



化学グランプリ 2025

一次選考問題

2025 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. 問題冊子は表紙を除いて 38 ページあります。解答用マークシートと計算用紙は各 1 枚あります。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. マーク欄は各問題ごとに Q1 から始まります。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. 解答用マークシート以外は机に残さないよう持ち帰って下さい。

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

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

問イ **Q2** ～ **Q5** にあてはまる数字を答えなさい。

答えの値 **Q2** . **Q3** × 10 **Q4** **Q5**

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

指数、対数：

① 指数

$10^n = \underbrace{10 \times 10 \times \dots \times 10}_{n \text{ 個かけ算}} = \underbrace{100 \dots 0}_{0 \text{ が } n \text{ 個}}$ のとき、 n を指数という。

$$10^{-n} = 1/10^n$$

$$10^m \times 10^n = 10^{(m+n)}$$

$$10^m / 10^n = 10^{(m-n)}$$

$$\begin{aligned} \text{例 ; } 10^{-2.5} &= 10^{-(2+0.5)} = 10^{-2} \times 10^{-0.5} \\ &= 10^{-(3-0.5)} = 10^{-3} \times 10^{0.5} \end{aligned}$$

$$a^{1/2} = \sqrt{a}$$

$$\begin{aligned} \text{例 ; } 10^{1/2} &= \sqrt{10} \\ & (= 10^{0.5}) \end{aligned}$$

② 対数

$10^n = a$ のとき $\log_{10} a = n$ とかき、これを常用対数という。化学では常用対数の底を省略し、 $\log_{10} a$ を単に $\log a$ と書くことが多い。

$$\log_{10} 10^x = x, \quad -\log_{10} 10^{-x} = -(-x) = x$$

$$\log_{10}(a \times b) = \log_{10} a + \log_{10} b \quad \log_{10}(a/b) = \log_{10} a - \log_{10} b$$

$$\text{例 ; } -\log_{10}(2.0 \times 10^{-5}) = -(\log_{10} 10^{-5} + \log_{10} 2.0) = -(-5) - \log_{10} 2.0 = 5 - \log_{10} 2.0$$

1

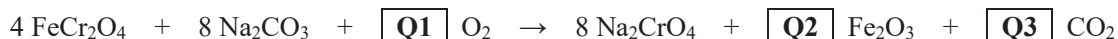
次の文章を読み、以下の問（問ア～問チ）に答えなさい。なお、原子量を $H=1.00$ 、 $C=12.0$ 、 $N=14.0$ 、 $O=16.0$ 、 $Cl=35.5$ 、 $Cr=52.0$ 、 $Mn=55.0$ 、 $Fe=56.0$ 、 $Ag=108.0$ 、 $Ba=137.0$ とし、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ 、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ とする。

解答欄： Q1 ～ Q36

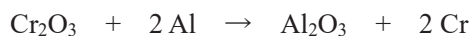
【A】

クロム Cr は銀白色の光沢を示す金属で、硬くて融点が高い。単体のクロムは空気中では酸化されにくい、鉄の表面のめっきや、ステンレス鋼に用いられる。ところで、クロム（英名 Chromium）の語源はギリシャ語で色を表す「クロマ」である。名前の通り、クロムの塩やその水溶液の色は、酸化状態や共存するイオンによってさまざまな色を呈する。このことは、クロムの化合物の性質の解明を容易にし、錯体化学という分野の発展へとつながっていった。

このように、クロムは私たちの生活に不可欠で、化学の中でも重要な位置を占める。クロムは地殻中に豊富に存在し、主にクロマイト (FeCr_2O_4) として産出する。純粋なクロムを得るためには、aクロマイトに炭酸ナトリウムを混合して焙焼（加熱により化学反応を進行させる手法のこと）させたのち硫酸を加える。すると、二クロム酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを含む水溶液が得られ、これを冷却すると、溶解度の小さい二クロム酸ナトリウムが沈殿する。

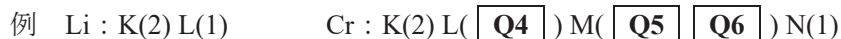


続いて、二クロム酸ナトリウムを炭素と反応させて酸化クロム（Ⅲ）に変換し、これをアルミニウム粉末と混ぜて加熱することでクロムが得られる（テルミット反応）。



問ア 下線部 a について、クロマイトの焙焼を表す化学反応式中の Q1 Q2 Q3 に、最も適切な整数の係数を入れて反応式を完成させなさい。なお、係数が 1 になるときは①と答えなさい。

問イ クロムの原子番号は 24 であり、クロム原子は最外殻に 1 個の電子をもつことが知られている。クロムの電子配置を例のように示しなさい。



問ウ 二クロム酸ナトリウムにおける、クロムの酸化数として最も適切なものを、次の①～⑦の中から一つ選びなさい。 Q7

- ① +1 ② +2 ③ +3 ④ +4 ⑤ +5 ⑥ +6 ⑦ +7

問エ ある鉍石は質量パーセントで 78.0%のクロマイト (FeCr_2O_4) を含む。この鉍石 69.0 kg に含まれるクロマイトから得られるクロムの質量 (kg) を有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、この鉍石にはクロマイト以外のクロム成分は含まれておらず、また化学反応は完全に進行するものとする。 Q8 Q9 kg

(問題は次ページに続きます)

【B】

塩化クロム（Ⅲ）六水和物 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は緑色の結晶であり、これを水に溶解させて緑色の水溶液を調製した。しかし、室温で一週間静置していると、水溶液の色は紫色へ変化していた。この現象を調査するため、塩化クロム（Ⅲ）六水和物 1.60 g を水に溶かして 100 mL にした水溶液を二つ調製し、その一方にただちに硝酸銀水溶液を十分量加えたところ、0.860 g の白色沈殿が生成した。もう一方は一週間静置した後、十分量の硝酸銀水溶液を加えたところ、2.58 g の白色沈殿が生じた。クロム（Ⅲ）イオンは 6 配位であることを考慮すると、これらの実験を通じて、緑色の水溶液、紫色の水溶液におけるクロム（Ⅲ）の錯イオンの化学式を決定することができる。

続いて、あらたに塩化クロム（Ⅲ）の水溶液を調製し、ここに少量の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、灰緑色の水酸化クロム（Ⅲ）が沈殿した。さらに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えると、沈殿はテトラヒドロキシドクロム（Ⅲ）酸イオンとなって溶解した。_b この溶液に過酸化水素水を加えて加熱すると、クロム酸イオン CrO_4^{2-} が生成した。加熱により溶液中の過酸化水素を完全に分解した後、希硫酸を加えて酸性にすると、クロム酸イオンが二クロム酸イオン $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ へと変化し、水溶液は Q10 色から Q11 色に変化した。

クロム（Ⅲ）イオンは反応性が乏しいため、塩化クロム（Ⅲ）水溶液に過剰にアンモニア水を加えても、アンミン錯体を合成することができない。そのため、金属クロムを希塩酸と反応させて塩化クロム（Ⅱ）を調製し、そこに過剰のアンモニアを加える方法でアンミン錯体を合成する。

この方法でまず、塩化クロム（Ⅱ）水溶液にアンモニア-塩化アンモニウムの緩衝液を加えると、クロム（Ⅱ）イオンはアンミン錯体 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ へと変化した。続いて、ここに酸素を吹き込むとクロム（Ⅱ）は酸化され、質量パーセントで 28.75% の窒素を含む赤色沈殿 A が得られた。

一方、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ を含む水溶液を不活性ガスの雰囲気下で静置すると、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ を主成分とする沈殿が生じ、このとき気体 B が発生した。

問オ Q10、Q11 にあてはまる色として適切なものを、次の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 青 ② 橙赤 ③ 緑 ④ 黄 ⑤ 白 ⑥ 黒

問カ 緑色の水溶液および紫色の水溶液に含まれるクロム（Ⅲ）の錯イオンは、ともに $[\text{Cr}(\text{Cl})_p(\text{H}_2\text{O})_q]^{r+}$ で表すことができる。それぞれについて、 $p \sim r$ にあてはまる数字を答えなさい。ただし、該当する配位子もしくは電荷をもたない場合は⑦と答えなさい。

緑色の水溶液： $p \cdots$ Q12 $q \cdots$ Q13 $r \cdots$ Q14

紫色の水溶液： $p \cdots$ Q15 $q \cdots$ Q16 $r \cdots$ Q17

問キ 下線部 b について、テトラヒドロキシドクロム（Ⅲ）酸イオン 1 mol と反応する過酸化水素の物質質量として最も適切なものを、次の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q18

- ① 0.5 mol ② 1 mol ③ 1.5 mol ④ 2 mol ⑤ 2.5 mol

問ク 赤色沈殿 A に含まれるクロム（Ⅲ）の錯イオンは、 $[\text{Cr}(\text{Cl})_x(\text{NH}_3)_y]^{z+}$ で表すことができる。 $x \sim z$ にあてはまる数字を答えなさい。ただし、該当する配位子もしくは電荷をもたない場合は①と答えなさい。

$x \cdots$ Q19

$y \cdots$ Q20

$z \cdots$ Q21

問ケ 気体 B として適切なものを、次の①～④の中から一つ選びなさい。 Q22

① 塩化水素

② 酸素

③ 水素

④ 塩素

(問題は次ページに続きます)

【C】

クロムのイオン化傾向は、鉄よりも大きく、亜鉛よりも小さい。そのため、単体のクロムは空气中で速やかに酸素と反応し酸化物となるが、生成した酸化クロム（Ⅲ）が、硬く緻密な膜をつくって金属表面を覆うため、内部への酸化が進まない。この性質を利用したものがクロムめっきであり、めっきの下金属材料が錆びるのを防ぐことができる。さらに、表面の酸化クロム（Ⅲ）の膜はとても薄く透明で、小さい傷がついてもすぐに再生するため、見た目の美しい金属光沢が長く保たれる。クロムめっきした d 真鍮（しんちゅう） は、水道の蛇口によく使われている。また、流し台に使われるステンレス鋼は、鉄にクロムやニッケル、マンガンなどを加えた合金であるが、クロムが鉄より先に酸化されて表面に酸化クロム（Ⅲ）の保護層ができるため、腐食しにくい。

問コ 下線部 c の状態は不動態と呼ばれる。金属が不動態となる実験操作として適切なものを、次の①～⑥の中から二つ選びなさい。ただし、解答の順は問わない。 **Q23** ・ **Q24**

- ① 鉄を希硫酸に入れる。
- ② 鉄を濃硝酸に入れる。
- ③ 鉛を希硫酸に入れる。
- ④ 鉛を濃硝酸に入れる。
- ⑤ アルミニウムを陽極にして希硫酸中で電気分解する。
- ⑥ アルミニウムを陰極にして希硫酸中で電気分解する。

問サ 下線部 d の真鍮は黄銅とも呼ばれる合金である。真鍮の主成分となる金属元素として適切なものを、次の①～⑥の中から二つ選びなさい。ただし、解答の順は問わない。

Q25 ・ **Q26**

- ① Al ② Zn ③ Fe ④ Ni ⑤ Sn ⑥ Cu

いま、クロムとマンガンを含むステンレス鋼の組成を調査するため、試料 10.0 g に適切な処理をほどこした。すると、クロムとマンガンはそれぞれ二クロム酸イオン（ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）と過マンガン酸イオン（ MnO_4^- ）へと変化し、両イオンを含む 1000 mL の水溶液 X が得られた。

この水溶液 X から 100 mL をとり、十分量の塩化バリウムを加えると、水溶液中のクロムは完全に反応してクロム酸バリウム BaCrO_4 として沈殿し、その質量は 1.85 g であった。

続いて、水溶液 X から新たに 10.0 mL をとり、ここに硫酸を加えて酸性とし、e 0.150 mol/L の硫酸鉄（Ⅱ）水溶液を滴下していったところ、15.5 mL 滴下したところで過不足なく反応した。

問シ 下線部 e について、過マンガン酸イオンとの反応に要した 0.150 mol/L 硫酸鉄（Ⅱ）水溶液の体積（mL）として最も適切なものを、次の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q27**

- ① 0.3 ② 0.6 ③ 0.9 ④ 1.2 ⑤ 1.5 ⑥ 1.8

問ス このステンレス鋼に含まれるクロムとマンガンの割合（質量パーセント）をそれぞれ有効数字 2 桁で求めなさい。

クロム： % マンガン： . %

（問題は次ページに続きます）

酸化クロム(Ⅲ)は、コランダム型構造と呼ばれる結晶構造をつくる。コランダム型構造は M_2O_3 (M は金属) の組成を持つ金属酸化物に見られる結晶構造の一つであり、そのような酸化物結晶には硬いものが多い。コランダムは酸化アルミニウム Al_2O_3 の結晶からなる鉱物の名称であり、純粋なものは無色透明である。しかし、コランダムの結晶中に微量の Cr^{3+} が不純物として含まれ、 Al^{3+} を置き換えると、赤色の宝石のルビーになる。

コランダム型の M_2O_3 の結晶構造では、金属イオン M^{3+} が並んだ層と酸化物イオン O^{2-} が並んだ層が交互に積み重なっている。酸化物イオンからなる層のみに注目すると、金属結晶の六方最密構造の原子配列と共通点がみられる。図 1 に示すように、 O^{2-} が平面上に最密に並んだ A 層と B 層があり、A 層内の三つの O^{2-} に囲まれた隙間の真上に B 層の O^{2-} が来るように隣り合っている。このようにして、 O^{2-} 層の重なりが ABABAB... と繰り返される。

A 層と B 層の間には O^{2-} で囲まれた空間があり、そこに M^{3+} が入る。図 2 に示すように、 M^{3+} が入ることのできる空間は O^{2-} と同じ間隔と配列で並んでおり、 $M^{3+} : O^{2-} = 2 : 3$ の関係から、その 3 分の 2 が M^{3+} で満たされる。 M^{3+} は正六角形がつながったような配置で並んで層をつくるが、空になっている空間の場所が異なる三通りの配列からなる層 (X, Y, Z 層) がある。これらの三つの配列の層が周期的に O^{2-} 層の間に挟まれるため、層の重なり順序は AXBYAZBXAYBZ を 1 周期として繰り返す。

