

化学グランプリ 2013

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



1

<<解答例>>

問ア Q1 ④

問イ Q2 ②

問ウ Q3 ①

問エ Q4 ③

問オ Q5 ⑦、Q6 ⑦

問カ Q7 ⑥

問キ Q8 ②、Q9 ③

問ク Q10 ④

問ケ Q11 ②、Q12 ③、Q13 ⑨、Q14 ②、Q15 ③

問コ Q16 ①、Q17 ④、Q18 ⑧または⑨、Q19 ②、Q20 ②

問サ Q21 ⑥、Q22 ②、Q23 ① (順に ⑥①⑨、⑥②①、⑥②②、⑥②③ も正解とする)

問シ Q24 ⑦、Q25 ②

問ス Q26 ⑤

問セ Q27 ⑥

問ソ Q28 ④

<<解説>>

化学とは、物質を作り出し、またその物質の性質を調べる学問といえるだろう。そのためには物質の量を知ることは重要な手段である。量について調べることからその物質の性質についての知見が得られ、また物質の性質を利用することで量を知ることができる。化学者たちはそれらを巧妙に組み合わせつつ、知見を積み重ねてきた。

量を正確に知るための実験を定量分析と呼ぶ。定量分析によって得られる情報に基づいて、様々な考察を行うことは化学の研究のもっとも基本的な手段と言える。実験は、その原理、操作、使用器具等に対する正しい理解が必要である。一見、単純に見えるガラス器具ひとつとっても、長い歴史の中で改良が積み重ねられ、高い精度の実験を支えてきた。先端的な機器であろうと古典的なガラス器具であろうと、その性能を活かすも殺すも、実際にそれを使う人の理解次第である。適切な道具を適切に使うことで得られた定量的なデータに基づいて考察することは、物質についてのさまざまな性質や法則を知るための大前提である。この問題では、比較的簡単な分析法と捉えられている中和滴定による分析結果を用いて、物質の溶解状態について考える。

溶解は身近な現象であるが、溶質と溶媒の性質が反映されており、分子・イオンの構造や性質との兼ね合いから考えることの意味は大きい。例に挙げた固体の溶解についてももう少し補足しておこう。分子あるいはイオンが集まって固体を形成している場合、その構成要素の間には何らかの引力が働いている（たとえばイオン間の静電引力など）。溶解後には溶質は溶媒分子に取り囲まれるため、今度は溶媒分子との間に働く引力が問題になる。溶媒と溶質が「似ている」場合、溶解の前後で溶質の置かれている環境があまり変わらず、溶媒-溶質間の引力と溶質同士の引力に大きな違いがないと考えられる。一方で、溶解しない場合は、溶媒-溶質間の引力が小さいということになる。引力に大差がないなら溶けないということもあってよさそうであるが、ここには「乱雑さが増す方向に変化はおこる」というもう一つの原理（熱力学におけるエントロピー増大則）の効果が重要である。つまり、周囲とのなじみやすさが同程度であれば、固まっているよりはより乱雑な、ばらばらになった状態になろうという傾向がある。溶媒分子がない場合は、溶質同士の間に働く力で固体になってしまうが、なじみのよい溶媒中では溶媒分子と引き合い、また溶解することによるエントロピー増加によって、溶解がおこるのである。逆に、溶けない場合というのは、エントロピー増加以上に、溶質分子同士が強く結びつく場合であり、これは溶媒に取り囲まれても、溶質分子同士で集まっているような安定化につながらず、エントロピーの影響だけでは溶解できないと考えることができる。エントロピーという点だけから見れば、固体でいるより液体や気体でいる方がよいはずだが、実際に固体が存在するのも同様の理由からである。

問ア 分子の極性を問う問題である。電気陰性度の大きく異なる窒素と水素が結合したアンモニアが正解である。鉄は電氣的偏り以前に分子ではない。

問イ 酸素と水素は電気陰性度差が大きく、そのために水分子内での電氣的な偏りが大きく、同じ様な傾向をもつ分子となじみやすい。一方、炭素と水素は電気陰性度の差が小さく、電氣的な偏りがほとんどない。したがって、炭素と水素のみから構成される官能基は水にはなじみにくい傾向がある（疎水性という）。一方、酸素と水素（あるいは炭素）の結合では電子の偏りが大きく、この性質が似ている水となじみやすい（親水性という）。そのため水酸基は親水的であり、またカ

ルボキシ基も電氣的偏りの大きな構造であるため親水的と考えられる。ヘキサンは親水的な部分を持たない。残りの分子のうち、酢酸が疎水的な部分がとくに小さく、水溶性が高いと考えられる。

問ウ 平衡とは、時間的变化のなくなった状態であるから、MH がトルエン中から水中へ溶け出す速度と、水中からトルエン中に溶け出す速度が一致した状態である。したがって、 $v_t = v_w$ が正解。また、この関係に式(1)、(2)を代入することで、式(3)が得られる。

v_t は MH がトルエンから水に溶け出す速度を意味しているが、これは単位時間に溶け出す物質で定義される。この現象は、その界面を通してしかおこらない。したがって、時間当たりの溶出量は界面の面積 A に比例する。また、溶け出す側（供給側）の濃度（この場合は $[MH]_t$ ）にも比例する。そのときの比例定数が k_t であり、式(1) $v_t = k_t A [MH]_t$ となる。それぞれの単位をすべて SI の基本単位で考えると、 v_t は mol s^{-1} 、 A は m^2 、 $[MH]_t$ は mol m^{-3} であるから、 k_t は m s^{-1} という単位を持つことになる。慣用的な単位として、面積に cm^2 、濃度に mol L^{-1} を使えば、 k_t の単位は $\text{L cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ となり、溶液中の反応速度を表す速度定数（たとえば一次反応速度定数なら s^{-1} ）とは様子が異なる。

通常、溶液中での反応速度は単位時間内での濃度変化で表される。時間当たりの物質量の増減を見てもよいのだが、どこでも同じように反応がおこる溶液内（均一系と呼ぶ）では、単位体積当たりの反応物質量は溶液内のどの場所でも同じである。したがって、濃度を基準とすることで反応溶液の量には関係しない量として反応速度を定義でき、一般性が高いためである。

一方、本問のような場合、溶出は界面でしかおこらない（不均一系と呼ぶ）ため、界面の面積当たりで考えるべきである。ただし、本問ではこの面積は攪拌や振とうによって、実験中一定の値を保つとはいえない。そのため、ここでは面積当たりの移動量ではなく、 A を含んだ絶対的な移動量で、溶け出しの速度を記述している。一方、速度定数 k_t は面積当たりの概念を含んでいるので、この値は A の大きさや振とう条件によらずに一定の値と考えてよい。

問エ 一般に平衡状態とは、正反応と逆反応の速度が一致している状態であり、平衡定数はそれぞれの速度定数の比になる。

問オ $\text{pH} = 5$ なので $[\text{H}^+]_w = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ であり、これとその他与えられた数値を、電離平衡を表す式(5)に代入する。すると $K_a = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ より $10^{-5} = 10^{-5} \cdot [\text{M}^-]_w / [\text{MH}]_w$ より、 $[\text{M}^-]_w = [\text{MH}]_w$ である。また分配平衡を表す式(6)と分配定数 $K_p = 10$ から、 $10 = [\text{MH}]_t / [\text{MH}]_w$ 。以上より、 $[\text{M}^-]_w : [\text{MH}]_w : [\text{MH}]_t = 1 : 1 : 10$

問カ 前問より $C_t = [\text{MH}]_t = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 。水相中には MH と M^- が存在するので、 $C_w = [\text{MH}]_w + [\text{M}^-]_w = 2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 。したがって、 $D = C_t / C_w = 5$ 。

問キ 安全・確実に実験を行うためにも、器具の形状、名称、そしてそれらの適切な使い方は覚えておく必要がある。

問ク 滴定の本質は濃度ではない。滴定の終点は、ビーカーに取った物質とビュレットから入れた物質が反応式の係数比になったところであり、これを鋭敏に検出できる方法があるときに滴定という分析方法が有効になる。ビーカーを共洗いすれば、その溶液が必ずビーカーに残るが、その量を厳密に知ることはできない。そのため、共洗いしたビーカーを用いると、ホールピペットでいくら正確に量り取ろうとも、実際に滴定される物質は共洗いからの残留量で変化してしまい、分析にならない。一方、純水は反応に直接関係ないので、この場合はいくら残っていても（原理的には）分析に影響を与えない。トルエンも反応に関係ないのでかまわないように思えるが、この実験の場合は水相から MH がトルエンに溶け込むことが考えられるため、それが誤差になる可能性がある。

