

化学グランプリ 2017

一次選考問題

解答例と解説



主 催：
日本化学会
「夢・化学-21」委員会



本解答例と解説の無断複製・転載を禁じます

1

<<解答例>>

問ア Q1⑧

問イ Q2⑤

問ウ Q3⑥

問エ Q4⑧、Q5④ (完答)

問オ Q6⑨、Q7② (完答)

Q8①、Q9④、Q10② (完答)

Q11④、Q12⑥ (完答)

問カ Q13③、Q14⑤

問キ Q15①、Q16⑥、Q17⑤ (完答)

問ク Q18②、Q19⑦

問ケ Q20⑥

問コ Q21③

問サ Q22①、Q23④ (完答)

Q24～Q31 は採点の対象から除外します。

問ス Q32③、Q33⑨

問セ Q34⑤、Q35④

問ソ Q36⑦、Q37④

問タ Q38⑧、Q39⑧

<<お詫び>>

問サ Q24、25 と問シ Q26~31 は、 $f = 6$ という設定を記載しなかったために複数の解答が可能となってしまいました。当該部分は採点の対象から除外し、他の小問で 75 点満点となるように配点しました。受験生の皆様を混乱させて申し訳ございません。深くお詫びいたします。

<<解説>>

元素を分類し整理した周期表は、化学を学ぶ者にとってなじみ深いものであろう。そこに整然と並べられた、物質を構成する基本要素である元素に新しいメンバーが加わる新元素の発見のインパクトは、単なる新物質の発見の比ではない。問題文にも記したが、日本に由来する名称をもつニホニウム（Nihonium）の発見、命名が広く報道されたのももっともといえる。

その周期表の右端を占める 18 族元素（希ガス。英語 noble gas に対応する「貴ガス」という用語の使用が最近になって提案されている）は、反応性が低い故に、高校化学での扱いは比較的地味なものであるが、われわれの日常生活に欠かせない元素である。例えばヘリウムは、沸点が非常に低いために冷媒として、また、密度が低く不燃性であるため飛行船などに用いられている。またネオンサインや蛍光灯の封入ガスとしてのネオン、アルゴンなどは有名どころであろう。

本問では 18 族元素を題材として、その発見の経緯を追体験してもらうとともに、反応性が低いはずの希ガスも条件次第では種々の化合物をつくるという意外な事実を紹介し、希ガスの化学について理解を深めてもらうことを目的とした。

問ア～ウ

希ガスは第 18 族の元素の総称である。新たに希ガス元素に加わったオガネソンは原子番号 118 番で、原子核には陽子が 118 個存在する。

カルシウムの原子番号は 20 なので、カリホルニウムの原子番号は 98 となる。

合成されたオガネソン原子の質量数を x とすると、質量数の和は変化しないことから

$$48 + 249 = x + 3$$

が成立し、 $x = 294$ と求めることができる。

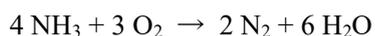
問エ

原子番号 118 番のオガネソンの電子配置を考える。各電子殻には $2n^2$ （個）の電子が収容されることから、K 殻に 2 個、L 殻に 8 個、M 殻に 18 個、N 殻に 32 個入る。ここまですべて 60 個である。残りの電子について考えてみよう。希ガス元素であることから、Q 殻には 8 個入る。すると、O 殻と P 殻には合計で 50 個入れればよい。ここで選択肢を見ると、足して 50 になる組み合わせとしては (18, 32) しか存在しない。「安定な」という表現から、内側の O 殻に 32 個、外側の P 殻に 18 個と推測することができる。

問オ

空気 100 mol には、窒素 78 mol、酸素 21 mol、アルゴン 1 mol が存在する。（簡単のため、物質量を用いた反応の量的関係の表現では、整数で表記するものとする）。

以下の反応によって酸素を完全に消費したとき、量的関係は以下ようになる。



28 mol 21 mol 14 mol 42 mol

したがって、反応終了後の窒素は $78 + 14 = 92 \text{ mol}$ 存在する。

この混合気体は窒素 92 mol とアルゴン 1 mol からなる。その分子量は以下のように求められる。

$$\frac{(14.0070 \times 2) \times 92 + 39.948}{93} = 28.1423$$

ところで、レイリーは空気ではなく、高純度な酸素を用いて同様の実験を行った。その場合には、純粋な窒素しか残らないので、その分子量は

$$14.0070 \times 2 = 28.0140$$

である。純粋な窒素と、【実験1】で求めた（アルゴンが混入した）窒素の密度とのずれは

$$\left(\frac{28.1423}{28.0140} - 1 \right) \times 100 = 0.458\%$$

となる。

問カ

二酸化炭素は、塩基性の塩を含む管で吸収されるので、選択肢の中では、炭酸カリウムが当てはまる。また、水蒸気は濃硫酸を通過させて吸収させる。

問キ

仮に、空気 100 mol （窒素 78 mol 、酸素 21 mol 、アルゴン 1 mol を含む）を用いるとすると、【実験2】の手法では酸素のみ除去され、窒素 78 mol 、アルゴン 1 mol を含む混合気体が得られる。

この気体の分子量は、以下のように求められる。

$$\frac{(14.0070 \times 2) \times 78 + 39.948}{79} = 28.1651$$

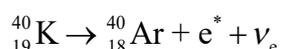
以上の結果より、【実験1】、【実験2】の方法では、純粋な窒素と比べて分子量が大きくなることがわかる。彼らはこの実験結果から、空気中には、分子量が 40 程度の未知の気体が 1% 程度含まれていると考えたのである。今回は、問題を解くことを通じて、彼らの驚きを追体験してもらった。

問ク

窒素と金属マグネシウムの反応では、薄黄色の窒化マグネシウム Mg_3N_2 が生成する。この化合物中のマグネシウムの酸化数は $+2$ 、窒素の酸化数は -3 である。

問ケ・コ

質量数 40 のカリウムは陽電子放出により、質量数 40 のアルゴンへ変化する。



なお、このほかにも、質量数 40 のアルゴンを導くルートが知られている。

問サ

未定係数法などを用いる。化学反応式は以下のようになる。



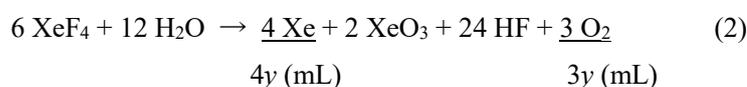
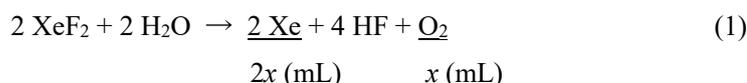
問シ

式(2)は、未定係数法などを用いると複数の解が考えられる。ここでは、 $f=6$ が与えられた場合について記述する。その場合の化学反応式は以下のようになる。



これをもとに、キセノンのフッ化物の混合物の組成比を求めてみよう。

(1)の反応で生じた酸素を x (mL)、(2)の反応で生じた酸素を $3y$ (mL) とすると、



発生した気体はキセノンと酸素のみであるので、その存在比から x 、 y を算出する。

$$\begin{cases} 3x + 7y = 65 & \text{①} \\ \frac{x + 3y}{3x + 7y} = \frac{38.5}{100} & \text{②} \end{cases}$$

が成立するので、解いて $x = 9.91$ 、 $y = 5.04$

次に、混合物中の XeF_2 を a (mol)、 XeF_4 を b (mol)、 XeF_6 を c (mol) とすると、

生成した XeO_3 は $\frac{2y}{22400} + c$ mol である。③

なお、酸化還元滴定より、 XeO_3 の物質量は

$$0.0200 \times \frac{201}{1000} \times \frac{1}{6} = 6.70 \times 10^{-4} \text{ mol である。④}$$

③、④より、 c を求めると、

$$\frac{2 \times 5.04}{22400} + c = 6.70 \times 10^{-4} \quad c = 2.20 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

続いて、 x 、 y より a 、 b を求める。

$$a = \frac{2x}{22400} = 8.85 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$b = \frac{6y}{22400} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

これらの結果より、存在比を求めると、

$$\text{XeF}_2: \frac{a}{a+b+c} \times 100 = \frac{8.85 \times 10^{-4}}{24.55 \times 10^{-4}} \times 100 = 36.0\%$$

$$\text{XeF}_4: \frac{b}{a+b+c} \times 100 = \frac{1.35 \times 10^{-3}}{24.55 \times 10^{-4}} \times 100 = 55.0\%$$

$$\text{XeF}_6: \frac{c}{a+b+c} \times 100 = \frac{2.20 \times 10^{-4}}{24.55 \times 10^{-4}} \times 100 = 8.96 = 9.0\%$$

