMENTS	
Hydrogen 1	Silicon 14
Azote 5	Barytes 68
Carbon 6	Iron 50
Oxygen 8	Zinc 56
Phosphorus 9	Copper 56
Sulphur 13	Lead 90
Magnesia 20	Silver 100
Lime 24	Gold 190
Soda 28	Platina 190
Potash 42	Mercury 167

図1

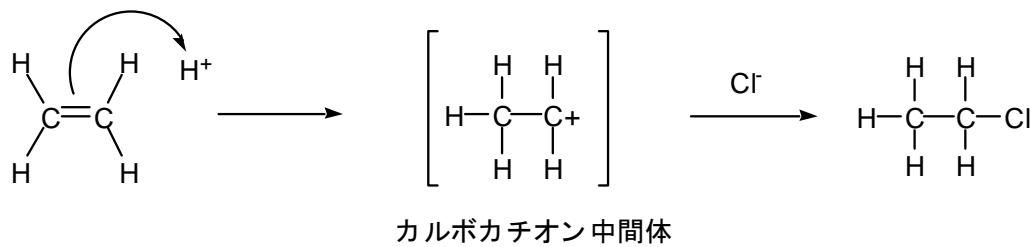


出典「A New System of Chemical Philosophy」  
by John Dalton

図2

### III.

19世紀末にアレーニウスは、水に溶けて水素イオンが生じる物質を酸、水酸化物イオンが生じる物質を塩基と初めて定義した。一方、ブレンステッドは酸・塩基を水素イオンの授受というより広い視点からとらえ、酸とは水素イオンを与える物質であり、塩基とは水素イオンを受け取る物質であるとした(1923)。この定義に従う酸・塩基をブレンステッド酸・ブレンステッド塩基と呼ぶ。この概念を適用すると、有機化合物の反応も酸・塩基の反応と見なせる場合がある。エチレンと塩化水素の反応を例に詳しく見てみよう。

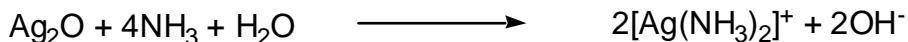


カルボカチオニン中間体

エチレンの二重結合は (あ) 個の電子から形成されているので、単結合にくらべて電子が豊富であり、電子が不足している物質と反応しやすい。塩化水素との反応は、二重結合の電子の一部(π電子と呼ばれる)が水素イオンを攻撃し、カルボカチオニンと呼ばれる陽イオン中間体を経由して進行する。すなわち、この場合はエチレンが塩基ということになる。

さらに研究が進むにつれ、例えば硫酸や塩酸が促進する触媒反応において、明らかにブレンステッド酸ではないBF<sub>3</sub>やAlCl<sub>3</sub>のような化合物も、全く同じ効果を示す場合があることがわかり、これらも酸として取り扱う必要性が生じてきた。そこで、ルイスは酸・塩基の概念をさらに一般化し、酸は電子対を受け入れることのできる物質であり、塩基は電子対を供与できる物質であると定義した。

ルイスの定義により、特に酸の概念は大きく拡張された。当然、水素イオンは多くの酸の一つにすぎないし、この定義では金属元素の陽イオンも酸になる。例えば、酸化銀の沈殿に過剰のアンモニア水を加えたときに起こる反応も酸・塩基反応である。



アンモニアの窒素は1組の非共有電子対を持ち、これを銀イオンが受け入れて (A) 結合が形成され、ジアンミン銀(I)イオンが生じて溶ける。

ルイスの酸の概念はブレンステッドのそれを包含しているが、特にブレンステッドの定義の範囲を超えたものをルイス酸と呼ぶことが多い。前述したBF<sub>3</sub>やAlCl<sub>3</sub>は典型的なルイス酸である。陽イオンを生じることがなく電気的にみて中性なこれらの化合物が、酸であることに違和感を覚えるかもしれない。そこでBF<sub>3</sub>を例にルイス酸について考えてみよう。ホウ素原子の最外電子殻には (い) 個の電子があり、これをフッ素原子と共有することにより分子が形成される。ホウ素原子の最外電子殻は、最大で (う) 個の電子を収容することができるため、更に (え) 組の電子

対を受け入れられる。その結果、ホウ素原子の電子配置は、希ガスの(B)と同じになる。すなわち、BF<sub>3</sub>は(え)組の電子対を受け入れることで、より安定な状態になると考えられる。

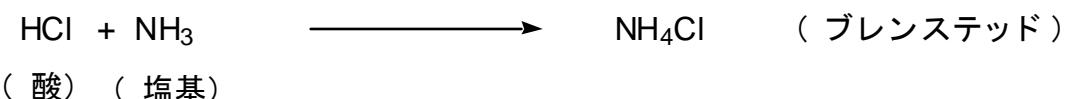
実はルイスの酸・塩基の概念はブレンステッドのそれと同じ1923年に提唱されたが、その意味するところの重要性が認識されたのは1930年代に入ってからであった。ここでは、酸・塩基に関するいくつかの問題を考えてみよう。

問8 文中の(A)と(B)には適當な語句（ただし(B)は元素名）を、(あ)～(え)には適當な数値を入れなさい。

問9 以下の1～5の現象は全て酸・塩基の概念で取り扱うことができる。例にならって解答欄の反応式を完成しなさい。出発物質（左辺）はどれが酸または塩基として働くかを考え、(酸)または(塩基)という文字の上に記すこと。また、ブレンステッドの定義だけで説明できるものを(ブレンステッド)、ルイスの定義によりはじめて説明できるものを(ルイス)と記入しなさい。

例

気相中でアンモニアと塩化水素を反応させる。



- (1) 鉛(II)イオンを含む水溶液にクロム酸カリウムを溶かすと、黄色の沈殿が生じる。
- (2) 氷酢酸中に濃硫酸を添加する。
- (3) 水にはほとんど溶解しないヨウ素が、ヨウ化カリウムの水溶液には良く溶ける。
- (4) 二酸化炭素を水に吹き込む。
- (5) 炭化カルシウムに水を加える。

## 2

次の文章を読み、以下の間に答えなさい。

分子式が $\text{CH}_4\text{O}$ で表される有機化合物はメタノールのみである（図1）。これは共有結合に使われる価電子の数（すなわち価標の数）が、炭素原子、酸素原子、水素原子では、それぞれA、B、Cであり、過不足無く共有結合をつくることのできる構造が1種類しか無いためである。一方、分子式が $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ で表される有機化合物には、エタノールとジメチルエーテルの2種類が存在する（図1）。このように分子式が同じでも構造が異なる分子を異性体と呼び、エタノールとジメチルエーテルのように原子のつながり方が異なる場合は特に構造異性体と呼ぶ。構造異性体は異なる性質を示す。