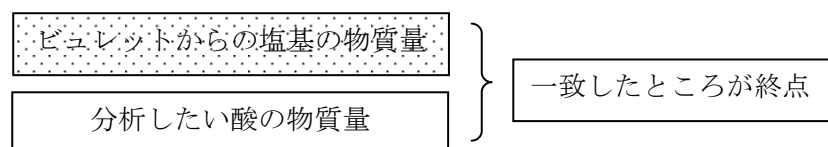
問ケ ビーカー中の MH の物質質量 $[\text{mol}] = C_w [\text{mol L}^{-1}] \times 10.0 [\text{mL}] \div 1000$

ビュレットから入れた NaOH の物質質量 $[\text{mol}] = 0.0103 [\text{mol L}^{-1}] \times 2.32 [\text{mL}] \div 1000$

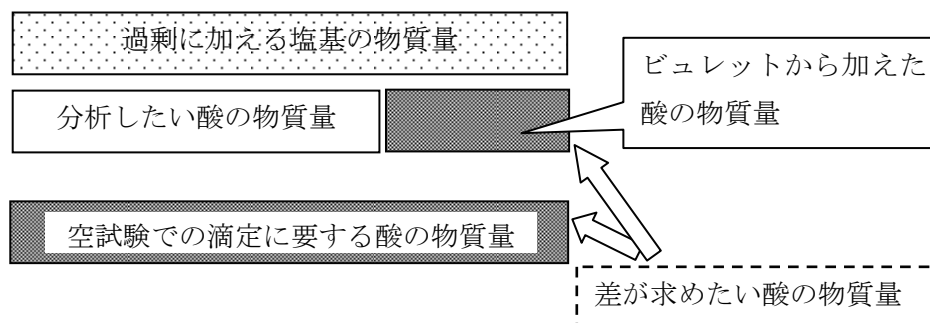
この両者が等しいので、 $C_w = 0.0103 \times 2.32 \div 10.0 = 0.0023896 = 2.39 \times 10^{-3} [\text{mol L}^{-1}]$

問コ 通常、酸の濃度を知りたい場合、塩基で滴定を行う。それに対して、一度、酸に対して過剰な量の塩基を加え（ただし、加えた量はわかっている）、その溶液を酸で滴定して過剰分を求めることで、最初の酸濃度を決定するようなやり方を逆滴定という。すべて 1 価の酸塩基の場合、「最初にとった酸の物質質量 + 滴定で加えた酸の物質質量 = 加えた塩基の物質質量」という関係が成立する。

通常の中和滴定



逆滴定



この問題の場合は、水酸化ナトリウム水溶液で抽出しているが、この操作が酸に過剰の塩基を加える部分と同じ意味になる。ただし、水酸化ナトリウム水溶液を 20.0 mL 加えたのち、半分の 10.0 mL を取り出して酸で滴定していることに注意する必要がある。これは水酸化ナトリウム水溶液をトルエンから全て完全に分離して取り出すことが実験作業として困難だからである。

水酸化ナトリウム水溶液の濃度を C_{NaOH} とすると、加えられた水酸化ナトリウムの物質量 [mol] は $C_{\text{NaOH}} \times 20.0 \text{ [mL]} \div 1000$ で与えられる。

一方、トルエン層 10.0 mL に含まれていた MH の物質量 [mol] は $C_t [\text{mol L}^{-1}] \times 10.0 \text{ [mL]} \div 1000$ であり、水酸化ナトリウムはこの分だけは抽出操作で中和されているとみなせる。したがって、抽出平衡に達した後、水相中に残っている有効な水酸化ナトリウムの物質量 [mol] は $C_{\text{NaOH}} \times 20.0 \text{ [mL]} \div 1000 - C_t [\text{mol L}^{-1}] \times 10.0 \text{ [mL]} \div 1000$ で与えられる。水相の体積は 20.0 mL のままと考えてよい。滴定にはこのうちの 10.0 mL を取り出して使うので、滴定時に酸で中和されるべき水酸化ナトリウムの物質量は $(C_{\text{NaOH}} \times 20.0 \text{ [mL]} \div 1000 - C_t [\text{mol L}^{-1}] \times 10.0 \text{ [mL]} \div 1000) \times (10.0 \text{ [mL]} / 20.0 \text{ [mL]})$ となる。

一方、滴定に要した塩酸の物質量 [mol] は $0.0522 [\text{mol L}^{-1}] \times 7.83 \text{ [mL]} \div 1000$ だから、次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} & (C_{\text{NaOH}} \times 20.0 \text{ [mL]} - C_t [\text{mol L}^{-1}] \times 10.0 \text{ [mL]}) \times (10.0 \text{ [mL]} / 20.0 \text{ [mL]}) \\ & = 0.0522 [\text{mol L}^{-1}] \times 7.83 \text{ [mL]} \end{aligned}$$

すなわち、

$$\begin{aligned} & C_{\text{NaOH}} \times 20.0 \text{ [mL]} - C_t [\text{mol L}^{-1}] \times 10.0 \text{ [mL]} \\ & = 0.0522 [\text{mol L}^{-1}] \times 7.83 \text{ [mL]} \div (10.0 \text{ [mL]} / 20.0 \text{ [mL]}) \end{aligned} \quad (\text{a})$$

C_{NaOH} は正確な値が与えられていないが、これは MH を含まないトルエンに対して [操作 5]、[操作 6]を行った実験の結果から求めることができる。このような操作を「空試験」(ブランクテスト)と呼ぶ。空試験においても、20.0 mL 中の 10.0 mL を滴定に使っていることに注意して、

$$\begin{aligned} & (C_{\text{NaOH}} [\text{mol L}^{-1}] \times 20.0 \text{ [mL]} \div 1000) \times (10.0 \text{ [mL]} / 20.0 \text{ [mL]}) \\ & = 0.0522 [\text{mol L}^{-1}] \times 9.25 \text{ [mL]} \div 1000 \end{aligned}$$

すなわち、

$$\begin{aligned} & C_{\text{NaOH}} [\text{mol L}^{-1}] \times 20.0 \text{ [mL]} \\ & = 0.0522 [\text{mol L}^{-1}] \times 9.25 \text{ [mL]} \div (10.0 \text{ [mL]} / 20.0 \text{ [mL]}) \end{aligned} \quad (\text{b})$$

式(b)から、 C_{NaOH} を求めることができるが、実際にはその計算は必要ない。

抽出のときの式(a)と空試験のときの式(b)の差を取ると

$$\begin{aligned} & C_t [\text{mol L}^{-1}] \times 10.0 \text{ [mL]} \\ & = 0.0522 [\text{mol L}^{-1}] \times (9.25 \text{ [mL]} - 7.83 \text{ [mL]}) \div (10.0 \text{ [mL]} / 20.0 \text{ [mL]}) \end{aligned} \quad (\text{c})$$

$$C_t [\text{mol L}^{-1}] = 0.0148248 = \underline{1.48 \times 10^{-2}} [\text{mol L}^{-1}]$$

以上の計算からわかるように、 C_{NaOH} の正確な値を求める必要はない。水酸化ナトリウム水溶液の量も、正確に同じ量を量り取れるのであれば、20.0 mL でなくてもかまわない(過剰量であることは必要)。

ちなみに、 C_{NaOH} を具体的に計算すると、 $0.0483 \text{ mol L}^{-1}$ となる。この数値を式(a) に代入しても、もちろん同じ C_t の値が得られる。なお、計算の経路と有効桁数の処理の方法によっては $1.49 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ となることがあり、これも正解とする。

最後の式(c)を見ると、MH の抽出を行ったときの滴定量と空試験の滴定量の差を取っている。この差がまさに、トルエン相から抽出されてきた MH があることによって使わずに済んだ塩酸の体積に相当する。したがって、これに塩酸濃度をかければ、MH の物質量になる。この物質量を、

抽出に使った水溶液と分析に使った水溶液の体積の割合で補正したものが、式(c) の右辺とみることが出来る。

なお、この実験の場合は単純に水酸化ナトリウム水溶液を滴定して濃度を決めてもよいのだが、空試験を行うことで、さまざまな操作の影響（たとえばトルエン中の不純物による滴定への影響や、終点判定に伴う系統誤差等）を打ち消すことができる。

問サ 問ケ、コの結果より、 $(1.482 \times 10^{-2} [\text{mol L}^{-1}]) \div (2.390 \times 10^{-3} [\text{mol L}^{-1}]) = 6.200 \cdots = \underline{6.20}$