問ス

白丸はキセノン原子を表す。単位格子の各頂点に1個、単位格子の内部に2個存在する。したがって、単位格子中の正味のキセノンの数は

$$\frac{1}{8} \times 8 + 2 = 3 \text{個である。}$$

また、黒丸はヒドロキノン分子を表す。こちらは単位格子の辺の中心および面の中心に存在し、単位格子の中には6個存在する。したがって、単位格子中の正味のヒドロキノンの数は

$$\frac{1}{4} \times 8 + \frac{1}{2} \times 2 + 6 = 9 \text{個となる。}$$

問セ

キセノン原子とヒドロキノン分子はファンデルワールス力で、ヒドロキノン分子同士は水素結合でひきつけられている。

問ソ

単位格子の底辺の菱形の面積は $1661 \times 1661 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ pm}^2$ なので、結晶の体積は、

$$1661 \times 1661 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 552.4 = 1.3198 \times 10^9 \text{ pm}^3 = 1.3198 \times 10^{-27} \text{ m}^3$$

単位格子内の原子数は $3[\text{Xe} \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)]$ なので、キセノンの原子量、ヒドロキノンの分子量がそれぞれ131、110であることから、密度は

$$\frac{3(131+110 \times 3)}{6.02 \times 10^{23}} \div (1.3198 \times 10^{-27}) = 1.740 \times 10^6 \text{ gm}^{-3} = 1.74 \text{ gcm}^{-3} \quad \text{⑤}$$

問タ

白丸の位置にキセノン原子が存在する割合を x とすると、単位格子内の原子数は、 $3[\text{Xe}_x \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)]$ となるので、

$$\frac{3(131x+110 \times 3)}{6.02 \times 10^{23}} \div (1.3198 \times 10^{-27}) = 1.68 \times 10^6 \text{ gm}^{-3} \quad \text{⑥}$$

⑥を⑤で割ると

$$\frac{131x+330}{131+330} = \frac{1.68}{1.74} \quad \text{これを解いて } x = 0.88$$

2

<<解答例>>

問ア Q40 ②

問イ Q41 ③

問ウ Q42 ①

問エ Q43 ①

問オ Q44 ⑤

問カ Q45 ④、Q46 ⑥、Q47 ③ (完答)

Q48 ④、Q49 ① (完答)

問キ Q50 ②、Q51 ③、Q52 ①

問ク Q53 ①

問ケ Q54 ②、Q55 ⑧、Q56 ⑦、Q57 ②、Q58 ① Q59 ③

問コ Q60 ③、Q61 ①

問サ Q62 ⑧、Q63 ⑦、Q64 ①、Q65 ④ (完答)

Q66 ②、Q67 ⑤、Q68 ①、Q69 ⑤ (完答)

問シ Q70 ④

問ス Q71 ⑧、Q72 ⑦、Q73 ⑥、Q74 ⑥ (完答)

Q75 ①、Q76 ⑧、Q77 ⑦ (完答)

問セ Q78 ⑤、Q79 ⑨、Q80 ④、Q81 ⑧

問ソ Q82 ①

<<解説>>

分子間力は、分子の間にはたらく弱い引力であり、ファンデルワールス力や水素結合などが含まれる。分子間力は、融点や沸点、硬さや軟らかさ、電気伝導性の有無などといった分子性物質の性質を左右する。

分子間力は、イオン結合・共有結合・金属結合に比べると弱い力である。しかし、分子間力を断ち切るには大きなエネルギーを必要としないため、分子間力を利用することで、結合を可逆的に切ったりつないだりすることが可能となる。また、分子間力の形成に関わる原子が増えることで、結合が増え、引力的相互作用は強くなることになり、規則的な立体構造をつくることも可能となる。DNAの二重らせんやタンパク質の高次構造の形成には、分子間力が大きな役割を果たしている。

分子間力の理解は、分子性物質を用いて新たな機能をもった物質を作り出す上でも必要不可欠である。昨年度のノーベル化学賞の受賞対象となった「分子機械」に代表される超分子化学 (supramolecular chemistry) の分野においても、分子間力を考慮した物質の設計が大きなカギとなっている。

本問では分子間力の性質について幅広く扱っているので、物性への影響、定量的な結合の強さ、材料への応用などについて、考えてみてもらえればと思う。

問ア

固体はそれを構成する粒子が粒子間に働く引力によって密に配列した凝縮相である。温度の上昇とともに粒子の熱運動が激しくなり、粒子間引力に打ち勝って、液体や気体へと相変化 (状態変化) する。

分子間力が固体を形成する際の引力として寄与するのは、主に分子性物質であり、沸点や融点が高いものが多い。分子性物質の変化について述べたのは、a, c, eの3つである。a, eは、それぞれ、固体→液体 (融解)、固体→気体 (昇華) への相変化である。分子性物質には、二酸化炭素やナフタレンなど固体から昇華する物質も多い。cは、分子性物質が溶媒へ溶解する際の溶媒和に伴う変化である。

b, d, fは、いずれもイオン化合物について述べたものであり、クーロン引力によって形成される物質である。bは、イオン化合物の融解である。dは、イオン化合物が水へ溶解して電解質として働くことを述べている。fは、イオン化合物の反応 (強酸による弱酸の遊離) について述べたものである。

問イ

問題文に示したように、ファンデルワールス力は、永久双極子と永久双極子の引力的相互作用、永久双極子と誘起双極子の引力的相互作用、誘起双極子と誘起双極子の引力的相互作用、の3つの種類に分けられる。

永久双極子と永久双極子の相互作用は、配向力 (orientation force) とよばれる。これは永久双極子どうしの向き (配向) により、図 1(a)のように引力をおよぼすこともあれば、図 1(b)のように引力も斥力もおよぼさない場合や、図 1(c)のように斥力をおよぼすこともある。

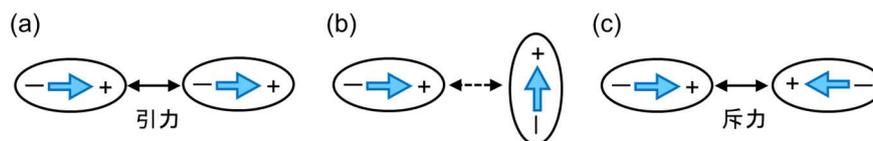


図1 配向力における永久双極子の向きの影響

したがって、①は不適當である。配向力による安定化エネルギーは、永久双極子の配向の他、双極子モーメントの大きさや、双極子間の距離に依存する。

永久双極子と誘起双極子の相互作用は、誘起力 (induction force) とよばれる。誘起力による安定化エネルギーは、極性分子の双極子モーメントの大きさと、双極子が誘起される分子の電子密度のかたよりやすさ (分極率という)、分子間の距離に依存する。電子密度のかたよりやすい (分極率の大きい) 分子ほど、分極される電荷が大きくなり大きい双極子モーメントが誘起される。したがって②は不適當である。

誘起双極子と誘起双極子の相互作用は、分散力 (dispersion force) とよばれ、この力を提唱したドイツの物理学者ロンドン (F. W. London, 1900~1954) にちなんでロンドン力 (London force) とよばれる。分散力は、瞬間的な電子密度のかたよりによって生じる誘起双極子どうしがおよぼす引力的相互作用であり、すべての分子間に働く。分散力による安定化エネルギーは、それぞれの分子の分極率、イオン化エネルギー、分子間の距離に依存する。電子が多くなるほど、原子核の正電荷の影響が小さくなるので、電子密度がかたよりやすくなる (分極率が大きくなる) 傾向にある。

一般的に電荷がおよぼしあう引力は、電荷の間の距離が遠くなると弱くなるので、④は不適當である。詳細は省くが、永久双極子が自由に配向を変えることができるとすると、配向力、誘起力による安定化エネルギーは、いずれも分子間の距離の 6 乗に反比例することが知られている。また分散力による安定化エネルギーも、分子間距離の 6 乗に反比例する。

これらの 3 つの引力的相互作用のうち、ファンデルワールス力に最も大きく寄与するのは、分散力である。

問ウ

炭化水素やアルコールなど同じような構造をもつ有機化合物 (同族体) の分子間にはたらく引力的相互作用については、分子の形状がファンデルワールス力の強さに影響してくる。枝分かれが多く分子の形状が球形に近いほど、ファンデルワールス力が低下する傾向にある。分子が球形になるほど表面積が小さくなるため、分子間の接触面積が小さくなり、ファンデルワールス力が弱くなり、沸点が低くなると理解される。同じ直鎖状の①と⑤では、アルコールである①は極性をもつのに対し、エーテルである⑤は無極性分子で①より分子間力が弱く、沸点は低いと考えられる。

各物質の名称と沸点を示す：① 1-ブタノール (117°C)、② 2-ブタノール (99°C)、③ 2-メチル-1-プロパノール (108°C)、④ 2-メチル-2-プロパノール (83°C)、⑤ ジエチルエーテル (34°C)。

