



化学グランプリ 2019

一次選考問題

2019年7月15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下さい。
3. 問題冊子は35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Q145まであり、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



本問題の無断複製・転載を禁じます

なお本文中で特に指定がない場合は、下記の数値を用いること。

また、単位の表記法は、下の例を参考にすること。

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

原子量 :

H: 1.00、C: 12.0、O: 16.0、Si: 28.1、Fe: 55.9、I: 126.9、Cs: 132.9

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

真空中の光速 (c) : $3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

大気圧 (1 気圧) : $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$\sqrt{2}$: 1.41、 $\sqrt{3}$: 1.73

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下さい。

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下さい。

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
----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

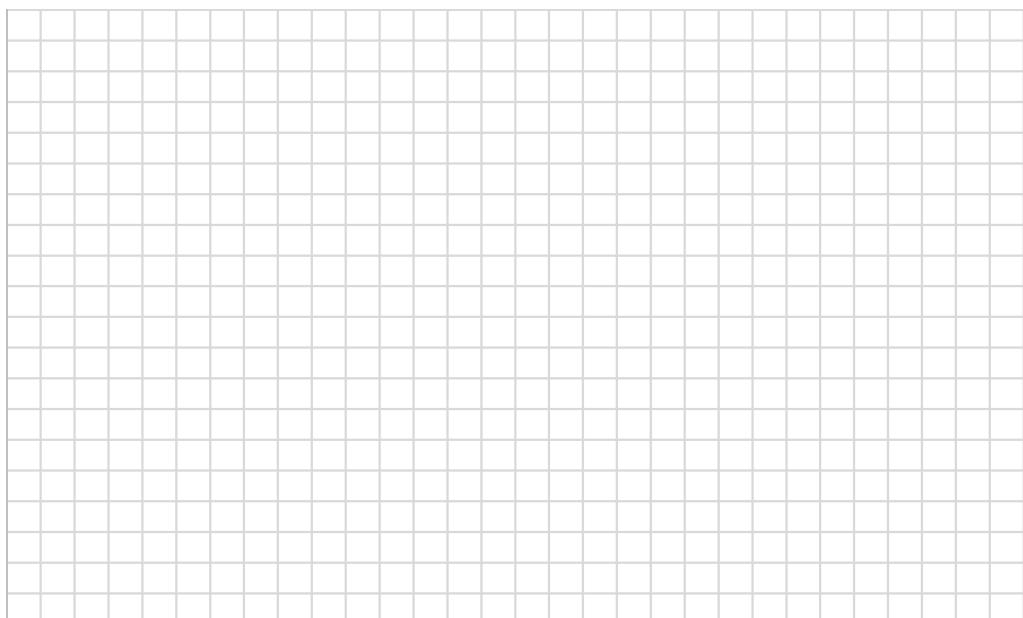
(問題文) ・・・ の値は **Q2** . **Q3** × 10 **Q4** **Q5** である。

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

以下の方眼紙は自由に使ってよい。



1

次の文章を読み、以下の問（問ア～シ）に答えなさい。

解答欄：[Q1] ~ [Q29]

今日 2019 年 7 月 15 日は『海の日』である。『海の日』は 1996 年（平成 8 年）から始まった新しい祝日であり、『海の日』を祝日としている国は、世界広しといえど日本だけであった。日本は四方を海で囲まれた島国であり、有史以来海からの多様な資源を活用している。そのため、海といえば魚介類などの海産資源やメタンハイドレート、レアメタルなどの海底資源の利用に目が行きがちだが、海は地球上に存在する物質の循環とそれに伴う環境影響など、『化学』の視点から見ても重要で興味深い存在である。今回は『海の日』に『化学』の視点で『海』について考えてみよう。

海水中には様々な物質が溶解している。海水中の物質には元々海が形成されたころから存在する物質もあれば、現在も供給されている物質もある。では現在も供給されている物質はどこから海洋に流入しているか。海洋への物質の流入には様々な経路が存在し、中でも河川は陸地を通る過程でさまざまな物質を取り込み、海洋へと送り込む重要な経路の一つである。表 1 は河川水と海水に含まれるさまざまなイオンの濃度の平均値を表す。河川水と海水が混合する河口付近では両者のイオン濃度が大きく異なるため、多様な化学現象が生じ、それが海洋の物質収支に影響している。

表 1 河川水中と海水中のイオン濃度(地球全体での平均値。単位 : mmol L⁻¹)

	河川水	海水
Na ⁺	0.23	470
Mg ²⁺	0.14	53
[Q1] ⁺	0.03	10
[Q2] ²⁺	0.33	10
HCO ₃ ⁻	0.85	2
SO ₄ ²⁻	0.09	28
Cl ⁻	0.16	550

河川水中には水に可溶な物質と非可溶の物質が混在して存在する。非可溶性の物質の中でも大きさが 0.001~1 μm 程度の微粒子からなる a クロイド粒子は河口付近で急激に集合・凝集を起こし、沈殿する。この現象は次のように説明される。粘土鉱物が成分の大半を占める河川水中のクロイド粒子は、電気的に中性を保持している一方で、粒子表面は負に帯電しているため粒子同士が互いに反発しあい、微粒子が分散した状態で存在する。しかし、河口付近では粘土粒子が大量の陽イオンを含む海水と混合されるため、陽イオンが粘土表面に吸着し、粘土粒子表面の電荷が中和される。中和された粘土粒子には静電的な反発は弱まり、代わりに b () が優位に働くため、粒子同士の集合・凝集が進み、粒子が成長する。

問ア 表1中の **Q1**、**Q2** にあてはまる元素を、以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。ただし、**Q1** の元素の単体は水と激しく反応して強塩基性の水酸化物を生成し、炎色反応は紫色を示す。また、**Q2** の元素の酸化物は水と反応すると発熱反応を起こし、石灰水の主成分となる物質が生じる。

- ① Li ② Be ③ Ba ④ Sr ⑤ Ca ⑥ K

問イ 下線部 aについて、『コロイド』とはある一つの状態（気体・液体・固体）である物質の中に、一つまたは複数の状態（液体・固体）である微小粒子が分散して共存している状態を言う。コロイドは、微小粒子の状態と微小粒子が分散している物質の状態によって、表2のような名称で呼ばれることがある。この表を参考に、次に示す **Q3**～**Q7** にあてはまるものを、以下の①～⑤の中から一つずつ選びなさい。ただし、同じ記号を複数回用いてもよい。

表2 コロイドの分類例

名称	概要	例
エアロゾル	気体中に固体または液体の微粒子が分散している状態	線香の煙
エマルション	液体中に液体微粒子が分散している状態	マヨネーズ
サスペンション	液体中に固体微粒子が分散している状態	水性インク（顔料）
ゲル	分散している微粒子の間になんらかの結合が生じ、それによってできる構造によって全体の流動性が失われた状態	こんにゃく

ゼリー **Q3**

牛乳 **Q4**

霧 **Q5**

墨汁 **Q6**

砂糖水 **Q7**

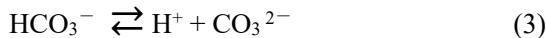
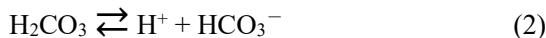
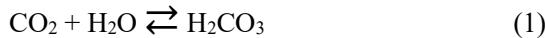
- ① エアロゾルである
- ② エマルションである
- ③ サスペンションである
- ④ ゲルである
- ⑤ ①～④のいずれでもない

問ウ 下線部 b にあてはまる語句と深く関連する現象を、以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

Q8

- ① 酸素と硫黄は同じ第16族元素であるが、常温・常圧条件下で水が液体であるのに対して硫化水素は気体である。
- ② 炭素原子は結合様式の違いにより、グラファイトやダイヤモンドのように性質の異なる同素体を形成する。
- ③ アンモニアは水に溶解すると水素イオンと結合してアンモニウムイオンを形成する。
- ④ ドライアイスやナフタレンは常温・常圧条件下で昇華する。
- ⑤ α 線や γ 線などの放射線を自発的に放出する元素が多数存在する。

海洋への物質の流入では、河川のほかにも大気も重要な経路の一つである。海洋は大気と接しており、大気からの物質の流入だけでなく大気への物質の放出も起きている。c_{温室効果ガス}として知られている二酸化炭素 (CO_2) は、主に化石燃料燃焼により排出され、d_{海洋にも吸収されており、海洋の CO_2 吸収は地球の炭素循環の一翼を担っている。 海水中の CO_2 は、溶存 CO_2 (ここでは H_2CO_3 で表す)、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-}) の 3 種類が存在する。各成分の濃度は電離に関する化学反応式により以下の(1)～(3)で表され、全ての反応は平衡状態を維持している。}



各反応の平衡定数（または電離定数）をそれぞれ K_1 、 K_2 、 K_3 とすると

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p_{\text{CO}_2}} = 2.7 \times 10^{-7} (\text{mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1})$$

$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.2 \times 10^{-7} (\text{mol L}^{-1})$$

$$K_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.0 \times 10^{-11} (\text{mol L}^{-1})$$

となる。ここで p_{CO_2} は大気中の二酸化炭素の分圧（単位 : Pa）、[]カッコは各物質の濃度（単位 : mol L^{-1} ）を表す。溶存 CO_2 (H_2CO_3) と各イオンの存在割合は海水中の pH から計算することができる。

問工 下線部 c について、温室効果ガスに関して述べた文のうち誤りがあるものを、以下の①～⑤の中からすべて選びなさい。ただし、選択肢中の物質は全て温室効果ガスであることに注意すること。**Q9**

- ① 大気中の二酸化炭素濃度が増加すると酸性雨の被害が大きくなる。
- ② メタンはウシ・ヤギ・ヒツジなどの反すう動物の飼育過程からも発生する。
- ③ 一酸化二窒素は大気汚染の原因となっている窒素酸化物の一つである。
- ④ フロンガスの中には成層圏オゾン層破壊の原因物質となるものがある。
- ⑤ 六フッ化硫黄の分子構造は正八面体である。

問才 下線部 d について、現在の大気中の二酸化炭素平均濃度は 400 ppm であり（1 ppm = 0.0001 %）、海水の平均 pH は 8.0 である。大気と海水がそれぞれ一様だと考えられる場合、海水中の二酸化炭素の化学形態に関する記述として適当なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。

Q10

- ① H_2CO_3 の存在量がもっとも多い。
- ② HCO_3^- の存在量がもっとも多い
- ③ CO_3^{2-} の存在量がもっとも多い。
- ④ H_2CO_3 と HCO_3^- の存在量がそれぞれもっとも多い。
- ⑤ HCO_3^- と CO_3^{2-} の存在量がそれぞれもっとも多い。
- ⑥ H_2CO_3 と CO_3^{2-} の存在量がそれぞれもっとも多い。

問力 海水中に溶存する二酸化炭素全量に対して、存在量がもっとも小さい化学形態 (H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-}) の存在比を百分率で表しなさい。ただし、有効数字ではない桁の数値は①とマークしなさい。例えば、有効数字を考慮した計算結果が $1 \times 10^1\%$ である場合は①①①.①、3.5% である場合は①①③.⑤、0.0790% である場合は小数第二位以降をすべて切り捨て①①①.①と解答すること。

Q11 **Q12** **Q13** . **Q14** (%)

海水は表 1 で示した成分の他にも、微量ながら多種多様な金属元素のイオンを含んでいる。これら微量の金属元素の供給メカニズムとして、大気からの沈着が考えられている。化石燃料燃焼や金属精錬などから発生した金属成分は、大気中の微粒子に取り込まれて最終的に海洋に沈着する。他にも海底の熱水噴出孔からの供給も知られているが、具体的な供給量については未解明な点が多く、今後の研究成果が待たれる。これら金属元素の中には海洋生物、特に水深の浅い海域に生息する海洋生物の活動に必須な元素も存在する。海水中の金属元素は。水深方向に対するイオン濃度分布の計測結果から、(A)生物活動に関与せず化学的に不活性な成分(タンゲステンなど)、(B)海洋生物の栄養として利用される成分(鉄など)、(C)海水中の粒子状物質などに吸着され除去される成分(アルミニウムなど)の 3 つに分類される。

海洋生物の栄養として利用される成分として、鉄イオンについて考えてみよう。鉄イオンは、海水中の植物プランクトンが光合成を行う上で必須の栄養素の一つである。かつて鉄イオン濃度が低い海域に鉄イオンを人為的に散布する大規模な実験が行なわれたことがあり、鉄イオンを散布した海域で数日後に植物プランクトン量の増加が確認された。この鉄イオンの散布実験の結果から、「鉄イオンの供給による海水中の植物プランクトン量の増加とそれに伴う光合成量の増加」⇒「光合成量の増加に伴う海水中の CO_2 濃度の減少」⇒「海水中の CO_2 濃度減少による大気中の CO_2 の海水への溶解の促進」⇒「大気中の CO_2 濃度の減少」と物質移動が関連して起き、最終的に気候変動に影響するという仮説が提唱されている。

問キ 下線部 e について、図1(ア)～(ウ)はある金属元素の水深方向に対するイオン濃度分布を示した模式図である。各金属元素（元素記号で表記）の濃度と水深との関係を示した組み合わせとして正しいものを次の①～⑥の中から一つ選びなさい。[Q15]

- ① Fe-(ア)、W-(イ)、Al-(ウ)
- ② Fe-(ア)、W-(ウ)、Al-(イ)
- ③ Fe-(イ)、W-(ア)、Al-(ウ)
- ④ Fe-(イ)、W-(ウ)、Al-(ア)
- ⑤ Fe-(ウ)、W-(イ)、Al-(ア)
- ⑥ Fe-(ウ)、W-(ア)、Al-(イ)

