



化学グランプリ 2014

一次選考問題

2014 年 7 月 21 日（月・祝）

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。携帯電話の電源は切り、かばんの中にしまってください。
3. 問題冊子は 25 ページ、解答用マークシートは 1 枚です。開始の合図があったら、解答用マークシートに氏名と参加番号を記入し、参加番号をマークして下さい。
4. 問題冊子または解答用マークシート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. マーク欄は Q1 から Q92 までであり、問題 **1** から **4** まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
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、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

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

原子量：

H: 1.0、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、Na: 23.0、Cl: 35.5、Fe: 55.9、Ni: 58.7

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

気体定数 (R) : $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa L K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ($\text{J} = \text{N m}$, $\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$, $\text{N} = \text{kg m s}^{-2}$)

円周率 (π) : 3.14

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$

マークシートの記入のしかた

記入は必ず HB の黒鉛筆または HB のシャープペンシルを使ってください。

訂正する場合は、プラスチック製消しゴムできれいに消してください。

解答用紙を汚したり、折り曲げたりしないで下さい。

問ア **Q1** にあてはまる語句を選びなさい。

① 水

② 氷

③ 水蒸気

氷を選ぶ場合：

Q1	①	●	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

(問題文)・・・の値は **Q2** . **Q3** $\times 10$ **Q4** **Q5** である。

問イ **Q2** ～ **Q5** にあてはまる数字を答えなさい。

9.4×10^7 と答える場合：

Q2	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	●	⑩
Q3	①	②	③	●	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Q4	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	●
Q5	①	②	③	④	⑤	⑥	●	⑧	⑨	⑩

＊常用対数について＊

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

- ・ $\log_{10} a^x = x \log_{10} a$ ・ $\log_{10} 10^x = x$
- ・ $\log_{10} a + \log_{10} b = \log_{10}(ab)$ ・ $\log_{10} a - \log_{10} b = \log_{10}(a/b)$

常用対数値の例を以下に示す。

- ・ $\log_{10} 1 = 0$ ・ $\log_{10} 2 = 0.301$ ・ $\log_{10} 3 = 0.477$ ・ $\log_{10} 7 = 0.845$ ・ $\log_{10} 10 = 1$
- ・ $\log_{10} 5 = \log_{10}(10/2) = 1 - 0.301 = 0.699$ ・ $\log_{10} 0.01 = \log_{10} 10^{-2} = -2$

1

次の文章を読み、以下の問（問ア～問タ）に答えなさい。ただし、イオンの解離や水に関する性質は、イオン濃度が高くなっても希薄溶液と変わらないものとする。

解答欄： **Q1** ～ **Q25**

分子に水素イオン（またはプロトン）が結合する反応は数多いが、その中でもっとも重要な反応は、酸塩基反応であろう。酸や塩基は、歴史的には水溶液の性質として研究が進められ、現在でも水溶液の性質としての印象が強い。例えば塩酸、硫酸、乳酸など、漢字で書かれる酸性物質は、多くの場合、水溶液として研究が進められてきた。ところが、様々な酸性物質、塩基性物質が発見され、その性質も多様であることがわかってくると、その時々知識の総体を反映して酸と塩基の定義が提案されてきた。

いくつかある酸塩基の定義の中でも、ブレンステッド (J. N. Brønsted) とローリー (T. M. Lowry) の定義はもっともよく使われる。a ブレンステッド酸、ブレンステッド塩基は、前者が水素イオン (H^+) を供与する分子やイオン、後者が水素イオンを受容する分子やイオンと定義される。この定義を以下、ブレンステッドの定義とするが、この定義には、

(A) b 酸と塩基の強さを連続的、定量的に表すうえで優れている

(B) 水溶液中の物質だけでなく、気体分子や固体、表面に関しても定義は有効であるという長所がある。

酸と塩基が反応すると、生成物の酸あるいは塩基の強さは、元の酸あるいは塩基の強さの間になるという性質がある。この反応は、たいてい副反応をともしない。換言すれば、選択性 100% で起きる反応である。このことを利用して、c 試料中の酸の量、塩基の量をそれぞれ濃度が既知の塩基や酸を用いて分析することができる。

水はさまざまなブレンステッド酸、ブレンステッド塩基を溶解する以外に、自らも酸塩基反応の担い手である。なぜなら、液体の水では



という平衡が成立しており、ここでは 2 つの水分子の内、一方が他方に水素イオンを供与している。この反応は水の自己プロトリシスと呼ばれるが、水はブレンステッド酸としても、ブレンステッド塩基としても働いている。ただしこの反応の平衡定数は小さく、水の濃度 ($[\text{H}_2\text{O}]$) を一定として扱えば、 25°C では

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2} \quad (2)$$

である。ここで、 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ は、それぞれ H_3O^+ と OH^- のモル濃度を表す。

さて水溶液中の H_3O^+ は、d 水和した状態 で水溶液全体に均一に分布している。これは、水分子の数がアボガドロ数程度の場合だと自明なのだが、近年 e 数ナノメートルの均一な半閉空間を合成できるようになり、分子数がずっと少ない水の塊の性質を調べられる ようになってきた。その結果、ナノ空間内の水溶液は、私たちが知っている水溶液とは相当異なる性質を持つことがわかってきた。ここでも酸、塩基の性質は重要であるが、f 数 μL から数 L の水溶液の化学とは異なった考え方が必要とされる。

気体分子や気相のイオンに関しても、プロトンが移動する反応は数多く知られている。これらはブレンステッド酸と塩基の反応として考えることも可能である。このような反応の理解のためには、イオン構造の解析が欠かせない。もっとも基本的なイオンのひとつである g H_3O^+ の精密構造解析 は古くから行われてきた。分子構造化学では、周期表の両隣の元素の同種の化合物（窒素－酸素－フッ素の 3 元素に対して、アンモニア－水－フッ化水素）を比較することにより、その原子の電子軌道に関してより深い理解が得られることが多いが、アンモニアもフッ化水素も水と同様、プロトン化し、それぞれ h NH_4^+ 、 H_2F^+ となることが知られている。液体アンモニアは、さまざまな分子やイオンを溶解し、自己プロトリシスを起こすなど水と性質が類似する溶媒であるため、このようなイオン構造の知見は、分子構造論を越えて有用になる。

一方、化学の応用分野に視点を移すと、i 固体や界面が関係する反応 が重要であることが理解できるが、そこでもブレンステッド酸、ブレンステッド塩基は、依然として必要不可欠な概念である。この定義は、あらゆる化学製品の開発や評価の基礎をなす考え方であると言っても過言ではない。

問ア 下線部 a に関して、塩化水素の化学式は HCl であり、水溶液中では



という反応を起こして電離する。この反応のブレンステッド酸、ブレンステッド塩基を以下の①～⑤の中から選び、それぞれ **Q1**、**Q2** に答えなさい。

ブレンステッド酸： **Q1**

ブレンステッド塩基： **Q2**

① HCl ② H_2O ③ H_3O^+ ④ Cl^- ⑤ 存在しない

問イ 下線部 a の定義は包括的であり、正反応について定義可能ならば、逆反応についても定義ができる。式(3)の逆反応のブレンステッド酸、ブレンステッド塩基を以下の①～⑤の中から選び、それぞれ **Q3**、**Q4** に答えなさい。

ブレンステッド酸： **Q3**

ブレンステッド塩基： **Q4**

① HCl ② H_2O ③ H_3O^+ ④ Cl^- ⑤ 存在しない

問ウ 下線部 b に関して、酸の強さを表す目的で pH が用いられる。これは水溶液中の水素イオン濃度を $[\text{H}^+]$ として

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \quad (4)$$

と定義される。 $[\text{H}^+]$ にはモル濃度を用いる。ただし水素イオンは水和して H_3O^+ などの状態で存在している。

今、 0°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 2.2 L の塩化水素を溶解させたところ 1.0 L になった水溶液 A と同一の温度圧力で 2.2 mL の塩化水素を溶かしたところ 1.0 L になった水溶液 B がある。水溶液 A と水溶液 B の pH の差の絶対値として適切な値を以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q5**

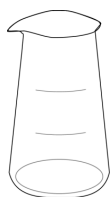
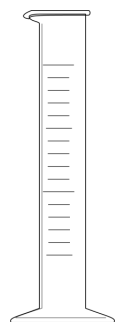
① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9

問エ **問ウ**において水溶液 B に溶けた塩化水素が $0.22 \mu\text{L}$ の場合、水溶液 A と水溶液 B の pH の差の絶対値として適切な値を以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q6**

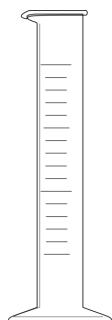
① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9

問オ 下線部 c の典型的な分析法が滴定法である。今、試薬びんに入った濃度未知の食酢と濃度既知の塩基水溶液がそれぞれ用意されている。これらを用いて、酸塩基滴定を行う時に必要な器具、道具はどのようなものか。ビュレット、ろうと、器具を固定するスタンドとクランプ以外に使う器具の組合せとしてもっとも適切なものを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q7**

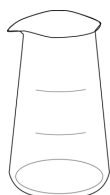
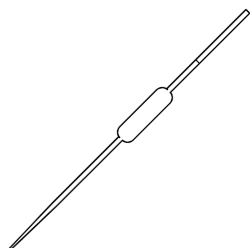
①



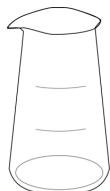
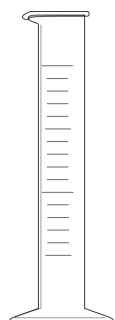
②