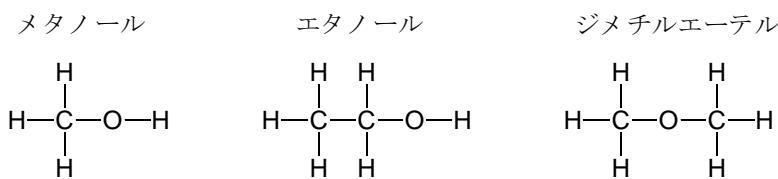


図1 メタノール、エタノール、ジメチルエーテルの構造

問1 A~Cにあてはまる数値を答えなさい。

問2 分子式が $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ で表される有機化合物には、何種類の構造異性体が存在するか答えなさい。

異性体のうち、原子のつながり方は等しいが、立体構造が異なるものを立体異性体と呼ぶ。例えば図2に示す2種類の化合物は原子のつながり方が等しく、両者とも2-ブテンという名称の化合物である。これらの化合物では二重結合とそれに結合する4個の原子は同一平面にある。一般に二重結合では、通常の条件下で、結合を軸にした回転が起こらない。したがって、図2に示すようにメチル基(- $\text{CH}_3$ )の配置によって異なる化合物として存在する。メチル基が同じ側にあるものをシス(cis)体、反対側にあるものをトランス(trans)体と呼び、両者は立体異性体の関係にある。立体構造の違いも化合物の性質に影響を及ぼす。

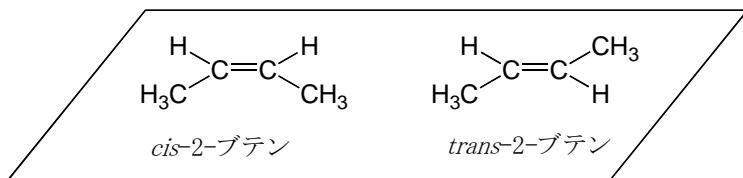


図2 2-ブテンの2種類の立体異性体

問3 2-ブテンのシス体およびトランス体に関する次の記述中の【A】および【B】にあてはまるごとに組合せとして正しいものを、下のア～エの中からひとつ選びなさい。

「シス体とトランス体の沸点は【A】。また同質量のシス体とトランス体を、それぞれ完全燃焼させるのに必要な酸素の質量は【B】。」

- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| ア) 【A】同じである 【B】同じである | イ) 【A】同じである 【B】異なる |
| ウ) 【A】異なる 【B】同じである   | エ) 【A】異なる 【B】異なる   |

立体異性体には、エナンチオマー（光学異性体あるいは鏡像異性体ともいう）とジアステレオマーと呼ばれる分類がある。エナンチオマーは、重ね合わせることができない、実像とその鏡像の関係にある異性体のことをいう。例えば、2-ブロモブタンはブタンの端から2番目の炭素原子に臭素原子が結合した化合物であるが、この臭素原子が結合した炭素原子には、他に水素原子、メチル基(-CH<sub>3</sub>)およびエチル基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)が結合している（これらを置換基と呼ぶ）。単結合のみからなる炭素原子は、図3に示すように炭素原子を中心に、ちょうど正四面体の頂点に向かうように結合が伸びている。このとき、お互いに鏡像の関係にある、図3でRおよびSとして示した構造は重ね合わせることができない。このような関係にある一対の立体異性体をエナンチオマーと呼ぶ。エナンチオマーでない立体異性体はジアステレオマーとして分類される。なお、上記のシス-トランス異性体は、お互いに鏡像体ではないのでジアステレオマーの分類に入る。

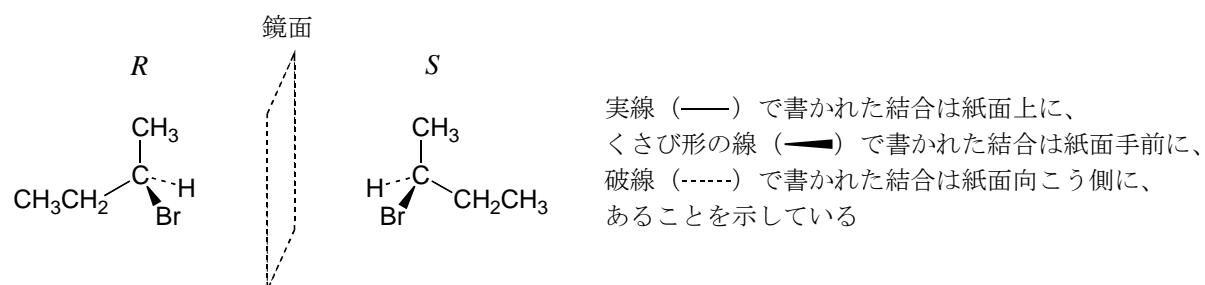


図3 2-ブロモブタンの2種類の立体異性体

問4 右の図4に示す乳酸の対となるエナンチオマーの構造を、解答欄にある(1)～(3)に、H、CH<sub>3</sub>、OHを書き入れて完成させなさい。

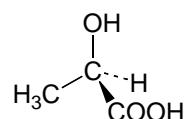


図4 乳酸の一方のエナンチオマー

エナンチオマーが存在する構造をキラルといい、4つの異なる置換基が結合した炭素原子のことを不斉炭素原子と呼ぶ。図3のように、不斉炭素原子1つに対し2個（一対）のエナンチオマーが存在するので、同じ分子の中に不斉炭素原子が複数あると、立体異性体の数は増える。例えば、分子内に2つの不斉炭素原子がある場合、 $2^2 = 4$ 個の立体異性体が、組合せ上存在することになる。実際、図5に示す2-ブロモ-3-クロロブタンでは、臭素原子と塩素原子がそれぞれ結合した2つの炭素原子が不斉炭素原子であり、4つの立体異性体A、B、C、Dが存在する。