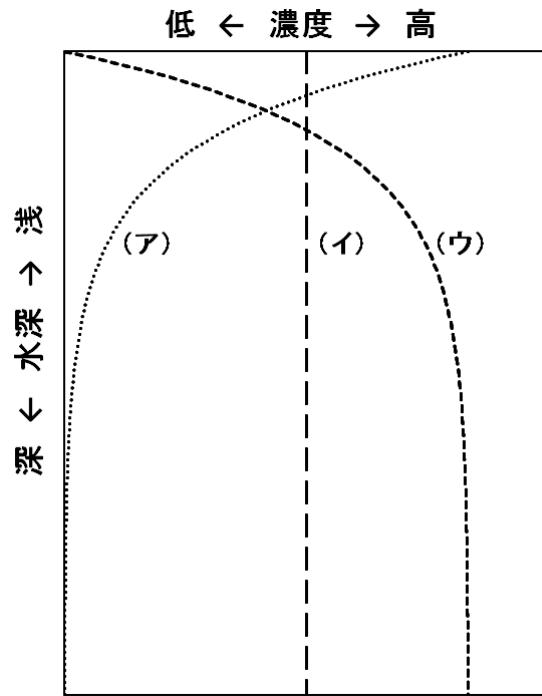


図1 金属元素の濃度と水深との関係

問ク 下線部 f について、次の文章は鉄イオンの性質について述べたものである。以下の [Q16] ~ [Q24] に当てはまる語句や化学式、数値を答えなさい。ただし、[Q17]、[Q24] については<色>の選択肢から、[Q16]、[Q18]、[Q19]、[Q22]、[Q23] については<化学式>の選択肢から選び、[Q20]、[Q21] については数値を答えなさい。なお、各選択肢については、同じ記号を複数回用いても良い。

- ・ Fe^{2+} は塩基と反応して [Q16] を生成する。
- ・ [Q16] は空気に触れると酸化されて [Q17] 色の [Q18] を生成する。
- ・ [Q16] と [Q18] は共に沈殿するが、[Q19] は希塩酸または濃水酸化ナトリウム水溶液に溶解する。濃水酸化ナトリウム水溶液との反応は以下の式で表される。この反応はアルミニウムや亜鉛にも見られる。



- ・ [Q23] を含む水溶液はチオシアン酸カリウム水溶液と反応し、[Q24] 色となる。

<色>

- ① 淡青 ② 黄褐 ③ 無 ④ 赤褐 ⑤ 黒 ⑥ 淡緑 ⑦ 淡桃 ⑧ 血赤 ⑨ 濃青

<化学式>

- | | | | | |
|----------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|
| ① Fe^{2+} | ② Fe^{3+} | ③ Fe | ④ Fe(OH)_2 | ⑤ Fe(OH)_3 |
| ⑥ $[\text{Fe(OH)}_4]^{2-}$ | ⑦ FeO | ⑧ Fe_2O_3 | ⑨ Fe_3O_4 | |

海洋は河川や大気、海底から絶えず物質の流入を受けているが、それは必ずしも自然起源の物質とは限らない。産業活動の発展拡大と共に、天然には存在しない（または存在量が極めて少なかったが人類によって大量生産されるようになった）化合物もまた河川や大気を通して海洋に流入し、時には深刻な海洋汚染を引き起こす。中でも人類が合成した有機化合物で、環境中に存在する期間（半減期）が数年～数十年と長い物質は、残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants = POPs）と呼ばれ、海洋生物への深刻な汚染が指摘されている。

POPsの中にはg構造異性体が多く、異性体によって毒性（発がん性、催奇形性、生殖器官への影響など）が異なる物質も存在する。POPsは陸上で生産・排出された後、長い年月をかけて河川または地下水、大気などを経由して海洋に流入すると考えられる。海洋中のPOPsは食物連鎖を経て、最終的に高等動物の体内には高濃度に取り込まれる。この現象はh生物濃縮と呼ばれる。

POPsの中でも特に毒性の高い物質は、現在製造も使用も禁止されている。しかし高い残留性ゆえに、かつて地球上のいたるところで製造・使用が禁止されたPOPsは今も存在し、大気圏、水圏、陸域の間で移動している。現在製造、使用が禁止されているPOPsについては、環境中の濃度変化（経年変化）の監視が行われている。POPsの鏡像異性体に着目して、その環境中での変化を調べる方法が提唱されている。i鏡像異性体比を分析することでPOPs排出後の経緯を知ることが可能である。

問ケ 下線部gについて、POPsの1つとして図2のポリ塩化ジベンゾー p -ジオキシンという物質が存在する。この物質は単一の物質ではなく、ベンゼン環に結合している塩素の数（図中のn、mはベンゼン間に結合している塩素の数であり、n、m=1~4）によって様々な種類が存在する。また、同じ塩素の数であっても多様な構造異性体を有している。

$n=1$ 、 $m=1$ のとき、理論上考えられる構造異性体の数を求めなさい。ただし、答えが一桁の場合、たとえば2なら①②のようにマークしなさい。 **Q25** **Q26** 種類

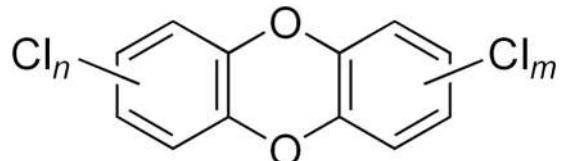


図2 ポリ塩化ジベンゾー p -ジオキシンの構造式

問コ 下線部 h について、いろいろな POPs の生物濃縮性を予想、判断するための指標として、オクタノール／水分配係数が広く用いられている。これは 1-オクタノールと水とを共存させた液体に、着目している残留性有機汚染物質 P を溶解させ、溶解平衡になった時の P の濃度比 P_{ow}

$$P_{ow} = \frac{[P]_o}{[P]_w}$$

で与えられる。ここで $[P]_o$ は 1-オクタノール中での P の濃度、 $[P]_w$ は水中での P の濃度である。 P_{ow} は化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）における化学物質の審査の指標ともなっている。 P_{ow} に関して述べた文のうち、誤っていると考えられるものを以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 [Q27]

- ① 1-オクタノールにも水にも溶解しない物質の P_{ow} は決めることができない。
- ② 1-オクタノールと水は相互にほとんど溶解しないと考える。
- ③ 水が生物の組織、1-オクタノール分子が環境の化学的性質を模している。
- ④ P_{ow} は物質により何桁も異なるため、 $\log_{10} P_{ow}$ が用いられることが多い。
- ⑤ 生物蓄積性の理解のためには、 P_{ow} 以外に生分解性も重要である。

問サ 次の(a)～(e)の分子は全てヒドロキシ基を含む有機化合物である。通常 POPs に分類されることのない物質も含まれる。これらの分子を P_{ow} の大きい方から小さい方に並べると、どのような順番になると考えられるか。以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 [Q28]

- (a) m-アミノフェノール (b) エタノール (c) p-オクチルフェノール
- (d) フェノール (e) ショ糖

- ① (c) > (e) > (a) > (d) > (b)
- ② (c) > (d) > (a) > (b) > (e)
- ③ (b) > (a) > (d) > (e) > (c)
- ④ (b) > (d) > (a) > (c) > (e)
- ⑤ (b) > (d) > (a) > (e) > (c)

問シ 下線部 i について、人類が合成した POPs の 1 つに 1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン (α -HCH) という物質が存在する。 α -HCH は主に殺虫剤として製造されてきたが、現在は製造および使用が禁止されている国が多い。鏡像異性体の分離は一般に困難なため、殺虫剤 α -HCH では 2 つの異性体が同量ずつ混合した状態で使用されている。これらの鏡像異性体の一方は、環境中に排出されると時間と共に分解される（分解型 α -HCH）が、他方はほとんど分解されない（非分解型 α -HCH）。このことに着目して環境中の両者の濃度比（分解型 α -HCH/非分解型 α -HCH）を測定した場合、どのようなことがわかるか。以下の①～④の中から一つ選びなさい。 [Q29]

- ① 禁止後に新たに使用されると、濃度比は 1 を超える。
- ② 濃度比が 1 に近いほど、最後に α -HCH が使用されてからの経過時間は長い。
- ③ 濃度比が 0 になれば、測定地点周辺の環境中には α -HCH は存在しない。
- ④ かつて使用した α -HCH が徐々に放出されていると、濃度比は 0 から 1 の間にになる。

2

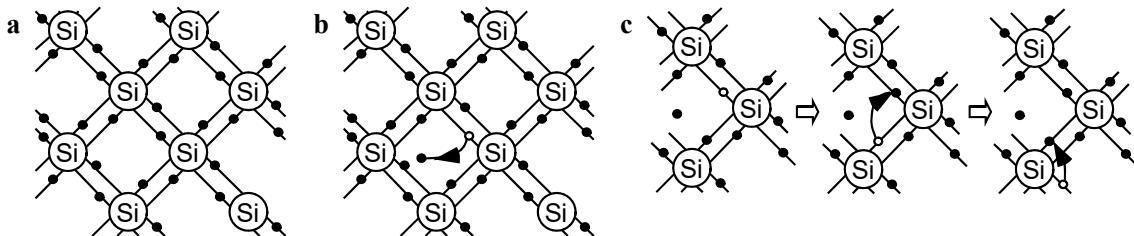
次の文章を読み、以下の問（問ア～ハ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句または数値が入る。解答欄： **Q30** ~ **Q69**

化石燃料など枯渇する資源に頼らず CO₂ 排出のない a 自然エネルギーを用いた発電技術が盛んに開発されている。その中でも、近年、環境発電技術が注目されている。これは私たちの身のまわりにある環境から未利用エネルギーを収穫して、電力に変換し利用しようという概念に基づいた技術であり、小型の太陽電池（太陽光発電）、振動力発電、熱電変換（温度差発電）、小型風力発電などがこれにあたる。ここでは、特に熱電変換に注目してみよう。その原理を説明する前に、材料となる半導体の説明から始めよう。

問ア 下線 a の技術にあてはまらないものを次の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q30**

- ①風力発電 ②火力発電 ③バイオマス発電 ④地熱発電 ⑤水力発電

半導体として代表的な Si を例に説明する。Si は 1 **Q31** 族に属する元素で、**Q32** 個の価電子をもち、**Q33** と同じ立体構造をもった共有結合性結晶をつくる。**Q33** 構造は描きにくいので、ここでは図 1 a のように平面的に構造を描く。結晶中ではすべての価電子が共有結合に利用されているので、この状態では Si の結晶は電気を流さない。しかし、外部から熱などのエネルギーを得て、図 1 b のように価電子が共有結合から解き放たれれば（励起されれば）、この電子は結晶中を伝搬し、電気を流すことができる。また、図 1 c のようにこの電子の抜けた孔に近傍の電子が順繰りに入っていくと、この孔も結晶中を伝搬し電気を流すことができる。この孔は正の電荷をもつことから正孔と呼ばれる。



このことを表すのに図 2 のようなエネルギー帯図が用いられる。半導体では上下の箱に分かれしており、それぞれの箱には電子の入る席がある。下の箱は電子が詰まった価電子帯、上の箱は電子が詰まっていない伝導帯という。図 2 a のようにすべての電子が価電子帯に隙間なく詰まっているときには電気は流れない。ところが電子が外部からの熱エネルギーを得て、図 2 b のように伝導帯に電子が励起すると、この励起した電子は結晶中を伝搬することができる。同様に価電子帯の電子が抜けた孔は正孔であり、この正孔も結晶中を伝搬することができる。したがって、電子が励起すると電気を流すことができるようになる。価電子帯と伝導帯の間には隙間が空いており、ここには電子の入る席がない。これを禁制帯と呼ぶ。価電子帯の頂上のエネルギーを E_v 、伝導帯の底のエネルギーを E_c とすると、Si の禁制帯の幅（バンドギャップと呼ぶ）($E_g = E_c - E_v$) は 1.12 eV (eV はエネルギーの単位で $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$) である。電子が外部から得る熱エネルギー

一は常温では比較的小さく、励起される電子はわずかなため、あまり電気は流れない。このような半導体を真性半導体と呼ぶ。

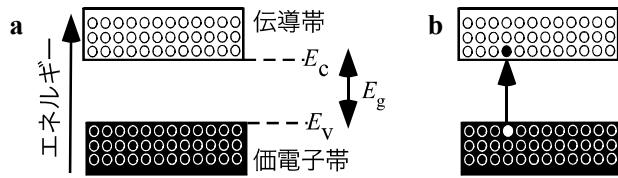


図2 真性半導体のエネルギー帯図（●は電子、○は電子の入ることのできる席を指す）

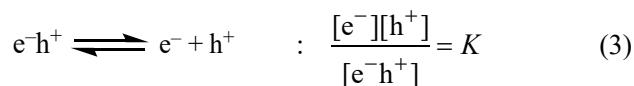
真性半導体の場合、伝導帶に励起した電子とそれにともなって価電子帶に生成した正孔の単位体積当たりの数（以下、数濃度と呼ぶ） n, p はそれぞれ近似的に

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - \mu}{k_B T}} \quad (1)$$

$$p = N_v e^{-\frac{\mu - E_v}{k_B T}} \quad (2)$$

と表される。ここで N_c は伝導帶に電子が入ることのできるすべての席の数濃度、 N_v は価電子帶に正孔が入ることのできるすべての席の数濃度、 k_B はボルツマン定数である。また、 μ は電気化学ポテンシャル（半導体の分野ではフェルミエネルギー）と呼ばれ、電子のエネルギー分布を特徴づける量である。

電子と正孔の生成は一種の平衡反応であり



が成り立つ。ただし、濃度は例えば $[e^-]$ なら

$$[e^-] = \frac{n}{N_c} \quad (4)$$

という様に、伝導帶に電子が入ることのできるすべての席の数濃度 N_c に対する伝導帶に励起された電子の数濃度 n の割合で定義する。 $e^- h^+$ は電子が励起されていない状態を指し、励起される電子数が少ない場合には $[e^- h^+] = 1$ としてよい。このとき平衡定数 K は **Q35** となる。また、真性半導体では電子の励起にともなって生成した電子と正孔の数は等しいので、 $n = p = \boxed{\text{Q36}}$ が成り立つ。 $N_c = N_v = N$ と仮定すると、電気化学ポテンシャルは $\mu = \boxed{\text{Q37}}$ となり、**Q38**。