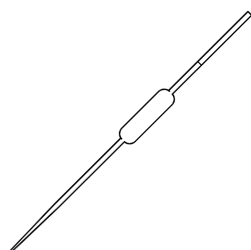
③



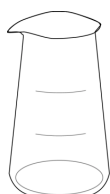
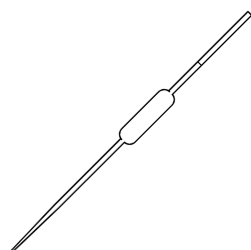
④



⑤



⑥



問力 滴定に用いるビュレットの洗浄について、もっとも適切な記述を以下の①～④の中から選びなさい。 **Q8**

- ① 水滴が付着したまま放置すると器具表面が徐々に侵されるため、150℃に保ったオーブンなどですばやく乾燥する。室温に戻し、保管する。使用前は滴定する溶液で洗う。
- ② 器具内壁に汚れは禁物なので、使用後は直ちにクレンザー（研磨剤入りの洗剤）を使用して洗浄する。純水ですすぎ、室温で乾燥して保管する。
- ③ 乾燥を早めるため水で洗浄した後に、メタノール、続いてベンゼンで器具の表面を洗浄、その後直ちにオーブンですばやく加熱する。使用前には滴定する溶液で洗う。
- ④ 内壁には油脂が徐々に付着するため、数ヶ月に一度アルカリ洗浄液を使用して洗浄する。純水ですすぎ、室温で乾燥して保管する。使用前には滴定する溶液で洗う。

問キ 下線部 d に関して、水素イオンの交換反応 ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$) は極めて速い。このため、水和水の数を限定せず水素イオンを $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$ と書くことも多い。ただし広い濃度範囲で n は 4 だろうと考えられている。

どのような水素イオン濃度でもこの水和水イオン H_9O_4^+ の構造が常に保たれるならば、pH には下限が存在することになる。すなわち全ての水分子が水和水に使われると、それ以上水素イオン濃度は大きくならない。

塩酸の pH 下限値を、塩化水素の溶解前後で液体の体積が変化しないと仮定して計算する。pH の下限値としてもっとも適切な値を以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q9**

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

問ク 下線部 e に関して、現代においては数 nm から数十 nm の中空のカプセルを合成することが可能であるが、その壁に穴をあけ、中空カプセルの内部空間と外界との間で水やイオンのやりとりを行うことも可能である。

今、内直径が 2.0 nm の中空粒子 (体積 $3.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$) の中が水で満たされている。そこに H_3O^+ が一つ存在する場合、中空粒子の内部の pH にもっとも近い値を以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。ただし水の密度は 1.0 g cm^{-3} 、陰イオンの分子量は十分小さいとし、壁と水溶液の間の界面の影響は無視する。 **Q10**

- ① 0 ② 1 ③ 2 ④ 3 ⑤ 4 ⑥ 6 ⑦ 8 ⑧ 10

問ケ 下線部 f の例として、内直径が 2.0 nm のカプセル (体積 $3.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$) 1.5×10^{22} 個が pH4.0 の酸性水溶液 1.0 L の中に分散しているコロイド水溶液を考えよう。カプセル内の物質は外界の物質と交換し、水溶液は平衡にある。水の密度、水溶液の密度は 1.0 g cm^{-3} とし、壁と水溶液の間の界面の影響は無視する。

このようなコロイド溶液では、水素イオンを含むカプセルと含まないカプセルが存在する。

さて、このカプセルが 3.0×10^{22} 個 ($= 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$) 集まると内部の水の総量は 1.0 L になることを用い、カプセル何個に一つが H^+ を含むか計算しなさい。そしてその個数にもっとも近い値を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q11**

- ① 2.5 ② 25 ③ 250 ④ 2500 ⑤ 25000 ⑥ 250000

問コ 下線部 g に関して、気体の水の中で発生させた H_3O^+ の構造は精密に解析されている。このイオンの構造についてもっとも適切な記述を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q12**

- ① 頂点に水素原子、中心に酸素原子が位置する正三角形構造をとっている。
② 頂点に水素原子が位置する二等辺三角形構造をとっている。
③ 1 つの水素原子を取り巻く電子雲の密度は、他の 2 つの水素原子より小さい。
④ このイオンは全体として極性を持つ。

問サ 下線部 h に関して、 NH_4^+ 、 H_2F^+ の構造についてもっとも適切な記述を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q13**

- ① NH_4^+ 、 H_2F^+ 共に平面状のイオンであり、前者は N を中心、4 つの頂点に H 原子が位置する正方形を、後者は二つの F-H 結合の距離が等しい二等辺三角形をとる。
- ② NH_4^+ イオンはメタン (CH_4) と同じ正四面体構造、 H_2F^+ は頂点に F、他の 2 頂点に H が位置する二等辺三角形（水と同様の構造）をとる。すなわち構造は、 NH_4^+ 、 H_2F^+ 共に周期表の左隣の元素の水素化物（メタン (CH_4)、水 (H_2O)）と似ている。
- ③ NH_4^+ 、 H_2F^+ 共に正電荷は一つの水素原子の周辺に局在していて、ブレンステッド酸として働く時は、その正電荷を持った水素と N または F との結合が切断される。
- ④ NH_4^+ 、 H_2F^+ 共にイオン全体として極性を持つ。

問シ 下線部 i に関して、固体のブレンステッド酸は応用上重要である。

例えばベークライトとも呼ばれるフェノール樹脂はフェノールとホルムアルデヒドを重合させて合成する樹脂であるが、ある種のフェノール樹脂（単純なフェノールではなくフェノール誘導体とホルムアルデヒドなどとの重合体）を食塩水に一晩浸しておくとき溶液は酸性になった。この化学変化におけるブレンステッド酸は **Q14**、ブレンステッド塩基は **Q15** である。 **Q14** および **Q15** にあてはまる語句を以下の語群①～⑦から選びなさい。

- ① フェノール樹脂 ② 水 ③ Cl^- ④ Na^+ ⑤ H^+
- ⑥ OH^- ⑦ ①～⑥の中には無い

問ス フェノール樹脂に関する以下の文章中の **Q16**～**Q21** にあてはまるもっとも適切な語句を以下の語群①～⑩から選びなさい。

「ある種のフェノール樹脂はイオン交換樹脂として働く。表面にスルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$ 基) を持つフェノール樹脂を充填したカラム（筒状容器）に電解質水溶液を流通すると、その H^+ は陽イオンと交換する。さて、スルホ基に対する吸着の強さはイオンの電荷が **Q16** ほど大きくなるが、電荷が等しい同族イオン間で比較すると、**Q17** 半径が **Q18** ほど強く吸着される。このような性質を利用して、他の手段では困難なアルカリ金属イオンの分離を容易に行うことができる。複数のアルカリ金属イオンが溶解している水溶液をこのようなフェノール樹脂に十分接触させた後、希塩酸を徐々に滴下すると、吸着の強さが小さい順、**Q19**、**Q20**、**Q21** の順に溶出してくる。適当な流通系を利用して多数の試験管で少量ずつ溶出液を回収すると、各イオンを分離することができる。」

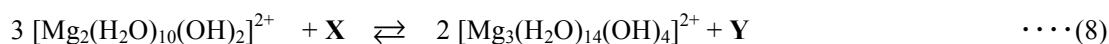
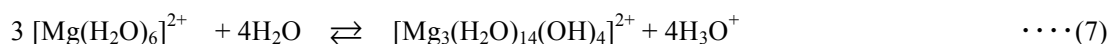
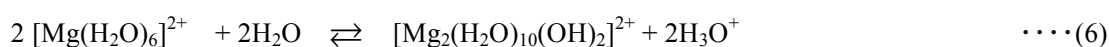
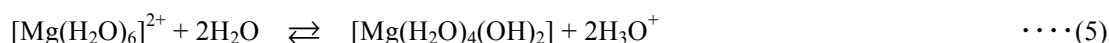
- ① 大きい ② 小さい ③ 均一になる ④ イオン ⑤ 水和
- ⑥ デバイ (Debye) ⑦ シュバルツシルト (Schwarzschild) ⑧ Li^+ ⑨ Na^+ ⑩ K^+

問セ 下線部 i に関して、金属イオンの水溶液から不溶性固体が析出する反応は、酸性、塩基性
と関係して多くのことが議論されている。

さて、硝酸マグネシウムの水溶液に水酸化ナトリウムを加えると沈殿が生じるが、この化学変
化におけるブレンステッド酸としてもっとも適切なものを以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。
なおイオンは全て水和イオンをさすものとする。 **Q22**

- ① マグネシウムイオン ② 水 ③ 硝酸イオン ④ オキシニウムイオン
⑤ ①～④の中には無い。

問ソ 問セの沈殿反応に関係する化学平衡は、以下の様に記述される。



このような反応を繰り返して、 $[\text{Mg}_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{OH})_z]^{2+}$ の x 、 y 、 z は次第に大きくなる。やがて水和イ
オンとして水溶液中に安定に溶解することができなくなり、沈殿となる。

X と **Y** にあてはまるもっとも適切なものを、以下の①～⑧の中から選び、それぞれ

Q23、**Q24**に解答しなさい。

X : **Q23**

Y : **Q24**

- ① H_2O ② H_3O^+ ③ $2\text{H}_2\text{O}$ ④ $2\text{H}_3\text{O}^+$ ⑤ $3\text{H}_2\text{O}$ ⑥ $3\text{H}_3\text{O}^+$ ⑦ $4\text{H}_2\text{O}$
⑧ $4\text{H}_3\text{O}^+$