なお、解答としては有効数字 3 桁までで答えるが、丸め操作の蓄積による誤差の拡大を防ぐため、この計算で用いる**問ケ、コ**の結果は 4 桁めまで残した数値を使う方がより適当である。しかし、計算途中の丸めの手順を考慮し、6.19～6.23 までを正解とする。

問シ 式(9)、(10)に対して**問ウ**と同じことを考えればよい。すなわち、

$$k_1 A [\text{MH}]_1^n = k_2 A [(\text{MH})_n]_2 \quad \text{より、} k_1/k_2 = [(\text{MH})_n]_2 / [\text{MH}]_1^n$$

問ス n 分子会合体が 1 個あれば、それは n 個の分子として分析されるということである。したがって、 $C_2 = n[(\text{MH})_n]_2$

問セ n を仮定してデータを解析する。下の表は、 $n = 2, 3, 4$ を仮定して、 C_t^n 、 C_w^n を計算し、さらに C_w/C_t^n と C_t/C_w^n もそれぞれ計算した数値をまとめたものである。いずれも有効数字 3 桁で丸めた。また、この表では問題の表 1 のデータに加えて、**問ケ、コ**で求めたデータも加えてある（表 1 のデータだけでも正解は得られる）。

$C_t / \text{mol L}^{-1}$	4.21×10^{-2}	1.48×10^{-2}	6.03×10^{-3}	1.34×10^{-3}
C_t^2	1.77×10^{-3}	2.19×10^{-4}	3.64×10^{-5}	1.80×10^{-6}
C_t^3	7.46×10^{-5}	3.24×10^{-6}	2.19×10^{-7}	2.41×10^{-9}
C_t^4	3.14×10^{-6}	4.80×10^{-8}	1.32×10^{-9}	3.22×10^{-12}
$C_w / \text{mol L}^{-1}$	4.01×10^{-3}	2.39×10^{-3}	1.49×10^{-3}	7.18×10^{-4}
C_w^2	1.61×10^{-5}	5.71×10^{-6}	2.22×10^{-6}	5.16×10^{-7}
C_w^3	6.45×10^{-8}	1.37×10^{-8}	3.31×10^{-9}	3.70×10^{-10}
C_w^4	2.59×10^{-10}	3.26×10^{-11}	4.93×10^{-12}	2.66×10^{-13}
C_w / C_t^2	2.26×10^0	1.09×10^1	4.09×10^1	3.99×10^2
C_t / C_w^2	2.62×10^3	2.59×10^3	2.72×10^3	2.60×10^3
C_w / C_t^3	5.37×10^1	7.37×10^2	6.80×10^3	2.98×10^5
C_t / C_w^3	6.53×10^5	1.08×10^6	1.82×10^6	3.62×10^6
C_w / C_t^4	1.28×10^3	4.98×10^4	1.13×10^6	2.23×10^8
C_t / C_w^4	1.63×10^8	4.54×10^8	1.22×10^9	5.04×10^9

実験的な測定値にはさまざまな原因による誤差が入るため、完全に一致はしていないが、 C_t/C_w^2 がかなりよい一致を見せている。したがってトルエン中で 2 量体を形成していると考えるのが妥当である。

問ソ 安息香酸の分子構造を見ると、疎水的でトルエンと類似の構造をしたベンゼン環と、親水的なカルボキシ基があることがわかる。ベンゼン環部分はトルエンとなじみやすいと考えられるが、カルボキシ基はそのままではトルエンに対してなじみにくい。一方、カルボキシ基同士は親和性が高いと考えられる。したがって、カルボキシ基同士が集まり、トルエンとの接触を減らした状態が安定と考えられる。さらに、前問で会合数が 2 であるとわかっているので、④の状態で溶解していると考えるのが妥当である。実際には、カルボン酸部分は水素原子と電気陰性度の大きい酸素原子の間の水素結合によって④のような構造を取っている。

2

<<解答例>>

問ア Q29 ③、Q30 ⑥

問イ Q31 ⑩、Q32 ⑥、Q33 ①、Q34 ⑩

問ウ Q35 ③

問エ Q36 ①

問オ Q37 ④

問カ Q38 ⑥

問キ Q39 ②、Q40 ④

問ク Q41 ④、Q42 ⑨

問ケ Q43 ⑥、Q44 ⑩、Q45 ⑤、Q46 ⑧

問コ Q47 ④、Q48 ①

問サ Q49 ①、Q50 ④、Q51 ③

問シ Q52 ①、Q53 ④

問ス Q54 ②

問セ Q55 ③、Q56 ②

<<解説>>

[A]

化学グランプリの「無機化学」分野は、機能を有した素材の合成と活用、もしくは、ある元素に着目して、その化合物の性質を幅広く注目する問題など、出題形式は多岐にわたる。今年度は、リンをテーマに、[A]では単体の工業的合成、酸化物とリン酸、[B]ではあまり高校で見かけることのないリン酸の縮合、[C]では生命とリン酸と、ストーリー性を持った出題を心がけた。

問題の解説に入る前に、高校の教科書や授業で必ずしも扱う時間が多いとは言えない「リン」の単離についての歴史を素描しておくことにしよう。化学史において、物質の「発見者」とその年を確定することは至難の業だと言われるが、リンの発見については、ハンブルクの錬金術師かつ医師の H.ブランド (H. Brand) が 1669 年に発見したとするのが、おおよそ識者の一致するところである。ブランドの製法の詳細は、多くが秘密にされていたので明らかではないが、知られている限りでは、以下のようなものだという。

すなわち、尿をしばらく置いて発酵させ、次にそれを沸騰させ、ワックス状になるまで濃縮する。それを再度、高温で熱し、さらに濃縮していくと得られる、というものである。ちなみに尿を使用したのは、生物から作られ、金の色との類似性から特殊な効能があると考えられていたからである。1000 L の尿から、60 g のリンしか得られなかったが、そのためには悪臭の中、直火で尿を沸騰させるといった危険を冒さなければならない。そのような危険を冒してまでブランドが得ようとしていたのは、錬金術師達の夢とも言える「賢者の石」であった。もちろん結果的には金が得られる訳でもなく、失望以外の何物でもなかった。しかし、このワックス状の物質は、暗所に置いたところ輝きを放ったため、ギリシャ語で「光」を意味する「リン」と命名された。2012 年に日本でも放送された英国の BBC の「科学は歴史をどう変えてきたか (History of Science) 物質」という番組における、ロンドン大学のアンドレア・セラ博士による再現実験は圧巻である。尿から白リンを合成し、丸底フラスコで燃焼する様子は、さながらジョセフ・ライト・オブ・ダービーの著名な「賢者の石を求めてリンを発見した錬金術師」という絵画と重なり合いながら、我々に先人達の物質誕生の営みの過程を通して、その困難さや背景を教えてくれる。紙幅の関係から、以上のような短い説明しかできないが、化学グランプリ受験者には、化学の単なる現代的な理解だけでなく、教養ある化学者になってほしいため、以降は以下に示す文献を導きの糸として、教養の海に泳いで行ってほしい。

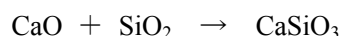
リンの歴史についての参考文献として、マイケル・モーズリー、ジョン・リンチ著、久芳清彦訳『科学は歴史をどう変えてきたか』（東京書籍、2011 年）、ウィークス/レスター著、大沼正則監訳『元素発見の歴史 1』（朝倉書店、1988 年）を紹介する。図書館などで読んでみてほしい。

問ア 原子番号 36 番までの周期表配列は把握しておきたい。

問イ リンが生成する反応は以下のとおりである。



CaO は SiO_2 と反応させ、スラグとして除かれる。



スラグのなかでも、製鉄によって発生するスラグの量は膨大である。日本国内だけでも、4000

万トン／年もの製鉄スラグが発生している。スラグは産業廃棄物として扱われており、処理費用がかさむ。そのため、セメントや、道路の舗装材などに活用される。

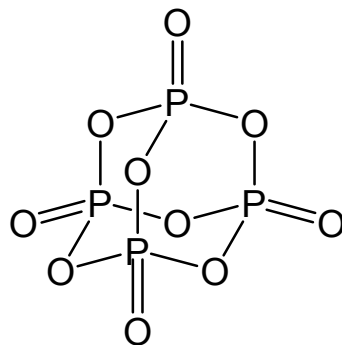
問ウ 黄リンは正四面体型の分子である。これは分子にひずみがかかった不安定な状態であるため、反応性に富む。たとえば空気にふれるとただちに酸化され、自然発火する。