問イ **Q31** 、**Q32** にあてはまる数字を答えなさい。

問ウ **Q33** にあてはまる語句を次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ①ダイヤモンド ②黒鉛 ③鉄 ④アルミニウム ⑤マグネシウム

問エ 式(1)、(2)より説明することができる現象として最もふさわしい記述を次の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q34**

- ①温度が上昇すると伝導帯に励起した電子と価電子帯に生成した正孔の数濃度が増える。
②温度が上昇すると伝導帯に励起した電子と価電子帯に生成した正孔の数濃度が減る。
③伝導帯に励起した電子と価電子帯に生成した正孔の数濃度は温度によらない。
④温度が上昇すると伝導帯に励起した電子の数濃度のみが増える。
⑤温度が上昇すると価電子帯に生成した正孔の数濃度のみが増える。

問オ **Q35** にあてはまる式を次の①～⑧の中から選びなさい。

$$\begin{array}{ll} \textcircled{1} e^{\frac{E_g}{k_B T}} & \textcircled{2} N_c N_v e^{\frac{E_g}{k_B T}} \\ \textcircled{3} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} & \textcircled{4} N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \\ \textcircled{5} e^{\frac{E_g - \mu}{k_B T}} & \textcircled{6} N_c N_v e^{\frac{E_g - \mu}{k_B T}} \\ \textcircled{7} e^{-\frac{E_g - \mu}{k_B T}} & \textcircled{8} N_c N_v e^{-\frac{E_g - \mu}{k_B T}} \end{array}$$

問カ **Q36** にあてはまる式を次の①～⑧の中から選びなさい。

$$\begin{array}{ll} \textcircled{1} N_c N_v e^{\frac{E_g}{k_B T}} & \textcircled{2} N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \\ \textcircled{3} \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_g}{2k_B T}} & \textcircled{4} \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \\ \textcircled{5} N_c N_v e^{\frac{E_c + E_v - 2\mu}{k_B T}} & \textcircled{6} N_c N_v e^{-\frac{E_c + E_v - 2\mu}{k_B T}} \\ \textcircled{7} \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_c + E_v - 2\mu}{2k_B T}} & \textcircled{8} \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_c + E_v - 2\mu}{2k_B T}} \end{array}$$

問キ **Q37** にあてはまる式を次の①～⑥の中から選びなさい。

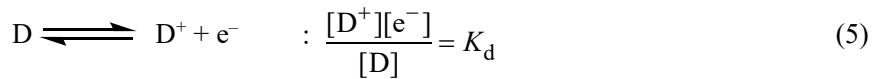
$$\begin{array}{llllll} \textcircled{1} E_c & \textcircled{2} E_v & \textcircled{3} E_c + E_v & \textcircled{4} E_c - E_v & \textcircled{5} \frac{E_c + E_v}{2} & \textcircled{6} \frac{E_c - E_v}{2} \end{array}$$

問ク **Q38** にあてはまる語句を次の①～⑤の中から選びなさい。

- ①伝導帯の底のエネルギーに相当する
②価電子帯の頂上のエネルギーに相当する
③禁制帯の中央のエネルギーに相当する
④伝導帯の底よりも大きなエネルギーに相当する
⑤価電子帯の頂上よりも小さなエネルギーに相当する

真性半導体の低い電気伝導率を上げるために、ドーピングという操作が行われる。図1aで結晶中のSi原子の1つを**Q39**原子に置き換えたときを考えてみよう(図3a)。**Q39**は**Q40**個の価電子をもつため、共有結合に関与しない過剰な価電子を1つもつ。この余分な価電子が熱などの外部エネルギーを得て**Q39**原子から引き離されれば(**Q39**原子がイオン化されれば)、この電子は伝導帯に励起される。このような操作をドーピングと呼び、過剰な電子を与える

不純物をドナー (D)、ドナーによりドーピングされた半導体を n 型半導体と呼ぶ。



ドナーの価電子のうち、共有結合に関与していない価電子のエネルギーを E_d とすると、この価電子をイオン化するために必要となる(伝導帯への励起に要する)エネルギー ΔE_d は **Q41** である。 ΔE_d は真性半導体の E_g よりかなり小さく、**Q39** の場合は 0.045 eV 程度であり、常温でほとんどのドナーがイオン化するため、真性半導体に比べてより電気が流れる。

一方、Si 原子の 1 つを **Q42** 原子に置き換えたとき (図 3 b) は、**Q42** が **Q43** 個の価電子をもつため、すべての共有結合を維持するには価電子が 1 つ足りず、正孔が生成する。このように電子が不足する不純物をアクセプター (A) と呼び、アクセプターによりドーピングされた半導体を p 型半導体と呼ぶ。



アクセプターのイオン化に要するエネルギーも Si のバンドギャップよりかなり小さく、**Q42** 原子の場合 0.045 eV 程度である。このため、p 型半導体も常温で真性半導体に比べて電気を流す。

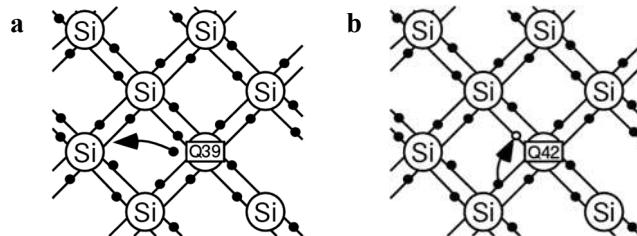


図 3 ドーピングを行ったときの Si の結晶の模式図 a : n 型半導体、b : p 型半導体

問ケ **Q39** にあてはまる元素を次の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① Li ② B ③ C ④ P ⑤ S ⑥ Cl

問コ **Q40** にあてはまる数字を答えなさい。

問サ **Q41** にあてはまる式を次の①～⑥の中から選びなさい。

- ① $E_c - E_v$ ② $E_v - E_c$ ③ $E_c - E_d$ ④ $E_d - E_c$ ⑤ $\mu - E_d$ ⑥ $E_d - \mu$

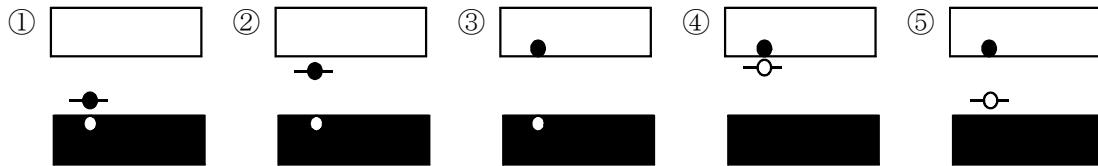
問シ **Q42** にあてはまる元素を次の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① Li ② B ③ C ④ P ⑤ S ⑥ Cl

問ス **Q43** にあてはまる数字を答えなさい。

問セ それぞれ **Q39** 原子または **Q42** 原子によりドーピングされた n型または p型半導体の常温におけるエネルギー帯図を次の①～⑤の中からそれぞれ一つ選びなさい。

n型 : **Q44** , p型 : **Q45**



ここまで Si のような単一元素からなる半導体をみてきたが、13族の Ga と 15族の As からなる GaAs のように複数の元素からなる半導体も存在する。このような半導体を化合物半導体と呼ぶ。 GaAs の場合、Ga から **Q46** 個の価電子が、As から **Q47** 個の価電子が供給されるため、b1 原子あたりの平均価電子数が Si と同数となることで、共有結合性の結晶を形成する。この考え方に基づけば、12族の Zn と 16族の S からなる ZnS、11族の Cu と 13族の In と 16族の Se からなる CuInSe₂ など多様な化合物半導体の存在を理解することができるであろう（遷移元素の価電子を定義することには慎重であるべきだが、ここでは Cu の価電子数を 1 とした）。

GaAs の場合には Ga と As の電気陰性度が異なるため、単一の元素からなる Si と比べて、結合の電子分布に偏りが生じる。一般に、電気陰性度の差が大きいほど、バンドギャップが大きくなる傾向がある。

問ソ **Q46** 、 **Q47** にあてはまる数字を答えなさい。

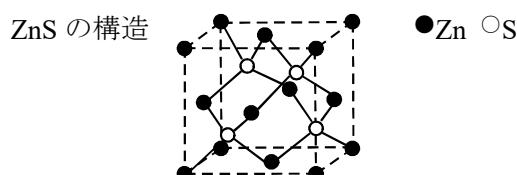
問タ 下線部 b の考え方に基づいた化合物半導体として不適当なものを次の①～⑨の中から番号の小さい順に二つ選びなさい。 **Q48** 、 **Q49**

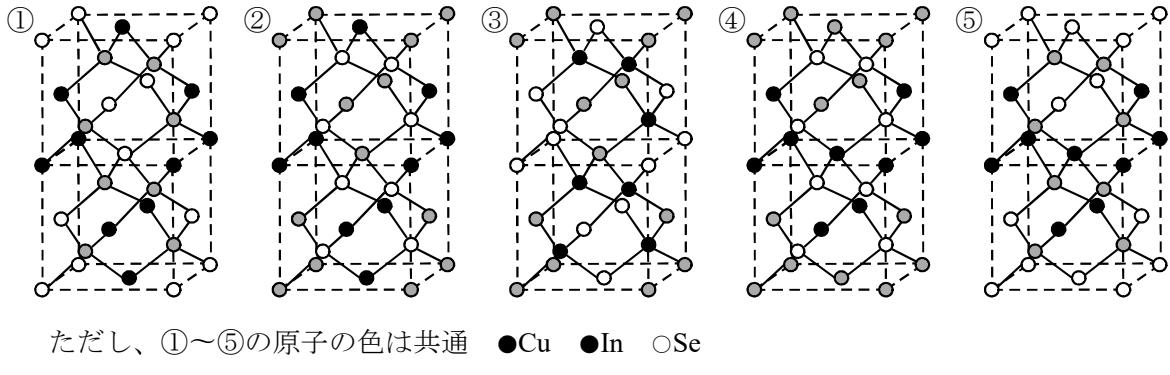
- ① AlN ② InP ③ ZnO ④ ZnSe ⑤ SiC ⑥ NaCl ⑦ CuGaS₂ ⑧ ZnSiP₂ ⑨ In₂O₃

問チ 下線部 c をふまえて、バンドギャップの大きい順に並んでいるものとして適切なものを次の①～⑥の中から選びなさい。 **Q50**

- ① GaN > GaP > GaAs ② GaN > GaAs > GaP ③ GaAs > GaN > GaP
 ④ GaAs > GaP > GaN ⑤ GaP > GaAs > GaN ⑥ GaP > GaN > GaAs

問ツ 下図の ZnS の結晶構造（閃亜鉛鉱型）を参考にして、CuInSe₂ の結晶構造として最もふさわしいものを次の①～⑤の中から選びなさい。 **Q51**





それでは熱電変換の原理に戻ろう。熱電変換とは、熱を電力に変換する技術であり、例えば、家電製品や人体から放出される熱など身近な廃熱エネルギーの一部を回収して、電力に変換することを指す。これまでに、一部の腕時計やメモリー機能をもつ指輪に採用されている他、人工衛星や、最近では惑星探査機にも欠かせない技術となっている。

熱電変換にはゼーベック効果が用いられる。この効果は金属などの導体でもみられるが、効果が小さいため、一般に半導体が用いられる。 n 型半導体の棒の片側を熱すると電子が励起される。このとき、加熱側と非加熱側の温度差 ΔT に依存して、励起される電子（以下、伝導電子とする）の濃度に差が生じる。この濃度差を解消するために、一部の伝導電子が低温側に拡散する。その結果、棒の両端には電位差 ΔV が生まれる。したがって、熱する前の電位を基準とすると、加熱側は[A]の電位、非加熱側は[B]の電位をもち、この棒の両端に豆電球などの負荷を接続すると、電流は[C]側から負荷を通って[D]側へと流れ、あたかも電池のように振る舞う。

一方、 p 型半導体でも同様の操作により生じる加熱側と非加熱側の温度差 ΔT に依存して、正孔の濃度に差が生じ、この濃度差を解消するために、一部の正孔が低温側に拡散する。その結果、棒の両端には電位差 ΔV が生まれる。熱する前の電位を基準とすると、加熱側は[E]の電位、非加熱側は[F]の電位をもち、負荷を接続すると、電流は[G]側から[H]側へと流れ、やはり電池のように振る舞う。

問テ [A]～[D]および[E]～[H]にあてはまる語句の組み合わせとして適切なものをそれぞれ次の①～④の中から選びなさい。

[A]～[D]	: Q52	[E]～[H]	: Q53
[A]・[E]	[B]・[F]	[C]・[G]	[D]・[H]