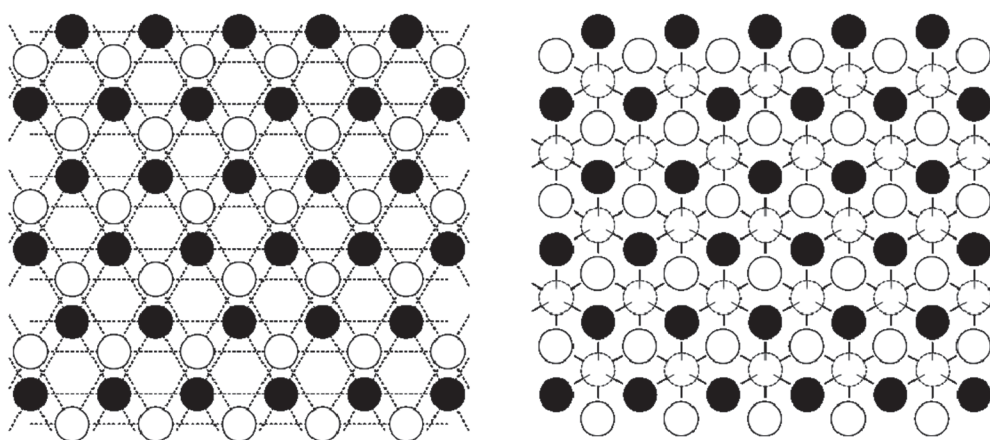
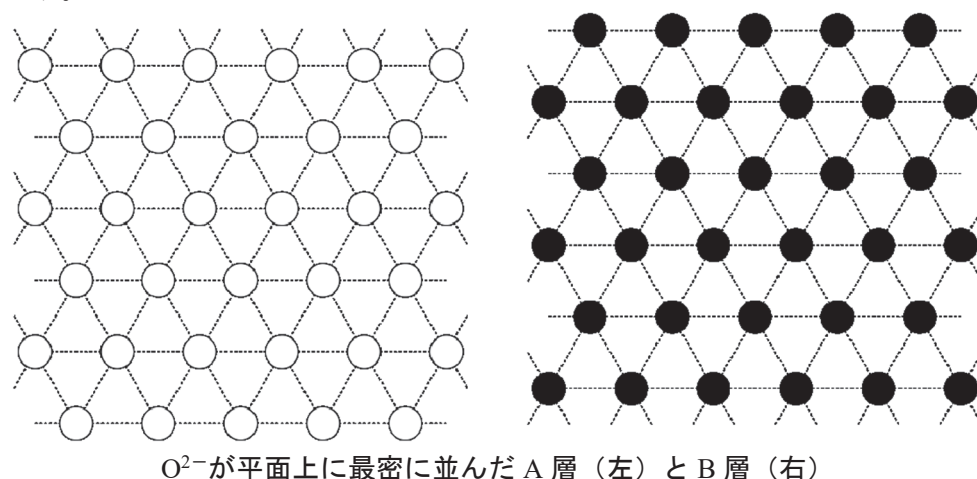
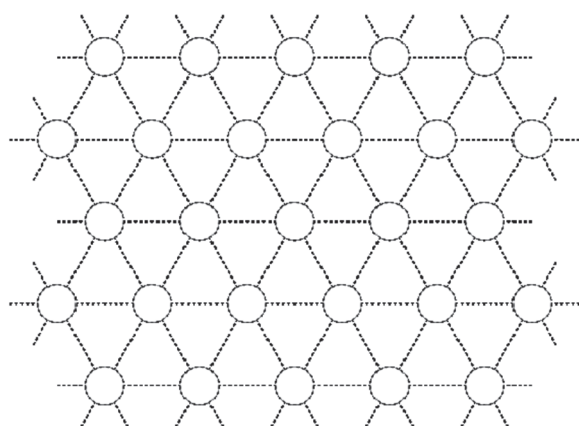
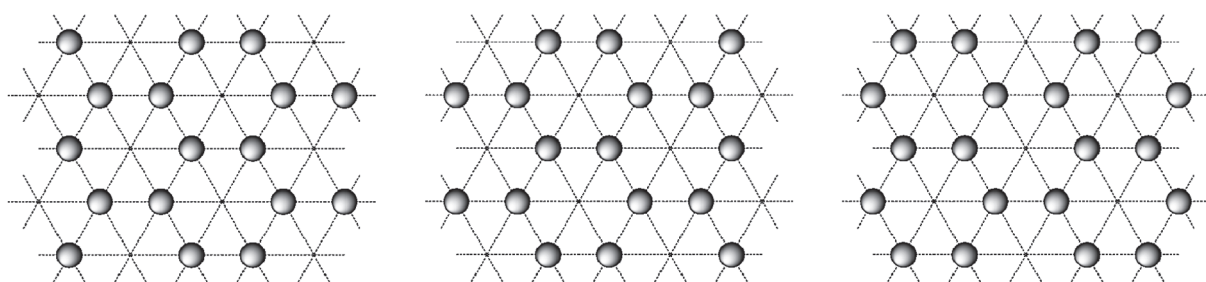


図 1 コランダム構造における酸化物イオン層の配列



A 層と B 層の間の空間における、金属イオンの配列

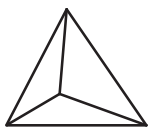


M^{3+} が配列してできた X 層（左）、Y 層（中）、Z 層（右）

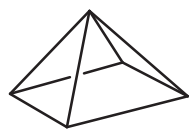
図2 コランダム構造における金属イオン層の配列

問セ 下線部 f の空間に入った金属イオン M^{3+} では、隣接する酸化物イオン O^{2-} の配置はどのようなになっているか。 M^{3+} の配位構造を表す形として最も適切なものを、次の①～⑥の中から一つ選びなさい。なお、 O^{2-} はそれぞれの図形の頂点にあるものとする。 **Q32**

- ① 平面四角形 ② 四面体 ③ 三方両錐



- ④ 四角錐 ⑤ 八面体 ⑥ 三角柱



問ソ コランダム型構造において、一つの酸化物イオン O^{2-} に隣接する金属イオン M^{3+} の数を答えなさい。 **Q33**

問タ コランダム型構造の単位格子（結晶構造の繰り返し単位）は、菱形を底面とする角柱で表され、菱形の内角は 60° と 120° で、底面と角柱の側面は互いに直角をなす。図 3 のように、底面の菱形（実線）を並べて平面を埋めつくすと、図 2 に示す金属イオンが配列した層（X, Y, Z 層）のいずれかができる。この図における破線の円は、金属イオンが入るかまたは空になる空間を表している。また、角柱の高さは層の重なり の 1 周期（AXB YAZBXAYBZ）に等しい。この繰り返し単位の角柱の中に含まれる M_2O_3 単位の数答えなさい。 Q34

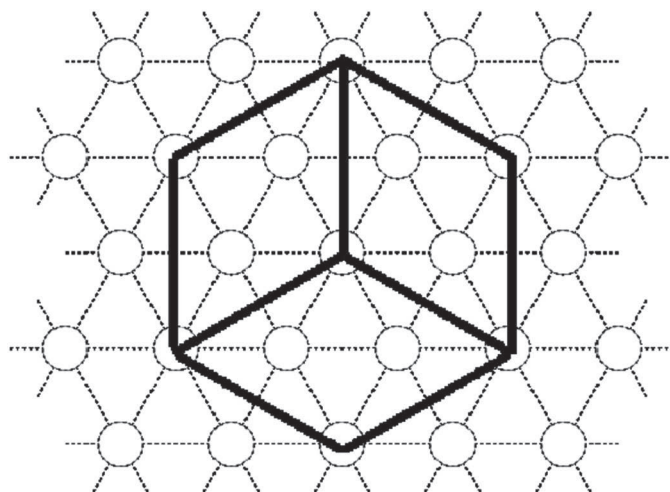


図 3 繰り返し単位の底面（菱形 3 つ分を表している）

問チ コランダム型構造の酸化クロム（Ⅲ） Cr_2O_3 の単位格子は、一辺 $4.95 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の菱形を底面とする、高さ $1.36 \times 10^{-7} \text{ cm}$ の角柱である。この結晶の密度を有効数字 2 桁で求めなさい。

Q35 . Q36 g/cm^3

2

亜鉛 $_{30}\text{Zn}$ と酸素 $_8\text{O}$ の化合物に関する次の文章を読み、以下の問（問ア～問シ）に答えなさい。なお、アボガドロ定数を $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、クーロン定数を $k_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9.00 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$ 、電気素量を $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ とする。

解答欄： Q1 ～ Q39

【A】

周期表の Q1 Q2 族に位置する亜鉛は「必須ミネラル」の一つである。必須ミネラルは一日の必要量に応じて「多量ミネラル」と「微量ミネラル」に分類でき、人体に最も多く含まれる必須ミネラルは Q3 である。亜鉛は「微量ミネラル」に分類され、亜鉛が不足すると味覚異常や皮膚炎などの症状を引き起こす。そのため、亜鉛は人体にとって必要不可欠である。

亜鉛の酸化物である酸化亜鉛も有用な物質である。酸化亜鉛は「亜鉛華」とも呼ばれ、医薬品や化粧品に含まれている。例えば、皮膚塗布剤として用いられており、塗布面を乾燥させるという性質をもつ。また、日焼け止めの成分に含まれており、紫外線を散乱して皮膚を防御するはたらきがある。さらに、酸化亜鉛の透明な結晶は導電性をもつため、発光ダイオード（LED）やレーザー発振器等の素材として注目されるようになった。

酸化亜鉛には、ウルツ鉱型と岩塩型（塩化ナトリウム型）構造がある。それぞれの結晶構造の単位格子を図1に示した。図1で大きい球が酸化物イオン、小さい球が亜鉛イオンである。

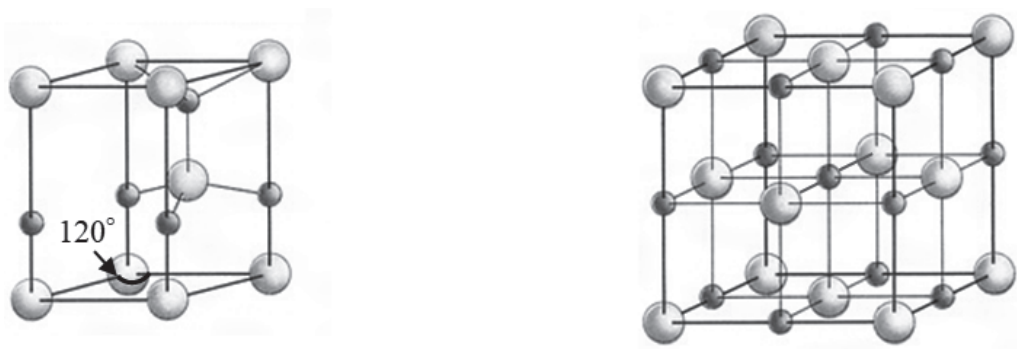


図1 酸化亜鉛の2種類の結晶構造の単位格子（左：ウルツ鉱型、右：岩塩型）

問ア 上の文章中の空欄 Q1 と Q2 に入る数値をそれぞれ答えなさい。

問イ 上の文章中の空欄 Q3 に入る元素名として適切なものを次の①～⑥の中から一つ選びなさい。

- | | | |
|----------|---------|------|
| ① マグネシウム | ② カリウム | ③ 硫黄 |
| ④ カルシウム | ⑤ ナトリウム | ⑥ 塩素 |

問ウ ウルツ鉱型と岩塩型の結晶構造において、単位格子中に酸化物イオンと亜鉛イオンはそれぞれ何個ずつ存在するか。

ウルツ鉱型：酸化物イオン Q4 個 亜鉛イオン Q5 個

岩塩型：酸化物イオン Q6 個 亜鉛イオン Q7 個

問エ ウルツ鉱型と岩塩型の結晶構造はともに、イオン半径の大きな酸化物イオンが規則正しく配列し、その隙間にイオン半径の小さい亜鉛イオンが存在すると考えることができる。酸化物イオンのみに注目すると、それぞれの構造でどのように配列しているか。適切なものを以下の①～③の中から一つ選びなさい。

ウルツ鉱型： Q8 岩塩型： Q9

- ① 面心立方格子（立方最密構造） ② 六方最密構造 ③ 体心立方格子

問オ ウルツ鉱型において、亜鉛イオンは四面体間隙（4 個の陰イオンに囲まれている隙間）と八面体間隙（6 個の陰イオンに囲まれている隙間）のどちらに位置しているか。最も適切なものを以下の①～③の中から一つ選びなさい。 Q10

- ① すべての亜鉛イオンが四面体間隙に位置している。
② すべての亜鉛イオンが八面体間隙に位置している。
③ 四面体間隙に位置する亜鉛イオンと八面体間隙に位置している亜鉛イオンがある。

問カ 岩塩型の酸化亜鉛の単位格子の一辺の長さは $a = 428.0 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) である。Zn-O 結合の距離（イオンの中心間の距離、これを r_0 で表す）を有効数字 3 桁で求めなさい。なお、結晶構造中の隣接するイオンは互いに接しており、剛体球とみなせるとする。

