



化学グランプリ 2017

一次選考問題

2017年7月17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38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Q133までであり、問題**1**から**4**まで、通し番号になっています。マークする場所を間違えないよう、注意して下さい。
7. 開始後1時間を経過したら退出することができます。退出する場合には、静かに手を上げて係員の指示に従って下さい。
8. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合などには、手を上げて係員に合図して下さい。
9. 終了の合図があったらただちに筆記用具を置き、係員の指示を待って下さい。
10. 問題冊子、計算用紙、電卓は持ち帰って下さい。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催：

日本化学会

「夢・化学-21」委員会



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

原子量：

H: 1.00、Li: 6.94、B: 10.8、C: 12.0、N: 14.0、O: 16.0、F: 19.0、Al: 27.0、Si: 28.1、P: 31.0、S: 32.1、Cl: 35.5、Ca: 40.1、Ti: 47.9、Fe: 55.8、Co: 58.9、Cu: 63.5、Zn: 65.4、Br: 79.9、I: 126.9、Xe: 131.3、Ba: 137.3

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

気体定数 (R) : $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

ファラデー定数 (F) : $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

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

プランク定数 (h) : $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

ボルツマン定数 (k_B) : $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

円周率 (π) : 3.14

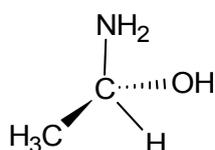
$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$

構造式の表記について

この問題では、とくに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、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 \blacktriangleleft は結合が紙面から手前方向を、 $\cdots\cdots$ 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、 $\text{NH}_2\text{—C—H}$ は紙面上にある。



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

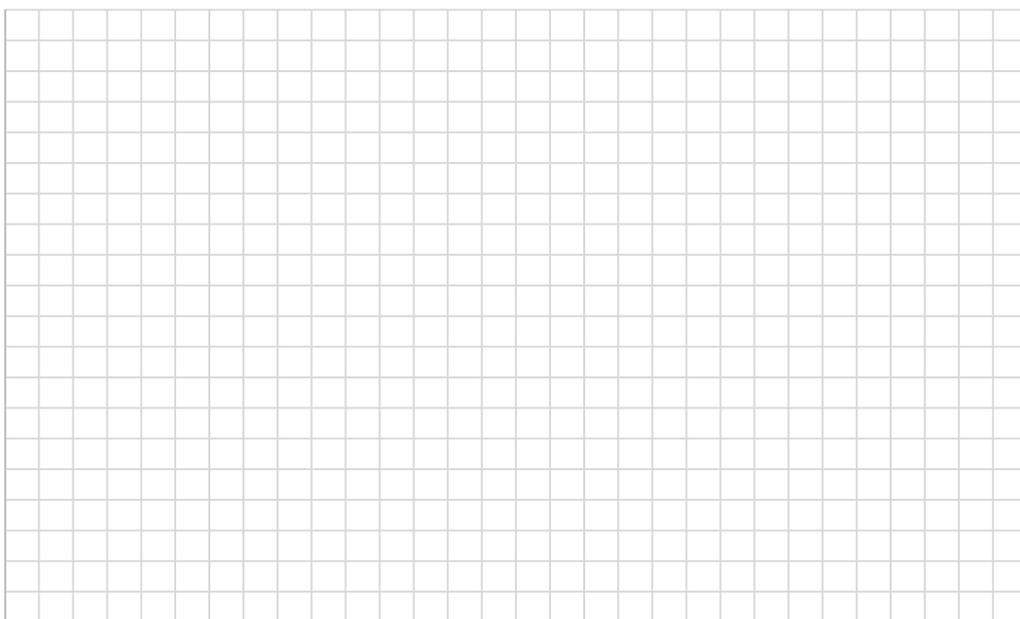
(問題文)・・・の値は **Q2** . **Q3** × 10 **Q4** **Q5** である。

問イ **Q2** ~ **Q5** にあてはまる数字を答えなさい。

9.4 × 10⁷ 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～タ）に答えなさい。

解答欄： **Q1**～**Q39**

2016年6月、IUPAC（国際純正・応用化学連合）は新元素である113番、115番、117番および118番元素の名称案を発表した。2004年に日本の理化学研究所のグループが合成に成功した113番元素はニホニウム（元素記号Nh）と命名され、日本に由来する名称をもつはじめての元素の誕生として広く報道されたのは記憶に新しい。

一方、第**Q1**族の希ガス元素である118番元素の名称は、ロシアのドゥブナ合同原子核研究所で研究を主導したオガネシアン（Y. T. Oganessian）の名にちなんでOganesson（オガネソン）、元素記号はOgとされた。末尾の-onは希ガス元素の慣例に従ったものとなっている。

ロシアのチームは、オガネソン原子を合成するに当たり、質量数48のカルシウム原子を質量数249のカリホルニウム原子（元素記号Cf、原子番号**Q2**）に衝突させることを試みた。その結果、1個のオガネソン原子Ogが生成する際に、中性子3個が放出されたという。このことから、合成されたオガネソン原子の質量数は**Q3**と算出される。オガネソンの半減期は約0.90ミリ秒であり、 α 崩壊してリバモリウム（元素記号Lv）を経てフレロビウム（元素記号Fl）になったことなどが各種実験データから判明し、その存在が決定的となった。

オガネソンの電子配置は希ガス型の電子配置をとっており、Q殻に8個の電子を有すると考えられている。また、O殻には**Q4**個、P殻には**Q5**個の電子が入っており、安定な電子配置と考えることができる。

1870年代にロシアのメンデレーエフ（D. I. Mendelejev）が提唱した「元素周期表」には、天然で最も重い元素であるウラン（U、原子番号92）が掲載されていたが、まだまだ空欄が残っていた。その空欄を埋めるには、1930年代の加速器の登場を待つ必要があった。そして加速器の登場はウランより重い元素（超ウラン元素）を人工的に作り出すことを可能にした。

1940年に米国のマクミラン（E. M. McMillan）らのグループがネプツニウム（Np、原子番号93）を合成して以降、アメリカ、ロシア（当時はソ連）で次々と超ウラン元素が作り出され、近年では、ドイツ、日本でもこの分野の研究が盛んである。

問ア **Q1**にあてはまる数値を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

- ① 11 ② 12 ③ 13 ④ 14 ⑤ 15 ⑥ 16 ⑦ 17 ⑧ 18

問イ **Q2**にあてはまる数値を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

- ① 90 ② 92 ③ 94 ④ 96 ⑤ 98 ⑥ 100 ⑦ 102 ⑧ 104

問ウ **Q3**にあてはまる数値を、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

- ① 289 ② 290 ③ 291 ④ 292 ⑤ 293 ⑥ 294 ⑦ 295 ⑧ 296

問エ **Q4**、**Q5**にあてはまる数値を、以下の①～⑧の中から一つずつ選びなさい。

- ① 8 ② 12 ③ 16 ④ 18 ⑤ 20 ⑥ 24 ⑦ 28 ⑧ 32

ところで、元素発見の歴史を振り返ると、その元素の単体を自然界から単離する手法が重要であることがわかる。今回はまず、未知の元素であった希ガス、なかでもアルゴンの発見に焦点を当てていこう。

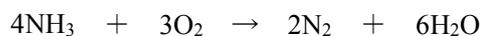
希ガスの存在を示す最初の兆候は、1785年、イギリスのキャヴェンディッシュ (H. Cavendish) が数々の実験を通して、空気中に化学的に不活性な成分が約 1 %含まれていることに気付いたことだった。しかし、彼はこの成分の特定には至らず、その正体が突き止められたのは約 100 年後のことであった。1892 年、空気の構成成分の密度を研究していたイギリスのレイリー (J. W. S. Rayleigh) とラムジー (W. Ramsay) は、アンモニアから生成した窒素ガスは、空気を精製して得た窒素ガスよりも 0.1 %だけ密度が小さいと報告し、空気中に未知の気体 (のちのアルゴン) が混入していると考えた。

酸素を除去して高純度な窒素を得るため、レイリーとラムジーは以下の【実験 1】を行った。

【実験 1】

乾燥した空気を液体アンモニア中に通じ、続いて赤熱した銅を含む管に通すと、管内では空気中の酸素がアンモニア分子の水素により消費された。反応後の気体に含まれる過剰のアンモニアは硫酸を用いて除去し、乾燥剤を使って水も除去した。

アンモニアと酸素は高温で以下のように反応する。



空気の組成 (体積比) を、窒素 78.000 %、酸素 21.000 %、アルゴン 1.000 % とするとき、上記の反応で 100 mol の空気を完全に反応させたとき、反応後の混合気体に存在する窒素の物質量は mol である。アルゴンの存在を知らなかった彼らがこの実験の結果をもとに、(未反応のアルゴンを含む) 窒素の分子量を小数点以下 3 桁まで算出すると 28. となったはずである。なお、水は完全に除去されたものとする。

レイリーは【実験 1】において、空気のかわりに高純度な酸素を用いた。この方法で得られた窒素の密度と、【実験 1】で得られた窒素の密度のずれは約 0. % である。

問オ ~ にあてはまる数値を答えなさい。なお本問では、原子量の値として N = 14.0070、Ar = 39.948 を用いなさい。

レイリーは、空気から他の成分を化学的に除去することによっても純粋な窒素を得ようと試み、以下の【実験 2】を行った。

【実験 2】

まず、乾燥した空気を赤熱した銅に直接通じた。続いて、水素は熱した酸化銅(II)で、二酸化炭素は を入れたガラス管を通過させて除去したのち、水蒸気を に通じて除去すること

によって純粋な窒素を得た。

空気の組成（体積比）を、前述の通りとするとき、（未反応のアルゴンを含む）窒素の分子量を小数点以下3桁まで算出すると28. **Q15** **Q16** **Q17** となる。

問カ **Q13**、**Q14**にあてはまる化合物を、以下の①～⑥の中から一つずつ選びなさい。

- ① 食塩 ② 塩化アンモニウム ③ 炭酸カリウム ④ 黄リン
⑤ 濃硫酸 ⑥ 濃硝酸

問キ **Q15**～**Q17**にあてはまる数値を答えなさい。なお本問では、原子量の値として $N = 14.0070$ 、 $Ar = 39.948$ を用いなさい。

アンモニアから生成した窒素の密度の方が、空気を精製して得た窒素の密度よりもわずかに小さいことは、実験の誤差では説明できないものだった。レイリーとラムジーは、1894年に、空気から得た 窒素ガスを金属マグネシウムとの反応で除き、あとに残る気体を新元素アルゴンと命名した。そして、キャヴェンディッシュの時代にはまだなかった分光法を用いて、この元素が実際に新しい元素であることを証明したのである。アルゴン発見の業績により、ふたりは1904年にそろってノーベル賞を受賞（物理学賞と化学賞）した。このエピソードは、混合物から比較的単純な手段で微量成分を分離するという点において、当時の研究者たちがいかに革新的であったかを物語っている。

問ク 下線部 a の反応について、反応で生じた主生成物における、マグネシウムと窒素の酸化数を以下の①～⑧の中からそれぞれ答えなさい。

マグネシウム・・・**Q18** 窒素・・・**Q19**

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

周期表(当時は現在と異なり、原子量順に並んでいた)の原子量40付近には、Cl(35.5)、K(39.1)、Ca(40.1)といった元素(原子量は1894年当時の値)がすでに並んでいて、アルゴンをどこに入れるか、当時の人は大いに悩んだ。ラムジーは1899年にヘリウム(He)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)を立て続けに発見しており、アルゴンを含むこれらの元素に共通の性質から、周期表に新しい枠(族)を置き、現在のような周期表が完成していった。

ところで、自然界に存在するアルゴンはどのように生成しているのだろうか? 発生源の一例として、地中のマグマに含まれている[A]からの陽電子放出(原子核の陽子の一つが中性子、およびその他の素粒子へと転換される)による、 ^{40}Ar への変換があげられる。

ところで、アルゴンなどの希ガスは岩石や化石の年代測定に用いられることがある。マグマの中では気体であるアルゴンはすぐに抜け出すために一定の量に保たれているが、火山の噴火などによって地表に出たマグマは冷えて固まり、その後の陽電子放出で生じた ^{40}Ar は岩石の中に閉じ込められ、時間とともにその量を増していく。その量を測定することによって、マグマが固化してから経過時間が分かるのである。

問ケ [A]としてあてはまる元素を以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q20**

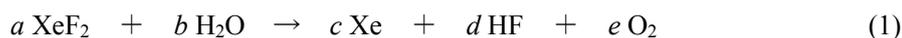
- ① フッ素 ② ネオン ③ ナトリウム ④ 塩素 ⑤ アルゴン
⑥ カリウム ⑦ 臭素 ⑧ クリプトン ⑨ ルビジウム