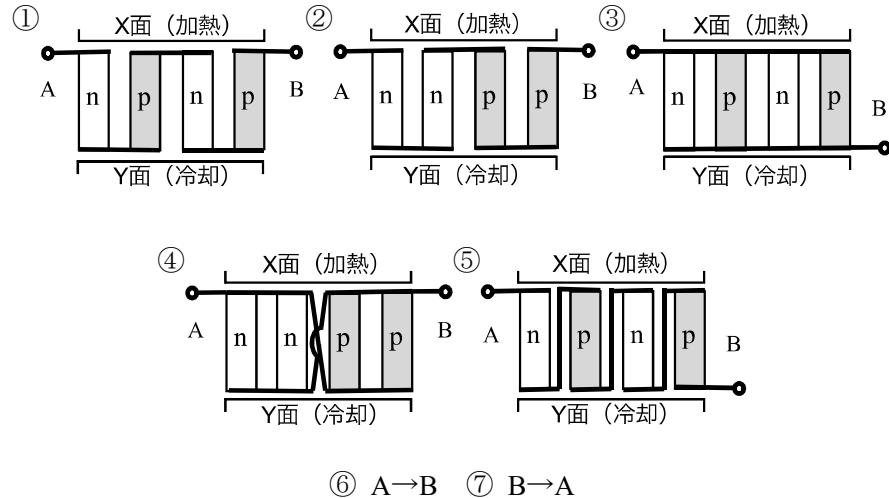
- | | | | | |
|---|---|---|-----|-----|
| ① | 正 | 負 | 加熱 | 非加熱 |
| ② | 正 | 負 | 非加熱 | 加熱 |
| ③ | 負 | 正 | 加熱 | 非加熱 |
| ④ | 負 | 正 | 非加熱 | 加熱 |

問ト ゼーベック素子は一般に1つの半導体では十分な電力を得ることができないため、 n 型と p 型半導体を複数つないで、実用的な発電性能を得ている。今、以下のようにX面を加熱、Y面を冷却したとき、次の効果が得られる接続方法を以下の①～⑤の中から選びなさい。またA-B間に豆電球などの負荷をつないだとき電流が負荷を流れる方向を⑥または⑦から選びなさい。ただし、

図中の太い線は金属配線である。

A-B 間でより大きな電圧を得る : **Q54** 電流の流れる方向 : **Q55**

A-B 間でより大きな電流を得る : **Q56** 電流の流れる方向 : **Q57**



熱電変換効果の大きさを表す量として、電気伝導率 σ とゼーベック係数 S が用いられる。電気伝導率とは材料が電気を流す性能を示す量であり、図 4 a に示す断面積 A 、長さ L の物体 M の電気抵抗を r とすれば、矢印の方向の電気伝導率は

$$\sigma = \frac{L}{rA} \quad (7)$$

である。また、電気伝導率は伝導することができる電子や正孔（伝導キャリヤと呼ぶ）の濃度に比例する。

一方、ゼーベック係数は、材料に加えた温度差 ΔT と発生する電圧 ΔV が比例する際の比例係数として定義され、

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (8)$$

と表される。ドーピングにより伝導キャリヤの濃度が増えると、熱により励起される電子の相対的な割合が下がり、高温側と低温側の伝導キャリヤの濃度差が相対的に小さくなるため、ゼーベック係数は低下する傾向がある。

図 4 b のように長さ L 、断面積 A の n 型半導体 M に大きさ R の電気抵抗（外部抵抗と呼ぶ）をつなぎ、両端に $\Delta T = T_H - T_C$ の温度差を与えた場合を考えてみよう。このとき、M の電気伝導率を σ 、ゼーベック係数を S とする。温度差により電圧 $\Delta V = S\Delta T$ が発生すると、回路全体の抵抗値は M の抵抗値と外部抵抗の抵抗値 R の和となるため、回路に流れる電流 $I = \boxed{Q58}$ となる。この電流が外部抵抗を流れるため、外部抵抗の消費電力 W は $\boxed{Q59}$ となる。M の抵抗値と外部抵

抗値 R が等しいとすると、このときの外部抵抗の消費電力 W^* は

$$W^* = \boxed{\text{Q60}} \times \sigma \boxed{\text{Q61}} S \boxed{\text{Q62}} \quad (9)$$

となる。このとき、パワーファクターを $\text{PF} = \sigma \boxed{\text{Q61}} S \boxed{\text{Q62}}$ と定義し、熱電変換における発電能力を示す指標とする。PF が大きいほど発電能力が高いことを表す。

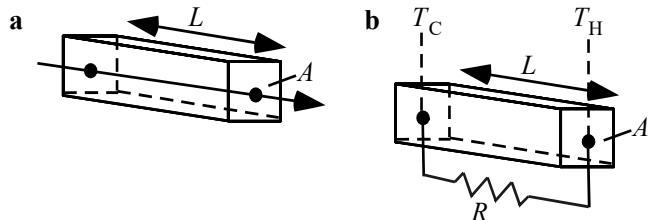


図4 a : 物体Mの形状、b : n型半導体Mに外部抵抗Rをつないだ回路

問ナ **Q58** にあてはまる数式を次の①～⑤の中から選びなさい。

- ① $\frac{\Delta V}{R}$ ② $\frac{A\sigma\Delta V}{L}$ ③ $\frac{L\Delta V}{A\sigma}$ ④ $\frac{A\sigma\Delta V}{L+A\sigma R}$ ⑤ $\frac{L\Delta V}{A\sigma+LR}$

問ニ **Q59** にあてはまる数式を次の①～⑥の中から選びなさい。

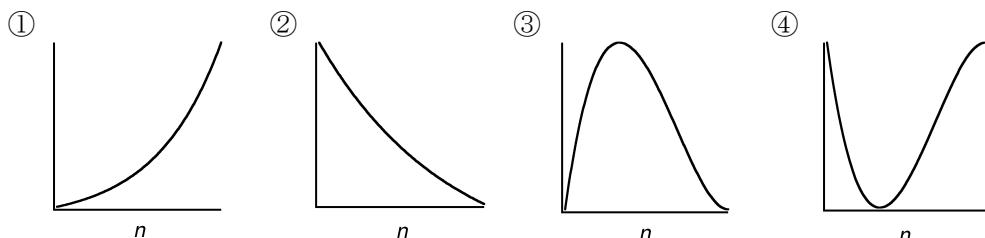
- ① $I^2 \left(R + \frac{L}{A\sigma} \right)$ ② $I^2 R$ ③ $I^2 \left(R + \frac{A\sigma}{L} \right)$ ④ $I \left(R + \frac{L}{A\sigma} \right)$ ⑤ IR ⑥ $I \left(R + \frac{A\sigma}{L} \right)$

問ヌ **Q60** にあてはまる数式を次の①～⑥の中から選びなさい。

- ① $\frac{L}{A} \Delta T^2$ ② $\frac{A}{L} \Delta T^2$ ③ $\frac{L}{4A} \Delta T^2$ ④ $\frac{A}{4L} \Delta T^2$ ⑤ $\frac{4L}{A} \Delta T^2$ ⑥ $\frac{4A}{L} \Delta T^2$

問ネ **Q61**、**Q62** にあてはまる数字を答えなさい。

問ノ ドーピングにより伝導電子の濃度 n を増加させたときの電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S 、パワーファクターPF の形を示すグラフとして適切なものを、次の①～④の中からそれぞれ選びなさい。 σ : **Q63** S : **Q64** PF : **Q65**



問ハ 縦軸に $\boxed{\text{Q62}} \times \log_{10} S$ を、横軸に $\boxed{\text{Q61}} \times \log_{10} \sigma$ をとり、いくつかの材料の値をプロット

トしたグラフを図5に示す。この中で、次に挙げる材料が対応する点を、図5の①～⑥からそれぞれ選びなさい。

電気を最もよく流す材料 **Q66**

単位温度差あたり発生する電圧が最も大きい材料 **Q67**

単位温度差あたり発生する電力が最も大きい材料 **Q68**

単位温度差あたり発生する電力が最も小さい材料 **Q69**

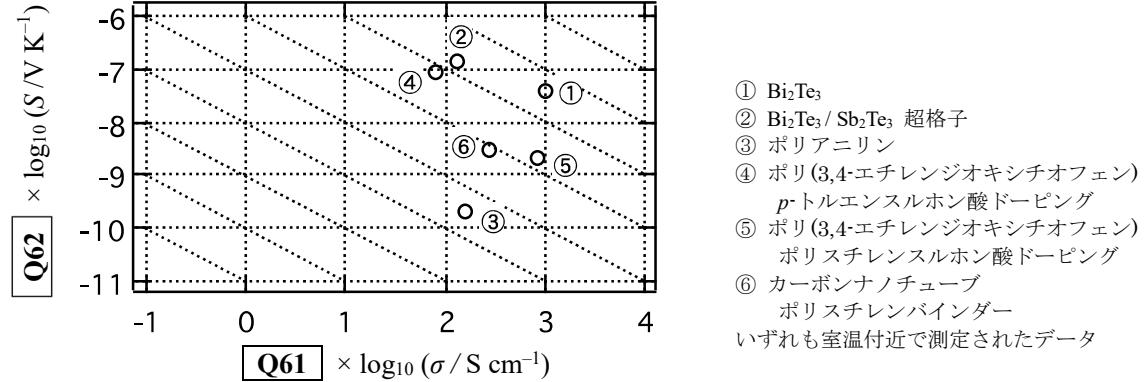


図5 各種材料のゼーベック係数と電気伝導率の関係

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～セ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句又は数値が入る。解答欄：**Q70** ~ **Q113**

原子や分子、イオンなどの粒子が3次元的に規則正しく配列した固体を結晶という。結晶では基本となる構造が繰り返されており、これを単位格子という。金属など単体の結晶構造には、図1に示すように、面心立方格子、体心立方格子などがある。図中の太線が、単位格子を表し、面心立方格子と体心立方格子の形は立方体である。身近な金属では、常温常圧の条件下で、アルミニウムや銅、銀は面心立方格子、鉄やクロムは体心立方格子となる。

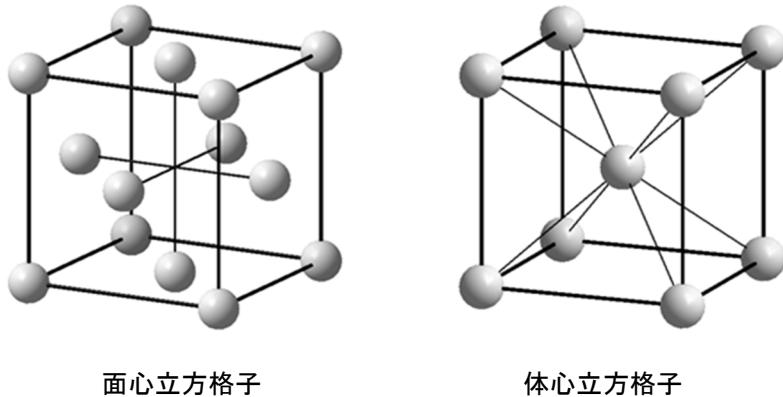


図1 金属単体の結晶構造

簡単な固体の構造では多くの場合、同じ大きさの球のいろいろな並べ方によって原子・イオンの並び方を表すことができる。これらの球を、幾何学的に許される限りできるだけびっしり詰めることによってつくられる構造を最密充填構造という。最密充填構造における配位数は、幾何学的に最大の配位数である**Q70**である。

最密充填構造で、球によって占められていない空間は全体積の**Q71**%になる。この占められていない空間である間隙の全てあるいは一部の間隙を、他の原子やイオンが占めることができる。最密充填構造の間隙は、図2のように四面体間隙と八面体間隙に分けられ、球、四面体間隙、八面体間隙の数の比は、球の数：四面体間隙の数：八面体間隙の数=1：**Q72**：**Q73**である。また、各球の半径をrとすると、四面体間隙には半径**Q74**rまでの、八面体間隙には半径**Q75**rまでの大きさの球を入れることができる。

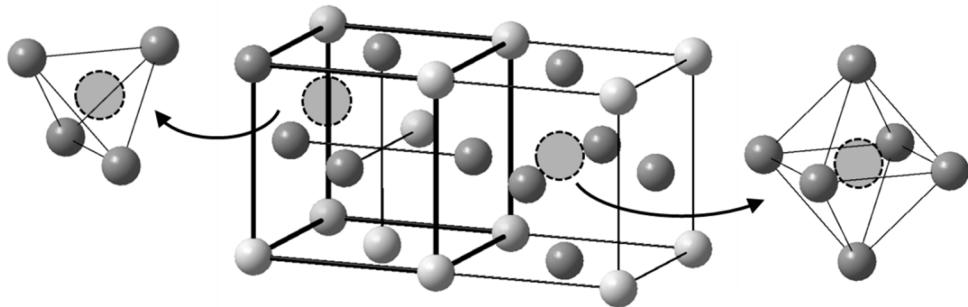


図2 最密充填構造（面心立方格子）における間隙の種類

問ア **Q70** に入る適切な数値を、以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。

- ① 8 ② 10 ③ 12 ④ 14 ⑤ 16
- ⑥ 18 ⑦ 20 ⑧ 22 ⑨ 24 ⑩ 26

問イ **Q71** に入る適切な数値を、以下の①～⑩の中から一つ選びなさい。ただし、小数第1位で四捨五入して整数で答えるものとする。

- ① 78 ② 74 ③ 68 ④ 64 ⑤ 58
- ⑥ 42 ⑦ 36 ⑧ 32 ⑨ 26 ⑩ 22

問ウ **Q72** ~ **Q73** に入る適切な数値を、以下の①～⑨の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9

問エ 上の文章の **Q74** ~ **Q75** にあてはまる数値を、以下の①～⑩の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。