問タ 問ソにおいて、式(5)、(6)、(7)、(8)の平衡定数をそれぞれ K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 とすると、これ
らの平衡定数間に成り立つ式として正しいものを以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q25**

① $K_4 = K_1 K_2 K_3$ ② $K_4 = \frac{K_2^3 K_3^2}{K_1}$ ③ $K_4 = K_1 K_2^3 K_3^2$ ④ $K_4 = \frac{K_3^2}{K_2^3}$ ⑤ $K_4 = \frac{K_3^2}{K_1 K_2^3}$

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～問セ）に答えなさい。

解答欄： Q26 ～ Q49

金属に対して非共有電子対をもつ分子または陰イオンが配位結合してできる化合物を金属錯体という。金属に対して配位結合した分子またはイオンを **a 配位子**といい、金属に配位した原子の数を配位数という。金属錯体の多くは特徴的な色を示す。水溶液中の金属イオンの色は、水分子が配位した錯イオンの色と考えられる。例えば、乾燥した硫酸銅(II)無水物の白色粉末を水に溶かすと青色を示すのは、銅に水が配位して、テトラアクア銅(II)イオンとなるためである。

複数の配位原子をもつ配位子は、金属をはさみこむようにして複数の点で配位結合をつくることができるため、一般に、一点でのみ配位する配位子よりも強く金属に配位する。このような配位子を「^{かに}蟹のハサミ」を意味するギリシャ語 **chele** にちなんで、キレート配位子と呼ぶ。図 1 に示す六配位八面体型のコバルト錯体 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ では、キレート配位子として二つのエチレンジアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、以下 **en** と表記する) が含まれている。それぞれの **en** 配位子に含まれる二つの窒素原子は、炭素原子鎖で結びつけられているので必ず隣り合う配位座（シス）を占める。また図 1 では塩素（クロリド配位子）は互いに金属の向かい側の配位座（トランス）に位置している。この錯体には図 1 に示す構造を含めて Q27 種類の異性体が存在する。

また、**en** 配位子の片方の窒素原子上の二つの水素原子をメチル基に置き換えた *N,N*-ジメチルエチレンジアミン $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (**Me₂en**) の錯体 $[\text{CoCl}_2(\text{Me}_2\text{en})_2]^+$ については、Q28 種類の異性体が考えられる。

キレート配位子をもつ金属錯体はわれわれの身のまわりで幅広く用いられている。例えば、化粧品などには、図 2 に示すエチレンジアミン四酢酸（EDTA）の塩が加えられている。鉄(III)イオンや銅(II)イオンは化粧品に含まれる油脂などを酸化して濁りや沈殿を生じさせるが、EDTA の全ての窒素原子とカルボキシ基がこれらの金属イオンに 1:1 の比で強く配位して **b 八面体型六配位の錯体**をつくる結果、これらの金属イオンを不活性化するためである。

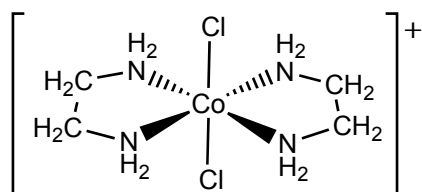


図 1 コバルトのエチレンジアミン錯体

（太線のくさびは結合が紙面の手前に出ていることを、また点線のくさびは、結合が紙面の奥に向いていることを示す）

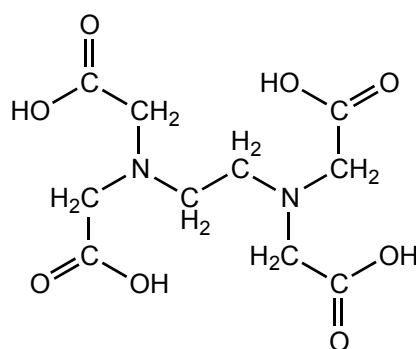


図 2 エチレンジアミン四酢酸の構造

問ア 下線部 a について、配位子となるのが難しいと考えられる分子またはイオンを以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q26**

- ① メタン ② フェノキシドイオン ③ 水 ④ 硫化物イオン ⑤ シアン化物イオン

問イ **Q27**、**Q28**にあてはまる数値を答えなさい。ただし、鏡像異性体は区別しないものとする。

問ウ 下線部 b の錯体に関するつぎの文章 (あ) ～ (う) のうち、正しいものはどれか。以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q29**

(あ) EDTA に含まれるカルボキシ基の中には、二つの酸素原子がともに金属に配位結合しているものがある。

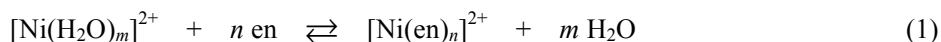
(い) この錯体で金属に結合している酸素原子のトランス位には必ず窒素原子が存在する。

(う) この錯体には鏡像異性体が存在する。

- ① なし ② (あ) ③ (い) ④ (う) ⑤ (あ) と (い) ⑥ (あ) と (う)
⑦ (い) と (う) ⑧ すべて

金属錯体が特徴的な色を示すのは、それらが特定の波長の可視光を吸収するためである。金属錯体がどのような波長の光をどの程度吸収するのか(吸光度)は、吸収スペクトルを測定して知ることができる。c. 金属錯体の溶液の色は、金属錯体が吸収する光の色の補色となる。

いま、硝酸ニッケル(II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を水に溶かして生成するアクア錯体 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ のアクア配位子を en によって交換する反応(1)を考えよう。



水溶液中での水の濃度は一定とみなしてよいので、反応(1)の平衡定数 K は、定数 C を用いて

$$K = C \cdot \text{Q31} \quad (2)$$

と表せる。

アクア錯体 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ と、エチレンジアミン錯体 $[\text{Ni}(\text{en})_n]^{2+}$ の水溶液の吸収スペクトルを図 3 に示す。両者の吸収スペクトルが全く異なることと、吸光度が錯体の濃度に比例することを利用して、エチレンジアミン錯体の組成を次のようにして決定した。まず、ニッケルイオンの全モル濃度 $[\text{M}]$ とエチレンジアミンの全モル濃度 $[\text{L}]$ の和を一定にした様々な組成の溶液をつくり、その溶液の、**Q32** nm の波長における吸光度を図 4 のようにプロットした。この波長における、エチレンジアミン錯体以外の化学種の光吸収は無視できるものとする、測定した吸光度がエチレンジアミン錯体の濃度を表すことになる。

アクア錯体のモル濃度を $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]$ 、エチレンジアミン錯体のモル濃度を $[\text{M}(\text{en})]$ 、エチレンジアミンのモル濃度を $[\text{en}]$ としたとき、 $[\text{M}]$ 、 $[\text{L}]$ は、それぞれ

$$[\text{M}] = \text{Q33} \quad (3)$$

$$[\text{L}] = \text{Q34} \quad (4)$$

と表せる。

式(2)に式(3)、(4)を代入して整理し、 $[M] + [L] =$ 一定の条件のもとで、エチレンジアミン錯体の濃度が最大となるときの $[M]$ と $[L]$ の関係を求めると、 $[L] = n[M]$ となる。この関係をもとに、 n を決定した。

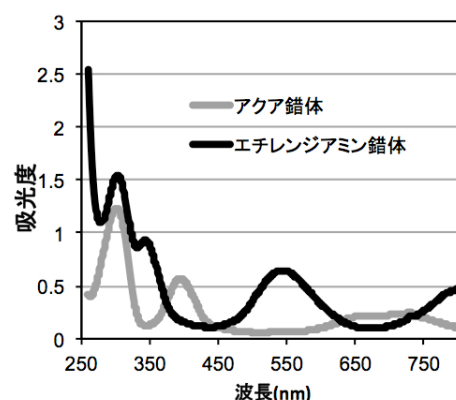


図3 ニッケル(II)イオンのアクア錯体とエチレンジアミン錯体の吸収スペクトル

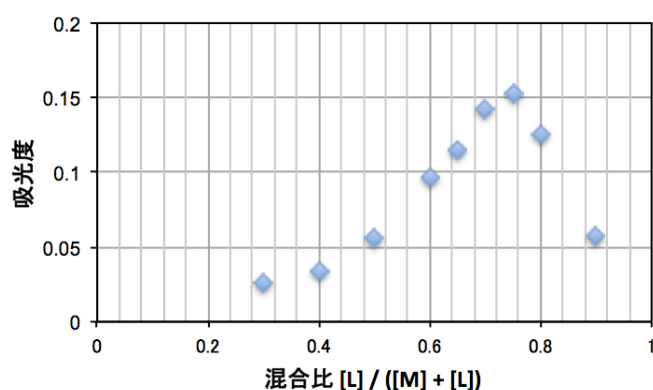


図4 混合溶液の **Q32** nm の波長における吸光度プロット

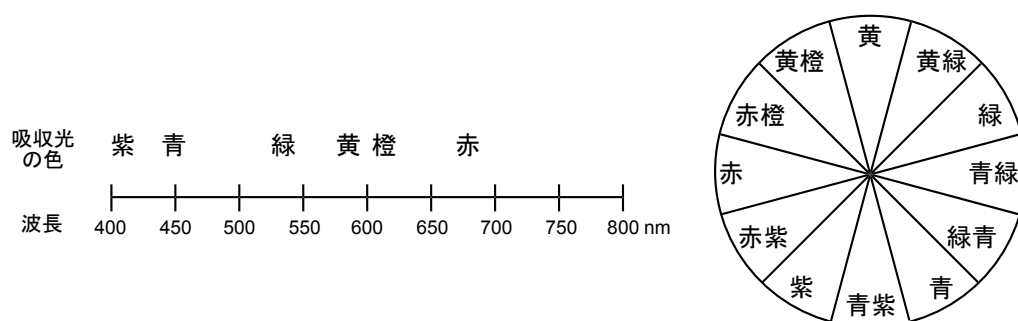


図5 (左) 可視光の波長と吸収光の色の関係 (右) 色相環。環の反対側に位置する二色がお互いに補色の関係にある。

問エ 下線部 c について、アクア錯体 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_m]^{2+}$ の水溶液の色としてもっとも適切なものを、**Q30** 5を参考にして、以下の①～④の中から一つ選びなさい。