問コ [A]の質量数を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q21**

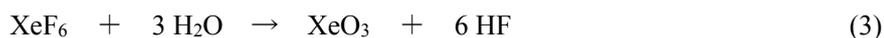
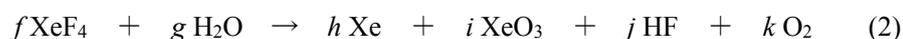
- ① 38 ② 39 ③ 40 ④ 41 ⑤ 42 ⑥ 43

希ガスは化学的にきわめて安定で、化学反応しないと考えられてきたが、1933年、アメリカのポーリング (L. C. Pauling) が、存在可能な希ガスの酸化物やフッ化物の化学式や構造を予言したのがきっかけとなって、多くの化学者が希ガス化合物の合成に挑戦するようになった。1962年、アメリカのアルゴン国立研究所の研究チームは、キセノンとフッ素の混合気体に紫外線を照射して二フッ化キセノン XeF_2 の合成に成功した。また、bキセノンとフッ素の混合気体を 900 °C に加熱すると、キセノンのフッ素化物である XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6 が生成することを見出した。

これらの化合物は極めて不安定で、水とただちに反応する。二フッ化キセノン XeF_2 が水と反応するとキセノン、フッ化水素および酸素が生じる。その化学反応式は以下のように表せる。



また、四フッ化キセノン XeF_4 、六フッ化キセノン XeF_6 が水と反応すると、三酸化キセノン XeO_3 が生じる。



これらの実験結果が広まると、「希ガス元素は化学反応しない」という神話が崩れ、希ガス元素を含む無機化合物の研究が急速に発展していった。

問サ 式(1)、(2)に適切な整数の係数を入れ、化学反応式を完成させたい。各係数を整数とするとき、右辺のフッ化水素の係数 d および j を決定しなさい。なお、係数が一桁の場合、たとえば 3 なら 03 のようにマークしなさい。

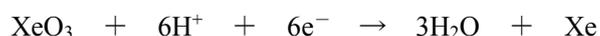
d : **Q22** **Q23**、 j : **Q24** **Q25**

問シ 下線部 b について、生成した XeF_2 、 XeF_4 、 XeF_6 の割合を調べた。反応生成物 (いずれも常温で固体であった) の入った容器に冷水を入れると式(1)~(3)の反応が進行し、気体が発生した。発生した酸素とキセノンの混合気体の体積は 65.0 mL (標準状態換算) で、ガスクロマトグラフの結果、酸素の割合は 38.5 %であった。

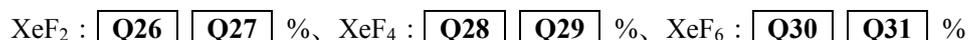
また、三酸化キセノン XeO_3 は反応せず固体として残っていたが、ここに、 $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

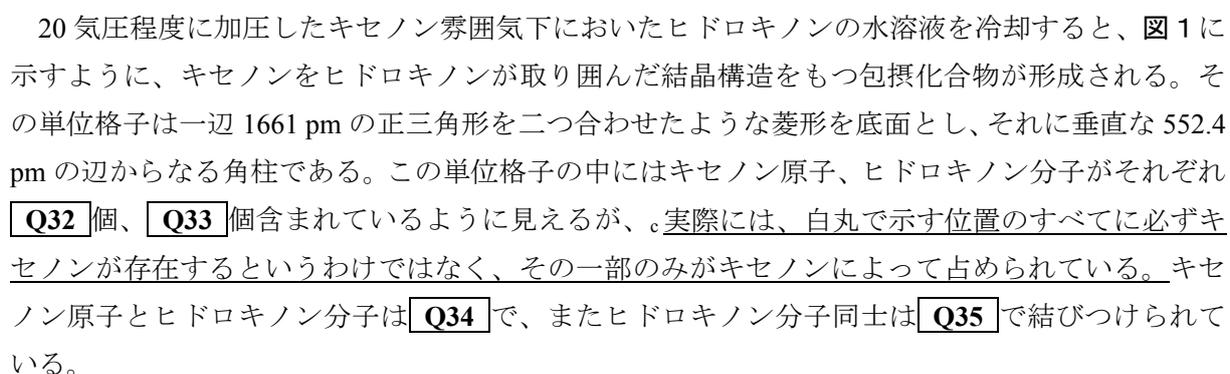
硫酸鉄(II)水溶液(硫酸酸性にしてある)を加えると、 2.01×10^2 mL 加えたところで反応が終了した。

この反応に関わる化学種の、 e^- を含む化学反応式は以下の通りである。



実験結果をもとに、生成物中の各化合物の存在比(物質に基づく百分率(%))を整数で求めなさい。なお、存在比の和が 100 % になるようにすることとし、また、割合が一桁の場合、たとえば 3 なら 03 のようにマークしなさい。



20 気圧程度に加圧したキセノン雰囲気下においたヒドロキノンの水溶液を冷却すると、 1 に示すように、キセノンをヒドロキノンが取り囲んだ結晶構造をもつ包摂化合物が形成される。その単位格子は一辺 1661 pm の正三角形を二つ合わせたような菱形を底面とし、それに垂直な 552.4 pm の辺からなる角柱である。この単位格子の中にはキセノン原子、ヒドロキノン分子がそれぞれ $\boxed{\text{Q32}}$ 個、 $\boxed{\text{Q33}}$ 個含まれているように見えるが、実際には、白丸で示す位置のすべてに必ずキセノンが存在するというわけではなく、その一部のみがキセノンによって占められている。キセノン原子とヒドロキノン分子は $\boxed{\text{Q34}}$ で、またヒドロキノン分子同士は $\boxed{\text{Q35}}$ で結びつけられている。

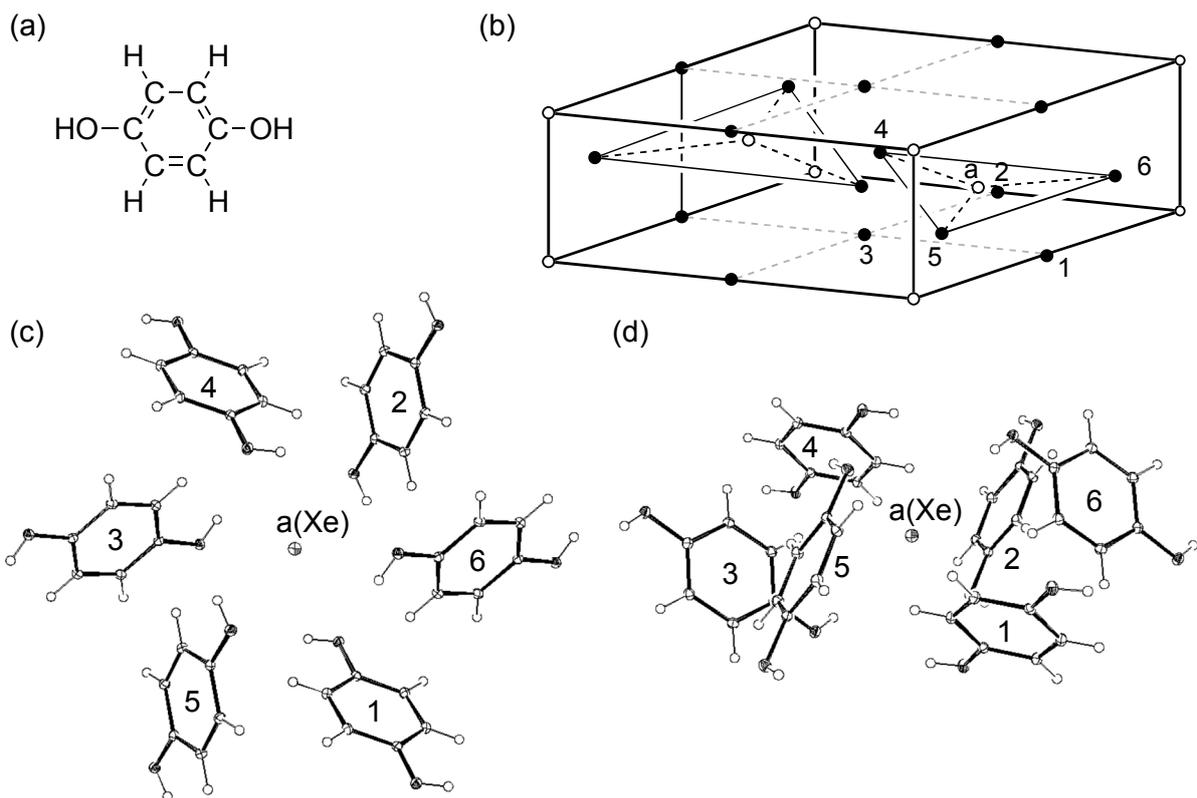


図1. キセノンとヒドロキノンの包摂化合物の構造

(a) ヒドロキノンの構造。(b) 包摂化合物の単位格子。白丸はキセノン、黒丸はヒドロキノンを表す。また、4-6は単位格子の面上ではなく、単位格子の内部に位置する点である。(c) キセノン原子aとヒドロキノンの分子1-6を上から眺めた図。(d) 同、横から眺めた図。

問ス **Q32**、**Q33**にあてはまる数値を答えなさい。

問セ **Q34**、**Q35**にあてはまる語句を以下の①～⑤の中から一つずつ選びなさい。

- ① 共有結合 ② イオン結合 ③ 金属結合 ④ 水素結合
⑤ ファンデルワールス力

問ソ 下線部cについて、仮に白丸で示す位置のすべてにキセノンが存在する場合の、この包摂化合物の密度を求めなさい。 1. **Q36** **Q37** g cm^{-3}

問タ この包摂化合物の密度を実際に測定したところ、 1.68 g cm^{-3} であった。白丸で示した位置にキセノン原子が存在する割合を求めなさい。**Q38** **Q39** %

2

次の文章を読み、以下の問（問ア～ソ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄： **Q40** ～ **Q82**

分子は、いくつかの原子がひとまとまりになったもので、物質の性質を失わずに分割できる最小の構成単位の一つである。物質の性質を考えると、分子を構成している原子がどのように結合（構成）しているかだけでなく、多数の分子が集まったときにどのようにふるまうのかも考えなければならない。この時、分子間に働く力が重要な役割を果たす。分子間に働く引力的相互作用を分子間力という。分子間力の強さは、固体・液体・気体といった物質の状態変化に大きく影響する。1873年にオランダのファンデルワールス（J. D. van der Waals）は、分子同士の相互作用の影響を理想気体の状態方程式に取り入れて、実際の気体（以下、実在気体）のふるまいを表す式を提案した。

ここでは、分子間力について、いろいろと考えてみよう。

問ア 固体の変化についての記述 a～fのうち、分子間力が中心的な役割を果たす現象として正しいものを選択した組を以下の①～⑥の中から一つ選びなさい。 **Q40**

- a 氷を加熱したら、融解して水になった。
- b 塩化ナトリウムを強熱したら液体になった。
- c ヨウ素がヘキサンに溶けて褐色の溶液になった。
- d 硫酸ナトリウムを水に溶かして電気分解したら、陰極から水素が発生した。
- e ドライアイスが昇華してすべて気体の二酸化炭素になった。
- f 炭酸カルシウムに塩酸を加えたところ、気体の二酸化炭素が発生した。

- ① a, b, c ② a, c, e ③ d, e, f ④ b, d, f ⑤ a, e, f ⑥ a, d, e, f

分子の正電荷の重心と負電荷の重心が一致しないとき、分子は極性を持ち、その程度（大きさ）は双極子モーメントによって表すことができる。正電荷 $+q$ と負電荷 $-q$ が r 離れて位置する場合、双極子モーメントの大きさ μ は、 $\mu=qr$ となる。これは点電荷に関する双極子モーメントの定義であるが、電荷の重心で考えても同様に定義できる。ところで分子の双極子モーメントは、外部の電界がゼロの時でも存在する場合と、外部の電界に誘起されて生じる場合がある。前者を永久双極子、後者を誘起双極子と呼んで区別する。一般に永久双極子モーメントを持つ分子を極性分子という。

さて分子間力には、ファンデルワールス力や水素結合などがある。ファンデルワールス力は、電荷のかたよりによって生じる双極子どうしの引力的相互作用であり、**図1**のように3つの種類に分けられる。

問エ 水素結合に関する次の記述 a~e のうち、正しいものを選択した組を以下の①~⑩の中から一つ選びなさい。 **Q43**

- a 水素結合は、分子間にも分子内にも形成される。
- b 水素結合は、軽水素原子でも重水素原子でも形成される。
- c 水素結合は、一般的に水素原子と酸素原子、窒素原子、フッ素原子などの一部のハロゲン原子との間に形成される。
- d DNA の二重らせん構造において、二つの鎖状高分子間の結合は主として水素結合である。
- e 水、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素のうち、沸点が最も高い物質は水である。

- ① a, b, c ② a, b, d ③ a, b, e ④ a, c, d ⑤ a, c, e ⑥ b, c, d ⑦ b, c, e
- ⑧ c, d, e ⑨ a, b, d, e ⑩ a, b, c, d, e