問エ

典型的な水素結合は、共有結合した水素原子が 16 族、17 族元素の原子の持つ孤立電子対（非共有電子対）と引力を及ぼすことによって生じる。水素結合を形成する原子は、その水素原子と同じ分子内であっても別の分子内でも、同種の分子でも異種の分子でも構わない。水素同位体によって結合エネルギーは変化するが、ファンデルワールス力と比べて強い結合が生じることには変わりないと一般に考えられている。もちろん水素結合を形成する原子は、共有結合を大きく乱さず、適切な距離に位置し、適切な結合角を形成する場合にのみ可能になる。水はその小さい分子量にもかかわらず、16 族元素の水素化合物間で比較すると、沸点が最も高くなる。このことは、水素結合が分子間相互作用を大きく変える例として有名である。

問才

酢酸は気体状態で二量体を形成するが、これは分子間に二つの水素結合が形成するためと説明されている。熱エネルギーがファンデルワールス力による結合エネルギーよりも大きく、水素結合のエネルギーより小さい状態で、二量体気体となると考えても良い。二量体の場合、気体分子の分子量は酢酸の 2 倍になるため、実際に観測される圧力は、酢酸蒸気の質量と酢酸分子の分子量から計算した値の半分にしかない。

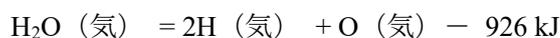
一般に水素結合は共有結合よりかなり弱いので、この二量体は温度を上げると単量体が変わる。これは解離平衡と同様に考えることができ、一定の温度領域では単量体と二量体の共存が観測できる。解離平衡では温度上昇と共に解離度も増加、気体分子の総数は多くなる。したがって $\frac{PV}{RT}$

は温度と共に大きくなる。酢酸の希薄水溶液は、多くの水分子の存在から酢酸分子は二量体にならず、単量体になり、水と水素結合を形成する。一部は電離して水素イオンを放出するため、希薄溶液に溶解している物質量は溶解した酢酸の物質量より多くなる。水溶液の凝固点はその影響を受けるが、これは二量体形成とは関係がない現象である。

問力、問キ、問ク

Q45～Q53 は、分子間力の強さの定量的な見積りに関する問題である。

まず、1 mol の気体の H_2O が気体状の原子になる熱化学方程式



から、2 つの O-H 結合を断ち切るのに必要なエネルギーが、926 kJ とわかる。したがって、O-H の結合エネルギーは、

$$\frac{926}{2} = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となる。これは、O 原子と H 原子の間の共有結合のエネルギーとみなせる。

一方、分子間力を断ち切るエネルギーは、液体が蒸発して気体になる際に必要なエネルギー（蒸発熱）から見積もることができる。水の蒸発熱は 44 kJ mol^{-1} なので、水の分子間力を断ち切るために必要なエネルギーは、 44 kJ mol^{-1} と見積もることができる。水の分子間力は、ファンデルワールス力と水素結合からなると考えられ、水のファンデルワールス力を断ち切るエネルギーを 4 kJ mol^{-1} と仮定したので、水素結合を断ち切るためのエネルギーは、

$$44 - 4 = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と見積もることができる。ここで、水のファンデルワールス力のエネルギー (4 kJ mol^{-1}) は、問

題の表 1 で示した分子量が同じ程度の無極性分子の蒸発熱の値が数 kJ mol^{-1} であることと、温度 100°C の水 1 mol が $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の大気圧下で同一温度の水蒸気に変化するために必要なエネルギー（約 3 kJ mol^{-1} ）にはファンデルワールス力の寄与が大きいと考えられることから、仮定した値である。

したがって、水分子については、

$$\text{共有結合のエネルギー} = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{水素結合のエネルギー} = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{ファンデルワールス力のエネルギー} = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

と見積もることができ、ファンデルワールス力 < 水素結合 < 共有結合の順に約 1 ケタずつ大きくなるといえる。

問ケ

気体の状態方程式 $PV = nRT$ に厳密に従う気体を理想気体 (ideal gas) といい、分子自身の占める体積が 0 であり、引力および斥力といった分子間相互作用が存在しない、とする仮想的な気体である。引力的相互作用、つまり分子間力が存在しないので、液体や固体に相転移することもない。

しかし、実際の気体 (実在気体 (real gas)) には、分子間相互作用が存在する。分子間の距離が非常に近くなると、分子間に斥力が働くため、ある距離内に互いの分子が近づくことができない。したがって、実際に気体分子が動ける体積は、各分子が排除する体積の分だけ減少し、実在気体の分子が体積をもつことに対応する。実在気体 1 mol あたりの排除体積を b とすると、 n [mol] の実在気体の分子が動ける体積 (= 実在気体の体積) は、容器の体積 V から排除体積 nb を引いた $V - nb$ となる。この体積を用いて、理想気体の状態方程式 $P = \frac{nRT}{V}$ を補正すると、

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \quad \dots\dots(1)$$

となる。

一方、分子間の引力が無視できない場合は、気体の壁におよぼす圧力が減少する。気体分子運動論によれば、圧力は気体分子の壁への衝突の強さと、衝突の頻度に依存するが、これらはともに引力により減少するからである。ある分子に働く引力は、分子の濃度 $\frac{n}{V}$ に比例すると考えると、圧力の減少分は濃度 $\frac{n}{V}$ の 2 乗に比例するので、①式は、

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad \dots\dots(2)$$

と補正できる。これが、ファンデルワールスの状態方程式であり、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に対応させて変形すると、

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \dots\dots(3)$$

となる。ここで、 a は気体分子間に働く引力、 b は分子が排除する体積に関係する。

気体分子間に働く引力、分子が排除する体積の影響は、いずれも気体の体積 V が小さくなると無視できなくなる。つまり、気体の圧力が高く、温度が低くなると、理想気体として近似できなくなり、 $\frac{PV}{nRT}$ の値が 1 からずれる。

問コ

20°Cにおいて、二酸化炭素を圧縮すると、 $PV = \text{一定}$ の関係（ボイルの法則）に従って圧力の増加に伴い体積が減少する。圧力が約 $6 \times 10^6 \text{ Pa}$ になると凝縮して液体になるが、液体と気体が共存する間は、加圧して体積が減少しても、液体の二酸化炭素が増えるのみで圧力は一定である。すべての二酸化炭素が液体になると、再びの圧力の増加にともない体積が減少する。

$1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力のもとで水蒸気を冷やすと、 $\frac{V}{T} = \text{一定}$ の関係（シャルルの法則）に従って温度の低下に伴い体積が減少する。100°C（沸点）になると、凝縮して液体になり、体積が大幅に減少する。すべて液体になると、再び温度の低下とともに（わずかながら）体積が減少していく。

問サ

疎水基と親水基をもつ分子は、水などの極性溶媒やベンゼンなどの無極性溶媒のいずれにもなじむ性質があり、両親媒性分子（**amphiphilic molecule**）とよばれる。界面活性剤（**surfactant**）は典型的な両親媒性分子であり、本問のように洗剤などとして日常生活に広く用いられている。またリン脂質は、生態系でみられる両親媒性分子であり、会合して脂質 2 分子膜をつくり生体膜（細胞膜）の基本的構造となる。両親媒性分子は一般的に長鎖アルキル基をもち、アルキル基の間に働く分子間力が、ミセルや脂質 2 分子膜などの化合物の形成に重要な役割をはたしている。

高級脂肪酸などの水に溶けにくい両親媒性分子は、水面上で単分子膜を形成する。パルミチン酸（分子量 256）22.3 mg をシクロヘキサンに溶かして体積を 100 mL とすると、この溶液の濃度 c [mol L^{-1}]は、

$$c = \frac{22.3 \times 10^{-3}}{256} \times \frac{1000}{100} = 8.71 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

となる。パルミチン酸 1 分子の分子占有面積を A [cm^2]とすると、

$$A = \frac{\text{水面上の単分子膜の面積}}{\text{水面上のパルミチン酸分子の総数}} = \frac{\text{水面上の単分子膜の面積}}{(\text{滴下したパルミチン酸分子の物質質量}) \times (\text{アボガドロ定数})}$$
$$= \frac{393}{(8.71 \times 10^{-4} \times 0.30 \times 10^{-3}) \times (6.02 \times 10^{23})} = 2.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$$

問シ

炭素-炭素単結合は回転できるため、アンチ形配座 (**anti conformation**) とゴーシュ形配座 (**gauche conformation**) とよばれる 2 種類の安定な立体構造（立体配座 (**conformation**)) がある。たとえばブタン C_4H_{10} では、真ん中の C-C 単結合を紙面に垂直にみると、両端のメチル基の位置関係により、図 2 のようにアンチ形とゴーシュ形の安定な立体構造をとる。このような表記法をニューマン投影 (**Newman projection**) という