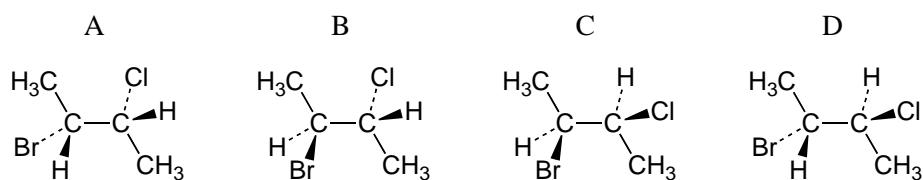


図5 2-ブロモ-3-クロロブタンの4種類の立体異性体

問5 図5の4つの立体異性体A、B、C、Dは、二対のエナンチオマーに分けられる。それぞれ、どれとどれがエナンチオマーの対になっているか答えなさい。

**問6** 2-ブロモ-3-クロロブタンの塩素原子の代わりに臭素原子が結合した2,3-ジブロモブタンでは、やはり不斉炭素原子が2つあるので、2-ブロモ-3-クロロブタン同様、4つの立体異性体が組合せを考えられる。しかし、そのうちの2つは同一化合物となり、実際には3種類しか存在しない。この同一となる立体異性体には不斉炭素原子があるにもかかわらず、エナンチオマーが存在せず（実像と鏡像が一致する）、キラルではない。解答欄にある(1)～(4)にHおよびBrを書き入れて、この立体異性体の構造を完成させなさい。

これらの立体異性体は、化学反応によってそれぞれ選択的につくることが可能である。臭素は二重結合に対して付加反応を起こす。例えば、図6に示すように、エチレンと臭素の付加反応では1,2-ジブロモエタンが生成する。

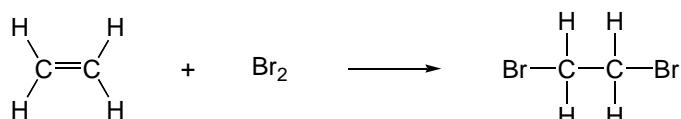


図6 エチレンと臭素の付加反応による1,2-ジブロモエタンの生成

今、ある条件でtrans-2-ブテンと臭素の付加反応を行い2,3-ジブロモブタンを合成したところ、1種類の立体異性体Iのみが得られた。これは、このとき形成される臭素原子と炭素原子間の2つの結合が、二重結合とそれに結合した炭素原子と水素原子でつくる平面（図7参照）に対して、  
1 できたためである。



図7 trans-2-ブテンの二重結合とそれに結合した炭素原子と水素原子でつくる平面

**問7** 1にあてはまるごとに適当なものを次のアーウの中からひとつ選びなさい。

- ア) 一方は面の上から、またもう一方は面の下から
- イ) 両方とも面の上または下の同じ側から
- ウ) 両方とも面の上下のどちらからも、ばらばらに

**問8** 一方、同じ条件でcis-2-ブテンと臭素の付加反応を行うと、2種類の立体異性体II、IIIが生成した。立体異性体I、II、IIIに関する記述として正しいものを次のアーカの中から選びなさい。なお、正しいものは複数あり、また誤りを選択した場合は減点する（マイナスになる場合は除く）。

- |                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| ア) Iはキラルである           | イ) IIはキラルである         |
| ウ) IとIIはジアステレオマーである   | エ) IとIIIはエナンチオマーである  |
| オ) IIとIIIはジアステレオマーである | カ) IIとIIIはエナンチオマーである |

**問9** 問8において、cis-2-ブテンの二重結合をつくる2つの炭素原子の区別がつかないとすると、立体異性体IIとIIIの生成比はどうなるか、最も簡単な整数比で答えなさい。

最後に、少し特殊な異性体について考えよう。図8の右上に示すのは、ノット (knot、結び目)と呼ばれる構造である。この構造は、1本のひもで結び目をつくり、両端をつなげてできると考えると理解しやすい。一方、同じひもを、結び目をつくらずに両端をつなげると、結び目のない環状構造（ここではノットに対し単純に環と呼ぶ）となる。

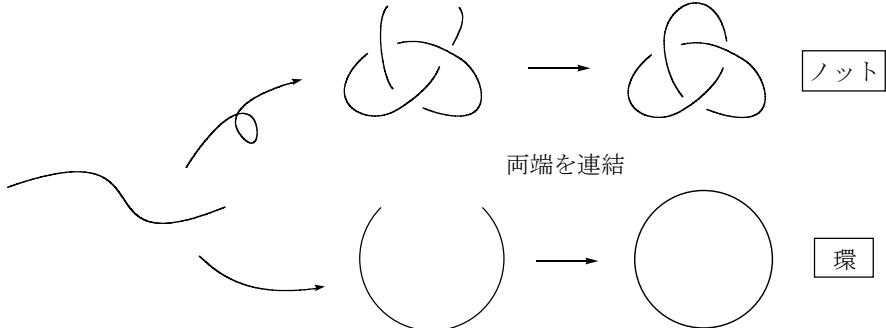


図8 ひも状分子の両端を連結したときに生成するノット分子と環状分子

今、このひもを同じ長さの炭化水素鎖だとすると、ノットも環も分子式はともに $C_nH_{2n}$ で表され、また原子のつながり方は同じであるので、両者は立体異性体の関係にあると言える。しかし、これまで述べてきた立体異性体にあった二重結合や不斉炭素原子などの化学結合の性質に基づく立体構造の違いは、このノットと環の間にはない。このノットと環の関係を理解するには、トポロジー幾何学的な視点で考える必要がある。

トポロジー幾何学は簡単に言うと、長さや角度、面積といった量を無視して「かたち」を一般的の視点から考察する数学の一分野である。例えばトポロジー幾何学的な視点では、○(円)も△(三角)も□(四角)も角度や長さを連続的に変化させていくことで全て等価となる。また、 $x$ と $X$ は等価であるが、 $X$ と $Y$ は非等価になる。そこで、シストラrans異性体や、不斉炭素原子による立体異性体などは、トポロジー幾何学的視点からは等価な構造となる。もちろん現実には、長さや角度、面積といった量に支配されるユークリッド幾何学的な構造パラメーター(すなわち結合角など)の違いに基づくため、これらの立体異性体は明確に異なる化合物として区別される。

一方、ノットと環は、長さや角度を連続的に変化させても三次元空間では相互変換できないため、トポロジー的に非等価となる。そこで、このような性質に基づく立体異性体を特にトポロジカル異性体と呼ぶ。ノットは、実際にDNAやタンパク質の骨格の一部にも見られる構造であり、ノット分子を化学的に合成することはひとつのチャレンジングな研究テーマにもなっている。