- ① 赤色 ② 橙色 ③ 緑色 ④ 紫色

問オ **Q31** にあてはまる適切な式を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})][\text{en}][\text{M}(\text{en})]$ ② $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})][\text{en}]^n[\text{M}(\text{en})]$ ③ $\frac{[\text{M}(\text{en})]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})][\text{en}]}$
 ④ $\frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})][\text{en}]}{[\text{M}(\text{en})]}$ ⑤ $\frac{[\text{M}(\text{en})]}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})][\text{en}]^n}$ ⑥ $\frac{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})][\text{en}]^n}{[\text{M}(\text{en})]}$

問カ **Q32** にあてはまる波長としてもっとも適切な数値を、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 310 ② 400 ③ 450 ④ 530 ⑤ 640

問キ Q33、Q34にあてはまる適切な式を、以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。

- ① $[M(H_2O)]$ ② $[en]$ ③ $[M(H_2O)] - [M(en)]$ ④ $[M(H_2O)] - n[M(en)]$
⑤ $[M(H_2O)] + [M(en)]$ ⑥ $[M(H_2O)] + n[M(en)]$ ⑦ $[en] - [M(en)]$
⑧ $[en] - n[M(en)]$ ⑨ $[en] + [M(en)]$ ⑩ $[en] + n[M(en)]$

問ク 反応(1)で、ニッケル(II)イオンに対して配位する en の数 n を答えなさい。Q35

キレート配位子を用いる定量分析も広くおこなわれている。図6に示すジメチルグリオキシムは、塩基性水溶液中でニッケル(II)イオンと強く結合して、水に不溶な赤色沈殿を形成する。この沈殿は、d 電荷をもたない平面型四配位のニッケル(II)錯体であり、その質量を量ることで、水溶液中のニッケル(II)イオンの量を求めることができる。

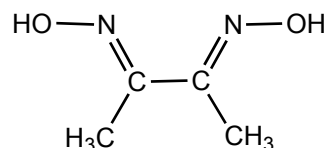


図6 ジメチルグリオキシム (分子式 $C_4H_8N_2O_2$)

問ケ 下線部 d の化合物の式量を求め、整数で答えなさい。Q36 Q37 Q38

問コ あるニッケル鋼（鉄とニッケルの合金）0.500 g を濃硝酸に溶解させた。十分な量のジメチルグリオキシムの溶液を加えたのちにアンモニア水を用いて溶液を塩基性にしたところ、52.0 mg の赤色沈殿が得られた。このニッケル鋼に含まれるニッケルの含有率を求め、質量パーセントで答えなさい。なお、ニッケル鋼に含まれる他の金属のイオンはジメチルグリオキシムと沈殿を形成しないものとする。

Q39、Q40 %

鉄は生体にとって必須の金属の一つであるが、例えば海水中の鉄の濃度は $3 \times 10^{-8} \text{ g L}^{-1}$ 程度と極めて低い。また、水酸化鉄(III)の溶解度積も $10^{-39} \text{ mol}^4 \text{ L}^{-4}$ と小さく、環境から鉄を生体内に効率よく取り込むためには仕掛けが必要である。そのような仕掛けの一つにシデロホア (siderophore、ギリシャ語の「鉄を運ぶもの」に由来) と呼ばれる分子がある。シデロホアは鉄に強くキレート配位して可溶化し、細胞が鉄を吸収できるようにする。

バクテリアが鉄取り込みに用いているシデロホアであるエンテロバクチンの構造を図7に示す。エンテロバクチンは環状構造をもつ有機化合物で、鏡像異性体を別々に数えると、自分自身を含めて

Q41 種類の立体異性体が考えられる。また、e エンテロバクチンを完全に加水分解すると、芳香族化合物 **X** とアミノ酸 **Y** が 1:1 のモル比で得られる。

エンテロバクチンは六つのヒドロキシ基をもつ。これらの全てがプロトンを失った形で鉄(III)イオンに結合し、f キレート錯体を形成する。g エンテロバクチンが鉄(III)イオンを取り込む反応の平衡定数は $10^{49} \text{ mol L}^{-1}$ にも達する。取り込まれた鉄は細胞内で鉄(II)イオンへと還元されて放出されることが考えられている。

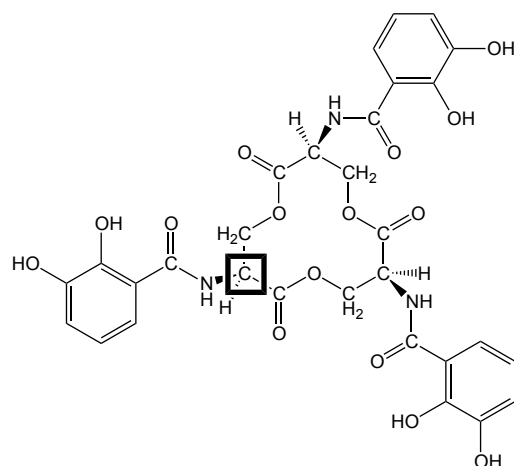


図7 エンテロバクチンの構造（太線のくさびは、結合が紙面の手前に出ていることを、また点線のくさびは、結合が紙面の奥に向いていることを示す）

問サ **Q41** にあてはまる数値を答えなさい。

問シ 下線部 e について、化合物 **X** と化合物 **Y** の分子量を整数で答えなさい。

X **Q42** **Q43** **Q44**、**Y** **Q45** **Q46** **Q47**

問ス 下線部 f について、この錯体の電荷として適切な値を、以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q48**

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

問セ 下線部 g について、図7の中の□で囲った炭素に結合している水素と窒素を互いに入れ替えると、鉄(III)イオンの取り込み能力はどのように変化すると予想されるか。以下の①～③の中から一つ選びなさい。 **Q49**

- ① 大きくなる ② 小さくなる ③ 変化しない

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問サ）に答えなさい。

解答欄： Q50 ～ Q68

有機化合物は炭素を中心とした化合物であり、その種類や分子構造は非常に多様性を持つ。有機化合物の多様性の源は、第一に炭素が他の原子と結合できる手の数が最大で四つ（四原子価）であること、第二に炭素が炭素原子どうしあるいは様々な他の種類の原子と結合するときに、単結合だけではなく二重結合や三重結合を形成できること、第三に炭素原子の結合のしかた（炭素骨格）には、鎖状構造や環状構造などの種類があり、さらに直鎖状だけではなく枝分かれすることもできること、などである。炭素が四原子価であることや、ベンゼンが a 正六角形の環状構造であることを提唱し、有機構造論の基礎を築いたケクレ（F. A. Kekulé）の業績をたどりながら、有機化合物の構造・性質・反応などについて、最近のトピックスを含めて考えてみよう。

問ア 下線部 a について、ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$ とトリブロモベンゼン $C_6H_3Br_3$ には、それぞれ何種類の異性体が存在するか、その数値を答えなさい。 Q50 Q51

ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$: Q50

トリブロモベンゼン $C_6H_3Br_3$: Q51

ケクレは、炭素原子が四原子価であることを提唱した後に、原子どうしの結合状態を理解するために、原子を模式的に表した。また、炭素に加えて、一原子価の水素、二原子価の酸素、そして三原子価の窒素を、図 1 のように示した。この表記法では、これらの原子は、ふくらんでいる部分で他の原子と結合することができるとする。



図 1 ケクレによる原子モデル

この表記法を用いると、メタン、エタン、エチレンは、図 2 のように表される。

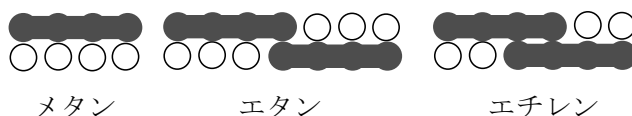


図 2 ケクレによる炭化水素の構造式

問イ 図 3 の Q52 ～ Q55 にあてはまる有機化合物の構造式を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

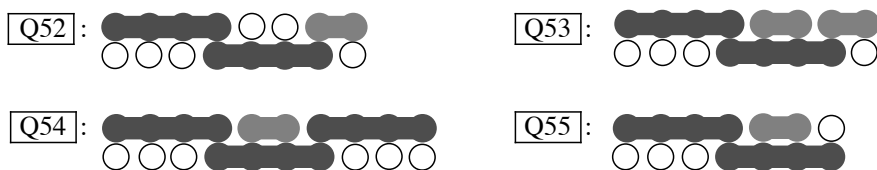
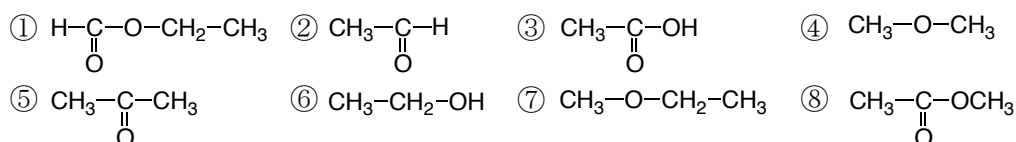