$r_0 =$ Q11 Q12 Q13 pm

（問題は次ページに続きます）

【B】

粉末 X 線回折法を行うと、酸化亜鉛がウルツ鉱型と岩塩型のどちらの構造をとっているか解明できる。X 線回折装置では、単一の波長の X 線を粉末状の目的物質に照射し、結晶内の面（格子面）によって反射された X 線を測定する。最も一般的に用いられるのは、Cu K α 線と呼ばれる波長 $\lambda = 154.058 \text{ pm}$ の X 線である。このとき、X 線の入射角 (θ)・検出角 (2θ) と格子面の面間隔 (d) が、ブラッグの法則と呼ばれる式 1 の関係を満たすときのみ X 線が強められる。図 2 のように、A→A'の経路と B→B'の経路の差 ($2d \sin \theta$) が波長 (λ) の整数 (n) 倍であれば、2つの X 線は強め合う。この強め合った X 線を測定する手法を X 線回折法という。X 線回折法では、図 3 のような X 線回折パターンが観測される。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{式 1})$$

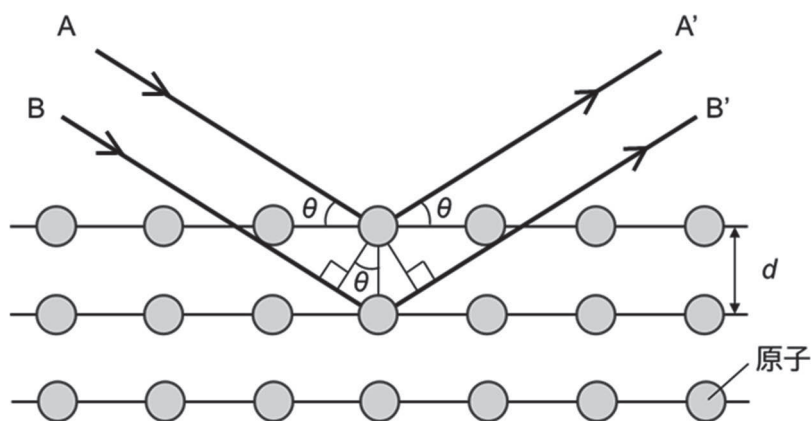


図 2 ブラッグの法則

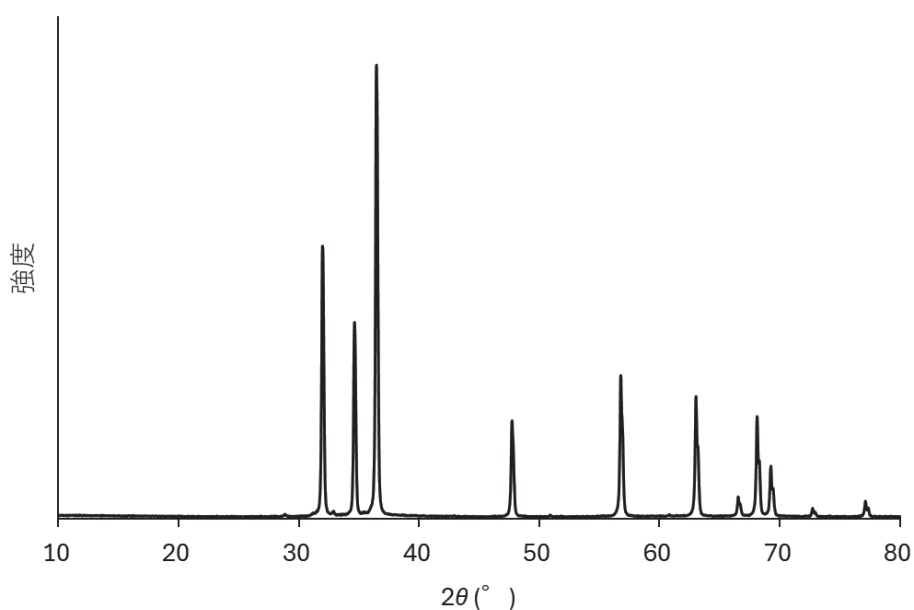


図 3 粉末 X 線回折の測定結果の例

問キ 岩塩型の酸化亜鉛を粉末 X 線回折法で分析し、 $2\theta=42.40^\circ$ で回折線（ピーク）が検出されたとする。この回折線の面間隔（ d ）を、ブラッグの法則を用いて有効数字 3 桁で求めなさい。
 なお、 $n=1$ 、 $\lambda=154.058\text{ pm}$ 、 $\sin 21.20^\circ=0.3616$ とする。

$$d = \boxed{\text{Q14}} \boxed{\text{Q15}} \boxed{\text{Q16}} \text{ pm}$$

問ク 粉末 X 線回折では、どの格子面によって X 線が強く観測されたかが重要であるため、格子面を 3 つの整数の組合せで表すミラー指数（ hkl ）を用いて区別する。 h 、 k 、 l はそれぞれ単位格子の x 軸、 y 軸、 z 軸と a/h 、 b/k 、 c/l の位置で交わることを示している（交わらない場合はゼロとなる）。ミラー指数（111）の格子面は図 4 の通りである。単位格子の x 軸、 y 軸、 z 軸が互いに直角に交わっている正六面体のような立方晶系では面間隔（ d ）と単位格子の一辺の長さ（ a ）に以下の関係がある。

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

ここで、問キで求めた面間隔（ d ）の値と問力で指定した格子定数（ $a=428.0\text{ pm}$ ）の値から、岩塩型の酸化亜鉛におけるミラー指数（ hkl ）を決定し、最も適当な格子面を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 Q17

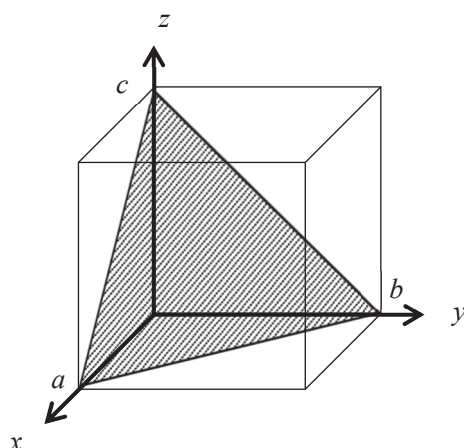


図 4 ミラー指数（111）の格子面（斜線によって塗りつぶした面）
 六面体は単位格子を表す

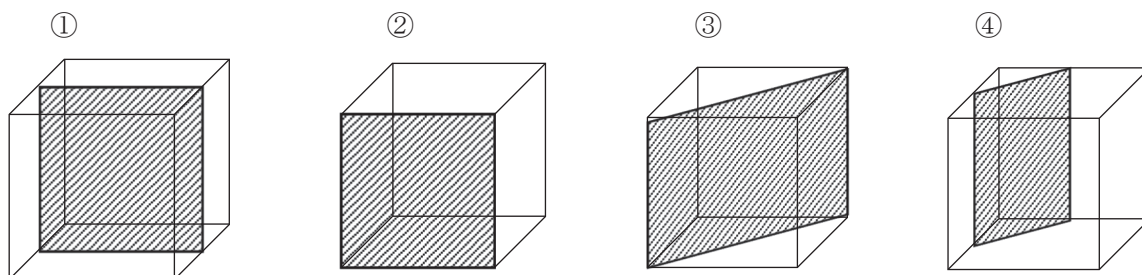


図3の例のように、粉末X線回折法で得られる回折線は、異なる面間隔(d)に対応した検出角(2θ)に現れ、それぞれ固有の回折強度をもつ。これらの値は結晶構造に由来するため、酸化亜鉛がウルツ鉱型と岩塩型のどちらの構造をとっているのかを解明できる。回折強度は結晶構造因子(F_{hkl})と関連し、 F_{hkl} の式は以下のように表される。なお、以下の式では指数関数 e^x を $\exp(x)$ と表記している(この場合、 e は電気素量ではなくネイピア数である)。また、虚数単位は i を用いて表記している。

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\}$$

上式の f_j は原子散乱因子と呼ばれ、 j 番目の原子やイオンの電子数と関連がある。また、 x_j 、 y_j 、 z_j は j 番目の原子やイオンの分率座標を示している。分率座標は単位格子内の原子やイオンの位置を示すために用いられる。岩塩型の酸化亜鉛の亜鉛イオンと酸化物イオンそれぞれの分率座標は以下のように表される。

亜鉛イオンの分率座標 : $(1/2, 0, 0)$ 、 $(0, 1/2, 0)$ 、 $(0, 0, 1/2)$ 、 $(1/2, 1/2, 1/2)$

酸化物イオンの分率座標 : $(0, 0, 0)$ 、 $(1/2, 1/2, 0)$ 、 $(1/2, 0, 1/2)$ 、 $(0, 1/2, 1/2)$

これらを用いて、 F_{hkl} の式に代入すると、

$$F_{hkl} = f_{Zn} \left[\exp\left\{2\pi i\left(\frac{h}{2}\right)\right\} + \exp\left\{2\pi i\left(\frac{k}{2}\right)\right\} + \exp\left\{2\pi i\left(\frac{l}{2}\right)\right\} + \exp\left\{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)\right\} \right] \\ + f_O \left[1 + \exp\left\{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)\right\} + \exp\left\{2\pi i\left(\frac{h}{2} + \frac{l}{2}\right)\right\} + \exp\left\{2\pi i\left(\frac{k}{2} + \frac{l}{2}\right)\right\} \right]$$

となる。この式をオイラーの公式($\exp(i\theta) = \cos\theta + i\sin\theta$)を用いてさらに変形すると概算でき、ミラー指数(hkl)が3つの整数の組合せであることから、 θ には π の整数倍の値が入るが $\sin n\pi = 0$ であるため、 $\cos$ 項のみを考慮すると次式が得られる。

$$F_{hkl} = f_{Zn} [\cos(\pi h) + \cos(\pi k) + \cos(\pi l) + \cos(\pi(h+k+l))] \\ + f_O [1 + \cos(\pi(h+k)) + \cos(\pi(h+l)) + \cos(\pi(k+l))]$$

問ケ 粉末 X 線回折パターンの回折強度（図 3 の縦軸）は結晶構造因子（ F_{hkl} ）の二乗におおよそ比例する。そのため、結晶構造に由来する F_{hkl} の値がゼロであると回折強度がゼロとなり、結晶構造によってはある条件に当てはまる格子面の回折線が消滅する（これを消滅則という）。

ここで、以下の条件において、岩塩型の酸化亜鉛における F_{hkl} の値をそれぞれ概算しなさい。ただし、 f_{Zn} と f_O には近似値として、それぞれ亜鉛イオンと酸化物イオンの電子数を用いなさい。なお、概算した F_{hkl} の値がプラスとなる場合は①、マイナスとなる場合は②を符号の欄にマークし、後の欄に絶対値をマークしなさい。また、概算した F_{hkl} の値がゼロとなる場合は符号と絶対値の欄すべてに③をマークしなさい。

		符号	絶対値		
h, k, l がすべて偶数のとき	:	Q18	Q19	Q20	Q21
h, k, l がすべて奇数のとき	:	Q22	Q23	Q24	Q25
h, k, l が偶数、奇数混合のとき	:	Q26	Q27	Q28	Q29

問コ 問ケで概算した結晶構造因子（ F_{hkl} ）の値をもとに、岩塩型の酸化亜鉛の粉末 X 線回折パターンで消滅する回折線の格子面を次の①～⑥の中から二つ答えなさい。なお、解答は(例)のように、選択肢の番号が小さい方を に、大きい方を にマークしなさい。

(例) ①と②が正答の場合 … : ① : ②
(: ② : ① は誤答とする。)

- | | | |
|---------|---------|---------|
| ① (110) | ② (111) | ③ (221) |
| ④ (222) | ⑤ (311) | ⑥ (420) |

(問題は次ページに続きます)

【c】

熱力学を用いると、どの結晶構造が安定であるかを議論できる。固体物質はギブズエネルギー (G) が最も低い結晶構造をとる。 G は以下の式で与えられるが、固体では乱雑さを表すエントロピー (S) がエンタルピー (H) と比べて無視できるほど小さいので、 H が最も低い結晶構造をとるとも言える。

$$G = H - TS \approx H \quad (\text{固体})$$

そのため、固体が解離して気体の原子、分子、またはイオンになる反応のエンタルピー変化である格子エンタルピー ($\Delta_L H^\circ$: L は格子 Lattice の頭文字) を求めると、結晶構造の熱力学的な安定性がわかる。イオン結晶の $\Delta_L H^\circ$ は、ほぼイオン間の静電引力によるエネルギーからなるため、静電ポテンシャルエネルギー値で近似できる。二つの隣接するイオンの間の静電ポテンシャルエネルギー (V) は、電荷 p^+ の陽イオンと電荷 q^- の陰イオンの間の距離を r 、電気素量 e を用いて以下のように表される。

$$V = -\frac{p^+ q^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

r は、結晶中では近距離から遠距離まで様々なイオン間距離がある。これらすべてのイオン間での静電相互作用によって生じる静電エネルギーを足し合わせれば、任意のイオンの位置における V の合計 V_{all} が求まる。岩塩型の酸化亜鉛においては $|p^+| = |q^-| = 2$ であり、その第 5 近接までイオン間の静電エネルギーを表記すると、以下のように表される。なお、第 1 近接はある任意のイオンから最も短距離にあるイオンのことである。

$$V_{\text{all}} = \frac{|p^+||q^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(-\frac{\boxed{\text{Q32}}}{1} + \frac{\boxed{\text{Q33}}}{\sqrt{2}} - \frac{\boxed{\text{Q34}}}{\sqrt{3}} + \frac{\boxed{\text{Q35}}}{\sqrt{4}} - \frac{\boxed{\text{Q36}}}{\sqrt{5}} \dots \right)$$

上式の括弧内の級数 (数列の和) は、計算方法を工夫する必要があるが、1.74756 という値となる。

問サ 上の文章中の空欄 Q32 ～ Q36 には、第 n 近接 ($n = 1, 2, 3, 4, 5$) に位置するイオンの個数が入る。空欄に入る最も適当な数値を以下の①～⑩の中からそれぞれ選びなさい。なお、同じ選択肢を何度選んでもよい。