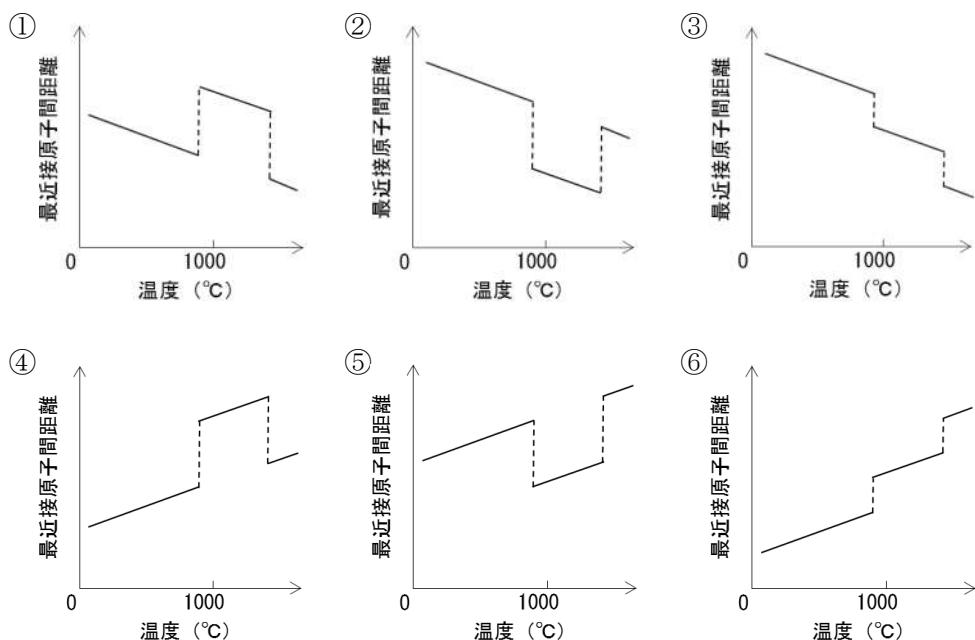
- ① 0.77 ② 0.74 ③ 0.68 ④ 0.64 ⑤ 0.59
- ⑥ 0.41 ⑦ 0.36 ⑧ 0.32 ⑨ 0.26 ⑩ 0.23

問オ 次の金属結晶、共有結合の結晶についての記述①～⑥のうち、誤っているものを一つ選びなさい。 **Q76**

- ① 金属の結晶は、たたいたり延ばしたりして外形を変えることができる。
- ② 金属の結晶は、金属原子の半径が小さいほど融点が高くなる。
- ③ 金属の結晶は、熱の良導体である。
- ④ 共有結合の結晶は、電気を通さない。
- ⑤ 共有結合の組成を化学式で表すときは、組成式で表す。
- ⑥ 共有結合の結晶は、融点が高いものが多い。

結晶は、原子の熱振動等の影響により、温度が変化すると体積も変化することが知られている。金属では、金属結合は結合の方向性が弱いので、温度・圧力が変わると異なる結晶形となることがある。この現象を変態といい、例えば、鉄は常圧下では、約 1540 °Cで融解するまでにその結晶構造が 2 回変化する。室温付近では鉄は体心立方構造をとり、 α -鉄とよばれる。温度が上昇して約 910 °Cになると、面心立方構造の γ -鉄に変態し、約 1390 °Cで再び体心立方構造の δ -鉄に変態する。

問力 鉄の最近接原子間距離と温度との関係を表した図として最も適切なものを、次の①～⑥から一つ選びなさい。 **Q77**



問キ 910°Cで γ -鉄から α -鉄に変態した時における体積変化に関する記述として適切なものを、以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。ただし、鉄の原子の大きさは温度による変化がないものとし、910°Cにおける α -鉄の格子定数を 0.286 nm、 γ -鉄における図 1 の立方体の 1 辺の長さ（格子定数）を 0.351 nm とする。 **Q78**

- | | |
|---------------------------|---------------------------|
| ① γ -鉄よりも 9%膨張した。 | ② γ -鉄よりも 9%減少した。 |
| ③ γ -鉄よりも 14%膨張した。 | ④ γ -鉄よりも 14%膨張した。 |
| ⑤ γ -鉄よりも 21%膨張した。 | ⑥ γ -鉄よりも 21%減少した。 |

多くのイオン化合物も、陽イオンと陰イオンが規則正しく配列したイオン結晶として存在する。宝石や鉱物などの多くがイオン結晶であり、代表的な構造を図 3 に示す。図 3 のイオン結晶の単位格子も立方体である。イオンを球とみなすと、一般的に陽イオンの半径

はもとの原子より小さくなり、陰イオンの半径は大きくなる。イオン結晶を形成する陽イオンと陰イオンでは、通常は陰イオンの方が大きく、陰イオンが規則的に配列した隙間を陽イオンが占める構造であるとみなすことができる。

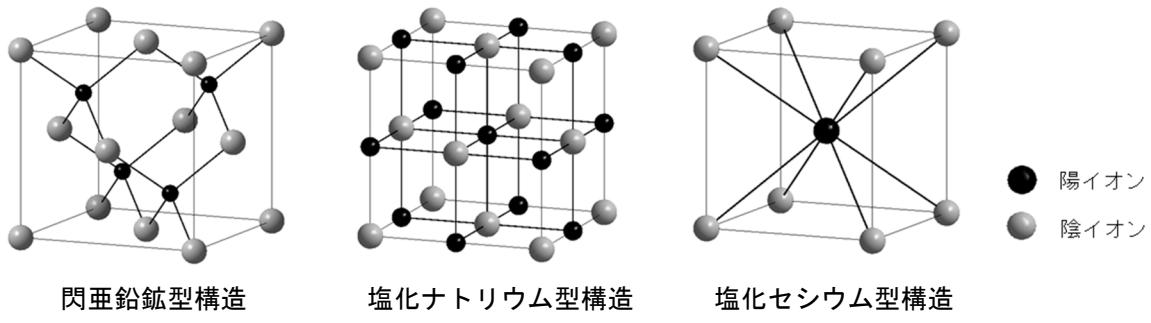


図3 イオン結晶の構造

塩化ナトリウム型構造（図3、中）は、広範囲にわたる固体の典型的構造の一つである。この構造では、金属の面心立方格子（図1、左）と同じ配列をとる陰イオンのつくる八面体間隙に、陽イオンが入っている。このとき、陽イオンの配位数は6となる。一方、閃亜鉛鉱型構造（図3、左）は、面心立方格子の配列をとる陰イオンのつくる四面体間隙に陽イオンが入った構造であり、陽イオンの配位数は4になる。

塩化ナトリウム型構造をとるイオン結晶において、八面体の隙間にいる陽イオンが小さくなると陰イオン同士が互いに接するようになる。するとイオン結晶として不安定になるため、塩化ナトリウム型構造をとれなくなる。陽イオンの半径を r_+ 、陰イオンの半径を r_- とすると、このときのイオン半径比 r_+/r_- は、Q75である。塩化ナトリウム型構造をとれなくなると、陽イオンの配位数は6から4へ減少し、閃亜鉛鉱型構造をとることになる。一方、陽イオンが大きくなり、イオン半径比 r_+/r_- がQ79・Q80・Q81になると、陽イオンの配位数は6から8へ増加して塩化セシウム型構造（図3、右）をとるようになる。

イオン半径は、X線回折などから見積ったイオンの中心間距離から求めることができる。しかし、イオンの中心間距離は、常に2種類（以上）のイオン半径の和になるため、イオン半径の値には任意性がある。ポーリング（L. C. Pauling）の考えにもとづくと、ナトリウムイオンと塩化物イオンのイオン半径比は $r_+/r_- = 0.53$ となるので、塩化ナトリウムの結晶の単位格子の一辺の長さを0.564 nmとすると、ナトリウムイオンの半径は0. Q82 Q83 Q84 nm、塩化物イオンの半径は0. Q85 Q86 Q87 nmとなる。多くの結晶からイオンの中心間距離を見積もることで、各イオン半径が求められている。

陽イオンと陰イオンの半径比から、イオン結晶の構造とイオンの配位数を推定することができる。マグネシウムイオン、カリウムイオンの半径をそれぞれ、0.065 nm、0.133 nmとし、酸化物イオン、臭化物イオンの半径をそれぞれ0.140 nm、0.195 nmとすると、酸化マグネシウム、臭化カリウムにおける陽イオンの配位数はそれぞれ、Q88、Q89と予想される。

問ケ 上の文章の **Q79** ~ **Q89** にあてはまる数値を答えなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問ケ 塩化セシウム型構造をとり、セシウムイオンとヨウ化物イオンの中心間距離が 0.396 nm であるときの、ヨウ化セシウムの密度の値 (g cm^{-3}) として適切なものを、以下の①~⑥の中から一つ選びなさい。 **Q90**

- ① 3.6 ② 4.5 ③ 5.7 ④ 6.5 ⑤ 7.4 ⑥ 8.3

イオン結晶の安定性は、格子エネルギーから判断することができる。格子エネルギーは、1 mol のイオン結晶のイオン結合を切断して気体状態のイオンにするために必要なエネルギーであり、図4のようなエネルギー図（ボルン-ハーバー（Born-Haber）サイクル）を用いて、種々の実験値から求めることができる。たとえば塩化カリウム（固）の格子エネルギーは、カリウム（固）の昇華熱を 89 kJ mol^{-1} 、カリウム（気）のイオン化エネルギーを 418 kJ mol^{-1} 、塩素分子（気）の結合エネルギーを 244 kJ mol^{-1} 、塩素原子（気）の電子親和力を 349 kJ mol^{-1} 、塩化カリウム（固）の生成熱を 437 kJ mol^{-1} とすると、**Q91** **Q92** **Q93** kJ mol^{-1} となる。

格子エネルギーは陽イオンと陰イオンの間に働くクーロン引力のポテンシャルエネルギーから計算することもできる。電荷 z^+ の陽イオンと電荷 z^- の陰イオンの間の距離を r_{+-} とすると、クーロン引力によるポテンシャルエネルギーは、

$$V = -k \frac{z^+ z^- e^2}{r_{+-}} \quad (1)$$

と表せる。ここで k は比例定数であり、 e は電子の電荷（電気素量）である。塩化カリウムの結晶は塩化ナトリウム型構造をとるので、カリウムイオンと塩化物イオンの間の最近接距離を r_0 とすると、あるカリウムイオン（カリウムイオン A とする）に最も近い位置にあるのは **Q94** r_0 だけ離れた位置にある **Q95** 個の塩化物イオンであり、これらの塩化物イオンとカリウムイオン A に働くポテンシャルエネルギーの和は

$$V_1 = \boxed{\text{Q95}} \times \left(-k \frac{e^2}{\boxed{\text{Q94}} r_0} \right) \quad (2)$$

と表せる。次にカリウムイオン A から近い位置にあるイオンは、**Q96** r_0 だけ離れた **Q97** 個のカリウムイオンなので、これらのカリウムイオン同士に働くポテンシャルエネルギーは

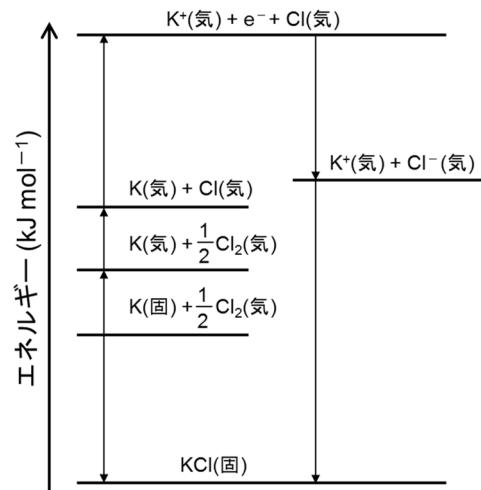


図4 塩化カリウムの格子エネルギーを求めるエネルギー図

$$V_2 = \boxed{\text{Q97}} \times \left(+k \frac{e^2}{\boxed{\text{Q96}} r_0} \right) \quad (3)$$

と表せる。その次にカリウムイオン A から近い位置にあるのは $\sqrt{3}r_0$ だけ離れた 8 個の塩化物イオンであり、カリウムイオン A との間に働くポテンシャルエネルギーは

$$V_3 = 8 \times \left(-k \frac{e^2}{\sqrt{2}r_0} \right) \quad (4)$$

である。塩化カリウムの結晶全体の引力的相互作用のポテンシャルエネルギー V は $V_1, V_2, V_3 \dots$ の和になり

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \left(-\frac{\boxed{\text{Q95}}}{\boxed{\text{Q94}}} + \frac{\boxed{\text{Q97}}}{\boxed{\text{Q96}}} - \frac{8}{\sqrt{3}r_0} + \dots \right) \times k \frac{e^2}{r_0} = -M \left(k \frac{e^2}{r_0} \right) \quad (5)$$

とあらわせる。この M をマーデルング定数といい、種々の結晶構造の型について値が計算されている。塩化ナトリウム型構造については 1.748 である。この引力的なポテンシャルエネルギー V に、陽イオンと陰イオンが近づきすぎた際に働く反発力によるポテンシャルエネルギーの項を加えると、格子エネルギーを計算することができる。

問コ 上の文章の **Q91** ~ **Q93** にあてはまる数値を答えなさい。

問サ 上の文章の **Q94** ~ **Q97** にあてはまる最も適切な数値を、次の①~⑩から選びなさい。

- ①1 ② $\sqrt{2}$ ③ $\sqrt{3}$ ④2 ⑤ $\sqrt{5}$ ⑥4 ⑦6 ⑧8 ⑨10 ⑩12

ここで、計算により格子エネルギーを求めてみよう。塩化カリウム 1 mol で考えたとき、引力的なポテンシャルエネルギーの総和は、アボガドロ定数を N_A として、

$$\begin{aligned} E_V &= -N_A \cdot M \left(k \frac{e^2}{r_0} \right) \\ &= -1.386 \times 10^{-7} \times \frac{M}{r_0} \text{ (kJ mol}^{-1}) \end{aligned} \quad (6)$$

と表せる。

問ク よりカリウムイオンと塩化物イオンの中心間距離 r_0 は **Q98** . **Q99** **Q100** $\times 10^{-10}$ m となる。また、 $M = 1.748$ なので、これらを式 (6) に代入して $E_V = -$ **Q101** **Q102** **Q103** kJ mol⁻¹ となる。