問オ カルボキシ基間では、水素結合は強くなる傾向がある。これは図 2 の例に示すように、カルボキシ基中の水素が、他方のカルボキシ基中の酸素と水素結合を形成し、一組の官能基間に水素結合が多重（図 2 の場合は二重）に形成するためである。この水素結合形成が原因で生じる現象に関する次の記述 a~f のうち、正しいものを選択した組を以下の①~⑩の中から一つ選びなさい。 **Q44**

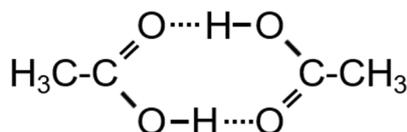


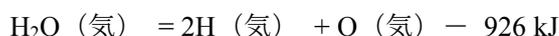
図 2 二つの酢酸分子間の水素結合

- a 体積一定の容器中の酢酸蒸気の圧力は、その蒸気の質量と酢酸の分子量から計算される値より大きくなる。
- b 体積一定の容器中の酢酸蒸気の圧力は、その蒸気の質量と酢酸の分子量から計算される値より小さくなる。
- c 酢酸気体の圧力を P 、体積を V 、温度を T とすると、 $\frac{PV}{RT}$ は温度と共に大きくなる。
- d 酢酸気体の圧力を P 、体積を V 、温度を T とすると、 $\frac{PV}{RT}$ は温度と共に小さくなる。
- e 酢酸の希薄水溶液の凝固点は、溶解した酢酸の物質質量と水のモル凝固点降下から計算される温度より高い。
- f 酢酸の希薄水溶液の凝固点は、溶解した酢酸の物質質量と水のモル凝固点降下から計算される温度より低い。

- ① a, c ② a, d ③ a, e ④ a, f ⑤ b, c ⑥ b, d ⑦ b, e
- ⑧ b, f ⑨ a, c, e ⑩ b, d, f

次に、ファンデルワールス力と水素結合の強さを考えてみる。これら分子間力の強さは、結合を断ち切るために必要なエネルギーの値として見積もることができる。

水 (H₂O) を例にとって考える。1 mol の気体の H₂O が気体状の原子になる熱化学方程式は、



なので、O-H の結合エネルギーは **Q45** **Q46** **Q47** kJ mol⁻¹ となる。この値は、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、分子間力は、気体状態ではその影響が小さくなる。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）は、分子間力を断ち切るエネルギーとみなせる。水と同程度の分子量をもつ無極性分子の蒸発熱（表 1）は 2 ~ 8 kJ mol⁻¹ である。したがって、水分子に働くファンデルワールス力は、この程度のエネルギーであると推測できる。

表 1 無極性分子の蒸発熱

分子	CH ₄	Ne	N ₂	O ₂	F ₂	Ar
蒸発熱 (kJ mol ⁻¹)	8.18	1.80	5.58	6.82	6.32	6.52

しかし、実際には水の蒸発熱は 44 kJ mol⁻¹ であり、表 1 に示した化合物の蒸発熱の値に比べて非常に大きい。これは水分子間にファンデルワールス力に加えて、水素結合が働いているからと考えられる。水分子に働くファンデルワールス力を 4 kJ mol⁻¹ 程度と仮定すると、水分子間に働く水素結合のみを断ち切るのに必要なエネルギーは、**Q48** **Q49** kJ mol⁻¹ となり、これが水分子間に働く水素結合のエネルギーと見積もることができる。

このように、化学結合の強さをそのエネルギーの大きさと比較すると **Q50** < **Q51** < **Q52** の順に、約 **Q53** ケタずつ大きくなるのがわかる。

問カ 上の文章の **Q45** ~ **Q49** にあてはまる数字を答えなさい。

問キ **Q50** ~ **Q52** にあてはまる最も適切な語句を、以下の①~③の中から一つずつ選びなさい。

- ①共有結合 ②ファンデルワールス力 ③水素結合

問ク **Q53** にあてはまる数字を答えなさい。

理想気体の状態方程式は、 $PV = nRT$ と表せる (P : 圧力、 V : 体積、 n : 物質質量、 T : 絶対温度)。理想気体は、気体分子が **Q54** や形を持たず、**Q55** も **Q56** も働かないとする仮想的な気体であり、凝縮して液体になることはない。

理想気体の圧力-体積、および体積-温度の関係は **図 3** のようになる。

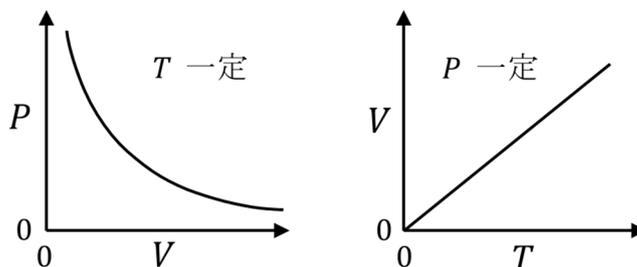


図 3 理想気体の圧力-体積および体積-温度の関係

実在気体の P, V, T の関係を表そうとすると、分子間に働く **Q55** や **Q56** の影響を無視することができなくなる。分子間に **Q55** が働くことにより、分子はある距離以内に互いに近づけない。これは一つ一つの分子が他の分子を排除する **Q57** をもつとして近似することができる。一方で、分子間の距離が十分大きくない場合は、分子間の **Q56** を無視することはできない。したがって、一般的に **Q58** が高く、**Q59** が低くなるにつれて、 $\frac{PV}{nRT}$ の値は 1 からずれる。

1 mol の実在気体については次式のような関係が提案されている。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

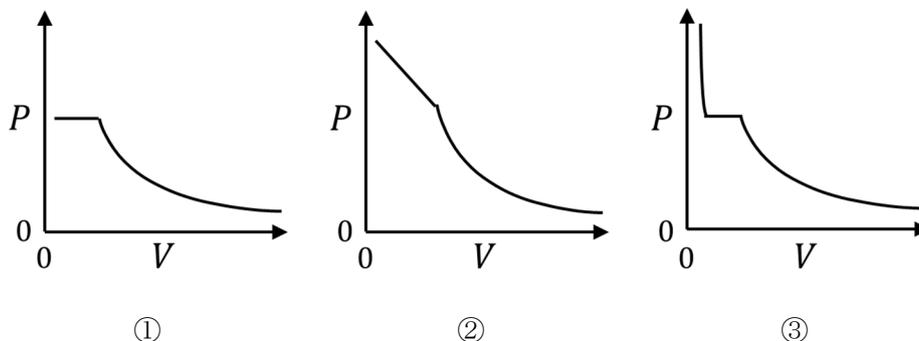
ここで、 a, b は気体分子によって異なる正の定数で、それぞれ気体分子間に働く **Q56**、および分子が排除する **Q57** に関係する。この式に少しの補正を合わせて利用すると、気体の凝縮も表すことができる。

問ケ **Q54** ~ **Q59** にあてはまる最も適切な語句を、以下の①~⑨の中から一つずつ選びなさい。同じ語句を繰り返し使用してもよい。

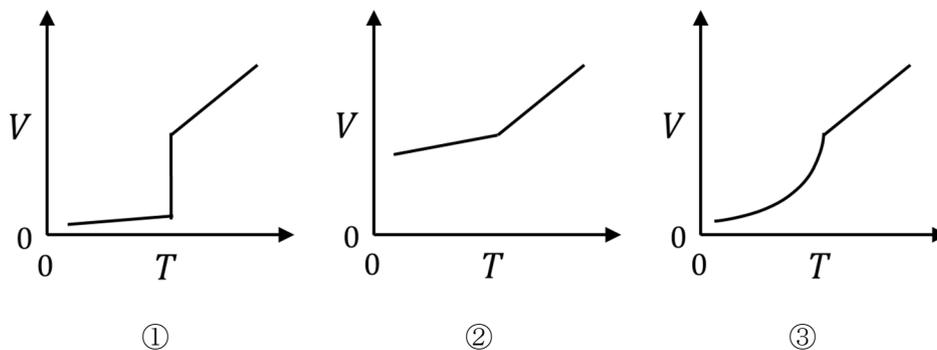
- ① 圧力 ② 体積 ③ 温度 ④ 密度 ⑤ 物質質量 ⑥ 分子量 ⑦ 引力
- ⑧ 斥力 ⑨ 電磁気力

問コ 20℃における二酸化炭素の圧力-体積、および $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力における水（水蒸気）の体積-温度の関係として最も適切なものを、それぞれ以下の①～③の中から一つ選びなさい。

二酸化炭素 Q60



水（水蒸気） Q61



ファンデルワールス力や水素結合などの分子間力は、溶液中での分子の集合状態とも深い関係がある。

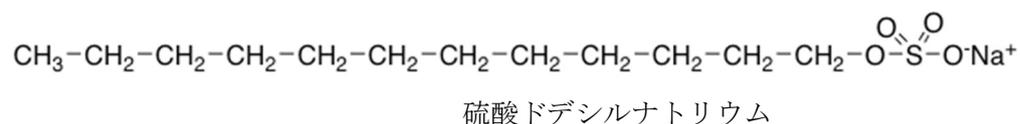
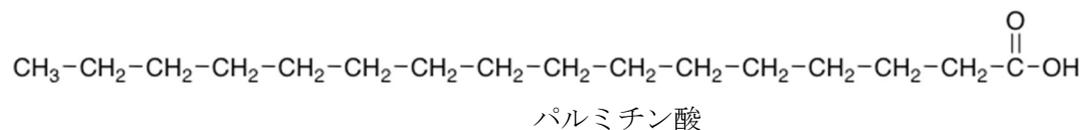


図4 分子構造

パルミチン酸 (図 4、図 5 (A)) などの高級脂肪酸は疎水基と親水基をもち、密度が小さい液体であるが、水に溶けにくいので水面上 (気-液界面) に広がる。可動式の壁で囲んだ水面上にパルミチン酸分子を広げ (図 5 (B))、可動式の壁を狭めると、疎水基に働くファンデルワールス力により、親水基を水側、疎水基を空気側に向けて、一層にすきまなく並び単分子膜を形成する (図 5 (C))。いまパルミチン酸 (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 とし、濃度 $Q62$ 、 $Q63$ 、 $Q64$ $\times 10^{-Q65}$ mol L⁻¹ の溶液を調製した。この溶液 0.30 mL を水面上に滴下してパルミチン酸の単分子膜を生成させたところ、その面積が 393 cm² となった。このことよりパルミチン酸 1 分子が占有する面積 (分子占有面積) は $Q66$ 、 $Q67$ $\times 10^{-Q68}$ 、 $Q69$ cm² と見積もることができる。

単分子膜中ではパルミチン酸のアルキル基は、a 原子の立体反発を避けるような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。アルキル基の配列は赤外分光法や X 線回折法から確かめられる。水面上に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水中に浸漬する (図 5 (D)) と、パルミチン酸が基板の上に積層してラングミュア-ブロジエツト (Langmuir-Blodgett) 膜と呼ばれる分子膜を構築できる (図 5 (E))。基板を水中に入れて引き上げる毎に、パルミチン酸 2 分子の厚さである d ずつ膜が厚くなる。パ

ルミチン酸 1 分子の長さを 2.19×10^{-7} cm とすると、基板の浸漬を 20 回繰り返したとき、ラングミュア-ブロジエツト膜の厚さは $Q71$ 、 $Q72$ 、 $Q73$ $\times 10^{-Q74}$ cm となると予想されるが、実測値は 7.60×10^{-6} cm であった。これはパルミチン酸のアルキル鎖が基板に垂直な方向から傾いているためと考えられる。この傾斜角を α とすると、 $\cos \alpha = Q75$ 、 $Q76$ 、 $Q77$ となる。

$Q78$ を水酸化ナトリウム水溶液で $Q79$ すると得られる石けんは、パルミチン酸などの高級脂肪酸のナトリウム塩である。石けんは水に溶けやすい界面活性剤であり、洗剤として用いられる。親水基の占有面積が大きく疎水基が密に配列しにくいいため、ある濃度以上では疎水基を内側にして $Q80$ を形成する。この内部に疎水性の汚れを取り込むことにより、水に溶けない汚れ成分を水中に $Q81$ し洗浄する。 $Q80$ の形状は、石けんの濃度やアルキル鎖の長さ、親水基の構造などの違いにより、球状や円柱状などの形をとる。

石けんを Ca²⁺ や Mg²⁺ を多く含む硬水中で使用すると、水に溶けにくい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しまい、洗剤としての働きが悪くなる。一方、b 硫酸ドデシルナトリウム などを用いた合成洗剤は、硬水中でも使用できる。