図 3 ケクレによる脂肪族化合物の構造式



次にケクレは、この表記法を使いベンゼンの構造について検討した。ベンゼンの分子式が C_6H_6 であることはすでに知られていたが、当時の化学者たちは他の炭化水素に比べて分子中に水素が少ないことをどのように説明するか、頭を悩ませていた。ケクレは、まず六つの炭素を単結合と二重結合が交互になるように鎖状に並べてみた。このとき炭素原子どうしの結合により合計で 16 個分の原子価が使われるので、結合に関与しなかった 8 個分の原子価が残ることになる。ここに六つの水素を結合させても、なお 2 個分の原子価が余るのだが、この二つを鎖状の両末端に置いて、互いに結合させてみると、環状構造が得られることに彼は気がついた。図 4 (b) の矢印は、この箇所がつながっていることを示している。

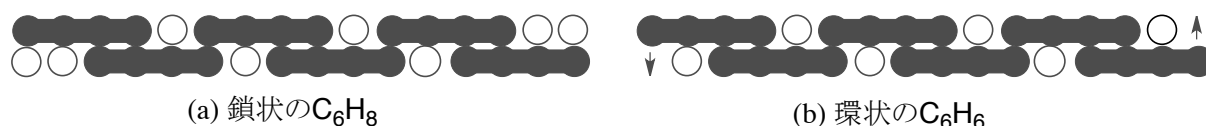


図 4 ケクレによるベンゼンの構造式

問ウ 図 5 の **Q56**、**Q57** にあてはまる芳香族化合物の構造式を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

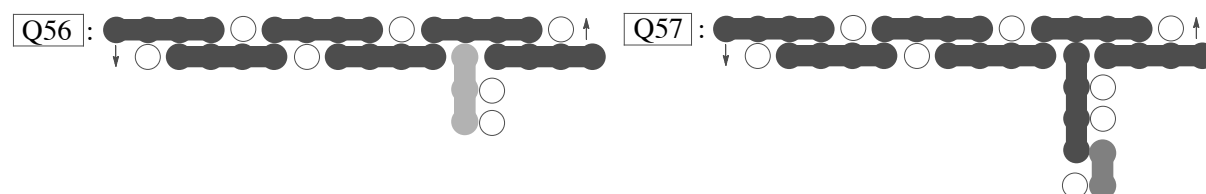
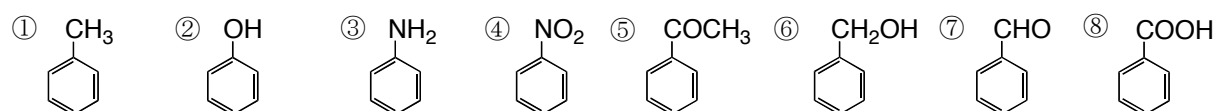


図 5 ケクレによる芳香族化合物の構造式



さらにケクレは、ベンゼンの構造が図 6 のように単結合と二重結合が交互に並んだ正六角形であると考えた。これはベンゼンの 6 個の水素を臭素に順次置換した臭素置換ベンゼン $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_y$ の異性体の数を根拠としている。これらの数は、実際に観察される異性体の数と一致することが明らかにされた。しかし、ケクレの提唱した正六角形構造を、当時のすべての化学者たちがすぐに受け入れたわけではない。6 個の水素が全て等価であり、異性体の数に矛盾がなければ、正六角形以外の構造でもいいはずである。

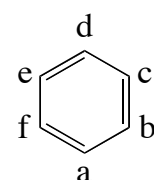


図 6 ケクレが提唱したベンゼン環の構造

問エ 図7のプリズム型は、当時提唱されたベンゼンの構造の一つである。注) もしベンゼンがこのプリズム型である場合、ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$ には鏡像異性体を含めて何種類の異性体が存在するか、その数値を答えなさい。 **Q58**

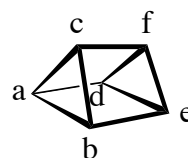


図7 プリズム型構造

注) ベンゼン環と同様に、有機化学では分子の形状を骨格のみで表す略記法が使われる。

骨格の炭素、水素原子を C、H と書かずに省略し、例えば図7のように表記する。単結


合を表す線分の交点 a~f には炭素原子があり、もし a の炭素に注目すると、これは b、c、d の位置の炭素と単結合を形成している。a の炭素の残り一つの結合は水素原子一つと単結合を形成しているが、これは自明のこととして水素原子も結合も省略される。

ケクレが提唱した図6の構造に、当時の化学者たちがすぐに納得しなかったのは、この“単結合と二重結合が交互に並ぶ正六角形構造”という表現が、矛盾を含むからであった。

問オ 図7のプリズム型を提唱したラーデンプルク (A. Ladenburg) は、「もしベンゼンが図6で表されるならば、単結合が二重結合よりも長いことを考慮すると、ジブロモベンゼン $C_6H_4Br_2$ の異性体のうちの一つには2種類の構造があるはずである。しかし実際は1種類しか見られない」と指摘した。彼はどのような異性体を想定したと考えられるか。図6の六つの炭素のうち、a に臭素が置換しているとする、それぞれの異性体において、もう一つの臭素は b~f のうちのどの炭素に臭素が置換しているか。以下の①~⑤の中から二つ選びなさい。 **Q59** **Q60**

① b ② c ③ d ④ e ⑤ f

これに対して、ケクレは、「ベンゼンの単結合と二重結合は、図8のように素早く入れ替わるので、見かけ上、正六角形になる」と説明した。かなり苦し紛れではあったが、この考え方は、現在の共鳴理論の基になっている。

ベンゼンの炭素—炭素二重結合のうち、一本は原子どうしを固く結びつけ、分子の炭素骨格を形成しており、これを σ (シグマ) 結合という。もうひとつは π (パイ) 結合と呼ばれ、結合に使われている電子対は、 π 電子といい、炭素骨格上を移動することができる。例えば、ベンゼンでは炭素—炭素二重結合の π 電子が隣の単結合に順次移動することにより、図9のように二つの構造式(極限構造式という)を描くことができる。これを共鳴構造といい、電子対の動きは、巻矢印 () で示し、その出発点は移動する電子対であり、矢先は新しい結合を生成する原子との間か、あるいは電子が移動する先の原子の上である。実際の分子構造は、これらの極限構造式を \leftrightarrow で結びつけて表される。極限構造式は仮想的なもので一般には実在せず、この構造における原子間で電子が極めて速く交換したり、あるいはこれらの間で平衡が存在しているわけでもない。あくまでも分子の状態は一つしかない。

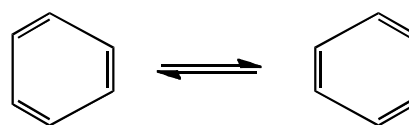


図8 ケクレが提案した二つのベンゼン環の構造 (C—C 単結合より C=C 二重結合が短いことを強調して示してある)

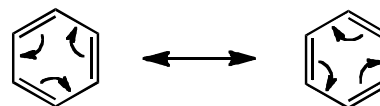
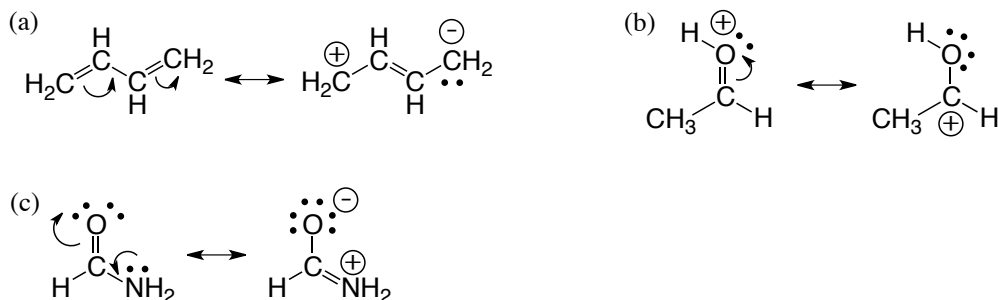


図9 現在受け入れられているベンゼンの共鳴構造

有機分子やイオンの安定性を決める要因の一つが、この共鳴構造による安定化である。共鳴構造を持つものは、共鳴構造が存在しないものより安定である。さらに、安定な極限構造式ほど共鳴への寄与が大きい。以下に極限構造式の安定性を判定する規則を示す。

- (i) より多くの結合を持つほうが安定である。
- (ii) オクテット則を満たす原子が多いほど安定である。
- (iii) 電荷の分離のない構造の方が安定である。また電荷の分離がある場合には、正電荷が電気陰性度の小さい原子上に、負電荷は電気陰性度が大きい原子上に存在する構造が安定である。
- (iv) 電荷を持つ構造の場合、その電荷を分散（非局在化）したり緩和したりできると安定である。
- (v) ベンゼン環の構造は芳香族性という特別な安定性を持つ。

問力 次の (a) ～ (c) の左右の極限構造式のうち、それぞれどちらが安定か。もっとも適切な組み合わせを以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q61**