便宜上絶対値で考えると、この E_V の値は**問コ**で算出されたものよりも 10%程度ずれている。その理由として、上述の反発力によるエネルギー E_W を考慮する必要があり、 E_W は以下のように近似できることが知られている。

$$E_W = -\frac{E_V}{n} \quad (7)$$

$E_v < 0$ なので、 $E_w > 0$ となる。(7)式中の n は、結晶を構成する各イオンの電子配置に基づく定数（ボルン定数）で、ポーリングらは、He 型イオンに $x = 5$ 、Ne 型イオンに $x = 7$ 、Ar 型イオンに $x = 9$ を割り当て、陽・陰両イオンの x の平均を n と考えた。この考え方によると、フッ化リチウムの n は 6.0、塩化ナトリウムの n は **Q104** . **Q105** 、塩化カリウムの n は **Q106** . **Q107** となる。

以上のことより、塩化カリウムにおける E_w は、 $E_w = \boxed{\text{Q108}} \cdot \boxed{\text{Q109}} \cdot \boxed{\text{Q110}}$ kJ mol⁻¹ となり、 $E_v + E_w$ の絶対値 $|E_v + E_w|$ は **Q111** **Q112** **Q113** kJ mol⁻¹ と算出される。この値は問コの値とのずれはあるが同程度の数値である。

問シ 上の文章の **Q98** ~ **Q103** にあてはまる数値を次の①~⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問ス 上の文章の **Q104** ~ **Q107** にあてはまる数値を次の①~⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

問セ 上の文章の **Q108** ~ **Q113** にあてはまる数値を次の①~⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

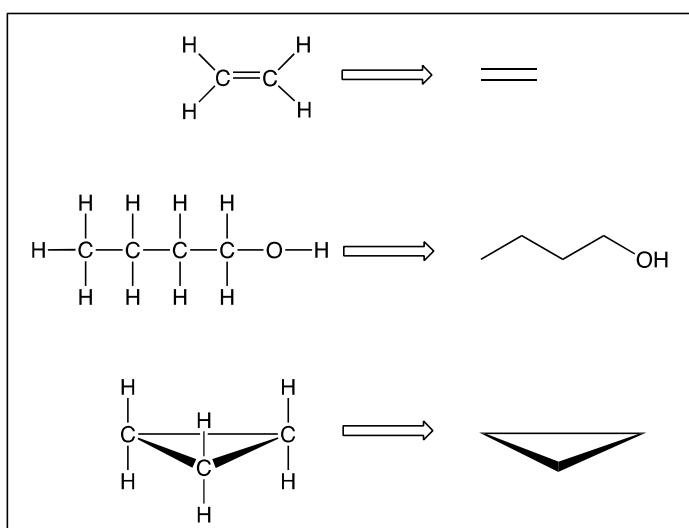
4

次の文章を読み、以下の問（問ア～シ）に答えなさい。

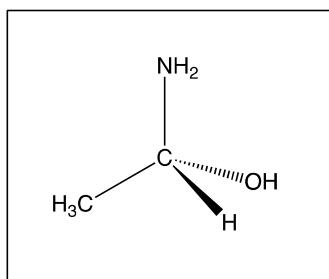
解答欄： **Q114** ~ **Q145**

構造式の表記について

この問題では、有機分子構造の表記に炭素原子や水素原子を C や H と書かない骨格構造式を用いることがある。特に追加の説明がない限り、結合を表す直線の端や角には炭素原子があり、炭素-水素結合も省略される。炭素、水素以外の原子は表記する。例を以下に示す。ただし構造を明確にするため、炭素や水素を表記することもある。また、フェニル基 (C_6H_5) を Ph で、メチル基 (CH_3) を Me で表す場合がある。



分子の構造を立体的に表すときには、以下に示すように、結合を表すくさび形の印 は結合が紙面から手前方向を、 は紙面の奥方向を向いていることを示している。なおこの例では、実線で示している $H_3C-C-NH_2$ は紙面上にある。



分子式は同じでも構造が異なる化合物が存在することを異性といい、そのような化合物どうしを異性体という。異性体には分子を構成する原子のつながり方が異なる構造異性体と原子や置換基の空間配列が異なる立体異性体がある。

問ア 図1のⒶ～Ⓕのペアについてそれぞれ構造異性体と立体異性体に分類し、それぞれの個数を以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

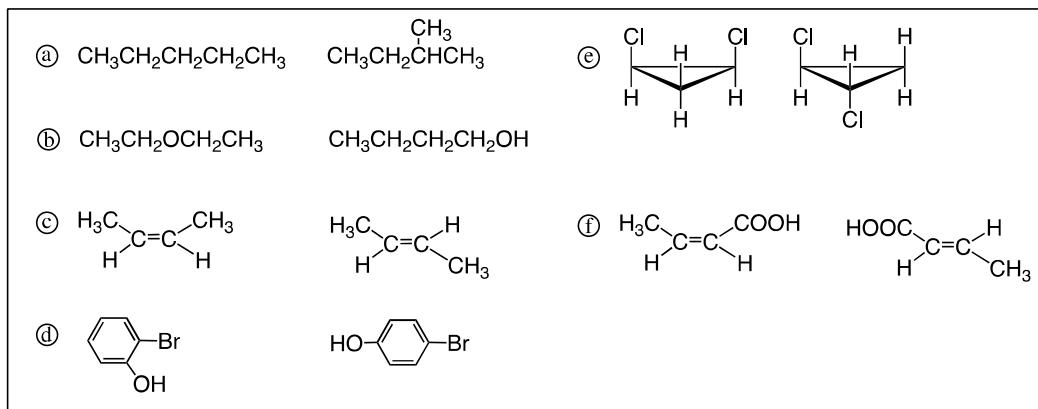


図1

構造異性体の数 : **Q114**

立体異性体の数 : **Q115**

問イ ある二つの有機化合物が構造異性体の関係にあるとき、それぞれの性質(i)～(v)で異なると思われるものを全て選び、その個数を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。 **Q116**

① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5

- (i) 沸点 (ii) 蒸気圧 (iii) 水に対する溶解度
 (iv) 同じ量を完全燃焼させたとき生じる水の量 (v) 融点

立体異性体を論ずるとき、キラリティーの概念はとても重要である。ある構造を鏡に映した際に元の実像とその鏡像が重ね合わせることができないという性質をキラリティーとよぶ。鏡は2次元の平面であるが、鏡像を考えるときは、写真を見るときのように奥行きのある3次元的な立体構造を脳内で想像する。キラリティーをもつ構造はキラルであるという。一方、その構造をもたないものをアキラルといい区別する。ものの構造はキラルであるかアキラルであるかのいずれかである。キラリティーは水晶のように、実際に目に見える大きさのものから、電子スピンのようなミクロの物質まで様々な構造に現れるが、ここでは分子について考えよう。実は有機天然物分子の多くはキラルである。またキラリティーは、有機化学や生化学にとってとても重要な概念で、ある分子の生理活性を論じる場合や、反応のメカニズムを解明するために不可欠である。

ある分子構造がキラルであるならば、必然的にその鏡像がもとの構造の立体異性体として存在する。このような異性体を特に鏡像異性体（あるいはエナンチオマー）という。鏡像異性体は、互いに等しい内部エネルギーを持っており、ほぼすべての物理的性質は同じであるが、偏光に対する旋光性が異なる（これを光学活性という。またそのために鏡像異性体は光学異性体と呼ばれることがある）。キラリティーを持つ有機分子には様々なものがある。例えば図2に示す分子の

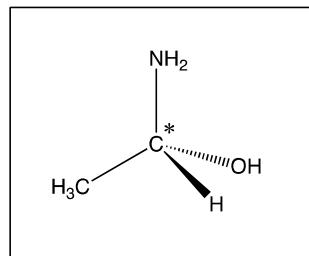


図2

ように一つの炭素原子に4つの異なる原子もしくは、アキラルな置換基が結合しているものはキラルである。またこの場合、C*を不斉中心（不斉中心には炭素以外の原子もなり得る）という。

問ウ 以下の化合物（図3）で鏡像異性体が存在するものはいくつあるか。その個数を以下の①～⑦の中から一つ選びなさい。 **Q117**

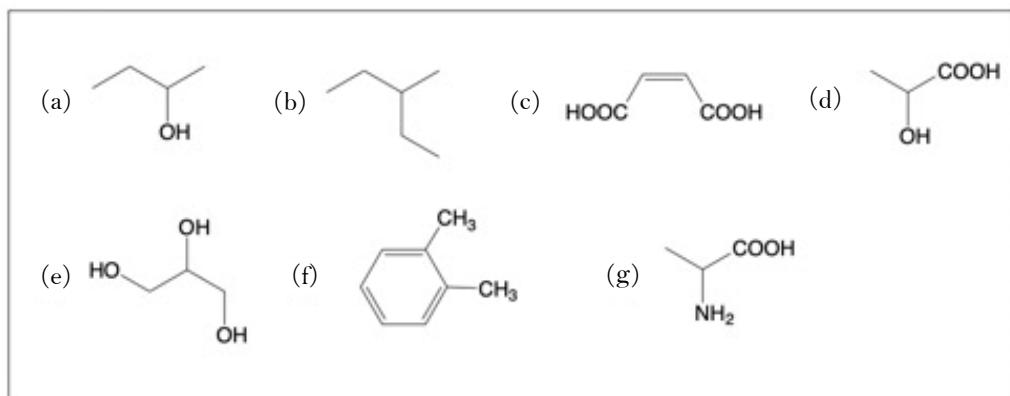


図3

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7

不斉炭素原子を持たない化合物でも分子の構造がキラルであれば光学活性になる。これを分子不斉といふ。例えば3個の炭素原子の混成状態がsp²-sp-sp²となっているアレンと称される化合物(I)で、a-C¹-b面とx-C³-y面は直交しており、もし a≠b、x≠yならば、光学活性になる（図4）。

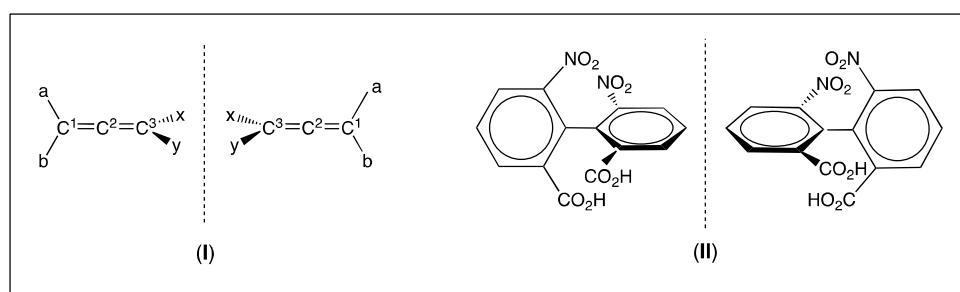


図4

この分子の場合、C¹-C²-C³を通る軸の回りに各置換基がキラルに配置されることによってキラリティーが発現する。一方、(II)のような2,2',6,6'-テトラ置換ビフェニルでは、二つのベンゼン環を繋ぐ結合の回転が嵩高い置換基によって阻害されるため、それぞれの鏡像異性体を単離することが可能である。

問工 図5の化合物①～⑧の中で鏡像異性体が存在するものは解答欄の①を選び、そうでないものは②としなさい。

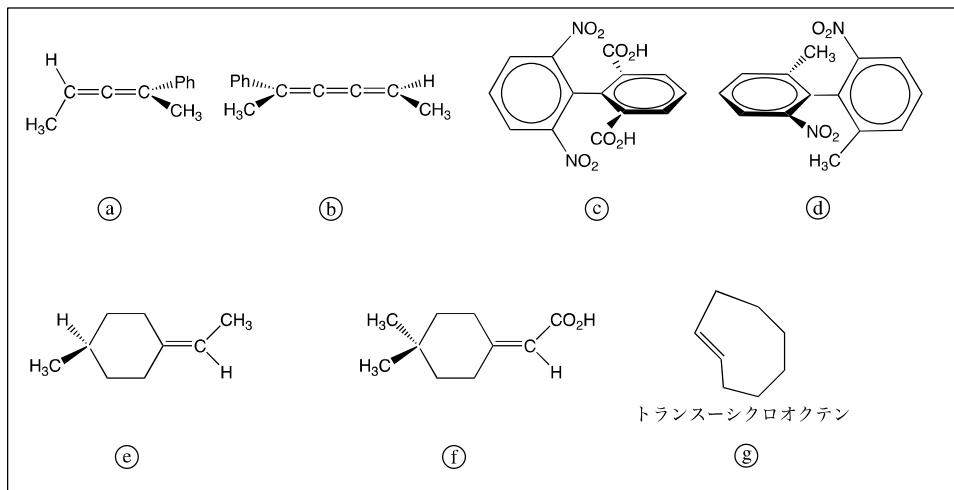


図5

① : **Q118** ② : **Q119** ③ : **Q120** ④ : **Q121**

⑤ : **Q122** ⑥ : **Q123** ⑦ : **Q124**

不斉中心の存在によってキラリティーが発現する場合を中心性キラリティーという。この鏡像異性体どうしを区別して表示する方法が必要であり、考案されたのが *RS* 表示法である。まず不斉中心の絶対立体配置（中心原子に結合した4つの置換基の3次元的な配列）を特定する。これは以下の規則に従って各置換基の優先順位（A>B>C>D）を決定することである。

- 1) 原子番号の大きい方が小さいものより優位である。
- 2) 同位体元素では質量数の大きいものが小さいものより優位である。
- 3) はじめに、不斉中心に直結する原子について適用し、それで決まらない場合は決まるまで不斉中心から結合鎖に沿って遠ざかる方向に順次適用していく。また、多重結合が分子内にある時には多重結合を解消し、解消した結合の先にそれぞれの相手の原子（このような仮想原子をレプリカ原子という）が結合していると仮定して順位を決定する。

置換基の優先順位が決定したら、図6のように最も低いDを最も遠くに離して見て A、B、C と順に回ったときに右回り（時計回り）であれば R、左回り（反時計回り）であれば S の絶対配置を持つと判別する。