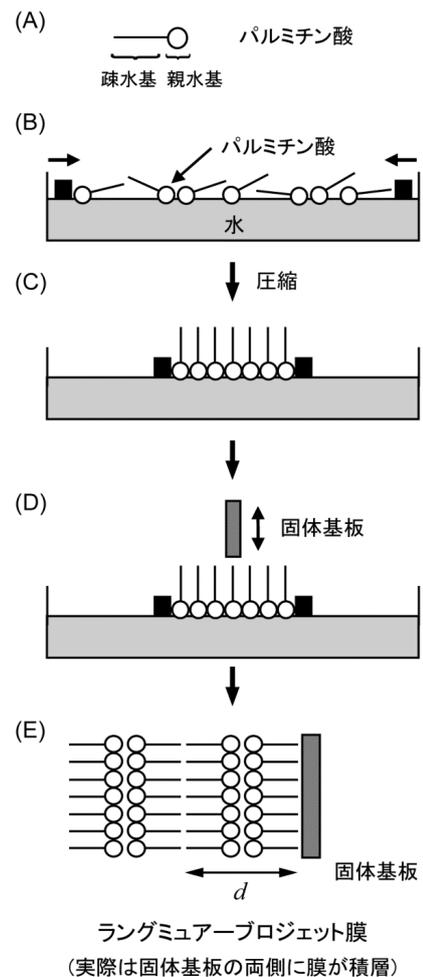


図 5 パルミチン酸単分子膜の生成とラングミュア-ブロジエツト膜の構築

問サ 上の文章の **Q62** ~ **Q69** にあてはまる数字を答えなさい。

図6は立体構造を模式図で示す方法の一つである。立体構造を視点の位置から、矢印の方向に C^1 炭素と C^2 炭素が重なるように見たときに C^1 に置換している X, Y, Z の原子、 C^2 に置換している x, y, z の原子の位置関係を模式図のように表すものとする。

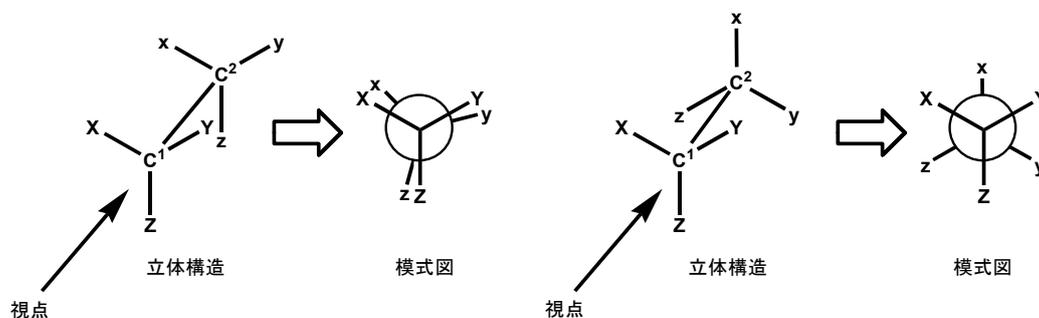
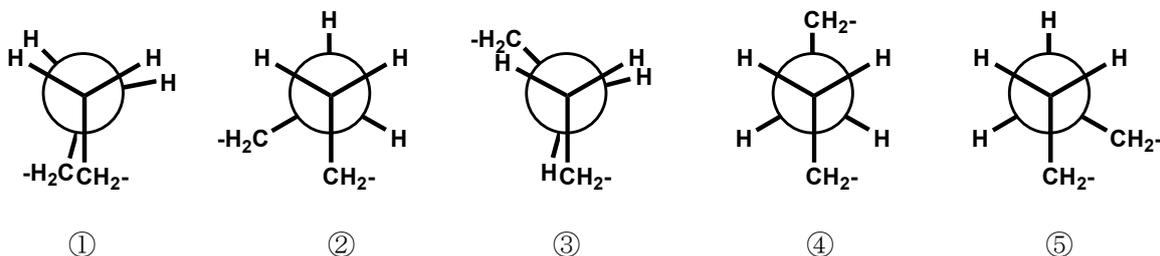


図6 直鎖アルキル基の立体構造の表記

問シ 下線部 a の記述に適合するアルキル基の原子の配列として、最も適切なものを以下の①~⑤の中から一つ選びなさい。 **Q70**



問ス 上の文章の **Q71** ~ **Q77** にあてはまる数字を答えなさい。

問セ **Q78** ~ **Q81** にあてはまる最も適切な語句を、以下の①~⑩の中から一つずつ選びなさい。

- ① ゲル ② ゾル ③ コロイド ④ ミセル ⑤ 油脂 ⑥ 塩析 ⑦ 洗浄
 ⑧ 分散 ⑨ けん化 ⑩ 添加

問ソ 下線部 b に関する次の記述 a~d のうち、正しいものを選択した組を以下の①~⑧の中から一つ選びなさい。 **Q82**

- a 1-ドデカノールと硫酸から生じるエステル化合物で、アニオン性界面活性剤に分類される。
- b カルシウム塩やマグネシウム塩が水に溶けるため、硬水や海水中で使用できる。
- c 水に溶けると弱塩基性を示し、脂肪酸を含む汚れの洗浄に非常に有効である。
- d ABS (分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩) に分類され、LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩) よりも、自然界で分解されやすい合成洗剤である。

- ① a, b ② a, c ③ a, d ④ b, c ⑤ b, d ⑥ c, d ⑦ a, b, c ⑧ a, b, c, d

3

次の文章を読み、以下の問（問ア～ソ）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄： ～

電池は化学エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換する装置である。従来の小規模の電気回路を動かすための電源としてだけでなく、現在では燃料電池車や大規模のエネルギー貯蔵、供給等、社会での重要性がますます高まっている。

英国の化学者ダニエル（J. F. Daniel）は、1836年に図1のような電池を考案した（ダニエル電池）。この電池は、以下の二つの半反応を組み合わせたものである。



このような電池の電極間に外部回路を接続すると電流を流すことができる。このとき、外部回路として電球等を接続すれば、電池のエネルギーを利用することができる。

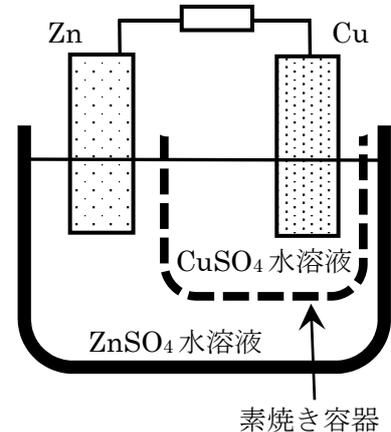


図1 ダニエル電池

問ア CuSO_4 、 ZnSO_4 水溶液ともに 0.10 mol L^{-1} でダニエル電池を作製した。両極の間に可変抵抗器（つまみの操作で抵抗値を変えることができる抵抗器）と電流計を直列に接続し、電流計の目盛りを見ながら可変抵抗器を調整して、常に 0.20 A 流れるように $4.0 \times 10^3 \text{ s}$ 間保った。この電流を流し終わったときの亜鉛の質量変化を求めなさい。ただし、両電極は十分に大きく、溶液も十分にあるものとする。また、 には質量が増加するときは①、減少するときは②をマークしなさい。たとえば 3.45 g の増加であれば、 には①、 ～ にはそれぞれ③、④、⑤をマークしなさい。

増加/減少の区別 変化量 g

この電池は亜鉛と銅のイオン化傾向の違いによって動作するとの説明をよくみる。しかし、それだけでは電池がどの程度の起電力をもつのかはわからない。そもそもイオン化傾向とはどういうことであろうか。まずこの点を掘り下げてみよう。

いったん電池から離れ、水溶液中での弱酸 HA について、次の酸解離平衡を考えよう。



HA の酸としての強さは（あまり濃くない溶液では）次の酸解離定数 $K_a(\text{HA})$ によって表すものとする。

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4)$$

ここで [] は溶液中でのそれぞれの化学種のモル濃度を意味する。酸解離定数は温度が決まればその酸に固有の定数であり、大きいほどその酸は H^+ を放出する性質が強く、より強い酸であるといえる。

この溶液にたとえば硫酸などの強酸を加えて H^+ を強制的に増加させると解離平衡は **Q87**、結果として解離は抑制される。このとき、HA および A^- の濃度も変化するが、**Q88** の値は変化しないという条件が満たされている。強塩基を加えた場合も同様に平衡状態の変化を考えることができる。

問イ **Q87** および **Q88** に入る語句として適切なものを以下の①～⑧の中から選びなさい。

- ① 変化せず ② 左に傾き ③ 右に傾き ④ $K_a(\text{HA})$ ⑤ $[\text{H}^+] + [\text{HA}]$
 ⑥ $[\text{H}^+] + [\text{A}^-]$ ⑦ $[\text{H}^+][\text{A}^-]$ ⑧ $K_a(\text{HA})[\text{H}^+]$

問ウ $K_a(\text{HA}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の場合、HA の $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 水溶液の $[\text{H}^+]$ を求め（単位 mol L^{-1} ）、最も近いものを以下の①～⑦の中から選びなさい。 **Q89**

- ① 1×10^{-1} ② 1×10^{-2} ③ 1×10^{-3} ④ 1×10^{-4} ⑤ 1×10^{-5} ⑥ 1×10^{-6} ⑦ 1×10^{-7}

HA の水溶液に、強塩基を加えたり共役塩（HA のナトリウム塩 Na^+A^- など）を加えたりすることで、 $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ という状態を作ることができる。このとき、式 (4) より $K_a(\text{HA}) = [\text{H}^+]$ となる。したがって、このような条件で $[\text{H}^+]$ を測定すれば（具体的には pH を測定する）、 $K_a(\text{HA})$ がわかる。ここで、式 (4) の両辺の（常用）対数を取り整理した次の式も有用である。

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HA}) + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (5)$$

ただし、 $\text{p}K_a(\text{HA}) = -\log_{10} K_a(\text{HA})$ であり、酸解離指数と呼ばれる。

濃度が高いということはその化学種の反応しようとする力、すなわち実効的な「反応力」が高いと考えることができる。化学種の濃度変化はその化学種の反応力を変えることになり、その結果、平衡の位置が動くと考えられる。今の場合、 H^+ の反応力の指標が $[\text{H}^+]$ あるいは pH と捉えられる。そして、式 (5) によれば、この溶液中の H^+ の「反応力」は、酸 (HA) およびその共役塩基 (A^-) の組み合わせ（以下、「酸塩基対」と呼ぶ）に固有の定数（ K_a あるいは $\text{p}K_a$ ）と、酸および共役塩基の濃度比によって決まる。また、酸塩基対の種類によっても H^+ の「放出しやすさ、受け取りやすさ」に違いがあり、酸解離定数や酸解離指数がその尺度となる。

今度は酸化還元反応を考えよう。酸化還元反応は化学種間での電子のやりとりであり、電池はこれを利用している。よく知られているように、酸化還元反応は半反応に分解して考えることができ、すでにダニエル電池で確認したように、電池のそれぞれの電極でおこるのはまさにこの半反応である。化学種 Red と Ox の間の次の半反応を考えよう。



たとえば Red と Ox の両方を含むような溶液を作れば、Red と Ox の間で電子のやりとりがおこり、ある平衡状態に達する。このような電子のやりとりによって状態が変わる「対」を「酸化還元対」と呼ぶことにする。酸化還元対の電子のやりとりは、式 (3) の酸塩基対における H^+ イオンのやりとりとよく似ている。そこで式 (4) と似た平衡定数 K_{ro} の式 (7) を考えることができそうである。

$$K_{ro} = \frac{[\text{Ox}][e^-]}{[\text{Red}]} \quad (7)$$

酸解離の場合と同様に、 K_{ro} が大きいものほど電子を **Q90** しやすい、すなわち強い **Q91** となり得ることがわかる。つまり、 K_{ro} はこの酸化還元対（あるいは半反応）の **Q91** としての強さを表すことになる。しかし、実際には電子が溶液中に溶け出ているわけではないので、単純に式 (5) を考えるのは無理があるように思われる。

この溶液に、溶液とは直接反応しない白金のような金属（あるいは炭素のように電気をよく流す物質）、すなわち「電極」を挿入してみよう。すると、イオン同士は直接に接触しなくても、電極を仲立ちとして電子をやりとりする経路が生まれる（図2）。

電極から外部電源を通じて電子を供給すれば、式 (6) の **Q92** の反応がおこる。外部電源を使つての操作がなくても電極とイオンとの間では電子のやりとりがあつて全体として平衡状態にある。もちろん、電極をただ差し込んだだけでは、この酸化還元対の平衡状態に変化があるようには思えない。しかし、外部電源装置を使えば平衡の位置を動かすことができ、この操作は電極中の電子の「反応力」を変えることに相当する。平衡状態にある酸塩基対に対して、強酸等を加えて「 H^+ の反応力」を操作したのと似た考え方である。