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

問シ 実際のイオンは外側に電子雲をもっており、イオン同士が近づいたとき、電子雲同士の大きな反発を生じる。そのため、電子雲の重なりによる反発を補正する。この補正項と静電ポテンシャルエネルギー (V) の積で表した以下の式をボルン・マイヤー式という。

$$\Delta_{\text{L}}H^{\circ} = \frac{N_A |p^{+} q^{-}| e^2 A}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

上式の ρ は補正值として 31.0~38.4 pm の値をとる。

ここで、ウルツ鉱型の酸化亜鉛の格子エンタルピー ($\Delta_{\text{L}}H^{\circ}$) を有効数字 3 桁で求めなさい。
 なお、ウルツ鉱型の Zn-O 結合の距離は $r_0 = 118.1$ pm である。また、ウルツ鉱型のとき A (マードリング定数という) = 1.641、 $\rho = 34.5$ pm を用いて計算しなさい。

$$\Delta_{\text{L}}H^{\circ} = \boxed{\text{Q37}} \cdot \boxed{\text{Q38}} \boxed{\text{Q39}} \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～問ス）に答えなさい。

解答欄： Q1 ～ Q29

この問題では、有機分子構造の表記に炭素原子や炭素と直接結合した水素原子を **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、**C** と **H** との結合線も省略される。炭素、水素以外の原子は表記する。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、くさび型の太線および破線は、結合がそれぞれ紙面から手前および奥に伸びていることを意味する。例を図 1 に示す。

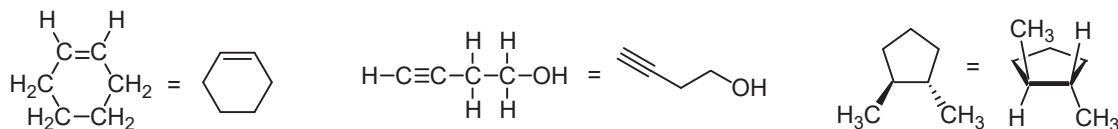


図 1 骨格構造式の表記方法の例

【A】

電子は原子核のまわりの軌道に存在する。この軌道には s 軌道、p 軌道、d 軌道などがあり、それぞれ最大 2 個の電子が入ることができる。同じ s 軌道でもエネルギー準位の低い方から順に 1s, 2s, 3s という記号が付されており、1s 軌道は K 殻に、2s と 2p 軌道は L 殻に対応する（図 2）。原子番号が大きくなるにつれて、1s, 2s, 2p, 3s, 3p 軌道の順に電子が格納されていく。なお、p 軌道には p_x , p_y , p_z の 3 つの軌道がある。例えば、炭素原子の場合、電子は 1s 軌道に 2 個、2s 軌道に 2 個入った後、 $2p_x$, $2p_y$ 軌道の順に 1 個ずつ入る（図 3）。

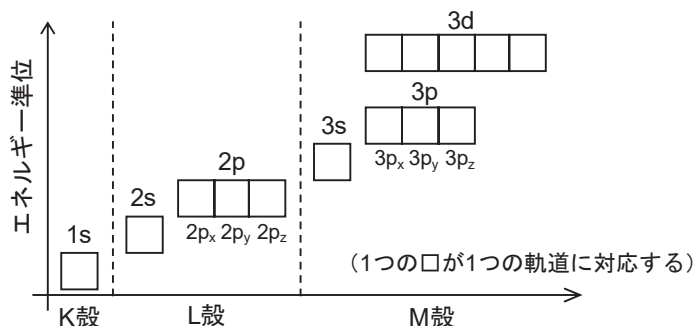


図 2 原子軌道の名称とエネルギー準位の概念図

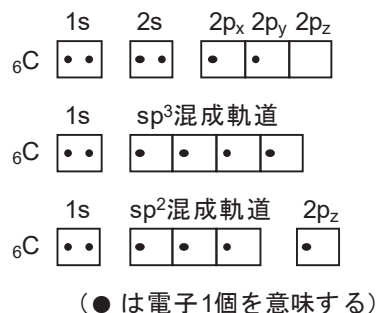


図 3 炭素原子の電子配置の例

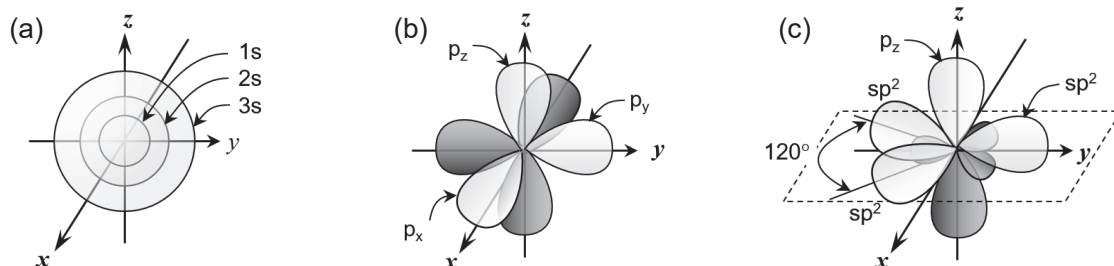


図 4 原子軌道の形状：(a) s 軌道、(b) p 軌道、(c) sp^2 混成軌道と p_z 軌道の例

なお、 x , y , z 軸が交差する中心には原子核が存在する。

図 4 に示すように s 軌道は球の形をしており、p 軌道は互いに直交する方向へ 8 の字型に広がったような形をしている。なお、p 軌道は正と負の符号を持つため白と黒で色分けしているが、この符号の役割は後述する。また、2s 軌道と 2p 軌道が組み変わることで新たな sp^3 混成軌道や sp^2 混成軌道を形成することができる (図 3)。この混成軌道は特徴的な方向性がある。例えば、 sp^2 混成軌道は図 4(c) のように 3 つの軌道が同一平面内で互いに 120° 離れる方向に伸びた形になる。

二つの原子の原子軌道同士が重なり二つの電子が共有されると結合が生じる。エチレン $CH_2=CH_2$ の場合、H の 1s 軌道と C の sp^2 混成軌道が重なって二つの電子が共有されることで C-H 結合が形成される。また、C=C 二重結合のうち 1 本は、 sp^2 混成軌道同士が重なることで形成され、もう 1 本は $2p_z$ 軌道同士が重なってできている。

問ア ケイ素 Si の電子配置を考えた場合、以下の原子軌道に入る電子の個数を下の選択肢①～②の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし、p 軌道では p_x 、 p_y 、 p_z 軌道の順に電子が格納され、3s と 3p 軌道から sp^2 混成軌道が形成される。また、同じ番号を繰り返し選んでもよい。 Q1 ～ Q8

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s	3p _x	3p _y	3p _z
ケイ素 Si						Q1	Q2	Q3	Q4

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	sp^2 混成軌道			3p _z
ケイ素 Si						Q5	Q6	Q7	Q8

① 1 ② 2 ③ 0

問イ 次の文章①～④のうち誤りを含むものとして最も適当なものを一つ選びなさい。

Q9

- ① エチレンを構成する全ての原子が同じ平面上に存在するとは限らない。
- ② エチレンの C=C 二重結合はエタンの C-C 結合よりも短い。
- ③ エチレンの H-C-H および H-C-C の結合角は約 120° である。
- ④ エチレンの C=C 二重結合を軸として CH_2 の部分は自由に回転できない。

(問題は次のページに続きます。)

ケイ素 **Si** は炭素 **C** と異なり、必ずしも混成軌道をつくるわけではない。その理由の一つとして、**Si** の内殻に多くの電子があり反発するため、最外殻の **3p** 軌道や **3s** 軌道が大きく広がっていることが挙げられる。そのため、他原子の電子軌道と十分に重なることができ、混成軌道を形成しなくても共有結合をつくることができる。例えば、シリレン $\text{H}_2\text{Si:}$ という分子は、二つの **H** の **1s** 軌道が **Si** の **3p_x** や **3p_y** 軌道と重なることで結合し、**3s** 軌道に非共有電子対が残る構造をしている（**図 5（左）**）。二つのシリレン分子が結合するとジシレン $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ ができるが、**3s** 軌道同士が重なるのではなく、一方の **3s** 軌道と他方の **3p_z** 軌道が重なって結合する。このとき、互いの位置をずらしたような形で結合するため、 $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ は **図 5（右）** のような「トランス折れ曲がり構造」という形になることが知られている。

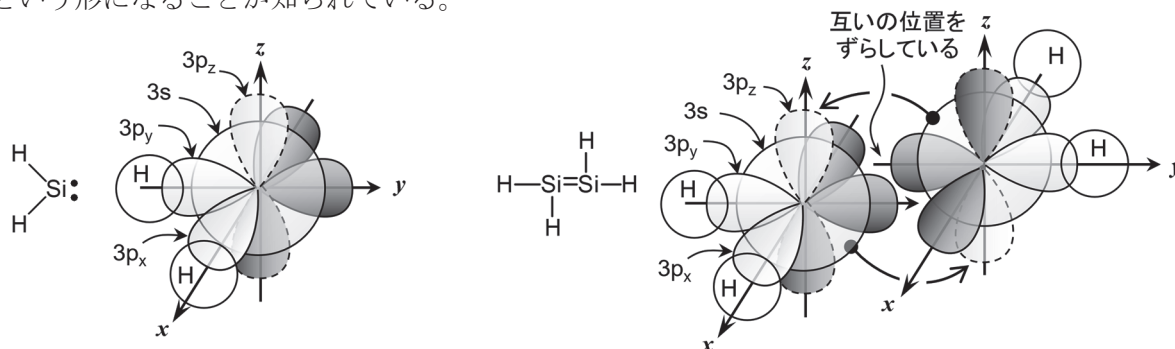


図 5 シリレン $\text{H}_2\text{Si:}$ の結合様式（左）と $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ のトランス折れ曲がり構造（右）

問ウ 次の文章の下線部に誤りを含むものとして最も適当なものを、次の①～④の中から一つ選びなさい。 Q10

- ① $\text{Si}=\text{Si}$ 結合は $\text{C}=\text{C}$ 結合よりも長い。
- ② $\text{Si}=\text{Si}$ 結合は $\text{C}=\text{C}$ 結合よりも切断されやすい。
- ③ カルベン $\text{H}_2\text{C:}$ の $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ の結合角は約 130° であるが、シリレン $\text{H}_2\text{Si:}$ の $\text{H}-\text{Si}-\text{H}$ の結合角は 90° に近い。
- ④ $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ の水素 **H** 原子は全て同じ平面上にある。

【B】

炭素を中心元素とする有機化合物において、炭素は基本的に 4 本の共有結合を形成し、5 配位状態は不安定である。これは、第 2 周期の典型元素は、価電子数が 8 個になると安定化され、8 個よりも多いと不安定になるというオクテット則のためである。一方、第 3 周期以降の元素においては、5 配位や 6 配位といった構造をとる化合物もある。このような化合物は超原子価化合物と呼ばれ、第 2 周期の典型元素の化合物とは異なるふるまいがみられる。

問エ 以下に示した超原子価化合物のうち、安定に存在しないと考えられるものはどれか。最も適当なものを次の①～⑤の中から一つ選びなさい。 Q11

- ① XeF_2 ② SF_6 ③ NF_5 ④ IF_5 ⑤ PF_5

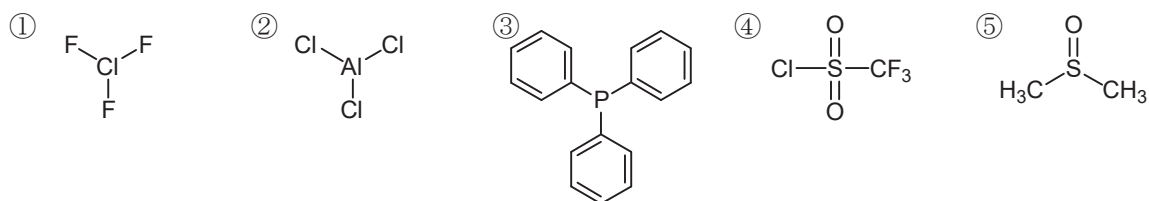
超原子価化合物の定義については、長年議論されてきた。例えば、リン酸 H_3PO_4 が図 6 の左側のような構造であれば、リンが 5 本の結合、つまり 10 個の価電子をもつため、かつては超原子価化合物であるとされていた。しかし、図 6 の右側の構造のようにリンに正電荷、酸素に負電荷を置いた構造を考えると、リンの価電子は 8 個となりオクテット則を満たす。量子化学計算の結果からもリン酸は右側のオクテット則を満たす構造の寄与が大きいことが分かっている。そのため現在では、リン酸のようにオクテット則を満たす構造を書くことができる化合物は超原子価化合物ではない、という考え方が一般的である。



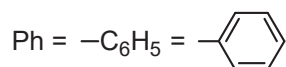
図 6 リン酸におけるリンの価電子の考え方

問オ 以下に示した化合物のうち、超原子価化合物であるものはどれか。適当なものを次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

Q12



有機ケイ素化合物には、五配位ケイ素化合物や六配位ケイ素化合物などさまざまな超原子価化合物が存在する。シリカート (silicate) は古くから知られている五配位ケイ素化合物であり、その一例として、 $[\text{Ph}_3\text{SiF}_2]^- \text{Li}^+$ に注目してみよう。この化合物の Si は形式的にはオクテット則に従わない価電子を有している。なお、ここで Ph とはフェニル基 ($-\text{C}_6\text{H}_5$) のことであり、ベンゼン環が置換基として結合していることを意味している。



問カ $[\text{Ph}_3\text{SiF}_2]^- \text{Li}^+$ 中のケイ素の価電子数はいくつか。最も適当なものを次の①～⑧の中から一つ選びなさい。

Q13

- ① 6 ② 7 ③ 8 ④ 9 ⑤ 10 ⑥ 11 ⑦ 12 ⑧ 13

(問題は次のページに続きます。)