- | | | |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| ① (a) 右、(b) 右、(c) 右 | ② (a) 右、(b) 右、(c) 左 | ③ (a) 右、(b) 左、(c) 右 |
| ④ (a) 左、(b) 右、(c) 右 | ⑤ (a) 右、(b) 左、(c) 左 | ⑥ (a) 左、(b) 右、(c) 左 |
| ⑦ (a) 左、(b) 左、(c) 右 | ⑧ (a) 左、(b) 左、(c) 左 | |

巻矢印を用いて電子対の動きを示し、共鳴安定化の点からベンゼン誘導体であるフェノールの性質や反応など考えてみよう。

フェノールはヒドロキシ基 $-\text{OH}$ から水素イオンがわずかに電離して、フェノキシドイオンを生じ、弱い酸性を示す。水素イオンが電離する要因として、フェノキシドイオンの安定化がある。これは酸素上の負電荷が共鳴によってベンゼン環上で非局在化しているためである。一方、エタノールのようなアルコールの場合、アルコキシドイオンには、この共鳴安定化がないため、ヒドロキシ基 $-\text{OH}$ から水素イオンが電離しにくく中性を示す。この違いは、 NaOH や KOH のような強塩基との反応で明らかである。フェノールはこれらの強塩基と反応してフェノキシドイオンを生成するが、アルコールはほとんど反応しない。

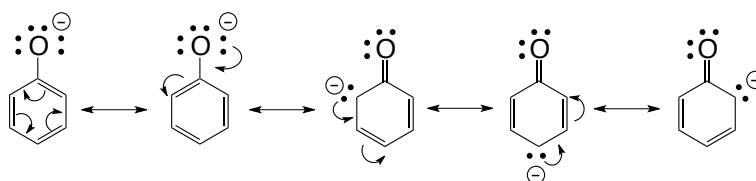


図 10 フェノキシドイオンの共鳴構造式

問キ ニトロ基では、図 1 1 のような共鳴構造を描くことができる。フェノールの一つの水素をニトロ基で置換すると、酸性度は (あ)。また、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノールの三つの酸性度を比べた場合、ニトロ基への置換の影響を最も受けないのは、(い) である。(あ) と (い) に、もっとも適切な語句の組み合わせを以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q62**

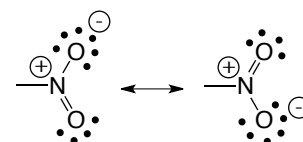


図 1 1 ニトロ基の共鳴構造式

- ① (あ) 強くなる、(い) *o*-ニトロフェノール ② (あ) 強くなる、(い) *m*-ニトロフェノール
 ③ (あ) 強くなる、(い) *p*-ニトロフェノール ④ (あ) 弱くなる、(い) *o*-ニトロフェノール
 ⑤ (あ) 弱くなる、(い) *m*-ニトロフェノール ⑥ (あ) 弱くなる、(い) *p*-ニトロフェノール

この巻矢印は、共鳴構造だけではなく、反応における結合の生成や切断を表現する際にも利用される。アルコキシドイオンやフェノキシドイオンの反応を例に考えてみよう。

アルコキシドイオンやフェノキシドイオンは、C-Br 結合を持つ有機化合物（有機臭化物）と反応し、エーテル類を与える。一方、有機臭化物は、アルコールから合成することができる。

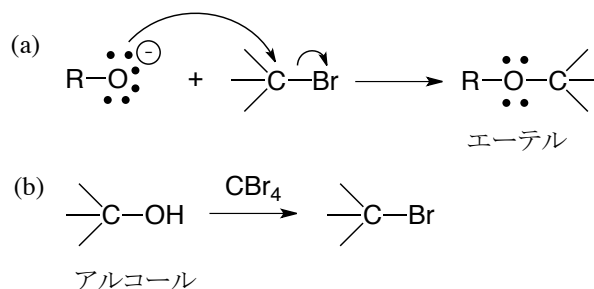


図 1 2 (a) エーテルの合成反応 (b) アルコールからの有機臭化物の合成反応

これらの反応を用いて、高分子化合物の一つである dendrimer の合成法を考えてみよう。dendrimer とは、中心から規則的な枝分かれを繰り返した樹状の高分子であり、この枝分かれの繰り返し数が多くなると球状構造となる。一般の高分子がある程度の幅の分子量分布を持つのに対して、dendrimer はほとんど単一の分子量を有する。

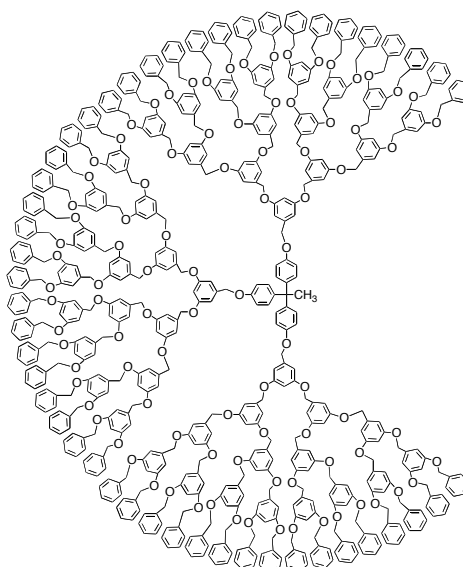


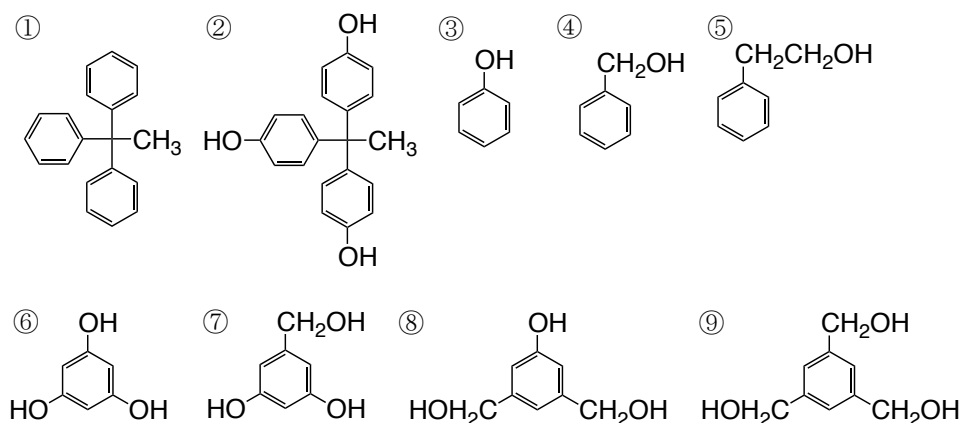
図 1 3 dendrimer の構造

問ク 図 1 3 のデンドリマーは、図 1 2 の二つの反応を用いて、3 種類の芳香族化合物から合成することができる。出発原料としてもっとも適切な芳香族化合物を以下の①～⑨の中から三つ選びなさい。ただし、アルコールの-OH の-Br への変換は容易にできるものとする。

Q63

Q64

Q65



最後に、フェノール誘導体を合成する方法を考えてみよう。鎖状化合物を閉環させて環状化合物にして、フェノールに導く方法として、遷移金属触媒を用いるメタセシス反応がある。初めにメタセシス反応について説明しよう。これは、2 種類のオレフィンの C=C 結合の組み換えを起こさせ、置換基が入れ替わった新しいオレフィンを生成する反応であり、様々な有機化合物の合成に広く利用されている。例として 2 種類の末端オレフィンのメタセシス反応を図 1 4 に示す。この反応を触媒するのは、金属 (M) と炭素 (C) が二重結合で結合した金属カルベン錯体 ($[M]=C$ のように省略して示す) である。なお、この反応では、シス体とトランス体の両方の幾何異性体のオレフィンが生成する場合があるが、どちらの異性体が生成するかは考えないことにする。

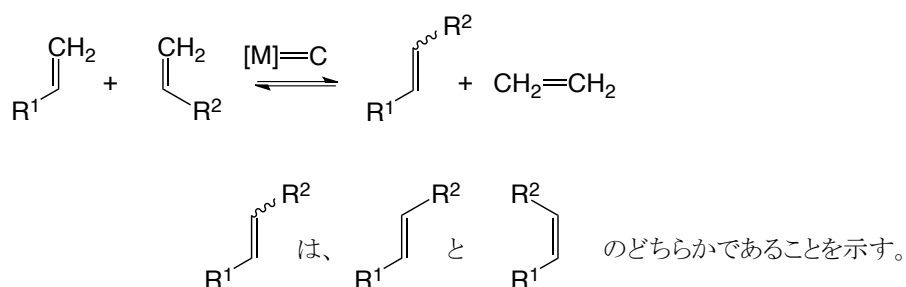


図 1 4 オレフィンのメタセシス反応

この触媒反応の機構を図 1 5 に示す。まず、金属カルベン錯体 A がオレフィン B に近づき、金属 M と C=C との間に相互作用が生じ、メタラシクロブタン C が生成する。次に単結合が開裂して C=C 結合の組み換えが起こり、エチレンと新たな金属カルベン錯体 D が生じる。ここに別のオレフィン E が近づき、新たなメタラシクロブタン F が生成し、結合の組み換えを経て、目的のオレフィン生成物 G が生成するとともに金属カルベン錯体 A が再生される。