問工 **Q90**～**Q92** にあてまる適切な語句を以下の①～⑩の中から選びなさい。ただし、同じ語を複数回使ってもよい。

- ① 酸 ② 塩基 ③ 塩 ④ 酸化剤 ⑤ 還元剤
 ⑥ 左向き ⑦ 右向き ⑧ 両方向 ⑨ 供与 ⑩ 受容

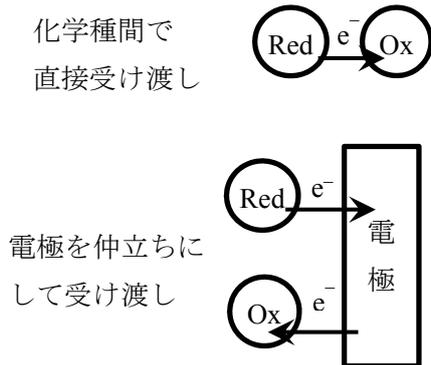


図2 電子の受け渡し経路

では、「反応力」の本質とは何だろうか。それはエネルギー（より正確には自由エネルギー）である。酸解離平衡において H^+ の濃度を上げたのは、全体として H^+ の（自由）エネルギーを増大させ、反応力を増したことに対応する。電子の場合も本質的には同様なのだが、電極中の電子の濃度は事実上変えることができない。しかし、電子のような荷電粒子のエネルギーは、その粒子の存在する場所の電位にも影響される。荷電粒子 1 個のもつ電氣的なエネルギー E_p は、その置かれた場所の電位 V と次の関係にある。

$$E_p = qV \quad (8)$$

ここで q は荷電粒子の電荷である。電子の場合は $q = -1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ であるが、1 mol 当たりのエネルギー E で表せば、

$$E = -FV \quad (9)$$

ただし、 $F = N_A \times q_e$ であり、ファラデー定数である（ N_A はアボガドロ定数、 q_e は電気素量）。つまり電極中の電子の反応力はその電極のもつ電位 V に影響されるということになる。このように考えると、式 (7) 中の $[e^-]$ （電子の濃度）は、電子の電氣的エネルギーなどの要素も含めた、反応力を意味する変数に置き換えるべきであろう。そこで、そのような新しい変数として P_e を導入する。

$$K_{ro} = \frac{[\text{Ox}]P_e}{[\text{Red}]} \quad (10)$$

$[\text{Red}] = [\text{Ox}]$ という条件で調製した溶液に白金電極を差し込んだ場合を考えてみよう。この状況を式 (10) に当てはめると、 $K_{ro} = P_e$ であり、 P_e は電極の電位で評価することができるので、この条件での電位を比較することで酸化還元対（あるいは半反応）の還元力、酸化力を比較することができる。

ここで式 (4) から式 (5) を導いたように、式 (10) も以下のように変形できる。

$$-\log_{10} P_e = -\log_{10} K_{ro} + \log_{10} \frac{\boxed{\text{Q93}}}{\boxed{\text{Q94}}} \quad (11)$$

さて、 P_e は電氣的エネルギー E を要素として含んでいる。この部分の議論は高度になるので結論だけを述べると、 $\log_{10} P_e = \frac{E}{2.303RT}$ という関係があることがわかっている（ R は気体定数、 T は温度）。そうすると式 (11) は、式 (9) も使って次のように整理できる。

$$V = -2.303 \frac{RT}{F} \log_{10} K_{ro} + 2.303 \frac{RT}{F} \log_{10} \frac{\boxed{\text{Q93}}}{\boxed{\text{Q94}}} \quad (12)$$

ここで、右辺の第一項は、式 (7) で導入された定数 K_{ro} と温度のみで決まる定数であることがわかる。そこで、この項をまとめて $V^{\circ}(\text{Red/Ox})$ と書くことにすると式 (12) は

$$V = V^{\circ}(\text{Red/Ox}) + 2.303 \frac{RT}{F} \log_{10} \frac{\boxed{\text{Q93}}}{\boxed{\text{Q94}}} \quad (13)$$

と書き換えることができる。この式はネルンスト (Nernst) の式と呼ばれる。ここで、 $V^{\circ}(\text{Red/Ox})$ は $[\text{Red}] = [\text{Ox}]$ としたときの電極の電位であり、この酸化還元対の標準電極電位 (あるいは標準酸化還元電位) と呼ぶ。

半反応でやりとりされる電子の数は 1 とは限らないので、一般の酸化還元対



については、ネルンストの式は次のように一般化される。ただし、 n は自然数である。

$$V = V^{\circ}(\text{Red/Ox}) + 2.303 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{\boxed{\text{Q93}}}{\boxed{\text{Q94}}} \quad (15)$$

標準酸化還元電位 $V^{\circ}(\text{Red/Ox})$ は酸化還元対に固有な量で、温度のみの関数である。最初に議論した酸塩基対で、酸解離指数 (あるいは酸解離定数) が H^{+} の供与力 (あるいは受容力) の指標であったのと同様に、標準電極電位は酸化還元対の電子供与力 (あるいは受容力) の指標となる。

問オ 式 (11)~(13)、(15) の $\boxed{\text{Q93}}$ 、 $\boxed{\text{Q94}}$ に当てはまるものとして適切なものを次の①~⑨の中から選びなさい。

- ① $[\text{HA}]$ ② $[\text{H}^{+}]$ ③ $[\text{A}^{-}]$ ④ $[\text{H}^{+}][\text{A}^{-}]$ ⑤ $[\text{Red}]$ ⑥ $[\text{Ox}]$ ⑦ $[\text{Red}][\text{Ox}]$ ⑧ $[\text{e}^{-}]$ ⑨ P_{e}

問カ 標準電極電位が高い酸化還元対は低いものと比べてどういう性質があるか、以下の①~⑦の中からもっとも適切なものをひとつ選びなさい。 $\boxed{\text{Q95}}$

- ① 反応性が高い ② 電子を与える傾向が強い ③ 電子を受け取る傾向が強い
④ 強い酸である ⑤ 弱い酸である ⑥ 高温である ⑦ 低温である

ダニエル電池のように金属自体が反応する場合、反応物であると同時に電極の役割を果たすことができる。たとえば銅板と CuSO_4 水溶液の組み合わせの部分を考えて、この部分は Cu と Cu^{2+} が酸化還元対と考えることになる。

まず、素直に式 (15) をこの酸化還元対に当てはめると、銅板のもつ電位は以下ようになる。

$$V(\text{Cu}) = V^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + 2.303 \frac{RT}{2F} \log_{10} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} \quad (16)$$

ここで、 $[\text{Cu}]$ は溶液中に含まれている金属銅の濃度ではなく、「銅板中の銅の濃度」を意味することに注意する必要がある。この値は、純粋な銅である限りある温度では「その値を変化させることができない」定数である。そこでこの定数項を $V^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$ と合わせ、あらためて定数 $V^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$ としてまとめ直すと、

$$V(\text{Cu}) = V^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + 2.303 \frac{RT}{2F} \log_{10} [\text{Cu}^{2+}] \quad (17)$$

という形に書くことができる。この場合、 $V^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+})$ は理想的には $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ であるときの $V(\text{Cu})$ と約束する。ダニエル電池のもう片方、亜鉛側についても同様の議論ができる。

一般に、電池の二つの電極の中の電子のもつ反応力は、各極を構成する酸化還元対によって支配されている。電極同士を電線で接続すれば、電子はその電線を通して電子の反応力の **Q96** 電極から **Q97** 電極の方に移動しようとする。電極の電位は電子の反応力の指標であり、本質的には式 (13) によって決まる。電池の起電力とは、この二つの電極の電位の差である。

問キ 空欄 **Q96**、**Q97** に当てはまる適当な語句を次の①～⑧の中から選びなさい。

- ① 強い ② 弱い ③ 重い ④ 軽い ⑤ 正の ⑥ 負の ⑦ 陽の ⑧ 陰の

問ク 以上の考え方に基づいて、イオン化傾向が大きいということに対応する内容を次の①～⑤の中から選びなさい。

Q98

- ① 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、標準電極電位が高い。
② 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。
③ 任意の酸化還元対について、標準電極電位が高い。
④ 任意の酸化還元対について、標準電極電位が低い。
⑤ 任意の酸化還元対について、標準電極電位が常にゼロを示す。

問ケ CuSO_4 、 ZnSO_4 水溶液ともに 0.10 mol L^{-1} で作製したダニエル電池の起電力を測ったところ、銅電極が正極であり、その大きさは 1.10 V であった。 CuSO_4 水溶液を $0.0020 \text{ mol L}^{-1}$ にしたときの起電力を V 単位で小数点以下 2 桁まで求めなさい。ただし、温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\log_{10} 2 = 0.301$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ 、 $\log_{10} 5 = 0.699$ 、 $\log_{10} 7 = 0.845$ 、 $\log_{10} 11 = 1.04$ 、 $\log_{10} 13 = 1.11$ とする。

Q99、**Q100**、**Q101** V

ここまでは電池の起電力の物理化学的意味を議論した。しかし、電池は実際に電流を流してエネルギーを取り出して使うものであるから、起電力だけでその性質や性能を議論することはできず、電流が流れている状態のことも考える必要がある。

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 **Q102** の数である。そしてその **Q102** の流れを生むのは電極上での反応であるから、結局、電流は反応の **Q103** を意味することになる。

問コ **Q102** および **Q103** に当てはまる適当な語句を次の①～⑨の中から選びなさい。

- ① イオン ② 亜鉛イオン ③ 水素イオン ④ 硫酸イオン ⑤ 水分子
⑥ 電子 ⑦ 質量 ⑧ 濃度 ⑨ 総量 ⑩ 速度

ダニエル電池で電極同士を接続して電子が動くと、どちらかの電極 (あるいはその周囲の電解液) は正電荷過剰 (負電荷不足)、もう片方は負電荷過剰 (正電荷不足) の状態になってしまう。そのため、電極同士の接続による電子の流れとは別の形で二つの酸化還元対溶液同士で電荷のバランスを取ることが必要になる。そのための対策として、**図 1** に示したダニエル電池では「素焼き製の容器」を用いている。

問サ この素焼き製の容器の役割を次の①～④の中から選びなさい。 **Q104**

- ① 素焼き製の容器の微細な穴を通じて二つの溶液は速やかに行き来できる。電荷の偏りがおこればこの流れに乗ってイオンが行き来することで解消できる。
② 素焼き製の容器の微細な穴を通じて二つの溶液は非常にゆっくりと行き来できる。電荷の偏りがおこればイオンが穴の中を玉突きのように移動することで解消できる。
③ 素焼き製の容器の材質は高い電気伝導性をもつので、電荷のアンバランスを即座に解消できる。
④ 反応自体をブロックすることで電荷の偏りを発生させない。

問シ 問アでは電流が 0.20 A になるように可変抵抗器を調節した。しかし、可変抵抗器をショート状態 ($0\ \Omega$) にしたときには電流は最初 0.62 A となり、その後は時間とともにゆっくりと減少していった。電流がこの値より大きくならなかった理由として、間違っている (あるいは通常の実験のしかたでは現実的にはあると考えられない) ものを以下の a～f から二つ選び、適当な組み合わせを①～⑨の中から選びなさい。 **Q105**

- a 亜鉛板の電気抵抗が大きく電流を流しにくいから。
b 亜鉛板上でおこる反応が遅いから。
c 銅板の電気抵抗が大きく電流を流しにくいから。
d 銅板上でおこる反応が遅いから。
e 素焼き製の容器を通してのイオンの動きが遅いから。
f CuSO_4 水溶液中のイオンの動きが遅いから。

- ① a, b ② c, d ③ a, c ④ b, d ⑤ a, e ⑥ c, e ⑦ b, e ⑧ d, e
 ⑨ すべて正しい (ありえる)

現実の電池で、電流がある程度以上には流れないということは一般的に観察される。これは電池の内部でおこっていることがいくつもの過程を含むものであり、その中に一つでも遅い過程があれば、そこが律速段階となるからである。このようなことが大きな研究課題になっている例として、近年、注目されている燃料電池を取り上げてみよう。

燃料電池にはいくつかの構造があるが、ここでは燃料電池自動車などに使用されている水素・酸素型の固体高分子型燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) について見てみよう。PEFC は図 3 に示すように、固体高分子でできた電解質膜、触媒として

非常に小さな白金粒子等を担持した担体 (炭素系材料が主流) からなる触媒層 (電極部に相当)、反応物である気体を触媒層に導く拡散層、反応物を供給する気体流路などで構成される。反応物として負極側には水素、正極側には空気 (酸素) を供給する。触媒上では式 (18) および式 (19) の反応がおこり、電子は導電性の担体を通して外部回路とやりとりされる。固体高分子電解質膜には、水素イオンのみが中を動くことのできるようなものが用いられている。全体として式 (20) に示す反応がおこっている。