$[\text{Ph}_3\text{SiF}_2]^- \text{Li}^+$ のような超原子価化合物の多くは、**図 7 (左)** のように三方両錐型の構造をしている。このとき Si は sp^2 混成軌道を形成しており、その平面内方向に結合した三つの置換基(R)の位置をエクアトリアル位、これと直交する $3p_z$ 軌道によって結合した二つの置換基(R^1 , R^2)の位置をアピカル位という。

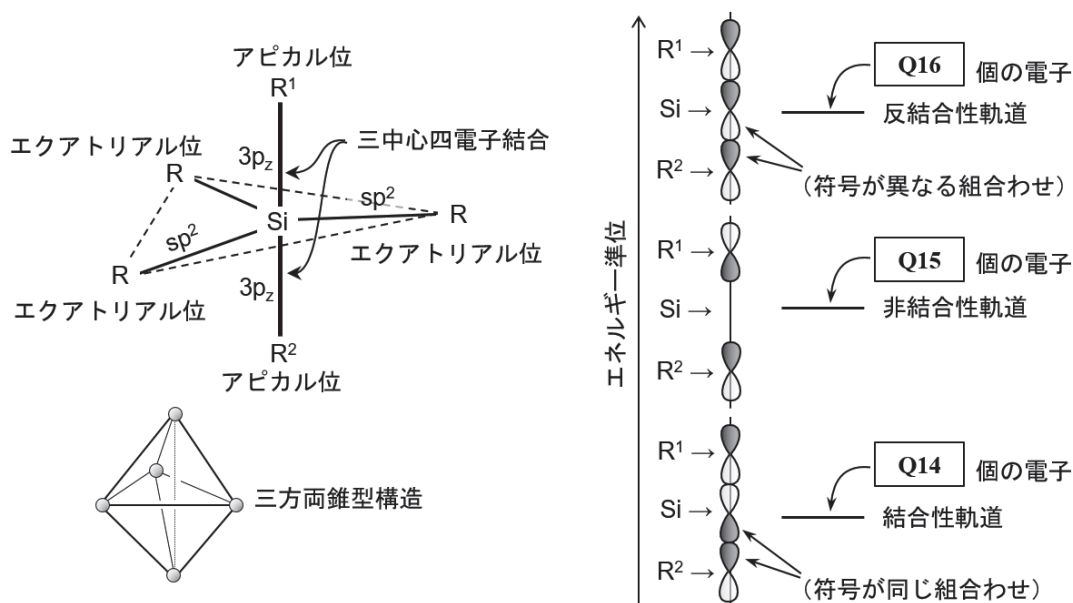


図 7 三方両錐型構造からなる五配位 Si 化合物 (左) と、三中心四電子結合の分子軌道 (右)
 図中の R や R^1 , R^2 は炭化水素基や-OH 基などの原子団を一般化した略記

五配位化合物の結合を考えると、三中心四電子結合という概念を用いる。**図 7 (右)** には、アピカル位の原子と Si の p 軌道が描かれている。p 軌道は上下方向に異なる符号を持つので、白と黒で色分けして表記している。ここで、重なり合う p 軌道の符号が同じ場合を「結合性」、異なる場合を「反結合性」という。結合性の数が多い分子軌道ほど安定であり、結合性軌道、非結合性軌道、反結合性軌道の順にエネルギー準位は高い。**図 7 (右)** において、非結合性軌道には Si の軌道が描かれていないが、これは節 (ふし) と呼ばれ、中心の Si がこの結合に関与していないことを示している。一つの分子軌道には電子が 2 個まで入り、安定な軌道から順に電子が収容されていく。三中心四電子結合とは、3 個の原子と 4 個の電子から形成される結合である。つまり、結合性軌道に **Q14** 個、非結合性軌道に **Q15** 個、反結合性軌道に **Q16** 個の電子が収容される。また、Si 原子が節となっている非結合性軌道では、Si 原子周りの電子密度が **Q17** ため、**Q18** 位の電子密度が **Q19** 状態となっている。そのため、**Q18** 位には立体的に小さく、かつ電気陰性度の **Q20** 原子団からなる置換基が優先的に位置しやすい。この傾向のことをアピコフィリシティーという。

問キ 文中の空欄 **Q14** ~ **Q20** に当てはまるものを、次の①~⑦, ⑩の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。なお、同じ番号を繰り返し選んでも構わない。

- ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 大きい (高い) ⑤ 小さい (低い)
 ⑥ アピカル ⑦ エクアトリアル ⑩ 0

このような五配位化合物は、様々な反応の中間体として考えることができる。例えば、**図 8 式 (1)**は α -シリルカルバニオンとカルボニル化合物から付加体を生成しアルケン（二重結合をもつ化合物）を与える反応であり、ピーターソン（Peterson）反応と呼ばれる。

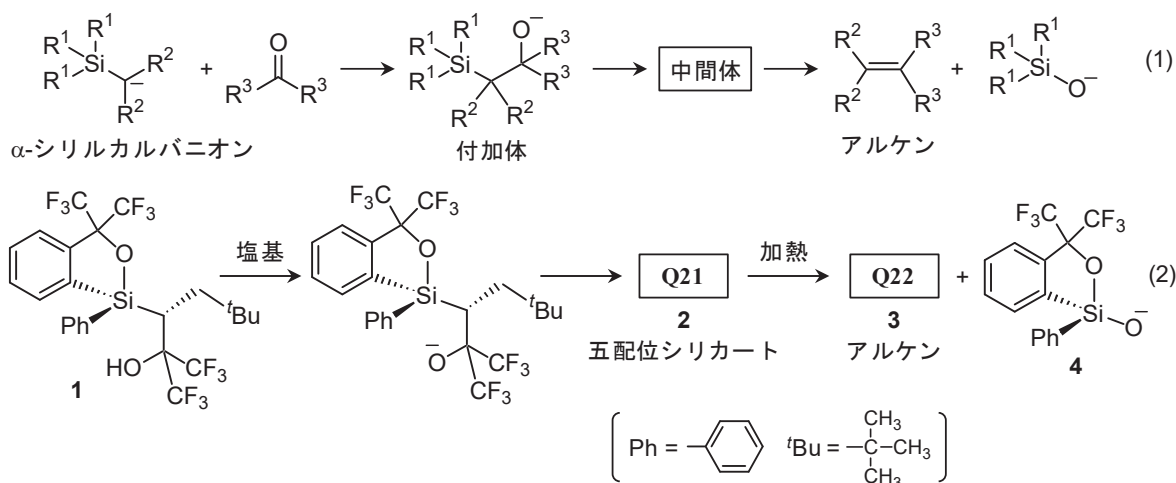
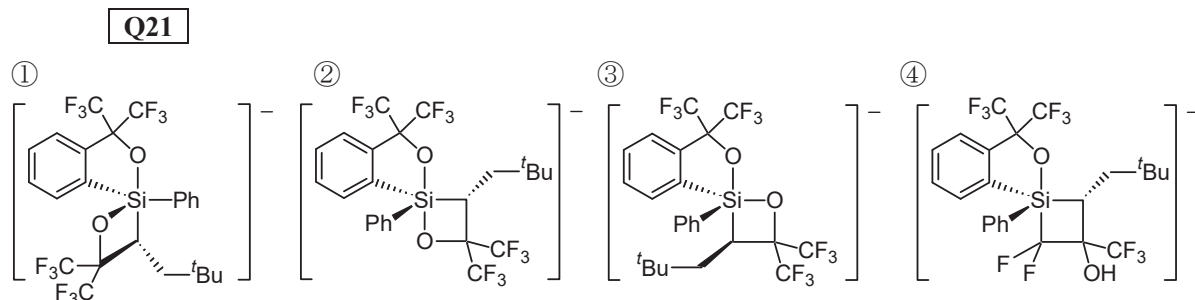


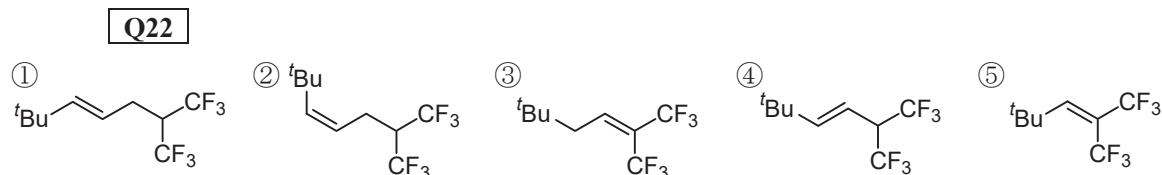
図 8 Peterson 反応の例

図 8 式(2)の化合物 **1** のヒドロキシ基(ROH)に塩基を作用させると、RO⁻の O が Si と結合を形成した化合物 **2** が生成する。化合物 **2** は単離して（取り出して）分析することができ、三方両錐型の五配位構造をしていることが確かめられている。さらに、化合物 **2** を加熱するとアルケン **3** と化合物 **4** を与えるので、化合物 **2** は Peterson 反応の中間体とみなすことができる。

問ク 化合物 **2** の構造として最も適当な構造を、次の①～④の中から一つ選びなさい。



問ケ アルケン **3** として最も適当な構造を、次の①～⑤の中から一つ選びなさい。



三方両錐型の超原子価化合物では、アピカル位とエクアトリアル位の置換基の位置が入れ替わること（位置異性化）が知られている。この位置異性化はベリー（Berry）の擬回転と呼ばれる。**図 9** のような三方両錐型化合物を考えた場合、アピカル位の二つの置換基（ R^1 、 R^2 ）がエクアトリアル位の置換基 R の反対側へと倒れると同時に、残りの二つのエクアトリアル位の置換基（ R^3 、 R^4 ）が R の方へ近づいていく。その結果、置換基の位置が入れ替わった化合物が得られる。

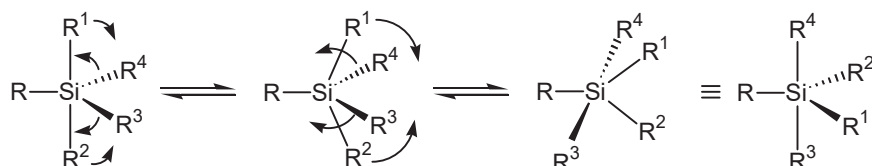


図 9 Berry の擬回転機構（負電荷の記号は省略してある）

このような Berry の擬回転による位置異性化は、四配位ケイ素化合物の反応中間体でしばしば生じる現象である。例えば、**図 10** のような化合物 **5** に KOH を反応させると化合物 **6** が生じるが、このとき下記のような反応機構で置換基 X と OH が入れ替わることが知られている。

- (i) 化合物 **5** の Si に対し、 OH^- がアピカル位の方から接近する（アピカルインという）。
- (ii) OH^- がアピカル位、 X がエクアトリアル位の五配位中間体が形成される。
- (iii) 擬回転が 1 回起こり、置換基の位置が入れ替わる。
- (iv) X が外れて（アピカルアウトという）、化合物 **6** が生成する。

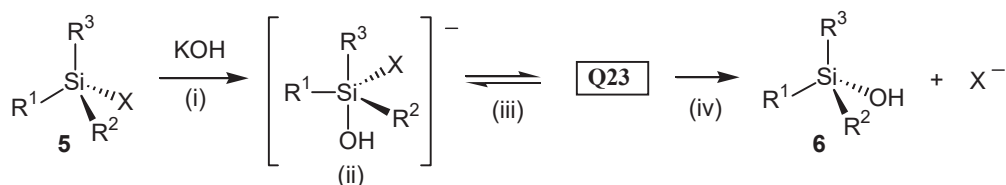
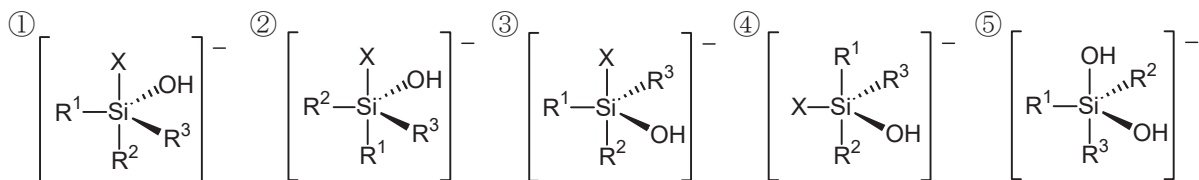


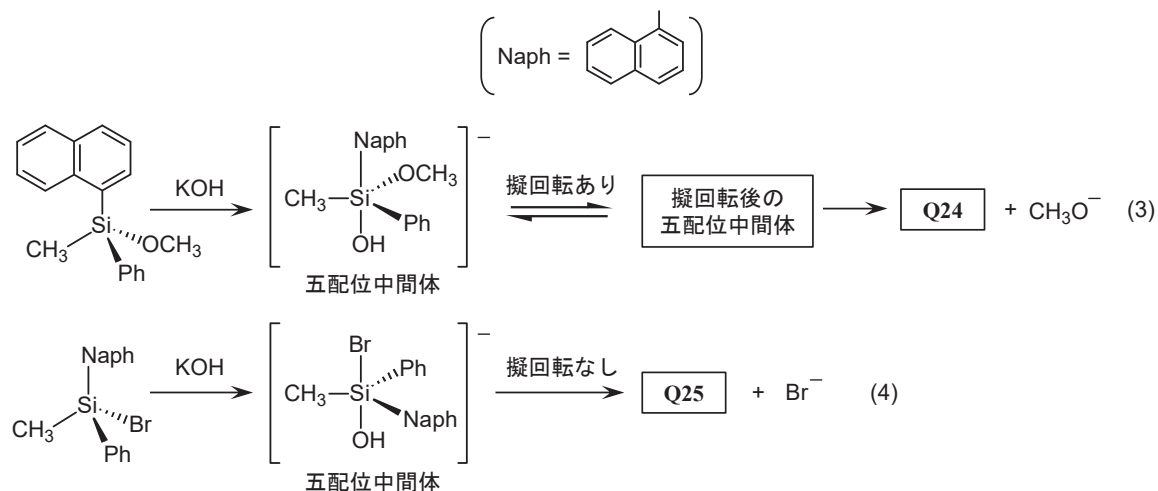
図 10 アピカルインとアピカルアウトの反応機構と立体化学

問コ **図 10** の反応機構において **Q23** に該当する化合物の構造として、最も適当であるものを次の①～⑤の中から一つ選びなさい。

Q23

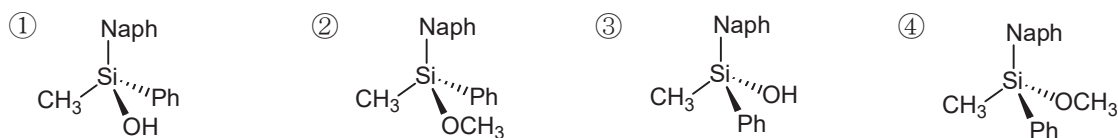


置換基 **X** の種類により反応機構が異なることも知られている。以下の反応式(3)のように、**X** に該当する置換基がメトキシ基 (-OCH₃) のときは **図 10** の反応機構にしたがって反応が進む。一方、**X** がブロモ基 (-Br) の場合は反応式(4)のような五配位中間体が生成し、擬回転が起こらずに反応が進む。なお、式中の **Naph** とは 1-ナフチル基(-C₁₀H₇)を表している。