問10 図8に示すノットはキラルか、キラルではないか、答えなさい。

問11 分子式が $C_7H_{16}$ で表される有機化合物には、構造異性体が9種類ある（一対のエナンチオマーは1種類の構造異性体とする）。これらをトポロジー幾何学的視点から、分岐点および末端の間の長さを無視して考えると何種類に分類できるか答えなさい。次ページ図9にそのうち3種類の構造異性体とその分類を示すので参考にしなさい。

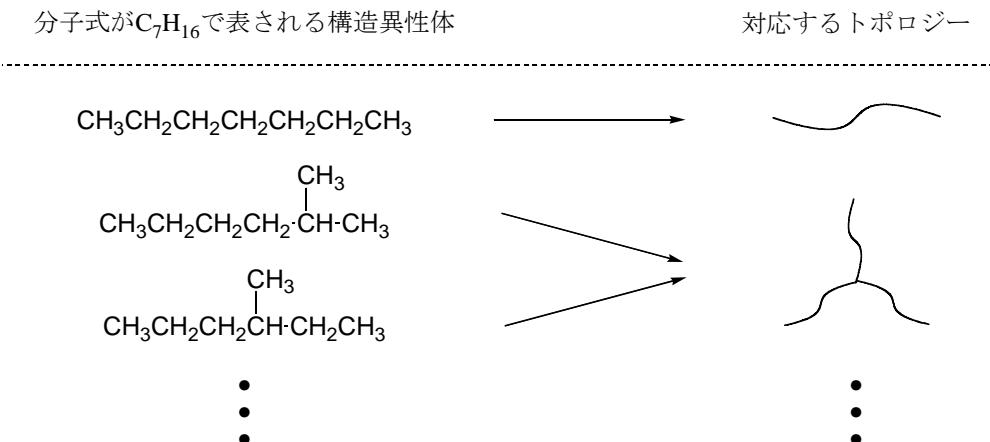


図9 分子式がC<sub>7</sub>H<sub>16</sub>で表される構造異性体（9種類のうちの3種類）と対応するトポロジー

ノット分子を合成するために行われている方法のひとつは、2分子のひも状分子を絡み合わせた後に、その両端を連結する方法である。実際に用いられている分子は図10の左に示すようなもので、銅（I）イオンと混ぜると矢印の右にあるように2分子が絡んだ構造になる。

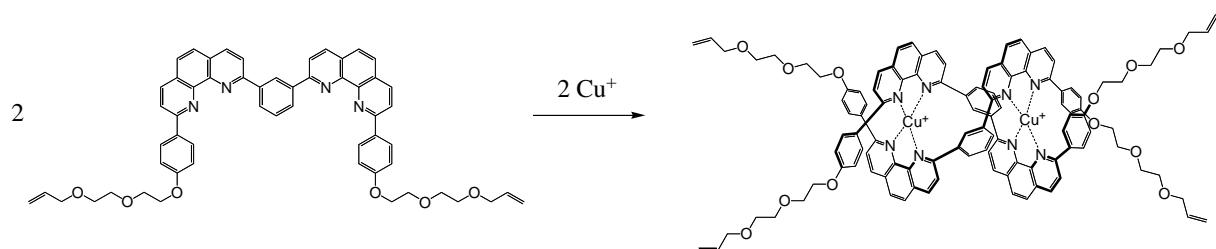


図10 ノット分子を合成するために用いられている化合物

問12 ここでは、簡単のために図10の左に示した分子をひもとして考えよう。ひもが重なる部分を交点と呼ぶと、図10の右の化合物は図11に示すように、2本のひもがねじれて交点が3箇所ある構造として考えることができる。このとき、どの端を連結するかにより3種類の生成物が得られる。次のi)～iii)の連結方法で得られる生成物をそれぞれ図8のように曲線で図示して答えなさい。ただし、交点の数が最も少ない構造で解答し、交点ではどちらが手前にあるかわかるように描くこと。なお、連結する際に、異なる絡み合いは起こらないとする。

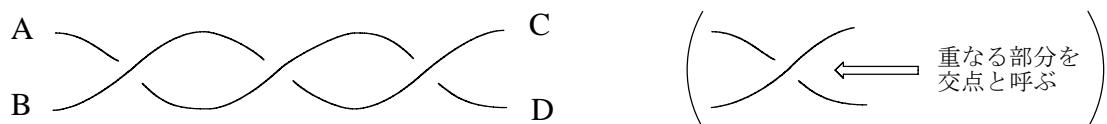


図11

- i) AとB、および、CとDをそれぞれ連結
- ii) AとC、および、BとDをそれぞれ連結
- iii) AとD、および、BとCをそれぞれ連結



**3**

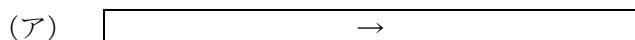
化合物の熱分解と気体の吸収に関する、以下の間に答えなさい。なお、本問では原子量として以下の値を利用しなさい。

$$S=32.0, Cu=63.5, Ag=108$$

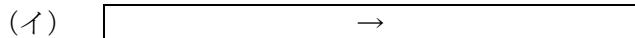
[A]

物質の温度を時間とともに一定の速度で変化させながら、その物質の物理的性質に関する情報を得ることを熱分析といふ。その代表的な手法として、一定の割合で温度を上昇させ、温度ごとの試料の質量変化を測定する、熱重量分析がある。試料の質量変化のほか、発生する（あるいは試料に吸収される）気体の組成や、試料の観察などによって、多くの情報が得られる。図1は、硫酸銀 $Ag_2SO_4$ および硫化銀 $Ag_2S$ の熱重量分析の結果を示したものである。

まず、硫酸銀 $Ag_2SO_4$ では、温度が850°C前後で質量の減少がみられ、900°C前後でほぼ一定となり、反応が終了したと考えられる（これを過程①とする）。反応終了後の試料は銀白色で電気を通したことから、過程①の化学反応式は、