問エ ホスフィン、リンと同族の窒素の水素化物であるアンモニアと類似した分子構造を有するが、アンモニアの方がホスフィンより極性が大きい。そのため、アンモニア分子の間には水素結合とよばれる強い分子間引力が働き、分子量に比べて沸点が極めて高くなる。

- ① 正 ともに三角すい型の分子である。
- ② 誤 アンモニアのほうがホスフィンより沸点が高い。
- ③ 誤 水も強い極性を持つので、アンモニアは水に溶けやすい。
- ④ 誤 アンモニアは水中でわずかに電離して弱塩基性を示す。
- ⑤ 誤 ホスフィンの分子量は 34、アンモニアは 17 なので、標準状態で比較すると、ホスフィン蒸気の密度はアンモニアの 2 倍である。

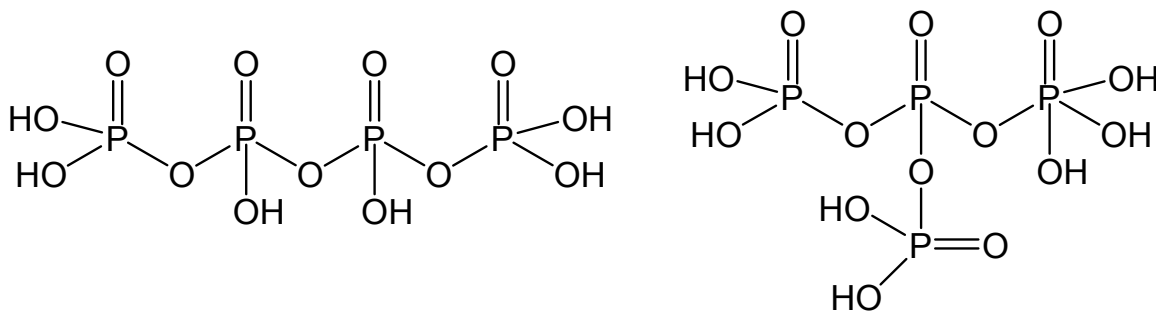
問オ、カ 十酸化四リンについての典型的な問題である。十酸化四リンは白色の固体で、リンの酸化数は+5 である。また、強い脱水作用があり、乾燥剤として用いられるほか、エステル合成の際の触媒として、濃硫酸のかわりに使われることもある。十酸化四リンは熱水と十分に反応させるとリン酸になるので、酸性酸化物と呼ばれる。

十酸化四リンの分子構造は右図のようになっており、 —P—O—P— 結合に関わっている酸素原子は 6 つある。

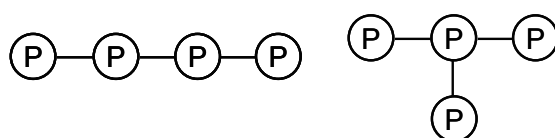


[B]

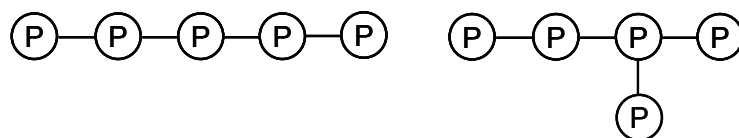
問キ リン酸が縮合した場合の構造異性体についての問題である。有機化合物の場合と異なり、ひとつのリン原子に注目した場合、隣接するリン原子との結合に使われる酸素原子は最大 3 個であることに注意したい。例えば、リン酸 4 分子からなる縮合リン酸には 2 つの構造異性体がある。



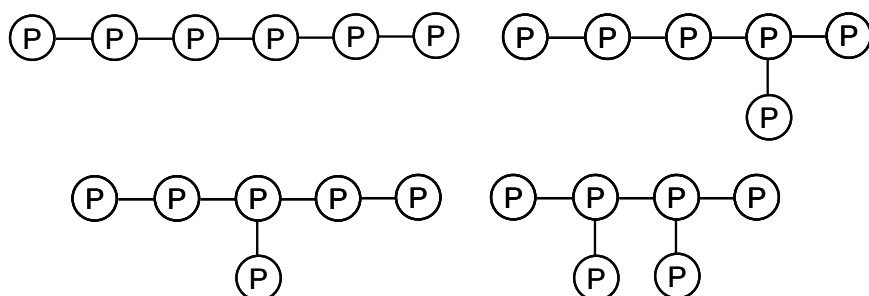
ここではこれを以下のように略す。



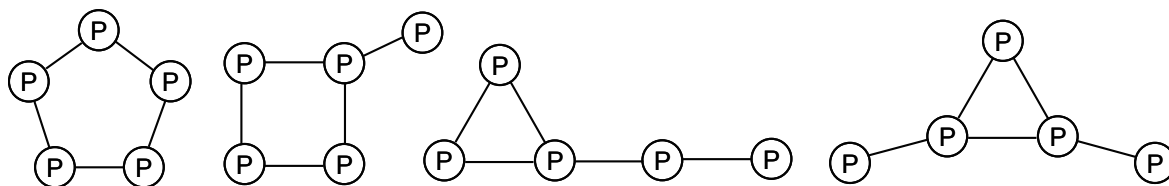
すると、リン酸 5 分子からなる縮合リン酸には 2 つの構造異性体があることがわかる。



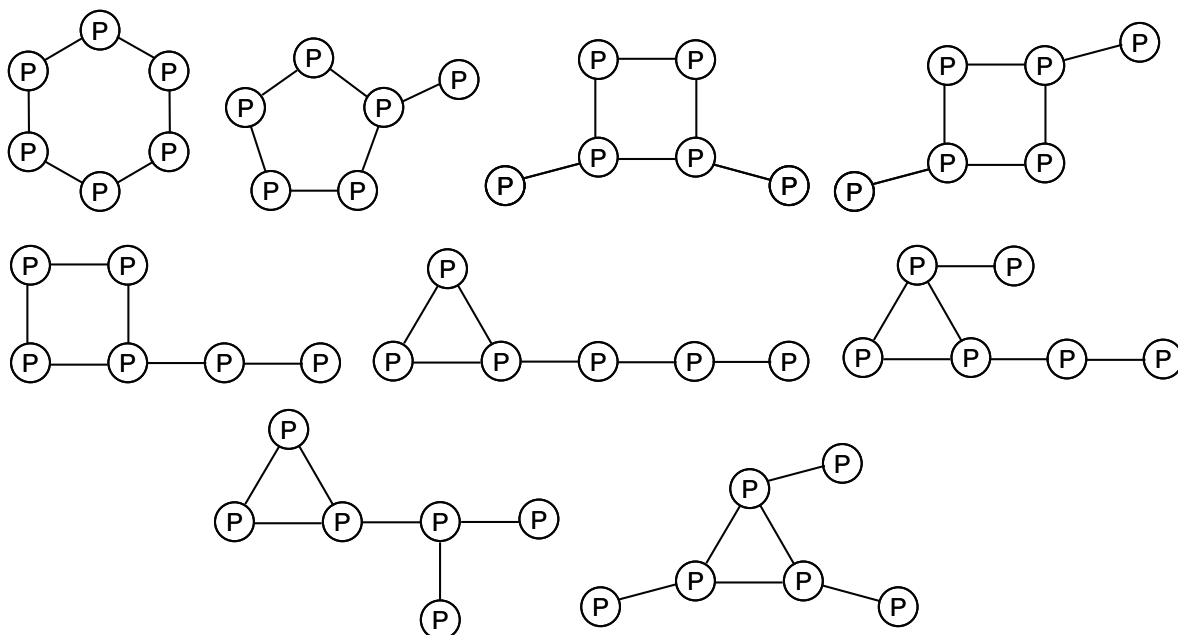
同様に、リン酸 6 分子からなる縮合リン酸には 4 つの構造異性体がある。



問ク 今度は環状化合物である。リン酸 5 分子からなる縮合リン酸には 4 つの構造異性体がある。



リン酸 6 分子からなる縮合リン酸には 9 つの構造異性体がある。



問ケ 水 1 L 中のリン（原子量 31）16 mg に相当する塩の物質量は

$$(16 \times 10^{-3}) \div 31 \div 3 = 1.72 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

である。洗濯 1 回分ではその 95 倍の $1.634 \times 10^{-2} \text{ mol}$ (◎) で、その質量は

$$(1.634 \times 10^{-2}) \times 368 = 6.01 \times 10^{-2} \text{ g} \quad (\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \text{ の式量は } 368)$$