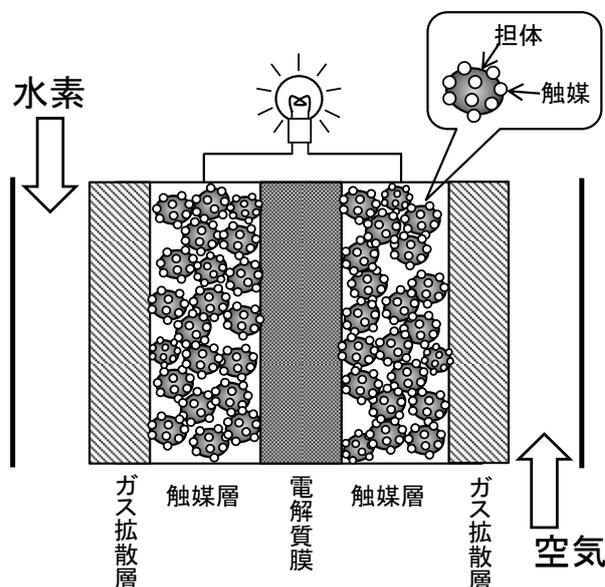
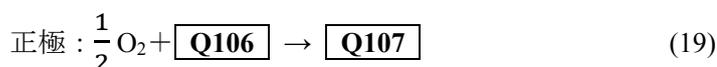


図 3 固体高分子型燃料電池の原理的な構造図



問ス $\boxed{\text{Q106}}$ および $\boxed{\text{Q107}}$ に当てはまるものを次の①～⑩から選びなさい。

- ① 2H^+ ② 2OH^- ③ H_2O ④ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ⑤ H_2 ⑥ O_2
 ⑦ $\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ⑧ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ⑨ $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ ⑩ $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

問七 担体上での白金触媒の役割として適当なものを次の①～⑤の中から選びなさい。 **Q108**

- ① 導電性の低い担体の電気伝導性を高める。
- ② 気体分子および電解質膜中のイオンとの電子の受け渡しを速やかに行わせる。
- ③ 気体分子の透過性を高め、反応物が速やかに電解質に供給されるようにする。
- ④ 担体同士の摩擦を軽減し、触媒層を柔らかくする。
- ⑤ 副生する窒素酸化物を分解する。

問ソ 電解質膜として、水素イオンのみが中を動くことのできるもの以外にどのような性質をもつ物質が使用できる可能性があるか。以下の a～e の記述のうち、可能性のあるものの組み合わせとして適当なものを①～⑩から選びなさい。 **Q109**

- a 陽イオンのみが中を動くことができる。
- b 陰イオンのみが中を動くことができる。
- c 酸素分子のみが中を動くことができる。
- d 水素分子のみが中を動くことができる。
- e 水分子のみが中を動くことができる。

- ① a, b ② a, c ③ a, d ④ a, e ⑤ b, c ⑥ b, d ⑦ b, e ⑧ c, d ⑨ c, e ⑩ a, b, e

一般に電池で十分な電流を流すためにはいくつも鍵になる部分があり、燃料電池に限らず多くの電池であらゆる要素について改良のための研究が続いている。

4

次の文章を読み、以下の問（問ア～ト）に答えなさい。ただし、同じ番号の箇所は同じ語句が入る。解答欄： **Q110**～**Q133**

医薬品を創り出す「創薬」の分野において、化学の果たす役割はきわめて大きい。

はじめに、構造中にベンゼン環をもつ医薬品について説明する。アスピリン（アセチルサリチル酸）は発熱時の解熱剤、頭痛や歯痛などの鎮痛薬として広く知られている医薬品である。古代ギリシアや中国ではヤナギの小枝を用いて歯痛を止めていたが、このヤナギの樹皮のエキスから1827年に a サリシンと名付けられた化合物が単離された。サリシンは加水分解されてサリチルアルコールとグルコースになる。サリチルアルコールを酸化して b サリチル酸が合成され、1870年代にはリウマチに対する鎮痛薬として使用され始めたが、重い胃腸障害の副作用が問題となった。当時の化学者の一人であるホフマン（F. Hoffmann）は、サリチル酸の強い酸性が胃を痛める原因ではないかと考え、ヒドロキシ基をアセチル化してアセチルサリチル酸を合成したところ、副作用のきわめて少ない鎮痛薬となった。これが、1899年に発売が開始されたアスピリンである。アスピリンは、当時から化学合成によって製造されている。 c フェノールに高温高压の条件の下で水酸化ナトリウムと **Q113** を反応させてオルト位にカルボキシ基を導入し、硫酸により中和することでサリチル酸が得られる。サリチル酸に無水酢酸を反応させてアセチル化すると、アセチルサリチル酸、すなわちアスピリンが得られる。炎症を抑える作用をもつ鎮痛薬として、アスピリンのほかにもイブプロフェンやインドメタシンが知られているが、それらの構造にもベンゼン環が含まれている（**図1**）。

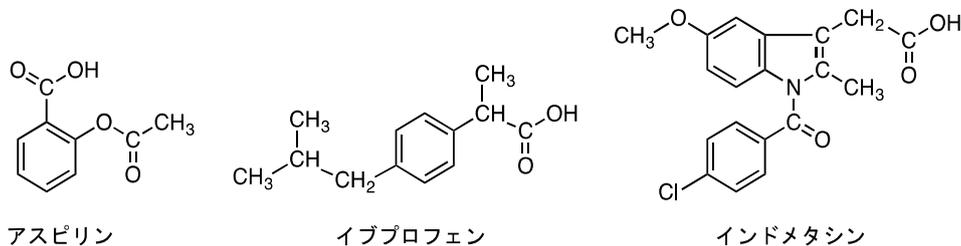
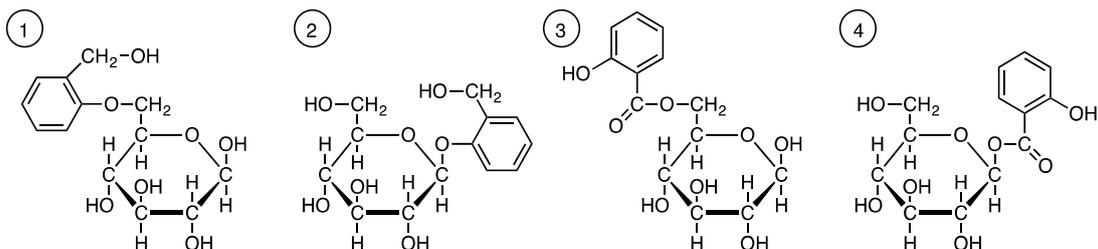
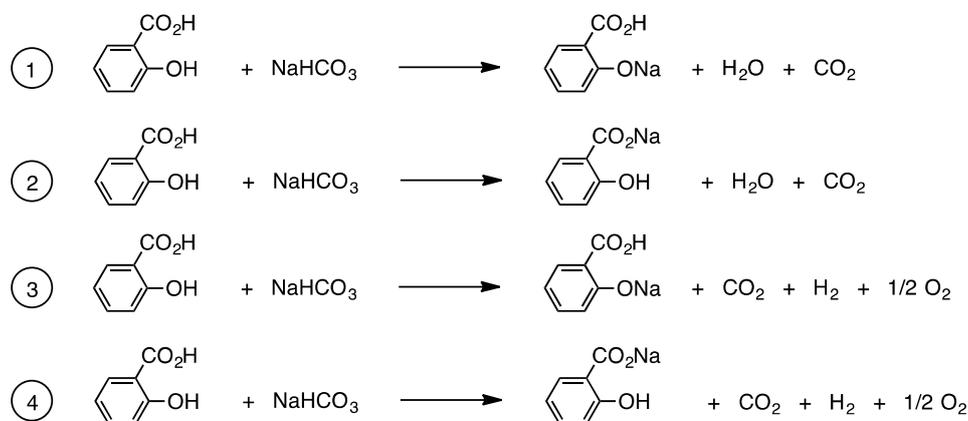


図1

問ア 下線部 a の「サリシン」をフェーリング液に加えて熱しても、酸化銅(I)の沈殿は生じない。サリシンの構造式を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q110**



問イ 下線部 b の「サリチル酸」と炭酸水素ナトリウムとの反応により生成する化合物も、抗炎症作用をもつことが知られている。この反応をあらわす最も適切な化学反応式を以下の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q111**



問ウ 下線部 c の「フェノール」は工業的にはクメン法で製造されている。クメンを合成するのに必要な原料とその反応の種類をあらわす最も適切な組み合わせを以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。 **Q112**

原料：a ベンゼン b プロパン c プロペン d アセトン

反応の種類：e 縮合反応 f 付加反応 g 脱水素反応

- ① a, b, e ② a, b, f ③ a, b, g ④ a, c, e
 ⑤ a, c, f ⑥ a, c, g ⑦ a, d, e ⑧ a, d, f ⑨ a, d, g

問エ **Q113** にあてはまる物質名を以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

- ① 酸素 ② 水素 ③ 一酸化炭素 ④ 二酸化炭素 ⑤ 酢酸
 ⑥ 無水酢酸 ⑦ エタノール ⑧ アセトアルデヒド

アセトアミノフェンは作用のおだやかな解熱鎮痛薬である。一般的には、アセトアミノフェンに **Q114** とエテンザミドを加えた「ACE 処方」と呼ばれる組み合わせで用いられる。**Q114** は鎮痛薬の鎮痛効果を助けるはたらきをする。アセトアミノフェンはフェノールから合成される。フェノールをニトロ化し、得られた d 4-ニトロフェノールを還元して 4-アミノフェノールに誘導し、e 無水酢酸でアセチル化すると、アセトアミノフェンが得られる。別の合成法として、f ベックマン (Beckmann) 転位反応を利用する工業的製造法も開発されている。

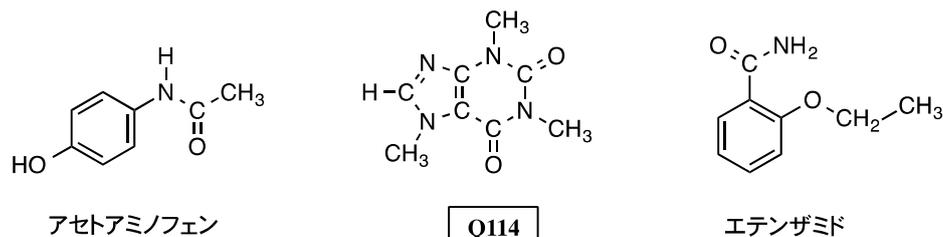


図 2

問オ **Q114** はコーヒー、緑茶、紅茶などに含まれるアルカロイドの一種である。**Q114** にあてはまる物質名を以下の①～⑨の中から一つ選びなさい。

- ① カテキン ② カテコール ③ カフェイン ④ カプサイシン ⑤ キチン
 ⑥ キトサン ⑦ グルコサミン ⑧ コラーゲン ⑨ コレステロール

問カ **Q114** は最近の研究によって、植物の中でキサントシンから生合成されていることが明らかになった。キサントシンは、アデニンやグアニンと同じプリン塩基であるキサンチン、そしてリボースから構成されているヌクレオシドである。キサントシンの構造式を以下の**図3**の①～④の中から一つ選びなさい。**Q115**

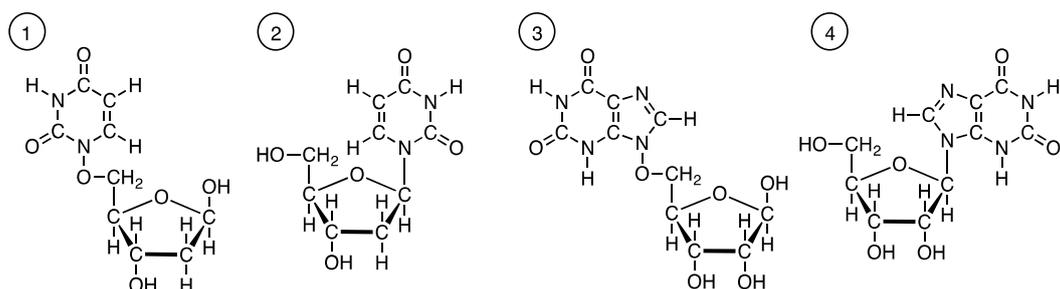


図3

問キ 下線部 d の反応を、ニッケルを触媒にして水素 H_2 を用いて行うとすると、1.0 モルの 4-ニトロフェノールに対して、何モルの H_2 が反応するか、以下の①～⑧の中から一つ選びなさい。

Q116

- ① 0.50 モル ② 1.0 モル ③ 1.5 モル ④ 2.0 モル
 ⑤ 2.5 モル ⑥ 3.0 モル ⑦ 3.5 モル ⑧ 4.0 モル

問ク 下線部 e の反応で、アセトアミノフェンとともに生じる副生成物を元素分析したところ、炭素 62 %、水素 5.7 %であった。また、さらし粉を加えても、呈色反応は起きなかった。この副生成物をあらわす最も適切な構造を以下の**図4**の①～④の中から一つ選びなさい。**Q117**