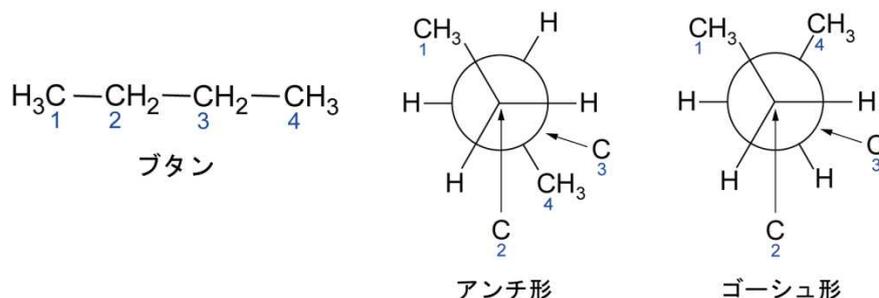


図2 ブタンにおける C-C 単結合の立体構造

液体や気体状態では、C-C 単結合の回転によるこれらの変換には 10 kJ mol^{-1} 程度の小さいエネルギーしか必要としないが、固体中では C 原子どうしの立体反発を避けるアンチ形に配列することで分子間の接触面積が大きくなり、ファンデルワールス力が強く働く。したがって、ラングミュア-ブロッジェット膜（固体）中での長鎖アルキル基の立体構造（立体配座）としては、④が適切な解答となる。

問ス

パルミチン酸の単分子膜が生成している状態で、疎水性の固体基板を浸漬してラングミュア-ブロッジェット (Langmuir-Blodgett) 膜 (図 5 (E)) を構築すると、パルミチン酸 2 分子層 (厚さ d) が 20 コ積層することになる。したがって、膜の厚さ L [cm] は、

$$L = d \times 20 = (2.19 \times 10^{-7} \times 2) \times 20 = 8.76 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

実際には、パルミチン酸のアルキル鎖が基板に垂直ではなく、角度 α だけ傾くことが多い。実測値が $7.60 \times 10^{-6} \text{ cm}$ なので、

$$\cos \alpha = \frac{7.60 \times 10^{-6}}{8.76 \times 10^{-6}} = 0.87$$

問セ、問ソ

油脂 (fats and oils) は 3 価アルコールであるグリセリンと高級脂肪酸からなるエステルであり、水酸化ナトリウム水溶液でけん化すると、グリセリンと高級脂肪酸のナトリウム塩である石けんが生成する。石けんはイオン性物質であり水に溶けやすく、ある濃度（臨界ミセル濃度 (critical micelle concentration, CMC) 以上に溶かすと水溶液中で会合コロイドであるミセルを形成する。石けんのミセル内部は疎水性なので、油など疎水性の汚れは石けんのミセル内部に取り込まれた方がエネルギー的に安定になる。その結果、石けんは汚れを水中に分散して取り除く洗浄作用を示す。

両親媒性分子の会合コロイドの形状は、親水部の大きさやアルキル鎖の長さなどによって異なり、球状ミセル、棒状 (円筒状) ミセル、平板状ミセルなどがある。

高級脂肪酸と 2 価の金属イオンとの塩は水に溶けにくいものが多いので、 Ca^{2+} や Mg^{2+} を多く含む硬水中で石けんを使用すると、高級脂肪酸のカルシウム塩やマグネシウム塩が沈殿して泡立ちが悪くなり、洗剤としての機能が低下する。

一方、代表的な中性洗剤である硫酸ドデシルナトリウムは、強酸である硫酸の塩なので、その

カルシウム塩やマグネシウム塩は水に溶ける。そのため、硫酸ドデシルナトリウムは硬水や海水中でも洗浄作用を示す。水溶液に溶けると中性を示す。

酸とアルコールの脱水縮合で得られる化合物を一般的にエステルと呼ぶ。硫酸ドデシルナトリウムは、高級アルコールである 1-ドデカノールと硫酸の脱水縮合反応で得られる硫酸水素ドデシルを水酸化ナトリウムで中和してえられる。

硫酸ドデシルナトリウムはベンゼン環を含まないので、分子構造から **ABS**（分枝鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）ではない。**ABS** は毒性など環境面での問題があったため、現在では **ABS** に替わり **LAS**（直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）が使用されている。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは、代表的な **LAS** である。

3

<<解答例>>

問ア Q83 ①

Q84 ①、Q85 ②、Q86 ⑦ (完答)

問イ Q87 ②、Q88 ④

問ウ Q89 ③

問エ Q90 ⑨、Q91 ⑤、Q92 ⑥

問オ Q93 ⑥、Q94 ⑤

問カ Q95 ③

問キ Q96 ①、Q97 ②

問ク Q98 ②

問ケ Q99 ①、Q100 ①、Q101 ⑤ (完答)

問コ Q102 ⑥、Q103 ①

問サ Q104 ②

問シ Q105 ③

問ス Q106 ④、Q107 ③

問セ Q108 ②

問ソ Q109 ①

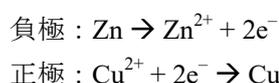
<<解説>>

電池は身近にあり、私たちの生活のさまざまな場面で使われている。電子機器の進歩は、より高い性能の電池を要求するようになった¹。再生可能エネルギーの利用が重要な社会的課題になるなか、風力や太陽光のような不安定な発電を平準化するための蓄電装置としての期待もますます高まっている。さまざまな観点から、世界中で精力的な研究が続けられている。しかし、電池の内部でおこっていることを厳密に考えることは、必ずしも簡単ではない。

本問では、まず電池の起電力のもつ物理化学的意味を題材とした。この議論は酸化還元反応全体に適用できるため、歴史的には多くの酸化還元反応についての物理化学的研究が、電池の起電力測定をもとに行われた。酸化還元反応も化学反応の一種であるから、化学平衡論的に論じることが可能で、それを弱酸の解離平衡と比較しながら考え、イオン化傾向より一般化された形で起電力の本質を考える問題とした。これらの議論の大元はギブズ (J. W. Gibbs) が 19 世紀の終わり頃に作り上げた化学熱力学にある。電気化学ポテンシャルはギブズの導入した化学ポテンシャルを拡張する概念として、グッゲンハイム (E. A. Guggenheim) が 1920 年代に導入した。

後半では実際に電池を使う状況を取り上げ、そのときに問題となる要素を、燃料電池を例に考えた。電力を取り出すためには反応を継続させる必要があり、そのためには多くの要素を考えなくてはいけない。その一つ一つを改良するための研究が地道に続けられており、その結果、様々なタイプの電池の性能が、現在も着実に改善されている。

問ア ダニエル電池で外部回路に電流が流れるとき負極と正極ではそれぞれ次の反応が同時に起こる。



この回路に流れた電気量は、 $0.20 \text{ A} \times 4.0 \times 10^3 \text{ s} = 8.0 \times 10^2 \text{ C}$ である。負極では、亜鉛が溶解するため時間と共に電極の質量が減少していく。この回路に流れた電子の物質質量から求めた亜鉛の減少量は、 $8.0 \times 10^2 \text{ C} \div 96500 \text{ C mol}^{-1} \div 2 = 0.0041_{45} \text{ mol}$ である。この値を亜鉛の原子量 (65.4) を用いて質量に換算すると、 $0.0041_{45} \times 65.4 = 0.27_1 \text{ g}$ より、0.27 g が 答となる。

問イ 弱酸 HA の水溶液に硫酸などの強酸を加えて H^+ を強制的に増加させると、ルシャトリエの原理から式 (1) の平衡が左に傾く。酸解離定数 $K_a(\text{HA})$ の値は、酸の種類と温度に依存する。 K_a の値が大きいほど強い酸ということになる。ただし、塩酸や硝酸などの強酸の水溶液では、事実上完全解離とみなしてよく、酸解離定数を考えることは通常はない。



¹ たとえば、スマートホンや PC 用には、より大容量で、軽量で、充放電速度が速く、長寿命の充電電池が求められる。電池の性能はこれらの機器そのものの性能を決めてしまう重要な因子である。

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2)$$

なお、平衡定数の式に出てくる濃度は、厳密には後述する活量で表すのが正しい。薄い溶液ではモル濃度は活量の近似値を与えていると考えてよい。

問ウ 全濃度（分析濃度） C_a の弱酸 HA（酸解離定数 K_a ）の水溶液の $[\text{H}^+]$ は次のように考えることができる。

溶媒である水の電離を無視できる場合、式 (1) の関係から $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$

また $[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_a$ であるので、これらを式 (2) に代入すると、

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a - [\text{H}^+]} \quad (\text{a1})$$