問サ 反応式(3)および(4)から生成する化合物の立体構造として、最も適当なものを次の①～④の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし、同じ番号を選んでもよい。

反応式(3) Q24 反応式(4) Q25



(問題は次のページに続きます。)

【c】

アルケンのヒドロシリル化反応は白金 Pt を触媒として C=C 結合に H-Si 結合が付加する反応である。この触媒反応では、**図 11** のように H-Si 結合に Pt が挿入された後、C=C 結合が接近して結合の組み替えが起こる。そのため、C=C 結合の平面に対して同じ側に H と Si が結合する（シン付加という）。また、原子半径の大きな Si ができるだけ立体的に混雑しないように付加反応が進行することも特徴である。これらは、C≡C 三重結合への付加反応にも当てはまる。（なお、Pt 以外の触媒を用いると Si 基の結合位置が逆になることもあるが、ここでは扱わない。）

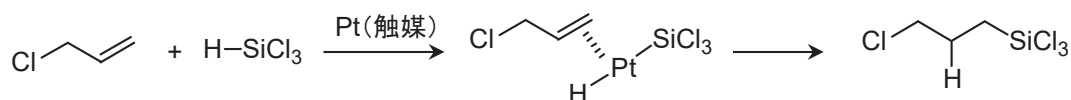
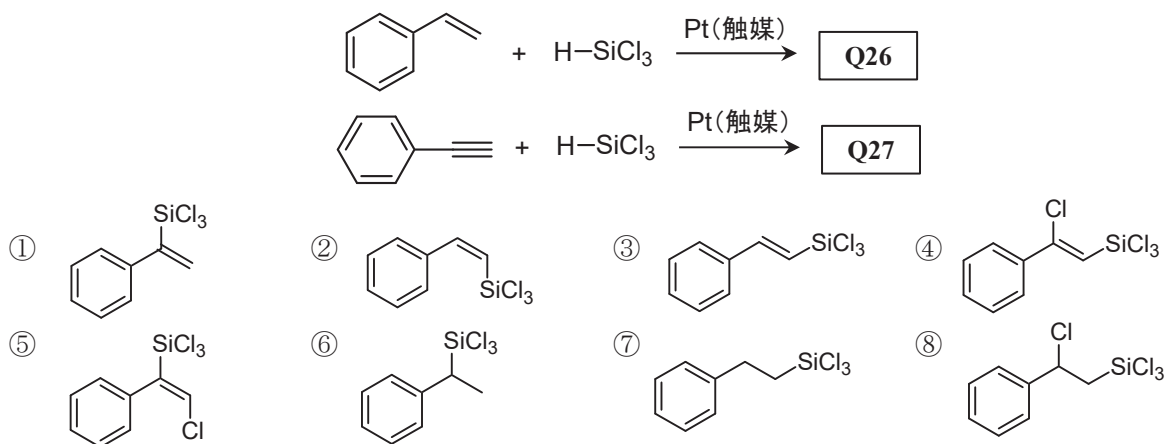


図 11 Pt 触媒を用いたヒドロシリル化反応の例

問シ 次のヒドロシリル化反応で生成する化合物として、最も適当なものを下の化合物①～⑧の中からそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし、ヒドロシリル化反応のみ起こるものとする。



Si と同族のスズ Sn を結合した有機スズ試薬は有用な試薬である。右田・小杉・スティル(Stille)カップリング反応 (**図 12**) では、パラジウム Pd を触媒として有機ハロゲン化合物と有機スズ化合物が反応し、C-C 結合が生成する。これをクロスカップリング反応という。また、この反応では立体配置も保持される。

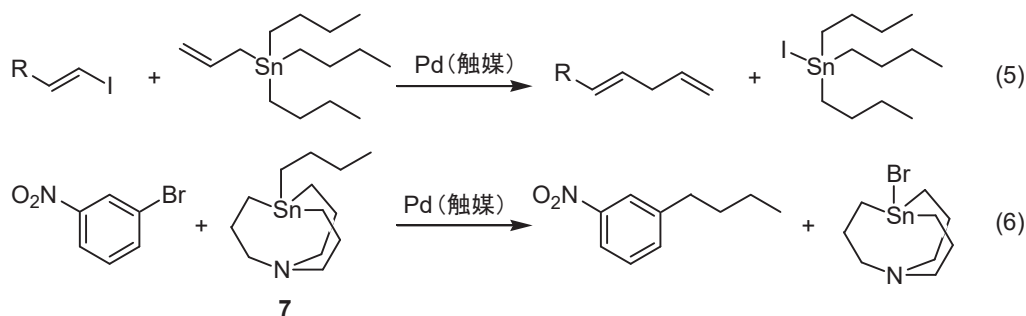
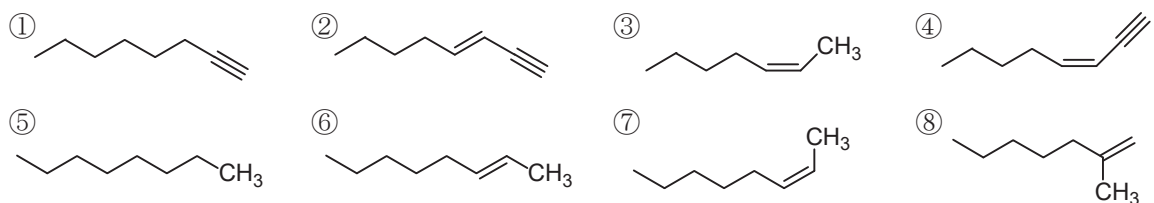
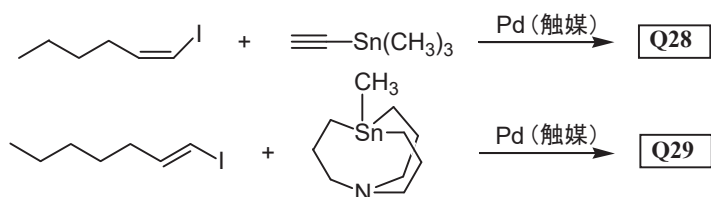


図 12 右田・小杉・スティル (Stille) カップリング反応

問8 次の右田・小杉・Stille カップリング反応によって生成する化合物として、最も適当なものを下の化合物①～⑧の中から一つずつ選びなさい。



4

次の文章を読み、以下の問（問ア～問シ）に答えなさい。

解答欄： Q1～Q32

分子からなる物質の化学反応は共有結合が組み変わることによって起こる。分子内のすべての電子は軌道に収まっているので、軌道のはたらきを追うことで分子の反応を説明できる。原子軌道は電子殻をより細分化したものであり、第2周期の原子では、電子はたいてい図1に示すように5つの原子軌道に入っている。それぞれの原子軌道は固有のエネルギーを持ち、電子はエネルギーの低い原子軌道（図1では $1s < 2s < 2p (=2p_x=2p_y=2p_z)$ ）から優先的に、ひとつの軌道につき最大2個が入る。3つの2p軌道のように同じエネルギーを持つ原子軌道が複数ある場合は、電子はなるべく別の原子軌道に入ろうとする。

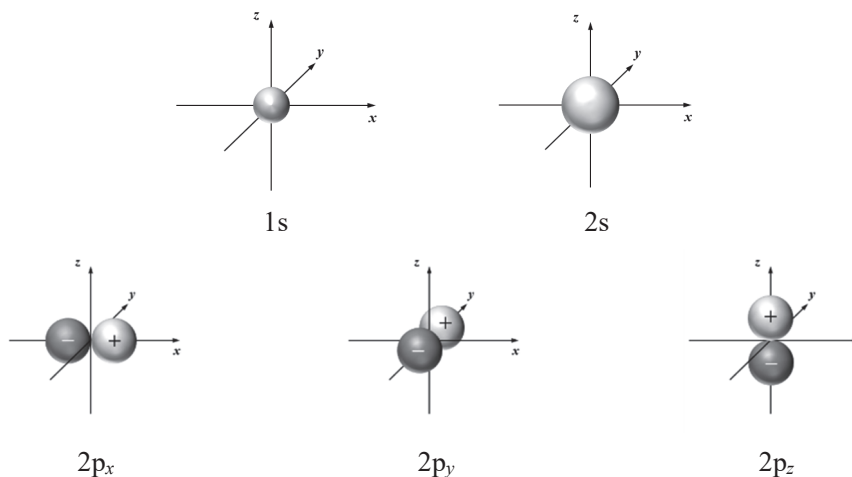


図1 原子軌道の形状

電子のような非常に小さな粒子は、波としての性質も有する。原子軌道は原子核の周りの電子が粒子ではなく波としてふるまった結果生じる。そのため、原子軌道には波の揺れる向きが互いに反対となる空間が現れることがある。図1の3つの2p軌道それぞれに見られ、揺れの向きの違いを+/-の記号で示している。異なる原子軌道どうしが接近すると、原子軌道どうしの重ね合わせが起こる。これはロープを伝わる波の重ね合わせと似ている。図2のように張られたロープの両端を同じ振幅で1回だけ同時に揺らすと波が発生し、中央で重なり合う。この重なり合った瞬間のロープの形状は、それぞれの端を上（+）と下（-）どちらに揺らしたかで異なる。

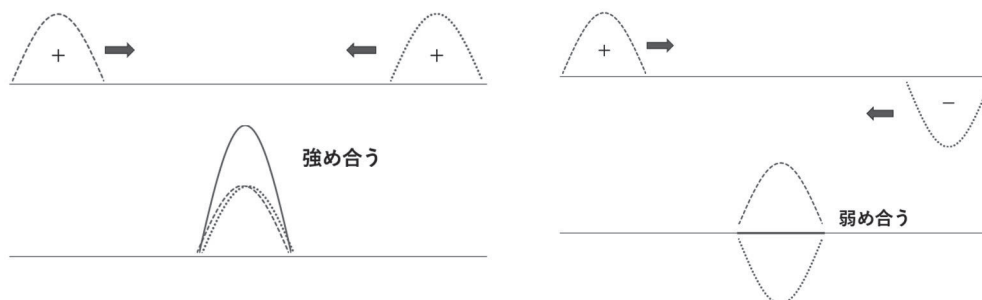


図2 ロープを伝わる波の重ね合わせ

x 軸上に並んだ 2 つの炭素原子を徐々に近づけていくと $2p_x$ 軌道どうしが徐々に重なっていく。このとき先程のロープを伝わる波と同様に、炭素原子が互いの $2p_x$ 軌道の同符号部分を相手に向ける場合（図 3(a)）と、逆符号部分を相手に向ける場合（図 3(b)）の 2 通りの重ね合わせが考えられる。ここでの $+/-$ の記号は電荷ではなく、波の揺れの向きを表すことに注意が必要である。

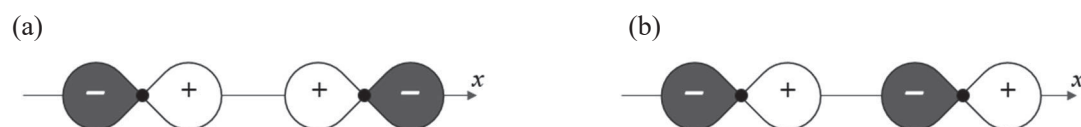
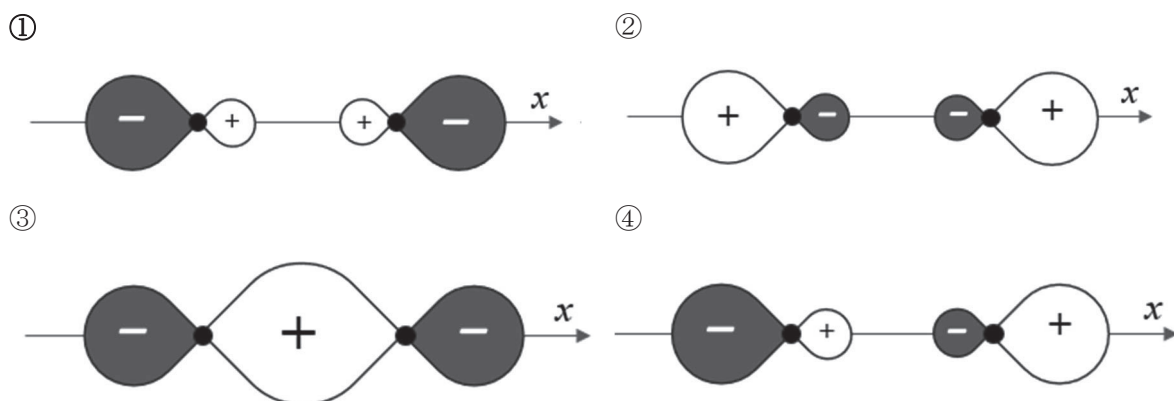