したがって、6.0 g を要す。

また、軟水（炭酸カルシウム換算で 50 mg L^{-1} 溶解）95 L 中に含まれるカルシウムイオンの物質量は

$$(50 \times 10^{-3}) \div 100 \times 95 = 4.75 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

である。これが沈殿した場合、塩の形式的な組成式は $\text{Ca}_{2.5}\text{P}_3\text{O}_{10}$ となる。その物質量は

$$(4.75 \times 10^{-2}) \div 2.5 = 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

となる。これは、◎の値より大きいので、カルシウムイオンをすべて沈殿させることはできない。

すなわち、得られる沈殿の質量は、三リン酸のナトリウム塩の量で決まり、

$$(1.634 \times 10^{-2}) \times 353 = 5.77 \text{ g}$$

となる。

三リン酸のナトリウム塩は合成洗剤の成分で、これはカルシウムイオンやマグネシウムイオンに結合し、沈殿を作るため、水の軟化剤として使用されてきた。しかし、その質量は一回の洗濯で使う洗剤のかかなりの部分を占める。軟化のために加えられる三リン酸のナトリウム塩は、洗剤に対して日本では 20～30%程度、またカルシウムイオンやマグネシウムイオンを多く含んだ硬水が多い欧米では 40～60%程度添加されていた。

また、軟化した後にできる沈殿は水に浮遊するコロイドやヘドロの形を取って排出される。この排水が湖に流入すると、富栄養化とよばれる現象を引き起こす。これはリン酸塩などの栄養分の増大により藻類などが異常繁殖する結果、藻類による呼吸と腐敗で水中の酸素が奪われ、魚の大量死などが起こるというものである。また、海に流出した場合は塩析により海岸付近で蓄積され、同様のプロセスで赤潮などのプランクトンの発生をもたらす。

現在では、このリン酸の塩の代わりにゼオライトが軟化剤として用いられるようになった。その結果、洗剤の量はかつての三分の一になり、洗濯に要する水は、100 L 程度から 50～70 L に節約されたというデータがある。

結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩であるゼオライトは、代表的な無機の機能性物質である。ゼオライトは、 SiO_4 四面体を構成単位とし、この四面体が三次元的に連結してネットワーク構造を形成し、ネットワーク内には細孔が存在している。ゼオライトの構造中では、一部のケイ素 (Si) がアルミニウム (Al) に置き換わっており、 AlO_4 四面体は負の残余電荷を有する。この負電荷を中和するため、ゼオライトの細孔内にはナトリウムイオン (Na^+) やカリウムイオン (K^+) などの陽イオンが含まれている。

ゼオライトは、吸着作用、イオン交換作用や触媒作用を有し、工業材料として広く利用されている。洗剤に添加されるゼオライトについて注目すると、水中の Ca^{2+} や Mg^{2+} を、ゼオライト細孔内に含まれる Na^+ 等と交換・除去するはたらきがある。 Ca^{2+} や Mg^{2+} の除去により、水が軟化され、洗剤の洗浄力の低下が防止できる (Ca^{2+} や Mg^{2+} が存在すると、洗浄力がある界面活性剤と結合してしまうために、汚れを落としにくくなる)。水の軟化にリン酸の塩を用いていた時代に比べると、はるかに環境への負荷が低減されている。

[C]

人体を構成する元素の存在比率(重量比)を順にあげると、酸素(60%)、炭素(24%)、水素(10%)、窒素(2.5%)、カルシウム(1.5%)、リン(1%)、硫黄・カリウム(各0.2%)、ナトリウム・塩素(各0.1%)、マグネシウム(0.02%)の順に続く(比率は文献によって若干異なる)。多糖類、タンパク質を中心とした構造に関する成分が多く、そのほとんどが共有結合に関わっている。リンはエネルギー代謝や遺伝情報に関連した物質のほか、リン酸塩として骨や歯を形成している。本問では、これら生体内のリンの化学について幅広く問うた。

問コ $31 \times 38 \div 2870 \times 100 = 41\%$

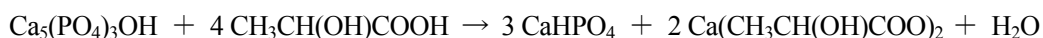
残りの熱量は、化学的修飾のための仕事や、その際の発熱など体温の維持に使われる。

問サ 摂取するグルコースは7.5 molなので、ATPは1日あたり285 mol生じる。いっぽう、生体内のATPの物質量の総和は0.20 molである。したがって、1日あたりの分解と再縮合の回数は

$$285 \div 0.20 = 1.43 \times 10^3 \text{ 回}$$

と求まる。実際にはヒトはさまざまな栄養素を摂取しており、その代謝の過程は極めて複雑である。この計算結果は大胆な仮定に基づいているが、1分子あたり数千回という見積もりは、実際の生化学、熱力学的データの示すところとよく一致している。

問シ 未定係数法で導く。



問ス 図5にはともにリン酸イオンが10個含まれている。(b)の面の中心にみえている2個のリン酸イオンは格子に完全に含まれ、辺の近くに位置する8個のリン酸イオンは隣の格子と共有されている。従って、単位格子中に含まれるリン酸イオンは $2 + 8 \div 2 = 6$ 個である。フルオロアパタイトの組成式は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ なので、単位格子中に含まれるフルオロアパタイトは $6 \div 3 = 2$ である。

また、フッ化物イオンに注目するのもよい。辺の上にあるフッ化物イオンは $1/4$ 個扱いで、それが8個あるので、フッ化物イオンは単位格子の中に2個あるとみなせる。したがって、フルオロアパタイトの個数は2である。

問セ 単位格子の体積は、 $V = 0.943 \times 0.943 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 0.688 = 0.5298 \text{ [nm}^3\text{]}$

フルオロアパタイトの式量は、 $M = 40 \times 5 + (31 + 64) \times 3 + 19 = 504 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}$

したがって密度は、 $d = \frac{504 \times 2}{6.02 \times 10^{23} \times 0.5298 \times 10^{-21}} = 3.16 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$

3

<<解答>>

問ア Q57 ⑦

問イ Q58 ①、Q59 ⑥

問ウ Q60 ②

問エ Q61 ①、Q62 ②、Q63 ⑦、Q64 ①
Q65 ②、Q66 ①、Q67 ⑥、Q68 ⑦
Q69 ①、Q70 ①、Q71 ⑨、Q72 ①

問オ Q73 ⑦、Q74 ③、Q75 ⑧、Q76 ⑦

問カ Q77 ②、Q78 ①、Q79 ④、Q80 ⑦

問キ Q81 ⑧、Q82 ⑥

問ク Q83 ⑤

問ケ Q84 ①、Q85 ②、Q86 ①、Q87 ⑦

問コ Q88 ②

問サ Q89 ③

問シ Q90 ②、Q91 ⑦、Q92 ③、Q93 ⑤

問ス Q94 ②、Q95 ⑥、Q96 ⑨、Q97 ⑦、Q98 ⑨、Q99 ⑧
(Q94 ⑨、Q95 ⑥、Q96 ②、Q97 ⑦、Q98 ②、Q99 ⑧ でも正解)

問セ Q100 ③、Q101 ①、Q102 ⑦、Q103 ⑨

<<解説>>

18世紀ごろに登場した蒸気機関はその後の世界の交通や産業を一変させる革命的な発明でした。蒸気機関は石炭を燃焼させて得られた熱をもとに水蒸気を発生させ、それを動力として機関車や織機を動かします。そのため、いかに効率よく熱エネルギーを利用するかは、使用する石炭の量を抑えるためにも重要でした。このような経緯から『熱力学』は当初始まったとされています。単に熱エネルギーの効率的な利用法の研究であった熱力学は、やがて物質の状態変化や化学変化の進行なども解釈できるような新しい概念を次々と生み出していきました。今回の問題で取り上げた『ギブズエネルギー』や、『エンタルピー』、『エントロピー』などもまた、熱力学から生み出された新しい概念です。ギブズエネルギーを考えることにより、「なぜ吸熱反応が自発的に進行するか?」、「氷は加圧するとなぜ融解するか?」といった問いかけに答えられるようになりました。また、『沸点上昇・凝固点降下』や『浸透圧』など、みなさんが授業で学習した現象も、熱力学によって理論的な解釈や定量化ができるようになりました。一方で今回取り上げた新しい概念、特にエンタルピーの本質を読み解くには熱力学だけでは不十分であり、『統計力学』の登場を待たなければなりません。