ここで、弱酸の水溶液であるから $[\text{H}^+] \ll C_a = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ と考えてよいとすると、右辺の分母は C_a で近似できる。したがって次の近似式が成立する。

$$[\text{H}^+] \cong \sqrt{K_a \times C_a} \quad (\text{a2})$$

$K_a(\text{HA}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の場合は

$$[\text{H}^+] \cong \sqrt{1 \times 10^{-4} \times 1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

この計算結果は、 $[\text{H}^+]$ を C_a ($= 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) に対して十分に小さいとして無視した近似があまりよいものではないことを意味している。したがって、この計算結果はあくまでも概略値であることに注意しなくてはならない。式 (a2) は広く知られているが、近似に基づいているためその精度については十分に考慮する必要がある。今回の計算では式 (a1) から直接二次方程式として解くことも可能で、その場合は $[\text{H}^+] = 0.95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ となる。この差が式 (a1) から式 (a2) を導いたときの近似誤差である。なお、いずれの場合も計算される $[\text{H}^+]$ の値は水の電離から発生するであろう $[\text{H}^+]$ と比べて十分に大きく、水の電離を無視するとした近似が妥当であったこともわかる。一般に、近似式を使うさいにはその近似の妥当性を常に考える必要がある。

問エ 式 (7) の右辺に着目すると、分子に $[e^-]$ の項があることから、弱酸の解離平衡と同様に考えれば K_a が大きいものほど電子を供与しやすいことがわかる。電子を供与しやすい物質は還元剤としてはたらきやすいということでもある。この溶液に電極を挿入して電子を外部から供与すると式 (6) の左向きの反応がおきる。

問才、カ 式 (11) から (13) にはネルンストの式を導く過程が示されている。電子移動数が 1 でない場合を含む一般的な式である式 (15) は、次のようになる。

$$V = V^\circ(\text{Red/Ox}) + 2.303 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (15)$$

溶液中の Ox の濃度が大きくなれば、電子を受け取る傾向が強められる。それとバランスするためには電極中の電子のエネルギーを下げる必要があり、その結果電極の電位が上昇する（プラス方向にシフトする）。反対に Red の濃度が大きくなれば電位は下がる（マイナス方向にシフトする）。この電位が電子の反応力の直接的な指標であることに注目すると、 V が低い（あるいは負方向に大きい）ほど、電子を供与しようとする傾向が強まるということになる。 V° が低い酸化還元対は、[Ox]、[Red] が同じであっても V が低くなるので、本質的に電位を与えようとする傾向が高いということになる。逆に V° が高い酸化還元対は電子を受容する傾向が強いということになる。標準電極電位は半反応の平衡定数に相当し、酸化還元対の電子供与力/受容力の指標であることを意識して欲しい。

問題文中では反応力やエネルギーとあいまいな書き方をしたが、この辺りをもう少し詳しく解説しておこう。ただし、ここでは概略だけしか示せないし、この議論には多くの概念と数学的知識が必要なので、現時点で以下を十分に理解できなくてもかまわない。また、一部、内容を意図的に誤魔化している部分もある。より厳密な扱いは、大学の物理化学で勉強することになる。

このような議論を行うときには化学ポテンシャルおよび電気化学ポテンシャルという概念が有用である。化学ポテンシャルは、溶液のように複数の成分が混在しているときに、各成分が持っている反応（や相変化）に対する実効エネルギーのような量である。溶液のような多成分系中での成分 i の化学ポテンシャル μ_i は

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (\text{a3})$$

で与えられる。ここで μ_i° は標準化学ポテンシャルと呼ばれ、成分 i ごとに決まる定数、 R と T は気体定数と温度である。 \ln は自然対数²であり、常用対数 \log_{10} とは $\ln x = 2.303 \log_{10} x$ の関係がある³。 a_i は i の活量であり、希薄溶液では i のモル濃度で近似できる⁴。

² 自然対数は、数学の教科書では底を示さない \log で表記することが普通だが、物理や化学の世界では \ln という書き方が多用される。これは、数学分野以外では単に \log とあれば 10 を底とする常用対数であることも多く、自然対数であることを明示するためである。

³ 底の変換公式を利用すれば、理解できるであろう。以下、対数の計算が使われている。対数の扱いについては数学の教科書を参考にしてほしい。

⁴ 希薄溶液では濃度に依存する様々な性質が比較的簡単な式で記述できるのに対し、濃度が高くなるとその式が成立しなくなることが一般的に観察される。このとき、式そのものを修正するのではなく、高濃度域では様々な理由で物理的な意味での濃度と、系の性質に対して実効的に働く濃

たとえば次のような平衡系を考える。



各成分の化学ポテンシャルは次のように書ける。

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \quad (\text{a5})$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B \quad (\text{a6})$$

系全体の自由エネルギー G は各成分の化学ポテンシャルにその成分の存在量（物質量）をかけて、足し合わせることで得られる⁵。

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B \quad (\text{a7})$$

ここで n_A 、 n_B は各成分の物質量である。平衡を含む系ではある成分の増加（濃度上昇）にしたがって他の少なくとも一つの成分の減少（濃度低下）がおこるため、各成分の化学ポテンシャルはどれかが増加すればどれかが減少する。平衡状態は系の全自由エネルギー G が最小になるときで、このときには $\mu_A = \mu_B$ となることが数学的に導ける。したがって、

$$\ln \frac{a_B}{a_A} = -\frac{1}{RT} (\mu_B^0 - \mu_A^0) \quad (\text{a8})$$

左辺の対数の中は平衡状態における各成分の濃度比を意味している⁶から、これはつまり平衡定数である。右辺は濃度に依存しないので、平衡定数を本質的に決めるのは各成分の標準化学ポテンシャルという定数項であり、これが、平衡定数が濃度や組成に依存しない定数になる熱力学的な理由である。

荷電粒子については電気的なエネルギーも化学ポテンシャルと同等の影響を系のエネルギーに与えるので、化学ポテンシャルに電気的ポテンシャルエネルギーを加えた「電気化学ポテンシャル」（記号 $\tilde{\mu}_i$ ）を用いて平衡についての議論を行うことができる。

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i FV \quad (\text{a9})$$

度にずれが発生すると考え、その実効的な濃度を表す変数が活量である。酸解離平衡の部分を含めて、問題文中ではモル濃度で近似した形ですべて記述されているが、より厳密には活量で記述する必要がある。

⁵ これは化学ポテンシャルの本来の定義（意味）に基づく性質である（数学的な理由による）。

⁶ もちろん、厳密には活量比である。熱力学的には平衡定数は濃度ではなく活量の比である。

ここで V はその荷電粒子が存在する場所の電位である。 z_i は粒子の電荷数であり、たとえば Na^+ なら $z=+1$ 、 Cl^- なら $z=-1$ である。電子の場合には $z=-1$ であり、問題文中でも述べたように濃度（すなわち活量）は定数であるからこれも定数項である標準化学ポテンシャル μ_e^0 の中に押し込めてしまうことにすると（下付きの添え字 e は電子に関する項であることを示す）、

$$\tilde{\mu}_e = \mu_e^0 - FV \quad (\text{a10})$$

さて、電気的エネルギーを考慮しなくてよい場合の反応力の本質は上述のように化学ポテンシャルであり、それは平衡式の中では濃度（活量）の形で出てくる。先述したように $\ln x = 2.303 \log_{10} x$ という関係があるので、式 (a3) は次のように変形できる。

$$\log_{10} a_i = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{2.303RT} \quad (\text{a11})$$

これを式 (a10) と見比べると、

$$\frac{\tilde{\mu}_e - \mu_e^0}{2.303RT} = \frac{-FV}{2.303RT} \quad (\text{a12})$$

が電気的エネルギーを含んだ電子の実効的な $\log_{10} a_e$ と同等の意味をもつことになる。問題文中にもあるように、電極中の電子の濃度は事実上変えることができない。これは、金属中の自由電子が金属原子からある決まった数（通常は 1）だけ供給されているからであり、金属中の金属原子の密度が結晶構造で決まってしまいう以上、電子の密度も一定値にしかならないからである⁷。したがって電気的エネルギーの変化がそのまま反応力の変化となって表れる。これが問題文中の $\log_{10} P_e$ である。

問キ 電子の反応力が強いということは電気的エネルギーが高いということであり、それはその電極の電位がより負方向の値を示すことに対応する。外部回路を通じて電子はよりエネルギーの低い環境の電極へと流れる。すなわち、反応力の高い方から低い方へ動く。

問ク 金属のイオン化傾向が大きいということは、金属とその金属のイオンという組み合わせの酸化還元対について、標準電極電位が低いと考えられる。一般に、電池では、酸化還元電位が低い方の金属が負極となり、酸化還元電位が高い方が正極となる。なお、「イオン化傾向」という用語は、金属とその陽イオンの組み合わせにおいてのみ使われる。陰イオンのイオン化傾向や価数の異なる