図 3 軌道の重ね合わせのパターン

問ア 図 3 の 2 つの原子を接近させることにより $2p_x$ 軌道が重ね合わさるとき、図 3(a) と図 3(b) のそれぞれで重ね合わされた軌道の形はどうか。次の①～④のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。

図 3(a) : Q1

図 3(b) : Q2



重なる軌道の正負の組合せにより 4 通りの軌道が形成されるが、全体の正負を反転した軌道は等価なものとして考える。したがって 2 つの原子軌道の重ね合わせでは、新たに 2 つの軌道が形成される。このように形成される新たな軌道を分子軌道という。Q1 のような分子軌道は結合性分子軌道、Q2 のような分子軌道は反結合性分子軌道とよばれる。電子はエネルギーが低い結合性分子軌道に優先的に入ることで共有結合ができる。一方で結合性分子軌道に比べてエネルギーが高い反結合性分子軌道に電子が入ると共有結合が弱まり、切断されることもある。

分子の形状は最外殻の原子軌道から予想される形状とは異なる場合がある。このような場合は原子軌道を基に、あらたな軌道を形成していると考ええると直感的に理解しやすい。例えばメタンの炭素原子は、原子を中心とした正四面体の頂点方向に結合性軌道をつくる。これは炭素原子の $2s$ 軌道と 3 つの $2p$ 軌道どうしを重ね合わせ、正四面体の頂点方向を向いた 4 つの軌道を形成すると考える（図 4）。このように形成される軌道を混成軌道といい、メタン分子が形成する軌道を特に sp^3 混成軌道とよぶ。

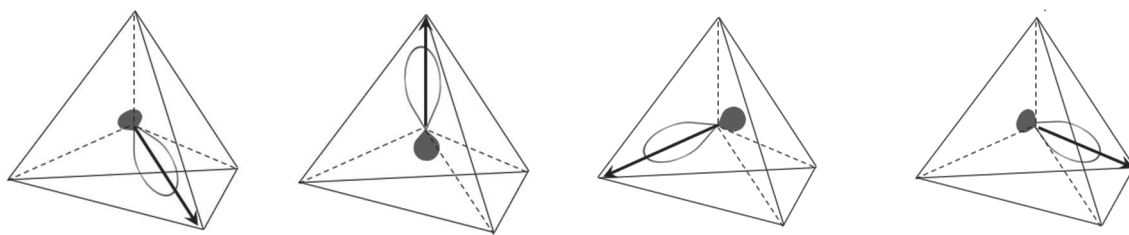


図4 4つの sp^3 混成軌道

問イ 炭素-炭素の共有結合が sp^3 混成軌道からできているものを次の①～⑤のうちから一つ選びなさい。 **Q3**

- ① グラファイト（黒鉛） ② ダイヤモンド ③ フラーレン
④ カーボンナノチューブ ⑤ グラフェン

以上を踏まえて図5のような中心に不斉炭素原子（ C^* 原子）をもつ分子の反応を考える。ここで、くさび型の太線および破線は、結合がそれぞれ紙面から手前および奥に伸びていることを示す。 C^* 原子は sp^3 混成軌道を形成しており、その軌道のひとつが Br 原子と結合している。この軌道の正の部分によって Br 原子との結合が形成されているとする。このとき、重ね合わせによってできるあらたな軌道は、炭素原子からみて Br 原子とは逆側に小さな負の符号の部分をもっている。この負の符号の部分に OH^- の O 原子の軌道が近づくと、重ね合わせにより結合性分子軌道が新たに形成され、電子は OH^- に求引される。すると C^* 原子の混成軌道の Br 原子に向けた正の符号の結合性軌道が小さくなり、逆側の負の部分が大きくなる。その結果、C-Br 結合が切断され、最終的に sp^3 混成軌道が反転した状態へと変化する。

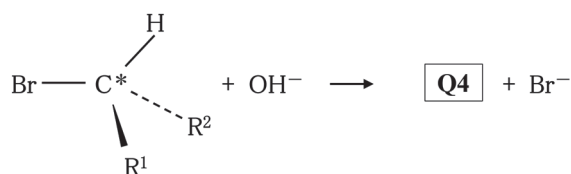
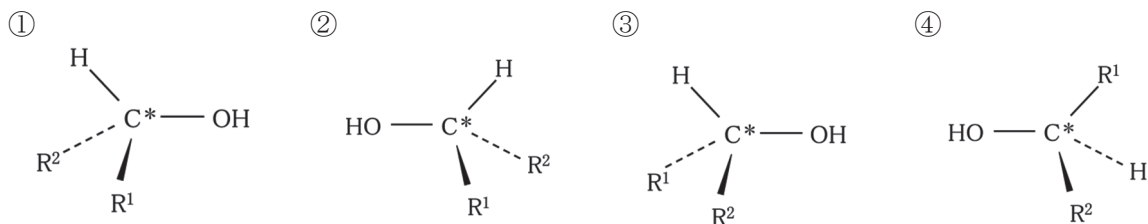


図5 不斉炭素原子をもつブロモアルカンと OH^- との反応

問ウ 図5の反応生成物として正しいものを、次の①～④のうちからすべて選びなさい。 **Q4**



原子軌道や分子軌道は化学現象を理解するうえで重要な考え方であるが、その基本的な理論は量子力学に基づく。量子力学の基本方程式であるシュレーディンガー (Schrödinger) 方程式を解くことで原子や分子の軌道を精密に求め、分子の性質を定量的に予測することが可能になる。Schrödinger 方程式の計算に関する詳細には踏み込まないが、おおむね次の (I) ~ (III) を行う。

- (I) 量子力学では、a 分子を構成する粒子がもつ 5 種類のエネルギーの計算操作が知られているため、対象の分子に応じて操作を準備する。
- (II) ある関数に (I) の 5 種類の計算操作すべてを行った結果、もとの関数を実数倍したものが現れるような関数 ψ を見つける。(ψはギリシア文字の小文字でプサイと読む)
- (III) (II) で見つけた関数 ψ をさらに数学的に処理することで、関数 ψ が得られ原子や分子を構成する電子の軌道を表す。また、関数 ψ は (II) の関係も満たし、(II) で得られた実数は原子や分子の軌道が持つエネルギー E である。

問エ 下線部 a の 5 種類のエネルギーについて、**Q5** ~ **Q8** に当てはまる語句を次の①~④のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし同じものを選んでよい。

- ・原子核の運動エネルギー
- ・電子の運動エネルギー
- ・**Q5** と **Q6** との静電気力による位置エネルギー
- ・異なる原子核間の **Q7** による位置エネルギー
- ・異なる電子間の **Q8** による位置エネルギー

① 原子核 ② 電子 ③ 引力 ④ 斥力

(I) で述べた 5 種類のエネルギーに対応する計算操作を全てまとめたものをハミルトニアンとよび、 $\hat{H}$ で表す。 $\hat{H}$ には分子を構成する各原子核がどの位置にあるか、何個の電子をもっているか、などの情報が含まれる。 $\hat{H}$ に対応する計算操作を行うことで (II) と (III) で述べた関数 ψ とエネルギー E が次のような式として求まる。

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

この関数 ψ が原子や分子の軌道である。水素原子は Schrödinger 方程式を厳密に解くことが可能であり、何通りもの ψ が解として得られる。これらの解は量子数とよばれる 3 つの整数 n, l, m によって区別される。 n は主量子数という自然数 1, 2, 3... であり、電子殻 K, L, M... (以降アルファベット順) に対応している。 l は方位量子数という 0 以上の整数で、各電子殻に $l < n$ の値をとる。 $l = 0, 1, 2, 3...$ はそれぞれ s, p, d, f... 軌道に対応する。 m は、 $|m| \leq l$ の値を取る整数で磁気量子数とよばれる。例えば L 殻は $n = 2$ であり、 $l = 0, 1$ となる。 $l = 0$ に対しては $m = 0$ となり、これは 2s 軌道に対応する。また $l = 1$ に対しては $m = -1, 0, 1$ の値をとり、これは 3 種類の 2p 軌道に対応す

る。水素原子は1個の電子しか持たないため多くの場合 K 殻のみを考えれば十分だが、理論上は外側の電子殻も存在する。

問オ 以下の文章に当てはまる記号または数値をそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし同じものを選んでよい。

$n=3$ に対応する電子殻は **Q9** 殻である。この中には s 軌道、p 軌道、d 軌道、f 軌道がそれぞれ **Q10** 個、**Q11** 個、**Q12** 個、**Q13** 個含まれる。

Q9 : ① K ② L ③ M ④ N ⑤ O

Q10 ~ **Q13** : ① 1 ② 2 ③ 3 ④ 4 ⑤ 5 ⑥ 6 ⑦ 7 ⑧ 8 ⑨ 9 ⑩ 0

化学者が興味を持つ対象のほとんどは複数の原子からなる分子である。しかし分子に対して Schrödinger 方程式を厳密に解くことは困難である。そのため様々な近似法が考えられてきた。広く用いられている方法は次の手順で行われる。

(A) 分子を構成する原子が持つ原子軌道を関数 ϕ_i で表す。ここで i は全ての原子が持つ、すべての原子軌道に対してつけられた通し番号である。このとき分子軌道は Schrödinger 方程式の解となる関数 ψ で表され関数 ϕ_i に係数 c_i を掛けてたし合わせた形で近似できる。これを試行関数といい、正しい係数 $c_1, c_2, \dots$ (実数の範囲をとる) を代入すれば関数 ψ の近似解が得られる。 n 個の原子軌道をもつ化合物の場合、試行関数は以下の式で表される。

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 + \dots + c_n \phi_n \quad (2)$$

(B) 試行関数を用いて Schrödinger 方程式の計算を行うと、エネルギー E が得られる。試行関数が近似解であるとき、 E の値は極小値となる。そのような係数 $c_1, c_2, \dots$ を探す方法を変分法という。

こうした方法は膨大な計算量を要するためコンピュータを用いて行われる。しかし、さらに近似を取り入れることで手計算が可能になる場合がある。その近似のひとつがヒュッケル (Hückel) 法であり、アルケンや芳香族化合物などの二重結合をもつ有機化合物の分子軌道を知るときに利用される。これらの分子は $C=C$ 二重結合を持ち、その結合の1本は sp^2 混成軌道どうしが重なることで形成される結合 (σ 結合) であり、もう1本は $2p_z$ 軌道どうしの重なりによって形成される結合 (π 結合) である。Hückel 法では、炭素-炭素結合である σ 結合によって固定された炭素骨格の周りを運動する π 結合の電子に絞って Schrödinger 方程式を解く。実際に、炭素原子2個が結合

したエチレンの π 結合について Hückel 法の流れを見てみよう。

それぞれの炭素原子がもつ p_z 軌道を ϕ_1 , ϕ_2 で表す。ここで下付き文字の 1 と 2 はエチレンを構成する 2 個の炭素原子を表す。試行関数は(2)式より以下の(3)式で表される。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (3)$$

(3)式をエチレンがもつ 5 種類のエネルギーに相当する $\hat{H}$ を含んだ(1)式に代入して計算する。ここで E が最小になるときの c_1 と c_2 は以下の連立方程式を解くことで求められる。

$$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0 \end{aligned}$$

ここで H_{ij} や S_{ij} ($i, j = 1$ または 2) は計算過程で出てくる式であり、その詳細は省く。Hückel 法では H_{ij} と S_{ij} について、次の近似を取り入れる。

H_{ij} : i, j が同じ炭素原子を指すとき、定数 α と置く。 i, j が隣り合う炭素原子を指すとき、定数 β と置く。それ以外の炭素原子間では 0 とする。

S_{ij} : 原子軌道の重なり度合いを表わし、 $i = j$ のとき 1、 $i \neq j$ のとき 0 とする。

このような近似を用いると、先程の連立方程式は以下のように簡略化される。

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0 \quad (4a)$$

$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0 \quad (4b)$$

問力 連立方程式(4a), (4b)が $c_1 = c_2 = 0$ 以外の解をもつとき、 $E = \alpha \pm \beta$ となる。2 つの E の値から得られる係数 c_1, c_2 が満たす条件を次の①～⑥のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし同じものを選んでもよい。

$E = \alpha + \beta$ に対して Q14

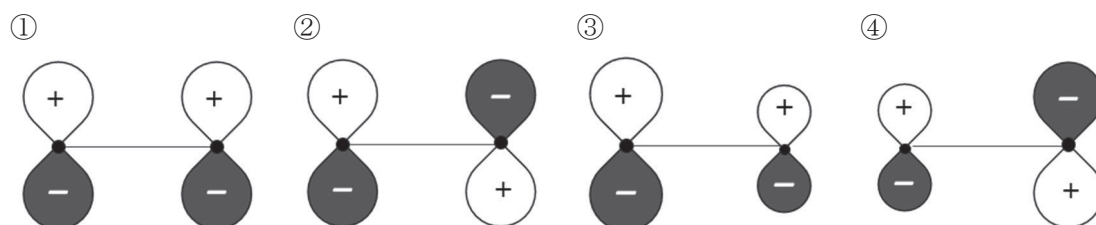
$E = \alpha - \beta$ に対して Q15

- ① $c_1 = c_2$ ② $c_1 = -c_2$ ③ $c_1 = 2c_2$ ④ $2c_1 = c_2$ ⑤ $c_1 = -2c_2$ ⑥ $2c_1 = -c_2$