本来ならば今回取り上げた熱力学は、微分・積分法（特に多変数関数に使用する偏微分法）のような高等数学の知識と概念を利用するため、大学の1、2年生で学習する内容です。例えば問題文にあった数学記号「 d 」を使った式はまさに微分法の考え方であり、熱力学第一法則の式（式(4)–(6)に相当）は積分法の結果です。今回は高等数学の知識をなるべく控えて、『ギブズエネルギー』という指標の意味と有用性を理解するようにしました。ギブズエネルギーはその有用性のために、今回のような化学反応の自発的進行の判定だけでなく、例えば電池の起電力や酸・塩基反応、ATP（アデノシン三リン酸）によるエネルギー獲得など幅広い分野で利用される概念です。今回の問題を通して、『ギブズエネルギー』を理解してみましょう。

問ア 選択肢中の火力・原子力・地熱発電はそれぞれ石油（または石炭、天然ガスなど）燃焼・核分裂反応・地球内部の熱を利用して水蒸気を生成させ、タービンを回して発電させる形式である。この三者はともに熱エネルギーを利用する発電方式である。一方水力発電は力学的エネルギーから電気エネルギーへの変換であり、太陽光発電は光エネルギーから電気エネルギーへの変換である。太陽「熱」発電は太陽光を集光して得られる熱を利用した発電方法であるが、設問の太陽「光」発電とは異なる発電方法として認識されている。したがって **b** と **e** が熱エネルギーとは関係ない。

問イ 平地でのスナック菓子の袋の体積を V 、富士山頂での袋の体積を V' とする。袋は山頂に運ぶ間密閉していることから、袋内部の気体の物質量は平地でも富士山頂でも同じである。したがって内部の気体の物質量が変化しないことに着目しながら問題を解く。状態方程式(1)を利用すると、

$$\frac{1.013 \times 10^5 \times V}{(273.15 + 25)} = \frac{0.6 \times 1.013 \times 10^5 \times V'}{(273.15 + 6)}$$

$$\therefore \frac{V'}{V} = \frac{1.013 \times 10^5}{(273.15 + 25)} \times \frac{(273.15 + 6)}{0.6 \times 1.013 \times 10^5} = 1.6$$

富士山頂に限らず、高地にスナック菓子や風船などを持っていくと大きく膨らむのは高地での気体の圧力が小さいことが大きな理由である。逆に高地で袋詰めされたスナック菓子や風船を平地に持っていくと、萎んでしまうことも説明できる。

問ウ 圧縮率因子の式(3)から、理想気体の場合に予想される体積より実際の気体の体積が大きい場合、圧縮率因子は 1 より大きくなり、実際の気体の体積が小さい場合は 1 より小さくなることが判る。十分に高压の条件では分子同士が押し合い、気体の体積の大部分を気体の体積が占めることになる。このように分子の大きさの寄与が大きくなるため圧縮率因子が 1 より大きくなる。また、物質が低温になると気体から液体に凝縮することからわかるように、低温の方が分子間力の寄与は大きくなる。このとき分子の凝縮により理想気体から予想される体積より小さくなるため、圧縮率因子は 1 より小さくなる。以上の性質を踏まえて選択肢を確認すると、

①の下線部は間違いであり、正しくは「これは分子の大きさの寄与が大きくなるためである」である。

③の下線部は間違いであり、正しくは「これは低温では分子間力の寄与が大きくなるためである」である。

④の後半の文章「理想気体で予測される体積より大きくなり、・・・」が間違いであり、正しくは「理想気体で予測される体積より小さくなり、・・・」である。
したがって②が正解である。

問エ 水が吸収したエンタルピー変化量 ΔH

定温かつ定圧条件下で 100°C の水に熱を供給することで水蒸気を得ている。状態 1 は水、状態 2 は水蒸気とし、状態 1 を基準に考える。ここでは計算の便宜上、状態 1 におけるエンタルピー H_1 はゼロとして考える。状態 2 におけるエンタルピー H_2 は、9.0 g の水 (0.5 mol に相当) を蒸発させるために必要な熱である。与えられている水の蒸発エンタルピーは「単位物質あたり」であることを考慮すると、水が吸収したエンタルピー変化量 ΔH は

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 40.6 \times 0.5 - 0 = 20.3 = +2.0 \times 10^1 \text{ kJ}$$

水蒸気がした仕事 w

ここでも計算の便宜上、状態 1 における体積 V_1 をゼロとして考える。状態 2 における水蒸気の体積 V_2 について、水蒸気は理想気体として扱ってよいことから、定温かつ定圧条件における仕事の式を状態方程式を利用して式変形すると計算がより簡単になる。水蒸気がした仕事 w は

$$w = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -P_{\text{ext}}V_2 = -nRT = -0.5 \times 8.314 \times (273.15 + 100)$$

$$= -1551.2(\text{J}) = -1.6 \times 10^3(\text{J})$$

水蒸気の内部エネルギーの変化量 ΔU

熱力学第1法則の式(4')を利用して計算する。定温かつ定圧条件であるから熱力学第1法則の式(4')における熱 q はエンタルピー変化量 ΔH に等しい(式(6')に相当)。したがって水蒸気の内部エネルギーの変化量 ΔU は、水が供給したエンタルピー変化量 ΔH と水蒸気がした仕事 w を用いると、

$$\Delta U = q + w = 20.3 - 1.55 = 18.75 = +1.9 \times 10^1 \text{ (kJ)}$$

問オ 式(11)の dU に、可逆過程における式(8) ($dU = TdS - PdV$) を代入すると得られる。

$$\begin{aligned} dG &= (TdS - PdV) + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT \\ &= P \times 0 + V \times dP + S \times (-dT) + T \times 0 \end{aligned}$$

問カ クラペイロンの式を用いて計算する。今回の場合は固体-液体間の状態変化であり、氷の融解エンタルピーが与えられている。注意すべきことはモル体積変化 ΔV を計算する際に状態変化を「固体から液体への変化」とするか、「液体から固体への変化」とするかを判断することである。与えられている融解エンタルピー ΔH の値は正となっている。熱力学ではエンタルピー(定温かつ定圧条件における熱に相当)について、吸熱であれば正の値と定めている。固体から液体に変化するためには物質に熱を供給する必要があることから、状態変化は「固体から液体への変化」と捉えなければならない。したがって対応するモル体積変化 ΔV は固体から液体に変化する際のモル体積の変化に相当する。氷と水の密度および水の物質質量を用いると、モル体積変化を計算することが可能であり、その結果は、

$$\Delta V = V_l - V_s = 18 \times \left(\frac{1}{1.0} - \frac{1}{0.92} \right) = -1.565 (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}) = -1.565 \times 10^{-6} (\text{m}^3 \text{mol}^{-1})$$

クラペイロンの式を用いて計算すると、 $dT = 1$ より、

$$dP = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{6.0 \times 10^3}{273.15 \times (-1.565) \times 10^{-6}} = -1.4 \times 10^7 (\text{Pa})$$

問キ クラウジウス・クラペイロンの式(15')を利用する。まずそれぞれの条件(平地と富士山頂)におけるクラウジウス・クラペイロンの式は以下の通りである。ここで富士山頂における水の沸騰温度を T とする。

平地：

$$\log_{10}(1.013 \times 10^5) = -\frac{40.6 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times (273.15 + 100)} + C = -5.6825 + C \quad (\text{A})$$

富士山頂：

$$\log_{10}(0.6 \times 1.013 \times 10^5) = -\frac{40.6 \times 10^3}{2.303 \times 8.314 \times (273.15 + T)} + C = -\frac{2.1204 \times 10^3}{273.15 + T} + C \quad (\text{B})$$

式(A)から式(B)を引くと定数 C を消去することができる。左辺については常用対数に関する法則を利用する。

$$\begin{aligned}\log_{10}(1.013 \times 10^5) - \log_{10}(0.6 \times 1.013 \times 10^5) &= \log_{10}\left(\frac{1.013 \times 10^5}{0.6 \times 1.013 \times 10^5}\right) \\ &= \log_{10}\left(\frac{1}{0.6}\right) = -5.6825 + \frac{2.1204 \times 10^3}{273.15 + T}\end{aligned}$$

ここで常用対数の値は、常用対数に関する法則を利用すると、

$$\log_{10}\left(\frac{1}{0.6}\right) = \log_{10}\left(\frac{10}{2 \times 3}\right) = \log_{10} 10 - (\log_{10} 2 + \log_{10} 3) = 1 - (0.301 + 0.477) = 0.222$$