⁷ たとえば金属銅中の自由電子の濃度を外から電子を注入するなどして 1% だけ増やすことができたとしても、これによって電気量としてはおよそ 10^2 C cm^{-3} という電荷密度になる。半径 1 cm の銅球がこの状態になると、およそ 10^6 V 相当の帯電となる。逆にいうと、数 V 程度では電子の濃度変化は反応力という点ではほとんど意味をもたず、電気的エネルギー変化が本質となる。

るイオン同士のイオン化傾向というものは、用語の定義上、考えることができない。

問ケ 両極の電位差 ΔV は

$$\begin{aligned}\Delta V &= V(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - V(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) \\ &= \left\{ V^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10}[\text{Cu}^{2+}] \right\} - \left\{ V^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10}[\text{Zn}^{2+}] \right\} \\ &= \Delta V^\circ + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}\end{aligned}$$

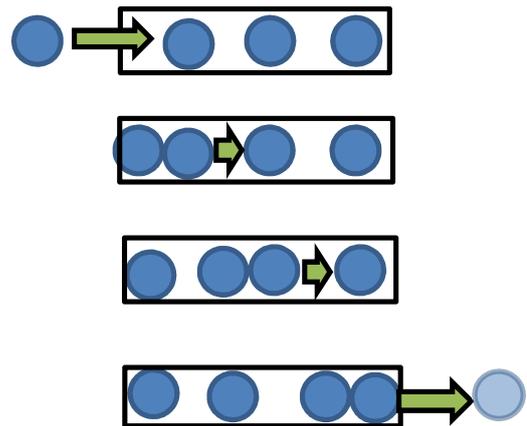
と表せる。ただし $\Delta V^\circ = V^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - V^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$ である。 $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}]$ のときには上式の対数の項が 0 になるので、 $\Delta V^\circ = 1.10 \text{ V}$ であることがわかる。したがって問われている条件下での電位差、すなわちこの電池の起電力は

$$\begin{aligned}\Delta V &= 1.10 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500} \times 2.303 \times \log_{10} \frac{0.0020}{0.10} \\ &= 1.10 + 0.012837 \times 2.303 \times (0.301 - 2) \\ &= 1.05 \text{ V}\end{aligned}$$

この計算には対数の性質についての知識が必要である。

問コ 電流という物理量は単位時間に流れる電気量であり、言い換えると単位時間に動いた電子の数である。そして、電子の流れを生むのは電極上での反応だから、電流は単位時間あたりの反応量を意味し、これはつまり反応の速度である。

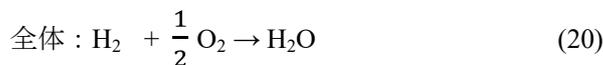
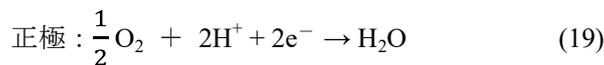
問サ 素焼き製の容器には微細な孔が無数に空いており、電解液はそこに染みこんでいる。この微細な孔を通じて二つの溶液は非常にゆっくりと行き来できるが、溶液そのものの混合速度は非常に遅く、現実的な時間スケールではほとんど無視してよい。しかし、電荷の偏りがおこればイオンが孔の中を玉突きのように動き、全体としては電荷を輸送でき偏りを解消できる（右図参照）。動くイオンは陽イオンでも陰イオンでも、もちろんその両方でもよく、素焼きの板の場合は通常は両方が（それぞれ逆の方向に）動く。後で出てくる PEFC の場合、電解質膜がこの隔壁の役目を担う。



問シ 亜鉛や銅は電気伝導性に優れた素材であり、電流が 0.62 A よりも大きくならなかったことに、

亜鉛板の電気抵抗が大きく電流を流しにくいことと、銅板の電気抵抗が大きく電流を流しにくいことは関与することは考えにくい。しかしそれ以外の選択肢は、条件によっては電流を制限する理由になり得る。

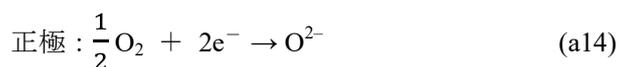
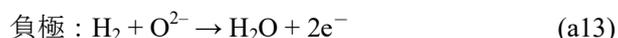
問ス 水素・酸素型燃料電池の負極、正極、全体の反応は次に示した通りである。なお、式 (20) の反応は、式 (18) + 式 (19) で求められる。



問セ 電極上での電子の受け渡しは、スムーズに進むものばかりではない。とくに単純なイオンでなく、分子（イオン）中での原子の組み替えを要するような反応（式 (18)、(19)ともに該当）の場合、分子（イオン）が電極上の特定の場所に一度吸着し、その吸着状態での原子の再配列がおこる場合が多く、その速度は吸着した場所（サイト）の性質に強く依存する。白金触媒の役割は、気体分子や電解質膜中のイオンが、電子の授受とそれに伴う原子の組み替えを速やかにおこせるようなサイトを提供することである。現実の燃料電池の大きな問題に、この触媒として十分な性能を示すものが白金以外に見つかっていないことがある。白金はさまざまな反応の触媒として極めて有用であり、現在も幅広く使われているが、極めて高価かつ希少な資源である。さまざまな反応の触媒になる反面、共存物により性能が変化しやすい場合もあり、また PEFC のような条件では溶解の問題も無視できない。白金に代わる触媒の探索・開発には非常に重要な意味がある。

問ソ 問題で取り上げた PEFC では電解質膜には水素イオンのみが中を動くことのできるような高分子膜⁸が主に使われている。水素イオンは陽イオンであるから、陽イオンが動くことができる膜は電解質膜として使える可能性があると考えられる。この電解質膜の価格と性能（イオン伝導性以外に重要なものに耐久性がある）も、このタイプの燃料電池の重要な開発ポイントである。

水素燃料電池には別のタイプとして、両極で次のような反応が起こるタイプがある。

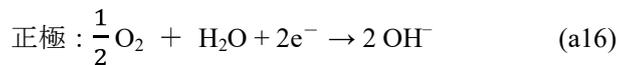
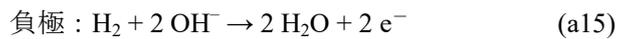


この場合は電解質膜内を酸化物イオン（ O^{2-} ）が動く必要がある。したがって陰イオンが中を動

⁸ 代表的なものに DuPont 社の開発した Nafion、旭硝子の Flemion、旭化成の Aciplex などがある。いずれもフッ化炭素を基本骨格とし、イオン交換基としてスルホ基やカルボキシ基をもつ。

くことができる物質も電解質膜として使える可能性がある。これに該当するのは高温で動作する固体酸化物型燃料電池であり、実用化研究も進んでいる。酸化物イオンは水系では考えにくいですが、PEFCを含めて、燃料電池の内部では水が溶媒として存在する必要はないので、このようなタイプも可能になる。この方式では水素に代わる燃料として、一酸化炭素なども可能になり、燃料が水素に制約されなくなる利点もあるとされる。

陰イオンが動くタイプとしては、水酸化物イオン(OH⁻)が動くタイプも可能である。この場合、両極が水に接している必要がある。



ただし、この場合は正極近辺の水の消費が伴うので、その供給が必要である。特殊用途用として最初に実用化されたタイプではあるが、燃料に対する制約が大きいため、現在は、実用化研究はほぼ行われていない。しかし、電極材料や触媒に安価なものが使えるため、学校等での原理実験などでは現在もしばしば用いられる。

電池の中のイオンの動きを意識することは普段はあまりないかもしれない。しかし、燃料電池に限らず、現実の電池では内部のイオンの動きは非常に重要であり、世界中で熾烈な開発研究が行われている。

4

<<解答例>>

- 問ア Q110 ②
- 問イ Q111 ②
- 問ウ Q112 ⑤
- 問エ Q113 ④
- 問オ Q114 ③
- 問カ Q115 ④
- 問キ Q116 ⑥
- 問ク Q117 ③
- 問ケ Q118 ①
- 問コ Q119 ③
- 問サ Q120 ②
- 問シ Q121 ①
- 問ス Q122 ③
- 問セ Q123 ②
- 問ソ Q124 ③
- Q125 ②
- 問タ Q126 ①
- 問チ Q127 ②
- 問ツ Q128 ③
- 問テ Q129 ①
- Q130 ⑦
- Q131 ②
- Q132 ⑥
- 問ト Q133 ③

<<解説>>

問ア

説明文、問題文中にあるように、サリシンの特徴は、グルコースとサリチルアルコールの脱水縮合で得られ、フェーリング液に加えて熱しても、酸化銅(I)の沈殿が生じず、還元性を示さないことである。グルコースは水中で、1位炭素-酸素結合の切断によって開環してアルデヒドを生じ、フェーリング液を還元する。