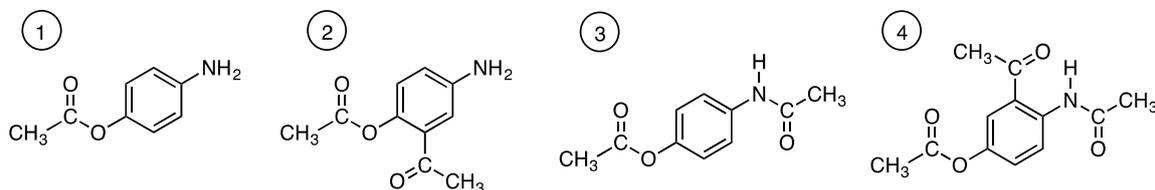


図4

問ケ 下線部 f の「ベックマン転位反応」は、ケトンのおキシムからアミドを得る反応で、反応式(a)のようにナイロン6の原料となるε-カプロラクタムの合成にも利用されている。どの化合物を出発物質として用いれば、ベックマン転位反応によってアセトアミノフェンが合成されるか、最も適切な構造を以下の**図5**の①～④の中から一つ選びなさい。**Q118**

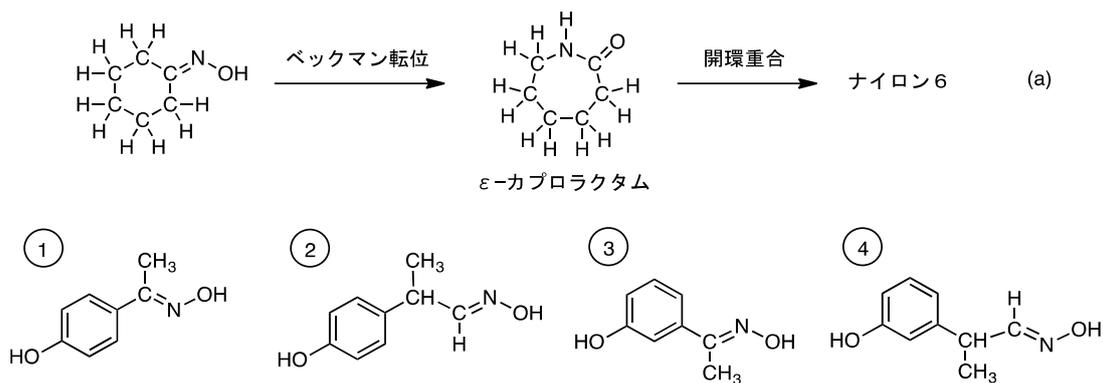


図 5

次に、創薬における化合物の合成戦略について考える。新薬候補化合物の設計・合成をする段階では、目的とする化合物を合成するための反応手順を逆に考えていくことによって出発物質や合成方法を決める逆合成解析が重要である。この逆合成解析を、(あ)官能基の変換・導入・除去、(い)炭素-炭素結合の生成という 2 つの視点から考えてみる。

(あ)官能基の変換・導入・除去

ニトロベンゼンを合成する場合、ベンゼンに硫酸と硝酸の混合物を作用させてニトロ化することによって合成できるが、アニリンを合成する場合、ベンゼンに直接にアミノ基を導入するのは難しいため、ベンゼンをニトロ化してから還元する複数段階により合成する。

また、一置換ベンゼンに第二の置換基を導入する場合、第一の置換基が電子供与基（電子を与える性質をもっている）の場合は一般的にオルト・パラ配向性、電子求引基（電子を引きつける性質をもっている）の場合はメタ配向性となる。そのため、例えば 2,4,6-トリニトロ安息香酸を合成する場合、安息香酸を直接ニトロ化するのではなく、トルエンをニトロ化してからメチル基を酸化することによって生成するといった手順が考えられる。

問コ 次の合成経路によって生成する主生成物 **A** として最も適切なものを以下の図 6 の①～④の中から一つ選びなさい。 Q119

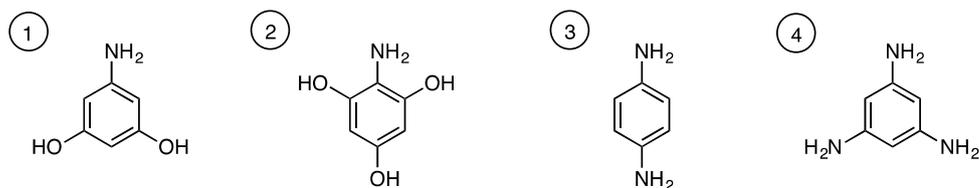
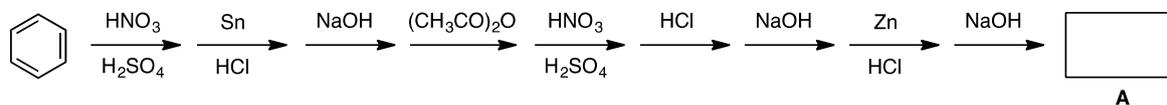


図 6

(イ)炭素-炭素結合の生成

創薬において目的とする化合物は、しばしばそれが大きな分子であることも多い。この場合、部品となる小さな分子同士を炭素-炭素結合形成反応によってつなげることで、より大きな分子を合成することができる。今回は、その中でカルボニル基に注目して二つの反応を紹介する。

一つ目は、カルボニル化合物とホスホニウムイリド（トリフェニルホスフィン $(C_6H_5)_3P$ とハロゲン化アルキルとの反応によって生成したホスホニウム塩を強塩基によって脱ハロゲン化水素したもので、リン原子が正に荷電し、これに直接結合した炭素原子が負に荷電している構造を考えることができる）とが反応し、 $C=O$ 結合が $C=C$ 結合に変換する Wittig 反応である。

Wittig 反応では、まずホスホニウムイリド（**図 7**の(a)）の負に荷電した炭素原子がカルボニル基の炭素に付加し、この付加により生じた負に荷電したカルボニル基の酸素原子が正に荷電したホスホニウムイリドのリン原子に付加することにより不安定な 4 員環中間体（**図 7**の(b)）が生成する。そしてこの中間体の分解によりアルケンが生じる。

この反応では、ホスホニウムイリドの負に荷電した炭素原子にカルボニル基のような電子求引基が結合している場合、炭素原子の負電荷がより安定化されるため安定イリドとよばれ、そうでないイリドは不安定イリドとよばれている。そして、安定イリドか不安定イリドかによって、生成するアルケンの主生成物がトランス型かシス型かに分かれる。

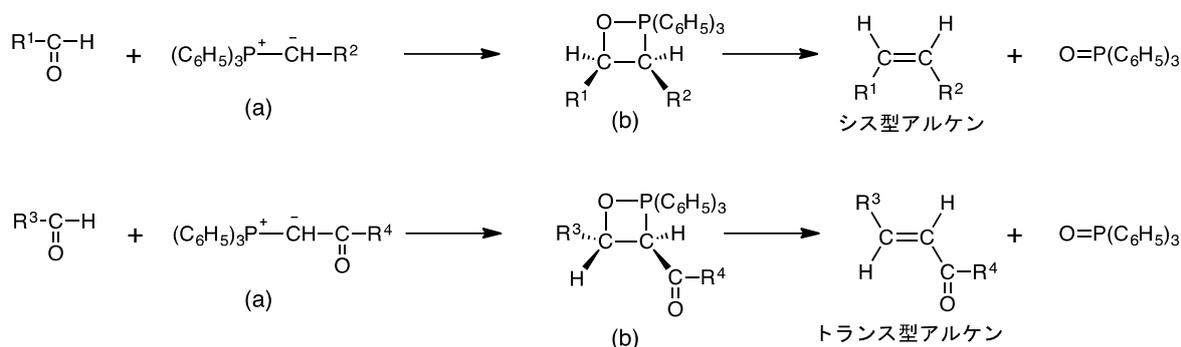


図 7

安定イリドによるトランス選択的 Wittig 反応は、その安定さゆえに反応性が低くなることが指摘されていた。そのため様々な研究者によって改良された結果、ホスホニウム塩のかわりにリン酸エステルを用いる Horner-Wadsworth-Emmons 反応が開発され、トランス型アルケンの合成に広く利用されている。この反応では、 α,β -不飽和エステル ($C=C$ 二重結合が $C=O$ 結合のすぐ隣にあるエステル化合物) が合成される (図 8)。

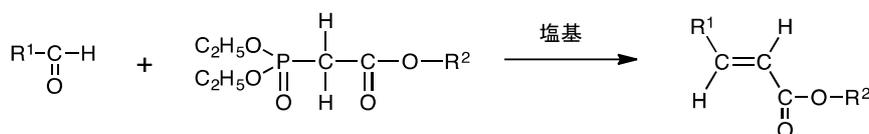


図 8

問サ β-カロテンを合成するために必要な化合物は、β-イオニリデンアセトアルデヒドともう一つはどのような化合物か。最も適当なものを以下の図12の①～④の中から一つ選びなさい。

Q120

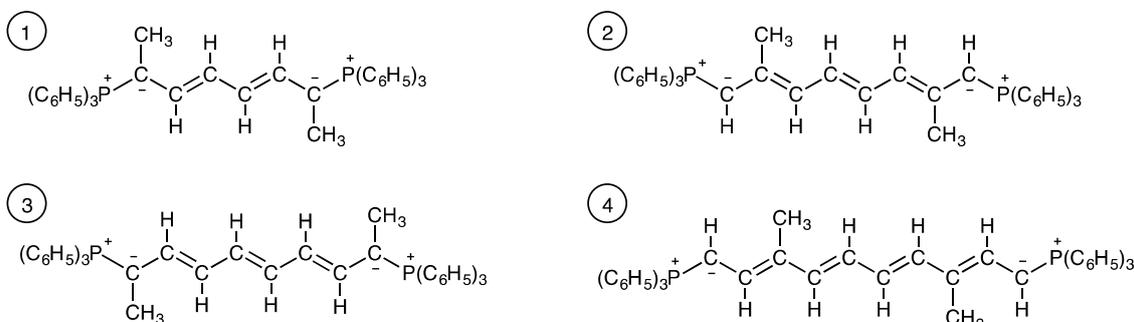
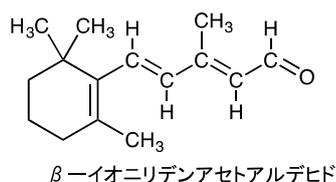
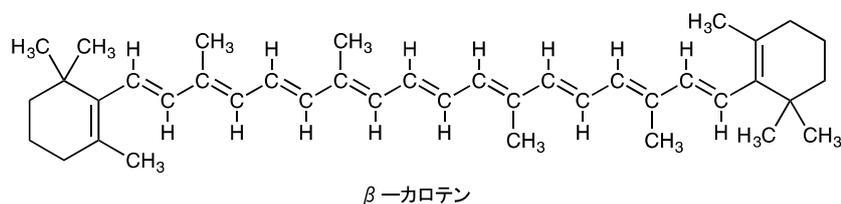


図12

問シ カイコガのフェロモンであるボンビコールは次のように Wittig 反応を2回行い、強力な還元剤でエステルを第一級アルコールへと還元することにより合成できる。ボンビコールの構造を以下の図13の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q121**

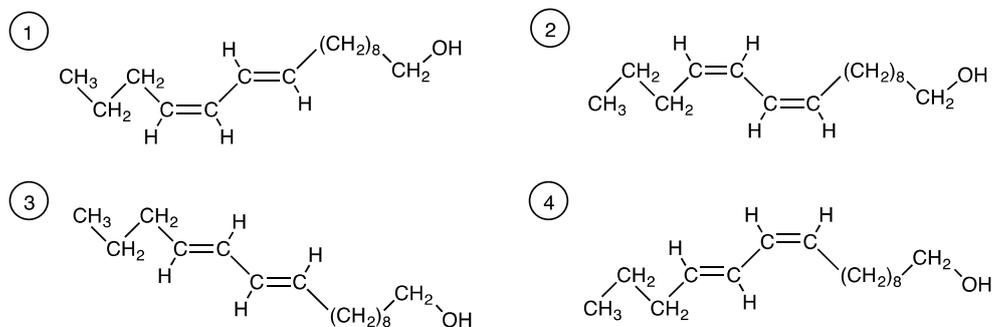
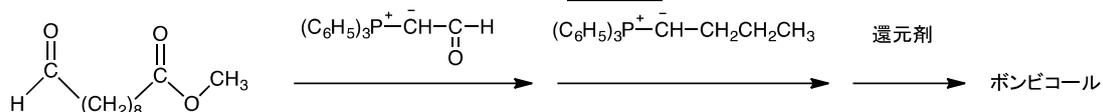