したがって、

$$273.15 + T = \frac{2.1204 \times 10^3}{0.222 + 5.6825} = 359.12 \quad \therefore T = 359.12 - 273.15 = 86 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

今回の問題では水の蒸発エンタルピーの温度依存性を考慮していないが、実際には蒸発エンタルピーには温度依存性がみられる。またクラウジウス・クラペイロンの式は理想気体の状態方程式を利用していることから、今回の計算で求めた沸騰温度は実際に測定された温度と数 $^{\circ}\text{C}$ 程度の差が生じることに注意する必要がある。

問ク ⑤の後半の文章「・・・固体-気体および液体-気体に変化する際のモル体積変化が、固体-液体のモル体積変化より小さいためである」が間違い。正しくは「・・・固体-気体および液体-気体に変化する際のモル体積変化が、固体-液体のモル体積変化より大きいためである」。クラウジウス・クラペイロンの式の導出は気体のモル体積が他の状態のモル体積と比べて十分大きい値を有することから成り立つ。

④で述べているように、水は低圧にすると加熱することなく気体にすることができる。この性質を利用して、加熱すると変質する食品や医薬品の乾燥や保存法として実際に利用されている。この技術は真空凍結乾燥法（フリーズドライ）と呼ばれている。

問ケ 問題文の条件から反応ギブスエネルギー ΔG を求める。標準圧力は $P^{\circ} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ として扱う。反応ギブズエネルギーを計算すると、

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^{\circ} + 2.303RT \log_{10}\left(\left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P^{\circ}}\right) \times \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P^{\circ}}\right)^{-1} \times \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^{\circ}}\right)^{-2}\right) \\ &= 21.21 + 2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \times 500 \times \log_{10}\left(\frac{(1.0 \times 10^4) \times (1.0 \times 10^5)^2}{(1.0 \times 10^6) \times (1.0 \times 10^5)^2}\right) \\ &= 21.21 - 19.15 = +2.1 (\text{kJ/mol})\end{aligned}$$

この解説では計算を簡単にするためにあえて気体定数の単位を変更していることに注意する必要がある。気体定数の単位は $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であるが、ここでは $\text{kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で計算を行う。この変更に伴い、気体定数の値は $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ として扱っている。

問コ 定温かつ定圧条件下で物質の化学反応または状態変化が不可逆的に生じた場合は、ギブズエネルギーの変化 dG は負になり、可逆的な変化が生じた場合はゼロになることをすでに説明している。この事実は化学反応によりギブズエネルギーが大きく変化した場合でも同様に成り立つ。つまり定温かつ定圧条件下で物質の化学反応が自発的に生じた場合（不可逆過程の場合）は、反応ギブズエネルギーの変化 ΔG は負になり、平衡反応が生じた場合（可逆過程の場合）はゼロになる。問ケで計算したとおり、問題文の反応条件では ΔG が正の値となるので、反応は自発的に進行しない。

問サ 問題文の条件を満たすためには次の二つの条件が必要である。

(1) 吸熱反応である： $\Delta H > 0$

(2) 反応が自発的に起こる： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

条件(2)より $\Delta H < T\Delta S$ が得られる。二つの条件をまとめると、

$$0 < \Delta H < T\Delta S \quad (C)$$

発熱反応の場合は条件(1)が、 $\Delta H < 0$ となる。発熱反応が自発的に進行する条件は、

$$\Delta H < 0 < T\Delta S \quad (D)$$

$$\Delta H < T\Delta S < 0 \quad (E)$$

化学反応では、熱を放出する反応（発熱反応）の方が、余分なエネルギーを放出することでより安定な物質へと変化するため、より自発的に進行すると考えがちである。しかし一方で周囲から熱を奪いながら自発的に進行する化学反応（吸熱反応）も存在する。実際には化学反応が自発的に進行するかはエネルギー（ここではエンタルピー）の収支で決定するのではなく、化学反応によるギブズエネルギーの収支で決定する。その際には条件(C)を満足すれば吸熱反応であり、条件(D)と(E)を満足すれば発熱反応である。

問シ 標準反応ギブズエネルギー ΔG° と標準反応エンタルピー ΔH° 、標準反応エントロピー ΔS° との関係式は式(20)と同様に以下の式で表される。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

この式の ΔG° を式(21)に代入すると、

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log_{10} K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\therefore 2.303 \log_{10} K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

この式はファンツホッフの式と呼ばれている。ファンツホッフの式から、平衡定数は温度に依存し、標準反応エンタルピーと標準反応エントロピーの値によって平衡定数の値が決定されることを示している。またファンツホッフの式を利用すると、平衡定数の温度依存性を測定することでこれら二つの変数を決定することも可能である。

問ス 問シで求めたファントホッフの式と常用対数の法則を利用すると、二つの温度条件における平衡定数の比は以下の式で表される。

$$2.303(\log_{10} K_1 - \log_{10} K_2) = 2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

すなわち、

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

*以下の式でも正解である。

$$2.303 \log_{10} \left(\frac{K_1}{K_2} \right) = -\frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \right)$$

式(23)は、平衡定数の温度による変化の大きさは標準反応エンタルピーに依存し、標準反応エントロピーには依存しないことを示している。

式(23)より温度条件が $T_2 < T_1$ であるから、右辺のカッコ内の値は常に負である。常用対数の法則を用いると、 $K_2 > K_1$ のとき左辺は負、 $K_1 > K_2$ のとき正の値となる。したがって標準反応エンタルピー ΔH° の符号から二つの平衡定数の大小関係を判断することができる。

問セ ΔH° が負の場合、平衡定数の大小関係は $K_2 > K_1$ が成り立つ。つまり温度を下げると平衡状態は生成物側に移動する。ルシャトリエの原理によれば、温度が低下しないように平衡状態が移動するはずである。 ΔH° が負であることから、生成物側への反応は発熱反応であり、熱は外へと放出される。この熱を利用して温度の低下を相殺しようと働く。したがってルシャトリエの原理と一致する。

では ΔH° が正の場合はどうであろうか？ この場合平衡定数は $K_1 > K_2$ となり、平衡状態は反応物側に移動する。 ΔH° が正であることから、生成物側へ進行する反応は吸熱反応である。したがって、反応物側へ進行する反応は発熱反応であることから、 ΔH° が負の場合と同様の状況となる。したがって、標準生成エンタルピーの符号にかかわらず、ルシャトリエの原理と一致することがわかる。なお $T_1 < T_2$ であっても、同様にルシャトリエの原理と一致する。

4

<<解答>>

問ア Q104 ③、Q105 ④、Q106 ①

問イ Q107 ③

問ウ Q108 ②

問エ Q109 ③

問オ Q110 ①、Q111 ⑥

問カ Q112 ②、Q113 ⑥

問キ Q114 ②、Q115 ①

問ク Q116 ⑧

問ケ Q117 ④

問コ Q118 ②

問サ Q119 ④

問シ Q120 ④、Q121 ⑥

問ス Q122 ⑥、Q123 ⑤

問セ Q124 ④、Q125 ⑤

問ソ Q126 ①

問タ Q127 ②

問チ Q128 ⑤

問ツ Q129 ②、Q130 ③

問テ Q131 ④

問ト Q132 ②

<<解説>>

原子番号（陽子の数＝電子の数）が等しく中性子の数が異なる原子どうしを同位体という。同位体には安定なものと不安定な放射性同位体があり、後者は放射線を出して安定な同位体へ変換される。同位体が1種類しか存在しない元素（ ^{27}Al 、 ^{31}P 、 ^{55}Mn など）もあるが、ほとんどの元素は数種類の同位体の混合物で構成されている。なかにはスズのように10種類の混合物（ ^{124}Sn 、 ^{122}Sn 、 ^{120}Sn 、 ^{119}Sn 、 ^{118}Sn 、 ^{117}Sn 、 ^{116}Sn 、 ^{115}Sn 、 ^{114}Sn 、 ^{112}Sn ）からできているものもある。表にいくつかの元素の同位体の存在比を示した。この数値は存在量最大の同位体（カッコ内）を100としたときの％比である。