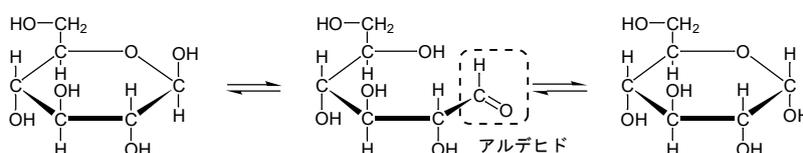
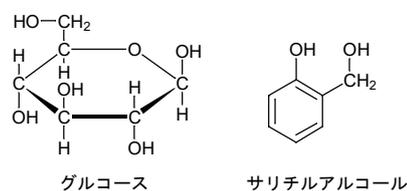
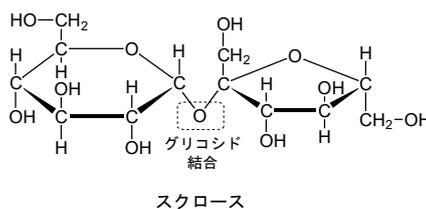


図 グルコースの水中での化学平衡

一方、右図のスクロース(シヨ糖)のようにグルコース 1 位炭素原子がグリコシド結合を持つ場合、開環が起こらず、還元性を示さない。したがって、グルコース 1 位のヒドロキシ基とサリチルアルコールが脱水縮合した②が正答になる。



問イ

炭酸の酸の強さは、安息香酸より弱く、フェノールよりも強い。炭酸水素ナトリウムは弱酸と強塩基でできた酸性塩なので、炭酸よりも酸性の強い安息香酸には塩基として働くが、酸性の弱いフェノールとは反応しない。

問ウ

クメンは、酸触媒存在下でプロペンとベンゼンから合成される。

非対称なアルケンに水素イオンが付加するとき、より安定な炭素陽イオンを生成するために、級数の大きな炭素陽イオンになる。この炭素陽イオンがベンゼンの電子対と結合をつくり、ベンゼンの C=C 二重結合の一つは C-C 単結合になる。次にベンゼンから水

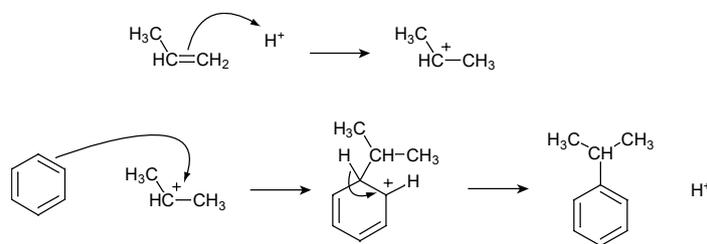


図 プロペンへの水素イオンの付加と、ベンゼンとの反応。曲線矢印は電子対の移動を示す。

素イオンが脱離して、炭素-水素結合の電子対は環の中に戻ってベンゼン環が再生する。

以上のようにクメンの合成は、プロペンの二重結合が切断されて、他の原子が結合する付加反応である。

問カ

プリンは図のような構造を持つ複素環芳香族化合物の一種である。この骨格を持つ各種誘導体をプリン塩基と呼ぶ。リボース 1 位炭素とプリン塩基やピリミジン塩基がグリコシド結合したものがヌクレオシド、5 位にリン酸を持つものがヌクレオチドである。

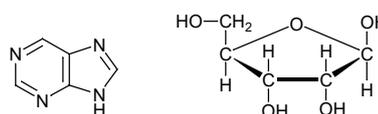
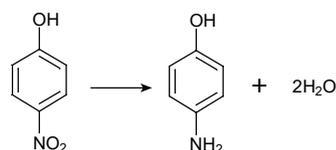


図 プリン(左)とリボース(右)の構造

問キ

4-ニトロフェノールから 4-アミノフェノールへの還元の際、4-ニトロフェノール 1 分子から脱離する酸素原子は 2 個のため、副生成物として H_2O が 2 分子生じる。したがって、この還元に必要な水素原子は 6 個であり、水素分子 H_2 が 3 分子必要になる。



問ク

アニリンはさらし粉によって酸化されて、窒素原子上に不対電子が生じる。これによってアニリンは四量体化して、赤紫色のシュードモーベイン(右図)が生成する。問題の副生成物は、この呈色反応が起こらないため、①と②のように、ベンゼン環上にアミノ基を持つものではない。また、②、④のようにベンゼン環上にアセチル基を導入するには、塩化アルミニウム(AlCl_3)のような触媒が必要である。

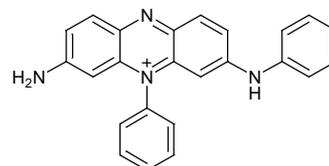
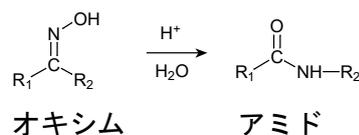


図 アニリン四量体、シュードモーベインの構造。

無水酢酸はアミノ基と反応してアミド結合を生じるだけでなく、ヒドロキシ基と反応してエステル結合を生じる。したがって、③が正答になる。

問ケ

ベックマン転位反応は、オキシムの転位反応、加水分解によってアミドを得る反応である。図に示すように、C-C 結合の間に窒素原子が入り込んで C-N-C 結合が生じる。問題中にあるように、環状のオキシムを用いると、転位によって環が拡大されたアミドが得られる。アセト

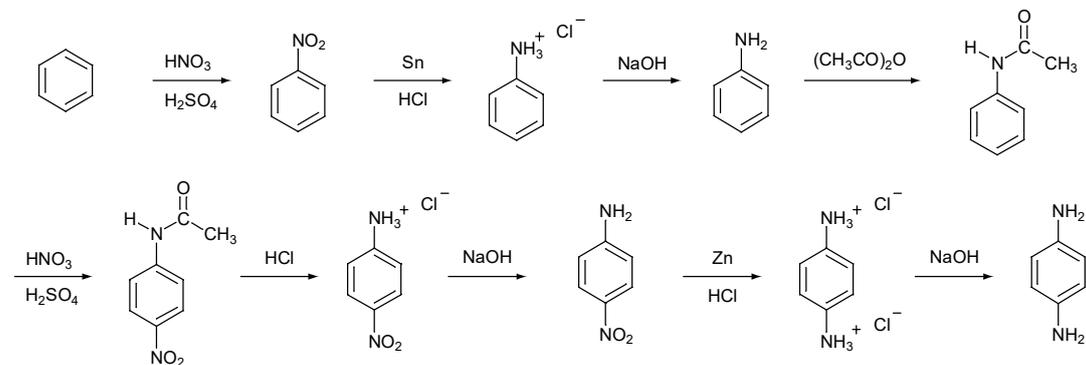


オキシム アミド
図 ベックマン転位反応

アミノフェンをこの反応で合成する場合、 R_1 がメチル基、 R_2 が *p*-ヒドロキシフェニル基となる。

問コ

それぞれの反応生成物を下図に示す。



問サ

β -カロテンの合成における Wittig 反応は、イオニリデンアセトアルデヒドのアルデヒド炭素原子と、選択枝のトリフェニルホスフィン $[(C_6H_5)_3P]$ のリン原子と結合した炭素原子が二重結合をつくる反応である。 β -カロテンの合成にはイオニリデンアセトアルデヒド 2 分子を選択枝の化合物で連結することになる。 β -カロテンの六員環を連結する不飽和炭化水素鎖の炭素数は 18 であり、イオニリデンアセトアルデヒドから伸びた炭化水素鎖の炭素数は 5 である。したがって炭素数 8 の化合物で連結すればよいことがわかる。

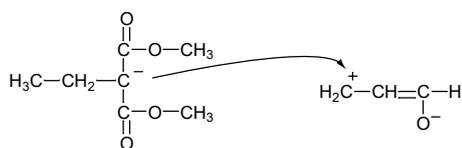
2 つのトリフェニルホスフィンをつなぐ不飽和炭化水素鎖主鎖の炭素数はそれぞれ、① 6, ② 8, ③ 8, ④ 10 であるため、①, ④は候補から外れる。さらに、 β -カロテン側鎖のメチル基の位置を考えると、リン原子から二番目の炭素原子にメチル基を持つ化合物で連結すればよい。よって、正答は②。

問シ

1 回目の Wittig 反応では、カルボニル炭素を有する安定イリドとの反応のため、トランス型アルケンが生じる。2 回目の Wittig 反応では、シス型アルケンが生じる。選択枝の化合物は、① トランス-シス型、② シス-シス型、③ トランス-トランス型、④ シス-トランス型である。したがって正答は①になる。