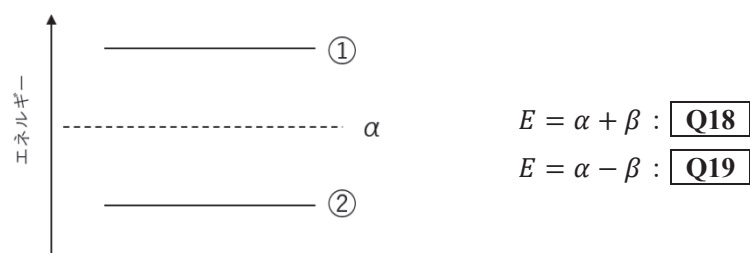
問キ エチレン分子がもつ、2つの E の値に対応する軌道の形を最もよく表したものを①～④のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。

$E = \alpha + \beta$: Q16

$E = \alpha - \beta$: Q17



問ク エネルギーの順に軌道を並べて図示したものをエネルギー準位図という。エチレン分子がもつ、2つの E の値に対応する軌道は以下に表すエネルギー準位図の①、②である。 $E = \alpha + \beta$ と $E = \alpha - \beta$ に対応する軌道を①または②からそれぞれ選びなさい。ただし、 β は負の値を持つことが分かっている。



ところで、連立方程式(4a), (4b)に出てくる要素は各炭素どうしの関係として次のような表にすることができる。この表は左上から右下に対角線を引くと、鏡合わせのように同じ式が向かい合わせになっている対称性をもつ性質がある。

表 1 エチレンを構成する炭素どうしの関係

	炭素 1	炭素 2
炭素 1	$\alpha - E$	β
炭素 2	β	$\alpha - E$

問ケ 1,3-ブタジエンにも Hückel 法を適用することができる。1,3-ブタジエンの末端の炭素原子から順に炭素 1～炭素 4 と番号を付け、連立方程式の要素を下の表のように表すとき、**Q20**～**Q23**に入る式を次の①～⑧および⑩のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし同じものを繰り返し選んでもよい。

表 2 1,3-ブタジエンを構成する炭素どうしの関係

	炭素 1	炭素 2	炭素 3	炭素 4
炭素 1	Q20			
炭素 2	Q21	Q20		
炭素 3	Q22	Q21	Q20	
炭素 4	Q23	Q22	Q21	Q20

- ① α ② β ③ $\alpha + \beta$ ④ $\alpha - \beta$ ⑤ $\alpha + E$
 ⑥ $\alpha - E$ ⑦ $\beta + E$ ⑧ $\beta - E$ ⑩ 0

1,3-ブタジエンにおける連立方程式を解くと、 $E = \alpha \pm 1.618\beta$ 、 $E = \alpha \pm 0.618\beta$ が得られる。ここから、係数を求めることによりエネルギーの低い安定なものから順に 4 種類の軌道が得られる。

問コ Hückel 法はシクロペンタジエンやベンゼンなどの環状化合物にも適用できる。まずベンゼンの 6 個の炭素原子に、結合している順番に炭素 1～炭素 6 までの番号を付ける。このときの連立方程式の要素を表にまとめた場合、**Q24**～**Q29**に入る式を次の①～⑧および⑩のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。ただし同じものを繰り返し選んでもよい。

表 3 ベンゼンを構成する炭素どうしの関係

	炭素 1	炭素 2	炭素 3	炭素 4	炭素 5	炭素 6
炭素 1	Q24					
炭素 2	Q25	Q24				
炭素 3	Q26	Q25	Q24			
炭素 4	Q27	Q26	Q25	Q24		
炭素 5	Q28	Q27	Q26	Q25	Q24	
炭素 6	Q29	Q28	Q27	Q26	Q25	Q24

- ① α ② β ③ $\alpha + \beta$ ④ $\alpha - \beta$ ⑤ $\alpha + E$
 ⑥ $\alpha - E$ ⑦ $\beta + E$ ⑧ $\beta - E$ ⑩ 0

結果を図6に示す。図6より、一般に π 結合を形成する p_z 軌道どうしが逆符号で隣り合っている箇所（これを節とよび、点線で示す）が多くなるほど、その軌道のエネルギー準位は高くなることがわかる。

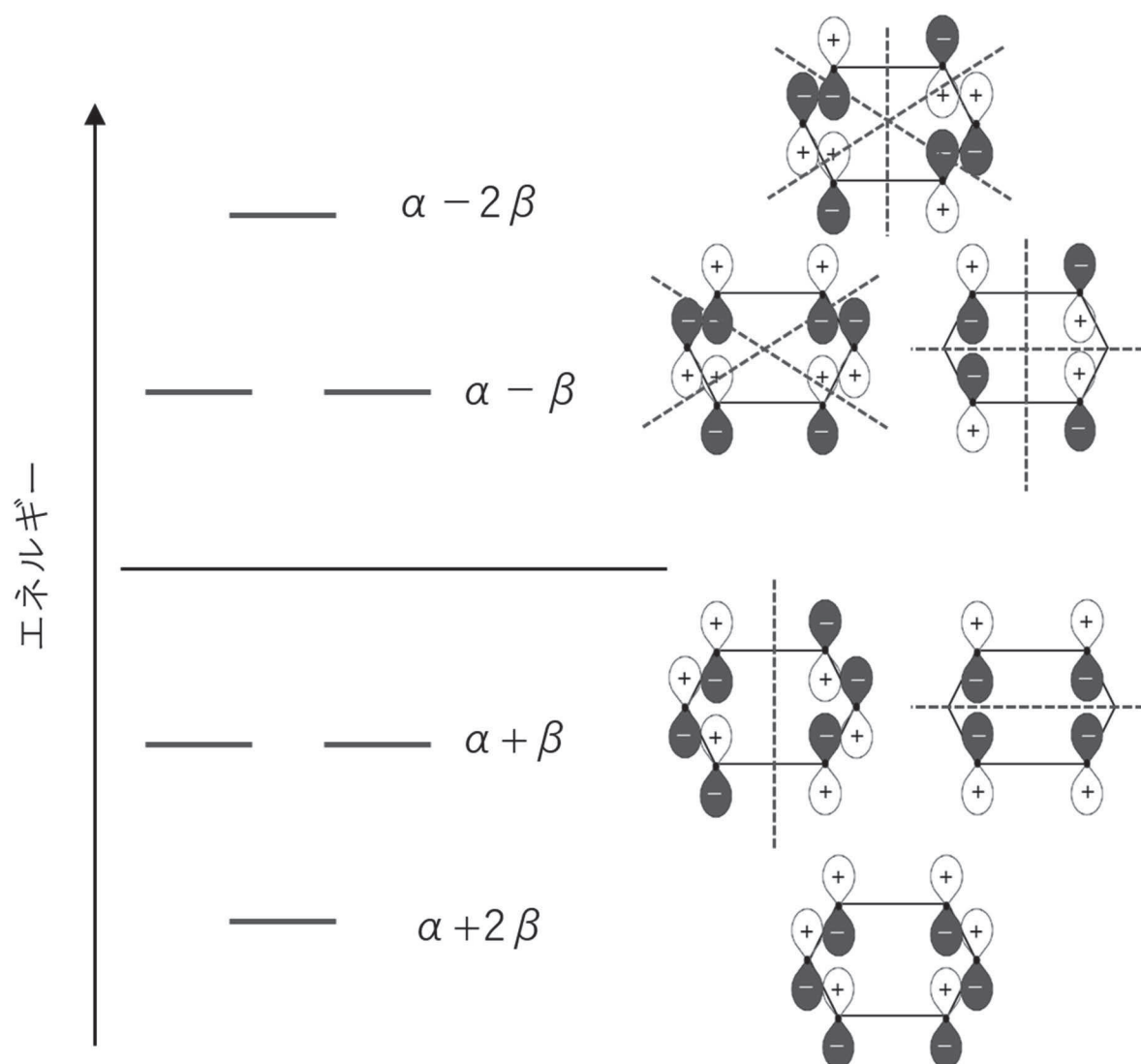


図6 ベンゼンの π 軌道と対応するエネルギー

π 軌道が化学反応に大きくかかわる反応としてディールス-アルダー（Diels-Alder）反応がある。最も簡単な Diels-Alder 反応は図 7 に示す 1,3-ブタジエンとエチレンの反応である。Diels-Alder 反応による生成物を Hückel 法から予測してみよう。b 1,3-ブタジエンの占有軌道（電子が入った軌道）とエチレンの非占有軌道（電子が入っていない反結合性軌道）の中から重ね合わせによって新たな結合性軌道を形成し、生成物が生じる。

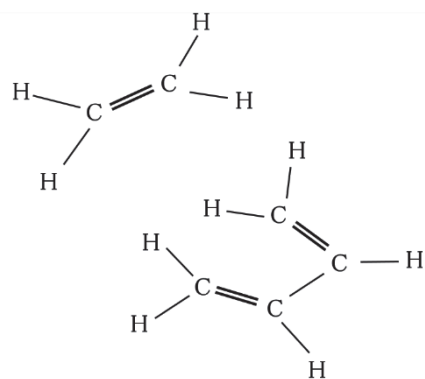
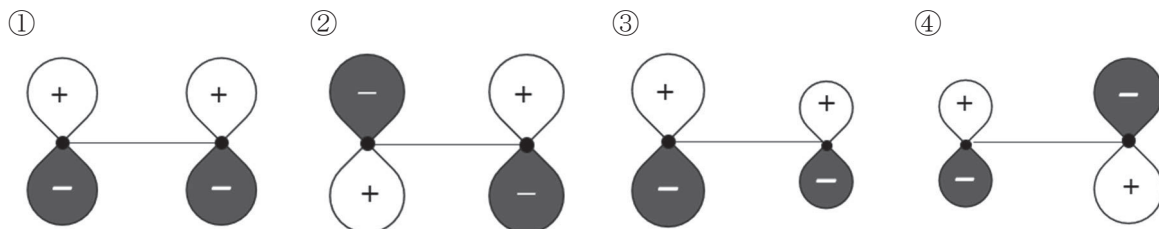


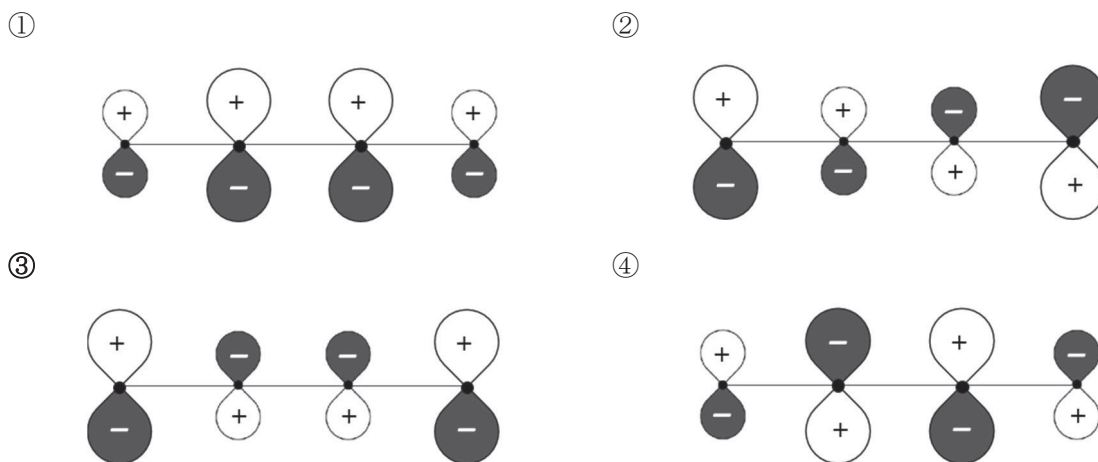
図 7 1,3-ブタジエンとエチレンの Diels-Alder 反応

問サ 下線部 b を満たすエチレンと 1,3-ブタジエンの π 軌道の形を、次の①～④のうちからそれぞれ一つずつ選びなさい。

エチレン **Q30**



1,3-ブタジエン **Q31**



問シ この反応による生成物の名称を次の①～⑨のうちから選びなさい。 **Q32**

- ① 1,2-ジメチルシクロプロパン ② ヘキサン ③ シクロヘキサン
 ④ シクロヘキセン ⑤ 1,1-ジメチルシクロブタン ⑥ シクロヘキシン
 ⑦ 1,3-シクロヘキサジエン ⑧ 1,4-シクロヘキサジエン ⑨ ベンゼン

MEMO

化学グランプリ 2025 共催・後援校 一覧

- ＜共催＞ 科学技術振興機構、高等学校文化連盟全国自然科学専門部
- ＜後援＞ 文部科学省、経済産業省
- ＜協賛＞ 株式会社大塚製薬工場、アルフレッサファインケミカル株式会社
メルク株式会社
- ＜協力＞ 日本発明振興協会

＜一次選考 共催＞

日本化学会北海道支部、東北支部、関東支部、東海支部、近畿支部、
中国・四国支部、九州支部

北海道教育大学、東北大学大学院理学部研究科、秋田大学大学院理工学研究科、山形大学理学部、日本大学工学部、新潟薬科大学、群馬大学工学部、東京理科大学、日本大学理工学部、工学院大学、慶應義塾大学理工学部、神奈川大学、東京農工大学、岐阜大学、信州大学理学部、豊橋技術科学大学、金沢大学理工研究域、滋賀大学、奈良女子大学、大阪大学理学部、神戸大学工学部、広島大学、山陽小野田市立山口東京理科大学、徳島大学理工学部、香川大学教育学部、高知大学、福岡教育大学、長崎大学、崇城大学工学部、鹿児島大学、琉球大学理学部海洋自然科学科化学系

＜一次選考 後援＞

旭川工業高等専門学校、室蘭工業大学、弘前大学、岩手大学、山形大学、鶴岡工業高等専門学校、福島大学共生システム理工学類、茨城大学、宇都宮大学、東邦大学、埼玉大学、鈴鹿医療科学大学、静岡大学理学部、信州大学教育学部、福井大学、京都工芸繊維大学、大阪星光学院高等学校、和歌山大学、岡山大学理学部、久留米工業高等専門学校、佐賀大学、大分大学、宮崎大学

＜二次選考 共催＞

日本化学会関東支部、工学院大学