図13

問ス 次の反応の生成物として最も適当なものを以下の図 1 4 の①～④から一つ選びなさい。

Q122

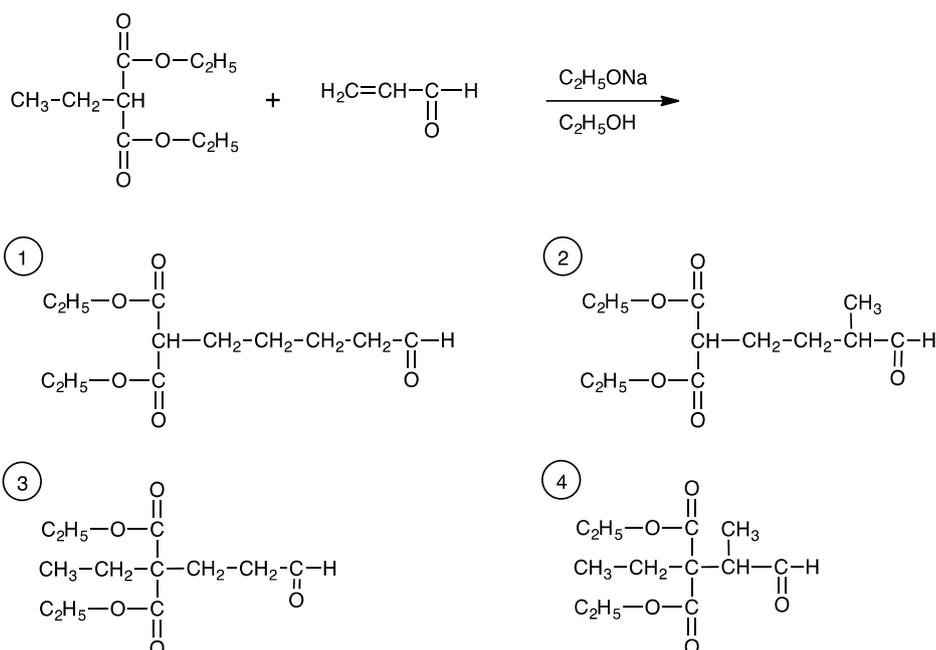


図 1 4

合成戦略の最後として、これまで説明してきた創薬における化合物の合成戦略がどう活用されているのかをインフルエンザ治療薬タミフルの合成をもとに考える。

タミフルは、2001年に発売された A 型または B 型インフルエンザウイルス感染者の治療に使われる、オセルタミビルリン酸塩を有効成分とした抗インフルエンザ薬である。当初は、合成反応の出発物質が天然物由来であるものしか知られておらず、安定供給という面から課題があった。そこで多くの研究者によって生物学的過程の助けによらず合成する全合成を目指して研究された結果、2006年以降多数の全合成の報告がなされたが、代表的なものの一つが 2009年に発表された林雄二郎らによる全合成である（図 1 5）。

この合成では、出発物質 B および C を Michael 付加反応させ、さらにそれを化合物 D と Michael 付加反応/Horner-Wadsworth-Emmons 反応の連続反応を起こし化合物 E を生成する。これに保護基の導入、官能基の変換、保護基の除去といった 7 段階の反応を経て、目的化合物であるオセルタミビルが合成される。

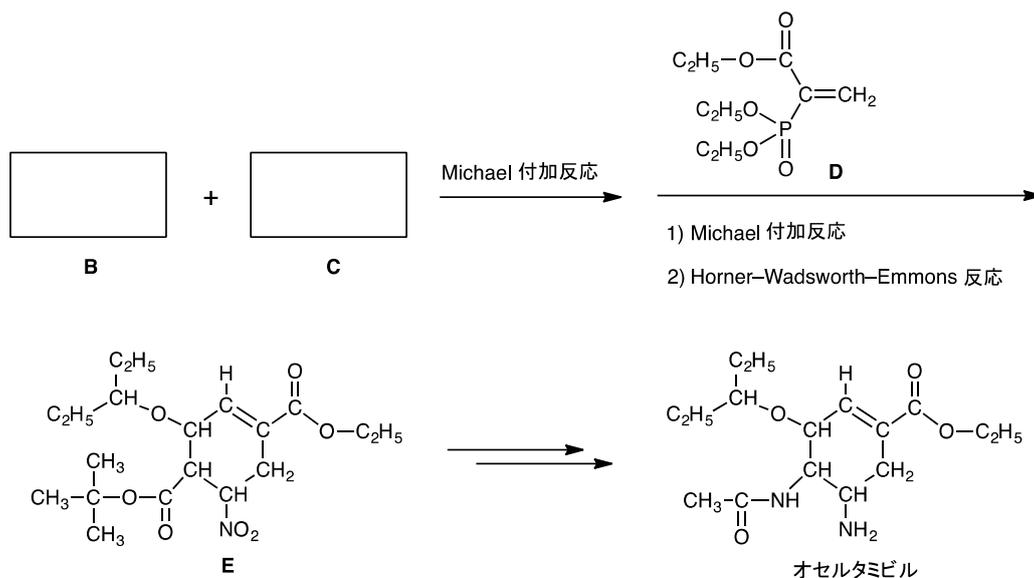


図 1 5

問七 出発物質 **B** および **C** として最も適当な化合物の組み合わせを以下の図 1 6 の①～④から一つ選びなさい。 Q123

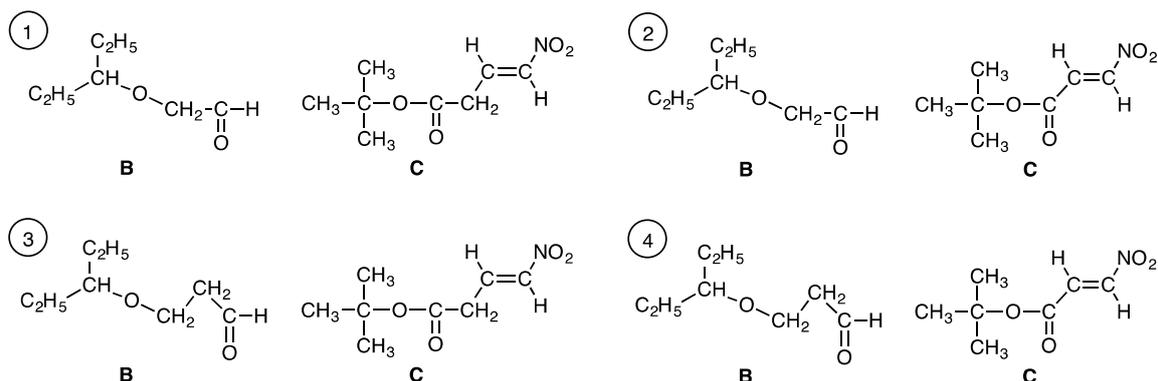


図 1 6

医薬品になり得る低分子量の化合物の水溶性は、薬としての効き目や安全性などに影響を及ぼす。その水溶性は化合物の溶媒である水への親和性だけでなく結晶の崩れやすさにも影響を受ける。そのことから、結晶の崩れやすさを変えて水溶性を上げようという研究もある。

結晶は、構成する分子が非平面化するか非対称化すると崩れやすくなることがある。例えば、図 1 7 で示す化合物 **F** では1つのベンゼン環にヒドロキシ基がついているが、そのヒドロキシ基の位置を変えた化合物 **G** では Q124 が起きるので結晶は崩れやすくなる。

また、化合物 **G** のフェニル基のオルト位に官能基を導入すると、導入した官能基との相互作用で2つのベンゼン環の位置関係において Q125 が起こるのでさらに結晶は崩れやすくなると考えられる。

結晶が崩れやすくなればなるほど溶媒に溶けやすくなる。この結

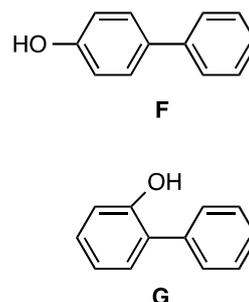


図 1 7 化合物FおよびGの構造

晶の崩れやすさは融点にも影響を与える。例えば、**図 17**の化合物 **F** と化合物 **G** のそれぞれの融点では **Q126**。

問ソ **Q124**、**Q125** に最も適した語句を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 非局在化 ② 非平面化 ③ 非対称化 ④ 非共有化 ⑤ 非分子化

問タ **Q126** に最も適した文を以下の①～④の中から選べ。

- ① **F**の方が融点は高いと考えられる。
② **G**の方が融点は高いと考えられる。
③ **F**と**G**の融点は等しいと考えられる。
④ どちらの融点が高いかは判断できない。

次にメタン、エチレン、アセチレンの炭素原子について考えてみる。これらの構造をみるとエチレンとアセチレンの分子中の炭素原子から出る価標はすべて同一平面に存在している。しかし、メタンの炭素原子では価標は **Q127** している。つまり、このメタンの炭素原子のような sp^3 混成軌道の炭素原子の存在が分子の平面性を考えるときの指標となることがわかる。分子中の全炭素原子に対する sp^3 の炭素原子の割合を F_{sp^3} とすると、**図 18** のジメチルピペリジンの F_{sp^3} は 1.0 であるのに対して、ジメチルピリジンの F_{sp^3} は **Q128** なのでジメチルピリジンの方が平面性の高いことがわかる。



図 18

問チ **Q127** に最も適した語句を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 非局在化 ② 非平面化 ③ 非対称化 ④ 非共有化 ⑤ 非分子化

問ツ **Q128** に適した数値を以下の①～⑤の中から一つ選びなさい。

- ① 1.0 ② 0.34 ③ 0.29 ④ 0.18 ⑤ 0.060

最後に、溶解性を考慮して薬の分子を設計することで、副作用が改善された例を紹介する。

アレルギーによる鼻炎や痒みは、体内に進入したアレルギー物質の刺激によってヒスタミンが血中に過剰に放出され、これがヒスタミン H_1 受容体というタンパク質に結合して活性化することが原因である。ヒスタミン H_1 受容体は人体に広く分布しており、脳内では覚醒や記憶の増強に関与するなど、様々な生理現象の引き金になっている。



図 19

図 19 の物質は、第一世代抗ヒスタミン薬と呼ばれ、ヒスタミンと同様に、いずれも **Q129** を持つ。これらはヒスタミンの代わりにヒスタミン H₁ 受容体と結合して不活性化し、アレルギー疾患を緩和する。一方で、副作用として強い眠気を引き起こす。これは、この化合物がベンゼン環や炭化水素鎖を持つ **Q130** の物質であるため、血液脳関門を通過し、脳内のヒスタミン H₁ 受容体にも作用することが原因である。血液脳関門は、脳内に入る物質を選別するフィルターとして働き、エタノール、カフェインのような分子量の小さい、または **Q130** の物質をよく通す傾向がある。そこで、第二世代抗ヒスタミン薬(図 20)が開発された。これらは、第一世代と似た構造に、**Q131** のような **Q132** の官能基が導入されており、期待通り脳への移行性が低く、副作用の軽減が認められた。

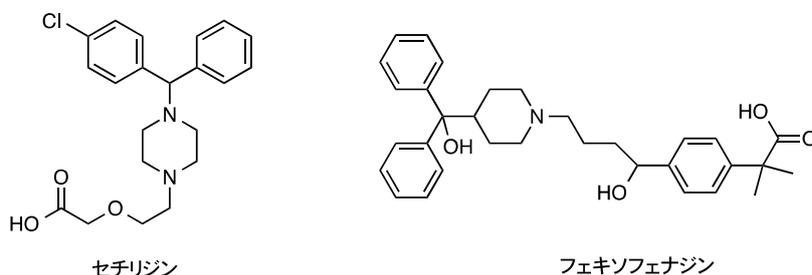


図20 第二世代抗ヒスタミン薬

問テ 空欄 **Q129** ~ **Q132** に当てはまる語句を以下の①~⑨の中から一つ選びなさい。

- ① アミノ基 ② カルボキシ基 ③ ヒドロキシ基 ④ エーテル結合 ⑤ フェニル基
 ⑥ 親水性 ⑦ 疎水性 ⑧ 界面活性 ⑨ 潮解性

問ト ヒスタミンは食物からの摂取だけでなく、体内でヒスチジンというアミノ酸が脱炭酸酵素による代謝を受けて作られる。ヒスチジンの構造を以下の図 2 1 の①～④の中から一つ選びなさい。 **Q133**

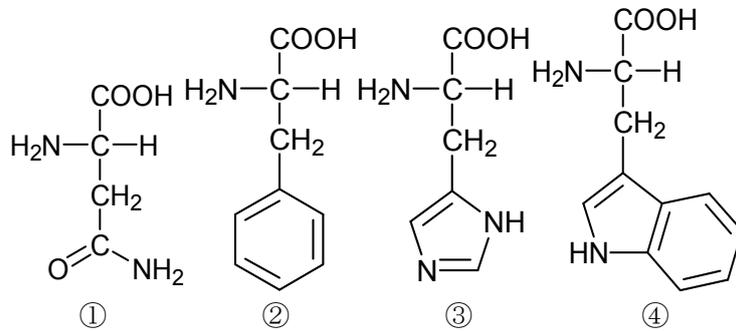


図 2 1

MEMO

MEMO