のように表される。また、このとき発生した気体を過酸化水素水に吸収させると、



の反応が進行して、強い酸性を示したことから、(ア)の化学反応式が適切と推測される。

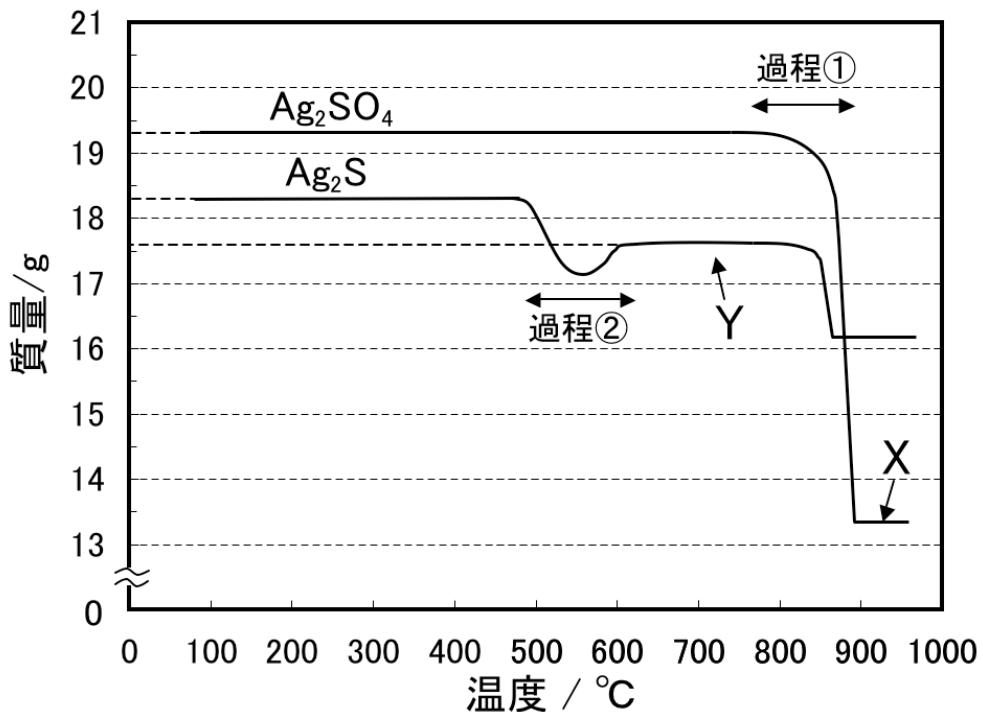


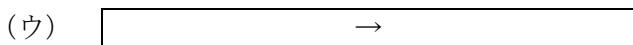
図1 硫酸銀 $Ag_2SO_4$ および硫化銀 $Ag_2S$ の熱重量分析

問1 化学反応式(ア)、(イ)を示しなさい。

問2 過程①を経て、反応終了後の試料Xの質量[g]を式とともに有効数字3桁で求めなさい。

次に、硫化銀 $\text{Ag}_2\text{S}$ について考えてみよう。硫化銀は、昇温すると  $500\sim 550^\circ\text{C}$ で質量が減少し、 $550^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ で質量が増加している（過程②）。これらは両者とも、反応容器中に存在する空気中の酸素が関係しており、同時に二つの化学反応が進行していることを示している。

過程②を経たあとの試料を取り出して観察すると、その一部は銀白色で電気を通したことから、硫化銀が関与する一つ目の化学反応式は、



のように表される。

また、 $850\sim 900^\circ\text{C}$ で大きな質量の減少が見られることからこの（過程②を経たあとの）試料には硫酸銀が存在することもわかる。したがって、硫化銀が関与するもう一つの化学反応式は



のように表される。

**問3** 化学反応式（ウ）、（エ）を示しなさい。

**問4** 過程②を経て、温度  $700^\circ\text{C}$ の状態の試料 Y は、化学反応式（ウ）、（エ）より、二つの化合物の混合物となっている。それぞれの化合物の化学式および物質量[mol]を有効数字3桁で求めなさい。

[B]

近年、気体を吸蔵する（結晶のすきまにとりこむ）化合物群として、ジカルボン酸の金属塩が注目されている。

たとえば、テレフタル酸銅(II)は、図2(左)のような平面的な構造が積み重なって図2(右)のような結晶を構成しており、層と層の間に空間に気体を吸蔵することができる。なお、図の実線部分は、立体構造をわかりやすくするために、化学結合を簡略化して描いている。

その合成法としては、ギ酸銅(II)  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$  とテレフタル酸（右図）の混合エタノール溶液を長時間放置することで、溶媒に溶けにくいテレフタル酸銅(II)の結晶が得られ、ギ酸  $\text{HCOOH}$  が溶液中に残る。

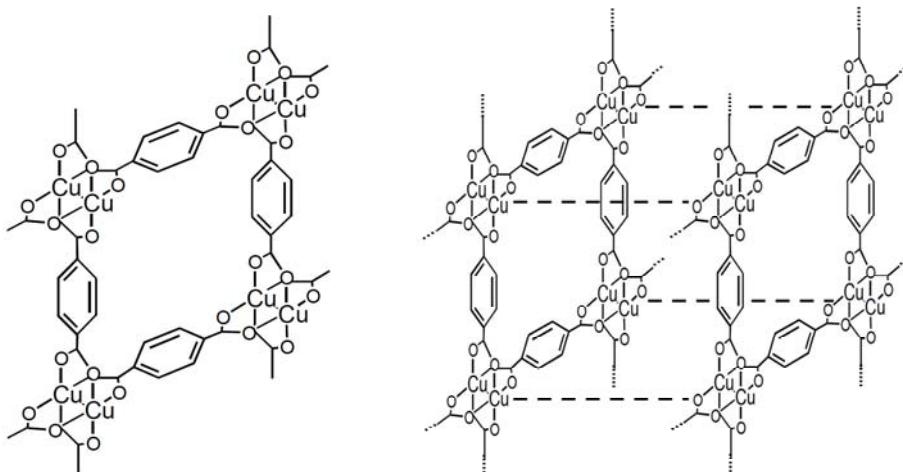


図2 テレフタル酸銅(II)の結晶構造

問5 テレフタル酸銅(II)の式量を小数点以下1桁までの値で求めなさい。

問6 テレフタル酸銅(II)の結晶を、図3のように模式化する。実験の結果、結晶 100 mg に 22.0 mg の窒素分子を吸収することがわかった。単位格子あたり何個の窒素分子を吸収することができるか求めたい。以下の文中の [ア]、[イ] には整数あるいは分数を、[ウ]、[エ] には有効数字3桁で値を入れ、文章を完成させなさい。

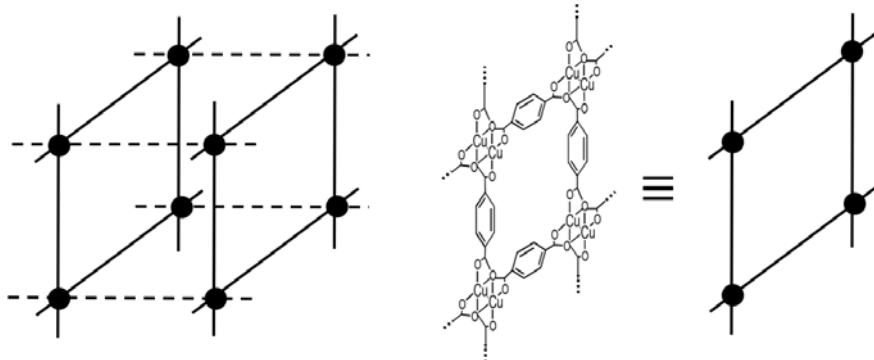


図3 テレフタル酸銅(II)の結晶格子のモデル図、略し方

[考え方]