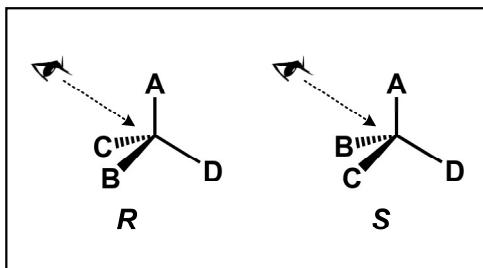


図 6

問才 次の分子 **III**、**IV** はいずれも光学活性物質である（図 7）。不斉炭素の置換基の優先順位をそれぞれの分子について決定しなさい。解答はそれぞれの分子について、置換基の優先順位の上位から 1~4 を振り、図中の置換基に割り振った空欄 **Q125** ~ **Q132** の番号の解答欄に優先順位を下の①~④の中から選んでマークしなさい。

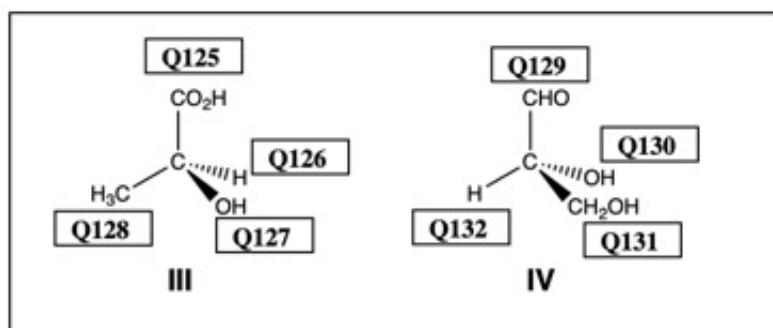


図 7

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4

問力 問才の分子 **III**、**IV** のそれぞれの不斉炭素の絶対配置の組み合わせとして正しいものはどれか、表 1 の①~⑥の中から 1 つ選びなさい。 **Q133**

表 1

	分子 III の不斉炭素	分子 IV の不斉炭素
①	<i>R</i>	<i>R</i>
②	<i>S</i>	<i>R</i>
③	<i>R</i>	決められない
④	<i>S</i>	<i>S</i>
⑤	<i>S</i>	決められない
⑥	<i>R</i>	<i>S</i>

問キ 図8のⒶ～Ⓕの化合物で絶対配置がRのもの **Q134** とSのもの **Q135** のそれぞれの個数を以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6

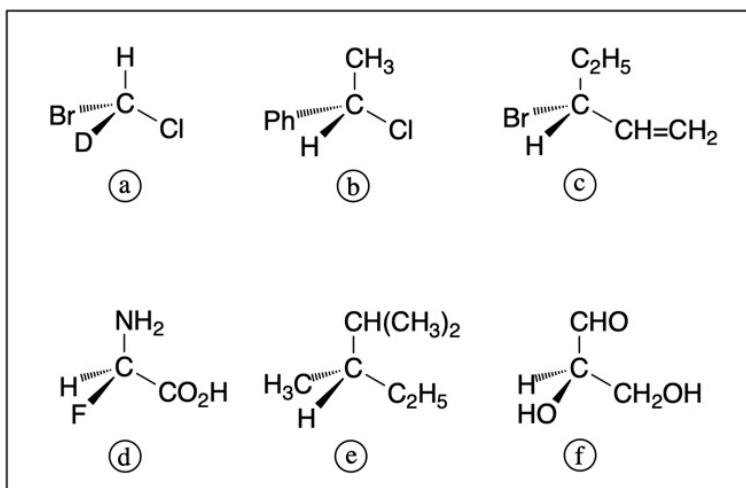


図8

キラリティーが有機化学反応のメカニズムを解明するために重要な役割をはたすということを先に述べたが、二分子間で起こる求核置換反応を例に、このことを考えてみよう。まず脂肪族求核置換反応について説明しよう。臭化メチルを水酸化ナトリウムで処理すると、メタノールと臭化ナトリウムが生成する。これは臭化メチルのBr基がOH基に置き換わった置換反応である。水酸基は結合に必要な電子対を持って（水酸化物イオンとして）炭素原子に接近し結合を作ろうとする。その時、臭素原子は炭素と結合していた電子対と共に臭化物イオンとして脱離する（図9）。

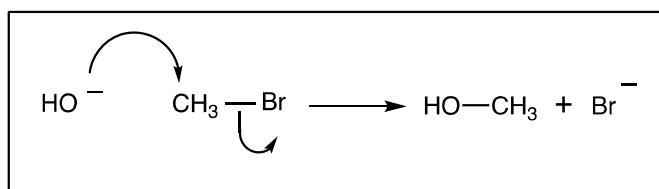
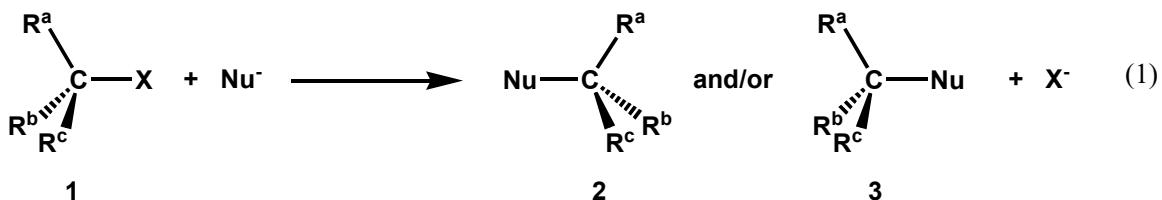


図9

臭化メチルの場合、異性体は生成しない。一方、不斉炭素で置換反応がおこる場合は、求核剤が既に存在している置換基と異なるならば立体異性体が得られる。そしてこの構造の解析は、反応機構を調べる手段の中でも最も強力なツールとなる。出発物質の立体配置により生成物の立体配置が決まる反応を立体特異的反応と呼ぶ。出発物質が立体異性体の場合、生成物の立体が保持される場合と立体が反転する場合がある。



例えば、式(1)に示す反応は基質 **1** の 3 つの異なる置換基 (R^a 、 R^b 、 R^c) を持つ不斉炭素上の脱離基 **X** が求核剤 Nu^- と反応する置換反応である。このとき、**2** のような立体配置の生成物のみが得られればこの反応は、ちょうど風で傘が逆になるように立体反転で進行している。一方、**3** の立体配置の生成物のみが得られれば反応は立体保持で進行している。このとき、生成物 **2** と **3** は互いに鏡像異性体の関係にあるので、基質 **1** に光学活性物質を用いれば生成物の立体配置を調べることによって反応がどちらの経路で進行しているか実験的に検証することができる。このような例を見てみよう。

アルコールを塩化物に変換する手法として塩化チオニルを用いる反応がある。この反応は立体特異的に進行し、反応条件により異なる生成物が得られることが知られている。今、鏡像異性体のアルコール **V** あるいは **VI** を、塩化チオニルで処理し塩化物 **VII** もしくは **VIII** が得られたとしよう（図10）。

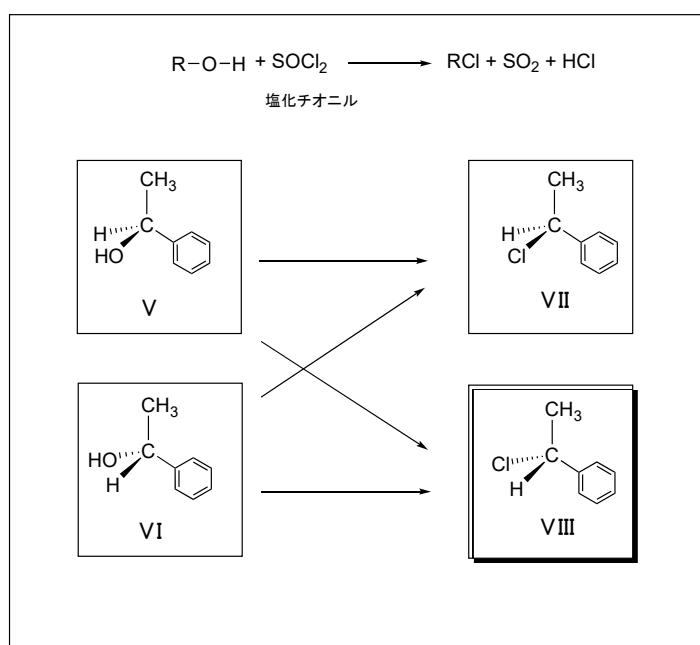


図 10

問ク この反応に関する記述のうち正しいものはどれか、次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

Q136

- ① R の絶対配置を持つ基質から R の不斉炭素を持つ塩化物が生成した場合、この反応は立体保持で進行したと判断できる。
 - ② S の絶対配置を持つ基質から R の不斉炭素を持つ塩化物が生成した場合、この反応は立体保持で進行したと判断できる。

- ③ R の絶対配置を持つ基質から S の不斉炭素を持つ塩化物が生成した場合、この反応は立体保持で進行したと判断できる。
- ④ R の絶対配置を持つ基質から R の不斉炭素を持つ塩化物が生成した場合、この反応は立体反転で進行したと判断できる。
- ⑤ S の絶対配置を持つ基質から S の不斉炭素を持つ塩化物が生成した場合、この反応は立体反転で進行したと判断できる。

問ケ 分子内に n 個の不斉炭素を持つ分子は 2^n 個の立体異性体を持つことが理論上に可能になる。

図 1 1 の分子 **IX** は C^1 、 C^2 の 2 つの不斉炭素を有しており、それぞれの絶対配置により **IXa-d** の 4 種類の異性体が存在する。

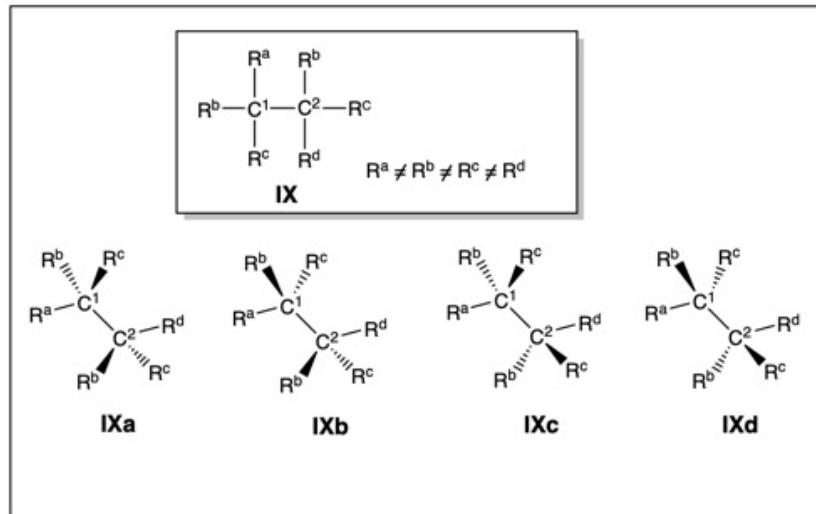


図 1 1

これらの異性体のうち、**IXa** と **IXd**、**IXb** と **IXc** の組み合わせは互いに鏡像体なので、鏡像異性体であるが、それ以外の組み合わせは（例えば **IXa** と **IXb**）互いにジアステレオマーと呼ばれ、鏡像異性体どうしとは違って、化学的・物理的性質は異なる。

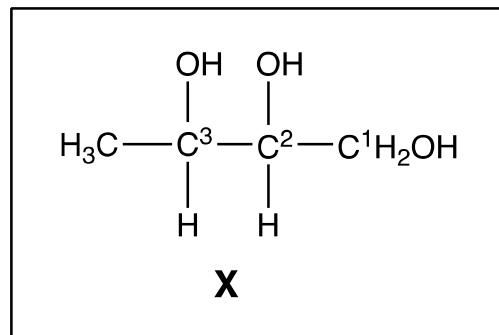
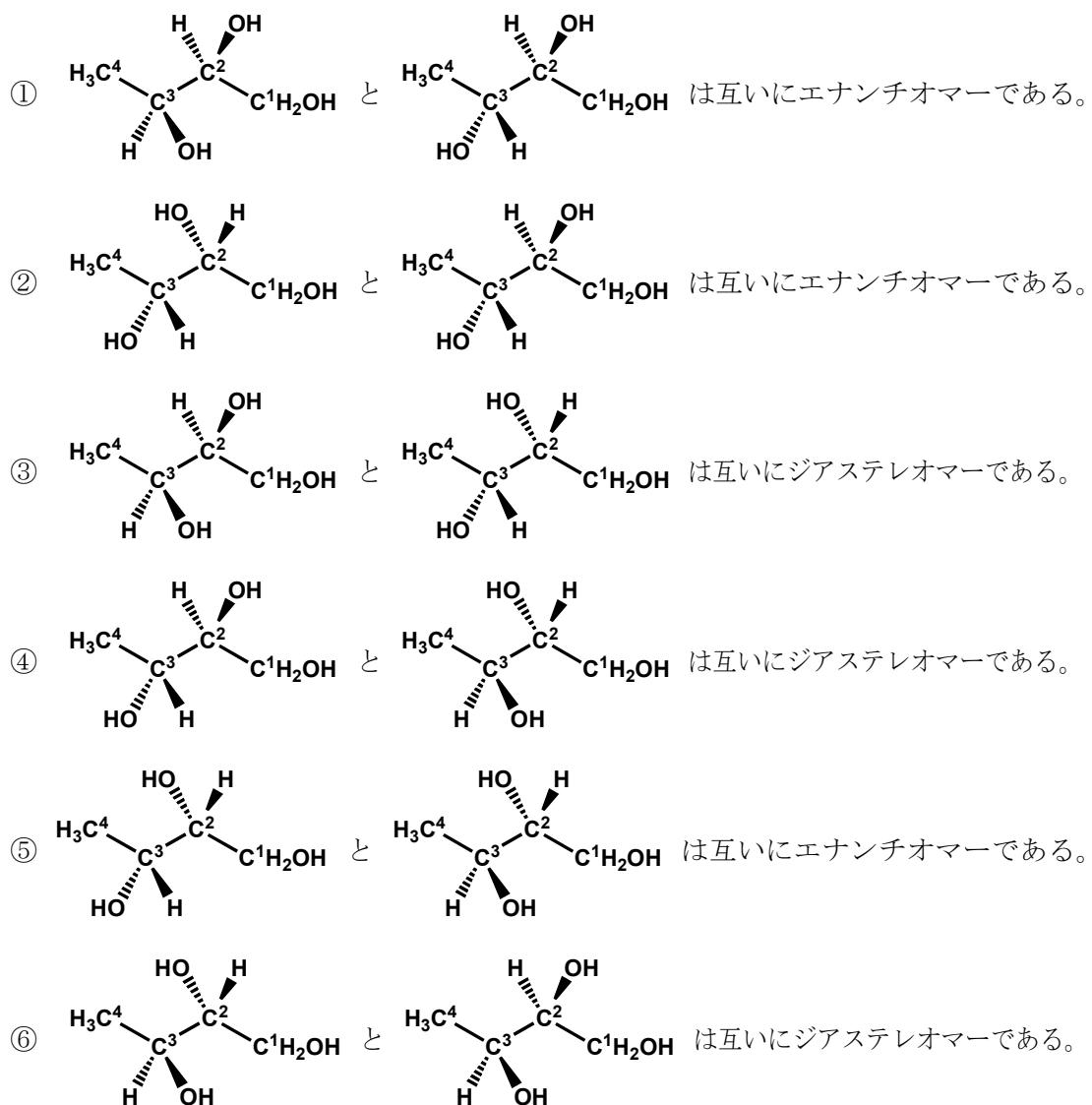