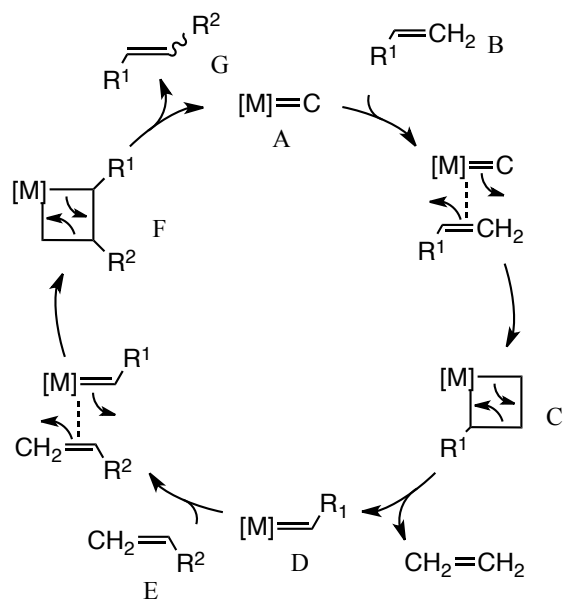


図 1 5 メタセシス反応の機構

この反応を、両末端が C=C 結合のジエン化合物に適用すると、図 1 6(a) のように閉環メタセシスと呼ばれる反応が起こり、エチレンと環状オレフィンが生成する。一方、環状オレフィンに適用して、メタセシス反応を分子間で起こさせると、図 1 6(b) のように開環重合反応が起こり、高分子化合物を生成する。なお、図 1 6 では、C=C 二重結合どうしの間の炭素数や枝分かれなどを幅広く示すために、円弧を用いている。

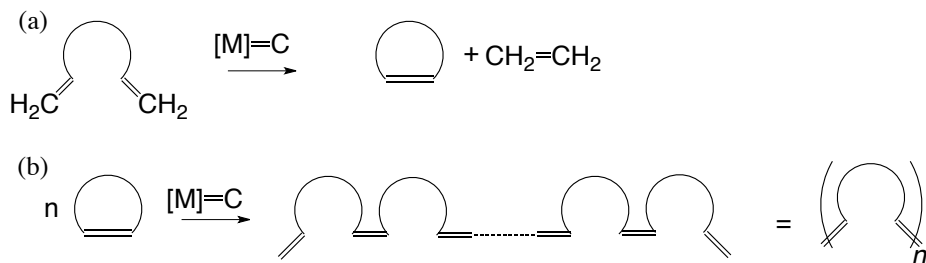


図 1 6 (a) 閉環メタセシス反応 (b) 開環メタセシス重合反応

問ケ この開環メタセシス重合が図 1 7 のノルボルネンで起こると、どのような高分子化合物が生成するか。以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 Q66

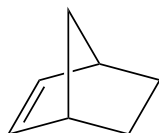
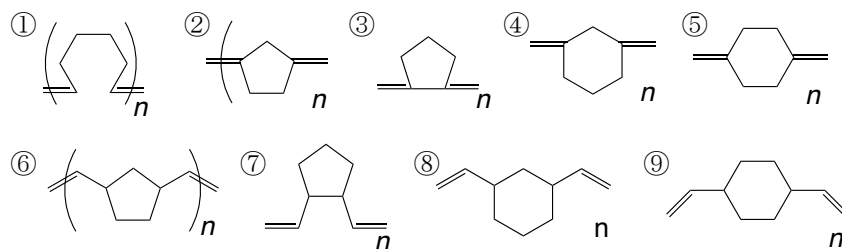


図 1 7 ノルボルネン



最近開発された閉環メタセシス反応による置換フェノールの合成法を図 18 に示す。カルボニル基と内部に C=C 結合を持つ末端ジエンを出発物質とすると、反応中間体 **Q67** を経て置換フェノールを合成できる。これまで、フェノールに置換基を導入しようとする、ヒドロキシ基からどの位置が置換されるかという配向性や、位置異性体の分離などが問題となっていたが、この方法では、選択的に合成した末端ジエンを用いれば、副生成物は全く生じない。

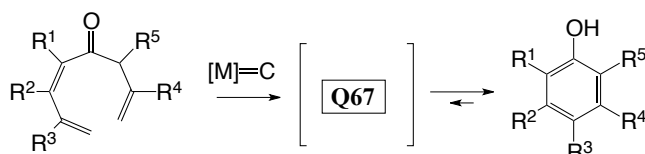
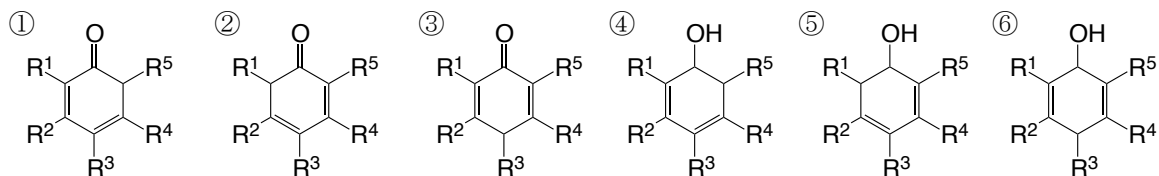


図 18 メタセシス反応による置換フェノールの合成

問コ 反応中間体としてもっとも適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q67**



問サ 図 19 の置換フェノールの出発物質としてもっとも適切なものを、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。 **Q68**

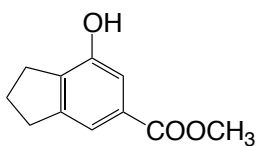
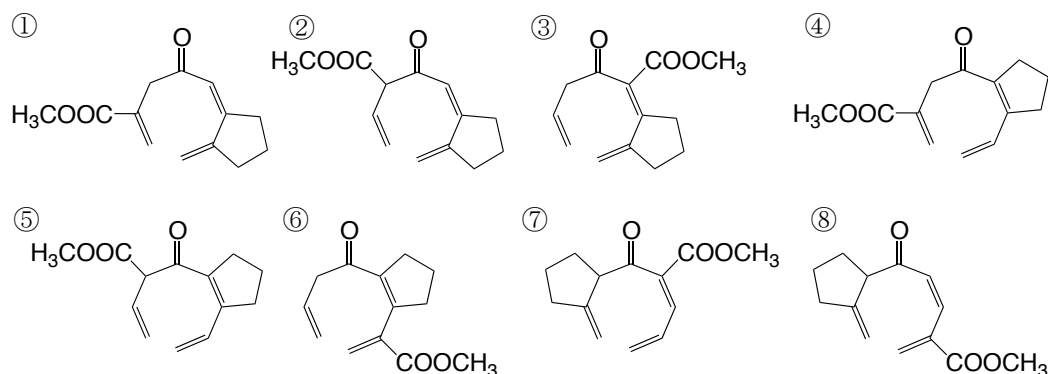


図 19 置換フェノールの構造



4

次の文章を読み、以下の問（問ア～サ）に答えなさい。

解答欄： Q69 ～ Q92

固体や液体の表面、界面では、その内部とは異なるさまざまな性質や現象が観察され、学術的にも実用的にも重要な研究対象である。多くの界面現象が、私たちの生活に深く結びついている。

表面での現象を考える上で、表面のもつエネルギーについて考えることは重要である。例えば、真空中で銅の塊を二つに割って分けることを考える。この作業によって、新しい表面（界面）が現れる。このためには固体状態で結合していた銅原子同士のつながりを断ち切ることが必要である。そのためにはエネルギーが必要である。したがって、表面が存在するということはその部分に余分のエネルギーをもつことになる。表面には、この表面過剰エネルギーを最小にしようとする傾向が存在する。

問ア 表面過剰エネルギーを最小にしようとする傾向によって説明できる現象を、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q69

- ① 磨いた銅の表面は光沢をもつ。
- ② 空中の水滴は球形を取りやすい。
- ③ シャボン玉はすぐに壊れる。
- ④ 湿度の高いところでは鉄はさびやすい。
- ⑤ 氷に塩を入れると温度が下がる。

表面は、表面であるから不安定なので、表面でなくなればその不安定さを軽減できる。表面でなくなるためのひとつの方法が、周囲の分子などをその表面に捕らえることである。これを吸着と呼ぶ。

問イ 吸着現象を利用している例としてもっとも適切なものを、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q70

- ① 掘り立ての^{たけのこ}筍を茹でるときに、えぐ味（アク）を抜くために重曹を加える。
- ② 食器についた取れにくい汚れを落とすために漂白剤に浸ける。
- ③ 浄水場で水の臭いを減らすために活性炭を用いる。
- ④ 人工透析は血液中の老廃物を透析膜という半透膜を通して取り除く。
- ⑤ 光合成植物が空気中の二酸化炭素を取り込んで炭水化物を生成する。

吸着がおこると吸着された分子が新たな表面になるが、その方がエネルギー的に安定であれば吸着という現象が自然におこる。

反応に限らず、一般にある変化が自然に進行する（自発変化）ための条件として、二つの要素を考える必要がある。第一の要素は熱的な要素であり、発熱する過程はおこりやすい。これはエネルギーを熱という形で放出し、よりエネルギーの低い状態になろうとするためである。もうひとつの要素は乱雑さの増大で、例えば受験者の皆さんの部屋が自然に散らかっていくように（そうでない方には失礼）、秩序だった、あるいは整然と一箇所に集まった状態にいるよりも、ばらば

らな状態になろうとする。熱を吸収するような自発変化（例えば塩化ナトリウムの水への溶解）は、その分を補う以上に何かの乱雑さが大きく増大することで、自発変化となるための条件を達成している。

問ウ 上記のことを前提に、気体分子が固体表面に自発的に吸着することに対して、正しい記述を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q71**