単位格子中に [ア] 個のテレフタル酸銅(II)が存在するとみなせるので、1 mol のテレフタル酸銅(II)には [イ] mol の単位格子が存在する。

また、実験結果より 1 mol のテレフタル酸銅(II)に吸収される窒素分子は [ウ] mol に相当する。したがって、単位格子あたり [エ] 個の窒素分子を吸収する。

酢酸銅(II)一水和物( $\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )の結晶は図4のような構造をとっており、水分子は銅(II)イオンに配位するような位置に存在している。先ほどのテレフタル酸銅(II)は図2のような構造が積み重なっているが、銅(II)イオンに配位できる試薬を加えることで、すきまの大きさや気体の吸収性能が異なり、かつ熱的に安定な、三次元的な錯体を合成することができる。

これを模式的に表したのが図5である。図中の Z は銅(II)イオンに配位した化合物（これを配位子という）である。

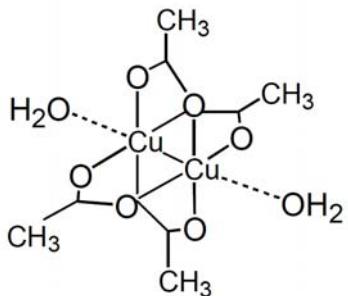


図4 酢酸銅(II)一水和物

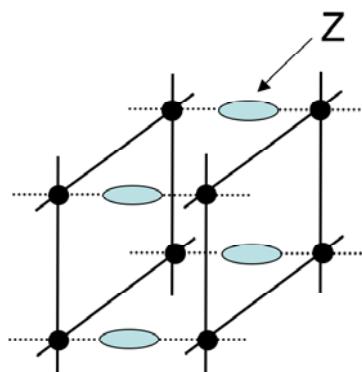
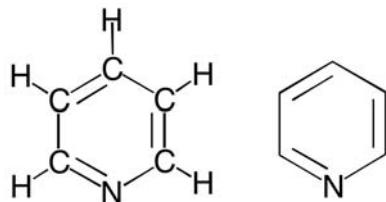


図5 テレフタル酸銅(II)の三次元的錯体の模式図

問7 配位子Zとしては、以下のような芳香族化合物(ア)、(イ)を用いることができる。その構造中に六員環を含み、銅(II)イオンに配位する窒素原子が直線上に位置しているものとして、それぞれの構造式を例のように示しなさい。



(例) 下にピリジンの構造式を示す。すべての原子を略さず示したもの(左)、水素、炭素原子を略したもの(右)どちらで解答してもよい。



[C]

問7の錯体のような化合物群を金属一有機系構造体といい、気体の貯蔵、混合ガスの分離、新しい型の触媒など多様な機能を持ち、環境問題やエネルギー問題の解決に果たす役割が期待されている。ある研究グループは、問7(イ)の錯体を例に、圧力と吸収される気体の物質量の関係を研究した。図6は、この錯体1.0 gあたりの、対象となる気体の圧力(分圧)と吸収される気体の体積(標準状態換算)の関係を表したものである。

気体の吸収については、この問題では次のことが成り立つものとする。

- ① 錯体への吸収は速やかに進行し、吸収される気体の体積は、錯体が気体に接した瞬間の分圧によってのみ決まる。
- ② 気体の種類によっては、ある分圧に達するまで吸収されないものもある。
- ③ 複数の気体が容器中に存在するときは、分圧が高いほうの気体のみが優先的に吸収し、他の気体は吸収されない。ただし、分圧が高い方の気体が②の条件を満たさない場合は、分圧が低い方の気体が吸収される。

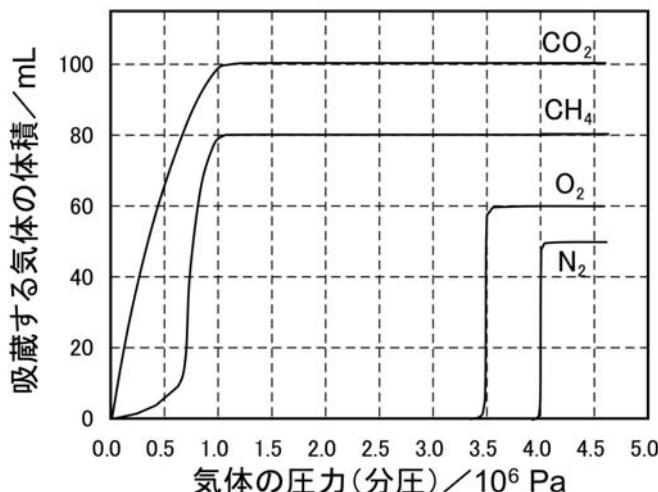


図6 圧力(分圧)と吸収される気体の体積(標準状態換算)の関係

問8 以下の文章を完成させなさい。なお、ア～エには整数を、オには気体の名称を答えなさい。

たとえば、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}$  に保った気体の存在下で錯体 1.0 g を放置することを考える。気体の体積を標準状態換算で表すと、メタンでは ア mL、二酸化炭素では イ mL、酸素では ウ mL 吸収される。また、 $0^{\circ}\text{C}$ で、全圧  $6.0 \times 10^6 \text{ Pa}$  のメタン-酸素混合気体（混合比はメタン：酸素=1:4）中に錯体 1.0 g を放置すると、標準状態換算で エ mL の オ が吸収される。

問9 圧力を変えることのできる容器中にメタンと空気（組成比は窒素：酸素=4:1）を入れ、完全燃焼させた。燃焼後の気体にはメタン、酸素は含まれておらず、水は全て液体として存在していた。その後、 $0^{\circ}\text{C}$ 、全圧  $P [\text{Pa}]$  に保ち、錯体 1.0 g を容器中に入れ、気体を吸収させた。全圧  $P [\text{Pa}]$  と吸収された気体の体積（標準状態換算）[mL] との関係を表すグラフの概形を表すと、図7のようになった。図中の数値について、ア、イの体積 [mL]、ウの全圧 [ $\times 10^6 \text{ Pa}$ ] を有効数字2桁で答えなさい。なお、気体は錯体に比べて十分過剰に存在し、吸収による容器内の圧力（や気体の組成）の変化、液体の水の体積および水蒸気圧は無視できるものとする。