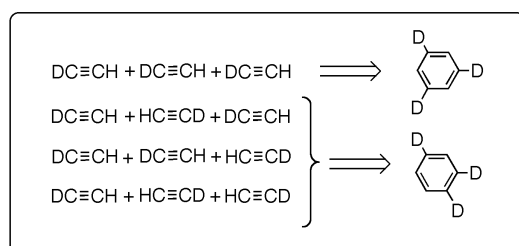
同位体	存在比{％}	同位体	存在比{％}
^2H	0.016 (^1H)	^{30}Si	3.35 (^{28}Si)
^{13}C	1.11 (^{12}C)	^{33}S	0.78 (^{32}S)
^{15}N	0.37 (^{14}N)	^{34}S	4.40 (^{32}S)
^{18}O	0.204 (^{16}O)	^{37}Cl	32.0 (^{35}Cl)
^{29}Si	5.10 (^{28}Si)	^{81}Br	97.3 (^{79}Br)

表から明らかなように有機化合物に関わりが深い炭素と水素の同位体（ ^{13}C と ^2H ）の存在量は少なく、ほとんど無視できる範囲である。しかしこれらの同位体は今日の有機化学において、なくてはならない重要な役割を演じている。例えば有機化合物の構造を決定するのに最も利用価値が高い核磁気共鳴分光法（NMR）は両者の存在なくして成り立たないし、また本問題で取り上げた同位体ラベル実験は反応機構解明のための強力なツールとして汎用されている。

問ウ 福島第一原発地下水から放射性のトリチウムが検出されたことは記憶に新しい。

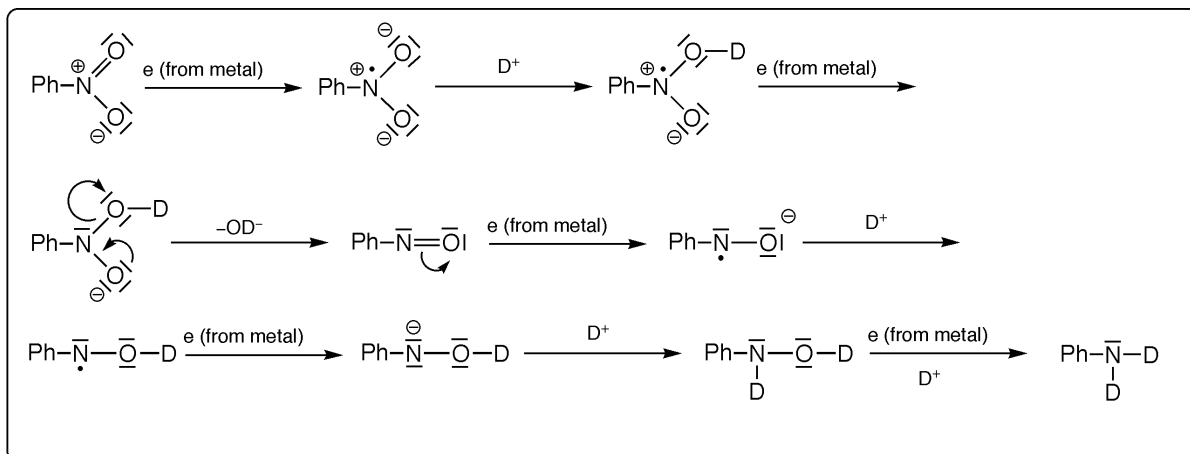
問エ 分別蒸留や電気分解を利用して重水を得ることができる。電気分解では H_2 の方が発生しやすい。また市販品は 高純度のものが、1 kg あたり 10 万円程度で買うことができる。実験室では通常これを使う。なお、重水中では魚類はすべて死に、植物は発芽しないといわれているので、くれぐれも飲用しようなどと思わないように。

問キ、ク

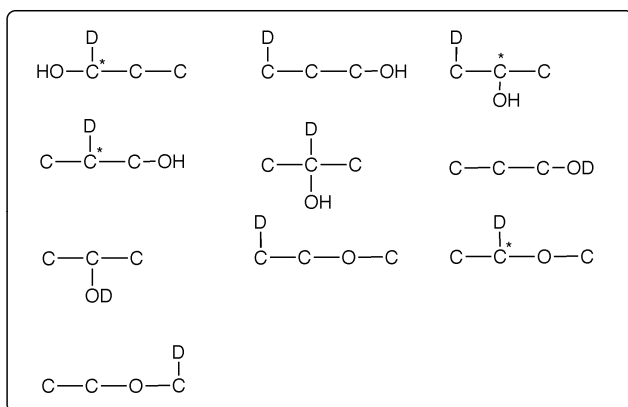


3分子のアセチレンが全て CH—DC の組み合わせで結合すれば①が、また1カ所でも CH—HC の組み合わせで結合すれば②が生成する。またその比は1:3になる。

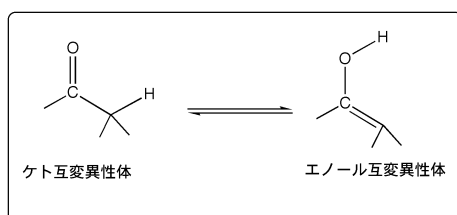
問コ 素直に教科書どおりに選べば②。③と④も強力な還元剤であるが、副反応がおき、アニリンは得られない。反応機構は以下のように推定されている。(曲がった矢印は電子対の流れを示す)



問サ 4 対 下図参照。

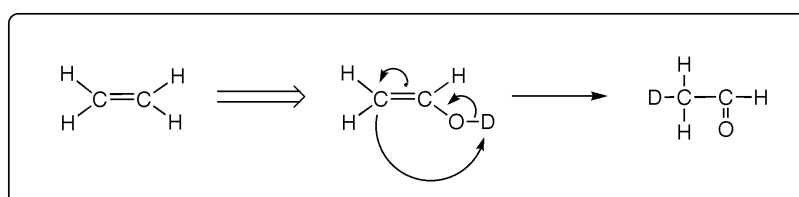


問シ

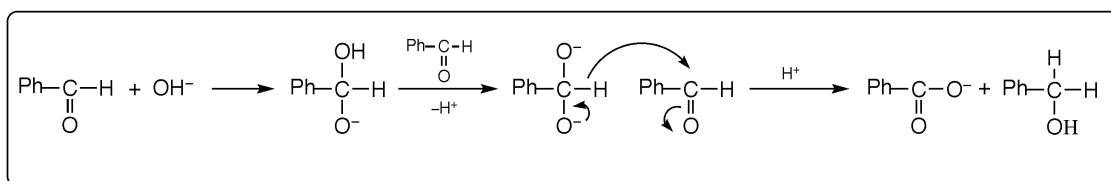


カルボニル化合物には図で示されるような平衡が存在し、それぞれを互変異性体と呼ぶ。アセトアルデヒドとビニルアルコールの関係はこれに対応する。各分子の結合エネルギーの総和を計算するとケト型が 15 kcal/mol 程度安定であり、平衡は通常ケト型に大きく偏っている。例えばアセトンでは、エノール型はケト型の 100 万分の 1 程度しか存在しない。

また、 $\text{H} \rightarrow \text{OD}$ に置換されたとすると、以下のように反応は進む。



問セ カニツァロ反応の機構は以下のように考えられている。

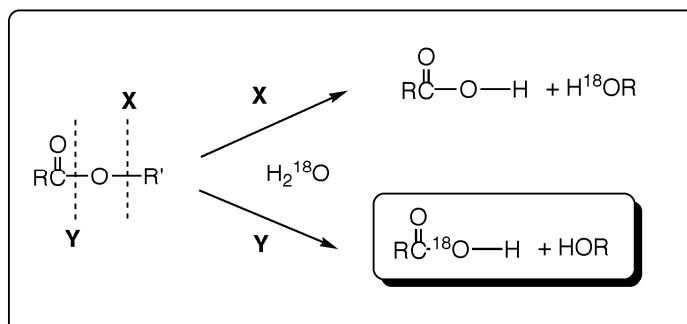


問タ C-H と C-D 結合の開裂を比較しているのは、②と④であるが、④はアルデヒドが生成することになり、題意にあわない。

問チ 重水素化ラベルされている C-H 結合が多いほど、C-D 結合の開裂が起こる可能性が高くなり、同位体効果が顕著に現れる。

問ツ (α) が律速段階であれば、生成したカルボカチオンは、すぐに水と反応するのでアルケンとしては未反応の原料のみが回収される。一方、(β) が律速段階であれば、重水素イオンと反応して生成したカルボカチオンが H⁺を失ってアルケンに戻ることで、重水素を取り込んだアルケンが生成すると考えられる。

問テ、ト 下図参照。



¹⁸O がカルボン酸の方に取り込まれているので、Y で切断されていることがわかる。

なお、生成物は質量分析により分子量を正確に測定することで同定された。