- ① 一般に吸着は発熱的であり、低温の方がおこりやすい。
- ② 一般に吸着は発熱的であり、高温の方がおこりやすい。
- ③ 一般に吸着は吸熱的であり、低温の方がおこりやすい。
- ④ 一般に吸着は吸熱的であり、高温の方がおこりやすい。
- ⑤ 一般に吸着は発熱も吸熱もともなわない。

吸着は表面でおこる現象であるから、表面積が大きいときによく観察される。同じ質量の物質でも、大きな塊の状態より、これを小さな粒子に分割した状態の方が表面積が大きい。質量あたりの表面積を比表面積と呼び、通常、吸着現象がよく観察されるのは、数 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以上の比表面積をもつ場合である。

問エ 直径 1.0 mm と 10 nm の球形の銅粒子の比表面積を有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、銅の密度を 9.0 g cm^{-3} とする。

1.0 mm の粒子： **Q72**. **Q73** $\times 10^{-\text{Q74}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

10 nm の粒子： **Q75**. **Q76** $\times 10^{\text{Q77}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

固体表面を気体中に放置すると、気体分子が表面に衝突して吸着される。分子の吸着速度は、気体分子の数密度 ρ と固体表面への衝突頻度（単位時間あたりの衝突数） Z で決まる。圧力 P 、体積 V 、温度 T の容器中の $n \text{ mol}$ の気体が理想気体の状態方程式

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

にしたがうとすると、 ρ は、

$$\rho = \frac{nN_A}{V} = \frac{P}{k_B T} \quad (2)$$

と表される。ただし、 k_B はボルツマン定数であり、 $R = k_B N_A$ である。

気体分子の速度 v には分布があり、マックスウェル分布式により求められ、 v の平均値 $\langle v \rangle$ は、

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (3)$$

と表される。ただし、 m は気体分子 1 個の質量である。

問オ 300 K での一酸化炭素（CO）分子の $\langle v \rangle$ を有効数字 2 桁で求めなさい。

Q78. **Q79** $\times 10^{\text{Q80}}$ m s^{-1}

気体分子と表面との衝突頻度は、 ρ と $\langle v \rangle$ に比例する。分子の三次元空間中での全方向への運動を考慮すると、単位面積あたりの衝突頻度 Z は、

$$Z = \frac{\rho \langle v \rangle}{4} \quad (4)$$

と表される。

問力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 300 K での CO 分子の衝突頻度 Z を有効数字 2 桁で求めなさい。

$$\boxed{\text{Q81}} \cdot \boxed{\text{Q82}} \times 10^{\boxed{\text{Q83}}} \boxed{\text{Q84}} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

金属表面は、アンモニア合成反応など、様々な反応の触媒として働くことが知られている。金属表面への分子の吸着が、触媒反応の第一ステップである。金属表面には、分子を吸着できる場所（サイト）が存在する。サイトの総数を N_0 とし、そのうち N 個のサイトが分子を吸着しているものとする。各サイトは分子を 1 つだけ吸着でき、あるサイトに分子が吸着しても、他のサイトへの分子の吸着は影響を受けないものとする。

金属表面への分子の吸着速度 V_a は、気体の圧力 P と空いている吸着サイトの数に比例する。吸着分子が占めているサイトの割合（表面被覆率）を θ 、比例定数を k_a とすると、

$$V_a = k_a P(1 - \theta) \quad (5)$$

と表される。一方、吸着した分子について、サイトからの脱離もおこり、この現象は脱着と呼ばれる。分子の脱着速度 V_d は、表面被覆率 θ に比例する。比例定数を k_d とすると、

$$V_d = k_d \theta \quad (6)$$

と表される。金属表面への分子の吸着、脱着の模式図を図 1 に示す。 V_a と V_d が等しい状態を平衡状態とみなす。この平衡定数を $K = \frac{k_a}{k_d}$ とおくと、 θ は、

$$\theta = \boxed{\text{Q85}} \quad (7)$$

と表される。式(7)を変形すると、 $\frac{P}{N}$ は P と直線関係にあり、その傾きは $\boxed{\text{Q86}}$ である。

問キ 式(7)の $\boxed{\text{Q85}}$ にあてはまる適切な式を、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。 $\boxed{\text{Q85}}$

- ① KP ② $1 + KP$ ③ $1 - KP$ ④ $\frac{1 + KP}{KP}$ ⑤ $\frac{1 - KP}{KP}$ ⑥ $\frac{KP}{1 + KP}$ ⑦ $\frac{KP}{1 - KP}$

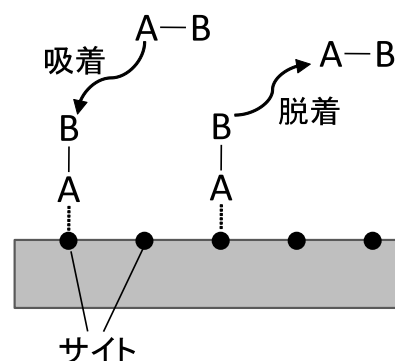


図 1 金属表面への分子(A-B)の吸着、脱着の模式図

問ク Q86 にあてはまる適切な式を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 Q86

- ① $\frac{1}{N_0}$ ② N_0 ③ $-\frac{1}{N_0}$ ④ $-N_0$ ⑤ $\frac{1}{KN_0}$ ⑥ KN_0

例えば、金属表面に水素分子 (H_2) が吸着する場合、 H_2 を形成する水素原子 (H) 間の結合よりも、金属と水素原子との間の相互作用の方が強く、 H_2 が H へと解離して金属表面に吸着することが多い。この現象は、金属表面への分子の解離吸着と呼ばれる。分子が解離吸着するためには、隣接したサイトが空いている必要があり、この確率は $(1-\theta)^2$ である。したがって、分子の解離吸着の速度 V_a' は、気体の圧力 P 、比例定数 k_a' を用いると、

$$V_a' = \text{Q87} \quad (8)$$

と表される。

問ケ 式(8)の Q87 にあてはまる適切な式を、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 Q87

- ① $k_a'P$ ② $\frac{k_a'}{P}$ ③ $k_a'P(1-\theta)$ ④ $k_a'P(1-\theta)^2$
- ⑤ $\frac{k_a'P}{(1-\theta)}$ ⑥ $\frac{k_a'P}{(1-\theta)^2}$

H_2 の解離吸着により生成した H はサイト間を移動したのち、再び H_2 を形成して金属表面から脱着する。この様子を図 2 に示す。 H が H_2 としてサイトから脱着するためには 2 つの H が隣接する必要がある、このような確率は θ^2 である。脱着速度を V_d' (比例定数 k_d') とすると、 V_a' と V_d' が等しい状態を平衡状態とみなすことができる。この平衡定数を $K' = \frac{k_a'}{k_d'}$ とお

くと、 θ は、

$$\theta = \text{Q88} \quad (9)$$

と表される。式(9)を変形すると、 $\frac{\sqrt{P}}{N}$ は \sqrt{P} と直線関係にあり、その傾きは Q86 である。

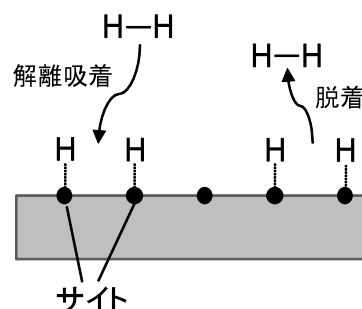


図 2 金属表面に H_2 が解離吸着、脱着する様子

問コ 式(9)の **Q88** にあてはまる適切な式を、以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。 **Q88**

- ① $\sqrt{K'P}$ ② $1 + \sqrt{K'P}$ ③ $1 - \sqrt{K'P}$ ④ $\frac{1 + \sqrt{K'P}}{\sqrt{K'P}}$ ⑤ $\frac{1 - \sqrt{K'P}}{\sqrt{K'P}}$
- ⑥ $\frac{\sqrt{K'P}}{1 + \sqrt{K'P}}$ ⑦ $\frac{\sqrt{K'P}}{1 - \sqrt{K'P}}$

表 1 は、銅 (Cu) の表面に吸着した CO の量を、CO の平衡圧力に対して示している。

表 1 銅の表面に吸着した CO の量

CO の平衡圧力 / Pa	100	400	900
吸着した CO の量 / mol	1.0	2.0	2.5

表 1 の数値を式(7)、(9)にあてはめて解析することにより、CO が、非解離型 (分子)、解離型 (炭素原子と酸素原子) のどちらの状態でもサイトに吸着されているかを推定できる。解析の結果、CO は **Q89** 型の状態で Cu の表面に吸着されていると推定される。

石炭等の炭素資源を高温の水蒸気と接触させることにより、CO と H₂ からなる混合ガスが生成する。この混合ガスは合成ガスと呼ばれ、液体炭化水素燃料やアルコールを合成する反応に用いられる。液体炭化水素燃料やアルコールの合成反応の進行には、金属触媒が必要である。例えば、CO と H₂ から炭化水素を合成するには CO が **Q90** 型の状態で金属表面に吸着する必要がある、アルコールを合成するには CO が **Q91** 型の状態で金属表面に吸着する必要がある。したがって Cu は、CO と H₂ から **Q92** を合成する触媒として適していると考えられる。

問サ **Q89** から **Q92** にあてはまる適切な語句を、以下の①～④の中から選びなさい。なお、選択肢は複数回使用してもよい。 **Q89** ～ **Q92**

- ① 非解離 ② 解離 ③ アルコール ④ 炭化水素