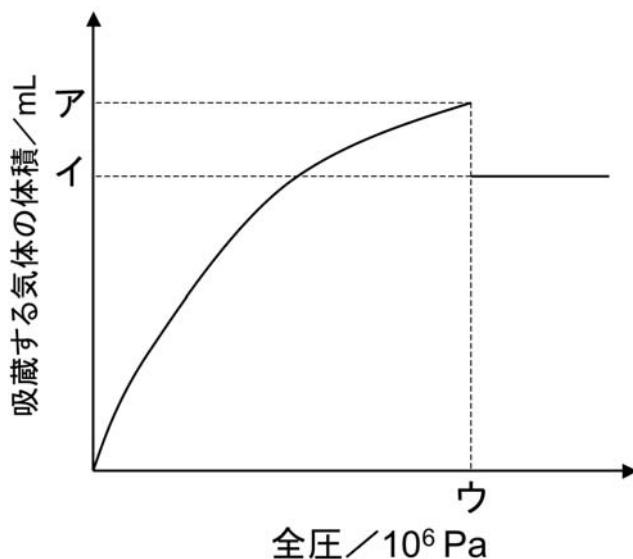


図7 混合気体の全圧  $P$  と吸収される気体の体積（標準状態換算）の関係

問9の考察およびグラフから、ある圧力を境に吸収される気体の種類が変わっているのが確認できる。



## 4

次の文章を読み、以下の間に答えなさい。

血糖値、すなわち血液中のグルコース（ブドウ糖）の濃度は、糖尿病の診断に利用されている。ここでは、グルコースオキシダーゼという酵素を用いて血液中のグルコース濃度を測定する方法を考えてみよう。

グルコースオキシダーゼは、酵素なのでそれ自身は変化することなく、水溶液中で次式の反応を促進する。



通常、空気と接した水溶液には、 $\text{O}_2$ が溶解している。この $\text{O}_2$ によるグルコースの酸化反応（式1）をグルコースオキシダーゼが促進する、ということである。式1の反応により生成した $\text{H}_2\text{O}_2$ （過酸化水素）の濃度を、図1のような装置を用いて実験Aにより測定することにした。

[実験 A] pHを一定値にした一定量の電解液（緩衝液）を、半透膜で分けられた反応容器の左右両側に注ぎ、左側にのみグルコースオキシダーゼを溶解させ、さらに、少量の血液試料（体積 $V [\text{mL}]$ ）を混合した。電極aと電極b（いずれも白金電極）の間に適当な電圧をかけ、電極aと電極bで以下のような反応を進行させた。

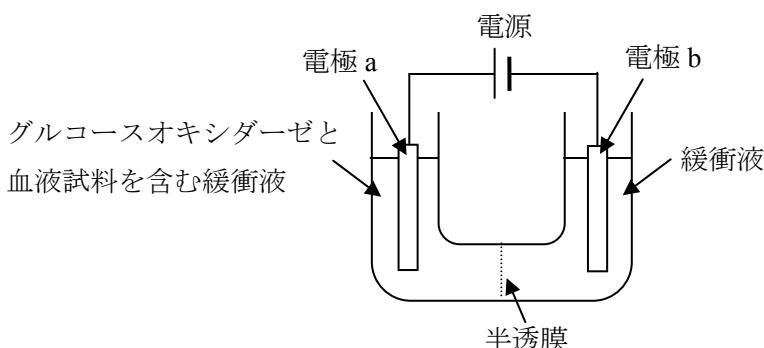


図1 実験Aに用いた実験装置

式2、3の反応に伴い流れた電気量 $Q [\text{C}]$ から $\text{H}_2\text{O}_2$ の物質量を求め、さらに血液試料にもともと含まれていたグルコース濃度を求めたい。なお、下記の各事項が成り立つと仮定する。

- ・血液試料の添加や各反応による、緩衝液の体積変化やpH変化は無視できる。
- ・式1の反応はじゅうぶん速く、混合と同時に完了する。
- ・グルコース、グルコノラクトン、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、グルコースオキシダーゼは、式で示した以外の反応を起こさず、また半透膜を透過しない。
- ・電極bでは式3の反応のみが起こる。

問1 実験Aにおいて、電極aで起こる反応は式2のみとする。以下の各間に文字式で答えなさい。なお、ファラデー定数（電子1molがもつ電気量の絶対値）は $F [\text{C mol}^{-1}]$ とする。

- (1) 式 1 の反応により生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の物質量 [mol] を求めなさい。
- (2) 血液試料中にもともと含まれていたグルコースの物質量 [mol] を求めなさい。
- (3) 血液試料中にもともと含まれていたグルコースの濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ] を求めなさい。

ところで、電気量  $Q$  を測定するということは、溶液中に生じた全ての  $\text{H}_2\text{O}_2$  を式 2 により反応させるということであり、これにはかなり時間がかかる。式 2 の反応は、 $\text{H}_2\text{O}_2$  分子が電極に衝突しないと起こらないから、衝突しやすくすれば、反応は速くなり、測定の時間を短縮できる。

**問 2** 電気量  $Q$  の測定を早く完了させるには、どのような工夫をすればよいか。適切なものすべてを下記アーウから選びなさい。

- ア) 電極を大きくする。
- イ) 新しい緩衝液を加える。
- ウ) 緩衝液を攪拌（かくはん）する。

実際には、血液中にはさまざまな物質が溶解しており、それらが電極a上で酸化される可能性がある。酸化されるのは、たとえばアスコルビン酸（ビタミンC）などである。この場合、実験Aにより測定される電気量  $Q$  には、アスコルビン酸などの酸化反応による電気量  $Q_x$  [C] も含まれることになる。この電気量  $Q_x$  の値を知ることができれば、式 1 により生成した  $\text{H}_2\text{O}_2$  の酸化反応にもとづく電気量は、 $Q - Q_x$ だと考えることができる。

**問 3** 電気量  $Q_x$  を測定するにはどのような実験（実験B）を行えばよいか答えなさい。解答用紙には、図 1（実験Aに用いた実験装置）と同じ図が記載されている。このうち、実験Bに不要な部分を示す文字を取消線によって消去しなさい（例：~~あいうえお~~）。