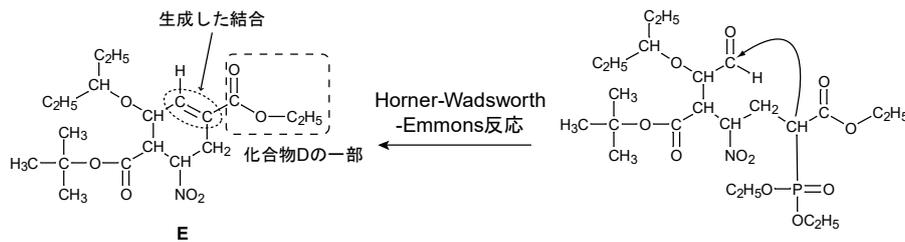
問ス

それぞれの化合物が強塩基と共鳴によって、分子のどこに負電荷、正電荷が生じるかを考えて、生じる炭素-炭素結合を推定すると右図のようになる。

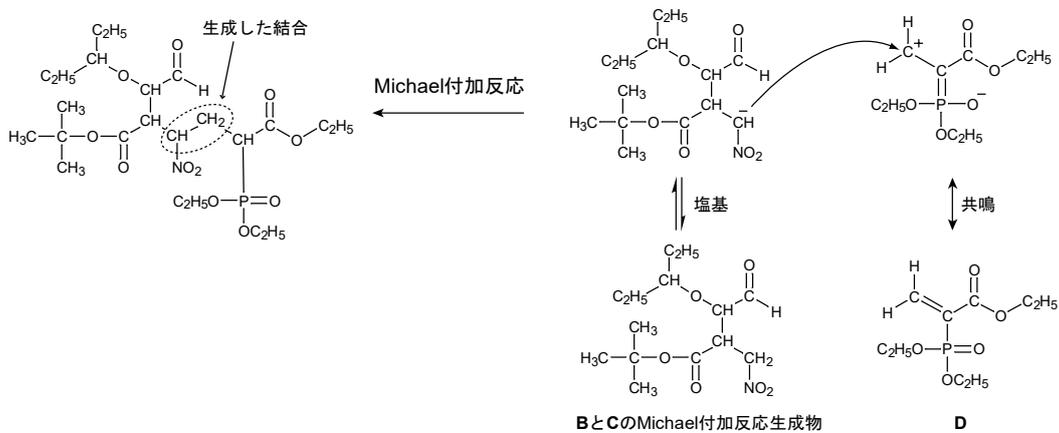


問七

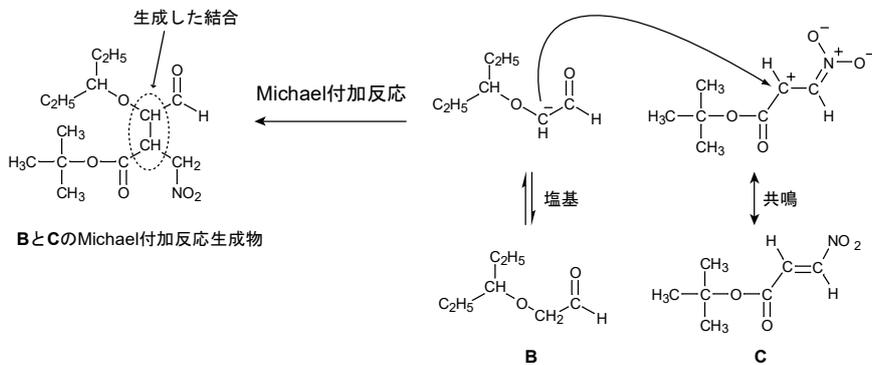
反応生成物 **E** 中から特徴ある結合を見つけ、この結合をつくる前の状態を考えてゆく。
 化合物 **E** には一か所だけ C=C 二重結合がある。これは、2) Horner-Wadsworth-Emmons 反応で生成したので、化合物 **E** は下図右の化合物から生成したと考えられる(化合物 **D** の構造も考慮しておく)。図中の矢印で結ばれた炭素原子どうしが新しい結合をつくる。この反応では、分子内の炭素原子どうしで新たに結合をつくるので、1) Michael 付加反応終了後、連続的に進行するドミノ反応である。



次に、この化合物に化合物 **D** が連結される前の状態を考える。化合物 **D** の共鳴構造から、化合物 **B** と **C** の Michael 付加反応で生じた化合物は、下図の化合物と考えられる。



さらにこの化合物の Michael 付加反応で生成した結合は、電子求引性基付近の炭素原子どうしなので、正答は②となる。



ニトロ基はカルボン酸エステルよりも強い電子求引性を持つため、カルボニル炭素の隣の炭素原子が正電荷を持って求核攻撃を受ける。

化合物 **B** と **C** から出発して化合物 **E** を得る反応は、反応容器を変えずに試薬を追加してゆく“one-pot”で進行させることができる。このような合成の簡便さも大きな特徴であり、工業的に大量合成するための利点になっている。

このタミフルの合成法は、2009年に東京理科大学工学部の林雄二郎教授(現東北大学大学院理学研究科教授)によって発表された(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1304.)。この研究成果は多くの化学者に影響を与え、現在までに 300 報以上もの学術論文に引用されている。

問ソ

化合物 **F** の結晶の密度は 1.297 g cm^{-3} (22°C) で、化合物 **G** の結晶の密度 1.249 g cm^{-3} (20°C) よりも大きい。化合物 **F** のように対称性の高い分子の結晶は、分子が密に詰まっているため崩れにくい。

右図は、化合物 **F** と、化合物 **G** にヒドロキシ基を導入した化合物の立体構造である。これらは、結晶に X 線を照射し、その回折パターンを解析することで調べられている。

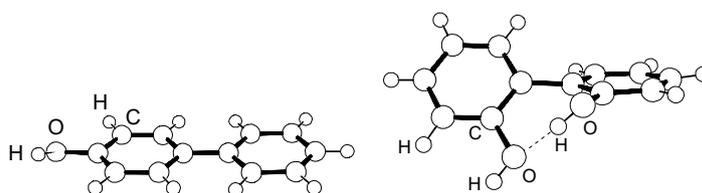


図 化合物 **F** (左) と、化合物 **G** のフェニル基オルト位にヒドロキシ基を導入した化合物 (右) の立体構造。右図中の点線は水素結合を示す。

F は二つのベンゼン環が同じ向きの平面構造であるが、**G** にヒドロキシ基を導入したものは、非平面化が起こっている。これは、ヒドロキシ基どうしの水素結合(図中の点線)によるものと考えられる。

問タ

結晶の崩れやすさは融点にも影響し、化合物 **F** の融点は 168°C 、化合物 **G** の融点は 57°C である。分子の対称性、平面性が物性に大きく影響することがわかる。

問チ

右図に示すように、エチレンは平面構造、アセチレンは直線構造、メタンは四面体構造であり、それぞれ二次元、一次元、三次元の立体構造である。したがって、メタンのような sp^3 混成軌道を持つ炭素原子は、分子の平面性を低下させる。

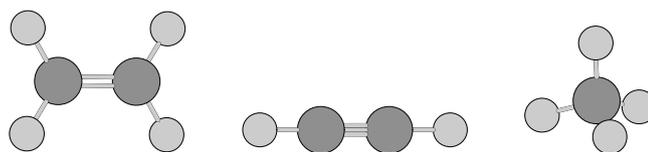


図 エチレン(左: sp^2 混成軌道炭素)、アセチレン(中: sp 混成軌道炭素)、メタン(右: sp^3 混成軌道炭素)の立体構造

問ツ

ピリジン環を構成する原子はすべて二重結合をひとつずつ持つため、ベンゼンと同様に平面構造である。一方、メチル基(-CH₃)の炭素原子は単結合を4本持つため、sp³混成軌道の四面体構造である。ジメチルピリジンの総炭素原子数7のうち、sp³型炭素原子は2つであるため、Fsp³は2÷7=0.29である。

問テ

ヒスタミンは芳香族アミンの一種であるイミダゾール環と、アミノ基が炭化水素鎖でつながった構造を持つ。抗ヒスタミン薬はこれに似せて作られており、アミノ基を持つのが特徴である。イミダゾール環は抗ヒスタミン薬に必須な構造ではないことがわかっており、ジフェンヒドラミンのようにベンゼン環に置き換えてもH₁受容体に作用する。ベンゼン環や炭化水素鎖は疎水性であり、水に溶けにくい。これが強い眠気を引き起こす原因と考えられ、親水性を高めるためにカルボキシ基を導入した第二世代抗ヒスタミン薬が開発された。

問ト

脱炭酸酵素は、アミノ酸のカルボキシ基をCO₂として引き抜く。ヒスタミンのアミノ基を持つ炭素原子にカルボキシ基を導入した③がヒスチジンである。イミダゾールは、二つの窒素原子がそれぞれ水素イオンを受容、放出して異性化が起こり、平衡状態にある。