図 1 2

図 1 2 の 1,2,3-ブantantriol (X) の 2 位、3 位は不斉炭素である。化合物 **X** に関する記述のうち、正しいものを次の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q137**



問コ 2,3-ブタンジオール(XI、図13)の2、3位は不斉炭素であり、それらの絶対配置の組み合わせは、先のXと同じように考えると、4種類である。

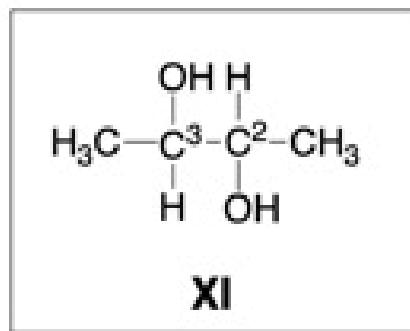
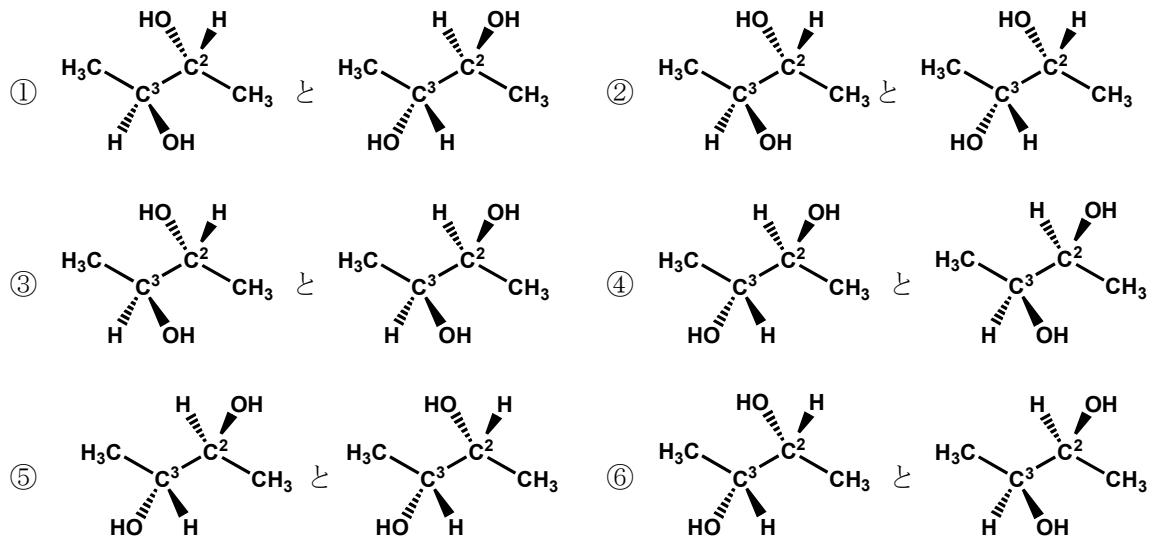


図13

ところが、この4種類の中には互いに重ね合わせることができ、本来は同一物である組み合わせがあり、実際には3種類の立体異性体しか存在しない。このように複数の不斉中心を持ちながら、分子全体としては光学活性を示さない化合物をメソ体あるいはメソ化合物という。4種類の異性体のうち、同一物である組み合わせはどれか、次の①～⑥中から一つ選びなさい。

Q138



問サ 光学活性物質の不斉中心は炭素原子である必要はなく、14族元素を中心を持つ4置換化合物や15族元素の第四級塩など、4面体構造をとる化合物でも4種の置換基がすべて異なるれば光学活性物質となる。図14のリン化合物は(R,R)-DIPAMPと呼ばれ、これを配位子としてもつ遷移金属錯体触媒は、触媒的不斉合成に利用されている。この分子では2つのリン原子上の3種類の置換基に加えて非共有電子対が第四の置換基として寄与しており、光学活性を示す。このような化合物の不斉中心の絶対配置もRS表示法で示すことができ、2つのリン原子の絶対配置はいずれもRである。非共有電子対を第四の置換基として取り扱った場合、その優先順位は何番目として扱われているか、次の①～④の中から一つ選びなさい。

Q139

① 1

② 2

③ 3

④ 4

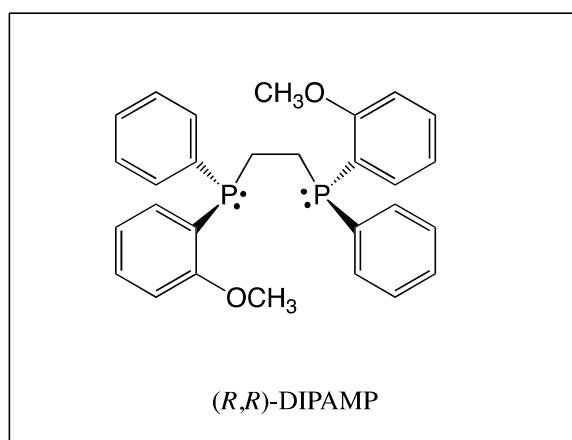


図14

最後に (R,R) -DIPAMP を利用した不斉水素化反応について考えてみよう。 (Z) - α -(アセチルアミノ) ケイ皮酸メチルエステルを、 (R,R) -DIPAMP がキレート配位した Rh 錯体を触媒として水素加圧下で還元すると、かなり高い過剰率で N -アセチル-フェニルアラニンメチルエステルの鏡像異性体の一方が優先的に得られる（図 15）。

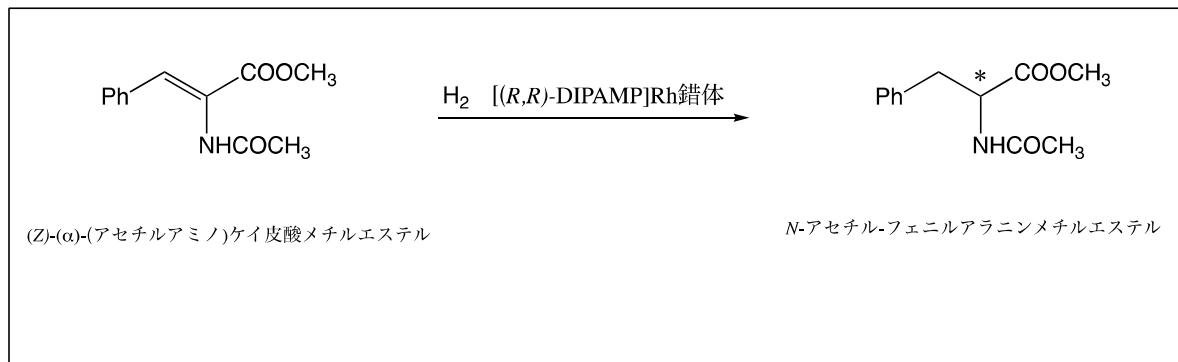


图 1-5

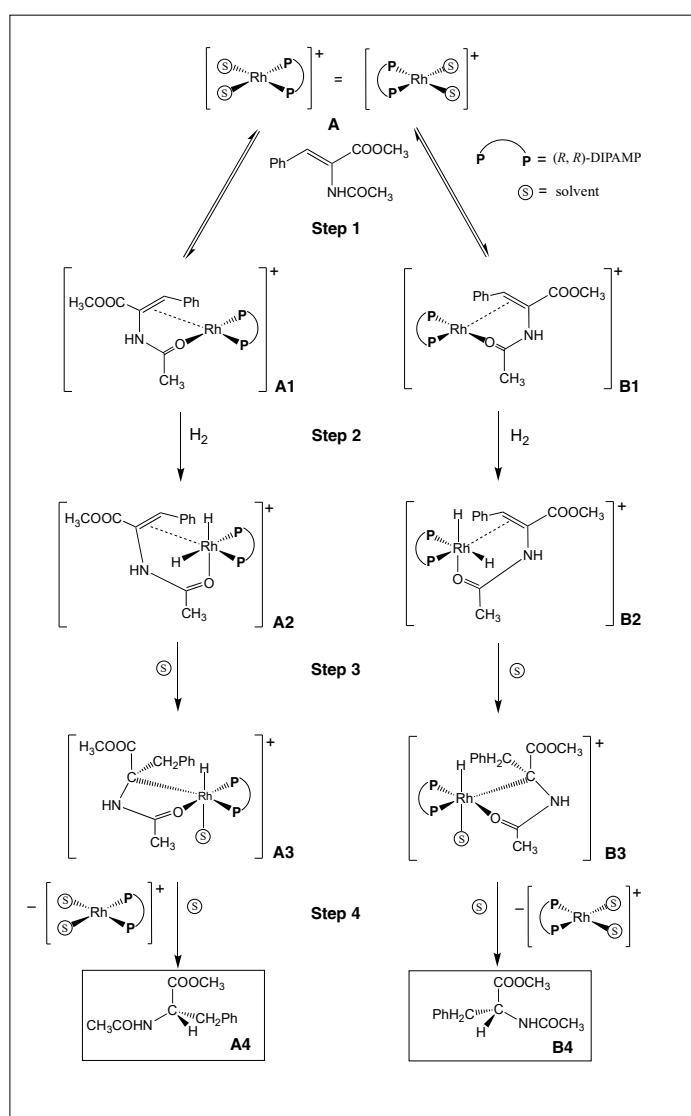


図 1 6

この反応機構は各種分析手法により詳細に研究されており、図16に示した中間体を経て進行していることが明らかになっている。Rh錯体を溶媒（通常はアルコール）に溶かすと、2分子の溶媒（S）が配位した触媒前駆体（A）が生成する。この溶媒分子の配位は、あまり強くはなく容易に置き換わることができ、(Z)- α -（アセチルアミノ）ケイ皮酸メチルエステルを添加するとオレフィン部とアミドの酸素原子でキレート配位した A1、B1 が生成する（Step 1）。この二つはジアステレオマーの関係にある。なお、A→A1 および A→B1 の過程は可逆反応である。次に Rh 金属に水素分子が H-H 結合の開裂を伴って付加し、A2、B2 が生成する（Step 2、酸化的付加という）。続いて一つの水素がオレフィン部に転移すると同時に溶媒分子を取り込んで、5員環 Rh 錯体 A3、B3 が形成された後に（Step 3）、Rh 上の残りの水素がちょうど Rh に置き換わる形で炭素に結合し、N-アセチル-フェニルアラニンメチルエステルの鏡像異性体 A4 あるいは B4 が生成する（Step 4、還元的脱離という）。一方、Rh 錯体には溶媒分子が配位して A が再生する。

この反応において以下の事実 (i)~(iv) が確認されている。

- (i) 相対的に B1 の方が A1 よりも安定で、反応中は B1 の方が高濃度で存在している。
- (ii) A1→A2 と B1→B2 の反応速度を比較すると前者の方が圧倒的に早い。また、前者は水素圧に依存しないが、後者は水素圧に比例する。
- (iii) Step 2～Step 4 はいずれも不可逆で立体特異的な反応である。
- (iv) 生成した、S 体と R 体の比は 98:2 であった。

問シ この反応に関連して以下の(a)～(f)のことがらについて正しいと思う場合は解答欄の①を選び、間違っていると思う場合は②としなさい。

- (a) 反応系中で B1 の濃度が高いことから、A→B1→B2→B3 のプロセスが優先的に起きている。**Q140**
- (b) A1→A2 の反応速度が速いことから、A→A1→A2→A3 のプロセスが優先的に起きている。**Q141**
- (c) A3 と B3 は鏡像異性体の関係にある。**Q142**
- (d) 配位子として(R,S)-DIPAMP を用いると、R 体の N-アセチル-フェニルアラニンメチルエステルが優先的に得られる。**Q143**
- (e) A1 が B1 より不安定なのは、基質のエステル部分と(R,R)-DIPAMP のフェニル基の間の立体的な反発があるからである。**Q144**
- (f) 水素圧を上げて反応を行うと、鏡像異性体の過剰率は低下する。**Q145**

MEMO