実験 A の時間をさらに短縮するため、電気量  $Q$  のかわりに、式 2 の反応が始まった直後の電流  $I$  [A] を測定することがある。

**問 4** 式 2 の反応の速度  $v_2$  [ $\text{mol s}^{-1}$ ] が、緩衝液中の  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 ( $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ) [ $\text{mol L}^{-1}$ ] に比例する場合（つまり  $v_2 = k_2[\text{H}_2\text{O}_2]$ 、 $k_2$  は定数）、電流  $I$  と濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  との関係はどのようになるか。下記アーエから選びなさい。また、その関係を式で表しなさい（この式にもとづいて電流  $I$  から濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  を求め、さらにグルコース濃度を求める）。ただし、グルコース濃度は  $\text{O}_2$  濃度より低いとし、また、電極aでは式 2 の反応のみが起こる（アスコルビン酸などの反応は無視できる）ものとする。

- ア) 電流  $I$  は濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  に比例する。
- イ) 電流  $I$  は濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  の 2 乗に比例する。
- ウ) 電流  $I$  は濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  に反比例する。
- エ) 電流  $I$  は濃度  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  に関わらず一定である。

電流  $I$  を測定する実験において、上で述べたように、血液中のアスコルビン酸などの物質が電極aで反応してしまう場合には、電気量  $Q$  と  $Q_x$  を測定する実験AとBと同じように 2 つの実験を行い、

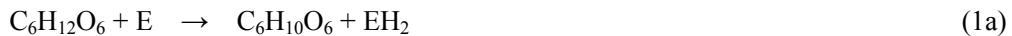
それぞれ電流 $I$ と $I_x$ を測定し、 $I - I_x$ からグルコース濃度を求めればよい。しかし、2つの実験を行うと時間もかかるし血液試料も多く必要になってしまう。そこで、1回の実験ですませるように、以下のような実験Cを行った。

[実験 C] まず実験  を開始し、電流  を測定し、次にすみやかに、 に  を加えて攪拌し、電流  を測定した。

**問5** 以下の各間に答えなさい。なお、 $H_2O_2$ もアスコルビン酸などの物質も、実験Cの間に、ほとんど濃度が低下しないものとする。

- (1)  に入るのは、A、B のいずれか。
- (2)  と  に入るのは、それぞれ下記アーエのいずれか。  
ア)  $I$       イ)  $I_x$       ウ)  $I - I_x$       エ)  $I + I_x$
- (3)  に入るのは下記ア、イのいずれか。  
ア) 容器の左側の溶液      イ) 容器の右側の溶液
- (4)  に入る語を答えなさい。

はじめに「式 1 の反応はじゅうぶん速い」と仮定したが、その速さについて考えてみよう。反応 1 は次のような二段階の反応に分けることができる。



ここで、E と  $EH_2$  は、それぞれグルコースオキシダーゼの酸化体（酸化された状態）と還元体（還元された状態）である。これらの反応は図 2 のように表すことができる。こうした反応が繰り返されることにより、式 1 の反応が進行する。

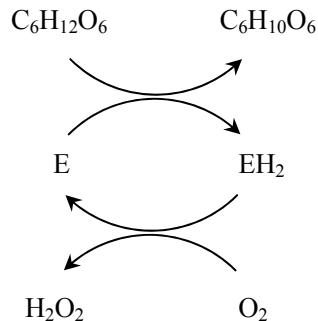


図2 グルコースオキシダーゼの反応

式 1a の反応の速度  $v_a$  [ $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] と式 1b の反応の速度  $v_b$  [ $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ] はそれぞれ、

$$v_a = k_a [C_6H_{12}O_6][E] \quad (4a)$$

$$v_b = k_b [O_2][EH_2] \quad (4b)$$

である。式 4a は、「E と グルコースが出会う確率が、それらの濃度の積に比例する」ということを表している。ここで、 $[E] + [EH_2] = [E]_0$  ( $[E]_0$  は定数) である。

なお、たとえば式 1b の反応の速度とは、下記のことである。

$$v_b = [O_2] \text{の減少速度} = [EH_2] \text{の減少速度} = [H_2O_2] \text{の増大速度} = [E] \text{の増大速度}$$

さて、まずグルコース濃度がとても低い場合について考えよう。このとき、Eはグルコースとなかなか出会わないが、それらが出会って式 1a の反応を起こし、 $EH_2$  が生成すると、 $EH_2$  は比較的速度やかに  $O_2$  と出会い（「E と グルコース が 出会う よりは 速い」という意味である）、式 1b の反応により E に戻る。したがって、図 2 に示す反応の最中は、 $[E] \doteq [6]$ 、 $[EH_2] \doteq [7]$  となる。このとき、 $v_a \doteq v_b \doteq [8]$  となる。つまり、 $H_2O_2$  の生成速度は  $[9]$  の濃度に比例する。

一方、グルコース濃度がとても高い場合には、E と グルコース が 出会う 確率が 高く、速やかに  $EH_2$  が生成するが、それに比べて  $EH_2$  が  $O_2$  と 出会う 確率は 低い。このため、反応し始めて間もなく、 $[E] \doteq [10]$ 、 $[EH_2] \doteq [11]$  となる。したがってこのとき、 $v_a \doteq v_b \doteq [12]$  となり、 $H_2O_2$  の生成速度は  $[13]$  の濃度に比例する。

これらのことに基づいて、グルコースの濃度を求める方法もある。つまり、 $H_2O_2$  の生成速度を測定して、その速度とグルコース濃度との比例関係から、グルコース濃度を求めるのである。この場合、上記のことを考慮すれば、グルコース濃度が  $[14]$  過ぎると、その濃度を正確に測定できない、ということがわかる。

#### 問6 以下の各間に答えなさい。

- (1)  $[6]$ 、 $[7]$ 、 $[10]$ 、 $[11]$  に入るのは、それぞれ下記アーウのいずれか。  
ア)  $[E]_0 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$  イ)  $[E]_0/2 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$  ウ)  $0 \text{ [mol L}^{-1}\text{]}$
- (2)  $[8]$  および  $[12]$  に入る、 $[E]_0$  を含む式をそれぞれ記入しなさい。
- (3)  $[9]$  および  $[13]$  に入る物質名は、それぞれ下記アーエのいずれか。  
ア) グルコース イ) グルコノラクトン ウ) 酸素 エ) 過酸化水素
- (4)  $[14]$  に入るのは、下記ア、イのいずれか。  
ア) 低 イ) 高